

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26620055

研究課題名(和文)協力的ヤーンテラー効果による光スイッチング強誘電

研究課題名(英文)Light induced ferroelectricity by cooperative Jahn-Teller effect

研究代表者

木村 尚次郎 (Shojiro, Kimura)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20379316

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)：本研究では、スピנקロスオーバー錯体[MnIII(taa)] (H3(taa) = tris(1-(2-azoryl)-2-azabuten-4-yl)amine))の高スピン状態においてJahn-Teller効果による電気分極が発生することに注目し、その光励起を行うことで強誘電の発現を観測することを目指した。この目的のため光照射下で測定可能な誘電率・電気分極測定装置とマイクロ波ESR装置を立ち上げた。光誘起強誘電は観測されなかったものの、磁場誘起スピנקロスオーバーによる100%を超える大きな磁気キャパシタンス効果が観測されるなど興味深い成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aim to find light induced ferroelectricity in the spin crossover complex [MnIII(taa)]. [MnIII(taa)] molecule possesses a electric dipole moment due to a dynamic Jahn-Teller effect in its high spin state. Because of an existence of a cooperative interaction between electric dipole moments, the ferroelectricity is expected to appear by light induced spin crossover from the low spin to the high spin state. To find this phenomenon, the dielectric and electric polarization measurement systems, and microwave ESR system, in which the measurements under illumination of light can be carried out, were developed. Although the light induced ferroelectricity was not observed, we found interesting magnetocapacitance effects, in which the dielectric constant changes more than 100% by applied magnetic field.

研究分野：磁性物理学

キーワード：光誘起相転移

## 1. 研究開始当初の背景

高機能記憶媒体・次世代電子デバイスの開発に対し高まる社会的要請から、光によって電氣的、磁氣的性質を自在に操作し得る光応答材料が待ち望まれるなか、最近注目されているのが光照射によって相転移を引き起し系の巨視的性質を一変させる“光誘起相転移”メカニズムを利用した光応答機能の発現機構である。なかでも特に重要視されるのが、光誘起相転移によってその系に潜在する協力的相互作用の働きを発揮させて長距離秩序状態を発生させ、熱平衡基底状態にはない新しい性質を発現させる試みである。この光誘起秩序は光による顕著な機能制御を達成する手法として極めて有効なことから、その実現に重大な関心が寄せられている。しかし以前に報告されているのは、光によってスピン整列を起こす金属シアノ錯体の光誘起フェリ磁性 (S. Ohkoshi *et al.*: Nature Chem. **3** (2011) 564) などごく僅かな例に限られていた。

## 2. 研究の目的

この様な現状のなか、本研究では光誘起秩序による劇的な光応答機能の発現を成し遂げるあらたな現象として、スピנקロスオーバー錯体に現れる光誘起強誘電を提案し、これを実験的に見だし精査することを目指した。その舞台となるスピנקロスオーバー錯体 [Mn (taa)] ( $\text{H}_3(\text{taa}) = \text{tris}(1-(2\text{-azoryl})-2\text{-azabuten-4-yl})\text{amine}$ ) は、Mn の低スピン ( $S=1$ ) - 高スピン ( $S=2$ ) 状態間転移を  $T_c \sim 48$  K で示す。その重要な特徴は、この物質が高温相の高スピン状態で、動的 Jahn-Teller 効果に起因する錯体分子構造の disorder を反映した常誘電体として振る舞う点である (M. Nakano *et al.*: Adv. Quantum Chem. **44** (2003) 617)。何故なら、X線構造解析から示唆されたこの物質の trigonal な配位子場のもとでは、 $d_{xy}$  軌道の二重縮退は解けないため、Mn の高スピン状態には Jahn-Teller 不安定性が生じ、分子は自発的に歪む。そこで [Mn (taa)] 分子がこの歪みの向きを動的に変えることによる disorder が生じるが、Jahn-Teller 歪みは電気双極子モーメントの発生を伴っているため、 $T_c$  以上で [Mn (taa)] はその動的揺らぎを反映した常誘電体となるのである。一方、誘電率から、[Mn (taa)] 分子間には Jahn-Teller 歪みを整列させる強誘電的な相互作用が示唆されている。従って、十分低温まで高スピン状態を保ったまま冷却すれば、歪みの向きが揃った強誘電秩序が生じるはずである。ところが実際は、予想される秩序温度 26 K よりも高温で歪みのない低スピン相に転移するため温度効果では強誘電は現れない。しかしここで、低温での光照射によって低スピン相を高スピン状態に転換すれば、この強誘電状態が実現すると予想される。このような光誘起強誘電に

関しては、過去に電荷移動錯体の中性-イオン性転移に伴って生じる例が知られるものの、この強誘電相は 1 msec 以下の短時間で熱平衡状態の常誘電相に緩和してしまう (E. Collet *et al.*: Science **300** (2003) 612)。これに対し、堅固な相安定性を持つスピנקロスオーバー錯体では、光誘起相の長時間保持と除去を光制御できるため、光による誘電分極の発生と消滅を自在で可逆的にスイッチングすることが可能となると期待される。

## 3. 研究の方法

スピנקロスオーバー錯体 [Mn (taa)] における光誘起による強誘電の発生を観測するため、誘電率と焦電流を測定可能な装置を立ち上げ、これに光ファイバーを導入して試料への可視および近赤外レーザー照射を可能にする。また、光照射によって誘起された高スピン状態の [Mn (taa)] 分子が示す Jahn-Teller 歪みの整列を観測するため、光照射下で ESR 測定を行う。Jahn-Teller 歪みによって Mn に、単イオン型磁気異方性が生じるが、外部磁場に対する歪みの向きによって異方性の主軸方向が変わり、ESR 信号が現れる共鳴磁場が変化するため、ESR 測定から歪みの整列を観測できる。[Mn (taa)] の単イオン型異方性  $D$  項は  $D/k_B = 8.5$  K と大きいため、一般的な X-band ESR 装置では信号の観測ができない。そこでより強磁場かつ高周波で測定可能な超伝導磁石を用いたマイクロ波 ESR 装置を立ち上げ、さらに試料への光照射を可能にして実験を行う。

## 4. 研究成果

高周波 ESR 測定を強磁場中で行うため、15 テスラ超伝導磁石と 50 GHz のマイクロ波を組み合わせた ESR 装置を立ち上げた。測定感度を向上させるため、空洞共振器を用いた信号検出法を採用した。共振器には高い  $Q$  値が得られる  $\text{TE}_{011}$  モードに共振する円筒型を用いた。マイクロ波発振器には、中心周波数 50 GHz で電圧印加による  $\pm 500$  MHz の周波数掃印が可能な Gunn 発振器を用いた。周波数掃印を行って共振器の応答に  $Q$  ディップが現れる共振周波数を求め、この周波数で ESR 測定を行う。図 1 に示した写真は作製した空洞共振器である。共振器は無酸素銅で作製し、表面に金メッキを施した。側面中央の試料挿入穴から、テフロンチューブの先に [Mn (taa)] 単結晶試料を取り付けて挿入し、さらにチューブの穴にコア径 100  $\mu\text{m}$  の石英光ファイバーを入れて可視光を試料に照射できるようにした。一方、誘電率・焦電流測定に関しては、テフロン同軸ケーブルを這わせた測定プローブを作成し、Agilent E4980E LCR メーターにより誘電率、と Keithley 6517B エレクトロメータにより焦電流を測定出来るようにした。その装置を用いることで、ピコア



図 1. 空洞共振器

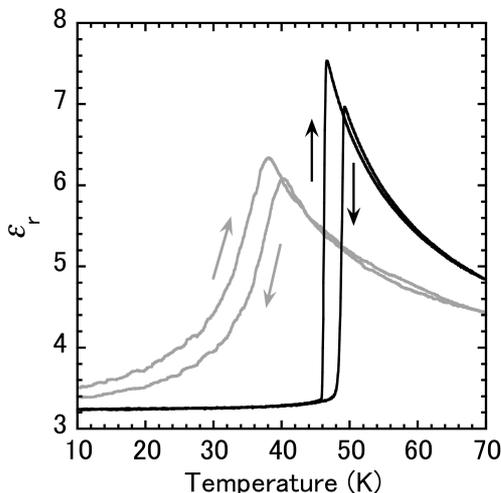


図 2. [Mn<sup>III</sup>(taa)]の誘電率

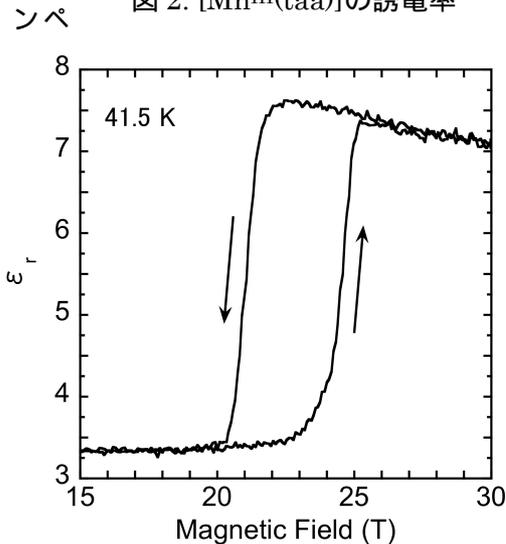


図 3. [Mn<sup>III</sup>(taa)]の磁気キャパシタンス効果

アオーダーの焦電流が測定可能になり、量子スピン系の磁場誘起磁気秩序による微小な強誘電の発生に成功している。このように測定装置の開発は順調に進展したものの、光誘起強誘電の兆候は観測されなかった。図 2 の黒線と灰色線はそれぞれ、光照射せずに

観測した[Mn<sup>III</sup>(taa)]単結晶試料の誘電率の温度変化と、この物質の低スピン状態で光吸収ピークが観測される 633 nm の He-Ne レーザー光を照射して観測した誘電率である。光照射なしの場合、47 K 付近にスピントスオーバー転移に伴う急激な誘電率の変化が履歴を伴って観測されているが、レーザー光を照射することでこの転移がなまっており、強誘電を示唆する様な急激な誘電率の増加は観測されなかった。転移がなまりは、レーザー光照射による試料温度の上昇によって生じているのではないかと考えられる。一方、誘電率測定からは、いくつかの興味深い実験結果が得られた。図 3 は 41.5 K で観測された[Mn<sup>III</sup>(taa)]の誘電率の磁場変化である。20 T – 25 T に磁場誘起によるスピントスオーバーによって生じた誘電率の急激な増加が観測されている。この様な磁場による誘電率の変化は磁気キャパシタンス効果と呼ばれ、磁気秩序と強誘電が共存したマルチフェロイクス物質の示す電気磁気効果の 1 つとして注目されているが、磁気秩序を持たないスピントスオーバー錯体で 100% を超す大きな磁気キャパシタンス効果が現れることが明らかになった。さらに転移後の高磁場領域では、誘電率が磁場とともに減少する負の磁気キャパシタンス効果がみられた。[Mn<sup>III</sup>(taa)]の高スピン状態に生じる動的 Jahn-Teller 効果による分子歪みは、歪みによる分子の伸張方向への Mn<sup>III</sup> の *d<sub>y</sub>* 軌道の配向を伴っている。*d<sub>y</sub>* 軌道はスピン軌道相互作用によって電子スピンと結合しているため、磁場印加によってスピンを磁場方向に向けるとその方向に *d<sub>y</sub>* 軌道が揃おうとする。これが高スピン状態で観測された負の磁気キャパシタンス効果を引き起こしていると考えられる。[Mn<sup>III</sup>(taa)]の高スピン状態では、Jahn-Teller 効果とスピン軌道相互作用によって、軌道、スピン、分子歪み、電気分極が互いに結びついているため、磁場、電場、外部応力など様々な外場によって多彩な物性制御ができる可能性があることが本研究から示唆された。

#### 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 6 件)

1 S. Kimura, K. Kakihata, Y. Sawada, Y. K. Watanabe, M. Matsumoto, M. Hagiwara, H. Tanaka, Magnetolectric effect in the quantum spin gap system, *Phys. Rev. B* **95** (2017) 184420/1-7. 査読有り  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184420

2 S. Kimura, K. Kakihata, Y. Sawada, Y. K. Watanabe, M. Matsumoto, M. Hagiwara, H. Tanaka, Ferroelectricity by Bose Einstein condensation in a quantum magnet, *Nat. Commun.* **7** (2016) 12822/1-5. 査読有り

DOI: 10.1038/ncoms12822

<sup>3</sup> S. Kimura, Y. Sawada, Y. Narumi, K. Watanabe, M. Hagiwara, K. Kindo, H. Ueda, Evolution of exchange interaction constants across magnetic phase transitions in the chromium spinel oxide  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$ , Phys. Rev. **B 92** (2015) 144410/1-9. 査読有り  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.144410

<sup>4</sup> S. Kimura, K. Watanabe, T. Kashiwagi, H. Yamaguchi, M. Hagiwara, Z. Honda, High field ESR measurements of the spin gap system in polarized microwave, Appl. Magn. Reson. **46** (2015) 184420/1-7. 査読有り  
DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184420

<sup>5</sup> S. Kimura, M. Hagiwara, T. Takeuchi, H. Yamaguchi, H. Ueda, K. Kindo, Exchange interaction of the chromium spinel oxide  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  in high magnetic fields examined by magnetoelastic theory, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 113709/1-5. 査読有り  
DOI: 10.7566/JPSJ83.113709

<sup>6</sup> S. Kimura, T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, N. Terada, Y. Sawada, K. Watanabe, Electromagnon by chiral spin dynamics in the triangular lattice antiferromagnet, Phys. Rev. **B 90** (2014) 060413(R)/1-5. 査読有り  
DOI: 10.1103/PhysRevB.90.060413

〔学会発表〕(計 3 件)

<sup>1</sup> 大月保直、木村尚次郎、淡路智、中野元裕, MnIII スピנקロスオーバー錯体の磁気キャパシタンス効果と磁歪, 第 73 回日本物理学会年次大会, 2018 年 3 月, 東京理科大学野田キャンパス

<sup>2</sup> Y. Sawada, S. Kimura, K. K. Watanabe, M. Nakano, Optical absorption, spectrum of  $[\text{Mn}^{III}(\text{taa})]$  in the high spin state., The 15th International Conference on Molecular Based Magnet, September 2016, Sendai, Japan

<sup>3</sup> S. Kimura, K. Kakiyama, Y. Sawada, K. Watanabe, M. Hagiwara, H. Tanaka, Field-induced ferroelectricity in the spin gap system, Research in High Magnetic Field 2015, July 2015, Grenoble, France

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hfism.imr.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

木村尚次郎 (Shojiro Kimura)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20379316

(2) 研究分担者

中野元裕 (Motohiro Nakano)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号: 00212093