

自己評価報告書

平成 23 年 5 月 25 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 state 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・ナノスケール物質萌芽ラボ・グループリーダー

研究者番号：80344430

研究分野：強磁場物理

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. 研究計画の概要

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伝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する。(1) Fe などの局在 3d スピンや局在 π スピンを持つ有機伝導体に注目し、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釈し、さらに現象予測を行う。

2. 研究の進捗状況

(1) λ -(BETS)₂FeCl₄ は、大きな π -d 相互作用を持つ代表的な物質であり、磁場を伝導面方向に印加すると 17 T で超伝導状態になる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 3d 電子が作る内部磁場を外部磁場が補

償する事により成立すると考えられている。合金である λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ ($x=0.6$) では内部磁場が小さいが、同様の磁場誘起超伝導を示す。低温でこの系の磁気抵抗測定と ESR 測定の同時測定に成功した。ESR 共鳴が観測できる磁場で、抵抗が上昇していることが観測できた。これは ESR 励起のスピン反転により、超伝導を担う π 電子の内部磁場が乱され、局所的に磁場誘起超伝導状態が壊れていると解釈できる。

(2) 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 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。この系の非線形電気伝導度を幅広い温度磁場領域で詳細に測定し、伝導機構が電荷秩序状態にある電子の個別励起 (電子-ホールペアのかい離) であることを明らかとした。また、低温強磁場で伝導度が 15T 付近から急激に上昇し (負の磁気抵抗)、その変化が 4 桁にも及ぶことを発見した。 π -d 相互作用の作る磁気ポテンシャルがこの巨大磁気抵抗効果を引き起こすことを明らかにしている。さらに詳細な実験を進め、 π -d 電子状態を明らかにしていく予定である。

(3) 三角格子スピン系におけるスピン液体状態の実現可能性に関し、これまで様々なアプローチから議論がなされてきた。現在では、等方的三角格子系の基底状態は 120° 構造と呼ばれる長距離磁気秩序状態であり、スピン液体状態はそれと競合しているものの、エネルギーが高いと考えられている。我々は、強相関極限である Heisenberg モデルを用いて

異方的三角格子スピンの変分モンテカルロ計算を行い、正方格子型の異方性を持つ場合の基底状態の解析を試みた結果、特徴のある相互作用を含めたモデルを考えない限りスピン液体相が実現しないということを明らかにした。今後は、どのようなモデル化が妥当であるかを検証していく。

(4) 単一成分分子性導体 $M(\text{tmdt})_2$ ($M=\text{Ni, Au, Cu}$) に対して、第一原理計算による電子バンド構造を基に、フェルミ面近傍の電子状態を強束縛フィッティングによって有効モデル化した。その際、「左右」の配位子の TTF 骨格上の $p\pi$ 軌道と金属原子周りの $pd\sigma$ および $pd\pi$ 軌道を基底とした、分子内の自由度を分けたモデル化が有効であり、またこれらの混成はどの物質においても重要である、すなわち、これらの系のフェルミ面近傍の電子状態には、従来の分子性導体系とは対照的に、複数の軌道が寄与しこれらがそれぞれ p 軌道と d 軌道が混成した形で関与する特徴的な「 p - d 系」であることを明らかにした。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由) 典型的 π - d 系である BETS 系有機伝導体で Fe イオンの 3d 電子スピンの ESR 測定と電気伝導度の同時測定用プローブを開発し、系統的な実験を行い、多くの成果を得ている。さらに関連する実験的、理論的研究も進んでいる。

4. 今後の研究の推進方策

BETS 系有機伝導体に限らず、様々な π - d 系、 π - π 系においても同様の測定を進め、スピンの自由度を利用した電子相の制御を成功させたい。また実験と理論との密接な交流を通して、解釈を深めて行きたい。

5. 代表的な研究成果

(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 22 件)

- (1) S. Uji, M. Kimata, S. Moriyama, J. Yamada, D. Graf, Density-of-State Oscillation of Quasiparticle Excitation in the Spin Density Wave Phase of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, Phys. Rev. Lett. 105, 267201-1-4 (2010) 査読有
- (2) Y. Takahide, M. Kimata, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Konoike, H. M.

Yamamoto, Charge Transport in Charge-Ordered Layered Crystals θ -(BEDT-TTF) $_2$ MZn(SCN) $_4$ ($M=\text{Cs,Rb}$): Effects of long-range Coulomb interaction and the Pauli exclusion principle, Phys. Rev. B **81** 235110-1-18 (2010) 査読有

- (3) E. Yukawa and M. Ogata, Mean-Field Analysis of Electric Field Effect on Charge Orders in Organic Conductors, J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 023705-1-4 (2010) 査読有
- (4) H. Seo and Y. Motome, Spiral charge frustration in molecular conductor $\text{DI-DCNQI}_2\text{Ag}$, Phys. Rev. Lett. **102**, 196403-1-4 (2009) 査読有
- (5) M. Kimata, Y. Takahide, A. Harada, H. Satsukawa, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Naito, T. Inabe, Interplay between magnetism and conductivity in the one-dimensional organic conductor $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, Phys. Rev. B **80** (2009) 085110-1-6 (2009) 査読有

[学会発表] (計 84 件)

- (1) 宇治進也, Magnetic torque in FFLO state of magnetic-field-induced superconductor, PPHMF, 2011 年 12 月 5 日、フロリダ (アメリカ)、
- (2) 妹尾仁嗣, π - d Mixed Multiband Nature and Magnetic Structure of Single-Component Molecular Conductors, ICoCoM 2010 年 11 月 5 日、スース (チュニジア)
- (3) 大塚雄一, Numerical Study of One-Dimensional π - d Coupled Conductor $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$, ICoCoM 2010 年 11 月 5 日、スース (チュニジア)

[図書] (計 1 件)

妹尾仁 (部分執筆)
出版社：シーエムシー出版
書名：動的構造解析技術と非平衡物質開発の最前線 (腰原伸也編集)
ページ：174 ~ 184 発行年：2009 年

[その他]

領域ホームページ
<http://www.mdf.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>