

電子スピン共鳴による λ -(BETS)₂FeCl₄ の反強磁性絶縁体相の研究

大島勇吾¹, Lee Taehoon^{1,2}, 崔亨波¹, 加藤礼三¹

¹理研・加藤分子物性, ²北大

過去 10 数年、分子性導体において d 電子の磁性スピンを導入し、 π - d 相互作用を利用する事により新規物性を発現させようとする試みが行われてきた。 λ -(BETS)₂FeCl₄ は、その π - d 相互作用がもたらす興味深い物性を示す物質群の 1 つである。この物質は磁場を伝導面方向に印加すると 17 T 以上で超伝導状態になることがよく知られているが[1]、低温における基底状態も興味深い。 λ -(BETS)₂FeCl₄ は、常磁性的な金属である高温相（以下、PM 相）を持ち、 $T_M = 8.3$ K で金属-絶縁体転移し反強磁性化（以下、AFI 相）する。この AFI 相の基底状態についてはこれまでに多くの議論がなされてきたが、転移温度以下で観測されるブロードな余剰比熱が約 4 T の内部磁場でゼーマン分裂した 6 準位のショットキー比熱でフィットできる事から、現在では反強磁性絶縁化するのは π 電子のみで、 Fe^{3+} の d 電子は常磁性的なままであると考えられている（以下、Fe 常磁性モデル）[2]。しかしながら、これまで最低温 2 K における ESR 測定では常磁性共鳴（EPR）は観測されておらず[3-7]、この Fe 常磁性モデルとの不一致は未解決の問題となっている。一方で、AFI 相と PM 相の境界では誘電異常が数多く報告されていることから[3,6]、 T_M 以下の AFI 相では π 電子が完全に局在化しておらず、その完全に局在化していない π 電子が d 電子の磁性に影響をおよぼし余剰比熱の起源になっているのではないかと我々は考えている。そこで、我々は ESR の詳細な角度依存性と温度依存性を調べることにより、これらの問題の解明を試みている。

昨年度は、PM 相における詳細な EPR 測定を行い、EPR の g 値と線幅は系の強い π - d 相互作用を反映した特徴的な角度依存性を持つことを確認した[7]。また、その特徴的な角度依存性から、反強磁性容易軸を簡便に導出する方法を見いだした。今年度は、この手法を用いて容易軸を決定し、詳細な反強磁性共鳴（AFMR）測定を行なったのでこれを報告する。

図 1 はスピントップ磁場以下の領域で容易軸近傍の AFMR の角度依存性を調べた結果である。測定は X バンド ESR 装置を用いた。X バンド（約 10 GHz）のような低い周波数の場合、AFMR の容易軸モードとスピントップ共鳴が観測されるため、AFMR 共鳴磁場の角度依存性では図 1 のようなバブル構造が観測される。通常、バブル構造の上部がスピントップ共鳴で、下部が容易軸モードである。また、バブル構造の中心の角度が容易軸に相当する。

容易軸近傍のスピントップ共鳴（バブル構造上部）は約 1150 mT に観測されており、これまでの報告とコンシステントである[8]。また、容易軸モード（バブル構造下部）も、温度の上昇とともに低磁場側にシフトしており、これま

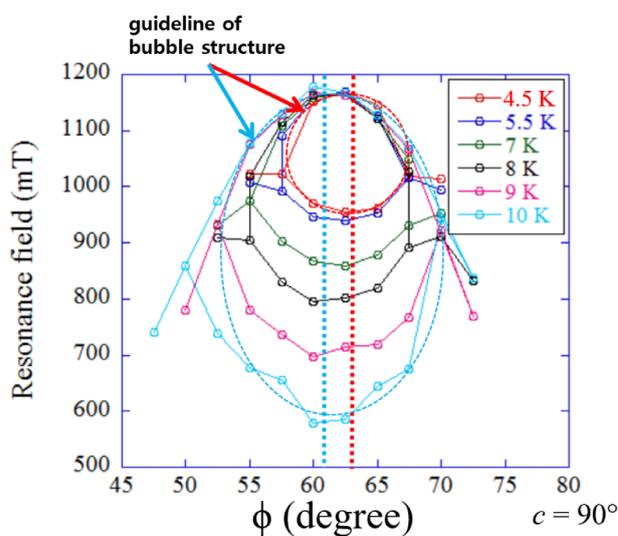


図 1 容易軸近傍における λ -(BETS)₂FeCl₄ の反強磁性共鳴(AFMR)の角度依存性

での報告と一致している[4-6]。しかしながら、温度が上昇するにつれて容易軸の角度が数度シフトしていく興味深い現象が観測された。また、バブル構造が T_M 以上でも観測されており、反強磁性状態が T_M より上の温度で存在することを図1の結果は示している。

次に、多周波 ESR 装置を用い、スピントロップ磁場以上の領域での AFMR の振る舞いも調べた。磁場を容易軸に印加した時の AFMR の周波数-共鳴磁場プロットの結果を図2に示す。典型的な容易軸モードの振る舞いが観測されたが、AFMR 信号は 6 T 以上で 2 つの信号に分裂する。この分裂は a 軸や c 軸方向に磁場を印加しても観測されており(図3)、6 T 以上で反強磁性状態が本質的に変化していることを示唆している。また、4 T 以上で AFMR モードがクロスし、 c 軸は容易軸モードから困難軸モードに、 a 軸は困難軸モードから容易軸モードに変化する異常も観測された(図3)。

結果をまとめると、AFI 相内の 5 K 以下の低温領域において、AFMR は典型的な一軸異方性型反強磁性体の振る舞いを示すが、PM 相との相境界近傍において、容易軸のシフトや AFMR 信号の分裂が観測された。このような反強磁性容易軸のシフトや AFMR 信号の分裂の観測は非常に稀で、振る舞いとして大変興味深い。我々は、AFI 相と PM 相の境界で観測された誘電異常が、このような異常な反強磁性状態を誘起していると考えており。今後、この誘電異常の起源を明らかにしていく。

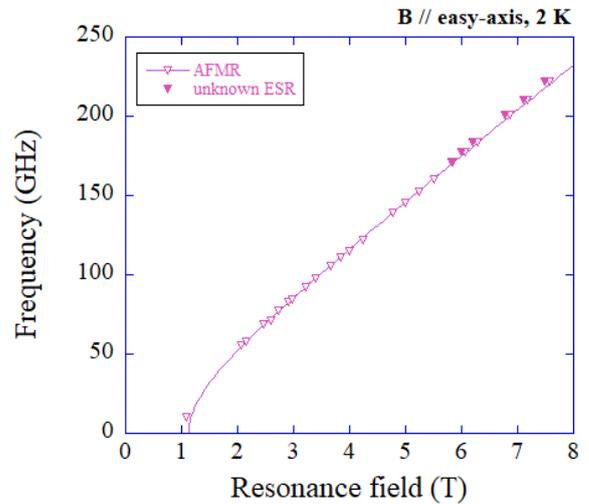


図2 B//容易軸における AFMR の周波数-共鳴磁場プロット($T=2$ K)

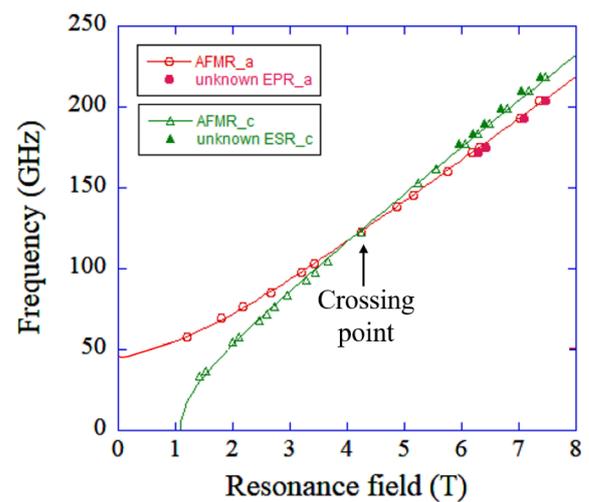


図3 B// a 軸および B// c 軸における AFMR の周波数-共鳴磁場プロット($T=2$ K)

【参考文献】

- [1] S. Uji *et al.*, *Nature*, **410**, 908 (2001). [2] H. Akiba *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78**, 033601 (2009). [3] Y. Oshima *et al.*, *Magnetochemistry*, **3**, 10 (2017). [4] L. Brossard *et al.*, *Eur. Phys. B*, **1**, 439 (1998). [5] T. Suzuki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **67**, 020408(R) (2003). [6] I. Rutel *et al.*, *Phys. Rev. B*, **68**, 144435 (2003). [7] T.-H. Lee *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 114702 (2018). [8] T. Sakaki *et al.*, *Synth. Met.*, **120**, 759 (2001).