

有機導体におけるスピンおよび電荷ダイナミクスの選択的検出

Selective observation of spin and charge dynamics in organic conductors

理工学研究科物質科学部門 小林 拓矢
Graduate School of Science and Engineering
Takuya Kobayashi

Abstract

Quasi-two-dimensional organic conductors, which are composed of conducting organic molecular layers and insulating inorganic layers, exhibit various physical properties depending on the electronic correlation. Recently, the spin and charge entangled properties have attracted considerable attention from the point of multiferroicity. As a method to distinguish between spin and charge properties, we focus on the nuclear quadrupole resonance (NQR) technique. Because there are no NQR-active nuclides in the organic molecules, few NQR experiments have been carried out. In this study, we found that NQR/NMR measurements using nuclides located in the inorganic layers, which are far away from the organic layers that contribute to electronic properties, can also detect the spin and charge properties of π -electrons of organic molecules. In this report, we present the results of multinuclear NQR/NMR studies on two organic conductors.

1. 緒言

有機電荷移動錯体 D_2X は、有機物でありながら金属や超伝導になる物質として注目され、多くの物質が開発されてきた。 D はドナー分子であり、超伝導を与える代表的な例としては、図1に示す ET 分子や BETS 分子などが挙げられる。 X は1価の陰イオンである。有機超伝導体の超伝導メカニズムとして、電子相関の重要性が理論・実験の両面から指摘されており、物性物理分野において精力的に研究されてきた。また、その電子相関によって発現する物性は、超伝導だけでなく反強磁性、量子スピン液体、電荷秩序、電荷ガラスなど多岐にわたるため、多くの研究者を魅了してきた。

電子相関に由来したこれらの現象は、スピンか電荷の一方を考えることで理解されてきたが、最近では電荷とスピンの自由度が絡み合った物性がマルチフェロイクスの観点から注目を浴びている。これらを理解するには電荷とスピンそれぞれに敏感なプローブを組み合わせた物性測定が必要である。著者は、この両方の性質に直接かつ同時にアプローチする手法として、核四重極共鳴(NQR)法による研究を行っている。

NQR 法とは、核磁気共鳴(NMR)法と類似した手法である。NMR 法では、周りの電子と相互作用を持つ核スピンを介して磁気状態を調べることができる。有機

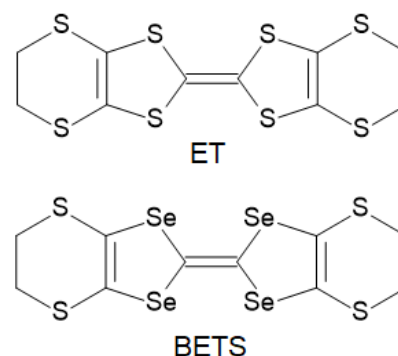


図1 有機導体を構成するドナー分子の例. ET: ビス(エチレンジチオ)テトラチアフルバレン, BETS: ビス(エチレンジチオ)テトラセレナフルバレン

導体の研究においては、有機分子の構成元素である ^1H , ^{13}C , ^{77}Se の核種を利用した NMR 実験が行われてきた。しかしこの手法では、主にスピンの性質しか調べることができない。一方 NQR 法においては、核スピンだけでなく、四極子モーメント Q が原子核位置における電場勾配と相互作用することで、電荷状態の変化が敏感に観測されることが期待される。ただし NQR 可能な核種としては核スピン $I > 1/2$ であることが必要である。 ^1H , ^{13}C , ^{77}Se は全て $I = 1/2$ であるため $Q = 0$ であり、図 1 のような有機分子においては NQR 可能な核種がないため、有機導体の分野においては NQR 実験が行われた例はほとんどなかった。

本研究で対象としている有機導体は、図 2 のように有機分子からなる伝導層と無機分子からなる絶縁層が交互に積層した擬 2 次元的結晶構造を持つ。この無機分子内いくつかの NQR 可能な核種があり、これを利用した研究を着想した。しかし電子物性の主役である伝導層の π 電子とは距離が遠いため、 π 電子の電荷または磁気状態を検出できるかは自明ではなく、注目されてこなかった。本稿では、絶縁層に位置する核種においても π 電子に由来した磁気揺らぎが観測されたことと、電荷自由度に由来した異常物性を検出した二例を紹介する。

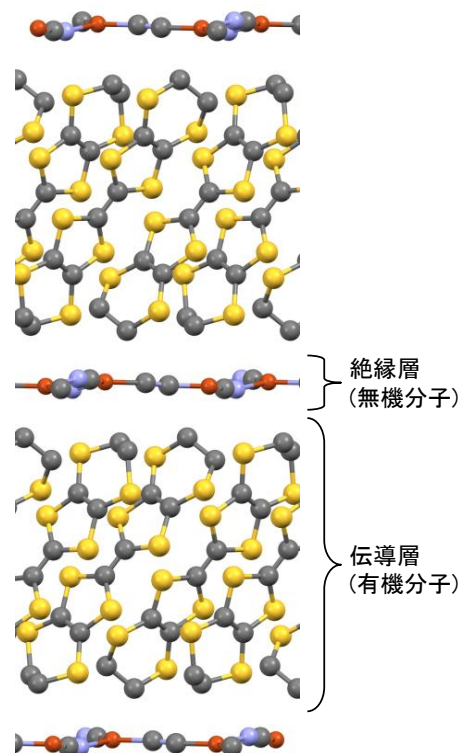


図2 有機導体の結晶構造. 例として $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の構造を示した。

2. 有機超伝導体における電荷およびスピンダイナミクスの選択的観測¹

有機超伝導体 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ は、超伝導ギャップの対称性が d 波であることや Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 超伝導が報告されている非従来型超伝導である^{2,3}。また Ga を Fe に置き換えると 30 T という高磁場で磁場誘起超伝導相が発現するなど興味深い物性を示す⁴。 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ の超伝導メカニズムを考える上で、低温における電子系の異常として NMR 共鳴線幅の増大が観測されていた⁵。同型の $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$ で誘電異常が観測され⁶、この物質においても線幅の増大が観測されたことから⁷、電荷不均化の可能性が指摘されていた。これは電荷揺らぎ超伝導の可能性を示唆する。一方で近年、著者らは $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{GaCl}_4$ の ^{13}C NMR 測定を行い、核スピン-格子緩和率 T_1^{-1} を温度で割った $(T_1T)^{-1}$ (これは動的帯磁率に比例する) が、10 K 以下で増大することを明らかにした⁸。また GaCl_4 の Cl の一部を Br に置換した系において、スピン密度波(SDW)相が超伝導相のごく近傍に存在することも発見した⁹。これらの結果は低温においてはスピン揺らぎが重要であることを示唆する。このように電荷とスピン両方の自由度の重要性が指摘されている中で、どちらが本質的であるかを調べることは超伝導メカニズムを議論する上で重要である。これを調べるために、絶縁層に位置する Ga 核を利用して、 $^{69,71}\text{Ga}$ NMR 実験を行った。 ^{69}Ga と ^{71}Ga は異なる磁気回転比 γ と四極子モーメント Q を持ち、 $^{71}\gamma > ^{69}\gamma$, $^{71}Q < ^{69}Q$ である。つまり、 ^{71}Ga NMR は磁気緩和に敏感であり、 ^{69}Ga NMR は四重極緩和に敏感である。注意すべき点として、 GaCl_4 は正四面体構造であり、Ga 核はその中心に位置するため、静的な電場勾配はほぼゼロである。そのため NQR ではなく NMR 実験が可能であるが、 $^{69,71}\text{Ga}$ 核は $I = 3/2$ であるため電場勾配の揺らぎは NQR 法と同様に検出可能である。

T_1^{-1} 測定はスピンと電荷のダイナミクスを区別することができる。電荷揺らぎや格子振動が支配的であれば $T_1^{-1} \propto Q^2$ となり、スピン揺らぎが支配的であれば $T_1^{-1} \propto \gamma^2$ となる。 $^{69,71}\text{Ga}$ NMR の T_1^{-1} , $^{69,71}T_1^{-1}$ の温度依存性を図 3 に示した。150 K 以上における $^{69,71}T_1^{-1}$ の温度依存性は GaCl_4 イオンに隣接した

BETS 分子のエチレン基のダイナミクスによって説明できる. 150 K 以下では $^{69,71}T_1^{-1}$ の絶対値は小さくなり温度に比例して減少する. この温度依存性は π 電子の磁性を直接観測している ^{13}C NMR の T_1^{-1} , $^{13}T_1^{-1}$ と同じであることから⁸, BETS 層のスピンの揺らぎを観測していると解釈できる. 重要な点として, 150 K 付近で $^{69}T_1^{-1}$ と $^{71}T_1^{-1}$ の絶対値が逆転している. これを詳しく議論するために, $^{71}T_1^{-1}/^{69}T_1^{-1}$ の温度依存性をインセットにプロットした. 150 K 以上では Q^2 の比で説明できるのに対し, 150 K 以下では温度減少に伴い, γ^2 の比に近づいていく. つまり温度が下がるにつれて磁気緩和が支配的になり, 低温では $^{71}T_1^{-1}/^{69}T_1^{-1}$ が Q^2 の比に近づくような, 電荷揺らぎを示唆する振る舞いは観測されなかった. そのため ^{13}C NMR で観測されていた $(^{13}T_1T)^{-1}$ の増大や線幅の異常はスピンの揺らぎによるものと理解できる. このスピンの揺らぎの起源は, 隣接相の SDW 相に由来すると解釈できることから, 超伝導メカニズムにおいて SDW 揺らぎが重要な寄与を持つと考えられる. 以上のように, 絶縁層であっても π 電子の物性を観測できることと, 同位体の性質の違いを利用することで, 電荷とスピンのダイナミクスのどちらが支配的であるかを決定することができた.

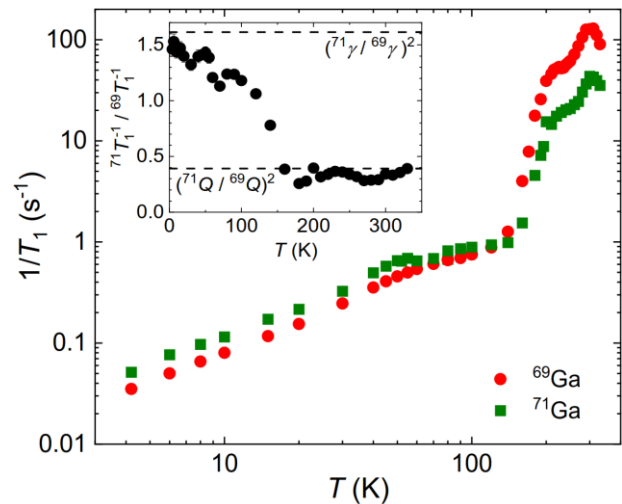


図3 λ -(BETS) $_2$ GaCl $_4$ における $^{69,71}T_1^{-1}$ の温度依存性. インセット: $^{71}T_1^{-1}/^{69}T_1^{-1}$ の温度依存性.

3. 量子スピン液体物質における電荷不均化に由来した2次相転移の発見¹⁰

有機伝導体 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ は常圧下で絶縁体, 約 0.4 GPa の圧力下で超伝導を示す. この物質の特筆すべき物性は常圧下の磁気状態である. この物質は ET 分子 2 個がダイマーを組み, 1 サイトあたり 1 つのホールを持つ half-filling の系である. サイト間の反強磁性交換相互作用が約 250 K であり, 電子相関の強さから反強磁性秩序が低温で予想されるのに対して, 32 mK まで磁気秩序を示さない¹¹. これは, ダイマーのネットワークが等方的な三角格子を形成していることによるスピンフラストレーション効果と考えられており, 量子スピン液体の可能性が実験的に示された最初の例であることから長年にわたり研究されている. この物質の物性は, 基本的にダイマーを単位としたスピンの性質のみを考えることで理解されてきた. 一方近年では誘電異常が 60 K 以下で観測されており, ダイマー内電荷自由度に由来した電荷物性が報告された¹². さらに低温では「6 K 異常」と呼ばれる多くの物性測定に異常が観測されているものの, その詳細については相転移かクロスオーバーかでさえ分からない奇妙な現象があった. この異常は熱容量測定により最初に報告され, スピン液体基底状態へのクロスオーバーであることが指摘された¹³. 一方, 熱膨張測定からは電荷自由度に由来する可能性が指摘されていた¹⁴. そこで本研究では, これらの異常を電荷の観点から調べるために, 絶縁層にある Cu 核 ($I = 3/2$) を利用した NQR 実験を行った.

図 4 の黒丸は ^{63}Cu -NQR の T_1^{-1} , $^{63}T_1^{-1}$ の温度依存性である. 青四角は過去に報告されている $^{13}T_1^{-1}$ の温度依存性であり¹⁵, 比較のために 0.023 の係数をかけている. 高温における $^{63}T_1^{-1}$ は格子振動に由来した緩和率として理解でき, その寄与は低温で減少していく. 40-10 K においては, $^{63}T_1^{-1}$ は $^{13}T_1^{-1}$ と同じ温度依存性を示す. 詳細な議論は紙面の都合上割愛するが, T_1^{-1} の定量的な比較からも $^{63}T_1^{-1}$ において π 電子の磁気揺らぎが観測されていると解釈できる. そして最も重要な結果として, 10 K 以下で $^{13}T_1^{-1}$ とは大きく異なり, $^{63}T_1^{-1}$ が増大し, 6 K で 2 次相転移を示唆する鋭いピークを示すことが観測された. また, 電荷とスピンのどちらが緩和を支配しているかを調べるために $^{65}T_1^{-1}/^{63}T_1^{-1}$ の比を調べ

た. 二つの同位体における $(^{65}Q/^{63}Q)^2$ と $(^{65}\gamma/^{63}\gamma)^2$ の差は Ga 核の場合と比べて小さく, また 6 K 以下では T_1 が分布するために全温度領域での精密な比の決定は困難であったけれども, 6 K で有意に四極子緩和が支配的であることが確認された. この結果に加えて 6 K 異常は $^{13}T_1^{-1}$ では観測されていないこと, NQR スペクトルは 6 K の前後で大きく変化していないことから, 6 K 異常は ET 層の電荷不均化による 2 次相転移であると解釈される. 極低温まで相転移を示さないと考えられていた κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における電荷不均化の発見は, 量子スピン液体としての基底状態の理解に修正が必要であることを示唆する重要な結果である. ただし, どのような電荷不均化が起こっているかは明らかではなく, 今後更なる研究が必要である.

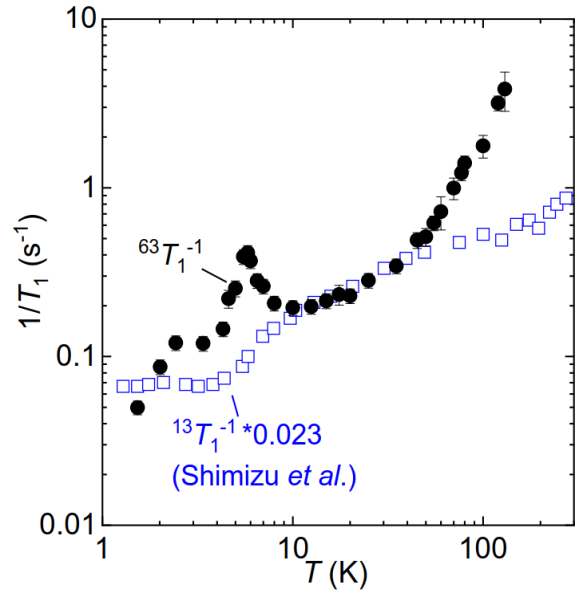


図4 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における $^{63}T_1^{-1}$ の温度依存性. 比較のために $^{13}T_1^{-1}$ の温度依存性を示した¹⁵.

4. さいごに

有機導体における $I > 1/2$ の核種を用いた NMR/NQR 実験は, たとえその核種が絶縁層にあっても有益な情報が得られることを示すことができた. 特に電荷のダイナミクスに関する情報はこれまでの有機導体研究で使われていた実験手法では得られなかったものであり, NQR 法は有機導体の物性を理解する上で強力な手法になると期待される. そもそも典型的な電荷秩序物質においてさえも, これまでに $I = 1/2$ の NMR 実験が行われているのみであり, どのような電荷揺らぎが観測されるかは自明ではない. 今後は典型的な電荷秩序物質における電荷揺らぎを調べるとともに, 電荷とスピンの絡み合った特異な物性の解明を目指す.

5. 参考文献

- ¹ T. Kobayashi, K. Tsuji, A. Ohnuma, and A. Kawamoto, Phys. Rev. B **102**, 235131 (2020).
- ² M.A. Tanatar, T. Ishiguro, H. Tanaka, and H. Kobayashi, Phys. Rev. B **66**, 134503 (2002).
- ³ T. Kobayashi, H. Taniguchi, A. Ohnuma, and A. Kawamoto, Phys. Rev. B **102**, 121106 (2020).
- ⁴ S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto *et al.*, Nature **410**, 908 (2001).
- ⁵ K. Hiraki, M. Kitahara, T. Takahashi, H. Mayaffre, M. Horvatić *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **79**, 074711 (2010).
- ⁶ H. Matsui, H. Tsuchiya, E. Negishi, H. Uozaki, Y. Ishizaki *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **70**, 2501 (2001).
- ⁷ K. Hiraki, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, S. Uji *et al.*, J. Phys. Soc. Japan **76**, 124708 (2007).
- ⁸ T. Kobayashi and A. Kawamoto, Phys. Rev. B **96**, 125115 (2017).
- ⁹ T. Kobayashi, T. Ishikawa, A. Ohnuma, M. Sawada, N. Matsunaga *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 023075 (2020).
- ¹⁰ T. Kobayashi, Q. Ding, H. Taniguchi, K. Satoh A. Kawamoto *et al.*, Phys. Rev. Res. **2**, 042023 (2020).
- ¹¹ Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. Lett. **91**, 107001 (2003).
- ¹² M. Abdel-Jawad, I. Terasaki, T. Sasaki, N. Yoneyama, N. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 125119 (2010).
- ¹³ S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu *et al.*, Nat. Phys. **4**, 459 (2008).
- ¹⁴ R.S. Manna, M. de Souza, A. Brühl, J.A. Schlueter, and M. Lang, Phys. Rev. Lett. **104**, 016403 (2010).
- ¹⁵ Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, and G. Saito, Phys. Rev. B **73**, 140407(R) (2006).