

# 異方的超伝導体における上部臨界磁場と次元性の相関

安塚 周磨\*

(平成30年9月20日受付)

## Correlation between upper critical field and dimensionality in an unconventional superconductor

Syuma YASUZUKA

(Received Sep. 20, 2018)

### Abstract

$\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> is a layered organic superconductor with relatively high transition temperature  $T_c$  of 7.5 K. In order to investigate the superconducting(SC) state of  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>, its interlayer resistance has been measured at magnetic fields up to 15 T and temperatures down to 1.5 K. The upper critical fields( $H_{c2}$ ) parallel and perpendicular to the conduction layer are determined and dimensional crossover from anisotropic three-dimensional(3D) behavior to 2D behavior is found around 6 K. When a magnetic field is rotated within the conduction layer at 6 K,  $H_{c2}$  for magnetic field along the  $a^* + c^*$  direction is slightly larger than that for along the  $a^* - c^*$  direction. Normal-state magnetoresistance has the same symmetry as  $H_{c2}$  and shows maximum(minimum) when a magnetic field is applied parallel to the  $a^* - c^*$  ( $a^* + c^*$ ) direction. This behavior can be explained in terms of a Fermi surface anisotropy. At 3.5 K, however, we find clear fourfold symmetry of  $H_{c2}$  despite the normal-state magnetoresistance shows twofold symmetry arising from the Fermi surface anisotropy. Origin of fourfold symmetry of  $H_{c2}$  is discussed in terms of SC gap structure in  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>.

**Key Words:** organic conductor, upper critical field, dimensionality, spin fluctuations, pairing symmetry

### 1. はじめに

分子性導体は、有機分子から構成される有機物質であるにも関わらず、銅やアルミニウムのように金属並みに電気を流すことのできる大変興味深い電気伝導体である。分子性導体の電気伝導を担う  $\pi$  電子は、電子同士がクーロン反発力により互いに強く避けあうことから、分子性導体は銅酸化物高温超伝導体や重い電子系(セリウムなどの希土類化合物やウラン化合物)と並んで強相関電子系と位置付けられる。強相関電子系の研究は、現在、物性物質科学の重要研究課題のひとつとなっている。分子性導体のなかで最も興味深い現象のひとつに超伝導が挙げられる。現在、約

120種類の分子性導体が超伝導を示すことが知られているが、それぞれが多様な振る舞いを見せ、超伝導の発現機構については完全に理解されていない。

超伝導はフェルミ面上の二つの電子に引力が働きクーパー対をつくることによって生じる。従来型の超伝導体(BCS超伝導体)では、この引力は格子振動を媒介として生じ、 $k$ 空間で超伝導ギャップが等方的に開く。これに対して、これまでの分子性導体を含む強相関電子系の研究において、従来のBCS超伝導体とは異なるギャップ構造をもつ異方的超伝導体が数多く発見されてきた。異方的超伝導体の特徴は超伝導ギャップがゼロになる部分、つまり「ノード」が存在することである。このようなギャップ構造

\* 広島工業大学工学部知能機械工学科, 物性物理学研究センター

はクーバー対の発現機構と密接に関係している。そのため、超伝導の発現機構を明らかにするためには、ギャップ構造の実験的解明が不可欠である。

$\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ は、有機超伝導体の中では比較的高い  $T_c=7.5$  K で超伝導転移を示す [1]。Fig. 1 (a) に、 $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ の結晶構造を Fig. 1 (b) に示す。結晶構造は三斜晶系に属し、BDA-TTP ドナー分子と SbF $_6$ アニオン分子を 2 : 1 の組成で含む。BDA-TTP 分子上の最高被占有軌道 (HOMO) が伝導帯を形成する。SbF $_6$ 分子配列は基本的に絶縁層と考えると良く、BDA-TTP 分子配列面 ( $ac$  面) が伝導面となる。バンド計算によれば、フェルミ面は楕円に近い形状をしており、その存在は量子振動の実験で確かめられている [2]。また、サイクロトロン有効質量は  $m^*=12.4m_0$  ( $m_0$ は自由電子質量) もの大きな値を示し、この系が多体相互作用による繰り込みを強くうけた強相関電子系であることが示唆されている。しかし、 $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ の超伝導状態については、上部臨界磁場の温度依存性や磁場方位依存性の測定が行われてきたものの、この系における超伝導状態がジョセフソン結合した層状二次元超伝導体として振る舞うのか、あるいは異方的な三次元超伝導体と見なせるのか、結論を得るに至っていない [2, 3]。

超伝導ギャップの対称性は、相澤・黒木らのグループにより、この物質の構造解析に基づく第一原理計算から得られた移動積分を用いて理論的に研究された [4]。その結果、スピン揺らぎを仮定した場合には、 $a^* \pm c^*$  方向のフェルミ面にホットスポットが存在し、その方向にギャップが最も開いた d 波対称性の超伝導状態が予測されている。しかし、STM 測定の結果 [5] では、ノードは  $(\pm \pi, \pm \pi)$  方向にあり、第一原理計算の予測と整合しない。現時点で、この系の超伝導の発現機構は明らかではない。

本研究では  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ の超伝導状態における次元性と超伝導ギャップ構造を明らかにするために、磁気抵

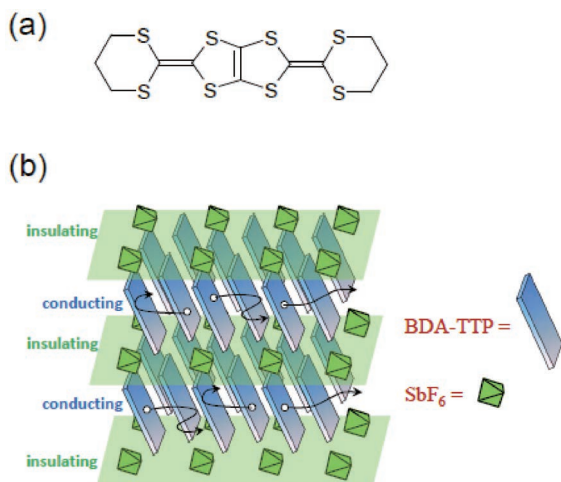


Fig. 1 (a) Structure of BDA-TTP donor molecule. (b) Crystal structure of  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ .

抗測定により上部臨界磁場の温度依存性および面内異方性を調べた [6]。

## 2. 実験方法

$\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ の単結晶試料は電解結晶成長法により作製された。磁気抵抗の磁場依存性および角度依存性の測定では、宇治グループの17-T精密超伝導マグネット ( $^4$ He VTI システム) と二軸回転プローブを用いて、最低温度1.5 K、最高磁場14.8 Tの低温強磁場下で交流四端子法により面間磁気抵抗を測定した。

## 3. 上部臨界磁場と次元クロスオーバー

Fig. 2 に面間磁気抵抗の磁場依存性を示す。ここで、(a) は磁場を伝導面に平行に、(b) は磁場を伝導面に垂直に印加した時の結果である。磁場を伝導面に平行に印加した場合には、 $T=1.5$  Kでの上部臨界磁場が12 T以上にも達するのに対し、伝導面に垂直に印加した場合には、2 T程度である。伝導面に垂直に磁場を印加した場合には、ジョセフソン結合した層状二次元超伝導体に特徴的なコブ状の抵抗異常が明瞭に観測される。

Fig. 3 (a) に上部臨界磁場  $H_{c2}$ の温度依存性を示す。磁場を伝導面に平行に印加した場合には、 $T < 1.5$  Kで  $H_{c2}$ はパウリ常磁性限界にほぼ等しくなることから、軌道効果による対破壊効果よりもゼーマン効果による対破壊効果が顕著であると考えられる。

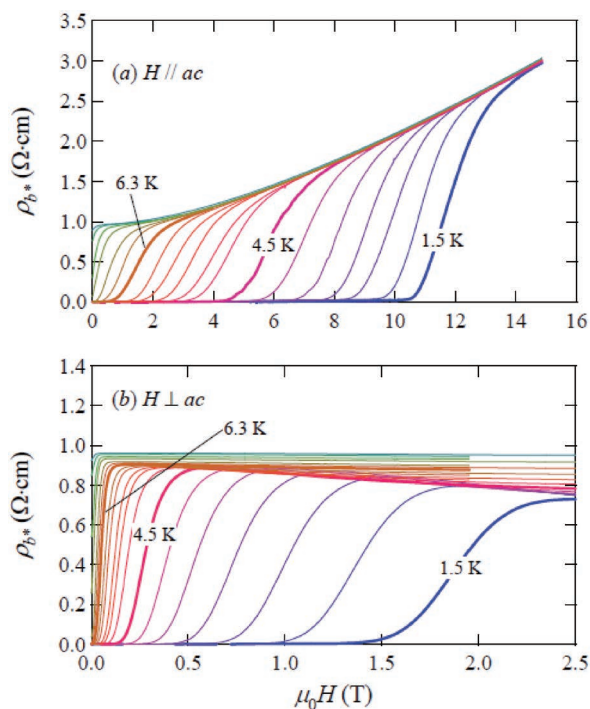


Fig. 2 Resistive transition curves of  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$  for (a)  $H // ac$  and (b)  $H \perp ac$ , where  $T=7.5, 7.4, 7.2, 7.0, 6.7, 6.5, 6.3, 6.0, 5.8, 5.5, 5.3, 5.0, 4.5, 4.0, 3.5, 2.5, 2.0,$  and  $1.5$  K from left to right (after ref. 6).

Fig. 3 (b) に Ginzburg-Landau (GL) コヒーレンス長および異方性パラメータ  $\varepsilon = H_{c2\parallel} / H_{c2\perp}$  の温度依存性を示す。面間方向の GL コヒーレンス長は  $T^* = 6$  K 以下で面間距離よりも短くなり、ここで 3 次元-2次元クロスオーバーが起

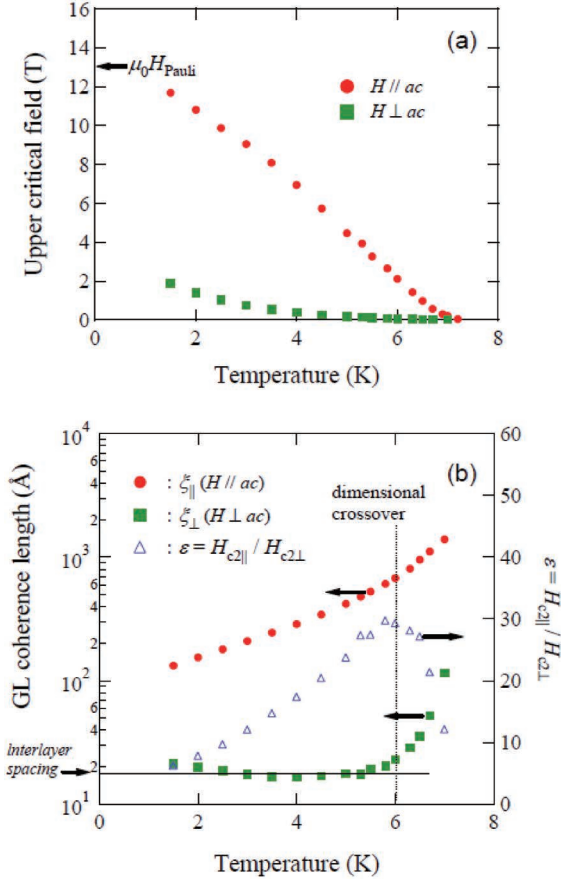


Fig. 3 (a)  $H$ - $T$  phase diagram for  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$ . The arrow indicates the Pauli paramagnetic limit. (b)  $T$ -dependences of GL coherence lengths and the anisotropy of the critical fields of  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$  (after ref. 6).

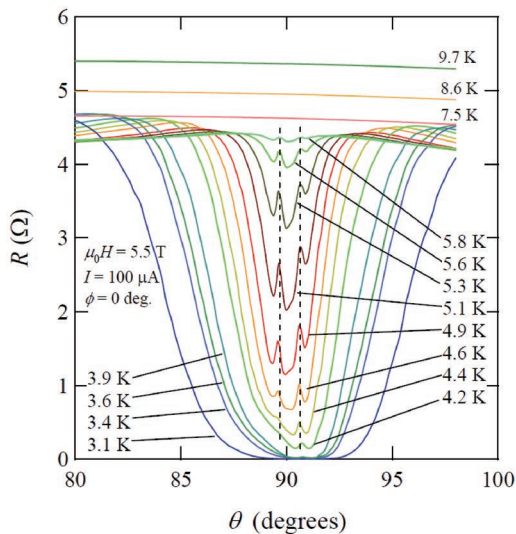


Fig. 4 Angular dependence of the interlayer resistivity of  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$  at various temperatures in the magnetic field of 5.5 T (after ref. 6).

きていることが分かった。次元クロスオーバーが起こる温度  $T^*$  で異方性パラメータ  $\varepsilon$  はピークを示す。

Fig. 4 に様々な温度における抵抗の磁場方位依存性を示す。ここで、 $\theta$  は  $b^*$  軸と磁場  $H$  のなす角である。電流は伝導 ( $ac$ ) 面と垂直に流している。 $T \leq 3.6$  K では  $\theta = 90^\circ$  付近で超伝導転移による緩やかな抵抗の減少のみが観測されるが、 $3.9 \leq T \leq 5.8$  K の温度領域でロックイン転移に由来する明瞭な peak 構造が観測される。この振る舞いは、Fig. 3 (b) で確認された次元クロスオーバーの結果と矛盾しない。

#### 4. 上部臨界磁場の面内異方性とギャップ構造

Fig. 5 に  $T = 3.5$  K, および  $6.0$  K において様々な面内方位角で磁場を印加したときの抵抗の磁場依存性を示す。いずれも非常にブロードなカーブではあるが、 $T = 3.5$  K では  $8.5$  T 付近で、また、 $T = 6.0$  K では  $2.0$  T 付近で超伝導が磁場により壊れる様子が確認できる。

$T = 6.0$  K における  $H_{c2}$  の面内依存性を Fig. 6 (a) に示す。Fig. 2 において、 $dR/dH$  がピークを示す磁場を  $H_{c2}$  と定義した。 $H_{c2}$  はフェルミ波数が最大となる方向で極小、フェルミ波数が最小となる方向で極大をとるような 2 回対称性を示す。このことから  $T = 6.0$  K での  $H_{c2}$  はフェルミ面の異方性を反映していると考えられる。一方、Fig. 6 (b) に示すように、 $T = 3.5$  K では  $H_{c2}$  に明瞭な四回対称性を示す。

Fig. 6 において、図中に赤線で示してある方向は、第一原理計算により予測されている本物質の反ノード方向である。 $H_{c2}$  の極大はノード方向に一致している。 $d$  波超伝導体における  $H_{c2}$  の面内異方性は、1995年にTakanakaらにより理論的に検討された [7]。この理論に基づけば、超伝導

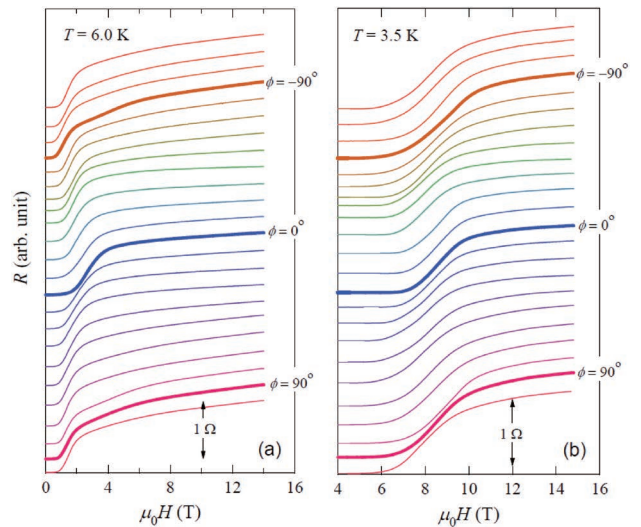
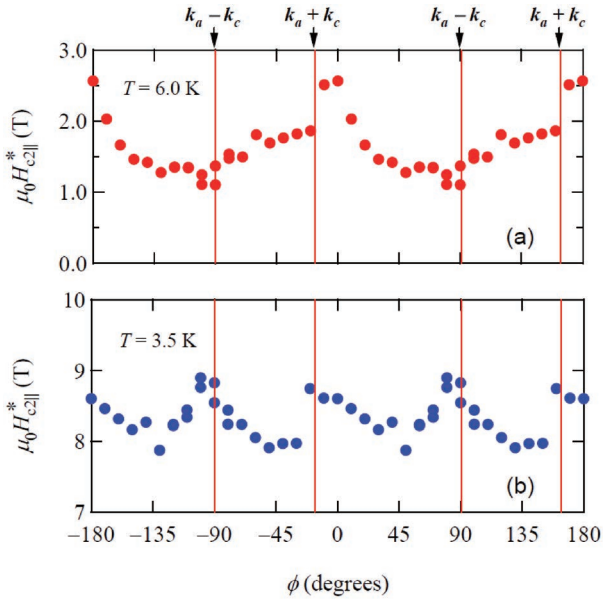


Fig. 5 Magnetoresistance of  $\beta$ -(BDA-TTP) $_2$ SbF $_6$  for various azimuthal angles  $\phi$  from  $-120^\circ$  (top curve) to  $100^\circ$  (bottom) in  $10^\circ$  step at  $T = 6.0$  K (a) and  $T = 3.5$  K (b). Each curve is shifted for clarity (after ref. 6).





**Fig. 6** In-plane anisotropy of  $\mu_0 H_{c2}^*$  at  $T=6.0$  K (a) and  $T=3.5$  K (b). Red lines indicate the antinodes predicted from the *ab-initio* calculation [4] (after ref. 6).

ギャップが最も開いている方向に磁場を印加したときに  $H_{c2}$  は最も大きく、ノード方向で  $H_{c2}$  は最も小さくなる。Fig. 6 (b) では、反ノード方向で  $H_{c2}$  が極大をとっており、第一原理計算の結果を仮定すれば、我々の実験結果は Takanaka らの理論 [7] とコンシステントとなっている。従って、クーパ対の形成機構として、スピン揺らぎが重要な役割を担っていることが示唆される [6]。

### 5. まとめ

本研究では、有機超伝導体  $\beta$ -(BDA-TTP)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> の上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度・磁場・磁場方位依存性の測定により、(i) 温度の低下に伴って超伝導状態が 3 次元から 2 次元へクロスオーバーすること、(ii) それに伴って、 $H_{c2}$  の面内異方性がフェルミ面の異方性を反映した二回対称性から  $d$

波超伝導ギャップ構造に由来する四回対称性へ変化することを明らかにした。強相関電子系物質における異方的超伝導の発現機構の理解には、超伝導ギャップ構造の解明が不可欠であるが、 $H_{c2}$  の異方性に基づいたギャップ構造の議論では次元性にも注意を要することが明瞭に示された。

### 謝 辞

本研究にあたり共同研究者である齋藤一弥、古賀弘晃、山村泰久、宇治進也、寺嶋太一、坪広樹、山田順一の各氏に感謝いたします。また、相澤啓仁と黒木和彦の各氏には理論面から有益な議論をしていただきました。深く御礼申し上げます。

### 文 献

- [1] J. Yamada, M. Watanabe, H. Akutsu, S. Nakatsuji, H. Nishikawa, I. Ikemoto, and K. Kikuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4174 (2001).
- [2] E. S. Choi, E. Jobilong, A. Wade, E. Goetz, J. S. Brooks, J. Yamada, T. Mizutani, T. Kinoshita, and M. Tokumoto, *Phys. Rev. B* **67**, 174511 (2003).
- [3] Y. Shimojo, T. Ishiguro, T. Toita, and J. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 717 (2002).
- [4] H. Aizawa, K. Kuroki, S. Yasuzuka, and J. Yamada, *New Journal of Physics* **14** (2012) 113045/1–16.
- [5] K. Nomura, R. Muraoka, N. Matsunaga, K. Ichimura, and J. Yamada, *Physica B* **69**, 562 (2009).
- [6] S. Yasuzuka, H. Koga, Y. Yamamura, K. Saito, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, and J. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 084704 (2017).
- [7] K. Takanaka and K. Kuboya, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 323 (1995).