

## 交互積層型 Ni(dmit)<sub>2</sub> 塩の構造と電子物性

(東大物性研) 下川 達也, 加茂 博道, 四竈 格久, 磯野 貴之,  
上田 顕, 森 初果, 田島 裕之, 木俣 基

### Structure and Electronic Properties of Mixed-Stacking Ni(dmit)<sub>2</sub> Salts

(The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo)

T. Shimokawa, H. Kamo, T. Shikama, T. Isono, A. Ueda, H. Mori, H. Tajima, M. Kimata

#### 【序】

近年、分子科学の分野において、多機能性分子性物質が大きな注目を集めている。例えば、伝導性と磁性の競合は、鉄フタロシアン錯体の巨大負磁気抵抗<sup>[1]</sup>や、 $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>の磁場誘起超伝導<sup>[2]</sup>など、様々な磁場誘起現象をもたらす。しかしながら、巨大な磁気抵抗を示す分子性物質は多くなく、さらにごく低温でしか磁気抵抗を観測することができない。その理由として、特に後者の電荷移動錯体において分離積層型を構築している点がある。分離積層型はドナーの伝導層とアニオンの絶縁磁性層に分離しているため、効率良く伝導性を向上させることが可能となる。しかし、伝導ドナーと磁性アニオンの距離が離れているため d- $\pi$ 相互作用があまり大きくなく、結果として磁気抵抗はごく低温でしか観測できない。

そこで、我々は交互積層型の電荷移動金属錯体 (Donor)<sup>+</sup>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Donor = ET, BETS) に注目した (図 1)。この錯体においては、1 電子がドナーからアクセプターに移動しており、ドナーの side-by-side 方向では移動積分が中程度であるため  $\pi$  電子は遍歴し、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> では移動積分が非常に小さいため、 $\pi$  電子は局在する (図 2)。また、stack 方向に相互作用を有するため、遍歴電子と局在電子間に強い磁氣的相互作用が期待される。

本発表では、交互積層型金属錯体 (ET)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>[3]</sup> および (BETS)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] の結晶構造、常圧・加圧下での電気抵抗、磁気特性などの電子物性の測定結果を報告する。

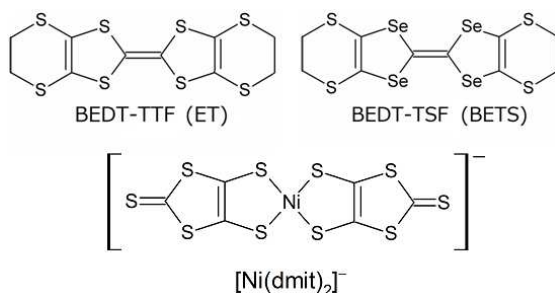


図 1 ET, BETS, [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の化学構造式

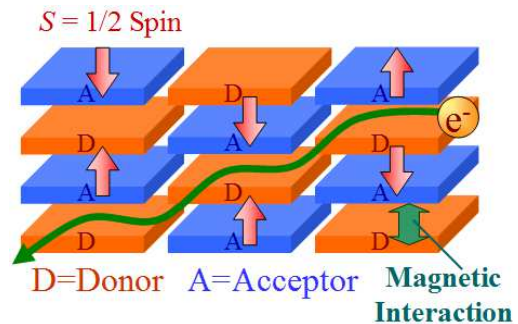


図 2 交互積層型錯体の模式図

#### 【実験】

常圧・加圧下における電気抵抗率測定には、Quantum Design PPMS を使用した。圧力セルは BeCu-NiCrAl の二重セル、圧力媒体は Daphne7373 を用いた。低温での圧力校正には鉛の超伝導転移温度を用いた。また、静磁化率の測定には Quantum Design MPMS、ESR

測定には Bruker (X-band) を使用した。X 線結晶構造解析は、リガク MercuryCCD X 線回折計で反射を収集し、Crystal Structure ver.3.8 を用いて解析を行った。

## 【結果と考察】

### 1. (ET)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]

静磁化率の温度依存性を図 3 に示す。高温側において静磁化率は Curie-Weiss 則によってフィッティングされ ( $C = 0.61 \text{ emu K mol}^{-1}$ ,  $\theta = +13 \text{ K}$ , 180–60 K)、強磁性的相互作用を示した。また、 $T = 14 \text{ K}$  において磁気異常が観測されたが、ESR 測定における ESR 強度の減少、線幅と  $g$  値の増加を考慮すると、この磁気異常は反強磁性秩序の形成に由来するものであることが示唆された。電気抵抗率の温度依存性を図 4 に示す。電気抵抗率は半導体的な振る舞いを示し、1.1 GPa 下においても高い値をとる ( $\rho_{\text{RT}} = 2.0 \times 10^4 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ,  $E_a = 0.13 \text{ eV}$ )。

### 2. (BETS)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]

これらの結果を踏まえ、さらに伝導性を向上させるために、大きな分子軌道をもつ BETS 分子を用いた新規錯体 (BETS)[Ni(dmit)<sub>2</sub>] を作成した。室温での X 線構造解析の結果、BETS 錯体は ET 錯体に似た交互積層型の分子配列をとっており、さらに電荷秩序を形成していることがわかった。電気抵抗率は ET 錯体と比べて 4 桁ほど減少しており ( $\rho_{\text{RT}} = 2.1 \text{ } \Omega \text{ cm}$ ,  $E_a = 0.14 \text{ eV}$ )、1.2 GPa 下において  $T = 60 \text{ K}$  で  $R = 10^7 \text{ } \Omega$  に達した。静磁化率は  $J = -21 \text{ K}$  の二次元 Heisenberg Model<sup>[4]</sup> でフィッティングされ、 $T = 10 \text{ K}$  において磁気異常が観測された。

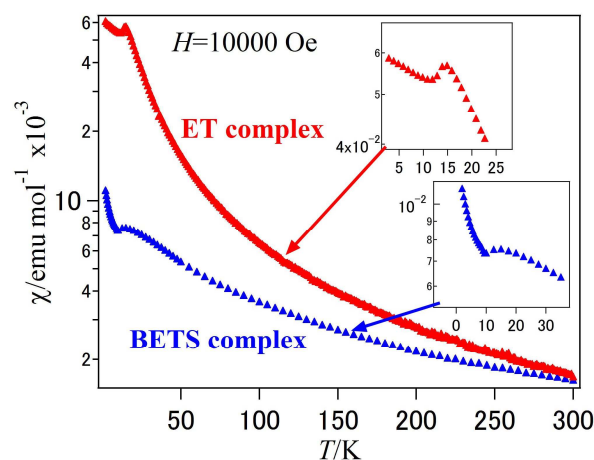


図 3 (ET)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]と(BETS)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]  
の静磁化率の温度依存性

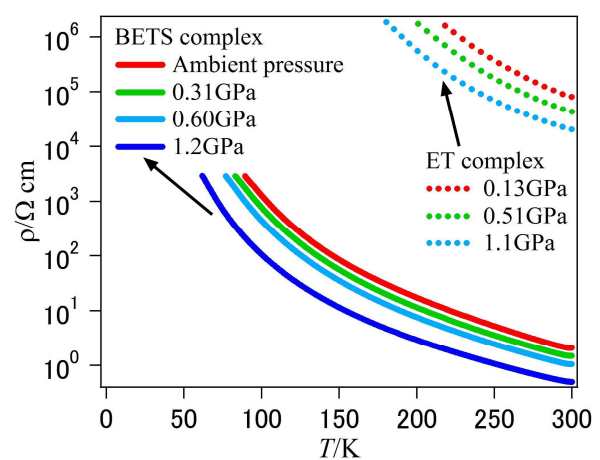


図 4 (ET)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]と(BETS)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]  
の電気抵抗率の温度依存性

今後、BETS 塩において、キャリアドーブにより伝導性を向上させ、さらに高抵抗領域の抵抗測定を行うことにより、磁気秩序温度付近の磁気抵抗を測定する予定である。

## 【参考文献】

- [1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000).
- [2] S. Uji *et al.*, *Nature*, **410**, 908 (2001).
- [3] H. Kobayashi *et al.*, *Chem. Lett.*, 191 (1985).
- [4] M. E. Lines *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 101 (1970).