

令和 5 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20890

研究課題名（和文）軽元素からなる有機結晶における反強磁性スピントロニクス

研究課題名（英文）Antiferromagnetic spintronics in an organic crystal composed of light elements

研究代表者

古川 哲也（Furukawa, Tetsuya）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10756373

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、スピントロニクスを研究する新しい舞台を探索するために、有機反強磁性体に注目した。反強磁性秩序が生む磁気励起であるマグノンによる熱伝導を調べるため、 $\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ および $\text{-(ET)}_2\text{ICl}_2$ における熱輸送測定を行った。その結果、両塩において反強磁性マグノンによる熱伝導が存在することを明らかにした。この結果は擬二次元有機反強磁性体において顕著な磁気熱輸送現象が生じていることを初めて捉えたものであり、本研究によって有機磁性体が反強磁性スピントロニクスに有望な材料系であることを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、物質内の磁気的自由度を制御するスピントロニクスにおいて、その新しい舞台として有機物反強磁性体が有用な候補であることを示した。有機磁性体は炭素や水素をなどの軽元素から構成されるため、スピン軌道相互作用が弱く、さらにクリーンな系であるため、物質内でスピンの長距離伝搬できる可能性がある。本研究ではバルク結晶を用いた熱伝導測定を行い、格子振動だけでなく反強磁性に特有の磁気励起も熱を運ぶことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focus on organic antiferromagnets to explore new material systems to study spintronics. In order to investigate heat conduction by magnons, which are magnetic excitations produced by antiferromagnetic ordering, we performed heat transport measurements in  $\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$  and  $\text{-(ET)}_2\text{ICl}_2$ . The results revealed the presence of heat conduction by antiferromagnetic magnons in both salts. This result is the first detection of a remarkable magnetothermal transport phenomenon in quasi-two-dimensional organic antiferromagnets, and indicates that organic magnets are promising material systems for antiferromagnetic spintronics.

研究分野：物質科学

キーワード：有機磁性体 軽元素 反強磁性 熱輸送 スピントロニクス

### 1. 研究開始当初の背景

近年、磁気的な擾乱に強く高速応答が可能である反強磁性体を用いたスピントロニクスへの注目が集まっており、その舞台となる物質群の探求が重要課題となっている。また、スピン流の生成・操作・検出には有利に働く強いスピン軌道相互作用が、同時にスピン流の伝搬をさまたげる散乱機構になることから、スピントロニクスを担う物質群・材料系として、スピン軌道相互作用が小さく、スピン流を長距離伝搬させることができる系が、従来の舞台と相補的な存在として必要とされている。このような関心・問題意識を踏まえると、軽元素からなる有機結晶を舞台とした反強磁性スピントロニクスの可能性を追求することには大きな意義がある。しかし有機磁性体におけるスピンの輸送現象については量子スピン液体候補物質についての極低温における研究などの限られたものしかなく、無機系のように実際に反強磁性スピン励起を伝搬させるうかは実験的に明らかになっていない状況であった。

### 2. 研究の目的

本研究課題では軽元素からなる有機結晶において反強磁性マグノン励起の伝搬を観測し、さらに外部磁場により制御することで、有機反強磁性体がスピントロニクスの有望な舞台になりうることを示すことを目的とした。具体的には、擬二次元反強磁性体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl (以下 $\kappa$ -Cl 塩) に注目し、この有機磁性体結晶においてマグノン流を熱流として観測・制御することを目指した。 $\kappa$ -Cl 塩は ET と呼ばれる分子 2 つが作る ET ダイマーを格子点とみなすことができ、ET ダイマー上に 1/2 スピンが局在した反強磁性モット絶縁体である (図 1)。この系は有機結晶によく見られるように ET 層面内方向でのみ強い磁気相互作用のために擬二次元反強磁性体とみなすことができ、ET 層内のマグノンが面内に閉じ込められたまま伝搬しやすい状況が実現している。また有機結晶はサイト置換などの欠陥が生じにくいために、磁気励起にとってクリーンな系が実現されていることが期待される。ET 分子は硫黄より軽い元素からなるためにスピン軌道相互作用が小さく、低次元性・クリーンという二つの特徴が合わさった状況により、 $\kappa$ -Cl 塩では高いマグノン熱伝導が期待される。このため本研究ではこの系におけるマグノンによる熱伝導現象を観測することを第一の目的とした。また、 $\kappa$ -Cl 塩ではユニットセル内に持つ「鏡映で結ばれた 2 つの擬二次元層」と「グライド操作で結ばれる面内の非等価サイト」が存在することを利用して、特異なスピントロニック転移を利用したマグノン熱流スイッチング、クラスター磁気八極子による異常熱ホール効果が観測される可能性が想定されたためこの検証も目指した。また $\kappa$ -Cl 塩の他に一次元異方性が相対的に高く、結晶の対称性から弱強磁性が存在しない有機反強磁性である $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> (以下 $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩) についても磁気熱伝導測定を行い、 $\kappa$ -Cl 塩と $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩の結果を比較することで弱強磁性が磁気熱伝導に与える影響の有無を明らかにするとともに、マグノン熱流が有機磁性体で普遍的に観測できるかを考察することを目指した。

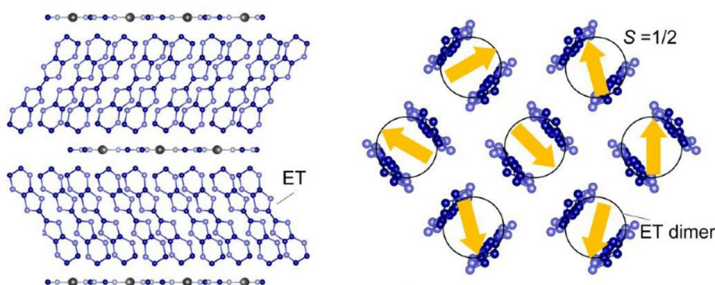


図 1  $\kappa$ -Cl 塩の結晶構造 (左: 積層構造、右: 面内構造)

このため本研究ではこの系におけるマグノンによる熱伝導現象を観測することを第一の目的とした。また、 $\kappa$ -Cl 塩ではユニットセル内に持つ「鏡映で結ばれた 2 つの擬二次元層」と「グライド操作で結ばれる面内の非等価サイト」が存在することを利用して、特異なスピントロニック転移を利用したマグノン熱流スイッチング、クラスター磁気八極子による異常熱ホール効果が観測される可能性が想定されたためこの検証も目指した。また $\kappa$ -Cl 塩の他に一次元異方性が相対的に高く、結晶の対称性から弱強磁性が存在しない有機反強磁性である $\beta$ -(ET)<sub>2</sub>ICl<sub>2</sub> (以下 $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩) についても磁気熱伝導測定を行い、 $\kappa$ -Cl 塩と $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩の結果を比較することで弱強磁性が磁気熱伝導に与える影響の有無を明らかにするとともに、マグノン熱流が有機磁性体で普遍的に観測できるかを考察することを目指した。

### 3. 研究の方法

上記の目的を実現するために、純良な $\kappa$ -Cl 塩、 $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩の単結晶試料を用意し、磁場下のバルク熱伝導率の測定を低温環境で行った。微小試料の低温熱伝導測定においては熱流のサンプル以外の経路へのリークを防ぐことが信頼できる測定結果を得る上で極めて重要であるため、新しく、断熱真空環境下において 3 つの抵抗温度計によってサンプルの異なる三箇所の温度を測定可能な実験系を設計・構築した。有機結晶を用いた本測定の前に、マンガン、ステンレス線を用いた校正測定を行い、熱伝導の値が正しく得られることを確認し目的とする実験を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 有機磁性体における反強磁性マグノン熱伝導の実証[1]

有機反強磁性体 $\kappa$ -Cl 塩、 $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩において磁気励起の伝搬を熱伝導測定によって明らかにした。図 2 に $\kappa$ -Cl 塩、 $\beta$ -ICl<sub>2</sub> 塩の熱伝導度の温度依存性を示す。両塩ともに低温でピークをとる温度依存性を持ち、これは両塩がクリーンな系であるために、熱キャリアの平均自由行程が低温で極め

て長くなる効果を捉えたものである。また熱伝導の絶対値について、 $\kappa$ -Cl とフォノンのスペクトルがほぼ同じであることが期待される有機超伝導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br の値と比較すると、 $\kappa$ -Cl 塩の熱伝導度はその絶対値が顕著に大きいことがわかった。これは、格子振動だけでなく磁気励起も熱伝導に寄与していることを示唆するものである。また伝導面に磁場を垂直に印加すると、反強磁性秩序温度よりやや低温から、熱伝導度の顕著な抑制が観測された。定量的に、観測された熱伝導の磁場による顕著な抑制は無機磁性体の典型的な値と比べて大きいものであり、有機反強磁性体において顕著な磁気熱伝導が生じていることを示す結果が得られた。この磁場依存性の起源としては、当初の想定である反強磁性マグノンの寄与が磁場下で減少した効果と、フォノンによる共鳴散乱が増大した効果の二つが考えられた。そこで、磁場による熱伝導の減少分についてフォノンの共鳴散乱が生じているときに期待される温度・磁場依存性が見られるかを検証したところ、両物質ともに、共鳴散乱の影響では熱伝導の挙動に説明がつかないことがわかった。また $\kappa$ -Cl 塩と $\beta$ -IcI<sub>2</sub> 塩は弱強磁性の有無という磁氣的に異なる特徴をもつが、熱伝導度の温度磁場依存性について両物質は類似したふるまいを示した。これらの結果から観測された磁気熱伝導の減少が反強磁性マグノンの寄与によるものであることが明らかになった。

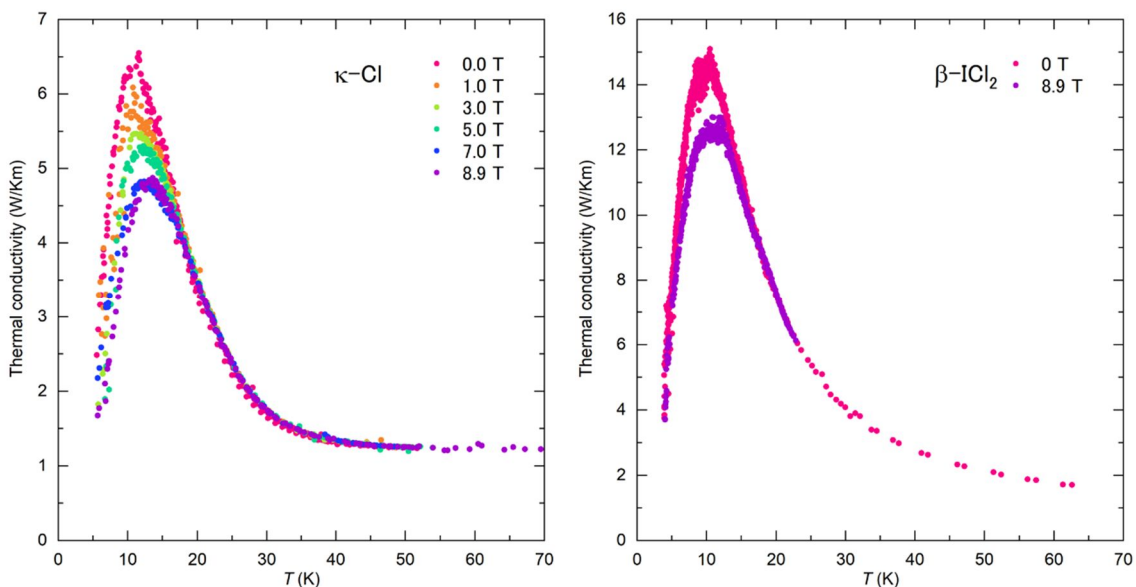


図2 垂直磁場での熱伝導度の温度依存性（左： $\kappa$ -Cl 塩、右： $\beta$ -IcI<sub>2</sub> 塩）

## (2) $\kappa$ -Cl 塩におけるスピフロップ熱伝導制御と熱ホール効果の測定結果

$\kappa$ -Cl 塩では、0.3 T の伝導面垂直磁場の印加により ET 層内の相対的な磁気構造を保ったまま面間の磁気構造が 180 度回転する特異なスピフロップ転移が生じる。研究の当初はこのスピフロップに伴う磁気構造の変化によって面内の磁気熱伝導が制御されると考え、その観測を目指し測定を行ったが、スピフロップの前後で面内熱伝導には顕著な変化は観測されなかった。このことはスピフロップに伴う磁気構造の変化は、面間の磁気励起伝搬にのみ影響する可能性を示唆するものである。また、 $\kappa$ -Cl 塩では弱強磁性を伴う反強磁性秩序が生じることに伴い、クラスター磁気八極子が形成されることがわかっており、この多極子に起因する熱ホール効果の測定を行うため熱流・磁場と垂直方向の温度差の検出を試みたが、熱ホール応答は測定誤差の範囲では観測されなかった。

## まとめ

以上、本研究では有機反強磁性体における顕著な磁気熱伝導現象をはじめて観測することに成功した。この結果は、有機低次元磁性体が磁気励起の輸送現象を研究するよい舞台であることを示すものであり、学術的に重要な意味を持つ。また有機反強磁性体が反強磁性スピントロニクス舞台として有望であることを示すものである。

## 成果論文

[1] *Thermal Transport of a Layered Organic Mott Insulator  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl*, T. Furukawa, H. Taniguchi, T. Sasaki, JPS Conf. Proc., **38**, 011143 (2023).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamamoto Riku, Furukawa Tetsuya, Miyagawa Kazuya, Sasaki Takahiko, Kanoda Kazushi, Itou Tetsuaki	4. 巻 104
2. 論文標題 Emergence of unconventional spin glass-like state in $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ by introducing weak randomness	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 155107
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.155107	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 Furukawa Tetsuya, Taniguchi Hiromi, Sasaki Takahiko	4. 巻 38
2. 論文標題 Thermal Transport of a Layered Organic Mott Insulator $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 JPS Conference Proceedings	6. 最初と最後の頁 11143
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSCP.38.011143	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 Furukawa Tetsuya, Kasuya Miyagawa, Mitsunori Matsumoto, Takahiko Sasaki, Kazushi Kanoda	4. 巻 -
2. 論文標題 Microscopic evidence for preformed Cooper pairs in pressure-tuned organic superconductors near the Mott transition	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Thermal transport of a layered organic Mott insulator $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$
2. 発表標題 Tetsuya Furukawa, Hiromi Taniguchi, Takahiko Sasaki
3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古川哲也, 谷口弘三, 佐々木孝彦
2. 発表標題 層状反強磁性モット絶縁体 $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ における熱伝導
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Azimjon A. Temurjonov, 熊崎将司, 清水康弘, 松下琢, 小林義明, 近藤雅起A, 酒井英明A, 花咲徳亮, 山中隆義, 古川哲也, 佐々木孝彦
2. 発表標題 ワイル半金属BaMnSb <sub>2</sub> における121Sbの量子ホール状態でのNMR測定
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井口敏, 小林広樹, 池本夕佳, 古川哲也, 伊藤弘毅, 岩井伸一郎, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 異方性結晶における偏光変調法を用いた赤外磁気光学カー効果測定III
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤直道, 桐野友輝, 井口敏, 古川哲也, 杉浦菜理, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 エックス線照射により分子欠陥を導入した強相関有機超伝導体の赤外分光測定
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古川哲也
2. 発表標題 擬二次元有機導体におけるモット転移近傍の量子臨界現象とスピン液体状態の研究
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本陸, 齋藤悠貴, 石井翔大, 渡辺真帆, 古川哲也, 宮川和也, 佐々木孝彦, 鹿野田一司, 伊藤哲明
2. 発表標題 500時間照射された $-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ のパルス電流印加下NMR測定と電流による電子の遅いゆらぎの増大
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤直道, 桐野友輝, 井口敏, 古川哲也, 杉浦菜理, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 傾斜エックス線照射により分子欠陥を導入した強相関分子性導体の赤外反射スペクトル測定II
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤直道, 桐野友輝, 井口敏, 古川哲也, 杉浦菜理, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 傾斜エックス線照射により分子欠陥を導入した $-(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の赤外反射スペクトル測定
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木孝彦, 佐藤直道, 古川哲也, 杉浦菜理, 井口敏, 米山直樹, L. Kang, 赤木和人, 池本夕佳, 森脇太郎
2. 発表標題 傾斜エックス線照射した分子性有機導体 -(BEDT-TTF)2Xの赤外分光
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桐野友輝, 佐藤直道, 井口敏, 古川哲也, 杉浦菜理, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 エックス線照射した分子性ダイマーマット絶縁体 -(BEDT-TTF)2Cu2(CN)3における赤外分光
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤直道, 桐野友輝, 井口敏, 古川哲也, 杉浦菜理, 米山直樹, 池本夕佳, 森脇太郎, 佐々木孝彦
2. 発表標題 傾斜エックス線照射により分子欠陥を導入した強相関分子性導体の赤外反射スペクトル測定
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 房前勲, 園部裕貴, 関澤拓也, 山本陸, 南館孝亮, 古川哲也, 伊藤哲明, 加藤礼三
2. 発表標題 急冷法による(d8-DMe-DCNQI)2Cuの準安定相の性質とその発現条件
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古川哲也, 小笠原直輝, 伊藤哲明, 平田倫啓, 佐々木孝彦
2. 発表標題 カイラル半導体Teにおける電流誘起NMRシフトの磁場角度依存性
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤健太, 古川哲也, 小笠原直輝, 高橋武士, 小林夏野, 伊藤哲明, 木俣基
2. 発表標題 カイラル半導体Teにおける量子振動と非相反伝導
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------