

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 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：新学術領域研究

研究期間：2008～2012

課題番号：20110004

研究課題名（和文）スピン自由度を利用した電子相制御

研究課題名（英文）Control of electronic states by spin degrees of freedom

研究代表者

宇治 進也 (UJI SHINYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・ユニット長

研究者番号：80344430

研究成果の概要（和文）：3d 元素等を結晶中に導入することで、大きな磁性を持つ有機導体が多く合成されている。この大きな磁性を担う局在電子（3d 電子）と、伝導を担う有機分子軌道上の電子（ π 電子）との間に、大きな相互作用（ π -d 相互作用）を持たせることで、磁場誘起超伝導や巨大磁気抵抗など興味深い物性が発見されてきた。本計画研究では、分子の内部自由度の中で、スピンの自由度を積極的に利用し、 π 電子相を制御することに成功し、併せて理論的に微視的な π -d 相互作用の起源を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Various layered organic conductors including both conducting π electrons in the organic layers and localized 3d electrons in the anion layers have been synthesized so far. The magnetic interaction between the π and 3d spins (π -d interaction) is known to lead to fascinating phenomena, such as field-induced superconductivity and colossal magnetoresistance. In this project, we have successfully control the π electron states via the π -d interaction and theoretically clarified the microscopic mechanism of the π -d interaction.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	19,900,000	5,970,000	25,870,000
2009 年度	24,600,000	7,380,000	31,980,000
2010 年度	24,600,000	7,380,000	31,980,000
2011 年度	29,900,000	8,970,000	38,870,000
2012 年度	18,700,000	5,610,000	24,310,000
総計	117,700,000	35,310,000	153,010,000

研究分野：強磁場低温物理

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：有機伝導体、超伝導、 π -d 相互作用、電子相制御

1. 研究開始当初の背景

3d 元素等を結晶中に導入することで、大きな磁性を持つ有機導体が多く合成されている。この大きな磁性を担う局在電子（3d 電子）と、伝導を担う有機分子軌道上の電子（ π 電子）との間に、大きな相互作用（ π -d 相互作用）を持たせることで、磁場誘起超伝導や巨大

磁気抵抗など興味深い物性が発見されてきた。但し、これまでの研究は、あくまでも静的な内部磁場に対する π 電子の応答の研究であって、その動的応答の研究は前例がない。

2. 研究の目的

(1) Fe などの局在 3d スピンや局在 π スピンを持つ有機導体に注目し、磁場中で、

外部から高周波電磁波を加えることで、局在 3d 電子等の局在磁気モーメントの向きを反転し（電子スピン共鳴, ESR）、 π 電子が見る内部磁場を変動させ、 π -d 相互作用を起源とする物性（磁場誘起超伝導や巨大磁気抵抗など）を制御することに挑戦する。これは、単に「ESR の抵抗測定」に留まらない、局在するスピン自由度を利用した新規の電子相制御を目指すものである。

(2) 様々な有機伝導体において、スピン自由度が物性に及ぼす新規現象を系統的に探索、そのメカニズムを解明し、スピンの自由度を利用した電子相の制御を狙う。

(3) π -d 系有機伝導体をモデル化し、そのスピン状態と電子相との関連を理論的に解明し、さらに現象予測を行う。

3. 研究の方法

現在までに合成されてきた様々な π -d 相互作用系の基礎物性（伝導・磁気特性）を測定し、その基底状態を明らかにする。さらには ESR と伝導の同時測定を行い、 π -d 相互作用に関わる新規の電子相制御に挑戦する。

4. 研究成果

(1) 動的な外場を用いた π -d 系分子性導体の相制御

過去 10 数年、分子性導体に遷移金属などの局在 3d 電子を導入することにより、伝導を担う π 電子と磁性を担う d 電子の相互作用を利用して、新規物性を発現させようとする試みがこれまで行われてきた。一方で、我々はこのような π -d 相互作用を持つ系に対して、 d 電子スピンを動的な外場で乱す事ができれば、 π 電子が寄与する物性（伝導性）を制御できるのではないかと考え、これまで本研究を進めてきた。

λ -(BETS)₂FeCl₄ はその π -d 相互作用を持つ代表的な分子性導体である。図 1 に示す通り、平面型の BETS 分子は ac 面内に積層し伝導層を形成する。一方で、Fe³⁺ で高スピン ($S=5/2$) のアニオン分子 FeCl₄ は BETS 層の間に配置して絶縁層を形成する。これに併せて、BETS 分子と Fe³⁺ イオンの原子間距離が短いため、 π 電子と d 電子の間に無視できない交換相互作用が存在しており、その強力な π -d 相互作用を反映して、 λ -(BETS)₂FeCl₄ は非常に興味深い伝導特性と磁性を示す。

λ -(BETS)₂FeCl₄ は室温から低温近傍まで金属的な伝導特性を示す一方で、Fe イオンの磁性を反映して常磁性的にもふるまう（図 1 の PM 相）。しかしながら、 $T_N = 8.3$ K で Fe スピンの反強磁性的な長距離秩序化に伴って、伝導を担う π 電子が金属-絶縁体転移を起こす。このため系の基底状態は反強磁性的絶縁相となる（図 1 の AFI 相）。一方、この AFI 相に磁場を印加すると Fe の磁気モーメン

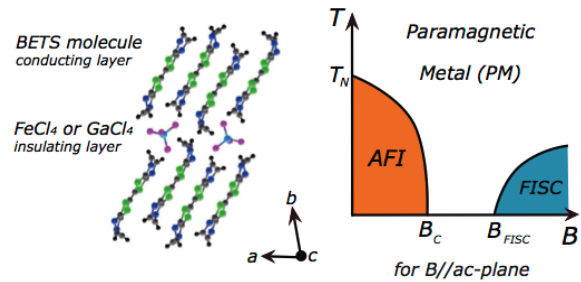


図 1 λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ の結晶構造と相図

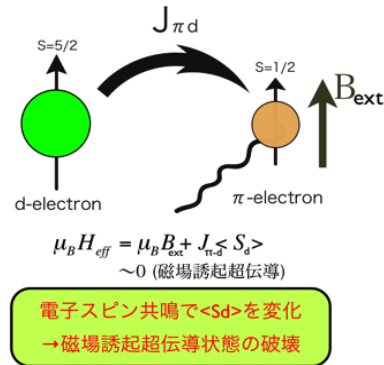


図 2 磁場誘起超伝導機構の概略図

トが飽和する $B_c = 10.5$ T で PM 相が復活し、伝導面方向に磁場をさらに印加すると $B_{FISC} = 17$ T で超伝導状態になる非常に興味深い物性を示す。

一般的に、磁場は超伝導状態を破壊するが、この系の磁場誘起超伝導状態は d 電子が作る内部磁場 $J_{\pi-d}\langle S_d \rangle$ を外部磁場 B_{ext} が補償する事により成立すると考えられている (Jaccarino-Peter 補償効果/図 2)。さらに興味深い事に、FeCl₄ 分子の代わりに非磁性のアニオン分子である GaCl₄ を導入して混晶塩を作っていくと、系の内部磁場が減少し磁場誘起超伝導相が起こる B_{FISC} を制御し低下させる事も可能となる。我々はこの d 電子が作る内部磁場と外部磁場の絶妙なバランスに着目し、 d 電子の内部磁場を動的な外場で制御出来れば磁場誘起超伝導相が制御できるのではないかと考えた。

通常、電子スピン共鳴 (ESR) は系のミクロな電子状態を調べるために用いられるが、高周波電磁場で ESR 励起を起こす時、電子の磁気量子数が変化する。この時、 d 電子のスピン状態の変化 (スピン反転) に伴って、系の内部磁場 $J_{\pi-d}\langle S_d \rangle$ の大きさと方向が変化するため、外部磁場との補償効果が崩れると考えた (図 3-2)。つまり、磁場誘起超伝導相で ESR 測定を行えば超伝導状態の破壊が観測され、相が制御できるのではないかと考え、その測定を試みた。

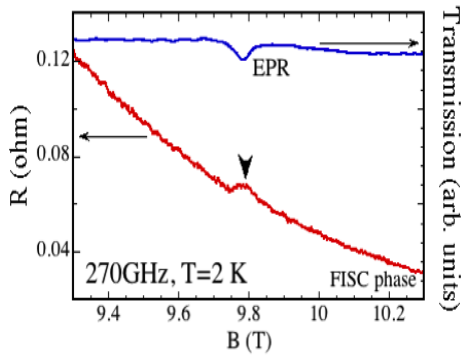


図 3 2 K における λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ ($x=0.6$) の ESR スペクトルと磁気抵抗。270GHz のミリ波照射時。

そこで本研究では、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の混晶系である λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ ($x=0.6, 0.5, 0.34$) を用いて、強磁場中で輸送測定と電子スピン共鳴 (ESR) 測定の同時測定を行った。混晶系を本研究に用いた理由は、ESR 用のミリ波光源の周波数の制約により、10T 以下で磁場誘起超伝導状態実現する系が必要であったためである。

混晶塩 $x=0.6$ 塩の伝導面に平行に磁場を印加すると約 9 T で磁場誘起超伝導状態が出現する。この状態で 270 GHz のミリ波を照射すると、図 3 の通り、ESR 励起が起こる時に磁気抵抗に異常が観測された (矢印)。ESR の共鳴磁場と同じ位置に観測されるという事は、この抵抗の異常が ESR 起因である事を示す。

我々は、図 4 に示すような詳細な温度依存性、ミリ波光源の強度依存性を $x=0.6, 0.5, 0.34$ の試料で行った。図 4(a) は $x=0.5$ 塩に 270GHz のミリ波照射をした時の磁気抵抗の温度依存性だが、見ての通り、1.7~2.0K まで抵抗に異常は観測されなかったものの、2.2K 辺りからピーク形状が見え始めて、約 3.8K で最大になり、さらに温度を上昇させるとピークが減衰し突如 4.4 K で消失する。ピークが観測された温度範囲に違いは生じたものの、 $x=0.6, 0.34$ 塩でも同様に振る舞う。一方で、照射したミリ波の強度依存性を図 4 (b) に示す。ミリ波の強度に応じて、抵抗異常が増大している事がわかる。一般的に試料にミリ波を照射した事による温度効果が抵抗上昇の起因である場合、抵抗の異常はミリ波の強度とリニアな関係となるが、図 4 (b) の挿入図に示した通り、減衰率 (相対強度の対数) とリニアな関係にあるので、抵抗異常は純粋にスピン反転からくるものだと判明した。

さらに、我々は図 4 (a) の振舞いを説明するために、ESR 励起 (スピン反転) により磁場誘起超伝導状態が「局所的」に破壊されるモデルを提案した。ESR 励起 (スピン反転) が磁場誘起超伝導状態を破壊する機構はすでに上に述べた通りである。最低温から抵抗

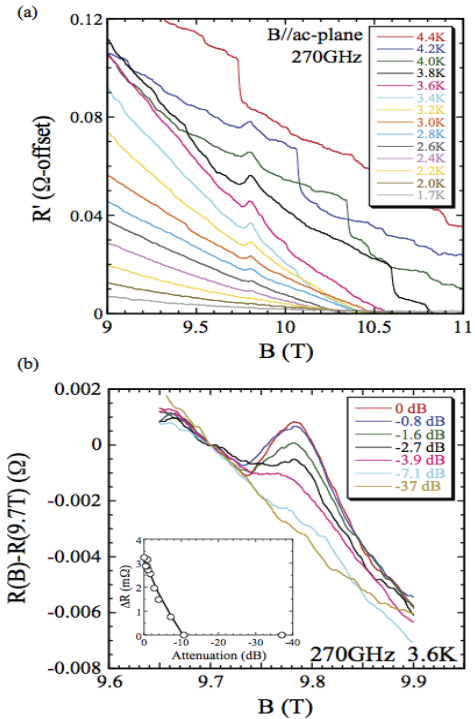


図 4 $x=0.5$ 塩における 270GHz のミリ波照射時の磁気抵抗の (a) 温度依存性と (b) ミリ波の強度依存性

に異常が現れる温度領域まででは、局所的に磁場誘起超伝導状態は壊れているが、系の中に超伝導の伝導パスが 4 端子内で已然残っているため、抵抗は影響を受けないと考えられる。しかし、温度領域がそれより上になると、測定四端子内の超伝導パスを断ち切るような超伝導状態の局所的破壊が起るため、抵抗に異常が現れ始めると考えている。相境界近傍の温度領域では、抵抗に変化を及ぼす磁場誘起超伝導状態は殆ど存在しないため、抵抗に異常は現れない。このようなモデルを考えると、図 4(a) の温度依存性の結果がうまく説明できる。本研究により初めて、 π - d 系の超伝導相を動的な外場により実際に破壊できる (電子相制御が可能である) 事を示した。

磁場誘起超伝導状態の破壊が局所的であるのは、表皮効果によって試料表面の超伝導状態しか壊せていないためと、ミリ波光源の強度が小さいためスピン反転が緩和して補償効果がすぐに復活してしまう理由が挙げられる。このため磁場誘起超伝導状態が局所的に破壊される事によって起こる抵抗の変化は数 mΩ と非常に小さい。このため、完全な相の制御という観点から考えると、より大きな抵抗の変化が求められる。今後の課題として、薄膜試料を用いてミリ波光源の出力の増強化を図る事により、我々はより大きな抵抗変化を示すようなバルクの相制御を試みる予定である。

(2)鉄フタロシアニン伝導 TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂の巨大磁気抵抗と磁気トルク

磁性と伝導性との関係を解明することは物性物理学における中心的課題の一つとなっている。例えば、巨大磁気抵抗は磁性と伝導の相互作用に起因して現れる典型的な現象であり、その一つの舞台として磁性有機伝導体を挙げる事ができる。一連の鉄フタロシアニン伝導体は、典型的な π -d系の一つであるが、その中で TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP=tetraphenylphosphonium, Fe(Pc)(CN)₂=dicyano- Fe-Phthalocyanine)は低温で大きな負の磁気抵抗を示すことが報告されている。この起源は強い π -d相互作用にあることは明らかであるが、その詳細なメカニズムは未だ完全には明らかになっていない。我々はこの巨大磁気抵抗の起源を明らかにする目的で低温・強磁場中で磁気抵抗および磁気トルク測定を行ってきた。

TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂は結晶のc軸方向に鉄フタロシアニン分子が積層した一次元伝導鎖を持ち(図5)、伝導はフタロシアニン環上の π 電子が担っている。また分子中心にはFe³⁺イオンに起因する局在磁気モーメントが存在し、局在磁気モーメントと π 電子との強い相互作用が期待される系である。最近の磁化率と核磁気共鳴の測定によれば、鉄の磁気モーメント間には反強磁性的な相互作用が存

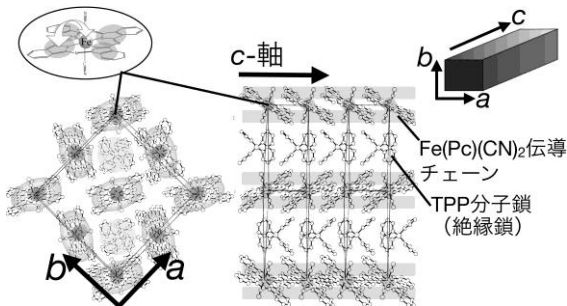


図5: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂の結晶構造の模式図。C軸方向にフタロシアニン分子が一次元鎖を形成している。

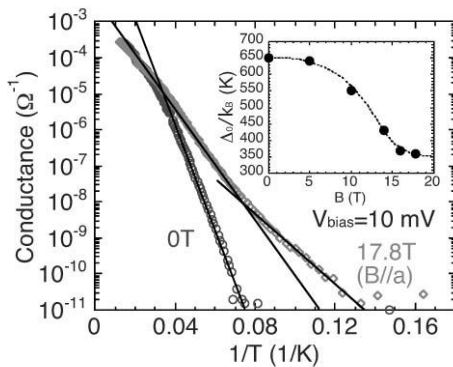


図6: TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂の電気伝導度の温度依存性。挿入図: 磁場中での温度変化から求めた活性化エネルギー。

在し、12Kで反強磁性磁気秩序すると考えられている。

電気抵抗の測定は二端子を用い、c軸方向(針状の単結晶の軸方向)の電気伝導度を測定した。また、磁気トルク測定には市販のピエゾ抵抗付きマイクロカンチレバーを用いた。

図6は電気伝導度(電流-電圧特性が線形の領域)の温度変化であり、磁場中(//a)では伝導度が非常に大きくなる様子が分かる。挿入図は、磁場中での温度変化から求めた活性化エネルギーを示している。巨大な負の磁気抵抗の起源は、現象論的には活性化エネルギーの低下によるものと理解できる。図7には電気伝導度の磁場変化を示した。低温では、伝導度は15T付近から急激に上昇する(負の磁気抵抗)。この伝導度の変化は4桁以上にも及ぶ非常に巨大な効果である。図8(a)には、磁気トルクの磁場依存性を示した。微分形(挿入図)で明らかのように、低温で15T付近で磁気トルクが大きく変化の様子が分かる。以上の結果から、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂は、15Tで磁気的な相転移を起こすと結論できる。温度が上昇すると、その転位はボケるが、10K程度までは明確に存在することが分かる。

低温におけるFe磁気モーメントの反強磁性秩序を考慮すると、15Tでの磁気転移は、強磁場中における反強磁性状態の不安定性に關与していると考えられる。その様子を図8(b)(c)に示した。低温ではFeの3dスピンは反強磁性秩序を持つと仮定する[図8(b)]。フタロシアニン分子上では、フント則のため、3dスピンと π スピンは並行に配列する。このエネルギーは3dスピン間のエネルギーよりずっと大きいと考えられる。この状況では、隣のフタロシアニン分子の3dスピンは反平行のため、 π 電子が隣のフタロシアニン分子へ飛び移る場合、大きなエネルギーを必要とする(大きな磁気ポテンシャルを感じる)。この状況は、伝導度の温度変化において活性化

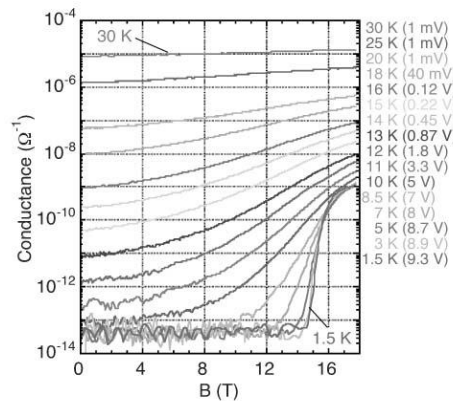


図7: 電気伝導度の磁場依存性。伝導度は低温では大きな非線形を示すため、測定電圧も記した。

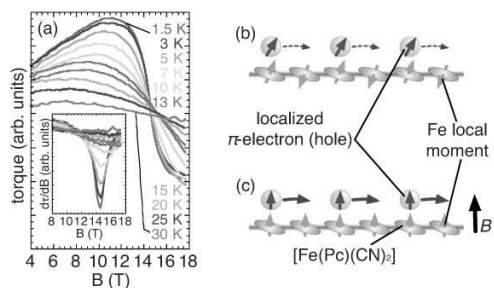


図 3-8 : (a)磁気トルクの磁場依存性。(b)フタロシアニン鎖の Fe イオンの 3d スピンと π スピンの関係。(b)反強磁性状態 (低磁場)と (c)すべてのスピンの揃った状態 (強磁場状態)

エネルギーが大きい状態に対応する (図 6)。次に磁場を印加することを考える。もともと 3d スピンは、フタロシアニン分子が作る大きな異方的な結晶場のため、極めて大きな g 値の異方性を持っている (ほぼイジングスピンの近似でできる)。

そのため、強磁場を a 軸方向に印加すると、d スピンはスピンフリップ転移が起きずに、ある磁場で d スピンが磁場方向に一斉に揃う (メタ磁性転移) ことが期待できる [図 8(c)]。図 38(a)での磁気トルクの 15T での急峻な変化は、このメタ磁性転移であると理解できる。3d スピンが完全に磁場方向に揃っていけば、 π 電子が隣のフタロシアニン分子へ飛び移る場合でも、大きな磁気ポテンシャルを感じることがない、つまり伝導の活性化エネルギーは小さくてよいことになる。これが、巨大な負の磁気抵抗の起源と考えられる。このモデルは、図 6 の挿入図で活性化エネルギーが 15T 付近で十分に小さくなる振る舞いも説明する。このように、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の巨大磁気抵抗の起源を明らかにすることができた。

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 36 件)

- ① S. Uji, K. Kodama, K. Sugii, T. Terashima, T. Yamaguchi, N. Kurita, S. Tsuchiya, M. Kimata, T. Konoike, A. Kobayashi, B. Zhou, H. Kobayashi, “Orbital Effect on FFLO Phase and Energy Dissipation due to Vortex Dynamics in Magnetic-Field-Induced Superconductor λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] **82** (2013) 034715-1-8 DOI: 10.7566/JPSJ.82.034715
- ② S. Tsuchiya, J. Yamada, T. Terashima, N. Kurita, K. Kodama, K. Sugii, and S. Uji, “Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br”, J. Phys.

Soc. Jpn. [査読有] **82** (2013) 064711-1-5 DOI: 10.7566/JPSJ.82.064711

- ③ H. Seo, S. Ishibashi, Y. Otsuka, H. Fukuyama, and K. Terakura, “Electronic States of Single-Component Molecular Conductors [M(tmdt) $_2$]”, J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] **82** (2013) 054711-1-11 DOI: 10.7566/JPSJ.82.054711
- ④ H. Yoshimi, H. Seo, S. Ishibashi, and S. E. Brown, “Tuning the magnetic dimensionality by charge ordering in the molecular TMTTF salts”, Phys. Rev. Lett. [査読有] **108** (2012) 096402-1-5. DOI:10.1103/PhysRevLett.108.096402
- ⑤ Y. Oshima, H. Nojiri, S. Uji, J. S. Brooks, T. Tokumoto, H.-B. Cui, R. Kato, A. Kobayashi, and H. Kobayashi, “Breakdown of the Field-Induced Superconductivity by Dynamical Spin Reversal”, Phys. Rev. B [査読有] **86** (2012) 024525-1-7. DOI:10.1103/PhysRevB.86.024525
- ⑥ H. Matsuura, M. Ogata, K. Miyake, and H. Fukuyama, “Theory of mechanism of π -d interaction in iron-phthalocyanine”, J. Phys. Soc. Jpn. [査読有] **81** (2012) 104705-1-8. DOI: 10.1143/JPSJ.81.104705
- ⑦ S. Uji, M. Kimata, S. Moriyama, J. Yamada, D. Graf, and J. S. Brooks, “Density-of-State Oscillation of Quasiparticle Excitation in the Spin Density Wave Phase of (TMTSF) $_2$ ClO $_4$ ”, Phys. Rev. Lett. [査読有] **105** (2010) 267201-1-4. DOI:10.1103/PhysRevLett.105.267201

[学会発表] (計 103 件)

- ① 小形正男、“スピン液体の理論”、日本物理学会チュートリアル講演 2012/9/18-21、横浜国立大学
- ② S. Uji、“FFLO phase in magnetic-field-induced superconductivity of λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ ”, The 10th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M 2 S-X), 2012/7/29-8/3, Washington DC, USA)
- ③ Y. Oshima “Metal-Insulator Transition Mechanism in π -d correlated molecular conductors”, Workshop on the Development of Functionalized Molecule-based Magnetic Materials, 2011/9/12-13, Sendai (Japan)
- ④ 妹尾仁嗣、“分子性導体の電荷秩序と誘電性”、日本物理学会第 65 回年次大会企画講演、2010/3/21、岡山大学。

[図書] (計 1 件)

- ① 妹尾仁嗣、シーエムシー出版、“分子性導体における電荷・スピン・格子結合現象の理論的研究”、動的構造解析技術と非平

衡物質開発の最前線、腰原伸也監修、2009、
非平衡物質開発編第3章. pp. 174-184

[その他]

ホームページ等

<http://www.mdf.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

・宇治 進也 (UJI SHINYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物
性ユニット・ユニットリーダー

研究者番号：80344430

(2) 研究分担者

・小形 正男 (OGATA MASAO)

東京大学・理学系研究科・教授

研究者番号：60185501

・妹尾 仁嗣 (SEO HITOSHI)

独立行政法人理化学研究所・古崎物性理論
研究室・専任研究員

研究者番号：30415054

・大島 勇吾 (OSHIMA YUGO)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性
研究室・専任研究員

研究者番号：10375107

(3) 連携研究者

・山口 尚秀 (YAMAGUCHI TAKAHIDE)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノフ
ロンティア材料グループ・主任研究員

研究者番号：70399385

・鴻池 貴子 (KONOIKE TAKAKO)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：70447316

・大塚 雄一 (OTSUKA YUICHI)

独立行政法人理化学研究所・計算科学研究
機構 量子系物質科学研究チーム・研究員

研究者番号：30390652

・伏屋 雄紀 (FUSEYA YUKI)

電気通信大学大学院・情報理工学研究科
准教授

研究者番号：00377954

・吉岡 英生 (YOSHIOKA HIDEO)

奈良女子大学・大学院人間文化研究科・准
教授

研究者番号：40252225

・太田 仁 (OHTA HITOSHI)

神戸大学・自然科学系先端融合研究環分子
フォトサイエンス研究センター・教授研究
者番号：70194173

・石原 純夫 (ISHIHARA SUMIO)

東北大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30292262

・求 幸年 (MOTOME YUKITOSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：40323274

・西尾 豊 (NISHIO YUTAKA)

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：20172629