

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18340103

研究課題名（和文） 分子性三角格子 Mott 絶縁体のスピン液体状態の熱的検証

研究課題名（英文） Thermodynamic investigation of the spin-liquid formation in Mott insulators with triangular lattice structures

研究代表者

中澤 康浩 (NAKAZAWA YASUHIRO)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：60222163

研究成果の概要： 隣接するスピン間に相互作用が存在しても、構造に関する厳しい制約があると、磁石のようなスピンを揃える相転移を起こすことが出来ない。この代表例が二次元の三角格子であり、その場合、低温でスピン液体という特殊な状態になることが予見されている。本研究では、極低温領域で微小結晶の熱測定を行う装置の開発をすすめ、75mK の低温から熱容量を測定し、スピン液体形成の熱力学的な証拠を得ることに成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	8,600,000	2,580,000	11,180,000
2007 年度	4,500,000	1,350,000	5,850,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：強相関電子系、分子性固体、磁性、物性実験、熱容量

1. 研究開始当初の背景

二次元三角格子の各頂点に $S=1/2$ のスピンを配置した系の基底状態がどのようになるかは、凝縮系物性の未解決な課題の一つである。このようなスピン系では、量子性の高い $S=1/2$ のスピンの幾何学的なフラストレーションをもったまま磁気秩序を形成せず、“スピン液体”状態になることが P.W. Anderson によって 30 年以上前から予見されていた。スピン液体に関する研究は、この予見を機に主として理論方面から研究が進められていたが、強相関電子系の理解の飛躍的な進展とともに、

2000 年を過ぎたころから実験・理論両サイドから再度広く注目されていた。そんな中で、2003 年に Y. Shimizu, K. Kanoda らによって有機電荷移動塩である κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ において二次元的に配列したダイマーが理想的な三角格子を組んでいることが指摘され、また同時に NMR 測定によって最低温度 30 mK までダイマーユニットにスピンの局在した常磁性 Mott 絶縁体状態が持続されていることが確認された。このことは、極低温まで、磁気転移が存在せず基底状態が量子スピン液体状態の成立の可能性を意味しており、本研究の開始時

の 2006 年度には、二次元三角格子におけるスピン液体の検証と、その理論モデルである RVB(Resonating Valence Bond)状態などの可能性が議論できる現実的な系の出現として、この有機塩での極低温での物性に広く興味を持たれていた。

スピン液体状態の概念は RVB 描像に端を発しているがここ 20 年の間に、高温超伝導体の超伝導対形成機構の中でも重要な論点になっている。本研究の対象となる κ 型の有機結晶の電荷移動塩は、有機分子からなる欠陥や乱れの影響を受けにくい系であるだけでなく、高い転移温度を示す κ -(BEDT-TTF)₂X 系での有機超伝導と同じ結晶構造をとるため関連物質の理解、強相関超伝導物質と合わせた議論ができる系としても注目された。

2. 研究の目的

そのような背景の中で、本研究では、希釈冷凍機を用いた極低温での微量単結晶に対する熱容量測定装置を開拓し、それを用いて κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の基底状態を熱力学的な側面を追究することを目的とした計画を提案した。カロリメトリー(比熱、熱容量測定)は、温度計測の高い分解能を直接利用したエネルギー分光法の一つである。特に、低エネルギー領域において精度が高く、低温での相転移、励起構造の探求に力を発揮する。また、エントロピーに関する絶対値を評価できる手法であるため、量子スピン液体の形成という問題を議論する際には、外場や電磁波などの外的摂動を一切加えずに熱励起だけを検出する点が最も重要になり、熱的な検証が必須であると考えた。

このような点をふまえ、本課題では研究期間の3年間で(1)極低温熱容量の測定による秩序形成の有無の確認と、スピン液体状態の熱力学的な立場からの検証する(2)RVB的な描像の有無とその特徴的な振る舞いを理解すること、(3)同種の κ 型構造をもつ Mott 絶縁体塩との対比検討、(4)他の分子性電荷移動塩でのスピン液体の有無の評価を進める研究を計画した。

3. 研究の方法

本研究を進めるために、以下の(1),(2)の装置面の開発を、期間前半に時間をかけて進めた。装置の作成後、スピン液体の検証については、再現性を第一に考え、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃のバッチの異なる試料を複数回測定しデータの再現性を確認しその熱的な挙動を詳細に調べながら研究を行った。さらに研究期間の途中で κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃と同様に、二量体が三角格子構造をとる EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂が見

いだされ、その塩についても同様の熱測定を進め、スピン液体の形成を吟味することも行った。具体的な開発内容は以下の通りである。

(1) 微小熱容量測定装置の開発

³He 冷凍機、希釈冷凍装置に搭載する 100 μ g 程度の微小単結晶で測定が可能な緩和型熱容量測定システムを構築し、研究室現有の 8T (ボア径 78mm) の超伝導磁石に小型の希釈冷凍機を組み込むことを計画した。設備備品として簡易型希釈冷凍装置を導入し、装置開発を進めた。また、一方で、東北大金属材料研究所 強磁場施設の 20 T 磁石中で使用可能な希釈冷凍装置に同様のカロリメーターセルをとりつけ強磁場下の測定を計画し、こちらは主として研究室ではカバーしきれない磁場領域でのスピン液体の性質について短期間に集中的に実験を進め、研究室での実験と相補的に進めた。そのための磁場中温度較正も本研究課題の中で進めた。

(2) ³He 冷凍装置を用いた極低温領域での外部磁場効果の観測

³He 冷凍機にセットアップしたカロリメーターを用いた研究を進めた。磁場を試料の結晶方位を変えた状態で印加した場合どのようなかを調べるため、磁場の方向依存性を評価する実験をおこなった。様々な角度の面でカットした銅ブロックを用いて、磁場方向を結晶面から変化させスピン液体の性質がどのように変化するかを調べた。

4. 研究成果

(1) 低温測定装置の開発

超低温、強磁場下で温度計測には KOA 社の酸化ルテニウムチップ抵抗体(室温 1 k Ω)を用いた。チップ抵抗の絶縁アルミナ部を薄く研磨し、熱容量のバックグラウンドを小さくし、フィルムヒーターとあわせて試料ステージとした。チップの抵抗値は 4 K で約 1.3 k Ω 、55 mK で 20 k Ω 程度であり、温度変化は比較的緩やかな Variable Range Hopping の式に従うため超低温領域でも温度計として十分に使えることがわかった。このチップ抵抗を、希釈冷凍装置のミキシングチェンバーにつけた較正済み温度計を用いて、17 T までの磁場で較正を行った。磁気抵抗はあるが小さく、抵抗の温度変化の特性は磁場中でも大きく変化しないことが判明した。次いで、試料ステージを銀製のカロリメーターセルに搭載し、全体を希釈冷凍装置のミキシングチェンバー部に接続したロッドに連結させた。研究開始の当初は、無酸素銅を用いたが、核熱容量による寄与が 100 mK 以下になると大きくなり、冷却に問題が生じたため、銅系の材料を極力排除し、銀系の材料を用いて試料ステージ、熱浴部を作成した。このシステムによって、試料部の熱容量を 65 mK 程度の超

低温領域から測ることができ、各温度での緩和カーブは弱磁場領域ではほぼ完全な単一指数関数になることを確認した。Fig.1 に銀製の緩和型セルの写真を示す。こうしたコンパクトな希釈冷凍機用の熱測定装置は、国際的に見ても殆ど例がなく、特に大きな試料の作成が困難な分子性化合物の研究には有効である。



Fig.1
希釈冷凍機用熱測定セル



(2) スピン液体状態の検証

本研究で測定した、熱容量 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量の温度変化を Fig.2 に示す。同時にプロットしてあるのは、11.6 K で超伝導を示す κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br、27 K で磁気転移をおこす Mott 絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl と、結晶構造は少しことなるがやはりダイマー性の強い反強磁性絶縁体 β' -(BEDT-TTF)₂ICl₂ の熱容量測定結果である。低温領域で κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ にはスピン系のエントロピーが残り、大きな熱容量を与えることがわかる。ここに示した低温領域では $C_p T^{-1}$

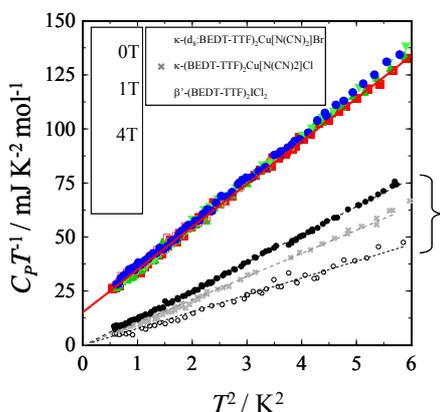


Fig.2 低温領域での熱容量の温度依存性

vs T^2 のプロットがきれいな直線関係になり、金属状態で生じるような電子熱容量係数 γ が約 $15 \pm 5 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 程度と有限値になる。これは、有機導体の電子熱容量係数に匹敵する大きさになっている。静磁化率の低温極限の外挿値と、この γ の間の Wilson 比がおおよそ 1 に近く、また 4 T 程度の磁場では γ 値は全く影響をうけないことなどを考えると、スピン系に起因するギャップレスの励起が存在しているものと思われる。 κ 型塩でも同じ図に示した三次元的な反強磁性秩序状態を形成しているものでは、切片はゼロに向かうことが見てとれ、明らかに三角格子上のスピン寄与であると結論できる。二次元三角格子では、液体状態から金属 Fermi 面でおこるような連続励起が生じ、温度に比例する熱容量を示す可能性が RVB モデルをベースに示唆されており、本測定結果はそのような観点からも非常に興味深い。希釈冷凍機を用いて 75mK まで測定を広げると核スピンのショットキー熱容量が現れるが、 γ 項そのものには大きな変化が無くギャップレスなスピン液体の描像はここからも支持される。

より高い温度の熱容量測定によって、約 5.7 K 付近に非常にブロードな構造があることが再現性を含めて見出されており、その温度付近でスピン液体状態への凝縮が起こっている可能性が示唆される。理論、実験ともに今後の展開が期待される。

これらの事実はスピン液体の形成を実証する結果であり、Anderson が指摘したようなギャップレスな励起が存在していることを示している。さらに EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ に関する測定を行ったところ、同様のギャップレスな振る舞いが見出され γ 値は約 $20 \text{ mJ K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ 程度である。また、3K 付近にブロードな山がみられ、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ と同様の傾向があることが分かった。有機電荷移動塩で見出された熱的振る舞いは、遍歴的な相と隣接する Mott 絶縁体系の特徴でありその観点からの議論が今後の理論・実験双方に対する課題である。

(3) 磁場の方向依存性に関する研究

³He 温度の緩和型装置を用いて、二次元面に垂直方向と平行方向での熱容量の磁場変化の相違について検出可能な装置を作成した。この装置を用いて、5.7 K で見出された、高温状態からスピン液体へのクロスオーバー温度での磁場依存性を調べたがブロードなピークの顕著な磁場依存性は見られず、定性的には両方向とも良く似た振る舞いとなった。このことは、この熱異常は相転移のような秩序形成ではないクロスオーバー的な性格が強く、しかも比較的強い相互作用によって支配されているものであると考えることができる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に
は下線)

[雑誌論文](計 14 件)

1. Magnetic-Field-Induced Freezing of Spin Correlations in Networked System of [Mn₄] Single-Molecule Magnets, S. Yamashita, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, and H. Miyasaka, 査読有, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 073708 1-4(2008) (4 pages).

2. Thermodynamic Properties of a Spin-1/2 Spin-Liquid State in a κ -Type Organic Salt, S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa, and K. Kanoda, 査読有, *Nature Phys.* **4**, 459-462 (2008).

3. Construction of a Low-Temperature Thermodynamic Measurement System for Single Crystal of Molecular Compounds under Pressures, O. Kubota and Y. Nakazawa, 査読有, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 053901, 1-6 (2008) (6 pages).

4. Calorimetric Study of Molecular Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O which Contains Water in the Anion Layers, T. Ishikawa, S. Yamashita, Y. Nakazawa, A. Kawamoto and M. Oguni, 査読有, *J. Therm. Anal. Cal.* **92**, 435-438 (2008) (4pages).

5. Heat Capacities of a Networked System of Single-Molecule Magnet with Three-Dimensional Structure, S. Yamashita, K. Hino, Y. Inoue, Y. Okada, R. Hirahara, Y. Nakazawa, H. Miyasaka and M Yamashita, 査読有, *J. Therm. Anal. Cal.* **92**, 439-442 (2008) (4pages).

6. Thermodynamic study of κ -(BEDT-TTF)₂Ag(CN)₂H₂O under pressures and with magnetic fields, N. Tokoro, O. Kubota, S. Yamashita, A. Kawamoto and Y. Nakazawa, 査読有, *J. Phys.: Condens. Matter Conf. Series* **132**, 012010, 1-8 (2008) (8pages).

7. Spin-Ordering and Enhancement of Electronic Heat Capacity in Organic System of (DI-DCNQI)₂(Ag_{1-x}Cu_x), K. Okuma, S. Yamashita, Y. Nakazawa, K. Kanoda, and M. Oguni, 査読有, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 015602 1-5(2009). (5pages)

8. 有機系フラストレーション物質のスピ
ン液体状態, 山下智史 中澤康浩, 査読無し,

低温センターだより **144**, 19-24 (2008)
(5pages).

9. 有機系三角格子のスピ
ン液体状態 中澤康浩, News Letter フラストレーションが
創る新しい物性, 査読無し, **4**, 14-15 (2008).

10. Two-Dimensional Coordination Networks of [Mn₄] Single-Molecule Magnets: Heat Capacity Measurements, T. Fujisaki, Y. Nakazawa, M. Oguni, K. Nakata, M. Yamashita, L. Lecren, and H. Miyasaka, 査読有, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 104602 (2007) (5 pages).

11. Calorimetric Evidence for a Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov Superconducting State in the Layered Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ R. Lortz, Y. Wang, A. Demuer, P. H. M. Böttger, B. Bergk, G. Zwicknagl, Y. Nakazawa, and J. Wosnitzer, 査読有, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 187002 (2007) (4 pages).

12. 微細加工チップを用いた熱力学研究の新展開, 中澤康浩, 査読有, *化学* **62**(12), 66-67 (2007).

13. Two-Dimensional Network Based on Mn₄ Complex Linked by Dicyanamide Anion: From Single-Molecule Magnets to Classical Magnet Behavior, H. Miyasaka, K. Nakada, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K. Sugiura, M. Yamashita, and R. Clérac, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3770(2006).

14. Single-Chain Magnet Behavior in an Alternated One-Dimensional Assembly of a MnIII Schiff-Base Complex and a TCNQ Radical, H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Werdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, and R. Clérac, 査読有, *Chem. Eur. J.* **12**, 7028(2006).

[学会発表](計 32 件)

1. スピンの液体状態とガラス状態 中澤康浩, 第 4 回非線形テクノサイエンス講演会 (大阪大学) 2009 年 3/4 日

2. 分子性 Mott 絶縁体のスピ
ン液体状態の熱
的性質 中澤康浩, 金属錯体の固体物性科学
最前線研究会(東北大学) 2008 年 12/19 日

3. 有機系二次元三角格子の熱
的性質 中澤康浩
「フラストレーションとスピ
ン液体」研
究会 (神戸大学) 2008 年 12/23 日

4. 分子性伝導体・磁性体の基底状態と相転移 中澤康浩 大阪府立大セミナー (大阪)2008 年 12/16 日

5. Thermodynamic Evidence of Spin-Liquid Ground State of Organic Salts with Two-Dimensional Triangular Lattice, Y. Nakazawa, The forth international symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Yokohama, 2008 年 12/1 日
6. MEMS デバイスを用いた微小単結晶の低温熱輸送特性の精密測定, 岡田悠悟, 宇野真由美, 竹谷純一, 中澤康浩, 第 44 回熱測定討論会(つくば) 2008 年 10/17 日 1B1630
7. ダイマー Mott 三角格子系 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のスピン液体状態に関する熱的研究, 山下智史, 山本 貴, 中澤康浩, 田村雅史, 加藤礼三, 第 44 回熱測定討論会(つくば) 2008 年 10/16 日 1C1000
8. 強相関電荷移動錯体の電流印加条件下での熱容量測定, 日野浩靖, 中澤康浩, 第 44 回熱測定討論会(つくば) 2008 年 10/16 日 1C1520
9. 二次元三角格子構造をもつ電荷移動塩のスピン液体状態の熱的研究, 山下智史, 山本 貴, 中澤康浩, 鹿野田一司, 田村雅史, 加藤礼三, 分子科学討論会 2008(福岡) 2008 年 9/27 日 4P004.
10. θ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ の電流印加熱測定, 日野浩靖, 山本 貴, 中澤康浩, 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学) 2008 年 9/22 日 22pTC-8
11. BEDT-TTF 系三角格子 熱容量の立場から, 中澤康浩, フラストレーションセミナー(大阪大学) 2008 年 6/17 日
12. 分子性三角格子 Mott 絶縁体の低温熱容量, 中澤康浩, 「フラストレーションが創る新しい物性」研究会 (理化学研究所) 2008 年 6/25 日
13. Thermodynamic Technique for Studying Tiny Single Crystals under Pressures and with Magnetic Fields, Y. Nakazawa and O. Kubota CATS2008(the 5th International and 7th Chain-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis& Exhibition), 大連, 2008 年 5/19 日
14. 単一成分分子性金属 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ の熱容量測定, 井上祐輔, 山下智史, 中澤康浩, 周彪, 小林昭子, 小林速男, 日本物理学会第 63 回年次大会(近畿大学) 2008 年 3/23 日 23aTF-4
15. 強相関電荷秩序現象における非線形性, 日野浩靖, 中澤康浩, 第 3 回非線形テクノサイエンス講演会(大阪大学) 2008 年 3/3 日
16. 金属錯体単結晶を用いた高圧下熱容量測定, 中澤康浩, 金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成を目指して—(東北大学) 2008 年 3/14 日
17. 電流印加条件下での熱容量測定技術の開発, 日野浩靖, 山下智史, 中澤康浩, 第 43 回熱測定討論会(札幌) 2007 年 10/1 日 1B1040
18. 微小チップを用いた熱容量測定, 井上祐輔, 中澤康浩, 第 43 回熱測定討論会(札幌) 2007 年 10/1 日 1B1100
19. Mn-Ni 系単一次元鎖磁石の磁場下熱容量, 山下智史, 中澤康浩, 宮坂等, 山下正廣, 第 43 回熱測定討論会(札幌) 2007 年 10/2 日 2A1350
20. MEMS デバイスを用いた微小な有機単結晶の熱伝導率の測定, 岡田悠悟, 宇野真由美, 竹谷純一, 中澤康浩, 第 43 回熱測定討論会(札幌) 2007 年 10/2 日 2A1410
21. $(\text{DI-DCNQI})_2(\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x)$ の磁気転移と電子熱容量係数, 中澤康浩, 大熊一貴, 山下智史, 鹿野田一司, 小國正晴, 日本物理学会 2007 年年会(札幌) 2007 年 9/23 日 23pRB8
22. 三角スピントラップの超低温比熱, 飯屋悟志, 大島勇吾, 野尻浩之, 山下智史, 中澤康浩, 日本物理学会(札幌) 2007 年 9/21 日 21pWB3
23. Recent Achievement of Single Crystal Calorimetry under Pressure and with Magnetic Fields, Y. Nakazawa, (Hawaii, USA) 62 nd Calorimetry Conference 2007 年 8/9 日
24. 希釈冷凍機温度での κ - $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の熱容量, 山下智史, 中澤康浩, 大島勇吾, 野尻浩之, 清水康弘, 鹿野田一司, 小國正晴, 日本物理学会 2007 年年会(鹿児島) 2007 年 3/18 日 18pRA11
25. 三角スピントラップの低温比熱, 野尻浩之, 飯屋悟志, 大島勇吾, 中澤康浩, 山下智史, P. Kogler, 日本物理学会 2007 年年会(鹿児島) 2007 年 3/21 日 21pRB8
26. 単一次元鎖磁石における非平衡スピン状態, 中澤康浩, 第 2 回 非線形テクノサイエンス(千里ライフサイエンス 大阪) 2007 年 3/15

日

27. 水を含む分子性超伝導体、金属錯体の構造効果と電子物性, 中澤康浩, アクアシンポジウム(千里ライフサイエンス 大阪) 2006年 12/22 日

28. 強磁場, 低温における分子性固体の熱容量測定, 中澤康浩, 東北大金研研究会(仙台) 2006年 10/31 日

29. 磁気容易面をもつ Fe(II)-Fe(III)交互単一次元鎖磁石における特異な熱的性質, 山下智史、金子行宏、梶原孝志、中澤康浩、山下智史、小國正晴, 熱測定討論会(京都) 2006年 10/7 日 1 A0950

30. Cu ドープした(DI-DCNQI)₂Ag の低温熱容量, 大熊一貴、山下智史、中澤康浩、宮川和也、鹿野田一司、小國正晴, 熱測定討論会(京都) 2006年 10/7 日 1 A1030

31. κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の低温励起構造に関する熱的考察, 山下智史、中澤康浩、清水康弘、鹿野田一司、小國正晴, 日本物理学会(千葉) 2006年 9/26 日 26aYB9

32. Thermodynamic Studies of Some Molecular Magnets, Y. Nakazawa, S. Yamashita, THERMO International 2006 (Boulder, Colorado, USA) 2006年 8/4 日

〔図書〕(計 1 件)

1. みず学への誘い B5 版 大阪大学出版会 第1章 7節 pp.78-87 (9pages) 水素結合ネットワークを含む超伝導体の構造効果と電子物性
中澤康浩

〔その他〕

上記研究成果に関連した内容は、大阪大学分子熱力学研究センターのアニュアルレポートである阪大化学熱学レポートとして掲載しており、ホームページ <http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/micro/report> にも掲載している。

6. 研究組織

(1)研究代表者

中澤康浩

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号 60222183

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし