

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350062

研究課題名（和文） 有機局在スピン—伝導電子共存系を基盤とした新規物性の開拓

研究課題名（英文） Development of Novel Physical Properties Based on an Organic Coexisting System of Localized Spin and Conduction Electron

研究代表者

菅原 正 (TADASHI SUGAWARA)

東京大学・大学院総合文化研究科・センター特任研究員

研究者番号：50124219

研究成果の概要(和文): 電子の電荷に加えて、スピンの性質を利用する次世代のエレクトロニクスに関心が集まっている。本研究では、我々が世界に先駆けて開発した磁性と導電性を併せ持つ有機ドナーラジカルを改良することで、低温・圧力下(2 K, 15 kbar)ではあるが、磁場(12 T)を掛けると抵抗が99.5%も低下する物質を創り出した。さらに、2 個の臭素原子を導入したドナーラジカルの単成分結晶を用いて、負性磁気抵抗を示す素子を作製することにも成功した。スピンエレクトロニクスとの分子基盤を確立したといえる。

研究成果の概要(英文): Spin-electronics, which utilize not only a charge but also a spin of an electron, have drawn much attention from a viewpoint of developing electronics of the second generation. Based on the first ion radical salt of an organic donor radical exhibiting both conductivity and magnetism, we prepared an ion radical salt of a tetraselenafulvalene-based donor radical the resistivity of which was decreased by -99.5% at 2 K, 12 T, under 15 kbar. Moreover, a molecular device was constructed using a dibrominated tetrathiafulvalene-based donor radical, and the current obtained by this ambipolar device was controlled both by electric and magnetic fields.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:複合化学・機能物質化学

キーワード:導電性、磁性、スピンエレクトロニクス、スピン分極ドナー、負性磁気抵抗、加圧効果、スピンフィルター、電界効果トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

(1) 我々は有機ラジカルのスピンによる磁性—導電性共存系の構築を目指し、有機 π ドナー分子に交差共役的にラジカル部位を導入した分

子を開発してきた。「スピン分極ドナー」と名付けたこの様な電子構造を持つ分子のイオンラジカル塩に、高い伝導性を付与する分子改良を重ねた結果、最近、磁性金属元素を含まない有機

ラジカル分子の結晶で、磁場の印加によって抵抗が大幅に減少する負性磁気抵抗を示す[(ESBN)₂ClO₄]が出現した。この成果は、 π 軌道からなる有機ラジカル分子のスピント、 π 共役ドナーからなる積層構造を流れる伝導電子の間に交換相互作用($p\pi$ - $p\pi$ 相互作用)が存在することを明確に示した初めての例である。同時に、有機物質のみからなるスピエレクトロニクス材料開発の端緒となった。

(2) その後の検討によって、この(ESBN)₂ClO₄結晶は、2 K, 9 Tにおいて70%の巨大負性磁気抵抗を示すこと、低温領域で顕著な非線形導電特性(2 Kで $I \propto V^{1.2}$)を示すこと、および、この非線形導電特性が、巨大磁気抵抗の発現に本質的に関与していることが確認されている。このような新奇な電子系が見出されたことにより、有機物質のさらなる可能性を探る絶好の機会が到来したといえる。

2. 研究の目的

本研究では、すでに負性磁気抵抗の発現が確認されているスピン分極ドナーESBNのイオンラジカル結晶を出発点とし、その磁気抵抗の増大や、発現温度の上昇、および、磁性-導電性共存系に期待される重要な物性である「強磁性金属」の実現を目指す。以下に具体的な目的を挙げる。

- ① スピン分極ドナーのイオンラジカル塩に高い導電性を付与し、オーミックな導電機構の下で、巨大磁気抵抗を示す有機物質を実現する。ちなみに、すでに負性磁気抵抗が確認されているESBNのイオンラジカル結晶においては、高電圧で誘起された非線形電流の磁場依存性を測定していた。
- ② 導電性の向上の見られたスピン分極ドナーのイオンラジカル塩については、さらに圧力下での導電性の測定を行い、有機物からなる磁性金属の実現を目指す。また、負性磁気抵抗値の増大を確認する。
- ③ドナー部にハロゲン原子等を導入することで伝導経路の次元性の増大を実現し、低抵抗状態の安定化を図る。
- ④良好な導電性を示すスピン分極ドナーに関しては、静電的キャリアドーピングを行うこととし、電界効果トランジスタを構築し、磁性・導電性共存系の操作性を高める。

以上の実験研究を通じて、「有機局在スピン-伝導電子共存系」の構築手法を確立すると共に、この新しい電子系の物理的描像を明らかにし、有機スピンの特性を反映した高い操作性を持つ新規物性を開拓する。

3. 研究の方法

(1)伝導電子と交換相互作用を持つ有機ラジカル分子の設計指針

- ① 電子授受に際してHOMOから電子が抜け、さらに、ドナー部とラジカル部が交差共役的に結合されているため、光励起分子の最安定状態と同様の電子配置を持つ基底3重項ビラジカルを与えるスピン分極ドナーの大幅な改良を行なう。
- ② 高い導電性を獲得させるために、ドナー部に高周期カルコゲン元素の導入や π 共役系の拡張を行ない、分子間相互作用を増大させる。

(2)ラジカル分子の電子構造の検証

一電子酸化によりビラジカル種を生成することを確認し、そのビラジカルにおける π イオンラジカルと局在スピン間の相互作用を、電気化学UV・ESR測定により解明する。

(3)ラジカル分子の集合化と導電性の発現ための方法

合成された分子の集合化と、その導電特性の検討を、以下のように行う。

- ① ドナー性ラジカル分子の電荷移動錯体・イオンラジカル塩の調製 ドナー性を持つラジカルを電解結晶化することでイオンラジカル塩の調製を試みる。結晶が得られた場合、バルク状態における導電性と磁性を計測する。
- ②中性分子結晶への電界効果ドーピング 中性状態で結晶や薄膜を形成する分子の場合、シリコン基板上に試料薄膜を形成することで、電界効果トランジスタ(FET)構造を作成し、酸化膜を介した電場の印加により電界効果ドーピングを行い、その導電特性を検証する。構成分子に、よりファンデルバルス半径の大きなカルコゲン原子やハロゲン原子の導入を行い導電経路の次元性増大を目指す。

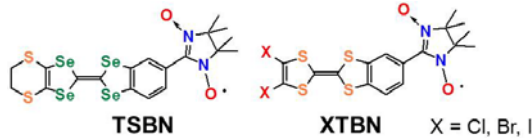
(4)磁性と導電性の相互作用の検証の方法

上記の研究成果を統合的に解析し、有機磁性-導電性発現の分子設計の指針を確立する。さらに、磁化率・磁気抵抗の測定、加圧実験の結果をもとに、有機強磁性・導電性共存系の概念を確立する。

4. 研究成果

(1) スピン分極ドナーの分子設計と合成

負性磁気抵抗を示す **ESBN** をリード化合物とし、分子間相互作用の増大や、導電経路の次元性の向上を目指し、セレン置換した **TSBN** や、ハロゲン結合などの分子間相互作用を期待しうる新規ドナー分子 [**XTBN** ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)] を合成した。



(2) **TSBN** イオンラジカル塩の負性磁気抵抗

① (**TSBN**)₂ClO₄ 塩の単結晶の四端子法による伝導度測定を行なった。室温で良好な導電性を示す半導体 ($\sigma_{RT} = 6 \text{ S/cm}$, $E_a = 11 \text{ meV}$) であるが、20 K 以下の低温では、外部磁場の印加により局在スピンによる伝導電子の散乱が押さえられ、負性磁気抵抗が観測された (-53%, 5 K, 5 T)。2 K では、-92% に達する (定電圧二端子測定)。

② (**TSBN**)₂ClO₄ 塩の単結晶試料にクランプセルで加圧し、圧力下における導電挙動およびその磁場応答性を直流四端子法により確認したところ、15 kbar では室温から約 70 K までの温度範囲において、抵抗が温度の低下に伴い減少する導電挙動が見られた。

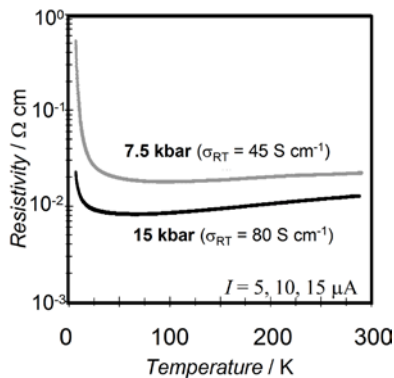


図1: 抵抗の温度依存性の圧力効果

③ 2 K で 12 T の磁場を印加した際の抵抗率は、ゼロ磁場の場合より二桁も減し (図2左) ($\rho_{12T}/\rho_{0T} = 1/200$)、99.5% に及ぶ負性磁気抵抗 (1.5 K, 12 T, 15 kbar) を示すことを見出した (図2右)。

(3) 単成分 **BTBN** 結晶の負性磁気抵抗

① TTF の周縁部に 2 個のブrom原子を導入したドナーラジカル (**BTBN**) が合成された。**BTBN** 結晶の吸収スペクトルの測定より、低エネルギー領

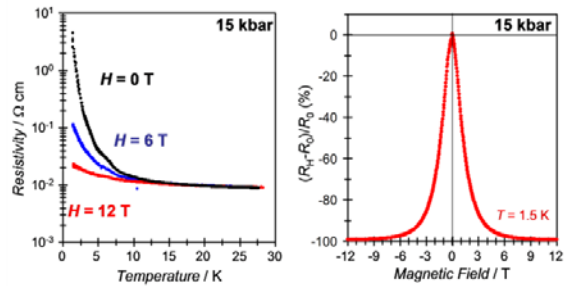


図2: 抵抗の温度依存性の圧力効果と磁場 (左) 磁気抵抗の磁場依存性 (右)

域 (バンド端は 0.16 eV と見積もられる) に、バンド間遷移に帰属される吸収が観測された。また、この結晶は、活性化エネルギー 140 meV の半導体で、4 端子法で測定した中性結晶の室温の電気伝導度は 10^{-3} Scm^{-1} と、中性結晶としては異常に高い伝導度を示した。これは、結晶がセルフドーピングされた状態にあるためと考えられる。

② この結晶は、低温においては絶縁化するが、楕形電極で高電圧を印加すると、8 V を閾値として非線形的にコンダクタンスが高まり、2 K において 5 T 印加の下で 76% にも及ぶ負性磁気抵抗を示すことが分かった。(図 3、4) その導電機構は、近年その応用が注目されているエレクトロルミネッセンス (EL) 素子と同じく空間電荷制御伝導 (SCLC) によるものと解釈される。

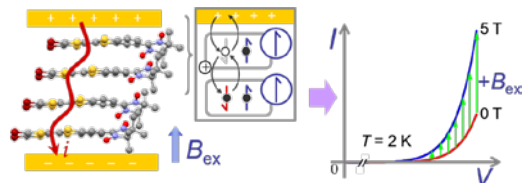


図3: **BTBN** の電場誘起電流が示す負性磁気抵抗

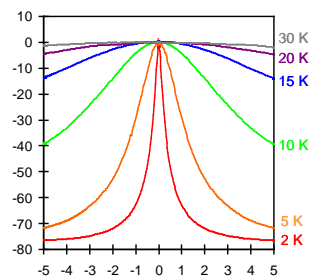


図4: **BTBN** の負性磁気抵抗の磁場依存性 縦軸は補正磁気抵抗比を表す

③ **BTBN** 微結晶からなる薄膜について、OFET の伝達特性を 2 K で測定した結果を図 5 に黒点で示す。ドレイン電流は、両極性 FET に特徴

的なV字型の伝達特性を示した。ドレイン電流の増加率は、ゲート電圧が負の場合のほうが正の場合よりも大きく、ホールの移動度 μ_h が電子の移動度 μ_e よりも高いことを示している ($\mu_h = 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $\mu_e = 2.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)。また、5 T の外部磁場を印加した状態で同様の測定

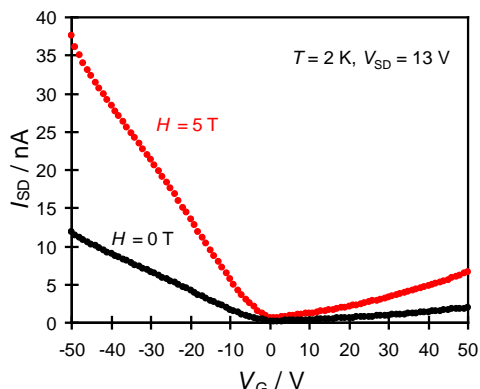


図 5: ドレイン電流のゲート電圧依存性
($T = 2 \text{ K}$, $V_{SD} = 13 \text{ V}$, 黒: $H = 0 \text{ T}$, 赤: $H = 5 \text{ T}$)

を行った結果を、図 5 に赤点で示す。ゼロ磁場のときと比較して、ドレイン電流の値は、明らか増加しており、5 T 印加時のキャリア移動度は、それぞれ、約 3 倍に向上することが分かった ($\mu_h = 5.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、 $\mu_e = 7.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)。この移動度の向上は、磁場の印加によって、局在スピンによる伝導キャリアの散乱が抑えられるためと推測できる。

(4) セレン置換体を用いた系統的研究

BTBN の負性磁気抵抗出現温度を上昇させる要因を解明するために、ジチオール環の硫黄原子をセレン置換した 3 種のドナーラジカル種

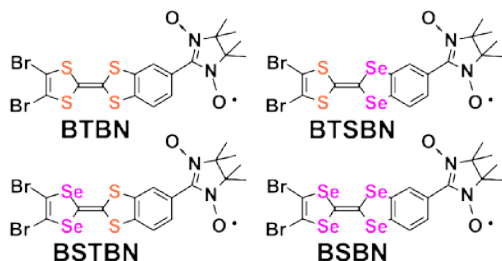


図 6: **BTBN** セレン置換誘導体

(**BTSBN**, **BSTBN**, **BSBN**)を合成し、それらの伝導度、磁氣的相互作用、負性磁気抵抗比、比、磁気抵抗出現温度を比較検討した。中でも、**BTSBN**の伝導度は、中性結晶でありながらかなり高く(e.g. $\sigma_{RT} = 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$, $E_a = 80 \text{ meV}$)、セレン置換効果が顕著であった。また、負性磁気抵抗比は、**BSBN**が 90%と最大となった。

上記の 4 種の化合物の比較により、伝導度に関しては、ヘテロ原子の分子間の重なり、磁氣的相互作用に関しては、分子間スピン分極伝達が支配的であるが、磁気抵抗出現温度は分子内の磁氣的相互作用が重要であることがわかった。分子内磁氣的相互作用は、分子間の相互作用と異なり、**NN** の置換した炭素原子の **HOMO** の係数が大きいドナー分子を設計することで、改良可能なので、今後より高温で作動する素子を設計する上での指針が得られたといえる。

(5) 結論

以上の結果から、①スピン分極ドナーのラジカルイオン塩 **TBSN₂ClO₄** および電荷移動型単成分結晶 **BTBN** は、磁性金属元素を含まない有機分子系でありながら、局在スピンと伝導電子とが互いに相互作用する磁性・導電性連動系であることが明らかになった。②スピン分極ドナーにおいては、その一電子酸化種が、特定のスピンをもつ伝導電子のみを通過させる“分子スピンフィルター”として機能することで、有機磁性・導電性連動系を実現している(図7)。

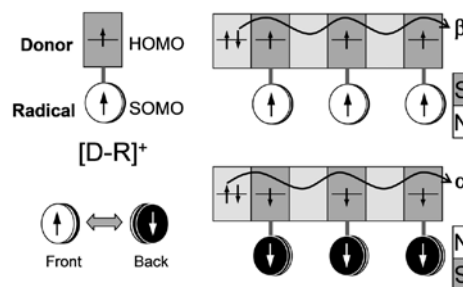


図 7: スピンフィルター

以上、次世代のエレクトロニクスとして、重要な分子スピンエレクトロニクスの基盤となる成果が多く得られた。これらの成果は、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意義があると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件) 査読の有無

[1] 菅原 正, 鈴木健太郎, “ついに出来た！ 磁性と導電性を併せ持つ有機物質—分子スピンエレクトロニクスへの展開—現代化学, pp49–53 4月号, (2011) [無]

[2] T. Sugawara, H. Komatsu, K. Suzuki,

- Interplay between Magnetism and Conductivity Derived from Spin-polarized Donor, *Chem. Soc., Rev.*, DOI:10.1039 (2011) [有]
- [3] 菅原 正、鈴木健太郎、分子科学の 挑戦—可塑的応答・自律運動・自己生産する超分子システム、電子ジャーナル *Molecular Science*, Vol 4, A0033, (2010) [有]
- [4] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, Superperiodic conductance in a molecularly wired double-dot system self-assembled in a nanogap electrode *J. Appl. Phys.* 108, 094313 (2010) [有]
- [5] H. Komatsu, M. M. Matsushita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki, T. Sugawara, Influence of Magnetic Field upon Conductance of Unicomponent Crystal of TTF-based Nitronyl Nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 4528 (2010) [有]
- [6] T. Sugawara, Spintronics in Organic π -Electronic Systems, Feature Article, *Journal of Materials Chemistry* 19(12), 1738–1753, (2009) [special issue on Spintronics and quantum computing] [有]
- [7] 菅原 正、分子内・分子間スピン整列—ビラジカル反応性中間体から有機磁性・導電性共存系へ—、*スピンスイエンズ学会誌*.7(12), (2009) [無]
- [8] K. Suzuki, T. Tomita, T. Toyota, M. Iwasaka, T. Sugawara, Hysteretic Behavior of Diamagnetic Molecular Assembly: Magnetic Field Induced Deformation of Tubular Self-assemblies Composed of Amphiphilic Molecules, *Polyhedron*, 28, 253-256, (2009) [有]
- [9] H. Komatsu, R. Mogi, M. M. Matsushita, T. Miyagi, Y. Kawada, T. Sugawara, Synthesis and Properties of TSF-based Spin-polarized Donor, *Polyhedron*, 28, 1996-2000, (2009) [有]
- [10] 菅原 正、松下未知雄、有機ラジカルのスピンに基づく磁性—導電性共存系の構築. *月刊機能材料*. 7(28), 38-48 シーエムシー出版 (2008) [無]
- [11] K. Suzuki, M. M. Matsushita, H. Hayashi, N. Koga, T. Sugawara, Association-mediated Chromism of Amphiphilic Triphenyl-6-oxoverdazyl, *New J. Chem.*, 32(12), 2201-2208, (2008) [有]
- [12] M. Iwasaka, K. Suzuki, T. Sugawara, Observations of cellular responses to diamagnetic forces acting on cell components. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 024216, (2008) [有]
- [13] P. Nickels, M. M. Matsushita, M. Minamoto, S. Komiyama, T. Sugawara, Controlling Co-tunneling Currents in Nanoparticle Networks using Spin-Polarized Wire Molecules, *Small*, 4, 471-475, (2008) [有]
- [14] M. M. Matsushita, H. Kawakami, T. Sugawara, Molecule-based system with coexisting conductivity and magnetism and without magnetic inorganic ions. *Phys. Rev. B*, 77, 195208 (2008) [有] [Editors' suggestion]
- [15] T. Sugawara, M. Minamoto, M. M. Matsushita, P. Nickels, S. Komiyama, Cotunneling Current Affected by Spin-Polarized Wire Molecules in Networked Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 77, 235316 (2008) [有]
- [16] M. O. Sandberg, O. Nagao, Z. Wu, M. M. Matsushita, T. Sugawara, Generation of a triplet diradical from a donor-acceptor cross conjugate upon acid-induced electron transfer, *Chem. Commun.*, 32, 3738-3740 (2008) [有]
- [学会発表] (計 96 件) 以下海外招待講演
- [1] 菅原 正 「有機分子集合体における磁性と導電性の連携」 (Cooperation between Conductivity and Magnetism in Organic Solids) 日本化学会第91回春季年会, 特別企画12「有機半導体・伝導体の基礎・応用研究の最前線」, 神奈川, 2011年3月26-29日
- [2] T. Itoh, M. M. Matsushita, K. Suzuki, I. Mori, T. Toyota, and T. Sugawara, “A Recyclable and Programmable Diode Derived from Ambipolar OFET”, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Hawaii, 2010年12月15-20日
- [3] T. Sugawara, H. Komatsu, R. Kondoh, M. M. Matsushita, K. Suzuki, “Metallic Organic Magnet Exhibiting Giant Negative Magnetoresistance”, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Hawaii, 2010年12月15-20日

[4] T. Sugawara, “Nitronyl Nitroxides, Connected with a TTF-based Donor in a Cross- π -conjugated Manner, Serving as a Building Block of Molecular Spintronics”, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii*, 2010年12月15-20日

[5] T. Sugawara, M. M. Matsushita, H. Komatsu, K. Suzuki, Interplay between Localized Spins and Conduction Electrons in Molecular Crystals of Spin-polarized Donors, *The 10th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena*, Kyoto, 2010年10月17-19日

[6] T. Sugawara, R. Mogi, H. Komatsu, M. M. Matsushita, K. Suzuki, “Negative Giant Magnetoresistance Observed in Unicomponent Neutral Crystals of TTF - or TSF-Based Spin-Polarized Donors and Their Hybrids” *The 12th International Conference on Molecule- Based Magnets*, Beijing, 2010年10月8-11日

[7] T. Sugawara, M. M. Matsushita, H. Komatsu, R. Mogi, K. Suzuki, R. Kondo, “Interplay between Conduction Electrons and Localized Spins in Organic Spin Systems”, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010)*, Kyoto, 2010年7月4-9日

[8] T. Sugawara, K. Suzuki, “Proton Dynamics in Hydrogen-bonded Organic Solids from Protonic Dielectrics to Proton-motor” *Joint Conference of the Asian Crystallographic Association & Chinese Crystallography Society (AsCA'09)*, Beijing, 2009年10月22-25日

[9] T. Sugawara, “Towards Molecular Spintronics: Magnetic Field Control of Conductance of Spin-polarized Molecular Crystals” *The 3rd Japanese-Russian WS on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*, Awaji Island, 2009年11月15-18

[図書] (計6件)

T. Sugawara, A. Miyazaki, Magnetism and Conductivity, in “Handbook of Multifunctional Molecular Materials”, pp 1-48, Ed. L. Ouahab, Pan Stanford Publishing Ltd.(2011) in press

[産業財産権]
○出願状況 (計4件)

名称: 有機電界効果トランジスタにおけるしきい電圧の後天的制御
発明者: 菅原正他
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-38657
出願年月日: 2010年2月20日
国内外の別: 海外

名称: 有機半導体素子の作製法
発明者: 菅原正他
権利者: 東京大学
種類: 特許
番号: 特願 2009-38658
出願年月日: 2010年2月20日
国内外の別: 海外

[その他]
ホームページ等
<http://rcis.c.u-tokyo.ac.jp/SugawaraLab/>

新聞報道

河北新報, 2008年6月7日, 「巨大磁気抵抗 東大教授ら金属と違う応用期待」、他4紙に掲載6

柔らかな素材で
巨大磁気抵抗

電流よく通し3倍に

ESN結晶の仕組み

ESNの結晶構造(菅原正他教授)

研究組織

- (1) 研究代表者
菅原 正 (Sugawara Tadashi)
東京大学・大学院総合文化研究科・
センター特任研究員
研究者番号: 50124219