

令和元年6月18日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05747

研究課題名(和文) 乱れを制御したダイマーモット絶縁体における量子スピン液体状態の発現と消失

研究課題名(英文) Disappearance of the quantum spin liquid state in dimer-Mott insulators by disorder

研究代表者

米山 直樹 (YONEYAMA, Naoki)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：80312643

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：量子スピン液体状態は磁気モーメント(スピン)が極低温までゆらいだ液体のような状態にあるもので、微小な磁気記録媒体への応用としても注目される現象である。ある有機分子性の結晶でこの量子スピン液体状態が実現していることが以前から知られているが、本研究ではこの有機結晶への不純物分子の導入によって、量子スピン液体状態が壊れてしまう原因を高圧下電気抵抗測定の実験によって明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、不純物分子による量子スピン液体状態の壊れ方が不純物分子の大きさによって異なることを検証した。母体結晶中の有機分子よりも小さい分子を不純物としたときは結晶中の“乱れ”によって、逆に大きい分子の場合は結晶内部に“実効的な圧力”が加わった状態になることで、量子スピン液体状態が壊れてしまう。このことは量子スピン液体状態を制御・応用するための将来的指針となると思われる。

研究成果の概要(英文)：Quantum spin liquid (QSL) is a fluid-like state of magnetic spins fluctuating down to low temperatures, which is remarkable for the application to micro storage medium. It has been known that the QSL state is realized in an organic crystal. By means of the resistivity measurement under pressure, we have clarified the mechanism of the destruction of the QSL state by introducing impurity.

研究分野：物性化学

キーワード：量子スピン液体 ダイマーモット絶縁体 真性モット絶縁体 化学圧力

1. 研究開始当初の背景

量子スピン液体状態は常磁性体の基礎研究対象の一つとして注目され、磁性体の磁化制御を利用するスピントロニクス技術においては磁気記録の応用的側面から注目を集めている。その中でも擬二次元系有機伝導体において、量子スピン液体系と考えられる物質の開発が近年精力的に行われ、成功を収めている。これらの系に共通するのは、結晶を構築する基本ブロックの構成分子が強い二量体構造を有しており、実効的 $1/2$ 充填バンド構造 (ダイマーモット絶縁体) の電子状態にある点である。これらの常磁性絶縁相の弱相関側 (高圧側) に多くの場合、金属/超伝導相が存在することも本物質群を特徴付けている。その一つである κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ (以下、 κ -CN・ET は図 1 参照) は、常圧下では磁氣的長距離秩序を持たない量子スピン液体 (常磁性絶縁体) 状態であるが、3.5 kbar の圧力印加により金属-絶縁体相転移を起こし 5 K で超伝導になる。

2. 研究の目的

量子スピン液体を基底状態に持つダイマーモット絶縁体 κ -CN に、ET よりも小さな異種分子を導入することで、3 K 以下でスピン-重項状態が発現する。本研究ではこの“乱れ”を制御することで、量子スピン液体状態の発現と消失をもたらす機構の解明が目的の一つである。ET よりも大きな異種分子の導入では一転して金属/超伝導相が発現する。伝導層に直接導入する乱れの源がその主構成単位ブロック分子 ET との大小関係で異なる特性をもたらすことは広義の“化学圧力”の効果と考えられ、これを検証することがもう一つの目的である。

3. 研究の方法

非対称分子は空間反転対称性を破壊し、ダイマー上に局在する $S=1/2$ スピンに強い影響を及ぼすことが予想されることから、まず部分分子置換法により ET ドナー分子と親和性の高い非対称ドナー分子を結晶中に導入することを試みた。非対称分子は図 1 に示す EPT を含め、TTF 骨格を有する 3 種類のを研究協力者から提供して頂いた。これらを不純物分子として 1-10% の範囲で添加し、電気化学的酸化還元法によって部分置換 κ -CN の単結晶を育成した。次に、乱れと同時に導入される化学圧力の効果を検証するため、MT/PT 置換した κ -CN において高圧下電気抵抗測定を行った。実験には 2 GPa の PPMS 用クランプ式高圧セルを本申請予算で購入し、山梨大学クリスタル科学研究センター所有の Quantum Design 製 PPMS 測定装置を借用した。室温でのクランプ圧力は鉛の超伝導転移温度により校正した。温度は 2-300 K、磁場は 0-9 T において実験を行い、温度-圧力相図の観点から化学圧力についてのアプローチをおこなった。さらに、以下に述べるように第一の目的で行った非対称分子を用いる実験方法が困難を伴うことが初年度の段階で判明したため方針転換を行い、非ダイマー系モット絶縁体の発掘と結晶合成に着手した。本研究で注目する有機単結晶はドナー分子の二量体構造が基本ユニットである点が大きな特徴であるが、量子スピン液体状態の発現は必ずしもこの二量体構造に起因するものではない。そこでモノマー系モット絶縁体と思われる物質の先行研究例の中から (ET)Cu[N(CN)₂]₂ (以下 I 塩) 及び (MT)XF₆ (X=As, Sb) (以下 II 塩) を有力候補として選出し、その単結晶育成と組成分析、および構造解析による同定を行った。I 塩については磁化測定および 1 GPa までの高圧下電気抵抗測定を行った。

4. 研究成果

(1) 非対称ドナー置換した単結晶育成の問題点について

置換分子として非対称ドナー-EPT (図1) を用い、EPT 置換 κ -CN を置換量 0-10% の範囲で結晶育成を行った。X線構造解析と静電容量法による誘電率の周波数依存性測定を行い、添加量に対する系統性を検討した。4%未満の低濃度域では結晶中に EPT による有意な影響は確認できなかった。10%の高濃度添加塩においても PT 添加で見られた正の化学圧力効果による金属化が起らず、MT1%相当の弱い乱れの寄与と、活性化エネルギーのわずかな減少傾向のみが発現した。EPT 以外の非対称ドナーにおいても状況は同様で、これまで経験的に行っていた誘電率からの置換量の同定が困難であることがわかった。非対称ドナーの添加が想定よりかなり弱い影響しか与えない理由として、結晶中で head-to-tail 型で添加分子が凝集・偏析してしまい、ET と EPT 分子のペアから成るヘテロダイマーの形成効率が小さいことが考えられる。

(2) 対称ドナー-MT および PT 置換体 κ -CN 塩における化学圧力効果の検証

未置換 κ -CN および MT, PT をそれぞれ 10% 添加した κ -CN について、圧力下での電気抵抗測定を行った。超伝導転移温度の圧力依存性から未置換 κ -CN では過去の報告例にある温度-圧力相図を良く再現した。得られた実験結果から温度-圧力相図を作成したところ、MT10%体、未置換体、PT10%体の順に高温-高圧領域の金属相が拡大している傾向を見出した。これは大きい分子では正の、小さい分子では負の化学圧力効果が働いていることを強く示唆する。また、圧力下金属相における残留抵抗値が PT10%体のみ他より 1 桁大きく、不純物分子としての MT と PT とでは伝導面内周期ポテンシャルへの乱れの影響が異なることがわかった。この点を考慮すると、上記した異種分子添加における化学圧力効果は等方性を持った静水圧的というよりはむしろ一軸異方性を持った圧力効果に近いと推測される。

(3) 非ダイマー系真性モット絶縁体 I: $(ET)Cu[N(CN)_2]_2$

初年度の研究結果において、当初予定していた非対称ドナーによる乱れの導入が困難であったことから方針の転換を図り、ダイマーモット系の比較対称としてドナー分子単体が一サイトとなったユニフォームスタック型一次元モット絶縁体に注目し、その結晶合成、電気抵抗測定、磁化率測定を行った。実験から得られた活性化エネルギーやスピン間の交換相互作用は、バンド計算から得られた移動積分を用いて評価したものと良く一致することがわかった。磁化率測定の結果、27 K でスピン一重項的な磁化の落ち込みが見られ、低温でのスピン自由度は秩序化してしまう。この塩について 1 GPa までの高圧下電気抵抗率測定を行ったところ、この圧力までで金属化には至らないが、バンド幅の増大に伴い活性化エネルギーは半分近くまで減少した。さらに化学圧力効果を検証するためドナー分子の部分置換を行った。MT および PT を 10% まで部分置換すると、どちらも乱れの効果で室温の抵抗率は減少するが、活性化エネルギーは MT と PT で逆の挙動を示し、MT では顕著に増大、PT ではごくわずかに減少することがわかった。これは κ -CN での不純物置換で見られた挙動と対応し、ダイマーモット系以外でもドナーの部分置換は乱れの効果とともに実効的な化学圧力をもたらすことが示唆された。

(4) 非ダイマー系真性モット絶縁体 II: $(MT)XF_6$ (X=As, Sb)

$(ET)Cu[N(CN)_2]_2$ と同じくこれら MT 系の塩も真性モット絶縁体と考えられるが、結晶の育成過程で 3:1 の組成比を持つ多形物質が生成しやすく、これまであまり注目されてこなかった。今回、

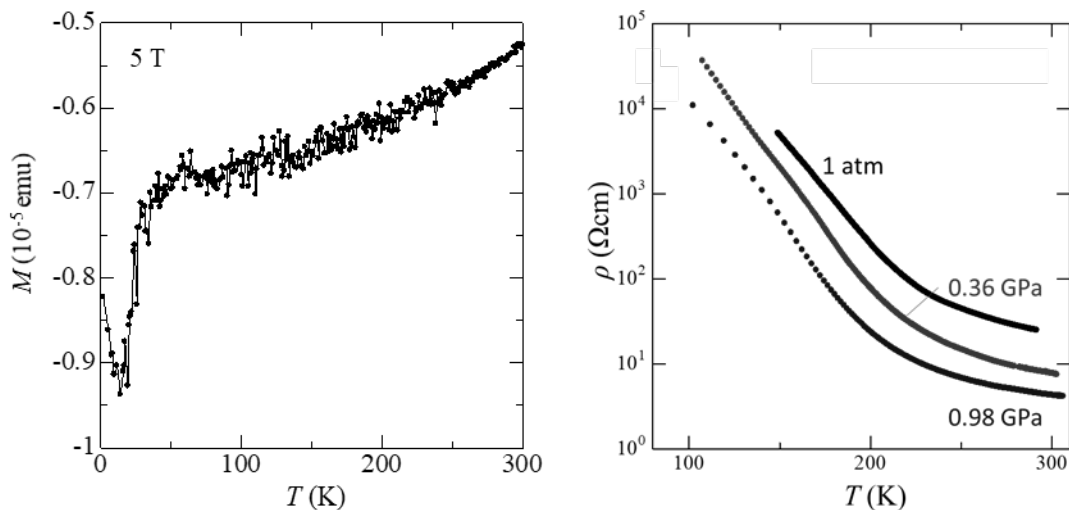


図3 真性モット絶縁体 (ET)Cu[N(CN)₂]₂ の静磁化率(左)と高圧下電気抵抗率 (右) の温度依存性 .

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- [1] R. Kobayashi, K. Hashimoto, N. Yoneyama, K. Yoshimi, Y. Motoyama, S. Iguchi, Y. Ikemoto, T. Moriwaki, H. Taniguchi, and T. Sasaki
 “Dimer-Mott and charge-ordered insulating states in the quasi-one-dimensional organic conductors δ'_P - and δ'_C -(BPDT-TTF)₂ICl₂”, *Physical Review B*, **96** (2017) 115112 (1-8). (査読あり)

〔学会発表〕(計 5 件)

- [1] M. K. Nuryadin, S. Iguchi, K. Hashimoto, K. Itoh, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, T. Sasaki
 “X-ray irradiation effect on a genuine organic Mott insulator (BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂]₂: II”
 日本物理学会 第 74 回年次大会(2019 年) (九州大)
- [2] M. K. Nuryadin, S. Iguchi, K. Hashimoto, N. Yoneyama, T. Moriwaki, Y. Ikemoto, T. Sasaki
 “X-ray irradiation effect on a genuine organic Mott insulator (BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂]₂”
 日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大)
- [3] 芦沢方大, 米山直樹, 長尾雅則, 田中功, 佐々木孝彦
 “部分分子置換したκ-(ET)₂Cu₂(CN)₃ における高圧下電気抵抗率”
 日本物理学会 2018 年秋季大会 (同志社大)
- [4] 米山直樹, 赤池佳亮, 手塚健太, 武井貴弘, 熊田伸弘, 佐々木孝彦
 “S=1/2 一次元反強磁性鎖を有する(BEDT-TTF)Cu[N(CN)₂]₂ の静磁化率”
 日本物理学会 2017 年秋季大会 (岩手大)
- [5] 岡根由紘, 米山直樹, 武井貴弘, 熊田伸弘, 小林亮太, 橋本顕一郎, 佐々木孝彦
 “擬一次元有機伝導体 β-(BPDT-TTF)₂X (X=IBr₂, AuBr₂) の電気抵抗と磁化率”
 第 11 回分子科学討論会 2017 仙台 (東北大)

〔その他〕

米山研究室：研究内容

<http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~nyoneyama/research.html>

6．研究組織

(1)研究分担者

無し

(2)研究協力者

研究協力者氏名：榎本 真哉

ローマ字氏名：(ENOMOTO , Masaya)

研究協力者氏名：芦沢 方大

ローマ字氏名：(ASHIZAWA , Norihiro)

研究協力者氏名：西村 雄磨

ローマ字氏名：(NISHIMURA , Yuma)

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。