

# 学位論文の要約

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)

氏名 留野 慎也

## 序論

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。本研究では、三角格子スピン液体の研究対象として、有機導体  $\kappa$  型 ET 塩を選んだ。この物質群は、ET 層と閉殻のアニオン層とが交互に積層した構造をもち、二次元電子系の研究に適している。アニオンの種類によって、ET ダイマーの作るスピン格子の幾何構造は、正方格子、三角格子、擬一次元格子をとり、反強磁性秩序やスピン液体等の様々な磁氣的性質を示す。また、バンド幅とオンサイトクーロン反発が拮抗しており、分子性物質特有の圧力に対する高い応答性のために、圧力誘起のモット転移を超伝導などの現象を比較的容易に観測することができる。以上の特徴から、 $\kappa$  型 ET 塩はスピン液体相だけでなく周辺の電子相も含めた包括的な研究が可能な物質系であるといえる。本研究では、主に一軸ひずみ法を用いた電気伝導度測定と、新規  $\kappa$  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。

## 1. 量子スピン液体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> における一軸歪み誘起の超伝導

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> 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 Mott 絶縁体である。スピン間には  $J \sim 175$  K の反強磁性相互作用があるにもかかわらず、0.1 K まで磁気秩序を示さないスピン液体的性質を示すことが分かっている。スピン液体とその周辺相の探索や、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され、高圧下で

Mott 転移を示し、さらに低温で超伝導転移が観測された。理想的な一軸ひずみ下での結晶構造を仮定して拡張ヒュッケル法とタイトバインディング法を用いたバンド構造の計算を行った結果、三角格子の異方性  $t'/t$  は大きく変化することが分かった。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  $t'/t$  は減少した。それにもかかわらず、モット転移温度の圧力依存性は単調増加 ( $dT_M/dP > 0$ ) を示し、リエントラント金属絶縁体転移は観測されなかったため、一軸歪み誘起の反強磁性転移は本実験では観測されなかった。さらに、類縁物質  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> と同様、 $b$  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示した。これは超伝導相に隣接するスピン液体共通のふるまいであることがわかった。

2. 乱れのないポリマー陰イオンをもった有機三角格子ダイマーモット絶縁体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。有機三角格子ダイマーモット絶縁体のスピン液体は現在までのところ5種類報告されているが、三角格子の異方性  $t'/t$  が 0.7~1.4 程度までばらついており、そのすべてが結晶構造に乱れがある。以上から、スピン液体における乱れの果たす役割や、スピン液体が構造の乱れなしに実現しうるかについては分かっていない。そこで陰イオンにディスオーダーのない  $\kappa$  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  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]Cl は結晶学的に独立な ET 分子が 2 つあり、それらで作る三角格子の異方性は ( $t'/t \sim 1.18$ ) と正三角格子に近い。陰イオン層においてはすでに報告されている異方的三角格子を持つ  $\kappa$  型 ET 塩と同様に、ET ダイマーが Cu(I) ポリマー陰イオンが作る空隙に嵌まり込む構造を形成しており、構造にディスオーダーは見られなかった。室温におけるラマン分光測定と、300K から 100K までの ET 分子内の結合長による電荷の見積りを行ったところ、電荷分離は観測されなかった。加えて、小さな活性化エネルギーの電気抵抗の温度依存性を示したことから、本物質は Mott 境界の近傍に位置する Mott 絶縁体であると考えられる。したがって、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[Au(CN)<sub>2</sub>]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 Mott 絶縁体である。SQUID による磁化率測定の結果、高温では他の Mott 絶縁体  $\kappa$  型 ET 塩と同程度の磁化率を持つことがわかった。キュリー成分の寄与が数パーセントにまで含まれていた

め反強磁性相互作用の大きさは求めることができなかったが、2 K まで磁気転移は観測されなかった。静水圧下の電気抵抗測定では、加圧に伴い半導体的挙動は抑制されていき、0.4 GPa 程度の加圧で金属へ転移した。これは Mott 転移と考えられる。2 K まで測定を行ったが、超伝導転移は観測されなかった。本物質のモット転移温度の圧力依存性は正( $dT_{\text{M}}/dP > 0$ )であり、他の三角格子スピン液体と同様にこの物質では磁気秩序が見られないことを支持する。実際に  $^1\text{H-NMR}$  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。以上の結果をまとめると、磁気秩序を示唆する結果は得られていないものの、反強磁性相互作用が見積もれていない等の問題があるため本物質がスピン液体であるという実験的証拠は十分に揃っていない。しかし、構造に乱れの無いスピン液体の有望な候補物質であることがわかった。