

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：32619

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03526

研究課題名（和文）d電子とπ電子が共存する擬二次元有機伝導体の磁性研究

研究課題名（英文）High-Pressure Magnetic Study of a Quasi Two-Dimensional pi-d Molecular Conductor

研究代表者

石井 康之（Ishii, Yasuyuki）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：90391854

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：パイ電子とd電子が共存する擬二次元有機伝導体 λ -(BETS)2FeCl4は、低温で反強磁性転移を示すとともに絶縁化する。この物質の金属絶縁体転移と磁気転移の起源を探るため、圧力下で直流帯磁率測定を行なった。0.04 GPaまでの圧力下では、反強磁性転移温度は圧力上昇に伴い18.3 Kから4.5 Kまで低下したが、0.04 GPa以上ではほとんど変化がなかった。一方で反強磁性転移温度以上では、全ての圧力範囲で常磁性ワイス温度は変化しなかった。本実験で観測した磁性はほとんどが鉄のd電子によるものであるとすると、0.04 GPa以下の圧力ではパイ電子の寄与が大きいと推測できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果はπ電子とd電子が共存する強相関電子系物質において、これまでわかっていなかった金属絶縁体転移と磁気転移の機構を解明するための鍵となる成果である。社会的意義としては、金属絶縁体転移を磁場と圧力でコントロールしていることから、次世代のスイッチ素子としての応用の鍵となる可能性も内在している。

研究成果の概要（英文）：Magnetic measurements were carried out under high-pressure up to 0.15 GPa on the molecular pi-d system, λ -BETS2FeCl4. Below 0.04 GPa, antiferromagnetic transition temperature decreased with increasing pressure. On the other hand, above 0.04 GPa, antiferromagnetic transition temperature is almost unchanged. Assuming that most of the magnetism observed in this experiment is contributed from the d-electrons of iron, it is considered that the contribution of pi-electrons is dominant below 0.04 GPa, while the antiferromagnetic state coming from d-electrons still remains above 0.04 GPa.

研究分野：高圧物性

キーワード：有機伝導体 金属絶縁体転移 磁性 圧力効果

1. 研究開始当初の背景

低温で反強磁性絶縁体となる λ -(BETS)₂FeCl₄は、外部磁場を印加することによって絶縁化が抑制され金属になり、17 T以上で超伝導が発現する[1]。本来、超伝導を破壊する磁場の印加によって超伝導が誘起されるということで一躍注目を浴び、盛んに研究されてきた。この物質は、スタックした BETS 分子上の π 電子が二次元的な電気伝導を担い、その伝導層が FeCl₄ の絶縁層を挟んで重なり合った層状構造を持っている。奇妙な高磁場下の超伝導発現機構に関しては、鉄サイトを非磁性ガリウムで置換した同系物質 λ -(BETS)₂GaCl₄が 6 K 以下で超伝導を示す超伝導体であることから、「鉄のスピンによる内部磁場を、外部磁場でキャンセルしたことでもともと π 電子がもっていた超伝導が復活する」という補償効果で説明されている[1, 2]。したがって、この補償効果を検証するために、ガリウム置換量を変化させた λ -(BETS)₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄を用いての研究も盛んに行われた。

一方、低磁場の金属絶縁体転移は、この物質が発見された当初は、絶縁層にある鉄の 3d スピンが磁気秩序を形成することにより金属絶縁体転移が引き起こされると考えられてきたが [3]、その後の理論的研究で電子系がモット転移を引き起こすことにより絶縁化するのではないかと指摘がなされた [4]。その後 Akiba らは、熱物性測定から、鉄の 3d スピンは $T_N=8.3$ K 以下においても常磁性状態であることを示し、電子の磁気秩序化が支配的であると主張した [5]。一方で鉄の 3d 電子が支配的であるという実験的報告もあり [6]、磁気秩序状態は、d スピンとスピンのどちらがトリガーとなって形成されているのか、金属絶縁体転移はモット絶縁化によるものなのか、別の機構によるものなのかは未解決の問題である。

2. 研究の目的

擬二次元磁場誘起超伝導体 λ -(BETS)₂FeCl₄は、 $T_N=8.3$ Kで反強磁性秩序状態を形成するとともに絶縁体に転移する。この磁気秩序状態に強磁場を印加し反強磁性秩序を抑制すると、電気伝導を担う π 電子の超伝導が発現すると考えられてきた。しかし、この反強磁性状態が、鉄の d 電子由来の磁気秩序状態であるのか、BETS 分子の π 電子由来のものであるのか、様々な実験的研究にもかかわらず現在でも未解決である。

本研究では、この反強磁性状態を圧力で制御し磁性を詳細に調べることで、d スピンと π スピンのどちらが支配的であるのかを明らかにすることを目的とする。また、磁気秩序化とともに観測される金属絶縁体転移は、他の擬二次元有機超伝導体に多く見られるモット転移とは異なる特徴を持っているので、圧力によって電子相関をコントロールすることで、d 電子と π 電子が共存する系の臨界現象に対する統一的理解に貢献し、さらには新たな機能性物質を探索する上での指針を得ることを目指す。

3. 研究の方法

d 電子と π 電子が共存するような系において、磁気秩序状態の形成にどちらが支配的であるのかを基底状態のみを見ることでは知ることは難しい。そこで本研究では、この二つを分離させるため、圧力下磁化測定によって磁気相関を変化させることで、秩序の起源に関する知見を得る。 λ -(BETS)₂FeCl₄は、磁場印加だけでなく、圧力印加によっても磁気秩序状態が抑制され、超伝導が発現することが知られている[7]。しかしこれまで、圧力下における λ -(BETS)₂FeCl₄の物性は電気伝導度しか報告がない。金属絶縁体転移が d 電子の秩序によって引き起こされているのか、 π 電子のモット転移によるものであるかが議論されているにもかかわらず圧力下における磁性測定の報告がないのは、圧力下における磁化測定が実験的に困難であるからという理由に尽きる。 λ -(BETS)₂FeCl₄などの分子性物質は磁性が非常に弱いので、金属でできた圧力セルの中に入れてしまうと磁性を測定することが困難になってしまうのである。そのような状況下で、圧力セルの設計や測定手順を最適化し、これまでいくつかの分子性物質の圧力下磁性測定を成功させてきた実績がある。また、d 電子と π 電子の役割を明確にする上で、電気伝導度や磁化測定など、異なる物性測定でえられた温度-圧力相図を正確に比較することが必要である。複数の物性を圧力下で測定する場合に問題になるのが、圧力の比較である。温度や磁場と異なり、圧力を正確に測ることは、非常に困難であった。そこで本研究では、鉛や錫など、超伝導転移温度が圧力によって変化する物質の超伝導転移温度を同時に測定することで、圧力を正確に評価する。

4. 研究成果

0.17 GPa までの圧力下で、磁場 0.2 T を印加して帯磁率の温度依存性測定を行った。すべての圧力範囲で、反強磁性転移と思われる帯磁率のピークが観測された。また、帯磁率の温度依存性はキュリーワイスの法則

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

でよく説明できた。ここで C は定数、 T は常磁性ワイス温度である。図1に、各圧力における λ -(BETS)₂FeCl₄ の磁気転移温度と、観測された常磁性ワイス温度を圧力に対してプロットした。ワイス温度は圧力印加に対してほとんど変化しなかったが、反強磁性転移温度は 0.04 GPa の圧力までは、約 8 K から 4.5 K まで急速に低下し、0.04 GPa 以上ではほとんど変化しなかった。本測定では、主に鉄の 3d 電子の磁性を見ていると考えて良いとすると、ワイス温度がほとんど変化しないことから、常磁性状態では鉄のまわりの磁気的環境は圧力に対してほとんど変化していないと考えることができる。一方で、反強磁性転移温度は、0.04 GPa までは圧力に対して非常に敏感に反応している。したがって、この圧力に非常に敏感な振る舞いが主に π 電子の寄与によるものではないかと推測できる。

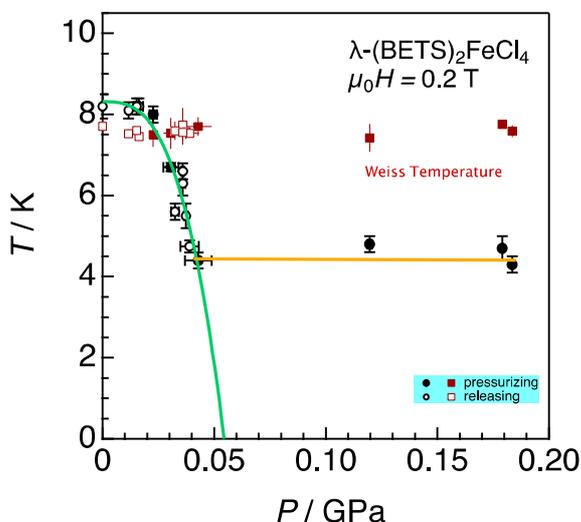


図1： λ -(BETS)₂FeCl₄ の反強磁性転移温度とワイス温度

0.01 GPa と 0.04 GPa における反強磁性転移近傍の帯磁率の温度依存性を、いくつかの磁場下で測定したものを図2に示す。0.01 GPa では、磁場に対して反強磁性転移温度はほとんど変化せず、1.3 T 付近でスピントロップを起こすという以前の報告と矛盾のない振る舞いが観測された。一方、0.04 GPa の圧力下では、磁場の上昇とともに反強磁性転移温度は下がるが、5 T においても反強磁性転移と思われる帯磁率のピークが観測されている。これは、0.04 GPa 下では、低圧の磁気状態と根本的に異なる磁気状態が実現していることを示唆している。

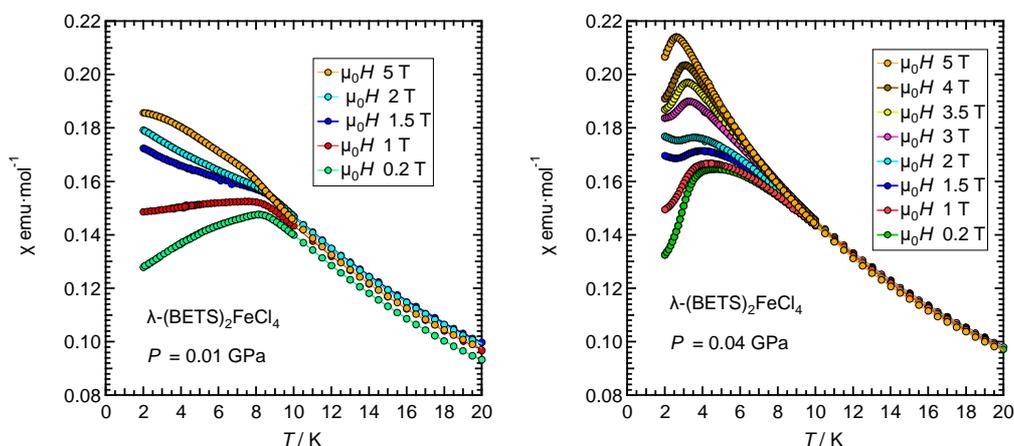


図2：低温部の帯磁率の温度依存性。左：0.01 GPa，右：0.04 GPa

<引用文献>

- [1]. S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka and H. Kobayashi: Nature 410, 908 (2001).
- [2]. K. Hiraki, H. Mayaffre, M. Horvatic, C. Berthier, S. Uji, T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. Kobayashi, H. Kobayashi and T. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., 76, 124708 (2007).
- [3]. M. Tokumoto, T. Naito, H. Kobayashi, A. Kobayashi, V. N. Laukhin, L. Brossard, P. Cassoux: Synth. Met. 86, 2161 (1997).
- [4]. C. Hotta and H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 69, 2577-2596 (2000).
- [5]. H. Akiba, K. Nobori, K. Shimada, Y. Nishio, K. Kajita, B. Zhou, A. Kobayashi, and H. Kobayashi: J. Phys. Soc. Jpn. 80, 063601 (2011).
- [6]. Y. Oshima, H. Cui, R. Kato: Magnetochemistry 3, 10 (2017).
- [7]. H. Tanaka, T. Adachi, E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, and H. Kobayashi: J. Am. Chem. Soc. 121, 11243 (1999).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Dita Puspita Sari*, Koichi Hiraki, Takehito Nakano, Masayuki Hagiwara, Yasuo Nozue, Takumi Kusakawa, Akiko Hori, Ayako Yamamoto, Isao Watanabe, Yasuyuki Ishii	4. 巻 966
2. 論文標題 Magnetic Study of the Lower Critical Field of Organic Superconductor -(BETS)2GaCl4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 296-301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.966.296	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	開 康一 (Hiraki Koichi) (00306523)	福島県立医科大学・医学部・教授 (21601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------