

加藤分子物性研究室 Condensed Molecular Materials Laboratory

主任研究員 加藤 礼三 (理博)
KATO, Reizo (Dr. Sci.)



キーセンテンス：

1. 新しい超分子構造を開発し、その電子物性を解明する
2. 分子性固体における、結晶構造と電子物性との相関を解明する
3. 物理的あるいは化学的手法によって、分子性導体の電子状態を制御する

キーワード：

分子性固体、分子性導体、分子素子、超分子、結晶構造、電子構造、電気・磁氣的性質、光誘起相転移、誘電特性、超伝導、強相関電子系

研究概要

当研究室は、純粋な有機物から遷移金属錯体まで多岐にわたる「分子」を構成成分とする、機能性物質、特に超伝導体を含む電気伝導体の開発を行っている。分子性導体は、みかけの複雑さに反して、明快で見通しの良い電子構造を持つ。その多様な物性は、低次元性、強い電子相関、格子の柔らかさなどに由来している。分子性導体では、多様な分子修飾が可能であり、分子修飾による物性の精緻な制御が可能である。我々は、分子集合体の物性を合成化学的手法で制御することによって新しい物質を創造し、分子の特性を反映した新しい機能や現象を見いだすことを目指している。

1. 金属錯体系分子性導体の開発

金属-ジチオレン錯体は、伝導性や磁性の観点から非常に興味深い物質群である。その特徴の一つは、HOMOとLUMOのエネルギーが小さい点にある。単一成分分子性金属の実現もこの性質に由来する。また、Pd(dmit)₂ (Scheme) のアニオンラジカル塩では、この性質と強い2量体形成とが相まって、HOMOとLUMOの準位交叉が起こり、軌道の自由度が物性に反映される。

(1) 分子性導体β'-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂のスピ液体状態 (加藤、崔、山下、上田、山本; 田嶋 (陽)、田嶋 (尚)、石井、福永、久保)

金属錯体Pd(dmit)₂のアニオンラジカル塩β'-Et_xMe_{4-x}Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z= P, As, Sb; x= 0, 1, 2) は、二量体[Pd(dmit)₂]₂が三角格子 (近似的に二等辺三角形) を形成し、電子相関とフラストレーション、さらに軌道の自由度が生み出す多様な物性が観測されるMott系である。常圧ではMott絶縁体であるが、対カチオンに依存して、三角格子の異方性 (t'/t ; t, t' は二量体間の遷移積分、図1) が変化し、その基底状態も多様に変化する。特に、Z=Sbの場合、Me₄Sb→EtMe₃Sb→Et₂Me₂Sbと対カチオン中のエチル基の数が増加するにしたがって、二量体の格子は正三角形 ($t'/t=1$) に近づき、基底状態は反強磁性秩序→量子スピン液体→電荷秩序 ($2[\text{Pd(dmit)}_2]_2^- \rightarrow [\text{Pd(dmit)}_2]_2^0 + [\text{Pd(dmit)}_2]_2^{2-}$) と変化する。量子スピン液体相の熱容量と熱伝導率の温度依存性には、この物質が絶縁体であるにもかかわらず金属 (フェルミ液体) と同様に、温度比例項 γT が存在する。これは、最低励起がギャップレスであることを意味している (一方、¹³C-NMRのスピ液体緩和率は、ノードのあるギャップの存在を示唆している。しかし、磁場を弱くすると「ギャップ」が生じる温度は低温側へシフトしていく)。また、ウィルソン比 ($\chi_0/\mu_B^2)/(\gamma/k_B^2)$ (χ_0 : 磁化率の低温極限、 γ : 比熱係数) は1.13と1に近く、この量子スピン液体のフェルミ液体的性格を示唆している。ここで、三角格子の異方性 (t'/t) を連続的に変化させることができれば、2次相転移で生じる反強磁性秩序相と量子スピン液体相との境界には、量子臨界点が存在すると予想される。一方、量子スピン液体相が、1次相転移で生じる (磁性を失い電荷の自由度が支配的になる) 電荷秩序相へ移行する過程で何が起こるかという問題も興味深い。そこで、三角格子の異方性を精密に制御して相境界における物性を明らかにするために、これらの混晶を作製し、その物性を検討している。

今年度は、EtMe₃Sb塩 (量子スピン液体) と、Et₂Me₂Sb塩 (電荷秩序) およびMe₄Sb塩 (反強磁性秩序) との混晶系を系統的に合成し、その物性を評価した。混晶系を用いた実験では、得られた結晶のカチオン比の決定が必要である。単結晶1個を溶解させた溶液に対して質量分析 (ESI法) を行うことで、単結晶1個ごとのカチオン比を精密に決定できるようになった (図2, 3)。得られた混晶は、結晶

間の混晶比のばらつきが1%程度の均質なものであった。格子定数の混晶比依存性は、カチオン内のエチル基の平均個数の変化が異方的化学圧力として作用していることを示している。三角格子の異方性は、混晶比に対し連続的に変化した。 β' -Pd(dmit)₂塩ではカチオンに依存してPd(dmit)₂分子はわずかであるが三日月型に変形しており、混晶においてもこの変形が遷移積分に重要な影響を及ぼしていることがわかった。

磁化率および¹³C-NMR測定により相図は精密化された(図1)。電荷分離を示すEt₂Me₂Sb塩のカチオン部位にEtMe₃Sb⁺を加えると、急速に電荷分離転移が消失しEtMe₃Sb⁺を20%以上加えた系ではスピ液体様の振る舞いが見られた。同様に、反強磁性秩序を示すMe₄Sb塩のカチオン部位にEtMe₃Sb⁺を加えた混晶系では、急速に反強磁性秩序が消失しEtMe₃Sb⁺を36%以上加えた系はスピ液体様の振る舞いを示した。

混晶塩 (Me₄Sb)_{1-x}(EtMe₃Sb)_x[Pd(dmit)₂]₂に関して、混晶比xが0.48以上の試料の低温熱容量を測定したところ、ギャップレス励起を示す熱容量の温度比例項の係数γに大きな変化は見られなかった。一方、純粋なEtMe₃Sb塩と比較して、格子熱容量や4 K 近傍に観測された熱異常には変化が見られた。これより、混晶比xが大きい試料では、確かに電子・結晶構造が変化しているが、ギャップレス励起には大きな影響を及ぼしていないことがわかった。さらに、混晶比が高い反強磁性塩に近い試料の熱容量を測定したところ、x=0.36 前後で、xの減少に伴いγの値が急激に減少することがわかった。この挙動は、磁化率測定における反強磁性秩序の形成と整合する結果である。これらの結果は、ギャップレス励起が量子スピ液体の本質的な性質であることを示唆している。

また、これらのPd(dmit)₂塩の熱容量には、1 K以下に対カチオンのプロトン(-CH₃ローテーション)由来と考えられる異常が存在し、極低温での電子スピ熱容量の決定が妨げられていた。今年度は、カチオン内の水素原子を完全に重水素に置換した塩を合成することに成功した。これによって純粋な電子スピ熱容量をとらえることが可能になると期待される。

(dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)

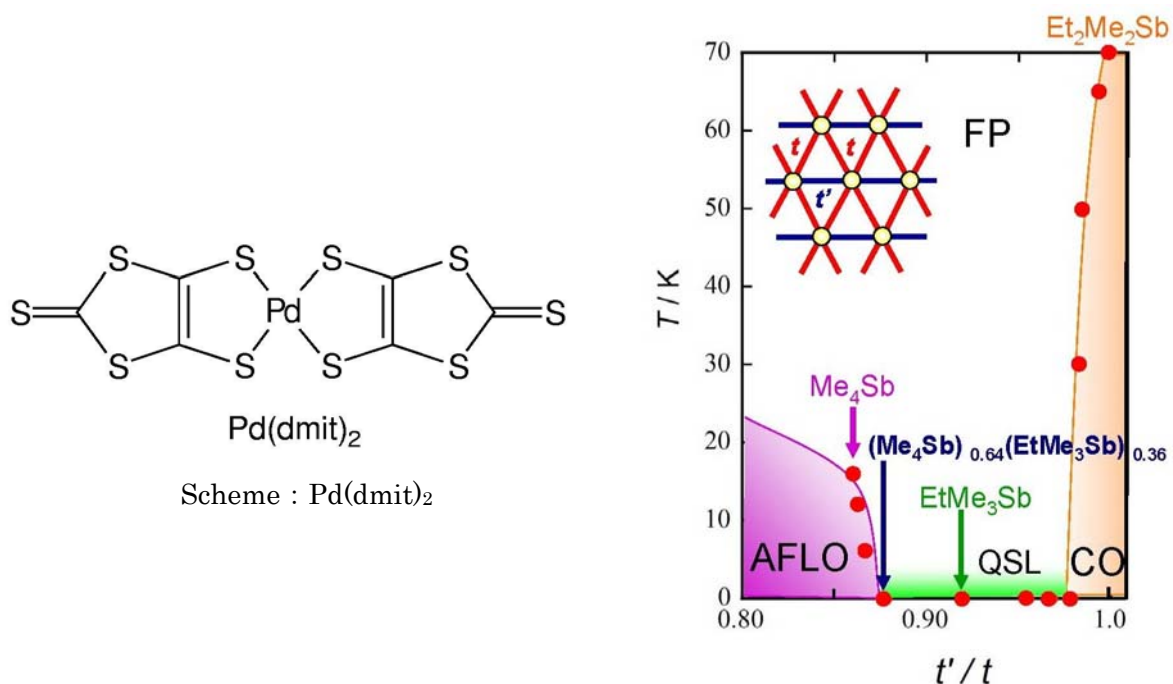


図1 : β' -Pd(dmit)₂ 系の相図 : t, t' は二量体間の遷移積分、FP; Frustrated paramagnetic state, AFLO; Antiferromagnetic long-range ordered state, QSL; Quantum spin liquid, CO; Charge ordered state

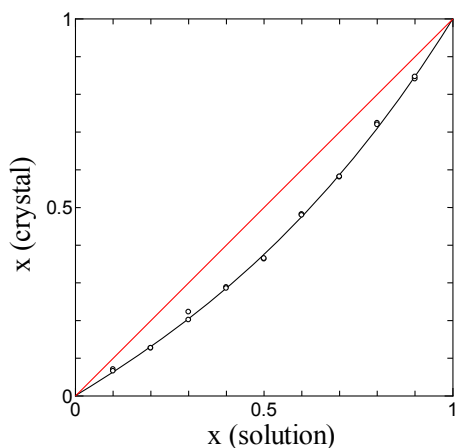


図 2 : $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶系の仕込み比と混晶比

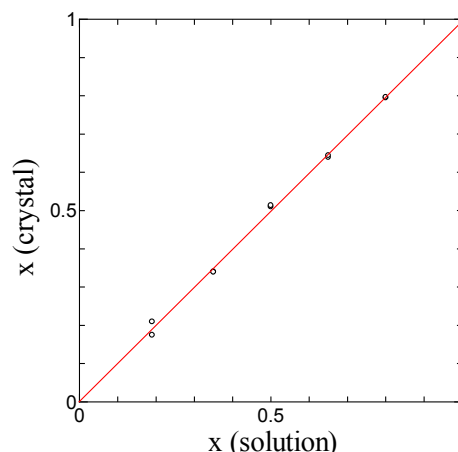
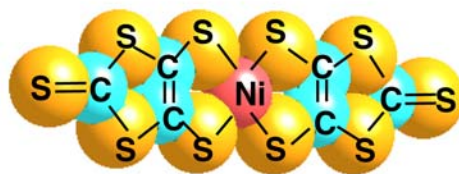


図 3 : $(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 混晶系の仕込み比と混晶比

(2) 超高压下における単一成分分子性結晶 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の電気的性質 (崔、圓谷、加藤 ; 宮崎、岡野)

約10年前、世界で初めて単一成分からなる分子性金属 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が開発され、研究者の注目を集めるようになった。その後、金属性を保ちながら110 Kという分子性伝導体としては非常に高い温度での反強磁性転移を示す $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ が発見された。しかし、伝導性の良い単一成分分子性金属は大型の単結晶の成長が非常に難しく、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ 場合も、単結晶で物性を詳細に調べるほどの大きい結晶が得られていないため、磁性と伝導性の関係が現在も未解明である。その反面、伝導性の悪い単一成分分子結晶は比較的大型な単結晶を得易いので、これらの絶縁性結晶へ超高压を印加して金属状態を実現することは、単一成分分子性金属の探索における重要なアプローチの一つである。今回、ダイヤモンドアンビルセルを用いて金属錯体系分子性導体の基礎物質である中性 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の単結晶に対し、25.5万気圧以上の高い圧力までの四端子法電気抵抗測定を行い15.9万気圧で金属になることを見いだした。第一原理バンド計算でも、非常に高い圧力で(～20万気圧)三次元的なフェルミ面と二次元的フェルミ面が現れることが明らかになった。

(tmdt = trimethylenetetraithia fulvalenedithiolate, dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)

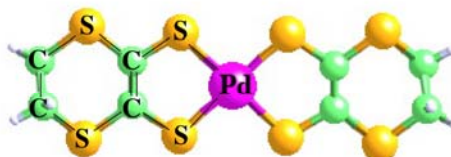


$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$

(3) 単一成分分子性伝導体 $[\text{M}(\text{ddd})_2]$ (M=Ni, Pd) の超高压下での電気的性質 (崔、加藤)

単一成分分子性結晶 $[\text{M}(\text{ddd})_2]$ (M=Ni, Pd)の単結晶を作製し、ダイヤモンドアンビルセル (DAC)を用いて超高压下での電気的性質を21.6万気圧まで測定した。Ni錯体とPd錯体は結晶学的に同型であり、Pd錯体の格子の方が小さくなっている。 $[\text{Ni}(\text{ddd})_2]$ は常圧では絶縁体であり、約5万気圧から抵抗測定が可能となる。室温抵抗率は圧力の増加とともに小さくなる。10万気圧より低い圧力領域では活性化エネルギーが圧力増加とともに小さくなるが、それ以上ではほとんど変化しない。一方、 $[\text{Pd}(\text{ddd})_2]$ は常圧では絶縁体であるが、約3万気圧から抵抗測定が可能となる。圧力の増加とともに室温抵抗率は小さくなり、12万気圧では室温から液体ヘリウム温度まで電気抵抗の温度依存性がほとんど無くなった。しかし、それ以上の圧力では伝導性が悪くなる傾向が見られた。

(ddd=5,6-dihydro-1,4-dithiin- 2,3-dithiolate, dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)



$[\text{Pd}(\text{ddd})_2]$

(4) フッ素化されたオニウムカチオンを有する Pd(dmit)₂ 塩の物性 (野村、崔、Abdel Jawad、圓谷、大島、山本、加藤；田嶋 (陽))

ジチオレン錯体 Pd(dmit)₂ のラジカルアニオン塩は通常モット (Mott) 絶縁体である。結晶が二量体 [Pd(dmit)₂]₂ の三角格子を有するため、その絶縁相と金属相の間には、強相関とスピンプラストラーションが競合・共存しており、物理的・化学的修飾 (化学圧力) などの効果により電子物性を緻密に制御することが可能である。特にサイズの小さい四級オニウムカチオン R₄Z⁺ を有するアニオンラジカル塩 (R₄Z)[Pd(dmit)₂]₂ (R = Me, Et) においては、そのアルキル基 R を修飾することで基本的な結晶構造 (βあるいはβ型) を変えることなく、二量体 [Pd(dmit)₂]₂ 間の遷移積分、つまり三角格子の異方性を制御できることがわかっている。しかし、アルキル基 R が嵩高くなると、基本的な結晶構造を保てなくなるという合成化学上の問題があった。

そこで、水素原子に次いでファンデルワールス半径の小さいフッ素原子を R に導入することで、(R₄Z)[Pd(dmit)₂]₂ 塩の微細な化学修飾を行った (図 4)。その結果、基本的な結晶構造を保ったまま三角格子の異方性が変化し、電気的物性や磁性が劇的に変わることを見いだした。既に、フッ素の入ったアンモニウム塩 β-(FCH₂)Me₃N[Pd(dmit)₂]₂ が常圧で金属的性質を示すことを報告していたが、含フッ素ホスホニウム塩 β'-(FCH₂)Me₃P[Pd(dmit)₂]₂ も同様の条件下で金属状態を示すことがわかった (図 5)。これらの結果は、フッ素を含まない (R₄Z)[Pd(dmit)₂]₂ 塩が常圧下において Mott 絶縁体であることと対照的である。β-(FCH₂)Me₃N 塩は、高温領域での磁化率が温度に依存しないパウリ常磁性的振る舞いを示したが、16 K において反強磁性転移を示した。一方、β'-(FCH₂)Me₃P 塩の磁化率は、高温領域で 2 次元三角格子系ハイゼンベルグ反強磁性体に特徴的な温度依存性を示し、29 K で反強磁性秩序を示した。カチオンのフッ素化により三角格子へ異方的化学圧力が加わり、バンド幅が広がったことにより、常圧下でも金属的振る舞いが現れたと考えられる。特にフッ素化されたカチオンの導入によって、結晶の b 軸が短くなる傾向が見られた。b 軸は、二量体が形成する三角格子の一辺、すなわち遷移積分 t_s に沿っており (図 6)、この向きに化学圧力が加わっていることを示唆している。また、フッ素化されていない (Me₄N)[Pd(dmit)₂]₂ が、b 軸方向の一軸歪みを加えることで容易に金属状態を示すことから、この方向への圧力は系を金属化させる重要な鍵となることがわかった。

(dmit = 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

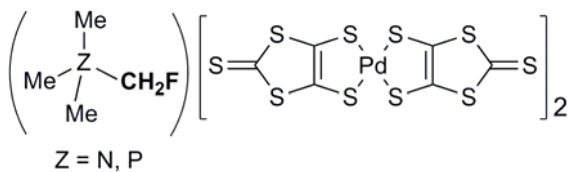


図 4 : フッ素化されたオニウムカチオンを有する Pd(dmit)₂ 塩

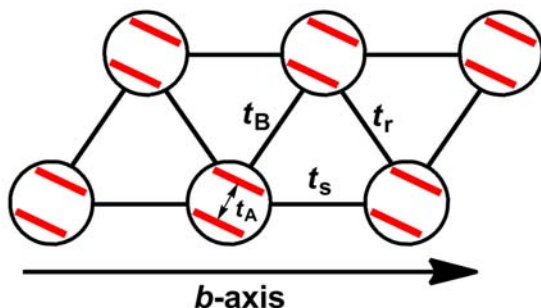


図 6 : 二量体 [Pd(dmit)₂]₂ ラジカルアニオンが形成する三角格子 (結晶 b 軸は t_s に平行)

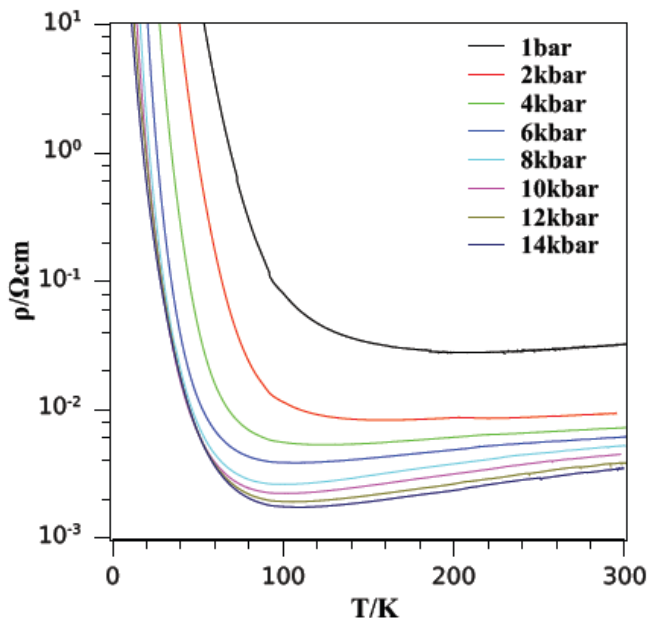


図 5 : β'-(FCH₂)Me₃P[Pd(dmit)₂]₂ の抵抗率の温度依存性および圧力依存性

(5) 中心金属に白金を有するdmit錯体塩の構造と物性 (野村、崔、Abdel Jawad、圓谷、大島、加藤；田嶋 (陽))

強相関とスピンプラストラレーションが競合・共存したモット絶縁体Pd(dmit)₂塩においては、物理的 外部刺激や化学修飾 (化学圧力) などの効果により、電子物性を緻密に制御することが可能である。四級オニウムカチオンR₄Z⁺を有するパラジウム錯体塩(R₄Z)[Pd(dmit)₂]₂では、そのカチオンを修飾することで基本的な結晶構造 (βあるいはβ型) を変えることなく、二量体[Pd(dmit)₂]₂間の遷移積分を制御でき、伝導性や磁性が変化する。一方、金属dmit錯体の中心金属をパラジウムから白金に替えることで、二量体内の金属間距離を変え、二量体内の遷移積分を制御できる可能性がある。しかし、βあるいはβ型結晶における白金dmit錯体塩の研究は、β-Me₄N塩のみに限られており、この塩の伝導性や結晶構造、光学伝導度スペクトルを除いては詳しい研究が行われていなかった。

四級オニウムカチオンとしてMe₄N⁺、(FCH₂)Me₃N⁺、Me₄P⁺、Me₄As⁺およびMe₄Sb⁺を有する白金錯体塩(R₄Z)[Pt(dmit)₂]₂を電解酸化法によって作成した (図7)。(FCH₂)Me₃N塩はβ型、Me₄N塩もほとんどがβ型であったが、γ型結晶もマイナー成分として存在することがわかった。一方、Me₄P、Me₄AsおよびMe₄Sb塩はそれぞれβ型構造を有している。[Pt(dmit)₂]₂分子は二量化しているが、β-Me₄Nおよびβ-(FCH₂)Me₃N塩の場合は二量体内のPt-Pt距離が約3.16 Åであり、Pd(dmit)₂塩の場合と同等である。一方、γ-Me₄Nおよび各種β塩ではPt-Pt距離が3.23-3.30 Åとなり、[Pt(dmit)₂]₂分子は比較的弱く二量化していることがわかった。第一原理計算によるバンド構造は、結合性HOMOバンドと反結合性LUMOバンドの準位とが逆転しており、Pd(dmit)₂系のバンド構造と類似している。電気伝導度測定によると、β-(FCH₂)Me₃N塩およびβ塩は、常圧下においても高温領域で金属的な挙動を示し (図8)、通常のPd(dmit)₂塩とは異なる。金属状態を示す理由としては、二量化の度合いが弱くなったことで、二量体上のオンサイトクーロン相互作用が減少したことがあげられる。また、上記いずれのPt(dmit)₂塩も低温で金属-絶縁体転移を起こす。低温X線構造解析および磁化率測定によると、これらの転移温度(T_c = 158-215 K)以下では構造変化が起こるとともに、非磁性状態となる。これらの結果は、T_c以下では、二量体[Pt(dmit)₂]₂間の電荷移動により、0価の二量体と-2価の二量体を形成する電荷秩序の状態になっていることを示す。

(dmit = 1,3- dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

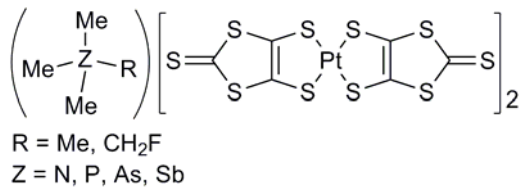


図7：四級カチオンを有する [Pt(dmit)₂]₂ 塩

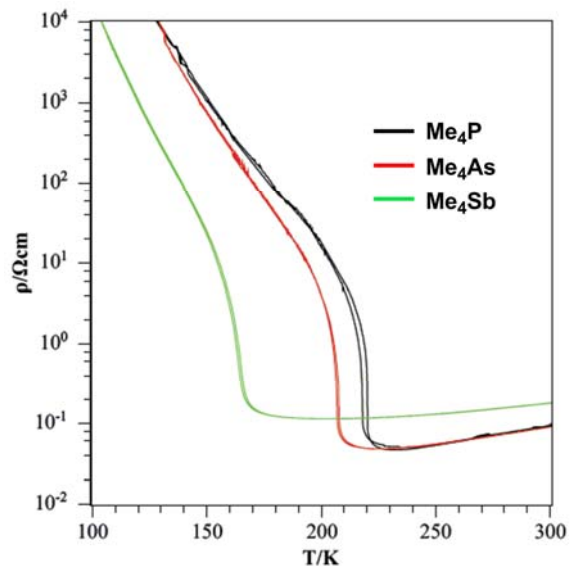


図8：β-(Me₄Z)[Pt(dmit)₂]₂ 塩の抵抗率の温度依存性 (常圧測定下)

(6) Pd(dmit)₂塩の誘電特性 (Abdel Jawad、加藤 ; 田嶋 (尚))

ダイマーモット絶縁体β'-Et_xMe_{4-x}Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z= P, As, Sb; x= 0, 1, 2)の誘電特性を系統的に調べ、異常な誘電応答を見いだした。この誘電異常の周波数および温度依存性は、リラクサー誘電体に見られる誘電分散と良く似ており (図9)、分極がそろった領域が不均一に生じていることを示唆している。このような誘電異常は同じくダイマーモット絶縁体であるκ-(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃で最初に報告されており、これが多くのダイマーモット絶縁体に共通の現象であり、電気双極子モーメントの起源は (電荷秩序を起こすEt₂Me₂Sb塩を除けば) 二量体に内在する電荷の自由度であると考えている。

キュリー定数から求めたβ'-型Pd(dmit)₂塩の双極子モーメントは、カチオン依存性をほとんど示さなかった。一方、キュリー温度は、電子相関効果t_A/W (t_Aは二量体内の遷移積分 (オンサイトクーロン相互作用の目安)、Wはバンド幅)との相関関係が見られる (図10)。今後、さらに詳細な実験を行い、これらの相関関係が、幾何学的フラストレーションに起因するものなのか、あるいは電荷秩序を示すEt₂Me₂Sb塩と反強磁性秩序を示す塩 (Me₄P, Me₄As, EtMe₃As, Et₂Me₂P, Me₄Sb, Et₂Me₂As)との境界で起こる現象に由来するのかを明らかにする予定である。

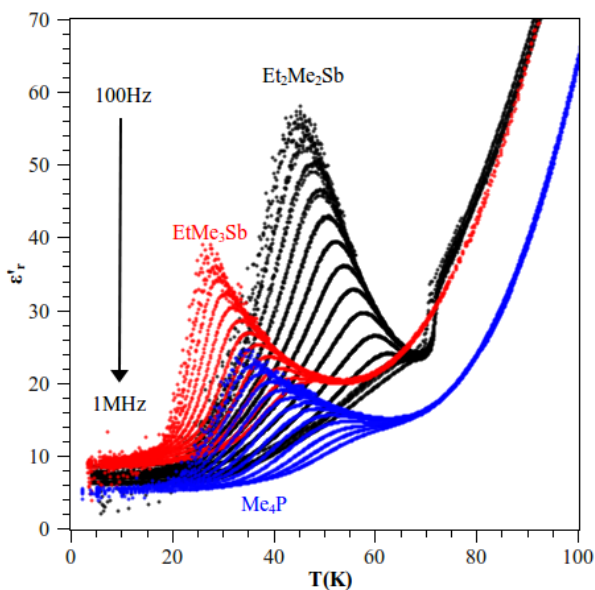


図9 : Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂, EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂, Me₄P[Pd(dmit)₂]₂の誘電率 (面間方向) の実部の温度・周波数依存性。

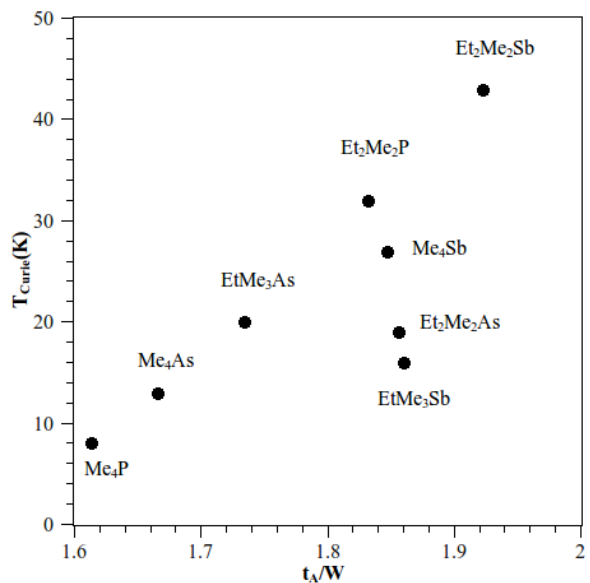
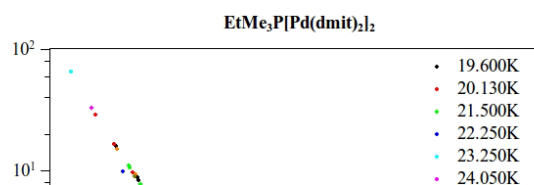
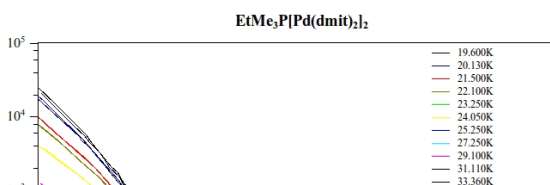


図10 : β'- Pd(dmit)₂塩の誘電率測定から得られたキュリー温度と (室温における) 電子相関効果との関係。t_Aは二量体内の遷移積分 (オンサイトクーロン相互作用の目安)、Wはバンド幅。

(7) EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂におけるモット転移の臨界性 (Abdel Jawad、加藤 ; 田嶋 (尚)、渡邊、石井)

我々は、圧力下で超伝導体となるダイマーモット系 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ のホール係数が温度-圧力相図の特定の領域で異常な温度依存性を示すことを見いだした。この起源を明らかにするために、ヘリウムガスを圧力媒体として、この系の温度-圧力相図を精密に検討することを始めた。図11の圧力掃引による電気抵抗データから、モット転移の臨界点が 33.5K, 1765 bar 付近であることがわかった。さらに臨界指数(δ, β, γ)として(3/2, 2, 1)が得られた (図12)。これは通常の普遍性クラスの値とも、また他のダイマーモット系 κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Clで報告されている (δ, β, γ)=(2, 1, 1)とも異なる。今後、ホール効果を含め、さらに詳細な検討を行う予定である。



度

(8) 第一原理計算による(Cation)[Pd(dmit)₂]₂の構造と電子状態 (圓谷、加藤 ; 宮崎)

金属ジチオレン錯体Pd(dmit)₂のアニオンラジカル塩 (Cation)[Pd(dmit)₂]₂ (Cation= Et_xMe_{4-x}Z, x= 0, 1, 2, Z= P, As, Sb; Et= C₂H₅, Me= CH₃)は、二量体 [Pd(dmit)₂]₂⁻を含むモット絶縁体である。カチオンの異なる一連のβ'型Pd(dmit)₂塩に対し、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて、電子状態を調べた。これまで、カチオンの違いによりPd(dmit)₂の二量体内と二量体間の構造が少しずつ異なり、この物質群のバンド幅やフェルミ面の異方性が制御されるということは拡張ヒュッケル法に基づくtight-binding近似のバンド計算で指摘されてきた。今回、より精度の高い第一原理計算によって得られた電子構造からも、カチオンが異なるとバンド幅およびフェルミ面の形状に有意な変化が見られることが示された。図1 3にEt₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂、図1 4にMe₄P[Pd(dmit)₂]₂に対して第一原理計算で得られたフェルミ面を示す。Et₂Me₂Sb塩では、2つの楕円がほぼ重なって現れている。それに対してMe₄P塩では、楕円がそれぞれ傾き、異方的となる。また、2つの楕円が交わる点に節があることがわかった。これはカチオン層を挟んだ(結晶学的に等価な)2つのPd(dmit)₂層間の相互作用によるものであると考えられる。カチオンが異なった場合のバンド幅については第一原理計算の結果とtight-binding法の結果との定量的な違いはあるが、二量体が形成する準三角格子の異方性と相関があることがわかった。さらに、一般化密度勾配近似(GGA)の範囲内で内部座標の最適化を実行した結果、カチオンが異なった場合にPd(dmit)₂の二量体構造に変化が見られ、それに起因するバンド構造との関わりについて調べている。

(dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)

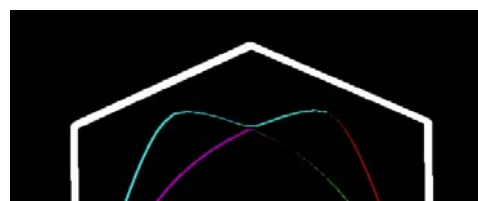
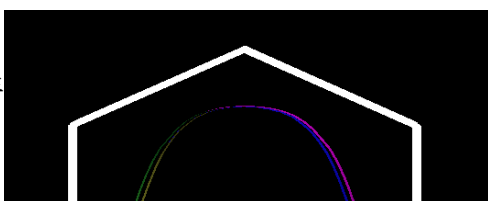


図 1 3 : $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のフェルミ面

図 1 4 : $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ のフェルミ面

(9) bi-layer構造を有する新奇な $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩の開発 (草本、山本、大島、山下、加藤；田嶋 (尚))

bi-layer 構造を有する新奇な $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩の開発を目的として、アルキル-モノハロチアゾリウムカチオンに注目した。このカチオンは、今まで bi-layer $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩の開発に用いられてきたアルキルジハロピリジニウムカチオンよりも分子サイズが小さいことから、結晶内において $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカルがより密に集積されることが予想される。本研究ではエチル-4-ブロモチアゾール (Et-4BrT) を対カチオンとする $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオンラジカル塩 (Et-4BrT)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂ (図 1 5 : Scheme) の結晶および電子構造、磁気特性ならびに電気伝導性を調べた。単結晶 X 線構造解析の結果、単位格子中において結晶学的に独立な二つの $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ アニオン (A および B) がそれぞれ独立した層を形成しており、この塩が bi-layer system を形成していることが明らかとなった (図 1 6)。結晶中ではカチオン上の臭素原子-アニオンの硫黄原子間のハロゲン結合のみならず、カチオンの硫黄原子とアニオンの硫黄原子間にも原子間接触が見られ、これらの超分子相互作用が bi-layer 構造の形成に寄与していると考えられる。バンド計算および電気磁気特性測定の結果、この塩は両層共に Mott 絶縁化状態にある bi-layer Mott insulator であることがわかった。この塩の詳細な磁気測定の結果、30 K 以下では、スピン間相互作用が反強磁性的である層と強磁性的である層が共存していることが示唆された (図 1 7)。さらに、磁気抵抗測定の結果、この塩は 1 GPa の圧力下、4 K において大きな負の磁気抵抗 (-75 % at 7 T) を示すことがわかった。

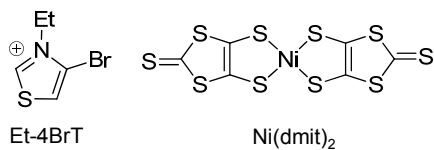


図 1 5 : (Et-4BrT)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂

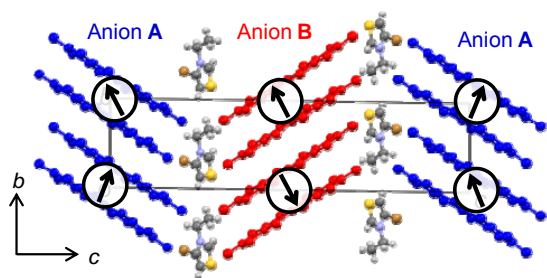


図 1 6 : (Et-4BrT)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂ の結晶構造

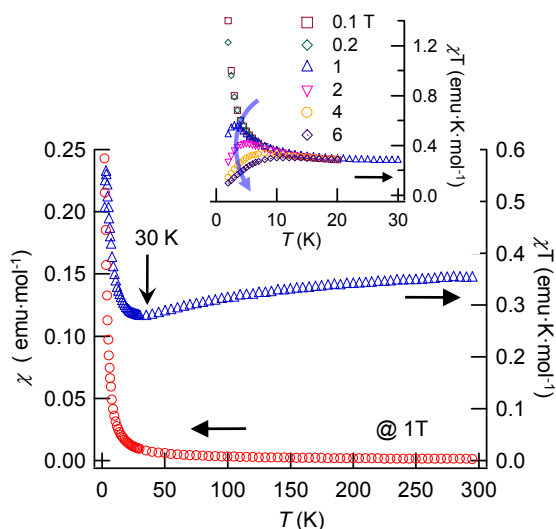


図 1 7 : (Et-4BrT)[$\text{Ni}(\text{dmit})_2$]₂ の磁気挙動の温度依存性および磁場依存性

(10) フェロセン-TTF 融合ドナーを用いた新奇な分子性磁性伝導体の創成 (草本、加藤)

分子性磁性伝導体は、伝導性と磁性を併せ持つ多機能性分子性固体として注目されている。この系では、伝導電子と局在スピンの働く相互作用により、巨大磁気抵抗や磁場誘起超伝導などの新奇な物性が発現される。このような電子間相互作用に基づく新奇物性の創成は、物性科学の新たな分野の開拓につながるため重要である。

今回我々は、今までにない機構で新奇な物性を発現しうる分子性磁性伝導体の開発を目的として、有機ドナー分子 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ からなる分子性導体を考えた (図 1 8)。この分子はフェロセン (Fc) とテトラチアフルバレン (TTF) という二つの電子ドナー部位から成る。この分子の酸化挙動を図 1 8 に示す。図 1 8 中の **C** では局在スピンと π ラジカルが近い位置に固定されているため、この状態で分子性磁性伝導体が構築できれば、結晶構造に依らず、伝導電子-局在スピン間相互作用とそれに基づく物性発現が期待できる。一方 **A**, **B** において、両状態を熱、光などの外部刺激により変換できれば、**A-B** の相互変換に基づく分子性導体の物性のスイッチングが可能になる。これらを実現するには、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の酸化体において (**A**, **B**, **C** において) Fc と TTF 部位間に有効な電子相互作用が働くことが重要となる。

本年度は、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{SMe}, \text{CF}_3$) の実用的な合成法を確立した。室温ベンズニトリル中における $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の酸化還元挙動をサイクリックボルタンメトリー法により調べ、他の類似分子と比較したところ、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ では一電子酸化により TTF 部位が酸化され **A** となる一方、 $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$ では Fc 部位が酸化され **B** となることが示唆された。この結果は、置換基 R により TTF 部位の電子ドナー性を制御することで、図 1 8 に示す **A**, **B** の相対的な安定性を制御できる、ということを示している。

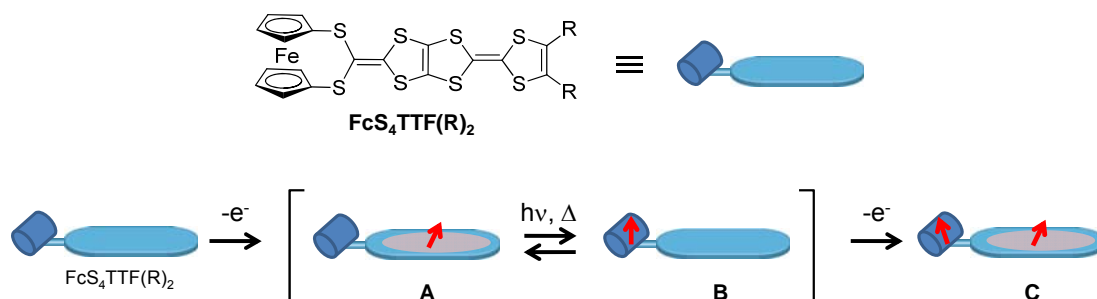


図 1 8 : $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ の分子構造と酸化還元挙動

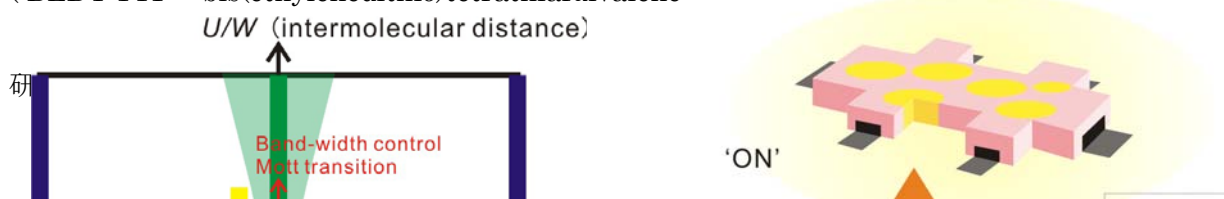
2. 分子性導体の基板上電界効果測定と有機モット・トランジスタの実現

(1) ゲート電界による電子相制御 (山本、須田、木村、加藤)

強相関分子性導体 (モット絶縁体・電荷秩序絶縁体) の薄膜単結晶を用いて電界効果トランジスタ (FET) を作製し、その性能向上と複数パラメータによる同時物性制御の検証を行った。強相関物質の物性は図 1 9 に示すようにバンドフィリングに非常に敏感なため、新しいスイッチング素子として利用できる可能性もある。これまでの研究で、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の薄膜単結晶を SiO_2/Si 基板に張り付けると低温でモット絶縁状態が実現し n 型のトランジスタ動作が可能となることが明らかとなっているが、今年度は物質のレパートリーを増やし、各々の差異を比較検討するために、モット絶縁体である $(\text{BEDT-TTF})(\text{TCNQ})$, $(\text{BEDT-TTF})_2\text{CuCl}_2$, $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 、および電荷秩序絶縁体である $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ の電界効果測定を行った。前 3 者は結晶成長において電気分解法を用いることなく成長させるため、これまでとは異なる方法論での結晶育成が必要であったが、幸い 500 nm 以下の厚みを持つ薄膜単結晶を得ることが可能となり、電界効果の測定にも成功した。いずれも両極性の電界効果を示したが、その電界効果移動度はそれほど高くなく、界面の品質向上などが今後の課題である。一方、電荷秩序絶縁体である $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ についても電界効果測定を行ったが、この場合はゲート電圧を上げていくと、負のトランスコンダクタンスを示すことが明らかとなった。これはチャンネル厚の減少に伴うキャリア散乱の増加に依る現象ではないかと考えられるが、詳細は今のところ不明である。

また、high-k 材料をゲート絶縁膜に用いた $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の試料では、超伝導による低抵抗状態の ON/OFF をゲート電圧の変化によりスイッチさせることに成功した。これは、相分離により超伝導体とモット絶縁体が混じり合った状態 (パーコレーション超伝導) に対して電界効果を加えることにより、超伝導成分の割合を増減し、ジョセフソン接合ネットワークのスイッチングを実現したことによるものである (図 2 0)。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (TCNQ = tetracyanoquinodimethane))



(2) モット転移近傍へと導いた分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl における電界効果 (須田、山本、加藤)

強相関分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (κ -Cl) は、低温においてモット絶縁相に位置し、圧力の印加により超伝導相へとバンド幅制御型のモット転移を起こす。一方、我々はこれまでに κ -Cl の薄片単結晶を用いた電界効果トランジスタ (FET) デバイスにおいて、電界効果によりバンドフィリング制御型モット転移が誘起されることを見いだした。本年度は新たに、バンド幅とバンドフィリングの同時制御により、バンド幅制御型モット転移近傍の κ -Cl に対する電界効果測定を目的とした。フレキシブルなプラスチック基板の上に κ -Cl の薄片単結晶 FET を作製し、基板の湾曲による歪み (圧力) 効果と電界効果とを併用することで、歪み印加下における電界効果測定を試みた。基板上的 κ -Cl は、歪みの印加に伴う実効的負圧により、超伝導から絶縁体へと歪み誘起相転移を示した。続いて、歪み印加下における電界効果測定を行った。興味深いことに、本デバイスでは絶縁相のみでなく、モット転移過程で生じた超伝導相と絶縁相の混合相においても電界効果が観測され (図 2 1)、ON/OFF 比は 10 % 程度ながら、約 280 cm²/Vs の非常に高いデバイス移動度を得た。この超伝導相における電界効果および高い移動度は、混合相中の部分的絶縁相に対するキャリア注入により、超伝導相のフラクシオンが増加したことによるものと推察される。今後は、注入キャリア数の増加などにより、電界誘起超伝導の実現を目指す予定である。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

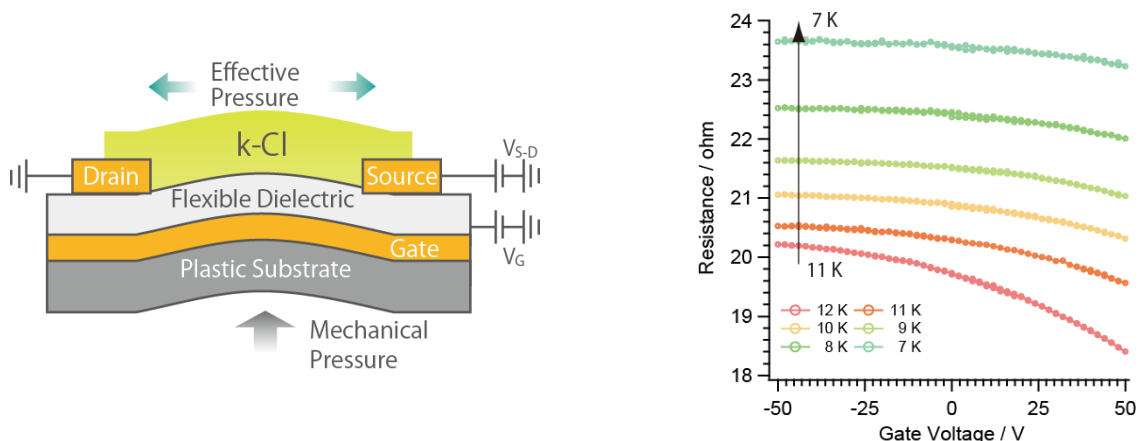


図 2 1 : FET デバイスの模式図(左)およびモット転移近傍の κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl に対する電界効果(右)

3. 有機導体における Massless Dirac Fermions (須田、山本、加藤 ; 田嶋 (尚))

我々は高圧下にある α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ で質量ゼロの Dirac 電子系を見いだしてきた。質量ゼロの Dirac 電子系は最近 graphene で大変話題になっているが、これは graphite を一層だけにした特殊物質である。それに対し、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ は最初のバルク Dirac 電子系である。また小林ら(名大)のバンド計算によると、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の Dirac 電子系は graphene とは異なり、Dirac cone が大きく傾いている。したがって、新しいタイプの Dirac 電子系が期待できる。本研究では分子性導体における Dirac 電子系の特徴を見だし、その背景にある物理探索を目指している。

(1) 電界キャリア注入

ディラック電子系の特徴は磁場下で特別な構造のランダウ準位を形成する。特に重要なのは、ディラック点を周回する軌道が Berry 位相 π を持つため、必ずディラック点の位置に磁場下で常にゼロモードと呼ばれている $n=0$ のランダウ準位が現れることである。本研究では、この特別なランダウ準位を直接観測することを目的に、薄片試料をプラスチック基板上に載せて、低温・磁場下で電界キャリア注入効果を試みた。その結果、それぞれの磁場強度下で、 -70 V から $+70$ V のゲート電圧の範囲において数%程度の抵抗変化とホール抵抗変化を得た。非常に小さい変化ではあるが、ゼロモードランダウ準位とそのスピン分裂が関与したと推察される磁気抵抗とホール抵抗のゲート電圧依存性をわずかな変化の中に見いだすことができた。

(2) バンド間磁場効果による異常ホール効果

ゼロギャップ構造のように、2つのエネルギーバンドが近接している系では、弱い磁場下で仮想的な電子と正孔の対が軌道運動をし、異常な磁化率やホール伝導度を生じることが理論的に指摘されている。これをバンド間磁場効果と呼ぶ。本研究では、バンド間磁場効果による異常なホール伝導度を電子ドープ型の試料で得ることに成功した。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の特徴の1つはグラフェンと異なり、電子-正孔対称性が良くないことである。したがって、化学ポテンシャルの温度変化が伝導性に重要な役割をするのである。化学ポテンシャルが温度変化してディラック点を通過する近傍でバンド間磁場効果による異常なホール伝導度を観測できた。化学ポテンシャルの温度依存性は近似的に $\mu = E_F - 0.24kT$ と得ることができた。以上の結果は、小林らの実験結果と定量的によく一致する。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

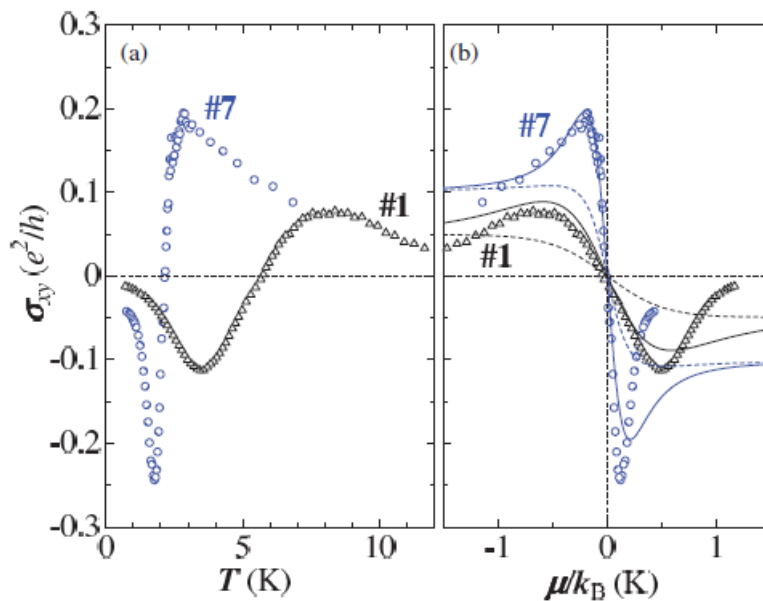


図 2 2: ホール伝導度の(a) 温度依存性と(b) 化学ポテンシャル依存性。実線と破線はそれぞれバンド間磁場効果を取り入れた理論曲線と取り入れていない理論曲線である。

4. BEDT-TTF 塩における光誘起相転移 (田久保、山本、加藤 ; 田嶋 (尚))

我々は、電荷秩序状態を示す様々なBEDT-TTF塩に着目し、光励起による電荷秩序の融解という観点から光誘起相転移の研究を行っている。これまでに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 、(BEDT-TTF) $_3$ (ClO $_4$) $_2$ 、(BEDT-TTF) $_5$ Te $_2$ I $_6$ 、 θ -(BEDT-TTF) $_2$ RbZn(CNS) $_4$ (fast cooling) の電荷秩序状態においてナノ秒パルスレーザー照射時の電気伝導度変化を測定し、光誘起絶縁体-金属転移を観測した。本年度は、薄片単結晶試料においてコンダクタンス変化とCTバンド近傍の透過率変化の同時測定を行い (図 2 3)、光誘起相の電子状態を定量的に観測した。図 2 4 は、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序状態における光照射時のコンダクタンスと透過率の励起光強度依存性である。閾値以上の光励起により、電気伝導度は高温金属相に匹敵する透過率変化を伴って増加する。これより、光誘起金属状態は、準安定な電荷秩序融解相が系全体に広がった相転移状態であることが確認された。また、電子-格子相互作用の異なる電荷秩序状態を示すBEDT-TTF塩での光照射効果を比較し、電子-格子相互作用と光による電荷秩序融解の関係を明らかにした。

また、我々は、分子性導体では初めてとなるフォノン励起による光誘起相転移の発現を目指している (東京大学との共同研究)。本年度は、超伝導状態を示す κ -(BEDT-TTF) $_2$ [Cu(CN) $_2$]Brを対象とし、テラヘルツ光による光誘起超伝導の研究を行った。テラヘルツ帯は、分子振動モードや超伝導に関するモードなどが多数存在することが知られており、フォノン励起超伝導転移の励起光として有用である。本年度は、テラヘルツ分光測定用の大型単結晶薄片試料の作製と、テラヘルツ帯の分光測定を行った。今後は、基板により物性制御した試料において、光励起およびテラヘルツ光励起による超伝導転移の測定を行う予定である。

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

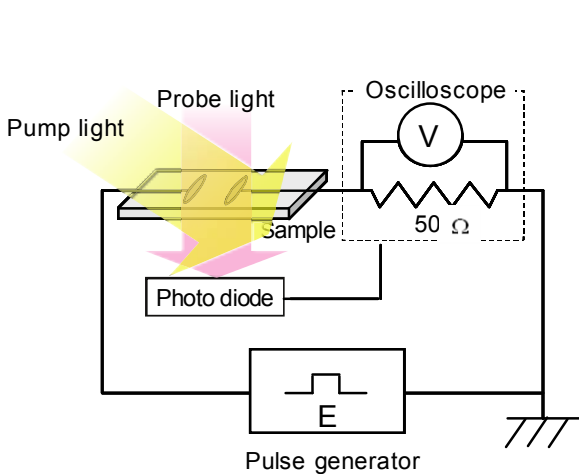


図 2 3 : 光照射時のコンダクタンス・透過率変化同時測定システム

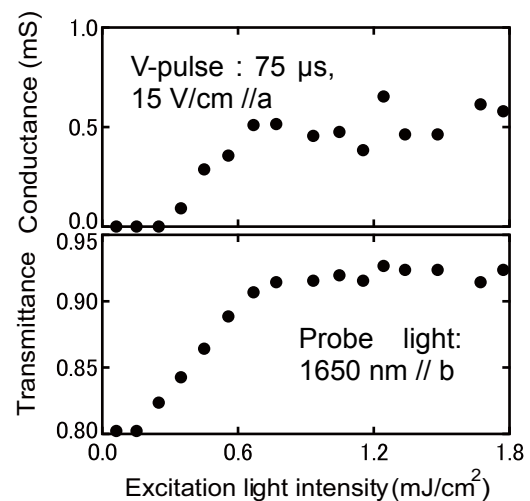


図 2 4 : α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ 薄膜における光照射時の伝導度と透過率変化の励起光強度依存性 (70 K) 励起光 : Nd:YAG-OPO pulsed laser (450 nm, E//b)

5. 動的外場を用いた分子性導体の相制御 (大島、崔、加藤)

本研究ではFe $^{3+}$ などの局在3d電子や局在 π 電子を持つ分子性導体に注目し、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて局在スピンを反転させる事により π 電子が感じ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) を制御する事に挑戦している。昨年度我々は磁場誘起超伝導を示す分子性導体 λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_4$ (x=0.6) においてESRおよび抵抗の同時測定を行い、ESR励起にともなう抵抗の変化を観測した。また、詳細な温度依存性をとり、ESRが磁場誘起超伝導相においても観測されることを発見した。これは磁場誘起超伝導状態が不均一な状態である事の証拠である。今回、我々は他の混晶塩 (x=0.5) でも同様の振舞いを観測し、昨年度観測された抵抗の変化の再現性が他の塩でも得られた。また、詳細な温度依存性の結果より、この抵抗の変化はESRによる磁場誘起超伝導状態の部分的破壊によるものであると結論づけた。

(BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)

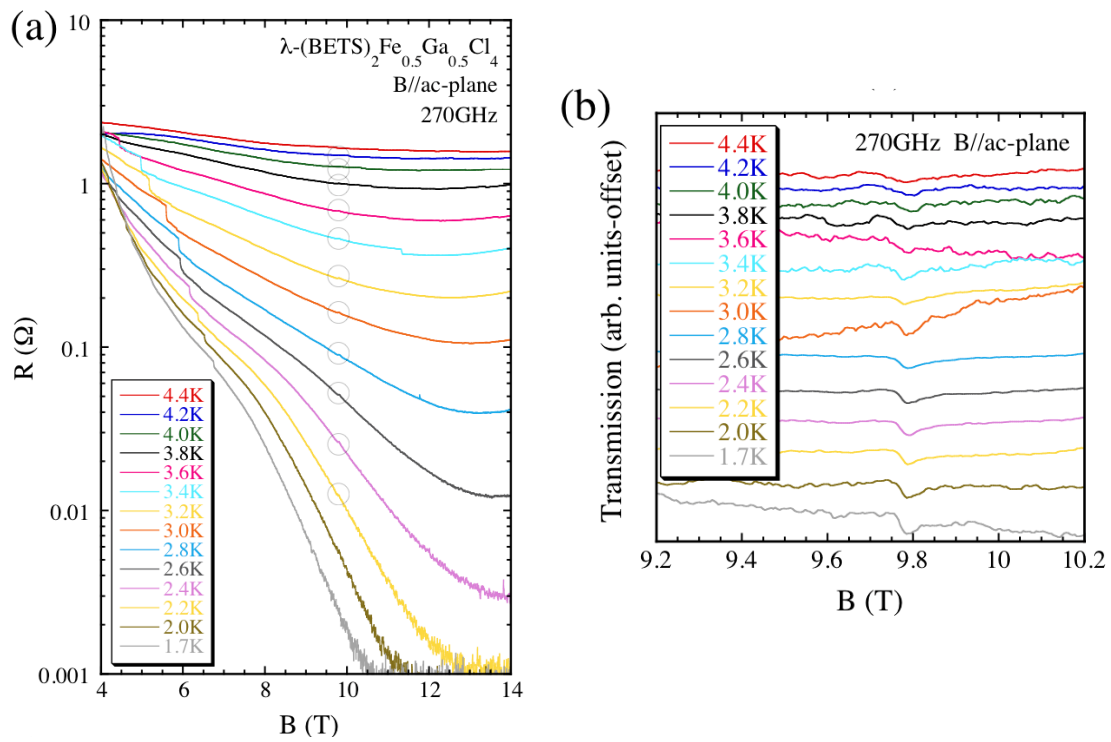


図 2 5 : λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄(x=0.5)における(a)磁気抵抗と(b)ESRの同時測定 of 温度依存性。ESR励起に連動して抵抗変化が相境界で起こっている。

Key Sentence :

1. Synthesize new supramolecular assemblies and explore their electronic properties
2. Clarify the interrelation between crystal structures and electronic properties in molecular solids
3. Control electronic states by means of chemical and physical methods

Key Word :

molecular solids, molecular conductors, molecular devices, supramolecules, crystal structures, electronic structures, electrical and magnetic properties, photo-induced phase transitions, dielectric property, superconductivity, strongly correlated electron systems

Outline

Synthesis, characterization, and design of molecular materials, especially molecular conductors (including superconductors), have been undertaken. Molecular conductors exhibit a variety of physical properties which can be systematically understood on the basis of "simple" and "clear" electronic structures. From a chemical point of view, the most fascinating character of the molecular conductor is its "designability", that is, we can finely control solid state properties with chemical modifications of the molecule. The newly synthesized materials are characterized by the X-ray diffraction method and physical measurements (electrical conductivity...etc.). The electronic structure is investigated by the simple band structure calculation. All these results are devoted to the design of new molecular materials.

1. Development of molecular conductors based on novel metal dithiolene complexes

Metal dithiolene complexes have provided a variety of molecular conductors. Among them, most of anion radical salts of Pd(dmit)₂ (Scheme) belong to a strongly correlated two-dimensional system with a quasi triangular lattice of [Pd(dmit)₂]₂⁻ dimers. The conduction band originates from HOMO, which is associated with the strong dimerization and a small HOMO-LUMO energy splitting. Their electronic state is associated with various degrees of freedom (including charge, spin, orbital, and lattice) and can be tuned by pressure and counter cations.

(1) Quantum spin liquid state in a molecular conductor β'-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ (Kato, Yamamoto, Cui, Yamashita; A. Tajima, N. Tajima, Ishii, Fukunaga, Kubo)

The interplay between frustration and strong electronic correlations in quasi-two-dimensional molecular conductors with triangular lattices generates a wide range of exotic phases including spin liquid, valence bond solid, charge order, and unconventional superconductivity. The series of anion radical salts β'-X[Pd(dmit)₂]₂ (X: closed-shell monovalent cations Et_xMe_{4-x}Z⁺, where x = 0-2 and Z = P, As, Sb) represents an important class of model systems for investigating quantum frustration. Among them, we now focus on three isostructural salts with X = Me₄Sb, EtMe₃Sb, and Et₂Me₂Sb. At ambient pressure, all these salts are Mott insulators and belong to a spin-1/2 system with antiferromagnetic Heisenberg interactions. The Pd(dmit)₂ molecules in the β'-type crystal structure are strongly dimerized. Interdimer transfer integrals between the frontier molecular orbitals indicate that the dimer units form a quasi-triangular lattice within the anion layer and that spin frustration occurs. The ground states of these salts vary drastically depending on the choice of cation. The Me₄Sb salt exhibits antiferromagnetic long-range order (AFLO). The Et₂Me₂Sb salt undergoes a charge order (CO) transition. The EtMe₃Sb salt exhibits no indication of spin ordering/freezing down to 19.4 mK (less than 0.01% of the exchange coupling *J*) and there is strong evidence for a quantum spin liquid (QSL) ground state. Interdimer transfer integrals *t* and *t'* are key parameters in β'-X[Pd(dmit)₂]₂. The ground state is classified by the ratio *t/t'*, which can be tuned by the choice of cation *X* (Figure 1). Tuning *t/t'* from 0.6 (*X* = Me₄P) to 1.0 (*X* = Et₂Me₂Sb), changes the ground state from AFLO to CO through QSL so that the QSL state of this system is situated between AFLO and CO. These three states compete around *X* = EtMe₃Sb (*t/t'* = 0.9). This study seeks to fine tuning of *t* and *t'* by mixing Me₄Sb or Et₂Me₂Sb into the EtMe₃Sb site. Since

these three stibonium cations are similar to each other, we expect homogeneously mixed crystals and fine tuning of the lattice parameters.

The mole fraction of each cation in the mixed crystal was determined by ESI-MS. Figures 2 and 3 show the EtMe_3Sb content of the crystal (x) as a function of that in the reaction solution. Mass spectrometric analysis revealed that the molar ratios of different crystals vary very little (variability was c.a. 1%) and that the mixed crystals are homogeneous. Increasing the number of ethyl groups at the cation site reduces the anisotropy of the triangular lattice, and the dimer units form an almost regular triangular lattice in pure $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ salt. In this process, the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ molecule is slightly curved to exhibit a crescent shape. This distortion plays an important role in tuning the interdimer transfer integrals.

In the $\text{EtMe}_3\text{Sb}/\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ mixed crystals, the CO transition was suppressed rapidly, and the crystals with $x > 0.2$ showed QSL-like behavior. In the $\text{Me}_4\text{Sb}/\text{EtMe}_3\text{Sb}$ mixed crystals, the Neel temperature was lowered by increasing x , and the crystals with $x > 0.36$ showed QSL-like behavior. The low-temperature heat capacity and magnetic susceptibility for pure EtMe_3Sb salt and mixed salts provided the Wilson ratio close to 1, which suggests that the QSL state in the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ system is a Fermi-liquid like state.

For these $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts, determination of the electronic heat capacity was hindered by thermal anomaly below 1 K which is considered to originate from quantum methyl rotation in the cation. We successfully synthesized fully deuterated EtMe_3Sb cation and its dmit salt this year. Deuterated samples will make it possible to measure pure electronic heat capacity.

(dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)

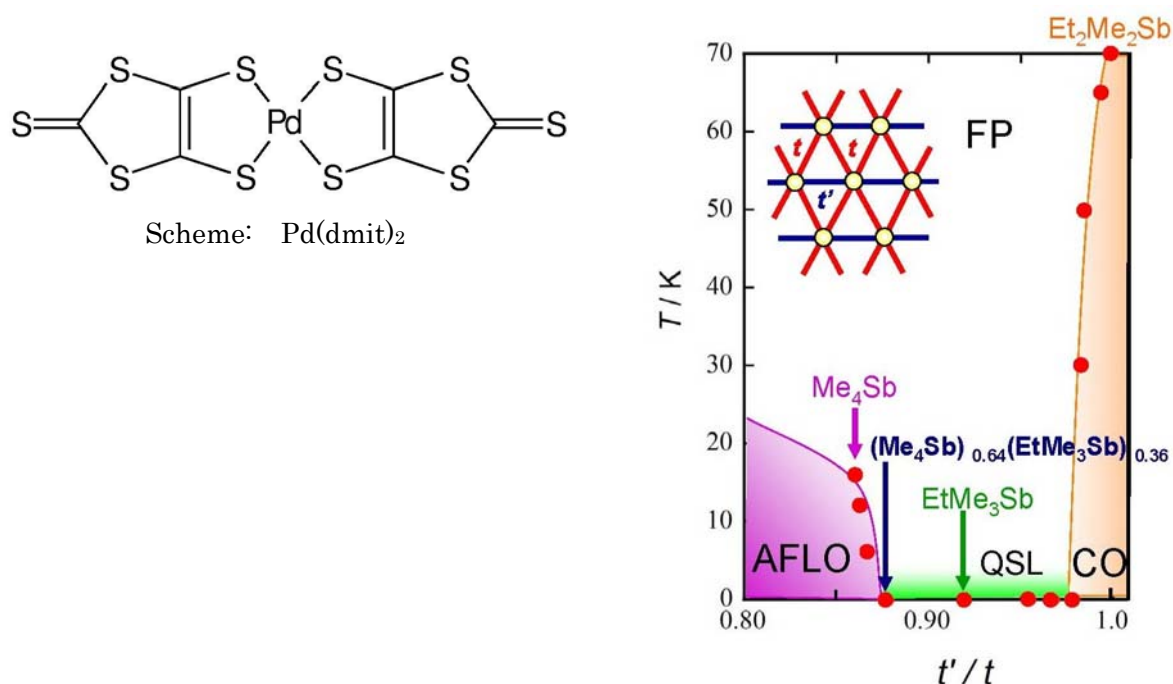


Figure 1: Phase diagram of β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ system where t and t' are interdimer transfer integrals. FP; Frustrated paramagnetic state, AFLO; Antiferromagnetic long-range ordered state, QSL; Quantum spin liquid, CO; Charge ordered state

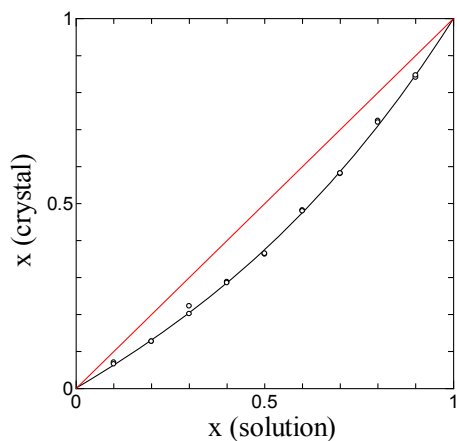


Figure 2: Mole fraction of EtMe₃Sb in crystal (x) as a function of that in reaction solution for $(\text{Me}_4\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

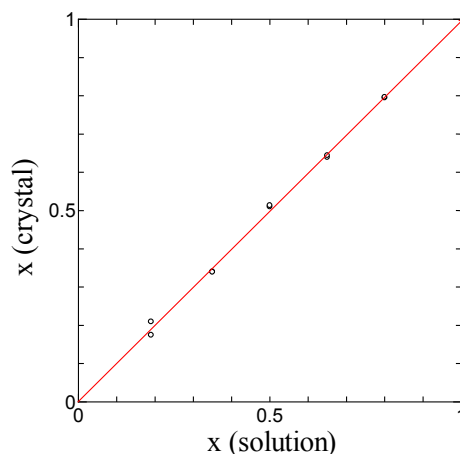
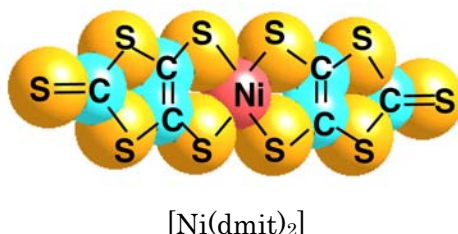


Figure 3: Mole fraction of EtMe₃Sb in crystal (x) as a function of that in reaction solution for $(\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb})_{1-x}(\text{EtMe}_3\text{Sb})_x[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

(2) High pressure electrical properties of a single component molecular crystal [Ni(dmit)₂] with small ligand (Cui, Tsumuraya, Kato; Miyazaki, Okano)

Since the discovery of the first single component metal [Ni(tmdt)₂], the explore of organic single component metal have attracted considerable attention in recent years. The trouble is that it is very difficult to grow large single crystals of single component molecular metals. On the other hand, semiconducting or insulating molecular crystals can provide single crystals with operable size. Because the molecular system has soft lattice and the electronic structure is sensitive to pressure, the external high pressure can enrich a list of new single component molecular metals. We synthesized a neutral molecule crystal [Ni(dmit)₂] and measured the high pressure electrical resistivity up to 25.5 GPa. We successfully observed a metallic state in the wide temperature range above 15.9 GPa. Two different band calculation methods, the tight-binding calculation and the *ab initio* calculation, indicated that small Fermi-surfaces appear under high pressure, respectively. (tmdt = trimethylenetetraathia fulvalenedithiolate, dmit= 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate)



(3) The electrical properties of single component molecular crystals [M(dddt)₂] (M=Ni, Pd) under very high pressure (Cui, Kato)

We synthesize two kinds of single component molecular crystals $\text{M}(\text{dddt})_2$ (M=Ni, Pd). Systematic high pressure electrical resistivity measurements were performed up to 21.6 GPa. They are isostructural, and both of them are insulators at ambient pressure. Resistivity of [Ni(dddt)₂] was

measurable above 5 GPa, and the room temperature resistivity decreased with increasing pressure up to 10 GPa. However, very little pressure dependence of resistivity was observed above 10 GPa. On the other hand, resistivity of $[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$ was measurable above 3 GPa, and the activation energy sharply decreased with increasing pressure. Semimetallic temperature dependence of resistivity was shown at 12 GPa. However, above 12 GPa, this salt turned more resistive.
(dddt=5,6-dihydro-1,4-dithiin- 2,3-dithiolate)



$[\text{Pd}(\text{dddt})_2]$

(4) Physical properties of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salt with fluorinated onium cations (Nomura, Cui, Abdel Jawad, Tsumuraya, Oshima, Yamamoto, Kato; A. Tajima)

Most anion radical salts of the Pd-dithiolene complex $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ are Mott-insulators at ambient pressure. The $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ dimer units form a triangular lattice in the crystal and then provide interplay between electron correlation and spin frustration. We can precisely tune the electronic properties by applying physical stimuli to the crystal or chemical modifications (chemical pressure). In the $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ salts with quaternary onium cations, the so-called β or $\beta\text{-(R}_4\text{Z)}$ $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (R = Me and Et; Z = N, P, As and Sb), a chemical modification of the R_4Z^+ cation systematically controls inter-dimer transfer integrals and thus anisotropy of the triangular lattice. However, one synthetic issue has been that an introduction of bulky R groups changes the crystal structure type.

Accordingly, we carried out 'slight modification' of the $(\text{R}_4\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ salt by fluorination of the R group (Figure 4), because the van der Waals radius of fluorine atom is comparable with that of hydrogen atom. In fact, the crystal structure did not change by the fluorination, but the electrical and magnetic properties were drastically modified by tuning anisotropy of the triangular lattice. We have already reported metallic behavior of the fluorinated ammonium salt $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ at ambient pressure. The fluorinated phosphonium salt $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ also showed metallic property under the same condition (Figure 5). These results are different from those for the non-fluorinated salts. The $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{N}$ salt demonstrated temperature independent magnetic susceptibility in the high temperature region, suggesting Pauli paramagnetic behavior. Below 16 K, an antiferromagnetic long-range order appeared. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{P}$ salt was well described by a two-dimensional triangular antiferromagnetic Heisenberg model in the high temperature region. An antiferromagnetic transition occurred at 29 K. We consider that the fluorinations of the cation can provide anisotropic chemical pressure to the triangular lattice and an enhancement of bandwidth. This explains metallic behavior of the $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{N}$ and $\beta\text{-(FCH}_2\text{)Me}_3\text{P}$ salts. Actually, the *b* axes of the fluorinated salts were shorter than those of the corresponding non-fluorinated salts. An interdimer transfer integral t_b is along the *b* axis (the side-by-side direction; Figure 6). Notably, the Me_4N salt easily shows metallic (and superconducting) behavior under uniaxial strain along the *b* axis. This suggests that a pressure effect along this direction is important for the modification of electrical properties.

(dmit= 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

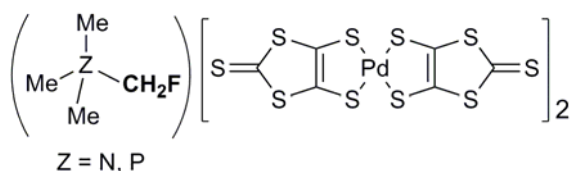


Figure 4: $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ salts with fluorinated onium cations

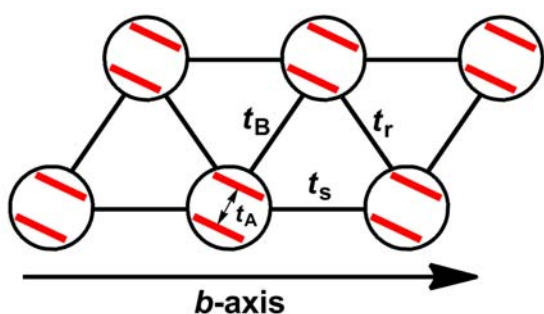


Figure 6: Triangular lattice of the $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ dimers. The crystal b axis is parallel to t_s .

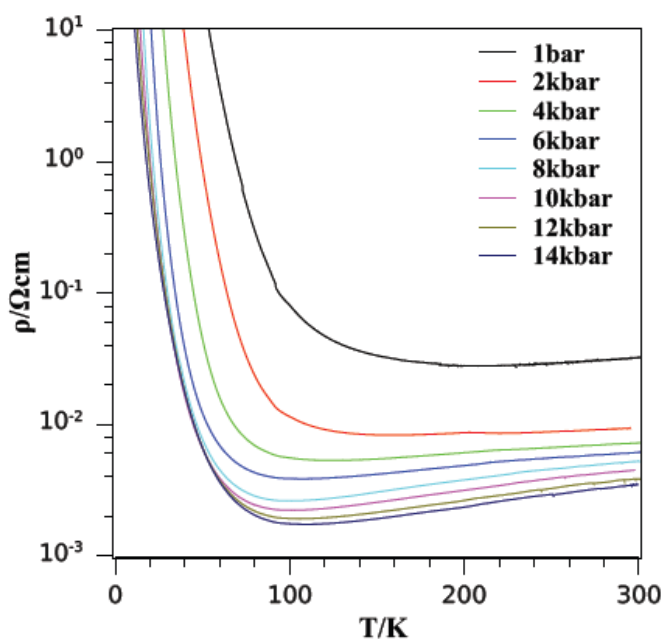


Figure 5: Temperature- and pressure-dependences of electrical resistivity of $\beta^+[(\text{FCH}_2)\text{Me}_3\text{P}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

(5) Structures and physical properties of platinum-dmit salts (Nomura, Cui, Abdel Jawad, Tsumuraya, Oshima, Kato; A. Tajima)

We can control electronic properties of Mott-insulators with a triangular lattice of the dimer units, β^- or $\beta^-(\text{R}_4\text{Z})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, by a chemical modification of the R_4Z^+ cation, because degree of the interdimer transfer integrals and thus anisotropy of the triangular lattice can be controlled. On the other hand, we are interested to control the intradimer transfer integral by Pd/Pt substitution, because an intradimer $\text{M}\cdots\text{M}$ distance would be modified. However, β^- or $\beta^-(\text{R}_4\text{Z})[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ salts were rarely reported. To our knowledge, only $\beta^-(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ was reported.

In this work, the $(\text{R}_4\text{Z})[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ salts, where $\text{R}_4\text{Z}^+ = \text{Me}_4\text{N}^+$, $(\text{FCH}_2)\text{Me}_3\text{N}^+$, Me_4N^+ , Me_4P^+ , Me_4As^+ and Me_4Sb^+ , were obtained by electrochemical oxidation (Figure 7). The $(\text{FCH}_2)\text{Me}_3\text{N}$ salt was afforded as the β^- -form. Most Me_4N salt crystals belonged to the β^- -form but the γ^- -form crystals were found as a minor component. Other salts ($\text{R}_4\text{Z}^+ = \text{Me}_4\text{P}^+$, Me_4As^+ and Me_4Sb^+) belonged to the β^- -form. The $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ molecules in the $\beta^- \text{Me}_4\text{N}$ and $\beta^- (\text{FCH}_2)\text{Me}_3\text{N}$ salts were dimerized with $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ distance of 3.16 Å, which were comparable with $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ distances in $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts. In γ^- and β^- -salts, the $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ molecules were dimerized more weakly ($\text{Pt}\cdots\text{Pt} = 3.23\text{-}3.30$ Å). The band structure of the $\text{Pt}(\text{dmit})_2$ system obtained by the first-principles calculations demonstrated HOMO-LUMO band inversion as shown in the Pd salts. In contrast to the Mott-insulating Pd salts, $\beta^- (\text{FCH}_2)\text{Me}_3\text{N}$ and other $\beta^- \text{Me}_4\text{Z}$ salts of $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ showed metallic behavior in the high temperature region under ambient pressure (Figure 8). The reduction of on-site Coulomb energy associated with the weak dimerization would explain the metallic behavior. Most $[\text{Pt}(\text{dmit})_2]$ salts showed a metal-insulator transition in low temperature region. The low temperature X-ray structure analysis and magnetic susceptibility measurements revealed structural changes and non-magnetic states below T_C (158-215 K). These results indicate charge-ordered states with neutral (0) and divalent (-2) dimers below the T_C .

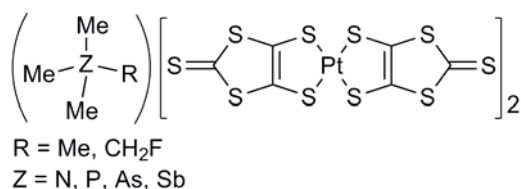


Figure 7: [Pt(dmit)₂]₂ salts with quaternary onium cations

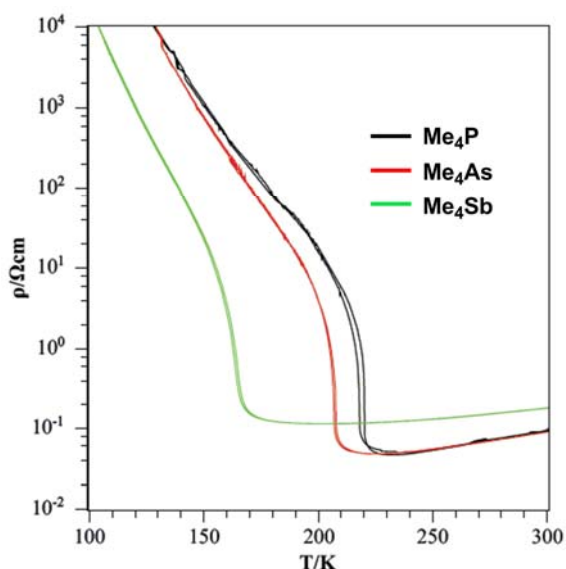


Figure 8. Temperature dependences of resistivity of β' -(Me₄Z)[Pt(dmit)₂]₂ salts under ambient pressure

(6) Dielectric constant of Pd(dmit)₂ salts (Abdel Jawad, Kato; N. Tajima)

A systematic study of the dielectric constant in the β' -type Pd(dmit)₂ salts shows anomalous behavior throughout this class of highly dimerized charge transfer salts. The anomaly is best described as a relaxor-like response of the dielectric constant implying the presence of both electrical dipoles and substantial amount of disorder. This anomaly was first reported in κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃, another dimer Mott insulator known for its highly frustrated lattice of dimer unit. We suspect that this behavior is common to most dimer Mott insulator and that the origin of the dipole moment is the charge confined between the two large molecules of the dimer unit, except for the Et₂Me₂Sb salt in the charge ordered state.

Estimates of the dipole moment from the Curie constant, extracted from the Curie-Weiss increase of the dielectric constant, show almost no variation throughout the β' -type Pd(dmit)₂ salts. On the other hand, the Curie temperature which is related to the ground state internal field, shows a systematic increase with correlation effect (t_A/W where t_A is the intra-dimer transfer integral and W the bandwidth), except for the spin-liquid candidate EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ and compounds with close electronic properties. Further work is required to clarify if this decrease is related to the geometric frustration or to a critical end-point between the ground state charge ordered compound Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂ and the antiferromagnetic Mott-insulator compounds with cations Me₄P, Me₄As, EtMe₃As, Et₂Me₂P, Me₄Sb, Et₂Me₂As.

(dmit= 1,3-dithiol-2-thione-4,5-dithiolate)

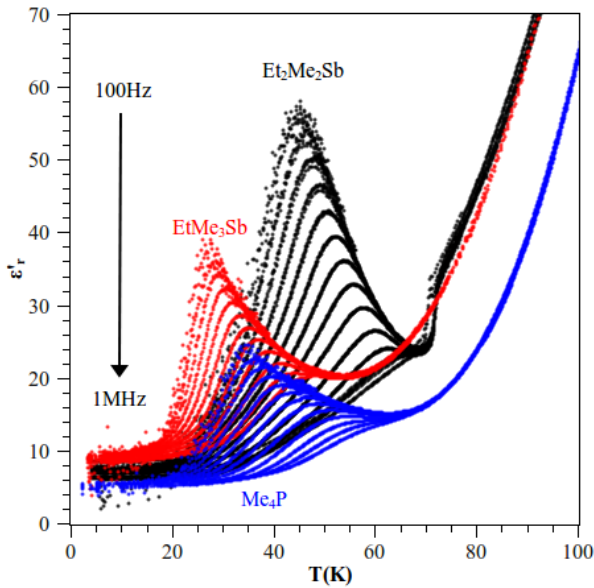


Figure 9: Frequency and temperature dependence of the dielectric constant of $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ and $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$.

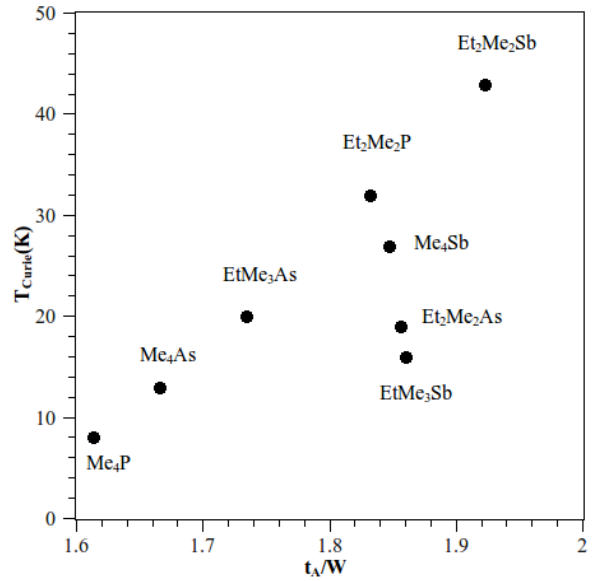


Figure 10: Variation with correlation of the Curie temperature extracted from the dielectric data in the β' -type $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts. Note that the t_A/W estimate of the $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ cation is related to the room temperature value of the crystal structure.

(7) In-depth study of the phase diagram of $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Abdel Jawad, Kato; N. Tajima, Watanabe, Ishii)

We have seen an unusual behavior of the Hall coefficient with temperature in a dimer Mott system $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ at a precise temperature and pressure region of the phase diagram. To confirm and understand the origin of this effect, we have begun an in-depth study of the phase diagram using helium as pressure medium. Resistance data from Figure 11 enable us to estimate the critical endpoint of the Mott transition to be approximately 33.5K in temperature and 1765 bar in pressure. We have also estimated the critical exponent (δ, β, γ) of this transition to be $(3/2, 2, 1)$ (Figure 12) which compared to the universality classes values $(3, 1/2, 1)$ is unconventional and differs from the values of $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$, another dimer Mott compound, where $(\delta, \beta, \gamma) = (2, 1, 1)$. Further work is under progress to understand some of those strange results.

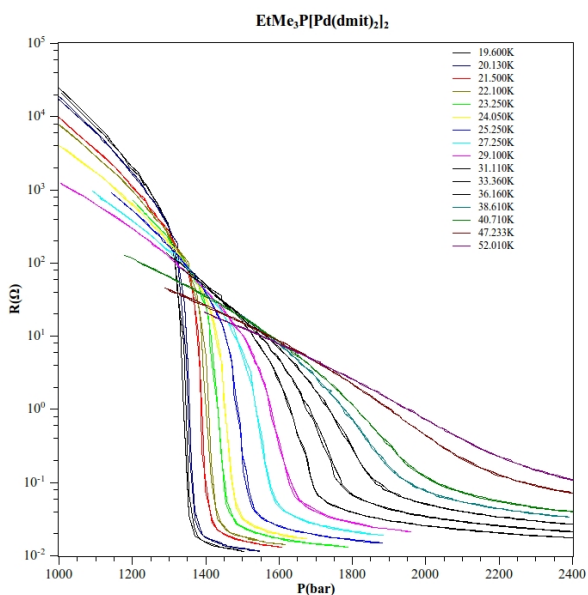


Figure 11: Resistance of $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ under isothermal pressure sweeps conditions.

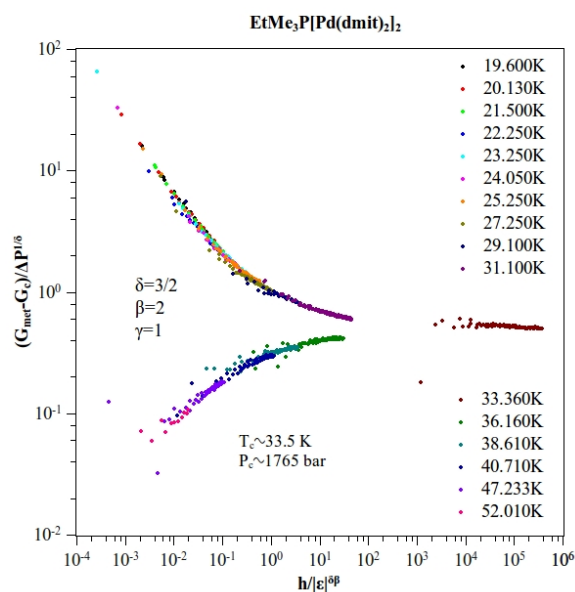


Figure 12: Scaling plot of the metallic region of all the data in Fig 24. ΔP is the pressure difference to the first order line ($T < T_c$) or the crossover line ($T > T_c$). $\Delta \epsilon$ is the temperature difference to the critical point temperature. G_c is the critical conductance of the metallic region for $T > T_c$.

(8) First-principles study on structural and electronic properties of $(\text{Cation})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (Tsumuraya, Kato; Miyazaki)

Most of β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ compounds are Mott insulators at ambient pressure. Electronic structure of β' - $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salts with various kinds of cations has been investigated on the basis of first-principles calculations based on the density functional theory (DFT). It has been reported that anisotropy of the electronic structures are closely related to their structural properties of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimers by performing band structure calculations based on the extended Hückel method and the tight-binding approximation; crystal structures determined by experiments show that inter atomic distances of $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ molecules and an anisotropy of the two-dimensional quasi triangular networks in terms of the $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimers are slightly different from one to another $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ salt. The structural differences enhance electronic structures such as band widths and tight-binding parameters. Our first-principles DFT method also shows a similar trend of electronic structures depending on types of cation. We also found that the Fermi surfaces exhibit the anisotropy of the electronic structures in terms of two-dimensional quasi triangular networks. Figures 13 and 14 show Fermi surface of $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ and Me_4P salts, respectively. In the $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}$ salt, two ellipses are almost overlapped, while those in the Me_4P salt inclines toward different directions, and the orbital nodes are developed. These nodes may originate from interlayer interactions across the cations layers. Structural optimizations for atomic geometries have been performed within generalized gradient approximation. Small differences in structural properties in $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ dimers are fairly good agreement with experiments. We are now in progress to investigate relation between the structural properties and the anisotropy in the electronic structures.

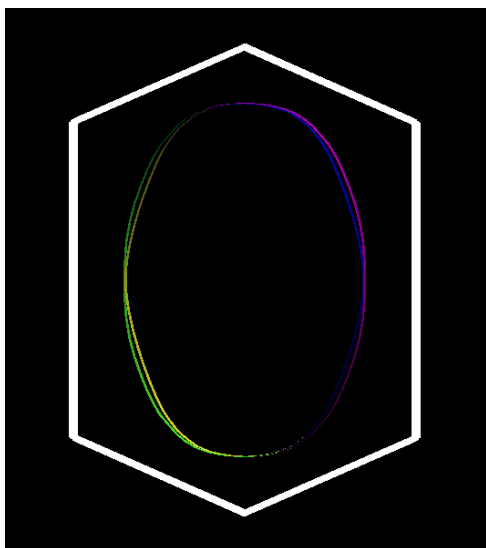


Figure 13: Fermi surface of $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

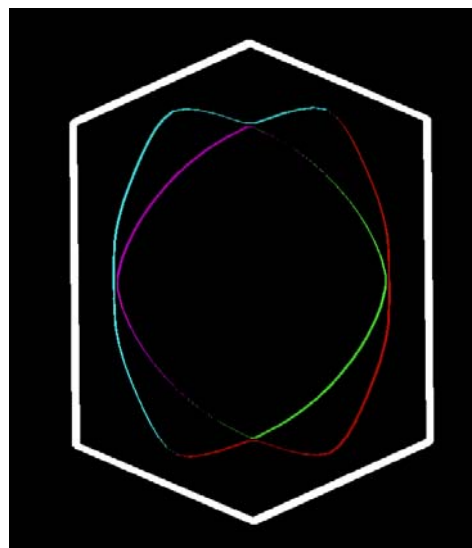


Figure 14: Fermi surface of $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$

(9) Development of novel bi-layer $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts (Kusamoto, Yamamoto, Oshima, Yamashita, Kato; N. Tajima)

We focused on alkyl-monohalothiazolium cation to develop novel bi-layer $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radical salts. Since the monohalothiazolium cation is less bulky than the dihalopyridinium cation previously used for the preparation of the bi-layer salts, denser packing of $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion radicals is expected. In this study, we prepared $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ (Figure 15: Scheme) and investigated the crystal and electronic structures as well as the electronic and magnetic properties. Single crystal X-ray diffraction measurement revealed the bi-layer character of this salt, where two crystallographically independent $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anions (anions A and B) form crystallographically independent layers in the unit cell (Figure 16). Both halogen bonding between $\text{Br}_{\text{cation}} \cdots \text{S}_{\text{anion}}$ and $\text{S}_{\text{cation}} \cdots \text{S}_{\text{anion}}$ atomic contacts would contribute to construct the bi-layer structure. The band structure calculation as well as the conducting and magnetic measurements revealed this salt was a bi-layer Mott insulator, in which both $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ anion layers are in the Mott insulating state. Detailed magnetic investigations for this salt disclosed coexistence of *antiferromagnetic* layer and *ferromagnetic* layer below 30 K (Figure 17). Furthermore, large negative magnetoresistance (-75 % at 7 T) was observed at 4 K under 1 GPa.

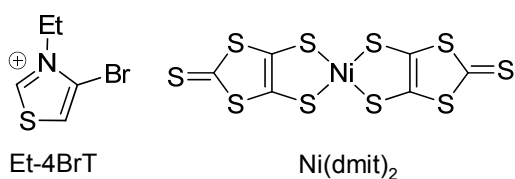


Figure 15: $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

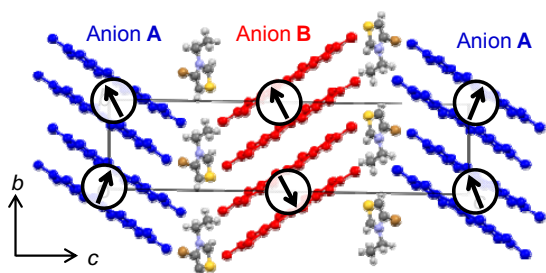


Figure 16: Crystal structure of $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

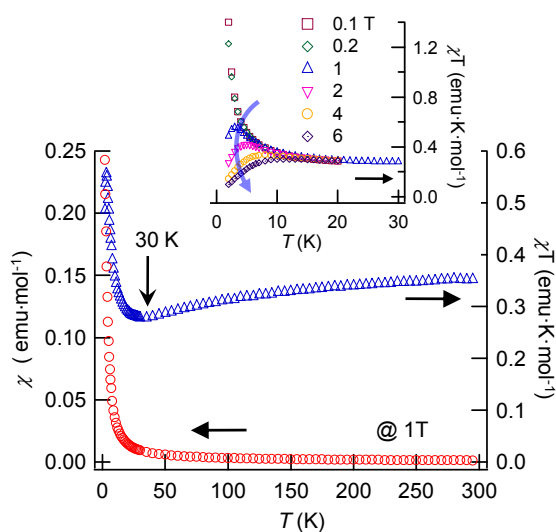


Figure 17: Temperature and magnetic field dependence of the magnetic properties of $(\text{Et-4BrT})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

(10) Development of novel molecular magnetic conductors with Ferrocene-TTF hybridized organic donors. (Kusamoto, Kato)

Molecular magnetic conductors are focused on as a multi-functional molecular solid exhibiting both electric conduction and magnetism. In this system, interaction between conducting electrons and localized spins can produce vivid physical properties such as gigantic magnetoresistance and field-induced superconducting state. The development of novel physical properties based on such an electron-electron interaction is quite important to establish a new science in the field of condensed matter physics.

We designed new organic donor molecule $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ to prepare molecular magnetic conductors exhibiting novel physical properties with a new mechanism. This molecule is composed of two electron-donor moieties; ferrocene (Fc) and tetrathiafulvalene (TTF). Figure 18 depicts a redox behavior of this molecule. In state **C**, proximity of local spin and π -radical can produce an effective electron-electron interaction leading to interesting physical properties, independent of its crystal structure. Meanwhile, if we can switch two states **A** and **B** (Figure 18) by external stimuli such as heat and light, novel molecular conductor showing switchable physical properties can be realized based on **A-B** interconversion. An operative electronic interaction between the Fc and TTF moieties is a crucial factor to achieve above expectations.

We established a practical synthetic route for $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$ ($\text{R} = \text{SMe}, \text{CF}_3$) in this year. The cyclic voltammograms (in PhCN, room temperature) of these molecules were measured and compared with those of the related compounds. We found that one-electron oxidation of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{SMe})_2$ removed a electron from TTF moiety to yield π -radical (state **A**), whereas $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{CF}_3)_2$ formed local spin on the Fc moiety (state **B**) upon oxidation. These results mean that we can control a relative stability between the two states **A** and **B** by changing R in $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$, which correspond to tune the donor strength of the TTF moiety.

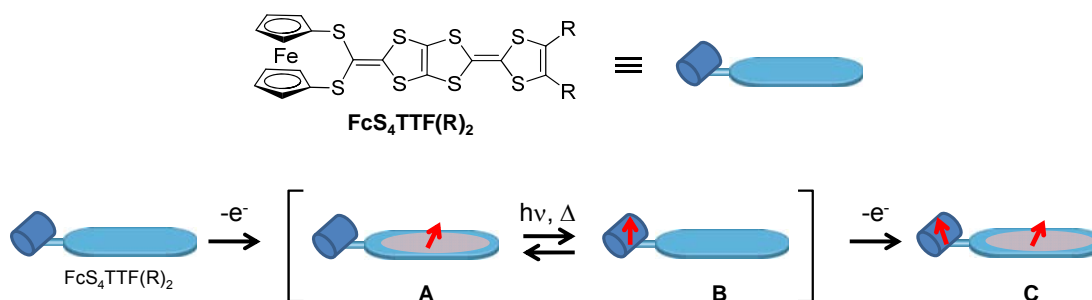


Figure 18: Molecular structure and redox behavior of $\text{FcS}_4\text{TTF}(\text{R})_2$

2. Field effect measurement of molecular conductors on silicon substrate and organic Mott-FET

(1) Control of electronic phases by gate electric-field (Yamamoto, Suda, Kimura, Kato)

Molecular conductors (organic charge transfer salts) provide various Mott-type semiconductors whose insulating phase is directly connected to metallic/superconducting phases in their phase diagrams (Figure 19). We have fabricated FET structure with a thin-layer single crystal of κ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}$ or Cl) laminated on a SiO_2/Si substrate in order to realize a Mott-transition FET as well as a superconducting FET with organic materials.

This year we have measured FET devices made of Mott-insulators such as (BEDT-TTF)(TCNQ), (BEDT-TTF) $_2\text{CuCl}_2$, and $\text{EtMe}_3\text{P}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$, as well as a charge-ordered insulator α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$. The former three materials exhibited ambipolar characteristics whose device mobilities were not very high. Improvement of interface quality is necessary to obtain intrinsic value for these materials. The charge-ordered material showed, on the other hand, n-type FET behavior and negative trans-conductance in the high-gate-voltage regime. This seems to originate from enhanced impurity scattering under thin active layer thickness.

Another result obtained by measuring κ -(BEDT-TTF) $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ -based FET with high- k dielectric is a switching behavior of Josephson junction network which can be controlled by the gate

voltage. In a percolative superconductivity regime, it is possible to increase/decrease the fraction of superconducting area by changing temperature, magnetic field, or gate voltage (Figure 20). This allows one to switch the device between resistive and zero-resistance states in real time. The detail of this device is now under investigation.

(BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, TCNQ = tetracyanoquinodimethane)

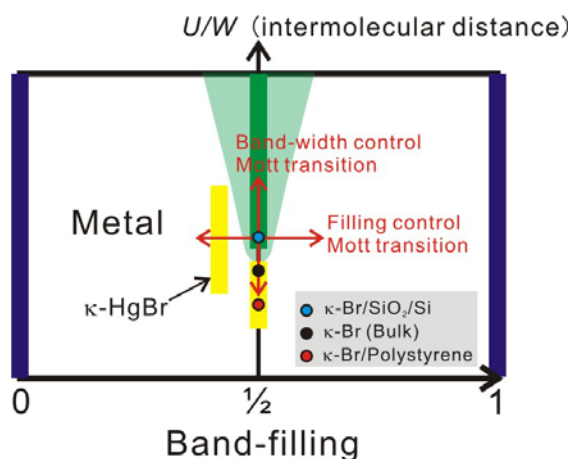


Figure 19: Filling-correlation phase diagram of κ -BEDT-TTF salts. At the OFF state, the surface of the FET stays on the green line (= Mott-insulator), while at the ON state it can be shifted in horizontal directions due to an electro-static doping.

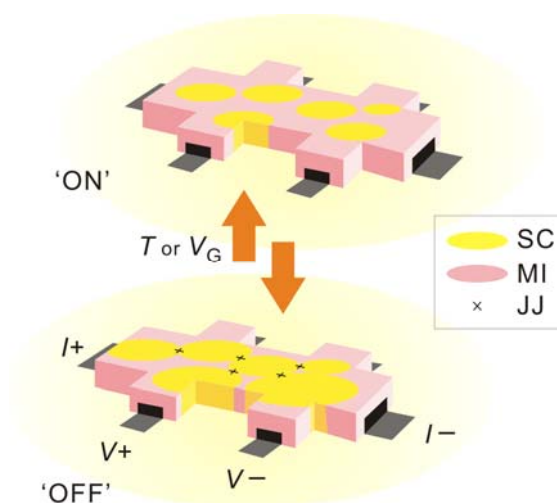


Figure 20: Schematic image of Mott-FET switching in a percolative superconductivity regime. The channel material is κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br. SC: Superconductor, MI: Mott-insulator, JJ: Josephson junction.

(2) Field-effects in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl near the Mott transition (Suda, Yamamoto, Kato)

κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl(κ -Cl) is a strongly-correlated molecular conductor and the competition between the electron-electron Coulomb repulsion and the kinetic energy is highlighted, resulting in the pressure-induced bandwidth-controlled Mott transition. Recently, we have demonstrated an electric field-induced Mott transition in a thin-single crystal of κ -Cl. We present here the electrostatic carrier doping (ESD) into κ -Cl near the band-width-controlled Mott transition. We fabricated a single crystal FET of κ -Cl with a plastic substrate. The combination of ESD and strain effects induced by bending the substrate enables coregulation of "bandwidth" and "band-filling" in κ -Cl. The κ -Cl on the substrate exhibited a superconducting behavior due to the positive pressure from the substrate. The κ -Cl showed a superconductor-to-insulator transition by applying the strain-effects (effectively negative pressure). Successively, we tried ESD into the κ -Cl under the strain. Interestingly, we found the field-effects also in the mixed state occurred during the Mott transition (Figure 21). Remarkable device mobility, ca. 280 cm²/Vs was obtained in this region although the ON/OFF ratio was only 10 %. These abnormal field-effect and device mobility indicates that the superconducting fraction emerged by ESD into the insulating phase in the mixed state. This result suggests that the field-induced superconductivity will be possible by increasing the number of injected carriers.

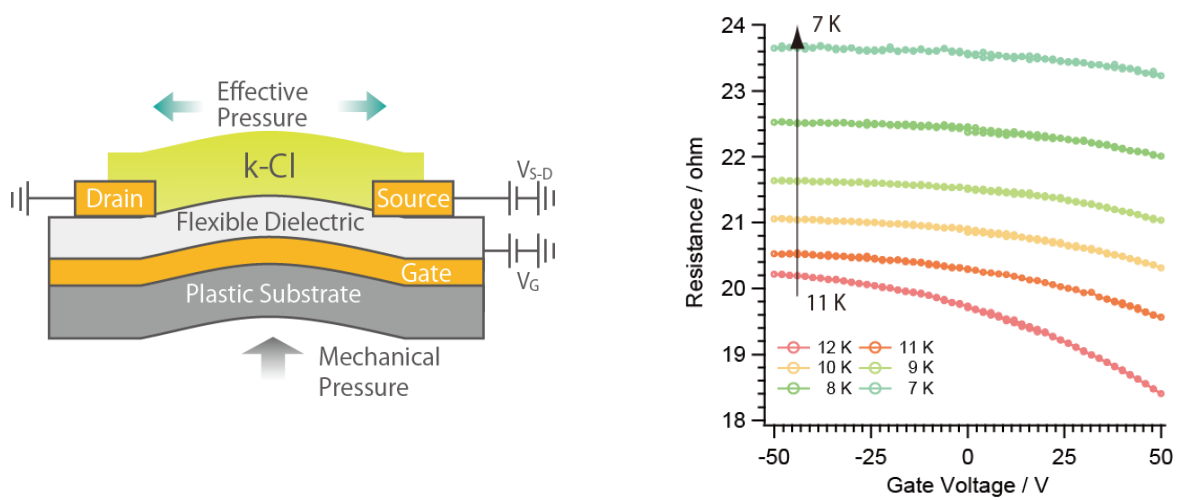


Figure 21 : Schematic illustration for the FET device(left) and Field-effects in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl near the Mott transition(right)

3. Massless Dirac Fermions in organic conductors (Suda, Yamamoto, Kato; N. Tajima)

In this work, we investigated the magnetotransport of massless Dirac Fermions system α -(BEDT-TTF)₂I₃. The purpose is to clarify the nature of Dirac particles in this system. This system exhibits various types of electronic states when the magnetic field is applied along in-plane or out-of-plane.

(1) Field effect transistor

We succeeded in operating the field effect transistor in Dirac fermion system α -(BEDT-TTF)₂I₃ at low temperatures using thin crystals. This effect was very weak. However, we could detect the effects of zero-mode Landau carriers including its spin-splitting in the transport.

(2) Interband effects of magnetic field on Hall conductivity

In contrast to graphene, the electron-hole symmetry of α -(BEDT-TTF)₂I₃ is not good except at the vicinity of the Dirac points. Thus, temperature dependence of the chemical potential plays an important role in the transport in this system. The experimental formula of the chemical potential was written as $\mu = E_F - 0.24kT$. We succeeded in detecting the inter-band effects of a magnetic field on the Hall conductivity when the chemical potential passes the Dirac point.

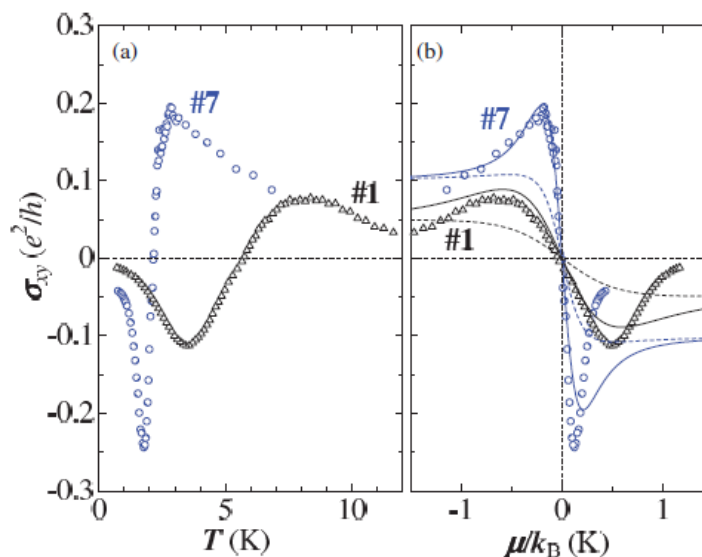


Figure 22: (a) Temperature dependence of the Hall conductivity for two samples.

(b) Chemical-potential dependence of the Hall conductivity. Solid lines and dashed lines are theoretical curves with and without the interband effects of the magnetic field, respectively.

4. Photo-induced phase transition in BEDT-TTF salts (Takubo, Yamamoto, Kato; N. Tajima)

We have studied photo-induced phase transition (PIPT) by focusing on photo-induced charge-order (CO) melting in BEDT-TTF salts. Previously, photo-induced insulator-to-metal transition (PIMT) caused by nanosecond pulsed laser irradiation was confirmed by transport measurements for α -(BEDT-TTF)₂I₃, (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂, (BEDT-TTF)₅Te₂I₆ and θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(CNS)₄ (fast cooling). In this year, we simultaneously measured conductance and transmittance in order to investigate the photo-induced state in CO BEDT-TTF salts. Figure 23 shows a scheme of the simultaneous measurement. Figure 24 shows excitation light intensity dependence of conductance and transmittance around charge transfer band when a pulsed laser was irradiated at the CO state in α -(BEDT-TTF)₂I₃ thin crystal. Above threshold intensity, the increase in conductance was accompanied by the increase in transmittance up to the value at high temperature metallic state. This result suggests that metastable photo-induced metallic phase is generated in the whole area of the system. In addition, we have observed PIMT in various BEDT-TTF salts with different electron-lattice interaction and revealed correlation with the CO melting and the electron-lattice interaction.

Moreover, we are studying PIPT induced by terahertz (THz) wave irradiation in collaboration with Univ. of Tokyo. Specifically, we focused on superconducting transition in κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Br. In this year, we have observed spectra for the THz region in the superconducting state. (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)

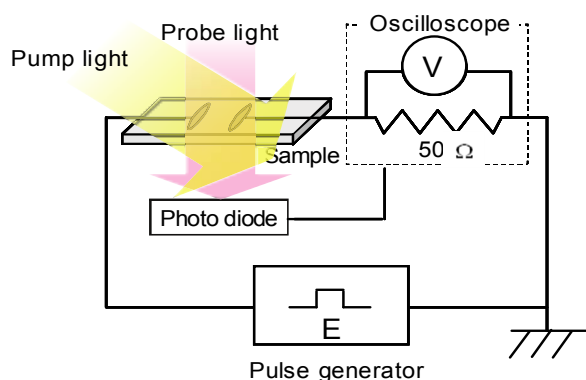


Figure 23: Simultaneous measurement system for conductance and transmittance change caused by a pulsed laser irradiation.

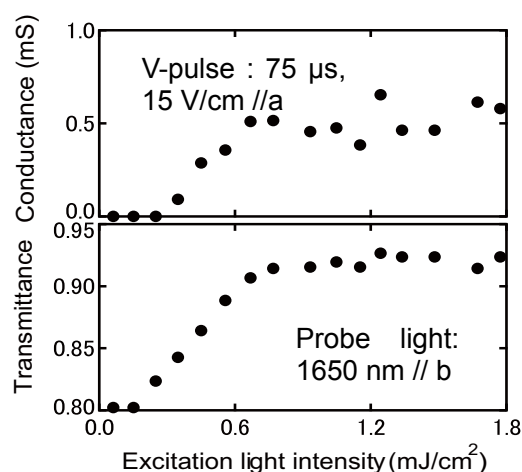


Figure 24: Excitation light intensity dependence of conductance and transmittance (peak values) when a pulsed laser was irradiated in α -(BEDT-TTF)₂I₃ thin film at 70 K. Pump light: Nd:YAG-OPO pulsed laser (450 nm, E//b)

5. Control of the electronic states in molecular conductors by use of dynamical external fields (Oshima, Cui, Kato)

The π -d molecular conductors show interesting physical phenomena, such as field-induced superconductivity or giant magneto-resistance, due to its non-negligible π -d interaction. The aim of this study is to control such interesting phenomena by flipping the local d spins or disturbing itinerant π -electrons by the use of electron spin resonance (ESR). Here, we have focused on the λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ system which shows field-induced superconductivity (FISC) at high magnetic fields, and have studied whether the FISC state can be controlled by ESR transitions, which correspond to the spin-flips of d-electrons. Previously, simultaneous ESR and transport measurements were performed on λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ (x=0.6), and we have observed a change in the resistance due to the ESR transitions since the resistance anomaly occurs at the same field

position of the resonance field. To see the reproducibility of this above-mentioned behavior, we have tried the $x=0.5$ mixed compound. As shown in the Figure 25, the magnetoresistance shows some anomaly at the same position where ESR transitions occur. From our precise temperature dependence, we conclude that the FISC phase is partially destroyed by ESR transition. Due to the skindepth and weak power of the millimeter-wave irradiation, the resistance change by ESR is very limited since only the FISC state at the surface is destroyed. (BETS= bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)

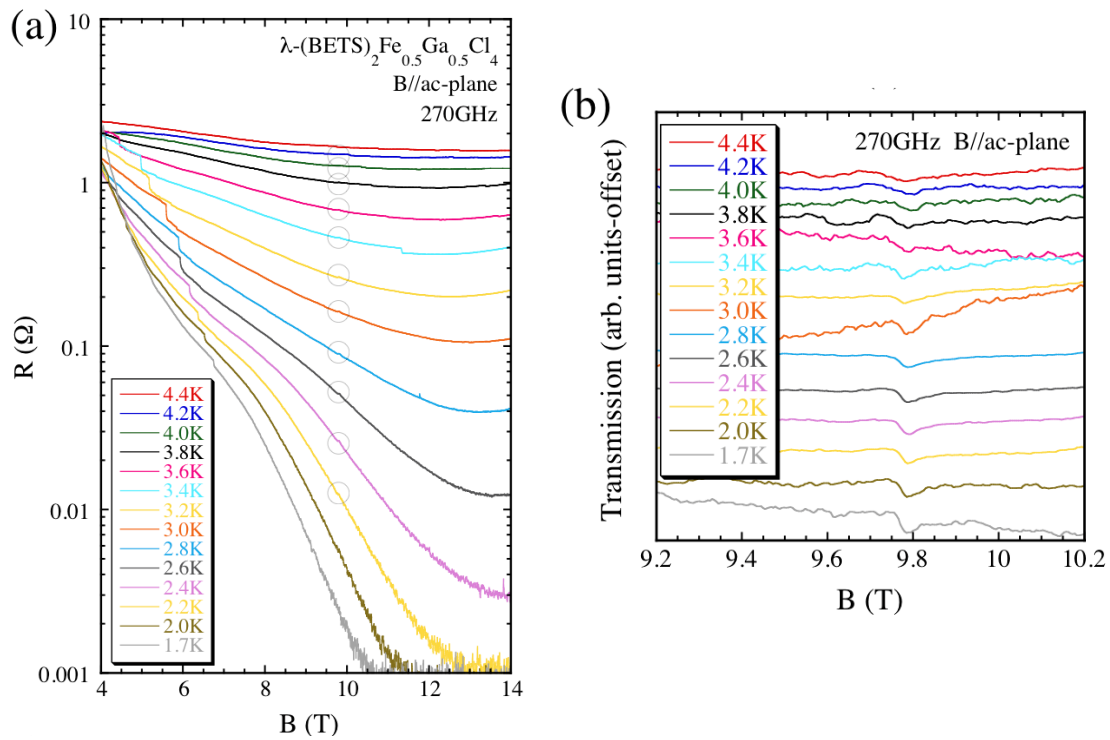


Figure 25: Temperature dependence of simultaneous (a) magnetotransport and (b) ESR measurements of λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄ (x=0.5). The resistance changes (circle) when ESR transition occurs.

Principal Investigator

加藤 礼三 Reizo Kato

石井 康之 Yasuyuki Ishii

福永 武男 Takeo Fukunaga

田嶋 陽子 Akiko Tajima

Research Staff

山本 浩史 Hiroshi Yamamoto

大島 勇吾 Yugo Oshima

崔 亨波 Cui Hengbo

野村 光城 Mitsushiro Nomura

山下 智史 Satoshi Yamashita

草本 哲郎 Tetsuro Kusamoto

須田 理行 Masayuki Suda

Abdel Jawad Majed

田久保 直子 Naoko Takubo

上田 康平 Kouhei Ueda

圓谷 貴夫 Takao Tsumuraya

直江 洋一 Yoichi Naoe

Students

木村 弘志 Kouji Kimura

土屋 大岳 Hirotaka Tsuchiya

中島 康裕 Yasuhiro Nakajima

Assistant

倉片 由紀子 Yukiko Kurakata

Visiting Members

柏木 浩 Hiroshi Kashiwagi

田村 雅史 Masafumi Tamura

渡邊 功雄 Isao Watanabe

田嶋 尚也 Naoya Tajima

宮崎 剛 Tsuyoshi Miyazaki

岡野 芳則 Yoshinori Okano

山浦 淳一 Jun-ichi Yamaura

谷口 弘三 Hiromi Taniguchi

久保 和也 Kazuya Kubo

山本 貴 Takashi Yamamoto