

電子のスピンが量子液体状態にある特異な金属の発見

－結晶中で独立に振る舞う電荷とスピン－

1. 発表者：

大池 広志（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 学術支援専門職員：研究当時）
鈴木 悠司（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 修士課程 1 年生：研究当時）
谷口 弘三（埼玉大学大学院理工学研究科物質科学部門 准教授）
宮川 和也（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 助教）
関 靖秀（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 修士課程 2 年生）
鹿野田 一司（東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 教授）

2. 発表のポイント：

- ◆量子力学的なゼロ点振動（注 1）により電子のスピン（注 2）の方位が定まらない「スピン液体」という特異な磁性を持つ金属状態を発見した。
- ◆そこでは、もともと電子が持つ性質である電荷とスピンの独立に振る舞うことが明らかになった。
- ◆これまでに見られなかった電子状態が明らかになったため、今後、超伝導をはじめとするこの電子系が示す新奇な物性の探索が期待される。

3. 発表概要：

東京大学大学院工学系研究科の大池広志博士（学術支援専門職員（当時）／現 理化学研究所 創発物性科学研究センター 特別研究員）、鈴木悠司氏（大学院生（当時））、関靖秀氏（大学院生）、宮川和也助教、鹿野田一司教授と、埼玉大学大学院理工学研究科の谷口弘三准教授の研究チームは、三角形の結晶格子（三角格子）を持つ物質で、量子力学的なゼロ点振動により電子のスピン方位が定まらない「スピン液体」という特異な磁性を持つ金属状態を発見しました。

結晶の格子点（注 3）に一つずつ電子が止まったとき、物質は電気伝導性を示しません。このような物質の多くは、電子のスピンが互い違いに逆方向を向いた反強磁性絶縁体になります（図 1）。しかし、三角形の結晶格子（三角格子）を持つ物質では、隣り合うスピンの方位が互い違いに並ぶことができません（図 1）。このような状況では、極低温まで冷やしても量子力学的なゼロ点振動の効果でスピンの方位が揺らぐ「スピン液体」と呼ばれる絶縁体状態が理論的に指摘され、実際に三角格子の物質において見出されています。スピン液体はこのような特殊な磁気的性質を持っているため、キャリアドーピング（注 4）すると、通常の金属とは異なる特異な電気伝導が期待されていました。

本研究グループは、電子の数が格子点の数よりも 11% 少ない（11% のキャリアドーピングが実現している）と考えられる分子性結晶の電気抵抗率（注 5）とスピン磁化率（注 6）の測定を行いました。その結果、期待通りキャリアドーピングによって絶縁体が金属に変わることが確認されましたが、スピン磁化率の振る舞いはキャリアドーピングされる前のスピン液体の振る舞いとほとんど変わらないことを見出しました。一般に、絶縁体が金属に変わるときには、止まっていた電子が動き出すことから、電子という存在を特徴づける電荷とスピンの振る舞いはどちらも劇的に変わります。今回の実験結果は、スピンが液体状態にある特異な絶縁体にキャリアドー

プを行うと、スピンは特異な液体状態を保持したまま、電気伝導の獲得という電荷が担う性質の劇的な変化が起こる、すなわち電荷とスピンの分離して振る舞うことを示しています。そして、このような状況で実現している金属が通常とは異なる特異な金属であることが、電気伝導度の温度依存性から明らかにされました。

もともと電子が持っている電荷やスピンなどの性質が、物質中でバラバラに独立して振る舞う現象は、強い磁場下、電子の運動が一方向に限定された物質、物質の表面など特殊な状況で発見され、現代物理学の中心的なテーマへと発展しています。今回の三角格子物質におけるスピン液体金属の発見は、電子の集団運動の新たな側面を明らかにするものであり、今後の発展が期待されます。本研究は、2017年10月2日（日本時間）に英国科学誌「Nature Communications」（電子版）で公開されます。

4. 発表内容：

電子は電荷とスピンを持っており、電荷は電気伝導の起源、スピンは磁性の起源になっています。電荷同士の反発力が強い物質中では、結晶の格子点上に二つの電荷が同時に存在することができません。その結果、結晶の格子点の数と電子の数が等しい場合は、電子が一つずつ各格子点上に止まったモット絶縁体と呼ばれる状態になります（図1）。モット絶縁体の多くは、隣接する結晶格子点に存在する電子のスピン同士が逆向きになろうとする相互作用の効果により、電子のスピンが互い違い並んだ反強磁性状態になります。しかし、三角形の結晶格子（三角格子）を持つモット絶縁体においては隣り合うスピンのすべて互い違いに並ぶことができません（図1）。実際に、極低温まで冷やしても量子力学的なゼロ点振動の効果でスピンの揺らぐ「スピン液体」と呼ばれる状態が、三角格子のモット絶縁体において発見されています。電子は電荷とスピンの両方をもつ粒子であるにも関わらず、スピン液体中では、電荷は格子点上に止まり、スピンだけが量子力学的効果によって動いているように見えます。スピン液体は特異な磁気状態として近年の物理学において最も関心を引く問題の一つとなっていますが、これまではモット絶縁体でのみ、その存在が確認されていました。

スピン液体はこのような特殊な磁気的性質を持っているため、キャリアドーピングによって金属状態が実現した際には、スピンと電荷がどのように振る舞うのかというのは非自明な問題です。理論的な研究は30年前から行われており、キャリアドーピングされたスピン液体は高温超伝導の起源を解明する鍵になると考えられていました。高温超伝導を示す銅酸化物において、反強磁性磁気秩序を持つモット絶縁体がキャリアドーピングによってスピン液体へと変化することで高温超伝導が形成されるという可能性が指摘されていたためです。このように、スピン液体へのキャリアドーピングについて興味を持たれる一方で、キャリアドーピングによって起こる金属状態におけるスピン液体の実験的検証は行われていませんでした。

本研究グループは、三角格子構造を持ち、モット絶縁体にキャリアドーピングした（格子点当たり11%の電子が引き抜かれた）と考えられる分子性結晶 κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈（図2）の電気抵抗率とスピン磁化率の測定を行いました。図3左に示したように、スピン液体の電気抵抗率は絶縁体的な振る舞いをしているのに対し、キャリアドーピングされたスピン液体の電気抵抗率は金属的な振る舞いをしました。これは、期待通りキャリアドーピングによってモット絶縁体が金属に変わったことを意味しています。一方で、図3右に示したように、スピン磁化率の振る舞いはドーピングされる前のモット絶縁体が示すスピン液体の振る舞いとほとんど変わらないことを見出しました。一般に、絶縁体が金属変わるときには、止まっていた電子が動き出すことから、電子という存在を特徴づける電荷とスピンの振る舞いはどちらも劇的に変化します。今回の実験結果は、スピンが液体状態にある特異な絶縁体にキャリアドーピングを行うと、スピンは特異な液

体状態を保持したまま、電気伝導の獲得という電荷が担う性質の劇的な変化が起こる、すなわち電荷とスピンが分離して振る舞うことを示しています。そして、このような状況で実現している金属が通常とは異なる特異な金属であることが、電気伝導度の温度依存性から明らかにされました。

もともと電子が持っていた電荷やスピンなどの性質が、物質中でバラバラに独立して振る舞う現象は、強い磁場下、電子の運動が一方向に限定された物質、物質の表面など特殊な状況で発見され、現代物理学の中心的なテーマへと発展しています。今回の三角格子物質におけるスピン液体金属の発見は、電子の集団運動の新たな側面を明らかにするものであり、今後の発展が期待されます。本研究は、2017年10月2日（日本時間）に英国科学誌「Nature Communications」（電子版）で公開されます。

5. 発表雑誌：

雑誌名：「Nature Communications」（10月2日）

論文タイトル：“Anomalous metallic behaviour in the doped spin liquid candidate κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈”

著者：Hiroshi Oike, Yuji Suzuki, Hiromi Taniguchi, Yasuhide Seki, Kazuya Miyagawa, Kazushi Kanoda

DOI 番号：10.1038/s41467-017-00941-6

アブストラクト URL：<http://www.nature.com/ncomms>

6. 問い合わせ先：

（研究当時）東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻／

（現在）理化学研究所 創発物性科学研究センター 動的創発物性研究ユニット

特別研究員 大池 広志（おおいけ ひろし）

電話：048-462-1111

Fax：048-462-4703

e-mail：hiroshi.oike@riken.jp

※学会のため、今週のみ前もって e-mail を頂き、日時を調整して頂ければ、その時間帯に待機いたします。

東京大学大学院工学系研究科 物理工学専攻

教授 鹿野田 一司（かのだ かずし）

電話：03-5841-6830

Fax：03-5841-8808

e-mail：kanoda@ap.t.u-tokyo.ac.jp

※学会などのため、10月1日まで大学に不在なので、連絡はメールでお願いします。

埼玉大学大学院理工学研究科 物質科学部門

准教授 谷口 弘三（たにぐち ひろみ）

電話：048-858-9234

e-mail：taniguchi@phy.saitama-u.ac.jp

7. 用語解説：

（注1）ゼロ点振動：不確定性原理により、粒子の位置が確定できない性質に基づくゆらぎのこと。熱エネルギーによって引き起こされた振動とは異なり、絶対零度でも存在する。

（注2）スピン：量子力学的な粒子が持つ角運動量のこと。物質中には数多くの電子が存在しており、その一つひとつがスピンを持っている。スピンの向きが一方向に揃った場合、その物質は磁石（強磁性体）としての性質を示す。

（注3）結晶の格子点：原子が特定のパターンで周期的に並んでいる物質を結晶という。この周期的な並び方は、特定の模様のタイルが隙間なく敷き詰められている状況に似ている。したがって、結晶構造を特徴づける情報は、一つの周期の中でどのようなパターンで原子が配置しているか（どのような模様のタイルか）と、どのような周期構造を有しているか（どのような形状のタイルか）の2点に分割できる。周期構造に注目するために、一周期中の原子の配置を一つの点で代表させたものを、結晶の格子点という。電子同士の反発力を考慮しない場合、結晶の格子点あたりの電子の数が奇数の物質は電気伝導性を有することが予測されている。

（注4）キャリアドープ：電子の数を変化させること。半導体の電気伝導度を変化させる方法として広く用いられている。

（注5）電気抵抗率：物質に電流を印加すると物質中に電圧が生じる。生じた電圧を印加した電流の値で割ったものを電気抵抗という。電気抵抗率は、試料の長さや断面積の情報を用いて、電気抵抗を試料の形状に依らない量に規格化したもの。絶縁体の電気抵抗率は高く温度を下げるとさらに高くなるのに対し、金属の電気抵抗率は低く温度を下げるとさらに低くなる。

（注6）スピン磁化率：物質に磁場を印加すると、物質は磁石としての性質を帯びる。この磁石の強さを印加した磁場の強さで割ったものを磁化率という。磁化率が有限の値をとる原因としては、電荷の運動やスピンの向きが磁場によって変化することが挙げられるが、後者の寄与のみを取り出したものをスピン磁化率という。通常の金属のスピン磁化率は、温度に依らず一定の値を示すことが予測されている。

8. 添付資料：

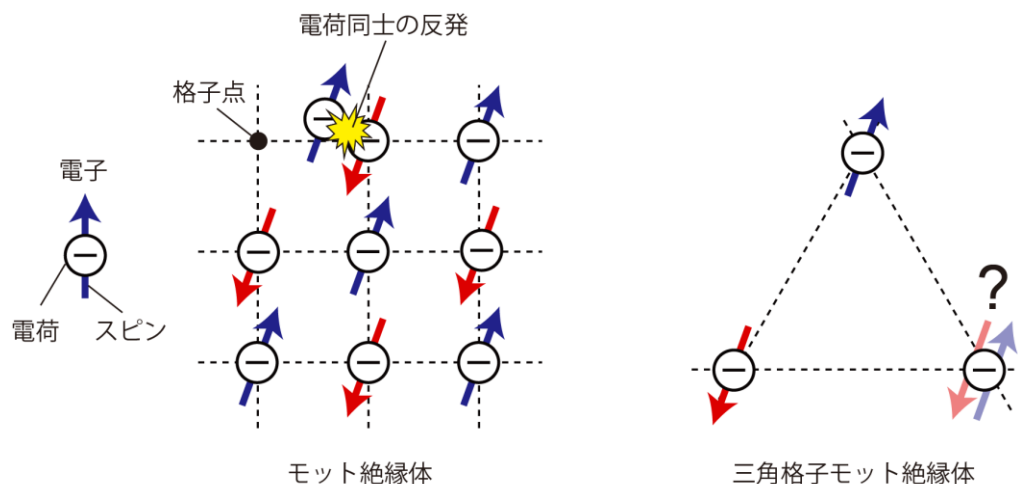


図1 モット絶縁体の模式図

電子は電荷とスピンを持っており、電荷は電気伝導の起源、スピンは磁性の起源になっている。格子点と電子の数が一致すると、同じ符号の電荷同士（電子の場合はマイナス）が反発する性質により、電子が各格子点上に止まることがある。この電子が止まった状態が、モット絶縁体と呼ばれている。モット絶縁体中のスピンは、隣の格子点にある電子のスピンと、逆向きを向こうとすることが多い。しかし、右図の三角格子上では、隣り合うスピンのすべて互いに並ぶことができない。

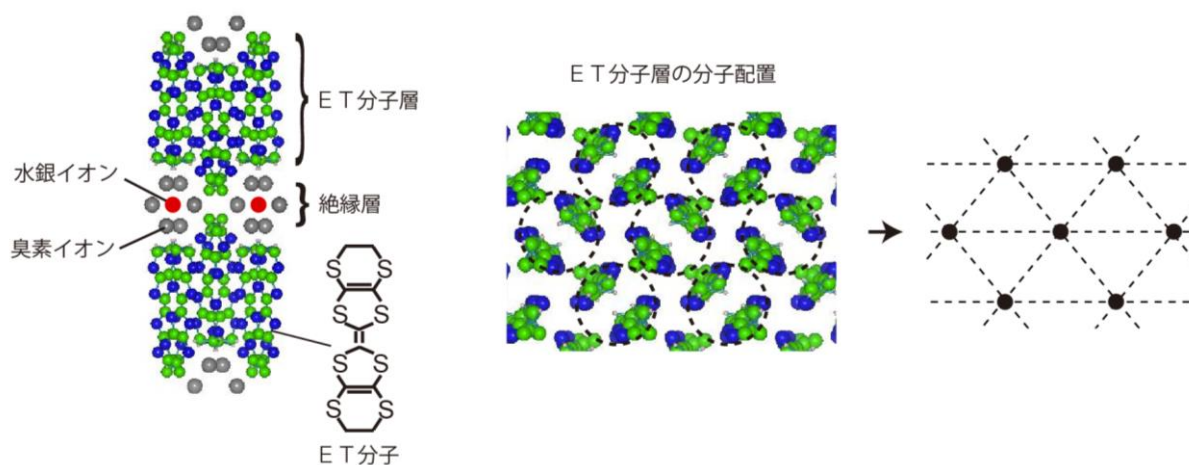


図2 分子性結晶 κ -(ET)₄Hg_{2.89}Br₈の構造

ET分子が形成する層と、水銀(Hg)イオンと臭素(Br)イオンが形成する層が交互に積層している。ET層では2つのET分子がペアになって三角格子を形成している。ET分子のペアを一つの格子点と見做すことができ、格子点あたりの動ける電子の数は0.89になっている。この電子数は、モット絶縁体の条件である1よりも11%少ない。

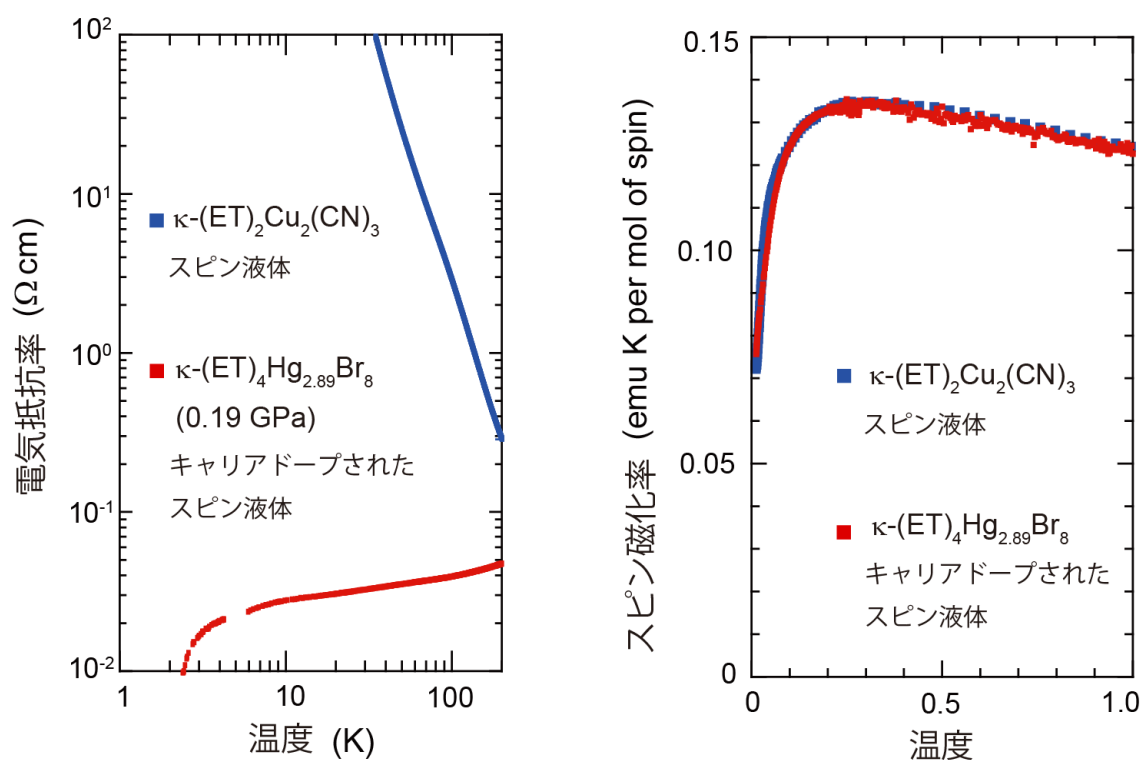


図3 スピン液体 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ とキャリアドーピングされたスピン液体 $\kappa\text{-(ET)}_4\text{Hg}_{2.89}\text{Br}_8$ の比較

電気抵抗率は対照的な振る舞いをする一方で、スピン磁化率は2つの物質がほぼ同じ振る舞いを示した。磁化率のデータについては、スピン同士の相互作用の強さが異なる二つの物質のスピン状態を定量的に比較するために、隣り合う2つのスピン間に働く相互作用のエネルギーが1になるような単位系を用いて表示した。