

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21837

研究課題名（和文）ソフト化学プロセスによるKitaevスピン液体へのキャリアドーピング

研究課題名（英文）Carrier-doping into Kitaev spin liquids by soft chemical process

研究代表者

大串 研也（Ohgushi, Kenya）

東北大学・理学研究科・教授

研究者番号：30455331

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：固体化学的手法を駆使することで、Kitaevスピン液体の周辺に位置する新物質を開発した。高圧合成法により、新物質RuBr₃およびRuI₃を合成した。RuBr₃およびRuI₃は、それぞれKitaevスピン液体および強相関半金属に近い電子状態をとることを明らかにした。これらの固溶体は、バンド幅制御型のモット転移を示すことも明らかにした。ソフト化学法により、RuCl₃のキャリアドーピング系を開発した。この新物質において、電荷整列による金属絶縁体転移が生じること、母物質で見られた磁気秩序が抑制されてい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

Kitaevスピン液体におけるマヨラナ励起は、量子コンピュータに応用することができる。本研究により得た新物質の電子状態を、微視的観点からさらに深く理解することで、より理想的なKitaevスピン液体を具現し量子コンピュータへ応用することへ前進することができる。また、本研究により得た新物質開発の指針は固体化学分野へ波及効果があり、その指針を採ることで将来さらなる新物質が生み出されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：By using various synthesis methods, we have developed several new materials that are located in the vicinity of Kitaev spin liquids. By employing the high-pressure synthesis method, we obtained RuBr₃ and RuI₃, which have electronic states similar to those of Kitaev spin liquid and strongly correlated semimetal, respectively. It was also found that the solid solutions of RuBr₃ and RuI₃ exhibit a bandwidth-controlled-type Mott transition. By employing the soft chemical method, we obtained the carrier-doped system of RuCl₃, which shows a metal-insulator transition due to the charge ordering. It was also found that the magnetic ordering observed in RuCl₃ is fully suppressed in the carrier-doped system.

研究分野：物性物理

キーワード：Kitaevスピン液体 キャリアドーピング 電荷整列 ソフト化学法 高圧合成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

スピン間に相互作用が働いているにも関わらず、絶対零度までスピンの長距離秩序が失われた状態をスピン液体と呼ぶ。このスピン液体の研究が飛躍的に進展している。きっかけとなったのは、キタエフによる蜂の巣格子上のスピン模型 - キタエフ模型 - の提案である。キタエフ模型は可解であり、その基底状態はスピン液体であることが厳密に示されている。当初は数理学上のトイモデルと見做されていたキタエフ模型であったが、スピン軌道相互作用の卓越した遷移金属化合物において自然な形で成立することが指摘され、物質中でキタエフスピン液体の具現化を目指す研究が精力的に行われた。キタエフスピン液体の決定的な証拠は、素励起であるマヨラナ粒子を捉えることにある。キタエフスピン液体候補物質 α - RuCl_3 において、中性子散乱・ラマン散乱・核磁気共鳴にマヨラナ粒子の兆候が観測され、またマヨラナ粒子が担う量子熱ホール効果が観測されるに至り、キタエフスピン液体の実在は確かなものとなった。

一方で、キタエフスピン液体の物質研究は新たな展開も必要としている。現状における問題点の一つは、 α - RuCl_3 は格子歪の影響を受けておりゼロ磁場で磁気秩序を示すことである。より理想的なキタエフスピン液体が具現する物質の開発が望まれている。また、キタエフスピン液体にキャリアを注入するとトポロジカル超伝導・異方的超伝導が発現することが理論的に予言されている。その実証研究も十分になされていない状況にある。こうした課題に対して物質開発の立場から貢献することは、理論先行で行われてきたキタエフスピン液体の研究をさらに発展させる上で、極めて重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究課題の目的は、下記の二つのサブテーマを実行することで、キタエフスピン液体物質 α - RuCl_3 の周辺で新物質を開発することである。

- (1) 高压合成法を駆使することで、通常環境下では熱力学的に不安定な新物質を探索する。蜂の巣格子の歪が小さな物質に着目し、新しいキタエフスピン液体候補物質を同定する。
- (2) ソフト化学法を駆使することで、 α - RuCl_3 へキャリアをドーブした新物質を開発する。その電気的な測定から、金属絶縁体転移や超伝導が発現する可能性を探る。

3. 研究の方法

(1) 物質合成

キュービックアンビル型高压合成装置を用いることで、新物質 RuBr_3 , RuI_3 を合成した。典型的な合成条件は、4 GPa, 600 °C, 30 min. である。また、ソフト化学法を用いることで、キタエフスピン液体物質 α - RuCl_3 へアルカリ金属をインターカレートした物質を合成した。具体的には、 α - RuCl_3 をヨウ化物 AI ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$)の溶けたエタノール溶媒中で加熱することで、インターカレーション系 $\text{A}_x\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を得た。

(2) 組成と構造の評価

ICP 発光分光・SEM-EDX・TG-DTA を相補的に用いることで組成を決定した。また、粉末 X 線回折により結晶構造を決定した。

(3) 基礎物性測定

電気抵抗率・磁化率・比熱・中性子回折・核磁気共鳴を相補的に用いることで、電気的・磁氣的・熱的性質を明らかにした。強磁場・高压などの極限環境下における磁化・電気抵抗率測定も実施した。

4. 研究成果

(1) 新しいキタエフスピン液体候補物質 RuBr_3 , RuI_3 の発見

高压合成法を駆使することで、新しいキタエフスピン液体候補物質 RuBr_3 および RuI_3 を発見した (図 1)。 RuBr_3 は、従来から知られていた α - RuCl_3 (反強磁性転移温度 7 K) と比較すると、蜂の巣格子の層間距離が長く、高い 2 次元性を有している。従って、理想的なキタエフ型量子スピン液体が具現することが期待された。しかしながら、磁化率のキックと比熱のピークの観測を通じて、34 K で反強磁性

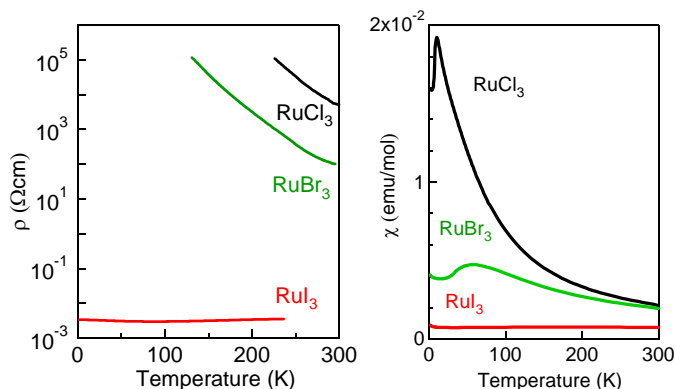


図 1. RuBr_3 および RuI_3 の電気抵抗率と磁化率。

秩序が生じていることが明らかになった。ワイス温度は負であり反強磁性相互作用が卓越しているが、磁気構造は単純なチェッカーボード型ではなく、 α - RuCl_3 でみられた zigzag 型であることが分かった。このことから、 RuBr_3 においてもキタエフ型相互作用が他の相互作用と拮抗していることが結論できる。 RuI_3 は、半金属的な電気抵抗率・ホール係数を示すことが分かった。これは、ヨウ素の $5p$ 軌道がフェルミ付近まで上昇することで系の遍歴性が増しているためだと理解される。磁気的には、パウリ常磁性を示すことが分かった。

(2) 固溶体 $\text{Ru}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ および $\text{Ru}(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_3$ の電子物性の解明

二つの新物質の固溶体 $\text{Ru}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ($x = 0-1$) および $\text{Ru}(\text{Br}_{1-y}\text{I}_y)_3$ ($y = 0-1$) を系統的に作製し、その結晶構造と電子物性を評価した。結晶構造は、多くの組成で $R-3$ の対称性を有しており、理想的な蜂の巣格子が形成されていることが分かった。電気抵抗率から見積もった電荷ギャップは、配位子を $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ と変えるに従い系統的に小さくなり、 RuI_3 においては半金属的な電気伝導を示す。これは、配位子を変えることに従いバンド幅が増大し、モット転移が生じたものと理解される。反強磁性転移温度は、 α - RuCl_3 の 7-14 K から RuBr_3 の 34 K に増加した後に減少していき、 RuI_3 では完全に消失する。こうした非単調な反強磁性転移温度の振る舞いは、絶縁体相において次近接の相互作用が働いていること、および半金属相においてパウリ常磁性を示すことから理解される。我々が新たに開発した固溶体は、キタエフスピン液体と強相関半金属を繋ぐモット転移系として意義がある。

(3) インターカレーション系 $A_x\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の合成と物性の解明

キタエフスピン液体物質 α - RuCl_3 を、ヨウ化物 AI ($A = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$) の溶けたエタノール中で加熱することで、インターカレーション系 $A_x\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を合成することに成功した。組成分析によるとアルカリ金属の量は $x \sim 0.5$ であり、Ru が 3 価から 2.5 価に還元され電子ドープがなされている。 H_2O 分子の量 y については、 $A = \text{K}, \text{Rb}$ の場合には 1 層の H_2O 分子が挿入されている状況に相当する値を、 $A = \text{Li}$ の場合には湿度に応じて 1 層あるいは 2 層の H_2O 分子が挿入されている状況に相当する値となることが分かった(図 2)。こうしたインターカレート系の結晶構造は、コバルト酸化物超伝導体のものと類似している。

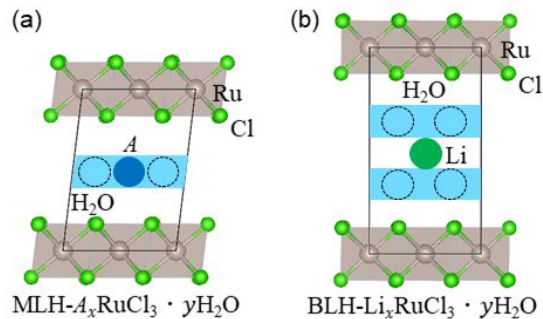


図 2. インターカレーション系 $A_x\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造. (a) 単層系, (b) 2 層系.

特に、 $A = \text{Li}$ の単層系/2 層系について、基礎物性を丁寧に測定した。単層系/2 層系のいずれにおいても、室温における電気抵抗率は、母物質 α - RuCl_3 と比較して小さくなっており、キャリアがドープされていることが分かる。 $A = \text{Li}$ の単層系/2 層系はそれぞれ 260 K/210 K 付近において金属絶縁体転移を示す(図 3)。これは電荷整列現象が生じているものと理解される。電荷整列パターンは、キャリア数が 0.5 個/Ru であることを考えると、チェッカーボード型と類推される。磁化率と比熱の測定を通して、母物質 α - RuCl_3 で 7-14 K 付近に観測される磁気秩序は抑制されること、特に $A = \text{Li}$ の 2 層系においては 2 K までの範囲で存在しないことが分かった。電荷整列温度および磁気転移温度は、アルカリ金属の種類にはさほど影響を受けないが、層間距離に強く依存することが分かる。これは、2 次元性が強いと量子揺らぎが発達し、相転移が抑制されることに対応している。以上の結果より、キタエフスピン液体近傍において、ユニークな電荷整列状態が存在することが分かった。

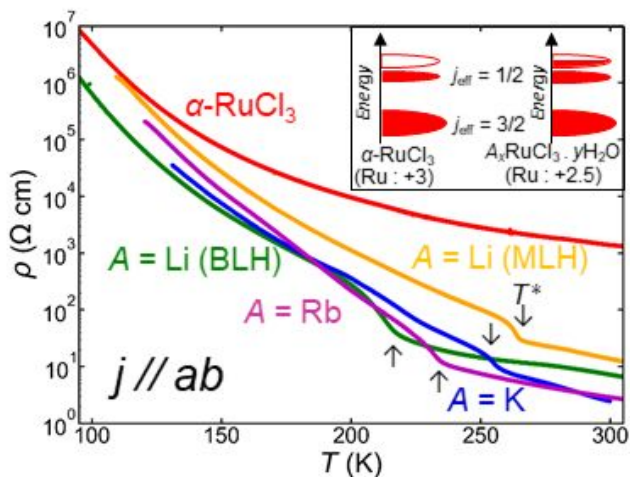


図 3. インターカレーション系 $A_x\text{RuCl}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の電気抵抗率の温度依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Fei Du, Yutaka Ueda, and Kenya Ohgushi	4. 巻 123
2. 論文標題 Large magnon contributions to thermal conductance in quasi-one-dimensional Fe-based ladder compounds BaFe ₂ (S _{1-x} Se _x) ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 086601/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.123.086601	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
1. 著者名 Takuya Aoyama, Kazutoshi Emi, Chihiro Tabata, Yusuke Nambu, Hironori Nakao, Touru Yamauchi, and Kenya Ohgushi	4. 巻 88
2. 論文標題 Semimetallic State in La ₃ Ir ₃ O ₁₁ with the KSbO ₃ Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 093706/1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.093706	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 Takuya Aoyama, Satoshi Imaizumi, Takuya Togashi, Yoshifumi Sato, Kazuki Hashizume, Yusuke Nambu, Yasuyuki Hirata, Masakazu Matsubara, and Kenya Ohgushi	4. 巻 99
2. 論文標題 Polar state induced by block-type lattice distortions in BaFe ₂ Se ₃ with quasi-one-dimensional ladder structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 241109(R)/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.241109	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 Y. Imai, K. Konno, Y. Hasegawa, T. Aoyama, and K. Ohgushi	4. 巻 99
2. 論文標題 Hydrated lithium intercalation into the Kitaev spin liquid candidate material - RuCl ₃	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 245141/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.245141	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 Shin Nakamura, Takatsugu Masuda, Kenya Ohgushi, and Takuro Katsufuji	4. 巻 89
2. 論文標題 Mossbauer Study of Rare-earth Ferroborate NdFe ₃ (B ₀₃) ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 84703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.084703	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 Mina Murase, Kaoru Okada, Yoshiaki Kobayashi, Yasuyuki Hirata, Kazuki Hashizume, Takuya Aoyama, Kenya Ohgushi, and Masayuki Itoh	4. 巻 102
2. 論文標題 Successive magnetic transitions and spin structure in the two-leg ladder compound CsFe ₂ Se ₃ observed by ¹³³ Cs and ⁷⁷ Se NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 14433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.014433	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 Yoshinori Imai, Koya Sasaki, Takuya Aoyama, Kenji Shirasaki, Tomoo Yamamura, and Kenya Ohgushi	4. 巻 101
2. 論文標題 High-pressure synthesis of heavily hole-doped cuprates Mg _{1-x} LixCu ₂ O ₃ with quasi-one-dimensional structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 245112
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.245112	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 Satoshi Imaizumi, Takuya Aoyama, Ryota Kimura, Koya Sasaki, Yusuke Nambu, Maxim Avdeev, Yasuyuki Hirata, Yuka Ikemoto, Taro Moriwaki, Yoshinori Imai, and Kenya Ohgushi	4. 巻 102
2. 論文標題 Structural, electrical, magnetic, and optical properties of iron-based ladder compounds BaFe ₂ (S _{1-x} Se _x) ₃	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 35104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.035104	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 大串研也, 江見知俊	4. 巻 55
2. 論文標題 BaMn2As2における磁気四極子秩序	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 固体物理	6. 最初と最後の頁 623
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 S. Hosoi, T. Aoyama, K. Ishida, Y. Mizukami, K. Hashizume, S. Imaizumi, Y. Imai, K. Ohgushi, Y. Nambu, M. Kimata, S. Kimura, and T. Shibauchi	4. 巻 2
2. 論文標題 Dichotomy between orbital and magnetic nematic instabilities in BaFe2S3	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Research	6. 最初と最後の頁 43293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.043293	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 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 大串 研也
2. 発表標題 Ferroic Order of Magnetic Quadrupoles in BaMn2As2
3. 学会等名 J-Physics 2019 International Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大串 研也
2. 発表標題 Exploring novel electronic properties near Kitaev spin liquid
3. 学会等名 rd Asia-Pacific Workshop on Quantum Magnetism (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大串 研也
2. 発表標題 BaMn ₂ As ₂ における磁気四極子秩序
3. 学会等名 J-Physics地域研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今野 克哉
2. 発表標題 Alkali metal intercalation effect on a Kitaev spin liquid candidate material -RuCl ₃
3. 学会等名 GP-Spin Student Organized Seminar 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山拓也, 江見知俊, 木村尚次郎, 大串研也
2. 発表標題 BaMn ₂ As ₂ の交流伝導度測定
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今野克哉, 今井良宗, 大串研也
2. 発表標題 アルカリ金属インターカレーション化合物A _x RuCl ₃ · yH ₂ O (A = Li, K, Rb)の合成と物性
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野島 綸斗, 青山拓也, 今井良宗, 大串研也
2. 発表標題 梯子型鉄系化合物BaFe ₂ (S _{1-x} Se _x) ₃ における压力下電気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会 (2020年)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 工藤 真裕
2. 発表標題 Magneto-transport properties in noncentrosymmetric antiferromagnets Ba _{1-x} K _x Mn ₂ As ₂
3. 学会等名 The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大串 研也
2. 発表標題 梯子型鉄系化合物における量子液晶状態 超伝導とマルチフェロイクス
3. 学会等名 第12回 日本放射光学会 若手研究会「放射光若手スクール」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原秀行, 今井良宗, 山田和奏, 平岡巧, 青山拓也, 高橋遼太郎, 那波和宏, 萩原雅人, 奥山大輔, 鳥居周輝, 川股隆行, 後藤弘匡, 加藤雅恒, 佐藤卓, 大串研也
2. 発表標題 Kitaevスピン液体候補物質RuX ₃ (X = Cl, Br, I)の配位子置換効果
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青山 拓也
2. 発表標題 梯子型鉄系化合物 BaFe ₂ X ₃ (X = S および Se) における圧力誘起軌道スイッチング
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野島 倫斗, 青山拓也, 今井良宗, 大串研也
2. 発表標題 梯子型鉄系化合物 BaFe ₂ (S _{1-x} Sex) ₃ における圧力下電気抵抗測定 -II
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 今井良宗, 山田和奏, 藤原秀行, 青山拓也, 高橋遼太郎, 那波和宏, 萩原雅人, 奥山大輔, 鳥居周輝, 川股隆行, 後藤弘匡, 加藤雅恒, 佐藤卓, 大串研也
2. 発表標題 Kitaevスピン液体候補物質ルテニウムハライドの高圧合成
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 大串 研也
2. 発表標題 Bandwidth and filling control of Kitaev spin liquid in RuCl ₃
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青山 拓也
2. 発表標題 Pressure-induced orbital switching in iron-based ladder material $\text{BaFe}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原 秀行
2. 発表標題 Ligand substitution effect of Kitaev-spin liquid candidate materials RuX_3 (X=Cl, Br, and I)
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」領域研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今井 良宗
2. 発表標題 新しいキタエフスピン液体候補物質ルテニウムハライドの高圧合成
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」量子物質開発フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野島 綸斗
2. 発表標題 Electrical resistivity measurements under high pressure of for the iron-based ladder materials $\text{BaFe}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$
3. 学会等名 材料科学拠点・スピン拠点国際シンポジウム
4. 発表年 2020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
研究 分担者	今井 良宗 (Imai Yoshinori) (30435599)	東北大学・理学研究科・准教授 (11301)	
研究 分担者	青山 拓也 (Aoyama Takuya) (80757261)	東北大学・理学研究科・助教 (11301)	

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
---------	---------