

磁性有機伝導体における磁場で誘起される超伝導

物質・材料研究機構 宇治進也

通常の超伝導体は、磁場中では不安定になり、ある臨界磁場で金属状態に戻ってしまう。ところが、BETS系2次元磁性有機伝導体では、高磁場中でのみ超伝導が発現するという極めて不思議な温度-磁場相図をもつ。[1]

λ -(BETS)₂FeCl₄は図1に示してあるように、BETS(ビスエチレンジチオテトラセレナフルバレン)有機分子層とFeCl₄分子層とが積み重なった構造を成している。FeCl₄分子は4面体構造を成し、その中心に位置するFeイオンは+3価でスピンS=5/2をもつ。FeCl₄分子全体で1価の負イオンとなる。一方、BETS分子は平面構造をもっており、平均0.5価の正イオンとなっている。このためBETS分子に最高被占分子軌道(HOMO)が形成されることになり、このHOMOがa軸、c軸方向に隣り合うBETS分子のHOMOと重なりあって伝導帯をつくっている。FeCl₄分子層は基本的に絶縁層と考えて良く、そのためb軸方向の伝導はa軸、c軸方向と比較して極めて悪い。このような構造のため、結晶のac面が伝導面である2次元電子系が形成される。

この物質の温度を下げると、約8Kで金属状態から絶縁体状態へと転移し、同時にFeスピンは常磁性から反強磁性状態へと転移する。この転移はそれ自体興味を持たれており、理論的な研究も進んでいる。この反強磁性絶縁体状態に磁場をかけると、約10Tで金属常磁性状態へ戻ってくることが知られている。この時の転移磁場は、磁場の方向にあまりよらない。この磁気相図は同型の結晶構造を持つ λ -(BETS)₂GaCl₄の相図とはかなり異なる。 λ -(BETS)₂GaCl₄はFeが非磁性のGaに置き換わっているもので、約6Kの転移温度をもつ超伝導体である。Feスピンの存在することで、電子系の基底状態が全く異なってしまうのである。

λ -(BETS)₂FeCl₄の伝導面内に強磁場を加えると、10.5T付近で反強磁性絶縁体状態から常磁性金属状態へと転移した後、20T付近で抵抗が急激に減少し超伝導状態へと転移する(図2)。さらに強磁場ではこの超伝導は破壊され、42T程度で常磁性金属状態へと戻ってくる。この磁場誘起超伝導転移は温度の上昇とともに抑制される。Feイオンを非磁性のGaイオンで置換すると、反強磁性絶縁相は抑制され、磁場誘起超伝導相は徐々に低磁場にシフトする。[2]

λ -(BETS)₂GaCl₄では、超伝導相がゼロ磁場でもっとも安定となる(転移温度がもっとも高くなる)ような通常の超伝導体の振る舞いを見せる。磁場誘起超伝導のメカニズムはジャッカーリーノ・ピーター効果(J-P効果)で説明できる。[3] J-P効果は、伝導電子とは別に、局在した常磁性モーメントが存在し、両者に負の交換相互作用が働いていると起こる。局在した常磁性モーメント(この場合にはFe

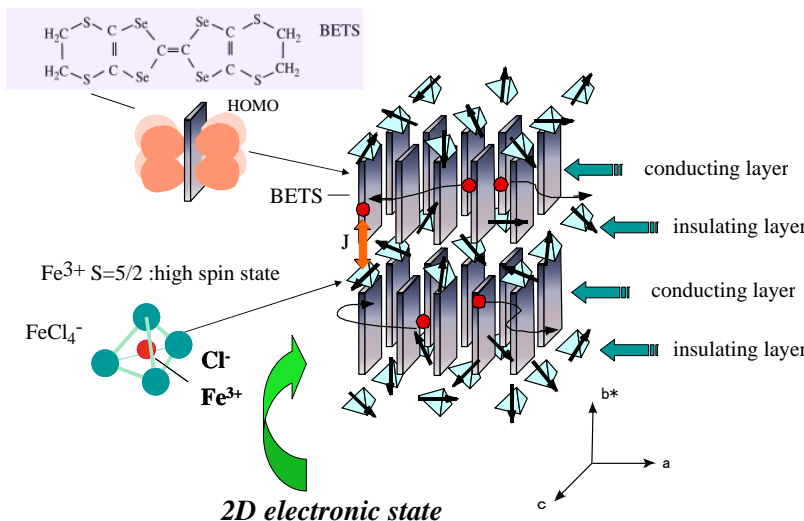


図1 BETS分子と λ -(BETS)₂FeCl₄の結晶構造の模式図。化学式の最初のギリシャ文字はBETS分子の積層の仕方の種別を表す。BETS分子層が伝導層、FeCl₄分子層は絶縁層をそれぞれ形成している。Feイオンは+3価でスピン5/2をもつ

モーメント)は、外部磁場の方向を常に向くが、伝導電子との交換相互作用が負であるために、伝導電子スピンにとっては外部磁場と逆向きの内部磁場を作ることになる。ゼロ磁場付近では、超伝導状態は安定に存在し得るが、常磁性磁気モーメントを揃えるのに十分な磁場がかかると、大きな内部磁場が発生して伝導電子スピンが揃おうとするので超伝導は壊される。ところが、内部磁場を打ち消すようなさらに大きな外部磁場中では、伝導電子スピンの感じる磁場は小さくなるので、十分に低温であれば超伝導が誘起されるのである。外部磁場と内部磁場がちょうど消し合うところで超伝導転移温度が最大となる。

特に λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ は強い2次元性を持っており、伝導面に平行な磁場中では軌道効果がほとんど働かないため、強磁場でも超伝導は不安定化しない。磁場を伝導面に平行から垂直な方向に傾けると、磁場誘起超伝導はすぐに消えてしまうが、これは軌道効果が働くためである。合金系 λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の温度-磁場相図で、Ga イオンをFe イオンと置換すると、磁場誘起超伝導相は徐々に低磁場側へとシフトするが、この磁場誘起超伝導相は、Ga がFe と置換されるにつれて、内部磁場が減少するためと考えられる。

本研究は寺嶋太一、山口尚秀(物材機構)、安塚周磨(筑波大)、鴻池貴子(東大)、田中寿(産総研)、徳本圓(防衛大)、B. Zhang、小林速男、小林昭子(日大)、E. S. Choi, D. Graf, J. S. Brooks(NHMFLL)との共同研究である。

[1] S. Uji et al., Nature **410** (2001) 908

[2] S. Uji, J. S. Brooks, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 051014

[3] V. Jaccarino and M. Peter: Phys. Rev. Lett. **9** (1962) 290

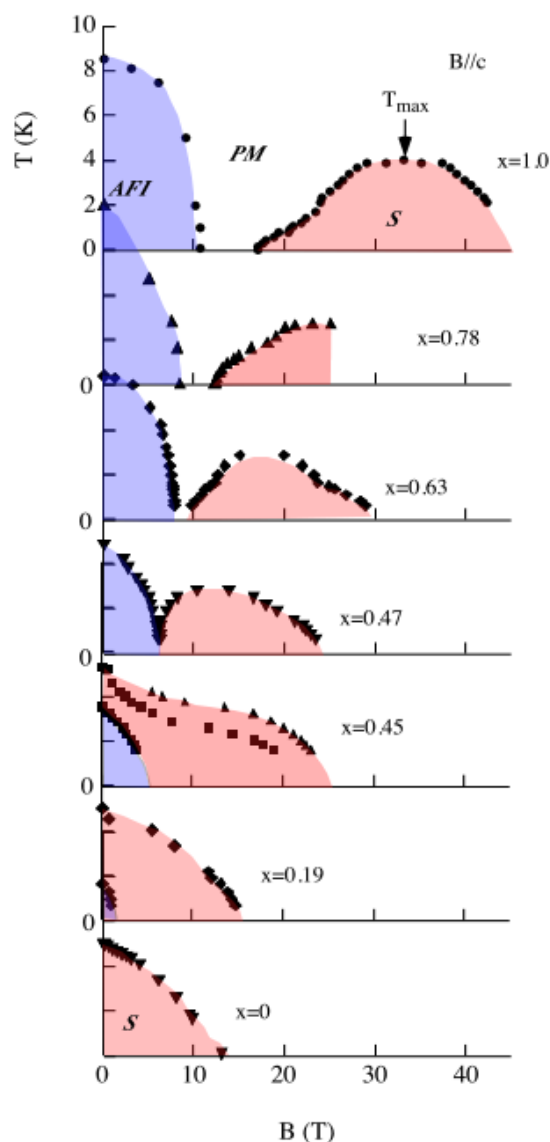


図2 合金系 λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の温度-磁場相図。磁場は伝導面に平行(c軸)にかけてある。赤:超伝導相(S)、青:反強磁性相。