

アニオン層の分極により 12.7 %の自己ドーピングが起きている純有機磁性半導体 α' - α' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONH-*m*-C₆H₄SO₃)·H₂O

半導体であるシリコン(Si)はリン(P)やホウ素(B)をドーピングすることにより伝導度が良くなり、0.02 %以上のドーピングにより伝導度が温度により変化しない“金属”になると報告されています。一方、私達が一昨年熱学レポート p. 90 に報告しました純有機磁性金属、 κ - β' -(BEDT-TTF)₂PO-CONHC₂H₄SO₃ (**1**)では、Siとは全く違う原理で16 %ものドーピングが実現しています。実際この塩は低温まで金属でありました。さて、今回は同様の構造を有する表題の有機磁性半導体(**2**)を紹介します。なお、**2**では12.7 %ものドーピングが起こっているのにも関わらず、半導体のままであります。

1 や **2** でドーピングが起こる理由を説明します。私達が Type I と呼んでいる結晶構造の模式図を Fig. 1 に示します。Donor Layer A はスルホ基(−SO₃[−])の負電荷に、一方 B はラジカルスピンの周囲に囲まれていて、負電荷からは離れています。よって B よりも A の方がより大きく酸化されます。

2 の分子構造(Fig. 2)と結晶構造(Fig. 3)を示します。この物質は室温から半導体で、他の α' -配列の塩(例えば α' -(BEDT-TTF)₂AuBr₂ (**3**))と同様であります。 α' -塩では、BEDT-TTF は *a* 軸方向から見ると分子長軸がクロスするように積み重なっていて、このため分子間相互作用は弱く、実際**3**などの塩ではBEDT-TTF層上の価電子は孤立スピンになり、1次元Heisenbergモデル(1DH)に従う磁気的挙動を示します。**2**の磁化率測定の結果を Fig. 4 に示します。Curie-Weiss 則でフィットすると、 $C = 0.417 \text{ emu K mol}^{-1}$ でありました。POラジカル上にあると考えられる $s = 1/2$ スピンの値、 $0.375 \text{ emu K mol}^{-1}$ よりも大きいことから、BEDT-TTF 層にもスピンがある、それも中途半端にある事になります。この PO ラジカルの寄与を差し引いた残りが (b) になります。私達は次の仮定をして、磁化率の解析を行いました。BEDT-TTF 層にアニオン層の分極によりドーピングがあり、A 層にはホールが、B 層には電子が入って行きますが、前者ではホールの孤立、後者では電子対の孤立によって 1DH の鎖が分断され、ドナー層には細切れの鎖がたくさんできます。このうち、偶数の電子からなる鎖の磁化率は 1DH モデルに従い、奇数の電子からなる鎖の磁化率も 1DH に従いますが、電子が奇数個のため一つ余計なスピンがあり、これが Curie-Tail に寄与するとして、偶数と奇数の鎖の数を確率論から見積もり、Curie-Tail が 11.1 %になるところを求めますと、ドーピング割合は 12.7 %と決定でき、A 層と B 層の平均価数はそれぞれ +0.56, +0.44 と見積もることができました。なお、この物質のX線構造解析の *R* 値は 15.2 %と大きく、低温になるとさらに悪くなってしまう。BEDT-TTF ダイマーが中性になっているところや +2 価になっているところとところどころあり、その位置は低温になればなるほど動けなくなるため、アニオンとの静電引力がところどころ強くなったり弱くなったりすることで構造を乱していると思われます。今後熱伝導度測定を行い、乱れの状態が明らかになればと考えています。

(坪 広樹)

発表

H. Akutsu, K. Ishihara, S. Ito, F. Nishiyama, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, and Y. Nakazawa, *Polyhedron* **136**, 23 (2017).

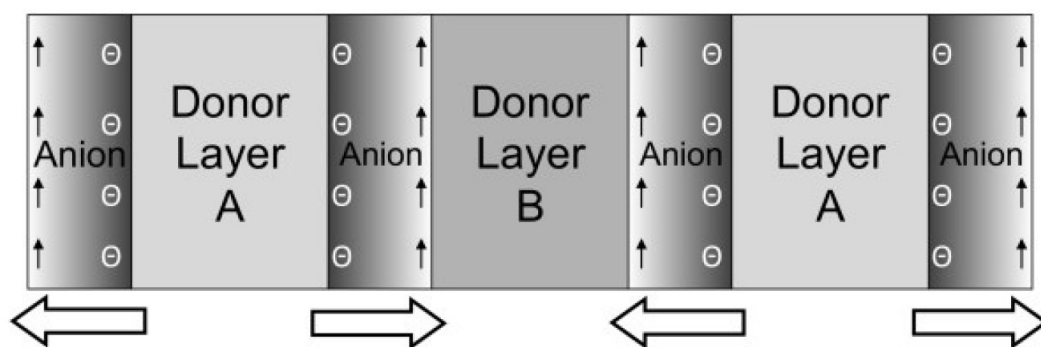


Fig. 1. Schematic scheme of crystal structure of Type I where $\uparrow$ is a spin on a PO radical and $\ominus$ is a minus charge of a $-\text{SO}_3^-$ group.

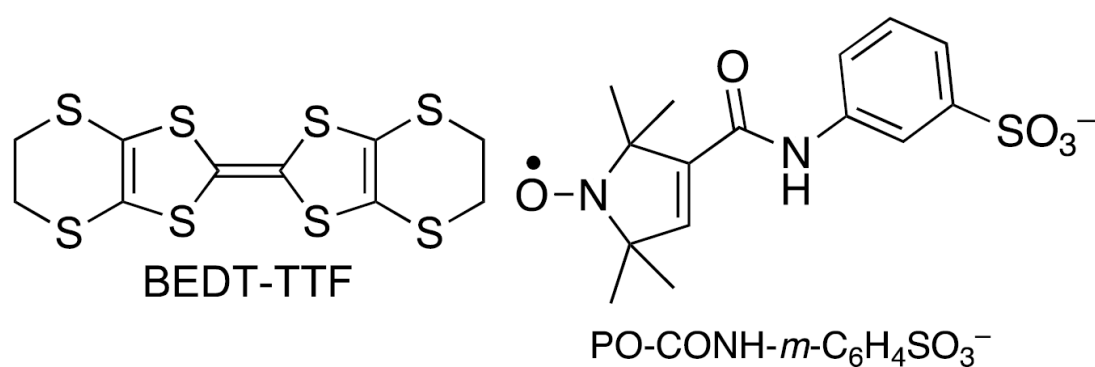


Fig. 2. Molecular structures.

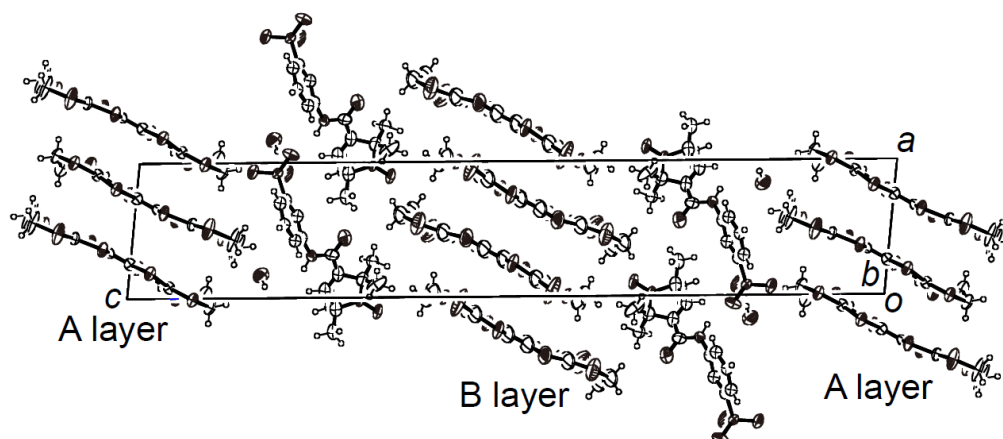


Fig. 3. Crystal structure of 2.

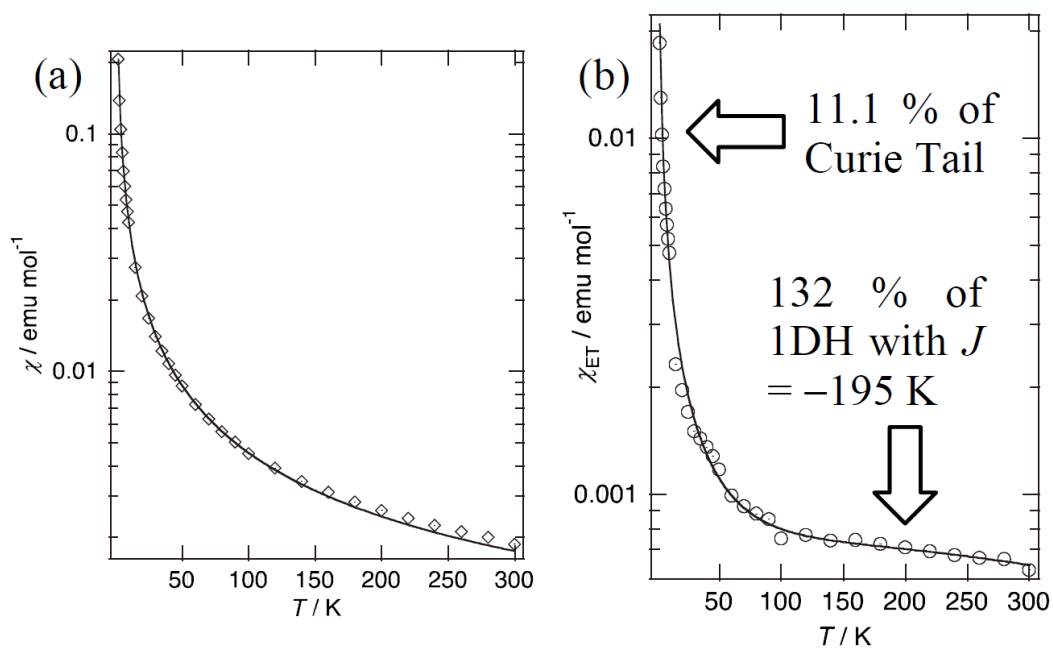


Fig. 4. (a) Magnetic susceptibility of **2**. The solid line is calculated on the basis of a Curie-Weiss expression. (b) χ - T plots after subtracting a Curie term ($\chi_{\text{Curie}} = 0.375/T$) from the total susceptibility (χ_{ET}). The solid line is calculated by combining the 1D Heisenberg model and a Curie law.