

有機スピン三角格子を基盤とする複合電子機能の開発研究

Development of Electronic Multifunction Based on
Organic Triangular Spin Lattice

齋藤 軍治 (SAITO GUNZI)

名城大学・農学部・教授



研究の概要

有機化学の力を駆使してスピン三角格子を計画的に開発し、有機物の特徴（柔軟な格子・電子状態）を最大限に利用した圧力印加による異方性パラメータ t/t' の制御、電界や光によるキャリア注入を行い、新規スピン液体の創生ならびに超伝導やスイッチング現象などの複合電子機能を探索する。

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：スピン三角格子・量子スピン液体・超伝導・有機 π 分子・キャリア注入

1. 研究開始当初の背景

幾何学的なフラストレーション（図 1a）によって低温まで磁気秩序を起こさないスピン液体状態の実現は、物質科学者の長年の夢であった。研究代表者らは、10 K 級超伝導体 κ -(ET)₂X（ET: 図 1b）と同じ κ 型 ET 配列をもつ κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ においてスピン液体状態を初めて確認した。以降、複数のスピン液体候補物質が報告されたが、スピン液体相が超伝導相と隣接するのは当該物質のみである。

2. 研究の目的

新規スピン三角格子有機物質を計画的に開発し、スピン液体相を探索するとともに超伝導を含む周辺電子相の電子状態を解明する。圧力印加による異方性パラメータの制御、電界や光によるキャリア注入を行い、新規スピン液体相の創生ならびに超伝導やスイッチング現象などの複合電子機能の探求を目的とする。

3. 研究の方法

化学者3名と物理学者4名から構成される研究グループを組織し、新規物質開発・電子物性評価・デバイス構築を推進する。具体的には、ET や C₆₀（図 1c）ラジカルから成るスピン三角格子物質を合成し、NMR や電気伝導測定等によりスピン液体相や超伝導相の探索を行う。また、電界や光などの外的刺激によるスピン液体相へのキャリア注入や、金属-絶縁体転移や超伝導相の探索を行う。

4. これまでの成果

課題 1) 新規有機スピン三角格子系の開発

2 種類の新規スピン三角格子物質 κ -(ET)₂X

(X = Ag₂(CN)₃, B(CN)₄) の開発に成功した。¹H NMR 測定から、正三角格子 ($t/t' = 1$) に近い Ag₂(CN)₃ 塩は最低到達温度の 0.1 K まで局在電子スピンが長距離秩序を起こさないことを確認した。一次元鎖に近い三角格子 ($t/t' > 1$) をもつ B(CN)₄ 塩について静磁化率測定を行い、高温側は異方的三角格子モデルでフィットでき、フラストレート系であることを確認した。さらに温度を下げると、約 5 K 以下でスピンシングレット状態に転移することを見出した。同じく $t/t' > 1$ 領域に位置する既知 κ -(ET)₂CF₃SO₃ の ¹H NMR 測定を行い、2.5 K 以下で反強磁性秩序状態を示すことを見出した。これまで、基底状態が確定された κ -(ET)₂X 系 Mott 絶縁体は 2 種のみであったが、本研究によって新たに 3 種の新規 Mott 絶縁体の磁氣的基底状態が確認され、スピン液体状態 (Ag₂(CN)₃ 塩)・スピンシン

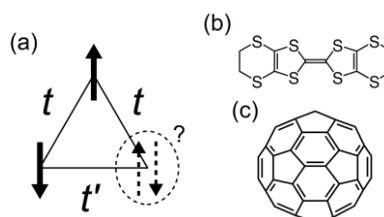


図 1 (a) スピン三角格子、(b) ET 分子、
(c) C₆₀ 分子

グレット状態 ($\text{B}(\text{CN})_4$ 塩)・反強磁性秩序状態 (CF_3SO_3 塩) と多彩な基底状態を有することが明らかになった。特に後者 2 物質は、 $\kappa(\text{ET})_2\text{X}$ 系において他に例のない $t/t' > 1$ 領域に位置しており、基底状態と幾何学的フラストレーションの相関について広範な知見が得られると期待される。

課題 2) 圧力印加による電子状態制御

$\kappa(\text{ET})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ が約 1 GPa の静水圧下で Mott 転移を起し、約 5 K で超伝導転移することを発見した。Mott 転移や超伝導転移の圧力依存性を詳細に調べることで、温度-圧力相図を作成した。既知スピン液体 $\kappa(\text{ET})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ よりも Mott 転移の臨界圧力が高く、スピン液体相は広い圧力領域で存在する。 $\kappa(\text{ET})_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ も加圧により絶縁体的な挙動が抑えられ、1.3 GPa の静水圧下で超伝導転移を示した ($T_c = 4.3$ K)。本物質は $t/t' > 1$ 領域の物質における初めての超伝導体であり、フラストレーションとギャップ対称性など超伝導特性との相関が興味深い。

赤外可視スペクトルの測定から有効電子数の異方性評価を行い、 t/t' が当該領域の光学伝導度の積分強度によって評価できることを明らかにした。従来は、X 線構造データをもとに量子化学的計算を行うことにより間接的に算出する他なかったが、本手法により、例えば構造解析が困難な低温領域における異方性評価が可能になり、諸電子物性データの理解が格段に進むと考えられる。

$\kappa(\text{ET})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ の副生成物である $(\text{ET})\text{Ag}_4(\text{CN})_5$ が、 $\text{ET}^{\bullet+}$ 分子をユニットとしたダイヤモンド格子であることを見出した。ダイヤモンド格子は、ハニカム格子が三次元的なネットワークを形成した構造であり、新規なトポロジカルな性質が期待される。この物質の電子状態は未解明であったが、 ^1H NMR 測定により 101 K で反強磁性転移を観測された。有機物質としては極めて高い磁気転移温度を有しており、加圧やキャリア注入による高温超伝導の発現が期待される。

MDABCO⁺ のアミン窒素を CH に置換した MQ^+ を用いて新規スピン三角格子物質 $(\text{MQ}^+)(\text{TPC})(\text{C}_{60}^{\bullet-})$ を開発した。二次元金属 (MDABCO⁺)(TPC)($\text{C}_{60}^{\bullet-}$) とは異なり反強磁性絶縁体であり、MDABCO 塩との $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ 分子間距離の比較から MQ 塩は Mott 絶縁体と考えられる。これらの塩は Mott 境界を挟んだ金属および絶縁相に位置し、 U/W 値などの具体的な数値化を目指して検討中である。

課題 3) 電界によるキャリア注入と状態制御

$\kappa(\text{ET})_2\text{Ag}_2(\text{CN})_3$ を用いてイオン液体ゲートトランジスタを作製し、界面電流の n 型増幅を発見した。また、ET ダイマー内の電荷のゆらぎと電場効果に着目し、定常的な電子分極や電子系のゆらぎなど多様な電子状態に関する情報が得られることを見出した。

5. 今後の計画

新規スピン液体の開発ならびに電子状態の解明、加圧等によるスピン液体相に隣接する電子相 (超伝導相など) の探索、外場印加によるスピン液体へのキャリア注入・状態制御を推進する。具体的には、新規スピン三角格子系 ET 塩ならびに C_{60} 塩の開発を行う。異価数成分のドーピングによるバンドフィリング制御も推進する。 $^{13}\text{C}_2\text{-ET}$ から成る $\kappa(^{13}\text{C}_2\text{-ET})_2\text{X}$ 塩を合成し、スピン液体状態や高圧下で出現する Mott 転移や超伝導相の対称性などを ^{13}C NMR から解明する。また、一軸性圧縮やキュービックアンビル加圧下での電気伝導測定を行い、新規超伝導相の探索を行う。電場印加によって誘起される新しい状態のミクロな電子状態の解明を行う。スピン液体物質のイオン液体ゲートトランジスタにおいて n 型挙動の起源を解明し、金属-絶縁体転移や超伝導転移などの探索を行う。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

A. Ito, Y. Nakamura, A. Nakamura, H. Kishida, Measurement of the Nonlinear Conducting States of $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ Using Electronic Raman Scattering, Phys. Rev. Lett., 111, 197801/1-5 (2013).

D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, Structure and magnetic properties of the ionic fullerene salt $(\text{TMP}^+) \cdot (\text{C}_{60}^{\bullet-}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ containing layers of monomeric $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ radical anions, New J. Chem., 37, 2521-2527 (2013).

D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, Effect of the Cooling Rate on Dimerization of $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ in Fullerene Salt $(\text{DMI}^+)_2 \cdot (\text{C}_{60}^{\bullet-}) \cdot \{\text{Cd}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_2\text{I}\}$, Inorg. Chem., 51, 3420-3426 (2012).

M. Maesato, T. Kawashima, Y. Furushima, G. Saito, H. Kitagawa, T. Shirahata, M. Kibune, T. Imakubo, Spin-Flop Switching and Memory in a Molecular Conductor, J. Am. Chem. Soc., 134, 17452-17455 (2012).

Y. Ando, H. Ito, S. Watanabe, S. Kuroda, Variable-Range Hopping Conduction in Ion-Gel-Gated Electrochemical Transistors of Regioregular Poly(3-hexylthiophene), J. Phys. Soc. Jpn., 81, 114721/1-4 (2012).

清水康弘, 日本物理学会若手奨励賞 (2012 年)

ホームページ等

<http://saitolab.meijo-u.ac.jp/kibanS/index.html>