

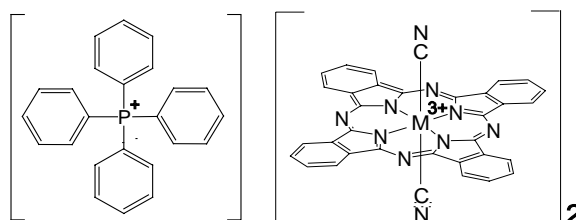
## 軸配位型 Ru フタロシアニンを用いた導電性結晶の作製・物性

(北大院理)

中津川 達也、高橋 幸裕、内藤 俊雄、稲辺 保

## 【序】

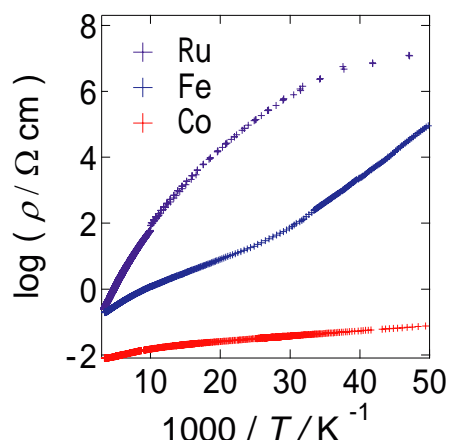
一次元的な積層構造をとる軸配位型金属フタロシアニン( $M(\text{Pc})\text{L}_2$ )の部分酸化塩  $\text{TPP}[\text{Ru}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ (Fig.1)の単結晶の作製に成功し、現在は様々な物性測定を行うことでこの系の特性について調査している。この錯体は、巨大な負の磁気抵抗を示す  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の類縁体である<sup>[1]</sup>。 $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の磁気抵抗は、フタロシアニンの伝導電子とFeの局在磁気モーメントによる  $-d$ 相互作用と密接に関わっていると考えられている。d電子構造がFeと同様のRuの系では、RuがFeより高いd-エネルギー準位をもつため、Pc環の電子系のエネルギー準位とのエネルギー差が小さくなるのが分子軌道計算によっても予測されている<sup>[2]</sup>。よって、Ruの系では  $-d$ 相互作用がより大きくなるのが期待されるため、様々な物性測定を行いこの系での  $-d$ 相互作用について比較検討を進めている。

Fig.1  $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  の構造式

## 【実験】

定電流電解法により、Ru系の部分酸化塩  $\text{TPP}[\text{Ru}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ の単結晶を得た。得られた単結晶はX線解析を行い同定し、4端子法により比抵抗の温度依存性を測定した。以前の研究で、Fe系においては磁気異方性があることが磁化率測定・ESR測定<sup>[3]</sup>で示されているため、Ru系においても試料を配向させてSQUIDにより磁化率の測定を行った。

## 【結果・考察】

Fig.2  $\text{TPP}[\text{M}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$  の比抵抗

得られた結晶の比抵抗をCo系、Fe系の結果とともにFig.2に示す。対電子を持たないCoはRu、Feに比べ、室温で1桁以上低い。これは、Ru、Feの対電子がフタロシアニンの伝導電子と相互作用し、電荷の不均化が発達することにより比抵抗が増加するためと考えられる。低温になるにつれ、Ruの比抵抗はFeより大きな値を示すため、 $-d$ 相互作用がより大きいことが示唆される。

次に I-V 特性の結果を Fig.3 に示す。この系においては、電場印加によって負性抵抗が現れることが電荷の不均化の融解に対応していると考えられる。Fe 系では 30 K 以下で負性抵抗が観測されており、Ru 系では 80 K 以下で負性抵抗が観測されているため、より電荷の不均化が高温側から発達していると考えられる。

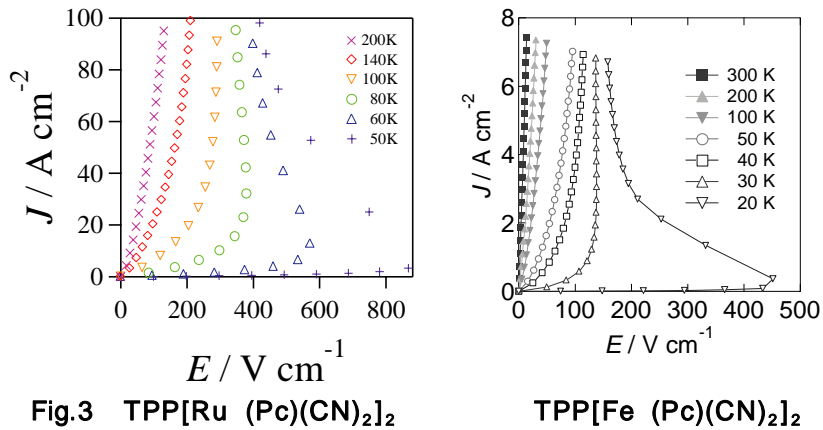


Fig.3 TPP[Ru (Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

TPP[Fe (Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

磁化率測定の結果を Fig. 4 に示す。Ru の系では Fe 系で観測されているような磁気異方性、反強磁性相互作用は観測されず、Curie-Weiss のフィッティングから求めた Weiss 温度はほぼ 0 となった。この Ru の系が Fe の系と異なる挙動を示す理由については現在検討を行っている。

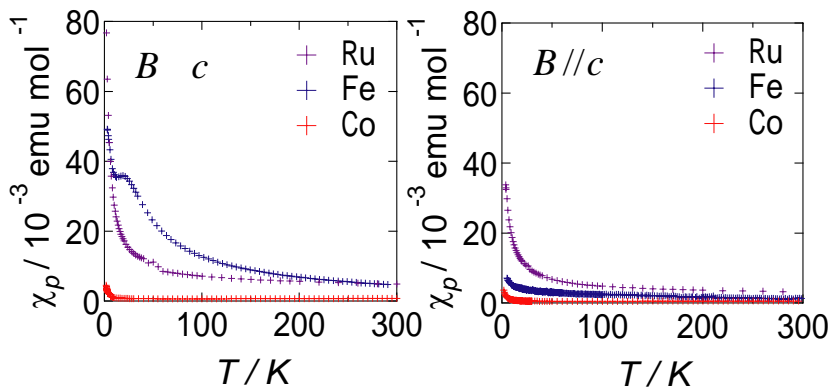


Fig.4 TPP[M (Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の磁化率

#### 参考文献

- [1] M. Matsuda, et al. *J.Mater.Chem.*, 10, 631 (2000).
- [2] D E C. Yu, et al. *J.Mater.Chem.*, 19, 718 (2009).
- [3] N. Hanasaki, et al. *J.Mater.Chem.*, 72, 3226 (2003).