

二次元三角格子構造をもつ電荷移動塩のスピ液体状態の熱的研究

(阪大院理, 東大院工*, 東理大理工**, 理研***)

○山下智史, 山本貴, 中澤康浩, 鹿野田一司*, 田村雅史**, 加藤礼三***

【序】 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ および EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は、二量体が二次元三角格子を形成した Mott 絶縁体であり、低温で秩序化を起さず強い磁気フラストレーションをもった $S = 1/2$ の量子スピ系を形成する物質として注目されている。両塩の三角格子構造には、各ダイマー間のトランスファー積分の大小関係による相違がある。 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ は 2 等辺三角型の擬正三角格子 ($t : t' = 1 : 1.06$ 図 1(a)) を形成し、EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ は、各ダイマー間のトランスファー積分の値が全て異なった三角格子構造を形成する ($t_B : t_s : t_r = 28.3 : 27.7 : 25.8$ 図 1(b))。さらに、図 1 に示したように二次元平面内での二量体のスタック構造に相違が存在する。このような、構造面での違いは存在するものの、2 つの塩は、共に NMR・磁化率測定によって低温まで秩序状態が存在せず、スピ液体状態が実現することが指摘されている[1][2]。加えて、両塩ともに加圧することによって金属状態となるため、超伝導対の形成という点からも興味を持たれる。

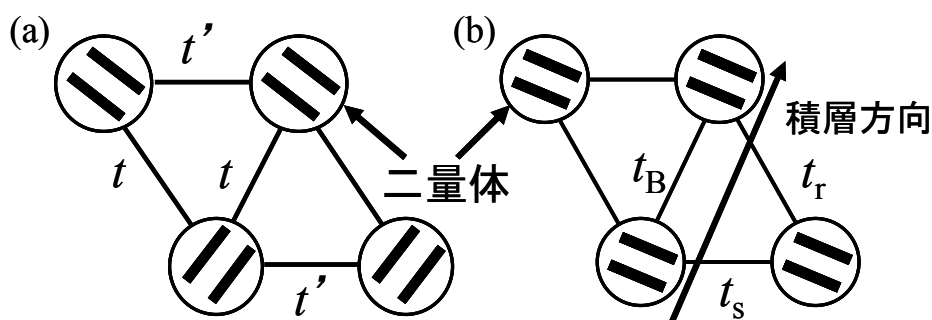


図 1 (a) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の分子配列および(b)EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ の分子配列

本研究では、熱力学的観点からこれらの塩の基底状態および励起構造の詳細を調べ、スピ液体の形成を検証することを目的として、70 mK までの低温・磁場下における熱容量測定を行った。外場などの影響を受けず、低エネルギー領域での性質を精密に評価することが出来る熱力学的な測定は、スピンの集団効果に関する議論や両塩の違いに関する議論を可能にする唯一の手段であると考えられる。

【実験】 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ および EtMe₃Sb [Pd(dmit)₂]₂ 試料を約 500 μ g 程度(前者：単結晶 3 ~ 4 piece, 後者：小さめの結晶を多数)用いた。測定は分子性化合物の微小結晶測定用に我々が独自に開発した緩和型熱容量測定装置によって行った。測定の温度・磁場範囲は 1) κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ : 70 mK ~ 40 K, 0 T ~ 17 T, 2) EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ : 800 mK ~ 10 K, 0 T ~ 8 T で行った。

【結果と考察】 図 2 に κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ の熱容量の温度依存性を $C_p T^{-1}$ vs T^2 プロットしたものを示す[3]。核熱容量 AT^{-2} , 電子熱容量 γT および格子熱容量 βT^3 を含む式

$C_p = AT^2 + \gamma T + \beta T^3$ によってフィッティングを行ったところ、 $\gamma = 12.9 \text{ mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ の係数を持つ温度に比例する項が存在することを確認した。これはスピン励起にギャップレスな成分が存在することを示している。加えて、低温熱容量は4 T以下で磁場依存性を示さず、スピン液体状態からのスピノン励起等の存在が強く示唆される。一方、 β 項は他の κ 型塩の約2倍程度に相当する値($23.6 \text{ mJK}^{-4}\text{mol}^{-1}$)となり、5.7 Kを中心とするブロードな熱異常が見られた [3]。 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ における交換相互作用($J / k_B = -250 \text{ K}$)と比較するとはるかに低いエネルギーの領域で熱力学的な状態変化があり、理論的にも予測されなかったスピン液体状態の新たな励起構造を捉えた可能性がある。

図3に示したEtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ の熱容量では、デバイの T^3 則によって外挿した $C_p T^{-1}$ の値が約20~30 $\text{mJK}^{-2}\text{mol}^{-1}$ であった。この値は磁場依存性を示すが、8 Tの磁場下でも大きく変化しないことから、先の κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ と同様にギャップレスなスピン励起の存在が示唆される。これらの本質的な低エネルギー励起は、反強磁性秩序化を起こす正方形の格子構造を持つMott絶縁体ではみられない三角格子系での特徴である。

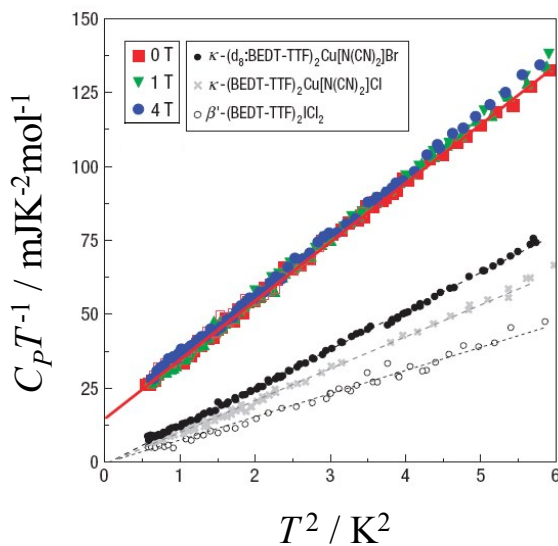


図2 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ および典型的なMott絶縁体の熱容量の温度依存性[3]

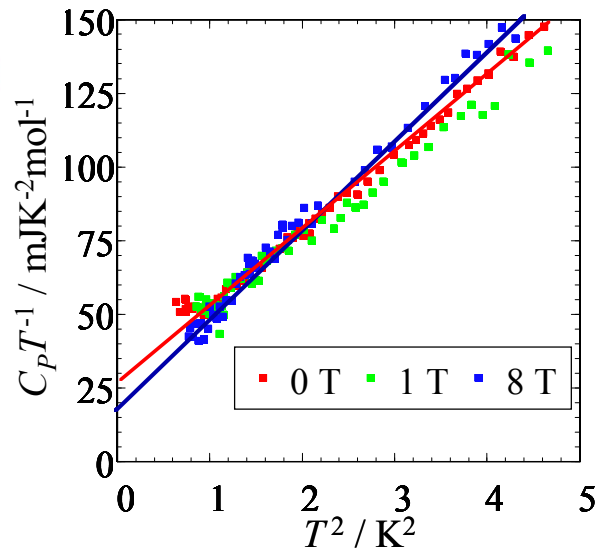


図3 EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ の熱容量の温度依存性

【結論】 以上の結果は、両塩におけるスピン液体状態が実現を強く示唆するものであるが、 γ, β とその磁場依存性にはわずかな違いがみられ、両塩の構造の相違によるダイマー間の相互作用の違いや四量体化のゆらぎを反映している可能性がある。また、 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ において見られたブロードな熱異常は、Mott絶縁体三角格子で初めて見出された現象であり、その現象解明およびEtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$] $_2$ においても同様の挙動がみられるかどうかについては興味深い。

- [1] Y. Shimizu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 91, 107001
- [2] M. Tamura and R. Kato J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002)
- [3] S. Yamashita *et al.*, Nature Physics Vol.4 No.6 459(2008)