

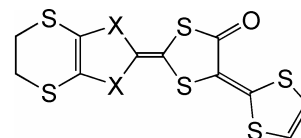
1E19

EDT-DSDTFVO の MX_4^- ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 塩の金属伝導性と FeCl_4^- 塩の負の巨大磁気抵抗

(阪府大院工¹ 阪府大院理² CREST, 科学技術振興機構³ 阪市大院理⁴)

林 寿樹¹ 平岡崇志¹ 藤原秀紀^{2,3} 杉本豊成^{2,3} 中澄博行¹ 李 林⁴ 横川敬一⁴ 村田恵三⁴

【序】我々はこれまでに、EDT-TTFVO (1) の FeBr_4^- 塩が 170 K 以上で金属伝導性と 0.9 K で FeBr_4^- イオンの d スピンの強磁性秩序化をそれぞれ示すことを見出ししてきた。そこで今回、次元性の向上により金属伝導性を低温まで安定化させることを目的として、1 の Se 誘導体 EDT-DSDTFVO (2) を合成し、そのカチオンラジカル塩 $(2)_2\text{MX}_4$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の作製と結晶構造・バンド構造および電気伝導・磁気性質について検討した。



- 1: X=S (EDT-TTFVO)
- 2: X=Se (EDT-DSDTFVO)

【実験】2 と $\text{Et}_4\text{N}^+\cdot\text{MX}_4^-$ の支持塩を含むクロロベンゼン/エタノール (9:1 v/v) 溶液を 35 °C 下 0.2 μA の一定電流値で電解酸化することにより、 $(2)_2\text{MX}_4$ が黒色板状晶として得られた。これらの塩の結晶の電気抵抗を四端子法を用いて室温から 0.5 K までの温度範囲で、また、常圧および 18 kbar までの種々の圧力下において測定した。また、磁気抵抗を 4.0 K 下で 5 T までの磁場範囲内で測定した。磁気測定は SQUID を用いて 1 kOe の磁場下で 1.9 K から 300 K まで、また、1.9 K において 0 Oe から 50 kOe までの磁場下でそれぞれ行った。

【結果と考察】 $(2)_2\text{FeBr}_4^-$ の結晶構造解析に成功した: Crystal data; Orthorhombic, $Cm2_1$, $a = 38.858(7)$, $b = 7.144(1)$, $c = 13.278(3)$ Å, $V = 3686.2(12)$ Å³, $Z = 8$, $R = 0.056$, $R_w = 0.068$ 。ドナー分子と FeBr_4^- イオンはそれぞれ分離して積層している。また、ドナー分子が約 2:1 の比で同位置で反対向きに重なり合った配向のディスオーダーが存在する。その中で、存在比の大きい一配向の構造を図 1 に示す。ドナー分子の配列様式は β 型でスタック内ではドナー分子は一様に積層している。また、ドナー層方向は結晶の板状面に対して平行となっている。ドナー層間には図に示すようなファンデルワールス半径の和よりも短い $\text{S}\cdots\text{S}$ 、 $\text{S}\cdots\text{Se}$ 、 $\text{Se}\cdots\text{Se}$ 接触がスタック内およびスタック間両方に存在する。また、ドナー-アニオン間には短い $\text{S}\cdots\text{Br}$ 接触が見られる。図 1 に示した結晶構造を用いて、拡張ヒュッケル法に基いた重なり積分の計算を行ったところ、スタック方向の重なり積分 (b : -32.65×10^{-3}) は他の方向 (p : 4.50×10^{-3} , q : 2.65×10^{-3}) に比べ著しく大きい。このような強い一次元的な相互作用を反映し、得られたフェルミ面は図 2(b) に示すように擬一

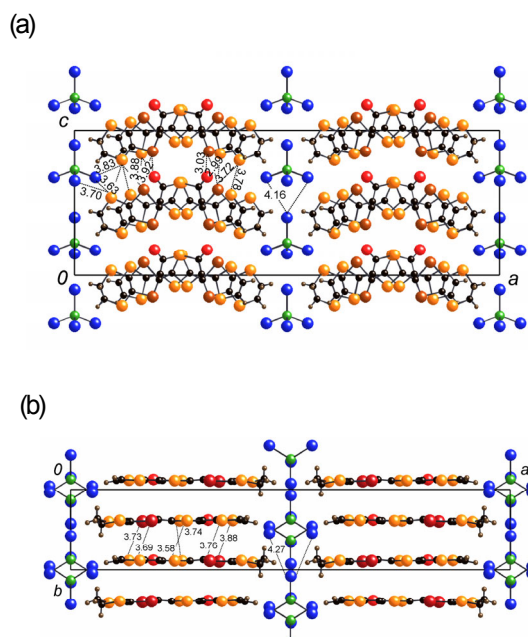


図 1 $(2)_2\text{FeBr}_4^-$ の結晶構造 (a) ac 面および (b) ab 面への投影図

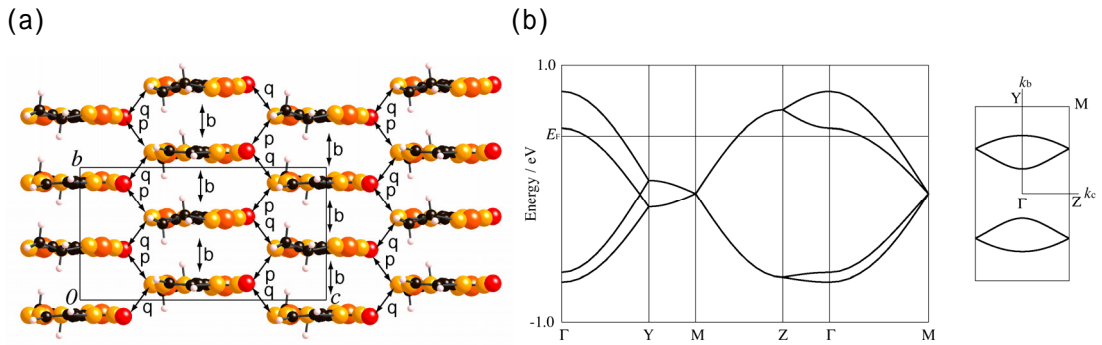


図2 (2)₂FeBr₄における(a)ドナー配列と重なり積分および(b)バンド構造

次元であった。

図3に電気抵抗の温度依存性を示す。いずれの塩も数十 S cm⁻¹の高い室温電気伝導度を有し、室温から低温まで金属伝導性を示したが、50 K以下では図に示すように電気抵抗に若干の上昇が見られた。結晶面間の電気抵抗を測定した場合の上昇温度(T_{upturn})の圧力依存性は、図4に示すように、(2)₂FeCl₄では加圧と共に急に低下した後、ほぼ一定となった。一方、(2)₂GaCl₄の T_{upturn} は(2)₂FeCl₄と比べ圧力に対して大きな変化はなかった。また、両塩の結晶面内における T_{upturn} の圧力依存性は、結晶面間におけるそれらと比較していずれも小さかった。

磁場下 4.0 K における結晶面内の電気抵抗測定(図5)の結果、(2)₂GaCl₄においては正の磁気抵抗が認められ、5 Tでの $\Delta\rho/\rho(0\text{ T})$ は+4.4%であった。ところが、(2)₂FeCl₄の結晶面内の電気抵抗は磁場の増大と共に減少し、5 Tにおける $\Delta\rho/\rho(0\text{ T})$ の値は-6.8%であった。また、大変興味あることに、(2)₂FeCl₄の結晶面間の磁気抵抗は、5 Tで $\Delta\rho/\rho(0\text{ T})$ が-14.7%と大きな負の値となった。これらの結果より、(2)₂FeCl₄において強い π -d相互作用の可能性が示唆される。

(2)₂FeCl₄ および(2)₂FeBr₄の磁化率の温度依存性はキュリー-ワイス則に良く従い、キュリー定数、ワイス温度はFeCl₄⁻塩で4.5 emu K mol⁻¹と-0.3 K、FeBr₄⁻塩で4.6 emu K mol⁻¹と-12 Kであった。FeBr₄⁻塩の大きな負のワイス温度から、FeBr₄⁻イオンのFe($S = 5/2$)のdスピンは強く反強磁性的に相互作用していることが示された。

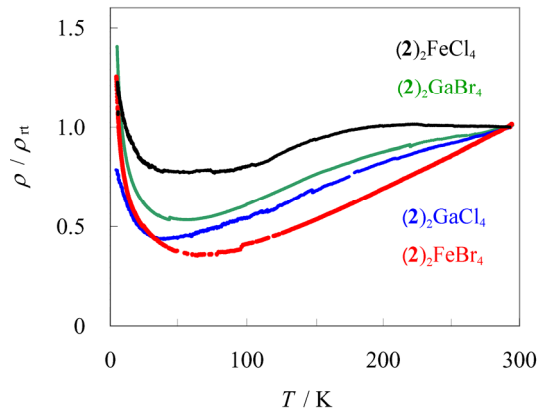


図3 (2)₂MX₄の電気抵抗の温度依存性

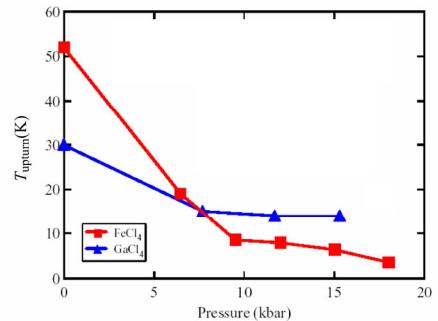


図4 (2)₂MCl₄の T_{upturn} の圧力依存性

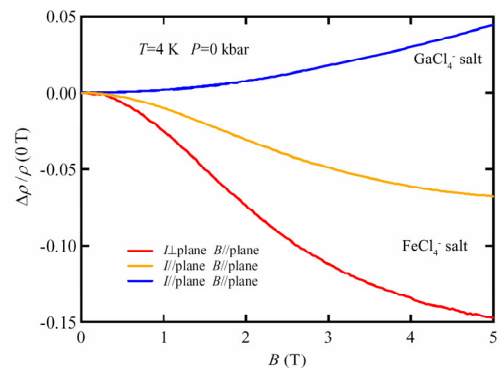


図5 (2)₂MCl₄の磁気抵抗