

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540345

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Study of magnetism of strongly correlated organic system by muon spin rotation and relaxation under high pressure

研究代表者

佐藤 一彦 (SATO KAZUHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60225927

研究成果の概要(和文): 高圧下で高い超伝導転移を示す反強磁性有機絶縁体 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ についてミュオンスピン回転緩和法実験を行い、有機伝導体において初めての圧力下ミュオンスピン回転信号の検出に成功した。回転周波数と信号強度の温度・圧力変化により 0.7GPa 近傍で圧力誘起磁気相転移が生じていることが示唆された。また、非フェルミ流体的振る舞いを示す有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ についてミュオンスピン緩和実験を行い、超伝導転移に伴い内部磁場の変化が生じないことを見いだした。

研究成果の概要(英文): **High-pressure muon spin rotation and relaxation experiments were carried out for antiferromagnetic organic insulator β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$, which shows superconducting transition under high pressure, and found the muon precession signal under high pressure for organic conductor for the first time. Temperature and pressure dependence of precession frequency and precession amplitude suggest the existence of pressure-induced phase transition around 0.7 GPa. We also carried out zero-field muon spin relaxation experiment for organic superconductor κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ and found that internal field is constant around the superconducting transition temperature.**

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：低温物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：有機物質、ミュオンスピン回転緩和法、強相関電子系、高圧

研究開始当初の背景

BEDT-TTF 分子を基とした有機物質は擬 2 次元的な電子状態が実現しており、特に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と考えられているが、有機物超伝導体では磁氣的相互作用が引力の起源になり、質的に違う超伝導状態が出現している可能

性が指摘されている。有機物質の磁氣的性質の研究は主として帯磁率や核磁気共鳴(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、有機物質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(μ 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。ゼロ磁場のスピン緩和が測定可能、内部磁場の微妙な変化に極めて敏感、測定時間領域が 10^{-5} から 10^{-9} 秒という独特な領域にある、など多くの特徴を有している。しかしながら、有機導体では申請者の知る限り低温高压 μ SR の研究は全く行われておらず、常圧においてすらも実験例はきわめて少ない。これは μ SR 実験が比較的少量の試料を必要とするためと、有機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。

申請者は平成15年から17年度にかけて科学研究費補助金萌芽研究の助成を受け、これまでは多重極限環境でほとんど行われてこなかった μ SR を低温・高压力下で行うことを目的とした压力容器の開発を行った。その結果、Ni-Co-Cr-Mo 合金 (MP35N) を用いた μ SR 用压力容器を世界で初めて製作し、この压力容器を用いて反強磁性重い電子系物質 CeRh_2Si_2 の内部磁場の圧力および温度依存性、スピンダイマー系 TlCuCl_3 の圧力誘起磁気転移など強い電子相関を持った物質群の研究を低温・高压力下で行うことが可能となった。他方、反強磁性有機絶縁体である β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ と (BEDT-TTF) (TCNQ) について常圧下で μ SR 実験を行い内部磁場や反強磁性相の体積分率に関する知見を得てきた。これらの有機物質は圧力にその物性が極めて敏感であり、特に β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ においては我々は 8GPa という超高压下で 14.2K という有機超伝導体では最高温の超伝導転移を見いだしている。有機物質における「高温」超伝導の出現には磁性が深く関与していると推測されており、圧力下における磁性状態の研究が切望されていた。

2. 研究の目的

本研究ではこうした背景をふまえて、有機導体合成とミュオン実験を融合した研究グループを組織し、 μ SR により BEDT-TTF 系層状有機物質の特異な電子状態を高压下を含めて系統的に研究することを提案した。これまでの成果を有機導体に応用すればその電子状態特に超伝導に関する新たな知見をミクロな立場から得られることが期待できる。具体的な研究は以下の3点を柱として遂行を目指した。

・有機導体純良試料の大量合成

本研究の要となるのは試料の多量合成である。一般に得られる有機単結晶は 1mg 程度の質量であり、100mg 強の量を必要とする μ SR 実験には極めて多数の試料を必要とする。

しかしながら我々は結晶成長途中で溶液を交換するなどの工夫を加えることにより最大 50mg の β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ 単結晶を育成することに成功した。この手法をさらに発展させ、 μ SR 実験が可能な多量な試料合成を複数の物質について行う。

・ μ SR 用高压容器の開発

我々が過去に開発した μ SR 用高压容器は発生最大圧力が 0.7GPa であり強相関電子系の研究には不十分なものであった。また入射したミュオンのうち約半数は試料以外の場所に静止し、SN 比を悪化させていた。幸いなことに最近比較的入手が容易になった高压容器材料である NiCrAl 合金は低温においてもほとんどミュオン緩和が見られず μ SR 用高压容器としては理想的な材料であることを我々は確認した。その他これまでの経験をふまえて压力容器の開発を行い、より高压下での μ SR 実験を可能とすることを旨とする。

・有機物質の μ SR 実験

(i) 有機磁性体の研究

(β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ や β' -(BEDT-TTF) $_2$ IBrCl など)

有機超伝導体の出現には磁性が深く関与していると考えられている。超伝導の近傍に位置する反強磁性絶縁体に注目し、そのミクロな磁性状態を μ SR で系統的に調べる。特に圧力下での磁性の変化に注目する。

(ii) 非フェルミ流体的振る舞いを示す有機超伝導体の研究

(κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$)

κ -(BEDT-TTF) $_4$ Hg $_{2.89}$ Br $_8$ は常伝導状態における非フェルミ流体的振る舞いやパウリリミットをはるかに超える大きな臨界磁場などから奇パリティの超伝導の可能性を我々は指摘している。これを検証するために、超伝導転移に伴う自発的内部磁場の発生の有無を μ SR によって検出することを試みる。また同時に磁場侵入長やミュオンナイトシフトの実験も行う。

3. 研究の方法

本研究は有機導体試料合成・高压容器の製作・ μ SR 実験という複数の技術の結集を目指すものである。試料合成を担当する谷口は長年に渡り有機導体の合成を手がけており、 β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$ が最高の転移温度を持つ有機超伝導体であることを見いだしたこの分野のスペシャリストである。 μ SR 実験を担当する髭本は重い電子系・コバルト酸化物などを中心に数多くの新規物質の μ SR 実験を行っており、強相関電子系のミュオン物性研究をリードしている。また、研究代表者の佐藤はすでに高压 μ SR 容器を自作した経験があり、髭本と共に高压 μ SR 実験に関する豊富な実績を有している。有機導体の μ SR 実験特

に高圧下での実験では理想的な研究グループである。

μ SR実験では加速器で生成された高エネルギーのミュオンを試料に静止させる必要があるが、少なくとも100mg程度の試料が必要となる。そのため初年度は、まず試料合成に力を注いだ。通常分子性導体単結晶の質量は1mg程度であるので μ SRには莫大な量が必要となる。上述のようにすでにある程度の試料を得ていたが、さらに多量の合成を試みた。

μ SR実験は主としてカナダ・トライアムフ研究所にて行った。 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂についてはすでに予備的な実験を行っており、反強磁性相におけるミュオン回転信号の検出に成功している。本研究では β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂など有機磁性体の圧力下 μ SR実験を中心に研究を行った。反強磁性転移温度、内部磁場の大きさ、反強磁性相の体積分率などについてその圧力変化を主に注目した。有機超伝導体 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈については常圧においてゼロ磁場測定を行い、超伝導転移に伴う内部磁場の発生の有無を確かめる。さらに高磁場下でナイトシフトの測定を行った。

また、これまでに開発した圧力容器の経験をふまえ、NiCrAl合金を用いた μ SR用高圧容器の開発を行う。開発する圧力容器は平成21年度にJ-PARCにて稼働を開始したミュオン実験施設MUSEで使用することを念頭に置いた。

4. 研究成果

(1) β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の高圧 μ SR

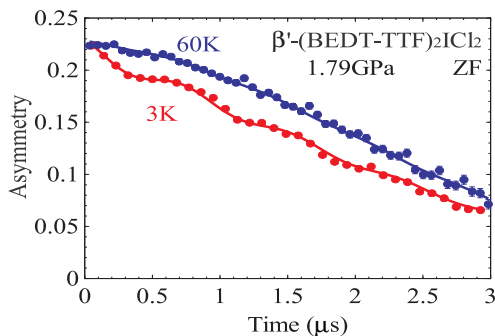


図1 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の高圧 μ SR スペクトル

図1に β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の1.79GPaにおける μ SRスペクトルを示す。60Kにおける緩和信号は主として圧力容器に静止したミュオンによるが、3Kにおいて試料が反強磁性に転移したことによるミュオン回転信号が観察される。我々の知る限り、有機伝導体における初めての高圧 μ SRのデータである。図2にいくつかの圧力下におけるミュオン回転

周波数の温度依存性を示す。ミュオン回転周波数はミュオン静止位置における局所的な内部磁場の大きさに比例している。反強磁性転移温度とミュオン回転周波数は高圧下でも大きく増大していることが分かった。BEDT-TTF 2量体のスピンは常圧・高圧いずれにおいても1/2と考えられるので、高圧下における内部磁場の増大は圧力誘起磁気相転移が生じていることを示唆する。超伝導相に隣接しているのは高圧磁気相であるため、この系における超伝導を理解する上でさらなる高圧磁気相の研究が必要である

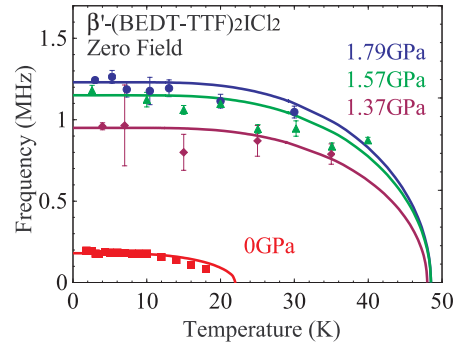


図2 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ におけるミュオン回転周波数の温度依存性

(2) β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl の常圧 μ SR

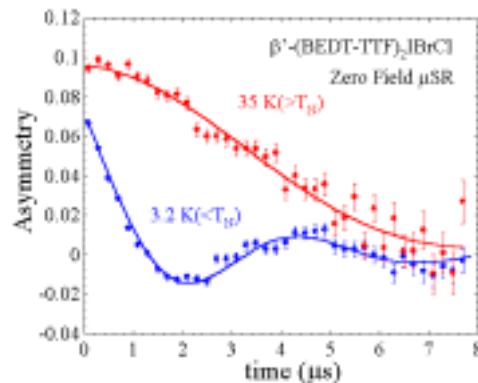


図3 β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl の常圧 μ SR スペクトル

β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl は β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ と同様常圧では反強磁性絶縁体であるが高圧下で超伝導へ転移を示す。 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の性質を理解する上で類型物質の研究は不可欠と考え、 β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl の μ SR実験を行った。図3に常圧における μ SRスペクトルを示す。スペクトルは β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ のそれに酷似しており、常圧においてはアニオンの違いによる影響はほとんど無かった。今後は高圧実験を行い、 β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl においても圧力誘起磁気相転移が存在するのか検証する予定である。

(3) κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の μ SR

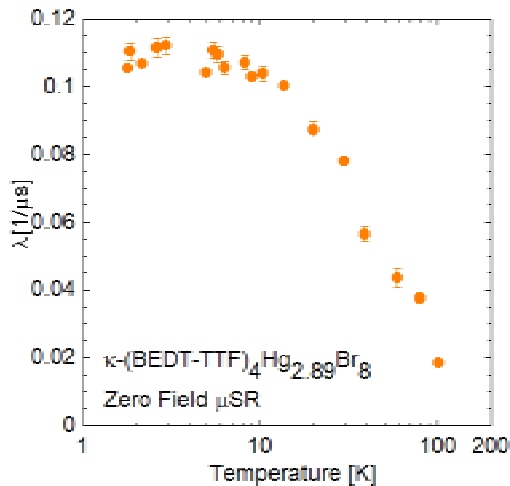


図4 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の μ SR スペクトル緩和率の温度依存性

κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ は前述のように非フェルミ流体的振る舞いを示す超伝導体である。図4に μ SR 実験から得られた緩和率の温度依存性を示す。温度の低下とともに緩和率は増大するが低温ではほぼ一定となり、超伝導転移温度 4.2K 付近には異常は見られない。このことは κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ の超伝導状態において時間反転対称性は破れていないことを示唆すると考えられるが、 μ SR 実験の最低温度 2K における超伝導体積分率は 10%程度であり、本当に時間反転対称性の破れがないかを調べるためにはさらなる低温における実験が望まれる。

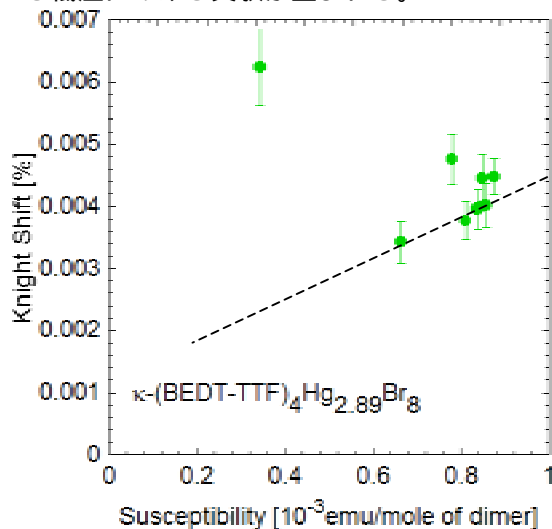


図5 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈の K- χ plot

また、6T の磁場中で測定したミュオンナイトシフトを帯磁率に対して図5に示す。30K 以上では破線に示すようにナイトシフトと帯磁率の間に直線関係が成立しているが、低温では直線からずれが生じている。このような低温でのずれは重い電子系物質などではしばしば観測されているが、他の κ 系有機物質では K- χ では直線関係が成立してお

り、有機物質では κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ 固有の現象と考えられる。現時点ではその原因は不明であり、さらなる研究が望まれる。

(4) 新たな圧力容器の開発

図6に本研究により作成した μ SR用圧力容器の写真を示す。材質は NiCrAl 合金である。本容器は大強度陽子加速器施設ミュオン科学研究施設 (J-PARC MUSE) にて使用することを念頭に置いており、MUSE のミュオンビームのエネルギーにあわせミュオン照射部分の肉厚を薄くしているところが特徴である。MUSE は残念ながら東日本大震災の影響で停止中であるが、再稼働後に本圧力容器を用いた実験に取りかかる予定である。



図6 μ SR 用圧力容器

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6件)

K. Satoh, H. Fujita, K. Katayama, H. Taniguchi, T. U. Ito, K. Ohishi and W. Higemoto, μ SR study of a layered organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈, Physica B, vol. 404, 597-599, 2009.

K. Satoh, K. Sato, T. Yoshida, H. Taniguchi, T. Goko, T. U. Ito, K. Ohishi and W. Higemoto, μ SR study of organic antiferromagnet β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ under high pressure, Physica B, vol. 404, 600-602, 2009.

[学会発表](計6件)

佐藤一彦他、有機モット絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl と β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の μ SR による研究、第1回 MLF シンポジウム、2010年3月31日、いばらき量子ビームセンター
K. Satoh et al., Magnetism of antiferromagnetic organic compounds β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ and β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl probed by muon spin relaxation, Advanced Science Research Symposium 2009, 2009年11月11日、テクノ交流館リコッティ

M. Tsunoda, K. Satoh, T. Taniguchi et al., μ SR study of an antiferromagnetic insulator β' -(BEDT-TTF)₂IBrCl, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, 2009年9月14日、ヒルトン・ニセコビレッジ

〔図書〕(計0件)

〔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

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 一彦 (SATO KAZUHIKO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60225927

(2) 研究分担者

谷口 弘三 (TANIGUCHI HIROMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50323374

(3) 連携研究者

髭本 亘 (HIGEMOTO WATARU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：90291103