

# $\pi$ - $d$ 系物質(EDT-TTFBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> の 低温電子状態

東工大院理工

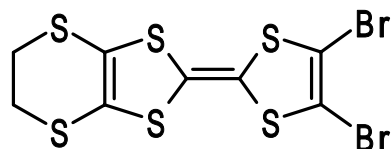
西條純一，宮崎章，榎敏明

都立大理

渡邊良二，桑谷善之，伊与田正彦

# Introduction

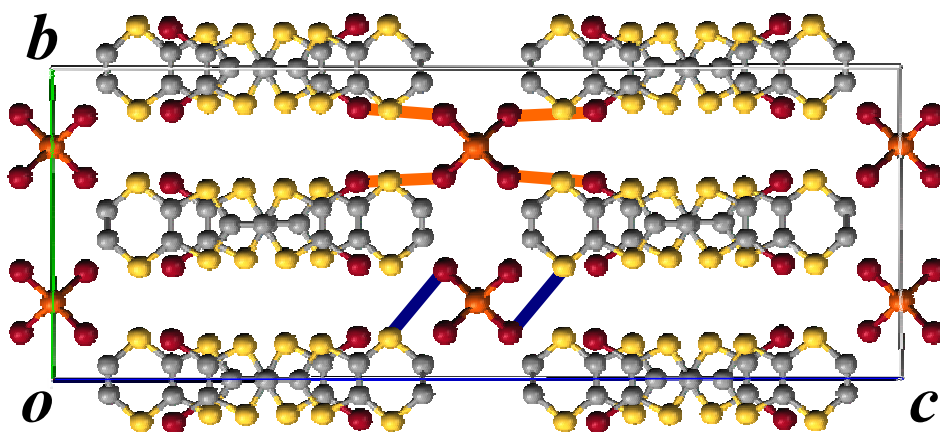
$\pi$ - $d$ 系物質  $(\text{EDT-TTFBr}_2)_2\text{FeBr}_4$



EDT-TTFBr<sub>2</sub>

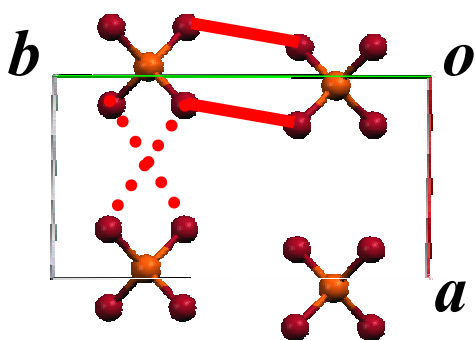
アニオンを引き付ける

⇒ 強い $\pi$ - $d$ 相互作用



— ドナー-アニオン間接触 (Br-Br)  
(3.66 Å, van der Waals: 3.9 Å)

— ドナー-アニオン間接触 (S-Br)  
(3.69 Å, van der Waals: 3.8 Å)

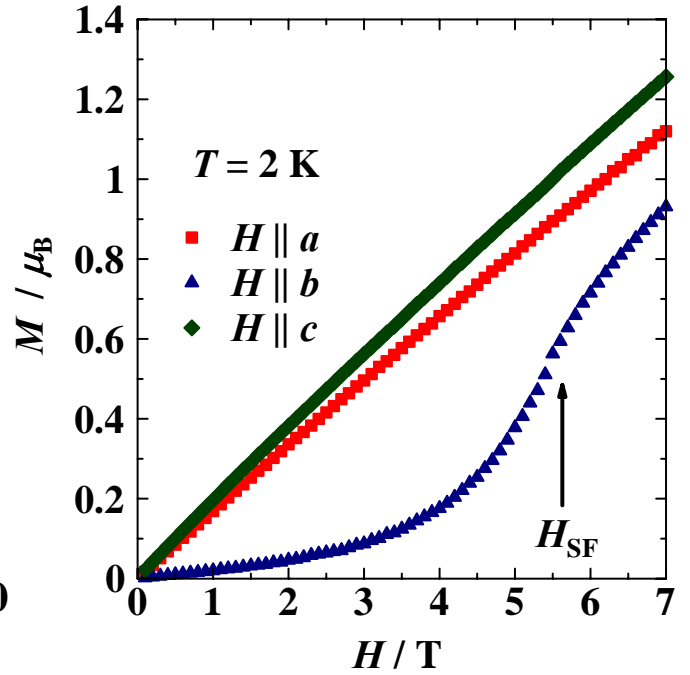
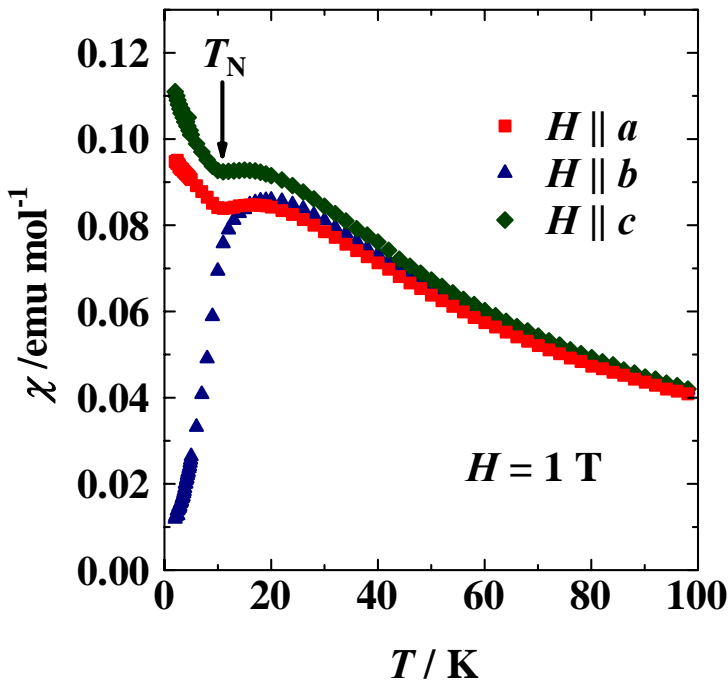


長いアニオン間距離

— 4.01 Å

..... 5.09 Å

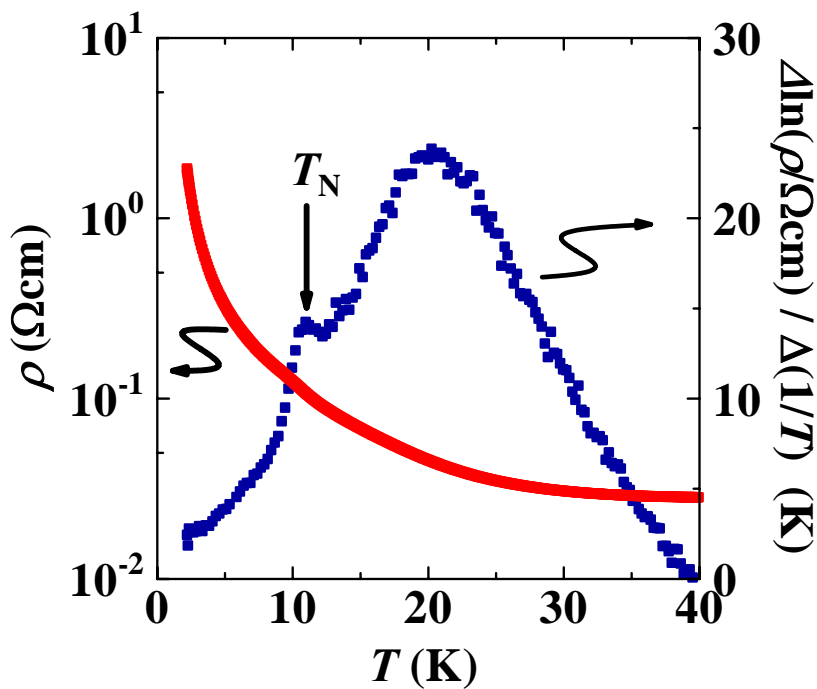
# Magnetic susceptibility



高い反強磁性転移温度  $T_N = 11 \text{ K}$

強い  $\pi$ - $d$  相互作用

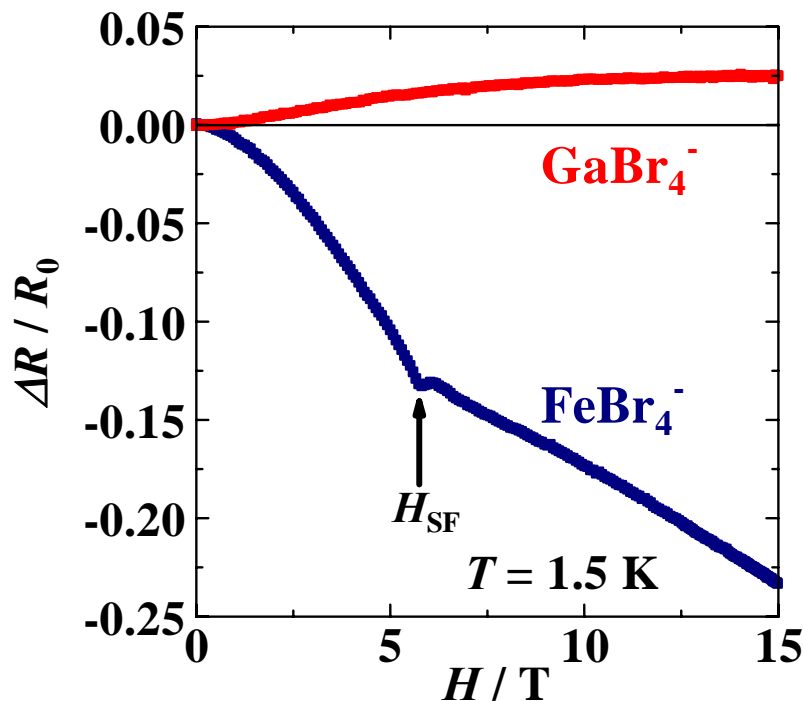
# Resistivity



低温では絶縁化  
 $T_N$  に異常

# Magnetoresistance

$H \parallel$  easy-axis,  $I \parallel$  stacking axis



負の磁気抵抗

スピントロップ磁場で異常

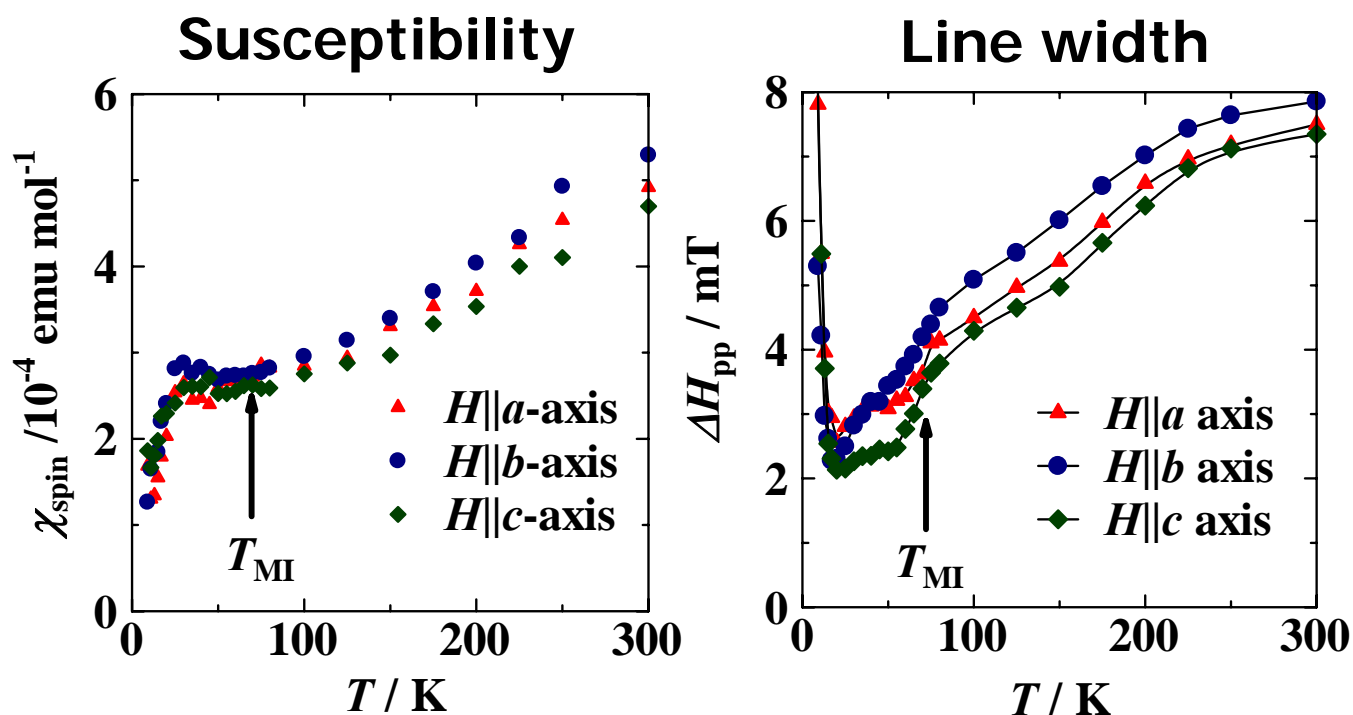
研究の目的

- ・低温における電子状態の解明
- ・負の磁気抵抗の起源の解明

## Experimental

- ・非磁性  $\text{GaBr}_4^-$  塩の EPR
- ・Tight-Binding 計算

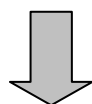
# EPR of the $\text{GaBr}_4^-$ salt



絶縁相: スピンが存在, より低温で反強磁性

・Mott 絶縁化? 電荷秩序状態?

室温では均一1次元鎖



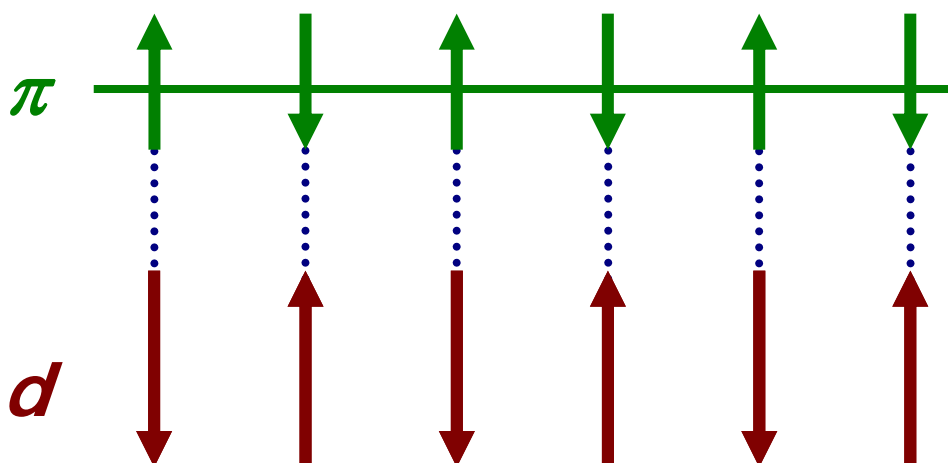
電荷秩序状態か

## 負の磁気抵抗の起源

$d$ -電子系: 主に $\pi$ -電子系だけと相互作用  
しているとみなせる



絶縁相における $\pi$ -電子系の反強磁性の周期と  
 $d$ -電子系の反強磁性の周期が一致



周期的磁気ポテンシャルが絶縁相を安定化  
(抵抗の増加)

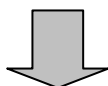
高磁場領域: 周期的磁気ポテンシャルの消失



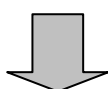
抵抗の減少 (負の磁気抵抗)

## モデルの検証

$\pi$ -電子系のスピン配置



$d$ -電子系のスピン配置



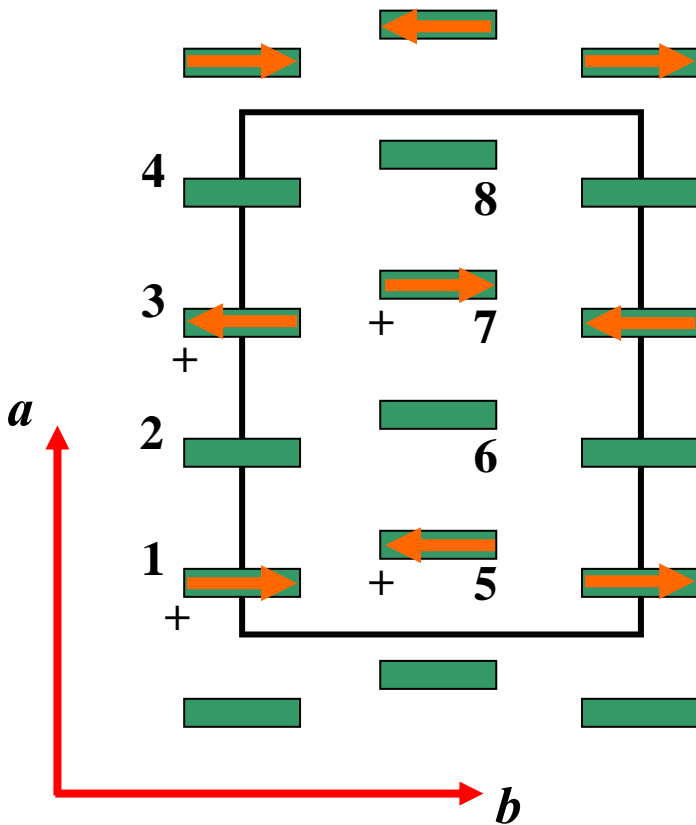
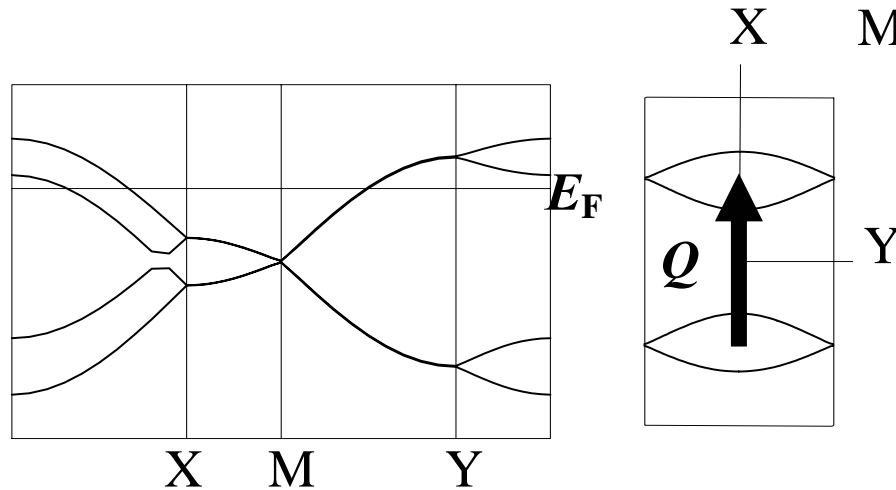
$\pi$ - $d$ 相互作用の大きさの見積もり



負の磁気抵抗の再現

# $\pi$ 電子系のスピン構造

バンド構造: 擬 1 次元的 . 2 倍周期で絶縁化



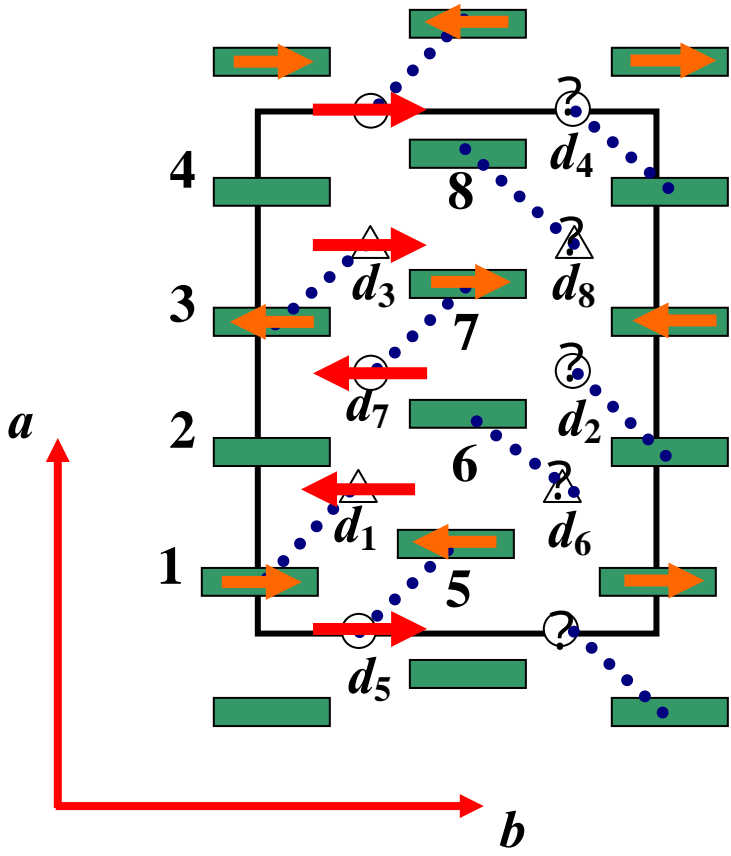
予想される電荷・スピン構造 (倍周期を仮定)

■ : ドナー

$U, V$  を含めた Tight-Binding 計算もこれを支持



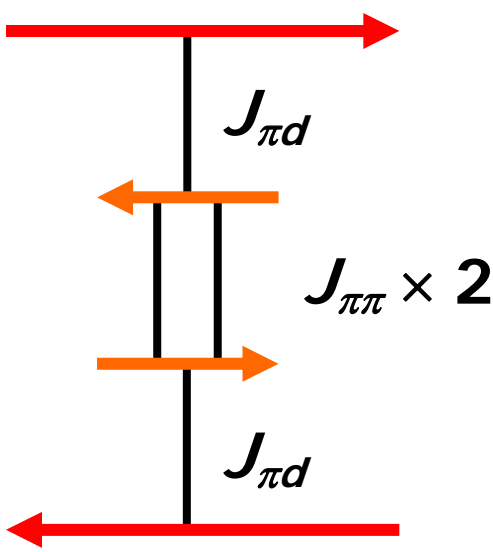
# d電子系のスピン構造



.....  $\pi$ - $d$ 相互作用  
(S-Br 接触)

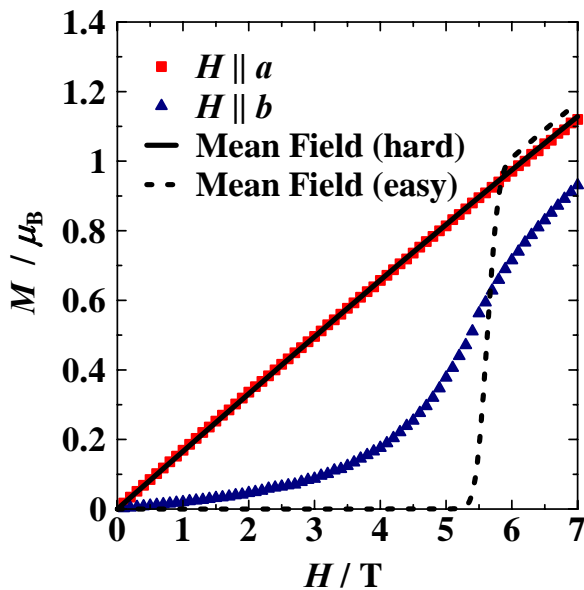
? : 隣接ドナー層との相互作用で  
向きが決まる

## 1次元鎖の磁気モデル



$J_{\pi\pi}$  : GaBr<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩の  
磁化率より, およそ  
 $J_{\pi\pi} = -290 \text{ K}$

# 分子場による $\pi$ - $d$ 相互作用の見積もり

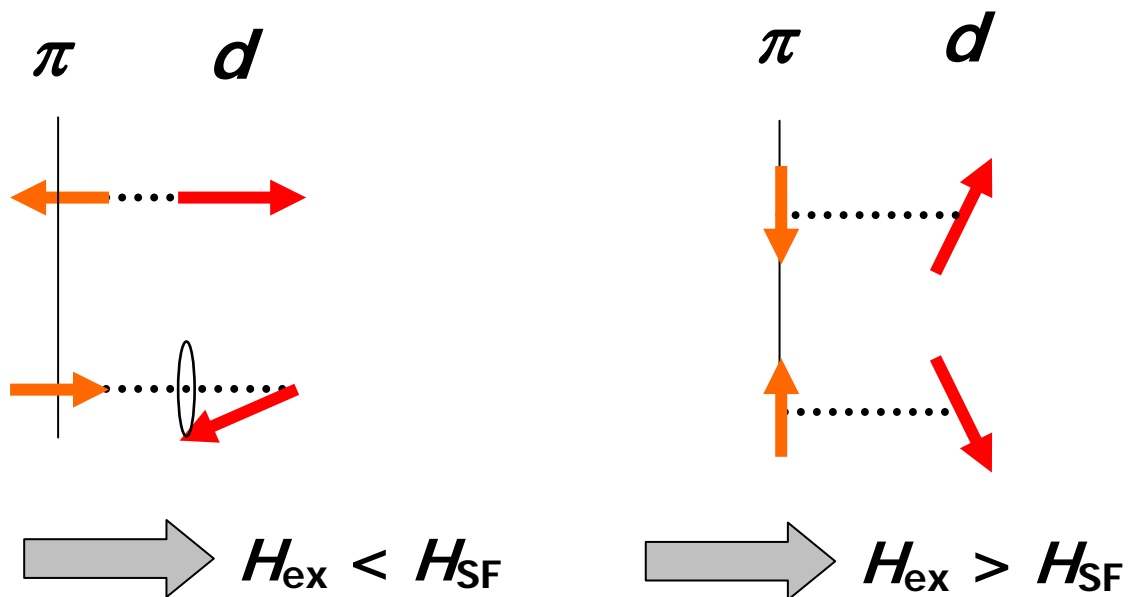


Fitting parameters

$$J_{\pi d} \sim -44.5 \text{ K}$$

anisotropy  $\sim 0.9 \text{ K}$

磁場中でのスピン構造



- ・  $d$  電子の影響:  $\pi$  電子と平行な成分のみ
- ・ 磁化率と上記モデルから磁気ポテンシャルが計算可能

# Tight-Binding 計算

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} a_{\pi 1 k\sigma} \\ \vdots \\ a_{\pi n k\sigma} \end{pmatrix}^\dagger \left[ \begin{pmatrix} t_{11} & \cdots & t_{1n} \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ t_{n1} & \cdots & t_{nn} \end{pmatrix} \right. \\
 & + \left. \left\{ U \begin{pmatrix} n_{\pi 1 \bar{\sigma}} & & 0 \\ & \cdots & \\ 0 & & n_{\pi n \bar{\sigma}} \end{pmatrix} + V \begin{pmatrix} n'_{\pi 1} & & 0 \\ & \cdots & \\ 0 & & n'_{\pi n} \end{pmatrix} \right\} \right. \\
 & \left. + (-1)^l \left\{ 2J_{\pi d} \begin{pmatrix} S_{dz1} & & 0 \\ & \cdots & \\ 0 & & S_{dzn} \end{pmatrix} - \frac{g_{\pi} \mu_B H_{ex}}{2} \right\} \right] \begin{pmatrix} a_{\pi 1 k\sigma} \\ \vdots \\ a_{\pi n k\sigma} \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

電子移動

on-site Coulomb
inter-site Coulomb

$\pi$ - $d$ 相互作用項
Zeeman 項

$U$ : 1.0 eV

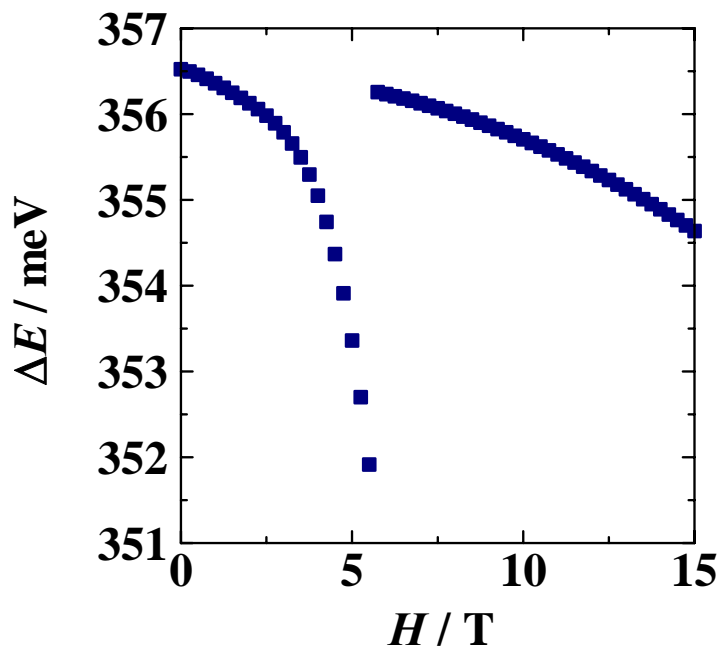
$V$ :  $U/2 = 0.5$  eV を仮定

$t_{ij}$ :  $ij$ 間のトランスファー積分

$n_{i\sigma}$ :  $i$ 番目のサイトのスピン $\sigma$ の電子密度

270×270  $k$ -point で, 自己無撞着になるよう  
繰り返し計算

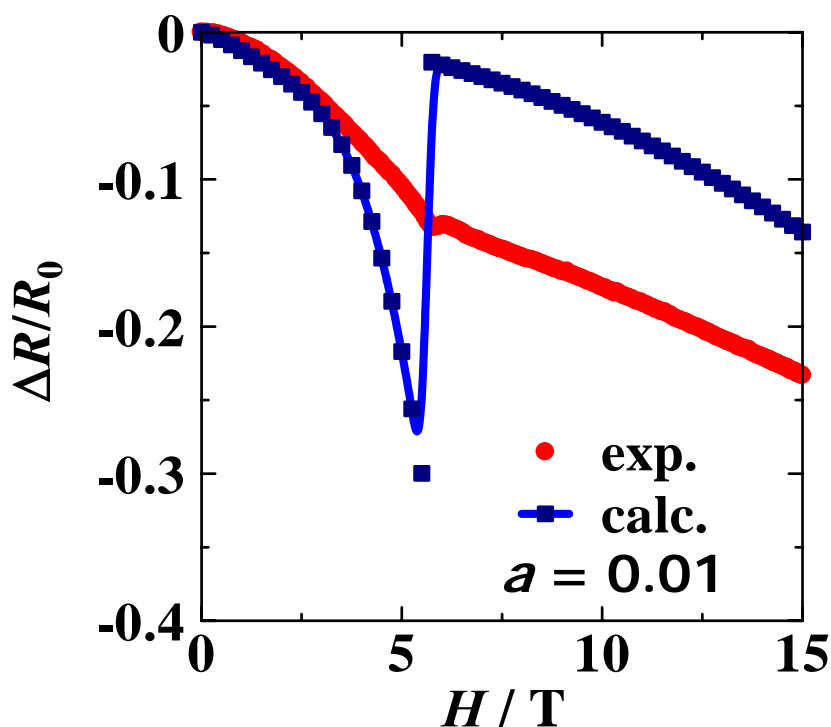
# 計算結果と実測値との比較



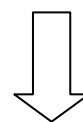
計算されたギャップ：  
実験を定性的に再現

定量的には  
変化が大きすぎる

Fitting parameter の導入 ( $\Delta E' = a \times \Delta E$ )



実験をよく再現



負の磁気抵抗の起源

$d$  スピンによる  
絶縁相の安定化

# Conclusion

$\pi$ - $d$ 系物質(EDT-TTFBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub>

ドナーがアニオンを引き付け強い $\pi$ - $d$ が実現  
絶縁相: 電荷秩序状態が示唆される

$J_{\pi d} \sim -44.5 \text{ K}$  (磁化過程より見積もり)

負の磁気抵抗の起源

低磁場:  $d$ 電子のポテンシャルが絶縁相を  
安定化(高抵抗)

高磁場:  $d$ 電子のポテンシャルが弱まる  
抵抗増加分が消失 負の磁気抵抗

Tight-Binding 計算で定性的に再現

今後の課題: 計算の定量性の問題

実験と計算で2桁ものずれ

