

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03707

研究課題名(和文) スピン液体発現機構の解明と d -型擬二次元有機超伝導体の統一相図研究課題名(英文) Investigation of spin liquid mechanism and universal phase diagram of d -type quasi-two-dimensional organic superconductor

研究代表者

松永 悟明 (Matsunaga, Noriaki)

北海道大学・理学研究院・准教授

研究者番号：10222308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)： d -系の統一的理解を目指すために、 $(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の μSR 測定をヘリウム3を用いて行い、0.5Kの極低温まで反強磁性相への転移がないことを確認した。また、新物質 $(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ および $(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ を合成し、圧力下で超伝導になることを発見した。さらに、新規擬一次元物質(DMET-TTF) 2AuBr_2 を合成し、常圧でこれまでにない並びの整合スピン密度波、圧力下で超伝導を発見した。これらの研究により、 d -系を統一的理解するためには、単に d -相互作用について考えればよいのではなく d - d 相互作用や系の次元性の果たす役割が重要であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、二次元三角格子系におけるスピン液体安定化の仕組みの理解が深まるとともに、ほぼ同じ結晶構造を持ちながら d -相互作用や d - d 相互作用が異なる系の研究により、 d -系の統一的理解が深まった。また、新規超伝導体を発見した。さらに、新規擬一次元物質(DMET-TTF) 2AuBr_2 を合成に成功し、これまでにない並びの整合スピン密度波、圧力下で超伝導を発見し、新奇電子状態の発見に寄与した。

研究成果の概要(英文)：To understand the d -system, μSR measurement of $(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ was performed using helium-3, and we found that there was no transition to the antiferromagnetic phase down to 0.5K. We also synthesized new conductors $(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ and $(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ and found that these become superconducting states under pressure. Furthermore, we synthesized a new quasi-one-dimensional material (DMET-TTF) 2AuBr_2 and discovered that it becomes a commensurate spin density wave with a new arrangement at ambient pressure and superconducting state under pressure. From these studies, it was found that to understand the d -system, the d - d interaction and the dimensionality of the system are important in addition to the d -interaction.

研究分野：低次元電子物性

キーワード：スピン液体 d -相互作用 擬一次元有機超伝導体 擬二次元有機超伝導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまで、カチオンの電子系とアニオンの局在 d スピンからなる $-d$ 系は、有機導体の研究に大きな役割を果たしてきた。特に、 $-(\text{BETS})_2\text{FeCl}_4$ において磁場誘起超伝導が発見され、 $-d$ 相互作用が重要な役割を担っていることが指摘されてきた。我々は $-$ BETS 塩の弱圧側に位置する $-(\text{BEDT-STF})_2\text{XCl}_4$ ($\text{X}=\text{Ga}, \text{Fe}$) (これ以降、BEDT-STF を STF と略す。) の良質結晶の合成に成功した。両塩とも常圧では室温から絶縁体であるが、圧力を印加すると金属化し、 $-$ STF 塩は $-$ BETS 塩の弱圧側に位置することを確認した。常圧の $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の電子のスピンは 1.3K まで秩序化することなく、磁氣的相互作用 J が反強磁性的であり、 $J = 165\text{K}$ の二次元三角格子ハイゼンベルグモデルで大変よく記述できること発見した。この実験結果は常圧の $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の電子のスピンは強く反強磁性的に相互作用をしているにもかかわらず、秩序化することはないいわゆるスピン液体の状態にあることを示唆している。一方、常圧の $-(\text{STF})_2\text{FeCl}_4$ は約 16K で反強磁性相へ転移するが、反強磁性相の熱力学的性質は STF の電子のスピンの反強磁性に秩序化するとよく説明できること、その磁氣的性質は $-d$ 相互作用のみでは説明できず $-d$ 相互作用と同じくらいの大きさの $d-d$ 相互作用が関わっている可能性のあることを発見した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、第一に二次元三角格子系におけるスピン液体安定化の仕組みを解明すること。第二に、ほぼ同じ結晶構造を持ちながら $-d$ 相互作用や $d-d$ 相互作用が異なる系を研究することにより、 $-d$ 系の統一的理解を目指すことである。

3. 研究の方法

(1) 常圧の $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の電子のスピンは強く反強磁性的に相互作用をしているにもかかわらず、1.5K まで秩序化することはないいわゆるスピン液体の状態にある可能性がある。基底状態を明らかにするために、ゼロ磁場及び磁場中 μSR 測定を極低温で行い反強磁性相の有無およびスピンのダイナミクスを明らかにする。

(2) $-d$ 系の統一的理解を目指すために、新物質 $-(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ を合成し、圧力下・高磁場下抵抗、磁化、NMR 等測定を行う。さらに、新物質 $-(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ を合成し、圧力下・高磁場下抵抗、磁化測定を行う。

(3) 新規一次元物質 $(\text{DMET-TTF})_2\text{AuBr}_2$ を合成し、圧力下・高磁場下抵抗、磁化、NMR 等測定を行う。

4. 研究成果

(1) 常圧の $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の電子のスピンは強く反強磁性的に相互作用をしているにもかかわらず、これまでの実験においておよそ 1.5K の低温まで反強磁性等の時期的秩序状態への転移は観測されず、いわゆるスピン液体の状態にある可能性がある。 $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ の反強磁性相互作用は正三角格子から大きくずれているにもかかわらず、反強磁性転移が観測されなかったことは、スピン液体状態が安定化する機構が本物質に備わっている可能性があることを示唆している。 $-d$ 系の統一的理解を目指すために、 $-(\text{STF})_2\text{GaCl}_4$ のゼロ磁場及び磁場中 μSR 測定をヘリウム 3 を用いて行い、0.5K の極低温まで反強磁性相への転移がないことを確認し、スピンのダイナミクスを明らかにした。

(2) $-d$ 系の統一的理解を目指すために、新物質 $-(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ を合成し、圧力下・高磁場

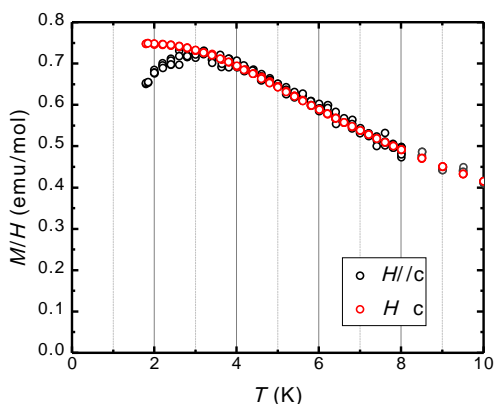


図 1

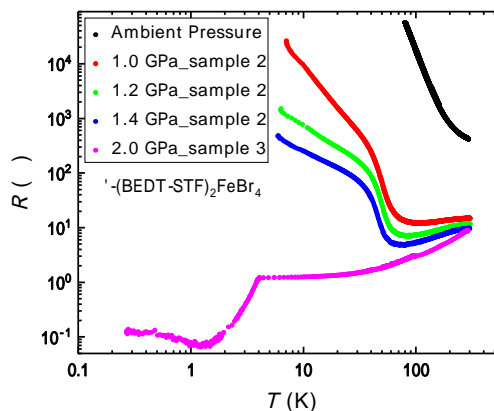


図 2

下抵抗、磁化、NMR 等測定を行った。その結果、図 1 に示すように $(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ では d - d 相互作用が $1/4$ の大きさを持つ d -系として理解できることが分かった。また、図 2 に示すように、常圧では絶縁体であるが 2 GPa を加えると 4K で超伝導に転移することが分かった。さらに、新物質 $(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ を合成し、圧力下・高磁場下抵抗、磁化、NMR 等測定を行った。その結果、 $(\text{BETS})_2\text{FeBr}_4$ は $(\text{STF})_2\text{FeBr}_4$ と比較しても d - d 相互作用が弱い物質であることが分かった。また、常圧では 50K で金属絶縁体転移を示し、1 GPa を加えると 2K で超伝導に転移することが分かった。これらの一連の結果より、 d -系において d - d 系の統一的理解の足がかりが得られた。

(3) 新規一次元物質 $(\text{DMET-TTF})_2\text{AuBr}_2$ を合成し、圧力下・高磁場下抵抗、磁化、 ^{13}C -NMR 等測定を行った。その結果、図 3 に示すように、 $(\text{DMET-TTF})_2\text{AuBr}_2$ は 160K 付近で抵抗の最小値を示し、低温では絶縁体的振る舞いを示した。磁化率は 22K 付近でディップ構造を示し、スピン格子緩和時間の逆数 T_1^{-1} は鋭いピーク構造を示した。このことは、反強磁性への転移が起きていることを示している。磁気モーメントの振幅は $0.06 \mu_B$ であり、この小さな磁気モーメントはネスチングタイプの反強磁性であり、整合スピン密度波が実現している。図 4 に示す NMR スペクトルより、() タイプのスピン配列をもつ整合スピン密度波であることが分かった。今後、 d スピンをもつアニオンを導入し、新規 d -系の理解を深めていく。

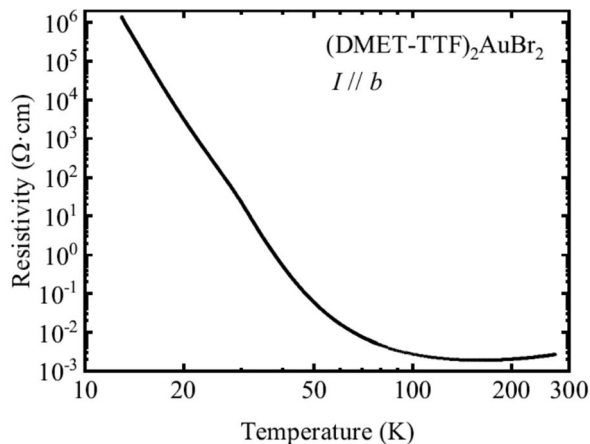


図 3

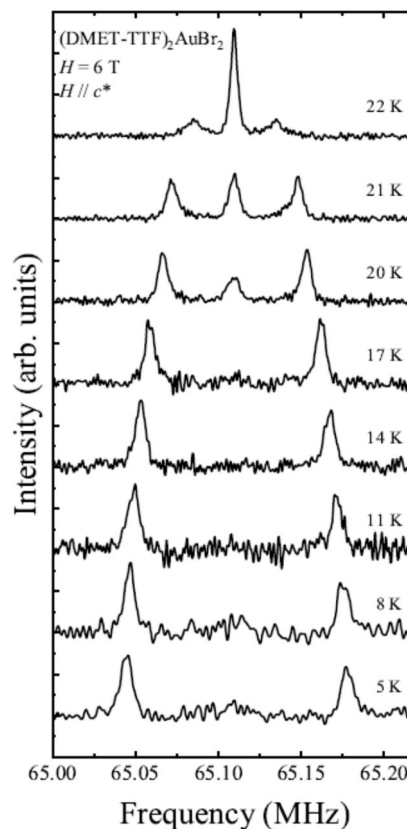


図 4

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iida Youhei, Sawada Masashi, Sasaki Yoshiaki, Tsuchiya Tomoaki, Minamidate Takaaki, Matsunaga Noriaki, Kawamoto Atsushi, Nomura Kazushige	4. 巻 104
2. 論文標題 Spin density wave in the strongly dimerized quasi-one-dimensional organic conductor (DMET-TTF) ₂ AuBr ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184409
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.184409	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 飯田瑠平, 佐々木義明, 土屋智敬, 澤田賢志, 松永悟明, 河本充司, 野村一成
2. 発表標題 擬一次元有機導体(DMET-TTF) ₂ AuBr ₂ の電子物性III
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大島勇吾, Taehoon Lee, Hengbo Cui, 南館孝亮, 斎藤洋平, 河本充司, 松永悟明, 加藤礼三
2. 発表標題 -d電子系の反強磁性共鳴
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 加藤大賀, 飯田瑠平, 佐々木義明, 土屋智敬, 澤田賢志, 松永悟明, 河本充司, 野村一成
2. 発表標題 擬一次元有機導体(DMET-TTF) ₂ AuBr ₂ の電子物性IV
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大島勇吾, Taehoon Lee, 南館孝亮, 斎藤洋平, 河本充司, 松永悟明, 加藤礼三
2. 発表標題 -d電子系 -(STF)2FeCl4の電子スピン共鳴
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南館孝亮, 大島勇吾, 和田大阿, 松永悟明, 野村一成, 加藤礼三
2. 発表標題 -d系有機導体 ' - (BEDT-STF)2FeBr4の磁性における微視的描像
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐々木義明, 土屋智敬, 澤田賢志, 松永悟明, 河本充司, 野村一成
2. 発表標題 擬一次元有機導体(DMET-TTF)2AuBr2 の電子物性
3. 学会等名 日本物理学会 2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 飯田瑠平, 佐々木義明, 土屋智敬, 澤田賢志, 松永悟明, 河本充司, 野村一成
2. 発表標題 擬一次元有機導体(DMET-TTF)2AuBr2 の電子物性(2)
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Kato, Y. Iida, Y. Sasaki, M. Sawada, N. Matsunaga, A. Kawamoto, K. Nomura
2. 発表標題 Electronic properties of quasi-one-dimensional organic conductor (DMET-TTF)2AuBr2
3. 学会等名 YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter - conference for young researchers (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Saito, Y. Iida, A. Ito, T. Kobayashi, H. Taniguchi, N. Matsunaga, S. Fukuoka, A. Kawamoto
2. 発表標題 Investigation of π -d interaction in π -(BEST)2FeCl4
3. 学会等名 YOUNG MULTIS - Multiscale Phenomena in Condensed Matter - conference for young researchers (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関