

金属フタロシアニン系伝導体における分子設計と巨大磁気抵抗効果

松田真生 (熊本大学大学院先端科学研究部 masaki@kumamoto-u.ac.jp)

花咲徳亮 (大阪大学大学院理学研究科 hanasaki@phys.sci.osaka-u.ac.jp)

磁場中で電気抵抗が大きく変化する現象は巨大磁気抵抗効果と呼ばれる。ハードディスクの磁気ヘッドにも応用されている身近な現象であり、スピンの自由度も活用したエレクトロニクス、いわゆる、スピントロニクスの研究における代表的な例でもある。一般的な金属において、電気抵抗率の磁場による変化は大きなものではない。そこで、局在スピンを利用することで、磁場効果を増幅させて伝導電子に伝えることが有効となる。伝導電子と局在スピン間の相互作用は、巨大磁気抵抗効果に限らず、これまで近藤効果や重い電子系などの豊かな物理を提供してきた。この相互作用が物性に及ぼす影響を理解することは、物理を深化させる上でも新材料開発においても重要である。

従来の巨大磁気抵抗効果は、強磁性薄膜と非磁性薄膜の多層膜やマンガ酸化物など、主として無機化合物を舞台に研究されてきた。これを、強相関電子系の宝庫とも言える分子性伝導体で発現させることはできないか？そして、分子が有する自由度を活用することで、無機化合物系とは違う科学を展開できないか？分子性化合物における研究展開には化学と物理の協力が必須となる。

分子性化合物では、分子全体に広がった分子軌道上の π 電子が伝導電子になる。一方、分子の一部に偏在した軌道上の電子は局在したスピンとして振る舞うことが多く、分子に配位している遷移金属のd電子は局在スピンとなり得る。分子性伝導体において、巨大磁気抵抗効果を発現させる必要条件は、上記の π 伝導電子と局在dスピン間の磁氣的相互作用(π -d相互作用)を確保する点にある。分子を思い通りに配置させる結晶工学は未だ発展途上であり、伝導を担う有機分子と磁性を担う無機イオンが結晶中でバラバラに位置すれば、その間の相互作用の確保は簡単ではない。そこで、

筆者らは金属フタロシアニン($M(\text{Pc})$)を分子性伝導体の構成成分に選んだ。分子性伝導体の構成成分としてはBEDT-TTFなどがよく知られているが、 $M(\text{Pc})$ 分子の魅力は、伝導電子を供給する π 共役系環状分子を持つだけでなく、その中心に局在スピン源となる遷移金属を自由に導入できる点である。この2種類の電子の共存は、マンガ酸化物に近い状況であり、フント結合に類似した強い π -d相互作用を確保できる。実際、すべての $[\text{Fe}(\text{Pc})L_2]$ 系分子性伝導体(L は軸配位子)で結晶構造に依らず巨大な負の磁気抵抗効果が観測される。この磁気抵抗効果の発現においては、強相関電子系の特徴である π 伝導電子の電荷秩序と局在dスピンの磁気秩序の相関が重要な役割を担う。外部磁場によってdスピンの反強磁性秩序(揺らぎ)が抑制されることで π 伝導電子の電荷秩序が軽減され、巨大な負の磁気抵抗が観測されるのである。

最近筆者らは、金属フタロシアニン系伝導体について、分子設計に基づいた磁気抵抗効果の変調に成功した。分子中心の遷移金属置換によって伝導電子の数を変えることなく局在スピンの数のみを制御できるので、無機化合物では困難であった局在スピンの影響を検証したところ、局在スピンを持たない分子との混晶において、局在スピン濃度が稀薄な領域まで大きな負の磁気抵抗効果が観測された。隣接局在スピン間の相互作用を仮定した従来のモデルで解釈できない現象であり新しい物理を期待させる。また、 π 共役系環状分子を改変することで、 π 伝導電子の存在する分子軌道準位を制御することができる。これは無機化合物における原子軌道準位の制御に相当する。 π 軌道準位を上昇させる分子修飾からは、 π -d相互作用の弱化による磁気抵抗効果の減少が達成された。これらの結果は、分子設計による磁気抵抗効果の制御や新しい物理の展開が可能であることを示している。

—Keywords—

π -d相互作用:

π 共役分子と遷移金属イオンを含む分子性伝導体における伝導 π 電子と局在dスピン間の磁氣的相互作用。磁気抵抗効果を発現させる上で重要な相互作用。

電荷秩序:

分子は電子を分子軌道という狭い空間に閉じ込めた量子物質と考えることもできる。ある種の分子性伝導体では、結晶内で隣接する分子間に強いクーロン反発が生じ、伝導電子は局在化して個々の分子内に留まる傾向にあるため、しばしば電荷密度に濃淡を生じた特殊な秩序状態をとる。電荷不均化状態や電荷分離状態と呼ばれることもある。

分子設計:

結晶構造やキャリア数、スピン数、軌道エネルギーや電子状態などを、分子の構成要素や形を変えることにより制御し、電子物性をはじめとする物質の性質を思いのままに実現することを目指す研究手法。

本記事は規定の長さを超過しておりますが、編集委員会の判断によりこのまま掲載しております。