

論文内容の要旨

論文題目 高感度磁気トルク測定技術の開発と
それを用いた鉄フタロシアニン伝導体の磁気トルク測定

Development of experimental techniques
for highly sensitive magnetic torque measurements and
their application to the iron(III) phthalocyanine conductors

氏 名 井上 心愛

1 緒言

磁化の非線形部分を力学的に検出する磁気トルク測定は、磁性を研究する力学的手法として古くから知られている。これに対して、最近、市販の AFM チップ (SII 社製 SSI-SS-ML-PRC400) を用いて磁気トルク測定を行う手法が大道らにより提案された (RSI, **73** 3022 (2002))。この手法は著しく感度が高いことが特徴であり、微小単結晶を用いたドハース・ファン・アルフェン効果の観測などで威力を発揮している。しかしながら、これまで報告された実験はトルクの絶対値に関して言及したものはなく、精密磁気測定に用いられた例はほとんどない。そこで本研究課題においては、この手法による定量的な磁気測定ができるかどうかに関して詳細な検討を行い、さらに巨大負磁気抵抗を示す $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$ 塩の磁性研究に適用し、磁気状態を明らかにした。

ちなみに磁性の測定装置としては SQUID 素子を用いた高性能磁化測定装置が市販されており、数多く実験結果が報告されている。この装置は外部ノイズに極めて敏感なため、高磁場の印加時においては逆にノイズが増える傾向がある。これに対して、磁気トルク測定の場合は、シグナルが磁場強度の二乗に比例するため (磁化が磁場に比例するとしたとき)、高磁場測定で有利である。本研究で用いた AFM チップを用いた磁気トルク測定では、10 T 程度の磁場で、市販の磁荷測定装置の 100 倍~1000 倍程度の感度を有しており、例えば本研究で扱った $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$ など、異方性を有する微小単結晶の磁気物性の研究には、最も適した手法であるという特徴を有する。

2 実験

本研究では、Oxford社製ソレノイド型超電導マグネット ($B < 16$ T) を用いて実験を行った。ソレノイド型マグネットに設置した温度可変インサートの中で試料の回転ができる一軸回転型試料ホルダー (図 1 (a)、写真) を自作し、図 1 (b)の回路を組んで $V_{\text{sense}} / (V_+ - V_-)$ を測定した。カンチ

(a)



(b)

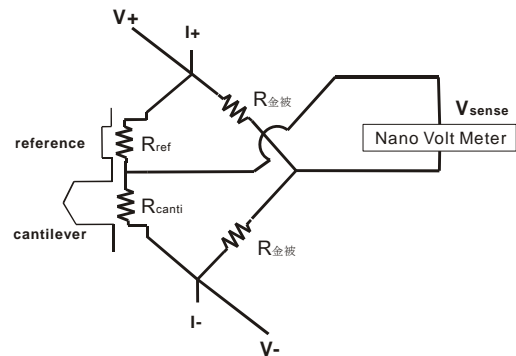


図 1 (a) 一軸回転型プローブ (b) カンチレバーを含むブリッジ回路

レバーの感度を調べるために、グラファイトをいくつかのカンチレバーに取り付け感度を調べた。その結果、個々のカンチレバーには個体差が存在するが、同じバッチのカンチレバーであればその差は 5% 程度であること、また、同一ケース外のカンチレバーであっても適当な補正係数をかけてやることで、図 2 に示したように温度ごとにほぼ同一の校正曲線を描くことが分かった。このことを利用して、出力からトルク τ の相対値 (場合によっては絶対値) が決定できることが分かった。

トルク τ の正負は、磁氣的に安定な点であるか、不安定な点であるかを判断する上で重要である。以下に述べる実験結果では、グラフを左下から右上へと横切り、 $d\tau = 0$; $d\tau / d\theta = 0$ あるいは $d\tau / d\phi = 0$ (θ , ϕ は角度変数) となる点が磁氣的な安定点となるように定義した。

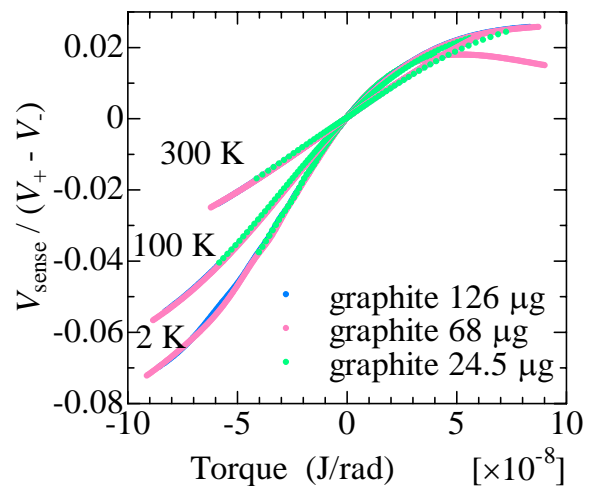


図 2 2 K, 100 K, 300 K における補正曲線。24.5 μg , 68 μg 136 μg のグラファイトを載せたカンチレバーの補正曲線を重ね書きしてある。

3 伝導性フタロシアニンへの適用

フタロシアニン環を有する分子性伝導体 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2]_2$ ($\text{L} = \text{CN}, \text{Cl}$ and Br) の大きな特徴の一つは、巨大な負の磁気抵抗を示す点にある。本研究ではそのメカニズムの解明の一助とすべく、磁気状態を磁気トルク測定により決定することを試みた。

3.1 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$ のトルク曲線 ac 面内

磁場を $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$ の c 軸を含む面内で回転させたときの、トルク曲線を図 3 に示す。この面内では 2 回対称軸が存在するため、トル

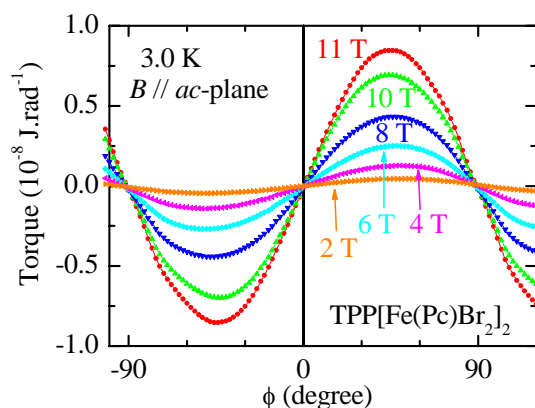


図 3 様々な磁場における、 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})\text{Br}_2]_2$ の ac 面内におけるトルク曲線

ク曲線も2回対称となっている。その形状は正弦型であり、磁場の印加に伴いトルク曲線の最大振幅は上昇するものの、測定磁場の範囲内でその形状に大きな変化は見られない。これは c 軸を含む面内では g 値の異方性が特に大きいため、印加磁場を回転させても g 値の大きな方向へ磁化が生じやすいためである。

磁場の角度を 45° に固定した時のトルクの振幅を磁場の二乗で割った値 τ_{ac}/B^2 、即ち磁化率の差に比例した値を温度に対してプロットしたグラフを図4に示す。この量は常磁性体のときは印加磁場方向の磁化率に比例する。実際、以前に測定された磁化率の温度依存性においても $\sim 12\text{K}$ 以下で磁化率が大きく磁場に依存する挙動が得られている。 τ_{ac}/B^2 は低磁場 ($B \leq 2\text{T}$) においては、 12K 以下で大きく上昇するが、中磁場 ($2\text{T} < B < 10\text{T}$) では、この上昇は抑えられる。さらに高磁場 ($B \geq 10\text{T}$) では、 6K 付近で見られた極大が消失し、緩やかな上昇がみられる。これらの結果は後述する磁気転移と関連している。

3.2 TPP[Fe(Pc)Br₂]₂ のトルク曲線 ab 面内

10T の磁場を印加し、 ab 面内で回転させたときのトルク曲線の結果について示す。磁場角度の原点は、図5(a)に示したように軸配位子を ab 面内に投影した方向に取っている。磁場を ab 面内で回転させたときは図5(b)にしめすように正方晶系の結晶構造を反映した4回対称のトルクカーブが得られた。トルク曲線の形状は $22\text{K} \sim 14\text{K}$ の範囲で正弦型であるが、 $\sim 12\text{K}$ 以下で鋸型となってしまうことがわかる。これは $\sim 12\text{K}$ 以下で内部磁場が生じたことを意味する。 6K 以下の温度では鋸型の曲線はさらに分裂するが、これは、この温度以下で d 電子系と π 電子系の両方が磁気秩序を形成していることを意味する。

3.3 TPP[Fe(Pc)Cl₂]₂ のトルク曲線

軸配位子が Cl の場合に関して実験を行ったが、本質的には Br 塩と類似しており、 CN 塩と Br 塩のような大きな差はないことがわかった。

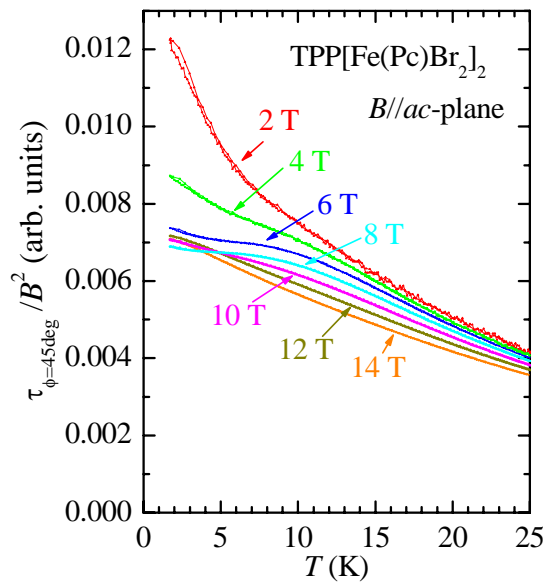


図4 様々な磁場における TPP[Fe(Pc)Br₂]₂ の ac 面内における τ_{ac}/B^2 の温度依存性

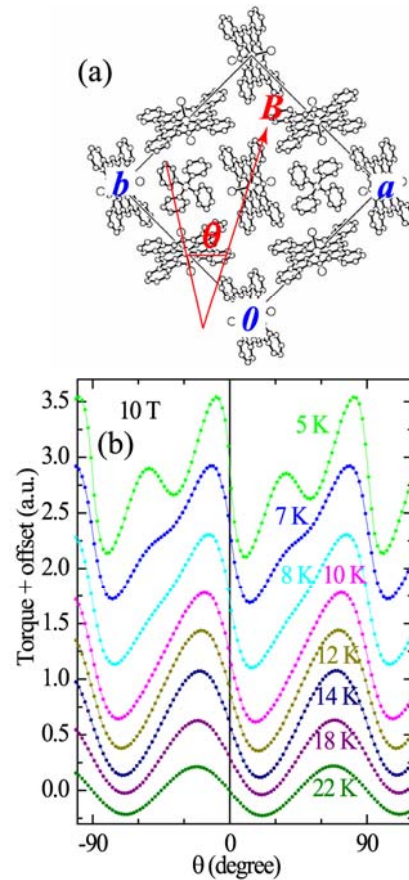


図5 (a) TPP[Fe(Pc)Br₂]₂ の結晶構造と θ の定義。(b) 様々な温度における、磁場を ab 面内で回転させたときのトルク曲線

3.2 TPP[Fe(Pc)L₂]₂ (L=Cl,Br) の磁気構造

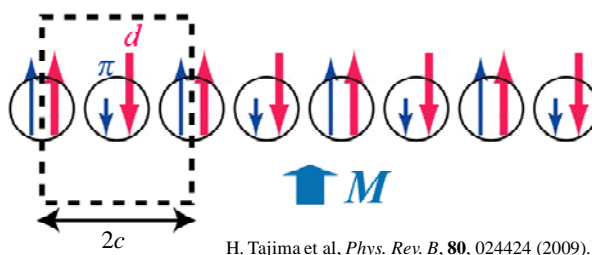
TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ は図 6 に示すような磁気構造 (電荷分離型フェリ磁性) を有しているものと考えられている。この塩では、まず、25 K において Fe(III)*d* 電子の局在モーメントに由来する反強磁性短距離秩序 (SRO) が形成され、その後に π 電子によるフェリ磁性の揺らぎが 14 K 以下で表れ、6 K 以下でフェリ磁性による自発磁化が出現する。この塩で現れるフェリ磁性は、通常タイプではなく、電荷分離の結果出現していることが重要である (電荷分離型フェリ磁性)。

以下このモデルを基に TPP[Fe(Pc)L₂]₂ (L = Cl,Br) の磁性を議論する。まず重要な点は、CN 塩では、*ab* 面で磁場を回転させたときのトルク曲線が *d* 電子の SRO に伴って反転することが報告されているが、Br, Cl 塩ではこのような反転は見られない。このことは、磁化率の温度依存性に相当する図 4 が、高温では極大を持たないことに対応しており、Br, Cl 塩では、*d* 電子の SRO が 10 K かそれ以下まで低下していることを意味する。ついで、*ab* 面内で 12 K 以下で観測された鋸歯型のトルク曲線、および低磁場で観測された τ_{ac}/B^2 の増加であるが、これらは π 電子による電荷分離型フェリ磁性が既にこの温度で生じていると考えれば説明できる。すなわち、Br, Cl 塩では、フタロシアニン環に由来する π 電子の作る電荷分離型フェリ磁性の転移温度は ~ 12 K と CN 塩とほぼかわらない一方で、*d* 電子に由来する短距離秩序生成の温度は ~ 10 K 以下へと大きく低下していることが示唆される。*ab* 面内のトルク曲線は、6 K 以下で複雑な形状をしているが、これは、少なくともこの温度では *d* 電子系の SRO ができていることを示している。

この CN 塩と Br, Cl 塩との違いは一見すると奇妙であるが、局在磁気モーメントを形成する d_{yz} , d_{zx} の軌道は実は、図 7 に示すように、軸配位子の π 軌道と同じ対称性を持っていて、軌道が軸配位子まで延びていることを考慮すると理解できる。

4 結論

本研究では、高感度、定量的磁気トルク測定システムを開発するとともに、フタロシアニン分子骨格に有する分子性伝導体 TPP[Fe(Pc)L₂]₂ において、静磁場下磁気トルク測定を行った。L = CN の場合は、*d* 電子間の短距離秩序による磁化率の極大が 25 K 付近で見られたのに対し、この塩では *d* 電子による短距離秩序の生成は 10 K 以下に低下していると見積られること、一方で π 電子による反強磁性 (=電荷分離型フェリ磁性と考えられる) は、CN 塩と Br 塩ではあまり変わらず、14 K 付近と見積られることを見出した。



H. Tajima et al, *Phys. Rev. B*, **80**, 024424 (2009).

図 6 TPP[Fe(Pc)L₂]₂ における電荷分離型フェリ磁性の模式図

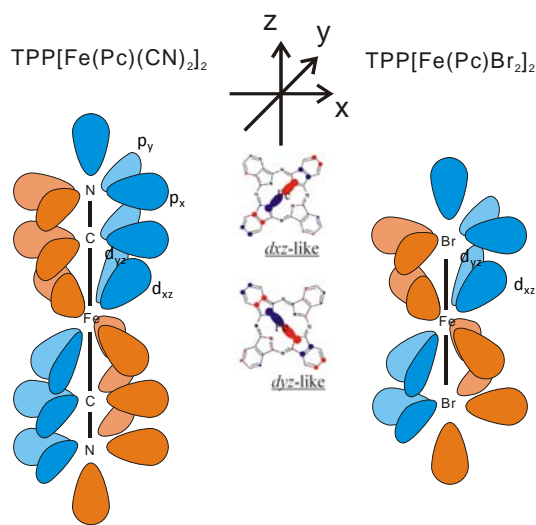


図 7 TPP[Fe(Pc)L₂]₂ における軸配位子の軌道の模式図。L = CN の方が軸配位子上の π 共役により軌道が広がっている。