

## シリーズ 「化学からみた物性物理」

# 有機伝導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X のスピン液体と超伝導

## — キャリアドーピング、バンド幅・バンドの異方性制御 —

京都大学大学院理学研究科化学専攻 前里 光彦<sup>1</sup>、齋藤 軍治

(2006年8月21日受理)

本稿では、固体電子物性の研究の舞台としての有機伝導体、特に  $\kappa$  型 ET 塩という物質群についてキャリアドーピング、バンド幅制御、バンドの異方性制御という観点から述べる。特に三角格子を持つモット絶縁体において発見されたスピンプラストレーションによるスピン液体や、三角格子の異方性と超伝導の関係などについて、上述の物質制御法から得られた知見について報告する。

### 1 はじめに

有機伝導体は、その名のように構成要素の有機分子が伝導性を担っており、電解酸化法によって良質の単結晶が育成出来るため、欠陥の少ないクリーンな電子系が実現される。また、構成分子自身が平板状の構造を持つ場合が多い事などを反映して、錯体も異方的な結晶構造を持つ事が多い。その結果、クリーンな低次元電子系の研究の格好の舞台となっている。本稿で取り上げる  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X 塩では、電子供与性をもつ有機分子が一価の閉殻陰イオン (X<sup>-</sup>) とともに電荷移動錯体を構成している。 $\kappa$  型というのは ET 分子の配列様式のことであり、図 1(a) のように ET 分子が井桁状に配列して 2 次元伝導シートを形成している。結晶全体としては、ET 分子の伝導シートと陰イオンの絶縁シートが交互に積層した構造をとる。図 1(a) から分かるように ET は強く 2 量化しており、2 量体あたり平均 1 個のホールが存在する。強い 2 量化によって伝導バンドは分裂し、実質的にハーフフィールドバンドとなる。よって、バンド幅 ( $W$ ) よりもオンサイトクーロン反発エネルギー ( $U$ ) の方が大きい場合には、系はモット絶縁体になる。銅酸化物では、反強磁性秩序を持つモット絶縁相にキャリアドーピングする事によって、高温酸化物超伝導体が得られており、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X 塩の場合にも、反強磁性モット絶縁相に弱い圧力を加える事で、10 K 超級の超伝導体を得られている。両者とも反強磁性絶縁相のそばに高い転移温度を持つ超伝導相が隣接している点で共通しており、超伝導の発現機構に興味を持たれている。無機物ではキャリアドーピングが有効な手段であるが、有機物の場合には圧力によるバンド幅制御が有効であり、物理的な圧力以外にも、陰イオン置換や分子の同位体置換などといった化学的な手法によって微妙に圧力効果を与える事も可能である。有機物ではキャリアドーピングによるバンドフィリング制御は

<sup>1</sup>E-mail: maesato@kuchem.kyoto-u.ac.jp

非常に難しい。しかしながら、微量のキャリアドーピングによって物性が劇的に変化する例もあり、それについては次の章で述べる。

$\kappa$ 型ET塩におけるもう一つの重要な特徴は、2量体間の相互作用の異方性である。2量体を1つのユニットとみなして2量体間の有効移動積分を図示すると、図1(b)のように三角格子状になる。三角格子の異方性の度合いを表す $t'/t$ は物質によって異なり、約0.6~1の値を持つ。この異方性が引き金となって現れる興味深い物性については3章で述べる。

$\kappa$ 型ET塩の中でも特に興味深い物質である $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩を中心として、その歴史的な研究の流れも含めて以下で解説する。

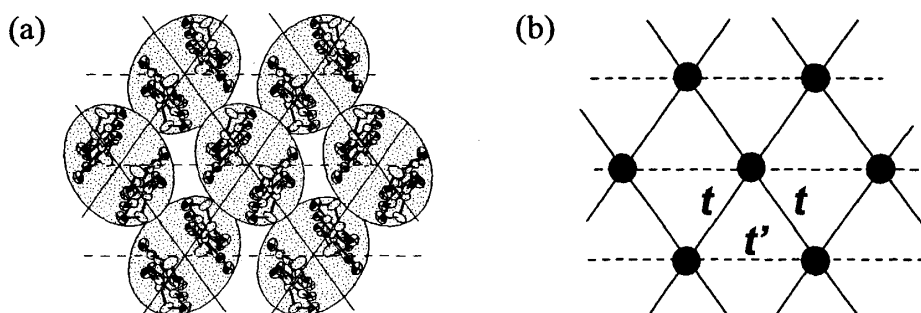


図1: (a)  $\kappa$ -型塩における2次元伝導面内のET分子配列、(b)ダイマーモデル。 $t$ および $t'$ は隣接ダイマー間の有効移動積分。

## 2 モット絶縁体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>と超伝導体 $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩は後述するように、非常に興味深い系であるが、詳細な物性研究は最近までなされてこなかった。その理由のひとつに、 $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩というそれと非常に類似した物質の存在がある。前者は常圧モット絶縁体であるが、後者は常圧下で金属（低温では超伝導）である。この両者の違いについて、キャリアドーピングなどの観点から以下に述べる。

### 2.1 キャリアドーピングと陰イオン置換

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩は、U. GeiserらやX. Buらによって最初に報告された錯体である[1,2]。この物質が常圧下で半導体である事および圧力下で超伝導転移( $T_C = 2.8$  K, 1.5 kbar)する事をGeiserらは報告しているが、それ以外の物性についての詳細な報告はなかった。一方、齋藤研究室でその物質に非常に近い物質が合成された。電解酸化法による結晶作製において、Cu<sup>1+</sup>, CN<sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>を含む支持電解質を用いたところ、2種類の常圧超伝導体を作成できる事が分かった[3]。一つは、高い超伝導転移温度 $T_C$  ( $T_C = 11.2$  K)を持つ $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]であり、もう一つは低い $T_C$  ( $T_C \sim 3.8$  K)を持つ $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>である。後者は、常圧半導体の $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>とほぼ等しい結晶構造を持つことから、 $\kappa'$ 型と名付けられた。 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩と $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>塩はほぼ等しい結晶構造を持つにもかかわらず、物性が全く異なる。で

は、この違いは何に起因するのだろうかという疑問が生じる。そこで、両塩の詳細な構造・物性の検討が行われた [3-6]。

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩は、常圧下で半導体であり、ESR 測定では比較的大きな常磁性磁化率が観測されたが、約 2K まで磁気相転移は観測されなかった。また、3.5kbar の静水圧を印加すると、約 13K で半導体から金属への急激な相転移が観測され、さらに低温の 3.9K で超伝導体に転移した [4]。よって、この物質は常圧モット絶縁体であり、圧力誘起のモット転移と超伝導転移を示す事が分かった。

一方  $\kappa'$  型では、低温での EPR 測定において、共鳴磁場が等間隔な 4 つの吸収線が観測された事から  $I = 3/2$  の核スピが存在する事が分かった [4]。自然存在比から判断してそれは Cu に起因する吸収と考えるのが妥当である。すなわち、 $\kappa'$  型では結晶中の EPR 不活性な Cu<sup>1+</sup> の一部が、EPR 活性な Cu<sup>2+</sup> に置換されている事が分かった。また、その吸収強度の温度依存性から、Cu<sup>2+</sup> の濃度は全 Cu 原子の 88 - 1200 ppm 程度で、試料依存性があった。それでは、Cu<sup>2+</sup> のドーピングによって生じた過剰な電子のアクセプターは何かという事であるが、CN<sup>-</sup> は閉核であるから考えにくい。よって、部分酸化状態にある ET 分子のつくる伝導バンドに電子がドーピングされたと考えられる。すなわち、モット絶縁体である  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩にキャリアーがドーピングされた事になる。その結果、モット絶縁体から金属へと電子状態が変化したと考えられる。当時の時点では、 $\kappa'$  型錯体は支持電解質に N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> が含まれる場合にのみ出来る事は分かっていたが、錯体中に N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> が存在するかについては不明であった。

その後、Olga・齋藤らによって、 $\kappa'$  型の結晶中に N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> が存在する事が偏光 IR 測定や、偏光ラマン測定により確認された [5]。図 2 に  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> および  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] の陰イオン層の構造を示す。2000 - 2400 cm<sup>-1</sup> の領域の  $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩のスペクトルは、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩と  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] 塩の重ね合わせでよく説明された。偏光方向依存性も同様に重ねあわせでよく説明される事から、陰イオンの配向性もほぼ同じ状態で、それぞれの陰イオンが混じっていると考えられた。また、マイクロラマン測定から少なくとも 2 μm 程度の分解能で均一に混ざっている事が分かった。そこで、両方の陰イオンがどのように混ざっているかを考える。ここから先はスペキュレーションではあるが、(NC-Cu-CN)<sup>-</sup> と (NC-N-CN)<sup>-</sup> は構造的に非常に近い事から、単純にそれらが置き換わる事が可能であろう。よって、図 2(c) のような構造になっている可能性が考えられる。以上の事から、 $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩の組成は  $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sup>+(2-x-y)</sup>Cu<sup>2+x</sup>(CN)<sub>(3-2y)</sub>[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>y</sub> として記述されよう。

これまでの結果から、モット絶縁体  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩では、Cu<sup>2+</sup> および [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> のドーピングによって、常圧超伝導体になる事が分かった。また、 $T_C$  は 3 ~ 10 K で試料依存性がある事が分かった。それでは、その  $T_C$  を決定する要因は何かというのが次の重要な問題である。それを考える上で、 $T_C$  と  $x$  および  $y$  との関係はどのようになっているのかという事が非常に興味深い。残念ながら、良質な  $\kappa'$  塩の作成は非常に難しいため、実験データは充分とは言えないが、参考までにこれまでに分かっている事を記す。 $\kappa'$  塩は、試料の作成条件によって  $x$  と  $y$  の値の異なるものが得られるが、同一のバッチ内の結晶はほぼ同じ  $x$  と  $y$  の値をとる。また、図 3 に示すように、

$y$  の値は  $y = 0.05, 0.33, 0.8$  という特定の値をとる傾向がある。また、 $y$  が大きいほど高い  $T_C$  をもつ傾向があるように思える。ただし、例えば同じ  $y = 0.33$  の試料でも、 $T_C$  にばらつきがある。これは、 $\text{Cu}^{2+}$  の量  $x$  が異なる事が原因であろう。今のところ  $x$  と  $T_C$  に明確な相関は見出せておらず、より系統的な研究が今後の課題である。

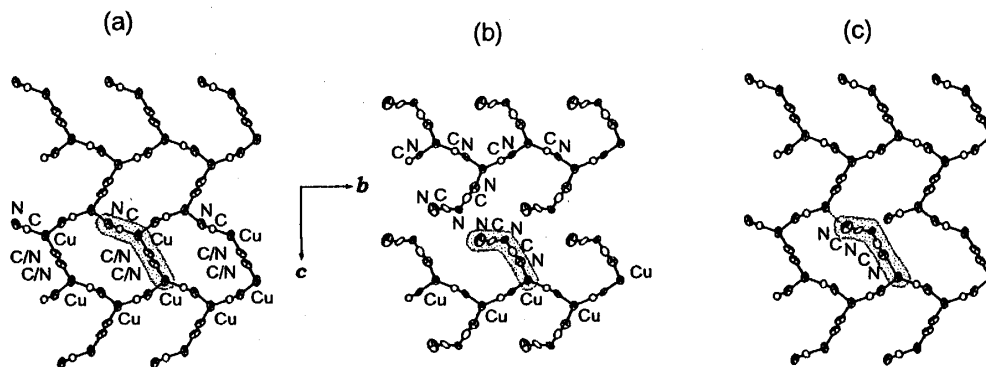


図 2: (a)  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  の陰イオン層の構造、C/Nは炭素と窒素が無秩序（占有率 50%）である事を示す。(b)  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]$  塩の陰イオン層の構造、(c)  $\kappa'$  塩の混合陰イオン層の構造の模式図。

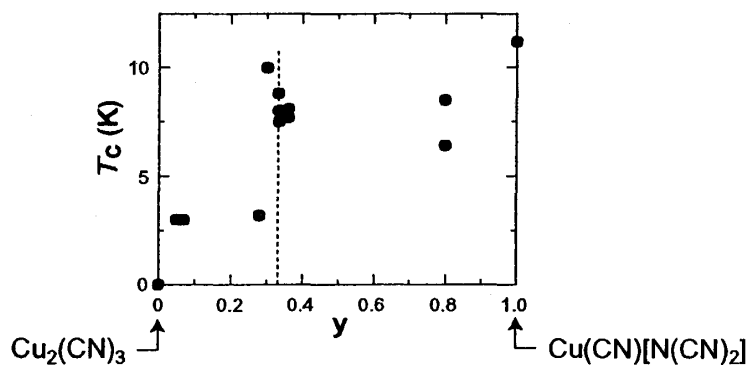


図 3:  $\kappa'$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}^{+(2-x-y)}\text{Cu}^{2+x}(\text{CN})_{(3-2y)}[\text{N}(\text{CN})_2]_y$  における陰イオン層の混合比  $y$  と超伝導転移温度の関係。点線は  $y = 0.33$  の位置を示している。

### 3 モット絶縁体 $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の圧力誘起超伝導とスピン液体

ここで、モット絶縁体  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  に立ち戻って考えてみる。この物質が静水圧下で超伝導になる事はすでに述べた。しかしながら、絶縁相に隣接しているにもかかわらず、その最高の  $T_C$  は約 4 K であり、10 K 級の  $T_C$  を持つ他の  $\kappa$ -型 ET 塩に比べると非常に低い。例えば  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  塩は常圧モット絶縁体（基底状態は反強磁性絶縁体）であるが、この塩に約 300 MPa 程度の静水圧を加えると  $T_C$  が約 13 K の超伝導体になる。また、モット転移近傍に位置すると考えられる他の  $\kappa$ -型 ET 塩も 10 K 級の  $T_C$  をもつ。圧力下の  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  塩の電子物性は常圧超伝導体である  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  や  $\kappa$ -( $\text{ET}$ ) $_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$  などと非常に似

ている。それら  $\kappa$ -型 ET 塩の電子状態が圧力あるいは電子相関の強さを示す ( $U/W$ ) というパラメーターによって統一的に理解出来る事が、NMR 等の実験結果から主張された (図 4)[8]。ただし、その描像に  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩は含まれていなかった。そこで我々は、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩の  $T_C$  が低い点に着目し、その原因を調べる目的から一軸性ひずみの実験を行った。

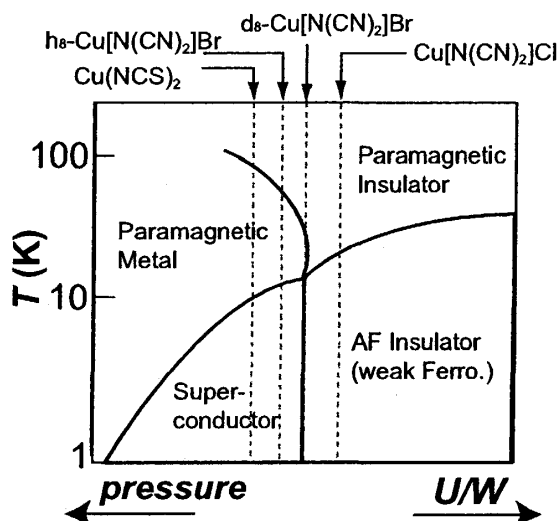


図 4: 10 K 級の  $T_C$  を持つ  $\kappa$ -型 ET 塩の相図。ただし、 $\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  塩や  $\text{Cu}(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]$  塩は含まれていない。

### 3.1 一軸性ひずみによる超伝導

ここでいう一軸性ひずみ法とは、有機導体のように力学的に柔らかい結晶に対して任意の一方向にのみひずみを加える方法であり、筆者の一人 (前里) が東京大学の鹿児島誠一教授らとともに開発した手法である。具体的には、まず試料をエポキシ樹脂のような固体の圧力媒体に埋め込み全体を円筒状に成型する。次に、それを硬いシリンダーの中に入れてピストンで加圧する。すると、応力方向にのみ圧縮され、応力と垂直方向への膨み (ポアソン効果) はシリンダーによって抑制されるため、一軸性のひずみを加える事が出来る。圧力媒体が試料を保護してくれるため、有機導体のように柔らかい試料も破壊する事なく、かなりの高圧を加えることが出来る。この手法の詳細については、原著論文 [9] あるいは解説記事 [10] を参照されたい。

この手法を用いて  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩に伝導面内の  $b$  軸または  $c$  軸方向へ一軸性ひずみを加えたところ、モット絶縁相が抑制され超伝導相が誘起された [11]。図 5 にその結果を示す。  $T_C$  はひずみを大きくするとともに上昇し、  $T_C$  (onset) は静水圧下の値の約 2 倍 (7 K) にまで達した。また、さらに大きなひずみを加えると  $T_C$  は減少した [11]。静水圧下でも超伝導相が誘起される事は前に述べたが、その  $T_C$  は約 4 K と低く、圧力とともに単調に減少する。それに対し、一軸性ひずみ下では、伝導面内の  $b$  軸または  $c$  軸方向のどちらへひずみを加えた場合でも、  $T_C$  は上昇する。すなわち、  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩の超伝導は、モット絶縁相に隣接して現れるにもかかわらず、静

水圧下の  $T_C$  は約 4 K と他の 10 K 級  $\kappa$  型超伝導体と比べて低く、静水圧下では  $T_C$  が単調に減少するのに対し、一軸性ひずみ下では、伝導面内の  $b$  軸または  $c$  軸方向のどちらへひずみを加えた場合でも、 $T_C$  は上昇する。なぜこのような奇妙な振る舞いを示すのであろうか？  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  塩は、他の 10 K 級  $\kappa$  型超伝導体とは何が違うのであろうか？ そこで、我々は  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  塩の超伝導相に隣接している常圧モット絶縁相の基底状態を調べることにした。

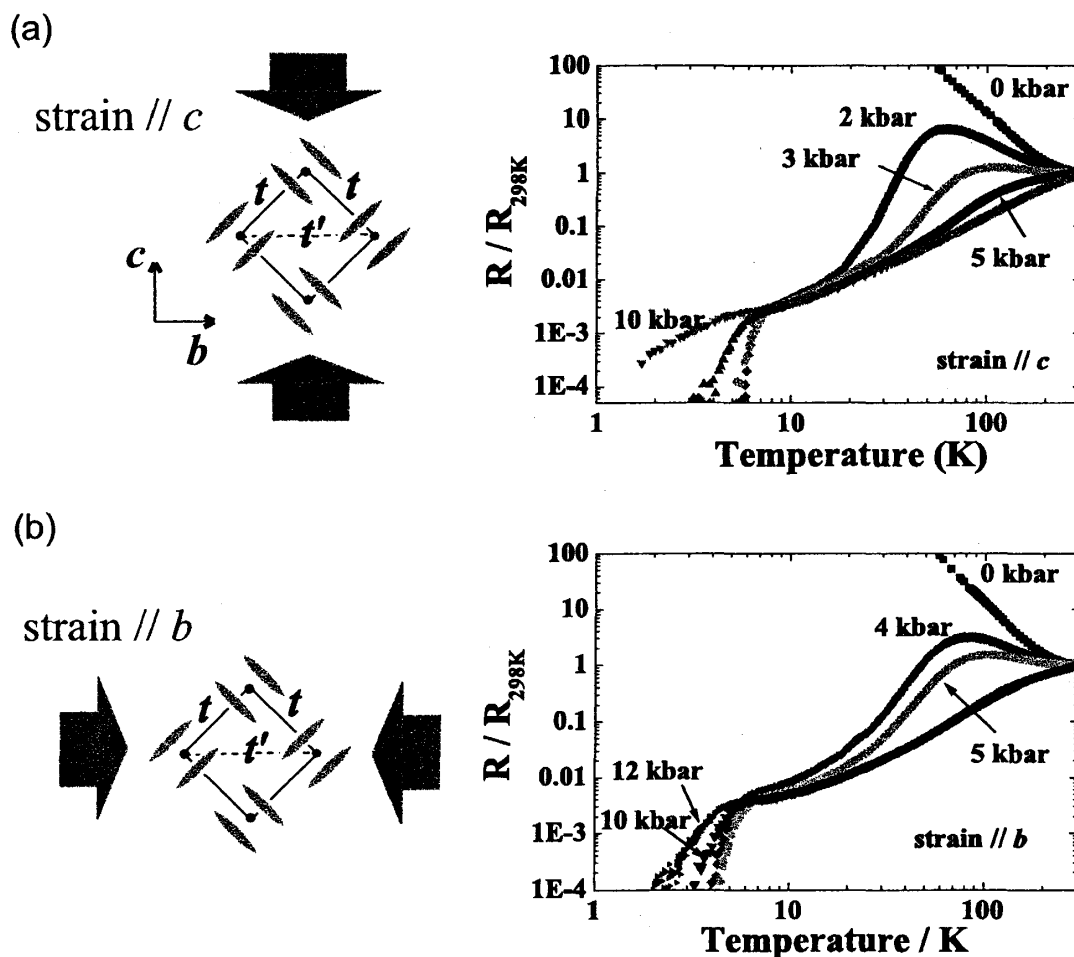


図 5:  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  塩の  $c$  軸方向 (a) および  $b$  軸方向 (b) への一軸性ひずみ効果

### 3.2 モット絶縁体 $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の基底状態

まず、SQUID による静帯磁率の測定を行ったが、約 2 K の低温まで磁気転移は観測されず、常磁性スピンが残っている事が分かった (図 6)[12]。これは約 27 K で反強磁性転移を示す  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl 塩と対照的である。さらに低温での磁気転移の有無を調べるために、東京大学の鹿野田一司教授にご協力を仰ぎ、 $^1$ H-NMR 測定を行った。すると、粉末試料の  $^1$ H-NMR スペクトルは、約 1.5 K の低温まで全く変化を示さなかった [13]。そこでさらに単結晶試料を用

いて約 30 mK の極低温まで <sup>1</sup>H-NMR 測定をしたが、またもスペクトルは最低温度まで顕著な変化を示さなかった (図 7)[12]。すなわち、本モット絶縁体は磁気転移を全く示さないという事が、これらの実験結果から明らかになった。これは非常に驚くべき事である。なぜこの物質だけ、特異な電子状態を示すのであろうか？ 実は、この物質の特異性について R. H. McKenzie という理論家が興味深い指摘をしていた [14]。彼は、2 量体をユニットとみなす 2 量体モデルで考えた時の、2 量体間の有効重なり積分を評価し、一連の  $\kappa$  型 ET 塩は異方的な三角格子とみなせるのだが、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の場合のみほぼ正三角格子になる事を指摘していた。すなわち、この物質はスピン間のフラストレーションが最も強く働くことから、スピン液体などの特異な電子状態をとる可能性があるという事に触れていたのである。そこで実際に、静磁化率のデータを三角格子のハイゼンベルグモデルの高温展開モデルでフィットすると、磁化率の温度依存性が非常によく再現された [12]。その反強磁性相互作用の大きさは、 $J = 250$  K 程度と見積もられた (図 6)。つまり  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> は、 $J$  の約 1 万分の 1 の低温 (約 30 mK) まで、磁気秩序を示さないという事になる。よって、まさにスピン液体というべき状態になっていると考えられる。

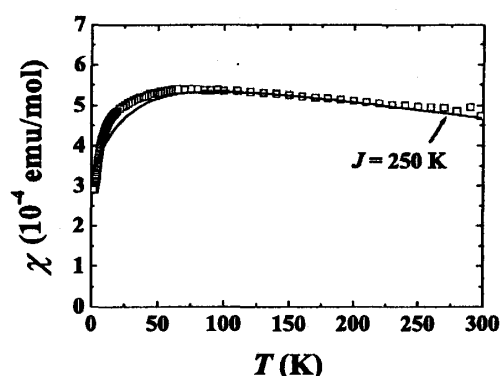


図 6:  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩の静帯磁率の温度依存性。実線は高温展開モデルによるフィッティング

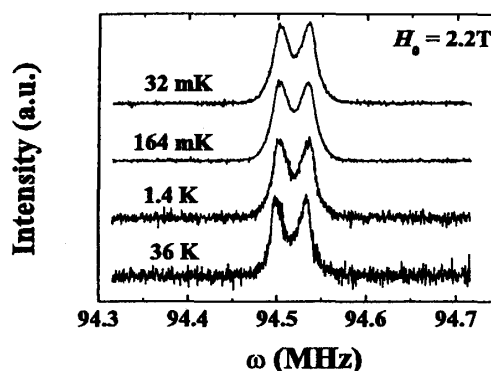


図 7:  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 塩の NMR スペクトルの温度依存性

図 8 に、スピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ ) の温度依存性を示す。 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl 塩の場合、ネール温度 ( $T_N$ ) 付近で  $1/T_1$  が発散的に増加する振る舞いが観測される [12,15]。これは反強磁性転移に特徴的な振る舞いである。一方、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の場合にはそのような振る舞いは観測されなかった。 $1/T_1$  は低温に向かって徐々に減少するが、約 4 K 付近に肩のような異常が見られる。静帯磁率にはこの温度付近で特に異常はないことから、スピン揺らぎの動的な成分の変化を捉えていると考えられる。また、この温度が静水圧下の超伝導転移温度と一致している点は興味深い。さらに低温の約 0.5 K 以下では緩和過程が単一緩和曲線からずれ、 $T_1$  が遅い成分と早い成分が現れる。さらに、それぞれの成分ともに極低温で温度のべき乗に従って温度変化している。すなわち、極低温まで低エネルギーのスピン励起が存在している事を示しており、一見ギャップレスのように思われる。しかしながら、本質的にギャップレスなのか、それともギャップはあるけれ

どもマイノリティー成分のスピンの励起が見えているだけなのかという事については、現段階ではまだ充分には分かっていない。スピン液体は、一般に格子欠陥や不純物に弱いと考えられている。また、最近の  $^{13}\text{C}$ -NMR の実験によると、空間的に不均一な磁化が外部磁場によって誘起される事も分かってきた [16]。純粋なスピン液体でも、不均一なスタガードモーメントが誘起されるとい理論も提案されているが [17]、本物質で観測される不均一な磁化の起源についてはまだ詳細は不明である。

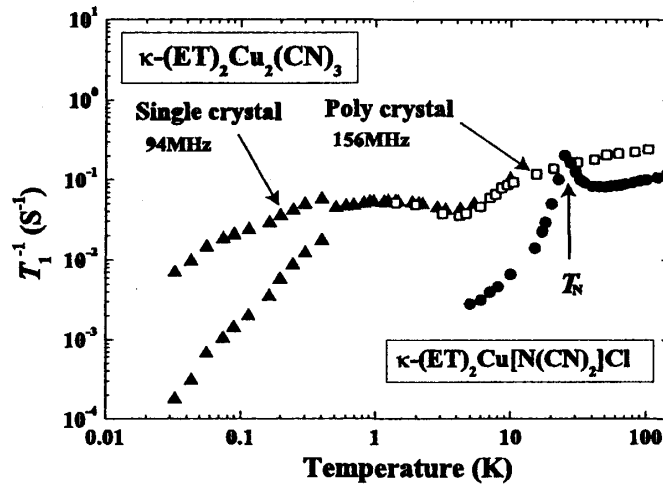


図 8:  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  および  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  のスピン-格子緩和率 ( $1/T_1$ ) の温度依存性

スピンプラストレートした三角格子について、強局在のハイゼンベルグモデルでは  $120^\circ$  構造が安定であると考えられている。しかしながら、モット転移近傍に位置する弱局在領域にある本物質では、磁気秩序は観測されず、スピン液体となっている。最近の理論計算によると、フラストレーションの強いモット絶縁体では、電子相関の弱い領域になればなるほど、 $t'/t$  が 1 の周辺の比較的広い領域でスピン液体が現れるという結果も報告されており、興味深い [18]。

### 3.3 スピン液体のモット転移と超伝導

モット絶縁体  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$  の基底状態がスピン液体というべき特異な電子状態である事が分かったところで、モット転移や圧力誘起超伝導との関係について再考してみる。黒崎らによって静水圧下の伝導度・ $^1\text{H}$ -NMR 測定が行われ、温度-圧力相図が得られている [19]。それによると、スピン液体のモット絶縁相と超伝導あるいは高温金属相との境界には磁気秩序相は発見されておらず、モット転移温度は、圧力とともに単調に高温側にシフトしている (図 9a)。すなわち  $dT/dP$  は正の値をとる (図 9a の矢印)。これとは対照的に、モット絶縁相の基底状態が反強磁性秩序を持つ  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  の場合には、 $dT/dP$  は負となっている (図 9b の矢印) [20]。クラジウス-クラペイロンの関係式  $dT/dP = dV/dS$  を考えると、スピンのエントロピーの小さい磁気秩序相を



持つモット絶縁体では  $dT/dP$  は負となり、スピンのエントロピーの大きいスピ液体の  $dT/dP$  は正となる事が言え、実際の相図をうまく説明できる。また、上述のように、静水圧下では、超伝導転移温度  $T_C$  はモット転移近傍で最大の値 (約 4 K) をとり、圧力とともに単調に減少する。 $dT/dP$  が正となる事からも分かるように、圧力によってバンド幅が増加するため、フェルミレベルでの状態密度が減少し、 $T_C$  が減少すると解釈できる。

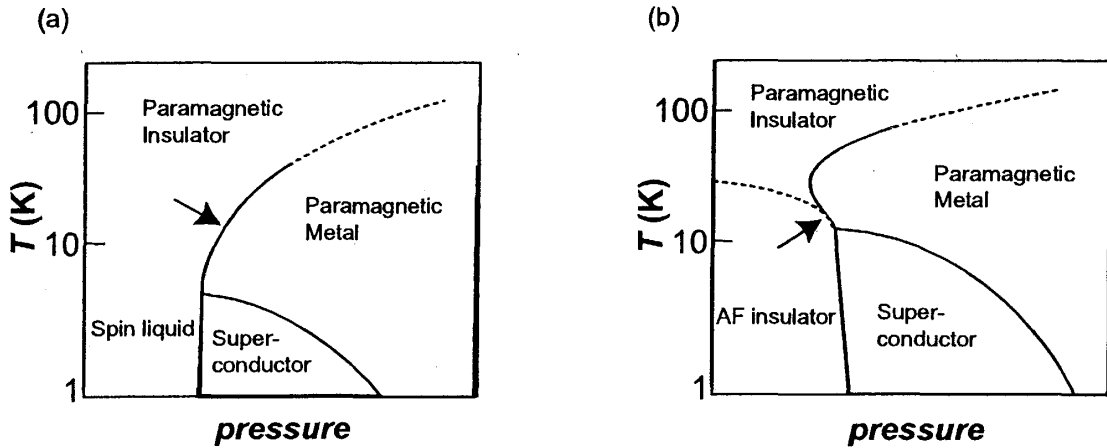


図 9: (a)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の相図の模式図 (b)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の相図の模式図

これに対し、一軸性ひずみ下では、 $T_C$  は低圧側で圧力とともに上昇する。この場合にも、モット境界の  $dT/dP$  は正となっている事から、スピ液体が超伝導相に隣接し、その間に磁気秩序相は存在しない事が示唆される [21]。一軸性ひずみの結果をまとめると図 10 のような相図になる。非常に興味深いのは、モット境界から遠ざかるにもかかわらず、 $T_C$  が上昇している点である。

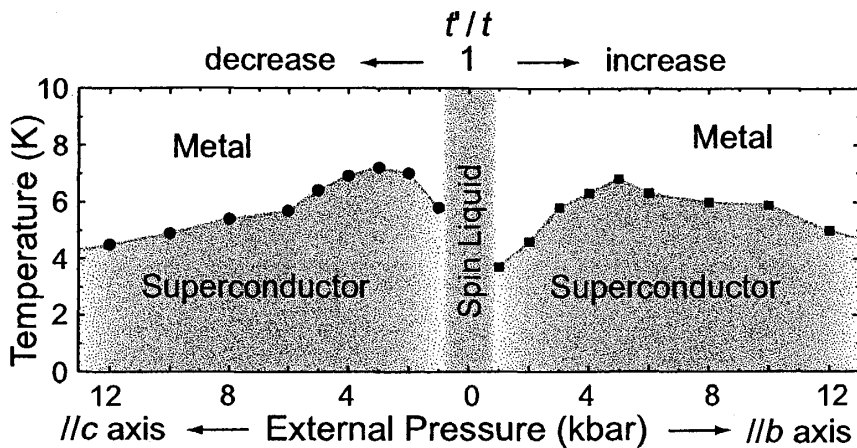


図 10:  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> の一軸性ひずみ下の相図

現在のところ、静水圧と一軸性ひずみの構造変化の大きな違いは、三角格子の異方性にあるだ

ろうと考えている。常圧での結晶構造をもとに、理想的な一軸性ひずみを仮定して、バンド計算のシミュレーションを行ったところ、やはり、 $b$ 軸ひずみによって  $t'/t$  は上昇し、 $c$ 軸ひずみによって  $t'/t$  は減少する事が分かった [21]。すなわち、一軸性ひずみによって、スピンプラストレーションは減少すると予想される。その効果によって、超伝導転移温度が上昇するという可能性が考えられる。 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl など他の  $\kappa$ 型 ET 塩では、反強磁性相が超伝導相と隣接している事から、反強磁性的なスピン揺らぎが超伝導の発現機構に関係しているという事が考えられている。そのため、 $T_C$  と  $t'/t$  との相関関係が興味深い。そこで我々は、 $t'/t$  の異なるいくつかの超伝導体に一軸性ひずみを加え、超伝導転移温度の変化を調べた [22]。図 11 は  $\kappa$ 型 ET 塩の  $T_C$  を  $t'/t$  および  $U/W$  に対してプロットしたものであり、一軸性ひずみの実験結果を矢印で示している [23]。 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> (図中の B) については、他のグループも一軸性ひずみの実験を行っており、いずれも  $t'/t$  が減少すると考えられる方向へのひずみによって  $T_C$  が若干上昇するという結果を得ている [24]。図 11 を見て分かるように  $t'/t > 0.7$  では、 $t'/t$  が減少するにつれ、 $T_C$  は上昇するという傾向が見られる。このような傾向はスピン揺らぎ機構の超伝導モデルと定性的に一致する。しかしながら、 $t'/t < 0.7$  では、逆に  $t'/t$  が減少するにつれ  $T_C$  が減少している。この領域では  $t$  が大きくなるために、バンド幅  $W$  が大きくなり、 $U/W$  が小さくなったため  $T_C$  が減少すると考えられる。

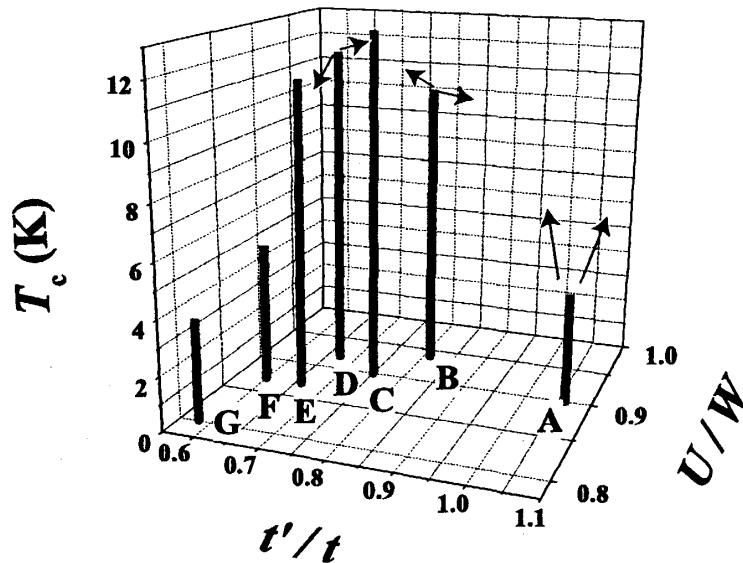


図 11:  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X 塩における  $T_C$  の  $t'/t$  および  $U/W$  依存性。矢印は一軸性ひずみによる  $T_C$  の変化を示す。X = Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> (A), Cu(NCS)<sub>2</sub> (B), Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (C), Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br (D), Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] (E), Ag(CN)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (F), I<sub>3</sub> (G)。モット絶縁体 (A および C) の場合は、静水圧下での  $T_C$  を表示している

以上のように、 $\kappa$ 型 ET 塩の  $T_C$  を決定する上で、 $U/W$  のみならず  $t'/t$  も重要であるということが分かってきた。すなわち、モット転移近傍で  $U/W$  が大きく、かつ  $t'/t$  が小さいほど  $T_C$  は高くなるという傾向を見出す事が出来た。現在の  $\kappa$ 型 ET 塩では、 $t'/t$  が小さくなると  $U/W$  も小さくなってしまいうため、 $T_C$  が頭打ちになってしまっている感がある。モット境界近傍に位置し  $t'/t$  が

より小さい値をとる物質が作成出来ると面白い。また、反強磁性秩序相とスピン液体相の境界や隣接超伝導相との関係を解明するためにも、 $t'/t$  が 1 の周辺のモット絶縁体のさらなる開発が望まれる。

## 4 おわりに

モット絶縁体  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> とその周辺物質について、キャリアドーピング、バンド幅制御、バンドの異方性制御という観点から述べた。試料作成時の条件によって、陰イオン絶縁層に Cu<sup>2+</sup> および [N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> が混ざるために、結果的に ET 伝導層にキャリアがドーピングされ、 $\kappa'$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sup>+</sup><sub>(2-x-y)</sub>Cu<sup>2+</sup><sub>x</sub>(CN)<sub>(3-2y)</sub>[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>y</sub> 塩という常圧超伝導体が出来ることが分かった。また、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> はほぼ正三角格子を持つため、スピンプラストレーションが強く働き、極低温までスピンが秩序化しないスピン液体になることや、三角格子構造を歪ませるように一軸性ひずみを加えると、 $T_C$  が静水圧下での値の約 2 倍にまで上昇する事を報告した。また、 $\kappa$  型 ET 塩をより統一的に理解するには、電子相関の強さ ( $U/W$ ) のみならず三角格子の異方性 ( $t'/t$ ) も重要である事を述べた。本研究では、いわゆる鹿野田相図 (図 4) に当てはまらない特殊な物質を見直して、その特異な物性の発現理由を調べる事によって、これまで考え落としていた重要な事が分かってきた。法則を求めることも科学の重要な視点であるが、法則から外れるものを対象として研究することにより新たな視点を見出す事も重要である。

## 謝辞

本研究は、当時大学院生であった清水康弘博士 (現・理研)、小松徳太郎博士、大久保顕治氏および博士研究員であった Olga Drozdova 博士などとの共同研究によるものです。また、鹿野田一司教授 (東大)、宮川和也博士 (東大) には NMR 測定で大変お世話になりました。

## 参考文献

- [1] U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, H. A. Charlier Jr., J. E. Heindl, G. A. Yaconi, B. H. Love, M. W. Whangbo, *Inorg. Chem.* **30** (1991), 2586.
- [2] X. Bu, A. Frost-Jensen, R. Allendoerfer, P. Coppens, B. Lederle, M. J. Naughton, *Solid State Commun.* **79** (1991), 1053.
- [3] T. Komatsu, T. Nakamura, N. Matsukawa, H. Yamochi, G. Saito, *Solid State Commun.* **80** (1991), 843.
- [4] T. Komatsu, N. Matsukawa, T. Inoue, G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996), 1340.

- [5] D. Olga, G. Saito, H. Yamochi, K. Ookubo, K. Yakushi, M. Uruichi, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **40** (2001), 3265.
- [6] G. Saito, K. Ookubo, D. Olga, K. Yakushi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **380** (2002), 23.
- [7] 大久保顕治, 京都大学, 修士論文, 1999 年度.
- [8] (a) K. Kanoda, *Physica C* **282-287** 299 (1997), 299; (b) K. Kanoda, *Hyperfine Interact.* **104** (1997), 235.
- [9] M. Maesato, Y. Kaga, R. Kondo, S. Kagoshima, *Rev. Sci. Instrum.* **71** (2000), 176.
- [10] (a) 鹿兒島誠一, 前里光彦, 加賀保行, 近藤隆祐, *日本物理学会誌* 第 54 卷 第 12 号 (1999) 969.  
(b) 前里光彦, *京都大学低温物質科学センター誌* **3** (2004) 30.
- [11] Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, O. Drozdova, L. Ouahab, *Synth. Metals* **133-134** (2003), 225.
- [12] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 107001.
- [13] Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, K. Miyagawa, K. Kanoda, *Synth. Metals* **137** (2003), 1247.
- [14] R. H. McKenzie, *Comments Cond. Mat. Phys.* **18** (1998), 309.
- [15] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, K. Kanoda, *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995), 1174.
- [16] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. B* **73** (2006), 140407(R).
- [17] O. I. Mortunich, *cond-mat/0510615*.
- [18] (a) H. Morita, S. Watanabe, M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002), 2109; (b) B. Kyung, A.-M. S. Tremblay, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 046402.
- [19] Y. Kurosaki, Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 177001.
- [20] (a) S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jerome, C. Meziere, P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 5420; (b) P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T.A. Costi, C. Pasquier, D. Jerome, C. Meziere, P. Batail, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 016401; (c) F. Kagawa, T. Ito, K. Miyagawa, K. Kanoda, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 064511.
- [21] Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, to be submitted.

- [22] (a) T. Ishikawa, M. Maesato, G. Saito, *Synth. Metals* **133-134** (2003), 227; (b) M. Maesato, Y. Shimizu, T. Ishikawa, G. Saito, *Synth. Metals* **137** (2003), 1243-1244.
- [23] M. Maesato, Y. Shimizu, T. Ishikawa, G. Saito, K. Miyagawa, K. Kanoda, *J. Phys. IV France* **114** (2004), 227.
- [24] (a) T. Mizutani, M. Tokumoto, T. Kinoshita, J. S. Brooks, Y. Uwatoko, O. Drozdova, K. Yakushi, I. Tamura, H. Kobayashi, T. Mangetsu, J. Yamada, K. Ishida, *Synth. Metals* **133-134** (2003), 229; (b) H. Ito, Y. Hasegawa, A. Ishihara, S. Takasaki, J. Yamada, and H. Anzai, *Synth. Metals* **133-134** (2003), 233.