The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機系フラストレーション物質のスピン液体状態
Author(s)	山下, 智史; 中澤, 康浩
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 144, p. 19-23
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10204
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

研究ノート

有機系フラストレーション物質のスピン液体状態

理学研究科　山下　智史、中澤　康浩（内線5396）

１．はじめに

二次元三角格子上にあるS=1/2のスピン間に反強磁性的な相互作用 $-J/k_B$が働く系の基底状態がどのようになるかは、フラストレーション科学のよく知られた未解明問題である。隣接するスピンが互いに逆向きになろうとすると、二次元面内で秩序構造をつくることができずフラストレーションをおこす。クリーンな系で、非平衡に凍結することなく温度を低下させていくと、幾何学的構造からくる配置自由度の縮退に関する問題だけでなく、S=1/2スピンの量子性が重なり、興味深い基底状態を作り出すことが示唆されている。強磁性や反強磁性など秩序だったスピン配置をとる状態を固体状態と考えると、スピンの配向の自由度が残った液体的な状態が基底状態となっていると考えることができる。液体基底状態のひとつの可能性としてRVB（resonating valence bond）モデルを提案したP.W. Andersonの最初の論文 Ref.[1] 以来、この問題は、実験、理論の両側面からの研究が幅広く行われている。さらに酸化物高温超伝導体の起源とも関係して、強相関電子系の中でも議論の的となっている[2]。しかし、S=1/2三角格子の代表物質である$LiNiO_2$やCs_2CuCl_4などの金属間化合物ではスピンのフラストレーションの効果は顕著に現れるものの、最終的な基底状態はわずかな三次元性による秩序化や、スピン軌道相互作用を通じた秩序の形成、酸素欠陥等によるスピングラス化などのため液体とならず、実験サイドからの理解はなかなか進んでいない[3,4]。

近年、Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanodaら東大グループによって層状構造をもつダイマー型のMott絶縁体である電荷移動塩κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$が、ドナー分子のダイマーを単位構造とする理想的な三角格子構造をとり、S=1/2のスピンが各ダイマーに局在していることが指摘された。この系は30 mKまで磁気オーダーを作らないことが同グループのNMRの実験により報告され液体状態の形成を強く示唆している[5]。このκ型の構造は、有機電荷移動塩の中で最も注目されている構造であり、ダイマーの配置が三角格子よりも正方格子に近い塩の中には、10 Kクラスの高いT_cを示す強相関超伝導物質や反強磁性Mott絶縁体が存在している。絶縁体相と超伝導相は隣接しており、その間は、圧力によって制御できることが知られている。κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$も加圧により超伝導を示すことから強相関超伝導との関係でも興味深い課題を提供している[6]。

我々はこれらの系の基底状態に関する熱的な検証を進めるため、単結晶試料を用いた極低温領域でのカロリメトリー研究を行った。熱的な測定は、フラストレーション系のような低エネルギーで

複雑な多体状態を示す系に対して、外場や電磁波など外的な刺激を一切かけずに、温度計測の精度を用いた熱励起の情報を得ることができる手法である。従って、外的な摂動のない状態での高精度エネルギー分光法としての熱測定は、基底状態評価の決め手となる。本当に液体状態が出来ているのか？、そこからの励起構造の特徴はどうなっているか？　といった問題を調べるためには出来うる限り低温からの熱力学的な測定が必須になる。

2．実験方法

測定には微小な単結晶で熱測定ができるように開発した緩和型熱容量測定装置を用いた[7,8]。図 **1** に試料ステージの様子と測定原理を示す。この方法は、熱浴に弱く熱的にリンクした試料ステージに単結晶をはり、試料ヒーターで加熱し、試料と熱浴の間に温度差をつけた状態から熱浴の温度に向かった緩和させたときの時定数から熱容量を算出するものである。分子性の電荷移動塩は、溶液中での電解合成によって作るため欠陥の少ない良質なものが得られるが、結晶サイズは小さくなる。そのため、試料ステージ部をできる限り小さくし、熱浴から試料ステージの熱リークも小さくする必要がある。熱浴部は、^{3}**He**冷凍機用のものは無酸素銅で作成し、希釈冷凍機用の極低温用セルは材料の核ショットキーの寄与を小さくするため銀製にしている。温度計測には、低温、強磁場下でも使用可能な**KOA**社の酸化ルテニウムチップ抵抗体（室温　**1 k**Ω）を用い、この抵抗とフィルムヒーターから図のような試料ステージを構成した。この試料ステージに単結晶試料をアピエゾンＮグリースで固定し、二次元平面が磁場に対して垂直になる配置で測定を行った。まず、アピエゾンＮグリースと試料ホルダーのバックグランドを測定しておき、試料をつけた状態で測定した熱容量から差し引くことで試料のみの熱容量を計測した。秩序形成の有無を議論するため最低温度**75 mK**の極低温領域までの実験を行った[9]。

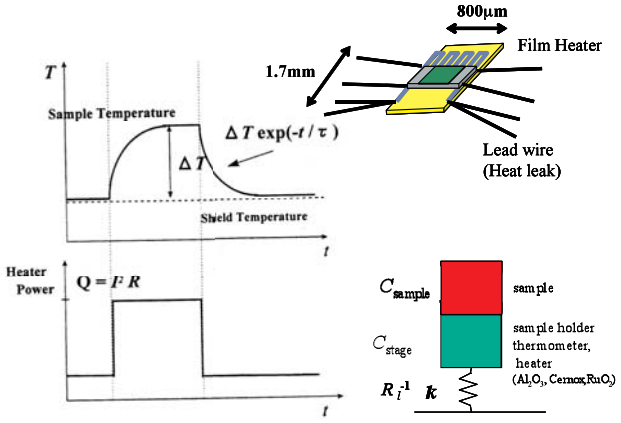

図 **1**．緩和型熱測定法の測定原理（左、右下）。熱浴と試料ステージを熱伝導度κで弱くつなげ、緩和過程を解析する。右上は試料ステージの概念図.

3．結果と考察

図 **2** にκ-(**BEDT-TTF**)$_2$**Cu**$_2$(**CN**)$_3$の熱容量の温度変化を示した。同時にプロットしてあるのは、**9.4 K**で超伝導を示すκ-(**BEDT-TTF**)$_2$**Cu**(**NCS**)$_2$、**27 K**で磁気転移をおこす**Mott**絶縁体κ(**BEDT-TTF**)$_2$**Cu**[**N**(**CN**)$_2$]**Cl**と、結晶構造は少しことなるがやはりダイマー性の強い反強磁性絶縁体β'-(**BEDT-TTF**)$_2$**ICl**$_2$の熱容量測定結果である。後の **2** つの**Mott**絶縁体は加圧することによってそれぞれ**13.1 K, 14.2 K**という高い温度で超伝導となる。熱容量変化の全体像が把握できるように縦軸、横軸を対数でプロットした。この図から、熱容量の温度変化の傾向は全体的には良く似てい

るが、特に図の左側にあたる低温領域を比較するとκ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$はスピン系のエントロピーによる大きな熱容量を与えることがわかる。挿入図は、κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$の熱容量をC_pT^{-1} vs Tのプロットをしたものであり、50 K以下の温度領域には長距離秩序形成によるシャープな熱異常はないことがわかる。8 Tの磁場を印加しても、熱容量には全く変化がおこらない。

2.4 K以下の低温領域でのデータを詳しくみたのが、図3である。一般に有機導体は低温でもフォノンの熱容量が大きく、その温度変化はDebyeモデルの高次項を含めて解析するが、この温度領域になると格子熱容量はDebyeのT^3則であらわすことができ、C_pT^{-1} vs T^2のプロットをすると直線関係を与える。興味深いのは、この直線を絶対零度まで外挿していくと縦軸の切片は有限の値になり、金属状態で生じるような電子熱容量係数γ項を与えることである。図の外挿値は約15±5 mJK^{-2}mol^{-1}程度であり、金属的な伝導を示す有機導体の電子熱容量係数と近い値になっている。絶縁体にも関わらず金属のような電子熱容量係数が存在することは、スピン系の励起に、Fermi縮退した電子系の基底状態からの連続励起と良く似た機構が生じている可能性が考えられる。常磁性不純物スピンがある程度の濃度で存在することによって低温でこのようなスピンエントロピーを与え、温度に比例するような熱容量が現れることがあるが、本物質の場合、テスラオーダーの磁場を印加しても殆ど変化しないことから本質的な特徴であると結論できる。実際、少し質の悪い試料では磁場によって変化する成分が生じるが、その場合でも温度に比例する項は磁場の影響を受けず存在する[9]。同じκ型塩でも三次元的な反強磁性秩序状態を形成するκ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl, 重水素化したκ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br塩、同種のMott絶縁体であるβ'-(BEDT-TTF)$_2$ICl$_2$の低温熱容量を同時に示している。C_pT^{-1} vs T^2はこの温度領域で

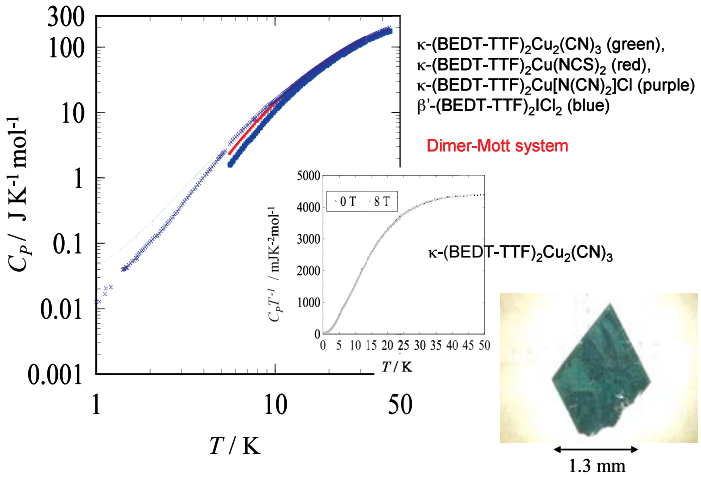

図2．有機系電荷移動塩の熱容量の温度依存性．写真は測定に用いたκ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$の単結晶

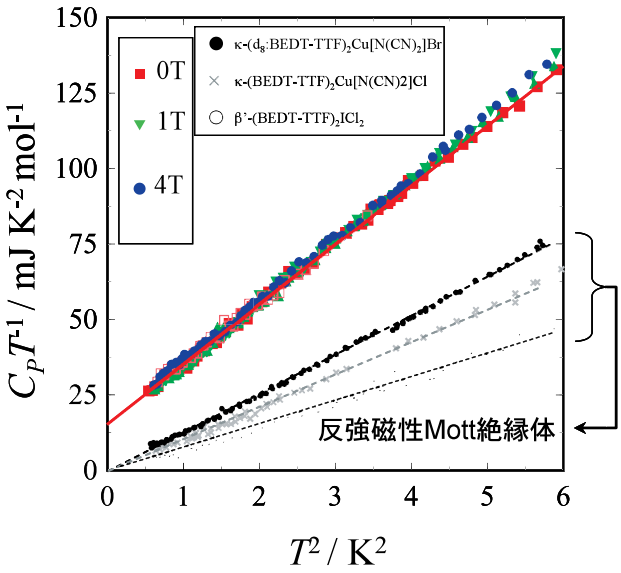

図3．κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu$_2$(CN)$_3$の低温熱容量

は同様の直線関係になるが、切片はどの塩もゼロに向かうことが見てとれ、κ-(**BEDT-TTF**)$_2$**Cu**$_2$(**CN**)$_3$の特異性が良くわかる。

さらに低温領域での相転移の可能性がないのかを調べるために、**75 mK**までの測定を希釈冷凍装置を使って行った。最低温度付近でアニオン層の**Cu**に由来する核ショットキーの熱容量があらわれるが、図**4**のように、特に相転移の兆候は見られなかった。この領域から見積もったγは**12 mJK**$^{-2}$**mol**$^{-1}$程度になり、熱容量でみる限り**75 mK**程度の極低温でもスピンの液体状態が実現しているように思われる。このことは、**NMR**で**30 mK**まで秩序形成がないことと矛盾無く理解できる。このγ値と静磁化率の低温極限の外挿値との間の**Wilson**比がおよそ**1**に近い値になること、**4 T**程度の磁場ではγ値は殆ど影響をうけないことなどを考えると、ギャップレスの励起が確かに存在しているものと思われる。スピン液体状態に関しては、様々な理論モデルが提案されている。液体状態から先に述べたような**Fermi**液体のような連続励起が生じ、温度に比例する熱容量を示すことが**RVB**モデルをベースに示唆されており[10]、本測定結果はそのような励起を捉えている可能性がある。一方、例えば**ring-exchange**を踏まえた計算では$T^{3/2}$のべきであることも理論的に示唆されており[11,12]、熱容量の磁場依存性など多角的な実験を進める必要がある。

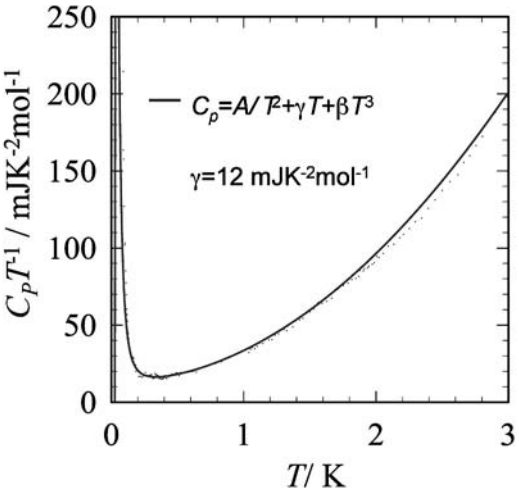

図**4**．希釈冷凍機を用いて測定したκ-(**BEDT-TTF**)$_2$**Cu**$_2$(**CN**)$_3$の熱容量

4．今後の展望

極低温領域での熱容量測定の結果、この物質では二次元三角格子構造をもつフラストレートした量子スピン系としての特異なスピン液体状態が実現していることを示唆するデータが得られた。分子性化合物でこうした基底状態が実現する理由は、これらの系が格子欠陥の少ないクリーンな系であり、強相関**Mott**絶縁体であり分子ダイマーに広がった波動関数をもちながら隣接スピン間のJ/k_B=-250 **K**という大きな値をもつためであると思われる。高温では磁化率は二次元三角格子のハイゼンベルグモデルでよくフィットできることを考えると、スピン間の二体相互作用を主に考えるハイゼンベルグ的な状態から量子的な基底状態に徐々に変化していく可能性がある。熱容量の測定から、図**3**、**4**で示したような温度に比例する項とは別に、約**6 K**程度に非常にブロードなキンク構造が見出されており、その温度付近でスピン状態が徐々に変わってきている可能性がある[9]。その起源については理論的にも実験的にも明らかになっておらず今後の大きな課題である。また最近、理研の**M. Tamura**（現　東理大理工）, **R. Kato**らによって、アクセプター分子である**Pd**(**dmit**)$_2$と**EtMe**$_3$**Sb**カチオンから構成される有機電荷移動塩でも、ダイマーユニットが三角格子を形成し、極低温まで磁気転移をおこさないことが報告されている[13]。ダイマーユニットの方向が**BEDT-TTF**

と異なるためダイマー内自由度の入り方に相違が出る可能性がある。熱容量からみると同程度のγ項が存在する可能性があり、両物質の対比など今後の重要な課題である。有機系のフラストレーションの問題は、ここであげたスピン系だけでなく電荷秩序をはじめ各所で顔を出す問題である。これらの問題を解明するためには低温での物性測定、とりわけ熱的な測定は重要になっていくと思われる。有機系化合物を対象としたフラストレーション科学の展開には、低温での精密な実験が必須である。

謝辞

東京大学工学系研究科の鹿野田一司教授、宮川和也博士、清水康弘博士（現名大）には試料提供を頂き、また**NMR**、磁性測定の立場からご議論頂きました。また、東北大金研の野尻浩之教授、大島勇吾博士には金研共同利用を通して強磁場、超低温での測定をさせて頂きました。さらに研究全般を通じて東京工業大学理工学研究科の小國正晴教授にお世話になりました。深く感謝いたします。

参考文献

［1］**P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8, 153-160（1973）.**
［2］**P.W. Anderson, Science 235, 1196-1198（1987）.**
［3］**Y. Kitaoka *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. 67, 3703-3706（1998）.**
［4］**R. Coldea *et al.* Phys. Rev. B68,134424（2003）.**
［5］**Y. Shimizu *et al.* Phys. Rev. Lett. 91, 1007001（2003）**
［6］**Y. Kurosaki *et al.* Phys. Rev. Lett. 95, 177001（2005）.**
［7］実験化学講座　温度・熱・圧力　**4.2.2**節　緩和法**.**
［8］阪大化学熱学レポート**No.27（2006）p.54-55.**
［9］**S. Yamashita *et al.* Nature Phys. 4, 459-462（2008）.**
［10］**S.-S. Lee, P.A. Lee, and A. Sentthil, Phys. Rev. Lett. 98, 067006（2007）.**
［11］**O. I. Motrunich, Phys. Rev. B73,155115（2006）.**
［12］**A. Ramirez, Nature Phys. 4, 442（2008）.**
［13］**M. Tamura *et al.* J. Phys. Condens. Matter 18, 1-6（2006）.**