

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03856

研究課題名(和文) 層状有機伝導体における三角格子構造の異方性と電子状態の解明

研究課題名(英文) Study of the electronic states of organic conductors with anisotropic triangular lattice

研究代表者

川本 正 (Kawamoto, Tadashi)

東京工業大学・物質理工学院・助教

研究者番号：60323789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ドナーとアニオンの比が1:1である「真性モット絶縁体」であるbeta-(BEDT-TTF)TaF6は狭いバンド幅であり、ネール温度10 Kの反強磁性状態になる。この物質と酷似した構造をもつzeta-(BEDT-TTF)PF6のバンド構造が1次元的事実であることが明らかになった。zeta-PF6はスピンパイエルス状態になるが、beta-TaF6は四角格子型のため反強磁性状態をとると考えられる。一方、異方性の強い三角格子をもつkappa-(BEDT-TTF)2TaF6は1.6 Kまで常磁性のままであるが、この物質に220 Kで構造相転移があることを見出した。低温では三斜晶のドメイン構造になる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モット絶縁体は固体物理分野において重要な研究対象であり続けている。本研究において得られた、「真性モット絶縁体」の実験結果や計算結果は有機超伝導の分野だけではなく、広く超伝導や強相関電子系の研究分野において重要であると考えられる。また、異方性の強い三角格子をもつダイマーモット絶縁体の構造相転移の発見は、低温のスピン状態との関連性の解明が期待される。

研究成果の概要(英文)：A genuine Mott insulator beta-(BEDT-TTF)TaF6 has a 1:1 donor-to-anion ratio without dimerization, and shows an antiferromagnetic state below the Neel temperature of 10 K. By contrast, zeta-(BEDT-TTF)PF6 shows a spin-Peierls state at approximately 40 K. The energy band structure calculated shows a one-dimensional electronic state for zeta-PF6. The square lattice structure of beta-TaF6 is the origin of the antiferromagnetic state. kappa-(BEDT-TTF)2TaF6 with anisotropic triangular lattice shows a paramagnetic state even at 1.6 K. The structural phase transition has been observed at 220 K. The low temperature structure is a domain structure with the triclinic lattice. The crystallographically independent BEDT-TTF is two, A and B molecules, in the low temperature phase.

研究分野：有機伝導体の物性

キーワード：有機伝導体 モット絶縁体 構造相転移

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

固体物理分野においてモット絶縁体は重要な研究対象であり続けている。有機伝導体において、伝導性を担う分子が井桁状に配列した物質 κ 型と呼ばれる配列は、分子の強い 2 量体(ダイマー)に電荷がひとつの実効的 1/2 充填率バンドをもつ。ダイマーは三角格子を形成しており、その異方性と電子相関の強さによってモット絶縁体・超伝導体・スピン液体といった電子状態が現れる。我々は近年ドナーとアニオンの組成比が 1:1 である「真性モット絶縁体」を発見した。この物質により理想的なモット絶縁体の電子状態を実験により解明できる。また、伝導層とアニオン層以外にモット絶縁体や電荷秩序といった強相関絶縁層が挿入された構造をもつ層状超伝導体が近年発見されている。このような物質において強相関絶縁層と伝導層との相互作用が超伝導発現に関係していると考えられる。強相関電子系物質の電子状態の解明は、このような物質群の超伝導状態の理解にもつながると考えられる。

2. 研究の目的

三角格子の異方性の極限は四角格子と 1 次元鎖である。ドナーとアニオンの組成比が 1:1 である「四角格子型真性モット絶縁体」やスピン液体の可能性がある 1 次元鎖よりの三角格子をもつ κ 型ダイマーモット絶縁体を中心にして、真性モット絶縁体やダイマーモット絶縁体の構造・電子物性を解明する。また、モット絶縁体や電荷秩序といった強相関絶縁層を含む層状超伝導体から新奇な電子状態の探索と解明を目的とする。

3. 研究の方法

X 線回折実験はイメージングプレートと四軸回折計を用いた。磁気抵抗は超伝導マグネット (11T) によって測定した。磁気トルクの測定はマイクロカンチレバーと超伝導マグネット (11T) を用いて測定した。また、結晶構造解析によって得られている原子座標を用いて、エネルギーバンド計算を行なった。

4. 研究成果

(1) β -(BEDT-TTF)TaF₆ はドナー : アニオンの比が 1:1 でドナーがダイマー構造をもたない四角格子の配列構造(図 1(a))であるため、バンド充填率が 1/2 の真性モット絶縁体である。この物質の基底状態は磁気トルクの測定によってネール温度 10 K の反強磁性絶縁体であり、スピントップは 1 T 程度で磁化容易軸はドナー分子のカラム間方向(ドナー分子の短軸方向)である。電気抵抗の温度依存性において、室温近傍のアレニウス型で振る舞う領域から見積もられたエネルギーギャップ E_g は 0.55 eV である。この物質と酷似した ζ -(BEDT-TTF)PF₆ という物質がある。 ζ -PF₆ は結晶構造が酷似しているがエネルギーバンド構造を計算したところ、TaF₆ よりもバンド幅が広く、フェルミ面は 1 次元的なものが得られた。 ζ -PF₆ の反射スペクトルから見積もられているオンサイトクーロン反発が $U = 0.82$ eV と報告されていることを用いて、TaF₆ のバンド幅 W は $U - W = E_g$ から 0.27 eV と見積もられた。これはバンド計算からの見積もり 0.30 eV と一致する。 ζ -PF₆ の基底状態はスピンパイエルス状態と考えられおり、バンド計算による系の次元性とも矛盾していない。TaF₆ が反強磁性になるのは分子短軸方向のトランスファー積分が ζ -PF₆ のおよそ 1/4 程度であり、四角格子を形成していることによると考えられる。

(2)BEDT-TTF の TaF₆ 塩には多形が存在する。2:1 塩では分子がねじれと短軸方向のシフトを交互に繰り返した積層構造をもつ δ 型 2 種類と分子が井桁型に配列した κ 型(図 1(b))がある。 δ 型は室温近傍で電荷秩序転移を示し、基底状態はスピンシングレット状態である。一方、 κ 型は抵抗の温度依存性が室温から半導体的であることからダイマーモット絶縁体とみなせ、磁気秩序を 1.6 K でも示さないことが明らかになっている。この物質の電気抵抗の温度依存性において、220 K 近傍にキックを示す。これはゼーベック係数の温度依存性においても見られることから、構造が変化している可能性がある。そこで低温の X 線回折実験を行った。X 線振動写真から、220 K より低温ではブラッグスポットが 2 つに分裂することが観測された。昇温させると分裂していたブラッグスポットが元に戻ることから、構造相転移の可能性が示唆される。そこで、四軸回折計により特定のブラッグ反射を特定の方向にスキャンする実験を行なった。020 反射の a^* 軸方向のスキャンにおいて、ピークプロファイルの分裂が確認された。この結果は b^* 軸が a^* 軸方向にわずかに傾くことを意味している。対称性の理論から、室温で C 底心単斜晶の格子から三斜晶のドメイン構造への構造相転移であることを明らかにした。対称性が低下することから結晶学的に独立な BEDT-TTF 分子は 1 分子から 2 分子へ、アニオン TaF₆ は 0.5 分子から 1 分子へと増加す

ることになる。低温での独立な BEDT-TTF を A 分子と B 分子とすると、この構造相転移の場合は A-A ダイマーと B-B ダイマーが形成されることが明らかになった。結晶学的に 2 種類のダイマーが存在することから、電荷の偏りが起きている可能性がある。

(3) 新たな 1:1 塩として新型構造の (BEDT-TTF)TaF₆ が 1 次元鎖構造を有することを、X 線結晶構造解析やバンド計算から明らかにした(図 1(c))。室温から半導体的であり、アレニウスの振る舞う温度領域から見積もられたエネルギーギャップは 0.44 eV である。低温ではスピンパイエルス状態になると予想されるが、新たな試料が得られず磁気的性質を明らかにすることはできなかった。

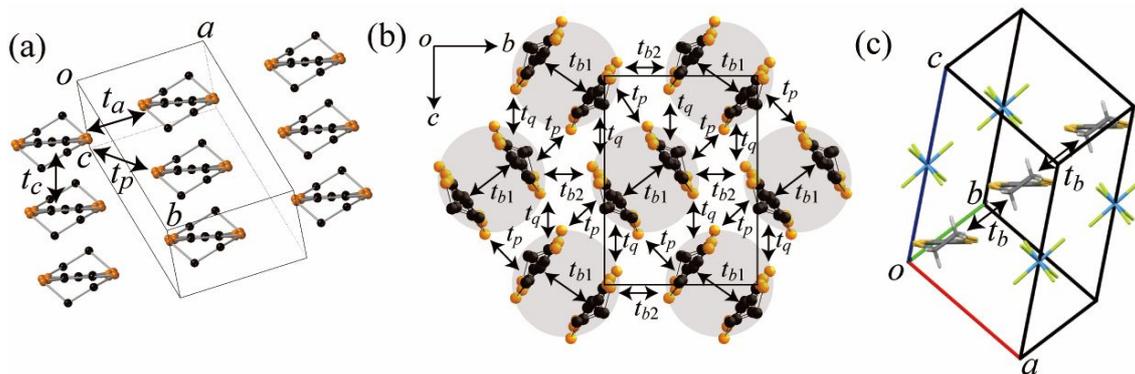


図 1. (a) β -(BEDT-TTF)TaF₆ (b) κ -(BEDT-TTF)₂TaF₆ (c) 新型(BEDT-TTF)TaF₆の結晶構造。(a)と(c)はドナーとアニオンの比が 1:1 の真性モット絶縁体である。(b)はドナーとアニオンの比が 2:1 のダイマーモット絶縁体である。

本報告書にて記した研究成果は有機超伝導の分野だけではなく、広く超伝導や強相関電子系の研究分野において重要であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Shirahata, S. Kohno, K. Furuta, S. Katayama, K. Suzuki, T. Kawamoto, T. Mori, and Y. Misaki	4. 巻 61
2. 論文標題 Organic molecular conductors based on tetraethyl-TTP: structural and electrical properties modulated by the anion size and shape	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 7754-7764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c04004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 川本正、倉田浩平、森健彦、熊井玲児	4. 巻 90
2. 論文標題 A new genuine Mott insulator: beta-(BEDT-TTF)TaF6	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 103703-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.103703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. de Caro, K. Jacob, M. Revelli-Beaumont, C. Faulmann, L. Valade, M. Tasse, S. Mallet-Ladeira, S. Fan, T. Kawamoto, T. Mori, J. Fraxedas	4. 巻 278
2. 論文標題 Superconducting super-organized nanoparticles of the superconductor (BEDT-TTF) ₂ Cu(NCS) ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Synth. Met.	6. 最初と最後の頁 116844-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.synthmet.2021.116844	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川本正、森健彦
2. 発表標題 ダイマーマット絶縁体kappa-(BEDT-TTF) ₂ TaF ₆ の構造相転移
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本正、森健彦
2. 発表標題 ダイマーマット絶縁体kappa-(BEDT-TTF)2TaF6の低温構造
3. 学会等名 日本物理学会春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川本正、倉田浩平、森健彦
2. 発表標題 真性モット絶縁体(BEDT-TTF)TaF6における多形体構造
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川本正、久米田翔平、森健彦、熊井玲児、白旗崇、御崎洋二
2. 発表標題 半金属的なフェルミ面をもつ有機伝導体(DMEDO-TTF)2ReO4の構造と物性
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川本正、他
2. 発表標題 真性モット絶縁体beta-(BEDT-TTF)TaF6とzeta-(BEDT-TTF)PF6
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川本正、他
2. 発表標題 有機超伝導体 $\kappa\text{-L}-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{CF}_3)_4(\text{TCE})$ の輸送特性と磁気トルク
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	Argonne National Laboratory			
フランス	Universite de Toulouse			