

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21685015

研究課題名（和文）

分子スピンの基づく有機薄膜磁気抵抗素子の開発

研究課題名（英文）

Development of organic thin-film magnetoresistance devices based on molecular spins

研究代表者

松下 未知雄 (MATSUSHITA MICHIO)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：80295477

研究成果の概要（和文）：近年見出された、有機ラジカルの磁性に基づく巨大磁気抵抗発現系の電子構造を利用し、印刷のような低エネルギー・低コストなプロセスを利用した磁気抵抗素子を作成することを目的に、導電性を有する有機ラジカル分子の開発を行った。その結果、実際に中性分子結晶の状態で導電性を示し、巨大磁気抵抗を示す物質を5例見出した。磁気抵抗発現温度は最高でも40Kと低いものの、分子スピントロニクス基礎となる成果といえる。

研究成果の概要（英文）：To develop printable magnetoresistance device, novel organic donor radicals, having characteristic electronic structure, were designed and synthesized. Among them, 5 molecules showed giant negative magnetoresistance in their neutral crystalline films. The magnetoresistance in these systems are derived from intramolecular interaction between spins in unpaired electrons in π -organic radical moieties and conduction electrons mediated by the stacking structure of π -donor moieties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	20,900,000	6,270,000	27,170,000

研究分野：分子科学、材料科学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子磁性、有機ラジカル、有機導体、磁気抵抗、プリンタブルエレクトロニクス、有機薄膜トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

近年、導電性を持つ有機分子やポリマーの研究が進展し、印刷等の低コストな手法で配線やトランジスタを形成する、プリンタブルエレクトロニクスへの応用が盛んに進められている。一方、このような導電性有機物質をエレクトロニクスに利用する上では、応答速度が数kHz程度と遅いため外部との情報の授受を電氣的接触に頼らざるを得ないことや、情報を保持するメモリーとしての機能を持たせることが難しい点などの課題が

ある。一方、磁場の印加により抵抗値が変化する磁気抵抗素子は、外部との情報の授受や、磁性塗料と組み合わせることでメモリー素子としての利用することが可能と考えられるが、無機材料にはこのような用途に向けたものは無く、有機物では、顕著な磁気抵抗を示す物質は見つかっていなかった。これに対し、研究代表者らは近年、磁性金属イオンを含まない有機物質において、70%に及ぶ巨大磁気抵抗を示す系を開発した (*Phys. Rev. B* **77**, 195208 (2008))。この系においては、磁

性と導電性の両方が有機分子の π 共役系によって担われており、新しいタイプの磁性—導電性共存系に分類できる。

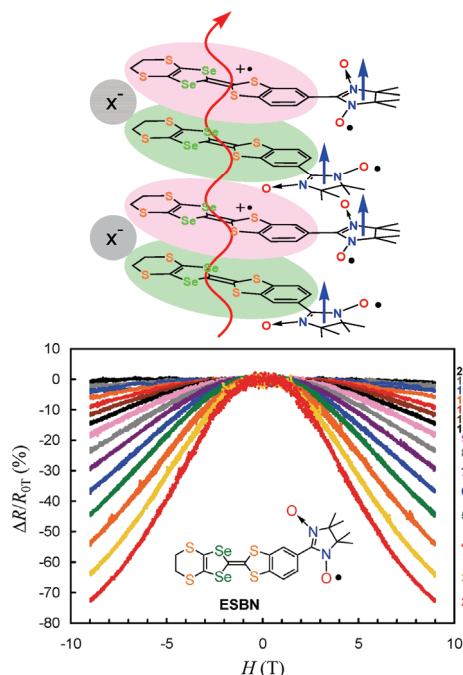


図1 イオンラジカル塩 $(\text{ESBN})_2\text{ClO}_4$ の結晶の模式図と巨大磁気抵抗

2. 研究の目的

本研究では、有機磁性—導電性共存系の開発を進め、巨大磁気抵抗を示す有機分子の例をさらに積み重ねるとともに、中性状態で巨大磁気抵抗を発現可能な分子系を開発し、有機物の利点である、印刷等の低エネルギー・低コストでの素子作成に適用しうる磁気抵抗素子への道を拓くことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は、①新規な多重項有機ラジカルの設計・合成、②分子の電子構造の検証、③導電性を発現しうる集合体の形成、④集合体における磁性と導電性の相関関係の検証、という4つの階層に分かれる。具体的には、

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と合成

これまでの研究において得られた知見をもとに、分子軌道計算を参考にしながら、集合化することで電気伝導を担いうる π 共役系を持つ有機ラジカル分子を設計・合成した。

i) TTF系スピン分極ドナー

すでに巨大磁気抵抗の発現が見出されている分子をリード分子とし、中性状態において高い電気伝導性が期待できる分子

配列を実現できるよう分子設計を行った。

ii) 広い π 共役系を持ったラジカル分子

分子間で π 共役系の積層構造を形成する、広い π 共役系を持った分子に安定ラジカルを置換した分子を合成した。

iii) 有機 π 共役系多重項ラジカル

強い分子内強磁性的相互作用を持つ多重項ラジカルを合成した。分子内の複数のスピンのうち、ひとつでも電荷輸送に関与すれば、巨大磁気抵抗の発現が期待される。

iv) 縮退軌道を持つ高対称性分子

縮退した分子軌道を持つ高対称性分子においても上記 iii)と同様な効果が期待される。

②ラジカル分子の電子構造の検証

合成した分子が目的とする電子構造を持つことを、電気化学的計測 (CV, UV) により明らかにした。また、多重項ラジカルのスピン間相互作用を、磁化率及び ESR の測定から明らかにした。

③ラジカル分子の集合化・磁性と導電性の相互作用の検証

以下のような形態で合成された分子を集合化し、磁性及び導電特性を検討した。

i) 電荷移動錯体・イオンラジカル塩

ESBN と同様の手法でイオンラジカル塩を調製し、巨大磁気抵抗の発現を試みた。

ii) 中性分子結晶へのキャリアドーピング

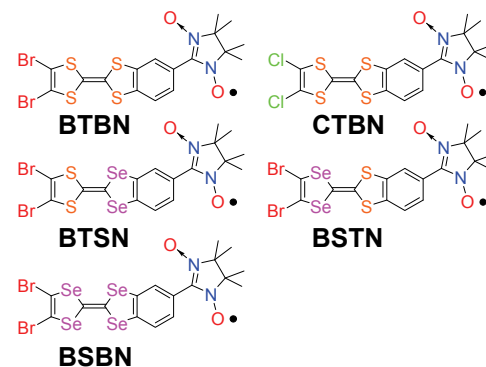
電場印加や静電的ドーピングの手法により、キャリアを持たない中性分子の状態でも導電性を発現させ、磁気抵抗の検出を試みた。

iii) 薄膜の膜厚方向の導電特性計測

スピンコーターや真空蒸着によって、絶縁体基板や導電性基板上に試料薄膜を調製し、導電性や磁気抵抗特性の計測を行った。

4. 研究成果

本研究において合成された分子のうち、以下に示す5種類の分子が中性結晶薄膜において導電性を示し、巨大磁気抵抗を発現した。



このうちの **BTBN** は結晶構造解析に成功しているが、他のものも格子定数から同系と考えられる。図2に **BTBN** の結晶構造を示す。

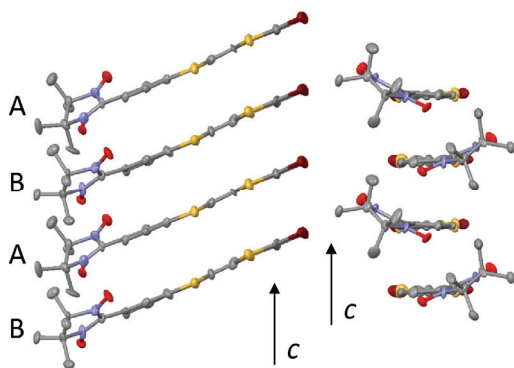


図2 **BTBN** 結晶中における分子配列

中性結晶にも関わらず、ドナー骨格同士の密な積層構造がみられる。この構造を反映し、**BTBN** は有機分子の中性結晶にも関わらず、比較的高い伝導度 ($\sigma_{RT} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, $E_g = 0.28 \text{ eV}$) を示す。吸収スペクトルの測定から、中赤外領域に至る電荷移動吸収帯が観察されているが、この結晶の薄片状の切片を作成し、単結晶で偏光透過スペクトルを測定したところ、電荷移動吸収帯は π ドナー平面を重ね合った1次元の積層構造の方向に観察された。ラジカル骨格部分がアクセプターとなり、ドナー部が形成するバンドから電荷を受け入れるセルフドーピング系になっているものと考えられる。このような電子構造は、結晶構造に基づくバンド計算からも支持された。

この試料を間隔 $2 \mu\text{m}$ の楕円電極上に形成し、電気伝導度の温度依存性を計測したところ、2 K に至る低温までの測定が可能であった。この際、低温領域における伝導は、電流-電圧特性の高い次数と、電極間隔と閾電圧の関係から、電極からの電荷注入による空間電荷制限伝導である事が明らかとなった。このような状態で磁場の印加を試みたところ、図3に示すような負の巨大磁気抵抗が得られた。

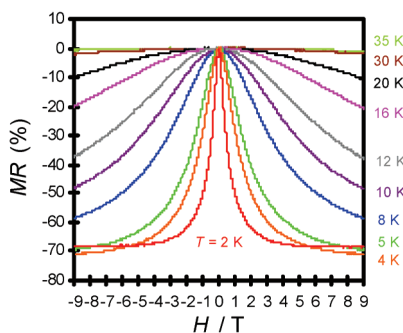


図3 **BTBN** の磁気抵抗

磁気抵抗を発現する温度は40 K以下の低温であるものの、これらの物質は溶媒に可溶であり、溶液から析出した微結晶の状態でも巨大磁気抵抗を示す。今後の分子改良によって、プリント可能な磁気抵抗素子が開発可能であることを示す重要な成果である。

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13件)

- ① T. Fujimoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Ionic liquid component dependence of carrier injection and mobility for electric double layer organic thin film transistors for electronic device", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5240-5245 (2012). (査読有)
- ② Y. Miyoshi, K. Takahashi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, Y. Ouchi, M. Kepenekian, V. Robert, M. P. Donzello, C. Ercolani, and K. Awaga, "Crystal Structure, Spin Polarization, Solid-State Electrochemistry, and High n-Type Carrier Mobility of a Paramagnetic Semiconductor: Vanadyl Tetrakis(thiadiazole)porphyrazine", *Inorg. Chem.*, **51**, 456-462 (2012). (査読有)
- ③ L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, Y. Noda, B. Li, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "Effect of photoinduced charge displacement on organic optoelectronic conversion", *Phys. Rev. B* **84**, 205329/1-205329/5, (2011). (査読有)
- ④ A. M. White, B. Roach, D. K. Henderson, P. A. Tasker, M. M. Matsushita, K. Awaga, F. J. White, P. Richardson, and N. Robertson, "Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Phenolic Oxime Complexes of Cu and Ni", *Inorg. Chem.*, **50**, 12867-12876 (2011). (査読有)
- ⑤ T. Fujimoto, Y. Miyoshi, M. M. Matsushita, and K. Awaga, "A complementary organic inverter of porphyrazine thin films: low-voltage operation using ionic liquid gate dielectrics", *Chem. Commun.*, **47**, 5837-5839 (2011). (査読有)
- ⑥ Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, "Charge transport in various dimensions of small networks composed of gold nanoparticles and terthiophene wire-molecules", *Appl. Phys. Lett.* **96**, 263114/1-263114/3 (2011). (査読有)
- ⑦ Y. Miyoshi, T. Fujimoto, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, T. Yamada, and H. Ito, "Photoconductivity and FET performance of an n-type porphyrazine semiconductor,

tetrakis(thiadiazole)porphyrazine”, *Org. Electronics*, **12**, 239-243 (2011). (査読有)

- ⑧ S. Dalgleish, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, and N. Robertson, “Electrodeposition as a superior route to a thin film molecular semiconductor”, *Chem. Sci.*, **2**, 316-320 (2011). (査読有)
- ⑨ Y. Noguchi, T. Terui, Takuya Katayama, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, “Superperiodic conductance in a molecularly wired double-dot system self-assembled in a nanogap electrode”, *J. Appl. Phys.* **108**, 094313 (2010). (査読有)
- ⑩ T. Fujimoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga, “Dual-gate field-effect transistors of octathio[8]circulene thin-films with ionic liquid and SiO₂ gate dielectrics”, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 123303/1-123303/3 (2010). (査読有)
- ⑪ H. Komatsu, M. M. Matsushita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki and T. Sugawara, “Influence of Magnetic Field upon the Conductance of a Unicomponent Crystal of a Tetrathiafulvalene-Based Nitronyl Nitroxide”, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4528-4529 (2010). (査読有)
- ⑫ T. Fujimoto, M. M. Matsushita, and K. Awaga, “Electrochemical field-effect transistors of octathio[8]circulene robust thin films with ionic liquids”, *Chem. Phys. Lett.*, **483**, 81-83, (2009). (査読有)
- ⑬ H. Komatsu, M. M. Matsushita, T. Miyagi, Y. Kawada, and T. Sugawara, “Synthesis and properties of TSF-based spin-polarized donor”, *Polyhedron.*, **28**, 1996-2000, (2009). (査読有)

[学会発表] (計9件)

- ① ○加藤篤史・小木曾達哉・松下未知雄・阿波賀邦夫, “環状インドールトリマー誘導体結晶の構造と物性”, 有機結晶部会シンポジウム, 2011年10月20日(富山大学)
- ② M. M. Matsushita and Tadashi Sugawara, “Construction of Organic Spintronic Materials”, 5th International Workshop on Spin Currents, 2011年7月27日(仙台大学国際センター)
- ③ ○小木曾達哉・松下未知雄・阿波賀邦夫, “環状インドールトリマー誘導体結晶の一次元積層構造と電荷輸送特性”, 第4回分子科学討論会, 2010年9月14日(大阪大学豊中キャンパス)
- ④ 小木曾達哉○松下未知雄・阿波賀邦夫, “3回対称性を持つ環状インドールトリマーの合成と物性”, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月10日(名古屋大学東山キャンパス)

- ⑤ M. M. Matsushita, “Giant Negative Magnetoresistance in Molecule-based Coexisting Systems of Magnetism and Conductivity”, The 2nd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, 2010年7月15日(仙台大学国際センター)(招待講演)
- ⑥ 野口裕、照井通文、片山卓也、○松下未知雄、菅原正, “オリゴチオフエン型ワイヤー分子と金ナノ粒子からなる2重ドット単電子トランジスタにおけるクーロンダイヤモンドの超周期構造と粒子間相互作用”, 日本化学会第90回春季年会, 2010年3月29日(近畿大学本部キャンパス)
- ⑦ ○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”, 分子科学討論会, 2009年9月23日(名古屋大学東山キャンパス)(第二回分子科学会奨励賞受賞講演)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 未知雄 (MATSUSHITA MICHIO)
名古屋大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 80295477

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

菅原 正 (SUGAWARA TADASHI)
東京大学・複雑系生命システム研究センター・特任研究員
研究者番号: 50124219

阿波賀 邦夫 (AWAGA KUNIO)
名古屋大学・物質科学国際研究センター・教授
研究者番号: 10202772