

TTF 誘導体-金ナノ粒子複合体の構造と量子伝導の相関

(北大院環境科学¹, 北大電子研², CREST・JST³)○野田 祐樹¹, 帯刀 陽子², 芥川 智行^{1,2,3}, 中村 貴義^{1,2,3}

【緒言】

ナノ粒子からなる量子ドットは、そのサイズに依存して電子のエネルギー状態を変えることができ、次世代の光学デバイス、電子デバイスへの応用が期待されている。特に密に充填したナノ粒子

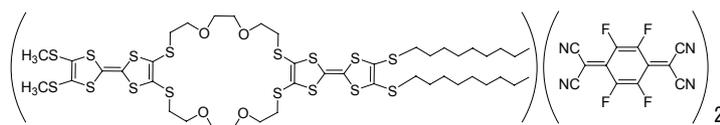


Fig. 1. 2鎖型マクロサイクリック TTF (1)と F₄TCNQ からなる電荷移動錯体.

配列は新規な物性発現の場として注目され、その性質は隣接粒子とのカップリング強度やナノ粒子間に導入された機能性分子によって変化させることができる。しかし、金属ナノ粒子集合体を用いた量子伝導挙動に関する研究はあまり多く行われていない。本研究では、2鎖型マクロサイクリックTTF(1)と F₄TCNQ(Fig. 1)が形成する電荷移動錯体、及び中性ドナー(1)と金ナノ粒子からなる複合構造を作製し、それらの電気伝導性を、温度依存性を含め詳細に検討することで、伝導メカニズムについて考察した。

【実験】

複合構造はLangmuir-Blodgett法で作製した。0.01 MのKClを含む下層水に、粒径13 nmの金ナノ粒子 0.1 mMを導入し、水面上に(1)(F₄TCNQ)₂錯体、あるいは中性ドナー(1)の溶液を展開した。金ナノ粒子の粒径はAFM、小角X線散乱で確認した。水平付着法によりPET基板上に40層累積し、金ナノ粒子の複合構造を作製した。電気伝導度は電極間ギャップ500 μmの金電極を用いて2端子法で測定した。複合構造の電子状態及び薄膜構造はUV、ESR、ラマン、XRD、AFMから評価した。

【結果と考察】

両複合構造の電気伝導度の温度依存性を Fig. 2 に示す。(1)(F₄TCNQ)₂ 複合構造は室温付近では単純なアレニウスプロットに従う半導体的な挙動を示し、このとき I-V 特性はオーミックな挙動を示した。室温から 195K までの活性化エネルギーと(1)(F₄TCNQ)₂ からなる LB 膜における活性化エネルギーがほぼ同じであったことから室温付近では電荷移動錯体による伝導が支配的である。また、低温になるにつれ活性化エネルギーが小さくなる傾向が見られ、4 K 付近では($E_a \sim 1.4$ meV) I-V 特性は非線形的な挙動を示した(Fig. 3a)。一方(1)複合構造は約 200 K で半導体的な挙動から

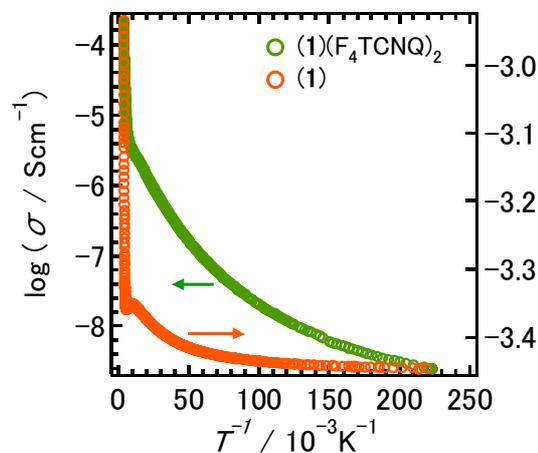


Fig. 2. 両複合構造の電気伝導度.

金属的な挙動に変化し、その後、約 100 K 以下で温度にほとんど依存しない伝導挙動が現れた。また、4 K 付近における I-V 特性は同様に非線形な挙動を示した(Fig. 3b)。

両複合構造の 4 K 付近での I-V 特性は collective charge transport モデル ($I \sim (V/V_T - I)^\xi$)¹⁾ で再現できたことから、最低温で金ナノ粒子によるトンネル伝導が支配的であり、かつクーロンブロッケードが存在することが明らかとなった。閾電圧 V_T は金ナノ粒子の配列長及び粒子間カップリング強度に、指数 ξ は電流経路の次元性に依存する。ここで両複合構造の UV-vis-NIR スペクトルを比較すると、凝集した金ナノ粒子に由来するプラズモン吸収が 600 nm 付近に現れた。しかし吸収強度に変化がなかったことから両複合構造中の金ナノ粒子の占有率(配列長)に大きな差はないと考えられる。一方、両複合膜の閾電圧を比較すると(1)(F₄TCNQ)₂ で 12 V、(1)で約 2 V と大きな差があった(Table 1)。また、 ξ は(1)については 1.48 であり二次元的な電流パスの存在が示唆されたが(1)(F₄TCNQ)₂ は 4.8 であり、これを大きく上回る値だった。

両者の AFM 像を比較すると金ナノ粒子の形状、占有率に変化はなく、面内方向の構造は類似していた。そこで XRD により、その内部構造を検討した(Fig. 4)。低角側でナノ粒子の配列を反映したピークが観測された。面間隔はそれぞれ 16.8 nm, 14.7 nm で、粒子間隔はドナー分子(1)複合ナノ構造のほうが短いことが明らかとなった。I-V 特性で見られた閾電圧の差はこのナノ粒子間距離に違いによる粒子間カップリングの変化が原因だと考えられる。

(1)(F₄TCNQ)₂ に対し中性ドナー分子(1)を含む複合ナノ構造のピーク強度は 10 倍強く、高次の反射も出現したことから(1)複合ナノ構造の結晶性がより高いと考えられる。Moriarty ら²⁾の報告によれば、ナノ粒子の配列が大きく乱れ、空孔が増加し、粒子間の接触にばらつきが現れると ξ は ~4 になると予想されている。これは(1)(F₄TCNQ)₂ 複合構造で得られた ξ と一致し、結晶性の差異が電流パスの次元性に影響したと考えられる。よって(1)(F₄TCNQ)₂ 複合構造はナノ粒子の結晶性が低く、かつ粒子間カップリング強度は小さく、逆に(1)複合構造はナノ粒子の結晶性が高く、かつ粒子間カップリング強度は大きいことが明らかとなった。

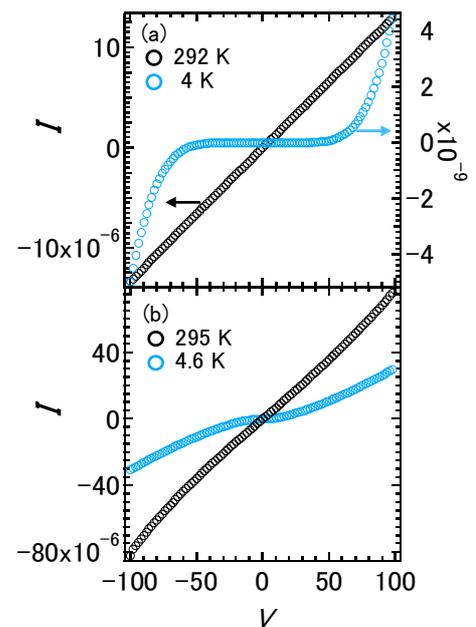


Fig. 3. I-V 特性と特性値 : (a) (1)(F₄TCNQ)₂ 複合構造 (b)(1)複合構造.

Table 1. I-V 特性値.

	V_T / V	ξ
(1)(F ₄ TCNQ) ₂	11.9	4.8
(1)	2.04	1.48

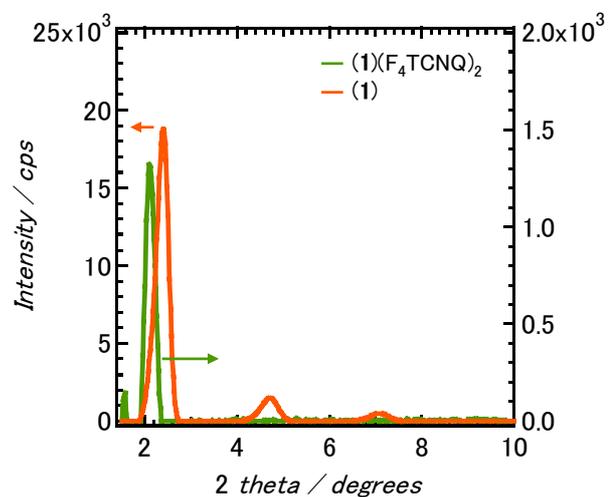


Fig. 4. XRD パターン.

1) Middleton, A. A.; Wingreen, N. S. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 3198.

2) Moriarty, P. et. al. *Nano Lett.* **2007**, 7, 855.