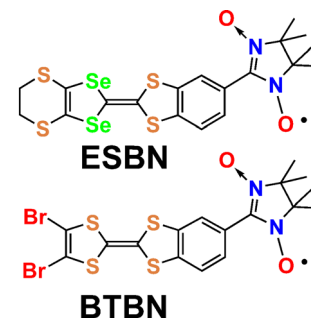


スピン分極ドナー中性結晶における非線形伝導とスピン依存伝導の相関

(1 東大院総合・2 名大院理) ○松下未知雄^{1,2}・小松英司¹・菅原正¹

【序】我々はこれまでに、ベンゾ縮環型含セレンTTF系ドナー骨格とニトロニトロキッドからなるスピン分極ドナー (**ESBN**) のイオンラジカル結晶(**ESBN**)₂ClO₄が、20 K 以下の低温で巨大負性磁気抵抗 (-70% at 9 T, 2 K) を示すことを報告している^{1,2}。このような有機磁性-導電性共存系のさらなる探索の過程で、**ESBN** と類似の、ベンゾ縮環型ビスハロゲノ TTF 骨格を有するスピン分極ドナー**BTBN**³ の中性結晶において、巨大負性磁気抵抗が発現することを見出したので報告する。



【実験】**BTBN** の単結晶は、ヘキサソージエチルエーテル混合溶媒からの蒸発法で得た。低温域での導電特性計測には、石英基板またはシリコン単結晶基板 (n ドープ, 酸化膜: 300 nm) に形成した楕形電極 (Au, Gap: 2 μm) 上に飽和懸濁溶液を滴下・蒸発させることで析出させた多結晶試料を用いた。この電極基板を自作インサートにセットし、MPMS-5XL または PPMS クライオスタットに導入して 2 ~ 300 K、±5 T の範囲で抵抗測定を行った。抵抗測定には Keithley6487 ピコアンメータと 2400 ソースメータを用い、ゲート電圧を制御した状態で、定電圧法による抵抗測定及び電流-電圧特性の測定を行った。試料の調製及び測定は、すべて不活性雰囲気下で行った。

【結果と考察】図 1 に、**BTBN** の結晶構造を示す。結晶中ではドナー骨格は比較的高い平面性を持ち、ドナー部の π 共役平面を合わせた積層構造を形成している。この際、短軸方向では嵩高いラジカル部を避け合い head-to-tail 型に、分子長軸方向では head-to-head 型に、c 軸方向に約 23° の傾きをもって積層している。分子末端の臭素原子が隣接カラムの硫黄原子及び酸素原子に近接することで、c 軸方向から見て、4 つのカラムが巴状に配列した構造をとっている。これらのカラム内、カラム間では、分子間の硫黄原子や臭素原子の間にファンデルワールス半径の和以下の接触が見られる。

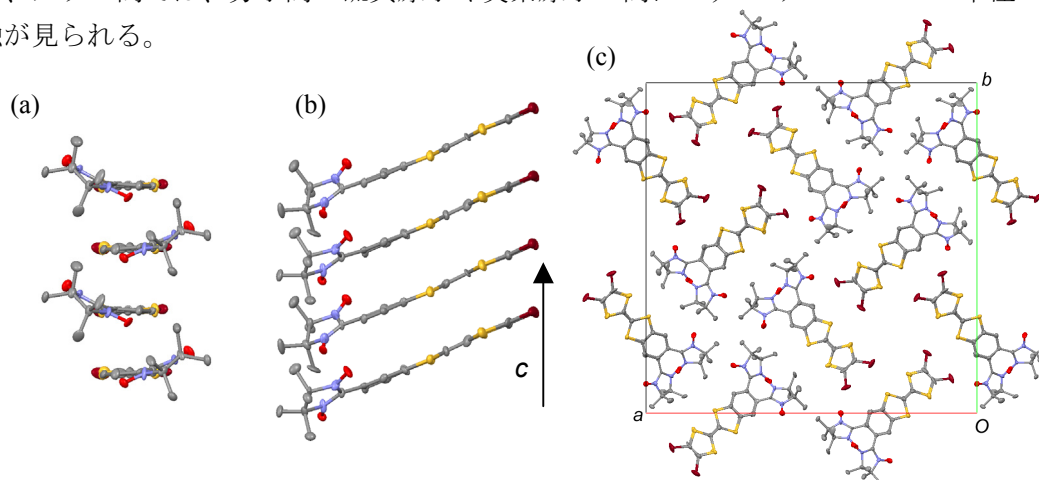


図 1 **BTBN** の結晶構造 *Tetragonal, P4₂/n*, $a = b = 33.372(4)$, $c = 7.617(1)$ Å, $V = 8461(2)$ Å³, $Z = 16$
 (a) 短軸方向の head-to-tail 配列 (b) 長軸方向の head-to-head 配列 (c) c 軸から見たパッキング

単結晶試料の導電特性の計測から、**BTBN** は熱活性化型であるものの、有機中性結晶としては高い伝導度 ($\sigma_{RT} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, $E_a = 0.28 \text{ eV}$) を持つことが示された (図 2 a)。この結晶に楕形電極を適用することでさらなる実抵抗の低下を試みたところ、2 K までの導電特性の計測が可能となった。そこで磁場の印加を行ったところ、大きな電流値の上昇が観察された (図 2 b)。磁気抵抗比は最低温の 2 K では 9 T の印加時に -68% であったが、温度の上昇とともに変化し、4 K で最大値 (-71%) を示した後、温度の上昇とともに単調に減少し、約 35 K で誤差範囲以下になった。このことは、この結晶における局在スピンと伝導電子の相互作用の大きさが 35 K 程度であることを示唆している。また、磁化率の測定から、この結晶においては $J_1/k_B = 5.8 \text{ K}$, $J_2/k_B = -1.2 \text{ K}$ ($z = 2$) の擬一次元的な強磁性的相互作用が見出されており、磁気抵抗比が極大を示す挙動は、この磁化率の温度依存性と類似している。一方、**(ESBN)₂ClO₄** においては、磁気抵抗比は試料の磁化の 2 乗で良好に再現されたものの、この結晶においては磁場に対する磁気抵抗の立ち上がりが磁化の 2 乗よりも顕著に早く、導電メカニズムの違いが示唆される。

この結晶の紫外可視近赤外吸収スペクトル及び赤外吸収スペクトルの測定から、分子間の電荷移動相互作用に基づくと考えられる、1000 nm から 7000 nm (1400 cm^{-1}) に及ぶ幅広い吸収帯が観察された。また、ゲート電極からの静電的電荷注入を試みたところ、最低温の 2 K においても、図 2 c に示すような FET 特性が見出された。この際、ゲート電圧を正負どちらに印加してもドレイン電流が上昇する、両極性の FET 特性が観察された。これらの結果は、**BTBN** 中性結晶の高い導電性が電荷移動相互作用に基づくものであること、及び、この結晶が極低温領域までバンド伝導性を保持していることを示唆している。

一方、磁気抵抗はゲート電圧の影響を受け、 $V_G = -40 \text{ V}$, 0 V , 及び、 $+50 \text{ V}$ 時において、それぞれ -62%, -66%, 及び、-70% (5 T 印加時) であった。ゲート電圧に対する電流の変化量は p ドープの方が n ドープの場合より約 10 倍大きいものに対し、磁気抵抗比は n ドープの場合の方が有意に大きい結果が得られたことは、HOMO の軌道がドナー骨格に広く分布しているのに対し、LUMO 軌道はドナー骨格への分布が少ない反面、SOMO が存在するラジカル部に大きな分布を持つことを反映していると考えられる。

なお、磁気抵抗が発現する温度領域では、ソースドレイン間の電流-電圧特性は顕著な非線形性を示し、最低温の 2 K では $I \propto V^{1.3}$ に達した。この結晶におけるスピン依存伝導のメカニズムについて議論する。

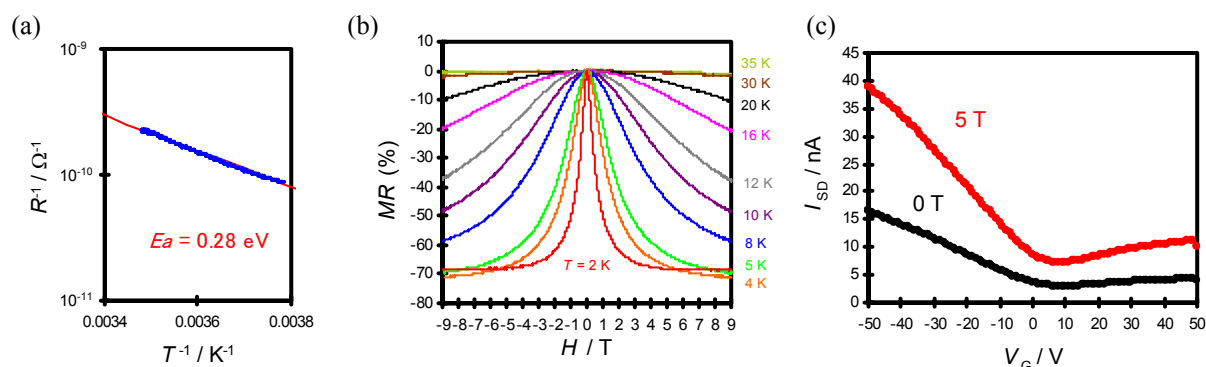


図 2 (a) **BTBN** 結晶の抵抗の温度依存性 (b) **BTBN** 結晶の磁気抵抗 (c) 2 K における FET 特性

References

1. M. M. Matsushita, H. Kawakami, Y. Kawada, T. Sugawara *Chem Lett.*, **36**, 110 (2007).
2. M. M. Matsushita, H. Kawakami, T. Sugawara, M. Ogata, *Phys. Rev. B* **77**, 195208 (2008).
3. 小松英司, 松下未知雄, 菅原正, 第 37 回構造有機化学討論会要旨, 3 P-01 (2007).