

氏 名 谷 口 弘 三

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第259号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Anisotropy and vortex state in the quasi-two-dimensional superconductor,

α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 平 田 文 男
教 授 薬 師 久 彌
助 教 授 鹿 野 田 一 司
助 教 授 山 下 敬 郎
教 授 石 黒 武 彦 (京 都 大 学)

論文内容の要旨

In the high- T_c cuprate superconductors, which have unusual superconducting parameters, the vortices largely fluctuate and are not permitted to form the Abrikosov lattice in higher field (H) and temperature (T) region in H-T plane. The first-order phase transition corresponding to the vortex lattice melting was observed in resistive, magnetic and thermodynamic measurements. In the BEDT-TTF (ET) molecule-based organic superconductors, the large London penetration depth due to low carrier density and the high anisotropy due to layered crystal structure are considered to enhance the fluctuations of the vortices like the cuprate superconductors. There are many ingredients which affect the vortex state, such as pinning mechanism, anisotropy parameter and coherence length. These parameters span different ranges of values between organics and high- T_c cuprates. Therefore, study of the vortex state in the organic systems leads to comprehensive understanding of the quasi-two-dimensional vortex system. The purpose of this thesis is clarifying the vortex state of the quasi-two-dimensional ET-based superconductor, α -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$ (α -ET), which has a layered structure with thick anion layer. This structural characteristics is expected to give high anisotropy in the superconductivity in this material. This is the reason why this salt was chosen in the present study. The superconductivity in a zero field and the vortex state under magnetic fields perpendicular to the conducting plane were investigated by means of resistive and inductive measurements.

The α -ET salt is known as an organic conductor which shows superconductivity around 1K. First of all, the normal state property was investigated through the resistive measurements. One of the most important results is that the anisotropy of the normal state conductivity, $\sigma_{//} / \sigma_{\perp}$, amounts to $10^5 \sim 10^6$. This value is larger than any other organic superconductor's. It is noted that the anisotropy of κ -ET (κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$), which can be viewed as a Josephson-coupled system through several experiments, is about 10^3 . Therefore, the enhanced two-dimensional character is expected to manifest itself in the superconducting state in the present material.

In order to characterize the superconducting state of this material, electrical resistance and ac susceptibility, $\chi = \chi' - i\chi''$, were measured in a zero-field condition attained by double μ -metal shields (a residual field was 1mOe or lower). Gradual decrease of in-plane resistance (I \perp Conducting plane) and the very small diamagnetic signal of in-plane ac-susceptibility ($h_{ac} \perp$ //conducting plane) due to superconductivity appear around 2.3K. The in-plane diamagnetic signal increases rapidly around 0.9K, where in-plane resistance

vanishes asymptotically, and reaches nearly the perfect Meissner value at 0.8K. The bulk transition temperature is considered to be about 0.95K, which is consistent with specific heat jump. These results imply that a quasi-superconducting state exists above 0.95K. This phenomenon is reminiscent to the Kosterlitz-Thouless behavior, which also shows nonlinearity in the I-V characteristics as was observed in some samples but with less reproducibility.

On the other hand, in the out-of-plane configuration (h.c. conducting plane), χ' starts to appear at 0.95K but reaches only 20 percent of a full Meissner value even at 0.4K. This fact indicates that out-of-plane penetration depth, λ_{\perp} , is comparable to the sample size. Assuming an exponential penetration of field into the sample, λ_{\perp} can be calculated from χ' , a value of 1.4mm at 0K was obtained. If λ_{\perp} is of the same order of the sample size, the value of χ' should strongly depend on the crystal size. Then χ' of five crystals with different dimension was examined. It is confirmed that all the results were explained fairly well by the same value of λ_{\perp} . Because λ_{\perp} reflects the strength of out-of-plane coupling of superconductivity, such a large λ_{\perp} value means a very weak out-of-plane coupling. Assuming the in-plane value of penetration depth estimated from the carrier density, anisotropy of penetration depth turns out to be in a range of 1800-8000, which is consistent with the anisotropy of resistivity because of the relation of $\lambda_{\perp} / \lambda_{\parallel} = (\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp})^{1/2}$. Thus, all these results indicate that this material is the most highly anisotropic quasi-two-dimensional organic superconductor, which can be modeled as a weakly Josephson-coupled system.

Such a two-dimensional superconductor is expected to have complicated H-T phase diagram, which is discussed extensively in the BSCCO ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$). In the latter part of the present work, the vortex state in this compound in dc fields perpendicular to the layers was studied. It should be emphasized that, because of the huge anisotropy of the superconductivity, the Josephson length, γs , becomes comparable or larger than in-plane penetration depth, λ_{\parallel} , at low temperatures for the present material, where γ is the anisotropy parameter and s is the interlayer spacing. The coupling energy of the pancake vortices consist of the Josephson contribution and the electromagnetic one, of which the typical energy scales are $\Phi / \gamma^2 s^2$ and $\Phi / \lambda_{\parallel}^2$, respectively, with Φ , the flux quantum. In this sense, the electromagnetic coupling plays an important role in the out-of-plane correlation of pancake vortices in α -ET, while the correlation of vortices in BSCCO and κ -ET is dominated by the Josephson coupling. This feature distinguishes the present system from other systems and therefore may affect the vortex state, giving a new H-T phase diagram.

From measurements of specific heat in dc fields, the mean-field H_{c2} line was determined. It was found that Ginzburg-Landau coherence length is

500 Å which is one order of magnitude larger than those of BSCCO and κ-ET. The measurements of in- and out-of-plane ac susceptibility in fields gave a characteristic boundary, which characterizes drastic change in vortex mobility signed by a sharp onset of ac- χ , far below H_{c2} line in the H-T plane. This result suggests that the vortex liquid state exists in a wide field and temperature range below H_{c2} line. Interestingly, the out-of-plane resistivity is found to vanish at a well-defined region in between the two lines. This is interpreted to reflect progressive growth of the out-of-plane correlation in the mobile vortices. If the onset of the inductive transition corresponds to the vortex lattice melting and the vanishing of out-of-plane resistibility means dimensional crossover of pancake vortices, these lines can be well explained by the recent Blatter's theory taking account of the electromagnetic coupling within the reasonable values of superconducting parameters.

In summary, the superconductivity of the layered organic superconductor, α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄, was investigated by the resistive and inductive measurements. It is uncovered that this system is the quasi-two-dimensional superconductor with the highest anisotropy among the organic systems. Through the measurements in dc fields, the three characteristic lines were found in the H-T plane. The first one is the H_{c2} line. The second one is the line which characterizes drastic change of vortex mobility. And the third is the line indicating the rapid growth of the out-of-plane correlation, suggestive of the dimensional crossover of the mobile pancake vortices.

審査結果の要旨

近年の超伝導研究で得られた新しい概念の一つに、異方性の大きな超伝導体のボルテックス状態は従来考えられてきたものと質的に異なる、というものがある。提出された論文は、この観点から擬2次元有機超伝導体を取り上げ、異方性と伝導面に垂直磁場下でのボルテックス状態を実験的に調べたもので、5つの章で構成されている。

まず第1章において、従来の超伝導体においてボルテックス状態はどのように考えられてきたかが概説され、その概念が酸化物超伝導体の実験結果と矛盾することとなった状況、それを説明する重要なキーポイントが従来無視されてきたボルテックスの熱的な揺らぎであったこと、これを理論的に考慮すると従来ボルテックスが取りうる唯一の状態と考えられていたボルテックス格子（固体）が融解（ボルテックス液体）し得ること、という具合にこの数年の研究の展開の要点がまとめられている。その上で、申請者は、ボルテックス状態の揺らぎを決めるものは、ボルテックス線の並進揺らぎを特徴づけるギンツバーグ数と、ボルテックス線がパンケーキボルテックスにバラバラになろうとする傾向を決める異方性パラメータであることに着眼し、超伝導体におけるボルテックス状態を包括的に理解するためには、これらのパラメータ値が異なるいろいろな物質を研究することが必要であることを説いている。そして、構造的に極めて異方性が大きいと予想される層状有機超伝導体 α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄ を取り上げ、まず超伝導の異方性を決め、その後ボルテックス状態を面内と面間の電気抵抗測定と磁化率測定から明らかにしていくという本研究のねらいが明確に記述されている。このことから、申請者は、この分野の研究の進展と問題点を熟知し、包括的理解というより広い視野に立ってこの研究を進めたことが伺える。

第2章は、申請者がこの研究に用いた物質 α -(BEDT-TTF)₂NH₄Hg(SCN)₄ の合成法と測定装置についての記述である。申請者は、この研究に用いたヘリウム3冷凍機（最低温度0.4K）、直流磁場中複素磁化率測定装置、6端子同時電気抵抗測定システム等の装置を自ら製作しており、実験研究者として十分な能力があることを示している。

第3章では、この物質の超伝導異方性を実験的に調べた結果が述べられている。申請者は、超伝導を特徴づけるパラメータである磁場侵入長を測定、解析し、この物質の異方性パラメータが10⁶以上にまで達することを示した。この値は、有機超伝導体では勿論のこと、酸化物超伝導体で得られている値よりも大きく、そのボルテックス状態の研究が大いに意味のあるものであることを示唆している。さらに申請者は、面内と面間の電気抵抗における超伝導転移が質的に異なることを見出し、超伝導コヒーレンスが高温側で特に2次元伝導層の中で発達している可能性を指摘している。これは、超伝導の2次元性を反映した新しい現象として大いに注目される。

第4章で、ボルテックス状態に関する研究が述べられている。申請者は、交流磁化率と電気抵抗率の測定から、超伝導体内でのボルテックスの運動の様子を捕らえようとしているが、交流磁場や電流を伝導層に平行及び垂直に印加したり、交流周波数を2桁近く変化させて実験しているところに特徴がある。多くのデータから、申請者は、(i)ボルテックス状態の磁場-温度相図に、固体状態と液体状態の境界（融解曲線）が存在し、(ii)液体状態において、融解しているボルテックス線がパンケーキボルテックスにさらに分解する領域がある、という結論を得ている。これは、異方性の極めて大きな超伝導体のボルテック

ス相図として重要な知見であり、特に(ii)は今後なされるであろう系統的な研究に一つの着眼点を与えるものとして評価できる。第5章で、この研究の結論がまとめられている。

以上、本申請者は、超伝導体のボルテックス状態に関する過去の研究の流れとその問題点をよく把握した上で、有機超伝導体を取り上げ、自作の試料と装置で研究し、上記の結論を得ており、審査委員は、全員一致で提出された論文が学位授与に値すると判断する。

また、試験結果においては、本学位申請者による約1時間の論文発表に続いて、約1時間にわたり論文内容及び関連分野に関する専門的な学識や基礎的な知識について口述試験を行った。発表は、研究の歴史的背景と本研究に至る問題意識に始まり、研究方法、研究結果と続いた。まず、発表内容と質疑応答から、申請者は、超伝導研究の背景をよく把握し、その中における自身の研究の持つ意味を明確に理解していることが伺えた。超伝導やボルテックスに関係した基礎的な質問にも明確に答えており、物性物理学についての基礎的な学識を備えていると判断された。公開発表会における質疑に対する答えも適切であった。学位論文は、平易な英文で書かれており、英語についての能力は十分であると判断された。本研究の内容は、既に国際的学術雑誌に数編の論文として出版されている。

以上により、審査委員全員一致で、口述試験に合格と判定した。