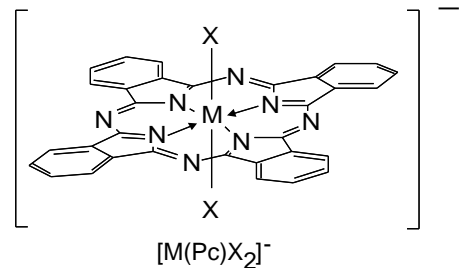


1D08 軸配位子を持つ金属フタロシアニン導電体の非線形伝導挙動

(北大院理¹・北大創成²) ○山下 智¹, 内藤俊雄^{1,2}, 稲辺 保¹

【序】軸配位子を持つ金属フタロシアニン $[M(Pc)X_2]^-$ ($X = CN, Br$) は、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。1次元ネットワークを持つ部分酸化塩 $TPP[Co(Pc)(CN)_2]_2$ (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。この伝導メカニズムを探るため、ネットワーク上の不純物の影響、および電荷秩序の発生について調べた。



【実験】目的物は $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ 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。不純物量は電解前の $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ のESRから見積もり、電解後に得られた結晶について直流4端子法で伝導度を測定し、SQUIDで磁化率を測定した。電流-電圧特性はパルス電流を用いた2端子法、高電流を印加した場合の電気伝導度はパルス電流を用いた4端子法で測定した。

【結果と考察】 $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ のESRスペクトルから、精製過程によって $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ に含まれる常磁性不純物量が変わ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 $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ の比抵抗をFig.1に示す。伝導挙動に大きな変化は観測されず、原料である $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ の純度は、電解後の $TPP[Co(Pc)(CN)_2]$ の比抵抗にはほとんど影響していない。したがって、この物質の示す半導体的な挙動が本質的であることが示唆された。

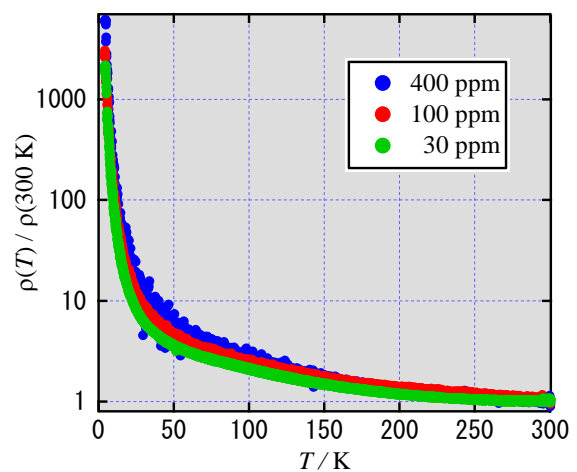


Fig.1 常磁性不純物量の異なる原料から作成した $TPP[Co(Pc)(CN)_2]_2$ の比抵抗 (室温の比抵抗値で規格化した)

磁化率の測定でも、純度による違いは観測されなかったが、どのサンプルも1%程度の局在化したスピンの存在が示唆された。また、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^[1]。

Fig.2に $TPP[Co(Pc)(CN)_2]_2$ の電流-電圧プロットを示す。低温領域で非線形伝導挙動が観測された。Fig.3は印加する電流を変化させたときの比抵抗を温度に対してプロットしたものである。印加電流が大きくなるにつれて、低温領域での比抵抗の増加量が小さくなった。これは、高電流による電荷秩序の融解が起こっていることを示唆している。以上の結果より、 $TPP[Co(Pc)(CN)_2]_2$ は3/4-filledの金属的な電子構造を持つと予想されるが、低温では電荷秩序が発生し、金属的な電気伝導を阻害されており、半導体的な伝導挙動を示すということが示唆された。

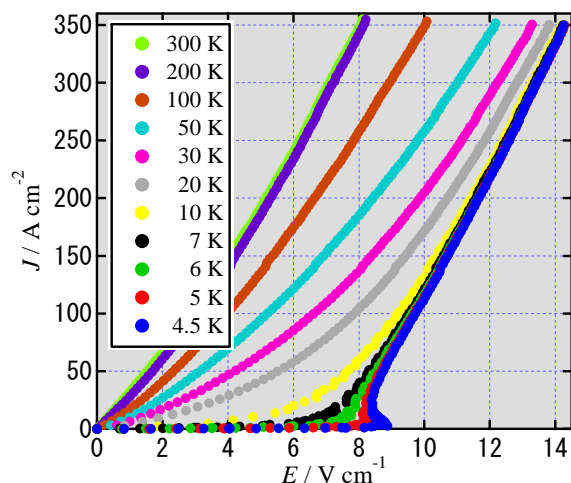


Fig.2 TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂の電流-電圧特性

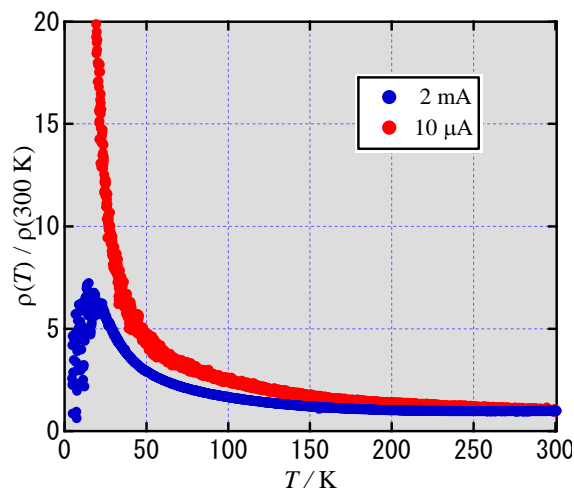


Fig.3 TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂の比抵抗
(室温の比抵抗値で規格化した)

TPP[Co(Pc)Br₂]₂ は、TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ と同様の構造を持った部分酸化結晶であるが、比抵抗は室温で約 10 倍であり、より大きな温度依存性を示す (Fig.4^[2])。これは、Br 体の方がπ電子系の重なり積分 (バンド幅) が小さくなっているためと考えられる。この結晶についても電流-電圧特性の測定を行なったところ、より高温から非線形伝導挙動を示し、その非線形性はより顕著である (Fig.5)。このことから、TPP[Co(Pc)Br₂]₂ のほうがより高温から電荷秩序が発生し、強く局在化しているため、TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ に比べて比抵抗が大きくなっていることが示唆された。

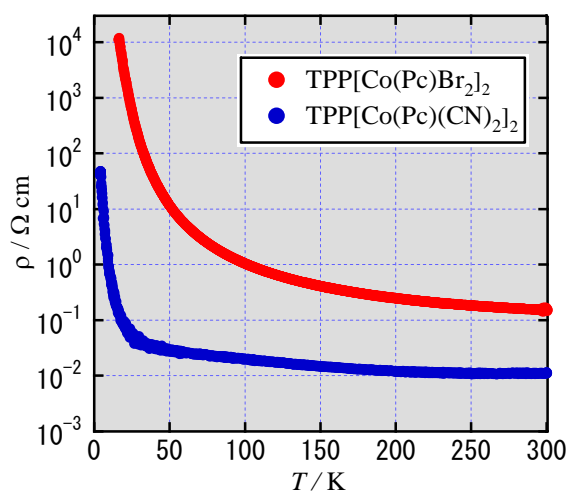


Fig.4 TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂ と
TPP[Co(Pc)Br₂]₂ の比抵抗

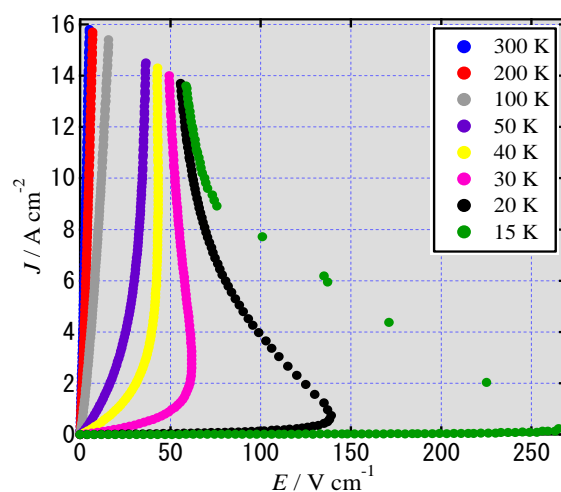


Fig.5 TPP[Co(Pc)Br₂]₂の電流-電圧特性

現在、その他の M(Pc)X₂ 系の導電体結晶についても同様の測定を行なっており、その詳細について報告する予定である。

[1] K. Masuda, M. Sc. Thesis, Tokyo University, Tokyo, Japan, **2004**.

[2] D. E. C. Yu, H. Imai, M. Ushio, S. Takeda, T. Naito, T. Inabe, *Chem. Lett.*, **2006**, *35*, 602