

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540423

研究課題名(和文) p-d相互作用を有する分子性金属の金属-非金属転移の微視的研究

研究課題名(英文) microscopic study of metal-nonmetal transition in the molecular based p-d system

研究代表者

開 康一 (HIRAKI, Ko-ichi)

学習院大学・理学部・助教

研究者番号：00306523

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：強磁場下で金属状態から超伝導、低磁場下で金属から絶縁体への「非」金属状態に転移することが知られている (BETS)2FeCl4系で有機分子の伝導電子スピンとFeの局在d電子スピンのp-d相互作用がこれらの転移にどのような役割を果たすのかをNMRを用いて微視的に研究した。

(BETS)2FeCl4のGa部分置換系において伝導電子サイトでのNMR吸収線形の解析により、「遍歴している伝導電子が希釈されたFeからの内部磁場を平均的に」感じている事が明らかになった。また、低磁場領域でNMR緩和率の測定から、スピンが反強磁性転移に寄与している事が確認できた。

研究成果の概要(英文)：The roles of p-d interaction in the organic BETS based conductor, (BETS)2FeCl4 system which shows a metal-superconductor transition at high magnetic field/a metal-insulator transition at low field, were microscopically investigated by NMR technique. The exchange interaction between itinerant p spin and "dilute" d spins in the Ga doping system was clarified by analysis of NMR spectra. The temperature dependences of NMR spectra and relaxation, it has been clarified that the p spin contribute to the antiferromagnetically ordered insulating state at the lower magnetic field region.

研究分野：分子性物質

キーワード：p-d相互作用 分子性伝導体 金属-絶縁体転移 磁場誘起超伝導 NMR

1. 研究開始当初の背景

本研究で主に着目する 2 次元伝導物質  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> は BETS 有機分子 (図 1) と Fe を含む陰イオン FeCl<sub>4</sub> の電荷移動錯体である [1]。BETS の積層による 2 次元伝導面内の伝導  $\pi$  電子スピンの局在 d スピンとの「 $\pi$ -d 相互作用」による物性が注目され

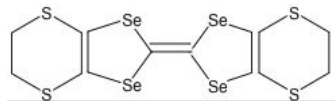


図 1. BETS 分子

ていた。ゼロ磁場下では約 10K で金属-絶縁体転移を示すが、その絶縁体状態は約 10T の磁場印加で抑えられる。さらに強い磁場 (30T 程度) を 2 次元面に平行に印加することにより超伝導が観測される「磁場誘起超伝導」が着目されていた [2]。我々の NMR 研究 [3] を含むいくつかの研究グループが独立に行った研究により、この磁場誘起超伝導は Fe の局在スピンと有機分子の伝導電子スピンの  $\pi$ -d 相互作用により伝導電子位置で外部磁場を Fe スピンの作る内部磁場がキャンセルするという「補償効果」で説明できることで理解されていた。磁場誘起超伝導が観測されるために必要な外部磁場の強さは Fe を局在スピンをもたない Ga で部分置換することにより、Ga の混晶比率にほぼ比例して低くなるのが電気抵抗測定により報告されていた (図 2) [4]。Fe→Ga の部分置換を行うため系に乱れが導入されることが考えられるが、微視的な観点での研究はほとんど行われていなかった。一方、低磁場で起きる金属-絶縁体転移における Fe サイトの局在スピンの役割は必ずしも明らかではなかった。当初、この転移は  $\pi$ -d 結合の反強磁性状態と信じられていた。しかし、低温での比熱の振舞いは  $S=5/2$  のスピン自由度が残っていることでよく説明されることが報告された [5]。このことは反強磁性の主体は  $\pi$  電子であり、d スピンは常磁性的に振舞うとの主張であり、この系の金属-絶縁体転移が議論されていた。

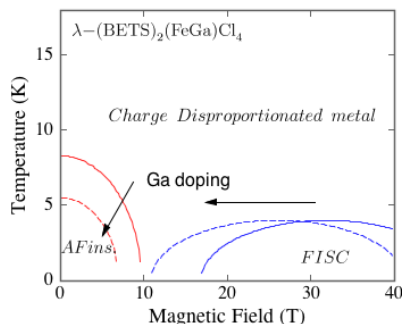


図 2  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>(FeGa)Cl<sub>4</sub> の温度-磁場相図。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の 3 点である。  
 1) Fe 塩での (磁場誘起の) 超伝導状態は、磁場中で重心運動量が 0 でない cooper 対を持つ FFLO 状態であることが期待されていた [6]。NMR は原子核が感じる超微細磁場の空間的な変化に対して敏感であるのでこのことを検証することは本研究の目的の一つである。  
 2) 電気抵抗測定によると、Ga の注入により磁場誘起超伝導相は広がっているのではなく、低磁場側に「シフト」しているように見える。Ga の注入により空間的には Fe スピンが作る磁場は不均一であることが考えられるが、結晶内を遍歴している伝導電子はどのような内部磁場 (とその揺らぎ) を感じているかを検証する。  
 3) これまで ESR、メスバウアー分光、電気抵抗測定、比熱測定など異なる研究手法で低磁場金属-絶縁体転移が議論されているが、必ずしも明確になっていない。この系の低磁場金属-絶縁体転移のスピンドYNAMIXS の詳細を明らかにする。

3. 研究の方法

BETS 有機分子の分子構造は図 1 のとおりであり、Se と H の NMR 活性元素を含む。Se は  $\pi$  伝導電子との結合が大きく、H でのそれは小さい。ただし、H は Fe イオンに近い位置に存在しており、Fe スピンの揺らぎを検出することが期待できる。つまり、異なる原子位置で NMR 測定を行うことにより、この系の電子物性に寄与する二種類の電子スピン ( $\pi$  伝導電子スピンと Fe 局在スピン) の振舞いを検出する狙いである。複数の NMR 核での測定を異なる Ga 混晶比率の単結晶試料でさまざまな磁場強度で測定を行い、各電子状態を微視的に観測する。

4. 研究成果

1) 超伝導状態  
 NMR による微視的な研究を行うため、フランス国 Grenoble 強磁場研究所にて実験を試みた。しかし、使用時間に厳しい制限がある強磁場施設で精密な角度調整と電気抵抗/NMR の同時測定を行う必要があり、技術的困難と施設の使用時間の理由で意味のある結果の取得に至らなかった。この問題には Ga 混晶系を用いて実験室環境で研究を行うなどの工夫が必要である。そのため、Ga 混晶系での乱れの効果の評価が不可欠である。この点は今後の改題である。

2) Ga 混晶の効果

異なる Ga 混晶比率 (20%Ga と 40%Ga) で Se-NMR 研究を行った。伝導電子と「希釈された Fe 局在スピン」との交換相互作用の検出が目的である。Ga の部分置換を行うことは結晶内にある種の「乱れ」を導入することになるので NMR 吸収線形は広がり、解析の精

度が下がったが、低温で磁場の方向依存を丁寧に測定することにより Fe スピンと  $\pi$  伝導電子との交換相互作用の大きさを見積もることができた。Fe 塩でそうであったように交換相互作用が等方的であると仮定すると  $\pi$  スピンが感じる内部磁場はほぼ混晶比率に従って小さくなることが明らかになった。混晶による乱れの効果のため、線幅は広がったが、離散的ではなく単一の吸収線形が得られたことから「結晶内を遍歴している  $\pi$  伝導電子スピンは希釈された Fe サイトからの交換磁場を平均的に感じる」ことの微視的な証拠である。

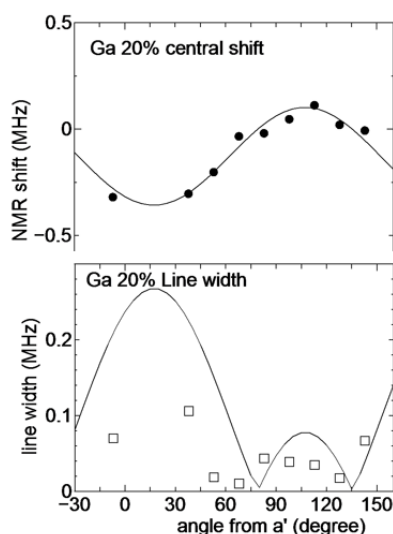


図3 Ga20%置換資料での Se-NMR スペクトルの解析。実線は  $J=0.8J_0$  での計算結果 ( $J_0$ は Fe 塩での交換相互作用)。

### 3) 低磁場での金属-絶縁体転移の機構

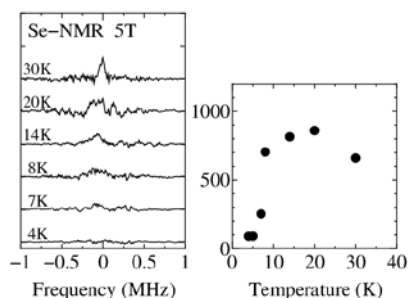


図4 Se-NMR 吸収線と信号強度の温度依存

低磁場の研究を行うために H-NMR 実験に加えて Se-NMR 実験を行った。この系の単結晶試料の形状とサイズから NMR コイルのサイズを小さくする必要があったため、低磁場での (=低い周波数帯での) NMR 実験は困難であったが、NMR プローブの構造を再検討し、

低磁場での NMR 信号の取得に成功した。Se-NMR 吸収線は金属-絶縁体転移温度以下で急速にその強度が減少した (図4)。このことは反強磁性秩序による内部磁場の増大と考えることができ、BETS 分子上の  $\pi$  伝導電子スピンの反強磁性に寄与していることを示唆している。より詳しい状態を知るために分子中の中心二重結合部の炭素を  $^{13}\text{C}$  同位体濃縮した試料を準備した。 $^{13}\text{C}$  核での測定は比較的狭い線幅と十分な強度の信号が得られるので Se-NMR では困難であった緩和測定によるダイナミクスの検出が可能になった。4T の磁場強度で、高温から転移に向けて緩和率が増大し、反強磁性的揺らぎが大きく観測された (図5)。また、反強磁性秩序化状態で

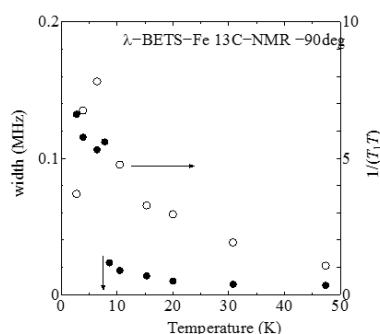


図5 Fe 塩の低磁場 (4T) での  $^{13}\text{C}$ -NMR 吸収線幅と緩和率。

NMR 線幅を解析することにより、秩序化したモーメントの大きさを  $\sim \mu_B$  程度の大きさで見積もることができた。このことは  $\pi$  スピン間の磁気揺らぎが大きく、 $\pi$  スピンが反強磁性に寄与していることを支持する結果である。

### 参考文献

- [1] H. Kobayashi *et al.*, JACS **118** (1996) 368
- [2] S. Uji *et al.*, Nature **410** (2001) 908
- [3] K. Hiraki *et al.*, JPSJ **76** (2007) 124708
- [4] S. Uji *et al.*, JPSJ **72** (2003) 369
- [5] H. Akiba *et al.*, JPSJ **78** (2009) 033601
- [6] M. Houzet *et al.*, PRL **88** (2002) 227001

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

T. Takahashi; Charge fluctuation, charge ordering, and zero-gap state in organic conductors, Physica **B407**, 1757 (2012)

[学会発表] (計 7 件)

- 1) 開康一, 北原昌嗣, 高橋利宏, 秋葉宙, 西尾豊, 田中寿, ファティマ・スルタナ, 小林昭子, 小林速男;  $\lambda(\text{BETS})_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Cl}_4$  系の  $^{77}\text{Se}$  NMR 研究 III 日本物理学会 2011 年度秋季大会 (於 富山大学)
- 2) K. Hiraki, M. Kitahara, T. Takahashi, B.

- Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi; Exchange interaction between conduction p and localized d spins field induced superconductor,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub> International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2011, 25-30sep2011, Gniezno, Poland)
- 3) K. Hiraki, M. Kitahara T. Takahashi, H. Akiba, Y. Nishio, B. Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi; Microscopic Se-NMR Studies of the Field Induced Superconducting System,  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Cl<sub>4</sub> The "International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012" (ICSM 2012, 08~13jul 2012, Atlanta, United States of America)
- 4) 開康一, 北原昌嗣, 高橋利宏, 西尾豊, 秋葉宙, 周彪, 小林昭子, 小林速男;  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>系のNMR研究IV日本物理学会2012年度秋季大会(於横浜国立大学)
- 5) K. Hiraki, M. Kitahara, T. Takahashi, H. Akiba, Y. Nishio, B. Zhou, A. Kobayashi and H. Kobayashi; Se-NMR study on l-type BETS based Field Induced Superconductor International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2013, 14-19jul2013, Montreal, Canada)
- 6) K. Hiraki, Y. Akinaga and T. Takahashi, H. Akiba, Y. Nishio, B. Zhou, A. Kobayashi, H. Kobayashi and R. Kato; NMR study on the Low field Antiferromagnetic Insulating State of the BETS based Field Induced Organic Superconductor The "International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2014" (ICSM 2014, 30jun~05jul 2014, Turku, Finland)
- 7) 開康一, 高橋利宏, 中村敏和, 周彪, 加藤礼三;  $\lambda$ -BETS<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の低磁場領域でのNMR研究日本物理学会2014年度秋季大会(於中部大学)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

開康一 (HIRAKI, Ko-ichi)  
 学習院大学・理学部・助教  
 研究者番号：00306523

### (3)連携研究者

高橋利宏 (TAKAHASHI, Toshihiro)  
 学習院大学・理学部・教授  
 研究者番号：60163276