

軸配位 Cr-フタロシアニン部分酸化塩の π -d 相互作用と磁気抵抗効果

(北大院総化¹・北大院理²・JST-CREST³・阪大院理⁴) ○滝田悠介¹・高橋幸裕^{1,2,3}・

長谷川裕之^{2,3}・原田潤^{1,2,3}・稲辺保^{1,2,3}・神田成慶⁴・花咲徳亮⁴

π -d interaction and magnetoresistance effect in the partially oxidized salt of axially ligated Cr-phthalocyanine

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹; Faculty of Sci., Hokkaido Univ.²;

JST-CREST³; Grad School of Sci. Osaka Univ.⁴)

○TAKITA Yusuke¹; TAKAHASHI Yukihiro^{1,2,3}; HASEGAWA Hiroyuki^{2,3}; HARADA Jun^{1,2,3};

INABE Tamotsu^{1,2,3}; KANDA Akinori⁴; HANASAKI Noriaki⁴

【序】本研究では特異な磁気輸送特性を持つ材料として軸配位金属フタロシアニン (Pc) 系導電性結晶に着目している (Fig. 1)。代表的な部分酸化塩結晶に TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium)があり、これは電荷不均化状態の伝導 π 電子と Fe (III)の持つ局在 d スピンの中で生じる π -d 相互作用により、負の巨大磁気抵抗が発現することが知られている[1]。本研究では中心金属が Fe (S = 1/2)よりも大きな磁気モーメントを持つ Cr (III) (S = 3/2)に置換された系である TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂を作製し、どのような磁気輸送特性が現れるのかを調べることで、Fe と Cr の混晶系である TPP[Fe_xCr_{1-x}(Pc)(CN)₂]₂の作製も試み、輸送特性にどのような影響を及ぼすかを調べることを目的とした。

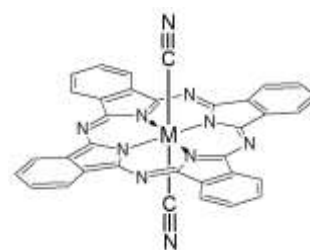


Fig. 1 軸配位金属フタロシアニンの構造

【実験】Cr(Pc)は市販されていないため、フタロニトリルとヘキサカルボニルクロムから合成を行い[2]、これをジシアノ化した後、電解結晶成長を行うことにより TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂の作製に成功した (Scheme 1)。得られた単結晶は X 線構造解析で同定し、比抵抗、磁化率、熱電能、電流電圧特性の測定を行った。磁気抵抗効果は PPMS を使い、0 - 9 T の磁場を印加し、20 - 300 K の温度範囲で測定を行った。

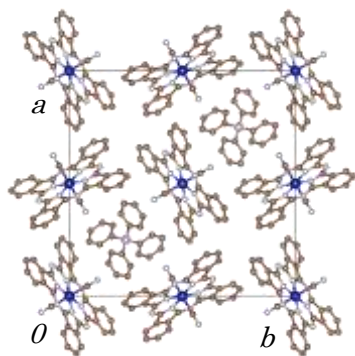
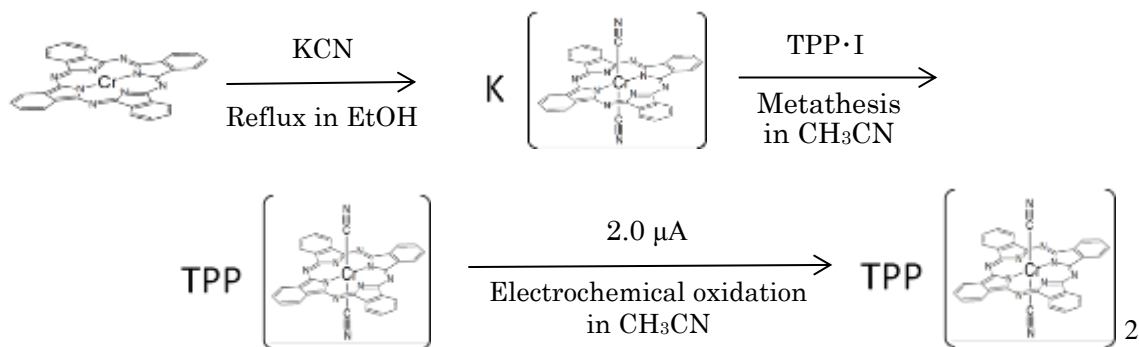


Fig. 2 TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂の結晶構造

【結果・考察】TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂は Fe 系と同形の結晶構造であることが明らかとなった (Fig. 2)。伝導電子間の相互作用の大きさを表すフタロシアニンの HOMO の重なり積分の値も 0.0091 であり、Fe 系の 0.0087 と近い値を示した。



Scheme 1 TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の作製

比抵抗の温度変化は全温度領域において熱活性型の伝導挙動となり (Fig. 3)、伝導 π 電子の電荷不均化状態が示唆されるが、室温比抵抗は Fe 系より若干小さくなっているため、 π -d 相互作用が弱められていると考えられる。

また、TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の磁気抵抗測定では、20 K、9 T において約 20 % の負の磁気抵抗効果が観測された (Fig. 4)。Fe 系では同条件において 70 % 程度の負の磁気抵抗が観測されているため [3]、Cr 系では Fe 系に比べ相対的に小さい磁気抵抗効果が発現することが明らかとなった。また、Fe 系の磁気抵抗効果には大きな異方性があり、磁場を伝導方向 (c 軸) に対して垂直に与えた時にのみ上記のような大きな磁気抵抗効果が観測されるが、Cr 系で

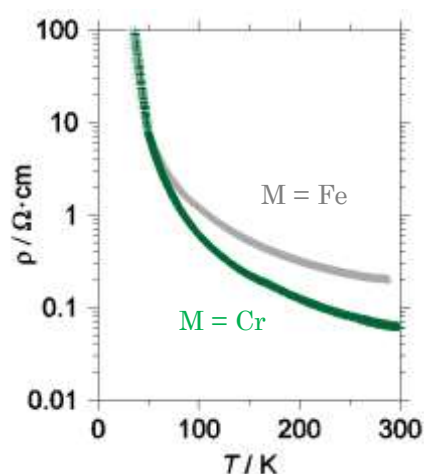


Fig. 3 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の比抵抗温度変化

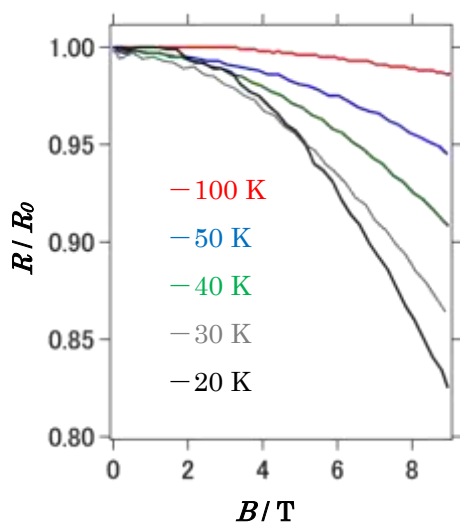


Fig. 4 TPP[M(Pc)(CN)₂]₂ の磁気抵抗効果

は Fe 系のような異方性は観測されなかった。この異方性については中心金属の d 電子の配置から予想されるものと矛盾しない結果ではあるが、ESR 測定により詳細に g 値の異方性を調べている。

当日は TPP[Cr(Pc)(CN)₂]₂ の詳細な物性と、Fe-Cr 系の作製と基礎物性について報告する予定である。

References

- [1] N. Hanasaki, *et al*, Phys. Rev. B, **62**, 5839, (2000).
- [2] E. G. Meloni, *et al*, Inorg. Chem., **6**, 424, (1967).
- [3] N. Hanasaki, *et al*, J. Phys. Soc. Jpn., **75**, 033703, (2006).