

(n-C₃H₇)₄N[Fe(II)Fe(III)(C₂O₂S₂)₃]鉄混合原子価錯体の

微量非磁性置換による特異な電荷移動挙動の消失

(東大院総合文化) ○榎本真哉, 小島憲道

【序】

スピン状態がスピントロニクス領域に位置する鉄混合原子価錯体では、電荷とスピンの挙動が結合した現象が見られる。鉄原子は、通常硫黄が配位した場合は低スピン状態を、酸素が配位した場合は高スピン状態を取ることを考慮して、図1に示す磁性層を持つ鉄混合原子価錯体、(n-C₃H₇)₄N[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]が開発された。この物質は低温では $T_c = 7$ K で強磁性転移を起こし、それに加えて図1に示すように、120 K 付近で Fe^{II}-Fe^{III} 間で電荷移動とスピン転移が同時に起こる、温度ヒステリシスを伴った新奇な相転移が観測される。この相転移はメスバウアースペクトルからも確認されており、120 K より高温では Fe^{II}($S = 2$)-Fe^{III}($S = 1/2$) の高温相(HTP)と呼ばれるスピン状態を、低温側では Fe^{II}($S = 0$)-Fe^{III}($S = 5/2$)の低温相(LTP)と呼ばれるスピン状態を取ることが明らかとなっている[1]。この電荷移動とスピン転移が結合した現象は、[Fe^{II}Fe^{III}(dto)₃]層に由来する現象であり、この物質の磁性発現の機構を探る上で、磁気ネットワークの切断はひとつの有効な手段となる。この観点から、磁性金属元素である Fe^{II} を非磁性金属元素である Zn^{II} に置換した (n-C₃H₇)₄N[Fe^{II-1-x}Zn^{II-x}Fe^{III}(dto)₃] を合成し、その磁性を調べた。

【実験】

(n-C₃H₇)₄N[Fe^{II-1-x}Zn^{II-x}Fe^{III}(dto)₃]粉末サンプルは、M^{II} の原料として適切な比の FeCl₂/ZnCl₂ 混合物を用い、文献に従って合成した[4]。Fe^{II}/Zn^{II} の混合比は JEOL JSM-6700F 電解放射型電子顕微鏡に設置された JEOL EX-23000BU エネルギー分散型スペクトル測定器によって決定し、x=0.00, 0.05, 0.13, 0.26, 0.48, 0.96, 1.00 の濃度の物質が得られた。また、Rigaku multiflex 回折計を用いて、得られた物質がいずれも同形構造であることを確認した。

これらの物質について、Quantum-Design MPMS-5 SQUID 磁束計を用い、磁化率、磁化測定を行った。強磁性転移温度領域では、30 Oe の磁場下で零磁場冷却過程(ZFC)、磁場中冷却過程(FC)を、また 0 Oe の磁場下で残留磁化 (RM) 測定を行った。磁化率の温度依存性は、5000 Oe

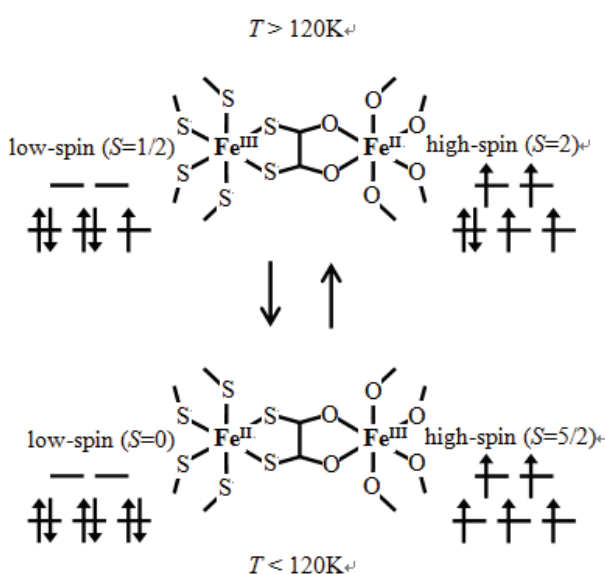


図1 鉄混合原子価錯体における特異な電荷移動を伴うスピン転移

の磁場下で 2-300 K の領域で行った。 ^{57}Fe メスバウアー測定は、 $\alpha\text{-Fe}$ を標準として、200 K と強磁性転移温度付近で測定を行った。

【結果と考察】

磁化率測定の結果、各サンプルは高温側で濃度比に応じた有効磁気モーメントを持つことが示された。また図 2 に示すように、強磁性転移温度以下の低温における磁化測定より、 $x = 0.00$ において見られる LTP 由来の強磁性相発現に対して、 $x = 0.05$ の低希釈濃度で LTP に加えて、HTP 由来の強磁性相が発現し、両相の混合状態になっていることが明らかとなった。さらに、 $x = 0.13$ でほぼ HTP 単独相へと移行し、一見、強磁性転移温度が上昇したかのような振る舞いを示す。その後、希釈率を増加させるに従って、HTP 由来の転移温度が低温にシフトし、 $x = 0.96$ 以上では測定温度範囲で磁気秩序状態を示さなかった。

これらの濃度に対応するメスバウアー測定の結果から考えると、 $x = 0.05$ 付近を境に HTP の安定化と LTP の不安定化が進行し、それ以上の濃度では全測定温度領域で $x = 0$ の場合に相当する $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$ の高温側における HTP 状態を取っており、このスピン状態は LTP よりも強い相互作用を持つことから、Zn 希釈により一旦 T_c が上昇し、その後ネットワークの希釈率が上がるにつれて再度相互作用が小さくなる過程を示していると考えられる。また、希釈率の増加に伴い、 $x = 0.48$ と 0.96 の間でワイス温度が強磁性から反強磁性的相互作用へと変化したことを考えると、高希釈率では強磁性相互作用を発現できるだけのスピンサイト間距離を維持できなくなり、強磁性転移を起こさなくなったと考えられる。

このようなスピン希釈に敏感な挙動は、低次元磁性体に特有の振る舞いであり、本物質群の基本的な磁気構造が、鉄混合原子価錯体の層状構造によって担われていることを示唆している。

【文献】

- [1] N. Kojima, et al., *Solid State Commun.* **120** (2001) 165.
 [2] (a) M. Itoi, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **6** (2006) 1198., (b) N. Kojima, et al., *Hyperfine Interactions*, **156-157** (2004) 175.

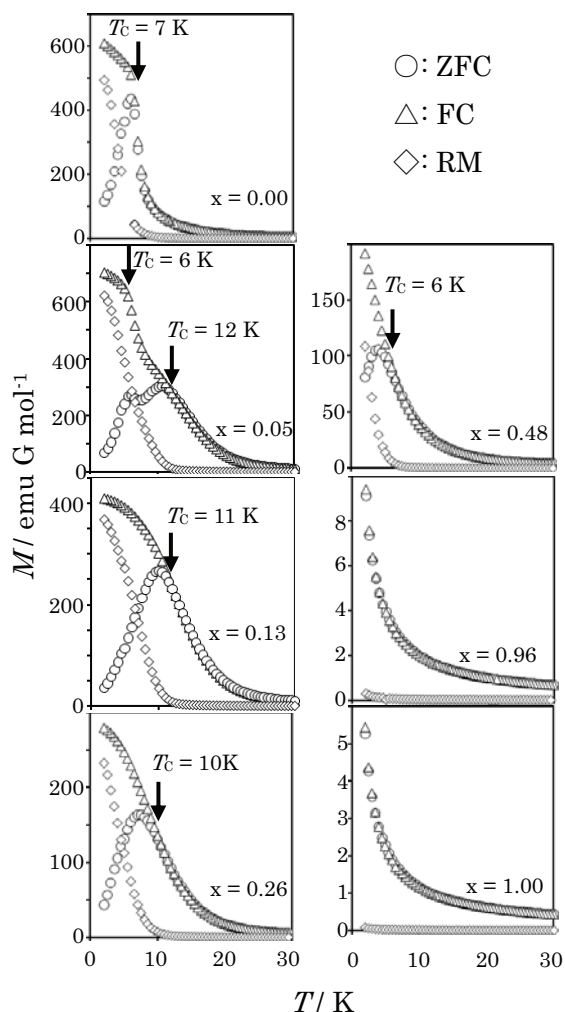


図 2 強磁性転移点近傍での、各希釈率におけるの磁気転移挙動