

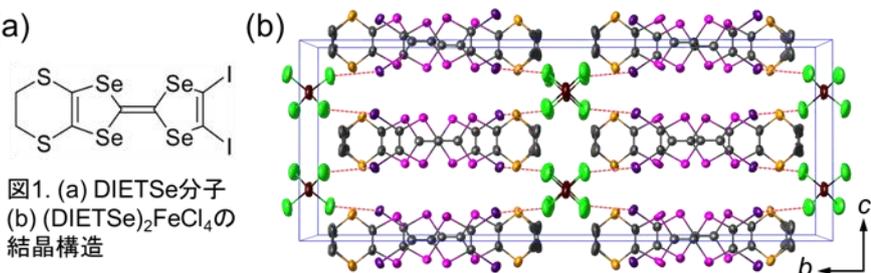
π - d 複合系 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ の強磁場物性

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

Physical properties of π - d hybrid $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ under high magnetic field

(Kyoto Univ.¹, Nagaoka Univ. of Tech.², NHMFL³) ○Genta Kawaguchi¹, Mitsuhiko Maesato¹, Tokutaro Komatsu¹, Hiroshi Kitagawa¹, Tatsuro Imakubo², David Graf³, Anhdika Kiswandhi³, James S. Brooks³

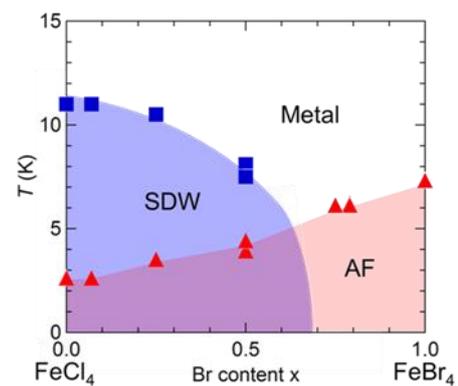
【序】DIETSe (= diiodo(ethylenedithio)tetraselenafulvalene)は TTF 類縁体のドナー分子であり、そのドナー分子の設計戦略では、高伝導性を得るために環骨格の拡張や硫黄のセレン置換を行っているほか、(a)



ヨウ素置換基を導入す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]。そうして開発された $(\text{DIETSe})_2\text{MX}_4$ [$M = \text{Fe}, \text{Ga}; X = \text{Cl}, \text{Br}$]は、同形構造(図 1b)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^[2]。我々は、この系がヨウ素結合によるドナー—アニオン間の原子間接触(図 1b 中、赤色破線)によって同形構造を保持しながら、ハロゲン種により大きな物性の差異を示すことに着目し、混晶系 $(\text{DIETSe})_2\text{MBr}_{4x}\text{Cl}_{4(1-x)}$ [$0 < x < 1$]の研究を行ってきた。得られた混晶は母物質と同形であり、図 2 に示すように、混晶化により SDW 不安定性と π - d 相互作用を系統的に制御することに成功した。さらに $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_2\text{Cl}_2$ において、母物質には見られない、混晶化誘起の磁気ヒステリシス現象を発見した^[3]。

今回、我々は、混晶の電子状態についてさらに理解を深めるために、前回報告した FeBr_2Cl_2 塩よりも強い π - d 相互作用を有する混晶 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ について詳細な物性測定を行った。

【実験】TBA- FeX_4 [$X = \text{Cl}, \text{Br}$]を支持電解質として用いた電解合成によって、混晶 $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ を得た。得られた試料は、単結晶 X 線構造解析や SEM/EDX によって構造・組成の確認を行った。磁性の評価のために、単結晶を用いて磁化率測定、磁気トルク測定を行った。磁性と伝導性の相関について調べるために、米国強磁場施設にて 35 T までの磁気抵抗、磁気トルク測定を行った。



【結果と考察】配向した多数の単結晶を用いた磁化率測定から、 FeBr_3Cl 塩は約 6 K で Fe^{3+} の d 電子スピンの AF 転移を示すことがわかった。また、 T_N 以下での磁気異方性から、磁化容易軸は bc 面内に存在することが示唆された(図 3)。磁気異方性についてさらに詳細に調べるために、磁気トルクの磁場角度依存性を測定したところ、磁化容易軸は b 軸から c 軸に 45° の方向であることがわかった。これは磁化率測定の結果とよく一致している。また我々は 1 K 以下の低温下で磁気トルクにヒステリシスを見出した。ヒステリシスは約 12 T を境に生じ、AF 相に由来すると考えられる。前述のように、磁気ヒステリシスは母物質には現れないが、混晶の FeBr_2Cl_2 塩および FeBr_3Cl 塩では観測されたことから、混晶化によるランダムな磁氣的相互作用が効いている可能性が高い。さらに、磁気抵抗にも非常に大きなヒステリシスループが観測され(図 4)、磁性と伝導性に強い相関があることがわかった。磁気抵抗について詳細に温度を変えて測定を行ったところ(図 5)、高磁場側の抵抗の著しい増加が昇温によって抑制されることがわかった。これは、化学圧力によって抑制されていた SDW が、強磁場によって実効的に系の次元性が下がることで復活した、磁場誘起スピン密度波(FISDW)転移によるものであると考えられる。興味深いことに、低温では d 電子スピンの AF 秩序による絶縁相から FISDW 相に直接転移しているように見える。このような特殊な相転移は前例がなく、今回初めて観測されたものである。さらに 20 T 以上では非常に明瞭な磁気量子振動が観測され、DFT 計算による Fermi ポケットとよく対応する振動であることが確認された。

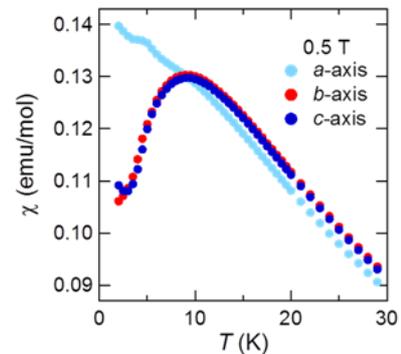


図3. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ の磁化率

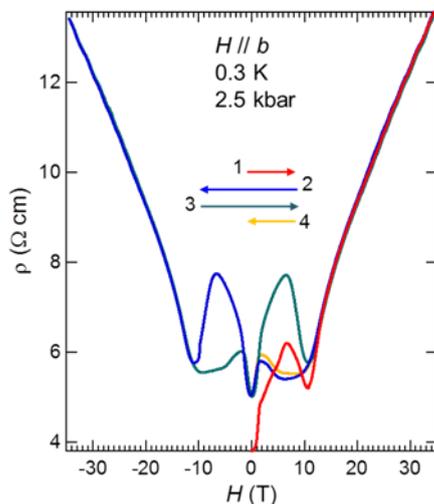


図4. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ の磁気抵抗のヒステリシスループ

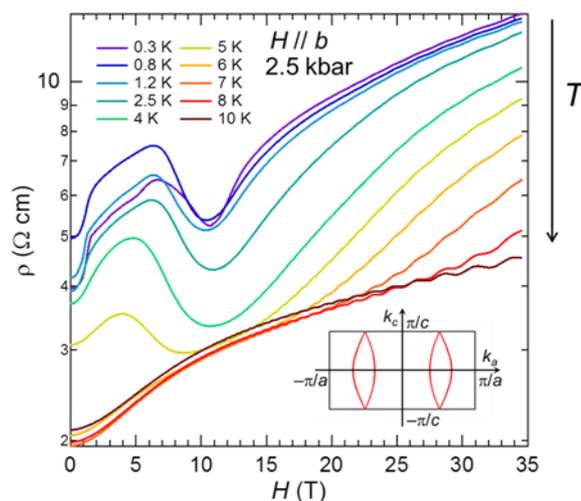


図5. $(\text{DIETSe})_2\text{FeBr}_3\text{Cl}$ のさまざまな温度での磁気抵抗とフェルミ面(インセット)

- [1] T. Imakubo *et al.*, *Synth. Met.*, **86**, 1883-1884 (1997).
- [2] T. Shirahata *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3381-3390 (2006).
- [3] G. Kawaguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, doi: 10.1002/anie.201503824.