

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400367

研究課題名(和文) 分子性物質における次元クロスオーバー領域の交差相関物性

研究課題名(英文) Cross-Correlated Physical Properties of Molecular Materials in Dimensional Crossover Region

研究代表者

前里 光彦 (Maesato, Mitsuhiro)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60324604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン結合という比較的強い分子間相互作用を利用し、同形の結晶構造を保ったまま一連の混晶系(DIETSe)₂FeBr₄xCl₄(1-x) [0 < x < 1]を合成することに成功した。良質な単結晶試料を用いて、0.3 Kまでの極低温、45 Tまでの強磁場での物性測定を圧力下も含めて行うことにより、磁性と伝導性に強い相関を見出した。混晶試料において、他の -d複合系では報告例の無い、スピントップ転移に伴う磁性と伝導性の大きなヒステリシス現象を発見した。さらに強磁場下において、磁場誘起相転移や磁気量子振動などの興味深い物性の観測に成功した。

研究成果の概要(英文)：Utilizing iodine-bonding interactions and a mixed-anion approach, we synthesized a series of molecular conductors (DIETSe)₂FeBr₄xCl₄(1-x) [0 < x < 1] while keeping the isostructure. Physical property measurements of the high-quality single crystals at low temperatures down to 0.3 K and high magnetic fields up to 45 T demonstrated simultaneous control of both spin and charge degrees of freedom. We succeeded in introducing large hysteresis associated with a spin-flop transition in both magnetic moment and magnetoresistance in mixed-anion salts, which has never been observed in other -d hybrid systems. We also found intriguing magnetic field-induced phase transitions and quantum oscillations at high fields.

研究分野：固体物性

キーワード：磁性伝導体 -d複合体 強磁場物性

1. 研究開始当初の背景

1981年にJ.B. Torranceらによって発見された中性-イオン性(N-I)転移は、電荷移動量が変化する相転移であるが、格子の歪みも伴いながら、伝導性や磁性や誘電性など複数の物性が変化し得る興味深い現象であり、交差相関物性の研究対象として大きな可能性を持っている。N-I転移系にd電子スピンを導入した物質系は、複合機能性物質として大変興味深い、その開発例は極めて少ない。特に、有機のドナー・アクセプター錯体にd電子スピンを導入し、電荷移動と磁性の相関を見出した例はない。

一方、磁性と伝導性の融合による複合機能性を旨とした-d磁性伝導体の開発は、N-I転移系とは別の流れの中で進展してきた。2000年にCoronadoらは有機の二次元金属層が無機の強磁性層と共存する物質を開発し、2001年に宇治らは、二次元磁性伝導体-(BETS)₂FeCl₄において「磁場誘起超伝導」を発見した。これらは二次元系であるが、本研究では、二次元と一次元の擬一次元電子系に局在磁性(d電子スピン)を導入した物質に注目し、低次元系特有の不安定性を利用した巨大応答を旨とし、d電子スピンの磁場誘起スピンフロップ転移に伴う伝導性のスイッチング・メモリー現象を発見した(M. Maesato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 17452 (2012))。

2. 研究の目的

分子性物質のもつ柔軟性や高い内部自由度を生かしながら、二次元と二次元の間などの次元クロスオーバー領域における交差相関物性の発現を旨とし、-d複合系分子性物質の開発および多彩な外場応答などに関する詳細な物性研究を行う。特に、「電荷」・「スピン」・「格子」が互いに強く結合した交差相関物性の発現を旨とする。

3. 研究の方法

(1)ドナー・アクセプター型 -d複合体の開発(課題1):ドナー・アクセプター錯体は、ドナー分子とアクセプター分子の酸化・還元電位差をコントロールすることにより、イオン性錯体、中性錯体、部分電荷移動錯体の開発が可能である。つまり、電荷移動量の制御が可能である。また、マードルングエネルギーとの拮抗により、N-I転移系も得られる。そのような系にd電子スピンを導入することにより、「電荷」・「スピン」・「格子」が互いに強く結合した交差相関物性の発現を旨とする。

(2)スイッチング・メモリー機能性や交差相関物性を示す擬一次元 -d複合系(課題2):磁場によって伝導性や誘電性が劇的に変化する、あるいは電場によって磁性が変化する交差相関物性を示す -d複合系を開拓を旨とする。その指針として、低次元系特有の不安定性と局在d電子スピンの相関を利

用する。一次元金属は $2k_F$ の周期ポテンシャルに弱い。例えば、d電子スピンの $2k_F$ 反強磁性が擬一次元電子系のスピン密度波(SDW)と共存し、強く相互作用することにより、エキゾチックな磁気輸送現象やスイッチング・メモリー機能性を示す物質の開拓を行う。次元クロスオーバー領域では、バンド幅や次元性を制御することにより、電荷秩序相、SDW相、超伝導相などの多彩な電子相の出現が期待される。これらの秩序相を、圧力・磁場などで制御し、交差相関物性を探索する。

4. 研究成果

(1)ドナー・アクセプター型 -d複合体の開発(課題1):

ドナー分子であるTTFにピリジンを連結したTTF-py分子を用いて、ピリジン部がCuに配位した錯体Cu(hfac)₂(TTF-py)₂を合成した。それをTCNQ誘導体と反応させることにより、ドナー・アクセプター型 -d複合体の新規錯体を合成した。アクセプターとして、TCNQ、CF₃-TCNQ、F₄TCNQ等のTCNQ誘導体をいくつか用いたところ粉末試料を得た。さらにUV,vis-IRスペクトル測定やラマン測定などの各種分光測定により、それぞれの構成成分が含まれていることが分かり、電子状態に関する知見も得た。F₄TCNQ塩は、完全電荷移動型と考えられ、磁化率はCu²⁺に由来すると考えられる局在スピンの常磁性が観測された。拡散法や電解酸化法などの方法を用いて単結晶試料の合成を試みたが、単結晶はまだ得られておらず、結晶構造は分かっていない。

(2)スイッチング・メモリー機能性や交差相関物性を示す擬一次元 -d複合系(課題2):

ハロゲン結合型 -d混晶系の開発
分子性物質はファンデルワールス力などの弱い分子間相互作用によって形成されているため、混晶化はしばしば結晶構造を大きく変化させてしまう。そのため、系統的な電子状態の研究が一般に困難となるが、本研究では、ハロゲン結合という比較的強い分子間相互作用を利用することにより、同形の結晶構造を保ったまま一連の混晶系(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)} [0 < x < 1]を合成することに成功した。ハロゲンは任意の割合で固溶出来、仕込み比にほぼ等しい組成の混晶試料が得られた。

Clをより大きなイオン半径を持つBrに置換していくとd電子の反強磁性転移温度が上昇するとともに電子のSDW転移が徐々に抑制された。後者は、通常の化学圧力効果とは逆の振る舞いである。結晶構造を詳細に検討した結果、ハロゲン結合ネットワークを介して鎖間のドナー分子の相対位置がずれるために、鎖間の分子間相互作用が変化し、負の化学圧力効果が生じていることが明らかとなった。

それぞれの組成の試料について、単結晶を配向した試料を用いて静帯磁率測定を行った。低温磁化率は $S = 5/2$ の高スピンをもつ d 電子スピンの寄与が支配的であり、反強磁性転移に伴う磁気異方性が観測された。さらに、単結晶試料の磁気トルク測定を行い、極低温・強磁場下における磁性について詳細に調べた。ネール温度やワイス温度、飽和磁場は、Br の割合に対してほぼ線形に増加することが分かった。一方で、混晶の磁化過程は母物質とは大きく異なり、反強磁性相境界と飽和磁場の間に大きなギャップが現れることを見出した。すなわち、磁氣的相互作用にランダムネスが導入されることにより、極低温まで長距離秩序が強く抑制される中間磁場領域が現れることが分かった。

混晶系特有のヒステリシス現象

(DIETSe)₂FeBr₂Cl₂ の試料において、極低温下で磁性と伝導性に大きなヒステリシスが現れることを発見した。(DIETSe)₂FeBr₂Cl₂ では b 軸方向の磁場に対して、スピントップ転移を示すが、低温では磁場の掃引によってスピントップ磁場が大きくシフトし、磁性と伝導性に大きなヒステリシスが観測された。

³He 冷凍機を用いた 0.5 K までの SQUID による静帯磁率の測定を行った。磁場掃引を行うと、スピントップ転移に伴って磁化に大きなヒステリシスが現れることや、温度掃引によって、準安定な磁場誘起状態が約 1 K 以下で現れることが分かった。また、それに伴い、伝導性にも大きなヒステリシスが観測された。このように、磁性と伝導性の両方においてヒステリシスが現れるのは、本物質が初めての例であり、ランダムな磁氣的相互作用や共存する SDW の影響などが示唆された(論文)。

ランダム磁氣的相互作用と SDW の協同現象

電子の SDW がヒステリシス現象に及ぼす影響を調べるために、圧力印加により SDW を抑制しながら、磁気輸送測定を行った。磁場角度依存磁気抵抗測定などから、SDW 相はおおよそ 2.2 kbar 以上の圧力下で完全に抑制されることがわかった。スピントップ転移に伴い磁気抵抗は大きく変化し、高圧力下では 150% の正の磁気抵抗変化が観測された。磁場掃引に伴うスピントップ磁場のシフトの大きさは圧力の増加とともに減少し、SDW 臨界圧以上ではほぼ一定となった。このことは、磁性アニオンのハロゲン置換したことによるランダムな磁氣的相互作用に加えて、SDW の共存が磁性と伝導性のヒステリシスに重要な役割を果たしていることを示している。SDW は振幅や波数あるいは位相などの内部自由度を持っており、低温において内部変形のダイナミクスを伴ったガラス的な性質を示すことがある。したがって、SDW のガラス的な性質がランダム磁気交換相互作用と協同することにより、ヒステリシスを増強し

ている可能性が考えられる(論文)。

多重極限環境での新奇的な物性

良質な単結晶試料を用いて、0.3 K までの低温、45 T までの強磁場での物性測定を、静水圧力下も含めて行うことにより、磁性と伝導性のヒステリシス現象や磁場誘起相転移、磁気量子振動など興味深い物性を観測した。

反強磁性相境界において特異な磁気抵抗のヒステリシス現象が観測され、磁性と伝導性に強い相関があることが分かった。さらに、SDW 臨界圧を境に磁気抵抗の振る舞いには顕著な違いが観測された。このことは、磁性と伝導性に強い相関を得るうえで、-d 相互作用の強さの制御だけではなく、電子系の相制御も重要であることを示しており、本研究ではそれを同時に行うことが出来た。

電子の SDW 相を混晶化や圧力により抑制したうえで強磁場を印加すると磁場誘起スピンドensity波(FISDW)転移が観測された。Br 含有量の増大により d 電子スピンの反強磁性相が強磁場側に拡張することにより、FISDW 相と反強磁性相が拮抗するような特異な相挙動が見出された。d 電子スピンの反強磁性相と電子の FISDW 相を併せ持つ物質はこの系しか見つかっておらず、新たな知見が得られた。

強磁場下で磁気抵抗に明瞭な量子振動が観測された。本系は擬次元系であり、磁化には振動が観測されなかったことなどから、Stark 干渉効果に由来する量子干渉効果によるものと考えられる。量子振動は 30 K という高温においても観測されるため、混晶系でありながら非常にクリーンな電子系であることが分かった。

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12件)

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, T. Imakubo, H. Kitagawa, Interplay between spin-density wave and 3d local moments with random exchange in a molecular conductor, Phys. Rev. B, 93, 075124/1-6 (2016). 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.075124

Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, Conducting π -Columns of Highly Symmetric Coronene, the Smallest Fragment of Graphene, Chem. Eur. J., 22, 6023-6030 (2016). 査読有.

DOI: 10.1002/chem.201505023

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D.

Graf, J. S. Brooks, Unconventional Magnetic and Resistive Hysteresis in an Iodine-Bonded Molecular Conductor, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 10169-10172 (2015). 査読有.

DOI: 10.1002/anie.201503824

Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, G. Saito, Spin-Disordered Quantum Phases in a Quasi-One-Dimensional Triangular Lattice, *Nat. Phys.* 11, 679-683 (2015). 査読有.

DOI: 10.1038/NPHYS3359

M. Servol, N. Moisan, E. Collet, H. Cailleau, W. Kaszub, L. Toupet, D. Boschetto, T. Ishikawa, A. Moréac, S. Koshihara, M. Maesato, M. Uruichi, X. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, M. Lorenc, Local response to light excitation in the charge-ordered phase of $(\text{EDO-TTF})_2\text{SbF}_6$, *Phys. Rev. B*, 92, 024304/1-9 (2015). 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.024304

Y. Yoshida, H. Hayama, M. Ishikawa, A. Otsuka, H. Yamochi, Y. Nakamura, H. Kishida, H. Ito, M. Maesato, G. Saito, Ambient-Pressure Organic Superconductor $-(\text{ET})_2\text{Ag}(\text{CN})[\text{N}(\text{CN})_2]$ Formed with Polymeric Silver(I) Complex Anion, *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, 123801/1-5 (2015). 査読有.

DOI: 10.7566/JPSJ.84.123801

T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, A. Otsuka, H. Yamochi, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Ito, H. Kishida, Quantum Spin Liquid: Design of a Quantum Spin Liquid next to a Superconducting State based on a Dimer-Type ET Mott Insulator, *J. Mater. Chem. C* 3, 1378-1388 (2015). 査読有.

DOI: 10.1039/C4TC01701C

D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, A. F. Shevchun, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, Metallic and Mott Insulating Spin-Frustrated Antiferromagnetic States in Ionic Fullerene Complexes with a Two-Dimensional Hexagonal $\text{C}_{60}^{\bullet-}$ Packing Motif, *Chem. Eur. J.* 20, 7268-7277 (2014). 査読有.

DOI: 10.1002/chem.201304763

〔学会発表〕(計 2 8 件)

M. Maesato, Y. Yoshida, Y. Shimizu, T. Hiramatsu, G. Saito, H. Kitagawa, High pressure and high magnetic field studies

of the spin gapped organic Mott insulator with distorted triangular lattice, *Pacificchem 2015*, 米国ハワイ州ホノルル, 2015年12月15-20日.

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks, Correlations between magnetism and conductivity in quasi-one-dimensional -d molecular conductors $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$, *Pacificchem 2015*, 米国ハワイ州ホノルル, 2015年12月15-20日.

M. Maesato, Y. Shimizu, A. Otsuka, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, Quantum spin systems in -ET salts, *ISCOM 2015*, ドイツバイエルン州バートゴギング, 2015年9月6-11日.

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks, Spin-charge coupling in a series of -d molecular conductors $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$, *ISCOM 2015*, ドイツバイエルン州バートゴギング, 2015年9月6-11日.

M. Maesato, Spin Liquid and superconductivity in molecular conductors, *ゴードン会議*, 米国メイン州ルイストン, ベイツ大学, 2014年8月4-7日.

G. Kawaguchi, M. Maesato, T. Komatsu, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks, Spin-charge coupling in the -d molecular conductors $(\text{DIETSe})_2\text{MBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [M=Fe,Ga], *ゴードン会議*, 米国メイン州ルイストン, ベイツ大学, 2014年8月4-7日.

M. Maesato, Novel -d Conductors in the Dimensional Crossover Region, *ISSMM2013*, 東京工業大学, 2013年11月4-8日.

M. Maesato, G. Kawaguchi, H. Kitagawa, T. Imakubo, A. Kiswandhi, D. Graf, J. S. Brooks, Anomalous Magnetotransport in DIETSe salts, *ISCOM2013*, カナダケベック州 モントリオール, 2013年7月14-19日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前里 光彦 (MAESATO, Mitsuhiko)
京都大学・理学研究科・准教授
研究者番号：60324604

(2)連携研究者

今久保 達郎 (IMAKUBO, Tatsuou)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号：60291332

(3)研究協力者

James S. Brooks
米国フロリダ州立大学・国立強磁場研究
所・教授

Eric Collet
仏国レンヌ大学・教授

Lahcene Ouahab
仏国レンヌ大学・教授