

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14641

研究課題名（和文）非対称なダイマー構造が誘起する新奇な電子状態の解明と機能開拓

研究課題名（英文）Investigation of Novel Electronic States Induced by Asymmetric Dimer Structures

研究代表者

福岡 脩平（Fukuoka, Shuhei）

北海道大学・理学研究院・助教

研究者番号：80746561

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：dimer構造を有する分子性固体において、dimer内での電荷の濃淡という電荷自由度が寄与することで発現する新規な電子相、誘電応答現象の探索とその起源解明を目指した。研究成果として、 A^{2+} 型の構造を持つ分子性固体がdimer内での電荷の濃淡に起因したリラクサー挙動を示すことを見出した。さらに核磁気共鳴分光法を主な研究手段として、熱容量、誘電率、メスbauer、 μSR 測定を相補的に用いた研究を展開し、これまで未解明であった $\text{-(BEDT-STF)2GaCl}_4$ の基底状態、 $\text{-(BEDT-STF)2FeCl}_4$ 及び混晶塩で発現する特異な磁気状態の解明に繋がる重要な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では電荷の濃淡という新たな電荷自由度が生み出す新奇物性、機能性の探索と解明を目指した。結果として、対象物質が電荷の濃淡に起因するリラクサー的挙動を示すことを見出した。また、対象物質の特異な磁気的性質の解明に繋がる重要な知見を得た。電荷の濃淡による誘電現象は、電気分極が変化する際に、変化するのは電荷の濃淡のみで従来物質のような格子変位を伴わないことから、例えば光による高速スイッチングが可能な高度機能材料への応用が期待されており、本研究成果が新材料開発の足掛かりとなることを期待している。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to explore novel electronic phases and dielectric responses that are caused by the charge degrees of freedom in the dimer. We found that $\text{-(BEDT-STF)2GaCl}_4$ and $\text{-(BEDT-STF)2FeCl}_4$ exhibit relaxor-like behavior caused by the charge degrees of freedom in the dimer. We performed the Nuclear Magnetic Resonance (NMR), heat capacity, dielectricity, Mossbauer, and μSR measurements for A^{2+} -type BEDT-STF salts. We obtained important insights into the unconventional magnetic ground state of $\text{-(BEDT-STF)2GaCl}_4$ and the origin of the unconventional magnetic states that emerge in $\text{-(BEDT-STF)2FeCl}_4$ and $\text{-(BEDT-STF)2FexGa1-xCl}_4$.

研究分野：物性物理学

キーワード：誘電性 磁性 核磁気共鳴 熱測定 分子性固体

1. 研究開始当初の背景

スピン自由度と電荷自由度の結合は、マルチフェロイック物質の電気磁気効果に代表される多彩な物性現象の源泉となり、基礎学術的観点だけでなく、電気、磁気、光学材料や新規デバイス開発のシーズとなることから、応用の観点からも重要視されている。

本研究では Mott 絶縁体状態を基底状態に持つ分子性固体が示す独自の電荷自由度に着目した。分子性固体には 2 分子からなる dimer 構造を 1 ユニットとして、一つの dimer に一つの電荷が局在する dimer Mott 絶縁体と呼ばれる電子状態を示す物質群がある。研究開始当時、いくつかの dimer Mott 絶縁体物質において、dimer 内での電荷の濃淡という新たな電荷自由度が dimer 内に内部自由度として現れることが示された。さらに、同一電子が電荷、スピン両方の自由度を担うことから、両者が強く結合することで発現する新規な電子状態の存在が理論的に提案され、電荷自由度に起因する誘電分極や量子 dipole 液体状態などの新規電子相や機能性が実験的に示されるに至っていた。しかし、これらの発現機構には議論があり、例えば、dimer 内で濃淡を生じる微視的起源は、dimer 内電荷自由度の物理の根底をなす問題であるが、理解が進んでいなかった。そこで本計画では「dimer 内の電荷自由度を誘起する微視的な起源の解明と、電荷自由度の寄与により誘起される新規電子相、新規物性の開拓」を目指した。

2. 研究の目的

本研究では dimer 構造を有する分子性固体において、dimer 内での電荷の濃淡という新たな電荷自由度が寄与することで発現する新規な電子相、応答現象を探索し、その起源を解明することを目的とした。非対称な dimer 構造を有する λ 型の結晶構造を有する分子性固体に着目し、従来の対称な dimer 構造を有する物質との性質の違いを比較し議論することで、電荷自由度に起因する誘電応答の起源や新規電子相の探索、その発現機構の解明、電気磁気効果等の新たな物性の開拓を目指した。より具体的には、(1) λ 型塩が示す誘電応答の探索と解明、(2) Mott 境界近傍で現れる低温まで磁気秩序を示さない特異な電子状態の解明 (3) 局在 3d スピンの導入によって発現する特異な磁気状態の解明に取り組んだ。

3. 研究の方法

研究は NMR 分光法を主な研究手段として、熱容量、誘電率、 ^{57}Fe メスバウアー、 μSR 測定を相補的に用いて取り組んだ。

NMR 測定は、 π 電子系の電子状態を感度よく検証するために、ドナー分子の中央部の炭素を選択的に ^{13}C 置換した試料を用意して行った。また、このほかにもアニオンに含まれる ^{69}Ga , ^{71}Ga ($I=3/2$) を測定核種とした $^{69/71}\text{Ga}$ NMR にも取り組んだ。 ^{69}Ga , ^{71}Ga は両核種とも天然存在比が大きく、同位体置換試料の合成が不要であるということに加え、四極子が存在することから、電荷の情報の検出、 ^{69}Ga , ^{71}Ga がそれぞれ異なる磁気回転比と四極子パラメータを持つことを利用して電荷と磁性を分離した議論を行えることを期待した。

局在 3d スピンの導入効果の検証には、NMR 測定に加えて、 ^{57}Fe メスバウアー測定、熱容量測定を用いた。特に ^{13}C NMR, ^{57}Fe メスバウアー測定の併用により、 π 電子と 3d 電子の磁気状態を選択的に観測することで、特異な磁気状態の解明を試みた。また、混晶塩 λ -(BEDT-STF) $_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$ について、特に鉄の濃度が低く ^{57}Fe メスバウアー測定が難しい試料については、 μSR 測定を用いて 3d スピン系の磁気状態の検証を行った。

誘電応答については、磁場中での誘電率測定から、新規磁気誘電特性を探索するとともに、非磁性アニオンと磁性アニオンを有する物質間での誘電応答の比較から、3d スピンと dimer 内電荷自由度の結合によって生じる磁気誘電特性の探索を行った。

4. 研究成果

(1) λ 型塩が示す誘電応答の探索と解明

λ -(BEDT-STF) $_2\text{GaCl}_4$, λ -(BEDT-STF) $_2\text{FeCl}_4$ の誘電率測定を行い、60 K 付近で明瞭なリラクサー的挙動を観測した。この結果は先行研究において β' -(BEDT-TTF) $_2\text{ICl}_2$ で観測された誘電応答と類似しており、dimer 内電荷自由度に起因するものと解釈できる。また、 λ -(BEDT-STF) $_2\text{GaCl}_4$, λ -(BEDT-STF) $_2\text{FeCl}_4$ 両試料において、ほぼ同じ温度域でリラクサー的挙動が観測されたことから、両試料の誘電異常の起源が同一であること、誘電異常の起源に 3d スピンの有無は関係していないことが示唆された。

また、計画段階では、BEDT-STF をドナー分子とする λ 型塩のみを研究対象としていたが、研究期間中に新たに BEDSe-TTF をドナー分子とする λ 型塩 λ -(BEDSe-TTF) $_2\text{GaCl}_4$, λ -(BEDSe-TTF) $_2\text{FeCl}_4$ の大型試料の合成が可能となった。この BEDSe-TTF 塩に対して誘電率測定を行ったところ、リラクサー的挙動の観測される温度域が 120 K 付近まで上昇することが分かった。共同研究者により、BEDSe-TTF 塩は λ 型塩の統一相図において、もっとも負圧側に位置することが確認されており圧力効果と誘電応答との相関が示唆された。この結果はダイマー内電荷自由度による誘電性の制御的利用に繋がる重要な成果といえる。一方で、低磁場印加下での誘電率

測定を行ったが、磁場によるリラクサー応答の変化は観測されなかった。今後はより強磁場での誘電率測定、焦電流測定を行い、磁気誘電応答の探索を継続する予定である。

(2) Mott 境界近傍で現れる低温まで磁気秩序を示さない特異な電子状態の解明

λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ について $^{69/71}\text{Ga}$ NMR 測定を行い、その基底状態を調べた。スピン格子緩和率 ($1/T_1$) において、磁気転移を示唆するようなピークは観測されず 4 K 付近を境に $1/T_1$ が抑制される挙動が観測された。また、 $1/T_1$ は緩和曲線を stretched exponential を用いてフィットすることで評価したが、4 K 以下で β 項が急激に減少することが分かった。また、低温において NMR スペクトルの線幅の増大が観測された (図 1)。以上の結果は、 λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ において、基底状態ではスピングラスのような乱れの大きな磁気状態が実現していることを示唆している。この不均一な磁気状態を誘起する原因として、非対称な dimer 構造や非対称な分子構造が乱れを生じさせている可能性が考えられるが、明確な証拠はまだ得られておらず今後の課題である。

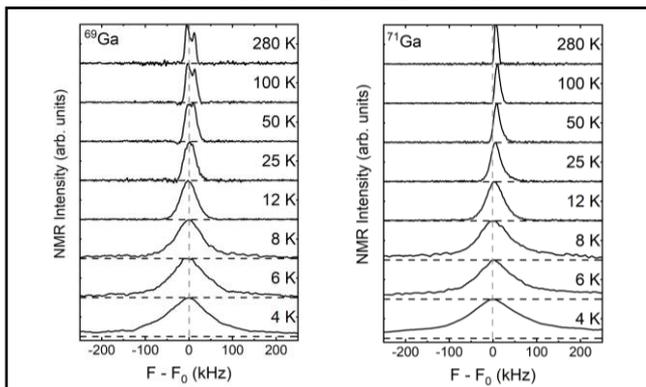


図 1 λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ の $^{69/71}\text{Ga}$ NMR スペクトルの温度依存性。

(3) 局在 3d スピンの導入によって発現する特異な磁気状態の解明

^{13}C NMR, ^{57}Fe メスバウアー、熱容量測定を駆使し、 λ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ の磁気状態、磁性アニオンと非磁性アニオンの混晶系である、 λ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の基底状態の混晶比依存性の研究に取り組んだ。

λ -(BEDT-STF) $_2$ FeCl $_4$ について、熱容量測定から 3d 電子のスピン自由度に由来したショットキー型の熱異常が転移温度以下で観測されることを見出した。この結果は、これまでに λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ で観測されていた転移温度以下での 3d 電子スピンの常磁性的に振る舞うという特異な挙動が、 λ 型塩に共通して観測される普遍的な性質であることを示した結果である。次に ^{13}C NMR、 ^{57}Fe メスバウアー測定を用いて、 π 電子と 3d 電子の磁気状態の選択的観測を行い、この特異な磁気状態の起源解明を目指した。両測定の結果から、dimer に局在した π 電子スピンと FeCl $_4$ に局在した 3d 電子スピンの 16 K で同時に反強磁性秩序化することを確認した。さらに転移温度以下での磁化の成長過程を評価したところ、ショットキー型の異常が熱容量に観測される温度域で、 π 電子スピンと 3d 電子スピンの異なる磁化過程を示すことが分かった (図 2)。特に 3d 電子スピンについては、転移温度以下で磁化がステップ状の増加を示すことを見出した。さらに、このステップ状の磁化の成長過程は嶋原らによる理論予想とほぼ一致していることを確認した。以上の結果から、 λ 型塩で観測される 3d 電子スピンの常磁性的に振る舞うという特異な磁気挙動は、磁気相互作用の大きさが極端に異なる二つのスピン系 (π スピン系と 3d スピン系) が π -d 相互作用で結合することが起源であることを提案した。

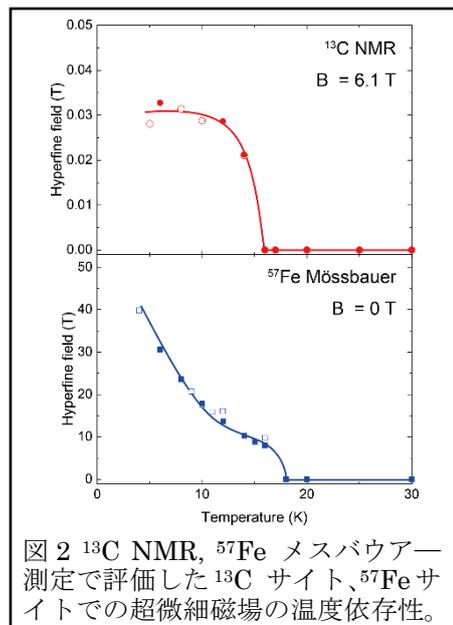


図 2 ^{13}C NMR, ^{57}Fe メスバウアー測定で評価した ^{13}C サイト、 ^{57}Fe サイトでの超微細磁場の温度依存性。

次に混晶塩 λ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ ($0.2 \leq x \leq 1.0$) について ^{13}C NMR, ^{57}Fe メスバウアー測定、熱容量測定を行い、磁気状態の鉄濃度依存性を調べた。その結果、3d 電子スピンの常磁性的挙動、3d 電子の磁化のステップ状の成長が全濃度範囲で観測されることを確認した。また、混晶比に比例するように 3d 電子スピンの受ける内部磁場が変化すること、反強磁性転移が $x = 0.2$ の低濃度領域でも観測されることを示した。

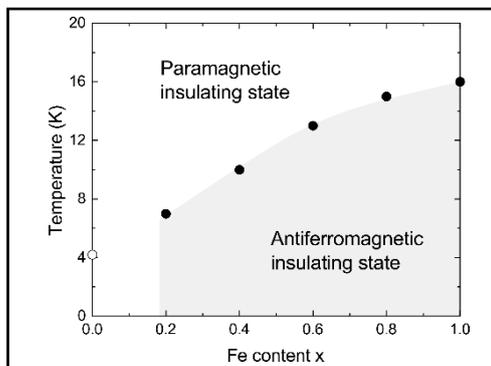


図 3 ^{13}C NMR で決定した混晶塩 λ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の x - T 相図。

更に (2) にまとめた λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ ($x = 0$) で観測される低温まで磁気秩序を示さない

特異な電子状態に、 λ -(BEDT-STF) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ の反強磁性相がどのように接続するかを検証するために、鉄濃度が極端に薄い領域($0 \leq x \leq 0.2$)での磁気状態を ^{13}C NMR、 μSR 測定から詳細に調べた。その結果、鉄濃度が 10% ($x = 0.1$) 以下において、NMR のスピン格子緩和率の発散が抑制され、反強磁性秩序が消失するという結果を得た (図 3)。この結果は λ -(BEDT-STF) $_2$ GaCl $_4$ で抑制されていた磁気秩序が π -d 相互作用の導入により、急激に安定化されることを示しており、 π -d 相互作用が磁気秩序形成に強くかかわっていることを示す重要な結果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ihara Y., Moribe K., Fukuoka S., Kawamoto A.	4. 巻 100
2. 論文標題 Microscopic coexistence of superconductivity and charge order in the organic superconductor "- (BEDT-TTF) ₄ [(H ₃₀)Ga(C ₂₀₄) ₃] · C ₆ H ₅ N ₀₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 060505(R)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.100.060505	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 -
1. 著者名 Fukuoka S., Minamidate T., Ihara Y., Kawamoto A.	4. 巻 101
2. 論文標題 Selective observation of sublattice magnetization in the molecular -d system - (BEDT-STF) ₂ FeCl ₄ studied by ¹³ C NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.101.184402	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 -
1. 著者名 Fukuoka Shuhei, Minamidate Takaaki, Matsunaga Noriaki, Ihara Yoshihiko, Kawamoto Atsushi	4. 巻 89
2. 論文標題 Thermodynamic Investigation on Antiferromagnetic Ordered State of the Molecular -d System - (BEDT-STF) ₂ FeCl ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 073704 ~ 073704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.89.073704	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 -
1. 著者名 Fukuoka Shuhei, Haruyama Kaduki, Ihara Yoshihiko, Kawamoto Atsushi	4. 巻 90
2. 論文標題 Effects of Anion Substitution on Unconventional Antiferromagnetic Ground State of Molecular -d System - (BEDT-STF) ₂ FexGa _{1-x} Cl ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 043702 ~ 043702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/jpsj.90.043702	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 -

1. 著者名 Ishii Yuto, Sala G., Stone M. B., Garlea V. O., Calder S., Chen Jie, Yoshida Hiroyuki K., Fukuoka Shuhei, Yan Jiaqiang, dela Cruz Clarina, Du Mao-Hua, Parker David S., Zhang Hao, Batista Cristian D., Yamaura Kazunari, Christianson A. D.	4. 巻 5
2. 論文標題 Magnetic properties of the Shastry-Sutherland lattice material BaNd ₂ ZnO ₅	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 64418
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevmaterials.5.064418	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

1. 著者名 Fukuoka Shuhei, Kawamoto Atsushi	4. 巻 51
2. 論文標題 Antiferromagnetic Ground State of Molecular -d System -(BEDT-STF) ₂ FeCl ₄ Studied by Site-Selective Magnetization and Thermodynamic Measurements	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 375 ~ 385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210767	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saito Rikumaru, Iida Youhei, Kobayashi Takuya, Taniguchi Hiromi, Matsunaga Noriaki, Fukuoka Shuhei, Kawamoto Atsushi	4. 巻 105
2. 論文標題 Magnetic state in the quasi-two-dimensional organic conductor -(BEST) ₂ FeCl ₄ and the path of -d interaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 165115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.105.165115	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 -

1. 著者名 Fukuoka S., Ito Y., Ihara Y., Kawamoto A.	4. 巻 105
2. 論文標題 13C NMR study of the stabilization of the antiferromagnetic ground state and the emergence of unconventional magnetic state in a molecular -d system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 134427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/physrevb.105.134427	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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 福岡脩平, 今城周作, 岡太耀, 井原慶彦, 河本充司, 金道浩一
2. 発表標題 型BETS塩における負の磁気抵抗と磁場誘起絶縁体金属転移
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安村乃絵瑠, 小林拓矢, 谷口弘三, 福岡脩平, 河本充司
2. 発表標題 69,71Ga-NMR測定による $-(\text{BEDSe-TTF})_2\text{GaCl}_4$ の特異な圧力誘起電子相の観測
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福岡脩平, 伊藤悠馬, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 69/71Ga NMRからみた $-(\text{BEDT-STF})_2\text{GaCl}_4$ の低温磁気状態
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shuhei Fukuoka
2. 発表標題 Phase Diagram and Anomalous Magnetic Properties in d System of $-(\text{BEDT-STF})_2\text{FexGa}_1 - x\text{Cl}_4$
3. 学会等名 International Symposium on Thermal and Entropic Science for Young Thermodynamicists 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福岡脩平, 伊藤悠馬, 高橋仁徳, 松永悟明, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 -d系物質 -(BEDT-STF)2FeCl4の誘電特性
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河本充司, 福岡脩平, 小川巧真, 伊藤悠馬, 伊藤有咲, 小林拓矢, 谷口弘三
2. 発表標題 -(BEST)2GaCl4塩の69,71Ga-NMR
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤悠馬, 春山和希, 福岡脩平, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 -(BEDT-STF)2FexGa1-xCl4における磁気秩序の安定化
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Fukuoka, T. Minamidate, N. Matsunaga, K. Nomura, Y. Ihara, and A. Kawamoto
2. 発表標題 Magnetic and Thermodynamic Properties of Molecular -d system -(BEDT-STF)2FeCl4
3. 学会等名 International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福岡脩平, 春山和希, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 -(BEDT-STF)2FexGa1-xCl4混晶系の相図と内部磁場
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 福岡脩平, 春山和希, 井原慶彦, 河本充司
2. 発表標題 -(BEDT-STF)2FexGa1-xCl4混晶系の磁気状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三枝大輔, 福岡脩平, 井原慶彦, 河本充司, 高橋幸裕, 竹久美佳, 田中恵里, 原田潤, 稲辺保
2. 発表標題 有機分子を挿入したTTF-CA類縁体の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------