

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月13日現在

機関番号： 10101  
 研究種目： 若手研究（B）  
 研究期間： 2011 ～ 2012  
 課題番号： 23740249  
 研究課題名（和文） 微視的測定手段による上部臨界磁場近傍で実現する異常な超伝導状態の研究  
 研究課題名（英文） Microscopic investigation of unconventional superconducting state realizing near the upper critical field  
 研究代表者  
 井原 慶彦（IHARA YOSHIHIKO）  
 北海道大学・大学院理学研究院・助教  
 研究者番号： 80598491

研究成果の概要（和文）：パウリ限界磁場を遥かに超える高い上部臨界磁場を持つ有機超伝導体  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{[(H}_3\text{O)Ga(C}_2\text{O}_4\text{)}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  に対して  $^{13}\text{C}$  NMR 測定を行い、低磁場での測定結果からこの有機超伝導体の超伝導対称性がスピン 1 重項状態であることを確かなものにした。これにより高磁場では異常な超伝導状態が実現している可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：We have carried out  $^{13}\text{C}$  NMR experiment on a molecular superconductor  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{[(H}_3\text{O)Ga(C}_2\text{O}_4\text{)}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , which possesses the upper critical field more than twice larger than the Pauli depairing limit, and demonstrated that the superconducting pairs are in the spin-singlet state. This result indicates the possibility of unconventional superconducting state in high magnetic fields.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：

キーワード：超伝導、核磁気共鳴、強相関電子系

## 1. 研究開始当初の背景

超伝導は通常磁氣的相互作用と相性が悪く、高磁場を印加することにより超伝導性は破壊される。ところがある特定の条件下では通常考えられる臨界磁場を遥かに超える高磁場まで超伝導が生き残ることが理論的に提唱された。FFLO 状態と呼ばれるこの高磁場超伝導状態は現実の物質では  $\text{CeCoIn}_5$  などの数例でしか観測されておらず、さらなる FFLO 状態の理解のために新たな候補物質の登場が待たれていた。

2002 年に超伝導性が発見された有機超伝導体  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{[(H}_3\text{O)Ga(C}_2\text{O}_4\text{)}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  では、超伝導転移温度が 7.5 K であるのに対し、30 T を超える非常に高い上部臨界磁場を持つことが報告され、FFLO 状態を示す候補物質として注目を集めた。ところが、超伝導転移温度以下の低温ではほとんど物性測定

が行われておらず、基本的な超伝導物性は全く明らかにされていなかった。

## 2. 研究の目的

非常に高い上部臨界磁場を持つ有機超伝導体  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{[(H}_3\text{O)Ga(C}_2\text{O}_4\text{)}_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  について超伝導転移温度以下までの物性測定を行い、常伝導状態及び超伝導状態の電子物性を解明する。また、低磁場測定により超伝導対がスピン 1 重項状態を取っていることが明らかになれば、高磁場で FFLO 状態が実現している可能性があるため、上部臨界磁場近くの磁場を印加し、高磁場超伝導状態の物性を明らかにする。

本研究の対象物質は非常に高い上部臨界磁場を持つだけでなく、電荷秩序近傍で超伝導を発現しているという興味深い特徴も併せ持つ。理論的には電荷秩序相近傍では電荷

揺らぎにより非従来型超伝導が誘起される可能性も提唱されており、 $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  の超伝導発現機構にも興味が集まる。また、新奇な超伝導発現機構が明らかになった場合、電荷秩序近傍の揺らぎと FFLO 状態の関係も明らかにする必要がある。従って本研究において $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  の常伝導状態の電子物性測定も併せて行い、超伝導発現機構の解明も目指す。

### 3. 研究の方法

本研究ではこれまでに超伝導研究で数々の成果を挙げてきた NMR 分光法を用いて電子物性測定を行う。NMR 分光法では超伝導対のスピンド磁率を直接測定することが出来るため、超伝導転移温度以下までの測定を行うことにより、超伝導対のスピンド対称性を明らかにすることが出来る。また、高磁場中での測定が容易であることから低磁場測定によりスピンド対称性を明らかにした後、高磁場測定へ円滑に移行することが出来る。

NMR 測定を行うためには試料中に核スピンドを持つ原子核が存在していなければならない。ところが本研究でターゲットとする炭素核のうち、核スピンドを持つ  $^{13}\text{C}$  同位体の自然存在比は 1% 程度と非常に低い。そこで  $^{13}\text{C}$  同位体で濃縮した試料を準備する必要がある。本研究では試料の骨格をなす BEDT-TTF 分子の中でも最も伝導電子との結合が強い中央炭素を選択的に  $^{13}\text{C}$  に置換することで、感度よく電子物性測定を行うことが出来る試料を準備した。また、通常の方法では 2 つある中央炭素を両方  $^{13}\text{C}$  に置換してしまうところを、非対称分子を作成する技術を応用しどちらか一方だけ  $^{13}\text{C}$  に置換することで NMR 測定の妨げとなる核スピンド-核スピンド結合を排除し、正しい測定が行えるよう配慮してある。

### 4. 研究成果

まず、4 T の低磁場で 1.6 K までスピンド帯磁率の測定を行った。スピンド帯磁率  $\chi_s$  は NMR 周波数のシフト (NMR シフト  $\delta$ ) と関係しており  $\delta = K(T) + \sigma = A\chi_s(T) + \sigma$  と表される ( $K, A, \sigma$  はそれぞれナイトシフト、超微細結合定数、ケミカルシフトを表す)。従って NMR シフトを測ることによりスピンド帯磁率の温度依存性を測ることが出来る。NMR シフトの測定結果を図 1 に示している。矢印で示す温度から急激なシフトの減少が見られており、超伝導状態中でスピンド帯磁率は減少していることが明らかになった。

この結果は超伝導対がスピンド 1 重項状態を作り、スピンド自由度が失われていることを示している。スピンド 1 重項超伝導がパウリ限界磁場を超える高磁場で超伝導性を保つため

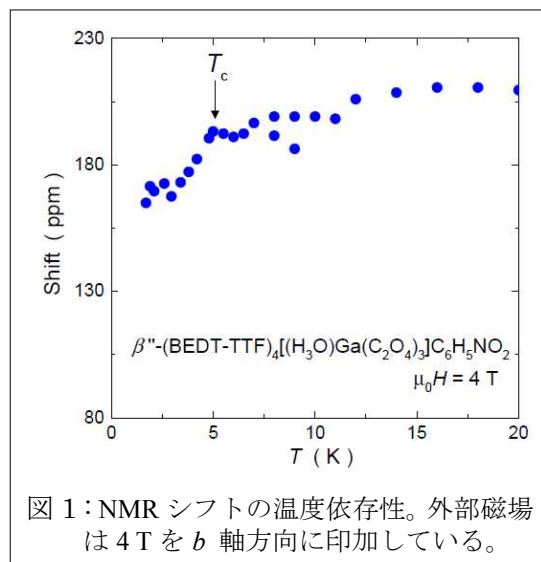


図 1: NMR シフトの温度依存性。外部磁場は 4 T を  $b$  軸方向に印加している。

には FFLO 状態などの異常な超伝導状態を形成する必要がある。本研究結果により  $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  が FFLO 状態を研究するための有力な候補物質であることが明らかになった。

次に、高磁場超伝導状態の物性を明らかにするため、印加磁場を 8 T まで上げて同様の実験を行った。高い磁場を印加すると超伝導性が抑制される一方で、NMR スペクトルの分離は良くなり、微小な変化を検出することが出来るようになる。8 T の NMR スペクトルでは超伝導転移温度以下でのナイトシフトの減少に加えて、超伝導転移直上で 1 本のスペクトルが 2 本に分裂する異常が観測された (図 2)。

この異常はスペクトルの分離が悪い 4 T でも NMR 線幅の増大として観測されており、印加磁場強度に依らず、超伝導転移直上に現れることが明らかになった。これまでにこの物質では 100 K 程度に電荷秩序が観測されることはラマン分光測定などから報告されていたが、超伝導転移温度に非常に近い 12 K で新たな異常を観測したのは本研究が初めてである。そこで、この異常の起源を明らかにするため、最低温のスペクトルの磁場依存性を確認した。もしも磁気秩序によるスペクトルの分離が起きているとすると、分離幅は印加磁場強度に依存しないが、本研究結果は印加磁場強度に比例する分裂幅を観測しており、12 K の異常が磁気的な起源によるものではないことを明らかにした。この物質が 100 K で電荷秩序を持ち、電荷不安定性の近傍に位置していることを考えると、12 K の転移も電荷自由度の秩序と考えることが出来る。

これまでに FFLO 状態は伝導電子間に強い磁気相関がある磁気秩序近傍において観測されてきた。磁気相関により超伝導対を形成する非従来型の超伝導が実現しているこれまでの超伝導体に対して、本研究対象の

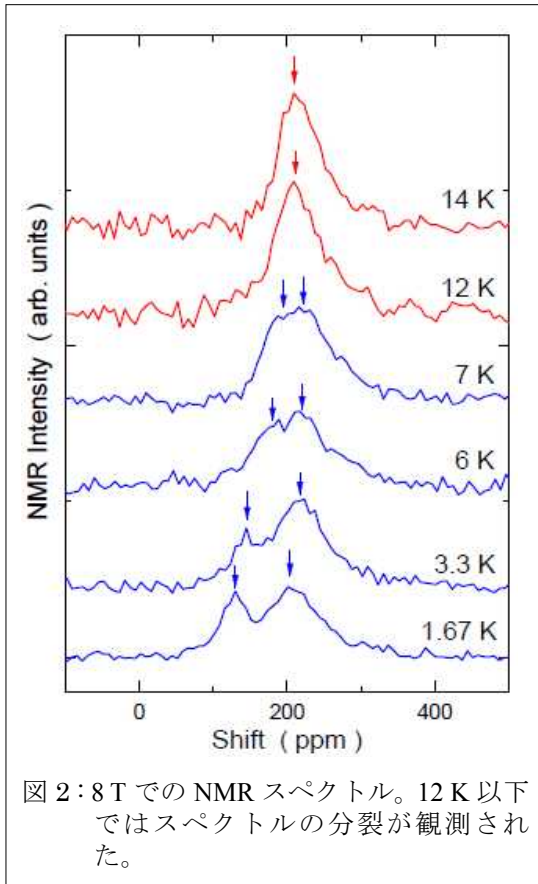


図 2 : 8 T での NMR スペクトル。12 K 以下ではスペクトルの分裂が観測された。

$\beta''$ -(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> では電氣的相関により超伝導が発現している可能性もあるため、超伝導発現機構と FFLO 状態の関係も興味深い。そこで、常伝導状態の核スピン-格子緩和率  $1/T_1$  を測定することにより、超伝導転移近傍での揺らぎを観測した。

図 3 に示すように  $1/T_1T$  は降温と共に 12 K に向かって増大を示す。その後ピークを形成し、減少に向かう。 $1/T_1T$  は動的帯磁率に比例した観測量であり、 $1/T_1T$  の増大は磁氣的な揺らぎの増大を示す。ところが、NMR

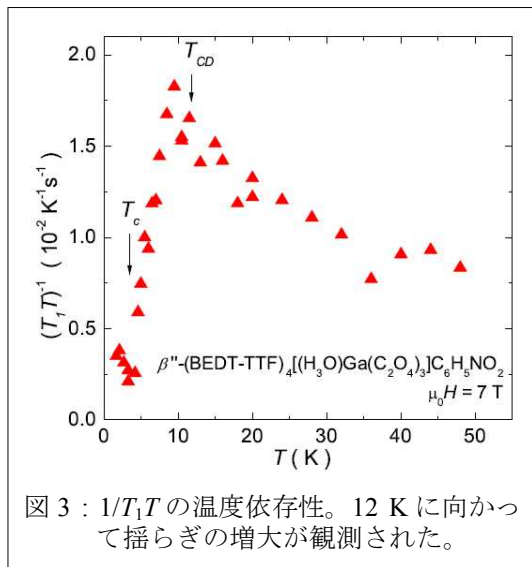


図 3 :  $1/T_1T$  の温度依存性。12 K に向かって揺らぎの増大が観測された。

スペクトルの測定から 12 K の異常は磁気秩序によるものではないことが明らかになっている。これらの結果を統一的に理解するために、我々は電荷揺らぎが非常に強い場合、電荷密度の揺らぎに伴ってスピン密度にも揺らぎが及ぼされる可能性を考えた。このシナリオに基づくと、超伝導転移のごく近傍で電荷揺らぎが非常に大きく増強されていることになり、超伝導が電荷揺らぎにより誘起されている可能性が高くなる。一方で、電荷揺らぎの増強が無かった場合でも、本研究により観測された  $1/T_1T$  が増大しているという実験結果は電子同士が強く相関していることを示しており、 $\beta''$ -(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> の超伝導に電子相関効果が強く関わっていることを示す強力な証拠となる。

以上の結果から、本研究において  $\beta''$ -(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> の超伝導が電荷秩序近傍の揺らぎにより引き起こされている可能性があること、また、この非従来型超伝導が高磁場中では FFLO 状態を示す可能性があることを示した。今後は本研究により得られた結果を礎に、高磁場施設を利用して上部臨界磁場近傍の磁場下での NMR 測定を行い、高磁場超伝導状態の物性を直接明らかにする予定である。

## 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 2 件)

① S. Nagata, M. Misawa, Y. Ihara, A. Kawamoto,  
"Commensurability of the spin-density-wave state of (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> observed by <sup>13</sup>C-NMR"  
Physical Review Letters,  
査読有  
110, (2013) 167001.

② Y. Ihara, Y. Kimura, K. Kumagai, E. Bauer, G. Rogl, P. Rogl,  
"Local electric state of noncentrosymmetric superconductor Mo<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>C revealed by Mo NQR and NMR experiment"  
Journal of Physics: conference series,  
査読有  
400, (2012) 22033.

[学会発表] (計 3 件)

① 井原慶彦、関春海、河本充司  
「有機超伝導体  $\beta''$ -(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> 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 3 月 26 日～2013 年 3 月 29 日  
広島大学 (東広島市)

②H. Seki, Y. Ihara, A. Kawamoto,  
"Spin single superconductivity in organic  
superconductor  $\beta''$ -(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> probed by <sup>13</sup>C NMR"  
International conference on science and techn  
ology of synthetic metals 2012,  
2012/7/8~2012/7/13  
Hyatt Regency Atlanta (USA)

③Y. Ihara, H. Seki, A. Kawamoto,  
"<sup>13</sup>C NMR study of charge fluctuation induc  
ed superconductivity in  $\beta''$ -(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>"  
The 19th international conference on magnetis  
m 2012  
2012/7/8~2012/7/13  
BEXCO (Koria)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井原 慶彦 (IHARA YOSHIHIKO)  
北海道大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号：80598491

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし