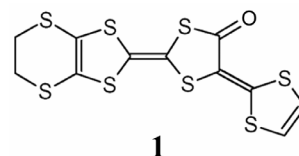


(阪府大先端研・CREST・阪府大院工・理研・東北大院理)

○松本拓也・杉本豊成・野口 悟・香取浩子・根岸栄一・藪田 俊・豊田直樹

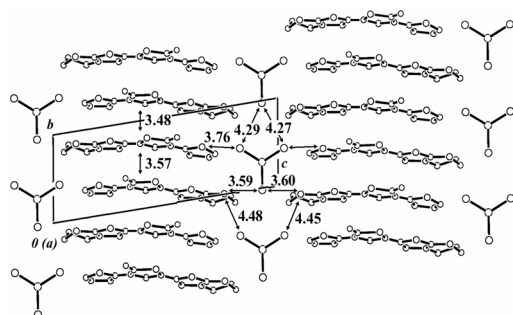
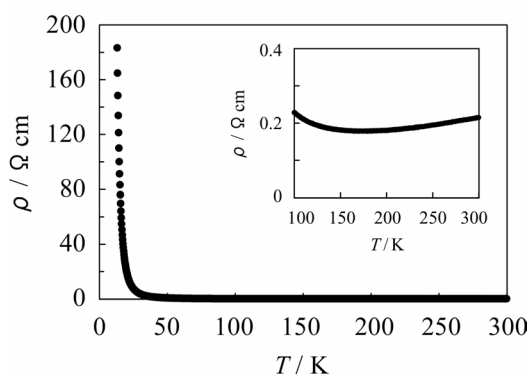
## 【緒言】

伝導性 $\pi$ 電子と局在 $\pi$ , d あるいは f スピンが相互作用し、特異な電気伝導・磁気性質の発現が期待される有機磁性伝導体の作成に大きな注目が集まっている。すでに、常磁性/超伝導, 反強磁性/超伝導, 強磁性/金属伝導, また 17 T 以上の強磁場下において強磁性/超伝導をそれぞれ発揮する, 磁性イオンを対アニオンとする $\pi$ ドナー分子の電荷移動塩が作成された。しかし, これらの電荷移動塩中の伝導性 $\pi$ 電子と局在 d スピンとの相互作用は特別の場合を除いて極めて弱く, 特異な磁性と伝導性は互いに無関係に個別に発現している。我々は, 最近当研究室で合成したエチレンジチオテトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド(**1**)の FeBr<sub>4</sub> 塩において, **1** の伝導性 $\pi$ 電子を介して FeBr<sub>4</sub> イオンの Fe(III)d スピンが強磁性相互作用することを見出した。<sup>1)</sup> 今回, 1 K 付近で Fe(III)d スピンが強磁性秩序化し, さらに, それに伴って誘電異常が起こることを報告する。



## 【結果・考察】

**1** の CS<sub>2</sub> 溶液と 10 倍モル当量の FeBr<sub>3</sub> の CH<sub>3</sub>CN 溶液を接触させて 1 週間室温下で放置すると, 2 溶液の界面に **1**<sub>2</sub>・FeBr<sub>4</sub> の針状晶の黒色結晶が得られた。**1**<sub>2</sub>・FeBr<sub>4</sub> は, **1** の伝導層と FeBr<sub>4</sub> イオンの磁性層が交互に積層した結晶構造を有する(図 1)。**1** が交互に分子の向きを変えながらスタックし, FeBr<sub>4</sub> イオンは **1** のカラム間で square lattice を形成する。室温の $\sigma$ 値は 4.6 S cm<sup>-1</sup> であり, 170 - 300 K の温度範囲で金属伝導性質を示した(図 2)。170 K 以下では半導体的挙動に変化するが, その活性化エネルギーは 9.7 meV と低い。FeBr<sub>4</sub> イオンの d スピン間は 15 - 300 K の温度範囲では弱く反強磁性的に相互作用( $\theta = -4.0$  K)するが, 15 K 以下では強磁性的相互作用に変化した(図 3)。また, 15 K 以下で ESR における g 値, 線幅  $\Delta H_{pp}$  が共に急激に増大することから, FeBr<sub>4</sub> イオンの d スピンによる秩序化が形成されつつあることが示唆された。

図 1 **1**<sub>2</sub>・FeBr<sub>4</sub> の結晶構造図 2 **1**<sub>2</sub>・FeBr<sub>4</sub> の電気伝導度の温度依存

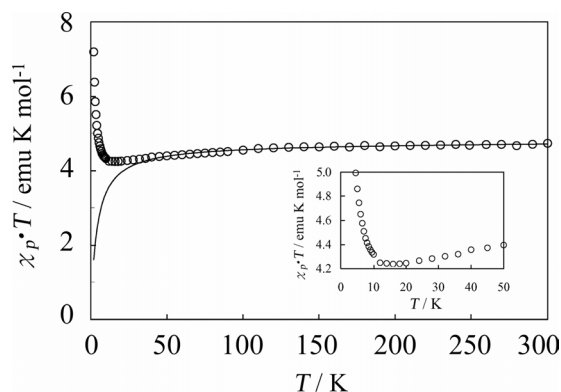


図3  $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  の  $\chi_p \cdot T$  の温度依存

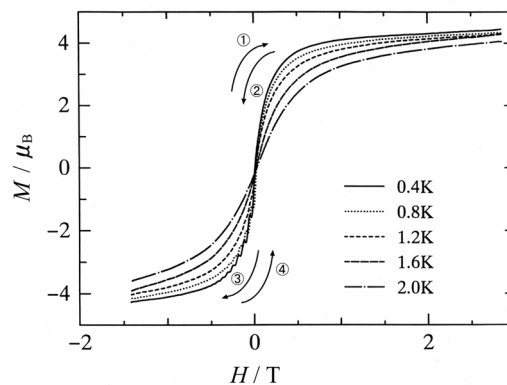


図4  $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  の磁化曲線

0.4 - 2.0 K の各温度で測定した磁化曲線の磁場の正負・増減による4つのパート①～④ (図4)をそれぞれ Arrott・プロット( $M^2 - H/M$ )し、横軸を切る逆対磁率( $H/M$ )の温度依存より、強磁性相転移温度( $T_c$ )を  $0.9 \pm 0.3$  K と決定した(図5)。一方、磁気比熱( $C_{mag}$ )の温度依存では、強磁性相転移に基づくピークが 0.87 K で現れた(図6)。<sup>2)</sup> 得られた磁気エントロピー( $S_{mag}$ ,  $13.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )は、 $\text{Fe}^{3+}$  スピンによる理論値( $R \ln 6 = 14.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )にほぼ近い値を示した。

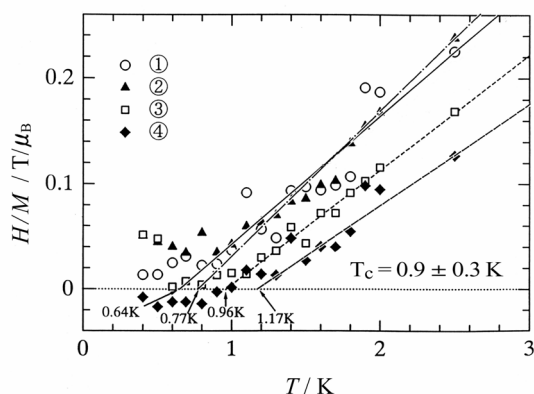


図5  $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  の逆対磁率( $H/M$ )の温度依存

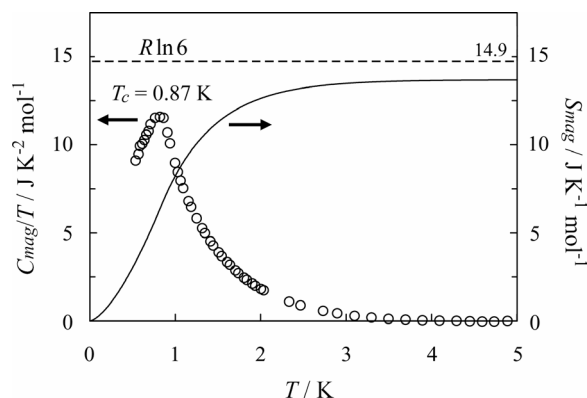


図6  $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  の磁気比熱( $C_{mag}$ )および磁気エントロピー( $S_{mag}$ )の温度依存

また、**1** は湾曲した弓型の骨格構造をしているために電子密度分布に大きな偏りがあり、双極子モーメントが現れる。 $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  では、結晶中の **1** の双極子モーメントが同一方向に整列するため永久双極子モーメントが発生する。そこで  $1_2 \cdot \text{FeBr}_4$  の誘電性質を調べるため、3 端子法による複素誘電率を交流電場の周波数(1 - 100 k Hz)と振幅(20 - 500 mV)の関数として、4.2 - 45 K の温度範囲で測定を行った。誘電率は 10 K 前後で傾きに変化が起こり、また、それより高温側で二つの極大が存在した。それらの極大値は周波数が高くなるにつれて高温側にシフトし、誘電率の値も減少した。また、強磁性転移温度付近で誘電率に異常が認められたが、その詳細は現在検討中である。

#### 【文献】

- 1) T. Matsumoto, T. Sugimoto et al., *Inorg. Chem.*, **41**, 4763-4769(2002).
- 2) S. Noguchi, T. Matsumoto, T. Sugimoto et al., submitted to *Physica B*.