

令和 2 年 4 月 30 日現在

機関番号：12401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2018～2019

課題番号：18H05843・19K21033

研究課題名(和文) 型有機伝導体のバンド幅制御による相図の研究

研究課題名(英文) Study of universal pressure-temperature phase diagram of lambda-type organic conductors with bandwidth control

研究代表者

小林 拓矢 (Kobayashi, Takuya)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：50827186

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機超伝導体  $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ においては、物質の一部を選択的に置換することで磁気状態の異なる絶縁相が実現するが、その詳細は未解明な点が多い。塩素の一部を臭素に置換したとき、非磁性絶縁相が実現すると信じられていたが、超伝導相に隣接してスピン密度波相があることがNMR及び電気抵抗測定により明らかとなった。またドナー分子BETSをETに置換すると13K以下で反強磁性絶縁体になることが分かっている。本研究では、ET分子よりも負の圧力効果が期待されるBEST分子に置換した試料の合成に成功した。この物質はET塩よりも高い122Kで転移する反強磁性体であることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超伝導の発現メカニズムを理解するためには、隣接相でどのような電子状態が実現しているかを解明することが重要である。本研究では、型有機超伝導体と呼ばれる、新奇超伝導物性が観測されている物質に着目した。この物質の一部を置換することで超伝導体から絶縁体へと変化させ、その時の磁性を調べた。主な研究成果として、これまで非磁性であると呼ばれていた絶縁相がスピン密度波相であることを明らかにした。さらに、型塩における新たな反強磁性絶縁体を発見した。これらの発見は、超伝導メカニズムの理論研究に資すると共に、型塩の統一相図についての研究を大きく推し進めるものである。

研究成果の概要(英文)：In the organic superconductor  $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$ , insulating phases with different magnetic states are realized by selectively substituting a part of the molecule, but the details are still unclear. It had been believed that a nonmagnetic insulating phase appears when a part of chlorine was replaced with bromine. In this study, we found a spin-density-wave phase adjacent to the superconducting phase by NMR and electrical resistance measurements. Meanwhile, when the donor molecule BETS is replaced with ET, an antiferromagnetic (AF) insulating phase is realized below 13K. To extend the universal phase diagram of donor molecular substitution, magnetization and muon spin rotation experiments for  $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$  were carried out. We discovered that this compound undergoes an AF transition at 22K, which updates the AF transition temperature among  $\lambda$ -type salts. These findings would facilitate the study of magnetic states in  $\lambda$ -type salts and deepen the understanding of electron correlations.

研究分野：物性物理学

キーワード：有機伝導体 温度圧力相図 反強磁性 超伝導 強相関電子系 スピン密度波 核磁気共鳴 ミュオン スピン回転法

### 1. 研究開始当初の背景

有機導体 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$  [BETS は図 1(c)に示す有機分子]においては、パウリリミットを超える磁場中での Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 超伝導や異方的超伝導ギャップなどが報告されており、非従来型の超伝導体として注目されている。このような新奇超伝導物性の発現メカニズムを解明する鍵となるのが、隣接絶縁相の性質である。代表的な有機超伝導体である $\kappa$ -(ET) $_2$ X や (TMTSF) $_2$ X (X は一価のアニオン)においては、それぞれ超伝導相に隣接して反強磁性相やスピン密度波相があることが分かっており、スピン揺らぎを媒介とした超伝導メカニズムが議論されている。しかし、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ においては相図が確立されていない。この系の興味深い点として、置換する分子によって異なる電子相が実現することが挙げられる。アニオン GaCl $_4$ の塩素の一部を臭素に置換すると超伝導相に隣接して非磁性絶縁相が存在することが示唆されているが、その磁気状態に関する明確な実験結果はない。一方でドナー分子である BETS を ET [図 1(a)]や STF [図 1(b)]に置換すると反強磁性絶縁相や常磁性絶縁相へと転移するが(図 2) [1]、これらについての研究例は少なく、その詳細は分かっていない。また、このドナー分子置換型相図において、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ は常圧で超伝導、それに隣接した $\lambda$ -(STF) $_2$ GaCl $_4$ は圧力下で超伝導を示すのに対して、反強磁性体である $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$ においては圧力下の電気抵抗測定が報告されていない。統一相図をより確立する上でも $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$ が圧力下で超伝導を示すかどうかは興味深い。

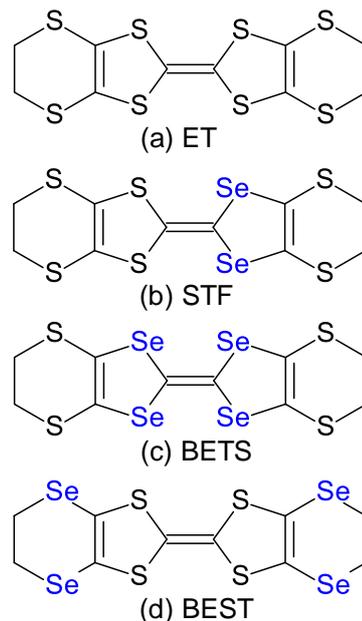


図 1.  $\lambda$ -D $_2$ GaCl $_4$ の結晶が得られる 4 種類のドナー分子 D の分子構造.

### 2. 研究の目的

本研究では次の 3 点を目的とする：(1)  $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_{4-x}$ Br $_x$  の系で提唱されている相図において、非磁性絶縁相と考えられている電子相の磁気的な性質を明らかにする；(2) 図 2 の反強磁性相の詳細な磁性を解明する。特に圧力変化に関する知見を得る；(3) 図 2 において反強磁性相と超伝導相の関係、つまり $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$ が圧力下で超伝導を示すかどうかを明らかにする。

### 3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、主に以下の 3 点の手法により、 $\lambda$ 塩について磁性と伝導性の両面から研究を行った。

(1) 近年研究代表者らは、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ に対して、選択的  $^{13}$ C 置換 BETS 分子の合成による  $^{13}$ C-NMR の測定を成功させた [2]。この測定手法は電子系の情報を敏感に検出できる強力なプローブであるため、 $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_{4-x}$ Br $_x$ においてもこの手法を適用した。

(2) 上記の  $^{13}$ C-NMR 測定はそれぞれの分子に合わせた  $^{13}$ C 置換体の合成が必須となる。下記で述べるように、本研究では $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  [BEST:図 1(d)]という当初予定していなかった試料の合成に成功した。この BEST 分子の合成方法は ET 分子や BETS 分子とは異なるため、それに合わせた  $^{13}$ C 置換体の合成方法を確立する必要があり、すぐに  $^{13}$ C-NMR 測定はできない。そこでこの物質の磁性を調べるため、ミュオンスピン回転( $\mu$ SR)法による研究を実施した。この測定法は、試料内部における内部磁場の発達を敏感に検出することができるため、磁気転移を検出するのに有効である。

(3) 低温物性研究で用いられる代表的な圧力印加方法として、ピストンシリンダー型圧力発生装置がある。しかしこの方法では最大で 2~4 GPa の圧力が限界である。図 2 の横軸のスケールから予想されるように、 $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$ の金属化には十分ではないと予測した。そこで本研究では、キュービックアンビルセルを用いて、8 GPa までの超高压下条件において電気抵抗測定を行った。

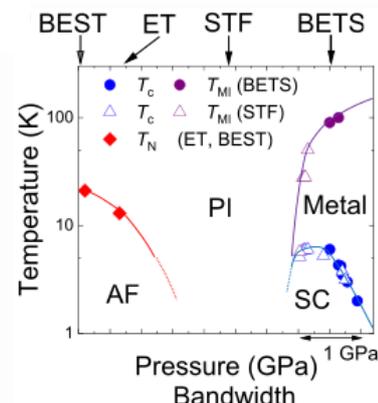


図 2.  $\lambda$ -D $_2$ GaCl $_4$ の温度圧力相図[1]. それぞれの常圧での位置が図の上部に示されている. BEST 塩が反強磁性体であることは本研究により明らかとなった.

#### 4. 研究成果

(1)  $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_{4-x}$ Br $_x$  ( $x=0.75$ )は超伝導のごく近傍に隣接した物質である。この試料においては低温で金属絶縁体転移が観測されている。さらに  $x$  を大きくすると全温度領域で半導体的な挙動を示すが、これらの磁性はすべて非磁性であると信じられてきた。本研究では、超伝導のごく近傍に位置する、金属絶縁体転移を示す試料に着目して、 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を実施した。特筆すべき点として臭素の含有量が同じバッチでも異なるため、同一の試料を用いて電気抵抗測定及び  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行った。その結果、13 K で金属絶縁体転移を示すと同時に、核スピン—格子緩和率が発散する振る舞いを示した。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいても内部磁場の発達によるスペクトルの分裂が観測された。これらの結果は  $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_{3.25}$ Br $_{0.75}$  がスピン密度波転移を起こしたことを示しているとともに、超伝導相にスピン密度波相が隣接していることを示す(図 3) [3,4]。この発見は超伝導の発現機構を理論的に調べる上での重要な情報になると考えられる。実際、スピン密度波相に由来すると考えられるスピン揺らぎが  $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$  において観測されている。全温度領域で半導体的挙動を示す  $x$  を増やした試料についての磁性も興味をもたれるが、これについては、共同研究者らによって現在  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定が行われている。

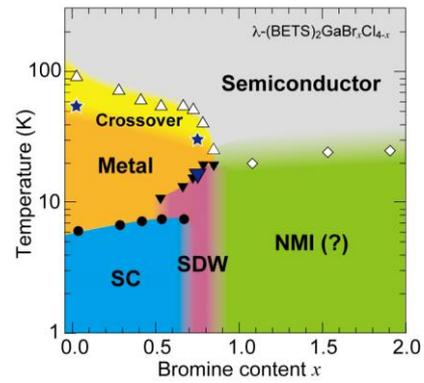


図 3.  $\lambda$ -(BETS) $_2$ GaCl $_{4-x}$ Br $_x$  における温度と  $x$  の関係. Tanaka らによって報告された結果を元に、本研究結果を加えている [3,4].

(2) 図 2 の反強磁性相を調べるために  $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$  の試料作製を進めていたが、この物質を作製する過程で、異なる晶系の試料が同時に得られ、目的物質が十分に得られなかった。そこで、BEST 分子による  $\lambda$  塩の試料作製を着想した。 $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  は Cui らによって報告されているものの [5]、統一相図との関連は議論されておらず、物性測定は室温温度以上の電気抵抗測定のみであった。一方、有機超伝導体  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br において BEST 分子置換が負の圧力効果をもたらすことが報告されていたため [6]、 $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  が反強磁性相を研究する新たな候補物質であると考えた。試料作製に着手したところ、純良な  $\lambda$  塩の単結晶が得られ、副生成物もないことが分かった。まず磁化率の異方性を調べたところ、22 K 以下で反強磁性体に典型的な磁化率の異方性が観測された。更にこれが磁気転移である証拠を得るために、ポールシェラー研究所(スイス)にて  $\mu\text{SR}$  測定を実施した。22 K 以下で明瞭な  $\mu\text{SR}$  回転シグナルが観測された。これらの結果は  $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  が  $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$  と同様に反強磁性体であることを示している。転移温度を比べると  $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$  の 13 K よりも高く、これは  $\lambda$  塩において電子相関をより強くしたときの電子状態が実現していると考えられる。また、電気抵抗率から見積もられる活性化エネルギーの値からは、 $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$  よりも負圧側に位置すると考えられる(図 2)。研究の目的(2)は完全に達成できていないが、 $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  が試料合成の際に副生成物が得られないことを考慮すると、今後、 $\lambda$  塩の反強磁性相の研究が  $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  によって進められることが期待できる。現在研究代表者らのグループによって BEST 分子の  $^{13}\text{C}$  置換体を合成し、 $^{13}\text{C}$ -NMR の準備を進めている。これにより磁気構造の解明や圧力をパラメータとした相境界の決定ができる。

(3) ドナー分子置換型温度圧力相図において、反強磁性体である  $\lambda$ -(ET) $_2$ GaCl $_4$  における圧力誘起超伝導を探索するため、東京大学物性研究所上床研究室にて、超高压下電気抵抗測定を実施した。圧力を印加していくと、電気抵抗の大幅な減少は観測されたが、8 GPa においても依然として半導体的であり、金属化及び超伝導を示唆する振る舞いは見られなかった。同様の実験を、本研究により反強磁性体であることを明らかにした  $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  についても行ったが、金属化は観測されなかった。これらの結果は、超高压を印加したために格子の変形が誘起されるなど、物理圧力とドナー置換による化学圧力の効果が異なる可能性が考えられる。反強磁性相と超伝導相の関係を調べるには、別の観点からの研究が必要である。

#### 参考文献

- [1] H. Mori, T. Okano, M. Kamiya, M. Haemori, H. Suzuki, S. Tanaka, Y. Nishio, K. Kajita, and H. Moriyama, *Phys. C* **357–360**, 103 (2001).
- [2] T. Kobayashi and A. Kawamoto, *Phys. Rev. B* **96**, 125115 (2017).
- [3] H. Tanaka, A. Kobayashi, A. Sato, H. Akutsu, and H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 760 (1999).
- [4] T. Kobayashi, T. Ishikawa, A. Ohnuma, M. Sawada, N. Matsunaga, H. Uehara, and A. Kawamoto, *Phys. Rev. Res.* **2**, 023075 (2020).
- [5] H. B. Cui, S. Otsubo, Y. Okano, and H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **34**, 254 (2005).
- [6] J. Sakata, H. Sato, A. Miyazaki, T. Enoki, Y. Okano, and R. Kato, *Solid State Commun.* **108**, 377 (1998).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T. Kobayashi, A. Suzuta, K. Tsuji, Y. Ihara, and A. Kawamoto	4. 巻 100
2. 論文標題 Inhomogeneous electronic state of organic conductor $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{I}$ studied by $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 195115
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.195115	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Kobayashi, T. Ishikawa, A. Ohnuma, M. Sawada, N. Matsunaga, H. Uehara, and A. Kawamoto	4. 巻 2
2. 論文標題 Spin-density wave in the vicinity of superconducting state in $-(\text{BETS})_2\text{GaBrxC14-x}$ probed by $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 23075
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevResearch.2.023075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Imajo Shusaku, Yamashita Satoshi, Akutsu Hiroki, Kumagai Hiroya, Kobayashi Takuya, Kawamoto Atsushi, Nakazawa Yasuhiro	4. 巻 88
2. 論文標題 Gap Symmetry of the Organic Superconductor $-(\text{BETS})_2\text{GaC14}$ Determined by Magnetic-Field-Angle-Resolved Heat Capacity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 23702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.88.023702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 0件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 小澤宏彬, 小林拓矢, 綱川仁志, 生沼浩介, 佐藤一彦, 谷口弘三, 河本充司
2. 発表標題 有機超伝導体 $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ のゼロ磁場下 $^{63}\text{Cu}$ -NQRによる研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川貴子, 澤田賢志, 大沼彰浩, 河本充司, 小林拓矢
2. 発表標題 -(BETS) $2\text{GaBr}0.75\text{Cl}3.25$ の $^{13}\text{C}$ -NMR
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井健人, 綱川仁志, 小林拓矢, 谷口弘三
2. 発表標題 擬二次元三角格子性有機導体 -(BEST) $2\text{Cu}2(\text{CN})3$ の合成と基礎物性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 伊藤有咲, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 綱川仁志, 渡邊功雄, Dita Puspita Sari
2. 発表標題 型有機導体におけるBEDSe-TTF分子置換による反強磁性相の拡張
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渋谷淳, 綱川仁志, 大島美由紀, 小松宏彰, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 髭本亘, 幸田章宏
2. 発表標題 $\mu\text{SR}$ 法による層状有機反強磁性絶縁体 $'-(\text{BEDSe-TTF})2\text{X}(\text{X}=\text{ICl}_2, \text{IBr}_2)$ の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Ozawa, T. Kobayashi, K. Oinuma, H. Tsunakawa, H. Taniguchi, A. Kawamoto
2. 発表標題 Superconducting State at the Insulating Layer of Organic Superconductor $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ Studied by $63\text{Cu}$ NQR
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2019 (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Ishikawa, A. Kawamoto, T. Kobayashi
2. 発表標題 Spin-Density-Wave Near Superconductivity in a System of $-(\text{BETS})_2\text{GaBrxC14-x}$ Probed by $13\text{C}$ -NMR
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2019 (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kobayashi, K. Tsuji, T. Ishikawa, A. Ohnuma, and A. Kawamoto
2. 発表標題 Evidence of the Spin-Density-Wave Fluctuation in $-(\text{BETS})_2\text{GaCl4}$ Probed by $13\text{C}$ and $69/71\text{Ga}$ NMR Spectroscopy
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2019 (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Oinuma, N. Okano, H. Tsunakawa, S. Michimura, T. Kobayashi, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, Hi. Okamoto, T. Itou
2. 発表標題 Spin Structure at the Zero Magnetic Field and Field-Induced Spin Reorientations in Deuterated $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2019 (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 O. Iakutkina, Y. Saito, T. Kobayashi, A. Kawamoto, M. Dressel
2. 発表標題 Optical Properties in the Organic Superconductor $-(\text{BETS})_2\text{GaCl}_4$
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets 2019 (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小林拓矢, 古川裕次, Qingping Ding, 河本充司, 佐藤一彦, 谷口弘三
2. 発表標題 $^{63}\text{Cu-NQR}$ による $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 綱川仁志, 生沼浩介, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 河本充司
2. 発表標題 $^{63}\text{Cu-NQR}$ による $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の磁気構造の研究
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木航平, 生沼浩介, 綱川仁志, 道村真司, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 石井康之, 岡本博之
2. 発表標題 型ET塩の反強磁性相が示す磁場誘起スピン再配向転移の相図
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 生沼浩介, 綱川仁志, 道村真司, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 石井康之, 岡本博之, 伊藤哲明
2. 発表標題 型ET塩の反強磁性相における2つのゼロ磁場磁気構造
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 辻晃平, 小林拓矢, 河本充司
2. 発表標題 有機超伝導体 $\kappa$ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ の69/71Ga-NMR法を用いた電荷/スピン異常の選択的検出
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Kobayashi, Akio Suzuta, Kohei Tsuji, Yoshihiko Ihara and Atsushi Kawamoto
2. 発表標題 Pressure effect on the inhomogeneous electronic state of organic superconductor $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]I studied by $^{13}\text{C}$ NMR
3. 学会等名 International Conference on Functional Materials Science 2018 (ICFMS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 生沼浩介, 綱川仁志, 道村真司, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 石井康之, 岡本博之
2. 発表標題 $\kappa$ -(d8-ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br のゼロ磁場磁気構造
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小澤宏彬, 岡野修樹, 小林拓矢, 道村真司, 谷口弘三, 佐藤一彦
2. 発表標題 -(d8-ET)2Cu[N(CN)2]Brの超伝導 - 反強磁性転移
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takuya Kobayashi, Akio Suzuta, Yoshihiko Ihara, and Atsushi Kawamoto
2. 発表標題 13C-NMR Study of Organic Conductor k-(BEDT-TTF)2Cu[N(CN)2]I Under Pressure
3. 学会等名 International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2018 (ICSM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口弘三, 石川瑠偉, 小林拓矢, 道村真司, 佐藤一彦, 石井康之, Fahmi Astuti, Retno Asih, Julia Angel, 渡邊功雄
2. 発表標題 -ET2X塩の反強磁性相のゼロ磁場 $\mu$ SR
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考