

有機モット絶縁体における量子スピン液体状態の不純物効果

山梨大学・工学部応用化学科・米山直樹  
 東北大学・金属材料研究所・佐々木孝彦

1. はじめに

有機伝導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ はドナー分子二量体あたり1個の $S=1/2$ スピンの局在したモット絶縁体である。モット絶縁体ではスピン自由度が反強磁性長距離秩序を示すのが一般的であるが、本物質では静磁化率やNMRの実験で長距離秩序が30mKの低温でも観測されず、量子スピン液体的な基底状態にあると考えられている[1]。この特徴は一連の同型構造物質群と大きく異なり、ほぼ正三角形に近い交換相互作用パスによる大きな幾何学的フラストレーションのためと示唆されていた。さらに最近になって緩和型の誘電特性が本物質で報告され、電子型強誘電体としても注目されている[2]。本研究では、局所的に幾何学的フラストレーションを抑制することで、その基底状態である量子スピン液体相を不安定化させ、スピン秩序状態の発現の可能性を検証する。

2. 研究経過

(1) 結晶育成と同定 (申請者の研究室にて実施)

フラストレーション抑制の方法として、不純物ドナー分子BMDT-TTF(MT)およびBPDT-TTF(PT)を導入することを試みた(図1)。それぞれのドナー分子で10%置換した $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の単結晶を電気化学的酸化還元法により育成した。

(2) 電気抵抗率および静磁化率の測定 (金研佐々木研究室にて実施)

直流四端子法による電気抵抗率(8-300 K)およびSQUID磁束計を用いた静磁化率(2-20 K)の測定を行った。

3. 研究成果

電気抵抗率の温度変化を図2に示す(縦軸は280 Kの値で規格化)。10%置換した場合(MT10%)、未置換塩のデータと比べ低温で抵抗率が約一桁大きいものの、測定した範囲では単調な温度依存性を持った通常の半導体的挙動を示している。一方PTで10%置換した場合(PT10%)は約25 Kに極大を持ち、それ以下の温度で抵抗率が減少傾向を示した。次に5 Tで測定した静磁化率の温度変化を図3に示す(縦軸は20Kでの未置換塩データに一致するようにシフトしてある)。MT10%の試料で絶対零度で有限の磁化率に向かう挙動は未置換塩の場合と同様であるが、未置換塩で見られた $T^*$ (~6 K)での磁化率の減少はほぼ消失した。低磁場での測定や温度履歴にはスピン秩序状態が発現したの挙動は見いだせなかった。一方、PT10%置換の塩では10 K以下での磁化率の減少傾向が未置換塩よりもさらに顕著で、0 Kへの外挿値はほぼゼロに近い値に見える。磁化率には2 K以上で超伝導の徴候は見られなかった。

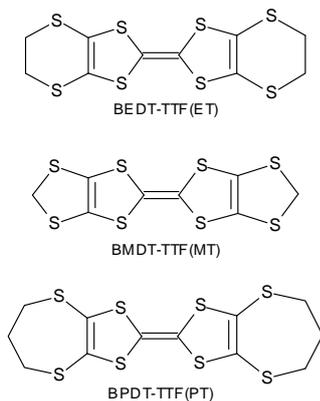


図1 ドナー分子構造

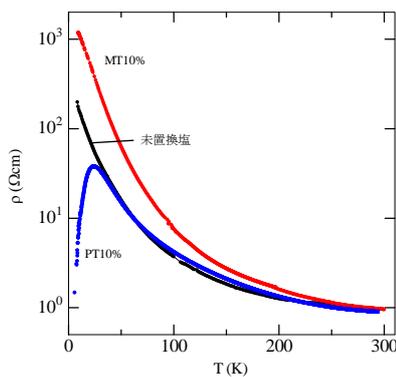


図2 電気抵抗率

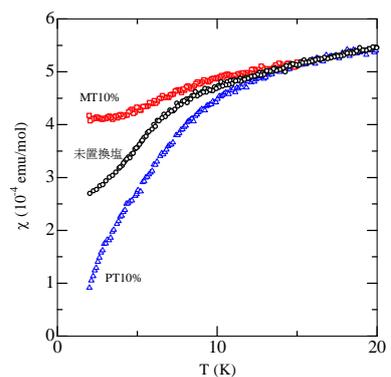


図3 静磁化率

#### 4. まとめ

MT と PT の置換がどのような寄与を電子系にもたらしているのか、現時点で必ずしも明らかでないが、MT 置換した超伝導体 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>で見られたような単純な不純物効果 [3]というよりは、本物質においては化学圧力による電子相関への変調効果として強く寄与していると考えられる。MT 置換塩のデータが PT 置換塩とは逆の傾向を示し、また PT 置換塩で見られた低温での伝導性増大と磁化率の減少は、PT 置換が正の化学圧力（弱相関側への寄与）をもたらすと考えて矛盾しない。このことは ET よりも大きな PT 分子で置換したためと解釈できる。今後はこの点を明らかにするため、置換量の制御と単結晶エックス線構造解析を含めた詳しい実験を展開する予定である。

[1] Y. Shimizu, et al., Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 107001.

[2] M. A-Jawad, et al., Phys. Rev. B 82 (2010) 125119.

[3] N. Yoneyama, et al., J. Phys. Soc. Jpn., 76 (2007) 123705.

## Pr-Ca-Co-O における金属・絶縁体転移と A サイトランダムネスの相関

研究代表者名

岩手大学・工学部・内 藤 智 之

研究分担者名

岩手大学・工学部・佐々木 寛 子、藤 代 博 之  
東北大学・金属材料研究所・西 寄 照 和、小 林 典 男

## 1. はじめに

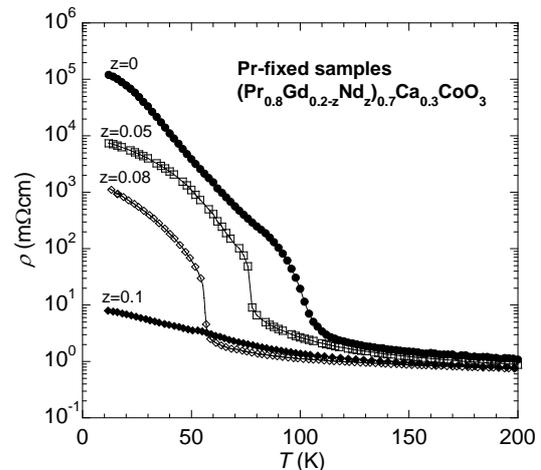
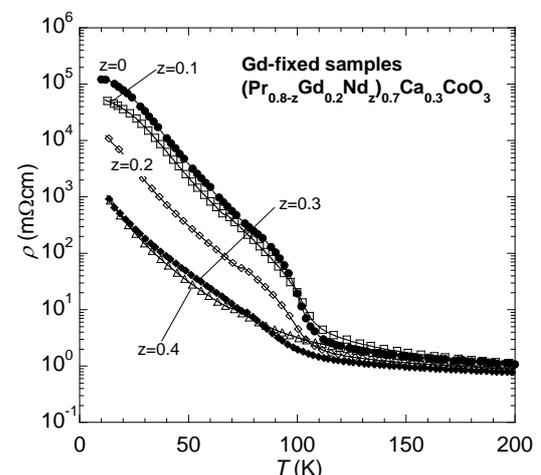
$\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  において Co イオンの中間(もしくは高)スピン状態から低スピン状態への転移と同時に金属・絶縁体転移 (以下、MI-SS 転移) が起こることが知られている[1]。また、Pr の一部を他の希土類元素 (RE) で置換する化学的圧力効果や静水圧印加によって転移温度が変化する[2]。我々は、これまで Pr の一部を Nd、Sm、Gd および Y で置換した試料を用いて MI-SS 転移を詳細に調べてきた[3]。Sm、Gd および Y 置換試料では MI-SS 転移が観測されたが、Nd 置換試料では全く観測されなかった。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  は  $\text{ABO}_3$  型ペロブスカイト構造を有する。そこで転移温度をトレランス因子、A サイト平均イオン半径および A サイトランダムネスで整理することを試みた。その結果、Nd 置換試料は極端に A サイトランダムネスが小さいことが原因で MI-SS 転移が起こらない可能性があることが分かった。本研究では、A サイトランダムネスと MI-SS 転移の相関に対する知見を得ることを目的とする。

## 2. 研究経過

$(\text{Pr}_{1-y}\text{RE}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  は一般的な固相反応法で作製した。目的組成の混合粉をまず  $1000^\circ\text{C}$  の空气中で 24 時間仮焼きした。その後、仮焼き粉を粉碎・混合しペレット形状に一軸加圧成形したものを  $1200^\circ\text{C}$  の酸素中で 48 時間本焼きした。粉末 X 線回折により全ての測定試料が単相であることを確認した。電気抵抗率は直流四端子法で測定した。

## 3. 研究成果

100K 付近で MI-SS 転移が観測される  $(\text{Pr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  を出発組成とした。図 1 に Pr 濃度を固定し Gd の一部を Nd で置換した  $(\text{Pr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-z}\text{Nd}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。Nd 置換量  $z$  の増加とともに MI-SS 転移温度  $T_{\text{MI-SS}}$  は低下し転移幅はシャープになった。 $z=0.1$  試料で MI-SS 転移は消失した。図 2 に Gd 濃度を固定し Pr の一部を Nd で置換した  $(\text{Pr}_{0.8-z}\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $z=0.1$  試料では MI-SS 転移温度がほとんど変化しないが、 $z=0.2$  以上の試料では Nd 置換量  $z$  の増加とともに MI-SS 転移温度は緩やかに低下し転移幅もブロードになった。 $z=0.4$  試料で MI-SS 転移は消失した。図 3 に転移温度  $T_{\text{MI-SS}}$  と A サイトランダムネスを示す量である平均二乗偏差  $\sigma^2 (= \sum y_i r_i^2 - \langle r_A \rangle^2)$  の関係を示す。ここで  $y_i$  と  $r_i$  は A サイトの各イオンの量と半径を表す。 $\langle r_A \rangle$  は A サイトの平均イオン半径である。●は Pr 量固定試料、▼は Gd 量固定試料を各々表し、点線は  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  [3] を表す。また、参考データとして  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Nd}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の結果(□)を示す[3]。Pr 量固定試料および Gd 量固定試料いずれの MI-SS 転移温度も  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の  $T_{\text{MI-SS}} - \sigma^2$  曲線上にほぼ乗っており、Nd の存在が MI-SS 転移の有無には

図 1:  $(\text{Pr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2-z}\text{Nd}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率の温度依存性図 2:  $(\text{Pr}_{0.8-z}\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_z)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$  の電気抵抗率の温度依存性

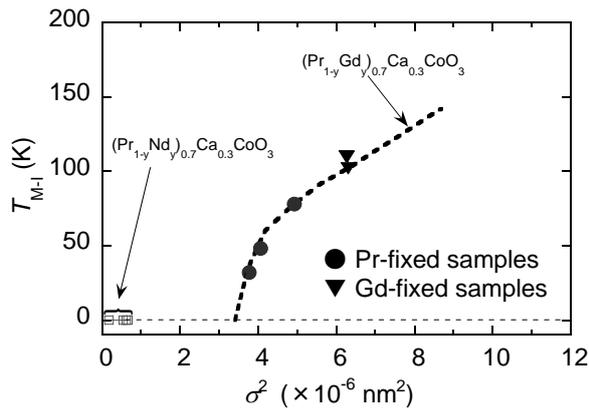


図 3 : MI-SS 転移温度  $T_{MI-SS}$  と平均二乗偏差  $\sigma^2$  の関係

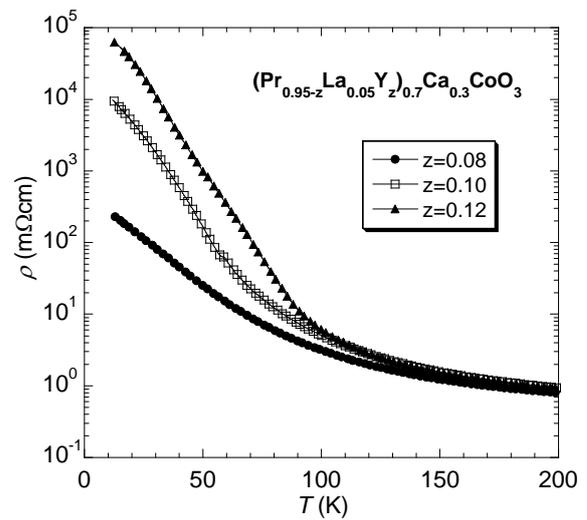


図 4 :  $(Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$  の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性

とんど寄与していないように見える。これは、 $Pr^{3+}$ のイオン半径(0.1179nm)と  $Nd^{3+}$ のイオン半径(0.1163nm)が同程度であることからNd置換がAサイトランダムネスにほとんど寄与していないためと考えられる。

より直接的にAサイトランダムネスの効果を調べるために、MI-SS転移が現れない $(Pr_{1-y}Nd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ とほぼ同程度のトレランス因子とAサイト平均イオン半径を有しつつAサイトランダムネスのみが大きい $(Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ を用意した。図4にその電気抵抗率の温度依存性を示す。Y置換量zを増加させていくと、 $z=0.1$ 以上でMI-SS転移が出現した。また、転移幅はzの増加とともにシャープになる傾向を示した。zの増加はAサイトランダムネスの増加を意味するので、この結果はMI-SS転移が出現するためにはAサイトランダムネスに最低必要量があることを示唆している。

#### 4. まとめ

$Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ において $x=0.5$ の場合と $x \neq 0.5$ でPrの一部を他の希土類元素(RE)で置換した場合に金属・絶縁体-スピン状態(MI-SS)転移が出現するが、 $RE=Nd$ の場合のみMI-SS転移が生じない。その原因を明らかにするためにAサイトランダムネスに着目して本研究を実施した。MI-SS転移の現れる $(Pr_{0.8}Gd_{0.2})_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ に対してNd置換を行ったところ、MI-SS転移が出現したことからNdイオンの存在自体が転移を消失させる原因では無いことが分かった。また、 $(Pr_{1-y}Nd_y)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ とトレランス因子およびAサイト平均イオン半径を揃えた $(Pr_{0.95-z}La_{0.05}Y_z)_{0.7}Ca_{0.3}CoO_3$ において、Aサイトランダムネスの増加とともにMI-SS転移が明瞭になった。以上から $Pr_{1-x}Ca_xCoO_3$ においてMI-SS転移が出現するためにはトレランス因子、Aサイト平均イオン半径およびAサイトランダムネスの3つのパラメータ全てが適切な値をとる必要があることが明らかとなった。

#### 参考文献

- [1] S. Tsubouchi *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 052418 (2002).
- [2] T. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 1987 (2004).
- [3] T. Naito *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 034710 (2010).

## 研究課題名

鉄砒素化合物  $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  のディラックコーン状態の磁気抵抗による解明

### 研究代表者名

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・谷垣勝己

### 研究分担者名

東北大学・大学院理学研究科・Huynh Kim Khuong、東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・田邊洋一、東北大学・理学部・一ノ倉聖、東北大学・金属材料研究所・野尻浩之

#### 1. はじめに

ディラックコーン型電子分散とは、グラフェンやトポロジカル絶縁体などで観測されているコーン状の線形なバンド分散であり、質量ゼロの粒子のディラック方程式と同様であることから、電子が高い易動度を示すことが知られている。近年、鉄砒素超伝導体の母物質である  $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  においても、角度分解型光電子分光から、反強磁性秩序が出現する温度以下においてディラックコーンが発見されたことから[1]、鉄砒素化合物の電子物性とディラックコーンの関係が注目されている。本研究では、ディラックコーンの電子輸送特性への影響を明らかにすることを目的として、 $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  の横磁気抵抗の測定を行った。

#### 2. 研究経過

$\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  の単結晶はフラックス法により育成した。SPring8BL02B2 において育成した単結晶を用いた粉末 X 線回折を行い、試料が単相であることを確認した。横磁気抵抗は、強磁場センターの超電導マグネット 18T-SM 用いて、四端子法により測定した。測定は 1.8 – 300 K の温度範囲で 0 – 17 T の範囲で磁場をスイープさせて行った。

#### 3. 研究成果

$\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  において反強磁性秩序が出現する 138 K 以下の温度領域において横磁気抵抗が磁場に対して線形に増加することを観測した。ディラックコーンが存在する場合、磁場中で全ての電子が第 0 ランダウ準位に収納させる量子極限において、磁場に対して線形な横磁気抵抗が現れることが理論から予測されている[2]。また、各温度において線形な磁気抵抗が出現する磁場  $B$  の値が、ディラックコーンにおける第 0 ランダウ準位と第 1 ランダウ準位のエネルギー差  $\Delta(B)$  とフェルミエネルギー  $E_F$  と温度因子  $k_B T$  の間の関係式  $\Delta = E_F + k_B T$  を満たすことを明らかにした。すなわち、今回観測した線形な横磁気抵抗はディラックコーンにおける磁場中の量子極限の振る舞いとして理解することができる。以上から、鉄砒素化合物  $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  の電子輸送特性がディラックコーン型バンド分散に起因する高易動度キャリアに強く影響されていると結論した。

#### 4. まとめ

鉄砒素化合物  $\text{Ba}(\text{FeAs})_2$  におけるディラックコーン型バンド分散の電子輸送特性への影響を明らかにすることを目的として横磁気抵抗の測定を行った。その結果、反強磁性秩序が出現する温度以下において、磁場に対して線形な磁気抵抗を観測し、この振る舞いが、ディラックコーン型バンド分散における磁場中の量子極限として理解できることを明らかにした。すなわち、今回の結果は、鉄砒素化合物の電子物性がディラックコーンに起因する高易動度キャリアに強く影響されていることを示している。

[1] P. Richard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **104**, 137001 (2010).

[2] A. A. Abrikosov, Phys. Rev. B **58**, 2788 (1988).