

Mn^{III} ($S = 1$) を含むフタロシアニン導体の物性測定

(東大物性研)
(北大院理)

○松田真生、吉田剛介、山浦淳一、田島裕之
内藤俊雄、稲辺保

我々は導電性と磁性が密接に絡み合った π -d複合系を構築するにあたり、ジシアノ金属フタロシアニン([M^{III}(Pc)(CN)₂])に注目してきた。中心金属にFe^{III}を導入すると、 $S = 1/2$ の磁気モーメントが π -ligandの中心に位置することから、 π -d相互作用は[Fe^{III}(Pc)(CN)₂]分子ユニットそれ自身に含まれていると言える(図1)。これまでに、[Fe^{III}(Pc)(CN)₂]分子ユニットからなる分子性導体で、異方的な負の磁気抵抗、磁化率の異方性、弱強磁性など π -d相互作用が引き起こす興味深い現象を見出し、それらが分子ユニットに由来したものであることを明らかにしている。

今回は、中心金属にMn^{III}を導入した[Mn^{III}(Pc)(CN)₂]を用いた。この系では D_{4h} の対称性と配位子場を考慮すると、縮退した d_{xz} 軌道と d_{yz} 軌道に不対電子が1つずつ存在する $S = 1$ の系になる。Tetraphenylphosphonium (TPP) カチオンとの組み合わせから、3/4-filledの分子性導体TPP[Mn^{III}(Pc)(CN)₂]₂の結晶を得、その結晶構造解析を行った(図2)。この構造は中心金属がFe^{III} ($S = 1/2$) やCo^{III} ($S = 0$) で得られたものと同形であり、 π 軌道の重なり積分に関しても有為な差は見られなかった。図3にMn^{III}塩の比抵抗の温度依存性をFe^{III}とCo^{III}塩と共にArrhenius plotしたもの

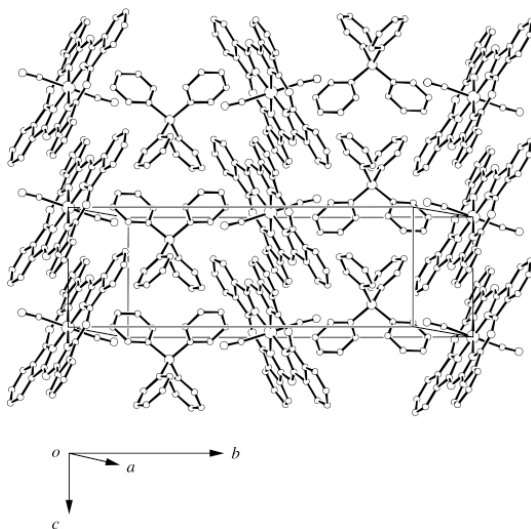


図2 TPP[Mn^{III}(Pc)(CN)₂]₂の結晶構造

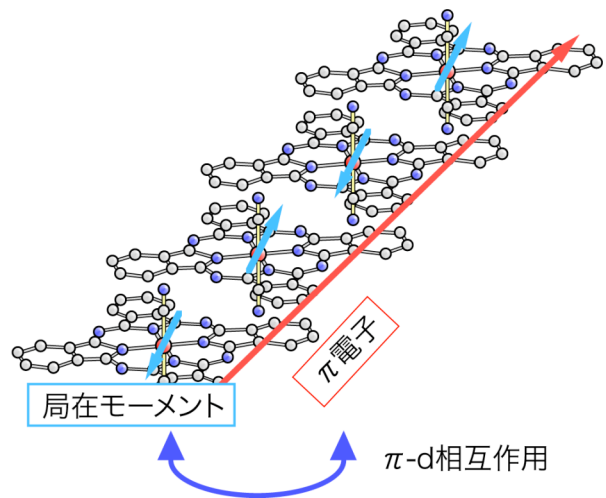


図1 self-contained π -d interaction in [Mn^{III}(Pc)(CN)₂]

を示す。非磁性のCo^{III}塩は半導体的な挙動を示したが、その活性化エネルギーは低温まで小さな値を保って絶縁化は起こさない。一方、 $S = 1/2$ のFe^{III}塩は50 K付近でinflection pointがあった。これらに対し、 $S = 1$ のMn^{III}塩の活性化エネルギーは低温部

でも 8.4 meV と比較的小さな値を維持し Fe^{III} 塩の様な inflection point は見られなかった。π軌道の重なりに差が無いにも関わらず、中心金属に依って比抵抗が大きく変化していることは、磁性金属を持った [M^{III}(Pc)(CN)₂] に π-d 相互作用が存在することを示唆するものである。

さらに、π-d 相互作用の直接的な証拠を得るため Mn^{III} 塩の磁気抵抗測定を行った (図4)。8 T の磁場を印加すると、30 K 付近から負の磁気抵抗が観測され、10.7 K での MR $(-\rho(0)-\rho(H))/\rho(0)$ は最大で 8.7% だった。また、10.6 K において *ab* 面内で磁場を回転させると、結晶の対称性を反映した 90° の周期性を示した。

これらのことから、*S* = 1 の局在モーメントを持つ [Mn^{III}(Pc)(CN)₂] に於いても、間違いなく π 伝導電子と d 局在モーメントの間に相関があることが分かる。比抵抗の傾きやその変化が π 電子の d モーメントによる散乱に依ると考えると、Mn^{III} 塩と Fe^{III} 塩では π-d 相互作用やそれを介した d モーメント間の磁気的な相互作用の性質が異なっていることが示唆される。

当日は磁気物性の測定結果と併せて詳細を報告する。

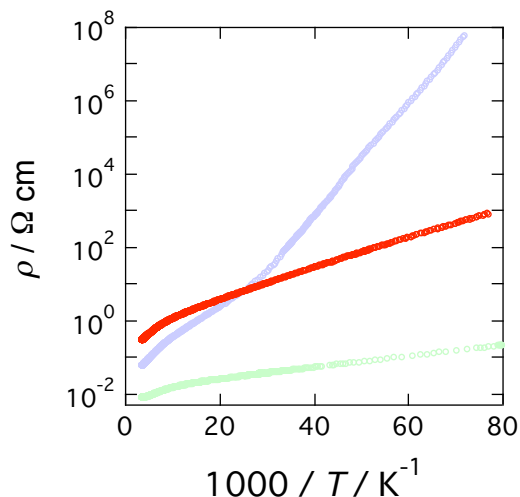


図3 Mn^{III}, Fe^{III}, Co^{III} 塩の比抵抗温度依存性

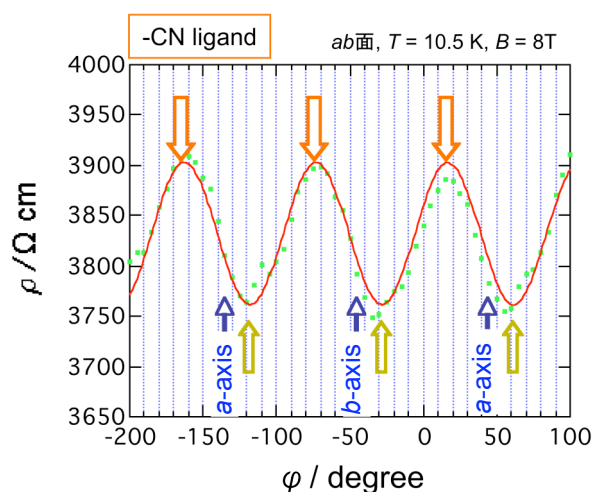
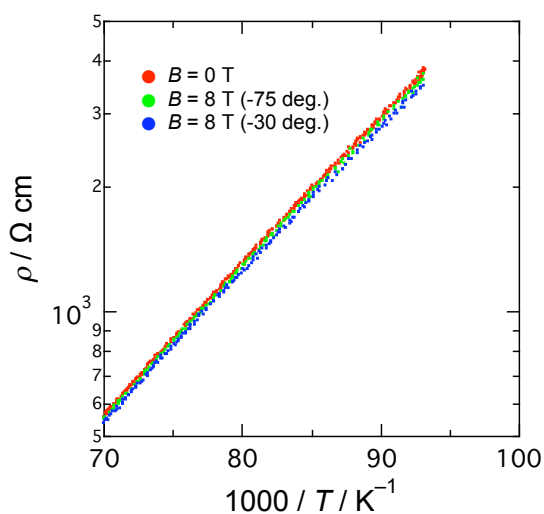


図4 TPP[MnIII(Pc)(CN)₂]₂ の 8 T 下での磁気抵抗。(左) 温度依存性 (右) *ab* 面内の角度依存性