

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05188

研究課題名(和文) 磁気熱量効果を用いた三角格子有機磁性体における量子スピン液体状態の研究

研究課題名(英文) Magnetocaloric-effect study on quantum-spin-liquid states of organic triangular-lattice systems

研究代表者

磯野 貴之 (Isono, Takayuki)

国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・特別研究員

研究者番号：70625631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：三角格子有機磁性体の量子スピン液体状態における磁気励起構造を系統的に理解することを目的として、 κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の磁気トルク、および磁気熱量効果を測定した。前者により、磁化率の臨界スケーリングを発見し、ゼロ磁場近傍に量子臨界点が存在すること、および幾つかの臨界指数を決定することに成功した。また、後者の実験から、極低温・磁場中において電子スピン系と格子系の結合が極めて弱くなることを発見した。この結果は、熱伝導率のみで磁気励起にギャップがあるように見えた長年の謎を説明する。以上の実験から、有機系における量子スピン液体のマクロな性質が統一的に理解できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In order to systematically understand magnetic excitations in quantum spin-liquid states of organic triangular-lattice magnets, we performed torque magnetometry and magnetocaloric-effect study on κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$. We found from the torque magnetometry that the magnetic susceptibility is scaled in the wide temperature and field region, which unveils the zero-field quantum criticality, and the value of the critical exponents. The magnetocaloric-effect measurements revealed that the electron-spin system is decoupled from the lattice bath at low temperature and in magnetic field. This spin-lattice decoupling phenomenon well explains the discrepancy of the low-energy excitation spectrum of κ -(BEDT-TTF) $2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$. The present results provide the unified understanding to the macroscopic properties of the quantum spin-liquid states in the organic triangular-lattice systems.

研究分野：固体物理、物質科学

キーワード：量子スピン液体 三角格子有機磁性体 磁気熱量効果

1. 研究開始当初の背景

強い量子効果により電子スピンの極低温においてさえ秩序化せずに揺らぎ続ける「量子スピン液体」状態は、磁性体の「新たな量子状態」と考えられている。1973年に初めてその存在が指摘されて以来、理論的には様々なタイプの量子スピン液体状態が提案されている。その一方で、これまでに精力的な実験的探索が行われてきているにも関わらず、その候補物質は三角格子系有機磁性体を含めて数個しか発見されていない。この希少さが量子スピン液体状態の理解を妨げているといえる。

それらの候補物質の中で、典型的なフラストレート格子として知られる三角格子を有する有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃、および EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は極低温における磁気的・熱力学的性質が良く調べられている。最も興味深い点は、量子スピン液体状態における低エネルギー励起構造が、互いに異なることである。前者は、熱伝導率測定により低エネルギー励起に小さなギャップを有することが指摘されている。その一方で後者は、極低温において比熱が温度に比例し、磁化率が温度に依存しないというように、あたかもフェルミ液体であるかのようなギャップレスの性質を示す。「なぜこのような違いが現れるのか？」ということを含めて有機三角格子系における量子スピン液体状態は、未だ統一的理解されていない。

このような中で我々は最近、新たな三角格子有機磁性体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ を合成することに成功し、この物質が極低温において量子スピン液体的振る舞いを示すことを実験的に明らかにした。この物質は、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ と同様、極低温でパウリ常磁性的な温度に依存しない磁化率を示す。興味深いことに、両者を比較すると、磁化率の値 χ_0 が反強磁性的交換相互作用 J の逆数にスケールされることを発見した。このことは、 χ_0 が不純物などの外因的なものではなく、量子スピン液体状態におけるギャップレス磁気励起の状態密度によって生じていることを示している。

それでは、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ で見られる相違点はどのように説明されるのだろうか？

2. 研究の目的

本研究の目的は、次の二点である。

(1) 三角格子有機磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ について、希釈冷凍機温度までの極低温磁気トルク測定を行い、量子スピン液体状態において磁気励起にギャップがあるかどうか調べる。さらに、先行研究の EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ や κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の結果と比較して、普遍的な低温磁気特性の解明を目指す。

(2) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁気熱量効果測定を行い、極低温における磁気エントロピー変化を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では三角格子有機磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁気励起構造を明らかにするため、磁気トルク、および磁気熱量効果の測定を行った。磁気トルクは、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の純良単結晶1つをマイクロカンチレバーの先端にマウントし、磁場を印加したときのピエゾ抵抗の変化として測定した。磁気熱量効果は、熱浴と熱的に弱く結合した2個のセルノックス温度計を用意し、片方の温度計に数個の単結晶試料をマウントし、磁場を掃引したときの2個の温度計の温度差として見積もった。冷凍機は、極低温 30 mK までの測定が可能な希釈冷凍機を用いた。磁場の発生には、20 T 超伝導マグネットを用いた。

4. 研究成果

本研究の成果は以下の二点である。

(1) 三角格子磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ における量子臨界現象

量子スピン液体状態は、強い量子揺らぎにより磁気秩序が 0 K まで抑えられたときに生じると考えられる。一般的に、磁場や圧力などの外部パラメータを変化させることによって、秩序相が連続的に 0 K まで抑制される時、量子臨界点において量子相転移が生じる。量子臨界点近傍で見られる臨界現象は、空間次元性や秩序変数の自由度など、系の幾つかの本質的な性質のみに依存する。このことから、三角格子有機磁性体において臨界現象が見られるとすれば、系の詳細に依らない量子スピン液体の普遍的な性質を知ることができると考えられる。

このような着想の基、我々は、量子スピン液体の候補物質である三角格子有機磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁気トルク測定を行い、磁化率を極低温まで精密に見積もった。その結果、極低温において、磁化率が、温度あるいは磁場に対してべき乗の変化を示すことを発見した。さらに、この冪を用いると、磁化率が広い温度・磁場範囲でスケールされることを突き止めた。この臨界スケールリングにより、ゼロ磁場近傍に量子臨界点が存在すること ($H_C = 0$ T) および臨界指数の値が $\gamma = 0.8$, $\nu z = 1.0$ であることを明らかにした。これらの臨界指数の値は、既存の理論モデルで単純には説明できない値であり、今後の理論モデル構築の指針になると期待される。

また、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ においても、極低温でパウリ常磁性的な磁化率が見られることを発見した。ただし、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ との相違点として、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では、 χ_0 が磁場印加により減少することを発見した。このことは、磁気励起の状態密度が、

磁場によって減少することを意味している。この結果は、熱伝導率が磁場によって増大することと定性的に矛盾しない。

以上の結果から、三種の三角格子有機磁性体の中で、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ のみが、たまたま量子臨界点の近くに位置していたために、一見、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ や EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ と異なる振る舞いを示すように見えたと考えられる。

以上の成果は、Nature Communications 誌に発表すると共に、プレスリリースを行った。

(2) 三角格子磁性体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ における電子スピン - 格子デカップリング現象

磁気熱量効果は、磁場掃引による磁気エントロピー変化を通じた試料の温度変化である。したがって、磁気熱量効果では、試料内部のスピン系に直接熱を与えることになる。ここで与えられた熱は、格子系を通じて、熱浴へと緩和する。これに対して、通常の緩和法を用いた比熱や熱伝導率測定の場合、ヒーターを用いて試料を温める。ヒーター加熱は、格子系に直接熱を与えるという点で、磁気熱量効果による加熱と大きく異なる。したがって、磁気熱量効果とヒーター加熱を駆使すれば、(i) スピン系を直接温める場合、(ii) 格子系を直接温める場合、という二種類の熱緩和実験を行うことができると考えられる。ただし、通常、スピン系と格子系の結合は、熱浴と格子系の結合に比べて充分強いいため、両者に違いは見られない。

本研究において我々は、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の極低温 0.1 K、強磁場 17 T までの磁気熱量効果測定を行い、電子スピン系から格子系への熱緩和の様子を詳しく調べた。その結果、極低温・磁場中において、磁気熱量効果による熱緩和時間が、ヒーター加熱による熱緩和時間と比べて4桁以上長くなることを発見した。このことは、電子スピン系と格子系の結合が、極低温で極めて弱くなっていることを意味している（以下、このことをスピン - 格子デカップリング現象と呼ぶ）。

スピン - 格子デカップリング現象が生じると、熱伝導率測定において、熱がスピン系に伝わり難くなる。結果として、スピン熱伝導率が消失したように見えると期待される。これが、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ において、極低温で熱伝導率が急激に抑制される（ギャップが開いたように見える）原因であると考えられる。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では、磁気励起におけるギャップの有無について、比熱と熱伝導率とで相反する結果が得られており、この相違は長年の謎であった。我々が発見したスピン - 格子デカップリング現象は、この相違を矛盾なく説明する。

理論研究によると、量子スピン液体状態において、磁気励起（スピノン）が対凝縮を起すときに、スピノンの状態密度が抑制され

て、スピノン - フォノン相互作用（スピン - 格子相互作用）が抑制されることが指摘されている。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の磁気励起はギャップレスであるため、有限のギャップの存在を示唆する上記の理論で単純には説明できない。しかしながら、(1)の磁気トルク研究によって、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ では、磁場印加により磁気励起の状態密度が減少することが示唆されている。したがって、何らかの原因で、磁場を加えることで、格子振動と相互作用する磁気励起の状態密度が減少したために、スピン - 格子デカップリング現象が見られたと考えられる。

以上の成果は、Nature Communications 誌に発表すると共に、プレスリリースを行った。

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8件)

- (1) T. Isono, S. Sugiura, T. Terashima, K. Miyagawa, K. Kanoda, and S. Uji, Spin-lattice decoupling in a triangular-lattice quantum spin liquid, Nature Communications, 査読有, **9** 1509-1-6 (2018).
- (2) S. Uji, Y. Iida, S. Sugiura, T. Isono, K. Sugii, N. Kikugawa, T. Terashima, S. Yasuzuka, H. Akutsu, Y. Nakazawa, D. Graf, and P. Day, Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov superconductivity in the layered organic superconductor β'' -(BEDT-TTF)₄[(H₃O)Ga(C₂O₄)₃]C₆H₅N O₂, Physical Review B, 査読有, **97** 144505-1-9 (2018).
- (3) S. Sugiura, K. Shimada, N. Tajima, Y. Nishio, T. Terashima, T. Isono, R. Kato, B. Zhou and S. Uji, Magnetocaloric Effect in Layered Organic Conductor λ -(BETS)₂FeCl₄, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, **87** 044601-1-6 (2018).
- (4) S. Uji, Y. Fujii, S. Sugiura, T. Terashima, T. Isono, and J. Yamada, Quantum Vortex Melting and Phase Diagram in Layered Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, Physical Review B, 査読有, **97** 024505-1-7 (2018).
- (5) S. Sugiura, K. Shimada, N. Tajima, Y. Nishio, T. Terashima, T. Isono, R. Kato, and S. Uji, Magnetic Torque studies in Two-Dimensional Organic Conductor λ -(BETS)₂FeCl₄, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, **86** 014702-1-6 (2017).
- (6) T. Isono, T. Terashima, K. Miyagawa, K. Kanoda, and S. Uji, Quantum criticality in

- an organic spin-liquid insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, Nature Communications, 査読有, 7 13494-1-5 (2016).
- (7) S. Sugiura, K. Shimada, N. Tajima, Y. Nishio, T. Terashima, T. Isono, A. Kobayashi, B. Zhou, R. Kato, and S. Uji, Charge Transport in Antiferromagnetic Insulating Phase of Two-Dimensional Organic Conductor λ -(BETS)₂FeCl₄, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 85 064703-1-6 (2016).
- (8) S. Yasuzuka, S. Uji, T. Terashima, K. Sugii, T. Isono, Y. Iida, and J. A. Schlueter, In-Plane Anisotropy of Upper Critical Field and Flux-Flow Resistivity in Layered Organic Superconductor β "-(ET)₂SF₅CH₂CF₂SO₃, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 84 094709-1-7 (2015).

〔学会発表〕(計 18 件)

- (1) 磯野貴之, スピン液体的振舞を示す三角格子有機磁性体の磁気特性の系統的研究, 日本物理学会2018年年次大会, 2018年3月22日 - 25日, 東京理科大学野田キャンパス.
- (2) 磯野貴之, 崔亨波, 杉浦栞理, 寺嶋太一, 宇治進也, 加藤礼三, 磁気トルクで見た有機三角格子系X[Pd(dmit)₂]₂ (X = Me₄P, Me₄Sb)の反強磁性状態, 日本物理学会2017年年次大会, 2017年3月17日 - 20日, 大阪大学豊中キャンパス.
- (3) 磯野貴之, 杉浦栞理, 寺嶋太一, 宮川和也, 鹿野田一司, 宇治進也, 有機三角格子系物質 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃におけるスピン - 格子デカップリング, 日本物理学会2016年秋季大会, 2016年9月13日 - 16日, 金沢大学角間キャンパス.
- (4) 磯野貴之, 寺嶋太一, 宮川和也, 鹿野田一司, 宇治進也, 有機三角格子系物質 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃における量子臨界現象, 日本物理学会 2016 年年次大会, 2016 年 3 月 19 - 22 日, 東北学院大学泉キャンパス.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
磯野 貴之 (ISONO, Takayuki)
国立研究開発法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・特別研究員
研究者番号：70625631
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし

- (4) 研究協力者
なし