

令和元年5月15日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05427

研究課題名(和文) 型有機超伝導体の ^{13}C -NMRによる統一相図の決定と異常超伝導相の解明

研究課題名(英文) General phase diagram and unconventional superconductivity of lambda-type organic superconductors

研究代表者

河本 充司 (KAWAMOTO, Atsushi)

北海道大学・理学研究院・教授

研究者番号：60251691

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)： 選択同位体置換による新奇超伝導相を持つ lambda-(BETS) 2GaCl_4 の ^{13}C -NMRを用いた研究で ^{13}C という電子状態を調べる上で最適なプローブにより、過去の研究で明らかにならなかった反強磁性揺らぎやFermi液体状態へクロスオーバーを発見した。さらに超伝導転移直上でSDW揺らぎによるものとおもわれる $1/T_1T$ の増大を観測し超伝導相に隣接するSDW相を発見し超伝導発現メカニズムにSDW揺らぎが関与している可能性を示した。また ^{69}Ga , ^{71}Ga -NMRの実験から、低温の $1/T_1T$ の挙動は、 ^{69}Ga , ^{71}Ga の磁気回転比で説明ができ、明確な電荷揺らぎは検出できなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新奇超伝導相を持つ λ -(BETS) 2GaCl_4 が、d波超伝導、パウリ限界を超える上部臨界磁場の可能性や類縁体での磁場誘起超伝導など現代物理学のトピックスを数多く含む物質である。しかし、同様に詳細に研究された λ 型塩やTMTCF塩が、その近傍の電子状態を含む詳細な統一相図が提唱されているのに対して、この塩では、超伝導相に隣接する絶縁相の性質ですら解明されていない。超伝導の発現メカニズムを解明するうえで隣接絶縁相の情報は重要な知見を与える。本課題によるSDW相の発見は、 λ -(BETS) 2GaCl_4 の研究に謬ような知見をあたえるものである。

研究成果の概要(英文)： Site-selective ^{13}C -NMR is one of the best probes for investigating the microscopic electronic properties of an unconventional organic superconductor, lambda-(BETS) 2GaCl_4 . We revealed the antiferromagnetic fluctuation at high temperature and crossover behavior to Fermi liquid state at low temperature. We also found the development of $1/T_1T$ just above T_c . To reveal the origin of the development, we examined the insulator phase adjacent the superconducting phase and we found a SDW phase on the insulating salt of lambda-(BETS) $2\text{GaBr}_{0.75}\text{Cl}_{3.25}$ suggesting the development of $1/T_1T$ is due to the SDW fluctuation and the possibility of the superconductivity intermediated by SDW fluctuations.

We also performed ^{69}Ga / ^{71}Ga NMR, which can directly detect charge properties. The behavior of $1/T_1T$ at low temperature could be interpreted by magnetic fluctuation and the results supported the SDW fluctuation just above T_c .

研究分野：磁気共鳴、固体物理、分子化学

キーワード： ^{13}C -NMR ^{69}Ga , ^{71}Ga -NMR SDW 超伝導 強相関電子系

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

型有機超伝導体 $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ (BETS は $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}_4\text{Se}_4$ を表す) は常圧で超伝導を示す物質であり、パウリリミットを超える磁場で FFLO 相が示唆されている。また、通常超伝導は磁場中で不安定になるが、Ga を Fe で置換した $-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ はゼロ磁場では絶縁体だが高磁場中でのみ超伝導が発現する磁場誘起超伝導体である。さらに、磁場誘起超伝導相と金属相の境界に FFLO 相の存在が $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ と同様に示唆されている。このように d 波超伝導、パウリ限界を超える上部臨界磁場の可能性や類縁体での磁場誘起超伝導など現代物理学のトピックスを数多く含む物質である。しかし、同様に詳細に研究された型塩や TMTCF 塩が、その近傍の電子状態を含む詳細な統一相図が提唱されているのに対して、この塩では、超伝導発現のメカニズムに重要な超伝導相に隣接する絶縁相の性質ですらよくわかっていない状況であった。

2. 研究の目的

$-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ の新奇な超伝導物性を解明する鍵となるその超伝導のメカニズムを明らかにするために化学修飾や物理圧力を利用してその微視的な電子物性を核磁気共鳴の手法で探索する。 $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ の超伝導の性質を NMR の手法を使って明らかにする。また、直上の金属状態を微視的に観測することより超伝導発現のメカニズムを探る。

これと並行して BETS のセレン原子を硫黄で置き換え結晶でのバンド幅を狭めた塩やアニオンの塩素の一部を Br に置き換え結晶の体積を変化させ化学圧力をかけた塩を作成し NMR を行うことより超伝導に隣接する絶縁相の性質を明らかにする。

3. 研究の方法

我々は、現在までに有機超伝導体の核磁気共鳴をサイト選択的 ^{13}C -NMR という独自の方法を用い自ら測定試料を作成することで周辺の物質群を対象に相境界を系統的に調査し重要な知見を明らかにしている。この片側置換技術を BEDT-STF, BETS 分子に応用して分子置換や圧力下実験でこの系を ^{13}C -NMR を用いて系統的に調べる。

4. 研究成果

λ 型有機超伝導体のバンド幅コントロールによる相図を解明するために純良大型試料の作成、核磁気共鳴(NMR)のための同位体置換試料の合成、物性測定を行った。 λ 型有機超伝導体の隣接絶縁相を解明するために最も低圧側に位置する λ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ の ^{13}C -NMR を行い ESR 測定で示唆された磁気異常の温度でスピン格子緩和率の発散と内部磁場の発生を見出した。反強磁性転移を確認するには NMR が、決定的な役割を果たし λ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ の反強磁性転移を明らかにしまたその磁気構造が整合性のものであることを見出した。パウリ限界を超える超伝導相の存在が示唆される λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$ の研究においては我々の大型単結晶を用いた比熱の測定が共同研究として大阪大学で行われ低磁場で超伝導秩序パラメータが d 波の対称性を示す結果が報告された。さらに、オーダーパラメータのノード方向を確定するために磁場中比熱の角度依存性の測定が行われている。

また同試料の NMR の測定においては、 T_c 以上の常時性金属相でスピン格子緩和時間の測定により反強磁性揺らぎの存在が明らかになった。この結果は、この相図の低圧側の塩 λ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ での反強磁性相の揺らぎがこの物質でも重要な役割を果たしていることに対応し超伝導の対形成メカニズムとして反強磁性ゆらぎの寄与の可能性を示唆するものである。また超伝導状態の ^{13}C -NMR の測定を進んでおり、 d 波の対称性から示唆されるスピン格子緩和率が温度のべき乗($n=3$)をしめすことまた、超伝導がスピン一重項状態であることが明らかになった。磁気揺らぎのメカニズムにより超伝導では d 波の対称性が示唆されるので比熱の結果とも整合する。

λ -(BEDT-TTF) $_2$ GaCl $_4$ は反強磁性転移を起こすがより λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$ に相図上近い λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ は、反強磁性転移を示さず、隣接絶縁体状態は解明されていない状態であった。そこで低温で金属-絶縁体転移を起こす λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_{3.25}$ Br $_{0.75}$ 塩を作成し ^{13}C -NMR を行った。その結果、 $1/T_1T$ の MI 転移温度での発散と低温でのピークの分裂を観測しこの塩の低温の電子状態が SDW 状態であることを明らかにすることができた。この塩は加圧すると λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$ と同様の超伝導をしめすことにより λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$ の超伝導発現メカニズムに SDW 揺らぎが関与している可能性をしめすことができた。

我々は、2次元電子系の面間の相互作用を遮断している絶縁層での ^{69}Ga の信号の観測に成功し、 ^{69}Ga , ^{71}Ga -NMR の温度変化の実験を行った。 λ -(BEDT-TSF) $_2$ GaCl $_4$ の超伝導に関して電荷揺らぎもモデルも提唱されている。2つのデータを比較することにより $I=1/2$ の ^{13}C では不可能だった電荷揺らぎの観測が可能である。結果は、低温の $1/T_1T$ の挙動は、 ^{69}Ga , ^{71}Ga の磁気回転比で説明ができ、明確な電荷揺らぎは検出できなかった。この結果も上記の SDW 揺らぎの寄与を示唆するものである。

また GaCl $_4$ と同型構造で磁性イオン FeCl $_4$ に置換した λ -(BEDT-TSF) $_2$ FeCl $_4$ の反強磁性転移を伴う金属-絶縁体転移のメカニズムを明らかにするために同型構造をもち全温度領域で絶縁体である λ -(BEDT-TSF) $_2$ FeCl $_4$ の反強磁性転移を ^{57}Fe に同位体置換した試料を用いてメスパワー測定を行い Fe の内部磁場の温度変化を測定した。その結果、内部磁場がステップライクに変化

する特異な現象を見出し、最初に有機分子上の π スピンと Fe の d スピンが相互作用する反強磁性転移であることがわかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Minamidate Takaaki, Shindo Hironori, Ihara Yoshihiko, Kawamoto Atsushi, Matsunaga Noriaki, Nomura Kazushige, Role of the d - d interaction in the antiferromagnetic phase of λ -(BEDT-STF)₂FeCl₄., Physical Review B 97 2018 104404 査読有 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.104404>
- (2) Fukuoka Shuhei, Sawada Masashi, Minamidate Takaaki, Matsunaga Noriaki, Nomura Kazushige, Ihara Yoshihiko, Kawamoto Atsushi, Doi Yoshihiro, Wakeshima Makoto, Hinatsu Yukio, Multistep Development of the Hyperfine Fields in λ -(BEDT-STF)₂FeCl₄ Studied by Messbauer Spectroscopy., Journal of the Physical Society of Japan 87 2018 093705 査読有 10.7566/JPSJ.87.093705
- (3) Ohnuma Akihiro, Taniguchi Hiromi, Takahashi Yukihiro, Kawamoto Atsushi, Density Wave State in New α -Type Organic Conductor, α -(BEDT-TTF)₂MHg(XCN)₄ (M = NH₄, X =Se): A Key Material for Universal Phase Diagram of X = S and X = Se Systems., The Journal of Physical Chemistry C 122 2018 24321 ~ 24328 査読有 10.1021/acs.jpcc.8b08912
- (4) Saito Y., Minamidate T., Kawamoto A., Matsunaga N., Nomura K., Site-specific C13 NMR study on the locally distorted triangular lattice of the organic conductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃., Physical Review B 98 2018 205141 査読有 10.1103/PhysRevB.98.205141
- (5) Sawada, M., Fukuoka, S., Kawamoto, A., Coupling of molecular motion and electronic state in the organic molecular dimer Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂., Physical review B 97 2018 45136 査読有 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.045136>
- (6) Kobayashi T., Kawamoto A., Evidence of antiferromagnetic fluctuation in the unconventional superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄ by ¹³C NMR., Physical Review B 86 2017 125115 査読有 <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.125115>
- (7) Saito, Y., Fukuoka, S., Kobayashi, T., Kawamoto, A., and Mori, H., Antiferromagnetic Ordering in Organic Conductor λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄ probed by ¹³C NMR., Journal of the Physical Society of Japan 87 2017 13707 査読有 <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.013707>

〔学会発表〕(計 19 件)

- (1) 福岡脩平、石川貴子、河本充司、高橋幸裕、竹久美佳、田中恵里、原田潤、稲辺保、誘電異常を示す TTF-CA 類縁体の温度圧力相図., 日本物理学会 2018 年年度大会 2018 年
- (2) Kawamoto A., ¹³C-NMR on β -(BEDT-TTF)₂I₃., ICFMS 2018 Trends in Functional Materials: From Fundamental to Applications (招待講演) 2018 年
- (3) 澤田賢志, 齊藤洋平, 福岡脩平, 河本充司, ¹³C NMR による λ -(BEDT-TTF)₂GaCl₄ の圧力下の電子物性の研究, 日本物理学会 2018 年秋季大会 2018 年
- (4) 福岡脩平, 南館孝亮, 松永悟明, 野村一成, 井原慶彦, 河本充司, ¹³C NMR 測定による π - d 系物質 λ -(BEDT-STF)₂FeCl₄ の低温磁気状態の研究, 日本物理学会 2018 年秋季大会 2018 年
- (5) 福岡脩平, 南館孝亮, 松永悟明, 野村一成, 井原慶彦, 河本充司, λ -(BEDT-STF)₂FeCl₄ の磁気秩序に関する熱的研究, 日本物理学会第 74 回年次大会 2018 年
- (6) 辻晃平, 小林拓矢, 河本充司, λ -(BETS)₂GaCl₄ の ^{69/71}Ga-NMR 法を用いた電荷スピン異常の選択的検出, 日本物理学会第 74 回年次大会 2018 年

- (7) 福岡脩平, 澤田賢志, 南館孝亮, 河本充司, 土井貴弘, 分島亮, 日夏幸雄, π -*d* 系物質 λ -(STF)₂FeCl₄ のメスバウアー測定, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学 (大阪府豊中市)
2017 年
- (8) 小林拓矢, 河本充司, ¹³C-NMR 法による λ -(BETS)₂GaCl₄ の反強磁性揺らぎの研究, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学 (大阪府豊中市)
2017 年
- (9) T. Kobayashi and A. Kawamoto, ¹³C NMR study of magnetic fluctuations in organic superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄., RIKEN Symposium International Workshop on Organic Molecular System
2017 年
- (10) T. Kobayashi and A. Kawamoto, Antiferromagnetic Fluctuations in Organic Superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄ by ¹³C NMR., International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)
2017 年
- (11) M. Sawada, Y. Eto, S. Fukuoka, and A. Kawamoto, NMR study of dimer Mott insulator β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ -Coupling of molecular motion and the electronic system., International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)
2017 年
- (12) S. Fukuoka, M. Sawada, T. Minamidate, N. Matsunaga, K. Nomura, A. Kawamoto, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, Investigation of the Unconventional Magnetic State in the π -*d* Interacting Compound λ -(STF)₂FeCl₄., International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2017)
2017 年
- (13) T. Kobayashi, A. Suzuta, Y. Ihara, and A. Kawamoto, Inhomogeneous Electronic State in κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I Studied by ¹³C NMR Spectroscopy., New Frontier of Molecular Materials, (14th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2017)) New Frontier of Molecular Materials (NFMM)
2017 年
- (14) S. Fukuoka, M. Sawada, T. Minamidate, N. Matsunaga, K. Nomura, A. Kawamoto, Y. Doi, M. Wakeshima, and Y. Hinatsu, Anomalous Temperature Dependence of the Hyperfine Field in λ -(STF)₂FeCl₄., New Frontier of Molecular Materials, (14th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2017)) New Frontier of Molecular Materials (NFMM)
2017 年
- (15) 小林拓矢, 井原慶彦, 河本充司, ¹³C-NMR 法による λ -(BETS)₂GaCl₄ の超伝導ギャップ対称性の研究., 日本物理学会 2017 年秋季大会
2017 年
- (16) 福岡脩平, 三枝大輔, 澤田賢志, 江頭由浩, 井原慶彦, 河本充司, β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ における分子運動と電子状態., 日本物理学会 2017 年秋季大会
2017 年
- (17) Y. Saito, S. Fukuoka, T. Kobayashi, T. Yamazaki, N. Matsunaga, K. Nomura, H. Mori, and A. Kawamoto, ¹³C NMR study of insulating phase in λ -D₂GaCl₄ (D = ET, STF), Gordon Research Conference Conductivity & Magnetism in Molecular Materials, Massachusetts (USA)
2016 年
- (18) Y. Saito, T. Kobayashi, S. Fukuoka, A. Kawamoto, and H. Mori, ¹³C NMR study of insulating phase in λ -(ET)₂GaCl₄, Emallia Conference 2016 Winter, Hokkaido Univ. (Sapporo, Hokkaido)
2016 年
- (19) T. Kobayashi and A. Kawamoto, Antiferromagnetic fluctuation in unconventional organic

superconductor λ -(BETS)₂GaCl₄ by ¹³C NMR, Emallia Conference 2016 Winter, Hokkaido Univ.
(Sapporo, Hokkaido)
2016 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。