

[Ni(dmit)<sub>2</sub>]を基盤とした交互積層型分子性導体の構造と電子物性

物質系専攻 47-116021 下川 達也

指導教員：森 初果（教授）

キーワード：分子性導体、磁性伝導体、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]、交互積層型、磁気抵抗

## 【序】

近年、伝導性、磁性、誘電性、光応答性を持つ外場応答型の分子性物質が、注目を集めている。この分子性物質の特徴は、「多様性」と「柔軟かさ」である。周期表上の元素の種類は100個余であるが、分子および化合物の種類は7000万を超え、さらに新しい機能を付与するために、分子軌道を設計、合成し、分子配列を制御することが可能である。また、低エネルギーをもつ分子の内部自由度は多彩であるため電子系としても柔軟かく、小さな外部刺激や環境の変化に敏感である。

本研究では、磁場という外場で伝導性が応答する新しい分子磁性伝導体の開発を目指して、物質合成を行い、構造、電子物性を調べた。これまで、分子性導体では、大きな正と負の磁気抵抗が低温で観測されている。正の磁気抵抗は、 $\pi$ 電子系の電荷秩序に由来した Pauli Blockade 効果で、我々のグループが開発した系で見出されている<sup>[1,2]</sup>。一方、負の磁気抵抗は、伝導性を担う $\pi$ 電子と、磁性の d 電子間の反強磁性的な相互作用に由来し、磁場誘起超伝導など興味深い現象が見出されている<sup>[3,4]</sup>。しかし、 $\pi$ -d スピン間の相互作用は、両者のエネルギーレベル差ばかりでなく、その相対距離にも依存している。つまり、伝導性向上の観点からそのほとんどの分子磁性伝導体は、 $\pi$ 電子系ドナー分子が伝導層を、磁性アニオンが絶縁層を形成する分離積層型であるため、その $\pi$ -d スピン間の相互作用は小さい。一方、ドナー分子とアクセプター分子が交互に積層する交互積層型は通常、中性か完全電子移動型の電荷移動錯体で、後者は両ラジカルスピンの隣接しているため、多次元的で、交換相互作用が大きい磁気構造を形成することが期待される。

これらを考慮して、我々は $\pi$ -d 軌道が混成したアクセプター分子[Ni(dmit)<sub>2</sub>]と $\pi$ 電子系ドナー分子が交互積層型を形成する金属錯体(Donor)•[Ni(dmit)<sub>2</sub>] (Donor = BEDT-TTF, BEDT-TSF)に注目した(図1)。ドナーの side-by-side 方向には、中程度の移動積分があるため $\pi$ 電子は遍歴するが、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]間では移動積分が非常に小さいため、スピンは局在する(図2)。また、積層方向に相互作用を有するため、遍歴電子と局在スピン間に強い磁氣的相互作用が期待される。本研究では、これら交互積層型構造を有する分子磁性伝導体の単結晶を作成し、結晶構造と基本物性を明らかにするとともに、交互積層型に由来する多次元的な磁気特性、および磁気抵抗の観測に成功し、そのメカニズムについて考察したので報告する。

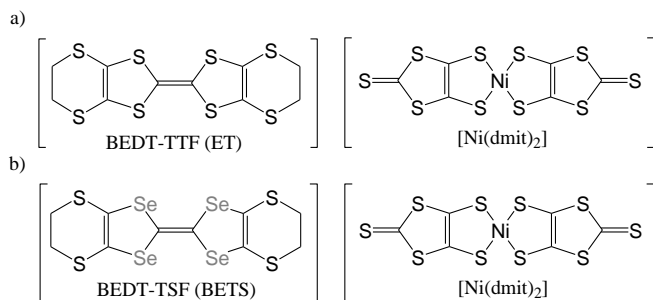


図1 本研究で用いた錯体 a) BEDT-TTF•[Ni(dmit)<sub>2</sub>]、および b) BEDT-TSF•[Ni(dmit)<sub>2</sub>]

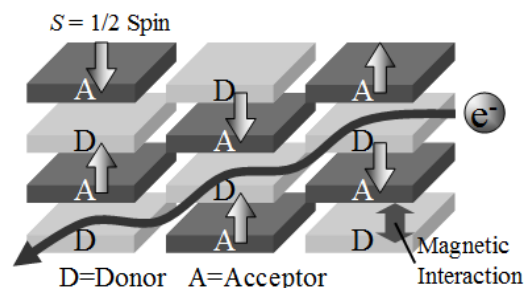


図2 交互積層型錯体の模式図

## 【実験】

今回用いた錯体の単結晶は、不活性ガス下、クロロベンゼン溶媒中で定電流電解酸化法を用いて作成した。X線結晶構造データ収集は Rigaku Mercury $\alpha$  CCD (Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , 18 kW) 及び Rigaku Crystal Clear ver. 1.4.0 を使用して行い、結晶構造解析には Rigaku Crystal Structure ver. 3.8.2 を用いた。電気抵抗測定は Quantum Design PPMS で行い、十分抵抗が高いため二端子法を用いた。また、静磁化率測定には Quantum Design MPMS、ESR 測定には Bruker (X-band) を使用した。 $I$ - $V$  特性および磁気抵抗測定においては、電圧印加と電流値の測定、磁場の印加にはそれぞれ、エレクトロメータ(ADVANTEST, R8252)、ソレノイド型超伝導磁石(Oxford Instruments)を用いた。

## 【結果・考察】

BEDT-TTF $\cdot$ [Ni(dmit) $_2$ ]<sup>[5]</sup> (以後、ET 錯体) の結晶構造解析を行い、移動積分を計算した結果、BEDT-TTF 分子の side-by-side の  $c$  方向に伝導パスを形成しており、ET 分子と [Ni(dmit) $_2$ ] 分子の積層  $b$  方向にも相互作用があることが確認された (図 3)。さらに、ET 分子の電荷の見積りを行ったところ電荷が  $Q = 1$  移動しており、各分子に  $S = 1/2$  のフルスピンの存在しているため、ET 分子と [Ni(dmit) $_2$ ] 分子の間にも磁氣的相互作用があることが期待される。電気抵抗率は半導体的な振る舞いを示し、室温における抵抗率は  $\rho_{RT} = 2.8 \times 10^4 \text{ \Omega cm}$ 、活性化エネルギーは  $E_a = 0.27 \text{ eV}$  (195 K) であった。これは、BEDT-TTF の HOMO バンドと [Ni(dmit) $_2$ ] の LUMO バンドのエネルギー差を反映して、電子構造が強相関係であるためと考えられる。また、静磁化率を測定したところ、室温以下で Curie-Weiss ( $C = 0.62 \text{ emu K/mol}$ ,  $\theta = +9.4 \text{ K}$ ) で最適化される強磁性的相互作用が観測され、14 K 以下で反強磁性的相互作用に転じた (図 4)。さらに、磁化の磁場依存性測定において  $a^*c^*$  面平行方向でスピフロップと思われる異常が観測され、ESR 測定において 14 K でスピン磁化率の減少、および線幅  $\cdot g$  値の増加が観測されたことから (図 5)、 $T_N = 14 \text{ K}$  における反強磁性秩序の形成が明らかとなった。このように、[Ni(dmit) $_2$ ] 錯体で明瞭な反強磁性長距離秩序を示した報告例は無く、大変珍しい。それは、この錯体が完全電荷移動で各分子が  $S = 1/2$  のスピンをもち、交互積層型という分子配列で 3 次元的な相互作用を持つことに起因すると考えられる。

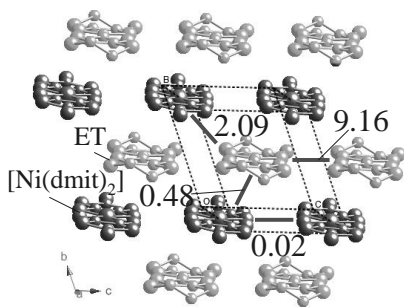


図 3 ET 錯体の結晶構造と移動積分( $\times 10^{-2} \text{ eV}$ ).

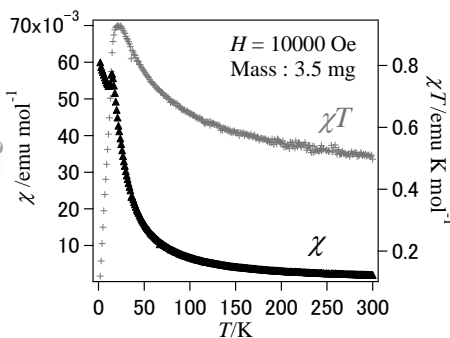


図 4 ET 錯体の静磁化率の温度依存性

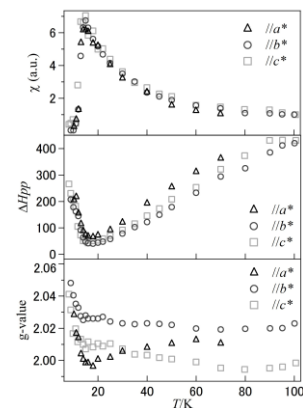


図 5 ET 錯体の ESR 測定結果

さらに、伝導性を向上させるために S を Se 原子に置き換え、より大きな分子軌道をもつ新規錯体 BEDT-TSF $\cdot$ [Ni(dmit) $_2$ ] (以後、BETS 錯体) を作成した。ドナー、アクセプターは 2 分子ずつ結晶学的に独立で、前者には電荷の不均化が示唆された。移動積分を計算した結果、ET 錯体よりも相互作用が強い系であることが明らかとなった (図 6)。また、静磁化率測定を行ったところ、低温において  $S = 1/2$  の 2 次元 Heisenberg Model<sup>[6]</sup> ( $J = -20 \text{ K} \sim -22 \text{ K}$ ) で最もよく最適化される磁気構造をもつことが示された (図 7)。室温における抵抗率は  $\rho_{RT} = 24 \text{ \Omega cm}$ 、活性化エネルギーは  $E_a = 0.07$

eV (77 K)と、ET 錯体と比較して約 3 桁の伝導性の向上がみられたため、BETS 錯体を用いて磁気抵抗測定を行った。その結果、2 K, 15 T において最大 20% の大きな正の磁気抵抗が観測された。さらに、磁気抵抗の  $B/T$  プロットを行うと、8 K 以下で徐々にスケーリング関係から外れるような振る舞いが観測された (図 8)。このことから、8 K 以下では反強磁性的相互作用が強まり、正磁気抵抗の増加を抑制するような負磁気抵抗の寄与があることが示唆された。この低温における興味深い磁気抵抗は、BETS 分子の電荷不均化に由来する正磁気抵抗と、BETS 分子と  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  分子の反強磁性的相互作用に由来する負磁気抵抗の、両方の寄与によりもたらされていると考えられる。

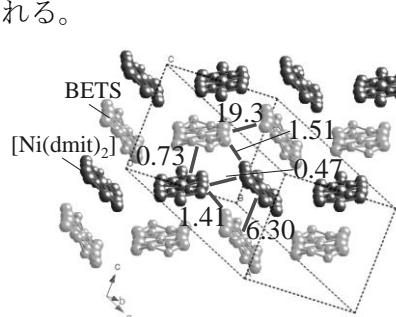


図 6 BETS 錯体の結晶構造と移動積分( $\times 10^{-2}$  eV).

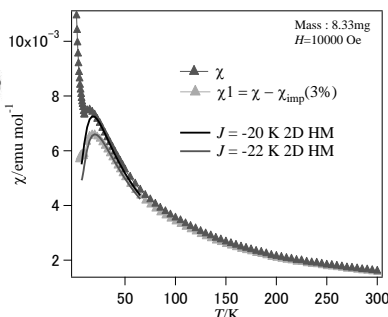


図 7 BETS 錯体の静磁化率の温度依存性

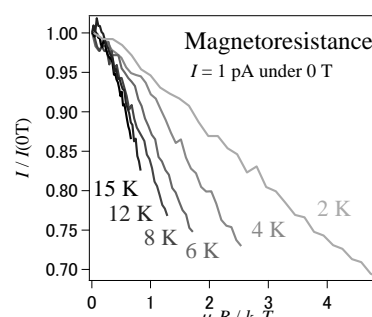


図 8 BETS 錯体における磁気抵抗の  $B/T$  プロット

### 【まとめ】

本研究では、外場応答型の機能性分子性物質として、新しい磁性伝導体の開発と物性研究を行った。これまで、伝導体から磁性体への展開で物質開発が行われてきたが、我々は磁性体から伝導体へアプローチするため、より大きな磁气的相互作用が期待される 2 種類の交互積層型の電荷移動金属錯体を作成した。

まず、BEDT-TTF $\cdot$  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  は、完全電荷移動型の電荷移動錯体で、両分子が  $S = 1/2$  のスピンを有する。室温から 3 次元的な磁気構造を持ち、 $T_N = 14$  K において反強磁性秩序転移を示した。これまで、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  錯体において明確な長距離反強磁性秩序を示した物質は報告されておらず、我々の知る限り初の反強磁性体である。また、さらに伝導性を向上させるために、Se 原子を含む BEDT-TSF $\cdot$  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  を新規に合成した。その結果、室温の伝導性は 3 桁向上し、低温において電荷不均化由来であると考えられる大きな正磁気抵抗を観測し、さらに 8 K 以下においてこの正磁気抵抗と、反強磁性的相互作用に由来する負磁気抵抗の両方の寄与があることが示唆された。このような正磁気抵抗と負磁気抵抗の機構が共存する系は珍しく、報告例はない。これらの結果は、交互積層構造による強い磁气的相互作用と、多次元的な磁気構造に由来するものと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Y. Takahide et al, *Phys. Rev. B*, **81**, 235110 (2010). [2] H. Mori et al., *Phys. Rev. B*, **80**, 092508 (1-4) (2009). [3] S. Uji et al., *Nature*, **410**, 908 (2001). [4] N. Hanasaki et al., *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000). [5] H. Kobayashi et al., *Chem. Lett.*, 191 (1985). [6] M. E. Lines et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 101 (1970).

### 【論文・学会発表】

1. T. Shikama, T. Shimokawa, T. Isono, A. Ueda, H. Mori, et al., *Crystals* **2** (2012), 1502-1513.
2. 日本物理学会第 67 回年次大会「新規交互積層型 d- $\pi$ 電子系化合物の電子物性」(口頭)
3. 第 6 回分子科学討論会「交互積層型  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  塩の構造と電子物性」(ポスター)
4. MDF2012 “Structures and Electronic Properties of Mixed-Stacking  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  Salts” (poster)