

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20244055

研究課題名（和文） スピン揺らぎと電荷揺らぎが絡み合う新しい電子相の開拓

研究課題名（英文） Novel electronic phases with coupled spin/charge fluctuations

研究代表者

鹿野田 一司 (KANODA KAZUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：20194946

研究成果の概要(和文):電荷揺らぎとスピン揺らぎが織り成す新しい電子相を探索する目的で、モット転移近傍に位置する三角格子有機伝導物質を調べた結果、電荷とスピンの双方においてモット転移が非従来型の臨界性を示すこと、さらに、スピンプラストレーションの強さがモット絶縁相においてスピン状態を決め(反強磁性/スピン液体)、金属相において擬ギャップの有無や超伝導転移温度、およびモット転移の強弱に決定的な影響を及ぼすことを明らかにした。

研究成果の概要(英文):To explore novel electronic phases with charge and spin fluctuations, we studied triangular-lattice organics situated near Mott transition. We found that the Mott transition is accompanied with unconventional criticality as found in both of charge and spin degrees of freedom. Moreover, it is revealed that spin frustration determines the ground state in Mott insulating phase, and presence or absence of pseudo-gap, superconducting critical temperature and strong or weak Mott transition.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2009年度	14,000,000	4,200,000	18,200,000
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
年度			
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：有機導体、強相関電子系、核磁気共鳴法、電子輸送特性、モット転移、スピン液体、超伝導、中性・イオン性転移

1. 研究開始当初の背景

電子は電荷とスピンという2つの自由度を有する粒子であるが、固体の中で互いに強く相互作用する”強相関電子系”においては、双方の自由度に強い揺らぎが発現することが知られている。電荷自由度については、金属-絶縁体転移(モット転移)近傍において、量子性を窺わせる特異な臨界揺らぎが存在することが過去の本グループの研究によっ

て明らかになっていた。一方、スピン自由度については、三角格子系で理論的に予言されながら長年探索が続いていた量子スピン液体が分子性物質の中に存在することを、本研究グループが見出していた。これらの揺らぎが複合的に絡みあうとき、如何なる電子相が生まれるのか?本研究が開始する時点で、このような観点からの実験研究例はなかった。電荷とスピンの双方で揺らぎを示す適切な

物質系が存在しなかったからである。

2. 研究の目的

本研究では、電子相関による金属-絶縁体転移の臨界領域で電荷自由度に量子揺らぎが存在し、スピン自由度にも格子の幾何学的フラストレーションに由来する量子揺らぎが存在するとき、如何なる創発的物性が期待されるのかという問題に挑む。本研究は、長年独立に研究されてきたテーマであるスピンフラストレーションの物理学とモット転移の物理学の融合領域を新たに開拓しようとするものである。これまでの研究によって、分子性物質が電荷自由度とスピン自由度の双方において大きな揺らぎを示すことが明らかとなり、その成果の基に本研究が立案された。両自由度結合の問題は、極めて根本的な問題であるにも関わらず、適切な実験系が存在しなかったために手付かずの状態にあった。本研究では、分子性物質を対象にすることで、初めてこの問題に挑んだ。

3. 研究の方法

本研究で対象とする分子性物質は、多様な分子配列をとり得るために、研究に適した格子型を持つ物質を選択することができ、柔軟な格子系ゆえに圧力で容易にバンド幅や電子状態の異方性を制御することができる。本研究では、 κ -(ET)₂X [X= Cu[N(CN)₂]Cl, Cu₂(CN)₃]を取り上げる。どれもが層状構造をとり、面内で異方的な三角格子構造を持つ。本研究では、これらの物質の圧力下での電荷とスピン状態を調べ、パラメータ空間(温度、電子相関の強さ、三角格子の異方性)での電子相図を完成することを旨とする。試料の加圧は、ヘリウム媒体圧力セル(0-0.4GPa)、二槽式オイル媒体ピストンシリンダーセル(0-3.5GPa)、ダイヤモンドアンビルセル(0-10GPa)を用いて行う。電子状態を調べる測定法としては、核磁気共鳴でスピン状態の情報を、電気抵抗等の輸送測定で電荷状態の情報を、また、核四重極共鳴により荷電状態と格子の対称性についての情報を得る。有効な核磁気共鳴実験を行うために、電子と大きな超微細結合を持つ分子中央の炭素サイトを核磁気共鳴活性の¹³C同位体に置換した分子で結晶を作成し、このサイトで磁気共鳴実験を行う。

4. 研究成果

(1)モット転移の臨界性

モット転移は、本来電荷自由度の相転移(金属-絶縁体転移)である。この相転移は対称性の破れを伴わないため臨界終点を有する1次相転移であることが知られている。これまで我々は擬2次元有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂[Cu[N(CN)₂]Cl (以下 κ -Cl)を用

い、臨界終点近傍における電気抵抗測定を行い、特異な臨界指数を見出してきた。モット転移の起源となる電子相関は一方で磁性をも担う。そこで核磁気共鳴法(NMR)を用い、 κ -Cl塩の臨界点近傍において、磁気的な振舞い、すなわちスピン自由度の観点からモット転移を研究した。有機物の格子の柔軟性を利用し、加圧媒体にヘリウムガスを採用することによって電子相関の強さを連続的に精密に制御しながら臨界点近傍でNMR測定を行うことに成功した。その結果、¹³C NMR緩和率がモット転移臨界終点の周りで、臨界的挙動を示すことが明らかとなり、電気伝導から得られている臨界指数と同一の臨界指数を有することが分かった。これにより、特異な臨界指数がこの系に本質的なものであることが示された。この実験事実は、臨界点近傍においてホールの二重占有(ダブルロン)と空孔(ホロン)が伝導を担う一方で、これらはスピンを持たないキャリアーとして振舞うことで説明される。

(2)ドーピングされた三角格子

擬2次元伝導体 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{3- δ} X₈ [X=Br, Cl]はバンド充填制御された三角格子モット絶縁体と考えられ、スピンフラストレーションと電荷自由度の絡み合いに大いに興味をもたれる系である。我々は、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈に発現する超伝導と常伝導を圧力をパラメータとして調べるために、MHz帯での交流帯磁率を測定した。この方法は、超伝導状態においてはそのバルク性の指標を与え、常伝導金属状態においては非接触で電気抵抗率を与える。測定の結果、常圧および低圧力側では超伝導は不均一で、5kbar付近で転移温度が最大値(約7K)をとり、均一な超伝導相となって圧力に対し減少に転ずることが分かった。常伝導相については、電気抵抗の温度依存性から、高温の非フェルミ流体的振る舞いが低温でフェルミ流

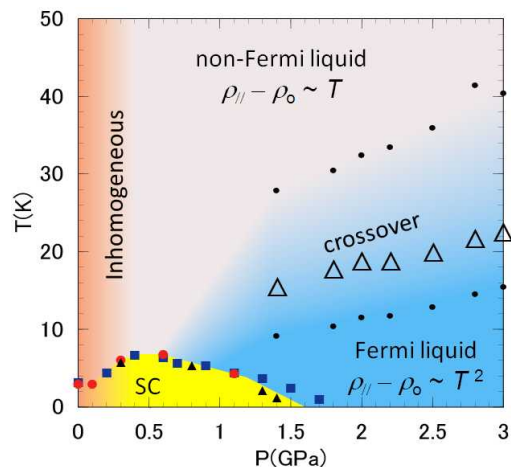


図1 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の温度-圧力相図

体的振る舞いへとクロスオーバーし、クロスオーバー温度が圧力とともに高くなることが分かった。これらの結果は図1の相図にまとめられる。5kbarを境にして、ホールの二重占有が禁止されたいわゆるドーピングされたモット絶縁体から二重占有が許される弱相関金属へと量子相転移あるいはクロスオーバーしていることを示唆する結果である。

(3) スピン液体相における6K異常

多くのモット絶縁体は低温で反強磁性磁気秩序を示すが、三角格子系では、フラストレーションにより量子揺らぎが増強されたスピン液体の存在が古くから指摘されていた。我々は有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ (κ -Cu₂(CN)₃ 塩)がスピン液体状態にある可能性を指摘してきたが、この長距離秩序をもたないスピン状態の素性に関しては未だに不明な点が多かった。解明する手がかりのひとつが、核磁気緩和率、スペクトル線幅、比熱、熱伝導度、熱膨張係数など様々な物理量に観測されている6Kでの異常である。この異常は反強磁性のような長距離秩序ではないものの、フラストレーションが低温まで存在することによって生じたエントロピーを何らかの形で開放しているものと考えられスピン液体状態とのかかわりに高い関心が集まっている。我々は κ -Cu₂(CN)₃の¹³C NMR測定をモット転移近傍にいたるまでの圧力下で行った結果、この異常はモット転移の臨界圧まで存在し、圧力に対して鈍感で、温度-圧力相図においてモット転移境界線の傾きが垂直になるところを経て、おおよそ、金属側の超伝導転移温度に続いていることが分かった。この結果を相転移境界の傾きに関するクラウジウス・クラペイロンの関係に照らし合わせることによって、6K異常がエントロピーの変化を伴う現象であることが明らかになった。

(4) モット転移とフラストレーション

基本的に電荷自由度で起こるモット転移に、スピンプラストレーションがどのように関わっているのかを明らかにするために、反強磁性磁気秩序を示すモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl とフラストレーションが強くスピン液体となっているモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の伝導性と磁性の圧力変化を比較した。その結果、前者におけるモット転移は電気抵抗の急峻な飛びを伴う強い1次転移となり、金属側では酸化物のアンダードーピング領域に見られる擬ギャップ的振る舞いを示すのに対し、後者のスピン液体系は連続転移的な弱いモット転移を示し、金属側では、擬ギャップ的振る舞いは観測されなかった。スピンプラストレーションの増大に伴い、強いモット転移が弱いモ

ット転移へ変わり、擬ギャップ的振る舞いが消失、さらにモット転移近傍に現れる超伝導の転移温度が低下するといった系統的な電子相の変化(図2参照)が明らかになった。

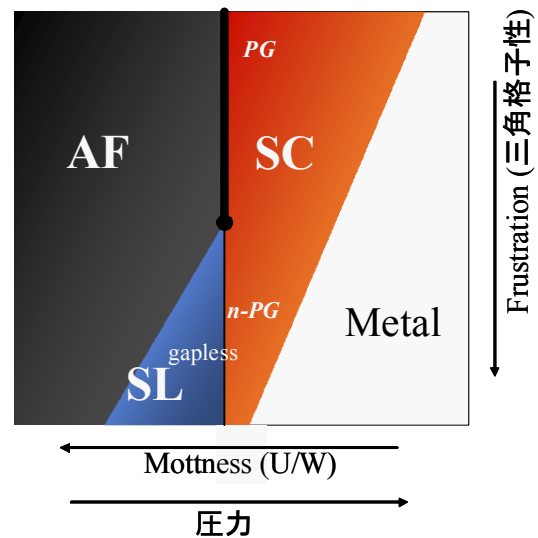


図2 電子相関の強さ(モットネス)と三角格子性をパラメータとした低温電子相図。AF;反強磁性絶縁相、SL;スピン液体絶縁相、SC;超伝導相、Metal 金属相、PG;擬ギャップ的振る舞いを示す領域、n-PG; 擬ギャップ的振る舞いを示さない領域

(5) 中性-イオン性転移とスピンの生成

電荷移動錯体 TTF-CA は温度低下もしくは加圧によってドナー分子である TTF からアクセプター分子 CA に電荷が移動し中性相からイオン性相へと相転移する。TTF, CA それぞれが分子単体では閉殻構造をとるため中性状態では非磁性であるが、電荷移動後のイオン性相では TTF および CA にスピンが存在することが期待される。しかし、電荷移動と同時に二量体化が起こりスピン二重項を形成するため、イオン性相でも非磁性となる。すなわち、電荷移動転移と格子2量体化転移が強く結合しているために、スピンは顔を出さないものと考えられてきた。我々は、この物質の高圧の状態を核四重極共鳴を用いて調べた結果、2つの転移が高温で分離し、その間に2量体を伴わないイオン性相が存在することを明らかにした。また、核磁気共鳴実験を行うことにより、この領域でスピンの生成していることを実証した。さらに、2量体化を伴わない電荷移動クロスオーバー領域において電気伝導度の増大が観測されたが、結晶軸の3方向で電気伝導度を測定した結果、特に一次元カラム方向で伝導度の増大が顕著で、この方向でのみ金属的な温度依存性が見られることから、クロスオーバー領域の電気伝導は、カラム方向に沿って電荷を輸

送する中性-イオン性ドメインウォールあるいは荷電ソリトンの運動によって支配されていることが明らかになった。この成果は、中性-イオン性転移において、電荷移動揺らぎとスピン揺らぎが織り成す新しい電子相が存在することを示すものである。

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 12 件)

- ① K. Kanoda and R. Kato, Mott Physics in Organic Conductors with Triangular Lattices, *Ann. Rev. Condens. Mat. Phys.* **2**, 167-188, 2011, 査読あり
- ② F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Bulndell, T. Lancaster, S. Ohira-Kawamura, C. Baines, Y. Shimizu, K. Kanoda, I. Watanabe, G. Saito, Magnetic and non-magnetic phases of a quantum spin liquid, *Nature*, **471**, 612-616 2011, 査読有
- ③ F. Iwase, K. Miyagawa, K. Kanoda, S. Horiuchi, Y. Tokura, Charge-Lattice-Coupled Quantum Fluctuations in DMTTF-2, 6-QBr₂Cl₂, *Journal of the Physical Society of Japan* **79**, 043709-1-4, 2010, 査読有
- ④ K. Miyagawa, M. Hirayama, M. Tamura, K. Kanoda, ¹³C NMR Study on Zero-Gap State in the Organic Conductor θ -(BEDT-TTF)₂I₃ under Pressure, *Journal of the Physical Society of Japan*, **79**, 063703-1-3, 2010, 査読有
- ⑤ Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, Pressure-induced superconductivity and Mott transition in spin-liquid κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ probed by ¹³C NMR, *Physical Review B*, **81**, 224508-1-5, 2010, 査読有
- ⑥ K. Okuma, S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Miyagawa, K. Kanoda, Spin ordering and enhancement of electronic heat capacity in an organic system of (DI-DCNQI)₂Ag_{1-x}Cu_x, *Journal of Physics-Condensed Matter*, **21**, 015602-1-4, 2009, 査読有
- ⑦ H. Oike, K. Miyagawa, K. Kanoda, H. Taniiguchi, K. Murata, Contactless conductivity measurements on the organic conductor, κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈, under pressure, *Physica B*, **404**, 376-378, 2009, 査読有
- ⑧ Y. Kurosaki, A. Huruta, H. Taniguchi, K. Miyagawa, K. Kanoda, Inhomogeneous spin state in the organic conductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.78}Cl₈, *Physica B*, **404**, 3138-3140, 2009, 査読有

- ⑨ F. Kagawa, K. Miyagawa, K. Kanoda, Magnetic Mott criticality in a kappa-type organic salt probed by NMR, *Nature Physics*, **5**, 880-884, 2009, 査読有
- ⑩ S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, Thermodynamic properties of a spin-1/2 spin-liquid state in a kappa-type organic salt, *Nature Physics*, **4**, 459-462, 2008, 査読有
- ⑪ F. Kagawa, Y. Kurosaki, K. Miyagawa, K. Kanoda, Field-induced staggered magnetic moment in the quasi-two-dimensional organic Mott insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, *Physical Review B*, **78**, 184402-1-4, 2008, 査読有
- ⑫ F. Iwase, K. Miyagawa, K. Kanoda, S. Horiuchi, Y. Tokura, NQR study of neutral-ionic phase transition and quantum paraelectric state in organic charge-transfer complexes, *Solid State Science*, **10**, 1752-1756, 2008, 査読有

[学会発表] (計 47 件)

- ① 宮川和也, 佐々木孝彦, 米山直樹, 小林典男, 鹿野田一司, X線照射された κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の ¹H NMR, 日本物理学会 第 66 回年次大会, 2011.03.27, 新潟大学 (新潟県)
- ② 平田倫啓, 石川恭平, 宮川和也, 鹿野田一司, 田村雅史, 高圧下 α -(BEDT-TTF)₂I₃ における面垂直磁場下 massless Dirac fermion 状態の ¹³C NMR 測定, 日本物理学会 第 66 回年次大会, 2011.03.25, 新潟大学 (新潟県)
- ③ 石川恭平, 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, α -(BEDT-TTF)₂I₃ の高圧・低温下 ¹³C-NMR 研究, 日本物理学会 第 66 回年次大会, 2011.03.25, 新潟大学 (新潟県)
- ④ K. Kanoda, Mott Physics of Correlated Electrons in Molecular conductors, International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials, 2011.3.13-18, Argonne (USA)
- ⑤ K. Kanoda, Quantum charge/spin fluctuations of correlated electrons in quasi-triangular lattice organics, International Conference on Quantum Effects in Solids of Today' (I-ConQUEST), 2010, 12.20-23, New Delhi (India)
- ⑥ K. Kanoda, Superconductivity emerging from antiferromagnet and spin liquid in organics, MTI Superconductor-insulator transition workshop, 2011.11.16-19, Argonne (USA)
- ⑦ K. Kanoda, Pressure study of neutral-ionic transition: charge-lattice-coupled quantum

criticality and deconfinement of spins, 5th Asian Conference on High pressure Research (ACHPR-5), 2010.11.8-12, Matsue (Japan)

⑧ K. Miyagawa, M. Hirayama, M. Hirata, K. Ishikawa, K. Kadano, M. Tamura, Magnetism in metallic and zero-gap states of a bulk quasi-two-dimensional organic conductor, θ -(ET)₂I₃, International Conference on Conducting Materials 2010 (ICoCom2010), 2010.11.4., Sousse (Tunisia)

⑨ K. Kanoda, Electron correlation and spin frustration in quasi-triangular lattice organics, International Conference on Conducting Materials 2010 (ICoCom2010), 2010.11.3-7, Sousse (Tunisia)

⑩ K. Kanoda, Superconductivity in quasi-triangular lattice organics, Super-PIRE Kickoff Meeting, 2010.10.28-31, Knoxville (USA)

⑪ 宮川和也, 中田智, 鹿野田一司, 開康一, 高橋利宏, (DI-DCNQI)₂Cu の高圧相 ¹³C NMR, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010.09.26, 大阪府立大学 (大阪府)

⑫ K. Kanoda, Charge-lattice-coupled quantum criticality and deconfinement of spins in neutral-ionic transition, 11th German-Japanese Symposium "New Quantum States and Phenomena in Condensed Matter", 2010.9-13-16, Hiroshima (Japan)

⑬ K. Kanoda, Pressure-induced Mott transition and superconductivity in spin-frustrated organics, International workshop on Recent advances in broad-band solid-state NMR of correlated electronic systems, 2010.9.5-10, Trogir (Croatia)

⑭ K. Kanoda, Pressure-induced Mott transition and superconductivity in spin-frustrated organics, International Center for Materials Research Conference on Pressure effects on Materials, 2010.8.22-28, Santa Barbara (USA)

⑮ K. Kanoda, Mott transition in triangular-lattice organics --- from spin liquid to superconductivity ---, ICTP Workshop on Emergence of new states of matter in magnetic systems and beyond, 2010.7.5-9, Trieste (Italy)

⑯ K. Miyagawa, K. Kanoda, K. Fukada, H. Nishikawa, ¹³C NMR Investigation of κ -(MeDH-TTF)₂AsF₆, International Conference on Science and Technology Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.07.05., Kyoto (JAPAN)

⑰ K. Kanoda, Mott physics revealed by triangular-lattice organics, International Conference on Science and Technology Synthetic Metals 2010 (ICSM2010), 2010.07.05, Kyoto (JAPAN)

⑱ 平田倫啓, 石川恭平, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, α -(BEDT-TTF)₂I₃ 電荷不均化状態の ¹³C-NMR 研究, 日本物理学会 第 65 回年次大会, 2010.3.21. 岡山大学 (岡山県)

⑲ 宮川和也, 中田智, 鹿野田一司, 開康一, 高橋利宏, (DI-DCNQI)₂Cu₃ の高圧相における ¹³C NMR, 日本物理学会 第 65 回年次大会, 2010.3.23. 岡山大学 (岡山県)

⑳ 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, 擬二次元有機導体 θ -(ET)₂I₃ の圧力下ゼロギャップ電子状態の ¹³C-NMR, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009.9.25, 熊本大学 (熊本県)

21 宮川和也, 鹿野田一司, 西川浩之, (MeDH-TTF)₂AsF₆ の ¹³C NMR, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009.9.26, 熊本大学 (熊本県)

22 K. Miyagawa, A. Furuta, Y. Kurosaki, H. Hashiba, T. Furukawa, H. Kasahara, Y. Shimizu, H. Oike, K. Kanoda, ¹³C NMR Investigation of Superconductivity in Quasi-Two-Dimensional Organic Superconductors, κ -type BEDT-TTF salts, 9th International Conference on Mechanism of Superconductivity (M2S), 2009.9.8., Tokyo (Japan)

23 宮川和也, 吉村仁秀, 鹿野田一司, 周彪, 小林速男, 小林昭子, 単一成分分子性導体 [M(tmdt)₂] (M=Pt, Ni) の ¹H NMR, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 2009.3.27, 立教大学 (東京都)

24 平田倫啓, 宮川和也, 田村雅史, 鹿野田一司, θ -(BEDT-TTF)₂I₃ の ¹³C-NMR, 日本物理学会 第 64 回年次大会, 2009.3.30, 立教大学 (東京都)

25 宮川和也, 武藤勇太, 鹿野田一司, θ -(BEDT-TTF)₂MZn(SCN)₄ の強電場下 NMR, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008.9.22, 岩手大学 (岩手県)

26 K. Kanoda, Quantum Criticality in Neutral-Ionic Phase Transition Probed by NQR, 5th International Workshop on Electron Crystals, 2008.8.29 カルゲーゼ (フランス)

27 K. Miyagawa, H. Ooike, H. Taniguchi, K. Kanoda, NMR Study on Superconducting State of Doped Mott Insulator with Triangular Lattice, κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), 2008.8.8., Amsterdam (Holland)

[図書] (計 2 件)

① K. Kanoda, The physics of Organic Superconductors and conductors, Chapter 22, 623-642, 2008, Springer.

② 鹿野田一司 他, 超伝導ハンドブック、第

2.1 章、34-38, 2009, 朝倉書店.

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鹿野田 一司 (KANODA KAZUSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: **20194946**

(2) 研究分担者

宮川 和也 (MIYAGAWA KAZUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 90302760

(3) 連携研究者

()

研究者番号: