

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24340084

研究課題名(和文) 共鳴X線散乱による分子性巨大磁気抵抗の解明

研究課題名(英文) Investigation into giant magnetoresistance in molecular conductor by resonant x-ray scattering

研究代表者

花咲 徳亮 (Hanasaki, Noriaki)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70292761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：フタロシアニン分子系伝導体で観測される巨大磁気抵抗効果の機構解明が本研究の目的である。X線吸収スペクトルが分子(軌道)の電子数に敏感であるエネルギー領域を見出した。そして、電荷秩序の検出を目指して共鳴X線回折を試みた。また、伝導性電子と局在性d電子の分子内相互作用が500K以上の強力な強磁性的相互作用である事を明らかにした。これより、局在スピンの磁気秩序が伝導電子の電荷秩序の安定性を制御している事が分かった。局在スピン濃度を調整して、希薄なスピン濃度領域で巨大磁気抵抗を観測した。これは、従来のマンガン酸化物モデルでは説明できず、新しい電子状態が生じている事を指摘した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated the mechanism of the giant magnetoresistance observed in the phthalocyanine (Pc) molecular conductor. We found that the x-ray absorption spectra are sensitive to the Pc molecular charge just above the Fe K edge, and tried to detect the charge order of the pi conduction electron by measuring the resonant x-ray scattering. We found that the intramolecular interaction between the pi conduction electron and the d local moment is a ferromagnetic one, which is larger than 500K. This indicates that the magnetic order of the local moments controls the stability of the charge order in the pi conduction electron system. We reduced the density of the local moments by substituting with the Co atom, and observed the giant magnetoresistance in the low spin density. This giant magnetoresistance cannot be explained by the conventional model such as the manganese oxides, indicating the nontrivial electronic state.

研究分野：物性物理学

キーワード：強相関電子系 巨大磁気抵抗 電荷秩序 分子性伝導体 フタロシアニン

## 1. 研究開始当初の背景

フタロシアニン分子系伝導体  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  では、巨大磁気抵抗が観測される。ここで、Pc と TPP は、フタロシアニンと tetraphenylphosphonium の略である。この磁気抵抗は、伝導電子 ( $\pi$  電子) と局在スピン (d 電子) の相関に由来しており、局在スピンの磁気秩序が伝導性  $\pi$  電子の電荷秩序を安定性に影響を与えていると予想される。実際、磁場で局在スピンを揃える事で、 $\pi$  電子の電荷秩序が抑制され、巨大な負の磁気抵抗が観測される。しかし、 $\pi$  電子の電荷秩序の振幅等については、まだ実験的に十分分かっていなかった。

また、 $\pi$  電子と d 電子間の分子内相互作用は、巨大磁気抵抗を理解する上で、極めて重要な因子である。フタロシアニン分子は産業的に普及しているよく知られた分子であるにも関わらず、この基本的な相互作用は 30 年来分かっていなかった。

巨大磁気抵抗はマンガン酸化物において精力的に研究されてきたが、キャリア数を制御した研究が主で、オンサイトの局在スピン濃度を調整した研究は十分に行われてこなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、フタロシアニン分子系伝導体の電荷秩序の特性を明らかにするため、共鳴 X 線の手法を応用する事を試みた。また、巨大磁気抵抗を理解する上で重要な因子である分子内相互作用を明らかにする事を目指した。さらに、巨大磁気抵抗の応答効率を増幅する事も目指した。局在スピン間の相互作用が強すぎると、磁場で局在スピンを十分に揃える事ができないため、弱磁場領域における磁気抵抗の応答効率を下げってしまう。そこで、局在スピン濃度を希薄にする事で、巨大磁気抵抗の応答効率の向上を目指した。

## 3. 研究の方法

単結晶試料は、原料 ( $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ ) を有機溶媒に溶かした後、電気化学的な方法で作製した。分子内相互作用を評価するための試料は、 $\text{Fe}(\text{Pc})$  を KCN と一緒に還流して、 $\text{K}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  を合成し、有機溶媒に溶かして作製した。単結晶試料の放射光 X 線実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL3A,4C にて行った。試料の磁化は理学研究科所有の MPMS で測定し、9T までの磁気抵抗は研究室所有の超伝導マグネットを用いて測定した。

## 4. 研究成果

まず電荷秩序を調べるため、フタロシアニン分子の最高被占軌道 (伝導性  $\pi$  電子軌道) の電子密度の差異が与える影響を調べた。 $\pi$  軌道の電子密度が変化すると、 $\pi$  電子が Fe 原子の周囲に作る結晶場にも影響を与える

と考えられる。そこで、分子中心にある Fe 原子の K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを調べた。その結果、図 1 に示すように Fe 吸収端より少し高いエネルギー領域 (7.14keV 付近) において、 $\pi$  軌道の電子密度の変化でスペクトルの山構造が変わる事を見出した。測定に用いた物質は、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ 、 $\text{DMDP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ 、 $(n\text{-C}_7\text{H}_{15})[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$  等である。

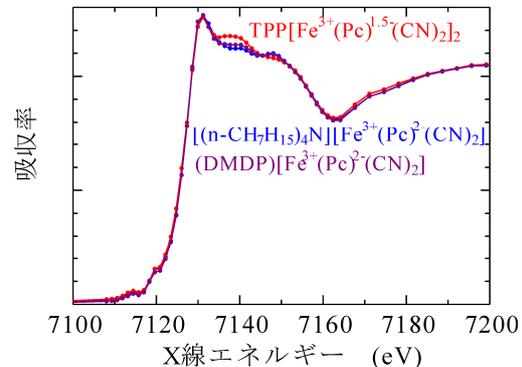


図1 フタロシアニン分子系物質の X 線吸収スペクトル

次に、この特性を生かして、共鳴 X 線回折で分子価数の違い (電荷秩序) を検出する事を試みた。共鳴 X 線スペクトルでも同じエネルギー領域で構造が見えられた。しかし残念ながら、信号が弱く、放射光による試料の劣化の影響もあり、現時点で結論を得るには至らなかった。今後も継続して取り組むべき課題である。

巨大磁気抵抗は伝導性  $\pi$  電子と局在性 d 電子の間の分子内相互作用に起因する。この相互作用は基底状態を理解する上で必要不可欠である。しかし、これまでこの重要な因子が分かっていなかった。次に、この相互作用を明らかにする事を目指した。

$\pi$  電子と d 電子のスピンが共存する状態で、磁化を測定すれば、分子内相互作用を評価できる。しかし、分子間相互作用や伝導性が加わると、その評価は困難になってしまう。そこで、分子間相互作用の影響を除くため、フタロシアニン分子を有機溶媒に溶かす事で、各分子を“独立”した状態にして、その溶液の磁化を測定した。まず、鉄元素を含むフタロシアニン分子 ( $\text{K}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]$ ) を有機溶媒 (DMF) に溶かした。この状態では、 $\pi$  電子も d 電子も閉殻状態であるため、続いて酸化剤 (IBr) を滴下して、分子が  $\pi$  電子スピンと d 電子スピンを有する状態にした。

図 2 に示した通り、酸化剤の増加に従って、磁化は単調に増加して、やがて飽和した。磁化の飽和値は強磁性的な相互作用を仮定して計算される磁化の値に近かった。この事から、 $\pi$  電子と d 電子の間の相互作用は強磁性的なものである事と結論付けた。また、高温下における磁化の温度依存性を測定して、計

算で得られる温度依存性と比較する事で、分子内相互作用は 500K 以上の強力なものであ

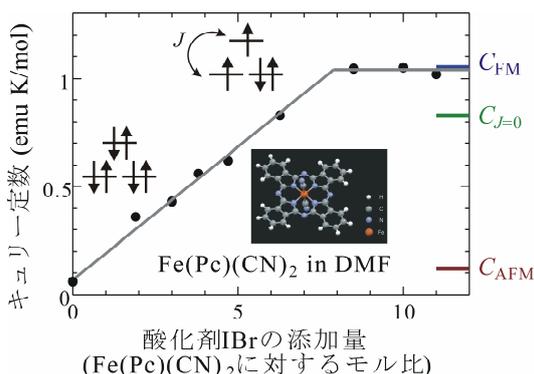


図2 フタロシアニン系分子(Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>)の溶液の磁化

る事も分かった。これらから、局在スピンは、分子内相互作用によって、伝導性π電子をスピン偏極させており、局在スピンの磁気秩序がπ電子の電荷秩序および伝導性を制御している事を実験的に明らかにした。この巨大磁気抵抗の機構は、マンガン酸化物の巨大磁気抵抗に類似している。

フタロシアニン分子では、分子中心の遷移金属が局在スピンを担っている。遷移金属を置換すれば、局在スピンを調整する事ができる。Coの場合は局在スピンが存在しないので分子中心にあるFeをCo原子に置換すれば、局在スピン濃度を0~100%まで自由に調整できる。そこで、Fe系の原料とCo系の原料を一緒に有機溶媒に溶かして、白金電極を用いて電気化学的に混晶を育成した。作製した試料の質はX線回折およびEDXで測定して確認した。

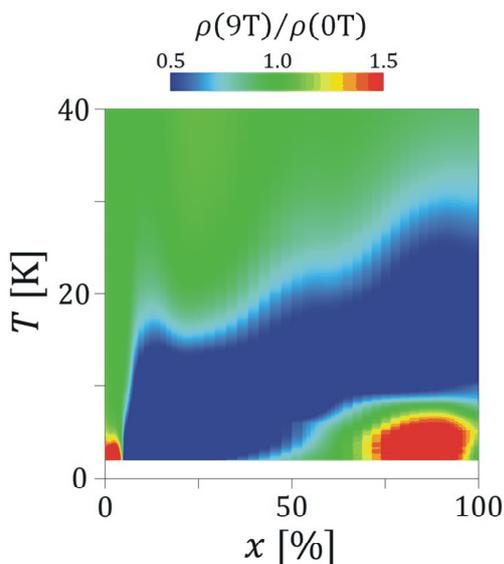


図3 フタロシアニン分子系伝導体 TPP[Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>における磁気抵抗の温度(T)・局在スピン濃度(x)依存性

種々の局在スピン濃度について磁気抵抗を測定したが、その結果を図3に示す。図において、正の磁気抵抗 ( $\rho(B)/\rho(B=0T) > 1$ ) が観測された温度・濃度領域を赤色で、負の磁気抵抗 ( $\rho(B)/\rho(B=0T) < 1$ ) が観測された領域を青色で示している。なお、緑色は磁気抵抗が小さい領域 ( $\rho(B)/\rho(B=0T) \sim 1$ ) である。

局在スピン濃度が低い領域 (xが5%以下) では、正の磁気抵抗を観測した。これは磁場によって電荷秩序が安定化した事に起因しており、Co系の磁気抵抗と同様な機構であると考えられる。ただ、電気抵抗はCo塩よりは増加しており、局在スピンが強磁性的な分子内相互作用を介して、同一サイトの伝導性π電子を集める事で、電荷秩序を安定化させていると考えられる。

局在スピン濃度xが5%以上である広い濃度領域で、負の磁気抵抗を観測した。これは理論的予想を覆す結果である。従来のモデルでは、局在スピンの反強磁性秩序が電荷秩序を安定化させていると考えられていたので、磁気秩序を作る上で、隣接サイト間の相互作用は必要不可欠であった。従来のモデルを仮定すると、局在スピン濃度を減らしていけば、局在スピンは隣接できなくなり、局在スピンの反強磁性秩序は失われてしまう。その結果、局在スピンが電荷秩序を安定化させる効果が消失するので、負の磁気抵抗は急激に小さくなると予想された。しかし実際には、5%の低濃度まで負の磁気抵抗は観測されている。しかも、30%付近の濃度では、巨大磁気抵抗の応答効率が増幅される傾向まで観測された。従来の高濃度領域の電子状態とは異なる新しい電子状態が生じていると期待される。

局在スピン濃度xが50%以上の領域では、10K以上の高温側では負の磁気抵抗が観測される。しかし、低温・弱磁場領域では、“逆の”正の磁気抵抗が観測された。この実験結果は、上記の負の磁気抵抗の機構と矛盾すると思われるかもしれない。しかし、磁場によって局在スピンを十分にそろえる事ができないような弱磁場領域では、磁場が局在スピンを介してπ電子に与える効果よりも、磁場がπ電子の電荷秩序を安定化させる効果の方が優勢になったためであると解釈される。

#### 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 14 件) 内 7 件を記す。

① Mitsuo Ikeda, Akinori Kanda, Hiroshi Murakawa, Masaki Matsuda, Tamotsu Inabe, Hiroyuki Tajima, and Noriaki Hanasaki, “Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor TPP[Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>” Journal

of the Physical Society of Japan, 査読有, **85**, 024713-1-9 (2016).

DOI: 10.7566/JPSJ.85.024713

② H. Murakawa, A. Kanda, M. Ikeda, M. Matsuda, and N. Hanasaki, “Giant ferromagnetic  $\pi$ -d interaction in a phthalocyanine molecule”, *Physical Review B*, 査読有, **92**, 054429-1-6 (2015).

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054429

③ Kei Takahashi, Akie Watanabe, Kaori Niki, Noriaki Hanasaki, Akinori Kanda, and Takashi Fujikawa, “Ligand and Charge Dependence for Absorption Edge in XANES spectra of TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub> systems”, *JPS Conference Proceedings*, 査読有, **1**, 012108-1-6 (2014).

DOI: 10.7566/JPSCP.1.012108

④ Y. Takita, H. Hasegawa, Y. Takahashi, J. Harada, A. Kanda, N. Hanasaki, and T. Inabe, “One-dimensional phthalocyanine-based conductor with S=3/2 isotropic magnetic centers”, *Journal of Phthalocyanines and Porphyrins*, 査読有, **18**, 814-823 (2014).

DOI:10.1142/S108842461450062X

⑤ Noriaki Hanasaki, Takuma Tateishi, Hiroyuki Tajima, Motoi Kimata, Masashi Tokunaga, Masaki Matsuda, Akinori Kanda, Hiroshi Murakawa, Toshio Naito, and Tamotsu Inabe, “Metamagnetic Transition and Its related Magnetocapacitance Effect in Phthalocyanine-Molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, **82**, 094713-1-5 (2013).

DOI:10.7566/JPSJ.82.094713

⑥ Kiyoshi Torizuka, Hiroyuki Tajima, Munenori Inoue, Noriaki Hanasaki, Masaki Matsuda, Derrick E.C. Yu, Toshio Naito, and Tamotsu Inabe “Magnetic torque experiments on TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (L=Br and Cl): Antiferromagnetic short range ordering of d electrons, Antiferromagnetic ordering of  $\pi$  electrons, and anisotropy energy”, *Journal of the Physical Society of Japan*, 査読有, **82**, 034719-1-14 (2013).

DOI:10.7566/JPSJ.82.034719

⑦ K. Takahashi, T. Konishi, T. Fujikawa, N. Hanasaki, N. Kawamura, M. Mizumaki, M. Matsuda, D. Ethelbherth C. Yu, T. Naito, T. Inabe, and H. Tajima, “XANES analysis of Phthalocyanine molecular conductor”, *e-Journal of Surface Science and*

*Nanotechnology*, 査読有, **10**, 92-96 (2012). DOI:10.1380/ejssnt.2012.92

[学会発表] (計 48 件) 内 15 件を記す。

① 石井龍太、池田光雄、村川寛、西美樹、松田真生、稲辺保、花咲徳亮、“フタロシアニン分子混晶 TPP[Cr<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (0<x<1)の合成と磁気抵抗”、日本化学会第96春季年会(2016年3月25日、同志社大学(京都府・京田辺市))

② 池田光雄、村川寛、西美樹、松田真生、田原大夢、木田孝則、萩原政幸、稲辺保、花咲徳亮、“負の磁気抵抗効果を示すフタロシアニン分子導体 TPP[Cr(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の強磁場下物性測定”、日本物理学会第71回年次大会(2016年3月22日、東北学院大学(宮城県・仙台市))

③ 池田光雄、村川寛、松田真生、花咲徳亮、“フタロシアニン分子構造を持つ二核錯体 [Mn(III)(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Oの合成と物性”、分子科学会(2015年9月16日、東京工業大学(東京都・目黒区))

④ 池田光雄、神田成慶、村川寛、松田真生、稲辺保、田島裕之、花咲徳亮、“局在スピン密度の巨大磁気抵抗効果への影響”、日本物理学会第70回年次大会(2015年3月22日、早稲田大学(東京都・新宿区))

⑤ N. Hanasaki, A. Kanda, M. Ikeda, H. Murakawa, M. Matsuda, Y. Nogami, H. Tajima, and T. Inabe, “Magnetic-Field-Induced Suppression of Charge Order in Phthalocyanine-Molecular Conductor”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (2014年10月17日、Himeji Cultural and International Exchange Foundation、イーグレ姫路(兵庫県・姫路市))

⑥ M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, T. Inabe, H. Tajima, and N. Hanasaki, “Ferromagnetic Intramolecular  $\pi$ -d Interaction in a Phthalocyanine Molecular Conductor”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors (2014年10月14日、Himeji Cultural and International Exchange Foundation、イーグレ姫路(兵庫県・姫路市))

⑦ 池田光雄、神田成慶、村川寛、松田真生、稲辺保、田島裕之、花咲徳亮、“巨大磁気抵抗効果を示すフタロシアニン分子混晶 TPP[Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>における磁気特性”、日本物理学会秋季大会(2014年9月10日、中部大学(愛知県・春日井市))

⑧ 神田成慶、池田光雄、村川寛、松田真生、

花咲徳亮, “巨大磁気抵抗効果を誘起するフタロシアニン分子伝導体の分子内相互作用”, 日本物理学会第 69 回年次大会 (2014 年 3 月 28 日、東海大学(神奈川県・平塚市))

⑨ 滝田悠介、高橋幸裕、長谷川裕之、原田潤、稲辺保、神田成慶、花咲徳亮, “軸配位 Cr-フタロシアニン部分酸化塩の  $\pi$ -d 相互作用と磁気抵抗効果”, 分子科学討論会 (2013 年 9 月 24 日、京都テルサ(京都府・京都市))

⑩ N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Matsuda, H. Tajima, and T. Inabe, “Magnetic-Field-Induced Suppression of Charge Order in Phthalocyanine-molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance”, The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2013 (2013 年 8 月 7 日、東京大学(東京都・文京区))

⑪ Kei Takahashi, Akie Watanabe, Kaori Niki, Noriaki Hanasaki, Takashi Fujikawa, “Fe K-edge XANES analysis of Dicyano(phthalocyaninato)iron Compounds with multiple scattering theory”, アジア太平洋物理学会 (2013 年 7 月 14 日-19 日、幕張メッセ(千葉県・千葉市))

⑫ 滝田悠介、高橋幸裕、長谷川裕之、原田潤、稲辺保、神田成慶、花咲徳亮, “軸配位 Cr-フタロシアニン導電体の磁気輸送特性”, 日本化学会 (2013 年 3 月 22 日、立命館大学(京都府・京田辺市))

⑬ N. Hanasaki, Y. Nogami, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito, and T. Inabe, “Magnetic-Field-Induced Suppression of Charge Order in Phthalocyanine-molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance”, The 13th Japan-Korea-Taiwan Symposium on Strongly Correlated Electron Systems (2013 年 1 月 15 日、大阪大学(大阪府・豊中市))

⑭ 渡辺瑛恵、高橋慧、小出明広、佐久間寛人、二木かおり、花咲徳亮、藤川高志 “多重散乱理論による強磁場中での TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の XANES 解析” (2012 年 11 月 20 日~22 日、第 32 回表面科学学術講演会、東北大学(宮城県・仙台市))

⑮ N. Hanasaki, M. Mizumaki, N. Kawamura, M. Matsuda, H. Tajima, T. Inabe, “X-ray emission and absorption spectra under high magnetic field in molecular conductor TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> exhibiting giant magnetoresistance”, XAFS15 Satellite workshop (2012 年 7 月 19 日、千葉大学(千

葉県・千葉市))

[その他]  
ホームページ等  
[http://www-gmr.phys.sci.osaka-u.ac.jp/jisseki\\_h.html](http://www-gmr.phys.sci.osaka-u.ac.jp/jisseki_h.html)

## 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

### (2) 研究分担者

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