

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800196

研究課題名(和文)分子性物質における電気磁気交差制御性の実現

研究課題名(英文)Mutual control of electricity and magnetism in molecular materials

研究代表者

村川 寛 (Murakawa, Hiroshi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40611744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：分子性物質における電気/磁気特性の交差制御の実現に向け、遷移金属フタロシアニンをベースとした物質開発を行った。まず、分子磁性強誘電体の実現を目的として新型の軸性フタロシアニン単結晶の合成に成功した。室温付近で誘電異常を示すものの、明確な電気磁気応答の観測はできなかった。次に、分子性巨大磁気抵抗効果の起源解明を目指し、溶液中で単離化したフタロシアニン分子の磁化を測定することにより非常に大きな強磁性的相互作用の存在を実証した。また、磁気抵抗効果の局在スピ密度依存性について明らかにした。さらに、湿度に対して電気伝導度が極めて敏感に応答する新型分子を開発し、湿度センサーとしての性能評価を行った。

研究成果の概要(英文)：We have investigated for a development of molecular materials with strong coupling between electricity and magnetism. In order to realize molecular multiferroics, we have synthesized new material composed of axial phthalocyanine iodide. Although anomalous dielectric properties were found, we did not observe remarkable magnetoelectric responses. Next, we moved on to reveal the hidden nature of magnetic interaction between itinerant and local electron spins, which is the decisive factor for giant magnetoresistance. We have disclosed the extremely large ferromagnetic interaction in the phthalocyanine through the magnetization measurements of the isolated radical molecule in solution. Furthermore, we have newly synthesized single crystals of the dinuclear compound, in which electric conductance is highly sensitive to surrounding humidity level. We have evaluated basic properties of the conductance enhancement and response speed to variations of humidity levels toward the application.

研究分野：固体物性実験

キーワード：分子の電気磁気特性 巨大磁気抵抗効果 分子内磁気相互作用 湿度敏感表面電気伝導 軸性フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

強い電気磁気結合を内在する物質では、電気磁気交差制御性（電場による磁性制御や磁場による電気特性の制御）の実現が期待されており、室温において低消費エネルギーで動作する磁性強誘電体の開発は応用上も注目されていた。これらは主にらせん磁性体などの特殊な磁気構造が実現する無機物質において研究が進められてきたが、その動作には数 10K 程度の低温と数テスラ以上の強磁場環境を必要とするものがほとんどであった。実用的な観点からは、より高温、低磁場で大きな応答を示す物質の開発が期待されているが、そのためにはまず磁性強誘電性を示す物質群を拡張する必要があった。分子性物質は、資源的に豊富な原料で構成されるとともに構造設計の多様性が期待されるものの、らせん磁性のような空間反転対称性を破る磁気秩序が実現しないことから、これまで磁性強誘電体としては注目されてこなかった。

2. 研究の目的

我々は磁性強誘電結合の最も単純な原理に基づいた、空間反転対称性を破った結晶構造中で発現するスピン誘起電気分極に注目し、それを非対称な軸配位基を有する分子性物質へ応用した新型分子マルチフェロイクスの実現を目指した。また、分子マルチフェロイクス特有の新たな電気磁気現象の開拓と起源解明を目的として研究を進めた。さらに、分子伝導体を示す巨大磁気抵抗効果にも注目し、その起源である分子内磁気相互作用の解明と、局在スピン密度制御による磁気抵抗効果の最適化も目指した。

3. 研究の方法

空気中で安定な骨格を有し、さまざまな磁性元素を導入可能なフタロシアニンに注目し、真空中でのヨウ素との固相反応によりリガンド軸修飾を施した単結晶を合成した。得られた結晶の電場応答性、磁場応答性について室温以下 2 K、9 T まで磁化、電気分極、誘電率、構造変化を詳しく調べ、電気磁気特性の評価を行った。さらに、磁性強誘電現象に限らず、分子の磁性電気伝導現象にも注目し、分子性巨大磁気抵抗効果の起源である分子内磁気相互作用の基本的な性質の解明に向けた $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ 孤立ラジカル分子溶液の磁化測定を行った。また、局在スピン密度が磁気抵抗効果に与える影響を調べるため、中心金属 $\text{Fe}(S = 1/2)$ と $\text{Co}(S = 0)$ の比率を変えた混晶を電解法により作成し、それらの磁気抵抗効果について系統的に調べた。さらに、本研究で確立した方法で合成を行った過程で、湿度敏感な表面電気伝導を示す新物質 $\text{Cr}_2\text{I}_6(\text{Pn})_4$ が得られたため、湿度センサーとしての応用可能性を評価する実験を行った。

4. 研究成果

電気炉を用いた 200 程度での固相反応に

より新型の軸性フタロシアニンヨウ化物単結晶 $(\text{Fe}(\text{Pc})\text{I})_2\text{I}_6$ ($\text{Pc} = \text{phthalocyanine}$) を合成した。1 週間で 1 mm 角程度の大きさに成長した柱状の単結晶が得られた。室温から 2 K、9 T までの範囲では明確な電気磁気応答は観測されなかったが、室温付近で冷却速度に依存する顕著な誘電異常を発見した。一方で、同様の温度変化をしながらの単結晶 X 線構造解析ではこれに対応する構造変化を検出することができなかった。これまでのところ、この誘電異常の起源について特定できていない。さらに、電解法や気相法などを行い、 $\text{VO}(\text{Pc})$ 、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}$ や $\text{Fe}(\text{Pc})\text{I}$ など様々な中心遷移金属とリガンドとの組み合わせにおいて非対称な軸配位を持つ分子単結晶の合成を試みたが、空間反転対称性を破った大型単結晶は得られなかった。局所的には非対称な軸構造を有する分子 ($\text{VO}(\text{Pc})$ 、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{I}$ 、 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}$) を含むものの、全体としては反転中心を有する構造 ($P1$) が主に得られた。これらについても、明確な電気磁気結合は観測されなかった。

一方で、分子性物質における磁場に依存した電気伝導（磁気抵抗効果）についての研究にも取り組み、以下の進展があった。まず、磁気抵抗効果を示す遷移金属フタロシアニンに内在する巨大な分子内強磁性相互作用 (500 K 以上の $-d$ 相互作用) の存在を明らか

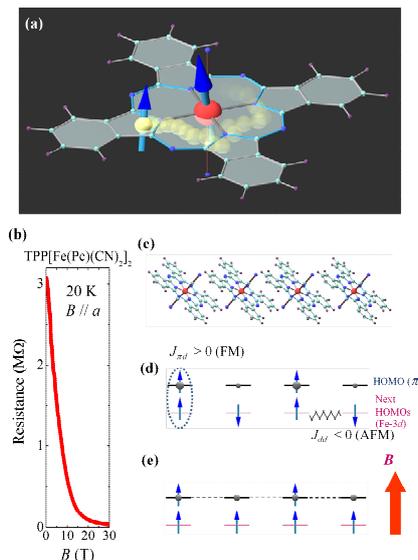


図 1 (a) 分子内 $-d$ 磁気相互作用のイメージ。(b) $\text{TPP}^+[\text{Fe}^{3+}(\text{Pc}^{1.5})(\text{CN})_2]_2$ の負の巨大磁気抵抗。(c) $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2$ の一次元的積層構造。(d),(e) 軌道(HOMO) (1/4 filling) と局在 d 軌道(next HOMOs)の磁気構造。HOMO は Highest Occupied Molecular Orbital (最高被占軌道) の略。反強磁性秩序を磁場で壊すことにより負の巨大磁気抵抗効果が観測される。

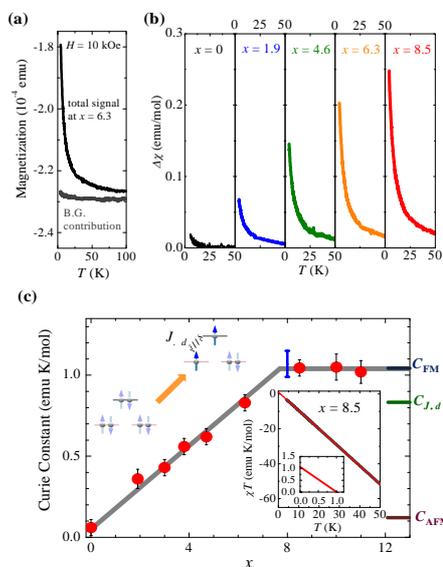


図 2(a) Fe(Pc)(CN)₂ 分子溶液の磁化とバックグラウンドの比較。(b) 様々な IBr 濃度 x における磁化率の温度依存性。(c) キュリー定数の x 依存性。IBr による酸化により不対電子が生成する。

にした(図 1-3)。TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ における巨大磁気抵抗効果の起源である分子内磁気相互作用が強磁性的か反強磁性的かについては理論的解釈が分かれており、その実験的解決が望まれていた。分子結晶中では他の様々な分子間の磁気相互作用の寄与により、分子内 π -d 相互作用のみの抽出は困難と考えられたため、DMF 溶液中で単離化した鉄フタロシアニン分子 Fe(Pc)(CN)₂ に酸化剤 (IBr, Br₂) を加えることで π -d ラジカルを生成し、その分子溶液を石英管に封入して磁化測定をすることにより隠された分子内強磁性相互作用についての明確な実験的証拠を得た(図 2)。これは PRB 92 054429 (2015) に掲載された。

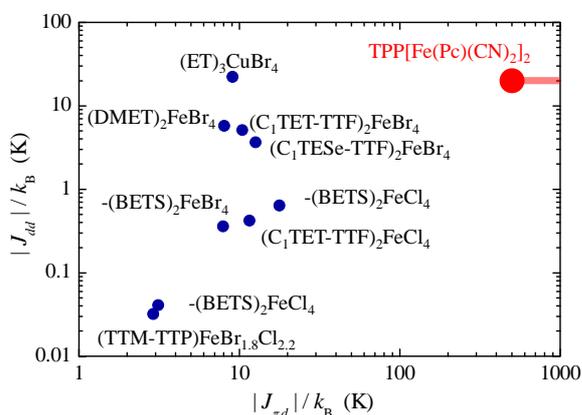


図 3 Fe(Pc)(CN)₂ 分子と典型的な π -d 分子系との分子内相互作用 ($J_{\pi d}$) の比較。

さらに、伝導現象に対する局在スピン密度の効果を知るため、フタロシアニン分子混晶(局在スピン密度 0 ~ 100%)を合成し、その詳細を明らかにした(J. Phys. Soc. Jpn 85 024713 (2015))。局在スピン密度 x の調整により、 $x = 33\%$ では 9 T で 1000 倍もの抵抗値の減少を観測した。中間濃度領域、高濃度領域ではこれまでの理論的予想を超えた特徴的な磁気抵抗効果を観測した。

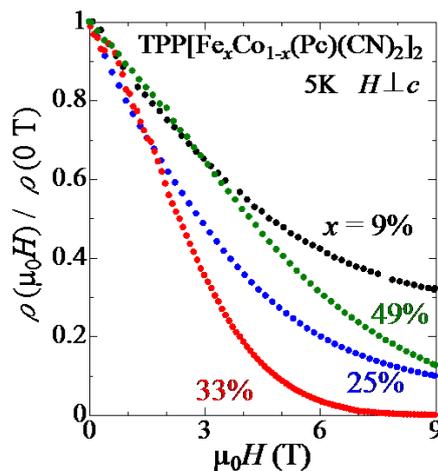


図 4 様々な局在スピン密度 x における磁気抵抗効果。 $x = 33\%$ では 9 T でおおよそ 1000 倍もの変化を示す。

また、クロムフタロシアニン伝導体 TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ において 53 T までの強磁場特性についての研究も進展した(J. Phys. Soc. Jpn 85 064713 (2016))。温度領域によっては、TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ よりも大きな磁気抵抗効果を示すことや、等方的な磁性を示すことが明らかになった。

さらに、結晶合成の過程で新型の二核錯体構造を持つ分子性物質 Cr₂I₆(Pn)₄ (Pn = phthalonitrile)を得ることに成功し、単結

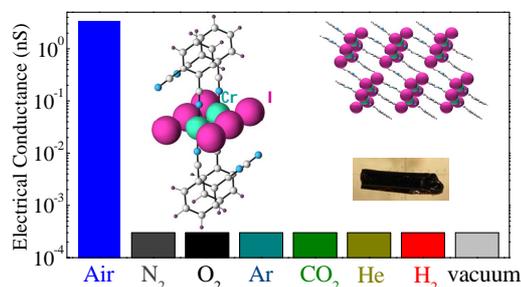


図 5 新型分子性ヨウ化物 Cr₂I₆(Pn)₄ の構造とさまざまなガス雰囲気下での電気伝導度。空気中に含まれる湿度により、電気伝導度は大幅に上昇する。

晶でありながらも湿度に極めて敏感な表面電気伝導現象（真空中と大気中で数万倍もの変化）を示すことを発見した。湿度変化に対する電気伝導度変化の再現性や応答速度などを詳細に調べられる実験環境を構築し、湿度センサーとしての性能評価を行った。これらの実験結果については現在論文投稿中である。また、新型分子構造についての情報をCCDC データベースに登録した。

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 3 件)

H. Murakawa, A. Kanda, M. Ikeda, M. Matsuda, and N. Hanasaki
“Giant Ferromagnetic π -d interaction in a phthalocyanine molecule”
Phys. Rev. B **92** 054429 (2015). 査読有
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054429

M. Ikeda, A. Kanda, **H. Murakawa**, M. Matsuda, T. Inabe, H. Tajima, and N. Hanasaki
“Effect of localized spin concentration on giant magnetoresistance in molecular conductor $\text{TPP}[\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ”
J. Phys. Soc. Jpn. **85** 024713 (2015). 査読有
DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.024713>

M. Ikeda, T. Kida, T. Tahara, **H. Murakawa**, M. Nishi, M. Matsuda, M. Hagiwara, T. Inabe, and N. Hanasaki
“High magnetic field study on giant negative magnetoresistance in the molecular conductor $\text{TPP}[\text{Cr}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ ”
J. Phys. Soc. Jpn. **85** 064713 (2016). 査読有
DOI:
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.85.064713>

〔学会発表〕(計 7 件)

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
神田成慶、池田光雄、**村川 寛** 他
日本物理学会第 69 回年次大会

非対称な軸性フタロシアニン分子の誘電特性
村川 寛、花咲徳亮
日本物理学会 2014 年秋季大会

巨大磁気抵抗効果を示すフタロシアニン分子混晶 $\text{TPP}[\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ における磁気特性
池田光雄、神田成慶、**村川 寛** 他
日本物理学会 2014 年秋季大会

軸性フタロシアニンヨウ化物の伝導特性
村川 寛、駒田盛是、花咲徳亮
日本物理学会第 70 回年次大会

局在スピン密度の巨大磁気抵抗効果への影響
池田光雄、神田成慶、**村川 寛** 他
日本物理学会第 70 回年次大会

新型分子性ヨウ化物における表面伝導特性の研究
駒田盛是、**村川 寛**、花咲徳亮
日本物理学会 2015 年秋季大会

負の磁気抵抗効果を示すフタロシアニン分子導体 $\text{TPP}[\text{Cr}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の強磁場下物性測定
池田光雄、**村川 寛** 他
日本物理学会第 71 回年次大会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
村川 寛 (Hiroshi Murakawa)
大阪大学大学院理学研究科 助教

研究者番号：40611744

(2) 研究分担者
()
研究者番号：

(3) 連携研究者
()
研究者番号：