

ヨウ素結合型 π - d 混晶系 $(\text{DIETSe})_2\text{MBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$]の 特異な物性

(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, Andhika Kiswandhi³, James S. Brooks³

Anomalous physical properties of iodine-bond-type π - d mixed crystal system $(\text{DIETSe})_2\text{MBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}$]

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

【序】DIETSe (= diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)はTTF類縁体のドナー分子であり、そのドナー分子の設計戦略では、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遍歴 π 電子と磁性アニオンの d 電子スピンとの相互作用(π - d 相互作用)を狙っている(図 1a)^[1]。そして開発された

$(\text{DIETSe})_2\text{MX}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$]は、同形構造を有する擬一次元有機導体であり、 π 電子のスピン密度波(SDW)不安定性に加え、 d 電子スピンを有するFe塩では反強磁性(AF)秩序が共存する。図 1b に結晶構造を示す。a 軸方向、ドナーが head-to-tail に積層カラムを形成しており、バンド計算より図 1c のような擬一次元フェルミ面の形成が予想されている。この系の特徴として、ドナーのヨウ素置換基と磁性アニオンのハロゲン間に、ヨウ素結合と呼ばれる、ファンデルワールス半径和よりも 5%程度短い原子間接触(赤色破線)が見られる。このヨウ素結合は積層構造の保持だけでなく π - d 相互作用などにも寄与していると考えられており、実際、 $(\text{DIETSe})_2\text{MX}_4$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$]の物性は、ハロゲン種によって、大きく異なる。

そこで我々は、物性制御の手法として、ヨウ素結合相互作用に着目し、アニオンサイトのハロゲン種を固溶させ、混晶を合成することを考えた。加えて、圧力、磁場などの複合条件も駆使し、物性の精密な制御を目指した。

そこで我々は、物性制御の手法として、ヨウ素結合相互作用に着目し、アニオンサイトのハロゲン種を固溶させ、混晶を合成することを考えた。加えて、圧力、磁場などの複合条件も駆使し、物性の精密な制御を目指した。

【実験】TBA-MX₄ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$]を支持電解質として用いた電解合成によって、混晶 $(\text{DIETSe})_2\text{MBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; 0 \leq x \leq 1$]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、単結晶を用いて電気伝導度測定を行った。さらに、混晶の電子状態について詳細に調べた

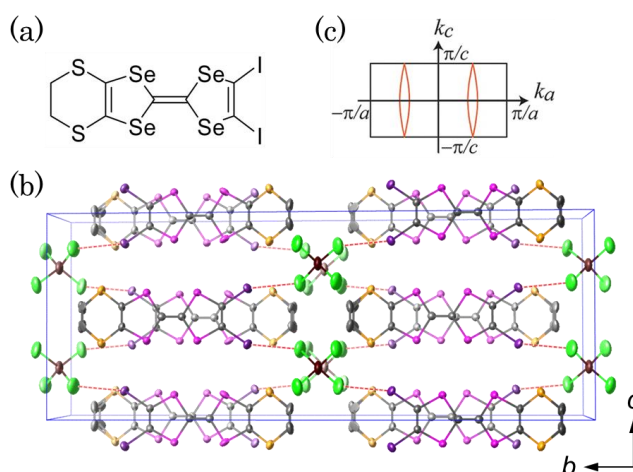


図1. (a)DIETSe分子 (b) $(\text{DIETSe})_2\text{FeCl}_4$ の結晶構造 (c)フェルミ面

め、特に MBr_2Cl_2 塩 [$M = Fe, Ga$] を中心に、詳細な物性測定を行った。

【結果と考察】SEM/EDX により、混晶中で Cl と Br は均一に固溶しており、混晶の組成は、合成時の仕込み比と等しいことが確かめられた。単結晶 X 線構造解析から、混晶の結晶構造は母物質と同形であった。伝導度測定から求めた混晶 $(DIETSe)_2FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}$ の相図を図 2 に示す。左端の $FeCl_4$ 塩では、約 11 K で π 電子のスピン密度波(SDW)転移が起き、約 2.5 K で d 電子スピンの反強磁性(AF)秩序が起こる。一方、右端の $FeBr_4$ 塩では、約 7 K で AF 転移が起こり、また非磁性の $GaBr_4$ 塩では SDW 転移が最低温まで抑制されている^[2]。中間組成に相当する混晶では、Br の増加にともない、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。これらの結果は、Br の増加により、次元性、 π - d 相互作用が増大していることを示しており、混晶化でヨウ素結合相互作用を調節することにより、物性の制御が可能であることがわかった。

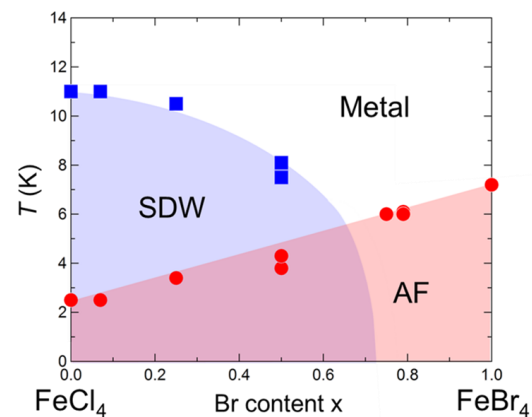


図2. 混晶 $(DIETSe)_2FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}$ の相図

MBr_2Cl_2 塩 [$M = Fe, Ga$] の詳細な物性を調べるために、極低温での磁化・磁気トルク測定、圧力下での伝導度測定、45 T までの磁気抵抗測定を行った。 $FeBr_2Cl_2$ 塩の場合、ネール温度以下では AF 秩序に起因して、磁化、磁気抵抗に異常が現れるが、約 1 K 以下の低温下において、磁化、磁気抵抗に混晶特有のヒステリシスを発見した。ヒステリシスはスピントラップ転移近傍に現れ、低温ほど大きな幅をもつことが明らかとなった。磁化のヒステリシスは母物質では観測されず、混晶化による不均一な磁気構造が関与しているものと考えられる。圧力実験では、 MBr_2Cl_2 塩 [$M = Fe, Ga$] はそれぞれ約 2.2, 3.1 kbar 以上で SDW 相が完全に抑制されることがわかり、 MCl_4 塩 [$M = Fe, Ga$] との比較から混晶化による化学圧力は約 3 kbar であることがわかった。SDW 臨界圧力以上では、 MBr_2Cl_2 塩 [$M = Fe, Ga$] の磁気抵抗に著しい抵抗増加が観測された(図 3)。これは、圧力によって抑制された SDW が、強い磁場によって実効的に次元性が下がり復活する、磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移であると考えられる。さらに $GaBr_2Cl_2$ 塩の磁気抵抗では、30 K という高温まで明瞭な磁気量子振動が観測された。このことは、結晶の質の良さを示すと共にこの系が非常に小さな有効質量を有することを意味する。

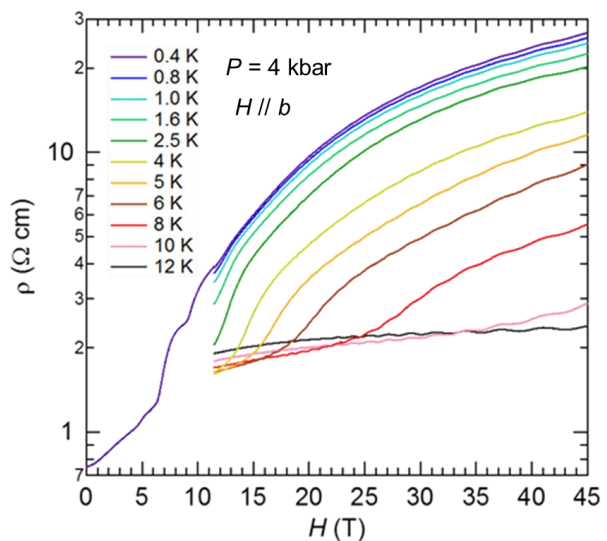


図3. $(DIETSe)_2GaBr_2Cl_2$ の磁気抵抗

[1] T. Imakubo *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1883-1884 (1997).

[2] T. Shirahata *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381-3390 (2006).