

## ポルフィラジン強構造薄膜および結晶に対する 固体電気化学バンドフィリング制御

(名大院・理<sup>1</sup>、名大物質国際研<sup>2</sup>、CREST<sup>3</sup>) ○三吉康仁<sup>1</sup>、吉川浩史<sup>1</sup>、松下未知雄<sup>1</sup>、阿波賀邦夫<sup>2,3</sup>

**【序】** 有機化合物の電子物性は電荷密度と密接に関わっており、有機導電体、磁性体の探索には電荷を制御することが重要である。従来の有機導電体を得る方法としては、電子供与体と電子受容体を組み合わせて  $0 < \delta < 1$  の電荷移動量をもつ電荷移動錯体を作製するのが一般的であり、これまでに数多くの金属・超伝導体が生み出されてきた。しかし、精密に任意の電荷移動量をもつ錯体を合成することは容易ではなく、合成後に電荷量を調節することも難しい。本研究では分子性固体を電解液中で電気化学ドーピングすることにより、連続かつ可逆的な電荷の制御、つまり固体電気化学バンドフィリング制御を目指した。これまでに電気化学ドーピングを応用した有機伝導体の研究はほとんど行われておらず、 $\{[\text{Si}(\text{Pc})\text{O}]\text{X}\}_n$  ( $\text{X} = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{SbF}_6$ ) など少数例しか知られていない。それは電気化学ドーピングを行うにはまず用いる有機化合物が電解液に不溶でなければならず実験対象が制限されてしまい、また、電気化学ドーピング後に電荷を補う対イオンが結晶格子中に取り込まれることで結晶性が損なわれ非晶質になってしまうからであると考えられる。したがって、対イオンを格子中に取り込んでも安定な結晶構造を有することが電気化学バンドフィリングにおいて重要な要素となっている。

我々はこれまでにこれら電気化学ドーピングの欠点を克服しバンドフィリング制御を実現するために、多次元分子間相互作用を有するチアジアゾールポルフィラジン ( $\text{H}_2\text{TTDPz}$ ) 薄膜や $\alpha$ 型リチウムフタロシアニン ( $\text{LiPc}$ ) 薄膜を用いることで結晶性を保ちながらも電気化学ドーピングできることを報告したが、 $\text{H}_2\text{TTDPz}$  薄膜は結晶性の若干の劣化がドーピング後に見られていた。本研究では電気化学ドーピングに対してより安定な構造を構築することを目的とし、結晶構造中にイオンを包摂可能なチャンネルを有する x 型  $\text{LiPc}$  (図 1) の薄膜および結晶状態での電気化学ドーピングについて研究した。

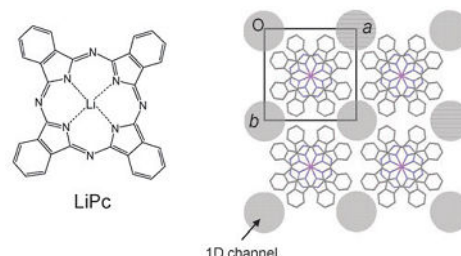


図 1.  $\text{LiPc}$  の分子構造と x 型結晶構造

### 【 $\text{LiPc}$ 薄膜の電気化学バンドフィリング】

すでに我々は $\alpha$ 型  $\text{LiPc}$  薄膜に電気化学ドーピングすることでイオンチャンネルを有する安定な x 型  $\text{LiPc}$  へと構造変化するところを見出している。そこで今回はあらかじめ x 型  $\text{LiPc}$  薄膜を作製し、電気化学ドーピングを適用することで x 型構造から変化することなく電荷密度を制御することを目指した。まず、既報の方法を参考にして室温の基板に対して  $\text{LiPc}$  を真空蒸着することで 100nm の x 型  $\text{LiPc}$  薄膜を ITO 基板上に作製した。XRD 測定により作製した  $\text{LiPc}$  が結晶性を持ち、その面間隔から x 型構造であること、また  $\text{LiPc}$  分子は基板に対して垂直に配向していることを確認した (図 3)。電気化学ドーピングは作製した  $\text{LiPc}/\text{ITO}$  を作用電極、白金線に対電極、 $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 電極を参照電極とし、0.3M  $\text{TBAClO}_4$  のアセトニトリル溶液で行った。図 2 に示したボルタモグラムでは $\alpha$ 型  $\text{LiPc}$  と同様に x 型  $\text{LiPc}$  薄膜においても 1 サイクル目の 0.65 V 付近で一電子酸化に対応する酸化波が観測され、2 サイクル目以降はブロードな酸化還元波が観測された。この電位掃引範囲において  $\text{LiPc}$  は電極から剥がれる様子はなく、薄膜の吸収スペクトルが等吸収点を伴って連続的に変化していくことから、電気的

中性から一電子酸化状態まで連続的に電荷を制御できるところが分かった。電気化学ドーピング前後の薄膜の XRD パターンを図 3 に示す。x 型構造に由来する回折ピークがドーピング後においても同一の回折角に観測されることから、図 4 のようにチャンネル構造を有する x 型 LiPc 薄膜が格子構造を保持して対イオンを吸脱着していることが示された。また、ドーピング・脱ドーピングを繰り返すことで結晶性が損なわれるどころか、結晶性が向上していることが回折ピークの先鋭化により示唆され、電気化学ドーピングにおけるチャンネル構造の有用性を示していると思われる。各ドーピング量における LiPc 薄膜の電気伝導度を測定したところ、抵抗率はドーピングによって最大 3 桁減少し ( $\rho_{RT} = 10^3 \Omega\text{cm}$ )、温度依存性はドーピング前と同様に半導体的挙動を示した。

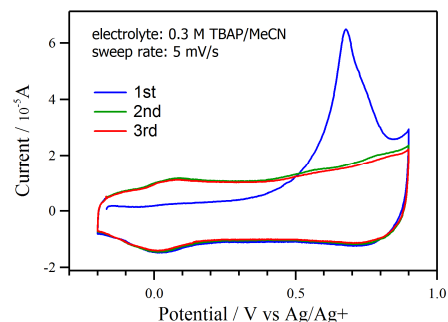


図 2. LiPc 薄膜のサイクリックボルタモグラム

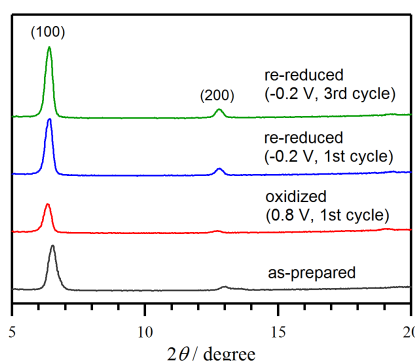


図 3. LiPc 薄膜の XRD パターン

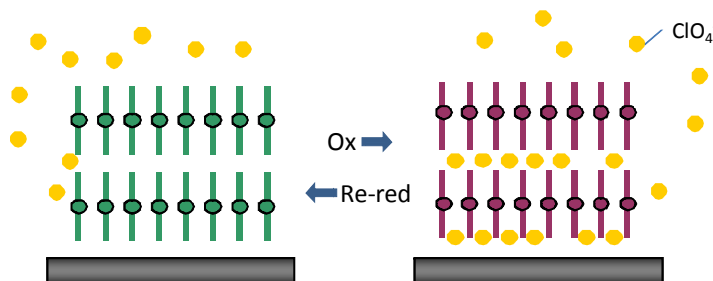


図 4. LiPc 薄膜のドーピング・脱ドーピング過程

### 【LiPc 結晶の電気化学バンドフィリング】

電気化学バンドフィリングにおける LiPc の構造と物性をより詳細に議論するために x 型 LiPc 結晶における電気化学バンドフィリングを試みた。はじめに  $\text{Li}_2\text{Pc}$  を含むアセトニトリル溶液中、 $1\mu\text{A}$  の条件で定電流電解することで白金棒電極上に x 型 LiPc 結晶 ( $\sim 1 \text{ mm}$ 、緑色針状結晶) を成長させた。得られた結晶が電極上から脱落しないように注意して電気化学ドーピング用のセルに移し、電気化学測定を行った。ドーパントにはチャンネルのサイズを考慮してなるべく小さいハロゲンイオンを選択し、そのアルキルアンモニウム塩を含むアセトニトリル溶液中で定電位酸化することで対アニオンをドーピングした。電気化学酸化反応はアニオンの拡散が律速になっていると考えられ、およそ数時間で電流値が一定値に達したところをその電位における化学平衡と判断し、電極上から結晶を回収した。複数の電解質を試した結果、TBACl を用いたときに結晶格子中に Cl がドーピングされることを確認した。ドーピングされる Cl の濃度は酸化電位によってある程度制御でき、今のところ最大で  $E = 0.5 \text{ V}$  の条件において LiPc1 分子当たり 0.5 個程度の Cl がドーピングされることが蛍光 X 線分析により示唆されている。また、単結晶 X 線構造解析に成功し、結晶構造は x 構造を保持しており、そのチャンネル中に Cl が包摂されることを明らかにした (図 5)。現在、ドーピングした結晶の磁気、電気物性について調べている。

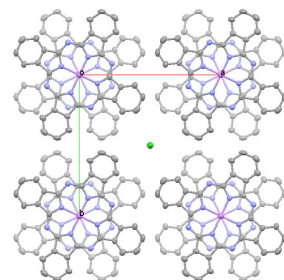


図 5.  $\text{LiPcCl}_{0.38}$  の結晶構造  
 $P4mcc$ ,  $a = 13.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.41 \text{ \AA}$