

ハロゲン化 TTF を用いた
金属性有機磁性体の開拓と物性

東工大理

西條純一, 宮崎章, 榎敏明

都立大理

小倉英史, 高野隆大, 桑谷善之, 伊与田正彦

東大物性研

山浦淳一

Introduction

・これまでの有機導体における分子設計

分子レベルでの特性の変化

より高度な物性制御

結晶レベルでの構造制御

・ハロゲン置換 TTF 系ドナー

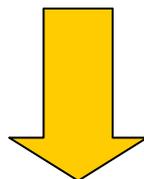
ハロゲン原子
(ドナー)



ハロゲン, シアノ基
(アニオン)

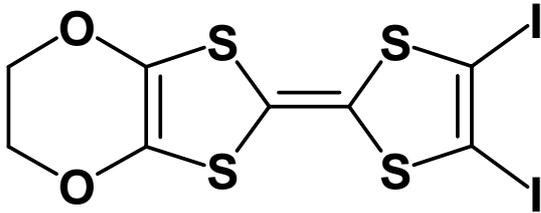
強い相互作用・・・構造制御部位

T. Imakubo, H. Sawa and R. Katn (1995)

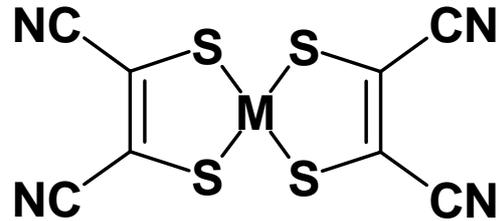


構造制御による積極的な物性制御

1. (DIEDO)₂M(mnt)₂ (M=Ni, Pt)



DIEDO

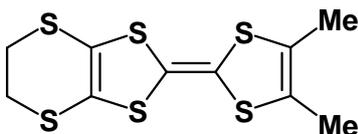


M(mnt)₂

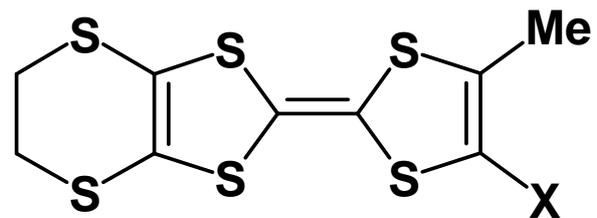
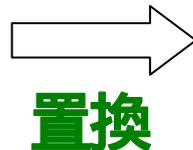
- ・強い CN-I 相互作用による強磁性相互作用の発現
- ・金属伝導+強磁性相互作用

高圧下電気伝導度
EPR spectrum

2. 新規ドナー XMEDT (X=Br, I)



EDTDM



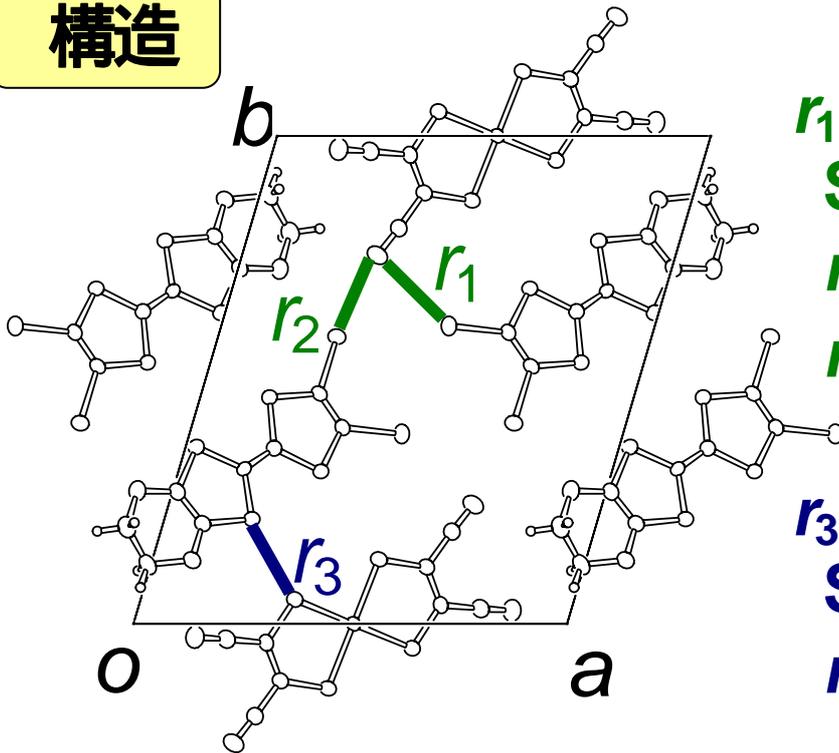
XMEDT

- ・EDTDM のメチル基をハロゲンに置換
- ・EDTDM と同形かつより強い -d 相互作用

(XMRDT)₂FeBr₄ の構築と物性

(DIEDO)₂M(mnt)₂ (M=Ni, Pt)

構造



r_1, r_2

Short I-N contacts

$r_1 \sim 3.05$

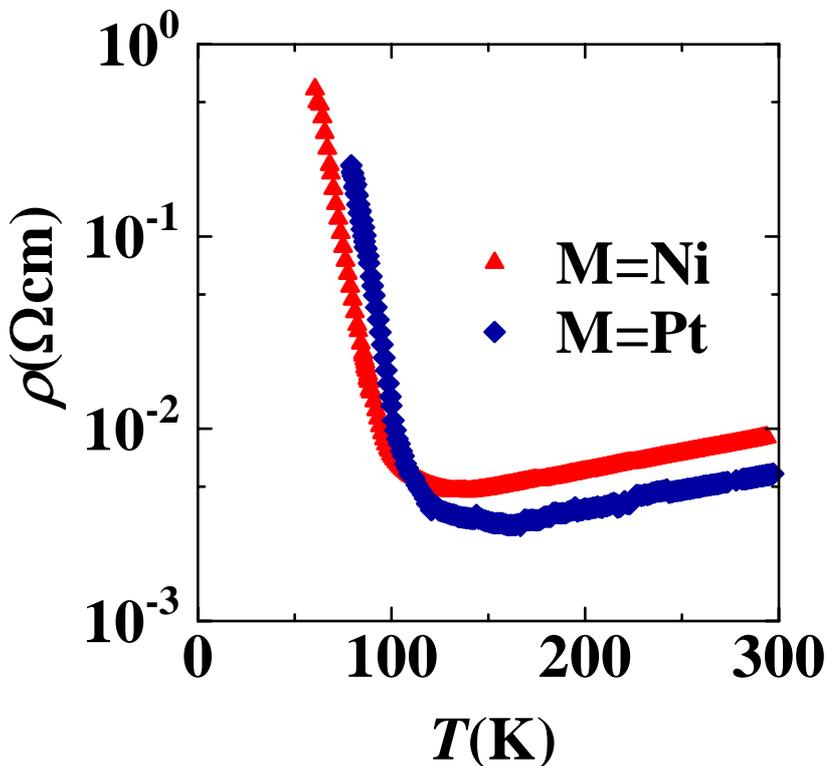
$r_2 \sim 3.52$

r_3

Short S-S contact

$r_3 \sim 3.50$

常压下電気伝導度



1D-Metal

M=Ni

$R_T = 110 \text{Scm}^{-1}$

$T_{MI} = 88 \text{K}$

$E_a \sim 700 \text{K}$

M=Pt

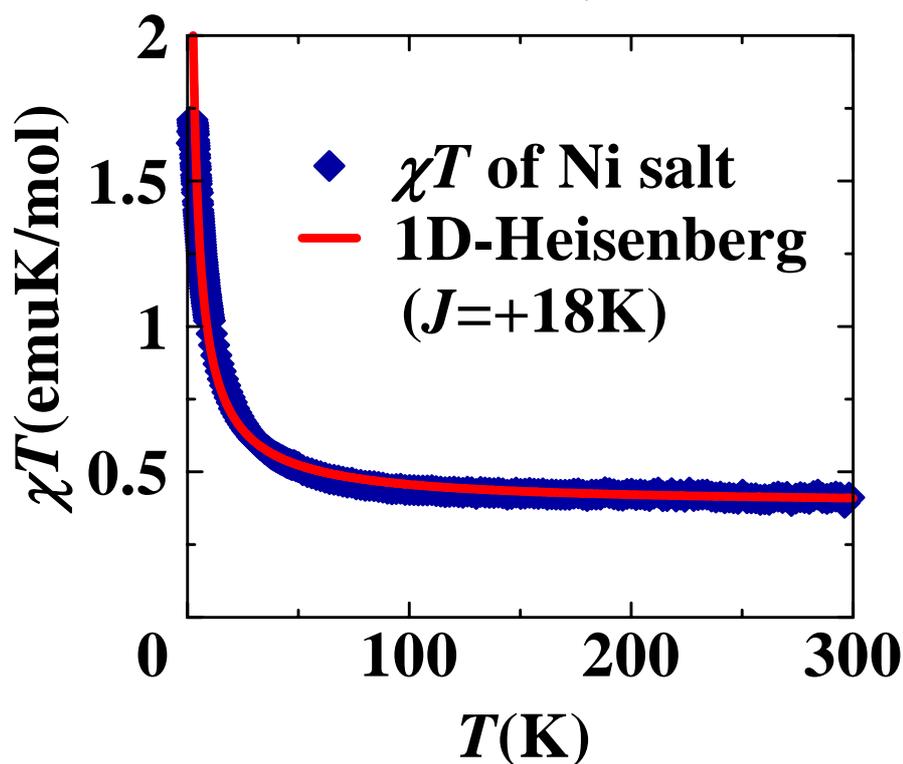
$R_T = 170 \text{Scm}^{-1}$

$T_{MI} = 96 \text{K}$

$E_a \sim 800 \text{K}$

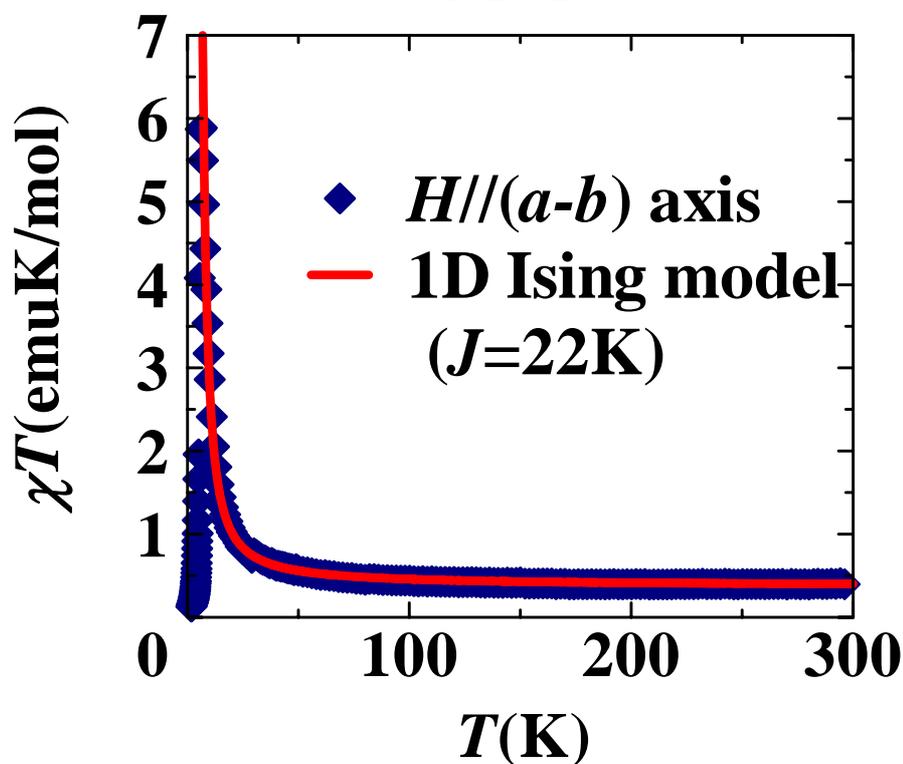
靜磁化率

M=Ni



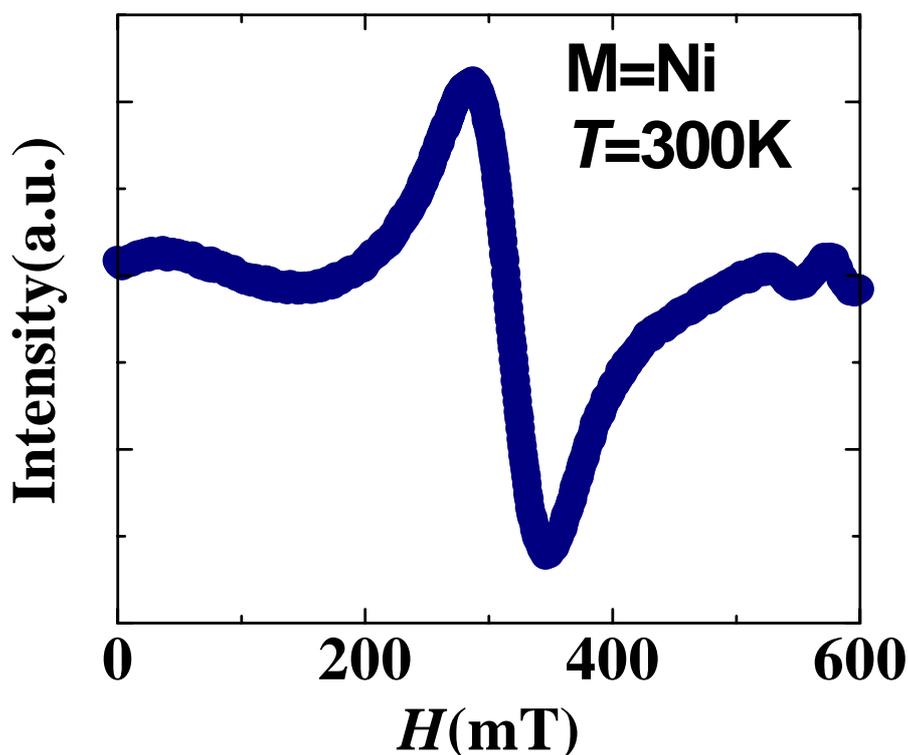
強磁性相互作用
1D-Heisenberg

M=Pt



強磁性相互作用
1D-Ising
反強磁性轉移

EPR spectrum



H//アニオン短軸

Peak to Peak
92mT

g-value
2.10

伝導 電子
(Sharp peak)

+

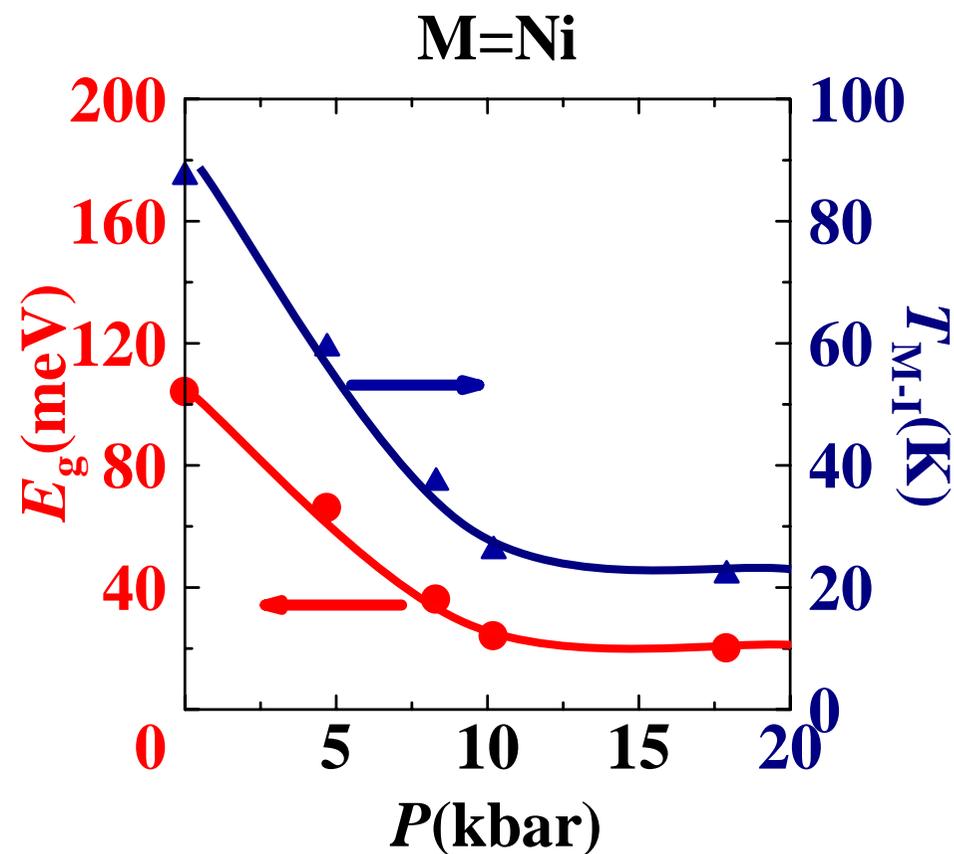
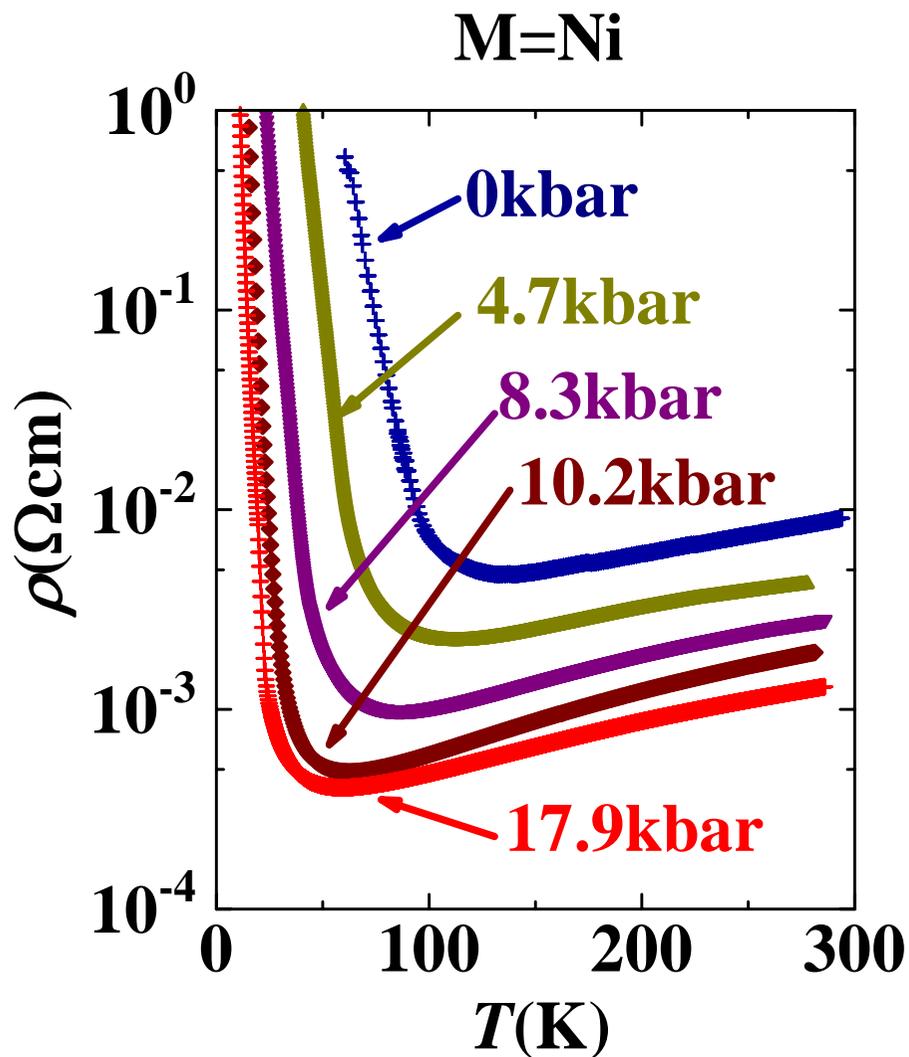
局在 d 電子
(Broad peak)

-d 相互作用

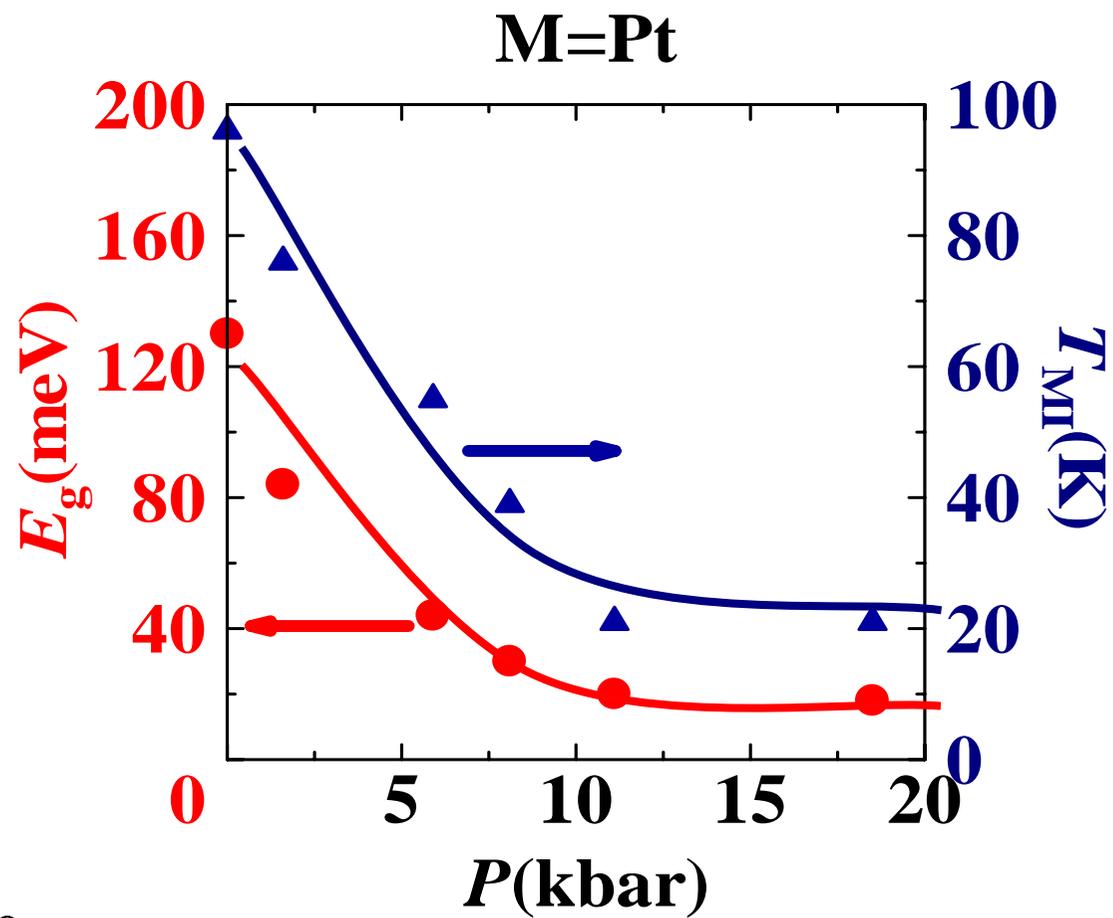
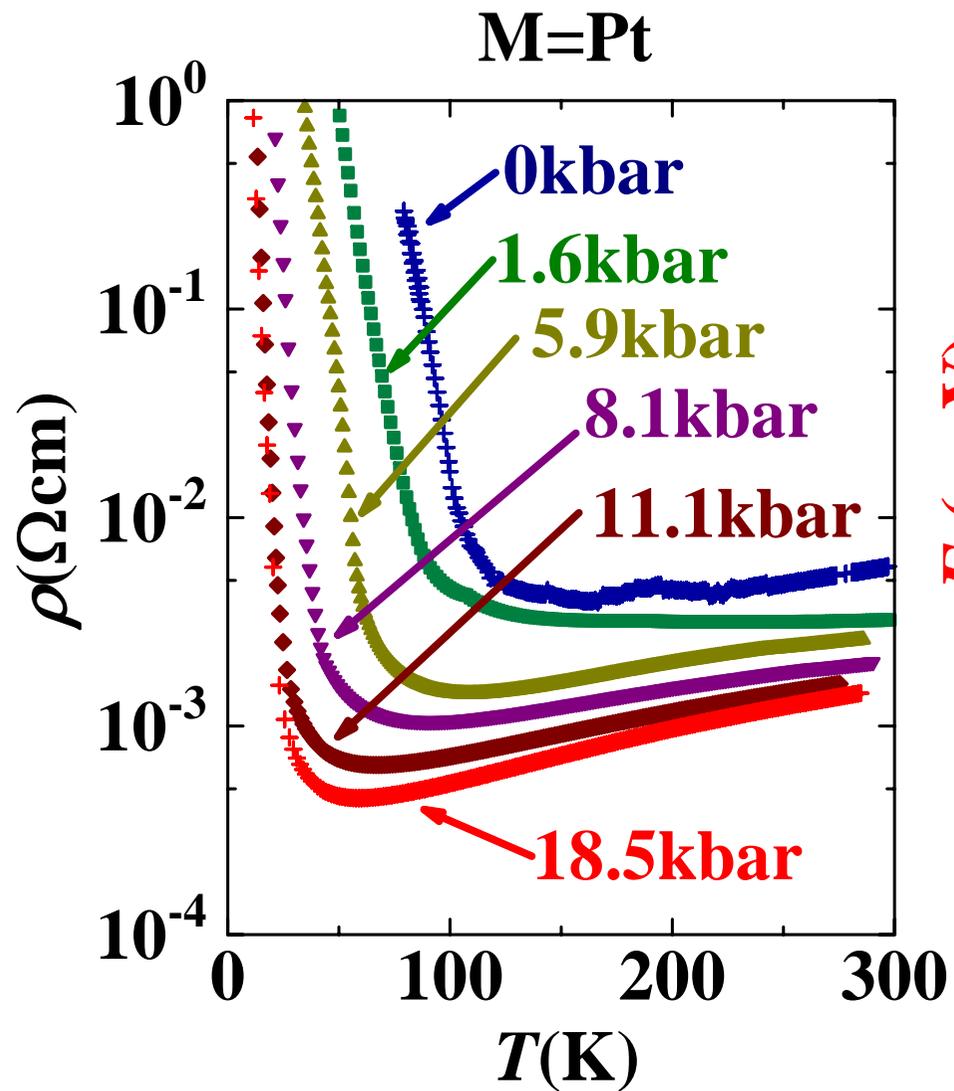
One broad peak

-d 相互作用を示唆

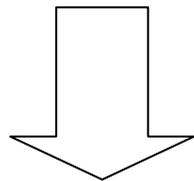
高圧下電気伝導度



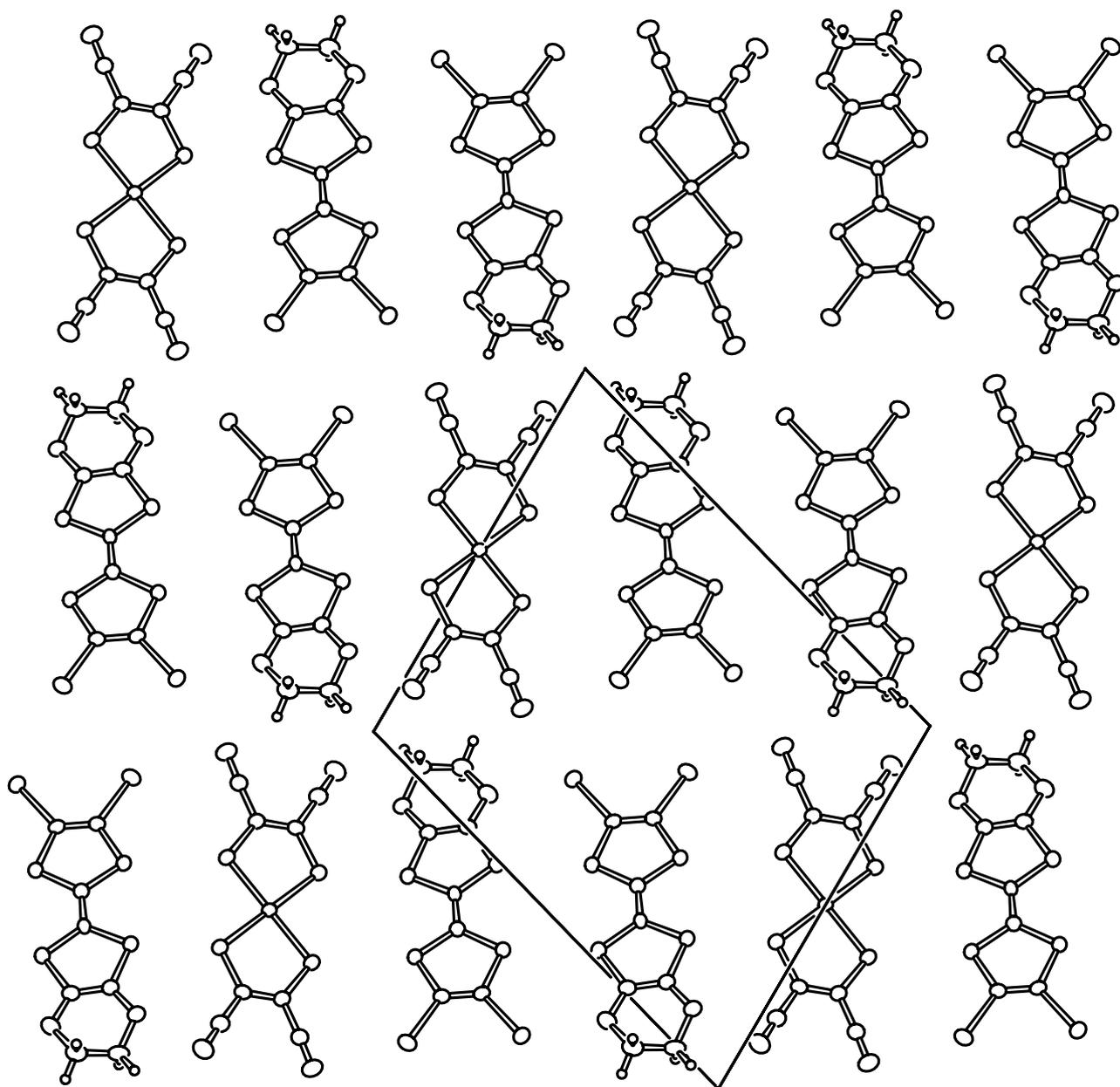
加圧 転移温度, ギャップ幅減少
10kbar 以上では変化無し

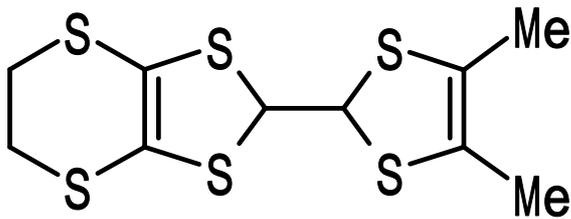


ドナーの強い1次元構造 (圧力下においても次元性の向上無し)



絶縁化は抑制されない





EDTDM

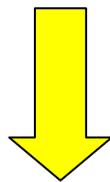
FeBr₄ 塩において非常に強い π -d 相互作用

van der Waals 半径 ()

Me:2.00 Br:1.85 I:2.15

ハロゲン化ドナー

アニオンと強い相互作用



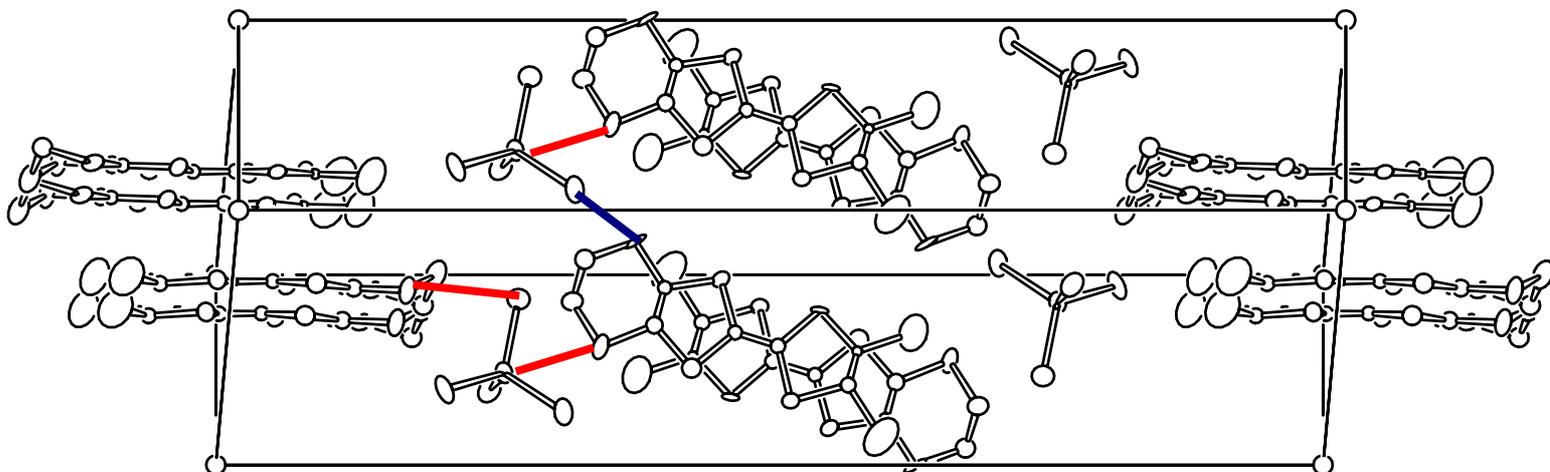
Me \rightarrow I, Br

同形を保ったまま
より強い π -d 相互作用の発現

Experiments

X 線構造解析
電気伝導度
静磁化率

(BrMEDT)₂FeBr₄ 結晶構造

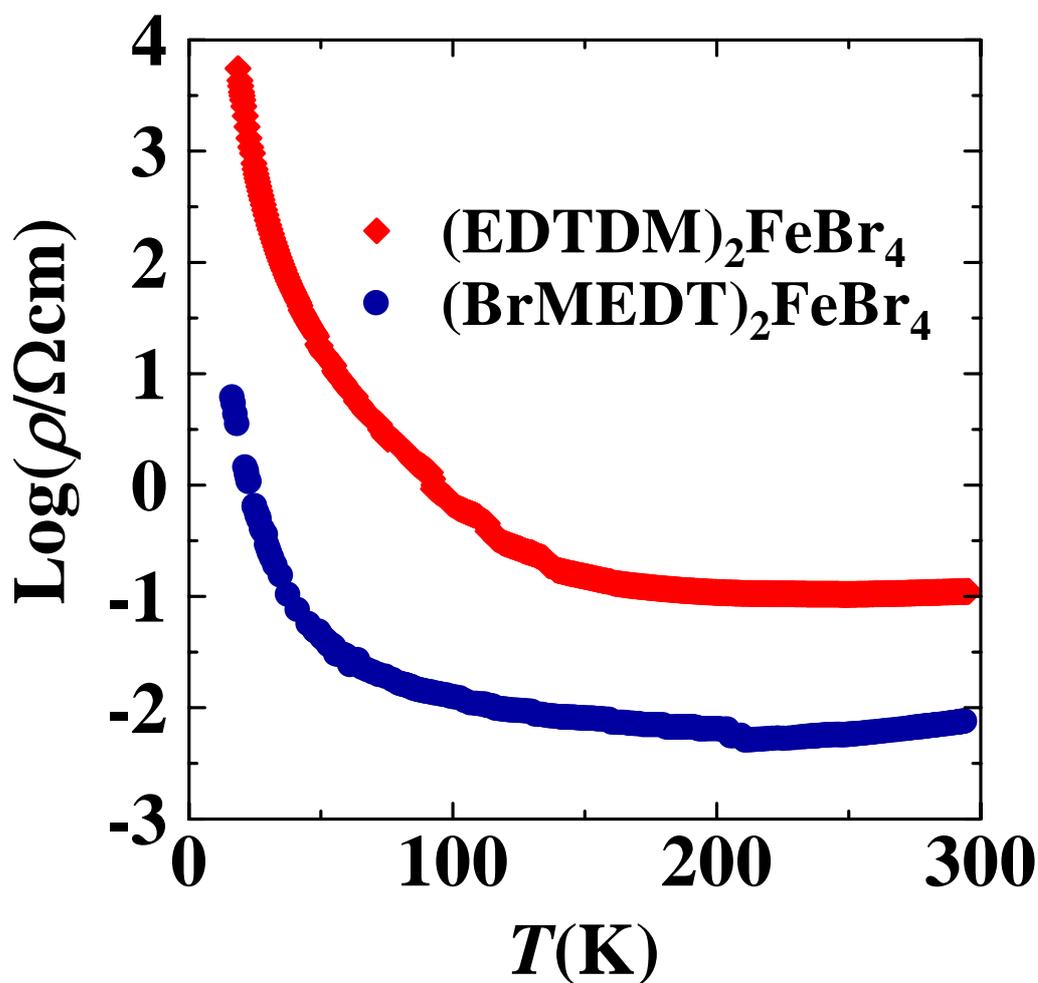
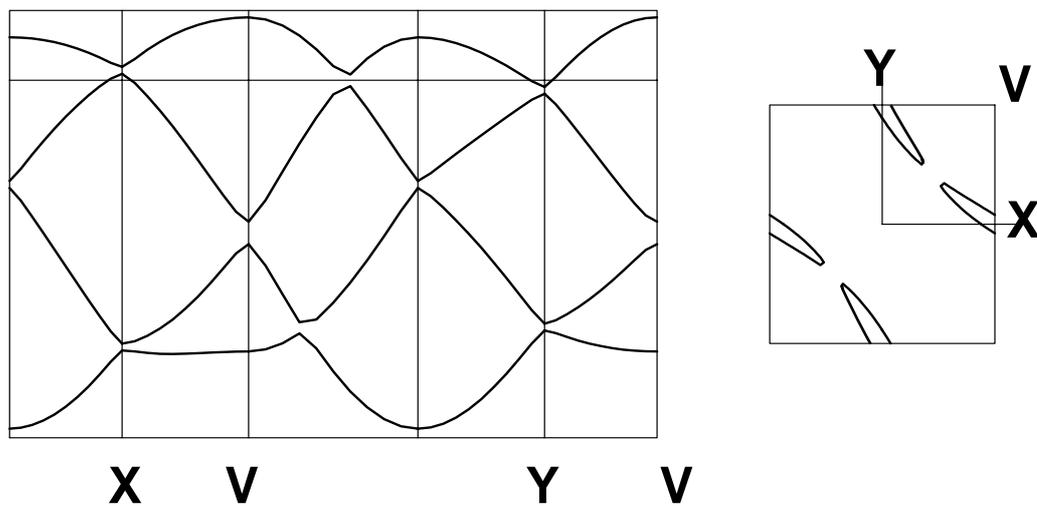


ドナー……ダブルカラム構造
アニオン……正方格子

	Br-Br Me-Br	S-Br (D-A)	S-Br (D-A)	Br-Br (A-A)
v. d. W.	3.70~3.85	3.65	3.65	3.70
EDTDM	3.63	3.75	3.79	3.87
BrMEDT	3.41	3.71	3.73	3.86

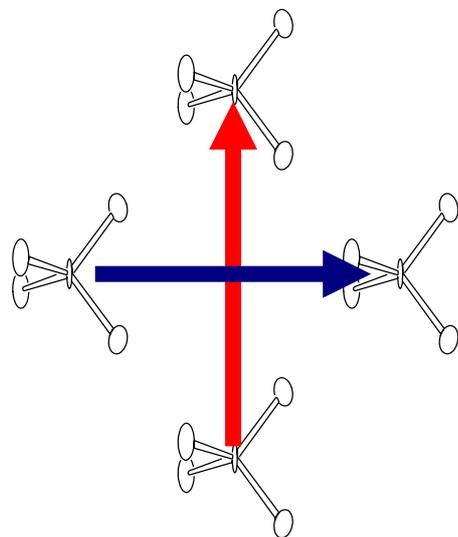
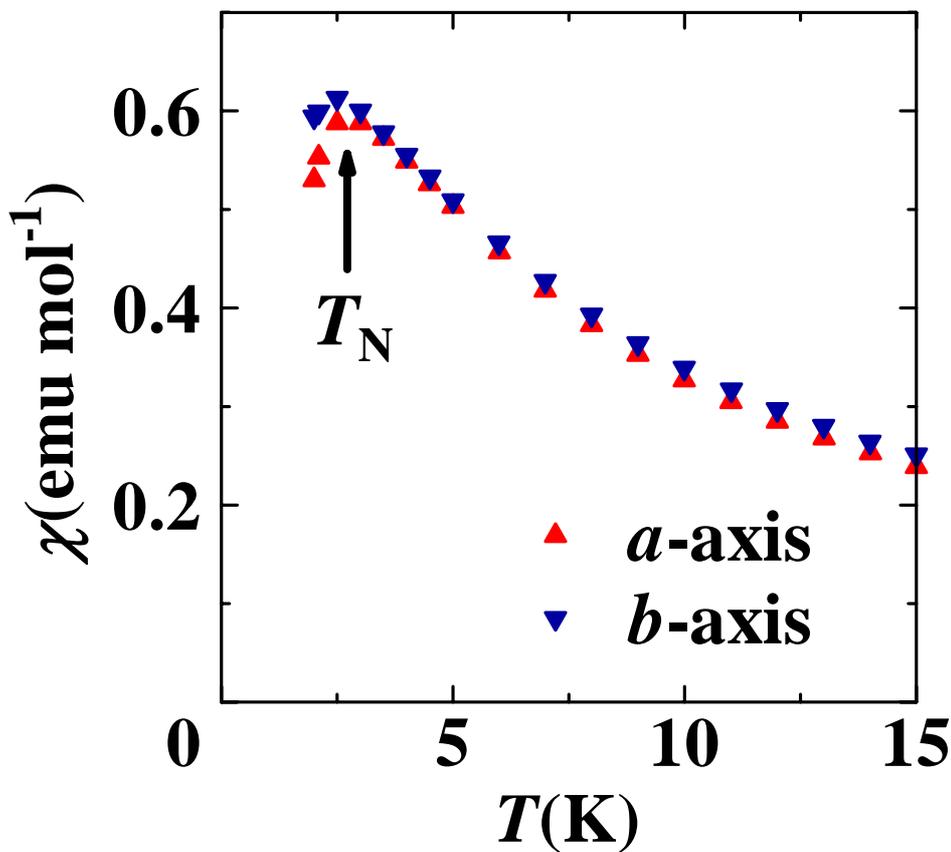
- ・ EDTDM 塩と同形構造
- ・ より近いアニオン-ドナー間距離

バンド構造および電気伝導度



電気伝導度・・・EDTDM 塩と類似

静磁化率

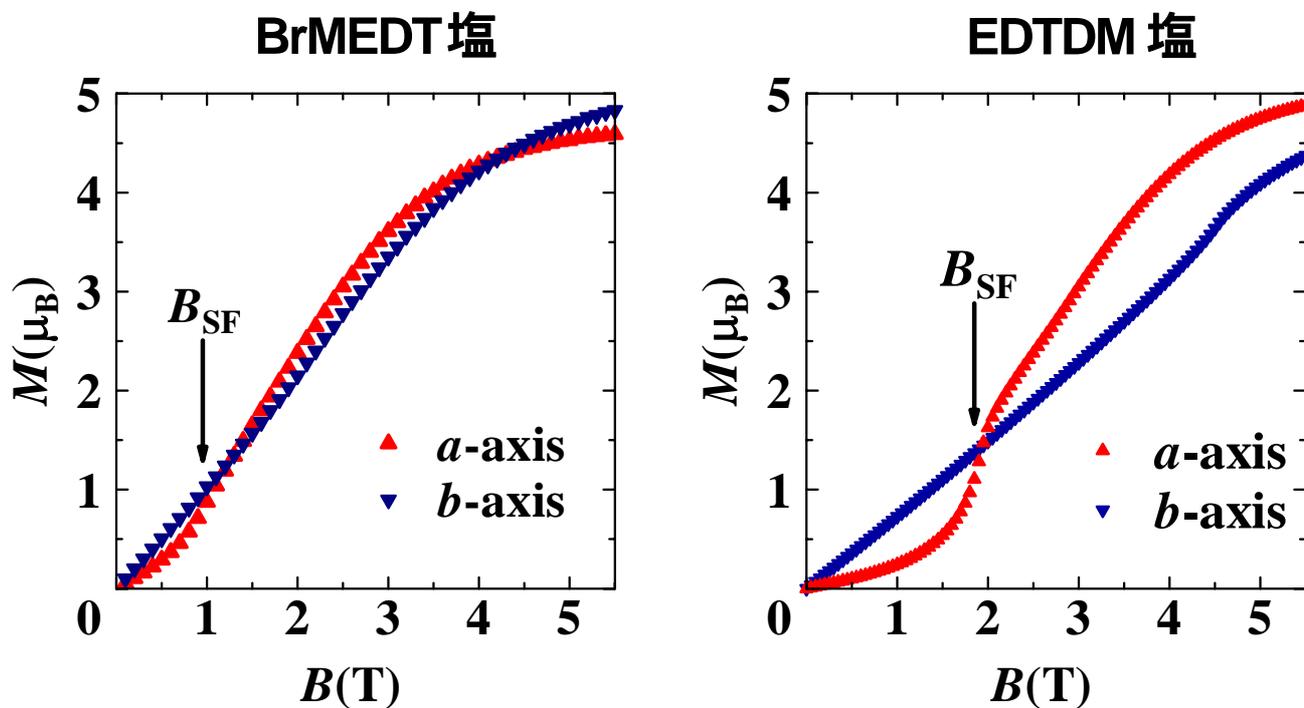


Weiss 温度: ~0K

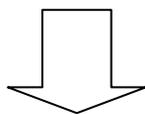
$T_N = 2.5K$

磁化率の温度変化
EDTDM 塩と類似
Weiss 温度
非常に低下

磁化過程(2K)



- ・*b* 軸方向: 5.5T において未だ飽和しない傾向
- ・ $5 \mu_B$ 以上の磁化の発生.
- ・ $B//a > B//b$ (スピントップ以降)

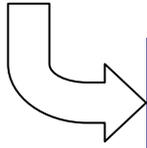


ドナースピンの寄与か？

まとめ



・強い CN-I 相互作用 \Rightarrow S-S 距離の接近



-d 相互作用の発生

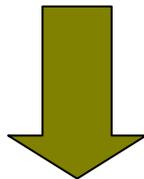
・高圧下でも M-I 転移は抑制されず



EDTDM BrMEDT

同形を保ったままドナー-アニオン間の距離を近づけることが可能。

静磁化率の挙動



ドナー-アニオン間の相互作用が強くなった可能性？