

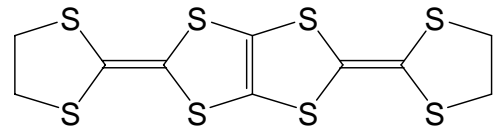
(BDH-TTP)₂(FeBr₄)_x(FeCl₄)_{1-x}の物性の組成依存性

(東工大院理工*, 兵庫県大院・物質理**)

○黒内 正博*, 宮崎 章*, 山田 順一**, 梅宮 将充**, 工藤 智*, 榎 敏明*

【序】

BDH-TTP は、磁性アニオンと錯体を形成する際に大きなドナー-アニオン間 π - d 相互作用が期待されるドナー分子である。転移温度(T_N)約 3 K に対イオン系の Fe³⁺スピンの反強磁性秩序を示す有機伝導体(BDH-TTP)₂FeBr₄[2]は、室温からヘリウム温度に至るまで金属的な伝導性を示すが、低温において抵抗の上昇が見られる。一方、磁気秩序を持たない同型の FeCl₄塩ではこのような低温での抵抗の上昇は見られない[1]。このことから、FeBr₄塩にみられる抵抗の上昇と対イオン系の磁気秩序との間には相関があると考えられる。この相関を明らかにするために、 π - d 相互作用の強さを連続的に変化させる目的で (BDH-TTP)₂(FeBr₄)_x(FeCl₄)_{1-x} を $x = 0.75, 0.5, 0.25$ の割合で合成し、各々の混晶の物性の比較、検討を行った。



BDH-TTP

【結果と考察】

まず、 $x = 1$ の塩の磁化容易軸(b 軸)方向の磁化率の温度変化を図 1 に示す。図から明らかなように、 $T_N \doteq 3$ K で反強磁性秩序状態に転移し、約 20 K に短距離秩序に基づくブロードなピークも観測された。結晶構造からは、FeBr₄⁻間 Br-Br 距離は a 軸方向(4.047 Å)の方が c 軸方向(4.355 Å)よりも短い、van der Waals 距離(3.9 Å)より長い。このことは、アニオン間の直接相互作用が小さいことを示唆しており、この相互作用が 20 K の温度で発現する短距離秩序の原因とは考えにくい。一方、ドナー-アニオン間 S-Br 距離(3.714 Å)は van der Waals 半径(3.8 Å)よりはるかに短く、アニオン-ドナー間の b 軸方向に大きな π - d 相互作用が期待される。ドナーの電子状態は低温まで金属状態であり、伝導電子を通じた相互作用が存在することを考えると、RKKY 的な π - d 相互作用がこの大きな磁氣的短距離秩序の起源になっていると考えられる。

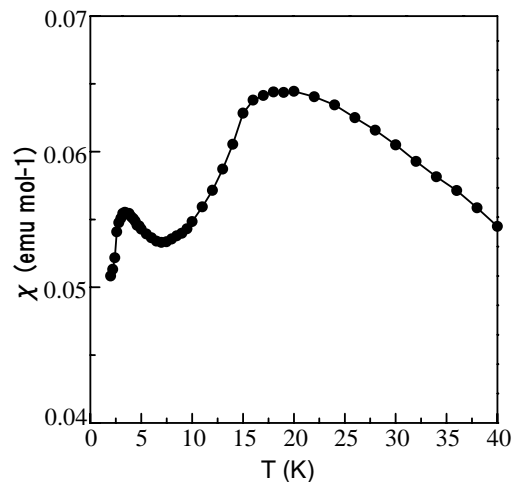
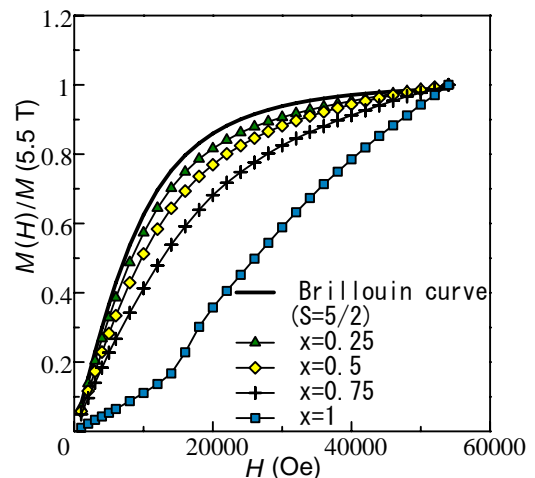
図1: FeBr₄塩の0.5 Tでの磁化率の温度変化

図2: 2 Kにおける容易軸方向の磁化過程 (磁化の値は5.5 Tの値で規格化してある)

次に、 FeBr_4 塩と各混晶塩の 2 K における容易軸方向の磁化過程を図 2 に示す。 FeBr_4 塩については、スピンフロップ転移が 1.4 T で起こる反強磁性的な挙動を示したが、その他の混晶塩については、全て常磁性的な挙動を示し、磁気秩序が消失している。 FeBr_4^- の割合が大きい $x = 0.75$ の塩でさえ磁気秩序が消失するのは、Br よりも Fe との結合距離、van der Waals 半径が共に小さい Cl が混入することで Fe^{3+} とドナーとの相互作用が減少し、短距離秩序が消失することによるものだと考えられる。また、混晶塩の磁化過程は、 FeCl_4^- 濃度の増加に従って急激に $S = 5/2$ のブリルアンカーブ曲線に近づくことから、 Fe^{3+} スピン間の反強磁性的相互作用がわずかな Cl^- イオンの存在で容易に弱まっていると示唆される。各混晶塩の Weiss 温度の絶対値、格子定数、X 線構造解析の結果から計算したハロゲン-硫黄間距離の van der Waals 半径に対する比率の FeCl_4^- 組成依存性を図 3 に示す（ただし、格子定数は $x = 1, 0.75, 0.5$ の塩のみ）。 FeCl_4^- の濃度が増えるにしたがって Weiss 温度の絶対値が急激に減少していくのに対し、格子定数は単調な変化をしている。一方、ハロゲン-硫黄間の相対距離は Cl^- の導入によって、増加する。このことから、Br が Cl に置換されることでドナー-ハロゲン間の波動関数の重なりが急激に減少し、交換相互作用が小さくなるものと思われる。

伝導面内(ac 面), 伝導面間(b 軸)の伝導度の温度変化(図 4, 図 5) は、どちらも全ての組成で金属的で、低温での立ち上がりが見られた。抵抗が立ち上がり始める温度は表 1 の通りである。 FeCl_4^- が少量混入しただけで抵抗が上昇する温度が急激に低くなる傾向は Weiss 温度の組成依存性の傾向に一致しており、伝導と磁性の間に相関があることを示唆している。 FeBr_4 塩については、抵抗が上がり始める温度と短距離磁気秩序が生じる温度が大体一致していることから、短距離秩序に伴い生じた局所的な内部磁場が抵抗の上昇に寄与していると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Kikuchi et al. *J. Solid State Chem.* **168**, 503-508 (2002)
- [2] 工藤智, 宮崎章, 榎敏明, 山田順一 分子構造総合討論会 2004

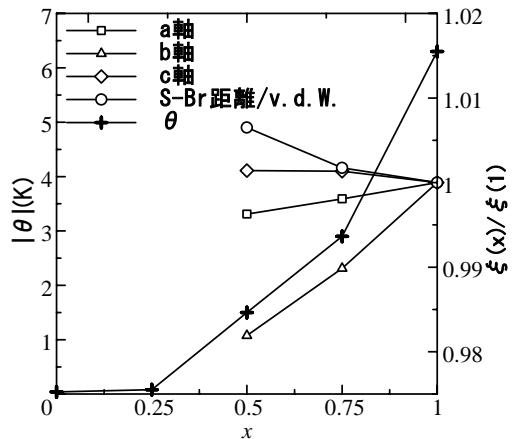


図3: Weiss温度, 格子定数, ハロゲン-硫黄間距離の組成変化。ただし、 $\xi = a, b, c$, ハロゲン-硫黄間距離。

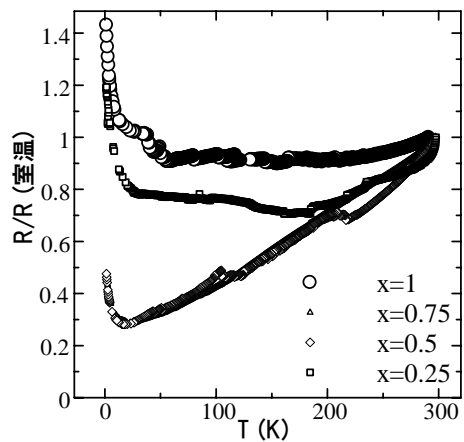


図4: 面内伝導度の温度変化

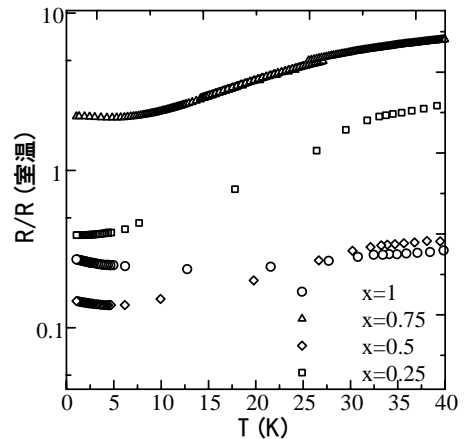


図5: 面間伝導度の温度変化

	$x = 1$	$x = 0.75$	$x = 0.5$	$x = 0.25$
面内	34.8 K	22.8 K	16.7 K	26.2 K
面間	12.8 K	7.4 K	6.2 K	6.2 K

表 1: 抵抗が立ち上がり始める温度