

整理番号	2019-J-075	報告者氏名	岩崎 義己
------	------------	-------	-------

研究課題名

有機量子磁性体における超熱輸送と磁場スイッチング機能性の探索

<代表研究者> 機関名：大阪大学大学院理学研究科 附属先端強磁場科学研究センター
職名：特任研究員 氏名：岩崎 義己

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

液体ヘリウム(^4He)ではボース・アインシュタイン凝縮(BEC)によって、その熱伝導度が異常増大する超熱輸送が知られていた。無機磁性体 TlCuCl_3 では磁場印加によってマグノンが BEC を起こし、熱伝導度から超熱輸送を想起させる結果が報告された。一方、有機量子磁性体は磁場誘起のマグノン BEC が多数報告されており、探索対象として最適なモデル物質といえる。この有機磁性体に着目して、本課題では超熱輸送の実現を目指して新規有機量子磁性体を開発した。また磁気状態を外部パラメータ (磁場または温度) で変化可能であるか、磁気・熱測定から評価した。さらに熱伝導度測定から磁性体 CsCuCl_3 の熱伝導度と磁場による熱輸送のスイッチング機能を探索した。

成果の概要として、超熱輸送の探索をおこなうために有機磁性体の微小単結晶にも対応可能な熱伝導度測定システムを開発することに成功した。汎用の物性測定装置である PPMS (Quantum Design 社) に適合可能な測定プローブを自作し、精密な熱伝導度測定システムを実現させた。この熱伝導度測定システムによって $S = 1/2$ 強磁性鎖を形成する磁性体 CsCuCl_3 のマグノン熱輸送の評価と、磁場印加によるスイッチング機能性を探る目的で熱伝導度の磁場変化を評価することに成功した。また、磁場スイッチング機能性が期待できる有機磁性体 $(4\text{-Br-}o\text{-MePy-V})\text{FeCl}_4$ を新規開発できた。この新規磁性体は $S = 1/2$ と $S = 5/2$ とのミックス型スピン鎖を実現し、長らく渴望されていた Lieb-Mattis フェリ磁性状態の実現例となった。磁化測定から“スピン状態の切り替え(ON/OFF)”を明らかにし、磁場による熱輸送の制御へとつながりうる新規材料の創出に至った。くわえて、温度変化によって合成スピンを形成し、磁気状態の変化する新規有機磁性体 $[\text{Mn}(\text{hfac})_2][o\text{-Py-V-(4-F)}_2]$ を開発した。低温領域では、磁化率と比熱から、 $S = 2$ の磁気秩序形成を明らかにし、ESR 共鳴モードの分析から、磁気異方性を引き起こすオンサイトの二軸異方性を評価できた。約 100 K 以下の温度領域では、金属元素とラジカルによる合成スピン形成が起こることを明らかにした。温度域によってスピンモデルを大幅な変調ができる新規材料の創出となった。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<ポスター発表>

- ・第15回 強磁場フォーラム総会（2019年12月5日、大阪大学）
岩崎 義己, 山口 博則, 細越 裕子, 川上 貴資, 木田 孝則, 萩原 政幸
「フェルダジル系塩が可能にするスピンモデルの内部磁場変調」、P-26

<口頭発表>

- ・第58回電子スピンサイエンス学会年会(2019年11月7日-9日、川崎市コンベンションホール)
岩崎 義己, 山口 博則, 細越 裕子, 川上 貴資, 木田 孝則, 萩原 政幸
「ハニカム格子をベースとした特異なスピンモデルの磁場誘起量子物性」、B3-6

<受賞>

- ・2019年12月第15回 強磁場フォーラム総会 優秀ポスター賞
受賞者：岩崎 義己
「フェルダジル系塩が可能にするスピンモデルの内部磁場変調」

<誌上発表>

- ① H. Yamaguchi, Y. Iwasaki, Y. Kono, T. Okita, A. Matsuo, M. Akaki, M. Hagiwara, Y. Hosokoshi
“Low-energy magnetic excitations in the mixed spin-(1/2, 5/2) chain”
Phys. Rev. B **102** 060408(R) (2020). [DOI:10.1103/PhysRevB.102.060408]
- ② Y. Iwasaki, T. Okabe, N. Uemoto, Y. Kono, Y. Hosokoshi, S. Nakamura, S. Kittaka, T. Sakakibara, M. Hagiwara, T. Kawakami, and H. Yamaguchi
“Magnetic properties of a spin-2 antiferromagnet with metal-radical hybrid spins”,
Phys. Rev. B **101** 174412 (2020). [DOI:10.1103/PhysRevB.101.174412]

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

<研究の背景と目的>

液体ヘリウム(^4He)がボース・アインシュタイン凝縮(BEC)を起こした際、その熱伝導度が異常増大する超熱輸送と呼ばれる量子現象が注目されていた[1-3]。超熱輸送はながらく取扱いや実用性に優れた物質での報告は無かった。近年、無機磁性体 TiCuCl_3 への磁場印加によって、磁性源である電子のスピン自由度が BEC(磁場誘起のマグノン BEC)を起こし、熱伝導度から超熱輸送を想起させる結果が示された[4]。現在、同様なモデル物質が求められるなか、本研究課題で提案する有機量子磁性体は磁場誘起のマグノン BEC が多数報告されており、物性評価の探索対象として最適なモデル物質といえる[5, 6]。超熱輸送の舞台である BEC 状態の発現を目指して新規磁性体開発を行い、磁気・熱測定から、外部磁場で誘起または消失できるスイッチング(ON/OFF)機能の探索をおこなう。さらに熱伝導度測定システムを新たに構築し、磁性体 CsCuCl_3 のマグノン熱輸送の評価と磁場印加によるスイッチング機能性を探るために、磁場による熱伝導度の変化を評価する。

<経過>

超熱輸送の探索をおこなうために、微小単結晶に対応可能な熱伝導度測定システムを開発し、高精度での熱伝導度測定を可能にした。そのうえで $S = 1/2$ 強磁性鎖を形成する CsCuCl_3 のマグノン熱輸送の評価を自作熱伝導度測定装置からおこなった。また磁場印加によるスイッチング機能性を探るために、磁場による熱伝導度の変化を評価することに成功した。くわえて、磁場によって $S = 1/2$ と $S = 5/2$ とのミックス型スピン鎖を実現する有機磁性体(4-Br-*o*-MePy-V)FeCl₄ の新規開発を行い、熱輸送の磁場スイッチング機能性へとつながる「スピン状態の切り替え(ON/OFF)」が可能となることを明らかにした。さらに合成スピン形成によるスピンモデル変化を示す $[\text{Mn}(\text{hfac})_2][\text{o-Py-V-(4-F)}_2]$ を新規開発し、スピン構造の磁場や温度への特異な応答性の評価に成功した。

<結果と考察>

①有機磁性体の微小単結晶に対応した熱伝導度測定システムの構築

定常法熱伝導度測定システム(測定プローブおよび測定用ソフトウェア)を開発した。熱伝導度測定で必要となる低温・磁場・高真空環境を実現できる PPMS (QuantumDesign 社) を測定チャンバーとして用いた。PPMS のチャンバーに適合する測定プローブを自作し、冷却部である PPMS 底部との十分な熱接触を実現できる熱接触用土台を作成することで、精密な温度制御を可能にした(図1)。また微小有機単結晶上の温度差検出のための温度計として極小半導体チップ抵抗($0.4 \times 0.2 \times 0.013 \text{ mm}^3$)を用いて、その高い温度追従性を利用することで、試料と温度計温度のズレを極力排除した高精度の測定を実現した。過去に詳細な熱伝導度の温度依存性が報告されているマンガニンに対して、本熱伝導度測定システムで測定を行い、3 K から 300 K の温度域において過去の報告と非常に良く一致することを確認した。熱伝導度測定では室温付近の熱輻射の影響が顕著になることが知られているが、本測定システムではその影響を大幅に抑えることが可能となった。また、液体 He 温度で標準偏差 0.5% 以下の誤差となる高精度測定を実現した。有機磁性体の微小単結晶への熱伝導度測定に適応するシステムを構築できた。

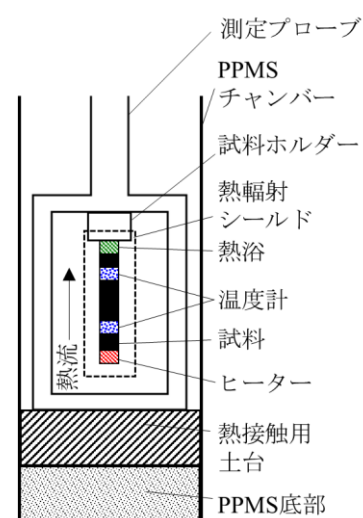


図 1. 熱伝導度測定プローブ先端の概略図

②CsCuCl₃(*c* 軸方向)の強磁性鎖でのマグノン熱輸送の探索と磁場による熱輸送制御

磁性体 CsCuCl₃ は Cu²⁺ ($S=1/2$) を磁性源として、*ab* 平面内で三角格子を形成し、*c* 軸方向の三角格子面間には強磁性相関が働いている。 $T_N \sim 10.5$ K で反強磁性秩序への相転移することが確認されている[7,8]。本課題では自作の熱伝導度測定システムを用いて、CsCuCl₃ の強磁性鎖方向(*c* 軸)でのマグノン熱輸送と、磁気相転移に伴った熱輸送機構の描像を探った。その結果、300 K から 3 K までの熱伝導度測定に成功し、 T_N 付近では明確なディップ(くぼみ)構造が観測された。過去の報告でも同様の温度でディップ構造が検出されている[9]。一方、本研究でのディップ構造はより明確に観測され、また広い温度域で絶対値が過去の報告よりやや大きかった。これは純良な単結晶を用いたことで、格子系での欠陥や不純物による散乱が抑えられている可能性を示唆している。ディップ構造に関しては、 T_N 直上から短距離秩序が形成されることで磁気揺らぎによるフォノン散乱が起こる可能性や、 T_N 直下での長距離秩序の発達によるフォノン散乱の抑制等が指摘されている[9-11]。よって、本研究での明確なディップ構造の観測も、純良な結晶を用いたことでフォノン熱伝導度のより本質的な振る舞いを観測できたことと矛盾しない。これらの結果から、純良な CsCuCl₃ 単結晶において、*c* 軸方向における強磁性鎖ではマグノン熱輸送の寄与が明確に検出されないことが評価できた。

一方、磁場印加によるスイッチング機能性を探るために、 T_N 近傍に注目し、磁場印加にもなった熱伝導度の変化を評価した。約 7 K に温度固定した場合、9 T までの磁場印加によって、最大で 6 割程度におよぶ熱伝導度の減少が観測できた。CsCuCl₃ では磁場印加によって *ab* 面内でのスピンの傾きを変えて磁気構造が変化する[12-14]。そのため、磁場による影響で磁気的な揺らぎの効果が増して、フォノン散乱も増大されたと考えられる。過去に T_N 近傍において、磁場印加に伴う熱伝導度の変化が報告されていたが、本結果では変化量がより顕著になった [9]。これもまた高い結晶品質のために、より本質的な磁場による変化を観測できた可能性が考えられる。磁場によって磁気状態の変化が容易な CsCuCl₃ を用いることで、磁性体における磁場による熱伝導度の変化を評価できた。

③磁場や温度によるスイッチング機能性が期待できる新規有機磁性体の開発

有機物は数 100 万種類にも及ぶ多様性を備えており、莫大な数の磁性体を生み出すことができると期待されてきた。報告者らはこれまでに形状設計型ラジカルを用いて、有機物の多様性を効果的に取り込んだ革新的な磁性体デザインを進めてきた[15-18]。本研究では、そのような形状設計型ラジカルをラジカル塩と金属錯体へと展開して、超熱輸送だけでなく磁場または温度によって熱輸送を制御できる「スイッチング機能性」を有した新規物質開発を目指した。その結果、有機ラジカルと磁性アニオンによる特異なスピンモデルを実現する新規有機磁性体 (4-Br-*o*-MePy-V)FeCl₄ と、有機ラジカルと金属錯体による合成スピン形成を実現する新規有機磁性体 [Mn(hfac)₂] [*o*-Py-V-(4-F)₂]を開発した。それら磁気構造が、外部パラメータ (磁場や温度) で制御可能であるかに着目して物性評価を行った。

(a) 磁場により Lieb-Mattis フェリ磁性状態を発現する(4-Br-*o*-MePy-V)FeCl₄

フェルダジルラジカルと無機磁性アニオンによるラジカル塩(4-Br-*o*-MePy-V)FeCl₄ を新規開発した。1.5 K における磁化曲線では、2/3 プラトーを含めた飽和に及ぶ全磁化過程を観測した。磁場誘起のマグノン BEC は観測されなかったが、ミックス型スピン鎖において予想されている Lieb-Mattis プラトーの初めての観測例となった。プラトー領域で実現している模式的な量子状態 (valence-bond-picture) として、ラジカル ($S=1/2$) とアニオン ($S=5/2$) が二種類の反強磁性相関 J , J' でつながったミックス型スピン-(1/2, 5/2)鎖を実現している (図 2)。これは、強い J を介したシングレットダイマー形成と定性的に理解することができる。ミックス型スピン鎖は、異なる 2 種類のスピンの交互に並んだスピン鎖であり、Lieb-Mattis の定理によって、基底状態はフェリ磁性が予想されていたが、実験面からも評価することができた。この詳細は論文として発表した (誌上発表①)。磁場印加によってフェリ磁性的な振る舞いを示す本物質は、スピン熱輸送においても磁場による制御といった高度機能性が期待できる。

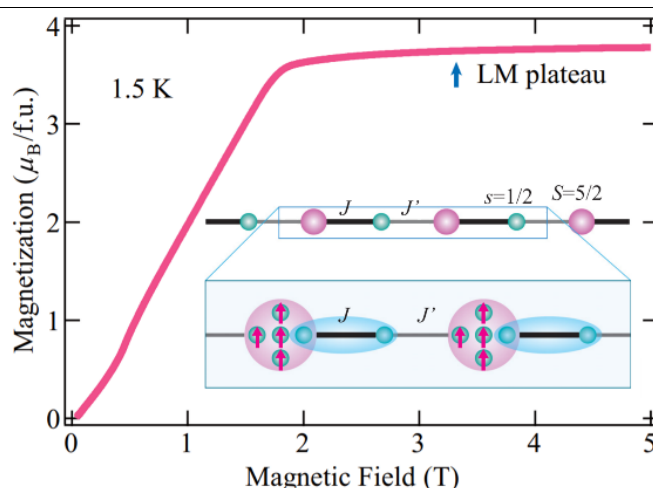


図2. (4-Br-*o*-MePy-V)FeCl₄の磁化曲線 (インセットはLieb-Mattis フェリ磁性状態の模式図) .

(b) 温度変化によって合成スピンの形成される[Mn(hfac)₂][*o*-Py-V-(4-F)₂]

有機ラジカルであるフェルダジルと Mn イオンとの錯体である[Mn(hfac)₂][*o*-Py-V-(4-F)₂]の合成に成功した。磁場誘起のマグノン BEC は観測されなかったが、磁化率と ESR スペクトルの分析を通じて、約 100 K 未満で Mn²⁺(*S* = 5/2)とフェルダジルラジカル(*S* = 1/2)間で、強い分子内反強磁性相互作用による *S* = 2 合成スピンの形成を明らかにした (図3)。さらに低温領域では、磁化率と比熱から、*T*_N = 0.63 K での三次元秩序化を明らかにし、ESR 共振モードの解析から異方性磁気挙動を引き起こすオンサイト 2 軸異方性を評価した。この詳細は論文として発表した (誌上発表②)。合成スピン形成によってスピンモデルの大きな変化を引き起こす本物質は、温度によるスピン熱輸送量の変調などの高度機能性が期待できる。

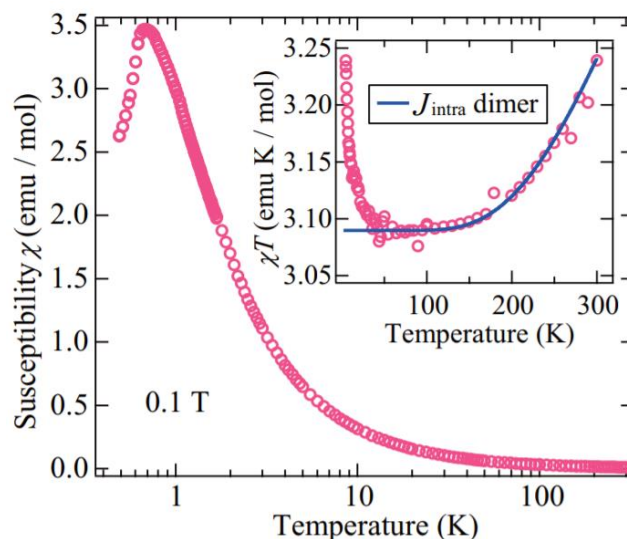


図3. [Mn(hfac)₂][*o*-Py-V-(4-F)₂]の磁化率の温度依存性.

文献 : [1] W. H. Keesom *et al.*, *Physica* **5**(4), 281, (1938). [2] G. S. Smith, *Nature* **155**, 598 (1945). [3] P. Lebrun, *LHC-Project-Report* **25**, 4 (1997). [4] K. Kudo *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2358 (2004). [5] H. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **89**, 220402(R) (2014). [6] H. Yamaguchi *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 15327 (2015). [7] K. Adachi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 545 (1980). [8] Y. Tazuke *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 3919 (1981). [9] T. Kawamata *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **568** 042013 (2014). [10] K. Aring *et al.*, *J. Appl. Phys.* **38**, 1496 (1967). [11] T. Ringwood, *Amer. Sci.* **70**, 201 (1982). [12] H. Nojiri *et al.*, *J. Phys. (Paris)* **49**, Suppl. C8, 1459 (1988). [13] N. Stüßer *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 5161 (2002). [14] M. Motokawa *et al.*, *Physica B* **211** 199 (1995). [15] H. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 157205 (2013). [16] H. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 115145 (2016). [17] H. Yamaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **95**, 235135 (2017). [18] Y. Iwasaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **97**, 085113 (2018).