

令和 2 年 9 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18730

研究課題名(和文)量子スピン液体状態でのスピンゼーベック効果

研究課題名(英文)Spin Seebeck effect of quantum spin liquid states

研究代表者

下澤 雅明(Shimozawa, Masaaki)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：40736162

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、量子スピン液体候補物質 $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ を解明するために、元素置換効果およびスピンゼーベック効果の研究を行なった。まず、3つの置換体に対して、磁気トルク・熱伝導率測定を行い、ギャップレスの量子スピン液体が元素置換による影響を受けずに安定し続けることが分かった。我々の誘電率測定の結果を踏まえると、プロトンの量子揺らぎが、この系の量子スピン液体の実現に重要な役割を果たしていると結論することができた。一方、スピンゼーベック効果は、逆スピンホール効果を利用してスピン流を抽出する必要があるが、清浄な有機試料の表面に白金やタングステンを薄く蒸着するのが難しく、失敗に終わった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

量子スピン液体と量子常誘電状態が同時に実現している $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 系の研究を行なった。この試料では、「スピン自由度」と「プロトン自由度」が同時に揺らぎ続けている量子スピン液体であり、従来のものとは一線を画する。本研究において元素置換効果を調べたところ、このような多自由度量子スピン液体は、通常のものに比べて外的要因に対して安定度が増すことが分かった。この結果は、長年問題であった量子スピン液体の安定化メカニズムを理解する上で、大きな手がかりになると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To investigate the quantum spin liquid (QSL) states of $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$, we studied their effect of element substitution and spin Seebeck effect. We first performed the thermal conductivity and magnetic torque measurements for three types of $-H_3(\text{Cat-X})_2$: X = EDT-d4-TTF, EDS_e-TTF, EDT-ST. As a result, we have found that the gapless QSLs of $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ are robust against the full substitution of X site that significantly affects both spin-1/2 triangular structures and hydrogen bonds. Considering the results of our dielectric permittivity measurements, we can conclude that in $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$, quantum proton fluctuations are an important factor for stabilizing the QSLs. Next, we tried to observe the spin Seebeck effect of $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$; however, we failed because the evaporation of platinum and tungsten with strong spin-orbit coupling on the clean surface of $-H_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ is difficult (this is future work).

研究分野：低温物性

キーワード：量子スピン液体 量子常誘電

1. 研究開始当初の背景

(1) 一般的に磁性絶縁体中の局在スピンは、低温になってスピン間の相互作用が顕在化すると、強磁性や反強磁性などのスピン秩序が形成される。ところが十分に量子揺らぎが発達している場合には、スピン秩序が抑制されて絶対零度までスピン自由度が凍結しない量子スピン液体が実現する可能性が指摘

されており、実際に1次元的な格子を持つ量

子スピン系において、その存在が明らかになっている。一方格子の形が2次元の場合、量子揺らぎの大きさが1次元に比べて弱くなるので、量子スピン液体を実現するためには幾何学的フラストレーションによってスピン秩序を阻害する必要がある。長年にわたる物質探索の結果、幾何学的フラストレーションが働く2次元三角格子有機モット絶縁体において、量子スピン液体候補物質が発見された。しかし、この系における幾何学的フラストレーションの効果は、スピン秩序の融解には不十分であることが理論的に指摘されており、現実の系で量子スピン液体状態が存在できる理由は謎であった。

(2) 近年、量子スピン液体状態を安定化させる1つの有力な手法として、スピン自由度を「他の自由度」(電荷自由度や軌道自由度)とカップリングさせる方法が提案されており、量子スピン液体の研究が新たな展開を見せ始めている。ごく最近では、水素結合型有機モット絶縁体 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ において、水素結合上のプロトン自由度で量子スピン液体状態が安定している可能性が報告されている。

(3) このような新奇な量子スピン液体で興味深い点は、絶縁体にもかかわらず絶対零度極限で真鍮と同じくらい熱を運びやすい準粒子が存在することである。この熱の担い手がどのような準粒子であるかを明らかにすることが、新奇な量子スピン液体の基底状態を探る上で重要であるが、これまでの熱伝導率測定では、スピン自由度と他の自由度を区別して評価することができなかった。また、新奇な量子スピン液体が安定化するために他の自由度が本当に必要であるかどうかを判断するためには、他の自由度が凍結する時に量子スピン液体が同時に消失することを示す必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、スピンの熱流のみを選択的に抽出できるスピンゼーベック法を用いて、新奇な量子スピン液体の研究を行うことで、その基底状態を明らかにすることである。また、元素置換による系統的な研究を行うことで、他の自由度と量子スピン液体の関連性を調べることである。本研究では主に、4つの置換体【 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$, $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$, $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-d}_4\text{-TTF})_2$, $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDSe-TTF})_2$ 】に着目して、プロトン自由度と量子スピン液体の関係性を調べる。なお、本研究で用いた試料は全て、物性研究所の上田助教(現熊本大学准教授)と森教授から提供して頂いた。

3. 研究の方法

(1) 元素置換体の誘電率測定

誘電率は、 ^3He 冷凍機を用いて 0.4 K まで測定した。この実験は、これまでに行なった $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ の誘電率測定と同様に、東北大学金属研究所の橋本助教(現東京大学准教授) 佐々木教授のもとで行った。

誘電率測定は平行板法を用いて行った。この方法では、試料表面に塗ったカーボンペストを電極として電気容量を測定することで、試料の誘電率を得ることができる。

(2) 元素置換体の磁気トルク測定

磁気トルク測定は、ピエゾカンチレバーを用いて 50 mK ~ 50 K の温度範囲で行った。1.7 K 以下では、トップロード式希釈冷凍機を用いた。それより高温の測定は VTI を利用した。試料の軸方向に関しては、 b 軸および c 軸で回転させた。全ての磁気トルク測定は、NIMS の宇治研で行った。

(3) 元素置換体の熱伝導率測定

熱伝導率は、定常熱流法を用いて測定した。この方法は試料に定常的な温度勾配を与えて測定するため、比熱などの影響を考慮することなく、熱伝導率を直接求めることができる。具体的には、試料の一端を熱浴に固定し、もう片方の一端にヒータを、さらに試料の中心付近に二つの温度センサを設置して、二つの温度センサの温度差を測定することで熱伝導

率を評価する。熱伝導率測定は輸送測定であるので、遍歴スピン励起とプロトンの量子揺らぎに極めて敏感という特徴を持っている。

(4) スピンゼーベック効果

試料に温度差をつけてスピン流を流した時に、試料表面にスピン軌道相互作用の大きな金属薄膜が存在すると、逆スピンホール効果によって熱流と垂直方向に有限の電位差が生じる。これが「スピンゼーベック効果」である。

ここでは、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 系に白金やタングステンをスパッタ蒸着することで、スピンゼーベック効果を測定できるようにする。白金とタングステンは、お互いに逆符号のスピン軌道相互作用を持つため、スピンゼーベック効果で観測される電位差も互いに符号が逆向きに現れることが期待される。

電圧と温度を同時に測定できるように端子と温度計を取り付けた試料を希釈冷凍機で冷やすことで、量子スピン液体状態でのスピンゼーベック効果の測定に取り組む。

4. 研究成果

(1) 元素置換体の誘電率測定

試料毎で大きさは異なるが、いずれの試料の誘電率も 15 K 以下で増大する振る舞いが見られ、低温では一定の値となった。このような温度依存性は量子常誘電物質の典型的な振る舞いである。この結果は、元素置換によらず、プロトン自由度が凍結せずに揺らぎ続けていることを示している。

量子常誘電状態における誘電率の上昇の度合いは、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-ST})_2$ で一番大きく、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDSe-TTF})_2$ で一番小さいことが分かった。この結果は、理論計算されている水素結合回りのポテンシャルカーブだけでは説明できない。スピン自由度を担う電子に関する寄与も考慮すると、我々の誘電率の結果を定性的に説明できることが分かった。既に報告されている重水素置換した際の相転移温度の変化とあわせることで、新たな相図を提案することに成功した。

(2) 元素置換体の磁気トルク測定

$\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 系の磁気トルク測定は 2 年前に行なっていたが、カンチレバーなどのバックグラウンドの影響が大きく、試料の磁気信号を評価できていなかった。今回はバックグラウンドの影響を取り除くことで、精密に試料の磁気トルク信号を抽出することに成功した。

磁気トルク測定から磁化率の温度依存性を評価した結果、4 つの置換体全てにおいて、極低温までスピン自由度が凍結することなく揺らぎ続けていることが分かった。また、そのような状態でギャップレスのスピン励起が存在していることが明らかになった。ギャップレスのスピン量子液体が元素置換による影響を受けずに安定し続けるのは、従来のスピン量子液体の枠組みでは説明できない。

(3) 元素置換体の熱伝導率測定

極低温までの熱伝導率(κ)測定の結果、測定した 3 つの置換体全てにおいて、従来の物質 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ と同様の温度依存性を示すことが分かった。具体的には、プロトン揺らぎの存在する高温では、 κ/T が抑えられているが、1 ~ 3 K 以下になると κ/T の急激な増大が見られた。これは、プロトンの量子揺らぎのエネルギースケールが、従来の $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ と同程度であることを示唆しており、これまでに行った誘電率測定の結果ともおおよそ一致している。一方、絶対零度に向けて外挿した κ/T (残留項) は、わずかではあるが有限の値を示していることが分かった。有限の残留値が存在するという事は、ギャップレスのスピン励起が存在していることを意味しており、これまでの磁気トルク測定の結果と一致している。これまでに我々が行ってきた誘電率測定・磁気トルク測定の結果を総括的に考えると、プロトンの量子揺らぎが量子スピン液体の実現に重要な役割を果たしていると結論できる。これらの内容に関して、熱伝導率の再現性を確認した上で、近日中に論文として投稿する予定である。

(4) スピンゼーベック効果

スピンゼーベック効果は、逆スピンホール効果を利用してスピン流を抽出することが一般的である。そのため、清浄な有機試料の表面に白金やタングステンを薄く蒸着することが必要である。しかしながら、本試料に関して薄膜を蒸着するのは難しく、失敗に終わった。

現在、磁気顕微鏡による局所磁化測定法を用いて、熱流下で生み出されたスピン分布を評価することでスピンゼーベック効果を評価することに取り組んでいる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Doki, M. Akazawa, H.-Y. Lee, J. H. Han, K. Sugii, M. Shimozawa, N. Kawashima, M. Oda, H. Yoshida, and M. Ymashita	4. 巻 121
2. 論文標題 Spin thermal Hall conductivity of a Kagome antiferromagnet	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 97203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.121.097203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Y. Kasahara, K. Sugii, T. Ohnishi, M. Shimozawa, M. Yamashita, N. Kurita, H. Tanaka, J. Nasu, Y. Motome, T. Shibauchi, and Y. Matsuda	4. 巻 120
2. 論文標題 Unusual thermal Hall effect in a Kitaev spin liquid candidate -RuCl ₃	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 217205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.120.217205	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Shishido, S. Yamada, K. Sugii, M. Shimozawa, Y. Yanase, and M. Yamashita	4. 巻 120
2. 論文標題 Anomalous suppression in the de Haas-van Alphen oscillations of CeCoIn ₅ at ultra-low temperatures	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Rev. Lett.	6. 最初と最後の頁 177201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.120.177201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minoru Yamashita, Masatoshi Akazawa, Masaaki Shimozawa, Takasada Shibauchi, Yuji Matsuda, Hajime Ishikawa, Takeshi Yajima, Zenji Hiroi, Migaku Oda, Hiroyuki Yoshida, Hyun-Yong Lee, Jung Hoon Han and Naoki Kawashima	4. 巻 32
2. 論文標題 Thermal-transport studies of kagome antiferromagnets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys.: Condens. Matter	6. 最初と最後の頁 74001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ab50e9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 赤澤仁寿, 土岐勇人, 杉井かおり, 下澤雅明, 山下穰, 高阪勇輔, 秋光純, 井上克也, J. Zaccaro, I. Gautier-Luneau, D. Luneau
2. 発表標題 キラル反強磁性体CsCuCl ₃ のc軸熱輸送特性
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井桜子, 下澤雅明, 近藤潤, 杉井かおり, 山下穰, 上田顕, 森初果, 杉浦栞理, 寺嶋太一, 宇治進也, 橋本顕一郎, 井口敏, 佐々木孝彦
2. 発表標題 水素結合型モット絶縁体Cat-EDT系における量子常誘電・常磁性状態
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 馬斯嘯, 笠原裕一, 大西隆史, 水上雄太, 田中桜平, 杉井かおり, 下澤雅明, 山下穰, 栗田伸之, 田中秀数, 那須讓治, 求幸年, 芝内孝禎, 松田祐司
2. 発表標題 -RuCl ₃ における熱ホール効果の磁場角度依存性
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masatoshi Akazawa, Hayato Doki, Kaori Sugii, Masaaki Shimozawa, Minoru Yamashita, Hyun-Yong Lee, Naoki Kawashima, Ryutaro Okuma, Zenji Hiroi, Jung Hoon Han
2. 発表標題 Thermal transport properties of S = 1/2 Cd-kapellasite
3. 学会等名 APS March Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Shimozawa, K. Hashimoto, A. Ueda, Y. Suzuki, K. Sugii, S. Yamada, Y. Imai, R. Kobayashi, K. Itoh, S. Iguchi, M. Naka, S. Ishihara, H. Mori, T. Sasaki, and M. Yamashita
2. 発表標題 Quantum Disordered State of Magnetic and Electric Dipoles in Hydrogen-Bonded Organic Mott Insulator -H3(Cat-EDT-TTF)2
3. 学会等名 ICSM2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川翔太, 細井優, 今西優人, 多田 勝哉, 下澤雅明, 井澤公一, 仲村愛, 本間佳哉, 本多史憲, 青木大
2. 発表標題 熱伝導率の磁場方向依存性からみたUTe2の超伝導状態
3. 学会等名 2020年日本物理学会 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 足立涼, 佐賀範彰, 細井優, 下澤雅明, 井澤公一, 町田洋, 広瀬雄介, 土塔寛, 河野琢馬, 摂待力生
2. 発表標題 PrTr2Cd20 (Tr = Pt, Rh)の電気輸送特性と温度磁場相図
3. 学会等名 2020年日本物理学会 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小江悠達, 細井優, 野村尚也, 下澤 雅明, 井澤公一, 星和久, 後藤陽介, 水口佳一
2. 発表標題 BiCh2系超伝導体 La0.5F0.5BiSSeにおける弾性抵抗測定
3. 学会等名 2020年日本物理学会 年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Matsuura, M. Akazawa, M. Shimosawa, S. Fujii, M. Qiu, T. Ueno, T. Takahashi, Y. Mizukami, K. Hashimoto, T. Shibauchi, J. Gouchi, M. Yamashita, Y. Uwatoko, K. Kobayashi
2. 発表標題 A non-linear Hall effect in a chiral nonmagnetic compound at zero field
3. 学会等名 TopoMat2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻木俊輔, 佐々木秀, 明石遼介, 坂上 良介, 黒田健太, C. Bareille, 橋本嵩広, 長島椿, 木下雄斗, 平田靖透, 下澤 雅明, 浅井晋一郎, 土居抄太郎, 辻本 直人, 國定聡, 野口亮, 黒川輝風, 東 伸彦, 平田昂輝, T. K. Kim, C. Cacho, 益田隆嗣, 徳永将史, 和達大樹, 岡崎 浩三, 幸埴, 神原陽一, 山下穰, 近藤 猛
2. 発表標題 バルク層状磁性体に生じる非従来 型異方の超伝導
3. 学会等名 2019年日本物理学会 秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 下澤雅明・上田顕・橋本顕一郎・中惇	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社 アグネ技術センター	5. 総ページ数 12
3. 書名 固体物理	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考