

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24340082

研究課題名(和文) 三角格子反強磁性体における量子スピン液体状態の内部構造のNMRによる研究

研究課題名(英文) NMR study on the internal structure of a quantum spin liquid state in the triangular lattice antiferromagnets

研究代表者

前川 覚 (Maegawa, Satoru)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：40135489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機三角格子スピン液体物質 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の単結晶に対し、超低温域および加圧下のNMR測定を行った。その結果、低圧で生じるモット相境界において非常に遅い電荷揺動を持つ特異な電子状態を発見し、スピン液体状態において電荷自由度と乱雑性が重要な役割を果たしていることを明らかにした。

また、新たな希土類三角格子量子スピン反強磁性体 $\text{CeZn}_3\text{P}_3$ と $\text{YbCuGe}$ を見いだした。 $\text{CeZn}_3\text{P}_3$ では量子揺らぎを反映した磁気相が実現していること、 $\text{YbCuGe}$ では秩序相で核スピン横緩和率が増大し続けることを観測し、秩序相においても量子揺らぎが重要な役割を果たしていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have performed NMR measurements on the organic triangular-lattice spin liquid system  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ . The measurements were conducted on a single crystal at ultra-low temperatures and under applied pressures. We found that a slowly fluctuating electronic state is realized around the Mott boundary, which is situated around 5 kbar. This indicates that the charge degree of freedom and the randomness, which has been overlooked previously, play a vital role to realize the spin liquid state in  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ .

We also discovered new rare-earth quantum-spin antiferromagnets on the triangular lattice,  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  and  $\text{YbCuGe}$ . Our NMR measurements clarified that the magnetic diagram in  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  is affected by the quantum spin fluctuation, and that in  $\text{YbCuGe}$  extremely slow spin fluctuation remains even below the ordering temperature. These results demonstrate that the quantum spin fluctuations are still important in the magnetically ordered state of the frustrated magnets.

研究分野：低温磁性物理学

キーワード：スピン液体 三角格子 反強磁性体 核磁気共鳴 フラストレーション 量子スピン

## 1. 研究開始当初の背景

量子スピン液体の性質は長らく理論的に議論されてきた物性物理学における大きな問題である。しかしながら、理論的な議論とは裏腹に現実にスピン液体状態が実現する物質はほとんどなかった。

このような状況下において、近年われわれは  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  という有機三角格子物質において量子スピン液体状態が実現していることを突き止めた。(T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **77**, 104413 (2008)、T. Itou *et al.*, Nature Physics **6**, 673 (2010)、T. Itou *et al.*, Phys. Rev. B **84**, 094405 (2011))

本研究はこの数少ない量子スピン液体物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の電子状態を NMR 測定により調べることにより、この物質の量子スピン液体状態の性質について実験サイドから解明を目指すものである。

一方、希土類化合物のような f 電子系では、ヘビーフェルミオンのような、伝導電子と局在スピンの密接に絡んだ現象が発現し、精力的に研究されてきたが、量子スピン系としての研究はほとんどなされてこなかった。しかし、量子スピン系やスピン液体を探索する上で、f 電子系は実は有望な開拓地である。その理由を2つある。1つは、f 電子系においてはスピン軌道相互作用が大きいこと、スピンと軌道が合成された角運動量  $J$  が良い量子数になっていることである。このため、結晶場分裂によって多彩な基底状態を作ることができる。例えば、d 電子系では実現不可能である異方性の大きな量子スピン系を作ることが可能である。2つ目は、f 電子の波動関数が非常に局在化しており、まわりの原子の影響を受けにくいことである。このことは、d 電子系で量子スピンを持つ Cu 原子がヤンテラー歪みを起こし易いことと対照的であり、低温まで理想的なフラストレーションを保った量子スピン系が形成可能で、希土類化合物ならではのスピン液体物質が発見される可能性がある。

このような事情にも関わらず、これまでに量子スピン系と認められている希土類化合物は立方晶の結晶構造を持つ  $\text{Yb}_4\text{As}_3$  と、磁性原子が三角格子に配列している  $\text{YbAl}_3\text{C}_3$  の2例だけであり、物質探索も含めた実験的研究が望まれていた。

## 2. 研究の目的

(1) 三角格子有機物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  は、現在知られている数少ないスピン液体物質である。この系におけるスピン状態、そしてさらにその背景にある電荷状態を核磁気共鳴により調べることにより、スピン液体状態の性質を解明することが本研究の目的である。具体的には、以下のような目的の実験を行った。

スピン液体における励起の性質は、異なる実験手法により異なる結論が導かれており、実験の信頼性が重要な問題となっている。核磁気共鳴実験に関して、より信頼性の高い実験結果を得るために、従来実験を行ってきた単結晶集合体ではなく、単一の単結晶で希釈冷凍機を用いて、超低温までのスピン液体励起の性質を探る実験を行う。

$\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  においてスピン液体状態が実現するのはこの系がモット転移近傍に位置しているためであると理論的に指摘されている。したがってこの系の圧力下におけるモット転移の様子は、スピン液体状態の理解のための重要な知見を与えることとなる。この目的で  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  に対し、圧力セルを用い圧力を印加して NMR 測定を行い、モット転移の様子を探ることでスピン液体状態の性質の追及を行う。

(2) 新たな量子スピン系フラストレート磁性体であることが提案されている  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  と  $\text{YbCuGe}$  について、その磁気秩序状態を調べる。

通常の磁性体における磁気秩序状態のスピン構造はスピン間の交換相互作用を分子場近似すれば理解できる。フラストレート磁性体においても、主要な相互作用がフラストレーションを起こしていても、小さな相互作用がスピン秩序化とスピン構造に影響を与え、その小さな相互作用を考慮すれば分子場近似の範疇で理解できる。しかし、量子スピンフラストレート磁性体では、量子揺らぎがスピン秩序化と構造を本質的に変化させることが理論的に提案され、興味を持たれている。しかしモデル物質が少なくその理解は進んでいなかった。

本研究では、d 電子系では作製が難しい、非常に強い XY 的異方性を持つ量子スピン系三角格子反強磁性体  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  について、そのスピン構造を決定し、磁気秩序状態における量子揺らぎの重要性を実験的に明らかにすることが、第1の目的である。

第2の目的は、フラストレート磁性体の磁気秩序状態でのスピン励起がスピン波として理解できるのか、フラストレート磁性体特有のスピン励起があるのかを解明することである。この目的のために量子スピン系三角格子反強磁性体  $\text{YbCuGe}$  の磁気秩序状態を観測する。この物質では、 $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  と違って、交換相互作用はほぼ等方的であり、磁気相図も単純であるが、スピンの大きさが非常に小さく、そのために中性子回折でもスピン構造を決めることができず、強いスピン揺らぎの存在が予想される。このスピン揺らぎを観測するのが目的である。

## 3. 研究の方法

(1)  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  において NMR 測定を行うにあたり、電子スピン状態を選択的に

観測できるように、電子スピン系との結合が強いPd(dmit)<sub>2</sub>分子の中央部に位置する<sup>12</sup>C原子を<sup>13</sup>Cに置換した試料を、理化学研究所の加藤礼三先生に提供していただき、<sup>13</sup>CをNMR検出核とする以下の二つのNMR実験を行った。

単一単結晶超低温領域<sup>13</sup>C-NMR測定

単結晶を希釈冷凍機で最低温度 20mK まで冷却し、<sup>13</sup>C-NMR測定を行った。

単結晶集合体に対する圧力下NMR測定

単結晶集合体に対しクランプ式圧力セルを用いて、最大 15kbar の圧力を印加し、<sup>13</sup>C-NMR測定ならびに<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。

(2) 量子スピン系フラストレート磁性体の候補物質であるCeZn<sub>3</sub>P<sub>3</sub>の単結晶は東北大より、YbCuGeは防衛大より提供していただいた。

CeZn<sub>3</sub>P<sub>3</sub>の単結晶について、希釈冷凍機を使用した超低温域で、<sup>31</sup>P-NMR実験を行った。

YbCuGeの粉末試料について、1.4Kまでの<sup>63</sup>Cu, <sup>65</sup>Cu-NMR実験を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 有機三角格子スピン液体物質EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> についての研究成果

従来、単結晶集合体に対し<sup>13</sup>C-NMR測定を行っていたが、単一単結晶における<sup>13</sup>C-NMR測定を行い、EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>に対するより信頼性の高いNMR測定結果を得ることに成功した。その結果、単一単結晶に対しても<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは20mKという低温極限まで大きな広がりを見せず、すなわち磁気秩序がないことを完全に確定させることに成功した。また、スピン-格子緩和率 $T_1^{-1}$ は、単一単結晶のより信頼性の高いデータにおいても、単結晶集合体において従来われわれが報告していた1K付近の異常が再現し、かつ低温極限で緩和率が温度の2乗に比例して減少する振る舞いも再現することを確認した。したがって、もしこのスピン液体励起が単純なフェルミオンの励起で記述されるならば、その励起構造にはノードギャップがあることが強く示されたことになる。一方、近年、熱伝導と比熱の両熱の実験からは、単純なフェルミオンの励起があるならば、その励起構造は完全にギャップレスであるというシナリオが提唱されている。このように、単純なフェルミオンの励起があると仮定すると、NMRの結果と、熱伝導と比熱の結果は矛盾することになる。このことは、このスピン液体状態における素励起は単純なフェルミオンの励起では記述されないことを示唆している可能性がある。

この点について、次に述べるの実験結果でさらに議論を進めた。

EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のモット転移の様子を探るべく、圧力セルを用いて圧力を印加

し、圧力下の<sup>13</sup>C-NMR測定を行った。その結果、モット転移境界は5kbar程度のわずかな圧力に位置することを見出し、確かにEtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>はモット転移近傍に位置する弱いモット絶縁体であることを見出した。

この5kbarまでの圧力では、スペクトルの広がりには生じず、またスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ も常圧とほぼ同じ振る舞いをしており、スピン液体相がこのモット転移境界まで実現していることを見出した。一方、モット転移境界を越えるとスピン格子緩和率 $T_1^{-1}$ は急速に抑制されていき、金属的な振る舞いに近づいていくことを見出した。

特徴的なこととして、スピン-スピン緩和率 $T_2^{-1}$ がこの系において大きく増大することを見出した。 $T_2^{-1}$ には核間相互作用による寄与 $T_{2g}^{-1}$ と、 $T_1^{-1}$ より低周波数のkHzオーダーの揺らぎを反映する $T_{2l}^{-1}$ の二つの寄与があるが、この増大は $T_{2l}^{-1}$ の増強によるものであることを見出した。そして $T_{2l}^{-1}$ が $T_1^{-1}$ に比べてはるかに大きくなっていることが解った。すなわち、EtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>においてはkHz程度の遅い揺らぎが大きく成長していることを結論付けることに成功した。

この揺らぎが分子運動によるものか、電子系の本質的な性質によるものかを確定させるため、電子系とのカップルが無く分子運動の性質のみを反映するカチオン層の<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。その結果、<sup>13</sup>C-NMRにおいて遅い揺らぎが観測された温度域において<sup>1</sup>H-NMRの緩和率には特に異常は観測されないことを見出した。この結果より、この遅い揺らぎは分子運動によるものではなく、電子系の本質的な振る舞いであることを結論付けた。

さらに、 $T_2^{-1}$ の増大の圧力依存性を詳細に観測することにより、遅い揺らぎの成長がモット転移境界のときに特異的に増大することを見出した。したがってこの遅い揺らぎは、スピンの揺らぎではなく、電荷の遅い揺らぎ、すなわち金属的な状態とモット絶縁体的な状態が遅く揺らいでいる状態である可能性が高い。

通常、モット転移は低温で1次転移であり、高温ではクロスオーバーとなることが知られている。ところが、本研究対象物質であるEtMe<sub>3</sub>Sb[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は、モット転移境界において明確な1次転移性を示さず、上記のように遅い揺らぎを伴う非常に特異な電子状態を示すことを見出したことになる。このような金属と絶縁体の間で遅く揺らぐ電子状態は、乱雑性により引き起こされるスピン系グリフィス相を電子系に拡張した「電子グリフィス相」と呼ぶべき新たな概念で理解できる可能性があることを提唱した。すなわち、乱雑性が電子状態とスピン状態に重要な役割を与えている可能性がある。

スピン液体実現においてはモット絶縁体性がどのようなものであるかという点が重要であると近年盛んに理論・実験両サイドから

の議論が進んでいるが、以上のように、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  のモット絶縁体性の特異さを浮き彫りにすることに成功した訳である。この結果はスピン液体波動関数の直接的解明ではないが、このスピン液体状態に対して、電荷自由度と乱雑性が重要な役割を果たしていることを示しており、スピン液体状態を理解する上で非常に重要な発見であると考えられる。

前述のように、熱測定と NMR 測定の結果は、単純な波数空間におけるフェルミオンの素励起で解釈したときには矛盾が生じる。今回見出したモット転移境界の特異電子状態は、 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  においては乱雑性が重要な役割を果たしており、この物質で実現しているスピン液体状態における励起が単純な波数空間におけるフェルミオンの素励起で記述できない可能性を示すものである。

## (2) f 電子系量子スピンフラストレート磁性体についての研究成果

XY 的異方性を持つ量子スピン系三角格子反強磁性体  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  は、 $T_N=0.8\text{K}$  以下で複雑な磁気構造を持っている。磁場を三角面に垂直に印可すると 2 つの相が現れる。低磁場では  $1\ 2\ 0$  度構造をとっているが、高磁場側では、up up down 構造と呼ばれる 2 つのスピンが磁場の方向を向き、1 つのスピンが磁場と反対方向を向く構造に近いが、スピンは磁場に対して少し傾いている奇妙な構造をとる。この構造は量子揺らぎによって実現すると理論的に提案されているが、実際、このスピン構造が実現していることを NMR スペクトルの解析により確認した。他方、磁場を三角面に印可すると 4 つの相が現れるが、その 3 番目に上述と類似の量子揺らぎによって実現する構造があり、この構造も確認した。

これにより、分子場近似では理解できない、量子揺らぎによって生じるスピン構造が実現していることを明らかにした。また、すべての相でスピンの大きさが縮んでおり、磁場とともに少しずつ大きくなることも明らかにした。

量子スピン系三角格子反強磁性体  $\text{YbCuGe}$  では秩序相で核スピン緩和率  $T_2^{-1}$  が増大し続けることを観測した。これを詳細に観測し、 $T_{2L}^{-1}$  と  $T_{2G}^{-1}$  の分離に成功した。 $T_{2L}^{-1}$  は電子スピンの揺らぎによるものであり、磁気秩序相で kHz オーダーの非常に遅い揺らぎが残っていることを明らかにした。この現象はいくつかのフラストレート磁性体で類似の現象が観測されているものの、統一的な理解はまだなく、磁性体のフラストレーション効果を理解する上で重要な結果である。

一方、 $T_{2G}^{-1}$  は転移温度の 2 倍程度の温度から転移温度にむかって増大する現象が観測された。この起源は、スピン相関の発達に伴

う伝導電子の磁化率 ( $q$ ) の変化が核スピン間の相互作用を変化させたことによるものであり、スピン相関の高温からの発達を反映している。このような  $T_{2L}^{-1}$  と  $T_{2G}^{-1}$  の分離は、それぞれの大きさの兼ね合いで難しいことが多く、この物質がスピン揺らぎを観測する上で非常に有利であることを示している。

## 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 0 件)

[学会発表](計 10 件)

### 小山田明

量子スピン三角格子反強磁性体  $\text{YbCuGe}$  のスピンダイナミクス

日本物理学会 2015 年第 70 回年次大会

2015 年 3 月 21 日 早稲田大学(東京都)

### 小山田明

量子スピン三角格子反強磁性体  $\text{YbCuGe}$  の磁気秩序状態

日本物理学会 2014 年秋季大会

2014 年 9 月 7 日 中部大学(愛知県・春日井市)

### 小山田明

Ising 型異方性を持つ三角格子反強磁性体  $\text{YbCuGe}$  の核磁気共鳴

日本物理学会 2014 年年次大会

2014 年 3 月 30 日 東海大(神奈川県・平塚市)

### 小山田明

4 f 電子系量子スピン三角格子反強磁性体  $\text{CeZn}_3\text{P}_3$  の磁気構造

日本物理学会 2013 年秋季大会

2013 年 9 月 25 日 徳島大(徳島県・徳島市)

### 伊藤哲明

量子スピン液体物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下  $^{13}\text{C}$ -NMR II

日本物理学会 2013 年秋季大会

2013 年 9 月 25 日 徳島大(徳島県・徳島市)

### 渡辺恵里

量子スピン液体物質  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の圧力下  $^{13}\text{C}$ -NMR

日本物理学会 第 68 回年次大会

2013 年 03 月 28 日 広島大学(広島県・広島市)

### T. Itou

Spin liquid, superconductivity, and Mott transition observed in the triangular-lattice organic system  $\text{X}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

QS2C Theory Forum: International  
Symposium on “Strongly Correlated  
Quantum Science”  
2013年01月27日  
University of Tokyo (Tokyo, Japan)

T. Ito

Spin liquid state in  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$   
studied by  $^{13}\text{C}$ -NMR measurements  
Tokyo workshop on spin/charge liquids near  
ordering  
2012年11月29日  
University of Tokyo (Tokyo, Japan)

T. Ito

Quantum Spin Liquid State in the  
Triangular-Lattice Mott Insulator  
 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  Observed by  $^{13}\text{C}$ -NMR  
International Conference on Science and  
Technology of Synthetic Metals 2012  
2012年7月9日  
The Hyatt Regency Atlanta (Atlanta, USA)

T. Ito

Low energy magnetic excitation in the  
organic spin liquid material  
 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  observed by  $^{13}\text{C}$ -NMR  
International Conference on Highly  
Frustrated Magnetism 2012  
2012年06月06日  
McMaster University (Hamilton, Canada)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前川 覚 (Maegawa Satoru)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・名  
誉教授

研究者番号：40135489

(2) 研究分担者

伊藤 哲明 (Ito Tetsuaki)

東京理科大学・理学部・准教授

研究者番号：50402748

小山田 明 (Oyamada Akira)

京都大学・大学院人間・環境学研究科・助  
教

研究者番号：60211835