

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540353

研究課題名(和文) 電荷不均化を持つ新奇有機超伝導体の超伝導の対称性とFFLO状態の探索

研究課題名(英文) Investigation of the symmetry of superconducting gap and the FFLO state in a novel organic superconductor with the charge disproportionation

研究代表者

河本 充司 (Kawamoto, Atsushi)

北海道大学・理学(系)研究科(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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：電荷の揺らぎを介した新しいタイプの有機超伝導体である可能性が示唆され、また電荷の自由度に加えパウリ限界を超える上部臨界磁場が実験で報告されている  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を選択的同位体置換し単結晶の<sup>13</sup>C-NMRを行い秩序パラメータの対称性超伝導直上で電荷分離があることを発見しピークの強度比から電荷分離のパターンに関して考察を行った。さらに非磁性のGaを磁性イオンであるFeに置き換えた物質でシフトの考察からFeスピンとドナー分子の間に負の交換相互作用があることを明らかにしFeスピンのダイナミクスをスピン格子緩和時間のデータから明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The organic salt,  $\beta'$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is suggested to be a novel organic superconductor mediated by charge fluctuations. In addition, the upper critical field exceed its Pauli limit was reported.

We performed single crystal <sup>13</sup>C-NMR experiments on the sample with selective site isotope substitution and found the charge separation with 0.6e and 0.13e for each. We also discussed the charge disproportionation pattern using the result of the ratio of the peak intensity. We also performed single crystal <sup>13</sup>C-NMR experiments on the sample of Fe modification where non-magnetic Ga ions were replaced with magnetic Fe ions to investigate the influence of the magnetism of Fe ions to the superconductivity. As the results we found the negative exchange interaction from Fe ions and estimated the characteristic timescale of Fe ions dynamics under the field, suggesting the possibility of a field induced superconductivity of the Fe salt.

研究分野：物性物理学

キーワード：<sup>13</sup>C-NMR FFLO 超伝導 電荷秩序

### 1. 研究開始当初の背景

有機伝導体は酸化超伝導体、重い電子系とならんで最新の物性物理学のトピックと1つである強い相関電子系の舞台である。その特徴は、超伝導相が絶縁体相と隣接しておりその絶縁体相の特徴が超伝導におけるクーパー対の生成メカニズムと密接に関連していることにある。有機超伝導体において反強磁性絶縁体近傍の超伝導体が多く発見され酸化超伝導体と同様に反強磁性揺らぎを媒介として超伝導の可能性が議論されている。これに対して近年、有機伝導体では、サイト間クーロン斥力により電子密度が不均一化した絶縁体が多く発見された。また、この絶縁近傍で超伝導が観測されることから電荷の揺らぎを媒介とした超伝導の可能性が指摘されてきた。

このような物質として $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>がある。この物質は、T<sub>c</sub>=7.5 K 程度の超伝導体であるが100 K付近で電気伝導度が、金属的なふるまいから低温で半導体挙動をし、T<sub>c</sub>=7.5 K で超伝導転移を起こす。このようなふるまいは、他の電荷分離状態近傍の超伝導に共通した挙動で確かにこの塩でも100 K 付近で振動分光からBEDT-TTF 分子が電荷分離を起こすことが報告されている。

またこの物質の特異な点としてパウリ限界を超える上部臨界磁場がある。このような現象は、スピンの対称性がトリプレットもしくはスピンの対称性がシングレットでは超伝導の秩序変数が空間的に変動する FFLO 状態が考えられる。

通常、超伝導は、磁性不純物に弱いがこの物質の非磁性の Ga サイトを磁性のある Fe イオンで置き換えた物質においても超伝導が観測される。このことは、先に述べたパウリ限界を超える上部臨界磁場との関連性から興味深い。

以上の述べたように、 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> は、電荷揺らぎによる超伝導の可能性やパウリ限界を超える上部臨界磁場の起源など興味深い物理内容を持っている。しかし、現在まで主な研究は、電気伝導度や磁化率の研究が主であり、不均一化や超伝導の対称性に関して知見をえることができる微視的なプローブである NMR の測定はない状況であった。

### 2. 研究の目的

$\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 塩の電荷揺らぎによる超伝導の可能性やパウリ限界を超える上部臨界磁場の起源などを明らかにするためにマイクロスコピックなプローブである NMR を用いてこの物質を調べる。

### 3. 研究の方法

このような電荷分離など微視的に不均一な系を研究するためには、磁化率測定などのマイクロスコピックな測定方法では、平均化され

た物理量を測定してしまうので微視的な測定手段が必要とされる。核磁気共鳴法は微視的な測定手段としてこのような不均一系や超伝導のスピンの対称性、常磁性状態での電子相関を調べる方法として優れている。

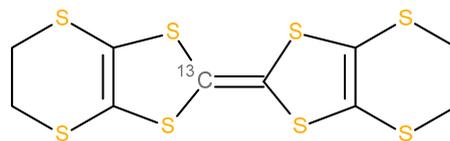


Fig.1

しかし、伝導電子の舞台である BEDT-TTF 分子には、自然存在比で測定可能な核種は <sup>1</sup>H しか存在していない。また <sup>1</sup>H もπ共役系との結合の小さい分子外側のエチレン基上に存在している。仮にπ共役系との結合の大きい C サイトで NMR が可能だとしても非等価なサイトが多く解析が困難となる。そこで有機化学的に Fig.1 で示した分子を選択的に NMR 活性核種である <sup>13</sup>C に置換した分子を合成しこの分子を用いて塩を作り NMR を行う。

また  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Ga(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> だけでなく磁性イオンと超伝導との関係を調べるために Ga を Fe で置き換えた試料についても NMR を行い Ga 塩と比較する。

### 4. 研究成果

#### (1) 超伝導の対称性

超伝導のスピンの対称性としてシングレット状態とトリプレット状態が考えられる。これを明らかにするために超伝導状態でのスピン帯磁率を測定するために上部臨界磁場の高い伝導面に平行に磁場をかけて NMR のナイトシフトの測定を行った。トリプレットならば、超伝導下でもスピン帯磁率が減少しないのに対してシングレットの場合、スピンシングレットの形成に伴い超伝導でのスピン帯磁率は減少する。

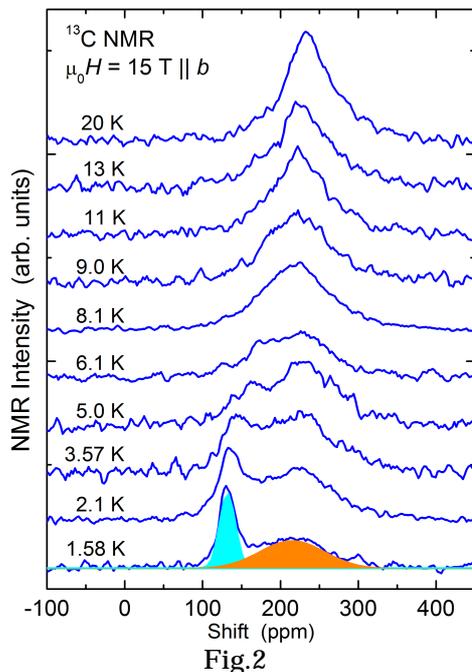
結果は、超伝導転移以下の温度でスピン帯磁率が減少した。これは、シングレット超伝導を示唆している。またスピン格子緩和率を測定では、s 波超伝導に特徴的なコヒーレンスピークは観測されず、低温で活性化型でなく超伝導のギャップにノードが存在する場合に特徴的な温度のべき乗の依存性が観測された。

以上は、d 波のシングレット超伝導の可能性を示唆するものである。この結果からパウリ限界を超える上部臨界磁場の原因としてシングレットでは超伝導の秩序変数が空間的に変動する FFLO 状態が有力となった。

#### (2) 超伝導直上での電荷分離

強相関電子系において超伝導メカニズムを明らかにするうえで、常磁性相の性質を調べることは重要である。この塩では100 K 付近で振動分光から BEDT-TTF 分子が電荷分離を起こすことが報告されているが、20 K 以下

でさらに大きな NMR スペクトルの分裂が観測された。これは、BEDT-TTF 分子上の電荷密度が低温で不均一になったことを示している。(Fig.2)



NMR シフトと解析によりこの不均化は 1.58 K で電荷密度にして 0.61e と 0.28e と見積もることができる。さらに強度比が 1:2 であることより、単純な rich-poor の分離ではないことがわかる。マーデリングエネルギーを考慮してこれから我々は、Fig.3 に示したような 3 倍周期八ニカムパターンを提唱した。

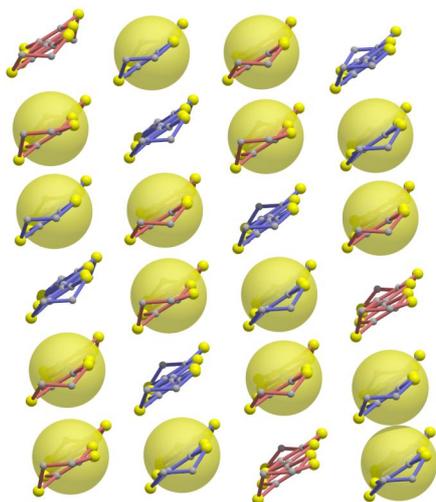


Fig.3

このような、電荷分離のパターンが超伝導の発現や高い上部臨界磁場と関連していると考えられる。

(3)  $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br における  $\pi$ -*d* 相互作用

この一連のこの物質群の研究において非磁性イオンである Ga を磁性イオンの Fe で置き換えた試料も合成されて、超伝導をしめすことが報告されている。

通常、超伝導体は磁性イオン、不純物のドーブにより容易に抑制される。しかし、近年、 $\lambda$ -(BEDT-TSF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> によって磁場誘起超伝導が報告され、伝導電子と局在 *d* スピンとの間の相互作用について興味を持たれている。 $\lambda$ -(BEDT-TSF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> では、伝導電子と局在 *d* スピンの間に負の交換相互作用があり、外部磁場と Fe のスピンによる負の交換磁場が打ち消し合い磁場誘起超伝導が実現すると考えられている。

我々は、 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>4</sub>[(H<sub>3</sub>O)Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br 塩と NMR シフトと Fe スピンの磁化から交換相互作用の大きさを導いた。(Fig.4)

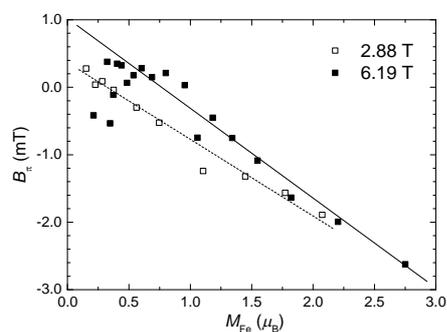


Fig.4

この結果、交換相互作用は -45 T/5 $\mu_B$  となり負であることが分かった。

また Fe スピンのダイナミクスをしらべるためにスピン格子緩和率の磁場依存性を測定した。

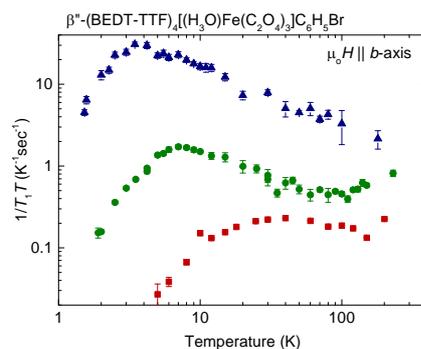


Fig.5

Fig.5 において  $\mu_0 H$  が 2.88 T,  $\mu_0 H$  が 6.19 T として  $\mu_0 H$  が 19 T であるが、磁場が増大するに従いピークが高温側へまた緩和率の絶対値が小さくなることがわかる。このデータを解析することで Fe イオンのダイナミクスは高磁場、低温で十分の遅くなっており、これから高磁場下においても  $\lambda$ -(BEDT-TSF)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> と同様に磁場誘起超伝導の可能性が示唆される。

## 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5件)

Shinji Hirose, Masaki Misawa, and Atsushi Kawamoto, "Magnetic and Electric Properties of Organic Conductors Probed by  $^{13}\text{C}$ -NMR Using Selective-Site Substituted Molecules, Crystal, **2**, 1034-1057 (2012). 査読有

Kazuki Noda, Yoshihiko Ihara, Atsushi Kawamoto, "Charge disproportionation with lattice distortion of  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbHg(SCN) $_4$  observed by  $^{13}\text{C}$ -NMR", Phys. Rev. B, **87**, 85105(2013). 査読有

Y. Ihara, H. Seki, A. Kawamoto, " $^{13}\text{C}$  NMR study of superconductivity near charge instability realized in  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$  [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$ ", J. Phys. Soc. Jpn, **82**, 83701 (2013). 査読有

Y. Ihara, M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvati, H. Seki, and A. Kawamoto, " $^{13}\text{C}$ -NMR study of the charge-ordered state near the superconducting transition in the organic superconductor  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$ ," Phys. Rev. B, **90**, 121106(R)(2014). 査読有

Y. Ihara, K. Noda, and A. Kawamoto, "Microscopic modulation of local density of states in superconducting  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ NH $_4$ Hg(SCN) $_4$  studied by site-selective  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy", Phys. Rev. B, **90**, 041107(R)(2014). 査読有

[学会発表](計14件)

Shinji Hirose, Liu Yang, Masaki Misawa, and Atsushi Kawamoto, "Pressure dependence of commensurate antiferromagnetic spectrum in (TMTTF) $_2$ Br from  $^{13}\text{C}$ -NMR", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012, 2012年07月08日~2012年07月13日, The Hyatt Regency Atlanta(USA)

Harumi Seki, Yoshihiko Ihara, and Atsushi Kawamoto, "Spin singlet superconductivity in organic superconductor  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  probed by  $^{13}\text{C}$  NMR", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012, 2012年07月08日~2012年07月13日, The Hyatt Regency

Atlanta(USA)

Yoshihiko Ihara, Harumi Seki, and Atsushi Kawamoto, " $^{13}\text{C}$  NMR study of charge fluctuation induced superconductivity in  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$ ", The 19th International Conference on Magnetism 2012, (ICM2012), 2012年07月08日~2012年07月13日釜山国際展示場(Korea)

野田航生, 井原慶彦, 河本充司, " $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ RbHg(SCN) $_4$ の $^{13}\text{C}$  NMR" 日本物理学会 2012年秋季大会, 2012年09月18日~2012年09月21日, 横浜国立大学(横浜市)

井原慶彦, 関春海, 河本充司, "有機超伝導体  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  における超伝導転移直上の電荷秩序", 日本物理学会 第68回年次大会, 2013年03月26日~2013年03月29日, 広島大学(西条市)

Y. Ihara, H. Seki, A. Kawamoto, "Superconductivity and charge instability in  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  studied by  $^{13}\text{C}$  NMR", International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Magnets, 2013年07月15日~2013年07月19日, Delta Hotel and Resorts (Montreal, Canada)

井原慶彦, 二見洋輔, 関春海, 河本充司, " $^{13}\text{C}$  NMR測定による有機超伝導体  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  の高温電荷異常の研究", 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)

高橋周, 岡雄基, 延兼啓純, 松永悟明, 野村一成, 関春海, 井原慶彦, 河本充司, "有機超伝導体  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  のSTM分光" 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)

二見洋輔, 井原慶彦, 河本充司, " $^{13}\text{C}$ -NMR測定による  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$ [(H $_3$ O)Fe(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ Br の  $-d$  相互作用の研究", 2014年03月27日~2014年03月30日, 東海大学(神奈川県平塚市)

Y. Ihara, H. Seki, A. Kawamoto, M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, and M. Horvati, "Charge ordering transition near superconductivity in  $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_4$  [(H $_3$ O)Ga(C $_2$ O $_4$ ) $_3$ ]·C $_6$ H $_5$ NO $_2$  studied by  $^{13}\text{C}$

NMR spectroscopy”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2014年07月07日～2014年07月11日, Grenoble(France)

Y. Futami, Y. Ihara, A. Kawamoto, and C. J. Gomes-Garcia, “ $^{13}\text{C}$  NMR study of p-d interaction in quasi-two dimensional organic superconductor  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ ”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, 2014年07月07日～2014年07月11日, Grenoble(France)

井原慶彦, “電荷秩序系 BEDT-TTF 物質の NMR 研究”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年)(招待講演), 2015 年 03 月 21 日～2015 年 03 月 24 日, 早稲田大学 (東京都)

二見洋輔、井原慶彦、河本充司、C. J. Gomez-Garcia, “ $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  の高磁場 NMR 実験によるスピン状態の研究”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (2015 年), 2015 年 03 月 21 日～2015 年 03 月 24 日, 早稲田大学 (東京都)

井原慶彦, M. Jeong, H. Mayaffre, C. Berthier, M. Horvati, 関春海、河本充司, “強磁場下  $^{13}\text{C}$  NMR 測定による有機超伝導体 ;  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  の電荷秩序状態の研究”, 日本物理学会 2014 年秋季大会(中部大学, 2014 年 09 月 07 日～2014 年 09 月 10 日, 中部大学(愛知県春日井市))

〔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

<http://phys.sci.hokudai.ac.jp/LABS/ltphys/index.html>

## 6 . 研究組織

### (1)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 : 60215691

### (2)研究分担者

井原慶彦 (IHARA, Yoshihiko)

北海道大学・理学研究院・講師

研究者番号 : 80598491