

機関番号：12401  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2018～2020  
 課題番号：18K03533  
 研究課題名（和文）  
 ミュオンスピン回転緩和法による低温高圧下における強相関有機伝導体の研究  
 研究課題名（英文）  
 Study of strongly correlated organic conductors by muon spin rotation and relaxation method under low temperatures and high pressure  
 研究代表者  
 佐藤一彦 (Sato, Kazuhiko)  
 埼玉大学・理工学研究科・教授  
 研究者番号：60225927  
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）3,400,000 円

## 研究成果の概要（和文）：

大強度陽子加速器施設（J-PARC）のミュオン実験施設において、1.5GPa以上の高圧力でミュオンスピン回転緩和法実験（ $\mu$ SR）を行う新たな圧力容器を設計・作成した。有機反強磁性体 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の1gの試料をこの圧力容器内にセットし、常圧において $\mu$ SR実験を行った。結果として、測定に十分な強度の $\mu$ SR信号が得られ、開発した $\mu$ SR用圧力容器の有用性が確認された。

また、 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>の磁気的性質を理解する為に、類縁体、 $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>と $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>の $\mu$ SR実験を常圧にて行った。反強磁性状態において明確なミュオンスピン回転信号を示した $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>とは異なり、両塩においては明確なミュオン回転信号は得られなかった。このことから、これらの塩では、ミュオンサイトがBEDT-TTF塩とは異なる可能性などを提案した。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

有機伝導体では輸送現象測定や熱測定は広く行われているがNMRを除きマイクロな磁気測定は比較的まれであり、 $\mu$ SRの実験例は少ない。特に高圧下では研究代表者のグループが世界の先頭に立っている。有機伝導体は密度が小さいために、高圧下 $\mu$ SRには不利な対象ではあるが、逆に有機伝導体で高圧下 $\mu$ SRの測定技術を確立すればそのノウハウは容易に希土類や酸化物など密度の大きな物質に適用可能となる。強相関電子系全般に対する波及効果が期待される。

## 研究成果の概要（英文）：

We developed a high-pressure cell based on NiCrAl alloy for muon spin relaxation and rotation ( $\mu$ SR) measurements under high pressures up to 1.5 GPa at J-PARC. First, we measured  $\mu$ SR on NiCrAl alloy and confirmed that the  $\mu$ SR spectra exhibited simple relaxation behavior and do not have temperature dependence below 150 K, which indicate that NiCrAl alloy is suitable for the low-temperature and high-pressure  $\mu$ SR measurements as a material of the cylinder. Next, after inserting samples of organic antiferromagnet,  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> amounts to 1 g into the pressure cell, we performed  $\mu$ SR experiments and succeeded in detecting the  $\mu$ SR signal from the samples, which prove the availability of the newly developed pressure cell.

We also measured  $\mu$ SR on  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl and  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>, which are isostructural with  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>, to get information on magnetic properties of  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>. Contrary to expectation, these materials did not exhibit muon spin rotation at low temperatures. We proposed that the muon sites of these materials are quite different from that of  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub>.

研究分野：物性物理学

キーワード：ミュオンスピン回転緩和法 磁性 有機伝導体 高圧

## 1. 研究開始当初の背景

BEDT-TTF 分子を基とした有機伝導体は擬 2 次元的な電子状態が実現しており、特に  $\kappa$  相と呼ばれる分子配列を取る塩では 10K 以上の転移点を持つ超伝導状態が現れ興味を集めている。通常の超伝導体では電子格子相互作用により電子間に引力が生じ超伝導が出現するが、有機超伝導体では高温超伝導体や重い電子系超伝導体などと同様に磁氣的相互作用が引力の起源になり、質的に異なる超伝導状態が出現している可能性が指摘されている。有機伝導体の磁氣的性質の研究は主として核磁気共鳴(NMR)などにより行われているが、それ以外の実験手法による研究は比較的まれである。例えば、磁氣的性質に関する極めて強力な実験手法である中性子散乱は単位格子が大きく多数の水素を含むなどの理由により、有機伝導体に対する適応例はほとんど無い状況にある。ミュオンスピン回転緩和法 ( $\mu$ SR) は加速器により生成したミュオンを試料に打ち込み、ミュオンのスピン偏極が時間変化していく様子を利用して内部磁場に関する知見を得る実験手法である。[1] ゼロ磁場のスピン緩和が測定可能、[2] 内部磁場の微小な変化に極めて敏感、[3] 測定時間領域が  $10^{-5}$  から  $10^{-9}$  秒という独特な領域にありスピン揺動の研究に適している、など他の実験手法にはない多くの特徴を有している。しかしながら、有機伝導体では低温高压  $\mu$ SR の研究は研究代表者のグループを除くと 1 例予備的な報告があるに過ぎず、常圧においてすらも実験例は少ない。これは  $\mu$ SR 実験が比較的多量の試料を必要とするためと、有機伝導体合成の専門家とミュオン実験の専門家との接点があまり深くないことに起因するであろう。研究代表者は平成 15-17 年度にかけて科研費補助金萌芽研究(研究課題名: 高压・低温下におけるミュオンスピン回転・緩和法測定技術の開発)を受け、これまで多重極限環境でほとんど行われてこなかった  $\mu$ SR を低温・高圧力下で行うことを目的とした压力容器の開発を行い、さらに平成 20-22 年度に科研費補助金基盤研究(C)(研究課題名: 圧力下ミュオンスピン回転緩和法による強相関有機物質の磁性研究)により、世界で初めて有機伝導体の圧力下  $\mu$ SR に成功した。圧力下  $\mu$ SR 実験は主としてカナダ・TRIUMF 研究所において行ってきたが、圧力下  $\mu$ SR 実験は未だ試行錯誤の段階であり、試料からの信号より压力容器からの信号の方が強い状況に留まっており、より一層の工夫・改良が望まれている。近年、大強度陽子加速器施設(J-PARC)が本格稼働を開始し世界最高強度のパルス状ミュオンビームを用いた  $\mu$ SR 実験が日本で可能となり、日本において世界最高レベルの  $\mu$ SR 実験を行う下地が整いつつあり、有機伝導体の高压下  $\mu$ SR 実験においても、これまで以上の発展が期待される状況となった。

## 2. 研究の目的

J-PARC は世界最高強度のパルス状ミュオンビームを発生できるが、現時点ではミュオンの最大運動量は海外施設のそれより小さい。そのため、既存の压力容器では十分な数のミュオンが試料まで到達せず、J-PARC 用の新たな压力容器の開発が必要であった。そのため新たな压力容器を作成し、現時点で最大 0.5GPa の圧力で J-PARC において高压下  $\mu$ SR 実験が可能になっている。しかしながら、既存の压力容器に較べて最大発生圧力はまだまだ不十分であり、2 層式シリンダー方式を採用するなどの工夫により、1 から 2GPa 程度を発生できる新たな  $\mu$ SR 用压力容器を開発し、より高圧力下において SN 比のよい  $\mu$ SR 実験を可能にすることを目的とした。

研究担者の谷口と研究代表者である佐藤のグループは、2003 年に、有機反強磁性絶縁体  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> (ICl<sub>2</sub> 塩)が 8GPa の高压化で金属化し、転移温度 14.2K という BEDT-TTF 系有機伝導体の中では最も転移温度の高い超伝導体となることを発見した。ICl<sub>2</sub> 塩の超伝導には磁性が深くかかわっていると考えられているが、その詳細は明らかではない。

本研究ではこのような背景をふまえて、有機伝導体結晶の大量合成と  $\mu$ SR 実験を融合したこれまでの研究手法をより発展させ、有機伝導体において高压下  $\mu$ SR 実験を行うノウハウを確立させ、BEDT-TTF 系層状有機伝導体の特異な電子状態を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

J-PARC のミュオン実験施設において、1GPa 以上の高い圧力下で  $\mu$ SR を行う新たな压力容器を設計・作成した。この容器の圧力発生についてのテスト実験を行った後、J-PARC において、NiCrAl の  $\mu$ SR 特性や有機磁性体試料を压力容器に入れ、その状態での  $\mu$ SR 特性を調べた。また、対象物質  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の類縁体についても、 $\mu$ SR 実験を行い、磁性を議論した。

## 4. 研究成果

作成した压力容器は、6ton の加重に耐えるものであった。この加重は摩擦を無視すれば 1.5GPa に相当し、予定通りの性能となった。次に压力容器自身の材料である NiCrAl 合金の  $\mu$ SR 信号を J-PARC にて測定した。NiCrAl のゼロ磁場  $\mu$ SR 信号は久保鳥谷部関数と指数関数の掛け算で表され、主として Al 原子核に起因する核双極子磁場と d 電子などに起因

する電子磁性を反映した磁場の双方の影響によるミュオンスピン緩和によると考えられる。また、NiCrAl のゼロ磁場  $\mu$ SR スペクトルの初期アシンメトリーは 200K 以下で急激な減少を示しており、この温度近辺で磁気秩序が起きていると考えられる。一方、150K 以下ではゼロ磁場  $\mu$ SR スペクトルに大きな温度依存性はなく単純な関数で表されるため、低温における高圧  $\mu$ SR 用の圧力容器材質として、NiCrAl は適切な材料であることが確認できた。研究対象である  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の試料を 1g 程度合成した。一般に、有機伝導体単結晶を 1g 合成することは、至難の業であるが、この物質の長年の合成研究により得られたノウハウを活用し、効率良く合成することができた。この 1g の試料を圧力容器内にセットし、常圧において  $\mu$ SR 実験を行った。 $\mu$ SR スペクトルは試料からの信号と圧力容器からの信号の和で表される。ミュオンビームの運動量を変化させて測定したところ、本圧力容器ではミュオンの運動量が 75MeV/c のときに試料からの信号が最大になることが分かった。このときの試料と圧力容器の信号強度の比はほぼ 1:1 であり、本圧力容器を用いて試料からの  $\mu$ SR の温度・圧力依存性を測定することが十分に可能であることが判った。有機伝導体は密度が小さくミュオンビームが試料に静止しづらいいにもかかわらず、測定に十分な強度の  $\mu$ SR 信号が得られたので、本研究により開発した  $\mu$ SR 用圧力容器の有用性が明らかになった。

$\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の磁氣的性質を理解するうえで、類似物質の研究は欠かせない。そこで、BEDT-TTF 分子の外側の 4 つの S 原子を Se 原子に置換した BEDSe-TTF 分子を用いた  $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> 塩の置換体、 $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> と  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の  $\mu$ SR 実験を常圧にて行った。両塩は、それぞれ 18K 及び 12K で反強磁性転移を示すことが知られていた。 $\beta'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> の反強磁性転移温度は 22K であり、そこで明瞭なミュオンスピン回転シグナルが観測されるが、両塩においては反強磁性状態においても回転信号は得られなかった。このことは単純には BEDT-TTF 塩と BEDSe-TTF 塩では反強磁性状態が異なることを意味するが、ミュオンサイトが BEDT-TTF 塩とは異なる可能性などもありさらなる検討が必要である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件, すべて査読有)

1. T. Kobayashi, Q.-P. Ding, H. Taniguchi, K. Satoh, A. Kawamoto, and Y. Furukawa, Charge disproportionation in the spin-liquid candidate  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> at 6 K revealed by 63Cu NQR measurements, *Phys. Rev. Research* **2**, 042023(2020).
2. K. Oinuma, N. Okano, H. Tsunakawa, S. Michimura, T. Kobayashi, H. Taniguchi, K. Satoh, J. Angel, I. Watanabe, Y. Ishii, H. Okamoto, and T. Itou, Spin structure at zero magnetic field and field-induced spin reorientation transitions in a layered organic canted antiferromagnet bordering a superconducting phase, *Phys. Rev. B* **102**, 035102(2020).
3. R. Ishikawa, H. Tsunakawa, K. Oinuma, S. Michimura, H. Taniguchi, K. Satoh, Y. Ishii, and H. Okamoto, Zero-Field Spin Structure and Spin Reorientations in Layered Organic Antiferromagnet,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl, with Dzyaloshinskii-Moriya Interaction, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 064701 (2018).
4. 佐藤一彦, 谷口弘三, 髭本亘, 伊藤孝, 有機伝導体の高圧  $\mu$ SR と J-PARC, *めそん*, **48**, 32-37 (2018).

[学会発表] (計 16 件)

1. 生沼浩介, 綱川仁志, 鈴木航平, 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, 混晶試料による  $\kappa$  型 ET 塩の反強磁性相の研究, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021).
2. 小林拓矢, 伊藤有咲, Dita Puspita Sari, 渡邊功雄, 斎藤洋平, 河本充司, 佐藤一彦, 谷口弘三, 微視的測定手法による有機電荷移動錯体  $\lambda$ -(BEST)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> の反強磁性秩序の観測, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021).
3. 櫻井健人, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 道村真司, 小坂昌史, 新規電荷移動錯体  $\kappa$ -(BEST)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の基礎物性と圧力下電気抵抗, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021).
4. 菅原佳哉, 天川智之, 小林拓矢, 谷口弘三, 佐藤一彦, 郷地順, 上床美也, 新規有機電荷移動錯体 (BEST)<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> における 10 K 級圧力誘起超伝導の発見, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021).
5. 飯塚亮介, 道村真司, 青木優樹, 佐藤一彦, 小林拓矢, 谷口弘三, 髭本亘, 石崎嵩人, 山本隆文, 大山研司, 赤木暢, 大久保晋, 太田仁, 小坂昌史, イッテルビウム絶縁体 YbAgS<sub>2</sub> の低次元磁性, 日本物理学会第 76 回年次大会 (2021).
6. 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,  $\lambda$  型有機伝導体における BEDSe-TTF 分子置換による反強磁性相の拡張, 日本物理学会 (2020).
7. 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

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

- 田章宏,  $\mu$ SR 法による層状有機反強磁性絶縁体  $\beta'$ -(BEDSe-TTF)<sub>2</sub>X(X=ICl<sub>2</sub>,IBr<sub>2</sub>)の研究, 日本物理学会 (2020).
8. 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,  $\kappa$ 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, 日本物理学会 (2019).
  9. 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,  $\kappa$ 型 ET 塩の反強磁性相における 2 つのゼロ磁場磁気構造, 日本物理学会 (2019).
  10. 綱川仁志、生沼浩介、小林拓矢、谷口弘三、佐藤一彦、河本充司,  $^{63}\text{Cu-NQR}$  による  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の磁気構造の研究, 日本物理学会 (2019).
  11. 小林拓矢、古川裕次、Qingpin Ding、河本充司、佐藤一彦、谷口弘三,  $^{63}\text{Cu-NQR}$  による  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の研究, 日本物理学会 (2019).
  12. 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,  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>X 塩の反強磁性相のゼロ磁場  $\mu$ SR, 日本物理学会 (2018).
  13. 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,  $\kappa$ -(d8-ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br のゼロ磁場磁気構造, 日本物理学会, (2018).
  14. 谷口弘三、綱川仁志、生沼浩介、石川瑠偉、道村真司、佐藤一彦、石井康之、岡本博之,  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl のゼロ磁場磁気構造, 日本物理学会, (2018).
  15. 綱川仁志、生沼浩介、石川瑠偉、道村真司、谷口弘三、佐藤一彦、石井康之、岡本博之, 傾角反強磁性体  $\kappa$ -ET<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の磁場誘起スピン再配列, 日本物理学会, (2018).
  16. 小澤宏彬、岡野修樹、小林拓矢、道村真司、谷口弘三、佐藤一彦,  $\kappa$ -(d8-ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br の超伝導-反強磁性転移, 日本物理学会, (2018).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.phy.saitama-u.ac.jp/~taniguchi/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：谷口弘三

ローマ字氏名：Taniguchi Hiromi

所属研究機関名：埼玉大学

部局名：理工学研究科

職名：准教授

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

研究者番号 (8桁) : 50323374

研究分担者氏名 : 髭本 亘

ローマ字氏名 : Higemoto Wataru

所属研究機関名 : 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

部局名 : 原子力科学研究部門 先端基礎研究センター

職名 : 研究主幹

研究者番号 (8桁) : 90291103

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 小林 拓矢

ローマ字氏名 : Kobayashi Takuya

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。