

学位論文題名

Structural and Transport Properties of Low-Dimensional Conductors Based on Axially Substituted Metallophthalocyanines

(軸配位金属フタロシアニン低次元伝導体の構造と輸送特性)

学位論文内容の要旨

有機低次元導体では、構成成分である π 共役分子が、部分酸化状態の π 軌道を伝導方向へ積層させ、結晶全体に渡る低次元ネットワーク構造を有しており、その軌道の重なりを通じて電荷担体の輸送が行われる。この π - π 積層のネットワークの低次元性によって、温度や圧力といった条件の変化が様々な電子相を出現させ、また、相転移がその機能性として観測されている。

本研究では、有機導体の機能性を、化学構造や結晶構造の制御によって設計する指針を見出すため、図1に示される軸配位金属フタロシアニンアニオン (Pc unit) を構成成分とする低次元伝導体を対象に研究を行った。Pc unit は、中心金属 M、軸配位子 L の組み合わせにより、分子の立体構造や電子構造を制御することが可能であり、さらに、結晶化の際の対成分選択により、多様な低次元性を持つ π 積層ネットワークの構築が可能である (図2)。それら部分酸化結晶について、本研究では中心金属の d -スピンと伝導 π 電子との相互作用 (π - d 相互作用) による負の磁気抵抗現象および、電子相関による電荷不均化の発生と強電場による不均化の融解という二つの点に着目している。前者に関して、Fe を用いた 1-D 系及び Ladder 系で既に巨大負の磁気抵抗現象が観測されており、本研究で 2-D 系への次元性拡張へと展開した。後者について、M が Co および Fe、L が CN の場合、極低温において、電子相関による電荷不均化 (CD) の発達が観測されており、その

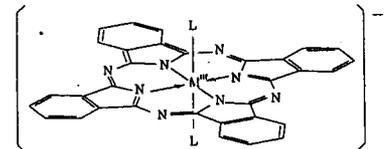


図1 : Pc unit, $[M^{III}(Pc)L_2]^-$

様な温度では閾電場以上の強電場の印加により、CD 融解が起こると考えられる。本研究では、CD の発達、中心金属、軸配位子、積層の次元性の変化に加えて、磁場および圧力によってどのように制御可能であるのかについて検討した。上記二つの点に関して、化学構造、積層次元性の影響について系統的に議論し、物質開発の指針についての知見をまとめた。

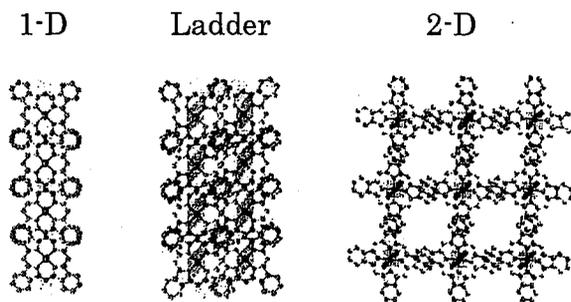


図 2 : Pc unit の低次元配列

本論文は五章から構成されており、第一章では本研究の背景及び目的について述べた。

第二章では、図 2 に示される 1-D 構造を持つ各部分酸化結晶について、パルス電場を用いた電流-電圧特性の測定 (I - V 測定) および I - V 測定時の電圧の時間変化 (V - t profiles) の追跡により、電子相関効果による CD の発達および強電場の印加による CD の融解挙動の観測を試み、CD の発達および強電場による融解は、 I - V 特性の非線形性や負性抵抗挙動 (NDR 挙動)、 V - t profiles の矩形波からの乱れによって検出可能であることを明らかにした。また、中心金属や軸配位子の異なる試料を対象に、磁場および圧力の印加が I - V 特性および V - t profiles に及ぼす影響について検討し、 π - d 相互作用による CD 発達の促進を観測し、軸配位子選択や静水圧の印加による重なり積分の制御により、CD の発達する温度や CD 融解に必要な閾電場を制御することに成功した。

第三章では、図 2 に示される Ladder 構造を持つ部分酸化結晶について、比抵抗の温度変化および圧力変化について測定を行った。その結果、電子構造の次元性拡張が Co Ladder 系での金属相の安定化に大きく寄与していること、また、静水圧の印加によって、電子系は一次元性が増すことが示唆された。重なり積分が 1-D 系より小さい Ladder π - d 系では、 I - V 特性および V - t profiles の温度変化および磁場変化から、Fe d スピンの反強磁性的相互作用の発達よりも高温で CD が強く発達していること、磁場変化の大きさが 1-D 系よりも小さいことが明らかとなった。

第四章では、図 2 に示される等方的 2-D 構造を持つ部分酸化結晶について取り扱った。Co 系では Pc unit の 2-D 配列および対成分の 1-D 配列に共通点があるが、結晶内での量論比が異なる二つの結晶を用い、それぞれの結晶内での Pc π HOMO の部分酸化度を、ESR スペクトルおよび比抵抗の温度変化の圧力変化から決定した。その結果、二次元系で観測されていた 5 K まで安定な金属的伝導は、Pc unit の積層を通して起こっていることが確認された。また、新規に Fe を用いた 2-D π - d 系を合成し、X 線回折実験で Co 系と同形構造であることを確認し、電気、磁気物性の測定を行った。比抵抗測定や熱電能測定、偏光反射スペクトルから、等方的な 2-D 構造が確認され、高温領域では、非磁性の Co 系と常磁性の Fe 系が同様の輸送特性を示すことが明らかとなった。静水圧の印加により、静水圧下では Fe 系でも 80 K まで金属的な挙動が観測され、5 K における Co 系と Fe 系の比抵抗の差は 5 桁程度であり、1-D 系で観測された 11 桁を大きく下回るなど、1-D 系の摂動に対する敏感さが強く示された。また 2-D 系では、全ての Pc unit の同一の配向を持つため、磁場の印加方

向を g -tensor の最大値を示す軸配位子方向に合わせ、最大 15 T の磁場を印加して磁気抵抗測定を行った結果、7 K 以下で 99 % 以上、3 K においては 99.8 % の巨大負の磁気抵抗を観測した。従って、この系における負の磁気抵抗を最大にするためには、磁気異方性と磁場方向を合致させることが重要であることが示された。一方、2-D 系の I - V 測定を、常圧で Co と Fe の混晶について検討し、全ての結晶で CD 融解が観測される温度が同一であり、30 K においても V - t profiles に磁場変化が見られないことから、 π - d 相互作用の発達がより低温で起こることが示唆された。静水圧の印加により、Co 系では CD はほぼ完全に抑制され、Fe 系でも大きな抑制が確認された。Fe 系での静水圧印加による CD の抑制効果は、重なるの最も大きな 1-D 系で最も小さく、重なるの最も小さな 2-D 系で最も大きかったことから、電子系の次元性が CD の発達にも大きく影響していると考えられる。

第五章では、本論文を総括し、本研究を踏まえた物質の機能性の発現および制御に関する展望について言及した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 稲 辺 保
副 査 教 授 村 越 敬
副 査 教 授 日 夏 幸 雄
副 査 教 授 鈴 木 孝 紀
副 査 准教授 内 藤 俊 雄

学 位 論 文 題 名

Structural and Transport Properties of Low-Dimensional Conductors Based on Axially Substituted Metallophthalocyanines

(軸配位金属フタロシアニン低次元伝導体の構造と輸送特性)

分子性物質は構成成分の化学修飾に対する柔軟性の面から、様々な機能物質を生み出すことが可能であり、様々な研究が活発に行われている。本論文では大環状 π 共役系配位子であるフタロシアニンの金属錯体を研究対象として、磁性金属イオンを導入することで伝導 π 電子と局在dスピンの共存する系を構築し、導電性と磁性との複合機能の発現について調べている。

軸配位子を付けたフタロシアニン錯体の導電性結晶では、隣り合う錯体同士でフタロシアニン環の一部しか重ならないため、 π - π 相互作用が比較的弱い。しかし、この重なり形式から、一次元および二次元 π - π 積層ネットワークが可能となる。また、これらのうち一次元導電体は金属的なバンド構造をもっているが、熱活性的な伝導挙動を示すことが知られていた。著者は、この点に注目し電流-電圧特性の測定を行い、非線形伝導と負性抵抗を観測し、この輸送特性が電子相関による電荷不均化に起因することを明らかにした。また、中心金属に磁性イオンである Fe^{3+} を導入した系に対象を拡張し、伝導 π 電子と局在dスピンの相互作用(π -d相互作用)によって電荷不均化によるキャリアの局在性が促進されることを明らかにした。Fe系は巨大負磁気抵抗を示すことが知られているが、著者は負性抵抗の現れる閾電場付近での電圧-時間変化の追跡により、負磁気抵抗が観測される温度領域での緩和過程が Fe^{3+} の反強磁性的な短距離磁気秩序化に伴って変化し、さらに外部磁場によって緩和が早くなることを見出し、特異な負磁気抵抗の発現機構の解明に向けた重要な情報を得ている。

さらに著者は、 π - π 相互作用が二次元的なフタロシアニン導電体について、これまで未知だった構成分子の電子状態を明らかにし、輸送特性がフタロシアニン成分によって支配されていることを明らかにした。次いで申請者は、 Fe^{3+} を導入することによって、新規二次元 π -d系の構築にも成功している。非磁性中心金属の場合、常圧では熱活性的な導電特性が加圧下では金属的な特性となるが、Fe系でも100 K以上の温度領域では非磁性の系と伝導度も温度変化も変わらないことを明らかにし、局在磁気モーメントによる影響が一次元系とは異なることを示した。 Fe^{3+} を導入した錯体は大きな磁気異方性をもつことが知られているが、配向試料を用いた磁化率の異方性の測定により、この異方性を明確に示し、また、反強磁性的な相互作用が局在磁

気モーメント間で働いていることも見出した。磁気抵抗効果は分子磁性の異方性を反映した形で現れるが、これまで知られている系では分子配向が揃っていないため最大効果を発現させることはできなかった。しかし、二次元系では分子配向が揃っていることから、磁場の方向を分子磁性の最大の方向に一致させることで、3 K、12 kbar の加圧下ではあるが、-99.8%のフタロシアニン系では最大の磁気抵抗効果を実現した。

以上著者は、金属フタロシアニンを用いた π -d系を含めた導電性物質について、輸送特性の基礎的な研究だけでなく磁気抵抗効果を示す機能性物質としての特性を明らかにし、また、どのような条件で巨大負磁気抵抗が効果的に現れるかを明確に示した注目すべき成果も得ている。本論文の内容の一部は既に国際的に権威ある学術雑誌に掲載され、高い評価を受けている。よって審査員一同は著者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。