

x 型リチウムフタロシアニン結晶への化学ドーピング

(熊大院自然¹・熊大院先端²) ○峯 幸佑¹・松田 真生²

Chemical doping to x-lithium phthalocyanine crystal (¹Graduate School of Science, Kumamoto University, ²Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University) ○Kosuke Mine,¹ Masaki Matsuda²

Lithium phthalocyanine (LiPc) is a stable neutral radical, and is known to have three polymorphs. In the crystal structure of x-form polymorph, LiPc molecules form one-dimensional columns by face-to-face stacking, and have channels between the columns. Because the size of the channel is enough to take in guest molecules, electronic and magnetic properties of x-LiPc are changed by incorporating guest molecules into the channels. Recently, it has been reported that chemical doping to the channels of x-LiPc with iodine leads to an insulator-metal transition due to the band-filling modulation, and the reversible transition behavior was induced by adsorption and desorption of iodine.

In this study, we have attempted to investigate changes in the electrical properties by doping other halogen molecules.

Keywords : Molecular Conductors; Phthalocyanine; Neutral Radical; Carrier Doping

リチウムフタロシアニン (LiPc) は大気中で安定な中性ラジカルであり、 α 、 β 、x 型の三つの結晶多形を有することが知られている¹⁾。その中でも x-LiPc は LiPc の積層カラム間にチャンネルを有する特異な構造を持っているため、チャンネルへのゲストの導入に伴った電気・磁気特性の変調の観点から興味を持たれて来た。我々は最近、チャンネルへのヨウ素のドーピング/脱ドーピングに伴う可逆的な絶縁体-金属転移を見出している²⁾。本研究では、ヨウ素とは異なるハロゲンをドーピングすることによる電気特性の変調を検証するため、trihalide イオンに着目してチャンネルへのドーピングを行った。

ドーピングは x-LiPc 結晶を $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{I}_2\text{Br}$ の CHCl_3 溶液中に数日間浸すことで行った。X 線結晶構造解析により、チャンネル内に polyhalide イオンを確認できた。また、Figure 1 に示すように、ドーピング後の結晶はドーピング前の結晶とは異なり、金属的な電気伝導性を示した。これらのことから、ドーピングにより、x-LiPc のチャンネルへのハロゲンの導入とバンド充填率の変化が起こったことが強く示唆される。ドーピングした結晶の室温の比抵抗は $6.1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であり、x-LiPcI よりも 1-2 桁ほど小さい値である。従って、ヨウ素以外のアニオンがチャンネルに導入されたことで x-LiPcI とは異なったバンド充填率となっていることが考えられる。当日は他の trihalide イオンを用いてドーピングを行った結果についても報告する。

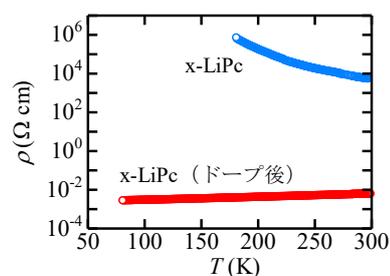


Figure 1. Temperature dependence of the resistivity for x-LiPc and doped-x-LiPc using $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{I}_2\text{Br}$.

1) M. Brinkmann, P. Turek, and J. -J. André., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 675-685.

2) R. Teruya, T. Sato, M. Yamashita, N. Hanasaki, A. Ueda, and M. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202206428.