

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740226

研究課題名（和文）  $\pi$ d系の新規なメモリー現象の機構解明と物性制御研究課題名（英文） Mechanism of a new memory phenomenon and control of physical properties of a  $\pi$ d system.

## 研究代表者

前里 光彦 (MAESATO MITSUHIKO)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60324604

## 研究成果の概要（和文）：

遍歴  $\pi$  電子と局在 d 電子スピンの共存する  $\pi$ d ハイブリッド伝導体 (DIETSe)<sub>2</sub>X [X=FeCl<sub>4</sub>, FeBr<sub>4</sub>] の特異な磁気輸送現象について調べた。d 電子スピンのスピントロポロジー転移によって引き起こされる特異な磁気抵抗やメモリー現象の機構解明を目指し、多重極限環境下での物性測定を行った。高圧や強磁場下での詳細な物性測定によって、一次元性の強い  $\pi$  電子の電子不安定性と d 電子スピンの反強磁性秩序との強い相関により、特異な磁気輸送特性が発現されることが明らかとなった。

## 研究成果の概要（英文）：

We have investigated anomalous magnetotransport properties of the  $\pi$ d hybrid conductor (DIETSe)<sub>2</sub>X [X=FeCl<sub>4</sub>, FeBr<sub>4</sub>], having both itinerant  $\pi$ -electrons and localized d-electron spins. In order to elucidate the mechanism of anomalous magnetoresistance and memory phenomena triggered by a spin-flop transition of d-electron spins, we have performed physical property measurements under multi-extreme conditions. Precise studies at high pressures and high magnetic fields revealed the robust interplay between the electronic instability of highly one-dimensional  $\pi$ -electrons and the AF order of d-electron spins plays an important role in the peculiar magnetotransport property.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード： $\pi$ d伝導体、高圧、強磁場、磁場誘起相転移

## 1. 研究開始当初の背景

磁性と伝導性の融合による複合機能性を目指した  $\pi$ d 磁性伝導体の開発が近年盛んに行われている。例えば、Coronado らは無機の強磁性層と有機の二次元伝導層が共存する

物質を開発した(E. Coronado *et al.*, Nature **408**, 447 (2000))。また、宇治らは、二次元磁性伝導体  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>において磁場誘起超伝導を発見している(S. Uji *et al.*, Nature **410**, 908 (2001))。我々は、二次元ではなく、一次元性

の強い伝導体に局在磁性イオンを導入した物質に注目している。なぜなら、一次元金属はパリエルス不安定性やネスティング不安定性という低次元ならではの不安定性を持っており、それを利用した巨大応答が期待出来るからである。

本研究で対象とするのは、 $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$  塩とその類縁体である。本物質は、有機ドナー分子 DIETSe のヨウ素と磁性アニオンのハロゲン間に、ヨウ素結合による強い分子間相互作用が期待されている(T. Shirahata *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381 (2006))。我々は、遍歴  $\pi$  電子系の基底状態がスピン密度波 (SDW) 状態であることや局在 d 電子スピンの反強磁性 (AF) 秩序を持つこと、さらに d 電子スピンのスピフロップ転移に伴い巨大な磁気抵抗が現れる事を見出した。この磁気抵抗変化は、1 K 以下の十分低温では、一次転移的な跳びとして現れる (スイッチング)。さらに、スピフロップ後に外部磁場をゼロに戻すと抵抗が元のゼロ磁場抵抗と異なる値をとるという驚くべき現象を見出した。これはスピフロップによる新規な不揮発性メモリー現象であり、スピフロップメモリーと呼んでいる。このメモリー状態は、準安定状態であり、 $\text{Fe}^{3+}$  スピンのネール温度以上に一旦温度を上げ、再度冷却すると、元の状態に戻る (メモリーの消去が出来る) 事も分かっている。これは前例のない新規な現象であり、 $\pi$  電子系の SDW 不安定性と  $\text{Fe}^{3+}$  の局在 d 電子スピンの反強磁性秩序との相互作用に起因すると考えられる。

## 2. 研究の目的

$\pi$  d ハイブリッド伝導体  $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$  は、擬一次元  $\pi$  電子系のスピン密度波と局在 d 電子スピンの反強磁性という 2 つの秩序変数が共存・競合し、特異な磁気輸送現象を示す。d 電子スピンのスピフロップ転移によって引き起こされる伝導性の劇的な変化 (スイッチ・メモリー現象) を徹底的に調べ、その機構を解明する。さらに、この系の持つ内部自由度を物理的および化学的手法により制御し、周辺電子相の探索や、スピンと電荷の自由度の制御による新たな電子機能性の発現をねらう。

## 3. 研究の方法

低温・高圧・強磁場という多重極限環境下での物性測定を行い、スピフロップメモリー現象の詳細について調べるとともに、周辺電子相の解明や新たな機能性の探索を行う。

磁性と伝導性との相関について全貌を明らかにするために、磁気輸送特性の磁場依存性、磁場角度依存性、電流方向依存性などを詳細に調べる。

スピフロップは磁気異方性エネルギー

の結果生じるものであり、磁場の角度が本質的に重要である。そのため、磁場の角度を精密にコントロールした物性実験を行う。

この系の持つ内部自由度を物理的および化学的手法により制御する。それにより、新規機能性の発現をねらうとともに、類まれな物性を示す本物質群の電子状態の全貌を明らかにする。

物理的制御法としては、圧力を用い、 $\pi$  電子系の異方性 (次元性) の制御、 $\pi$  d、dd 相互作用の制御を行う。分子性導体は力学的に柔らかいため、顕著な圧力効果が期待出来る。

化学的制御としては、 $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$  塩と  $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_4$  塩の混晶を作成し、磁気異方性 (磁気構造) や  $\pi$  d、dd 相互作用の系統的な制御を行う。また、作成した試料の構造と物性 (磁性・伝導性・磁気輸送特性) を調べ、物性を支配する重要な因子を抽出する。

## 4. 研究成果

低温・高圧・強磁場という複合環境下での物性測定を行った。 $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$  塩は、常圧の約 12 K で、擬一次元フェルミ面のネスティング不安定性により SDW 転移を起こす。この SDW 転移は静水圧を印加することによって徐々に抑制された。 $\text{FeCl}_4$  塩の場合、その臨界圧力  $P_C$  は約 5.5 kbar である。一方、常圧の約 2.5 K で現れる局在 d 電子スピンの AF 転移は、静水圧によってネール温度  $T_N$  が上昇することも分かった。

低温・高圧下での磁気抵抗測定を行ったところ、磁場を結晶の  $b$  軸方向に印加すると、 $T_N$  以下の低温では、約 1.5 T で一次転移的な抵抗の跳びが観測された。これは d 電子スピンのスピフロップに伴って現れる現象であることが微小単結晶の磁気トルク測定によって確認された。また、スピフロップ後に外部磁場をゼロに戻すと抵抗が元のゼロ磁場抵抗と異なる値をとるという不揮発性メモリー現象も観測された。

このメモリー現象の圧力依存性を調べたところ、SDW の臨界圧力  $P_C$  以下では明瞭に現れるが、 $P_C$  以上では観測されないことが分かった。これは、メモリー現象が  $\pi$  電子系の SDW 不安定性と深く関係していることを示している。

さらに、磁気抵抗の磁場角度依存性をさまざまな圧力下で調べた。 $bc$  面内で磁場を回転させると、 $P_C$  以上の高圧下では、強磁場下で Lebed 共鳴と呼ばれる角度依存磁気抵抗振動が観測された。これは高圧下で擬一次元フェルミ面が存在することを示している。一方、 $P_C$  以下の低圧下では Lebed 共鳴は現れない。これは、低圧では SDW 転移によって元々のフェ

ルミ面が消失あるいは再構成されていることを意味している。

フェルミ面形状効果による磁気抵抗振動は、振動が現れる角度が磁場強度に依らないことが知られており、 $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$  塩のLebed共鳴もそのような特徴を持っている。しかしながら、低磁場領域では、磁場強度に依存する磁気抵抗の大きな角度変化が観測された。これは、 $d$ 電子スピンのスピフロップ転移に伴って現れるものであることが、詳細な測定によって明らかとなった。磁気抵抗の異常が現れる磁場を極座標プロットすると、スピフロップに特徴的な双曲線上にのることが分かり、さらに磁気容易軸の方向が2方向あることが分かった。すなわち、詳細な角度依存磁気抵抗測定によって、隠れたスピキャンピングの存在が明らかになった。このように、詳細な磁気構造が磁気抵抗測定によって明らかになることは非常に稀有であり、磁性と伝導性が強く相関する本物質ならではの特徴によるものである。

また、メモリー現象の電流依存性を調べたところ、高電流下ではメモリー現象が抑制されていくことも分かった。

$(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$ 塩は、擬一次元 $\pi$ 電子系の不整合SDWと局在 $d$ 電子スピンの整合反強磁性という2つの秩序変数が共存している系である。 $d$ 電子スピンのスピフロップにともなって、SDWの不整合-整合転移(ロックイン転移)あるいはディスメンレーションが生じている可能性が考えられる。

2011年度、米国の国立強磁場研究所に約3ヶ月滞在し、超強磁場下での物性測定を行った。 $\pi d$ ハイブリッド伝導体 $(\text{DIETSe})_2\text{X}$ の低温・圧力・強磁場下での新規な電子相を探索する目的から、35 Tまでの超強磁場下での磁気抵抗測定を行った。その結果、 $\text{FeCl}_4$ 塩において圧力下で磁場誘起スピン密度波(FISDW)の逐次相転移を発見した。これは我々の知る限り、SDWとAFが共存する系においてFISDWを観測した最初の例である。

また、 $\text{FeBr}_4$ 塩は、常圧下約7 Kにおいて金属-絶縁体転移と $d$ 電子のAF転移が同時に起きる物質である。この物質についても35 Tまでの強磁場下磁気抵抗測定を行ったところ、約24 T以下でヒステリシスを伴う非常に大きな磁気抵抗の異常を見出した。この異常は $d$ 電子スピンのAF秩序相の相境界で発現することが、磁気トルクの測定によって明らかになった。

$\text{FeCl}_4$ 塩と $\text{FeBr}_4$ 塩は、同形の結晶構造を持つにもかかわらず、その低温電子物性や磁気構造などは大きく異なっている。そこで、それ

らの陰イオンを混ぜ合わせた混晶試料 $(\text{DIETSe})_2(\text{FeCl}_4)_{1-y}(\text{FeBr}_4)_y$ を作成することにより、両塩の中間状態にある物質の構造・物性を系統的に調べた。支持電解質の $\text{FeCl}_4^-$ イオンと $\text{FeBr}_4^-$ イオンの濃度をさまざまに調整し、電解酸化法によって、陰イオンを混合した試料の作製を行った。得られた単結晶試料の構造解析、SEM・EDXによる成分分析を行い、構造と組成を決定した。EDXの結果から、塩素と臭素はそれぞれ結晶中で均一に分散しており、陰イオンは空間的に均一に混合していることが確認された。

混晶の電気伝導度の測定を行った結果、 $\text{FeCl}_4$ 塩に $\text{FeBr}_4^-$ イオンをドーピングしていくと、SDW転移温度は徐々に抑制され、 $y=0.75$ では消失した。一方、 $d$ 電子スピンのAF転移温度はドーピングに伴い徐々に上昇することが分かった。また、磁気トルク測定と磁気抵抗測定を行い、スピフロップに伴う磁気抵抗の大きな変化を観測することに成功した。

以上のような結果から、本物質群は、擬一次元 $\pi$ 電子系のSDW不安定性と局在 $d$ 電子スピンのAF秩序が強く相関し、協奏・競合することによって、従来にない特異な物性が現れることが明らかとなった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- ① Y. Shimizu, M. Maesato, G. Saito, Uniaxial Strain Effects on Mott and Superconducting Transitions in  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, **80**, 074702/1-7 (2011)  
DOI: 10.1143/JPSJ.80.074702
- ② 近藤隆祐、前里光彦、一軸性歪み法を用いた有機導体の電子相制御、固体物理、査読無、**46** (5)、241-258 (2011).
- ③ Y. Shimizu, H. Kasahara, T. Furuta, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, Pressure-induced superconductivity and Mott transition in spin-liquid  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$  probed by  $^{13}\text{C}$ -NMR, *Phys. Rev. B*, 査読有, **81**, 224508/1-5 (2010)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.224508
- ④ D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, G. Saito, R.N. Lyubovskaya, A two-dimensional organic metal based on fullerene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **2010**, 49(28), 4829-4832  
DOI: 10.1002/anie.201001463
- ⑤ G. Saito, H. Ikegami, M. Maesato (他10名,

10 番目), Ionicity Phase Diagram of Trifluoromethyl-TCNQ ( $\text{CF}_3\text{TCNQ}$ ) Charge-Transfer Solids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83**, 1462-1480 (2010)  
DOI: 10.1246/bcsj.20100102

[学会発表] (計 18 件)

- ① 前里光彦、川口玄太、北川宏、今久保達郎、齋藤軍治、A. Kiswandhi、D. Graf、J.S. Brooks、 $(\text{DIETSe})_2\text{MX}_4$  [M=Fe, Ga, X=Cl, Br] の強磁場物性、日本物理学会第 67 回年次大会、2012.3.24-27、関西学院大学
- ② 川口玄太、前里光彦、北川宏、今久保達郎、 $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_{4x}\text{Br}_{4(1-x)}$  の合成と物性、日本物理学会 第 67 回年次大会、2012.3.24-27、関西学院大学
- ③ 川口玄太、前里光彦、北川宏、今久保達郎、擬一次元有機導体  $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$  の構造と物性、日本化学会 第 92 春季年会、2012.3.25-28、慶応大学
- ④ 保坂祥輝、小林浩和、前里光彦、山田鉄兵、北川宏、Pd-Cu 合金ナノ粒子の合成と物性、日本化学会 第 92 春季年会、2012.3.25-28、慶応大学
- ⑤ M. Maesato、A. Otsuka、D.V. Konarev、S.S. Khasanov、R.N. Lyubovskaya、C. Michioka、K. Yoshimura、M. Uruichi、K. Yakushi、H. Kitagawa、G. Saito、Physical Properties of a Fullerene Conductor with Triangular Lattice、International workshop on Multifunctional Molecular Materials Based on Triangular Lattice、2012. 2.16-17、京都大学
- ⑥ M. Maesato、High Magnetic Field Study of the  $\pi$ -d Hybrid Molecular Conductors  $(\text{DIETSe})_2\text{MX}_4$  [M = Fe, Ga, X = Cl, Br]、Japan-Europe-US International Symposium for Young Generation, Molecular Materials Science for Development of Molecular Devices、2012.1.17、東京工業大学
- ⑦ M. Maesato、High Magnetic Field Study of Multifunctional Molecular Conductors、Half-day workshop: Development of Electronic Multifunction Based on Organic Triangular Spin Lattice、2012.1.11、名城大学
- ⑧ 前里光彦、擬一次元  $\pi$ -d 系の磁場誘起スピ密度波転移、新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第 6 回領域会議、2012.1.5-7、岩沼屋、宮城県仙台市
- ⑨ 前里光彦、一軸性ひずみによる有機導体の物性制御、第 52 回高圧討論会、2011.11.9-11、沖縄キリスト教学院
- ⑩ M. Maesato、G. Kawaguchi、T. Imakubo、H. Kitagawa、G. Saito、Spin-Charge Coupling in a Series of  $(\text{DIETSe})_2\text{FeX}_4$ 、9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM)、2011.9.25-30、Gniezno、Poland
- ⑪ M. Maesato、A. Otsuka、D.V. Konarev、S.S. Khasanov、R.N. Lyubovskaya、C. Michioka、K. Yoshimura、H. Kitagawa、G. Saito、A layered fullerene conductor、International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials、2011.3.13-18、Argonne National Laboratory、Argonne、USA
- ⑫ 前里光彦、2 次元フラレン伝導体の物性、新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第 4 回領域会議、2011. 1.5-6、東京大学本業キャンパス、小柴ホール、東京
- ⑬ 前里光彦、ヨウ素結合型  $\pi$ -d 伝導体の異なる物性、第 4 回東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして—」、2010.12.3-4、東北大学理学部、仙台
- ⑭ M. Maesato、A. Otsuka、D.V. Konarev、S.S. Khasanov、R.N. Lyubovskaya、M. Uruichi、K. Yakushi、H. Yamochi、H. Kitagawa、G. Saito、Conducting Properties of the Two-Dimensional Triangular Lattice System Based on Fullerene、The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena、2010.10.17-20、Coop-Inn Kyoto、Kyoto、Japan
- ⑮ M. Maesato、D.V. Konarev、A. Otsuka、S.S. Khasanov、R.N. Lyubovskaya、G. Saito、A two-dimensional conductor based on  $\text{C}_{60}$ 、International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated Complex Sciences: from Non-living to Living Systems、2010.10.11-14、Coop-Inn Kyoto、Kyoto、Japan (招待講演)
- ⑯ 前里光彦、大塚晃弘、D.V. Konarev、S.S. Khasanov、R.N. Lyubovskaya、矢持秀起、北川宏、齋藤軍治、2 次元フラレン伝導体の物性、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010.9.23-26、大阪府立大学中百舌鳥キャンパス、大阪

- ⑰ M. Maesato, D.V. Konarev, M. Sakata, A. Otsuka, S.S. Khasanov, R.N. Lyubovskaya, G. Saito, Physical Properties of All-Organic Layered Fullerene Conductor, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM) 2010, 2010.7.4-9, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan
- ⑱ M. Maesato, A. Otsuka, D.V. Konarev, S.S. Khasanov, R.N. Lyubovskaya, G. Saito, A Layered Fullerene Conductor, ISSP-MDF Joint International meeting, "Spin-related phenomena in organic materials", 2010.7.1-3, University of Tokyo, The Institute for Solid State Physics, Kashiwa, Chiba, Japan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

前里 光彦 (MAESATO MITSUHIKO)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：60324604