

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21740255

研究課題名 (和文) 有機三角格子モット絶縁体における新奇基底状態と圧力下超伝導発現機構の研究

研究課題名 (英文) Studies on novel ground states and the mechanism of pressure-induced superconductivities in organic triangular-lattice Mott insulators

研究代表者

伊藤 哲明 (Itou Tetsuaki)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号：50402748

研究成果の概要 (和文)：

三角格子においては、スピン液体やトポロジカル超伝導等、特異な磁性・超伝導が実現する可能性が議論されている。本研究では、三角格子有機物質 $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ に着目し、特異磁性・超伝導が実際に発現することを見出し、さらにその状態の詳細の追及を行った。 $X = (\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ の系においては、常圧でスピン液体状態が実現することを見出した。このスピン液体の基底状態は、古典的磁気秩序とは異なる隠れた秩序構造を持つことを発見した。 $X = (\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{P}$ においては、圧力下で超伝導が実現することが知られているが、この超伝導は、擬二次元系超伝導の有力理論候補である「二副格子反強磁性 (波数 (π, π)) の揺らぎによる $d_{x^2-y^2}$ 超伝導」という枠組みとは異質の機構による特異超伝導であることを見出した。

研究成果の概要 (英文)：

Theorists have considered that exotic magnetism and superconductivity are possibly realized in triangular-lattice systems. I have experimentally revealed that organic triangular-lattice $X[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ systems shows these exotic states. The system $X=(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ was found to show a quantum spin-liquid state. I also found that the ground state of this quantum spin liquid has exotic hidden order unforeseen by classical physics. I revealed that the system $X=(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{P}$ shows exotic superconductivity which is different from the usual $d_{x^2-y^2}$ superconductivity mediated by (π, π) antiferromagnetic fluctuations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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、スピン液体、スピンギャップ、超伝導

1. 研究開始当初の背景

三角格子においては、シンプルに物理を考えたときには、いくつかの状態がエネルギー

的に縮退を起こすことが良く知られている。例えば、反強磁性相互作用を持つ局在スピン系においては、3つのスピンを同時に反平行にすることができず、これに由来する縮退

が(古典的に考えたときに)存在する。また、翻って遍歴系で強相関由来の非s波超伝導体を考えたときには、三角格子では $d_{x^2-y^2}$ と d_{xy} がほぼエネルギー的に縮退することが知られている。

量子効果により、状態間の共鳴効果を取りこむと、これらの縮退した状態が共鳴した、新たな量子状態(量子スピン液体、トポロジカル $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ 超伝導)が生じることが期待されている。

しかしながら、現実には三角格子を持つ理想的な物質群はそう多くなく、上記のような可能性を実在物質で追求することは困難であった。本研究は、三角格子有機物質系 $X[Pd(dmit)_2]_2$ を研究の舞台とすることで、上記のような特異量子状態の探索・解明を行おうとするものである。

2. 研究の目的

(1) $X[Pd(dmit)_2]_2$; $X = (C_2H_5)(CH_3)_3Sb$ の基底状態

上記物質に対し、私は今まで分子外側のCサイトにおける ^{13}C -NMR を行い、低温まで磁気秩序のない量子スピン液体状態が実現しているとの結論を得ている。(T. Itou et al., Phys. Rev. B 77, 104413 (2008); T. Itou et al., J. Phys.: Condens. Matter 19, 145247 (2007).)

三角格子量子スピン液体においては、理論サイドより、基底状態において、ある種の対称性の破れ、あるいはトポロジカル構造を持っている可能性が議論されている。実際にこのような構造が実現しているのかどうかを ^{13}C -NMR により明らかとすることが、本研究の目的である。もし理論的に提案されているような対称性の破れが生じるならば、これは2次相転移として現れるはずであり、スピン格子緩和率 (T_1^{-1}) の温度依存性にキック的異常が生じるはずである。このような異常の有無について結論付ける予定である。

又、低温極限の T_1^{-1} の温度依存性は、スピン励起構造を反映するはずであり、この点についても議論を行う。

(2) $X[Pd(dmit)_2]_2$; $X = (C_2H_5)(CH_3)_3P$ の圧力下超伝導

強相関電子系における超伝導の発現機構は現代の物性物理学の大きな未解決問題である。特に銅酸化物超伝導に代表される二次元強相関電子系における超伝導は、多くの研究者が取り組んできた巨大問題である。実験的には、ほとんどの二次元強相関電子系超伝導は、2副格子(波数 (π, π))の磁気秩序相

近傍で見つかり、このことが超伝導発現機構の理論的研究の方向を決める指針となっている。すなわち「 (π, π) の反強磁性ゆらぎが、 $d_{x^2-y^2}$ の超伝導を生み出している」という概念が、2次元強相関電子系超伝導を理解する有力な枠組みになっている。

それに対し、最近、VBS状態を形成するスピンギャップMott絶縁体である $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ に圧力をかけると超伝導が現れることが、理研の加藤グループにより見出された。もしこの超伝導が、 (π, π) 反強磁性秩序相に相図上で隣接していないのであれば、上記のような枠組みを超えた、特異な超伝導である可能性がある。

本研究は、微視的な測定手法であるNMR測定を用いて、 $EtMe_3P[Pd(dmit)_2]_2$ において本当に (π, π) 反強磁性秩序相が圧力下で現れず、超伝導相がスピンギャップ相に隣接していることの確定的な証拠を得ること、そしてさらに、圧力下金属相の反強磁性ゆらぎの大きさを評価し、特異超伝導の可能性を探ることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

$X[Pd(dmit)_2]_2$ のNMR測定を行うにあたり、NMRが測定可能な核種の候補として 1H 、 ^{13}C が挙げられる。そのうち 1H 原子は非磁性カウンターイオンX中に含まれているため、dmit上の電子スピンの情報は得られにくいという結論を私はすでに得ている。そのため、dmit分子中の ^{12}C 原子を ^{13}C に置換した試料を理化学研究所の加藤礼三先生に提供していただき、測定を行った。

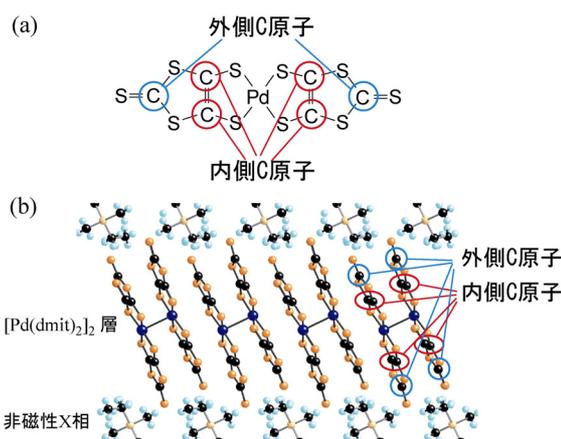


図1 (a) $Pd(dmit)_2$ 分子 (b) $X[Pd(dmit)_2]_2$ の結晶構造(積層を横から見た図)

置換する C サイトとして、図 1 に記すように、外側 C と内側 C の 2 種類のサイトがある。本研究では、まず化学合成が容易な外側 C サイトを ^{13}C に置換した試料を加藤礼三先生に合成していただき、ついで、よりハイパーファインカップリングの大きな内側 C サイトを ^{13}C に置換した試料を提供していただいた。これらの各試料を用いて最低 20mK までの NMR 測定を行った。室温から 1.4K までは ^4He クライオスタットを、この温度以下では $^3\text{He}-^4\text{He}$ 希釈冷凍機を用いた。また、圧力下の測定は、クランプ式 BeCu セルを用いることにより行った。

4. 研究成果

(1) $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$; $\text{X} = (\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ の基底状態

上述スピン液体物質に対して、まず分子外側の ^{13}C -NMR 測定を行った。

その結果、まず NMR スペクトル解析から 20mK という極低温まで古典的秩序化はなく、確かに量子力学的スピン状態が実現していることが確認された。さらに、7.6T の磁場下では約 1K において T_1^{-1} の温度依存性に強いキックがあることが見出された。このキックは 2 次の相転移を強く示唆するものであり、これより低温でスピン波動関数が対称性の破れを伴っていることを強く示唆する。上述のスペクトルの解析より、この対称性の破れは古典的磁気秩序化とは異なることが明らかであり、したがってこの対称性の破れは、古典的秩序とは異なる特異なものである。低温相においては、動的磁化率が急激に失われており、フルギャップレスのフェルミオニックスピン励起は存在せず、磁気励起には何らかのギャップ構造を持っていることが明らかとなった。ただし、この動的磁化率の減少は、温度に対してベキ依存を持っており、このギャップ構造は、ノードギャップ構造である可能性がある。(以上の結果は Nature Physics 6, p673-676 (2010) に発表した。)

さて、このような緩和率の異常が見出されたわけであるが、一方で分子外側の ^{13}C は、図 1 (b) に記すとおり、非磁性 X 相に近く、スピンとは無関係な非磁性 X 相のメチル基分子運動を検出してしまふ懸念が残されていた。この点を払拭するべく、次いで、分子内側の ^{13}C -NMR を行った。その結果分子内側 ^{13}C -NMR のスペクトル、緩和率ともに分子外側の ^{13}C の結果を踏襲しており、したがって、上記緩和率のキックが、確かにスピン系の振る舞いであることが確認された。(この結果は現在投稿中。)

これらの結果を総合することにより、本スピン液体状態は、基底状態において、ある種の対称性の破れ、あるいはトポロジカル構造を持っていることが明らかとなったと言える。

さらに、分子内側 ^{13}C -NMR において、緩和率の磁場依存性を測定した。その結果 7.6T の磁場下では約 1K にあったキック構造が、1.8T では約 0.6K に移動する事が明らかとなった。低温相においてはスピン励起が失われていくため、何らかのスピンギャップ構造が存在するが、通常のスピンギャップ相ならば磁場が大きいくほど転移温度は減少するはずである。今回観測された結果は、これとは反対の振る舞いである。このことは、スピン励起が失われるにもかかわらず、低温相においては高温相より大きな磁化を持っていることを表している。スピン励起が失われているため、この磁化はスピン磁化であるとは考えにくく、軌道磁化の可能性がある。これより、本物質におけるスピン液体基底状態は、軌道磁性を伴うカイラルスピン液体状態である可能性が考えられる。

(2) $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$; $\text{X} = (\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3\text{P}$ の圧力下超伝導

この物質の圧力下の ^{13}C -NMR 測定を行い、圧力-温度相図を微視的な視点から確定させた。この結果、圧力下において、磁気秩序相の出現はなく、Mott 絶縁体相は全てスピンギャップ相であることを見出した。すなわち、この系における超伝導は、スピンギャップ相に隣接していることを微視的な観点から結論付けることに成功した。

このことは、この系における超伝導が、擬二次元系超伝導の有力理論候補である「二副格子反強磁性 (波数 (π, π)) の揺らぎによる $d_{x^2-y^2}$ 超伝導」という観点のものとは異質の相である可能性を暗示するものである。

この点を追求するべく、超伝導母体となる圧力下金属相の性質を、緩和率から評価した。圧力下金属相においては、 T_1^{-1} は温度に比例した Korringa の関係が成立しており、Fermi 流体的な励起を持っていることが確認された。しかしながら、その比例係数より評価した反強磁性揺らぎの程度を表す係数 $K\alpha$ は大きな成長は示しておらず、反強磁性揺らぎがそれほど顕著に増大していないことを見出した。したがって、この系の超伝導は、 (π, π) の反強磁性揺らぎによる $d_{x^2-y^2}$ 超伝導という枠組みでは理解できない特異な超伝導であると考えられる。

このようにスピンギャップ基底状態相と隣接する超伝導相は従来ほとんど知られておらず、超伝導の発現機構の追及に対して一

石を投じるものである。

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 4 件)

① T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, and R. Kato

Instability of a quantum spin liquid in an organic triangular-lattice antiferromagnet

Nature Physics 6, p673-676 (2010).

査読有

② T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, K. Kubo, H. M. Yamamoto, and R. Kato

Superconductivity on the border of a spin-gapped Mott insulator: NMR studies of the quasi-two-dimensional organic system $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Physical Review B **79**, 174517, p1-6 (2009).

[Editors' suggestion に選定]

査読有

③ T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa, M. Tamura, and R. Kato

^{13}C NMR study of the spin-liquid state in the triangular quantum antiferromagnet $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Journal of Physics: Conference Series **145**, 012039, p1-4 (2009).

査読有

④ 伊藤哲明

有機三角格子スピン系 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における量子スピン液体

京都大学低温センター誌 **15**, p3-11 (2009).

査読有

[学会発表] (計 14 件)

① 伊藤哲明

NMR によるフラストレート三角格子 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 系における新奇磁性・超伝導の研究

日本物理学会 第 66 回年次大会 若手奨励賞記念講演

2011 年 3 月 28 日 (東北大震災の為、延期。) 新潟大学

② 久保田健朗

三角格子 Mott 絶縁体スピン液体物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の単一単結晶 ^{13}C -NMR

日本物理学会 第 66 回年次大会

2011 年 3 月 27 日 (東北大震災の為中止。発表は成立扱い) 新潟大学

③ T. Itou

Ground state of the organic spin liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM)

2011 年 1 月 11 日 Sendai International Center (Sendai, Japan)

④ S. Maegawa

NMR study of quantum spin liquid and its phase transition in the organic spin-1/2 triangular lattice antiferromagnet $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

International Conference on Frustration in Condensed Matter (ICFCM)

2011 年 1 月 11 日 Sendai International Center (Sendai, Japan)

⑤ 久保田健朗

^{13}C -NMR でみた $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における三角格子量子スピン液体状態

日本物理学会 2010 年 秋季大会

2010 年 9 月 25 日 大阪府立大学

⑥ T. Itou

Spin liquid state and its instability in the organic triangular 1/2-spin system

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

Highly Frustrated Magnetism

2010 年 8 月 3 日 Johns Hopkins University (Baltimore, America)

⑦ T. Itou

Superconductivity on the Border of a Spin-Gapped Mott Insulator : NMR and ac Susceptibility Studies of $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

ICSM2010 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010)

2010 年 7 月 8 日 Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)

⑧ T. Kubota

Exotic Symmetry Breaking in the Quantum Spin Liquid in the Triangular-Lattice Mott Insulator $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

ICSM2010 (International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010)

2010 年 7 月 6 日 Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)

⑨ 伊藤哲明

^{13}C -NMR studies of the spin liquid material $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

量子スピン液体ミニ研究会

2010年5月28日 理化学研究所

⑩ 久保田健朗

三角格子スピン液体物質

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の低磁場 ^{13}C -NMR

日本物理学会 第65回年次大会

2010年3月22日 岡山大学

⑪ 伊藤哲明

三角格子有機 Mott 絶縁体 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を
舞台としたスピン液体、スピンギャップ、圧
力下超伝導

物性科学領域横断研究会

2009年11月29日 東京大学

⑫ 伊藤哲明

三角格子 Mott 絶縁体 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 塩の分子内側
サイト ^{13}C -NMR II

日本物理学会 2009年秋季大会

2009年9月28日 熊本大学

⑬ T. Itou

The 8th International Symposium on
Crystalline Organic Metals,
Superconductors and Ferromagnets

2009年9月16日 Hilton Niseko Village
(Hokkaido, Japan)

⑭ 伊藤哲明

有機三角格子 Mott 絶縁体 $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ にお
けるスピン液体・スピンギャップ・圧力下超
伝導

京都大学基礎物理学研究所セミナー

2009年6月3日 京都大学基礎物理学研究所

[図書] (計 1件)

① Reizo Kato and Tetsuaki Itou

Molecular Quasi-Triangular Lattice
Antiferromagnets

CRC Press / Taylor & Francis (2011)

in *Understanding Quantum Phase
Transitions* p419-443

[その他]

ホームページ等

<http://www.h.kyoto-u.ac.jp/jinkan/topics/2011/04/52011.php>

http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2010/100712_1.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 哲明 (Itou Tetsuaki)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助教

研究者番号: 50402748

(2) 研究分担者

該当無し

(3) 連携研究者

該当無し