

分子性スピンラダー構造へのキャリアドーピングと バンドフィリング制御

Band-filling Controlling and Carrier Doping of a Molecular Spin Ladder

H24助自51

代表研究者 西原 禎文 広島大学 大学院理学研究科 化学専攻 准教授
*Sadafumi Nishihara Associate Professor, Department of Chemistry,
 Graduate School of Science, Hiroshima University*

Recent investigations on low-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnetic spin systems have revealed the appearance of the $S = 1/2$ antiferromagnetic spin ladder. Especially even-leg versions of this system are of particular interest, owing to the presence of a spin gap, a short-range resonating valence bond (RVB) ground state and the possible manifestations of a superconducting state by carrier doping.

We have recently succeeded in synthesizing a $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ ($S = 1/2$) molecular spin ladder, $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$, using the supramolecular cationic species $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}]\text{crown-6})$. From extended Hückel molecular orbital calculations, the ratio ($J_\perp : J_\parallel : J'$) of the magnetic exchange interactions between the ladder rung ($J_\perp$), ladder leg ($J_\parallel$) and diagonal (J') directions was estimated to be $8 : 1 : 0.5$. The magnitude of the spin gap $|\Delta/k_B|$ was estimated from magnetic susceptibility measurements to be 190 K. In this work, the band-filling effects and carrier doping of the compound were reported.

Generally, carrier doping in organic crystals are much difficult because of large effect of lattice distortion with introduction of different shaped molecule having different electronegativity or valence. In fact, the carrier doping to molecular spin ladder was previously unreported. As strategy of this work, I utilized supramolecular system in the salt. Since crown ether include not only ammonium group but also neutral amino group, these two supermolecule structures have the same form. It is expected to be possible to dope with hole with suppressing lattice distortions. Actually, while the resistivity of the pristine salts was estimated to be $1 \text{ M}\Omega\text{cm}$ at room temperature that of doped salts showed about $10 \Omega\text{cm}$ so the difference in phenomenon was more than 5 digits without lattice distortion from X-ray structural analysis.

研究目的

低次元磁性体の研究は古くから行われており、特に一次元Heisenberg反強磁性鎖においてはその磁気構造が理論的・実験的に解明されている。しかし、最近になって反強磁性鎖を偶数本並べることで構成される偶数鎖スピン

ラダー化合物の磁気構造が高温超伝導体の母体と類似していることが理論的に指摘され、さらにはキャリアドーピングによる超伝導相の出現も提唱された。これにより、スピンラダー系の研究がスタートしたものの、分子性スピンラダーに関してはその報告が未だ十種類程度に留まり、キャリアドーピングに至っては世界でも例

がない。このような背景の中、我々はこれまでに超分子カチオン構造を利用して、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]-(S=1/2)$ 分子の配列制御に関する報告を行ってきた。その結果、超分子カチオンとして $\{[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})\}^+$ を用いたとき、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ - スピンラダー構造の作製に成功した。そこで、本研究において、分子性スピンラダー系へのキャリアドーピングを目指し、超伝導相の有無を探索する。

分子性スピンラダー超伝導体の出現は注目を集めながら未だ実現されていない。その原因として、有機物結晶へのドーピングの難しさがある。一般的に有機物へのドーピングは価数の異なる分子やイオンを導入することで行われる。しかし、結晶化エネルギーの小さな有機物において、形状の異なる分子・イオンの導入は結晶構造を大幅に変化させる要因となり、結晶構造を保ちながらのドーピングは極めて困難である。そこで、本研究では同形でありながら価数の異なる2種の超分子構造を利用し、一方をホールとして用いることでこの問題を回避し、ドーピングを行う。具体的には、スピンラダー構造を有する $[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に、ホールとして超分子カチオン $\{[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})\}^+$ と同形で、かつ中性である $\{[\text{Ph}(\text{NH}_2)](18\text{-crown-6})\}$ を導入する。我々は、これまでに例のない超分子化学的手法により、世界で初となる分子性スピンラダー超伝導体の作製を目指す。

概 要

1. 背景

低次元磁性体の研究は古くから行われており、特に一次元Heisenberg反強磁性鎖においてはその磁気構造が理論的・実験的に解明されている。しかし、最近になって反強磁性鎖を偶数本並べることで構成される偶数鎖スピンラ

ダー化合物の磁気構造が高温超伝導体の母体と類似していると理論的に指摘され、さらにはキャリアドーピングによる超伝導相の出現も提唱された。これにより研究がスタートしたものの、分子性スピンラダーに関してはその報告が未だ十種類程度にとどまり、キャリアドーピングに至っては世界でも例がない。その理由として、一般的に有機物へのキャリアドーピングが難しいことがあげられる。そこで、本研究では我々がこれまでに開発した分子性スピンラダー物質を用い、化学的なキャリアドーピングを施すことで新種の有機超伝導体である分子性スピンラダー超伝導体の開発を目指す。

2. 結果と考察

本研究でターゲットとする $[\text{Ph}(\text{NH}_3)](18\text{-crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ は、 $S=1/2$ を有する1価の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンと、 18-crown-6 、 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]$ の超分子カチオンから構成される。超分子カチオンはアニリニウム基の NH_3^+ 部位を包接した構造を有しており、 a 軸方向に一次元にカラムを形成している。一方、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 分子は、自身を反転操作したものとダイマーを形成しており、これが101方向に一次元に積層することで二本鎖スピンラダー構造を形成している。本系の磁化率曲線から、スピギャップは $\Delta/k_B = -190\text{ K}$ 、 $J_{\text{rung}}/k_B \approx -200\text{ K}$ 、 $J_{\text{leg}}/k_B \approx -20\text{ K}$ と見積もられた。

有機物へのキャリアドーピングにおいて最も大切なことはいかに結晶格子の歪みを小さく抑えつつ、価数や電気陰性度の異なるユニットを導入することができるかが重要である。そこで本研究ではターゲットとしている分子性スピンラダーの超分子ユニットに着目した。超分子カチオンを構成している 18-crown-6 は、カチオンであるアニリニウムの NH_3^+ 部位を包接し、俵型構造を形成している。一方、 18-crown-6

は1価のアニリニウム以外にも、電氣的に中性なアニリンのNH₂部位も包接することが知られている。これは先ほどの超分子カチオンと全く同形の構造を有しており、かつ中性の超分子であることから、結晶格子の歪みを抑えつつ、カチオンの価数を調節することが可能となる。

結果として、超分子カチオン構造を利用したホールドーピングでは、アニリン分子を混入させることで、ドーピングに成功した。比抵抗の温度依存性測定では、300 Kにおいて比抵抗が100万分の1程度にまで減少し、活性化エネルギーも10分の1程度にまで減少した。ドーピング前後いずれも、低温にするにしたがって指数関数的に比抵抗が上昇する半導体的挙動を示した。また、X線構造解析を行った結果、ドーピング後も構造を維持していることが明らかとなり、比抵抗の減少がドーピングのみの影響であることが強く示唆された。また、IR測定では電荷移動吸収帯と示唆されるブロードな吸収と、[Ni(dmit)₂]分子のC=C結合、C=S結合においてピークシフトを観測した。また、ESR測定では、ドーピング前後で線形がシフトしていることが確認され、線幅も大幅に減少した。このことから、結晶構造を維持しつつ、結晶全体への均一なドーピングに成功していることが示唆される。

3. 展望

今後、実際に超伝導転移の有無を検証していくためには、ドーピング量の見積もり、及びバンドフィリングコントロールが重要となってくる。本系では、ドーピング前後の構造的な違いが無いため、構造的なドーピング量の評価は非常に困難であることが予想される。そのため、最終的にはホール効果測定によってキャリア移動度を検討していく必要があると考えている。

－ 以下割愛 －