

## 論文の内容の要旨

論文題目      TTF 系スピン分極ドナーを用いた 有機 磁性-導電性共存系

氏名          小松 英司

近年、有機磁性体および有機導電体の研究が急速に進展し、有機強磁性体、有機金属、有機超伝導体などの新しい分子性物質が開拓された。それらの物性が発現する転移温度などに未だ難はあるものの、すでにそれらの分野が当初目指した高い水準に到達した感がある。その実績を踏まえ、現在それらの物性を複合する、あるいは、電場、磁場、光、圧力などで複合化された物性を制御できるように操作性を持たせるなど、高度化の段階に差し掛かったといえる。

その流れの中で重要な課題の一つとして、磁性と導電性の双方を併せ持ち、かつそれらが互いに相関をもった「有機 磁性-導電性共存系」の構築が挙げられる。磁性-導電性共存系では、磁性を担う局在スピンと導電性を担う伝導電子が相互作用する結果、外部磁場の印加による導電性の変調（磁気抵抗効果）や、伝導キャリアを介した局在スピンの整列などの複合物性の発現が期待できる。従来、無機の磁性金属イオンを局在スピンとして用いた分子性物質による磁性-導電性共存系の構築は数多く報告されているものの、有機分子がスピンを担った有機物質による磁性-導電性共存系は実現されていなかった。著者が所属する研究室では、以前から 有機 磁性-導電性共存系の構築を目指し、一電子酸化により基底三重項のカチオンビラジカルを与える特殊なドナーラジカル「スピン分極ドナー」の開発を進めてきた。そして 2 年程前に、ジセレナジチアフルバレン誘導体にニトロニルニトロ

キシドを交差共役的に接続したスピン分極ドナー**ESBN**の導電性イオンラジカル塩**ESBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>**が、20 K以下で負性磁気抵抗を発現したことを報告した。しかしながら、その低温での導電性は、電場印加による非線形伝導によりもたらされたものであり、金属的な導電挙動を示すには至っていない。本研究では「金属的な導電挙動を示す有機磁性-導電性共存系の構築」を目指した。有機磁性-導電性共存系の構築は、分子レベルで動作可能なスピネレクトロニクス素子の開発へ向けた基礎研究として捉えることもでき、興味深い研究対象であると考えている。

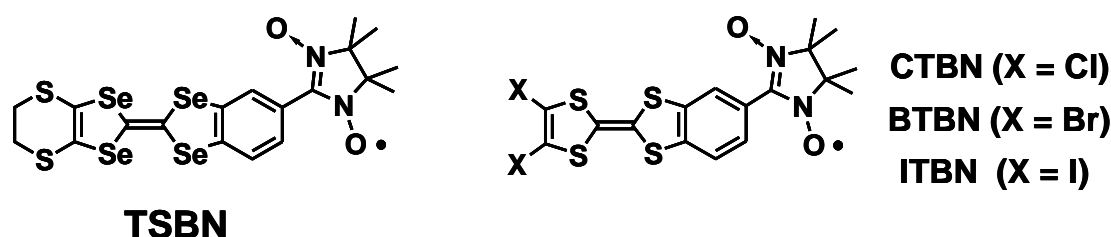


図1 本研究で合成したスピン分極ドナー

第2章では、高導電性を示すイオンラジカル塩を与えるスピン分極ドナーの合成を目指し、テトラセレナフルバレン (TSF) 骨格を有するドナーラジカル**TSBN** (図1: 左) を設計した。この分子設計指針は、ドナー骨格への高周期カルコゲン元素の導入による、分子のオンサイトクーロン反発( $U$ )の減少と導電経路の移動積分( $t$ )の増大 (導電の次元性の向上) を利用した導電性の向上である。当初に計画したチタノセン錯体を利用した合成経路では目的物が得られず、ポリジセレニドを用いる経路により、ようやく**TSBN**の合成に至った。電気化学測定から、**TSBN**は一電子酸化によってドナー部位から電子が抜かれ、カチオンラジカル種となることが示唆され、さらに、ヨウ素酸化した試料のESR測定により、分子内の有機局在スピンと酸化により生じた $\pi$ ラジカルの上に強磁性的相互作用が働く基底三重項状態であることが示された。

電解結晶化の条件を精査することで**TSBN**イオンラジカル塩**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>**を得た。次いで、**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>**単結晶試料のX線結晶構造解析を試みたが、単結晶の質が充分でなく、現在のところ解析には至っていない。しかしながら、格子定数から、**ESBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>**と同形の結晶であると推測される。すなわち、ドナー部位の $\pi$ 共役平面を重ねるようにhead to head型に積層したカラム構造を形成しており、さらに、カラム内およびカラム間のSe-Se接触が増強されていると考えている。また、磁化率の温度依存性はキュリーワイス則 ( $C = 0.75 \text{ emu K mol}^{-1}$ ,  $\theta = -2.1 \text{ K}$ ) で良好に再現され、分子間に弱い反強磁性的相互作用が働いていることがわかった。

**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** 単結晶試料について、伝導度測定（直流四端子法）を行った。測定には、研究室自作のサンプルホルダーを用い、MPMS により温度を制御した ( $T = 290 \sim 5$  K)。この試料の室温伝導度は  $\sigma_{RT} = 6$  S/cm とかなり高く、**ESBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** よりも約  $10^3$  倍に向上したことになり、分子設計が的を射たものであるといえる。その高い導電性を反映し、半導体 ( $E_a = 11$  meV (290-100 K)) でありながら、直流四端子法で、5 K 以下の極低温まで電気伝導度測定が可能となった。

導電特性の磁場応答性を調べる目的で、磁場下での伝導度測定を行った。図2に、各温度における磁気抵抗比 ( $(R_H - R_0)/R_0$ ) の磁場依存性を示す。印加する外部磁場が強くなるにしたがって、負性磁気抵抗比の絶対値は増加する挙動を示した。これは、外部磁場が強まるにつれて、ラジカル部位の局在スピンの徐々に揃っていくことに対応していると考えられる。実際、**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** の磁気抵抗比はその磁化の2乗に比例する ( $MR \propto M^2$ ) ことがわかった。この結果は、**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** の負性磁気抵抗が、結晶中の有機局在スピンの秩序化によって引き起こされていることを強く示唆している。

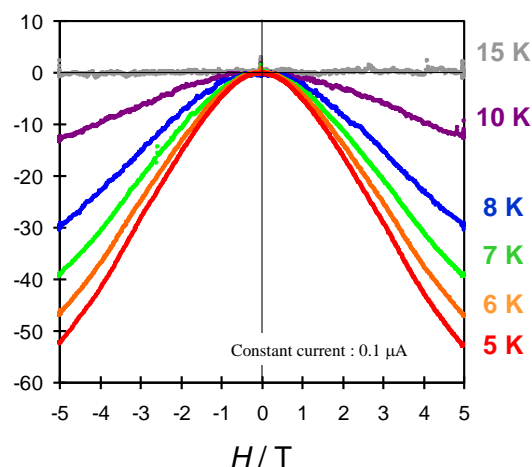


図2 各温度における**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** の磁気抵抗比の磁場依存性

活性化エネルギーが低い結晶が得られたことを受け、**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** の伝導度の圧力依存性を検討した。5 kbar の加圧下では、伝導度の上昇 ( $\sigma_{RT} = 9$  S/cm) と活性化エネルギーの低下 ( $E_a = 7$  meV) が見られ、ついに10 kbar 下では、約 70 K 以上の温度域において、温度の低下に伴い伝導度が増加する金属的な導電挙動を示すことを見出した ( $\sigma_{RT} = 11.8$  S/cm, 10 kbar 下)。さらに、10 kbar の加圧下において 15 K 以下の低温域では常圧下と同様に負性磁気抵抗が認められ、1.7 K, 12 T 印加時には、負性磁気抵抗比は  $-99.9\%$  ( $\rho_{12T}/\rho_{0T} \sim 1/1200$ ) に達した。すなわち、世界初の「有機磁性金属」が実現された。

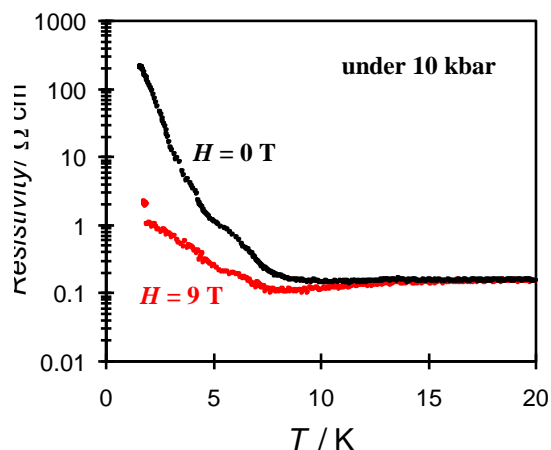


図3 10 kbar 加圧下における**TSBN<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>** の抵抗率の温度依存性  
(黒：ゼロ磁場、赤：9 T 印加時)

第 3 章では、導電カラム間の分子配列の制御とそれに伴う分子間相互作用の増大を目標に掲げ、分子末端にハロゲンを置換した TTF 系スピン分極ドナー (CTBN、BTBN、ITBN : 図 1 : 右) の合成およびその物性について論じた。

黒色の中性結晶を与えたジプロモ体 BTBN の吸収スペクトルには、分子内遷移に帰属される吸収帯の他に、近赤外領域 (約  $10,000 \text{ cm}^{-1}$ ) から赤外領域 (約  $1,400 \text{ cm}^{-1}$ ) にかけて幅広い吸収帯が観測された。BTBN は結晶中で、ドナー部位の  $\pi$  共役平面が重なった一次元の積層カラムを形成しており、また、隣接カラム間には、分子末端の臭素原子とベンゾジチオール環の硫黄原子の接触 ( $\text{Br}\cdots\text{S} : \text{ca. } 3.6 \text{ \AA}$ ) および、もう一つの臭素原子とニトロキッド部位の酸素の接触 ( $\text{Br}\cdots\text{O-N} : \text{ca. } 3.0 \text{ \AA}$ ) がみられる (図 4)。先に示した幅広い吸収帯は、カラム間にみられた  $\text{Br}\cdots\text{O-N}$  接触に起因した、HOMO バンドから SOMO バンドへの遷移に由来するものと考えられる。

BTBN 中性単結晶について直流四端子法による伝導度の温度依存性を測定したところ、室温伝導度  $\sigma_{\text{RT}} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、活性化エネルギー  $E_a = 0.28 \text{ eV}$  の半導体であることが明らかとなった。この伝導度は、単一成分中性結晶としては驚くほど高い値である。BTBN 中性結晶の高い導電性は、ドナー部位の  $\pi$  共役平面のスタックによる導電経路の形成と、分子間の電荷移動相互作用に基づくキャリアの生成によるものと考えられる。磁化率の温度依存性は、鎖間に弱い反強磁性的相互作用が働く擬一次元強磁性鎖モデル ( $J_{\text{intra}} = +6.5 \text{ K}$ ,  $J_{\text{inter}} = -1.1 \text{ K}$ ,  $z = 2$ ) で良好に再現された。

高電圧を印加すればより低温での伝導度測定が可能と考え、楯型電極を用いて 2 K で  $I$ - $V$  特性の測定を試みた。その結果、約 8 V 以上の電圧を印加して得られる電流は、電圧の 16 乗に比例し、顕著な非線形性を示すことがわかった。この伝導は、 $I$ - $V$  特性の温度依存性の検討などから、有機 EL 素子のキャリア輸送にも用いられている空間電荷制限伝導 (SCLC) であると結論した。

極低温においても BTBN 中性結晶に SCLC 機構で電流が流せることが判明したため、その磁場効果を検討した。磁場の掃引に対する磁気抵抗比の変化を測定したところ、30 K 以下では負性磁気抵抗が発現し、2 K, 5 T 印加時では磁気抵抗比が -76% であった (図 5)。また、BTBN 中性微結晶 (薄膜) に対して絶縁膜を介した静電的なドーピングを試みたところ、

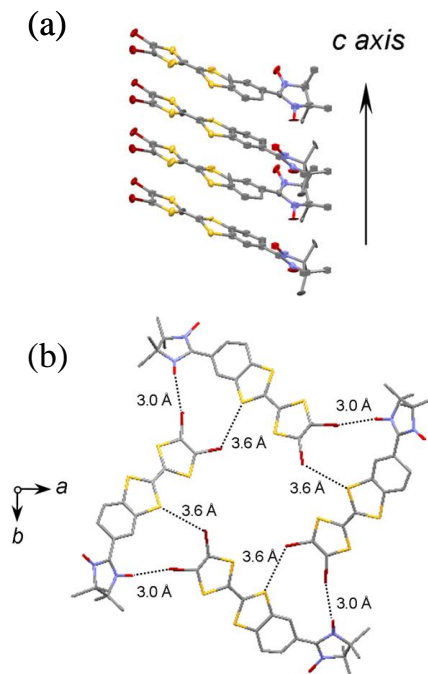


図 4 BTBN 中性結晶の分子配列  
(a) 一次元カラム構造  
(b) カラム間の分子間接触

両極性のトランジスタ特性を示し、さらに磁場により移動度が向上することが明らかになった。

以上のように、導電カラム間の相互作用の増大による導電性の向上を狙って合成した **BTBN** であったが、単一成分の有機ラジカル中性結晶でありながら、その導電性が磁場でも電場でも制御できるという予想外の成果を導くことができた。この成果は、有機物質による多重応答性素子の構築の可能性を示したという点においても意義があると考えている。

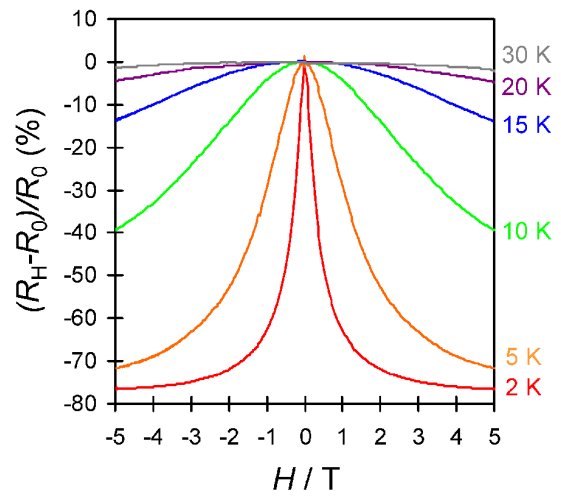


図5 各温度におけるBTBN中性結晶の磁気抵抗比の磁場依存性