

1B05

銀ポリアニオン構造を持つ新規 κ -(ET)₂X 錯体の量子スピン液体状態と圧力誘起超伝導

(名城大農¹, 名大院理², 京大院理³, 京大低物セ⁴)

○平松 孝章¹, 清水 康弘², 前里 光彦³, 大塚 晃弘⁴, 矢持 秀起⁴, 吉田 幸大¹ 齋藤 軍治¹

Quantum spin liquid state and pressure-induced superconductivity in new κ -(ET)₂X complex with Ag-containing polyanion structure

(Faculty of Agriculture, Meijo Univ.¹, Graduate School of Science, Nagoya Univ.²,
Graduate School of Science, Kyoto Univ.³, LTM Center, Kyoto Univ.⁴)

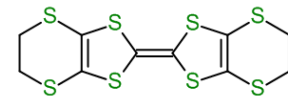
○Takaaki Hiramatsu¹, Yasuhiro Shimizu², Mitsuhiko Maesato³, Akihiro Otsuka⁴,
Hideki Yamochi⁴, Yukihiko Yoshida¹, Gunzi Saito¹

【序】

幾何構造に由来するスピン間のフラストレーションにより、絶対零度まで磁気秩序のない量子スピン液体状態を示す物質の探索が行われ、これまでに有機、無機のそれぞれでいくつかの有力な候補物質が報告されている [1]。その一つである

κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ [2] 中で ET は $S = 1/2$ のスピンを持つ二量体を、[Cu₂(CN)₃] は二次元的なポリアニオンを形成している。後者には空隙があり、各空隙に 1 組の ET 二量体の末端エチレン水素がかみ合っている(図 1 (a))。ET 二量体は三角格子を形成しており(図 1 (b))、拡張 Hückel 近似下での移動積分の異方性 t'/t は 1.09、また電子相関の目安となる U/W (U は有効オンサイトクーロン反発、 W はバンド幅)は 0.93 と見積もられた。何れの値も 1 に近く、スピンフラストレーションの強い Mott 絶縁体であると考えられる。実際、NMR, μ SR の測定から極低温まで磁気秩序が無いこと、抵抗率の測定から常圧では半導体であるが、静水圧を印加すると金属化が起こり、さらに低温で超伝導転移 ($T_c = 3.9$ K, $P_c = 0.6$ kbar) することが確認されている。このような銅ポリアニオン構造を持つ κ -(ET)₂X 錯体は 10 K 級超伝導体 X = Cu(NCS)₂ ($t'/t = 0.87$, $U/W = 0.83$), Cu[N(CN)₂]Cl ($t'/t = 0.75$, $U/W = 0.90$), Cu[N(CN)₂]Br ($t'/t = 0.69$, $U/W = 0.88$) も含めて 6 錯体が報告されている。

その一方で、Cu をより原子サイズの大きい Ag に置き換えたポリアニオン構造を持つ κ -(ET)₂X 錯体は、結晶構造が変わることで、スピンフラストレーションなどの物性への変調が期待されるにもかかわらず、これまで報告されていない。今回、電解結晶法により、初めて X = Ag₂(CN)₃ の錯体を得ることに成功したので、その構造や物性について報告する。



ET 分子

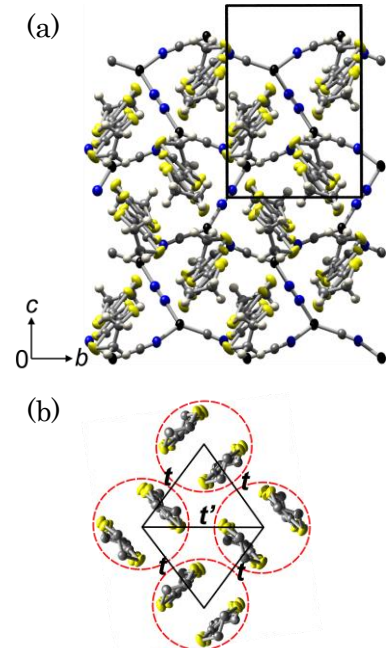


図 1. (a) κ -(ET)₂Cu₂(CN)₃ の結晶構造の a 軸投影図。(b) 分子長軸方向から見た κ 型 ET 配列と移動積分の異方性 (赤丸は ET 二量体)。

【結晶構造と物性】

新たに得られた錯体($X = \text{Ag}_2(\text{CN})_3$)の結晶格子 (300 K) は、晶系 Monoclinic、空間群 $P2_1/c$ 、 $a = 15.055(1) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.7030(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 13.412(1) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 91.307(1)^\circ$ 、 $V = 1756.8(2) \text{ \AA}^3$ で $X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3$ ($a = 16.080(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.584(1) \text{ \AA}$ 、 $c = 13.395(2) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 113.349(1)^\circ$ 、 $V = 1697.4(4) \text{ \AA}^3$) より大きい。ET レイヤーは ET 二量体が分子長軸側から見て井桁型に並んだ κ 型の配列をしていた (図 2 (a))。[$\text{Ag}_2(\text{CN})_3$]⁻ ポリアニオン中では、Ag 回りの 3 つの結合角の違いが大きく、陰イオン層はほぼ長方形の空隙を持っていた。ET 二量体の末端エチレン水素は、陰イオン層中の隣接する空隙にまたがってかみ合っていた (図 2 (b))。この相対配置は六角形の空隙を持つ [$\text{Cu}_2(\text{CN})_3$]⁻ とは異なり、 κ -(ET)₂X 錯体としては珍しいものである。拡張 Hückel 法に基づくバンド計算から見積もった三角格子の異方性 t'/t は 0.97 と 1 に近くスピンプラストレーションが期待され、また U/W は 1.04 と $X = \text{Cu}_2(\text{CN})_3$ に比べて電子相関が強いことが示唆された。

¹H NMR の測定では 240 K から最低温の 0.36 K までスペクトルの線幅やシフトの変化が見られず、この温度まで長距離磁気秩序は無く量子スピン液体状態であると考えられる[3]。

面間方向(a 軸)の抵抗率は、常圧下では半導体的挙動を示した。また、約 1 GPa の静水圧を印加すると Mott 転移を示し、金属的挙動が現れ、さらに低温の 5 K 付近で超伝導転移が観測された[4]。

今回我々は、銀を含むポリアニオンを対成分とする初めての κ -型 ET 錯体、 κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ を得ることに成功した。陰イオン層と ET 二量体の相対配置は κ -型塩としては珍しい錯体である。その基底状態は常圧では量子スピン液体であると考えられ、また約 1 GPa の静水圧下で超伝導体となることが明らかになった。

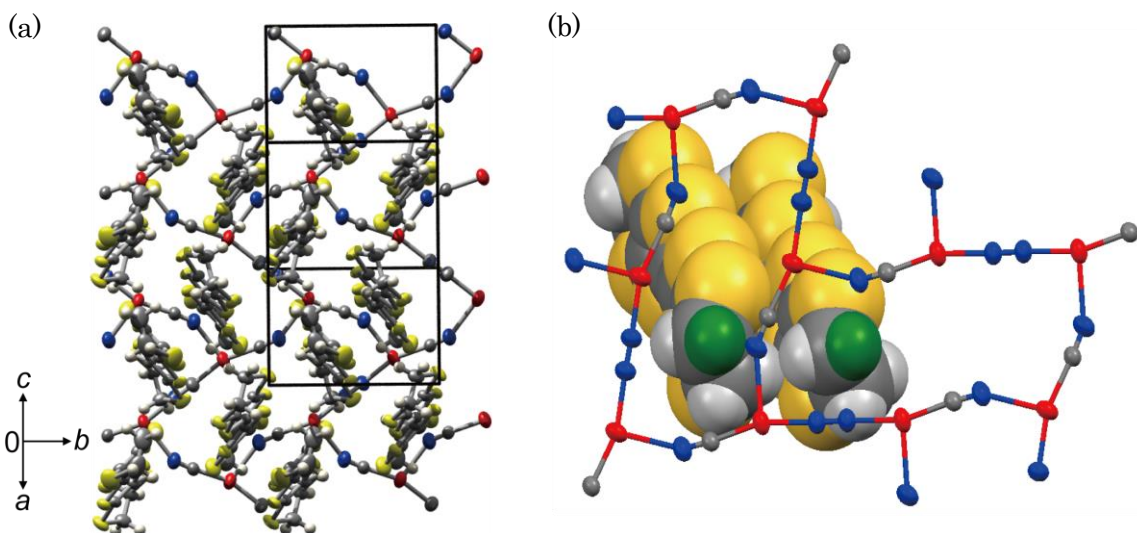


図 2. κ -(ET)₂Ag₂(CN)₃ の (a) 結晶構造 ($-0.1 < x < 0.9$)。 (b) [$\text{Ag}_2(\text{CN})_3$]⁻ ポリアニオンと ET 二量体の相対配置。ポリアニオンの空隙にかみ合っている ET のエチレン水素を緑色で示した。

【参考文献】 [1] L. Balents, *Nature* **2010**, *464*, 199., [2] Y. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 107001., [3] 清水康弘他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-1., [4] 前里光彦他, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 28aDJ-2.