

「磁性有機伝導体における巨大磁気抵抗の機構解明—その化学的アプローチ—」

兵庫県立大学 大学院物質理学研究科 助教 坪 広樹

1 研究の背景と目的

磁性有機伝導体 λ -(BETS)₂FeCl₄が合成されて18年になる。私もポストドク時代に2年間関わった物質である(例えば、*J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 12392 や 12681)。8.5 K以下でこの物質は金属-絶縁体転移を示して、抵抗率 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上の絶縁体になるが、磁場(12 T以上)をかけると超伝導になる(*Nature* 2001, **410**, 908)。つまり超巨大磁気抵抗を示す。また、同時に非磁性金属 Ga を有する同型構造の λ -(BETS)₂GaCl₄も合成されていて、この物質はほぼ同じ転移温度で超伝導になる(図1)。このことから、つい最近まではこの巨大磁気抵抗の起源は次の様に考えられていた。「Fe(III)の高スピン d 電子がまず反強磁性転移を起こし、その反強磁性に引きずられて伝導 π 電子も反強磁性転移を引き起こして絶縁化する」。この解釈は巨大磁気抵抗(GMR)の起源と類似していて、納得しやすい。実際、私達もそのように論文に記述した。しかし、2009年にこの結晶の比熱測定が行われて、この解釈がひっくり返った(*J. Phys. Soc. Jpn.* 2009, **78**, 033601)。比熱測定の結果は、8.5 K で確かに π 電子は反強磁性に転移するが、d 電子は常磁性のままであり、反強磁性に転移していないことを明らかにした(図2)。この結果は我々に次の疑問を提示した。「なぜ磁性金属の時だけ絶縁化するのか？」研究は振り出しに戻ったとも言える。物理学の分野では今でも様々な研究がなされているが、今のところこの疑問を解決するような実験成果は出ていない。一方、化学の分野では、物質が古いためか、研究は完全にストップしているのが現状である。そこで、化学的なアプローチでこの疑問を解決しようというのが本研究の目的である。

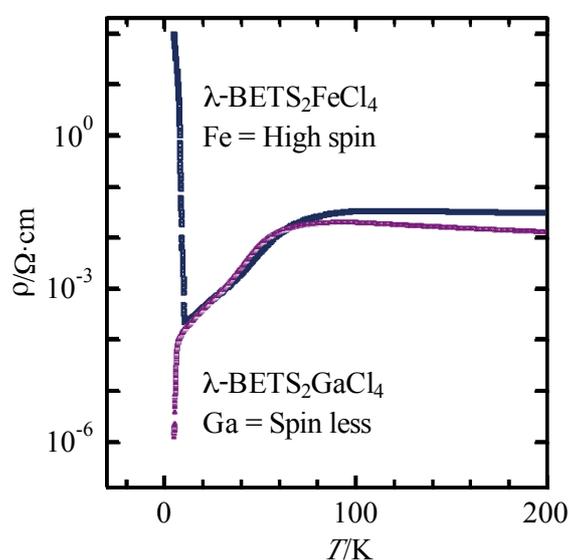


図1. λ -(BETS)₂MCl₄ (M = Fe, Ga)の電気抵抗率の温度変化

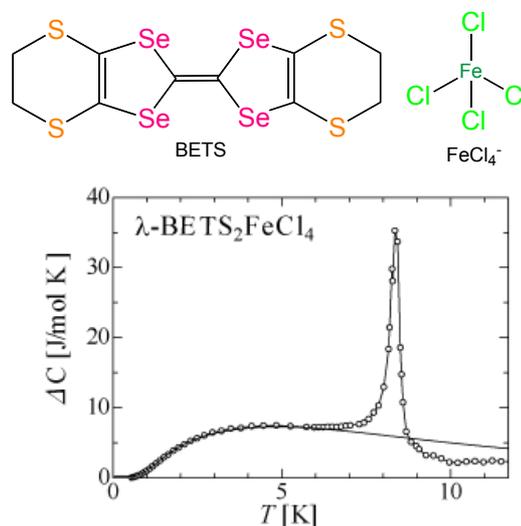


図2. λ -(BETS)₂FeCl₄の比熱の温度変化
Nishio *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009, **78**, 033601 より転載

この物質では伝導を担う有機分子 BETS^{0.5+}が2次元伝導層を形成し、その間に隙間を埋めるように四面体アニオン FeCl₄が入り込んだ構造を有している(図3)。ここで Fe は d⁵で高スピン(S = 5/2)である。この伝導 π 電子と局在 d 電子との相互作用(π -d 相互作用)が絶縁化のキーポイントであることは間違いないと信じられている。さて、化学的アプローチとしては今までに、(1)Fe の一部を Ga に置き換える(λ -(BETS)₂Fe_xGa_{1-x}Cl₄)、

(2)Clの一部または全部を他のハロゲン(X = Br or F)と置き換える λ -(BETS) $_2$ FeCl $_{4-y}$ X $_y$ 、または(3)その両方 λ -(BETS) $_2$ Fe $_x$ Ga $_{1-x}$ Cl $_{4-y}$ X $_y$ が行われていた。しかし、これらの塩のFeの電子配置は λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ と同じで、 π -d相互作用は元の λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ とほぼ同じである。そこで、本研究では、Feのスピ量子数(S)を小さくすることにより、 π -d相互作用を減少させ、その場合でも絶縁化は起きるのか、起きた場合、絶縁相の性質に違いが出るのかを検討することにする。

18年の歴史のある物質であるので、今までにも中心金属のスピ量子数を減らそうと考えた研究者はたくさんいたはずだが、今までに成功していないのには理由がある。FeとGaを除き、ハロゲンと正四面体配座をとる遷移金属原子(M)はCoやCrしかなく、更に両者は2価であるため、MCl $_4^{2-}$ とジアニオンになってしまう。実際、BETSと錯形成すると結晶構造の異なる塩が出来てしまう。今回我々は、配位子NOに着目した。この配位子は塩素と大きさは同等で、塩素と置き換えるとFeのスピ量子数が1つ減り、2つ置き換えると2つ減ることがすでに報告されている。また、FeCl $_3$ (NO) $^-$ (S = 4/2)は残念ながら化学的にそれほど安定でないのに対して、FeCl $_2$ (NO) $_2^-$ (S = 3/2)は安定であるという記述があった(*New J. Chem.* 1991, **15**, 629)。そこで、本研究ではFeCl $_4^-$ の代わりにFeCl $_2$ (NO) $_2^-$ を用いたBETS錯体、 λ -(BETS) $_2$ FeCl $_2$ (NO) $_2$ の合成とその物性評価を行う。

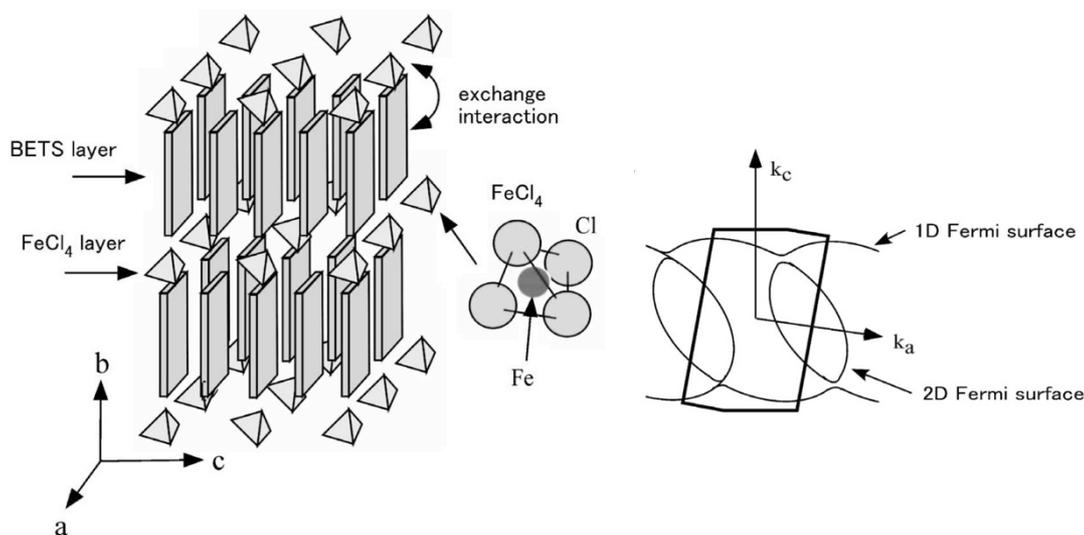


図3. λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$ の結晶構造の模式図(左)とバンド構造(右) 日本金属学会誌 2007, **71**, 934より転載

2 研究方法・研究内容

PPh $_4$ [FeCl $_2$ (NO) $_2$]を文献(*Chem. Ber.* 1981, **114**, 3184 & *Acta Crystallogra. Sect. E* 2004, **60**, i37)に従って合成した。確認はMassスペクトルによって行った(FAB $^-$, m/z = 186)。さらにX線構造解析を行い、結晶構造を決定した。結晶学データは、PPh $_4$ [Fe(NO) $_2$ Cl $_2$]: C $_{24}$ H $_{20}$ FeCl $_2$ O $_2$ P, M = 526.16, tetragonal $P\bar{4}$, a = 18.181(4) Å, c = 7.4559(14) Å, V = 2464.6(8) Å 3 , T = 298 K, Z = 4, D_c = 1.418 Mg m $^{-3}$, $F(000)$ = 1076, $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ = 0.9158 mm $^{-1}$, 5676 unique reflections [$R(\text{int})$ = 0.045], $R(\text{on } F)$ = 0.059 [$I > 2\sigma(I)$], $wR(\text{on } F^2)$ = 0.131 [all data], CCDC: 991292 のようになった。さて、得られた塩とBETSとの電解結晶成長を行った。しかし、PPh $_4$ [FeCl $_2$ (NO) $_2$]は結構不安定で、有機

溶媒中で容易に複分解を起こし、 $\text{PPh}_4[\text{FeCl}_4]$ になってしまうことが判った。このため今のところ、電解結晶成長によって BETS 塩を得ることは出来ていない。また、黒茶色の $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$ と黒赤色の $\text{PPh}_4[\text{FeCl}_2(\text{NO})_2]$ のアセトニトリル溶液を混ぜたところ、溶液はすぐに黄色に変わることから、 $\text{PPh}_4[\text{FeCl}_2(\text{NO})_2]$ が TTF カチオンによって容易に酸化されてしまうことが判り、実際、TTF 塩も今のところ得ることが出来ていない。

さて、2013 年 9 月 24-27 日に京都で行われた第 7 回分子科学討論会にて、正四面体アニオン $\text{B}(\text{CN})_4^-$ の BEDT-TTF (Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 塩、 $\kappa\text{-(BEDT-TTF)B}(\text{CN})_4$ が報告された(講演番号 3P046 https://www.bunken.org/msf/page/2013/pdf/3P046_w.pdf)。 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ の BETS 塩も得られるかもしれない。そこで、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ は非磁性ではあるが、 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{B}(\text{CN})_4$ が得られれば、機構解明に役立つかもしれないと考え、電解質 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ($\text{HMIM}[\text{B}(\text{CN})_4]$) をメルクから購入し、BETS と電解結晶成長を行った。溶媒にはクロロベンゼンにエタノールを 5% 混ぜた混合溶媒を用い、BETS 5 mg と $\text{HMIM}[\text{B}(\text{CN})_4]$ 140 μL を加え、1.0 V の定電圧で電解を行ったところ、黒色板状晶が得られた。今までに様々な条件で電解結晶成長を 40 回試したが、0.5 mm を超える大きさの結晶を得ることは出来ていない。また、非常に僅かだが、針状晶も得られた。なお、 $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$ は針状晶であり、同時に得られる $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeCl}_4$ は板状晶である。

3 研究成果

$\text{PPh}_4[\text{FeCl}_2(\text{NO})_2]$ ¹

得られた黒色針状晶の塩の X 線結晶構造解析を室温にて行った。結晶構造は $\text{AsPPh}_4[\text{FeCl}_3(\text{NO})]$ (*J. Organomet. Chem.* 1983, **247**, 171) と同型であった。 $\text{FeCl}_2(\text{NO})_2$ アニオンの分子構造を図 4 に示す。 PPh_4 カチオン分子の半分が一つと 1/4 が 2 つ、および $\text{FeCl}_2(\text{NO})_2$ アニオン 1 分子が結晶学的に独立であった。配位子 4 つのうち、一つの -NO 基(N1O1)と一つの -Cl 基(C14)はオーダーしているが、残りの 2 つはディスオーダーしている、1 つのサイトに -NO 基と -Cl 基が半分ずつ存在している。オーダーしている Fe1-N1-O1 の角度は $175.3(5)^\circ$ とほぼ直線だったので、

ディスオーダーしている -NO 基には Fe-N-O の結合距離(1.69, 1.12 Å)と角度(180°)に制限をかけて精密化を行った。SQUID 磁束計をもちいて磁化率測定を行った。結果はキュリー・ワイス則にフィットすることができ、キュリー定数 $C = 1.633 \text{ emu} \cdot \text{K/mol}$ 、ワイス定数 $\theta = -2.3 \text{ K}$ であった。キュリー定数は、 $S = 4/2$ ($C = 3.000$) や $S = 2/2$ ($C = 1.000$) の値よりも、 $S = 3/2$ ($C = 1.875$) に近く、よって、 $\text{FeCl}_2(\text{NO})_2^-$ の d 軌道の電子配置は d^7 で高スピンであることが分かった。キュリー定数が若干小さいのは非磁性不純物の混入のためであると思われる。さて、期待通りに BETS との塩を電解結晶成長法で得ることが出来なかったことは上述した。配位子交換反応が早く、複分解を起こして安定な FeCl_4^- に成りやすいこと、さらに TTF カチオンの溶液と混ぜるとすぐに溶液が黄色になることから、容易に酸化されてしまうこと、などが原因と考えている。

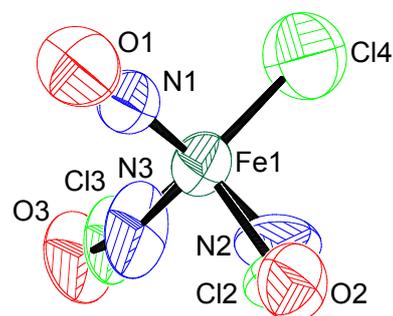


図 4. $\text{PPh}_4[\text{FeCl}_2(\text{NO})_2]$ 中の $\text{FeCl}_2(\text{NO})_2^-$ の分子構造

¹ H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner, Crystal Structure of $\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$, *X-ray Structure Analysis Online*, 2014, 30(10), 49.

$(\text{BETS})_2\text{B}(\text{CN})_4$ ²

BETS と HMIM[B(CN)₄]との電解によって得られた黒色板状晶は、X線構造解析の結果、*Pnma* の空間群で、 κ -(BETS)₂FeCl₄ や κ -(BEDT-TTF)B(CN)₄ と同型構造であった。以降、 κ -(BETS)₂B(CN)₄ とする。結晶学データは、 κ -(BETS)₂B(CN)₄: C₂₄H₁₆BN₄S₈Se₈, $M = 1259.39$, orthorhombic *Pnma*, $a = 11.466(3) \text{ \AA}$, $b = 36.696(10) \text{ \AA}$, $c = 8.622(3) \text{ \AA}$, $V = 3627.6(17) \text{ \AA}^3$, $T = 294 \text{ K}$, $Z = 4$, $D_c = 2.306 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 2372$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 8.5477 \text{ mm}^{-1}$, 4218 unique reflections [$R_{\text{int}} = 0.059$], $R(\text{on } F) = 0.052$ [$I > 2.0\sigma(I)$], $wR(\text{on } F^2) = 0.1393$ (all data), CCDC: 991293 であった。図 5 に結晶構造と伝導を担っているドナー分子の配列を示した。有機伝導体では、同じ+0.5 価のカチオンから伝導層が成り立っているのにも関わらず、その配列によって物性が大きく異なり、ドナーが同じでも、磁性・非磁性絶縁体、半導体、超伝導体、金属など様々な物性を示す。今回は κ -配列と呼ばれる配列を取っていて、この配列は金属を与えることが多いことが知られている。さて、格子体積(3627.6(17) \AA^3)を見てみると、 κ -(BETS)₂FeCl₄ (超伝導転移温度 $T_c = 0.2 \text{ K}$) よりも 92 \AA^3 大きく、 κ -(BETS)₂FeBr₄ ($T_c = 1.1 \text{ K}$) よりも 14 \AA^3 だけ小さいことから、1 K 付近でこの塩も超伝導を示すのではないかと期待している。

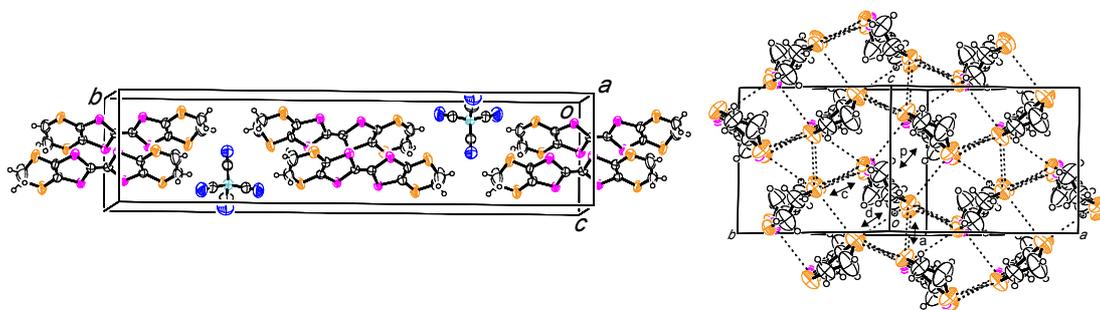


図 5. κ -(BETS)₂B(CN)₄ の結晶構造(左)とドナー配列(右)

続いて、この塩の電気抵抗率測定を行った。通常、4端子法と呼ばれる、結晶の片面に金線の端子を、導電性ペーストにより直線的に4本貼り、外側の2本の間を電流を流し(I_1 と I_2)、内側の2本で電圧を測る(V_1 と V_2)方法を用いる。この方法を用いると、オンサーガーの相反定理により、サンプルの抵抗のみを取り出すことができる。しかし、上述のように、今回は極小さな結晶しか得られなかったため、モンゴメリ法(*J. Appl. Phys.* 1971, **42**, 2971)という方法(結晶の表面に I_1 と I_2 を貼り、裏面に V_1 と V_2 を貼る方法)を用いて電気抵抗測定を行った。この方法だと、伝導面に垂直な方向($\parallel b$)のサンプルの抵抗のみを取り出すことができる。しかしこの方法では、電気伝導度の絶対値を求めることは難しく、よって絶対値は求めていない。結果を図 6a に示した。降温方向の測定では、抵抗の飛びが何度か観測された。これらは本質的なものではなく、サンプルにクラックが入ったか、端子とサンプルとの接触の悪化などが理由であろう。一方、昇温方向の測定では、大きな飛びは観測されなかった。300 K から 200 K までは降温と昇温では温度依存が若干異なるが、200 K 以下では抵抗は温度低下に伴い低下し、極低温まで低下していくことから、この塩は低温まで安定な金属であると思われる。

無配向サンプルの SQUID 磁束計による磁化率測定を 1.8-300 K で行った。予備的ではあるが、結果を図 6b に示す。低温部分の立ち上がりは、キュリーテイルと呼ばれる、磁性不純物の影響で、1.6 % 程度の不純物の混入があることを示している。300 K から 50 K ぐらいまでは温度変化の無い一定の磁化率($\approx 1.3 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$)を示し、これは金属特有のパウリ常磁性で、この塩が安定金属であることを示している。通常の SQUID 磁束計では 1.8 K までしか測定できず、この物質が超伝導体かどうかを確認することは

出来なかった。今後、さらに低温までの測定を行う予定である。

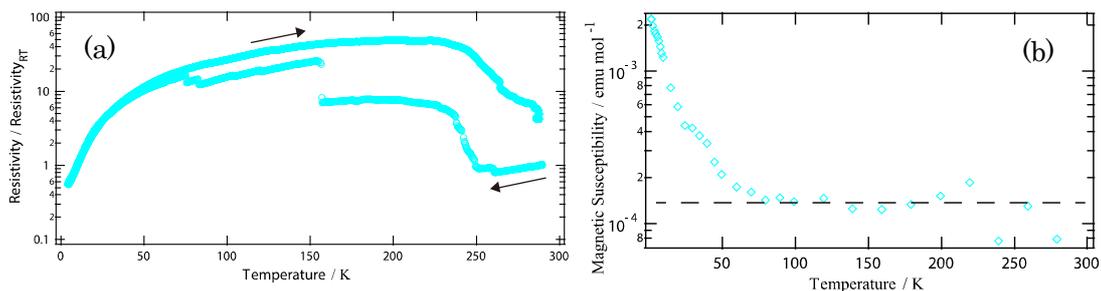


図 6. κ -(BETS)₂B(CN)₄ の電気抵抗(a)と磁化率(b)の温度依存

2 κ -(BETS)₂B(CN)₄ の構造と物性 (阪大院・理¹, 兵庫県立大院・物質理²) 〇 坂 広樹¹, 山田 順一², 中辻 慎一², 中澤 康浩¹, 第 8 回分子科学討論会 (東広島) 3P069

4 生活や産業への貢献および波及効果

λ -(BETS)₂FeCl₄ は 8.5 K 以下で磁場により反強磁性絶縁体から超伝導体へ少なくとも 6 桁以上の抵抗変化する、超巨大磁気抵抗効果を示す。GMR は磁気を読み取るために広く産業利用されているが、その抵抗変化は 3 桁程度である。 λ -(BETS)₂FeCl₄ の機構を解明し、動作温度を室温まで上昇させることが出来れば、産業への波及効果は計り知れない。今回の助成では、 λ 型の結晶を得ることが出来なかった。今後も研究を続けていく予定である。

謝辞

本研究は、公益財団法人ひょうご科学技術協会の一般学術研究助成を受け推進されました。ここに厚く御礼申し上げます。