

東京大学 大学院新領域創成科学研究科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 23 年度

修士論文

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

2012年1月24日提出

指導教員：物性 田島裕之 准教授 印

学籍番号 47-106042：吉田 泰輔

# 目次

第 1 章 序論 .....	4
1.1 有機伝導体.....	5
1.2 $\pi$ - $d$ 電子系.....	6
1.3 フタロシアニン分子.....	6
1.4 軸配位型鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$ ( $\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).....	7
1.5 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ .....	9
1.6 非線形伝導.....	13
1.7 本論文の概要 .....	14
第 2 章 実験方法.....	16
2.1 実験の概要.....	17
2.2 実験方法 .....	17
2.3 磁気抵抗測定及び電流－電圧測定.....	18
第 3 章 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$ の電子物性 .....	19
3.1 反射率測定.....	20
3.2 電流値の磁場依存性.....	24
第 4 章 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$ の非線形伝導 .....	29
4.1 実験結果 .....	30
4.2 解析方法 .....	31
4.3 計算結果 .....	34
第 5 章 結論 .....	38
付録.....	40
付録 A プール・フレンケル電導 .....	41
付録 B 擬 2 次元ポテンシャルモデル .....	42

参考文献..... 43

謝辭..... 44

# 第 1 章 序論

## 1.1 有機伝導体

元来有機物は絶縁体として知られてきた。1950年頃に Eley[1]や我が国の赤松，井口，松永により，フタロシアニンやペリレン縮合多環芳香分子の結晶が半導体として高い電気伝導度を示すことが見出されて以来[2]，分子性導体はその伝導性という点において一躍脚光を浴びるに至った。以下に分子性導体の特徴を示す。

分子性導体の大きな特徴はその低次元性にある。分子性導体を構成する分子は多くの場合，構造の異方性が大きい。さらに電気伝導を担う電子の軌道は $\pi$ 軌道であることが多く，その $\pi$ 軌道はやはり方向性を持っている。このことから分子性導体の電子バンドと電子の運動は多かれ少なかれ低次元性を持つ。とりわけ，一次元的な電子状態を示すものは在来の物質には乏しく，一次元電子系の性質を研究する上で貴重な実験材料となっている。

次に特徴として挙げられるのは，その多様性と分子構造の設計可能性であろう。分子の種類は一千四百万種近くあるといわれており，その組み合わせを考えることで多種多様な物質が生まれる。また分子そのものの設計が出来るため，分子のサイズによって物質構造を制御したり，同骨格の分子の置換基を変化させたりすることで機能性の変化を系統的に見ることも可能である。

また，比較的強い電子間クーロン相互作用の効果も分子性導体においては無視できない特徴である。これは，伝導電子の運動エネルギーが比較的小さいことに起因している。分子性導体では分子同士はファンデルワールス力で弱く結合しているので分子軌道間の重なりは比較的小さく，バンド幅が狭い。その結果，バンドに電子が途中まで詰まっている状況でも相対的に強い電子間クーロン斥力が働く。このような在来の物質には無い新しい物性研究の場を提供する意味において，有機伝導体は大変重要である。

## 1.2 $\pi$ - $d$ 電子系

伝導を担う  $\pi$  電子と  $d$  電子の局在磁気モーメントの間に強い相関を持たせることによって、電荷と磁性が密接に結びついた系を構築しようとした試みから生まれたのが  $\pi$ - $d$  系である。しかしながら、従来の  $\pi$ - $d$  系においては伝導を担う分子と磁性を担う分子はそれぞれ別の分子を用いるため、結晶中の  $\pi$  電子系と  $d$  電子系が分離されるため  $\pi$ - $d$  相互作用は小さい場合が多い。一方、我々の研究の対象である軸配位型鉄フタロシアニン分子  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  は、単一分子内に伝導性と磁性を兼ね備えており、結晶構造によらず強い  $\pi$ - $d$  相互作用が得られる物質として近年注目を集めている。

## 1.3 フタロシアニン分子

フタロシアニンは、4つのフタル酸イミドが窒素原子で架橋された、ポルフィリンと類似の構造をもつ環状の化合物である。熱的、化学的に非常に安定な物質であり、可視波長領域に Q バンドと呼ばれる吸収帯をもつため、染料として広く知られている。他にも、分子センサーの部品、電子デバイス、がん治療、デジタル情報の記憶装置、燃料電池の電子触媒、エネルギー変換のための光起電力セル、整流器や分子ダイオード、トランジスタ、液晶、LB 膜、ナノデバイスの材料などの用途にフタロシアニンが用いられている。

フタロシアニンに導電性が見出されたのは、1948年、 $\text{H}_2\text{Pc}$  と  $\text{CuPc}$  の抵抗測定においてのことであり、これは Eley によって説明された[1]。フタロシアニンはカチオンにて部分酸化させることでこの  $\pi$  軌道を open shell にすることで、電気伝導性を得ることが出来る[3]。金属フタロシアニンの結晶においては、フタロシアニン環の面同士を重ね合わせるように1次元的にスタックして  $\pi$  軌道の重なりをつくる。

## 1.4 軸配位型鉄フタロシアニン分子 $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$ ( $\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

軸配位型鉄フタロシアニン分子  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  は、フタロシアニン分子の中心に三価の鉄イオンが導入されており、その鉄イオンの上下にフタロシアニン環に垂直になるように  $\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{Br}$  が配位している[図 1.1]。  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  分子は、その軸配位子の存在により銅フタロシアニンのような face to face なスタックが不可能となり[図 1.2 (a)], フタロシアニン環同士が  $\pi-\pi$  コンタクトを保ちながら少しずつずれた格好で積層する[図 1.2 (b)]。中心金属の  $d$  軌道とフタロシアニンの  $\pi$  軌道は直交している。これらの軌道は、近接しているが、対称性が異なるため波動関数は混成しない。図 1.3 は、  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  分子のエネルギーダイヤグラムである[4]。分子軌道計算によると、  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  の HOMO 軌道には  $\pi$  電子が入り、 next HOMOs は三価の鉄イオンの  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  からな縮退した軌道であり、3つの電子が入る。そのため、スピン  $S = 1/2$  の low spin を有する。

また、ESR の測定によって、  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{CN}_2$  からなる分子性結晶  $\text{PNP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{CN}_2]$  ( $\text{PNP} = \text{bis}(\text{triphenylphosphine})\text{imnium}$ ) [4],  $\text{DMDP}$  ( $\text{DMDP} = \text{dimethyldiphenylphosphonium}$ ) [5],  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{CN}_2]_2$  ( $\text{TPP} = \text{tetraphenylphosphonium}$ ) のいずれにおいても、それらの結晶構造の違いに依らずにシアノ軸方向に磁化し易い大きな  $g$  値の異方性が確認されている。

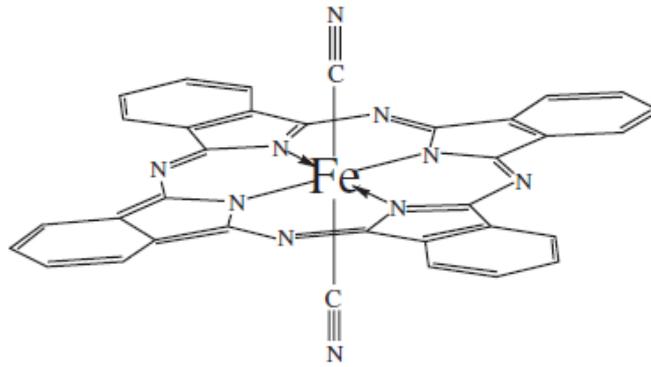


図 1.1  $\text{Fe(Pc)(CN)}_2$ 分子[4]

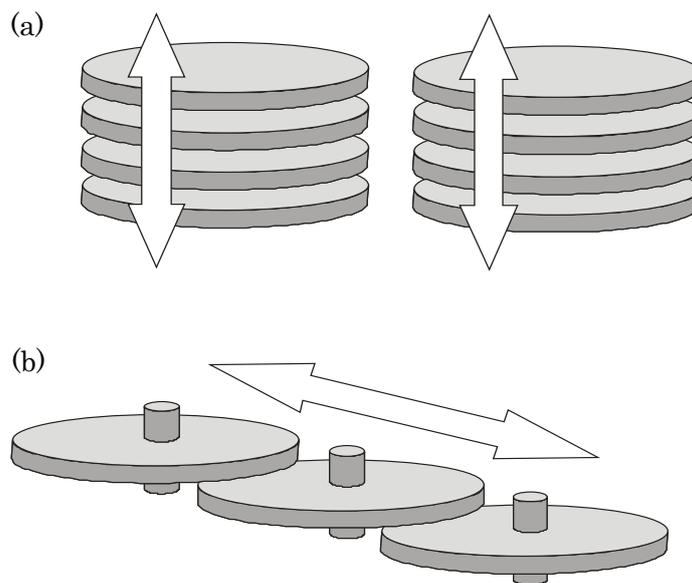


図 1.2 金属フタロシアニンの積層様式

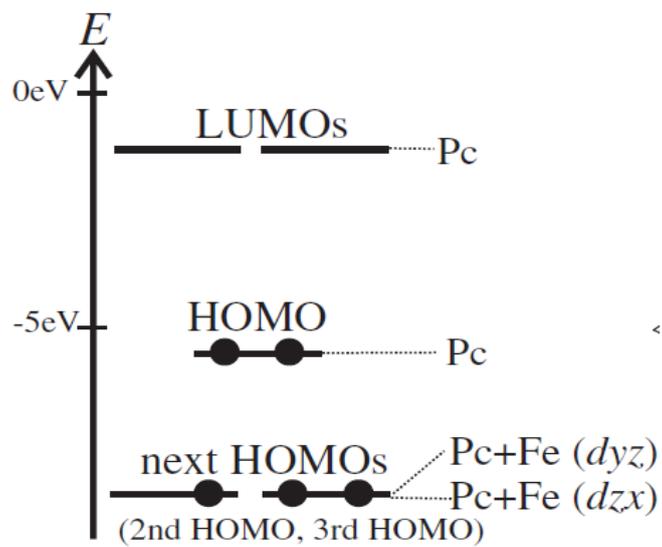


図 1.3  $[\text{Fe(Pc)(CN)}_2]$ 分子のエネルギーダイヤグラム[4]

## 1.5 TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

### 結晶構造

TPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>は、近年盛んに研究が行われている物質の一つである。晶系は正方晶で、空間群はP4<sub>2</sub>/nである[図 1.4]。シアノ基は、*ab*面から*c*軸に対して18度傾いている。フタロシアニン環同士は*c*軸方向に1次元的に積層しており、TPPによって部分酸化されて3/4フィリングのπ電子からなる伝導バンドを形成する。また、近年[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]の軸配位子であるCNをCl,あるいはBrに置換した分子を用いた分子性伝導体、TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(L=Br, Cl)が北大グループにより開発された。これらの分子性伝導体はTPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と同型構造を有する。

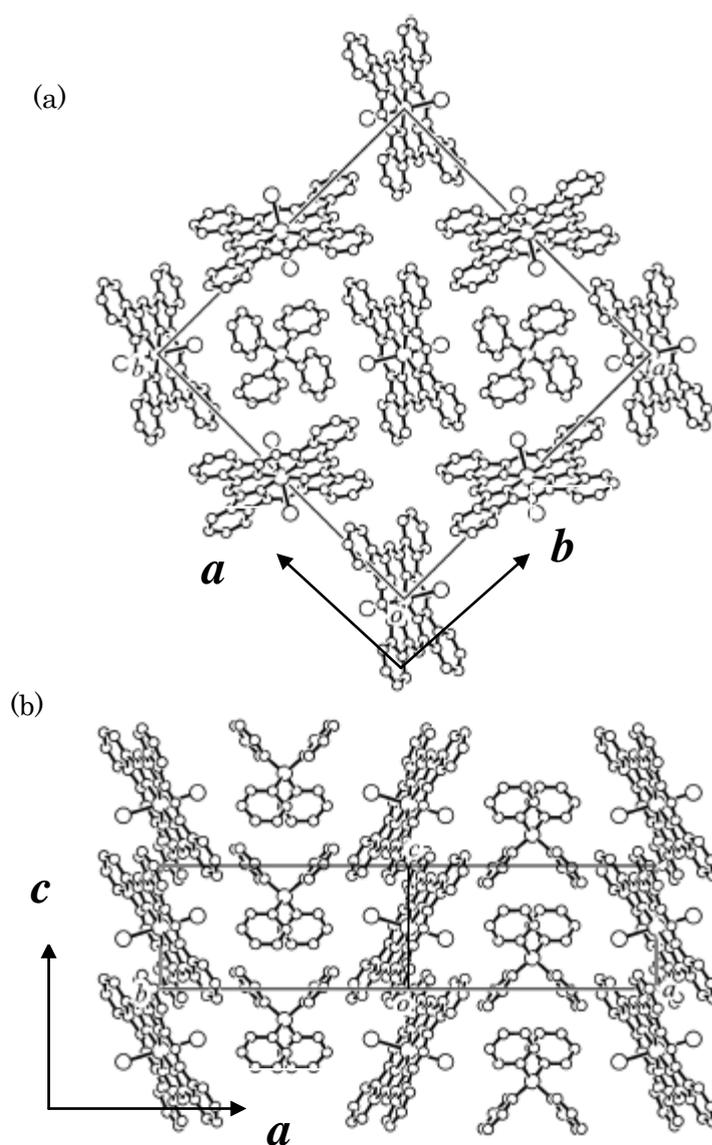


図 1.4 TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の結晶構造

(a)*ab* 面内, (b)*ac* 面内

## 電気抵抗率の温度依存性 [6]

図 1.5 は、室温から 18 K までの温度領域における  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$  の電気抵抗率の温度依存性である。温度の低下に伴い電気抵抗が上昇する。そして、およそ 30 K 前後で変曲し、それ以下の温度領域でアレニウス則に従う熱活性的な振る舞いをする。L = Cl 及び Br の場合は L = CN の場合に比べ電気抵抗は小さい。また、中心金属が Co の場合に比べ、活性化エネルギーが大きいのは鉄フタロシアニン塩の特徴であると言える。

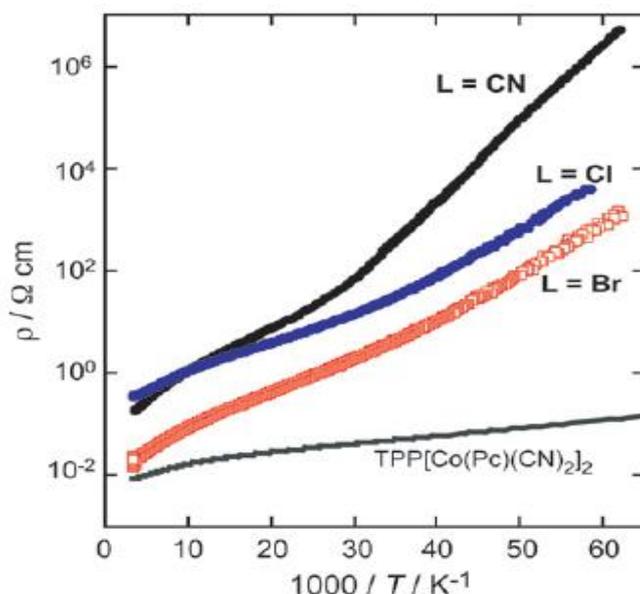


図 1.6 抵抗値率の温度依存性[6]

## 磁気抵抗, 磁化率

そして、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$  の大きな特徴として異方的な巨大負磁気抵抗を示すことが挙げられる[6,7]。図 1.7 は、20 K における磁場を c 軸に垂直な方向に印加したときの電気抵抗値の磁場依存性である。縦軸は 20K におけるゼロ磁場での電気抵抗で規格化してある。低温領域において c 軸に垂直な方向に磁場を印加したとき、抵抗値が減少する。15 T を印加した時の電気抵抗の減少率は、L = CN のとき 93 %、L = Cl のとき 74 %、L = Br のとき 67 %であり、この結果から L = Cl 及び Br の場合は L = CN の場合に比べて磁気抵抗が小さいことがわかる。

また、磁化率に大きな異方性があることも特徴の一つである。図 1.8 は、磁化率の温度依存性である。c 軸に垂直な方向に磁場を印加したときの磁化率は、平行に磁場を印加した時の磁化率よりも大きい。これらは、g 値の異方性を反映した結果である。また、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  においては、20 K 近傍で磁化率の異常が現れることがわかっている。

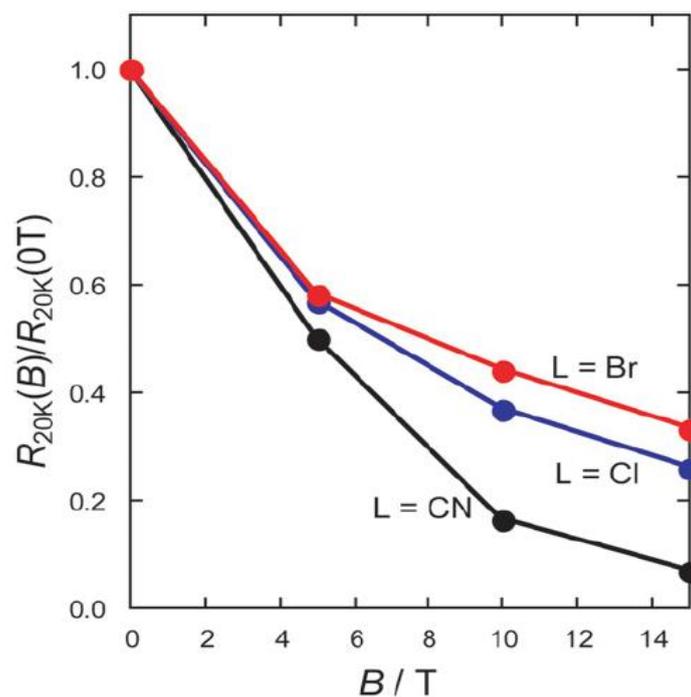


図 1.7 各磁場における電気抵抗率の温度依存性(a) $B \perp c$ 、(b) $B // c$  [6]

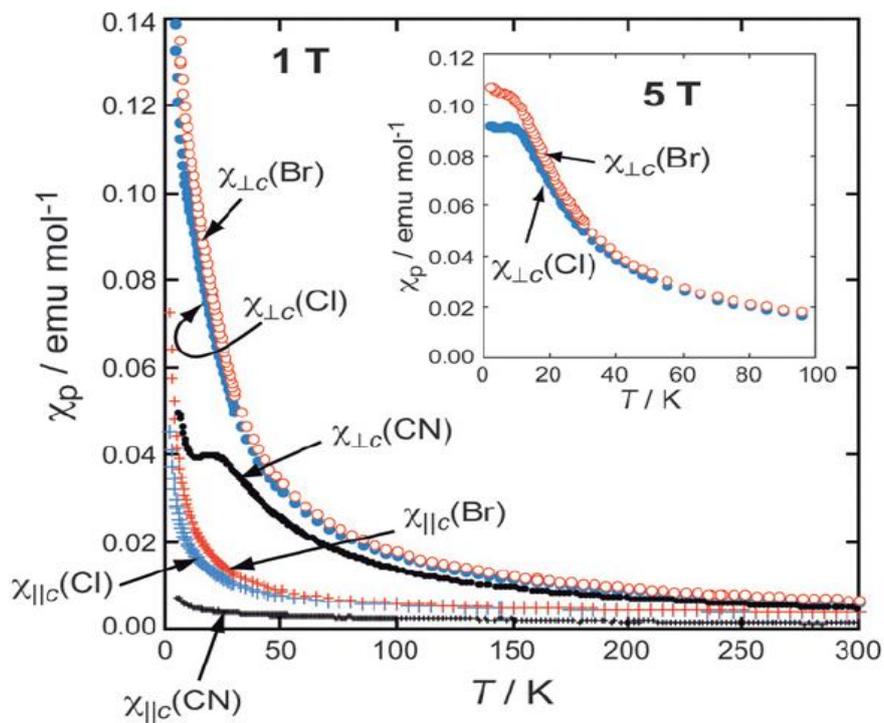


図 1.8 磁化率の温度依存性 [6]

## 磁気トルク

低温磁場中における磁気トルクの測定より、磁気構造について調べられている。図 1.9 に  $L = \text{CN}$  [8] 及び  $L = \text{Br}$  [9] の磁気相転移温度と異方的ハイゼンベルクモデルから見積もられた  $d$  電子間の交換相互作用について示している。 $L = \text{CN}$  の場合は、 $d$  電子が 25 K,  $\pi$  電子が 12 K で反強磁性秩序化する。一方、 $L = \text{Br}$  の場合は、 $d$  電子が 7 K,  $\pi$  電子が 14 K で反強磁性秩序化する。見積もられた  $d$  電子間の交換相互作用エネルギー  $J_{dd}/k_B$  は  $L = \text{CN}$  (32 K),  $L = \text{Br}$  (12 K) 程度であり、 $L = \text{CN}$  の方が大きな値をとる。また、 $L = \text{Cl}$  の磁化率は  $L = \text{Br}$  のそれとほぼ等しい [6] ことから、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の反強磁性転移温度及び  $d$  電子間の交換相互作用エネルギーは  $L = \text{Br}$  のものと同程度であると考えられる。

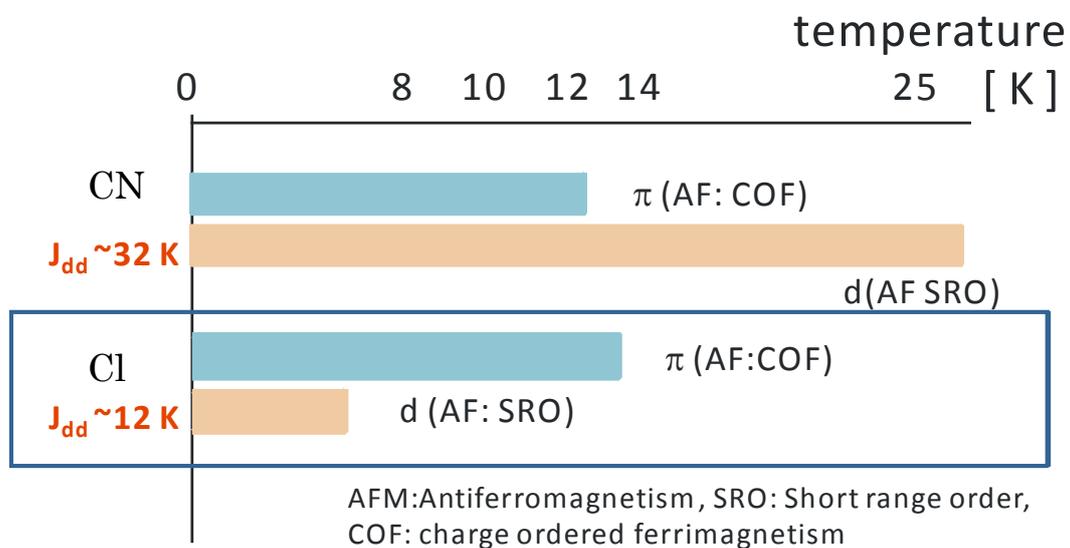


図 1.9  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  と  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$  の相転移温度のまとめ

## 1.6 非線形伝導

図 1.10 は、 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)の電流－電圧曲線である。印加電圧の増大に伴いオームの法則から外れ非線形な挙動を示している事がわかる。このような非線形な振る舞いは、その多くが BEDT-TTF 塩をはじめとする擬 2 次元系の有機伝導体において幾つか報告されている [10,11]。そして、近年 1 次元伝導体である TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub>においても 16 K 以下の温度領域で電流－電圧曲線が現れる[12]ことが報告された [図 1.11]。

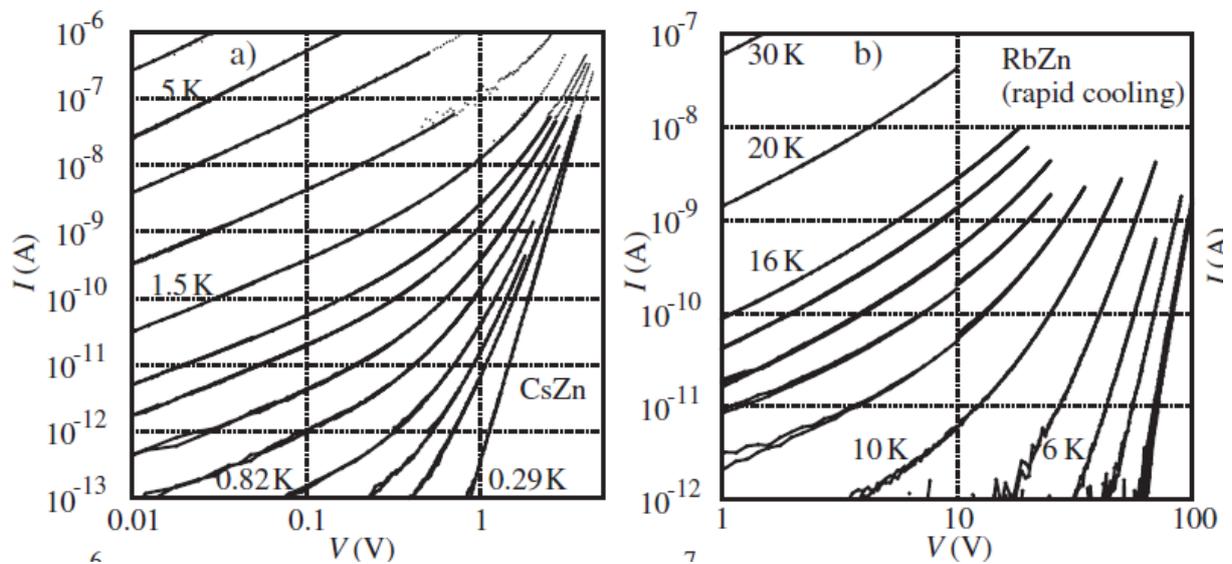


図 1.10  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> の電流－電圧曲線。

(a)M = Cs, (b)M = Rb [11]

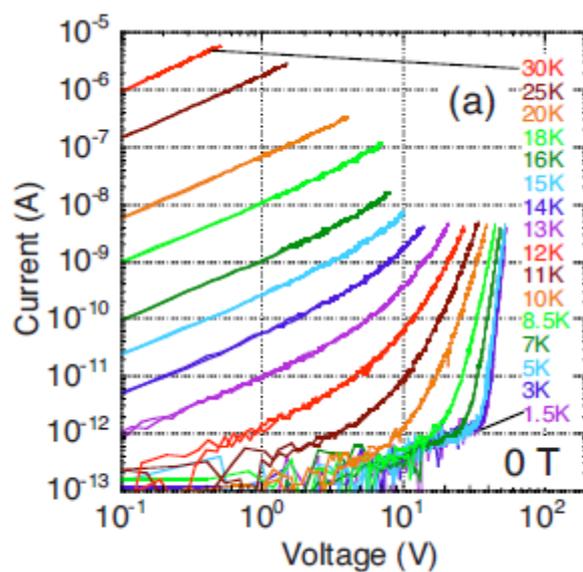


図 1.11 TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電流－電圧曲線[12]

## 1.7 本論文の概要

TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(L=CN,Cl,Br)の特徴の一つは、異方的な巨大負磁気抵抗を示す点にある。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)CN<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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。一方で、それに比べ TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>や TPP[Fe(Pc)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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。

本論文は、以下に示す 5 つの章から成り立っている。

### 第 1 章

分子性導体の概略、我々の研究の対象である軸配位型フタロシアニン分子 Fe(Pc)L<sub>2</sub> 及びその錯体 TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の先行研究について述べた。

### 第 2 章

今回行った反射率測定、磁気抵抗測定、及び電流－電圧測定について、それらの実験方法について述べる。

### 第 3 章

TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の反射率測定及び磁気抵抗測定の結果について述べる。反射率測定によって、TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の光学ギャップが熱活性のエネルギーギャップと同程度であることを明らかにした。磁気抵抗測定によって、TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> のエネルギーギャップの磁場依存性が TPP[Fe(Pc)CN<sub>2</sub>]<sub>2</sub> よりも小さいことや極低温では 7 T 近傍から磁場の印加に伴い電流値が急激に増大することが新たに分かった。

### 第 4 章

TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の詳細な電流－電圧測定の実験結果及び解析結果について述べる。高温低電場領域では、クーロンポテンシャルの寄与を考慮した熱活性のモデルによりその振る舞いがよく再現出来ることを見出した。

### 第 5 章

本論文の総括を行う。

また，巻末には付録として非線形伝導の解析方法に関して記載している。

## 第 2 章 実験方法

## 2.1 実験の概要

本研究では、熊本大学大学院(自然科学研究科)松田真生准教授が作成した  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の針状単結晶に対して、遠赤外領域から可視領域までの各温度における反射率の測定 20 K 以下の温度領域における磁気抵抗測定及び電流－電圧測定を行った。その長さは 2-3 mm、幅は 0.2-0.3 mm であった。

## 2.2 実験方法

### 反射率測定

IR 領域(650-4600 $\text{cm}^{-1}$ )では Jasco FT-IR-620, 可視領域(4600-30000 $\text{cm}^{-1}$ )では Olympus MMSP を用いた。また, FIR 領域(200-460 $\text{cm}^{-1}$ )は SOR 光を用いて測定を行った。ここで, 標準試料として IR 領域及び FIR 領域では金, 可視領域ではシリコンを用いた。温度調節はヘリウム雰囲気下で行った。



図 2.1 顕微可視分光測定システム



図 2.2 顕微赤外分光測定システム

## 2.3 磁気抵抗測定及び電流－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[図 2.3]。ここで、電極としてカーボンペーストを用いて金線を取り付けた。端子間距離はおよそ  $100\ \mu\text{m}$  である。

電圧の印加及び電流の測定には、エレクトロメーター(ADVANTEST R8252)を用いた。磁場の印加には、ソレノイド型超伝導磁石(Oxford Instruments :  $0\sim 15\ \text{T}$ )を用い、ヘリウム雰囲気下で温度調節を行った。また、試料の発熱を抑えるため、電力が  $1\ \text{nW}$  以下となるように印加電圧を制限している。

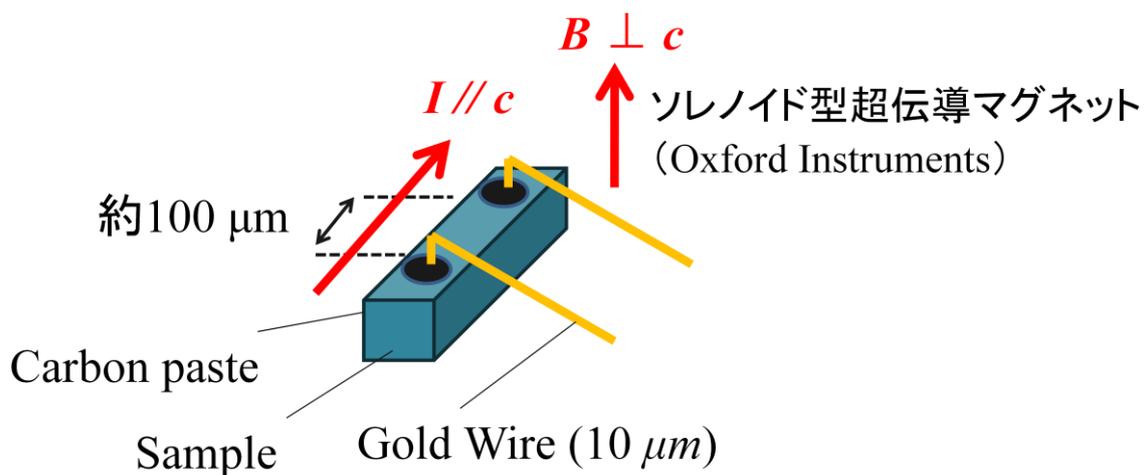


図 2.3 磁場及び電圧の印加方向

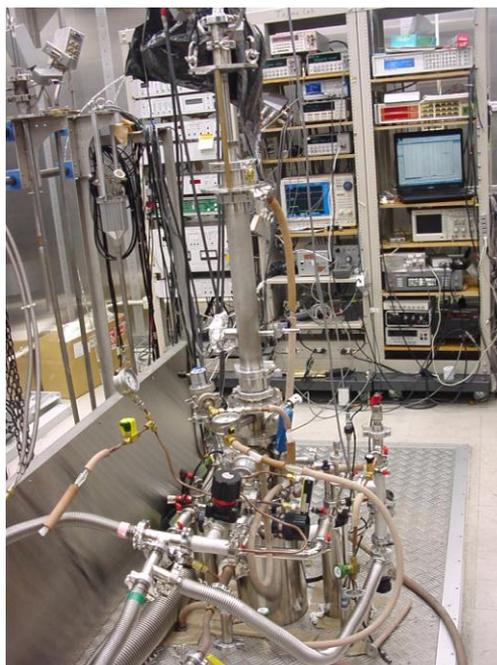


図 2.4 18 T ソレノイド型超伝導マグネット

### 第 3 章 TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電子物性

我々の研究対象である TPP[Fe(Pc)L<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(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。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)CN<sub>2</sub>]<sub>2</sub>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。一方で、それに比べ TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> や TPP[Fe(Pc)Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 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、TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の極低温における物性を明らかにする目的で、反射率測定及び磁気抵抗測定を行った。本章では、それらの実験結果及びその考察について述べる。

### 3.1 反射率測定

図 3.1 は、各温度における TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の反射率スペクトルである。(a), (b)はそれぞれ *c* 軸に平行な方向, 垂直な方向に偏光したときの値である。*E*//*c* 偏光の反射スペクトルにおいて, 半導体でありながら 2000 cm<sup>-1</sup> 以下の波数領域で 70 % 程度と高い値が得られ, 5000 cm<sup>-1</sup> 近傍では Plasma エッジが観測された。一方で, *E*⊥*c* 偏光の反射スペクトルは温度の変化に対し変化は殆ど見られなかった。

図 3.2 は, Lorentz モデルによる各温度における反射率スペクトル  $R(\omega)$  の解析結果である。このモデルでは,  $R(\omega)$  及び誘電率  $\varepsilon(\omega)$  は

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \sum_n \frac{(\omega_{pn})^2}{\omega^2 - \omega_n^2 - i\gamma_n\omega} \quad (3.1)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで,  $\omega_{p1}$  と  $\omega_1$  はそれぞれプラズマ振動数及び電子状態のギャップ,  $\gamma_n$  は緩和時間の逆数である。また, 表 1 には用いた Fitting パラメータをまとめている。図 3.1, 図 3.2, そして表 1 より, *c* 軸に平行な方向に偏向したときの反射スペクトルにおいて, プラズマ振動数が温度の低下にともなって高周波数側にシフトしていることがわかる。今回の測定によって見積もられた室温におけるプラズマ振動数は, 以前デリック等によって見積もられた値に比べて小さかった[6]。しかし, 今回の測定からではこれらの値の違いの原因はわからなかった。

図 3.3 は, クラマースークロニヒ変換により得られた TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の各温度における光学伝導度  $\sigma(\omega)$  である。(a), (b)はそれぞれ *c* 軸に平行な方向, 垂直な方向に偏光したときの値である。*E*//*c* 偏光の  $\sigma(\omega)$  のグラフより, 温度の低下にともなって電子遷移によるピークが鋭くなっていることがわかる。10 K における光学ギャップはピークの半値となる波数から見積もると, およそ 0.04(8) eV 程度の値が得られた。また, バンド間遷移によるピークが, 300 K では 9200 cm<sup>-1</sup> で観測されるが温度の低下にともなって高波数側にシフトしていることがわかる。一方, *E*⊥*c* 偏光の  $\sigma(\omega)$  は, 温度による変化はほぼ見られなかった。

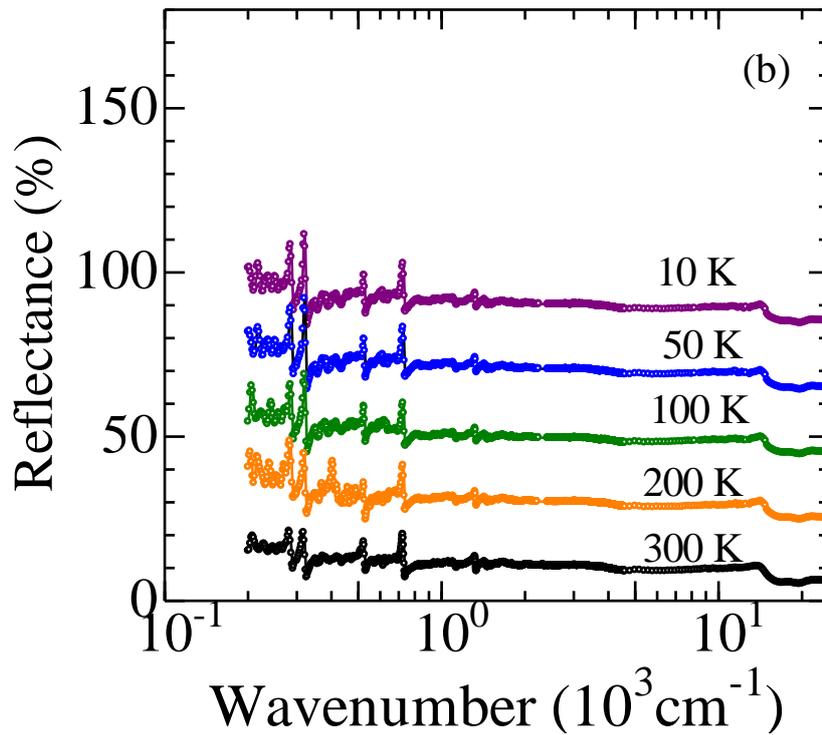
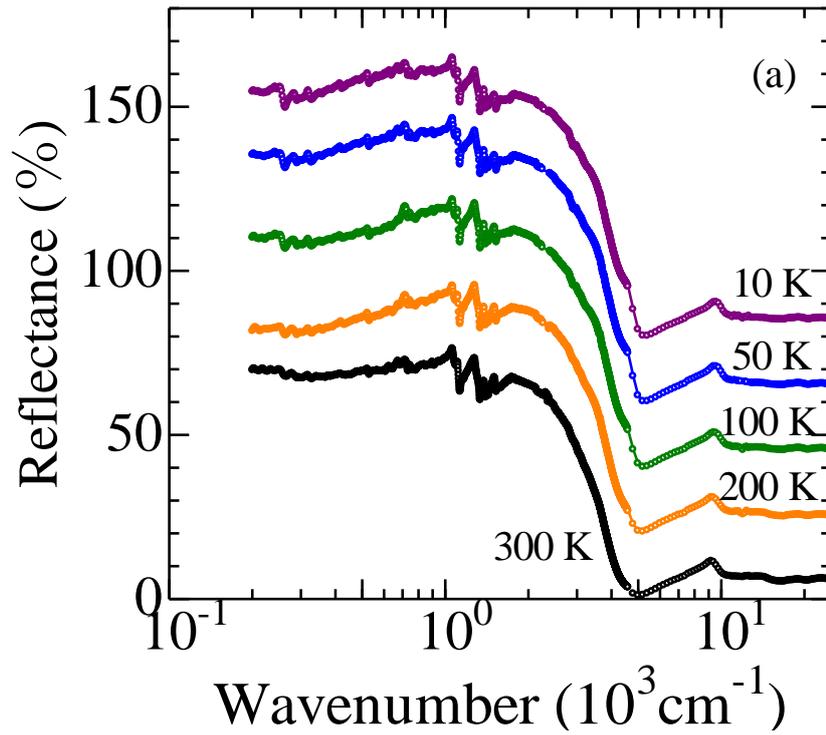


図 3.1 各温度における TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の反射率スペクトル  
 (a) *c* 軸に平行な方向, (b) *c* 軸に垂直な方向にそれぞれ偏光している。  
 (a), (b)ともに各温度において室温の値に対しそれぞれ+20 %ずつ加えてある

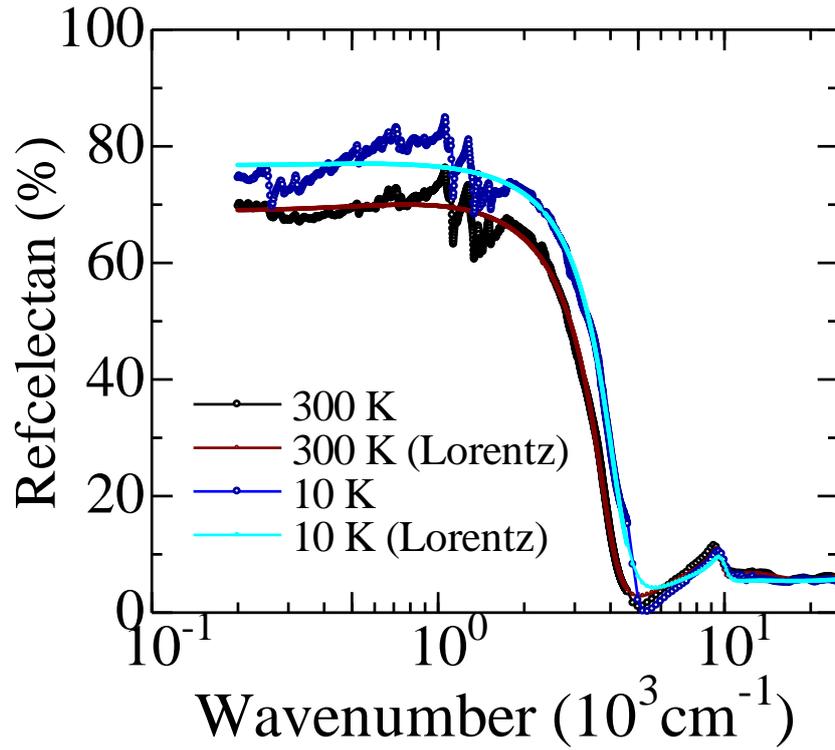


図 3.2 300 K 及び 10 K における反射スペクトルと Lorentz モデルによる Fitting

	RT	200 K	100 K	50 K	10 K
$\epsilon_{\infty}$	3.000083	3.010308	2.910161	2.968381	2.892911
$\omega_1 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	0.73064	0.914366	0.77035	0.578126	0.58467
$\omega_{p1} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	7.688076	7.993353	8.635096	8.880286	8.882091
$\gamma_1 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	1.248363	1.228508	1.135618	1.053232	1.088913
$\omega_2 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	9.624032	9.671964	9.736255	9.785668	9.791308
$\omega_{p2} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	3.347323	3.331665	3.190634	2.971812	3.387891
$\gamma_2 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	0.948775	1.047642	1.217932	1.334215	1.313658
$\omega_3 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	14.43866	14.41395	11.76239	11.92056	12.01816
$\omega_{p3} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	10.04055	10.03291	11.89983	12.22367	12.78837
$\gamma_3 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	11.19546	11.19546	14.65353	15.72613	20.70668
$4t / \text{eV}$	0.342818	0.370583	0.432476	0.457385	0.457571

表 1 反射率測定から得られた光学パラメータ

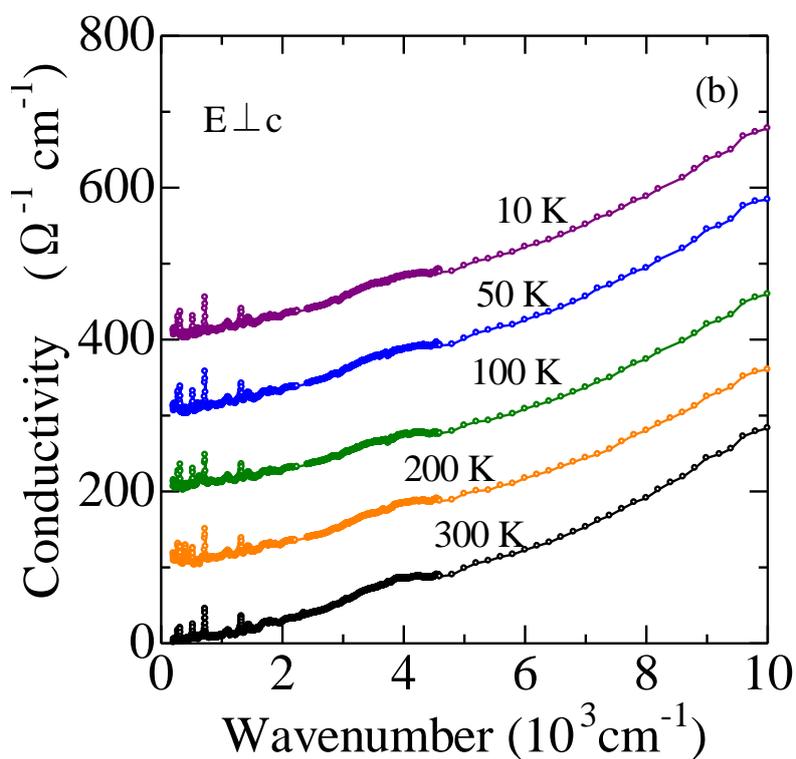
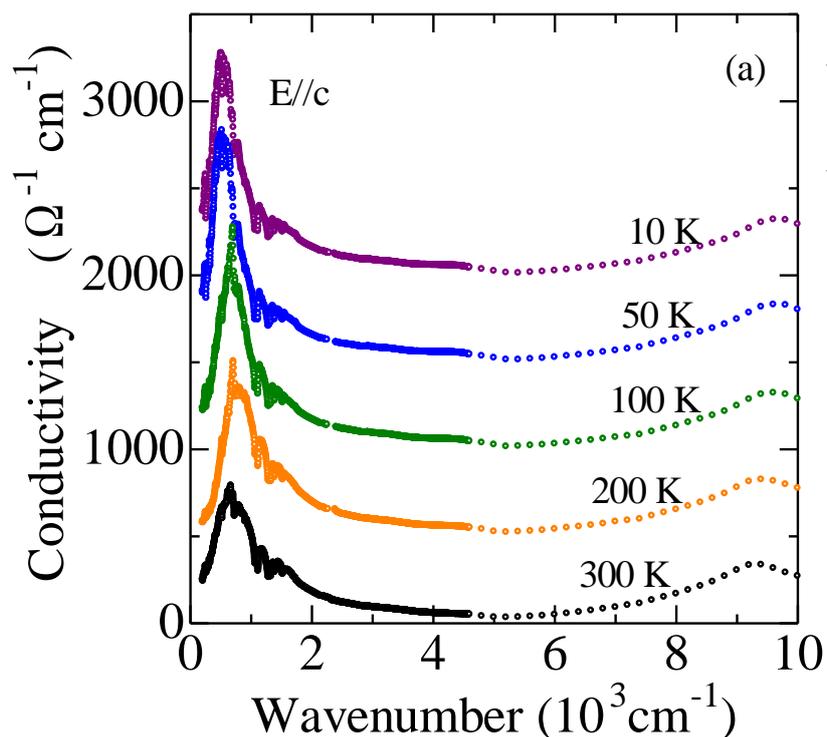


図 3.3 各温度における TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の光学伝導度スペクトル

(a)  $c$  軸に平行な方向, (b)  $c$  軸に垂直な方向にそれぞれ偏光している。

各温度において室温の値に対し, (a)は+500, (b)は+100 ずつ加えてある。

## 3.2 電流値の磁場依存性

これまで、4端子法によって測定が行われてきたが、その絶縁性のため極低温における詳細な輸送測定は行われていなかった。そこで、我々は2端子法によって20 K以下における詳細な電流値測定を行った。

### エネルギーギャップの磁場依存性

図 3.4 は、各磁場におけるコンダクタンスの温度依存性である。印加電圧は1 V、測定した温度領域は20 Kから12 Kである。グラフより、この温度領域では各磁場におけるコンダクタンスはそれぞれアレニウス則

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{\Delta_0}{2k_B T}\right) \quad (3.3)$$

に従い、熱活性的に振る舞うことがわかる。ここで、 $\Delta_0$  はエネルギーギャップである。図 3.5 は、アレニウスプロットより見積もったエネルギーギャップの磁場依存性である。微小電圧0.10 V印加時の0 Tにおけるエネルギーギャップは0.043 eVであり、光学伝導度から求めた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TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>のエネルギーギャップの減少量は、以前報告されたTPP[Fe(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [12]のそれと比較すると小さいことがわかった。

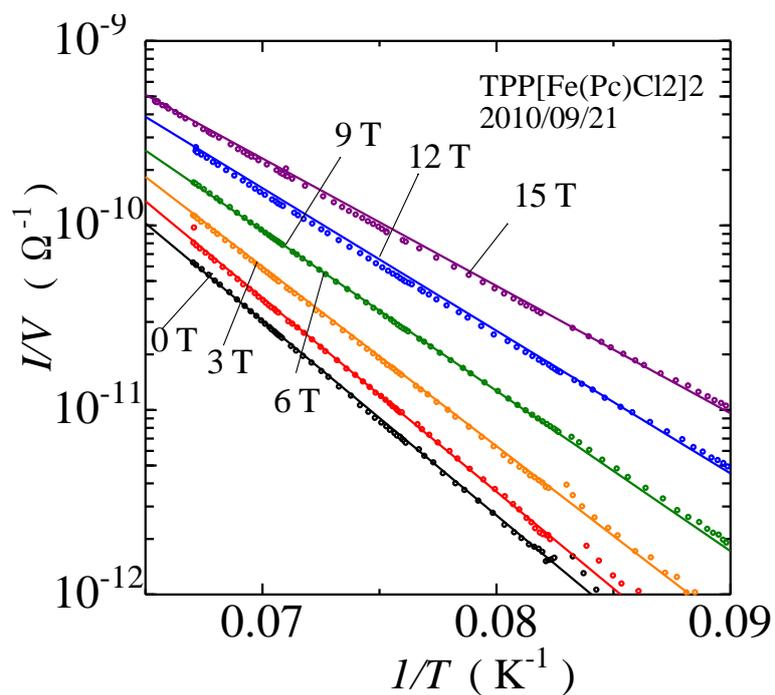


図 3.4 各磁場におけるコンダクタンスの磁場依存性(印加電圧 1.0 V)

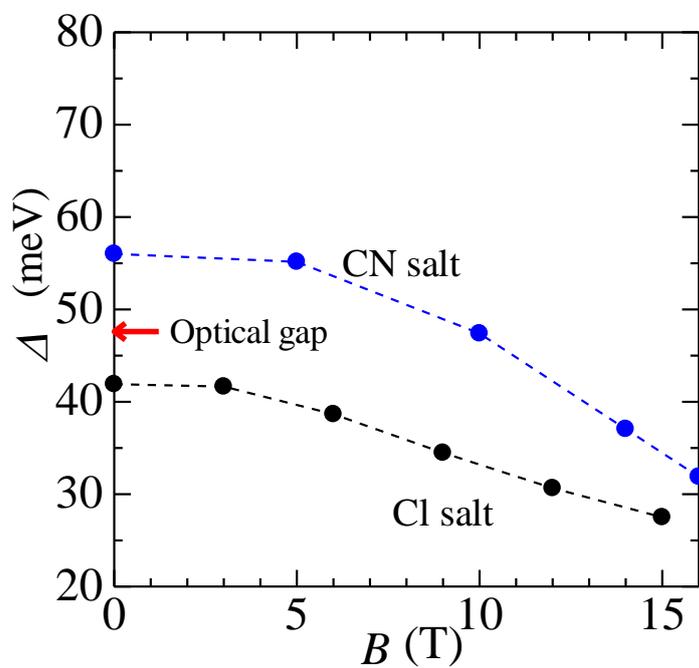


図 3.5 TPP[Fe(Pc)Cl₂]₂ と TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ [12]のエネルギーギャップの磁場依存性

## 磁気抵抗測定

図 3.6 は、各温度におけるコンダクタンスの磁場依存性である。ここで、印加電圧は、15 T において 1 nA となるように調節した。温度の低下にともなって、巨大負磁気抵抗効果は顕著になり、特に 6 K 以下の温度では印加磁場の増大に対して電流が急激に増加していることがわかる。しかし、これらの温度領域では絶縁性が高く低磁場での振る舞いを知ることができない。

そこで、極低温における磁気抵抗効果を詳細に知るために、2.2 K おける各磁場での電流-電圧測定を行った[図 3.7]。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、その磁場領域で電流値が急激に増大していることがわかる。

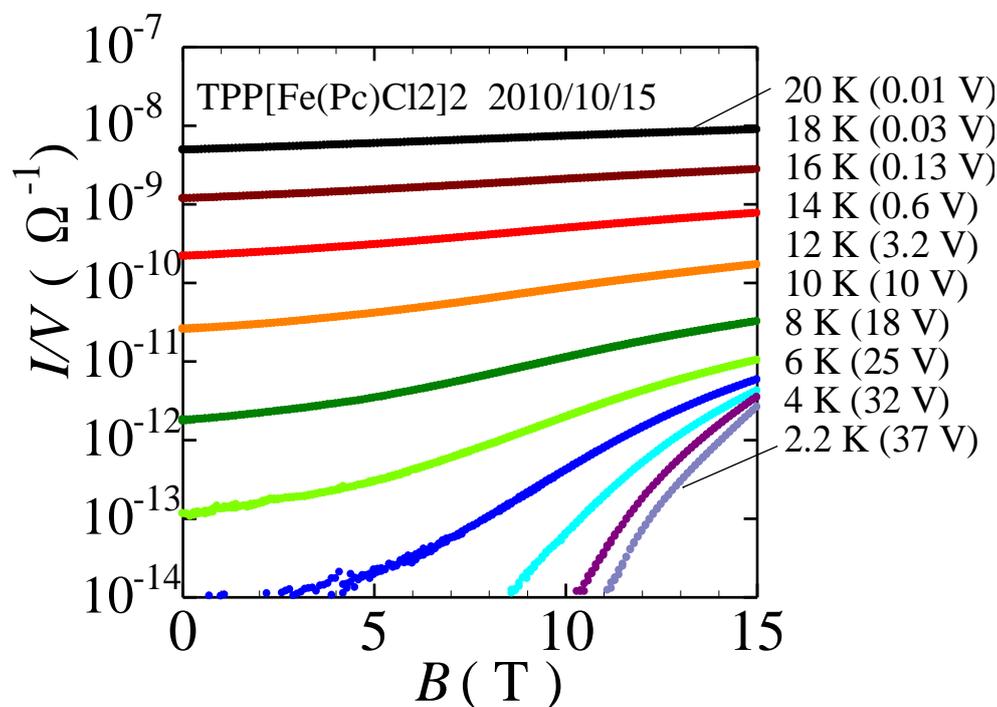


図 3.6 各温度におけるコンダクタンスの磁場依存性

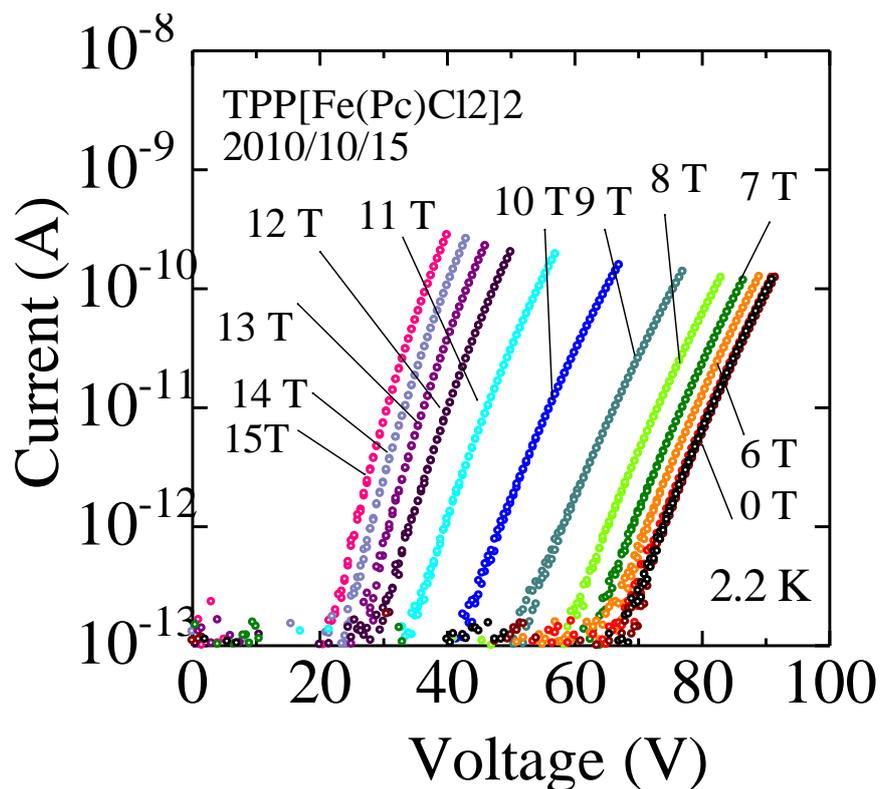


図 3.7 各温度におけるコンダクタンスの磁場依存性

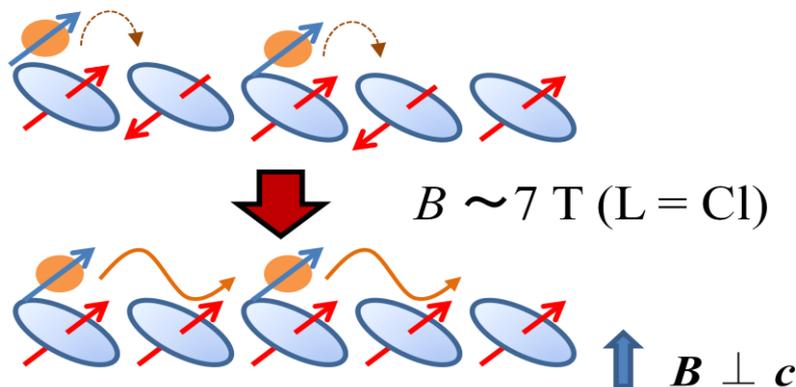


図 3.8 磁気状態の模式図

このような巨大負磁気抵抗効果による低温での振る舞いは図 3.8 に示すような二重交換相互作用系のモデルと類似する考え方により定性的に理解できる。TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> は、井上等の磁気トルクの測定によれば[9]、8 K で *d* 電子のスピンの反強磁性秩序化する。このように局在磁気モーメントが反平行である場合、伝導電子が隣接格子点にスピンの状態を保ったまま移ろうとすると、その状態は磁気的な不安定さから伝導が抑制される。また、外部磁場を印加することで反強磁性状態にある *d* 電子のスピンの 7 T 近傍でフリップする[9]。このように局在磁気モーメントが平行と

なることで、伝導電子はスピンの向きを保ったまま隣接格子点に移動できるようになり、伝導が増大すると考えられる。

また、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ においても同様に、低温領域では外部磁場の印加に対して電流値や磁化が 15 T 近傍から急激に増大することが明らかとなっている[10]。異方的拡張ハバードモデルによって見積もられた  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の  $d$ 電子間の交換相互作用の大きさ  $J_{\text{dd}}$  は 12 K であり、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  の 32 K と比較して小さい[8,9]。磁場の印加に伴う電流値の急激に増大が始まる磁場の大きさが  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  のほうが小さいのは、この  $d$ 電子間の交換相互作用の大きさの違いを反映していると考えられる。

## 第 4 章 TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の非線形伝導

第 3 章では, TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> は, 極低温では磁場の印加に伴い急激に電流値が増大することを述べた[図 3.5]。しかし, 同時にこのような温度領域において電流値は印加電圧に対して非線形であることも測定によって明らかとなった[図 3.6]。極低温における特異的な巨大負磁気抵抗効果に対し見解を得るためには, この非線形伝導を理解する必要がある。

これまで,  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>MZn(SCN)<sub>4</sub> (M=Cs, Rb)などの有機伝導体において, 温度の低下及び印加電圧の増大に伴う非線形伝導が報告されている[11,12]。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 TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> に対して, その非線形伝導を理解する目的で詳細な電流-電圧測定及びその解析を試みた。本章では, これらの結果及びその考察について述べる。

## 4.1 実験結果

図 4.1 は、0 T における各温度での TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電流－電圧曲線である。14 K 以下の温度領域では、オームの法則から外れ、明確な非線形伝導を示している。

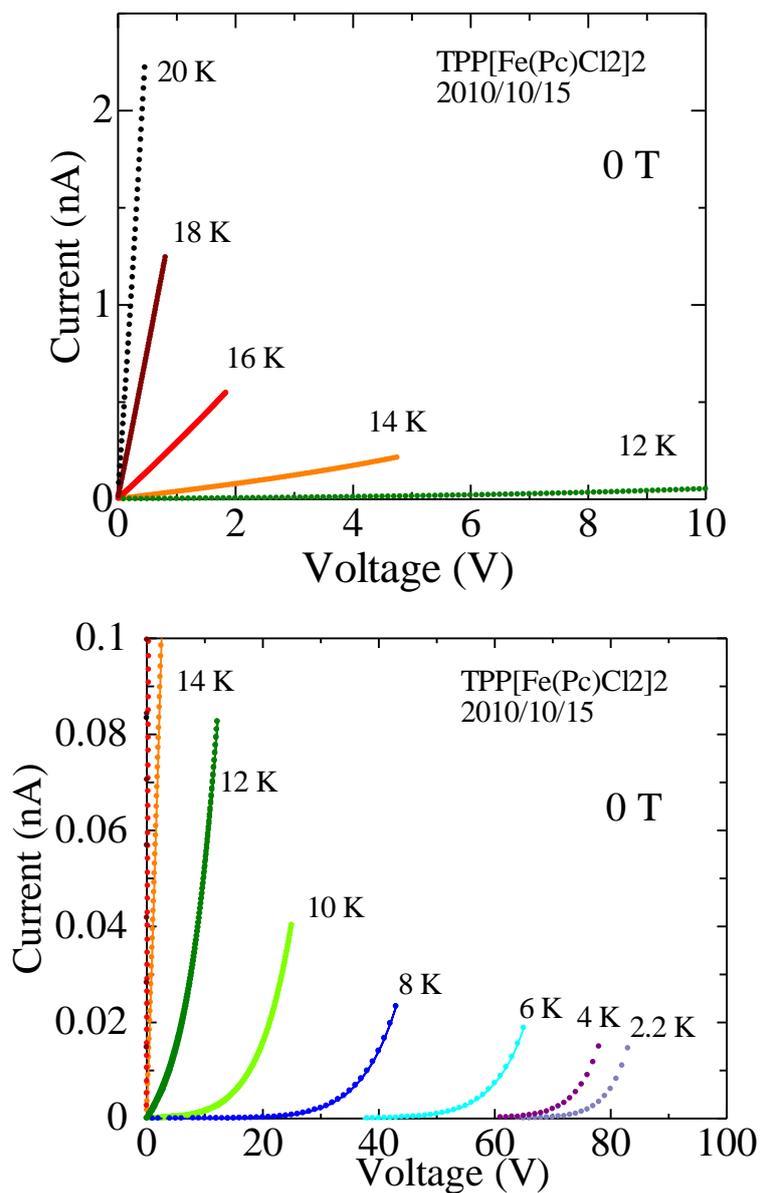


図 4.1 各温度における電流－電圧曲線

## 4.2 解析方法

我々は、この非線形伝導を解析するに当たり、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。ポテンシャルの井戸に伝導電子が束縛されている場合、その束縛から脱出するためにはエネルギーギャップ $\Delta_0$ だけのエネルギーが必要となる。外部電場  $E$  の増大に伴ってそのエネルギーが変化すると考えると $\Delta(E)$ となる。このとき、熱活性による電気伝導度の式は

$$J \propto E \exp\left(-\frac{\Delta(E)}{2k_B T}\right) \quad (4.1)$$

で与えられる。

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[13]がある[図 4.2 (a)]。このとき、 $\Delta(E)$  は

$$\begin{aligned} \Delta(E) &= \max\left[\Delta_0 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} - eEr\right] \\ &= \Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E} \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。ここで、 $\beta_{pf} = \sqrt{e^2/\pi\epsilon_0\epsilon}$  であり、 $\epsilon$  は物質の比誘電率である。従って、電流－電圧曲線は

$$J \propto E \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E}}{2k_B T}\right) \quad (4.3)$$

によって与えられる<sup>1</sup>。

また、近年 TPP[Fe(Pc)CN<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 塩[10]や BEDT-TTF 錯体において非線形伝導が観測されており、それらは次のような擬1次元的もしくは擬2次元的なポテンシャルに伝導電子が束縛されるモデルを考慮することでその振る舞いをよく記述できることが指摘されている。前者の擬1次元モデルでは敷居長 $\lambda$ を導入し、 $\lambda > r$ の領域では1次元の $\varphi(r) = U_{1D}r$ 、 $\lambda < r$ の領域では $\varphi(r) = U_{1D}\lambda = \Delta_0$ となるようなポテンシャルを仮定している[図 4.2 (b)]。ここで $U_{1D}$ は任意定数である。このとき、 $\Delta(E)$  は

$$\begin{aligned} \Delta(E) &= \max[\varphi(r) - eEr] \\ &= \Delta_0 - eE\lambda|_{r=\lambda} \end{aligned} \quad (4.4)$$

である。従って、擬1次元ポテンシャルモデルの電流－電圧曲線は

$$J \propto E \exp\left(-\frac{\Delta_0 - eE\lambda}{2k_B T}\right) \quad (4.5)$$

によって与えられる。また、後者の2次元のモデルでも同様に敷居長 $\lambda$ を導入し、 $\lambda > r$ の領域では2次元の $\varphi(r) = U_{2D}\ln(r/a)$ であり、 $\lambda < r$ の領域では $\varphi(r) = U_{2D}\ln(\lambda/a) = \Delta_0$ となるような場合について考えている[図 4.2 (c)]。ここで、 $U_{2D}$ 及び $a$ は任意定数である。このとき、 $\Delta(E)$  は

<sup>1</sup> 導出の過程を付録 A に記載した。

$$\begin{aligned} \Delta(E) &= \max[\varphi(r) - eEr] \\ &= \begin{cases} U_{2D} \ln(U_{2D}/eEa) - U_{2D} & \text{for } E > U_{2D}/e\lambda \\ \Delta_0 - eE\lambda & \text{for } E < U_{2D}/e\lambda \end{cases} \end{aligned} \quad (4.6)$$

である。特に、 $E \ll ea/U_{2D}$  のとき、(4.6) 式は

$$\Delta(E) \approx \begin{cases} U_{2D} \ln(U_{2D}/eEa) & \text{for } E > E_{lim} \\ \Delta_0 - eE\lambda & \text{for } E < E_{lim} \end{cases} \quad (4.6')$$

と近似できる。ここで、 $E_{lim} = U_{2D}/e\lambda$  とおいた。このとき、擬 2 次元ポテンシャルモデルの電流－電圧曲線は

$$\begin{aligned} J &\propto E \left( ae/U_{2D} \right)^{U_{2D}/k_B T} E^{U_{2D}/k_B T} \text{ for } E > E_{lim} \\ J &\propto E \exp\left( -\frac{\Delta_0 - eE\lambda}{2k_B T} \right) \text{ for } E < E_{lim} \end{aligned} \quad (4.7)$$

によって与えられる<sup>2</sup>。このように、 $E < E_{lim}$  においては、擬 1 次元的なモデルを仮定した場合(4.5)式と同形となる。

今回、これらの(4.3), (4.5), 及び(4.7) 式を用いて解析を行った。

---

<sup>2</sup> 導出及び(4.6)式の近似に関する議論を付録 B に記載した。

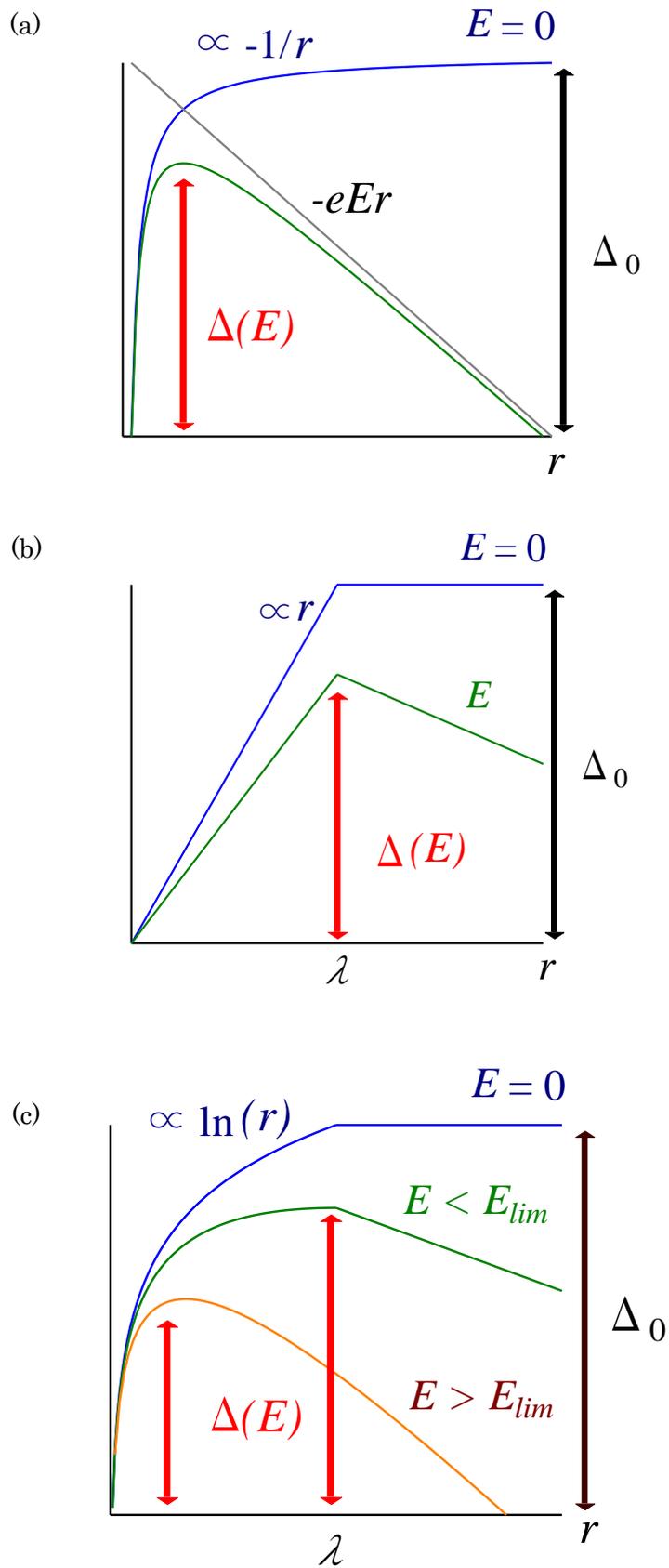


図 4.2 (a) Poole-Frenkel モデル, (b) 擬 1 次元ポテンシャルモデル, (c) 擬 2 次元ポテンシャルモデル

### 4.3 計算結果

図 4.4(a)は、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の電流－電圧曲線の両対数プロットである。また、図 4.4 (b), (c)及び(d)は、それぞれ Poole-Frenkel モデル、擬 1 次元ポテンシャルモデル及び擬 2 次元ポテンシャルによる数値計算の結果である。ここで、解析に用いたパラメータを表 4.3 に示す。また、図 4.5 は、各印加電圧における電流値の温度依存性の実験結果及び Poole-Frenkel モデルによる計算結果である。図 4.3 及び図 4.5 から、実験結果とこれらの数値計算結果を比較すると、計算結果は 8 K 以上の領域で実験結果をよく再現していることがわかる。また、8 K 以下においては実験結果の温度依存性は小さくなり、これらのモデルからずれが生じる。特に 4 K 以下の低温高電場領域では、実験結果と計算結果のずれが顕著となり、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。

従来有機導体の非線形伝導に関する研究において、系の次元性からクーロンポテンシャルの形状を仮定し、その仮定から電流－電圧曲線を評価していた。しかしながら、高温低電場領域ではいずれのモデルも実験結果をよく再現していることから、ポテンシャルの形状やその伝導の次元性について議論することは難しい。図 1.10[11], 図 1.11[12], 図 4.4 より、1 次元系と 2 次元系で類する実験結果が得られている。このことは、有機導体の電流－電圧特性において系の次元性とは無頓着な伝導機構の存在を示唆するものかもしれない。また、低温高電場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、熱活性以外の、例えば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[図 4.6]。

	Poole-Frenkel	擬 1 次元ポテンシャル	擬 2 次元ポテンシャル
$1/R_0 \Omega^{-1}$	0.00166	0.00166	0.00166
$\Delta_0 \text{ eV}$	0.043	0.043	0.043
$\epsilon$	9.9		
$\lambda \text{ nm}$		34.5	$34.5 \pm 1^3$
$a \text{ nm}$			1.0
$E_{lim} \text{ V/m}$			$3.53 \times 10^5$

表 4.3 計算パラメータ

<sup>3</sup> 適当な計算を行う上で、フィッティングパラメータ  $\lambda$  の値が擬 2 次元ポテンシャルで前後する。これは、(4.6) 式の近似に起因すると考えられる。

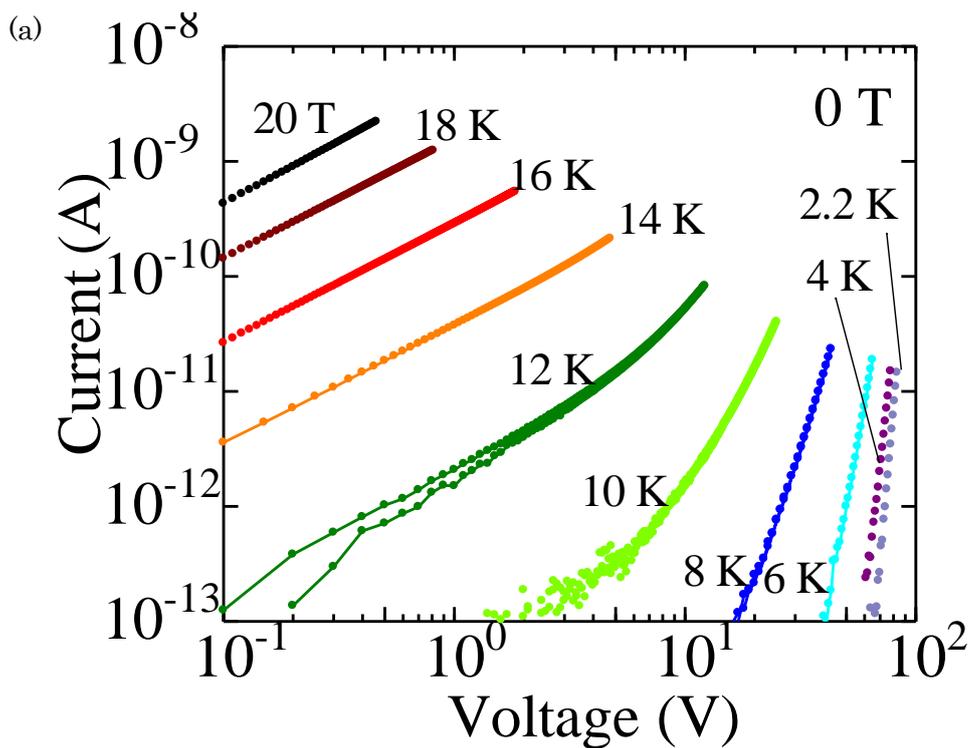


図 4.4 (a) TPP[Fe(Pc)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の各温度における電流－電圧曲線

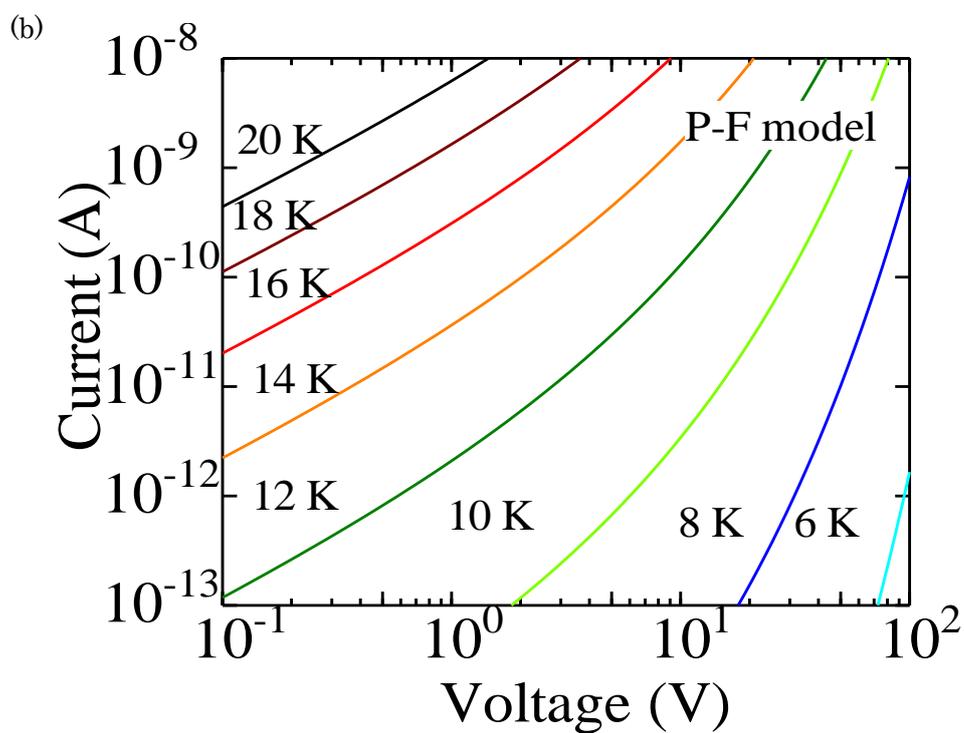


図 4.4 (b) Poole-Frenkel モデルを仮定して算出した各温度における電流－電圧曲線

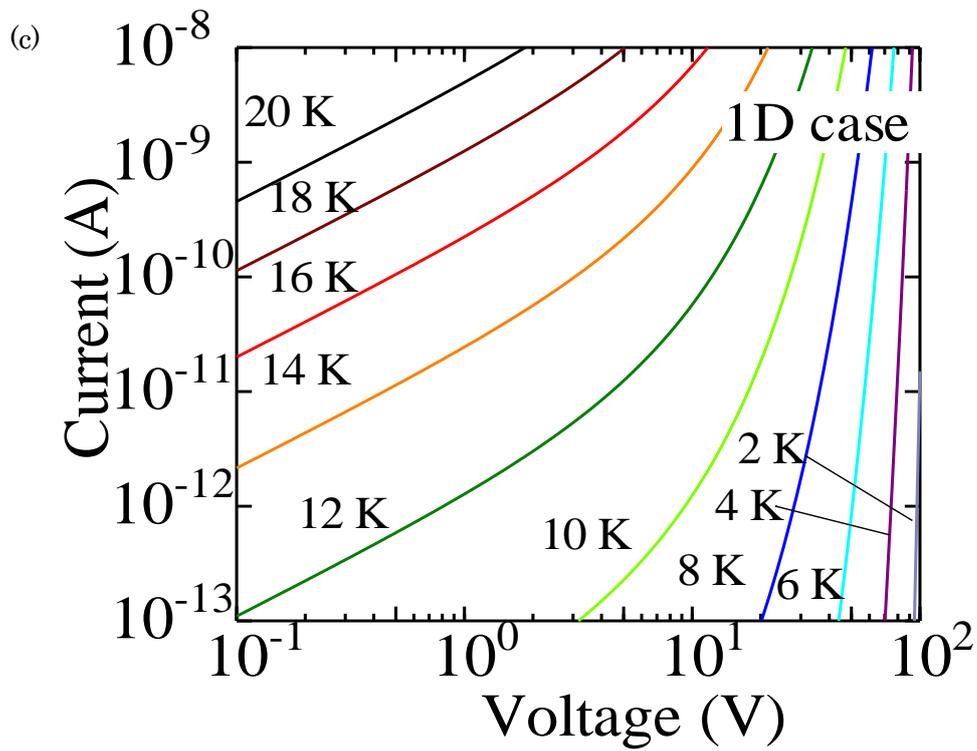


図 4.4 (c) 擬 1 次元ポテンシャルモデルを仮定して算出した各温度における電流－電圧曲線

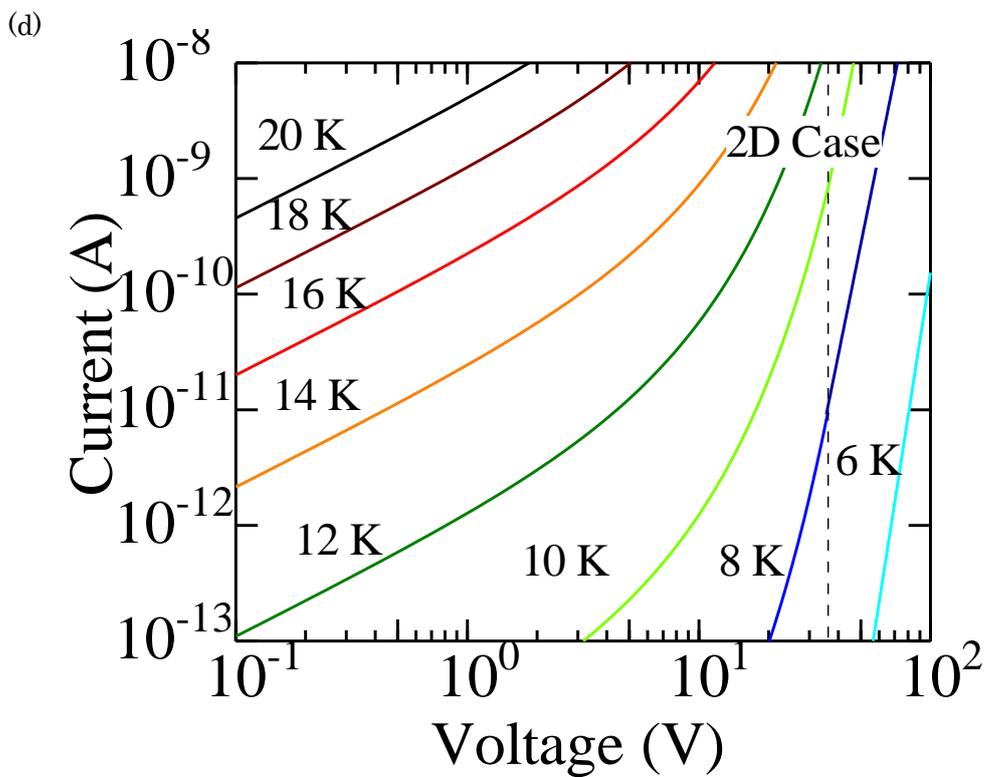


図 4.4 (c) 擬 2 次元ポテンシャルモデルを仮定して算出した各温度における電流－電圧曲線。  
点線は $E_{im}$  である。

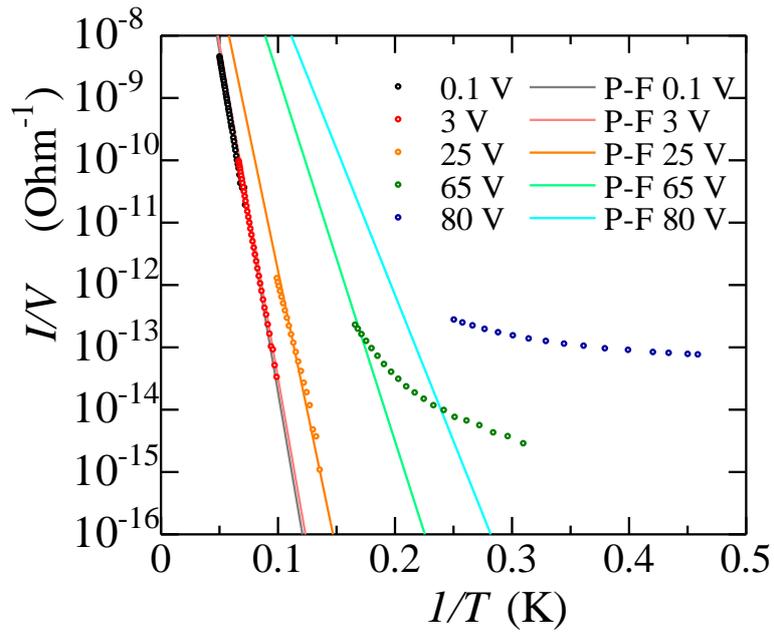


図 4.5 各印加電圧におけるコンダクタンスの温度依存性

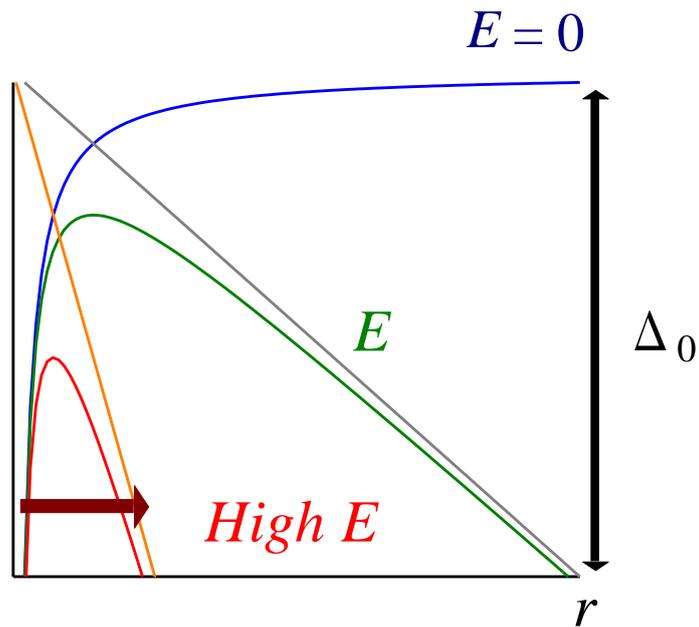


図 4.6 Tunnel 効果

## 第 5 章 結論

反射率測定及び電流値測定を行い、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の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。また、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  のエネルギーギャップの磁場に対する減少量は、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  に比べ小さいことがわかった。磁気抵抗の測定では、温度の低下に伴い巨大負磁気抵抗効果が顕著に表れること、そして特に 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わかった。このような極低温での磁場応答は  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{CN}_2]_2$  と類似しており、その増大が開始する磁場の大きさは  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Cl}_2]_2$  の方が小さい。これらの結果は、*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観測され、その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。

# 付録

## 付録 A プール・フレンケル電導 [13]

電荷トラップのクーロンポテンシャルにより電荷キャリアの動きを描写するモデルである。電子が正電荷を持った深さ $\Delta_0$ の準位から伝導帯に熱励起される場合を考えると、その準位から出た電子は正電荷によるポテンシャル $-e^2/4\pi\epsilon r$ の影響を受ける。ここで $\epsilon$ は絶縁体の誘電率、 $r$ はトラップからの電子の距離である。外部電場 $E$ が印加されると、印加電圧によるポテンシャル $-eEr$ が加わり、準位と伝導帯のエネルギー差は $\Delta_0 - e^2/4\pi\epsilon x - eEr$ と表される。このエネルギー差の極大値は

$$\Delta_0 - \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}}\sqrt{E} = \Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E} \quad (\text{A1})$$

となる。従って、平衡状態での伝導帯に存在するキャリア密度は

$$n = N_D \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E}}{2kT}\right) \quad (\text{A2})$$

となり、電流密度 $j$ は

$$j = qn\mu E \propto E \exp\left(-\frac{\Delta_0 - \beta_{pf}\sqrt{E}}{2kT}\right) \quad (\text{A3})$$

と表される。電流密度は非線形に増加し、 $J/E$ の対数と $\sqrt{E}$ の間には直線関係が成り立つ。

## 付録 B 擬 2 次元ポテンシャルモデル [11]

Poole-Frenkel モデルと同様に電荷トラップのクーロンポテンシャルにより電荷キャリアの動きを描写するモデルである。電子が正電荷を持った深さ $\Delta_0$ の準位から伝導帯に熱励起される場合を考える。ポテンシャル  $U(r)$

$$U(r) = \begin{cases} U_{2D} \ln(r/a) & \text{for } r < \lambda \\ U_{2D} \ln(\lambda/a) & \text{for } r > \lambda \end{cases} \quad (\text{B1})$$

に電荷が束縛されているとする。外部電場  $E$  を印加したとき、ポテンシャルは  $U'(r)$

$$U'(r) = \begin{cases} U_{2D} \ln(r/a) - eEr & \text{for } r < \lambda \\ U_{2D} \ln(\lambda/a) - eEr & \text{for } r > \lambda \end{cases} \quad (\text{B2})$$

となる。このとき、熱活性によるエネルギーギャップの大きさ  $\Delta(E)$  は、

$$\Delta(E) = \max[U'(r)] \quad (\text{B3})$$

によって与えられる。 $U'(r)$  は、(1)  $\partial/\partial r [U_{2D} \ln(r/a)] > eE$  のときは、 $r = \lambda$  で極大となり、(2)  $\partial/\partial r [U_{2D} \ln(r/a)] \leq eE$  ならば  $r < \lambda$  で極大となる。

$E = 0$  のとき、

$$\begin{aligned} \Delta(E) &= \max[U'(r)]|_{r=\lambda} \\ &= U_{2D} \ln(\lambda/a) = \Delta_0 \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

であるから、(1)のときは、

$$\Delta(E) = \Delta_0 - eE\lambda \quad (\text{B5})$$

(2)のとき、 $U_{2D}/r \leq eE$  である。等号が成立するときの電場を  $E_{lim}$  と置く。このとき、 $r = \lambda$  で極大をとるので

$$E_{lim} = U_{2D}/e\lambda \quad (\text{B6})$$

となる。 $E_{lim} < E$  のとき、 $r = U_{2D}/eE$  で極大をとり

$$\Delta(E) = U_{2D} \ln(U_{2D}/eEa) - U_{2D} \quad (\text{B7})$$

となる。従って、電流密度  $j$  は

$$J \propto \left( ae/U_{2D} \right)^{U_{2D}/k_B T} E^{U_{2D}/k_B T + 1} \exp\left( -U_{2D}/2k_B T \right) \quad \text{for } E > E_{lim} \quad (\text{B8})$$

と表される。また、特に  $E \ll ea/U_{2D}$  の場合は近似により

$$J \propto \left( ae/U_{2D} \right)^{U_{2D}/k_B T} E^{U_{2D}/k_B T + 1} \quad \text{for } E > E_{lim} \quad (\text{B9})$$

となる<sup>4</sup>。

---

<sup>4</sup>第 4 章では、解析において (B9) 式を用いた。仮に、(B8) 式を用いて解析を行う場合は、この  $E_{lim}$  の値がより高電場側にシフトする。そのため、測定領域において適度なフィティングを行うことが難しい。

## 参考文献

- [1] D. D. Eley *Nature*, **162**, 819 (1948)
- [2] H. Akamatsu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954)
- [3] J. L. Peterson, C. S. Schramm, D. R. Stojakovic, B. M. Hoffiman and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 286 (1977)
- [4] N. Hanasaki, M. Matsuda, H. Tajima, T. Naito and T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 3226 (2003)
- [5] M. Matsuda, N. Hanasaki, H. Tajima, T. Naito and T. Inabe, *Synth. Met.*, **133**, 547 (2003)
- [6] D.E.C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, A. Kikuchi, T. Taketsugu, N. Hanasaki, T. Naito and T. Inabe, *J. Mater. Chem.*, **19**, 718 (2009)
- [7] N. Hanasaki, H. Tajima, M. Matsuda, T. Naito and T. Inabe, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000)
- [8] H. Tajima, G. Yoshida, M. Matsuda, K.Nara, K. Kajita, Y. Yoshino, N. Hanasaki, T. Naito and T. Inabe, *Phys. Rev. B*, **78**, 064424 (2008)
- [9] M. Inoue, K Torizuka, H. Tajima, M. Matsuda, D.E.C. Yu, T. Naito, T. Inabe and N. Hanasaki, *Physica B*, **405**, 5331-5333 (2010)
- [10] M. Kimata, Y. Takahide, A. Harada, H. Satsukawa, K. Hazama, T. Terashima, S. Uji, T. Naito and T. Inabe, *Phys. Rev. B*, **80**, 0085110 (2009)
- [11] K. Inagaki, I Terasaki, H. Mori and T .Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 2726 (1995)
- [12] Y. Takahide, T. Konoike, K. Enomoto, M. Nishimura, T. Terashima, S. Uji and H. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 136602 (2006)
- [13] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **54**, 647 (1938)

## 謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々のご協力があったことをここに述べさせていただきます。

田島裕之准教授には、このような非常に興味深いテーマを与えて頂きました。また、実験方法を初めてとして、研究に対する姿勢や考え方などを非常に教育的にご指導頂きました。心より感謝致します。

木俣基助教には、研究全般において様々な助言や指導を頂いた他、私生活においても様々な相談に乗って頂きました。心より感謝致します。

鳥塚潔博士には、測定装置の仕組みや測定の方法に関して様々な助言を頂きました。深く感謝致します。

田島研究室の学生の皆様には、公私の双方で大変お世話になりました。博士課程磯崎晶氏には、測定装置の操作方法をはじめとして大変多くの助言を頂きました。先輩である清水智子氏及び林義之氏には、様々な笑いを頂きました。後輩である石原君には、大学生協への買い物にいつも付き添って頂きました。そして、同期の鈴木智彦氏には、研究や進路、私生活など様々な相談にのって頂き、私を支えて下さいました。ありがとうございました。

また、鉄フタロシアニン錯体の研究に際して、大阪大学大学院理学系研究科花咲徳亮教授、熊本大学大学院自然科学研究科松田真生准教授には様々な助言を頂きました。

最後に、研究生生活を支えてくれた家族をはじめ友人に感謝致します。本当にありがとうございました。

