

令和元年6月10日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03529

研究課題名(和文) フラーレン磁性・誘電性共存物質における相関現象の解明

研究課題名(英文) Coupling between magnetic and dielectric properties in fullerene-based materials

研究代表者

神戸 高志 (Kambe, Takashi)

岡山大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：00277386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではC60分子性物質における、磁性・誘電性の相関現象の解明、誘電性の長距離秩序相を探索、電気磁気効果の存在を明らかにすることが目的であった。これらの実現のため、広帯域磁場下誘電率測定装置の開発を行い、従来観測できなかった低周波領域での誘電応答の観測に成功した。主な成果は、強磁性体TDAE-C60における低温での誘電率挙動の観測と反強磁性体(NH₃)K3C60における誘電性の観測と新たな磁性状態の発見、である。現状では両物質ともに誘電性の長距離秩序の観測に至らなかったが、C60物質において誘電性という新機能を付加する可能性と磁性・誘電性の共存現象の存在が普遍的に存在することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られたフルラーレン物質における誘電性という新機能は、軽元素のみからなる分子材料で初めて明らかになった成果である。フルラーレンは、超伝導や太陽電池などの優れた機能の母体となる分子であるが、誘電性に関する報告はほぼなかった。多様性、構造柔軟性、軽量性といった特徴を有する分子系、有機材料系において、新規な機能を発現する物質を開発し研究展開を図ることは極めて重要である。本研究で得られた純粋パイ電子系フルラーレンにおける知見は、今後の物質開発において、より高い転移温度を持つ新物質開発に不可欠だけでなく、有機材料を基軸とした新電気磁気エレクトロニクスへ発展する可能性もあり意義がある。

研究成果の概要(英文)：Our aim for this study on fullerene-based materials is to understand coupling between magnetic and dielectric properties and to search a long-ranged dielectric order. Firstly, we developed new apparatus for measuring dielectric properties with wide frequency range under high-magnetic fields. We focused the dielectric properties on TDAE-C60 ferromagnet and(NH₃)K3C60 antiferromagnet. For TDAE-C60, the relaxation behavior can be observed well below the structural phase transition, but, unfortunately, no long-ranged dielectric order can be observed. For (NH₃)K3C60, we observed huge change in the dielectric constant for the first time, which may be due to the orientational ordering of K-NH₃ dipole moment. Moreover, dielectric constant increased below 50 K, which may be related with a long-ranged dielectric order. As a result, we confirmed that fullerene-based materials can have a new functionality, i.e., dielectric, and, generally, coexistence of magnetic and dielectric properties.

研究分野：磁性、超伝導

キーワード：フルラーレン 磁性 誘電性 マルチフェロイック

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

正負イオン間の変位に基づく古典的な誘電体と区別して、スピン型や電子型とも言うべき誘電体は基礎学理の構築へ向けて活発な研究が行われていた。また、物質中で共存する強磁性と強誘電性がそれぞれに共役な外場(磁場、電場)で互いに制御されるマルチフェロイック物質では、将来の電気磁気デバイスの創製が期待され現在も研究が進められている。本研究の開始当初、我々は、電子型誘電体と考えられている鉄層状酸化物 RFe_2O_4 (R: 希土類) における誘電性の機構を明らかにするために、電極の界面の寄与を分離して測定することで、試料に本質的な誘電性と電気磁気効果の存在を明らかにすることに成功した。無機化合物においては、新機構に基づく新物質開発が進展している一方、有機/分子性物質、特に炭素系材料において優れた誘電性や磁性を持つ物質開発はそれほど進展していなかった。

我々は、フラレンや芳香族多環縮合系炭化水素などの炭素系材料を対象として、分子や金属イオンのインターカーレーションによる新規な磁性体や超伝導体の開拓、その機能の発現機構の解明に関する研究を行ってきた。当初、有機材料で最も高い強磁性転移温度を示すフラレン磁性体において、(1) 磁気秩序相が分子の局所配列に依存すること、(2) 分子系としては大きな誘電率が発現すること、(3) 異なる磁気秩序相をもつ多形試料が異なる誘電応答を示すことを見出していた。これらの結果は、フラレン磁性体が磁性と誘電性が共存する新規な有機材料であることを示しており、フラレン物質に誘電性という新機能を付加できる可能性を示唆していた。

2. 研究の目的

フラレン磁性体では、異なる分子や原子を空隙に挿入することでフラレン分子周辺の局所的な対称性が低下し、フラレン分子上に電気双極子が生成されると考えられる。本研究では、フラレン分子上の電気双極子に焦点を当て、磁性と誘電性の相関現象を解明すること、誘電性の長距離秩序相を探索し、長距離秩序相における電気磁気効果を明らかにすることが目的である。磁性・誘電性が共存するフラレン強磁性体の基本物性と相関現象を明らかにするとともに、新規なフラレン誘電体/磁性体の設計指針を確立することが目的である。

3. 研究の方法

本研究では、

- (1) 磁性・誘電性が共存するフラレン強磁性体の基本物性と相関現象
- (2) 新規なフラレン誘電体、磁性体の物質設計
- (3) 磁性・誘電性が共存するフラレン物質における電気磁気効果の探索

を課題とした。

フラレン磁性体 TDAE-C60 の多形試料 α 相と α' 相の単結晶試料を用いて、誘電率や電気分極、磁化の異方性を詳細に決定する。物性の異方性と結晶構造の関係を明らかにすることで、磁性と誘電性の相関現象を明確にする。

新規なフラレン磁性・誘電性共存物質の相関現象の観測と探索を行う。既に、巨大な誘電応答が観測されているアルカリ金属をドーブしたフラレン (A_xC_{60}) における誘電率を広帯域誘電率測定装置を用いて観測する。また、電気分極も併せて測定を試みる。 $(\text{NH}_3)_3\text{A}_3\text{C}_{60}$ など NH_3 分子と金属イオンとの間に大きな電気双極子が期待できる物質において、強電場による誘電性の変化を探索する。

これらの課題を遂行するには、異なる磁気転移が観測される温度域まで誘電率や電気分極の測定を必要とする。広帯域磁場下誘電率測定装置 (温度 2K~400K、周波数帯域 10 μHz ~32MHz、磁場 0T~9T) を開発する。

4. 研究成果

(1) 広帯域磁場下誘電率測定装置 (温度 2K~400K、周波数帯域 10 μHz ~32MHz、磁場 0T~9T) の開発

強磁場 (9T) 下で誘電率測定を行うための装置を開発した。超伝導マグネットは、所属の Quantum Design 社製 PPMS 装置を用いた。従来のインピーダンス計では周波数範囲が限られ、低温での誘電率の挙動を測定できなかったため、低周波でのインピーダンス測定を可能にするための計測器を得て、これを PPMS 装置へ実装した。これにより、2K から 400K までの温度領域、磁場 ± 9 T、周波数 10 μHz ~32MHz における広帯域磁場下誘電率測定が可能となった。本装置を用いた測定として、電子型誘電体 LuFe_2O_4 の磁場下での誘電率測定を行ない、従来の報告と同じ結果を得た。この装置は、本課題に限らず誘電性・磁性共存系の物性探索に活かすことができる。

(2) フラレン磁性体 TDAE-C60 における低温での誘電率挙動

以前から研究を進めていたフラレン磁性体 TDAE-C60 では、研究協力者として大学院生が参加し、新たに単結晶試料の合成から始める必要があった。様々な条件を検討して良質な試料が得

られた。TDAE-C60 の単結晶では、(1)の広帯域磁場下誘電率測定装置を用いた測定を行い、以前にゼロ磁場で行った結果と同様な結果を得た。また、周波数帯域の拡張によって、従来測定できなかった温度での誘電率評価が行うことに成功した。しかしながら、誘電性の長距離秩序相は観測できず、しかし、測定範囲内では、磁場効果を観測することができなかった。磁場効果については、結晶方位と磁場方向の関係が重要であることを示唆しており、今後は、試料方位を制御して測定を行うことが望まれる。TDAE-C60 の磁性と誘電性の相関に関して、スペインで開催された磁性の国際会議にて報告を行った。

(3) フラーレン磁性体 $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ における誘電性の観測と新たな磁性状態の発見

新たなフルーレン誘電体/磁性体へ拡張するために、反強誘電体でもあるフルーレン反強磁性体 $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ を新たに合成方法を開発し行った。この物質の誘電応答の観測に初めて成功した。この物質では、K-NH₃ 双極子の秩序化とともに構造転移が生じ、フルーレン分子の配列秩序が生ずると考えられているが、現在までに誘電応答に関する報告はない。構造転移が生ずる温度で誘電性の大きな異常が観測され、これはK-NH₃ 双極子の秩序化に関連すると考えられる。一方、この物質では報告のある磁性とは異なる結果を得ており、誘電応答の結果と磁性に関して、現在、論文として執筆中である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 36 件)

1. F. Astuti, M. Miyajima, T. Fukuda, M. Kodani, T. Nakano, T. Kambe, and I. Watanabe
Anionogenic Magnetism Combined with Lattice Symmetry in Alkali-metal Superoxide RbO₂
Journal of the Physical Society of Japan, 88, 2019, 043701
DOI : 10.7566/JPSJ.88.043701, 査読の有無 : 有
2. M. Miyajima, F. Astuti, T. Kakuto, A. Matsuo, D. -P. Sari, R. Asih, K. Okunishi, T. Nakano, Y. Nozue, K. Kindo, I. Watanabe, and T. Kambe
Magnetism and High-magnetic field magnetization in alkali superoxide CsO₂
Journal of the Physical Society of Japan, 87, 2018, 063704
DOI : 10.7566/JPSJ.87.063704, 査読の有無 : 有
3. T. Nagata and N. Ikeda
Modulation in charge ordering structure of ferroelectric YbFe₂O₄ by magnetic ordering
AIP Advances 8, (2018) 075312, 査読の有無 : 有
4. T. Fujii, T. Numata, H. Nakahata, M. Nakanishi, J. Kano and N. Ikeda
Growth and charge ordering of epitaxial YbFe₂O₄ films on sapphire using Fe₃O₄ buffer layer
Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 010305, 査読の有無 : 有
5. Y. Inagaki, T. Kawae, N. Sakai, N. Kawame, T. Goto, J. Yamauchi, Y. Yoshida, Y. Fujii, T. Kambe, Y. Hosokoshi, B. Grenier, J. -P. Boucher
Phase diagram and Soliton Picture of a Spin-Peierls Compound D-F5PNN
Journal of the Physical Society of Japan, 86, (2017) 113706. 査読の有無 : 有
6. K. Fujiwara, T. Karasudani, M. Fukunaga, H. Kobayashi, J. Kano, P. -E. Janolin, J. -M. Kiat, Y. Nogami, R. Kondo and N. Ikeda
Possible charge order structure of stoichiometric YbFe₂O₄
Ferroelectrics, 512, (2017) 85-91, 査読の有無 : 有
7. Y. Takahei, K. Tomita, Y. Itoh, K. Ashida, J. -H. Lee, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, M. Nohara, Y. Kubozono, T. Kambe
A new way to synthesize superconducting metal-intercalated C₆₀ and FeSe
Scientific Reports, 6, (2016) 18931. 査読の有無 : 有
8. K. Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi, N. Ikeda
Iron vacancy effect on the magnetization of YbFe₂O₄
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 41 (2016) pp.139-142. 査読の有無 : 有
9. Y. Narumi, T. Nakamura, K. Saito, T. Morioka, Y. Fukada, T. Kambe, N. Ikeda, Y. Kotani, T. Kinoshita, K. Kindo, and H. Nojiri
Valence-specific magnetization of the charge-ordered multiferroelectric LuFe₂O₄ using soft x-ray magnetic circular dichroism under 30 T pulsed high magnetic fields
Phys. Rev. B 91, (2015) 014410, 査読の有無 : 有

[学会発表] (計 165 件)

1. (invited) Takashi Kambe
Observation of spin-gap in sodium superoxide NaO₂
4th International Conference on Functional Materials Science 2018 (RIKEN symposium)

- Bali Indonesia, 2018
2. 福田崇人, 宮島瑞樹, 神戸高志
C₆₀磁性体における誘電特性
日本物理学会第73回年次大会, 2018
 3. Mizuki Miyajima, Fahmi Astuti, Akira Matsuo, Takeshi Kakuto, Dita P. Sari, Retno Asih, Takehito Nakano, Yasuo Nozue, Koichi Kindo, Isao Watanabe and Takashi Kambe
High-magnetic field magnetization in alkali-metal superoxide, CsO₂,
28th International Conference on Low Temperature Physics, Gothenburg, Sweden, 2017,
 4. 鳴海康雄, 藤原孝将, 神戸高志, 池田直, 安村光正, 野尻浩之, 小谷佳範, 中村哲也
電子誘電体RFe2O4の強磁場軟X線磁気円二色性
日本物理学会2016年秋季大会, 2016年
 5. 伊藤雄吾, 神戸高志, 大井健至, 角藤壮, 小林夏野
電気化学インターカーレーションによる超伝導の制御
日本物理学会第71回年次大会, 2016年
 6. Mizuki Miyajima, Takeshi Kakuto, Takehito Nakano, Retno Asih, Dita P. Sari, Isao Watanabe, Takashi Kambe
Magnetism and Structure of Superoxide NaO₂
ICMM2016 (International Conference on Molecule-Based Magnets), 2016
 7. 層状化合物への電気化学インターカーレーションによる超伝導相の作成
高幣勇樹, 芦田敬士, イ・ジヒョン, 神戸高志
日本物理学会第70回年次大会, 2015年
 8. T. Kambe and K. Oshima
Correlation between dielectric and magnetic properties on fullerene-based magnets
20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain, 2015

[その他]

ホームページ ; http://www.physics.okayama-u.ac.jp/nogami_homepage/k/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 池田 直
ローマ字氏名 : Naoshi Ikeda
所属研究機関名 : 岡山大学
部局名 : 理学部
職名 : 教授
研究者番号 (8桁) : 00222894

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 福田 崇人
ローマ字氏名 : Takahito Fukuda

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。