

称号及び氏名	博士（工学） 林 寿樹
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 31 日
論文名	「Development of New Magnetic Molecular Conductors Based on Charge-Transfer Salts between Bent Donor Molecules and Iron(III) Ions」 (屈曲型ドナー分子と鉄(III)イオンの電荷移動塩に基づく新しい磁性分子伝導体の開発)
論文審査委員	主査 中澄 博行 副査 長岡 勉 副査 水野 一彦 副査 杉本 豊成

論文要旨

近年、電子がもつ電荷と電子の自転運動であるスピンの両性質を同時に利用する次世代の新しいエレクトロニクス、すなわちスピントロニクスが急速な広がりを見せている。その中で、ソースおよびドレインの両電極に強磁性金属、キャリア層に半導体を用いるスピン電界効果トランジスタ（スピン FET）は、不揮発性・ナノ秒の高速性・高密度・低消費電力の点で優れており、次世代の情報処理・記録デバイスとしてとくに注目されている。このようなスピン FET を分子レベルで作製するためには、強磁性分子金属の開発が必要不可欠である。これらの分子磁性伝導体を作製する上で、ドナー分子と磁性金属イオンの電荷移動(CT)塩を用いることが最も有効的である。通常、CT 塩はドナー分子層と磁性金属イオン層が交互に積層し、これらの両層の界面においてドナー分子層の伝導性 π 電子と磁性金属イオン層の局在 d スピンが相互作用 (π -d 相互作用) する。とくに、局在 d スピンが伝導性 π 電子を介して強磁性秩序化する時、伝導性 π 電子はスピン偏極し、電荷とスピンの 2 つの自由度を獲得することができる。このような金属伝導性と強磁性秩序化を同時に実現する CT 塩の作製を目指して本研究を行った。

本論文では、新しい屈曲型のドナー分子、テトラチアフルバレンキノン(チオキノ)-1,3-ジチオールメチドにエチレンジオキシ基やエチレンジチオ基を導入し、さらに分子骨格内の硫黄原子をセレン原子およびケトン基やチオン基をセレン基にそれぞれ置換した数多くの誘導体を合成し、それらの電気伝導・磁気性質について検討を行った。新しい屈曲型ドナー分子自身の特長として、(1) よく知られているドナー分子、テトラチアフルバレン(TTF)に匹敵する高い電子供与能

を有する、(2)最高被占有軌道の電子は分子全体に分布する、(3)屈曲した分子骨格のために CT 塩のパートナーである磁性金属イオンがドナー層内に入り込みやすい、などが挙げられる。さらに、エチレンジオキシ基およびエチレンジチオ基は、ドナー分子間の相互作用を強化するために低温まで金属伝導性を実現させる。セレン原子もまた、硫黄原子と比べて大きな van der Waals 半径を有するために積層したドナー分子間に大きな軌道の重なりをもたらし、金属伝導性を実現させる。さらに、セレン原子上に存在する大きな電子密度をもつ電子は、近傍に位置する磁性金属イオンの d スピンと強い π -d 相互作用を可能とする。

本研究で合成したドナー分子を、支持塩として磁性の FeX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) イオンおよびほぼ同じイオン半径をもつ非磁性の GaX_4^- イオンのアンモニウム塩を含むクロロベンゼン-エタノールまたは 1,2-ジクロロエタン溶液中で電気化学的酸化を行うことにより、対応する CT 塩を作製した。それら CT 塩の電気伝導・磁性性質を明らかにし、さらに FeX_4^- 塩と GaX_4^- 塩の両性質を比較することにより FeX_4^- 塩における π -d 相互作用の強さについて検討した。また、分子軌道計算を用いて d-d スピン間および π -d 間の相互作用の強さ (J_{dd} および $J_{\pi d}$) を算出し、実験より得られた結果と比較・検討した。

緒言では、本研究の背景と目的および概要について記した。

第 1 章では、エチレンジオキシテトラチアフルバレンオキノン-1,3-ジチオールメチド(1)と FeCl_4^- イオンおよび FeBr_4^- イオンの 1:1 塩について記した。室温電気伝導度は 1:1 組成とドナー分子の強い二量化のために 10^{-4} - $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ と低く、伝導挙動も室温から半導体的であった。 FeBr_4^- 塩の磁化率は、室温から 40 K 付近まで Curie-Weiss 則に従った。得られた Curie 定数、 $C = 4.85 \text{ emu K mol}^{-1}$ は高スピン状態の Fe(III) d スピンに基づく値に近く、Weiss 温度、 $\theta = -38 \text{ K}$ から d スピン同士の極めて強い反強磁性的相互作用が示唆された。さらに、この d スピンは $T_N = 15 \text{ K}$ の比較的高い温度で反強磁性秩序化した。

第 2 章では、分子骨格内にセレン原子を含み、さらに 1,3-ジセレノール基を有する、エチレンジチオジセレナジチアフルバレンオキノン-1,3-ジセレノールメチド(2)と MBr_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) イオンの 2:1 塩について記した。両塩ともに伝導挙動は室温から半導体的 (活性化エネルギー、 $E_a = 50$ - 70 meV) であったが、 FeBr_4^- 塩の d スピンは半導体的な伝導性 π 電子を介して $T_c = 3.8 \text{ K}$ で弱強磁性 (残留磁化: $4 \times 10^{-2} \mu_B$, 保磁力: 380 Oe) を示した。

第 3 章では、2 と MCl_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) イオンの 2:1 塩について記した。これらの 2:1 塩は MBr_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$) イオンの 2:1 塩と異なった結晶構造をもち、一次元性の積層構造をもつ 2 種類のドナー層から構成されていた。室温から 90 K 付近まで金属的な伝導挙動を示したが、90 K 以下では半導体的 ($E_a \approx 3 \text{ meV}$) となった。 FeCl_4^- イオンの d スピンは弱い相互作用 ($\theta = -2.6 \text{ K}$) を示した。

第 4 章では、2 の 1,3-ジチオール誘導体であるエチレンジチオジセレナジチアフルバレンオキノン-1,3-ジチオールメチドと MX_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) イオンの 2:1 塩について記した。いずれの塩も 4.2 K まで金属伝導性を示した。 FeBr_4^- イオンの d スピンは $C = 4.61 \text{ emu K mol}^{-1}$, $\theta = -9.7 \text{ K}$ の Curie-Weiss 則に従い、この d スピン同士は強く反強磁性的に相互作用した。5 T の磁場下、4.0 K における磁気抵抗は GaCl_4^- 塩で +4.0% であり、一方、 FeCl_4^- 塩では -14.7% の大きな負の値であった。これらの結果より、 FeCl_4^- 塩において π -d 相互作用が示唆され、さらに、加圧により π -d 相互作用が強められることも明らかにした。

第 5 章では、1 の対応するケトン体 (3) と FeCl_4^- イオンの 2:1 塩について記した。室温電気伝導度は 50 S cm^{-1} と高く、さらに 0.3 K まで金属的な伝導挙動を示した。一方、 FeCl_4^- イオンの d スピンは $T_N \approx 3 \text{ K}$ で反強磁性秩序化した。この FeCl_4^- 塩は屈曲したドナー分子の CT 塩において最初の反強磁性分子金属となった。

第 6 章では、3 の 1,3-ジセレノール誘導体と FeBr_4^- イオンの 2:1 塩について記した。計算により大きな $J_{\pi d}$ 値 (14.5 K) が見積もられた。0.45 K まで金属伝導性を保持し、一方、 FeBr_4^- イオンの d スピンは $T_N = 4.5 \text{ K}$ で反強磁性秩序化した。この温度は、これまで得られた反強磁性分子金属の中では最も高い値であった。さらに、2 T の磁場下における磁気抵抗の値は、0.45 K において約 -2% であり、反強磁性秩序化に π -d 相互作用が関与していること明らかにした。

第7章では、**2** のチオン体と MBr_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$)イオンの 2:1 塩について記した。計算より FeBr_4^- 塩の J_{dd} 値 (0.2 K) は小さい一方、極めて大きな $J_{\pi d}$ 値 (15.6 K) が見積もられ、非常に強い π -d相互作用が示唆された。 FeBr_4^- 塩および GaBr_4^- 塩の室温電気伝導度はそれぞれ 205, 110 S cm^{-1} と極めて高く、さらに 0.6 Kまで金属伝導性を示した。この FeBr_4^- 塩の単結晶を用いる磁化率および比熱の両測定により、反強磁性秩序化の温度が $T_N = 3.3 \text{ K}$ と決定された。この T_N 値はd-d相互作用のみから求められる温度(1.2 K)より高く、 π -d相互作用も大きく関与していることが示された。さらに、5 Tの磁場下 0.6 Kにおける FeBr_4^- 塩の磁気抵抗は-35%と極めて大きな負の値であった。また、磁化容易軸であるc軸方向に平行な磁場の印加ではスピフロップが起こる1.8 T付近において、磁気抵抗に大きなディップが観測された。一方、磁化困難軸であるa軸方向に平行な磁場の印加では上のようなディップは認められなかった。以上の結果から、この反強磁性秩序化は主として π -d相互作用に基づくものであることを明らかにした。この FeBr_4^- 塩はこれまでに得られた π -d系の中でも、金属伝導性と反強磁性秩序化に π -d相互作用が最も強く関与していることがわかった。

第8章では、エチレンジオキソ基やエチレンジチオ基で置換したジチアジセレンフルバレンチオキノン-1,3-ジチオールメチドの合成について検討した。これらのドナー分子を合成する過程で、ジチアジセレンフルバレンジチオレートの中の1つのセレン原子が骨格外の1つの硫黄原子と容易に交換することを見出した。このセレン-硫黄原子交換反応により、分子骨格内にセレン原子と硫黄原子を含む新しい屈曲型ドナー分子を合成した。

第9章では、**TTF**、ジセレンジチアフルバレン、テトラセレンフルバレン骨格を有するセレンキノン-1,3-ジセレンオールメチド誘導体を新しく合成した。これらの誘導体はケトンおよびチオン体と同様の電子供与能を示し、目標とする強磁性分子伝導体を開発する上で有力なドナー分子として期待されることがわかった。

結論では、本論文の全体を総括し、本研究で明らかとなった点と今後の展望について記した。本研究により π -d相互作用を強くするためには、屈曲型ドナー分子骨格へセレン原子の導入が極めて有効であることを明らかにした。

審査結果の要旨

本論文は、次世代の新しいエレクトロニクスとして注目されているスピントロニクスを分子系で実現化するために不可欠な強磁性分子金属の開発を目的として、新しい屈曲型ドナー分子の合成、これらのドナー分子と鉄(III)イオンの電荷移動 (CT) 塩の作製・結晶構造・電気伝導/磁気性質、そしてドナー分子の伝導性 π 電子と鉄(III)イオンの局在dスピンの π -d相互作用について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 分子骨格内にセレン原子を導入した数多くの新しい屈曲型ドナー分子を合成し、これらのドナー分子と磁性の鉄(III)イオンおよび非磁性のガリウム(III)イオンのCT塩を作製した。結晶構造解析、伝導/磁気測定およびバンド構造/スピン交換積分の理論計算により、各CT塩の伝導/磁気性質および π -d相互作用の詳細を明らかにした。
- (2) 3種類の屈曲型ドナー分子と FeCl_4^- イオンあるいは FeBr_4^- イオンのCT塩において、低温まで安定な金属伝導性と鉄(III)イオンのdスピンに基づく反強磁秩序化が同時に起こることを見出した。さらに、 FeCl_4^- イオンあるいは FeBr_4^- イオンのdスピンの反強磁秩序化にドナー分子の伝導性 π 電子が重要に関与することも明らかにした。
- (3) 屈曲型ドナー分子を用いた3種類のCT塩が反強磁性金属となったが、これらのCT塩はこれまでに知られている直線型ドナー分子に基づく反強磁性分子金属に比べ、鉄(III)

イオンの d スピンは強い π -d 相互作用により高い温度で反強磁性秩序化した。この結果は、CT 塩において強い π -d 相互作用を実現させる方法の一つとして、屈曲型ドナー分子の使用が極めて有効的であることを示した。

- (4) 反強磁性金属となった一つの CT 塩において、この反強磁秩序化にドナー分子の金属伝導性 π 電子が優先的に関与することを明らかにし、この結果は目標としている強磁性分子金属の開発に大きな手がかりを与えた。

以上の諸成果は、伝導性 π 電子と局在 d スピンが共存する分子物質における π -d 相互作用について重要な知見を与えるとともに、強磁性分子金属の作製および分子型スピン電界効果トランジスターの開発について有益な情報を与えたものであり、本分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。