

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287082

研究課題名(和文) 強相関三角格子系超伝導の相図解明、ならびにカイラル超伝導の探索

研究課題名(英文) Study of the phase diagram of a correlated-electron superconductor with a triangular lattice and search for chiral superconductivity

研究代表者

伊藤 哲明 (Itou, Tetsuaki)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：50402748

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：三角格子構造などを基調とした格子においては、特に磁性体の分野で、単純な秩序状態がエネルギー的に不安定になる幾何学的フラストレーション効果が生じることが議論されてきている。本研究では、この幾何学的フラストレーション効果の概念を遍歴電子系・強相関超伝導系に拡張することで、三角格子系におけるエキゾチック超伝導等の新奇電子状態の探索・追及を行った。この方針の下、三角格子有機物質等に対するNMR測定・ac磁化率測定を行い、従来知られているトリプレット超伝導転移温度を2倍以上塗り替える新トリプレット超伝導の実現可能性を示す実験結果などが得られてきている。

研究成果の概要(英文)：It has been well recognized that magnetic systems with triangular lattices shows the geometrical frustration effect, which destabilizes the simple Neel ground state and can lead to a new exotic ground state. This work aims at expanding the geometrical frustration concept into the areas of itinerant electron and superconducting systems, and discovering a new quantum state of matter such as exotic superconductivity. For this purpose, NMR and ac susceptibility measurements have been performed for several materials with frustrated lattices. The experimental results give strong indication for a possible triplet superconductivity in an organic system with a triangular lattice.

研究分野：物性物理学

キーワード：超伝導 強相関電子系 分子性物質

1. 研究開始当初の背景

三角格子系では、「幾何学的フラストレーション効果」によって秩序の競合が起こり、魅惑的な物理現象が出現することが多く知られている。特に局在磁性の分野で、P. W. Anderson の RVB 理論等をはじめ、新奇物理概念が提案されており、実験側でも三角格子磁性体は近年大きな進展を生んできている。

一方、同じ三角格子系でも、遍歴電子系についての研究はあまり多く行われてきていない。これは遍歴電子系においては、「幾何学的フラストレーション効果」の意味するところが見えづらく、局在スピンの系と異なり特に面白い現象が期待できない、と一般に考えられてきたからである。

しかしながらこのような認識は適切ではない。例えば、遍歴電子系において強相関超伝導が実現する場合、この三角格子性によるフラストレーション効果が重要な役割を果たし、以下の通り新奇超伝導状態が実現する可能性がある。

強相関超伝導では電子間クーロン反発により、非 s 波超伝導が実現し、一般にはシングルレット対超伝導で最も低次の d 波が基本形となる。実際銅酸化物超伝導体、あるいは本研究計画の舞台となる擬 2 次元有機物質群でもこの d 波超伝導が多く実現していることが知られている。ところが三角格子においては、図 1 右下に記すように、この d 波は安定な配置が存在せず、様々な向きの d 波波動関数が縮退をするようになる。このようにスピン系と同様、安定な配置の基底状態候補が存在せず、これは三角格子における「遍歴電子フラストレーション効果」と言うことができる。

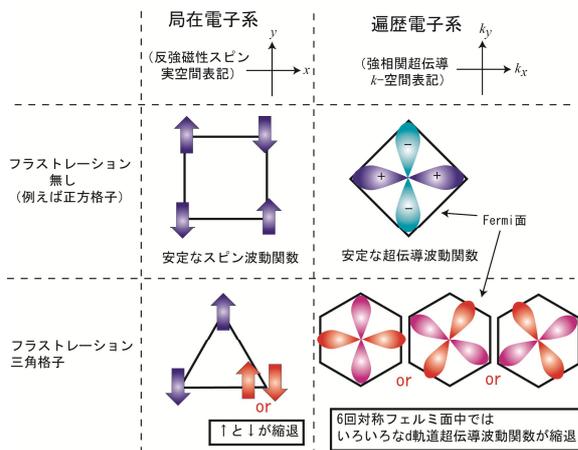


図 1 局在電子系と遍歴電子（強相関超伝導）系におけるフラストレーション効果

このような幾何学的フラストレーション効果が働く場合、縮退した状態間の線形結合で表される新奇量子状態や、フラストレーシ

ョンを解消する新たな特異秩序状態が実現することがスピン系で議論・実証されてきている。従って、超伝導状態においても上記のような状況では、エキゾチックな超伝導が実現する可能性がある。本研究では、このように「フラストレーション効果」を広くとらえることにより、エキゾチック超伝導相をはじめとする、新奇電子相の探索・解明を行おうとするものである。

2. 研究の目的

上述の通り、広義の「フラストレーション効果」に着目し、新奇電子状態の探索・解明を行うことが本研究の最終目的である。

この目的のために、主には三角格子強相関超伝導に着目することとなる。三角格子強相関超伝導系においては、単純な d 波にはフラストレーション効果が働くため、縮退した状態間の線形結合で表される新奇状態— $d_{x^2-y^2}+id_{xy}$ カイラル超伝導—や、フラストレーションを解消する新たな秩序状態—p, f トリプレット超伝導—といったエキゾチックな超伝導状態が実現する可能性があるはずである。しかしながら、このような三角格子強相関電子系・超伝導系として知られている系は Na_xCoO_2 系などのごく一部に限られる。特に局在系から遍歴系まで連続的にパラメータを制御できる三角格子系はほとんど皆無であった。

このような状況下で、本研究では有機三角格子物質群に特に着目をする。これらの物質においては、不純物の少ない良質な試料が作成でき、なおかつ静水圧加圧により局在スピン系から、Mott 転移をはさんで遍歴電子系まで連続的に系のパラメータを制御することができる。特に三角格子 Mott 絶縁体 $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ においては、圧力下で超伝導状態が実現することが既に報告されている。これらの物質群に対し、ac 磁化率測定 NMR 測定、を通じてエキゾチック超伝導相を中心とした、New Quantum State of Matter の探索・検証を目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、種々のフラストレーション物質に対し、NMR 測定を中心とした実験により、特異電子相の追及を行うこととなる。その中でも中心物質である $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ に対しての実験方法を以下に詳しく説明する。

擬 2 次元有機三角格子 Mott 絶縁体物質である $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ に対し、クランプ式圧力セルを用い、圧力下の ac 磁化率測定・ ^{13}C -NMR 測定を行った。圧力下超伝導状態において、静磁場を試料伝導面との間の角度を変えながら印加し、この下の ac 磁化率測定を

行った。この結果を解析することで、この系の超伝導の次元性特性の解明が可能となることとなる。さらに、伝導面平行に磁場をかけながら NMR 測定を行うことにより、超伝導波動関数対称性の決定に挑戦した。この際、NMR 測定のための印加振動磁場による試料発熱が問題になる可能性があるが、まず NMR 測定回路・スペクトル測定手法の改良を行うことで、通常の NMR 測定に比べ印加電力を 4 桁程度落とし試料発熱を十分に抑えた状態での NMR 測定（ナイトシフト測定・緩和率測定）を可能とした。

また、同様の三角格子構造を持つが、圧力下で超伝導を示さない $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に対しても、圧力下核磁気共鳴測定を行い、Mott 転移時に現れる電子状態の比較を行った。

以上に代表される研究方法により、広義のフラストレーション下の新奇電子状態探索・解明を行った。

4. 研究成果

擬 2 次元有機三角格子 Mott 絶縁体物質である $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に対し、圧力下における ac 磁化率測定・核磁気共鳴測定を行った。結果は以下のようにまとめられる。

まず、静磁場無印加時における ac 磁化率の結果より、5kbar の圧力下において、この系は Mott 転移ラインを超え金属化し、4.5K 以下で超伝導状態になることが確認された。

次に、この超伝導状態に対し静磁場を印加し、印加静磁場と試料伝導面との間の角度を変えながら ac 磁化率測定を行った。これにより、(a)ac 磁化率の印加静磁場方向の角度依存性、(b)超伝導転移温度の印加静磁場方向の角度依存性、(c)上部臨界磁場から見積もったコヒーレンス長、の解明・導出を行った。この 3 つの物理量の解析の結果、この系の超伝導は、面間で弱くジョセフソンカップルしている 2 次元超伝導ではなく、異方的 3 次元超伝導体とみなせることを見出した。層状結晶構造を持つ有機超伝導体・銅酸化物高温超伝導体の多くが 2 次元超伝導とみなせることとこの結果は対照的であり、面間の相互作用がこの系の超伝導の理解に欠かせないものであることを示している。

さらに、伝導面に完全に平行に磁場をかけながら NMR 測定を行うことにより、超伝導波動関数対称性の追求を行った。実験方法に記述しているように、印加 NMR パルスのパワーを 1~10mW 程度まで抑え、発熱の影響が完全に排除できる条件での緩和率・スペクトル測定を行うことに成功した。（通常の NMR パルスは数十 W 程度）。また、ナイトシフトの正確な議論を行うために、常圧 Mott 絶縁体状態の基底状態が非磁性 Valence Bond Solid 状態となることを利用し、ナイトシフト原点の正確な見積もりを行った。

その結果、図 2 に示す通り、この系におい

ては超伝導状態においても、ナイトシフトは減少を示さず、パウリ常磁性と同等のシフトが残る振る舞いが検出された。この振る舞いは、本物質の三角格子超伝導において、背景・研究目的で述べた着眼点の通り、p 波あるいは f 波のトリプレット超伝導が実現している可能性を示すものである。これは、従来知られているトリプレット超伝導転移温度を 2 倍以上塗り替える新トリプレット超伝導物質の議論となり、超伝導物理学上に大きな衝撃を与えるものである。以上のように、三角格子有機物質において、トリプレット超伝導の実現可能性が現実のものとなりつつある。

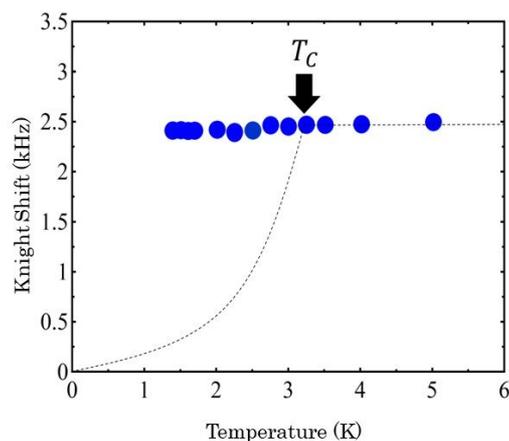


図 2 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下 (5kbar) 超伝導状態におけるナイトシフトの温度依存性。(点線は、シングレット超伝導の場合に期待されるナイトシフト温度依存性。)

また、比較対象物質として NMR 測定を行った $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においては、以下の通り従来の Mott 転移描像を覆す新たな Mott 転移描像が得られた。

まず、圧力下における T_1^{-1} の測定により、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ においては金属-Mott 絶縁体相境界は 6~7kbar 付近にあることが確認された。さらに圧力下 T_2^{-1} の詳細な測定を行い、kHz スケールの電子揺らぎを反映する T_{21}^{-1} と核間相互作用を反映する T_{2g}^{-1} の分離を行った。その結果、この系の Mott 境界においては kHz 揺らぎを反映する T_{21}^{-1} が、MHz 揺らぎを反映する T_1^{-1} に対し 3~4 桁以上大きくなる、異常な増大を示すことを見出した。以上から、この系の Mott 相境界においては、一般的な理解の 1 次 Mott 転移とは大きく様相が異なり、Mott 絶縁体と金属状態が非常に遅く揺らぐ電子状態が実現していることが強く示唆される。このような金属と絶縁体の間で遅く揺らぐ電子状態は、スピン系における Griffiths 相を電子系に拡張した「電子 Griffiths

相」と呼ぶべき新たな概念で理解できる可能性のあることを提唱している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

T. Furukawa, K. Miyagawa, T. Itou, M. Ito, H. Taniguchi, M. Saito, S. Iguchi, T. Sasaki, and K. Kanoda
Quantum Spin Liquid Emerging from Antiferromagnetic Order by Introducing Disorder
Phys. Rev. Lett. **115**, 077001, p1-5 (2015).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.077001

T. Itou, K. Miyagawa, J. Nakamura, K. Kanoda, K. Hiraki, and T. Takahashi
Pressure-temperature phase diagram of a charge-ordered organic conductor studied by ^{13}C NMR
Phys. Rev. B **90**, 045126, p1-7 (2014).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.045126

Y. Kasahara, Y. Takeuchi, T. Itou, R. H. Zadik, Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, D. Arcon, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, and Y. Iwasa
Spin frustration and magnetic ordering in the $S=1/2$ molecular antiferromagnet fcc- Cs_3C_{60}
Phys. Rev. B **90**, 014413, p1-6 (2014).
査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.014413

[学会発表](計15件)

伊藤哲明

^{13}C -NMR、 ^1H -NMR で見た Cat-TTF 系におけるスピン液体と電荷秩序
ISSP ワークショップ「分子性物質における電子-水素相関機能物性」(招待講演)
2016年03月29日 物性研(千葉県柏市)

柳田裕毅

三角格子系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下超伝導特性 次元性の議論
日本物理学会 第71回年次大会
2016年03月19日~2016年03月22日
東北学院大(宮城県仙台市)

小室昭太

三角格子系 $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下超伝

導特性 対称性の議論

日本物理学会 第71回年次大会
2016年03月19日~2016年03月22日
東北学院大(宮城県仙台市)

山本陸

X線照射された $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ におけるランダムネス誘起スピン液体の ^1H -NMR
日本物理学会 第71回年次大会
2016年03月19日~2016年03月22日
東北学院大(宮城県仙台市)

伊藤哲明

$-\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の ^{13}C -NMR II
日本物理学会 第70回年次大会
2015年03月21日~2015年03月24日
早稲田大学(東京都新宿区)

井深純

ドーブされた三角格子有機伝導体 $-(\text{ET})_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ の圧力下磁場中輸送測定
日本物理学会 第70回年次大会
2015年03月21日~2015年03月24日
早稲田大学(東京都新宿区)

古川哲也

X線照射された $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ の極低温における ^1H -NMR
日本物理学会 2014年秋季大会
2014年09月07日~2014年09月10日
中部大学(愛知県春日井市)

伊藤哲明

三角格子有機系 $-\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ における ^{13}C -NMR で見た量子スピン液体状態と電荷秩序相
物性研 新物質セミナー(招待講演)
2014年04月18日 物性研究所(千葉県柏市)

伊藤哲明

$-\text{H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の ^{13}C -NMR
日本物理学会 第69回年次大会
2014年03月27日~2014年03月30日
東海大学(神奈川県平塚市)

井深純

三角格子有機伝導体 $-(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の圧力下磁場中輸送測定
日本物理学会 第69回年次大会
2014年03月27日~2014年03月30日
東海大学(神奈川県平塚市)

伊藤哲明

量子スピン液体物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の圧力下 ^{13}C -NMR II
日本物理学会 2013年秋季大会
2013年09月25日~2013年09月28日
徳島大学(徳島県徳島市)

大池広志

ドーブされた三角格子有機伝導体
-(ET)₄Hg_{2.89}Br₈の圧力下層間抵抗測定
日本物理学会 2013年秋季大会
2013年09月25日～2013年09月28日
徳島大学 (徳島県徳島市)

井深純

ドーブされた三角格子有機伝導体
-(ET)₄Hg_{2.89}Br₈の圧力下ホール測定
日本物理学会 2013年秋季大会
2013年09月25日～2013年09月28日
徳島大学 (徳島県徳島市)

古川哲也

X線照射された -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl の
¹H-NMRによる磁性研究
日本物理学会 2013年秋季大会
2013年09月25日～2013年09月28日
徳島大学 (徳島県徳島市)

笠原裕一

fcc-Cs₃C₆₀におけるスピンプラストラーション
日本物理学会 2013年秋季大会
2013年09月25日～2013年09月28日
徳島大学 (徳島県徳島市)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.rs.tus.ac.jp/itou_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤哲明 (Itou Tetsuaki)

東京理科大学・理学部第一部・准教授

研究者番号：50402748

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し