

## 電導性単分子磁石開発への試み

(<sup>1</sup>電通量子物質・<sup>2</sup>理研) 上木 創平<sup>1</sup>, 石田 尚行<sup>1</sup>, 野上 隆<sup>1</sup>, 田村 雅史<sup>2</sup>

**【序】**有機電導性錯体の対イオンに磁性イオンを組み込み、磁性を示す電導体を構築する試みは、近年盛んに行われている。またランタノイド(Ln)錯体は Tb や Dy を中心に、単分子磁石という観点から興味を持たれており、我々も今まで単分子磁石的挙動を示す錯体をいくつか合成してきた [1]。本研究ではランタノイドイオン錯体と有機ドナー(BEDT-TTF, TTF)を用いて、電導性能と単分子磁石性能の両方を備えた電導性単分子磁石の合成を目指した。

ランタノイド錯体陰イオンとして、 $[\text{Ln}(\text{NCS})_6]^{3-}$  [2]や $[\text{Ln}(\text{NCS})_6\text{NO}_3]^{4-}$  [3]がすでに錯体の対イオンに使われた実績がある。これらのイオンは安定であり、またランタノイドイオンがチオシアン酸イオン(NCS<sup>-</sup>)に囲まれているため、ランタノイドイオン間の磁氣的相互作用は非常に小さいと考えられる。

**【実験】**( $\text{ET})_4[\text{Ln}(\text{NCS})_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1Ln** と略記; Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Yb)と( $\text{ET})_5[\text{Ln}(\text{NCS})_6\text{NO}_3] \cdot \text{EtOH}$ (**2Ln** と略記; Ln = Tb, Dy)を電解法により合成した。新規物質である **2Tb** は X 線結晶構造解析の結果、**2Dy** と同形であると分かった(Fig. 1)。また、 $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$  と  $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}\}_3[\text{Ln}(\text{NCS})_6]$  から  $(\text{TTF})_n[\text{Ln}(\text{NCS})_6]$ (**3Ln** と略記; Ln = Tb, Dy, Ho; n = 4 – 6)を合成した。組成は元素分析から見積もった。これらの交流磁化率、電気伝導度をカンタムデザイン社の PPMS を用いて測定した。

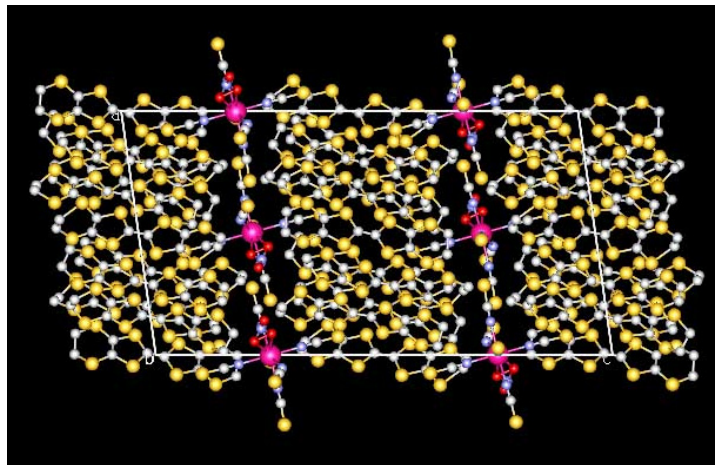


Fig. 1 ( $\text{ET})_5[\text{Tb}(\text{NCS})_6\text{NO}_3] \cdot \text{EtOH}$  の結晶構造図

**【結果と考察】**電気伝導度測定によると **1Ln** – **3Ln** は全て半導体挙動を示した。**1Dy** は室温比抵抗が約 20  $\Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギー 0.08 – 0.4 eV であった。**2Ln**(Ln = Tb, Dy)は室温比抵抗が約 10  $\Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギー 0.09 – 1.0 eV であった。**3Dy** は粉末のペレットサンプルで測定を行い、活性化エネルギー約 0.08 eV と求められた(Fig. 2)。

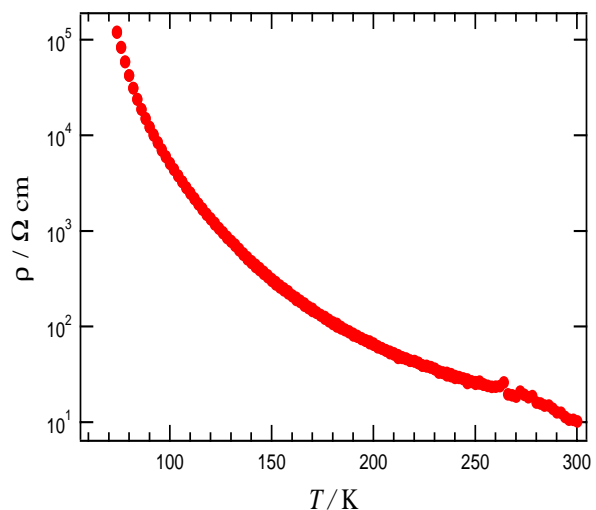


Fig. 2 **3Ln** の比抵抗の温度変化

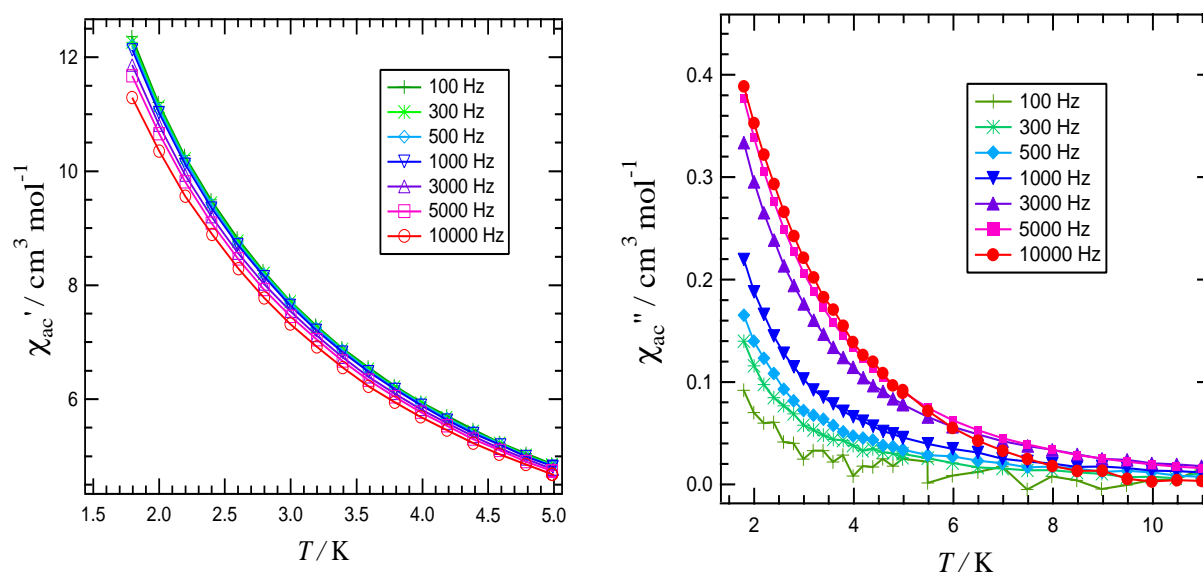


Fig. 3 **3Dy** の交流磁化率の温度変化(左：実部、右：虚部)

交流磁化率を **1Ln**、**2Ln** は多結晶を用いて、**3Ln** は粉末を用いて  $H_{ac} = 5$  Oe で測定した。**1Ln** – **3Ln** 全てにおいて交流磁化率虚部 ( $\chi''$ ) に周波数依存が観測された。これは、磁気緩和速度が遅く、磁化が磁場の变化に追従出来ないという単分子磁石に特徴的な挙動である。全てのサンプルの中で最も顕著な周波数依存を示したのは **3Dy** であった(Fig. 3)。Fig. 3 のように  $\chi''$  は 8 K 付近より低い温度で周波数依存が観測されている。しかし、単分子磁石を特徴付けるピークは観測されないことから 1.8 K 以下の温度領域においてピークが現れると考えられる。また、**1Ln** の中では **1Dy** が  $\chi''$  に最も顕著な周波数依存が現れた。**1Ln** や **3Ln** で用いた  $[\text{Ln}(\text{NCS})_6]^{3-}$  は、非常に対称性が良いために大きな磁気的異方性が得られないと考えられた。そこで、対称性の悪い  $[\text{Ln}(\text{NCS})_6\text{NO}_3]^{4-}$  を含む **2Ln** の方が周波数依存は顕著になるのではないかと予想したが、実験結果としては非常にわずかな周波数依存しか観測出来なかった。

## References

- [1] T. Ishida, S. Ueki, M. Sahlan, and T. Nogami, *Synth. Met.*, in press (2005); F. Mori, T. Ishida, and T. Nogami, *Polyhedron*, in press (2005); F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, and H. Nojiri, in preparation.
- [2] M. Tamura et al., *Synth. Met.*, **102**, 1716 (1999); *Synth. Met.*, **120**, 1041 (2001); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **379**, 41 (2002).
- [3] O. N. Kazheva, M. Gener, V. V. Gritsenko, N. D. Kushch, E. Canadell, and O. A. Dyachenko, *Mendeleev Commun.*, 182 (2001).