

1P002

フタロシアニン系伝導体 $[PXX]_2[M^{III}(Pc)(CN)_2] \cdot CH_3CN$ の結晶構造と物性
 (北大院理¹、北大創成²、東大物性研³)○石川 学¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹、松田 真生³、
 田島 裕之³

<序> 昨年度の本討論会において、コマ形分子である Pc ユニット、 $[M(Pc)(CN)_2]$ による二次元伝導体である表題の化合物、以下 M(2,1)塩は、M = Co、Fe について、X 線回折実験から、Pc ユニットによるほぼ等方的な二次元二層構造が形成されていること (Fig. 1(a))、直流四端子法による比抵抗測定から、二次元シート面内の比抵抗は $10^{-1} \Omega cm$ でほぼ等方的であり、半導体的挙動を示すこと、また、偏光反射スペクトルから、ほぼ等方的な電子構造を持っていることが示唆されており、M = Fe では、多結晶配向試料の磁化率測定から、磁化率には Pc ユニットの g 因子の異方性に由来する異方性が存在し、40 K 以下の低温で反強磁性相互作用が示唆されること、さらにこの部分酸化結晶は、同温度領域において、伝導面に垂直に 8 T の磁場を印加した際、~10%の負の磁気抵抗を示す二次元 $\pi-d$ 系であること、最後に、M = Co では 5 K まで安定な金属相を示す 9 kbar 以上の静水圧下においても、M = Fe では低温領域で高抵抗状態になることについて報告した。

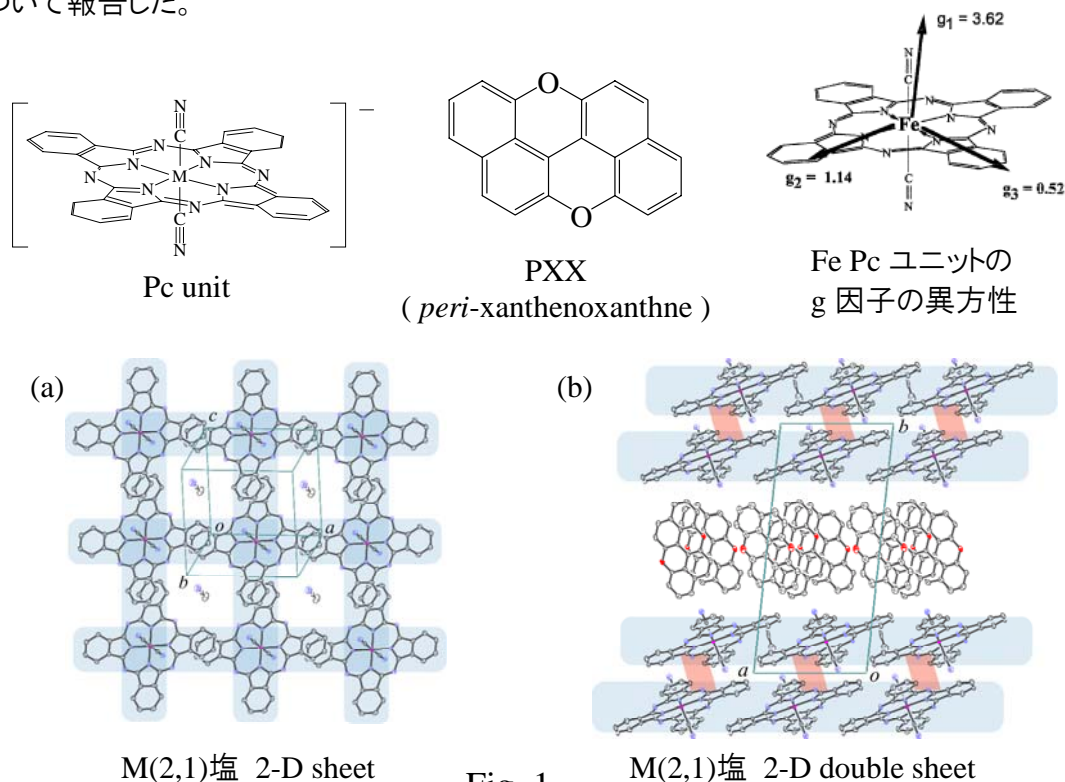


Fig. 1

今回、同化合物について行った、さらに高压下での比抵抗温度依存性、圧力下における磁気抵抗実験の結果について報告する。また、PXX カラムの伝導への寄与を評価するため、Pc ユニットが Fe(2,1)塩とよく似た二次元一層構造を形成しており、Pc 環が閉殻状態である結晶、 $[PXX]_4[Co(Pc)(CN)_2] \cdot CH_3CN$ 、以下 Co(4,1)塩について物性を調べた。その構造を Fig. 3(a)に示すが、Co(4,1)塩は b 軸の長さが M(2,1)塩に比べ (Fig. 1(b)) 2-D sheet 一枚分短いのみで、a、c 軸の長さ、角度等の格子定数はほぼ同じであり、PXX の電子状態と積層構造も共通である。

<実験と結果>

・Fe(2,1)塩に、およそ3 kbar おきに14 kbar までの静水圧を印加して、直流四端子法により比抵抗測定を行った。その結果、6 kbar では ~ 100 K まで、9 kbar では ~ 60 K まで金属的であり、圧力の印加と共に金属的温度領域が低温側まで安定となることがわかった(Fig. 2(a))。また、5 K 付近では、非磁性のCo(2,1)塩の比抵抗(Fig. 2(b))よりも6桁程度も高抵抗となることがわかった。今後、高圧下において、Pc ユニットのシアノ軸方向に磁場を印加し、磁気抵抗測定を行う予定である。

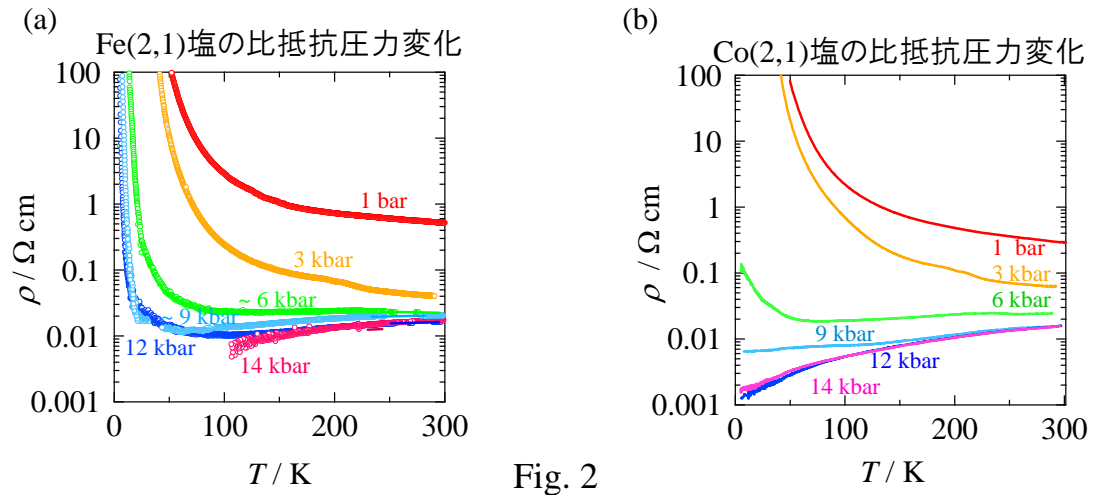


Fig. 2

・Co(4,1)塩について、常圧におけるPXX カラム方向の室温比抵抗は $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}$ で、熱活性的挙動を示す。これは、X 線構造解析の結果、結合長より求めた結晶学的独立な3つのPXX A、B、Cの電荷が、M(2,1)塩同様、それぞれ0、0、+1と、不均化を起こしており、それら3種がABACの4枚周期でカラムを形成しているためであると考えられる。この結晶に12 kbarの静水圧を印加し、比抵抗の測定を行ったところ、室温比抵抗は $\sim 10^3 \Omega \text{ cm}$ 程度で、その挙動は依然として大きな活性化エネルギーを伴った熱活性型であった。つまり、この圧力においても、PXXの電荷の不均化が解かれるような変化は起こっていない。このことから、M(2,1)塩の場合にも、PXXが伝導に大きく寄与することはなく、その伝導は、部分酸化状態のPcユニットによって担われていると考えられる。

M(2,1)塩、Co(4,1)塩の
12 kbar での比抵抗

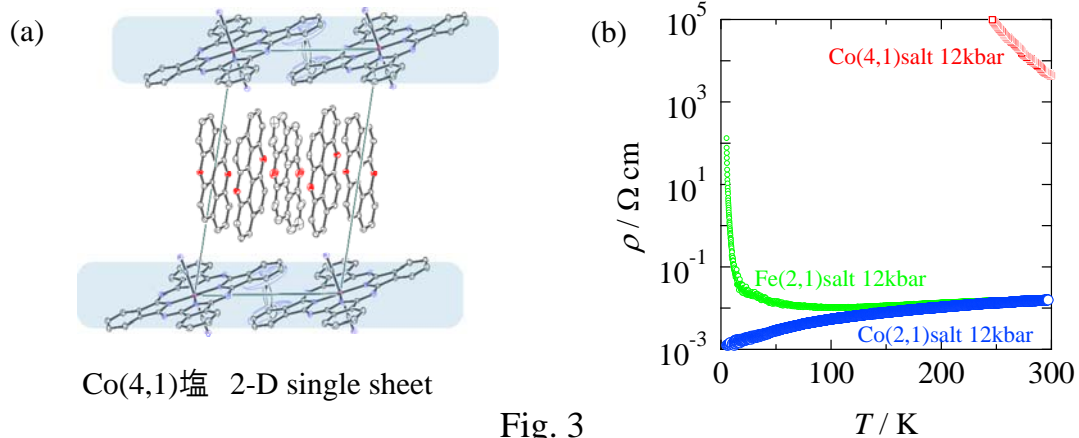


Fig. 3