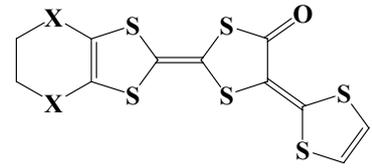


## シリコンウエハ電極を用いる、屈曲型ドナー分子 EDO-TTFVO の電解結晶成長

( 阪府大院理<sup>1</sup>・CREST, 科学技術振興機構<sup>2</sup> )

○小池忠裕<sup>1</sup> 林 寿樹<sup>1</sup>・Xiao Xunwen<sup>1,2</sup>・藤原秀紀<sup>1,2</sup>・杉本豊成<sup>1,2</sup>

【序】 種々の金属や金属カルコゲニド、そして炭素のナノワイヤーがこれまでに作製され、いろいろな物性が調べられていると共に、デバイスへの応用も広汎に試みられている。しかし、分子伝導体のナノワイヤーは最近になりやっと作製され、<sup>1, 2, 3)</sup> それらの伝導や磁気の性質が検討され始めた。我々は、シリコンウエハの(001)面にリン脂質分子のラメラ構造を形成させ、これを陽極に用いて、



X = S, EDT-TTFVO

X = O, EDO-TTFVO

我々の研究室で合成に成功した屈曲型の新しいドナー分子エチレンジチオテトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド(EDT-TTFVO)の電解酸化を、クロロベンゼン(PhCl)/エタノール (9:1 v/v)中、 $\text{Bu}_4\text{NFeCl}_4$  の支持塩存在下で行った。太さが 10–25 nm の EDT-TTFVO と  $\text{FeCl}_4^-$  イオンから成る電荷移動(CT)塩、 $(\text{EDT-TTFVO})_4 \cdot (\text{FeCl}_4)_2$  のナノワイヤーが得られた。<sup>4)</sup> この CT 塩の対応するバルク結晶は、無修飾のシリコンウエハ(001)面を陽極として用いた場合に生成した。このナノワイヤーの伝導性質はまだ明らかとなっていないが、バルク結晶の室温での電気伝導度が  $0.8 \text{ S cm}^{-1}$  で半導体的な伝導性質を示すことにより、このナノワイヤーは低い伝導度をもつ半導体あるいは絶縁体である可能性が高い。金属伝導性あるいは高い伝導度をもつ半導体の CT 塩のナノワイヤーの作製を目指して、これまでの研究で金属伝導性を示すことが明らかにされた、エチレンジチオキソテトラチアフルバレノキノン-1,3-ジチオールメチド(EDO-TTFVO) と  $\text{FeCl}_4^-$  イオンあるいは  $\text{FeBr}_4^-$  イオンの CT 塩に注目した。<sup>5)</sup> 今回、無修飾のシリコンウエハ(001)面を陽極に用いて  $\text{Bu}_4\text{NFeX}_4$  (X = Cl, Br)の支持塩存在下 EDO-TTFVO の電解酸化を行った結果について報告する。

【実験】 EDO-TTFVO と  $\text{Bu}_4\text{NFeX}_4$  (X = Cl, Br)のクロロベンゼン(PhCl)/エタノール (9:1 v/v)溶液をシリコンウエハ(001)面を陽極に用いて室温下 0.1  $\mu\text{A}$  の一定電流値で電解酸化したところ、 $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{X}_3\text{FeOFeX}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  (X = Cl, Br)の組成を持つ黒色板状晶が得られた。一方、上記の電解酸化をジクロロエタン(DCE)中で行うと、 $(\text{EDO-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$  の組成を持つ黒色板状晶が得られた。これらの結晶の構造解析を Rigaku Rapid Auto Imaging Plate diffractometer を用いて行い、また電気抵抗は四端子法を用いて室温から 4.8 K までの温度範囲で測定した。

【結果と考察】  $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{Br}_3\text{FeOFeBr}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  の結晶構造(crystal data; orthorhombic, *Pccn*,  $a = 20.770(5)$ ,  $b = 39.758(8)$ ,  $c = 12.734(3)$  Å,  $V = 10469(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $R =$

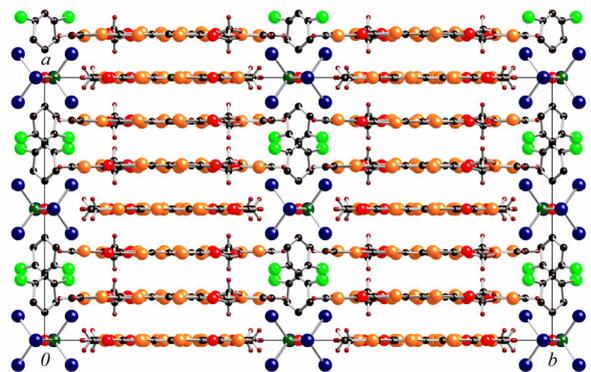


図1.  $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{Br}_3\text{FeOFeBr}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  の結晶構造(ab-面)

0.0560,  $R_w = 0.0670$ ) を図 1 に示す。  
 $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  も  
 ほぼ同様な結晶構造を有していた。ドナー分子  
 と  $\text{Br}_3\text{FeOFeBr}_3^{2-}$  あるいは  $\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3^{2-}$   
 イオンは、それぞれ交互にスタックし、ドナ  
 ー分子は  $a$  軸に沿って、 $\pi$ -型のスタック構  
 造をとる。 $(\text{EDO-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$   
 の結晶構造(crystal data; monoclinic,  $Pccn$ ,  
 $a = 41.987(17)$ ,  $b = 6.912(3)$ ,  $c = 13.252(5)$  Å,  
 $V = 3661(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0.0976$ ,  $R_w = 0.1045$ )

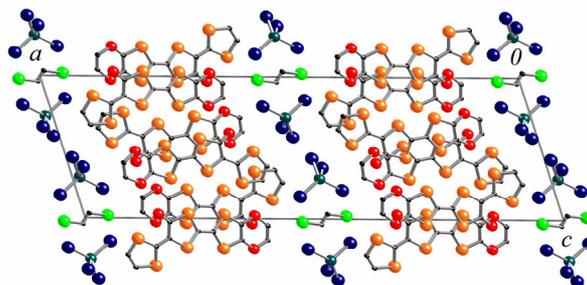


図2.  $(\text{EDO-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$   
 の結晶構造( $ac$ -面)

を図 2 に示す。この結晶の場合も同じく、ドナー分子と  $\text{FeBr}_4^-$  イオンは、交互に積層構造を形成し、ドナー分子は  $b$  軸に沿って  $\pi$ -型のスタック構造をとる。

図 3 に室温から約 5 K までの  $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{X}_3\text{FeOFeX}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) および  $(\text{EDO-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$  の電気抵抗( $\rho$ )の温度依存を示す。 $\text{Br}_3\text{FeOFeBr}_3^{2-}$  塩、 $\text{Cl}_3\text{FeOFeCl}_3^{2-}$  塩および  $\text{FeBr}_4^-$  塩の室温の電気伝導度はそれぞれ  $10.6$ 、 $1.1$ 、 $1.8 \text{ S cm}^{-1}$  であった。前者の 2 つの塩は室温から半導体的挙動を示し、それらの活性化エネルギーはそれぞれ  $\sim 10 \text{ meV}$ 、 $\sim 40 \text{ meV}$  であった。一方、 $\text{FeBr}_4^-$  塩は  $4.8 \text{ K}$  まで金属的な伝導挙動を示した。これら 3 つの塩の磁気的性質については現在検討中である。

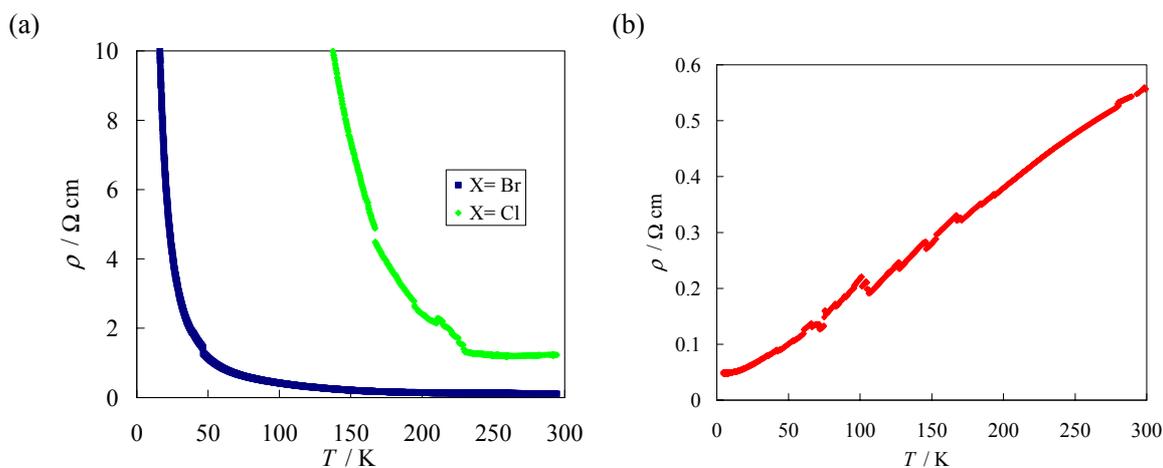


図3. 電気抵抗( $\rho$ )の温度依存: (a)  $(\text{EDO-TTFVO})_6 \cdot (\text{X}_3\text{FeOFeX}_3) \cdot (\text{PhCl})_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ );  
 (b)  $(\text{EDO-TTFVO})_2 \cdot \text{FeBr}_4 \cdot (\text{DCE})_{0.5}$

#### 【参考文献】

1. D. de Caro, L. Valade, P. Cassoux, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc*, **3**, 675 (2000).
2. L. Valade, D. de Caro, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 393 (2006).
3. H. M. Yamamoto, R. Kato et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 700 (2006).
4. J.-P. Savy, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade, M. Almeida, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarçuhu, C. Pasquier, *New J. Chem.*, **31**, 519 (2007).
5. H. Fujiwara, K. Wada, T. Sugimoto, K. Murata, T. Mori et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 14166 (2005).