

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620052

研究課題名(和文)有機磁性体における多重量子液体相の探索

研究課題名(英文)Experimental search for a multiple quantum-liquid state in organic magnets

研究代表者

磯野 貴之 (ISONO, Takayuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・NIMSポスドク研究員

研究者番号：70625631

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000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、 $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ 、および $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ の磁気トルク測定を行った。その結果、三角格子有機磁性体における量子スピン液体状態では、磁化率が低温で温度に依存しない有限の値を示すことを突き止めた。さらに、物質間での比較から、その磁化率の値が反強磁性的交換相互作用の大きさの逆数でスケールされるという共通の性質を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to reveal magnetic excitations at low temperatures in quantum spin-liquid states of triangular-lattice organic magnets, we performed torque magnetometry on $\kappa\text{-H}_3(\text{Cat-EDT-TTF})_2$ and $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$. We found that magnetic susceptibility shows a nearly temperature-independent behavior with a finite value below the temperature of 3 K for both the magnets. The comparison of the finite values among the triangular-lattice organic magnets revealed the common nature of the quantum spin-liquid states; the values are scaled by antiferromagnetic exchange-coupling constants.

研究分野：固体物理、物質科学

キーワード：量子スピン液体 磁気トルク 有機固体 スピンプラストラクション

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“新たな量子相”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、三角格子系の有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃、および EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は極低温における磁氣的・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、熱伝導率や μ SR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、未だ統一的に理解されていない。その理解のためには、新たなスピン液体物質を開拓し、磁気励起の普遍的性質を明らかにする必要がある。

また、上述の磁性体は有機分子からなるため、化学修飾による構造制御が比較的行きやすいという特徴をもつ。これを利用して、二次元三角格子の面間を軽原子で架橋できれば、各サイト(分子)上に電気双極子が生じ、それらは軽原子のゼロ点振動あるいはトンネル効果により量子液体状態(量子常誘電)になると考えられる。すなわち、量子スピン液体と量子常誘電が共存した「多重量子液体相」が実現できる可能性がある。多重量子液体相では、未だ見ぬ量子性が効いた電気磁気効果などが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次の二つに大別される

(1) 量子スピン液体状態における磁気励起の系統的理解

量子スピン液体状態を示す新たな三角格子有機磁性体を探索し、極低温における磁気励起構造を調べ、量子スピン液体状態における磁気励起の普遍的性質を明らかにする。

(2) 多重量子液体状態の探索

有機磁性体の二次元三角格子の面間を軽原子で架橋した系をつくり、量子スピン液体と量子常誘電とが共存した多重量子液体状態を探索するとともに、その量子相における新機能性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究ではまず、水素原子で架橋したスピン -1/2 三角格子有機磁性体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂について、電解酸化法の条件を最適化し、これまでより大きい単結晶の育成を行った。次に、育成した単結晶について、超伝導マグネットおよび希釈冷凍機を用いて、温度 $T = 50$ mK、磁場 $H = 17$ T という極低温・強磁場までの磁気トルク測定を行った。これにより量子スピン液体状態の可能性を追求し、磁気励起構造についての情報を得た。さらに、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の磁気トルク測定を 1.5 K まで行い、量子スピン液体状態における磁気励起構造を系統的に調べた。

量子スピン液体状態における磁気エントロピーを調べるため、磁気熱量効果の測定システムを構築した。これを用いて、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の磁気熱量効果測定を 1.5 K まで行った。

誘電率測定、および電場印加下磁気トルク測定システムを構築し、多重量子液体状態の探索に必要な測定系を整えた。

4. 研究成果

本研究の成果は大きく分けて以下の5つである。

(1) 単結晶育成

白金電極の先端の形状を鋭く尖らせることで、 $1.5 \times 0.2 \times 0.01$ mm³ というこれまでの3倍程度大きな結晶を育成することに成功した。これにより以下に示す磁気トルク測定が感度良く行えるようになった。

(2) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の磁気トルク測定

磁気トルク測定の結果、反強磁性的交換相互作用 J/k_B (~ 80 K) の1000分の1という極低温(50 mK)においてさえ長距離磁気秩序が存在せず、スピンの常磁性的に振る舞っていることを突き止めた。以前に行ったSQUID測定の結果と併せて考えると、三角格子のフラストレーションのために極低温において長距離磁気秩序が抑制された量子スピン液体状態が実現していると考えられる。さらに、磁気トルクの結果から磁化率を見積もったところ、量子揺らぎが顕著になる極低温において磁化率が温度に依存しない振舞いを示し、低温極限で有限の値($\chi_0 \sim 1.2 \times 10^{-3}$ emu/mol)をもつことを明らかにした。このことは、量子スピン液体状態においてギャップレスの磁気励起が存在することを示している。同様の特徴は、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ ($\chi_0 \sim 0.4 \times 10^{-3}$ emu/mol)においても見られる。大変興味深いことに、両者の比較から、 χ_0 が $1/J$ でスケールされるということを見出した。これは、 χ_0 が不純物などの外因的なものではなく、量子スピン液体がもつ本質的な性質によって生じていることを意味する。つまり、量子スピン液体状態を特徴づける準粒子がバンドを形成し、その状態密度により χ_0 が生じ

ていると考えられる。

(3) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃の磁気トルク測定

他の二つの三角格子有機磁性体における量子スピン液体状態は、共通して、ギャップレス磁気励起により特徴付けられることが分かった。次に、低エネルギー励起にギャップがあると考えられている κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の 1.5 K までの磁気トルク測定を行った。磁気トルクから磁化率を見積もったところ、およそ 4 K 以下において、他の二つのスピン液体物質と同様に温度に依存せず、絶対零度外挿において有限の値 χ_0 を持つことが分かった。この結果は、少なくとも 1.5 K までは、磁気励起にギャップが存在しないことを意味している。得られた χ_0 の値は $0.30 - 0.35 \times 10^{-3}$ emu/mol であり、反強磁性的交換相互作用 $J/k_B = 250$ K と比較すると、 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ もまた χ_0 $1/J$ の関係で説明されることが分かった。つまり χ_0 $1/J$ の関係は、有機系の量子スピン液体状態の持つ普遍的性質であるかもしれない。先行研究ではギャップの存在が指摘されているため、今後、希釈冷凍機を用いて磁気トルク測定を行い、極低温においてギャップが開くのかどうか検討する必要がある。

(4) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の磁気熱量効果測定

磁気熱量効果は比熱とは異なり、磁気エントロピーの変化だけを検出する。したがって、量子スピン液体状態におけるスピンの熱力学的性質を精密に議論することができると考えられる。本研究では、簡易的な小型真空セルを用いた磁気熱量効果測定システムを構築した。これを用いて、 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の磁気熱量効果測定を行った結果、短距離の反強磁性相関が発達する 4.20 K と明らかに異なり、量子スピン液体状態 (1.41 K) において、スピンのエントロピーが磁場によって急激に減少し、高磁場でほとんど変化がなくなるという特異な振舞いを明らかにした。今後、温度範囲を数十ミリケルビンにまで拡張して測定を行うことで、上述の特異な振舞いを理解するための重要な知見が得られると考えている。

(5) ダイマーモット絶縁体 β -(BDA-TTP)₂I₃ における特異な磁気秩序状態

フラストレート磁性体は、スピンアイスや量子スピン液体といった基礎科学的に興味深い現象だけでなく、応用的価値が認められるマルチフェロイック (強磁性・強誘電) のような現象も示す重要な系である。それらの物質探索はこれまで、三角格子などに見られる幾何学的フラストレーションや、第一近接と第二近接相互作用との競合を有する系に焦点が当てられてきている。本研究では、スピン -1/2 正方格子系の有機磁性体 β -(BDA-TTP)₂I₃ において、リング交換相互作用

という高次の交換相互作用による新しいタイプのスピンフラストレーションが、低温で特異な磁気状態を実現させていることを突き止めた。これは電子スピン系における初めての発見である。具体的には、磁気トルク測定により、主軸 ($\theta = 0, 90^\circ$) 近傍に磁場を加えたときに現れる特異な磁気トルクのピーク構造が、リング交換相互作用を考慮したスピンモデルを用いたシミュレーションで良く再現できることを明らかにした。

また、多重量子液体状態の探索のために構築した誘電率測定、および電場印加下磁気トルク測定システムをテストするため、 β -(BDA-TTP)₂I₃ を対象として測定を行った。誘電率の温度依存性は、有機ダイマーモット絶縁体に特徴的なガラス的な周波数応答が見られた。電場印加下磁気トルクには、ゼロ電場下における測定結果と比べて大きな変化は見られなかったが、測定システムの動作は問題ないことを確認した。今後、誘電率測定、および電場印加下磁気トルク測定を κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ に対して行い、多重量子液体状態の可能性を追求していく。

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4件)

- (1) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular-Lattice κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, Physical Review Letters, 査読有, **112** 177201-1-5 (2014).
- (2) 森初果, 上田顕, 磯野貴之, 電子とプロトンが協奏する新しい分子機能性結晶の展開, 固体物理 特集号, 査読有, **49** 149-160 (2014).

[学会発表](計20件)

- (1) 磯野貴之, 寺嶋太一, 宮川和也, 鹿野田一司, 宇治進也, 低温磁気トルクから見た κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の量子スピン液体状態, 日本物理学会 2015 年年次大会, 2015 年 3 月 21 日 - 24 日, 早稲田大学早稲田キャンパス.
- (2) 磯野貴之, 寺嶋太一, 上田顕, 森初果, 宇治進也, 量子スピン液体状態における磁気熱量効果: κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂ の場合, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 2014 年 9 月 7 日 - 10 日, 中部大学春日井キャンパス.
- (3) T. Isono, T. Terashima, K. Kikuchi, J. Yamada, and S. Uji, Frustrated Magnetic Order in the Organic Spin-1/2 Square Lattice β -(BDA-TTP)₂I₃, International Conferences of Strongly Correlated Electron System (SCES2014), 2014 年 7 月 7 日 - 11 日, グルノーブル(フランス).

- (4) T. Isono, T. Terashima, K. Kikuchi, J. Yamada, and S. Uji, Anomalous Antiferromagnetic Order in the Organic Mott Insulator β -(BDA-TTP)₂I₃, International Conferences on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2014), 2014年6月30日 - 7月5日, トゥルク (フィンランド).
- (5) 磯野貴之, 寺嶋太一, 菊地耕一, 山田順一, 宇治進也, 低温磁気トルクから見た圧力誘起超伝導体 β -(BDA-TTP)₂X における特異な磁気秩序, 日本物理学会2014年年次大会 2014年3月27日 - 30日, 東海大学湘南キャンパス.
- (6) 磯野貴之, 上田顕, 加茂博道, 高橋一志, 木俣基, 田島裕之, 土屋聡, 寺嶋太一, 宇治進也, 森初果, 低温磁気トルクから見た有機三角格子における量子スピン液体の普遍性, 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月25日 - 28日, 徳島大学常三島キャンパス.
- (7) T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, and H. Mori, Gapless Quantum Spin Liquid in an Organic Spin-1/2 Triangular Lattice κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, International Conferences of Strongly Correlated Electron System (SCES2013), 2013年8月5日 - 9日, 東京大学本郷キャンパス.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯野 貴之 (ISONO, Takayuki)

独立行政法人物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット, NIMS ポスドク研究員
研究者番号: 70625631