

分子性三角格子 Mott 絶縁体の磁場中熱容量

Magnetic Heat Capacity of a Molecular Mott Insulator with Triangular Structure

阪大・理 山下智史, 山本 貴, 中澤康浩
 東北大・金研 野尻浩之
 S. Yamashita¹, T. Yamamoto¹, Y. Nakazawa¹, H. Nojiri²
¹ Faculty of Science, Osaka University
² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

二次元の三角格子やカゴメ格子, 三次元のパイロクロア格子化合物などにおけるスピンプラストレーションの問題は, 理論, 実験の両サイドから有機的な結びつきをもって近年, 精力的に進められている. 磁気的なプラストレーションをもつこれらの化合物では, 秩序構造の形成が阻害され, スピンが量子的に揺らいだ液体状態が形成される. 液体状態の検証や, 励起構造の解明, 隠れた自由度による低エネルギー領域での新しい相転移の可能性という興味から特に極低温領域での物性が注目を集めている. さらに, このような問題の解明は, 電子間のクーロン反発によって生じる様々な強相関多体物性の中にもしばしば重要な役割をもつため, 超伝導現象との関連課題としてスピン液体状態の起源とその機構, 現象の多様性の解明は重要な問題である. 本研究では, 最近, スピン液体の性質を示す例として注目されているダイマー型の Mott 絶縁体の二次元有機三角格子化合物に注目し, その低温基底状態と低エネルギーの励起構造を熱力学的に調べることを目的としている. これらの物質は, 二次元の強相関 Mott 絶縁体であり, 有機分子のダイマー間に 200 K を越える強い反強磁性相互作用が存在するスピン系を形成する. さらにダイマーが三角格子を組み, S-1/2 のフラストレートスピン系が構成される.^{1,2)} 我々は, 昨年度の共同利用でアクセプター(A)-カチオン(X)型の塩である $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ を中心に熱測定を行い, その低温での熱容量の振る舞いが, スピン液体となることがすでに報告されているドナー(D)-アニオン(A)型の電荷移動塩である $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ と近いことを見出した. しかしながら, 1 K 以下の低温で大きな磁場に依存する熱容量の増大が存在し, その低エネルギーでの励起構造について議論するに至らなかった. 今年度は, カチオン部位を重水素化した試料を用いてその詳細を議論した. またカチオン部の S b を P, As に置換した塩についても測定を行った.

2. 実験

アクセプター分子である $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ と 1 価のカチ

オンとの電荷移動塩は, π 電子が伝導性や磁性に関与する代表的な二次元強相関系の物質群を与える. カウンターイオンであるカチオン層と $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 層は Fig.1 の上図に示したように, 交互に積み重なった分離積層型の結晶構造をとる. アクセプター分子は二次元面内でダイマー構造をとり, HOMO-LUMO ギャップが小さいため反結合的な HOMO 軌道に電子が入った電子構造をとる. 分子のダイマーは面内で三角格子構造をとるが, 厳密にはダイマー間の重なり積分の値が全て異なり $t_B : t_S : t_T = 28.3 : 27.7 : 25.8$ (meV) となり 6%程度の歪の入った三角形を形成する.³⁾

実験は, 金研強磁場超伝導材料研究センターの 20 T 超伝導磁石に組み込んだ希釈冷凍装置と, 大阪大学の ³He 冷凍機を用い, いずれも分子性化合物の単結晶測定用に設計した緩和型熱容量測定セルを用い

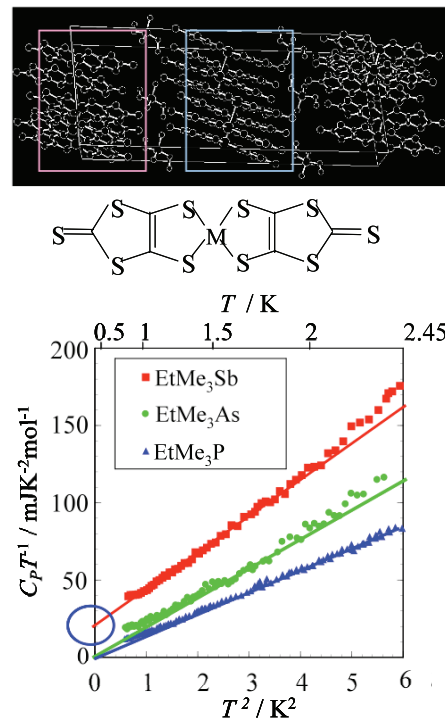


Fig.1 Low-temperature heat capacity of $\text{EtMe}_3\text{Z}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Z = As, P, Sb)

て行った. これらの塩では得られる単結晶試料は小

さく通常 5-20 μg 程度であるため、実験には、単結晶数ピースを用いた。全体で約 60-100 μg 程度を緩和型熱測定装置に試料ステージに二次元面が磁場方向と垂直になるように配置した。

3-1. EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂, EtMe₃As[Pd(dmit)₂]₂ の 熱容量

Fig.1 の下図に示したのは EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ 低温熱容量の結果である。この図から、わかるように、この塩では約 20mJK⁻²mol⁻¹ の電子熱容量係数 γ であらわされる温度に比例する項 (T -linear 項)が存在する。絶縁体状態でスピンの自由度を残した中で存在するこの項は、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ が量子スピン液体状態が形成されていることを示唆している。⁴⁾ 液体基底状態の形成が三角格子物質に特有の性質かどうかを検討するため、我々は、この物質と同様の結晶構造をとるが、ダイマー間の磁気相互作用でフラストレーションが抑えられたために反強磁性相と VBS (Valence Bond Solid) 相を実現する 2 種類の塩、EtMe₃As[Pd(dmit)₂]₂ と EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ の低温熱容量を測定した。Fig.1 の下図に、測定の結果得られた両塩の 2.3 K 以下の熱容量の温度依存性を $C_p T^{-1}$ vs T^2 プロットで示す。As 塩, P 塩の熱容量は格子熱容量による温度の 3 乗のみ (図中の外挿線) でよくフィッティングされ、 T -linear 項は見られず三角格子の Sb 塩とは顕著に異なる特徴を示す。スピン系の秩序化によって低温領域でスピン系のエントロピーが残らない基底状態が形成されていることがわかる。フラストレーションのため磁気転移を起さない Sb 塩での T -linear 項がスピン励起と関係していることを示す結果である。

3-2. 重水化した EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の熱

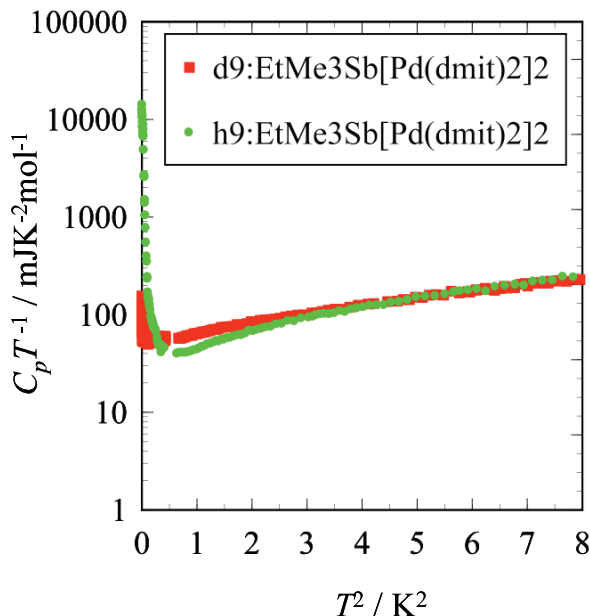


Fig.2 $C_p T^{-1}$ vs T^2 plot of h₉- and d₉- EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂.

容量

希釈冷凍装置を用いてより低温領域での熱容量には、約 1K 以下から零磁場下で $C_p T^{-1}$ の顕著な増大がみられることがわかっている。これは、カチオン部に存在するメチル基の回転運動に伴うショットキー熱容量であり、希釈冷凍機温度での $C_p T^{-1}$ vs T^2 のプロットから T -linear 項を評価するのは難しいことがわかった。そのため、カチオン部のメチル基を重水素置換した d₉-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ に対する希釈冷凍機温度での熱容量測定を希釈冷凍機温度で行った。Fig.2 に示すのは h₉ 体と d₉ 体の熱容量である。図から明らかなように低温での熱容量の上昇は大きく抑制され、重水素化したことによってメチル基の回転が抑えられていることがわかる。僅かに残る増大は、交換反応によって h₉ 体が僅かに残っておりその分の熱容量が残っているものと思われる。興味深いことに、重水化した試料では熱容量の温度に比例する項の係数 γ が二倍程度に大きくなっていることがわかる。重水素化したことによる化学圧力効果によって三角格子の構造が僅かに変化しスピン状態に影響を与えたと考えられる。磁場下で決めた γ 値からも温度に比例する項から決めた γ は約 40 mJK⁻²mol⁻¹ 程度となっている。

4. まとめ

二次元のダイマー三角格子構造をもつ EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ とその関連物質の熱力学的な測定を低温、強磁場下で行った。その結果、 γ 値の存在は三角格子構造に由来するスピンフラストレーションの効果によることが明らかになった。

謝辞

本研究に用いた試料は、理化学研究所 加藤礼三先生にご提供頂きました。御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Yamashita, Y. Nakazawa, M. Oguni, Y. Oshima, H. Nojiri, Y. Shimizu, K. Miyagawa and K. Kanoda, *Nature Physics* 4, 459-462 (2008).
- [2] S. Yamashita, T. Yamamoto and Y. Nakazawa, *Physica B in press*.
- [3] M. Tamura *et al.* *J. Phys. Condens. Matter* 18 1-6(2006).
- [4] 中澤康浩 パリティ Vol.25, No.4, 68-72 (2010).