

3P043

フタロシアニン二層型錯体の電解結晶成長と  
単結晶電気特性評価

(阪大院理<sup>1</sup>, 東北大金研<sup>2</sup>) ○小野寺駿<sup>1</sup>, 冬広明<sup>1</sup>, 福田貴光<sup>1</sup>, 石川直人<sup>1</sup>, 山村朝雄<sup>2</sup>

Elucidation of Electric Properties of Double-Decker Phthalocyanine  
Single Crystals Grown by Means of the Electrocrystallization  
Technique

(Osaka Univ.<sup>1</sup>, Institute for Materials Research, Tohoku Univ.<sup>2</sup>)

○Shun Onodera<sup>1</sup>, Akira Fuyuhiro<sup>1</sup>, Takamitsu Fukuda<sup>1</sup>,  
Naoto Ishikawa<sup>1</sup>, Tomoo Yamamura<sup>2</sup>

[序論]

有機低次元導体は分子面に垂直に伸びた $\pi$ 軌道が、隣接する分子と重なり合い積層していくことで、その積層方向に異方的な電気伝導を示す。

フタロシアニン(Pc)は安定な環状 $\pi$ 共役系を有する平面分子であり、有機低次元導体の構成分子として魅力的である。Pcを配位子とする金属錯体において、電気伝導性は多くの場合、 $\pi$ 配位子を酸化した開殻構造により実現される。実際、これまでにNi(Pc)Iをはじめとする様々なPc低次元導体が報告されてきた[1]。しかし、その多くはPc単層型錯体から成るものであり、Pc二層形錯体を用いた低次元導体の報告例は少ない。Pcは希土類元素を挟むことで二層型錯体を形成し、これを単結晶化することで低次元構造を実現できる。本発表ではPc二層型錯体に関して、 $\pi$ 共役系の積層構造に由来する電気伝導特性について報告する。

[実験]

イットリウム(Y)を中心金属とするPc二層型錯体[Y(Pc)<sub>2</sub>]を合成し、カウンターアニオンとしてBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を用い、電解酸化法によって単結晶[Y(Pc)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>を作製した。この単結晶について、2~300Kの温度範囲で電気抵抗率を四端子法で測定した。また、低温下において-9~9Tの磁場範囲でも電気抵抗率を測定した。

[結果と考察]

得られた[Y(Pc)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>は濃緑色の長さ1mm弱の針状晶であった。結晶には表面が平滑なものと平滑でないものが存在し、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察結果から、前者は単結晶、後者は微結晶集合体であるとわかった(Fig. 1)。この結果より、電気特性の評価は表面が平滑な単結晶についてのみ行うこととした。結晶構造解析よりこの単結晶は結晶系がテトラゴナルであり、Pcが $\pi$ 共役面で重なり、c軸方向に対して

積層した一次元鎖構造をとることがわかっている。

[Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> 単結晶の電気抵抗率の温度依存性より、この単結晶は半導体的挙動を示すことがわかった (Fig. 2)。その理由として、Pc 二層型錯体の  $\pi$  軌道の HOMO、LUMO から形成されるバンド構造にはバンドギャップが存在するため、室温下では電流が流れたが、温度を下げると抵抗率が上昇したと考えられる。30K 以下において伝導率のアレニウスプロットよりバンドギャップは、約 0.01eV となった (Fig. 3)。Ni(Pc)I や Ni(Pc)BF<sub>4</sub> のような Pc 単層型錯体から成る低次元導体では約 1eV であることが報告されており、今回の結果では比較的小さなバンドギャップが得られた [1][2]。

電気抵抗率の磁場依存性については現在考察中であり、当日併せて報告する予定である。

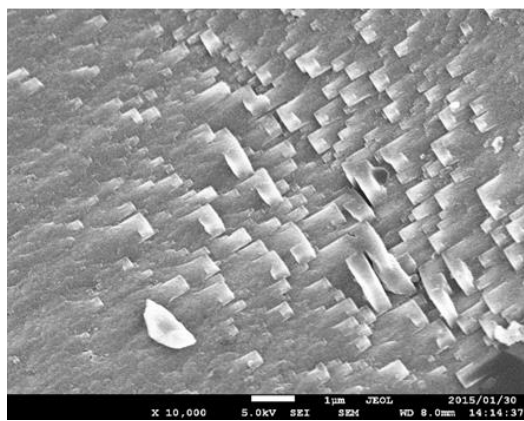
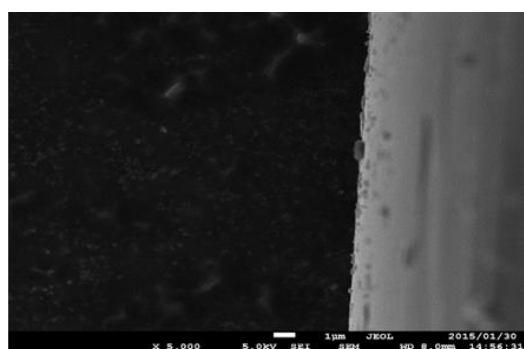


Fig. 1 [Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> の SEM による観察結果  
上図：単結晶  
下図：微結晶集合体

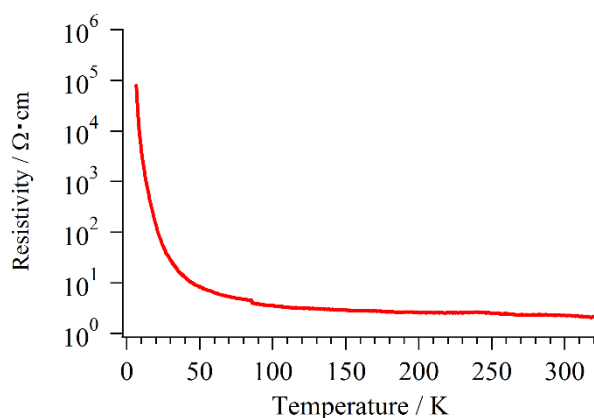


Fig. 2 単結晶[Y(Pc)<sub>2</sub>] BF<sub>4</sub> の電気抵抗率の温度依存性

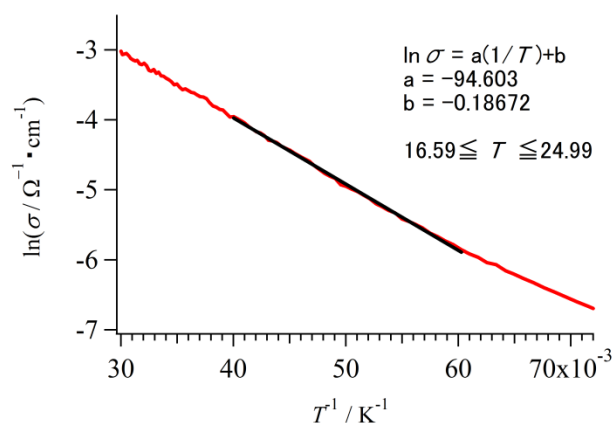


Fig. 3 30K 以下におけるアレニウスプロット

[1]Petersen, J. L.; Schramm, C. S.; Stojakovic, D. R.; Hoffman, B. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 286.

[2]Inabe, T.; Nakamura, S.; Liang, W.-B.; Marks, T.; Burton, R.L.; Kannewurf, C. R.; Imaeda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7724.