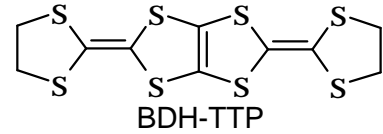


(東工大院理工、兵庫県立大院理^A)○工藤 智、宮崎 章、榎 敏明、梶田 憲一^A、坪 広樹^A、山田 順一^A

【序】有機伝導磁性体 κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄ は、平面对称型ドナーBDH-TTPと磁性アニオンFeBr₄から組成比2:1で構成されている[1]。Fig.1 に ab 面内における結晶構造を示した。



BDH-TTPからなる伝導層とFeBr₄⁻からなる磁性層とが交互に積層しており、その面間にvdW半径の和(3.8 Å)より小さいS...Br接触(3.714 Å)が存在することから、伝導 π 電子と磁性 d 電子間に相互作用が期待される。一方、Fig.2に示したように、アニオン層ではアニオン間におけるBr間距離は4.047 Åと4.355 Åと、vdW半径の和(3.9 Å)より大きいいため、アニオン間の直接相互作用は小さいと考えられる。電気伝導度は金属的で、室温で $\sigma_{RT} = 37 \text{ S cm}^{-1}$ を持ち、抵抗率は温度の低下に伴い減少し、約100 Kにおける最小値を経て増大していくが、測定最低温(~2 K)においても室温以下の電気抵抗率をもつ(Fig. 3)。100 K以下における伝導度の増大は活性化型ではないことから、この挙動は、エネルギーギャップが生じているのではなく、磁気散乱などの効果によるものだと考えられる。静磁化率はFe³⁺($S = 5/2$)により支配され、Weiss温度 $\Theta = -6.3 \text{ K}$ のCurie-Weiss則に従う温度依存性を示し、約4 Kにおいて b 軸を磁化容易軸とする反強磁性に転移する(Fig. 4)。このことは、アニオン間にはvdW半径の和より小さい接触が存在していないことから、磁気秩序状態の発現には π - d 相互作用が必要であることを示唆している。本研究では、より詳細な物性解明を行うために、常圧における2 Kの磁化過程、及び、高圧下の磁化測定を行った。

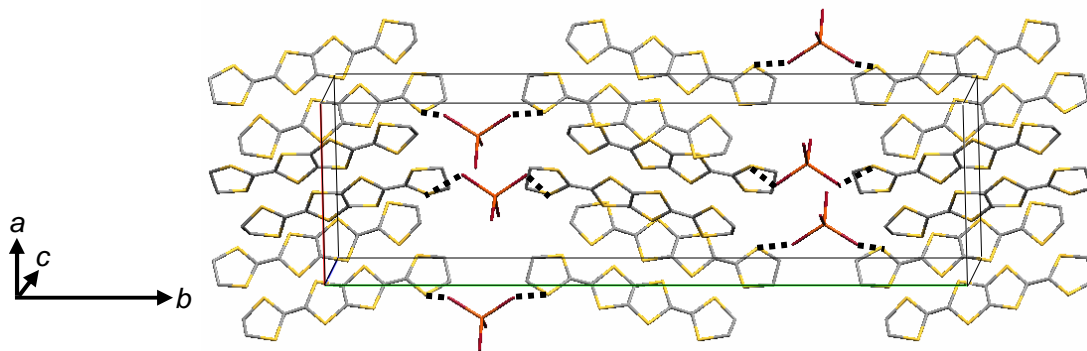
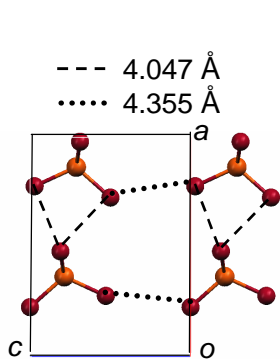
Fig. 1. ab 面内における結晶構造。点線がS...Br接触(3.714 Å)を表している。

Fig. 2. アニオン層の構造。

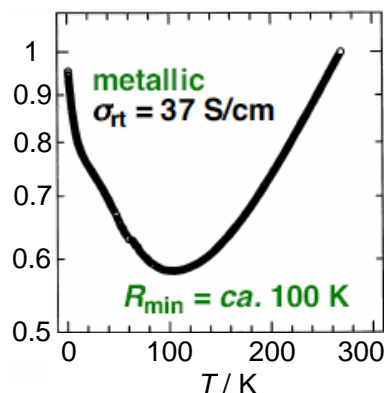


Fig. 3. 電気抵抗率の温度依存。

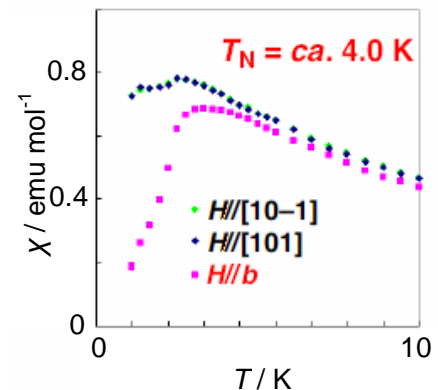


Fig. 4. 静磁化率の温度依存。

【結果と考察】Fig. 5に常圧、 $T = 2\text{ K}$ における磁化過程を示した。磁化困難軸である[101]、[10-1]方向に磁場を印加していくと、磁化は直線的に増加していくが、 $B = 2.8\text{ T}$ において僅かな磁化の立ち上がりが観測された(図中矢印)。また、容易軸(b 軸)では $B = 1.3\text{ T}$ 付近において、スピン転移に伴う磁化の急増が見られ、さらに高磁場でも磁化の増大は収まらずに困難軸の磁化を追い越した後、 3.5 T 付近から飽和し始め、 5.4 T において困難軸の磁化と等しくなり、そのときの磁化は $4.4\ \mu_B$ と、飽和磁化の理論値($5\ \mu_B$)に近い値を示した。容易軸の磁化が困難軸の磁化を追い越す原因として、容易軸における反磁場による有効磁場の減少と、メタ磁性であることが考えられる。先ず、反磁場係数の比は[101] : [10-1] : $b = 2 : 3 : 21$ であることから、容易軸に対する反磁場の寄与が最も大きいものの、その値は外部磁場の 0.01% 程度であったため、反磁場の効果は非常に小さいことが明らかとなった。次に、 1.3 T のスピン転移をメタ磁性転移として、強い強磁性相互作用 J_1 と、弱い反強磁性相互作用 J_2 、及び、容易軸方向の強い磁気異方性 K が存在するモデルを考えると、容易軸に磁場を印加すると、 1.3 T において反強磁性的結合が破られ、スピが一気に容易軸方向を向くため磁化はすぐに飽和し始める。一方、困難軸に磁場を印加すると、磁気異方性のために磁化は飽和しにくいことから、容易軸が困難軸を追い越していると解釈することが出来る。この実験結果は強い強磁性相互作用の存在を示唆しており、金属的錯体で初めての強磁性相互作用の発見の例である。

メタ磁性転移磁場 $B_c = 1.3\text{ T}$ と、困難軸において見積もられた飽和磁場 $B_s = 4.4\text{ T}$ を用いて、分子場近似により、 J_2 と、 K を見積もった結果、 $\langle z \cdot J_2 \rangle = -0.3\text{ K}$ (z : 近接スピン数)、 $K = 0.8\text{ K}$ が得られた。Fig. 6 に b 軸における高圧下静磁化率の温度依存性を示した。 T_N は加圧に伴い増大し、 10 kbar において約 5.5 K に達した。また、磁化過程(Fig. 7)では、加圧に伴い、 B_c が増大しながら、磁化の急増が抑圧されていく様子が観測された。これらの結果から、加圧に伴い $|J_2|$ が増大していることが分かる。さらに、Fig. 8 に示すように、 T_N と B_c の圧力依存は、低圧側では小さく、高圧側では大きいという類似な挙動を持ち、この挙動に J_2 の圧力変化が大きく効いていることが分かる。当日は、高圧下電気伝導度・磁気抵抗の結果についても発表する予定である。

[1] 梶田憲一・坏弘樹・中辻真一・菊池耕一・山田順一, 分子構造総合討論会 2004, 講演番号 4P018

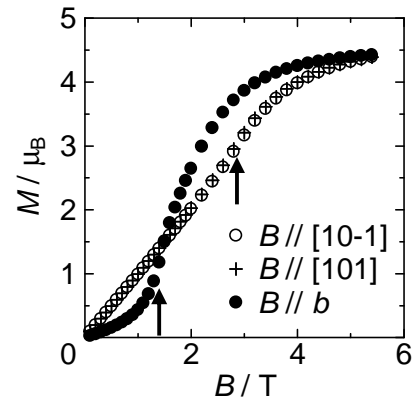


Fig. 5. 磁化過程($T = 2\text{ K}$)。

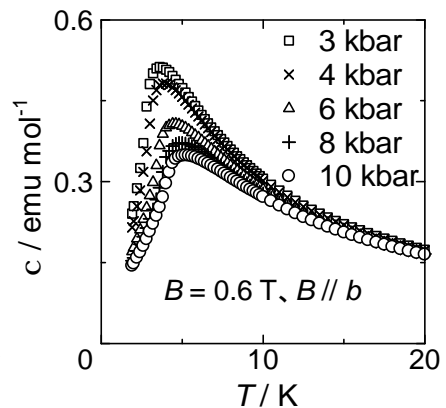


Fig. 6. 高圧下静磁化率。

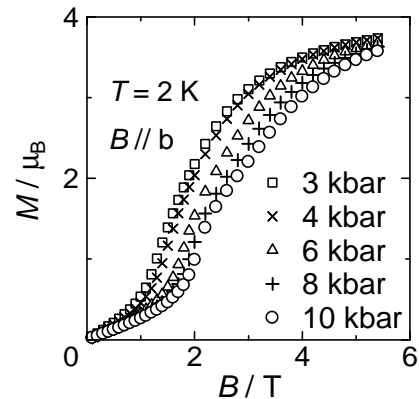


Fig. 7. 高圧下磁化過程。

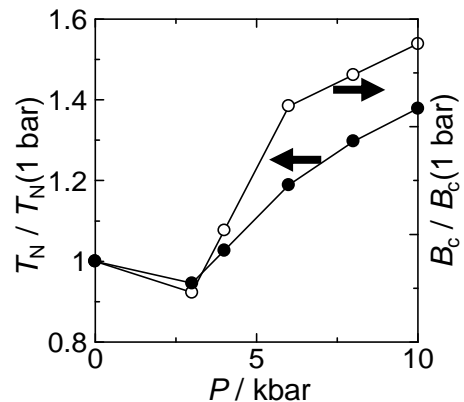


Fig. 8. T_N , B_c の圧力依存。