

軸配位子を有するマンガンベンゾポルフィリン導電性結晶の電気・磁気特性

(熊大院自然¹・熊大院先端²・阪大院理³) ○峯 幸佑¹・花咲 徳亮³・村川 寛³
・松田 真生²

Electrical and Magnetic Properties of Axially Ligated Manganese Benzoporphyrin-based Conducting Crystals (¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, ²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, ³Department of Physics, Osaka University) ○Kosuke Mine,¹ Noriaki Hanasaki,³ Hiroshi Murakawa³, Masaki Matsuda²

Axially ligated iron phthalocyanine conductors exhibit the giant negative magnetoresistance effect caused by the strong π -d interaction between conducting π electrons and localized d spins. This effect can be modulated by changing a central metal ion, axial ligands, and/or a macrocyclic ligand. In this study, $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})^{1.5-}\text{L}_2]_2$ (tbp = tetrabenzoporphyrin, L = CN, Br, or Cl) were fabricated, and their temperature dependence of the electrical resistivity, temperature dependence of the magnetic susceptibility, and magnetic field dependence of the resistance were measured to verify the influence of molecular modification on the negative magnetoresistance effect.

Keywords : Molecular Conductors; π -d Systems; Benzoporphyrin; Magnetoresistance Effect

軸配位型鉄フタロシアニン $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})\text{L}_2]$ (L = axial ligand) (Fig. 1) からなる導電体 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Pc})^{1.5-}(\text{CN})_2]_2$ は、 π 伝導電子と局在 d スピンの間の強力な磁氣的相互作用によって巨大な負の磁気抵抗効果を示す¹⁾。

$\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ が示す負の磁気抵抗効果は大環状配位子や軸配位子の置換などの分子修飾によって変調を受ける^{2,3)}。本研究では、分子修飾が負の磁気抵抗効果に及ぼす影響の系統的検証の一つとして、軸配位型マンガンベンゾポルフィリン $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})\text{L}_2]$ からなる導電体 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{tbp})^{1.5-}\text{L}_2]_2$ の作製とそれらが示す磁気抵抗効果を評価した。

導電性結晶の作製条件を検討した結果、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$ (L = CN, Br, or Cl) の作製に成功した。このうち、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})(\text{CN})_2]_2$ 及び $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ の磁化測定を行ったところ、前者の Mn^{III} は低スピン状態 ($S=1$)、後者の Mn^{III} は高スピン状態 ($S=2$) であった。また、電気抵抗の磁場依存性測定を行ったところ、 $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{Br}_2]_2$ では、同形の結晶で最大の負の磁気抵抗効果を示す $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ に匹敵するほど巨大な負の磁気抵抗効果が発現した。

当日は $\text{Ph}_4\text{P}[\text{Mn}(\text{tbp})\text{L}_2]_2$ の電気特性及び磁気特性から得られる知見をもとに、分子修飾が負の磁気抵抗効果に及ぼす影響について議論する。

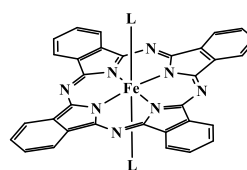


Fig. 1. Molecular Structure of $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$.

- 1) N. Hanasaki, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **2000**, 62, 5839–5842.
- 2) D. E. C. Yu, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 718–723.
- 3) M. Nishi, *et al.*, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 16604–16609.