

## 2P017 TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の純度と電気伝導度の相関

(北大院理<sup>1</sup>・北大創成<sup>2</sup>) ○山下 智<sup>1</sup>, 内藤俊雄<sup>1,2</sup>, 稲辺 保<sup>1</sup>

【序】 ジシアノ金属フタロシアニン[M(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>は、シアノ基の立体反発により、ずれたπ積層構造の伝導ネットワークを形成する。この伝導ネットワークが1次元である場合、その物性は不純物や欠陥に敏感であることが予想され、実際にface-to-face stackingで1次元カラムを形成する伝導体、Ni(Pc)I、では、結晶作成の原料の純度を上げることで低温領域での伝導度が大幅に向上したという報告がなされている<sup>[1]</sup>。1次元ネットワークを持つ部分酸化塩TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (TPP = tetraphenylphosphonium) は、その電子構造から金属的な伝導挙動を示す事が予想されるが、実際には、広い温度範囲で半導体的な挙動を示す。これには不純物による影響もあるのではないかと考え、TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の結晶作成の原料の純度と電気伝導度の関係を調査することを目的とした。

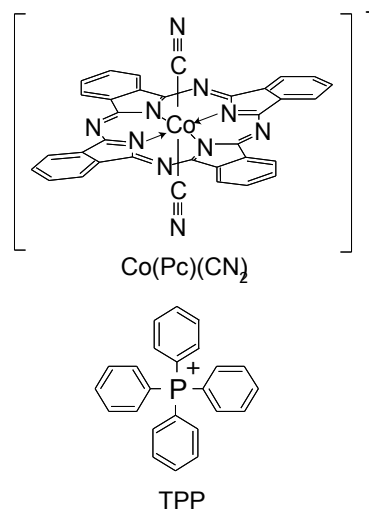


Fig.1 TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]

【実験】 目的物はTPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>をアセトニトリル中で電解酸化することで得られるが、高純度の結晶を得るため、出発原料や中間生成物を複数回の真空昇華や再結晶により精製したサンプル、また高純度の試薬を用いて合成したサンプルを用意した(Fig.2)。不純物量は電解前のTPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>のESRから見積もり、電解後に得られた結晶について直流四端子法で伝導度を測定し、SQUIDで磁化率を測定した。

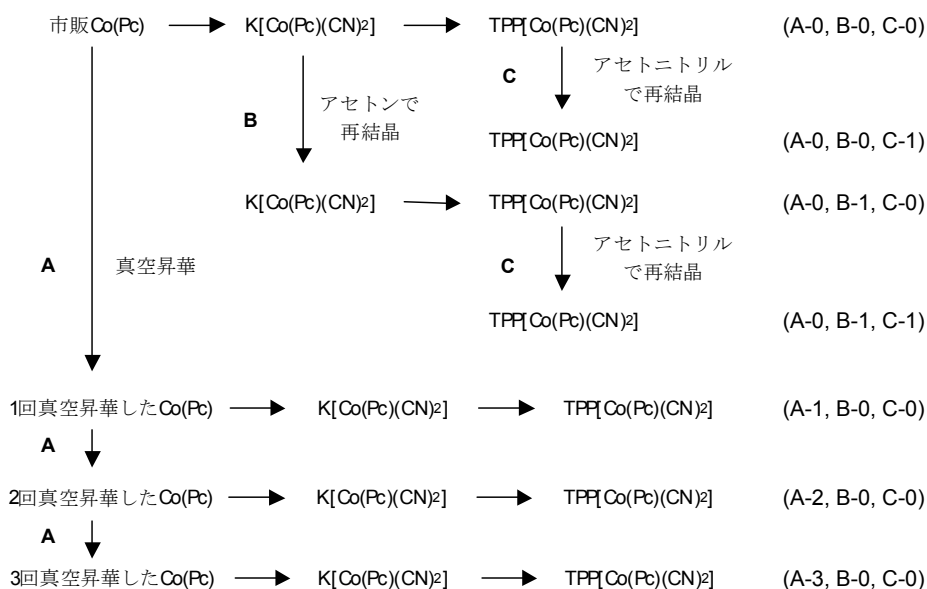


Fig.2 サンプルの合成経路

【結果と考察】 TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>のESRスペクトルおよびスペクトルから見積もった常磁性不純物量をFig.3に示す。この結果から、精製過程によってTPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>に含まれる常磁性不純物量が変化することが確認された。それぞれの原料の電解酸化によって得られたTPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の電気伝導度を

Fig.4 に示す。常磁性不純物量には約 10 倍の差があったが、伝導挙動に大きな変化は観測されず、原料である TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>] の純度は、電解後の TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電気伝導度にはほとんど影響していない。これは TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> が Ni(Pc)I とは異なる結晶成長法で得られ、異なる結晶構造を持つため、生成した結晶の物性が原料の不純物にあまり影響を受けないことを示唆する。また、磁化率の測定より、スピンの局在化が示唆され、NMR の測定から、低温では局所的な電荷の不均化のゆらぎが起こっているという報告もある<sup>[2]</sup>。電気伝導度が不純物の影響ではなく本質的に半導体的な挙動を示すのは、これらの影響があるためだと考えられる。

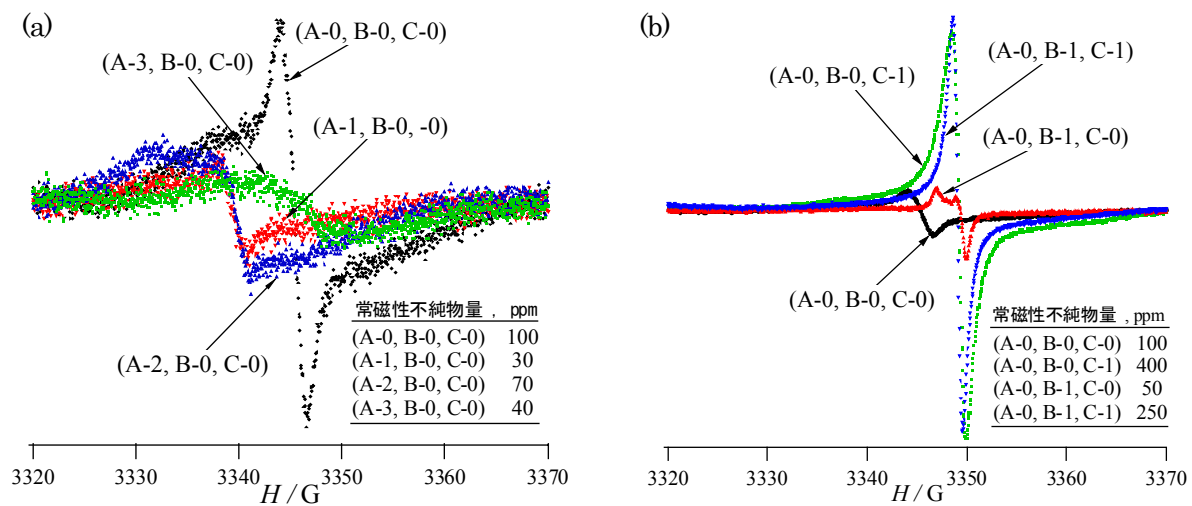


Fig.3 TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>] の ESR スペクトルおよび常磁性不純物量 (a) 真空昇華を行う経路で作成したサンプル (b) 再結晶を行う経路で作成したサンプル

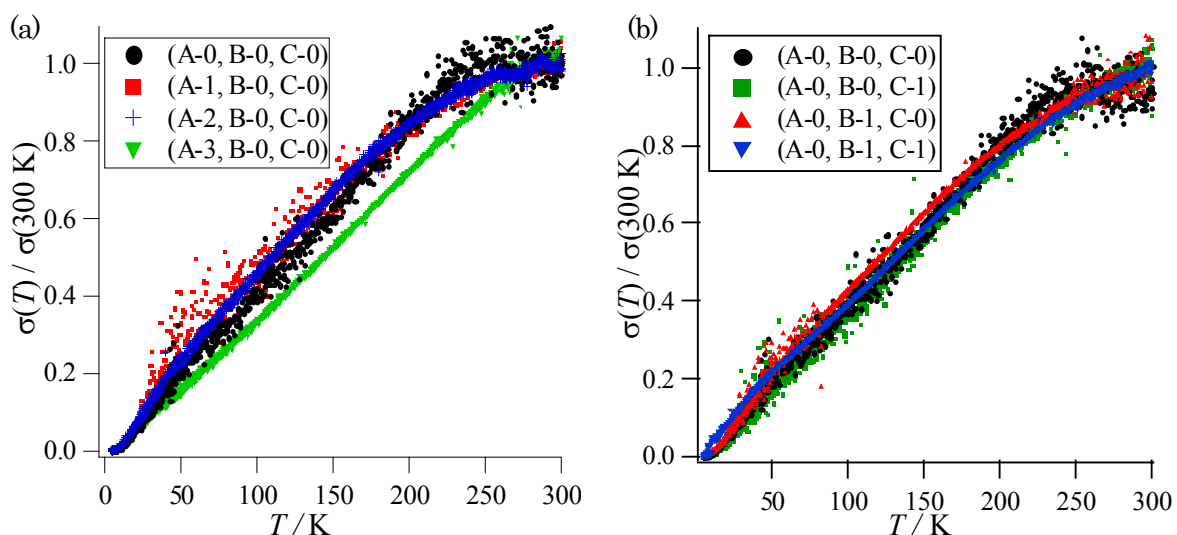


Fig.4 TPP[Co(Pc)(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の電気伝導度 (室温での値で規格化) (a) 真空昇華を行う経路で作成したサンプル (b) 再結晶を行う経路で作成したサンプル

- [1] J. A. Thompson, K. Murata, D. C. Miller, J. L. Stanton, W. E. Broderick, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3550.  
 [2] K. Masuda, M. Sc. Thesis, Tokyo University, Tokyo, Japan, 2004.