

1P029

有機-無機ペロブスカイト型化合物 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2FeCl_4$ の

構造相転移と磁気物性

(広島大院・理¹, 広島大院・先端²)

中山 祐輝¹, 韓 晶¹, Kseniya Maryunina¹, 西原 禎文¹, 鈴木 孝至², 井上克也¹

Structural phase transition and magnetic properties in organic-inorganic perovskite like compound $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2FeCl_4$

(Graduate School of Science, Hiroshima Univ.¹, Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima Univ.²)

○Yuki Nakayama¹, Jing Han¹, Kseniya Maryunina¹, Nishihara Sadafumi¹, Takashi Suzuki²

【序】

強弾性とは、自発的に歪みが秩序し、外からの応力によりそれらの方向を反転することのできる性質のことである。近年、複数の強秩序(強磁性、強誘電性、強弾性)を有するマルチフェロイック物質は、各々の強秩序が相互に関連(交差相関)し、特異な物性を示すことから盛んに研究が行われている。中でも強誘電性と強磁性を有するマルチフェロイクスについては、デバイスへの応用性の期待から盛んに研究が行われているが、強弾性と強磁性を有するマルチフェロイクスについては、あまり報告例がなく、新たな交差相関物性の発現が期待される。

当研究室では、金属イオンとハロゲンからなる二次元シートの中に有機アンモニウムイオンが挟まれた構造を持つ有機-無機ペロブスカイト型化合物の研究を行っており、 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2FeCl_4$ ($n=1,2$)は、室温下で強弾性、100 K 付近でそれぞれ、反強磁性、弱強磁性を示すことが知られている。また、 $n=2$ の化合物では、強誘電的な挙動も観測されている。

しかし、 $n=1,2$ の化合物は吸湿性が強く、潮解性であるため、取り扱いにくく、測定に支障がある。そこで、本研究では、吸湿性のない化合物の合成を目指し、2-Phenylethylamine を用いた化合物合成を行った。

【実験】

窒素雰囲気下において 2-Phenylethylamine・HCl と $FeCl_4 \cdot 4H_2O$ を 2:1 の割合で加熱したエタノールに溶解させ、冷暗所に放置することで、潮解性のない淡黄色の透明板状結晶

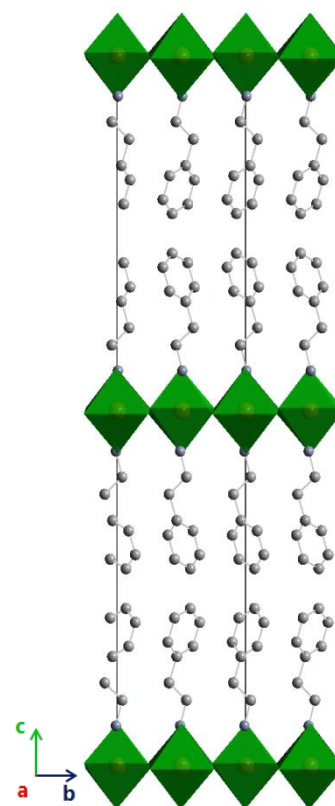


図 1 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2FeCl_4$ の結晶構造(295 K)

を得た。得られた結晶を用いて、単結晶 X 線構造解析、示差走査熱量測定、偏光顕微鏡観察、磁気測定により物性評価を行った。

【結果と考察】

295 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果、空間群は *Pbca* であり、Fe(II)イオンと Cl⁻イオンから成る二次元シートの間には 2-Phenylethyl ammonium が挟まれた層状構造を取っていることがわかった(図 1)。

次に、相転移の有無を調べるため、示差走査熱量測定を行ったところ、345 K と 432 K にヒステリシスを伴う熱量変化が観測され、構造相転移およびそれに伴う強秩序相転移の可能性が示唆された。

そこで、強弾性を有するかどうかを調べるため、偏光顕微鏡観察を行ったところ、加熱前の結晶(図 2)では、ドメイン構造は観測されないが、一度 432 K 以上に加熱した結晶(図 3)では、ドメイン構造が生成することがわかった。また、345 K から 432 K においては、応力印加によってドメイン構造が生じることが観測され、強弾性を有していることが明らかとなった。これより、432 K の熱量変化は、晶系の変化を伴う強弾性相転移に起因するものであると考えられる。

次に磁気測定を行った結果、98 K で反強磁性転移を示す弱強磁性的特徴を示した。これは、Fe(II)イオンと Cl⁻イオンから成る八面体の歪みにより、スピン間の反転対称が破れ、DM 相互作用が働いたためであると考えられる。また、単結晶による磁化の磁場依存測定では、c 軸垂直方向に磁場を印加した際に磁気ヒステリシスが観測された(図 4)。これより、反強磁性に配列したスピンは DM 相互作用により、ab 平面内で傾斜していると考えられる。

当日はこれらの詳細、について詳しく述べるとともに、強弾性と弱強磁性の関係についても議論する予定である。

【参考文献】

- [1] T. Suzuki *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1983**, 52, 1669-1675
- [2] Jing Han *et al.*, *inorg. chem.*, **2014**, 53, 2068-2075
- [3] Jing Han *et al.*, *inorg. chem.*, **2015**, 54, 2866-2874

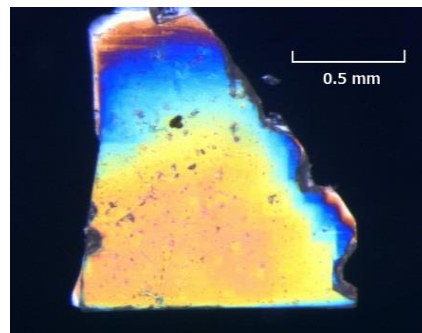


図 2 偏光顕微鏡画像(加熱前)

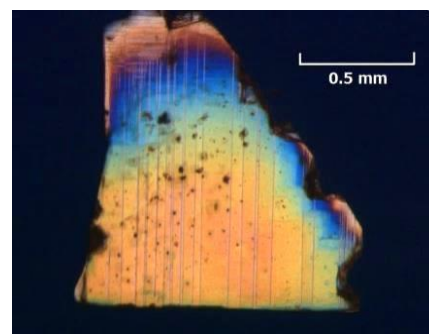


図 3 偏光顕微鏡画像(445 K 加熱後)

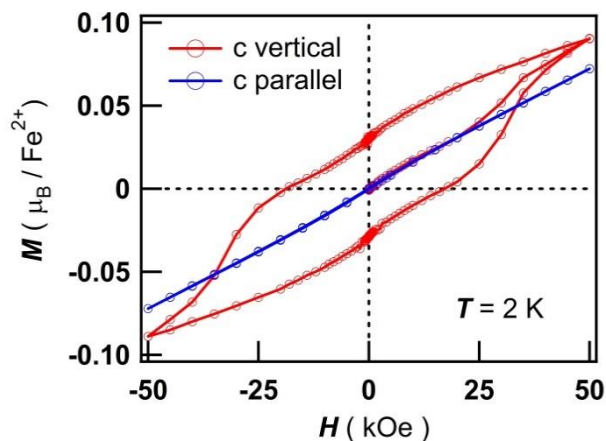


図 4 磁化の磁場依存測定