

令和元年6月10日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05436

研究課題名(和文) 強相関絶縁層が挿入された新型層状有機超伝導体における新奇な電子状態の探索

研究課題名(英文) Electronic state of new type layered organic superconductors including strongly correlated insulating layers

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：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(BEDT-TTF)TaF6の基底状態がネール温度10 Kの反強磁性絶縁体であることを明らかにした。(BEDT-TTF)2TaF6に複数存在する多形の構造と電子状態も明らかにした。特にkappa型では歪んだ三角格子のダイマーモット絶縁体であるにも関わらず、スピン液体の可能性を見出した。強相関絶縁層をもつ層状超伝導体(EtDTET)(TCNQ)の構造と超伝導転移点を対応させた。2種類ある(BEDT-TTF)2Cu(CF3)4(TCE)の量子振動の測定から、双方とも実効的に1/2充填率バンドであることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体において、同一サイトでの電子のクーロン反発によって絶縁体となるモット絶縁体の研究は古くからなされている。四角格子をもつモット絶縁体はそれに相当する物質がないため、理論からの研究がなされている。(BEDT-TTF)TaF6は四角格子をもつ真性モット絶縁体であり、この物質の基底状態が反強磁性絶縁体であることを実験で確定させたことは、モット絶縁体の研究において重要な結果である。また、このような絶縁体の層が組み込まれた層状超伝導体の電子状態を実験により詳しく調べることで、超伝導発現における絶縁層の必要性の解明に繋がるものである。

研究成果の概要(英文)：The ground state of the genuine Mott insulator (BEDT-TTF)TaF6 is an antiferromagnetic insulating state below the Neel temperature 10 K. Structural and electronic states of organic conductors composed of (BEDT-TTF)2TaF6 have been investigated. The kappa-type compound is a dimer-Mott insulator, and has an anisotropic triangular lattice located between the triangular lattice and the one-dimensional limit. This compound shows a paramagnetic state down to 1.6 K, indicating the possibility if a spin liquid phase. The superconducting transition of the layered organic superconductor (EtDTET)(TCNQ) shows strongly sample dependences. The superconducting transition temperature has been measured by the magnetic torque, and the crystal structure of the same sample has been analyzed. The quantum oscillation of two polymorphs in (BEDT-TTF)2Cu(CF3)4(TCE) has been measured; the cross-sectional area of the Fermi surface indicates that the energy band of both compounds is effectively half-filled.

研究分野：有機伝導体

キーワード：超伝導 結晶構造 電荷秩序 モット絶縁体

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-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。有機超伝導体においてモット絶縁体と考えられている物質群は強い 2 量体構造の分子配列をもっており、2 量体に電荷がひとつの実効的 1/2 充填率バンドとみなされるダイマーモット絶縁体である。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。このような層状物質の電子状態を解明することで、新規な超伝導の発現機構に迫れる可能性がある。

2. 研究の目的

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」や強相関絶縁層を含む層状超伝導体を中心にして、真性モット絶縁体の電子物性を解明し、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 線回折実験は実験室レベルの X 線と高エネルギー加速器研究機構の放射光を利用した。転移温度を確認するために X 線回折で格子定数を確認した試料の磁気トルクを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。より強磁場下での磁気抵抗や量子振動の実験は物質・材料研究機構の強磁場施設 (20 T) を利用した。

4. 研究成果

(1) (BEDT-TTF)TaF₆ はドナー:アニオンの比が 1:1 でドナーが 2 量体をもたない四角格子の配列構造であるため、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を明らかにした。低温 X 線回折の実験では超格子反射は観測されず、構造相転移と思われるような変化は見られなかった。磁気トルクの測定において、基底状態はネール温度 10 K の反強磁性絶縁体であることを明らかにした。スピフロップは 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。

(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、基底状態はスピシングレット状態であることを明らかにした。この物質には晶系が単斜晶の物質と直方晶の物質が存在し、転移温度は直方晶の方が高い。他の 8 面体アニオンの δ 型物質についても晶系まで区別すると、アニオン体積が大きくなると転移温度が上昇する化学圧力の効果が見られることを明らかにした。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 でも示さないことを見出した (図 1(a) (b))。ドナーの 2 量体は歪んだ三角格子であるため、一次元鎖に近い電子状態が予測されるが、実験結果はスピ液体の可能性を示唆している (図 1(c))。

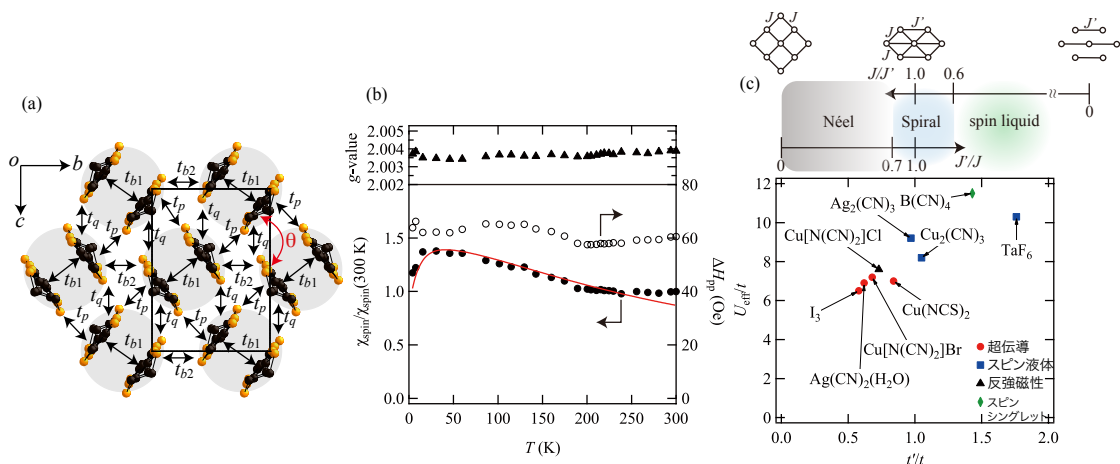


図 1. (a) 結晶構造 (b) 電子スピン共鳴によるスピン磁化率の温度依存性 (c) k 型 BEDT-TTF 塩の相図。横軸は左から四角格子-三角格子-一次元鎖へと変化している。縦軸は電子相関の強さ。

(3) ドナー・アクセプター型の有機超伝導体(EtDTET) (TCNQ)の超伝導転移は試料依存性が強いことが判明したため、構造と超伝導転移の関係をはっきりさせる必要が生じた。単結晶を厳選してカンチレバーによる磁気トルク測定により 1 T の磁場下で $T_c = 4.3$ K の超伝導体が存在することを確認した。そして、同一試料の X 線結晶構造解析を行った。その結果、発表されている構造をもつ物質は $T_c = 4.3$ K の常圧超伝導体であることが確定した。分子の結合距離から TCNQ 2 分子で電荷がひとつの状態であり、極めて一次元性の強いバンド構造であることから、TCNQ 層はダイマーモット絶縁体であり、超伝導はドナー層が担っているものと考えられる。一方、抵抗測定で $T_c = 6.9$ K と 4.8 K の 2 段階転移を示した試料の X 線回折を行ったところ、格子定数は上記のものと同じだが、それでは説明のつかない反射をいくつか観測した。仮に超格子反射とすると伝導層間方向の 2 ないし 4 倍周期に相当するが、試料が劣化しているため、単結晶試料においてこれが現れているのかは明らかでない。

(4) (BEDT-TTF)₂Cu(CF₃)₄(TCE)には多形があり、 T_c の低い κ 相と T_c の高い $\kappa\alpha'$ 相がある。量子振動の実験において、双方とも κ 層のフェルミ面が観測された。フェルミ面の断面積からバンド充填率は実効的に 1/2 が確定した。したがって、 $\kappa\alpha'$ 相の α' 層のバンドは 3/4 充填率となり、電荷秩序状態にあることと矛盾しない。化学組成・超伝導を担う伝導層のフェルミ面やバンド構造が同じであるにも関わらず、 κ 相と $\kappa\alpha'$ 相とで T_c が大きく異なるのは α' 層の存在であることが示唆される。しかし、どのような相互作用が T_c に影響を与えているかは未だ明らかになっていない。

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。本成果により、2018 年の国際会議 Gordon Research Conferences で Flash Presentation に選抜された。今後の発展として、強相関絶縁層と伝導電子の相互作用による新奇な超伝導発現機構の発見が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① T. Kawamoto, K. Kurata, and T. Mori, “A new dimer Mott insulator: κ -(BEDT-TTF)₂TaF₆”, J. Phys. Soc. Jpn., **87**, 083703-1 - 083703-4 (2018) 査読あり.

DOI: <https://doi.org/10.7566/JPSJ.87.083703>

② Y. Kiyota, T. Kawamoto, H. Mori, and T. Mori, “The thermoelectric power ob band-filling controlled organic conductors, β' -(BEDT-TTF)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_x”, J. Mater. Chem. A, **6**, 2004 - 2010 (2018) 査読あり.

DOI: [10.1039/c7ta06987a](https://doi.org/10.1039/c7ta06987a)

③ S. Kitou, T. Fujii, T. Kawamoto, N. Katayama, S. Maki, E. Nishibori, K. Sugimoto, M. Takata, T. Nakamura, and H. Sawa, “Successive dimensional transition in (TMTTF)₂PF₆ revealed by synchrotron x-ray diffraction”, Phys. Rev. Lett. **119**, 065701-1 - 065701-5 (2017) 査読あり.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.119.065701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.065701)

④ T. Kawamoto, K. Kurata, T. Mori, and R. Kumai, “Charge ordering transitions of the new organic conductors δ_m - and δ_o -(BEDT-TTF)₂TaF₆”, Magnetochem. **3**, 14-1 - 14-13 (2017) 査読あり.

DOI: [10.3390/magnetochemistry3010014](https://doi.org/10.3390/magnetochemistry3010014)

⑤ S. Kumeta, T. Kawamoto, T. Shirahata, Y. Misaki, and T. Mori, “Metal-insulator transition of the new one-dimensional organic conductors with complete uniform stacks: (DMEDO-TTF)₂X (X = ClO₄ and BF₄)”, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094701-1 - 094701-6 (2016) 査読あり.

DOI: [http://doi.org/10.7566/JPSJ.85.094701](https://doi.org/10.7566/JPSJ.85.094701)

⑥ 川本 正, 森 健彦, “絶縁層に極性分子をもつ有機超伝導体” 日本物理学会誌 **71**, No. 8, 541-546 (2016) 査読あり.

DOI: https://doi.org/10.11316/butsuri.71.8_541

[学会発表] (計 8 件)

① 川本正, 森健彦, 杉浦栞理, 寺嶋太一, 宇治進也, 白旗崇, 御崎洋二「有機超伝導体(EtDTET) (TCNQ)の超伝導転移と構造」 日本物理学会第 74 回年次大会、2019 年 3 月.

② 川本正、倉田浩平、森健彦「ダイマーモット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂TaF₆の磁気トルク」日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年 9 月.

③ 川本正、倉田浩平、森健彦 “A new dimer Mott insulator: κ -(BEDT-TTF)₂TaF₆” Gordon Research Conferences, Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, 2018 年 8 月.

④ 川本正、倉田浩平、森健彦、熊井玲児 “A genuine Mott insulator β -(BEDT-TTF)TaF₆” The 12th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM 2017)、2017 年 9 月.

⑤ 川本正、倉田浩平、森健彦、熊井玲児「2 種類の δ 型(BEDT-TTF)₂TaF₆における電荷秩序転移」日本物理学会 2017 年秋季大会、2017 年 9 月.

⑥ 川本正、倉田浩平、森健彦、熊井玲児「真性モット絶縁体(BEDT-TTF)TaF₆の低温構造」日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月.

⑦ 川本正、倉田浩平、森健彦「2 次元正方格子をもつ真性モット絶縁体(BEDT-TTF)TaF₆の磁気トルク」日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月.

⑧ 川本正、森健彦、寺嶋太一、宇治進也、John A. Schlueter “Structural and electronic properties of the organic superconductors, (BEDT-TTF)₂M(CF₃)₄(TCE) (M = Cu and Ag)” Gordon Research Conferences, Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, 2016 年 8 月.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
研究成果のデータベース

http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherpublicationlist.cgi?q_researcher_content_number=CTT100380472&q_year_from=2016&q_year_to=2016&tab_yf=2020

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。