

ジクロロ鉄フタロシアニン伝導体の磁気抵抗と電流－電圧特性

物質系専攻 47-106042 吉田泰輔

指導教員：田島裕之 (准教授)

キーワード：有機伝導体， π - d 電子系，磁気抵抗，非線形伝導

1. はじめに

TPP[Fe(Pc)L₂]₂(L=CN,Cl,Br)の特徴の一つは、異方的な巨大な負の磁気抵抗を示す点にある[1,2]。これらの物質は、外部磁場を c 軸に垂直な方向に加えると電気抵抗値が大きく減少する。また、TPP[Fe(Pc)CN₂]₂ (以下 CN 塩)において、20 K 近傍で磁化率に異常が見られることが知られている。これまで、これらの興味深い物性を明らかにするため、CN 塩に焦点を当て精力的な研究が行われてきた[3]。一方で、それに比べ TPP[Fe(Pc)Cl₂]₂ (以下 Cl 塩)や TPP[Fe(Pc)Br₂]₂ (以下 Br 塩)についてはその物性があまり調べられていない。本研究では、Cl 塩の低温領域における反射率測定、磁気抵抗測定及び電流－電圧測定を行った。

2. 実験

測定には Cl 塩の針状単結晶を用いた。その長さは 2-3 mm，幅は 0.2-0.3 mm であった。

反射率測定

IR 領域(650-4600cm⁻¹)では Jasco FT-IR-620，可視領域(4600-30000cm⁻¹)では Olympus MMSP を用いた。また、FIR 領域(200-460cm⁻¹)は SOR 光を用いて測定を行った。温度調節はヘリウム雰囲気下で行った。

磁気抵抗測定と電流－電圧測定

電流値測定は、 c 軸方向 (結晶の伸長方向) に電圧を印加し二端子法により行った。端子間距離はおよそ 100 μ m である。磁場の印加には、ソレノイド型超伝導磁石 (Oxford Instruments : 0～15 T) を用い、ヘリウム雰囲気下で温度調節を行った。ここで、試料の発熱を抑えるため、電力が 1 nW 以下となるように印加電圧を制限している。

3. 結果と考察

Energy Gap and Magnetoresistance

図 1 は、アレニウスプロット(20-12 K, 1 V)から見積もられた Cl 塩のエネルギーギャップの磁場依存性である。内挿図は c 軸に平行な方向に偏光した 10 K における光学伝導度スペクトルをである。10 K における光学伝導度スペクトルより光学ギャップの値はおよそ $\Delta_{\text{opt}}=0.05$ eV 程度に見積もられた。Cl 塩の 0 T におけるエネルギーギャップは 0.043 eV であり、光学ギャップと同程度のオーダーの値が得られた。また、0 T から 15 T までのエネルギーギャップの減少量は、以前報告された CN 塩[3]のそれと比較すると小さいことがわかった。Cl 塩のエネルギーギャップの磁場変化が CN 塩よりも小さいのは、 d 電子間の交換相互作用が小さい

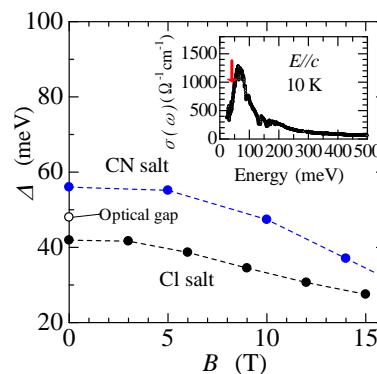


図 1 Cl 塩及び CN 塩[3]のエネルギーギャップの磁場依存性。内挿図は光学伝導度スペクトル。

めだと考えられる [4]。

温度の低下にともなって Cl 塩は絶縁体となる。そのため、極低温での物性を調べるためには印加電圧を大きくする必要があるので、そこで、極低温の物性を明らかにする目的で各印加磁場での 2.2 K における I - V 測定を行った。図から、2.2 K において各印加磁場での電流-電圧曲線は非線形であることがわかる。また、4 T 以下の磁場領域ではその振る舞いはほとんど変わらず、7 T から 15 T において印加磁場の増大に伴ってカーブが低電圧領域にシフトしている。つまり、7 T 以上の磁場を印加することで急激に電流値が急激に増大していることがわかる。井上等のトルクの測定によれば、Cl 塩に関しては、6 K 以下の温度領域では、反強磁性秩序化した d 電子のスピンの 7 T 近傍でフリップする。急激な電流値の増大は、磁気的な転移を反映したものであることが考えられる。

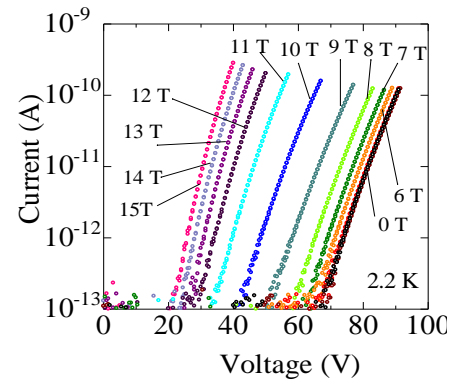


図2 2.2 Kにおける各印加磁場での電流-電圧特性

Non-linear characteristics

Cl 塩は極低温において電流値が電圧に対し非線形な値をとることが明らかとなった[図 2]。極低温の現象を理解するためには、この非線形伝導に対して解析を行う必要がある。これまで、有機伝導体では θ -(BEDT-TTF)2MZn(SCN)4 (M =Cs, Rb)などで非線形伝導が報告されている[5]。しかしながら、現時点でこれらの非線形伝導に関する統一的な解釈はまだなされていない。そこで、今回我々は Cl 塩の非線形伝導に関して独自に解析を試みた。図 3 (a) は、Cl 塩の 0 T における各温度での電流-電圧特性である。14 K 以下の温度領域において、電流値は電圧に対して非線形が現れている。解釈に当たり、我々はクーロンポテンシャルの井戸に伝導電子が束縛されている場合のモデルについて考えた。無機半導体においてよく知られているモデルとして、3 次元のクーロンポテンシャル $\varphi(r) \propto -1/r$ による寄与を考慮した Poole-Frenkel モデルがある。このモデルでは、電流-電圧の関係式は

$$J \propto E \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E}}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

によって与えられる。ここで、 $\beta_{pf} = \sqrt{e^2/\pi\epsilon_0\epsilon}$ であり、 ϵ は物質の比誘電率である。また、1次元のクーロンポテンシャルが $\varphi(r) \propto r$ が $r < \lambda$ において寄与するような場合、電流-電圧の関係式は

$$J \propto E \exp\left(-\frac{\Delta_0 - eE\lambda}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

によって与えられる。

図 3 (b)(c)は、Poole-Frenkel モデル及び 1 次元ポテンシャルのモデルによる数値計算の結果である。 $\Delta_0/k_B = 504$ K, $\epsilon = 9.9$, $\lambda = 3.45 \times 10^{-8}$ m とした。実験結果とこれらの数値計算結果を比較すると 8 K 以上の領域で実験結果をよく再現している。また、8 K 以下においては実験結果の温

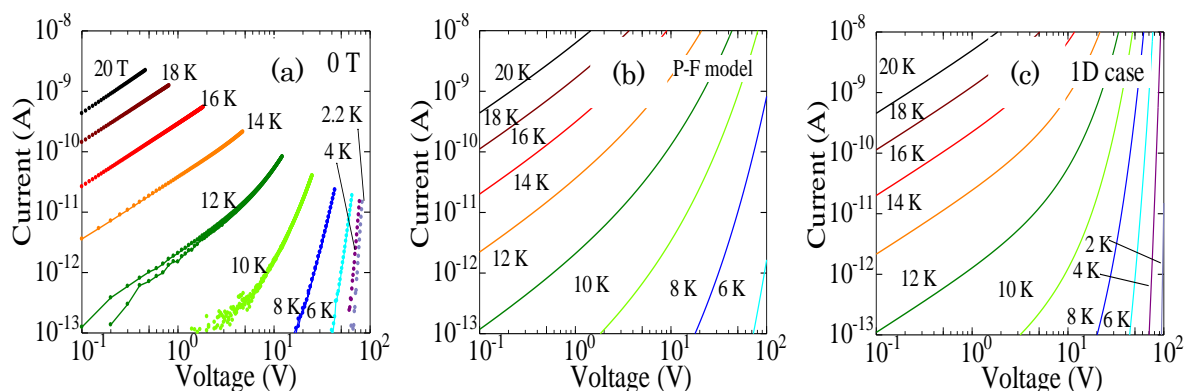


図3 各温度における電流-電圧特性。(a)実験結果 (b)Poole-Frenkel モデルによる計算結果 (c)1次元ポテンシャルのモデルによる計算結果。

度に対する変化が小さくなり、これらのモデルからずれが生じる。特に4 K以下ではずれが顕著となり、実験結果の電流-電圧特性の温度変化はほとんど見られなくなる。この結果から、8 K以上の温度領域ではエネルギーギャップに対して電場の寄与を考慮することで、熱活性によってその振る舞いを記述できることがわかる。また、8 K以下の温度領域では、印加電圧が大きく熱活性のモデルからずれが生じていることから、ポテンシャル障壁を伝導電子がトンネルするような輸送プロセスの存在が考えられる。これまで、有機導体の非線形伝導に関する研究において、物質の次元性と仮定したクーロンポテンシャルの形状を照らし合わせて解析を行い、その結果からその次元性について議論していた。しかしながら、1次元伝導体であるCI塩において、いずれのモデルにおいても低電場側の振る舞いを記述できたことから、ポテンシャルの形状を決定することのみによってその伝導の次元性について一意的に議論することはできないと言える。

4. 結論

本研究では、光学ギャップの値が電気伝導から得られるエネルギーギャップの値と同程度であることを明らかにした。磁気抵抗の測定では、2.2 Kにおいて7 T近傍から磁場の印加に伴い急激に電流値が増大するとがわかった。このような極低温での磁場応答はCN塩と類似しており、その増大が開始する磁場の大きさはCI塩の方が小さい。この結果は、*d*電子間の交換相互作用の強さの違いを反映していると考えられる。電流-電圧測定では14 K以下の温度領域において非線形な伝導が見れる。低電場側での振る舞いは熱活性のモデルにより良く記述できることがわかった。また、低温かつ高電場においては温度依存性がほぼ無いことからトンネル効果に起因した電流の存在が示唆されるが、界面の影響を考える必要があり、4端子法による測定や解析が今後の課題である。

参考文献

- [1] N. Hanasaki *et al.*, PRB **62** 5839 (2000).
- [2] H. Tajima *et al.*, PRB **80** 024424 (2009).
- [3] M. Kimata *et al.*, PRB **80** 085110 (2009).
- [4] H. Tajima *et al.*, PRB **78**, 064424 (2008)
- [5] T. Yamaguchi *et al.*, PRL **96**, 136602 (2006)

学会発表

- 第5回 分子科学討論会
「鉄フタロシアニン伝導体の電子物性」