

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400384

研究課題名(和文) スピン液体-金属相転移の圧力制御によるスピン液体相の解明

研究課題名(英文) Spin Liquid Studies by Pressure Control of Spin-Liquid-Insulating Phase

研究代表者

宇治 進也 (UJI, Shinya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・副拠点長

研究者番号：80344430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スピン $S=1/2$ の2次元三角格子に出現する特殊なスピン状態、スピン量子液体状態を解明するために、k型の有機磁性体の磁性を詳細に調べた。k-(BDH-TTP) $2\text{FeX}_4$ の磁性を詳細に測定し、磁気トルク解析手法を確立した。k-H-3(Cat-EDT-TTF) $2$ では、極低温領域まで磁化率が一定となる、スピン液体状態にあることを明らかにした。k-(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ は、低磁場・低温で磁化率が発散する量子臨界現象を示すことを見出した。また、この物質が0.5GPaの高圧で金属的な伝導を示すことを確認したが極低温強磁場中でも量子振動は観測できなかった。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate unique spin states in triangular lattices with spin  $S=1/2$ , we have measured magnetic properties in a wide temperature and magnetic field region for k-type magnetic organic conductors. We measured the magnetic properties for k-(BDH-TTP) $2\text{FeX}_4$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) and developed an analysis technique of the magnetic torque data. We also performed SQUID and torque measurements for k-H-3(Cat-EDT-TTF) $2$  in detail and clarified the spin-liquid ground state, showing a constant magnetic susceptibility at low temperatures down to 50mK. We observed that the susceptibility shows divergence behavior at low temperature magnetic fields for k-(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ , which can be ascribed to quantum critical behavior. This salt is found to show metallic conductivity at 0.5 GPa, but we could not see quantum oscillations at low temperatures and high magnetic fields.

研究分野：低温強磁場物理

キーワード：スピン液体 磁気トルク 磁化率 三角格子 有機磁性体

1. 研究開始当初の背景

スピン  $S=1/2$  の 1次元ハイゼンベルグ鎖の磁性は実験的にも理論的にも大変よく研究されており、ほぼ完全な理解に達している。ところが、2次元ハイゼンベルグスピン系となると、その幾何学的な配置の多様性のために、多様な基底状態を取ることが予測されており、その全容の理解には程遠い状況である。特に三角格子、カゴメ格子など、長距離秩序を妨げるようなフラストレーションが生じているスピン  $S=1/2$  の反強磁性スピン系では、絶対 0 度まで長距離秩序を持たない、極めて特殊なスピン量子液体状態が実現している可能性が理論的にも実験的にも指摘されており、スピン系に関する研究分野での主要な話題の一つとなっている。

2. 研究の目的

本研究では層状構造を持つ有機伝導体を研究対象としている。一連の有機伝導体の中で、 $\kappa$ 型の積層構造を持つ有機伝導体では、有機分子が 2 量体化しており、その結合分子軌道に 1 つの  $S=1/2$  スピンが存在する。分子軌道がお互いに重なり合い、伝導体を形成しているが、強い電子相関（クーロン斥力）のために、いくつかの  $\kappa$ 型有機伝導体では、電子は分子上に局在し、絶縁体（モット絶縁体）となっている。 $\kappa$ 型では 2 量体化した有機分子は三角格子を形成しており、スピン間には反強磁性相互作用  $J$  を持つ。このため、スピン間には強いフラストレーションが生じており、低温まで、スピンが長距離秩序を持たないものがある。この絶縁体状態に圧力を印加すると、隣り合う有機分子軌道の重なりが大きくなり（電子の運動エネルギーが大きくなり）、ある圧力で金属に転移することが知られているが、その転移の詳細は未だに明らかにされていない。

有機伝導体は、一般に単結晶のクオリティは高いが、結晶は極めて小さく（せいぜい 0.1mg 程度）、精度よく磁性を測定するには特別な技術が必要となっている。そのような微小な単結晶一つでも磁性を詳細に調べる手法として、マイクロキャンティレバー法があげられる。ところが、スピンが反強磁性状態にある場合であっても、磁気トルクを測定した時にどのような情報を引き出せるのか、その解析手段はごく限られており、汎用性のある解析手法は今まで確立していなかった。そこで、まずその解析手法を確立した上で、 $\kappa$ 型の積層構造を持つ有機伝導体において、極低温強磁場で精密に磁性を測定する。これにより、スピン量子液体状態の本質を理解することを目的とする。さらに、圧力を印加し、スピン液体状態がどのように金属に転移するのかを見極める。

3. 研究の方法

磁化、磁化率は SQUID 磁束計、磁気トルクはマイクロキャンティレバー法を用いて測定した。また圧力はピストンシリンダー型の圧力セルを用い、抵抗の温度変化、磁気抵抗を 4 端子法で測定した。

4. 研究成果

(1) 磁気トルクデータの解析手法の確立

有機伝導体の有機分子上に局在する  $\pi$ 電子スピン間には反強磁性相互作用が働く。この磁性を研究する上で、参照物質として金属の伝導を持つ  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> (X = Br, Cl) に注目した。この物質では、 $\pi$ 電子は遍歴状態にあるので、磁性ほとんど持たない（パウリ常磁性）。一方、アニオンの Fe<sup>3+</sup>イオンは 3d 電子を 5 つ持ち ( $S=5/2$ )、低温で反強磁性秩序化することが知られている。X = Br (FeBr<sub>4</sub> 塩) の実験結果を図 1 に示す。実験は 2K で行われており、この温度 (2K) ではスピンは反強磁性状態にある。[1-2]

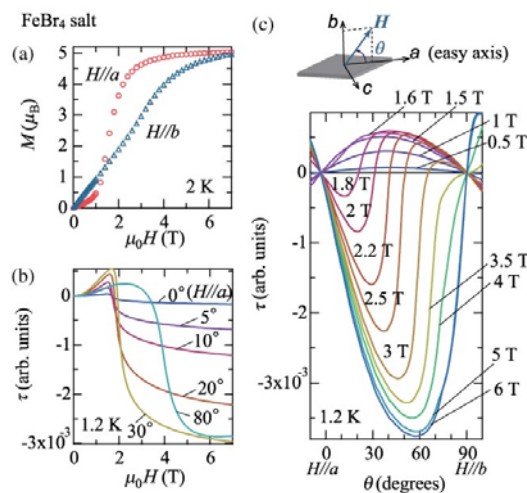


図 1  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> の (a) 磁化の磁場変化、(b)磁気トルクの磁場変化、(c)磁気トルクの磁場方位依存性。

図 1 (a) の磁化カーブでは、磁場が a 軸方向の時、約 2T で磁化は急激に大きくなり（スピントロップ転移）、4T 程度で飽和する傾向にある。一方、磁場が b 軸方向では、磁化はほぼ直線的に上昇し 6T 程度で飽和する。この結果から、スピンの磁化容易軸は a 軸にあることが分かる。図 1 (b) にはトルクの磁場変化を示した。磁場方位  $\theta$  は挿入図に定義されている。磁場が a 軸方向で、2T 付近でトルクが鋭い変化を示すが、これがスピントロップ転移によるものである。図 1 (c) にはトルクの磁場方位依存性を示している。2T 付近でトルクが複雑な角度変化を示すが、これもスピントロップ転移によるものである。このような実験結果を定量的に評価するために以下のモデルを立てる [3]。

2 つの副格子 ( $S_1, S_2$ ) を仮定すると、全スピン状態のエネルギーは

$$E = E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{exchange}} + E_{\text{anisotropy}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{Zeeman}} = -g\mu_B S_1 H \cos(\varphi_1 - \theta) + g\mu_B S_2 H \cos(\varphi_2 - \theta), \quad (2)$$

$$E_{\text{exchange}} = -JS_1 S_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (3)$$

$$E_{\text{anisotropy}} = -D(S_1^2 \cos^2 \varphi_1 + S_2^2 \cos^2 \varphi_2), \quad (4)$$

と書ける。全エネルギーは、次の3つの項の和で表される。(2)はゼーマンエネルギー、(3)は交換相互作用、(4)は1軸性の異方性エネルギーを示す。

スピンの方位 $\varphi_1, \varphi_2$ は図2(c)に定義されている。全体の磁化 $M$ 、および磁気トルク $\tau$ はそれぞれ

$$M(H, \theta) = \frac{1}{2} [g\mu_B S_1 \cos(\varphi_1 - \theta) - g\mu_B S_2 \cos(\varphi_2 - \theta)], \quad (5)$$

$$\tau(H, \theta) = -\frac{\partial E}{\partial \theta}. \quad (6)$$

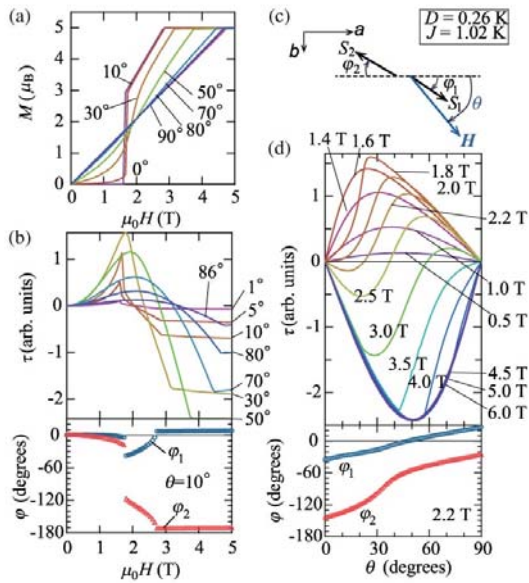


図2  $\kappa$ -(BDH-TTP) $_2$ FeBr $_4$  のシミュレーション結果。(a) 磁化の磁場変化、(b)磁気トルクの磁場変化、(c)2スピンモデル、(d)磁気トルクの磁場方位依存性

と書き下せる。ある磁場の大きさや角度で、全体のエネルギーが最小となるようにスピン方位 $\varphi_1, \varphi_2$ を決定し、その値を用い(4)(5)に従い、磁化とトルクを計算する。実験に合うようにパラメーター $J, D$ を求めた計算結果を図2に示す。この計算結果は絶対ゼロ度での計算であるのに対し、実験は有限温度で行

われるので、実験データには熱励起の効果が入る。(転移はなまることになる。)図2(a)磁化の磁場変化、(b)トルクの磁場変化、(c)トルクの磁場方位依存性など、実験結果をよく再現していることが分かる。この時のパラメーターは $D=0.26$  K,  $J=1.02$  Kであり、 $D \ll J$ であることから、磁場中での磁気モーメントの転移はスピフロップ転移であることを明確に示すことができた。また、この計算から、それぞれのスピンがどのように磁場変化するのかも決定できるため、大変有力な手法であることが明らかとなった。また  $X=C1$  についても同様な解析から、 $D=0.14$  K,  $J=0.07$  Kと決定することができた。この場合には $D > J$ であることから、磁気転移はメタ磁性転移であると結論できる。

### (2) $\kappa$ -H-3(Cat-EDT-TTF) $_2$ の磁性

$S=1/2$  のスピン液体候補物質である有機磁性体 $\kappa$ -H-3(Cat-EDT-TTF) $_2$ の磁性をSQUID磁束計およびマイクロキャンティレバー法により詳細に測定した。[4] 特に、キャンティレバー法では50mKまでの極低温、17Tまでの強磁場領域で測定した。図3(a)と(b)に示すように、0.4Kで磁気トルクカーブは、磁場の方位に関して完全にサインカーブであり、スピンの常磁性状態にあることを示している。トルクカーブがゼロを横切る角度は低温、低磁場でわずかに変化する。[図3(c)(d)]トルクカーブのサインカーブの振幅は、磁場の2乗に完全に比例しており[図3(e)]、この結果も、このスピン状態が常磁性状態にある(磁化が磁場に比例する)ことを示している。

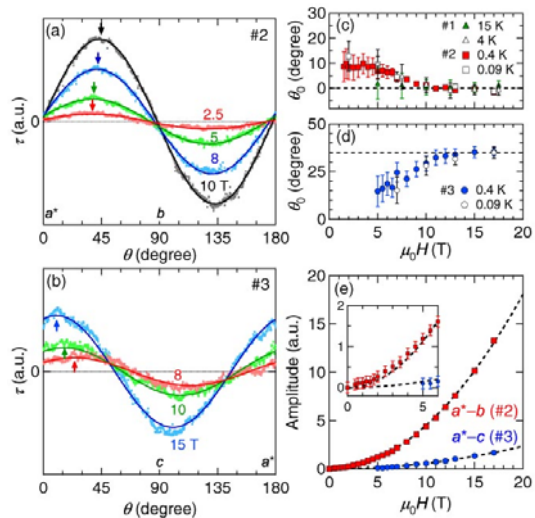


図3  $\kappa$ -H-3(Cat-EDT-TTF) $_2$ の(a),(b)磁気トルクの磁場方位依存性、(c)(d)トルクカーブの位相の磁場変化、(e)トルクの磁場依存性。

これらの結果から磁化率を計算すると、図4のようになる。高温域での黒カーブはSQUID磁束計で得られたデータであり、そのデータに滑らかに繋がるように規格化して

プロットしたトルクデータをマーカーで示している。極低温領域まで、磁化率が温度に依らず一定になっていることが明らかとなった。この磁化率の大きさは、スピンの常磁性になっているにも関わらず、キュリーワイス則から期待できる値よりずっと小さい。この系でのスピン間の反強磁性相互作用  $J$  は約 100K であるので、 $T \approx J/2000$  の低温まで常磁性を保ち、この系がスピン量子液体状態にある事を磁氣的測定から初めて明らかにしたことになる。

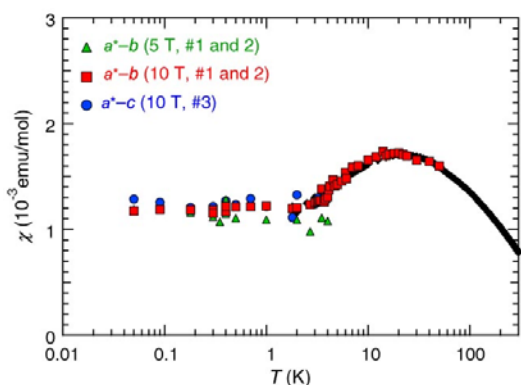


図4  $\kappa$ -H-3(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub> の磁化率の温度変化

### (3) $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の磁性

有機磁性体  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> も  $S=1/2$  のスピン液体候補物質である。磁化を磁場で割って定義した帯磁率は、10 T 以上の高磁場では、5K 程度から 30mK の極低温まで温度に依らず一定値をもつ。(図5) これは、この温度・磁場領域で、スピンの秩序を持たずに液体状態にあることを明確に示している。ところが低磁場では、磁化率は低温で増大し、発散する傾向を持つことを明らかにした。低磁場になればなるほど、この発散傾向は強い。この振る舞いは温度のべき乗で与えられる。また、50mK では磁場変化も発散的振る舞いを示し、やはり磁場のべき乗で与えられる。これらの結果から、磁化率の振る舞いが、量子臨界発散現象を記述するスケーリング則に従うことを見出した(図6)。すなわち、このスピン系はゼロ磁場極低温領域での秩序相(おそらく反強磁性状態)に向かって、量子臨界発散を示す系であることが明らかとなった。この臨界発散域は温度が高くなるにつれて広い磁場範囲で観測できる。それ以外の領域(低温強磁場)では、非発散領域となる。この非発散領域がスピン液体状態に相当する。このような磁場温度相図はこの系の量子スピン状態において、重要な知見を与えるものである。

この物質に圧力を加えると、0.5GPa で金属

的な伝導を示すことを確認した。これは圧力により、分子軌道の重なり積分が大きくなり、モット絶縁体が壊れたと理解できる。30mK の極低温領域で 18T の高磁場を印加し、磁気抵抗を測定したが、量子振動は観測できなかった。この結果は、必ずしも等方的ではない圧力により、試料に歪が生じ、伝導電子の平均自由行程が短くなったためと理解できる。量子振動が観測できなかったために、電子構造に関して微視的な情報を得ることができなかった。

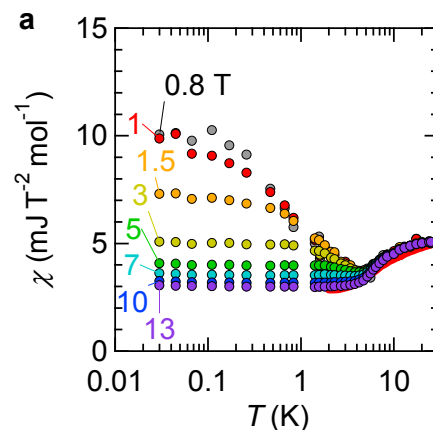


図5  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の磁化率の温度変化

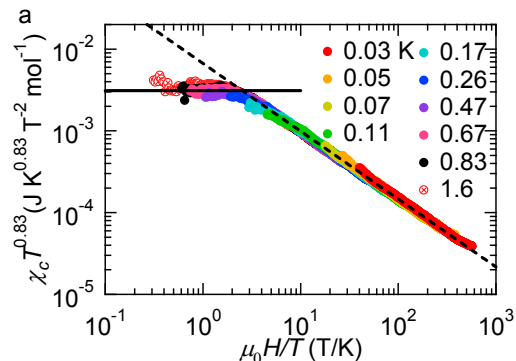


図6  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の磁化率のスケーリングプロット

### <引用文献>

- [1] K. Sugii, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 2013, 054706/1-8
- [2] K. Sugii, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 2013, 124709/1-8
- [3] K. Sugii, *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 2014, 023704/1-4
- [4] T. Isono, *et. al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 2014, 177201/1-5

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] 計 13 件

- ① S. Tsuchiya, J. Yamada, K. Sugii, D. Graf, J. S. Brooks, T. Terashima, and S. Uji, Phase Boundary in a Superconducting State of  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>: Evidence of the Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Phase, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **84**, 2015, 034703/1-6 (2015)
- ② S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, T. Terashima, T. Yamaguchi, N. Kurita, S. Tsuchiya, T. Konoike, M. Kimata, A. Kobayashi, B. Zhou, and H. Kobayashi, Vortex Dynamics and Diamagnetic Torque Signals in Two Dimensional Organic Superconductor  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **84**, 2015, 104709/1-7
- ③ S. Yasuzuka, S. Uji, T. Terashima, K. Sugii, T. Isono, Y. Iida, and J. A. Schlueter, In-Plane Anisotropy of Upper Critical Field and Flux-Flow Resistivity in Layered Organic Superconductor  $\beta''$ -(ET)<sub>2</sub>SF<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **84**, 2015, 094709/1-7
- ④ S. Yasuzuka, S. Uji, T. Terashima, S. Tsuchiya, K. Sugii, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi, In-Plane Anisotropy of Flux-Flow Resistivity in Layered Organic Superconductor  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **83**, 2014, 013705/1-4
- ⑤ K. Kobayashi, H. Satsukawa, J. Yamada, T. Terashima, and S. Uji, Observation of Orbital Resonance Hall Effect in (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 査読有 **112**, 2014, 11685/1-5
- ⑥ T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular-Lattice  $\kappa$ -H-3(Cat-EDT-TTF)<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 査読有 **112**, 2014, 177201/1-5
- ⑦ K. Sugii, K. Takai, S. Tsuchiya, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, and T. Enoki, Magnetic Torque Studies of  $\pi$ -d System  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeX<sub>4</sub> (X = Br, Cl), *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **83**, 2014, 023704/1-4
- ⑧ S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, T. Terashima, T. Yamaguchi, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kimata, T. Konoike, A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, Orbital Effect on FFLO Phase and Energy Dissipation due to Vortex Dynamics in Magnetic-Field-Induced Superconductor  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **82**, 2013, 034715/1-8
- ⑨ S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, Y. Takahide, T. Terashima, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kohno, M. Kimata, K. Yamamoto, and K. Yakushi, Kosterlitz-Thouless-Type

Transition in a Charge Ordered State of the Layered Organic Conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, *Phys. Rev. Lett.* 査読有 **110**, 2013, 196602/1-4

- ⑩ Tadashi Kawamoto, Takehiko Mori, Taichi Terashima, Shinya Uji, and John A. Schlueter, Fermi Surface of the Dual-Layered Organic Superconductor  $\kappa\alpha_2$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Ag(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(TCE) with Acentric Charge-Ordered Layers, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **82**, 2013, 024704/1-4
- ⑪ S. Tsuchiya, J. Yamada, T. Terashima, N. Kurita, K. Kodama, K. Sugii, and S. Uji, Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **82**, 2013, 064711/1-5
- ⑫ K. Sugii, K. Takai, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Mori, and T. Enoki, Crystal Structure and Physical Properties of  $\pi$ -d System  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **82**, 2013, 054706/1-8
- ⑬ K. Sugii, K. Takai, S. Uji, T. Terashima, H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, and T. Enoki, Magnetic and Transport Properties in  $\pi$ -d System  $\kappa$ -(BDH-TTP)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>, *J. Phys. Soc. Jpn.* 査読有 **82**, 2013, 124709/1-8

[解説] 計 2 件

- ① 宇治進也、層状分子性結晶における新奇超伝導相、アグネ技術センター 固体物理 49 (2014) pp. 71-82
- ② 宇治進也、層状分子性結晶の電荷励起に見るコストリッツ-サウレス転移的振る舞い、アグネ技術センター 固体物理 49 (2014) pp. 31-37

[学会発表] 計 10 件

- ① 宇治進也、杉井かおり、土屋聡、磯野貴之、杉浦菜理、津田俊輔、菊川直樹、寺嶋太一、H. Akutsu、J. Yamada、D. Graf、P. Day、High-magnetic-field superconducting phase in layered charge-transfer salts, Pacificchem2015、2015/12/15 - 2015/12/20, Honolulu, USA
- ② 宇治進也、有機超伝導体の強磁場物性：フェルミオロジーから磁場誘起超伝導、FFLO 状態まで、日本物理学会 チュートリアル講演、2015/09/16 - 2015/09/19、関西大学、大阪府
- ③ 宇治進也、杉井かおり、磯野貴之、寺嶋太一、K. Kobayashi、J. Yamada、Hall resistance anomalies in two dimensional

organic conductor  
 $\alpha$ -(BED-TTF)<sub>2</sub>KHg(SCN)<sub>4</sub>, ISCOM2015、  
2015/09/06 - 2015/09/11 , Bad Gögging, ド  
イツ  
他 7件

[図書] 計1件

① 宇治進也 他、朝倉書店 分子性物質の  
物理-物性物理の新潮流- 2015. 10. 25  
pp. 78-98

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宇治進也 (UJI, Shinya)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 機能  
性材料研究拠点

副拠点長

研究者番号：80344430