

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。

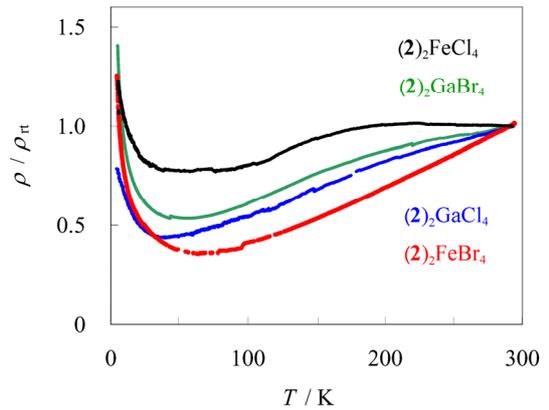


図3 (2)₂MX₄の電気抵抗の温度依存性

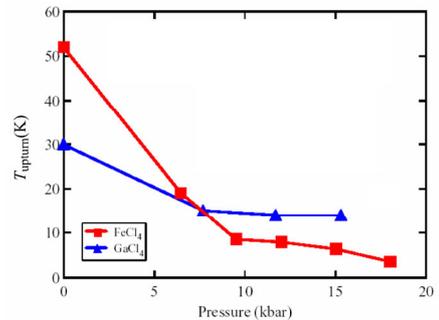


図4 (2)₂MCl₄の T_{upturn} の圧力依存性

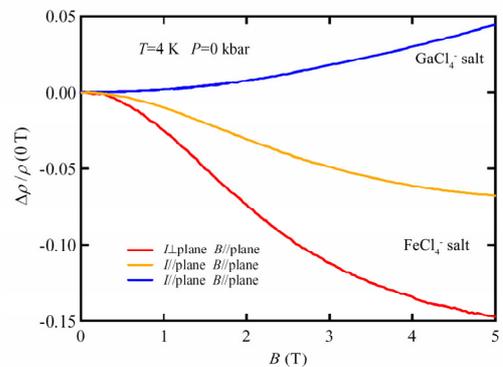


図5 (2)₂MCl₄の磁気抵抗