

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540361

研究課題名（和文） 巨大磁気抵抗を示す分子性物質の電荷・スピン秩序

研究課題名（英文） Charge and spin order in molecular conductor exhibiting giant magnetoresistance

研究代表者

花咲 徳亮 (HANASAKI NORIAKI)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：70292761

研究成果の概要（和文）：

フタロシアニン分子系伝導体では、巨大磁気抵抗が観測される。この磁気抵抗のメカニズムを解明するため、強磁場中における高精度X線回折を行った。波数  $4k_F$  のX線散漫散乱が低温で観測されるが、磁場印加によって強度が弱くなる事を見出した。この散漫散乱が電荷秩序に起因するものならば、電荷秩序の磁場中融解が巨大磁気抵抗の原因であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

In the phthalocyanine molecular conductor, the giant magnetoresistance is observed. In order to clarify the mechanism of this magnetoresistance, we performed the high precision X-ray diffraction measurement under the high magnetic field. We found that the strength of the diffuse streak having the wave number of  $4k_F$  decreases under the applied magnetic field. If this diffuse streak is ascribed to the charge order, the giant magnetoresistance is caused by the magnetic-field-induced suppression of the charge order.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：巨大磁気抵抗、分子性物質、電荷秩序

## 1. 研究開始当初の背景

以下では、フタロシアニン分子系伝導体の巨大磁気抵抗を解明する目的で行った、(1) X線回折実験、(2) 強磁場物性測定、について順に説明する。また巨大磁気抵抗を示す新たな物質の探索については (3) で述べてい

く。

(1) フタロシアニン系の分子性伝導体  $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$  (Pc: フタロシアニン、TPP: tetraphenylphosphonium) では、磁場印加により電気抵抗が 2 桁以上減少する巨大磁気抵抗が観測される。この巨大磁気抵抗は、

電気抵抗が増大する低温領域でのみ観測される。ゆえに、低温における電子状態の解明が不可欠である。これまでに高精度の低温X線回折を行ない、1次元伝導方向におけるブラッグ反射の間の中間領域付近に散漫散乱が現れる事を見出した。フィリングが3/4であるので、散漫散乱の波数は $4k_F$ になる。分子上の電荷密度が濃-淡-濃-淡となった電荷秩序が形成されている可能性が考えられ、電子間クーロン反発が低温の絶縁化の原因である事が分かってきた。

(2) フタロシアニン系伝導体における巨大磁気抵抗の機構を調べる上で、磁気特性と伝導特性の相関関係を精査せねばならない。これまで18テスラまでの磁場下測定を行ってきたが、より低温より強磁場での測定が必要になってきた。

(3) 低次元電子系における巨大磁気抵抗を示す新たな物質系を探索する事を目的として、希土類化合物 $\text{SmNiC}_2$ という物質に着目した。1次元的なフェルミ面が予測されている物質で、低次元フェルミ面のパイエルス不安定性によって電荷密度波を生ずることが知られている。また、この電荷密度波状態は低温で強磁性金属状態と競合していることが分かってきた。

## 2. 研究の目的

(1) フタロシアニン分子系における巨大磁気抵抗の機構を解明する上で、これまでに見出した散漫散乱との因果関係を明らかにする必要がある。そこで強磁場X線回折によって散漫散乱強度の磁場依存性を明らかにする事を目指した。

(2) 従来よりも強磁場である50テスラ級のパルス強磁場下において、磁化測定と電気抵抗測定を行ない、両者の比較から、局在スピンのスピン状態が電気抵抗に与える影響を精査することを目的とした。

(3) 希土類化合物 $\text{SmNiC}_2$ において、電荷密度波状態と強磁性金属状態の競合を活用して、磁場を印加する事で電荷密度波状態をスイッチングする可能性を探るとともに、磁気抵抗の大きな変化を期待した。

## 3. 研究の方法

(1) 散漫散乱が印加磁場による影響を明らかにするため、低温・強磁場下においてX線回折を行った。10テスラの超伝導マグネットには、直径10cmの室温ボアが開いているので、試料がセットされているヘリウムフロー型のクライオスタットを挿入した。発生装

置から出たX線はモノクロメータを經由して、X線を単色化するとともに、モノクロメータの湾曲によってX線を試料位置で集光した。この集光は、振動写真を撮るのと同様な効果を有しており、散漫散乱の観測を容易にする。試料からの回折X線は、イメージング・プレートを用いて検出するが、プレートをマグネット中の試料の近くに配置することで、試料以外からのX線迷光を防ぎS/N比を向上させた。まず試料を10K付近に冷却した後、10テスラ程度の強磁場を印加してX線回折を測定した。

(2) 超強磁場下の物性測定は、東大物性研究所の強磁場施設を共同利用して実験を行った。コンデンサーバンクより常伝導パルスマグネットに電流を供給し、50テスラ級の強磁場をミリ秒間発生させた。磁化測定では、試料を一旦粉末状に粉碎して封入した筒をピックアップコイルの中に入れた。このコイルで発生する誘導起電力から試料の磁化を見積もった。また電気抵抗測定では、試料に金線と金ペーストで二端子の電極を付けて、定電圧印加の条件で電気抵抗を測定した。また、試料を回転させることで磁場角度依存性を調べた。

(3)  $\text{SmNiC}_2$ の磁化及び電気抵抗を2Kまでの低温、9テスラまでの強磁場下で測定した。また、電荷密度波の磁場による影響を調べるため、10テスラの磁場下においてX線回折を行った。使用した実験装置は、(1)のフタロシアニンの実験で使用した装置と同じである。

## 4. 研究成果

(1) 強磁場を印加すると、フタロシアニン伝導体におけるX線散漫散乱の強度が減少した。もし、 $4k_F$ の散漫散乱が電荷秩序に起因するものと考えられるならば、電荷秩序が磁場印加によって融解している事を示唆している。

この散漫散乱の減少は50K以下で顕著になった。磁気抵抗が観測されるのも50K以下であることから、散漫散乱の抑制は、巨大磁気抵抗が観測される温度領域と一致した。このことから磁気抵抗と散漫散乱との相関関係は明確である。

電荷秩序は隣接サイト間のクーロン反発によって生じるものであるが、なぜ磁場によって電荷秩序が融解したのであろうか。伝導性 $\pi$ 電子と局在性d電子の間に分子内相互作用があるならば、伝導電子を担っているパイ電子も少しスピン偏極を起している事が予想される。実際、分子軌道計算によって、分子内相互作用はT. Taketsuguらによって実証されている。H. Tajimaらのトルク測定によって、局在スピンの反強磁性磁性的(短距離)秩序を起していることが分かってきた。

伝導性  $\pi$  電子が隣のサイトに移動した時、隣接サイト間のクーロン反発を受けるが、局在スピンと伝導  $\pi$  電子のスピンが反平行になるためエネルギーが上がってしまう。つまり、分子内相互作用は隣接サイト間クーロン反発を助長する効果がある。磁場を印加した場合には、局在スピンの反強磁性的 (短距離) 秩序は阻害されるので、電荷秩序を助長する効果は抑制されていく。ゆえに電荷秩序の強度が弱くなると考えられる。

(2) パルス強磁場の磁化測定では、高温では単調に増加するが、低温では 15T 付近に磁化曲線の折れ曲がりが見られて、それ以上の磁場で急激に磁化が増加し、より強磁場では飽和していく振る舞いが観測された。これは、反強磁性状態のスピンが磁場印加によって局在スピンのスピントリップを起している事を明確に示している。これまでに M. Kimata らによってトルク測定で異常が観測されていたが、パルス強磁場の磁化測定より、スピントリップを起している事が明確になった。

電気抵抗において 15T 付近の磁場下で急激な減少が観測された。これは上記のパルス磁場磁化測定におけるスピン・トリップと対応しており、局在スピンの反強磁性 (短距離) 秩序の抑制が巨大磁気抵抗の原因である事と一致している。この臨界磁場は明確な磁場角度依存性を有しており、フタロシアニン分子についているシアノ基に対して磁場が平行である時、臨界磁場は極小の値をとり、シアノ基に垂直である場合は、臨界磁場が発散する傾向があった。これは、フタロシアニン分子の 1 イオンの磁気異方性を反映しているものであった。また、この臨界磁場より高い強磁場では、電気抵抗が一定の値に落ち着く傾向が見られた。

(3)  $\text{SmNiC}_2$  における磁化測定および電気抵抗を測定した結果、降温時に 17.5K 付近で強磁性転移すると共に、電気抵抗が急激に減少した。また磁場を印加していくと、この転移温度は高温側へシフトした。次に、この温度領域において磁場を掃引すると電気抵抗が 1桁近く減少した。ゆえに、磁場印加により電荷密度波が抑制される事が示唆された。従来の希土類化合物の磁気抵抗の変化率が 40%程度であったので、 $\text{SmNiC}_2$  は、希土類化合物における磁気抵抗率の最高値を更新するものであった。

次に、磁場印加により電荷密度波が抑制される事を実証するために、10テスラまでの強磁場下 X線回折を行った。その結果、7テスラ付近で、電荷密度波に起因する衛星反射が消失することを見出した。この衛星反射の強度は、磁場強度の増加・減少時にヒステリシスが現れ、1次転移性を示していた。

## 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 8 件)

① N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Kakinuma, S. Shimomura, M. Kosaka, and H. Onodera, “Magnetic field switching of the charge-density-wave state in the lanthanide intermetallic  $\text{SmNiC}_2$ ”, *Physical Review B*, vol. 85, 092402-1-5, 2012 年, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.85.092402.

② M. Ishikawa, T. Asari, M. Matsuda, H. Tajima, N. Hanasaki, T. Naito, and T. Inabe, “Giant magnetoresistance response by the pi-d interaction in an axially ligated phthalocyanine conductor with two-dimensional pi-pi stacking structure”, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, 4432-4438, 2010 年, 査読有, DOI: 10.1039/c0jm00161a.

③ Y. Nogami, N. Hanasaki, M. Watanabe, K. Yamamoto, T. Ito, N. Ikeda, H. Ohsumi, H. Toyokawa, Y. Noda, I. Terasaki, H. Mori, and T. Mori, “Charge order competition leading to nonlinearity in organic thyristor family”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 79, 044606-1-5, 2010 年, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.79.044606.

③ M. Ishikawa, S. Yamashita, T. Naito, M. Matsuda, H. Tajima, N. Hanasaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, and T. Inabe, “Nonlinear Transport Phenomena in Highly One-dimensional  $\text{M}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{CN})_2$  Chains with pi-d Interaction (M = Co and Fe and Pc = Phthalocyaninato)”, *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, 104709-1-6, 2009 年, 査読有, DOI: 10.1143/JPSJ.78.104709.

④ H. Tajima, G. Yoshida, M. Matsuda, J. I. Yamaura, N. Hanasaki, T. Naito, and T. Inabe, “Magnetic torque and ac and dc magnetic susceptibility measurements on  $\text{PTMA}_{0.5}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]\text{CH}_3\text{CN}$ : Origin of spontaneous magnetization in  $[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  molecular conductors”, *Physical Review B*, vol. 80, 024424-1-8, 2009 年, 査読有, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.024424.

[学会発表] (計 50 件)

①花咲徳亮, 立石拓麻, 野上由夫, 松田真生, 田島裕之, 瀧川仁, 内藤俊雄, 稲辺保, 巨大磁気抵抗を示すフタロシアニン分子系伝導体における電荷秩序の磁場中融解, 日本物理学会 2011 年秋季大会, 2011 年 9 月 22 日, 富山大学

②N. Hanasaki, “Photoemission Spectra in Phthalocyanine-molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, 2010 年 7 月 6 日, 京都国際会議場

③花咲徳亮, 野上由夫, 横田研太郎, 三上和幸, 柿沼光之, 下村晋, 小坂昌史, 小野寺秀也, 希土類化合物  $RNiC_2$  の磁気抵抗, 日本物理学会 2010 年年会, 2010 年 3 月 20 日, 岡山大学

④立石拓麻, 花咲徳亮, 野上由夫, 徳永将史, 松田真生, 田島裕之, 内藤俊雄, 稲辺保, フタロシアニン分子系伝導体  $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$  の強磁場下磁化測定, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 28 日, 熊本大学

⑤T. Tateishi, N. Hanasaki, M. Tanabe, Y. Nogami, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito, T. Inabe, X-ray diffraction in molecular conductor  $TPP[Fe(Pc)(CN)_2]_2$ , The 8th international symposium on crystalline organic metals, superconductors and ferromagnets, 2009 年 9 月 14 日, ニセコ

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者 花咲 徳亮

(HANASAKI NORIAKI)

大阪大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：70292761

(3) 連携研究者 野上 由夫

(NOGAMI YOSHIO)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：10202251