

(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}の合成と特異な輸送特性

(京大院理¹, 長岡技科大², NHMFL³) 川口 玄太¹, 前里 光彦¹, 北川 宏¹, 今久保 達郎², David Graf³, Anhdika Kiswandhi³, James S. Brooks³

Synthesis and Anomalous Transport Properties of (DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}

(Kyoto Univ.¹, Nagaoka Univ. of Tech.², NHMFL³) Genta Kawaguchi¹, Mitsuhiro Maesato¹, Hiroshi Kitagawa¹, Tatsuro Imakubo², David Graf³, Anhdika Kiswandhi³, James S. Brooks³

【序】DIETSe (= diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)は TTF 類縁体のドナー分子であり、高伝導性を得るために環骨格の拡張や硫黄のセレン置換を行っているほか、ヨウ素置換基をもたせることでドナーの伝導π電子と磁性アニオンとの相互作用(π-d 相互作用)の向上を狙った設計となっている(図 1)^[1]。

(DIETSe)₂FeX₄[X=Cl, Br]の系は、図 2 のような同形構造を有する。ドナーのヨウ素置換基と磁性アニオンのハロゲン間は、ファンデルワールス半径和よりも短く、この原子間接触(赤色破線)が、骨格の保持に寄与していると考えられている。(DIETSe)₂FeX₄[X=Cl, Br]はともに擬一次元有機導体であり、室温から低温まで金属的挙動を示す。しかし、低温域では、ハロゲン種の違いによって、物性が異なっている。Cl 塩では、約 12 K で伝導性π電子のスピン密度波(SDW)転移が起き、約 2.5 K で Fe スピンの反強磁性(AF)転移が起こるのに対して、Br 塩では、約 7 K で反強磁性転移と同時に金属-絶縁体転移が起こる^[2]。また、磁化率や磁気トルクの測定により決定された磁化容易軸の方向や、伝導性π電子と局在スピンの相互作用に起因する磁気抵抗の異常なども、Cl 塩と Br 塩では異なることがわかっている。

本研究では、こうした物性と構造の相関や、磁気抵抗などに見られるπ-d 相互作用の詳細を調べることで、この系を統一的に理解することを目的として、混晶(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}の合成と物性測定を行った。

【実験】TBA-FeCl₄ と TBA-FeBr₄ を支持電解質として用いた電解合成によって、混晶(DIETSe)₂FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}を得た。得られた試料は、単結晶 X 線構造解析や SEM/EDX によって組成・構造の評価を行った。各組成の混晶の相挙動を調べるため、単結晶を用いて伝導度測定を行った。また、π-d 相互作用の詳細について調べるために、磁気抵抗、磁気トルクの測定を行った。

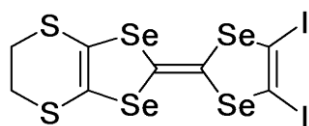


図1. DIETSe分子

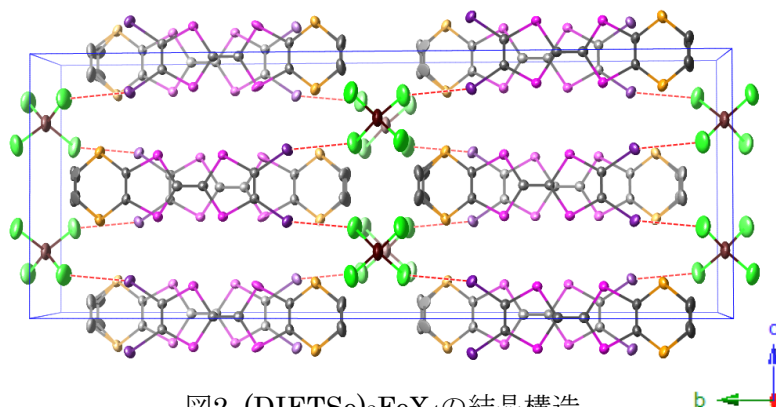


図2. (DIETSe)₂FeX₄の結晶構造

【結果と考察】SEM/EDXにより、混晶中でBrとClは均一に固溶しており、混晶の組成は、合成時の組成と等しいことが確かめられた。単結晶X線構造解析から、混晶の結晶構造はCl塩、Br塩と同形であり、格子パラメータはBr含有率が増加するにつれ、ほぼ線形に増加することがわかった(図3)。伝導度測定から求めた混晶の相図を図4に示す。Br含有率が増加すると、SDW相が低温まで抑制され、AF転移温度は上昇することが明らかとなった。特に、 $x = 0.75$ の混晶では、Br塩と同様に、SDW転移とAF転移が同時に起こっていることがわかった。これらの結果は、Brの増加により、次元性、 π -d相互作用の大きさが向上していることを示唆しており、系統的な混晶化によって、物理パラメータが制御できていることを示している^[3]。

さらに、混晶の π -d相互作用について調べるため、35 Tまでの強磁場下での磁気トルクおよび磁気抵抗測定を行った。図4に FeBr_3Cl 塩の磁気トルク、磁気抵抗測定の結果を示す。磁気トルク、磁気抵抗とも15 Tを境にAF秩序に伴うヒステリシスが見られ、伝導性と磁性の相関が顕著に現われている。同様の履歴現象は FeBr_2Cl_2 塩でも見られたが、 FeBr_4 塩では磁気トルクにヒステリシスは観測されていない。また、 FeBr_2Cl_2 塩では母物質の FeCl_4 塩よりも低い圧力下で、磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移が観測された^[4]。当日は他の組成の混晶も含め、議論する予定である。

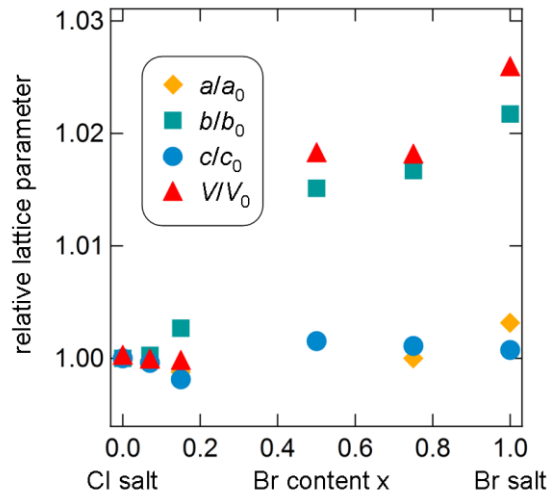


図3. 格子パラメータの比

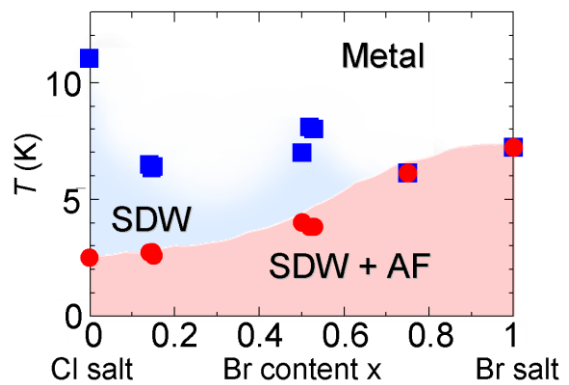


図4. 混晶 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ の相図

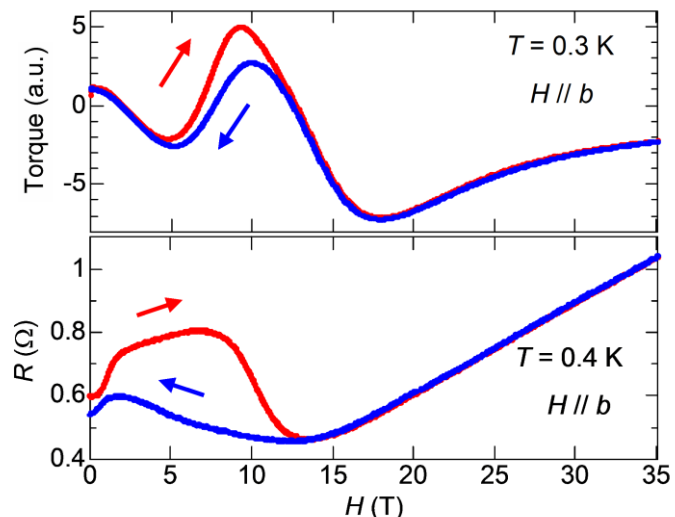


図5. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ の磁気トルク(上)と磁気抵抗(下)

- [1] T. Imakubo *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1883-1884 (1997).
- [2] T. Shirahata *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381-3390 (2006).
- [3] 川口 他, 日本物理学会 第 67 回年次大会 24aBK-6.
- [4] 前里 他, 日本物理学会 第 67 回年次大会 24aBK-7.