

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	留野 慎也
論文題目	Experimental Study of Organic Triangular Lattice Quantum Spin Liquids (有機三角格子スピン液体の実験的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>スピン三角格子の反強磁性体は、幾何学的フラストレーションによって非自明な基底状態が期待され、理論的にも実験的にも非常に興味深い。申請者は、フラストレートした三角格子スピン液体の研究対象として、有機導体κ型ET塩に注目し、主に一軸性歪み法を用いたスピン液体の構造・物性制御と、新規κ型ET塩の開発を通して、有機三角格子スピン液体に関する研究を行った。</p> <p>κ-(ET)₂Ag₂(CN)₃は、ETダイマーからなる正三角形のスピン格子($t'/t \sim 1$)を持つ有機三角格子スピン液体である。ここで、t'/tはトランスファー積分の比を表す。申請者は、スピン液体の周辺相の探索や、この物質における三角格子の異方性と圧力誘起超伝導転移温度との関係を調べるため、単結晶試料に対し、伝導面内のb軸またはc軸方向に一軸性歪みを印加することにより、三角格子を異方的に歪ませて電気伝導度測定を行った。</p> <p>b軸およびc軸方向のいずれの方向の一軸性歪みによってもκ-(ET)₂Ag₂(CN)₃の半導体的挙動は抑制され、高圧下でモット転移を示し、さらに低温で超伝導転移が観測された。理想的な一軸歪み下での結晶構造を仮定してバンド計算を行った結果、三角格子の異方性t'/tは大きく変化し、予想通り、b軸ひずみによってt'/tは増大し、c軸ひずみによってt'/tは減少することが分かった。しかしながら、一軸性歪みの実験ではモット転移温度T_{IM}の圧力依存性は単調に増加し($dT_{IM}/dP > 0$)、リエントラント金属-絶縁体転移は観測されなかった。この結果は、モット転移近傍の絶縁相が反強磁性相ではなくスピン液体相のままであることを示している。さらに、類縁物質κ-(ET)₂Cu₂(CN)₃と同様に、b軸およびc軸方向の一軸性歪み下において、静水圧下よりも高い超伝導転移温度を示した。これは超伝導相に隣接する三角格子スピン液体共通の振舞いであることが分かった。</p> <p>スピン液体はスピン格子の幾何学的フラストレーションが原因として発現することはよく知られているが、それに加えて乱れによっても引き起こされることが理論、実験両方で報告されている。そこで申請者は陰イオンにディスオーダーのないκ型ET塩を開発することを目的として研究を行った。合成した新規ET塩κ-(ET)₂Cu[Au(CN)₂]Clは結晶学的に独立なET分子が2つあり、それらのダイマーが作る三角格子の異方性は($t'/t \sim 1.19$)と正三角格子に近く、陰イオン層にディスオーダーは見られなかった。ET分子内の結合長から電荷の見積りを行ったところ、300 Kから100 Kまで電荷分離は観測されなかった。加えて、常圧下で低い活性化エネルギーをもつ電気抵抗の温度依存性を示し、静水圧力下で金属相に相転移したことから、本物質はモット境界の近傍に位置するモット絶縁体であると考えられる。したがって、κ-(ET)₂Cu[Au(CN)₂]Clは陰イオン層に構造の乱れを持たない初の有機三角格子モット絶縁体である。さらに、¹H-NMRの測定を行ったところ、0.45 Kまで磁気秩序が観測されなかった。反強磁性相互作用の大きさが見積もれていない等の問題があるためスピン液体であるという実験的証拠は十分には揃っていないが、本物質がスピン液体の有望な候補物質であることが分かった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本研究において、申請者は κ 型ET塩を通し、スピン液体発現の主要な原因と考えられているスピン三角格子のフラストレーションや、構造の乱れをコントロールすることで、スピン液体周辺相の探索や、スピン液体発現に真に必要な要因を探ることを目的とし、研究をおこなった。

まず申請者は、有機三角格子スピン液体 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃の単結晶試料に対し、伝導面内の b 軸または c 軸方向に一軸性歪みを印可することにより、三角格子を異方的に歪ませて電気伝導測定を行った。 b 軸および c 軸方向の一軸性歪みによって半導体的挙動は抑制し、高圧下でモット転移と、低温での超伝導転移を観測した。モット転移温度の圧力依存性は単調増加し、リエントラント金属-絶縁体転移は確認されなかったことから、実験において一軸性歪み誘起の反強磁性転移は観測されなかったと結論付けた。このことから、スピン液体は三角格子の異方性 t'/t をある程度変化させても存在しうることを明らかにした。さらに、 b 軸および c 軸方向の一軸性歪みにおいて、静水圧よりも高い超伝導転移温度を観測した。これは、類縁物質 κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃と同様の振舞いであり、三角格子を歪ませると隣接超伝導の転移温度が高くなることは、三角格子スピン液体共通の性質であることを見出した。本成果は、スピン三角格子の異方性が電子状態に及ぼす影響について新たな知見を与え、スピン液体および隣接超伝導に関する理解を促進するものであると考えられる。

さらに申請者は、陰イオン層に構造の乱れを持たない初の有機三角格子モット絶縁体 κ -(ET)₂Cu[Au(CN)₂]Clを合成した。陰イオン層に2種類の金属イオンを用いることで、シアノ基の配向を制御出来たと考えられる。三角格子の異方性は($t'/t \sim 1.19$)と正三角格子に近く、¹H-NMRの測定において0.45 Kまで磁気秩序が観測されなかったことから、スピン液体の有望な候補物質であることを示した。本物質は、既に報告されているスピン液体 κ -(ET)₂M₂(CN)₃ [M=Cu,Ag]とは陰イオン層のディスオーダーの有無という点で対照的である。これらの物質の低温電子物性を比較することで、構造のディスオーダーがスピン液体に与える影響等の解明が期待できるため、 κ -(ET)₂Cu[Au(CN)₂]Clの開発は当該分野において重要な研究成果であるといえる。以上のことから、本研究は、量子スピン液体の本質の解明に大きく貢献するものと考えられる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年5月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降