

# 2021 年度 低温物理学研究室

## 1. メンバー

教授 河本 充司  
講師 井原 慶彦  
助教 福岡 脩平  
M2 岡 太耀  
M2 伊藤 悠馬  
M2 林 馨  
M1 齋藤 陸丸  
M1 下橋 正和  
M1 金井 貴寛  
B4 川下 大響  
B4 日吉 竜牙  
B4 若尾 和哉

## 2. 研究成果

### $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>1.2</sub>Cl<sub>2.8</sub> の <sup>13</sup>C-NMR (岡、河本)

*d*波超伝導やFFLO状態が示唆される有機超伝導体  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> の隣接絶縁体状態を調べるために  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>1.2</sub>Cl<sub>2.8</sub> の <sup>13</sup>C-NMR の実験を行った。過去に、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> のアニオン置換により負の化学圧力を与える研究において、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> の低圧側に相当する  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>0.75</sub>Cl<sub>3.25</sub> にSDW相と思われる金属絶縁体転移によるモーメントの小さな反強磁性状態を発見した。そのさらに低圧側は、過去の研究で非磁性絶縁体状態であると確認されており、その詳細は不明であった。また、BETS塩より一般化相図でより低圧側にあると考えられる  $\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> では、局在型の反強磁性状態が観測されており、それとの関連性にも興味をもたれる。<sup>13</sup>C-NMRから、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>1.2</sub>Cl<sub>2.8</sub> 塩の基底状態は、非磁性絶縁体状態ではなく  $\lambda$ -(ET)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> で観測されるものと同様の局在型の反強磁性状態であることがわかった。これにより、 $\lambda$ -(D)<sub>2</sub>GaCl<sub>4</sub> (Dはドナー分子) の一般化相図を確立することができた。この結果に関して現在論文投稿準備中である。

### $\lambda$ -(BEST)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> の反強磁性相の発見 (齋藤、川下、河本)

$\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> は、磁場誘起超伝導を示し、その発現メカニズムである  $\pi$ -*d*相互作用に関して興味をもたれている。 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> は、ゼロ磁場下では反強磁性転移と金属絶縁体転移の2つ転移が存在し、実験データの解釈を複雑にしている。そこで我々は、金属絶縁

体転移を起こさない全温度領域で絶縁体の同型の物質 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ について検証し、ドナー層での $\pi$ - $\pi$ 型の反強磁性を見出した。しかし、その参照物質である $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ は、低温まで反強磁性が観測されず、その原因に関していくつかの要因が提案されていた。近年、BEDT-STF塩よりも低圧側にある $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$ 塩でET塩と同様にup-down型とは異なる局在型の反強磁性状態が発見された。対応するFeCl $_4$ 塩での磁気構造に興味もたれ、 $\lambda$ -(BEST) $_2$ FeCl $_4$ 塩を合成し、その磁性を調べた。配向試料の磁化測定から $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ と同様に異方性が観測され、またメスバウアー測定からは26 K付近から内部磁場の発達が発見された。この結果は低温で反強磁性転移がおきていることを示している。また磁化の異方性の詳細な実験からは、BETS塩に比べて $\pi$ -d相互作用が小さいことが示唆され、さらに、BETS分子とBEST分子の分子構造の違いからTTF骨格の内側のカルコゲンとFeCl $_4$ イオンのCl原子のコンタクトが $\pi$ -d相互作用に重要な役割をしていることが明らかになった。以上の成果はPhys. Rev. Bに投稿し受理された。

#### 混晶塩 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の磁気状態と温度-鉄濃度相図の完成(伊藤、福岡)

混晶塩 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$  ( $0.2 \leq x \leq 1.0$ ) について $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー、熱容量測定を行い、磁気状態の鉄濃度依存性を調べた。その結果、3d電子スピンの常磁性的挙動、3d電子の磁化のステップ状の成長が全濃度範囲で観測されることを確認した。また、混晶比に比例するように3d電子スピンの受ける内部磁場が変化すること、反強磁性転移が $x = 0.2$ の低濃度領域でも観測されることを示した。

#### $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ における反強磁性秩序の安定化と $\pi$ -d相互作用の役割(伊藤、福岡)

$\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ で観測される低温まで磁気秩序を示さない特異な電子状態に上記の $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の反強磁性相がどのように接続するかを検証するため、鉄濃度が極端に薄い領域( $0 \leq x \leq 0.2$ )での磁気状態を $^{13}\text{C}$  NMR、 $\mu\text{SR}$ 測定から詳細に調べた。その結果、鉄濃度が10%( $x = 0.1$ )以下において、NMRのスピン格子緩和率の発散が抑制され、muon spin precessionが観測されなくなるという結果を得た。この結果は $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ で抑制されていた磁気秩序が $\pi$ -d相互作用の導入により、急激に安定化されることを示しており、 $\pi$ -d相互作用が磁気秩序形成に強くかかわっていることを示す重要な結果である。

#### $\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ Hg(SCN) $_2$ Clの $^{13}\text{C}$ NMR (若尾、福岡)

$\beta''$ -(BEDT-TTF) $_2$ Hg(SCN) $_2$ Clは150 K以下で抵抗率が金属的挙動から半導体的挙動に変化し、72 K以下で抵抗率が急激に上昇する振る舞いを見せる。また、赤外反射率の測定から、電荷秩序転移を示唆するスペクトルの分離が72 K以下で観測される。一方で、150 ~ 72 Kの間ではスペクトルのブロード化が観測されているが、その詳細は不明である。そこで

我々は、 $\beta''$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>2</sub>Clについて単結晶 <sup>13</sup>C NMR測定を行い、その電子状態について調べた。その結果、およそ 150 K付近でNMRのスペクトル強度が消失するような振る舞いが観測された。同様の挙動は他の電荷秩序転移を示す物質群でも観測されており、150 Kから電荷不均一が発達していると解釈できる。一方で、消失したスペクトルは 120 K以下で再び観測されるようになり、およそ 70 K以下でスペクトルの分裂が観測された。これは電荷秩序化により、BEDT-TTF分子の価数に分布が生じたことに起因していると推測している。現在、電荷分離の定量評価、電荷秩序パターンを検証するために、スペクトルの分裂幅の評価、低温X線構造解析に継続して取り組んでいる。

#### パルス磁場NMR装置の改良と物性測定（林、井原）

パルス磁場装置とNMR分光器を組み合わせることで非常に高い磁場領域までのNMR測定を行った。

#### バレンススキップ物質のNMR測定（下橋、井原）

バレンススキップ性を示す超伝導体においてNMR測定を用いて局所的な電荷状態の観測を試みた。

#### カゴメ反強磁性体のNMR測定（日吉、井原）

強い幾何学的フラストレーション効果により磁気秩序が抑制されているカゴメ反強磁性体において、NMR測定から低温の磁気状態を調べた。

### 3. 成果発表（レフェリー制のあるジャーナルには \* 印を付ける）

#### <原著論文>

\*[1] Magnetic properties of the Shastry–Sutherland lattice material BaNd<sub>2</sub>ZnO<sub>5</sub>  
Yuto Ishii, G. Sala, M. B. Stone, V. O. Garlea, S. Calder, Jie Chen, Hiroyuki K. Yoshida, Shuhei Fukuoka, Jiaqiang Yan, Clarina dela Cruz, Mao-Hua Du, David S. Parker, Hao Zhang, Cristian D. Batista, Kazunari Yamaura, and A. D. Christianson  
Phys. Rev. Materials **5**, 064418 (2021)

\*[2] Possible Magnetic Structure with a Tilted Helical Plane in SmBe<sub>13</sub> Probed by <sup>9</sup>Be-NMR Study  
Hiroyuki Hidaka, Yoshihiko Ihara, Tatsuya Yanagisawa, and Hiroshi Amitsuka  
J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 093701 (2021)

\*[3] Nuclear magnetic resonance measurements in dynamically controlled field pulse  
Y. Ihara, K. Hayashi, T. Kanda, K. Matsui, K. Kindo, and Y. Kohama

Rev. Sci. Instrum **92**, 114709 (2021)

**<会議抄録等>**

なし

**<著書>**

《単著》

なし

《共著》

なし

《編著》

なし

**4-1. 学術講演（国際学会・国際シンポジウム）（発表者に \* 印を付ける）（開催年月日を入れる）**

**<基調講演>**

なし

**<招待講演>**

\*Y. Ihara,

“NMR observation of valence skipping phenomena in superconducting  $\text{In}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ”

IFMP seminar, Online (Dresden Germany)

2021/6/29

\*Y. Ihara, H. K. Yoshida,

“NMR study for anisotropic low-energy excitation in  $S = 1/2$  kagome antiferromagnet Ca-kapellasite”

The 3rd Quantum Matter Workshop, Online (Tsung-Dao Lee Institute, Shanghai, China)

2021/8/23-27

**<一般講演>**

《口頭発表》

\*S. Fukuoka

“Phase Diagram and Anomalous Magnetic Properties in  $\pi$ -d System of  $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ ”

International Symposium on Thermal and Entropic Science for Young Thermodynamicists 2021 (ISTES-YT-2021), Online (Osaka University)

2021/6/11-12

\*Y. Ito, K. Haruyama, Y. Ihara, A. Kawamoto, S. Fukuoka,

“Stabilization of antiferromagnetic ordered state in  $\pi$ -d system of  $\lambda$ -(BEDT-  
STF)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>”

Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers  
(YOUNG MULTIS 2021), Online (Institute of Nuclear Physics Polish Academy of  
Sciences, Kraków, Poland) 2021/7/5-7

\*T. Oka, A. Kawamoto, M. Sawada, T. Ishikawa, T. Kobayashi,

“<sup>13</sup>C-NMR study of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> (x = 0.9)”

Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers  
(YOUNG MULTIS 2021), Online (Institute of Nuclear Physics Polish Academy of  
Sciences, Kraków, Poland) 2021/7/5-7

#### 《ポスター発表》

\*R. Saito, Y. Iida, A. Ito, T. Kobayashi, H. Taniguchi, N. Matsunaga, S. Fukuoka,  
A. Kawamoto,

“Investigation of  $\pi$ -d interaction in  $\lambda$ -(BEST)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>”

Multiscale Phenomena in Condensed Matter Online conference for young researchers  
(YOUNG MULTIS 2021), Online (Institute of Nuclear Physics Polish Academy of  
Sciences, Kraków, Poland) 2021/7/5-7

#### 4-2. 学術講演（国内学会・国内その他）（発表者に \* 印を付ける）

##### <招待講演>

##### <一般講演> 《口頭発表》

\*井原慶彦、吉田紘行、松井一樹、小濱芳允

「2D-NMR測定によるCaCu<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oの短距離相関状態の研究」

日本物理学会第76回年次大会、オンライン、2021年3月12-15日

\*林馨、下橋正和、井原慶彦、神田朋希、松井一樹、小濱芳允、木村健太、木村剛

「パルス磁場中NMR測定によるPb(TiO)Cu<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>の磁場誘起磁気値秩序状態の研究」

日本物理学会第76回年次大会、オンライン、2021年3月12-15日

\*岡太耀、河本充司、澤田賢志、石川貴子、小林拓矢

$\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>GaBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub> (x = 0.9) の <sup>13</sup>C-NMR

日本物理学会第76回年次大会、オンライン、2021年3月12-15日

\*河本充司, 福岡脩平, 小川巧真, 伊藤悠馬, 伊藤有咲, 小林拓矢, 谷口弘三  
 $\lambda$ -(BEST) $_2$ GaCl $_4$  塩の  $^{69,71}\text{Ga}$ -NMR

日本物理学会第76回年次大会、オンライン、2021年3月12-15日

\*伊藤悠馬, 春山和希, 福岡脩平, 井原慶彦, 河本充司  
 $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ における磁気秩序の安定化

日本物理学会第76回年次大会、オンライン、2021年3月12-15日

\*井原慶彦, 日吉竜冴, 下橋正和, 林馨, 荒木勇介, 徳永祐介, 有馬孝尚  
「強磁場NMR測定による極性キラル磁性体Ni $_2$ InSbO $_6$ の磁場誘起磁気状態の研究」

日本物理学会2021年秋季大会、オンライン、2021年9月20-23日

\*下橋正和, 日吉竜冴, 林馨, 井原慶彦, 十倉好紀, 田口康二郎, Markus Kriener  
「 $^{115}\text{In}$  NMR測定によるIn $_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ におけるIn価数の研究」

日本物理学会2021年秋季大会、オンライン、2021年9月20-23日

\*福岡脩平, 伊藤悠馬, 井原慶彦, 河本充司  
 $^{69/71}\text{Ga}$  NMRからみた $\lambda$ -(BEDT-STF) $_2\text{GaCl}_4$ の低温磁気状態

日本物理学会2021年秋季大会、オンライン、2021年9月20-23日

#### 《ポスター発表》

なし

#### 5. 国際学会および国際シンポジウムの組織で（開催年月日を入れる）

<主催（委員長）>

なし

<組織・運営委員>

なし

<座長>

なし

#### 6. 在外研究

東京大学物性研究所 国際超強磁場科学研究施設利用

申請者 福岡脩平（代表）、伊藤悠馬

「中性イオン性物質における相転移の磁場制御と磁気抵抗現象の探索」

東京大学物性研究所 国際超強磁場科学研究施設利用

申請者 福岡脩平（代表）、岡大耀

「 $\lambda$ 型有機導体の示す負の巨大磁気抵抗、磁場誘起絶縁体金属転移の解明」

## 7. 科研費、助成金等の取得状況

基盤研究（C）、代表：河本充司

「核磁気共鳴による柔粘性強誘電体の発現メカニズムの解明と新規物性探索」（2019-2022）

基盤研究（B）、代表：井原慶彦

「小型汎用パルス強磁場を用いた先端測定による強磁場物性開拓」（2019-2023）

基盤研究（B）、分担：井原慶彦（代表：吉田紘行）

「ブリージング異方性の制御によるカゴメ反強磁性体の異常磁気物性の開拓」（2021-2023）

公益財団法人 池谷科学技術振興財団 単年度研究助成 代表：井原慶彦

「ミクロな磁気構造観測によるマルチフェロイック材料の電気磁気独立制御法の開拓」

公益財団法人 中谷医工計測技術振興財団 技術開発研究助成 代表：井原慶彦

「超長時間—超安定パルス磁場を用いたMRI開発」

若手研究、代表：福岡脩平

「非対称なダイマー構造が誘起する新奇な電子状態の解明と機能開拓」（2019-2022）

基盤研究（B）、分担：福岡脩平（代表：井原慶彦）

「小型汎用パルス強磁場を用いた先端測定による強磁場物性開拓」（2019-2023）

公益財団法人 泉科学技術振興財団 2019年度研究助成金

「dimer構造を持つ分子性固体が示す新奇誘電応答現象の探索と解明」（2019-2021）

公益財団法人 住友財団 基礎科学研究助成 代表：福岡脩平

「精密角度分解熱容量測定装置の開発と有機超伝導体及び量子磁性体への応用」（2019-2021）

## 8. その他

プレスリリース 井原慶彦

「磁場変化の大きいパルス磁場中での NMR 緩和率測定に世界で初めて成功 ～極限的な強磁場下での精密測定に期待～」

2021/11/15