

イミン部位の相互作用を利用したポルフィリン - 金ナノ粒子 集積体の作製と電気伝導

(北大院環境科学¹, 北大電子研²) ○野田 祐樹¹, 芥川 智行^{1, 2}, 野呂 真一郎^{1, 2}, 中村 貴義^{1, 2}

【緒言】

機能性有機分子で保護された金ナノ粒子は、電気、光、磁気特性の発現の場として優れている。特に、アルキルチオレートで保護した金ナノ粒子の集積体は、金属-絶縁体転移が観測されるなど、電気伝導特性の観点から注目を集めている。これまで報告されてきた有機分子-金ナノ粒子からなる集積体は、飽和炭化水素鎖を保護基として用いた例が大半である反面、有機分子の電子状態を反映した電気伝導挙動を観測した研究例は少ない。我々は、金ナノ粒子と有機分子の電子状態が強く相関した系の作製と電気伝導特性の評価を目的とし、機能性有機分子としてポルフィリンに着目した。ポルフィリンの共役π平面が金ナノ粒子表面に対して平行に吸着した複合構造は、金属と有機分子の電子特性が互いに相関する新たな伝導性材料として期待できる。今回、*meso* 位を様々な置換基で置換したポルフィリン (Fig. 1) を用いて、金ナノ粒子を安定に保護できるポルフィリンを探索した。さらに、金ナノ粒子-ポルフィリンの集積体を作製し、それらの電気伝導特性を検討することで有機分子と金ナノ粒子の相関を評価した。

【実験】

ポルフィリン (Fig. 1. i ~ iv) - 金ナノ粒子複合構造は各種ポルフィリン誘導体 (Fig. 1) と $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合溶液を NaBH_4 で還元することで合成した。石英基板上に作製したギャップ $30 \mu\text{m}$ の金電極を、ポルフィリン - 金ナノ粒子複合構造の DMF 溶液に浸し、溶媒を蒸発させることで集積体を電極上に作製した。ポルフィリン - 金ナノ粒子複合構造、及びその集積体の電子状態と構造は UV-vis-NIR、IR、Raman、XPS、TEM、AFM から評価した。電気伝導度の温度依存性および $I-V$ 特性は室温から 4K まで測定した。

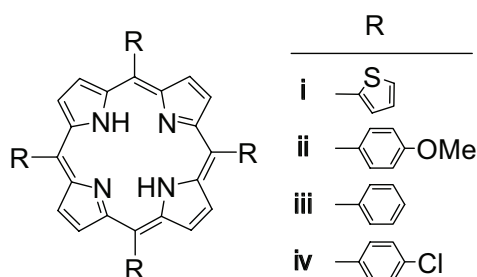


Fig. 1. ポルフィリン誘導体.

【結果と考察】

1. ポルフィリン-金ナノ粒子複合構造の作製

作製したポルフィリン - 金ナノ粒子複合構造の TEM 像を Fig. 2 に示す。用いたポルフィリンの種類により複合構造に変化が見られた。小角 X 線散乱から i - 金ナノ粒子複合構造 (Fig. 2(a)) の平均粒径は 3.96 nm 、規格化分散は 10.3% であることを確認した。一方 ii、iii、iv - 金ナノ粒子複合構造は粒径分布幅が 10 から 30 nm と広く、粒子の他に大きな塊が形成されていた。また、平均粒径は $\text{ii} > \text{iii} > \text{iv}$ の順に変化する傾向がある。

i-金ナノ粒子複合構造は DMF、DMSO、DMAc に可溶であるが、ii、iii、iv-金ナノ粒子複合構造は溶媒にほとんど溶解しなかった。IR、Raman スペクトルからポルフィリンの振動構造を検討した。i のスペクトルは金ナノ粒子複合構造を形成しても変化しなかったが、ii、iii、iv は複合化の前後で全く異なるスペクトルを与えた。このことから、i はその構造を変化させることなく、安定に金ナノ粒子上に吸着できるのに対し、ii、iii、iv は金ナノ粒子複合構造形成の際、分子構造が変化し、その結果金ナノ粒子複合構造が不安定になることが考えられる。

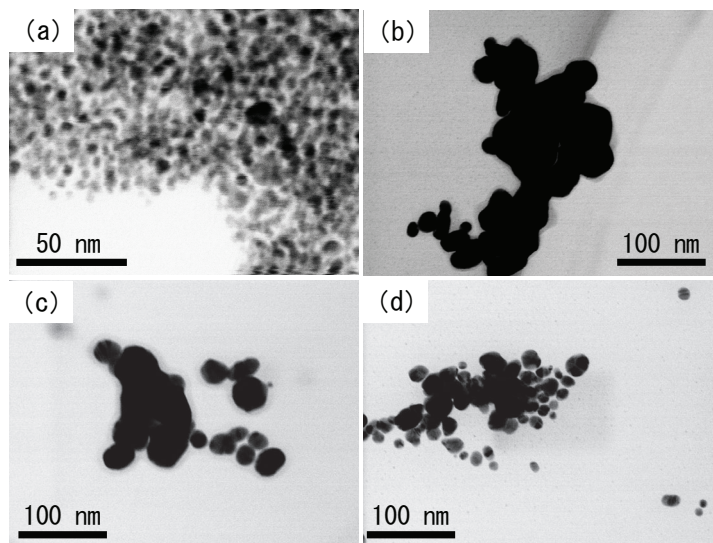


Fig. 2. TEM 像 (a) i - (b) ii - (c) iii - (d) iv-金ナノ粒子複合構造.

ポルフィリン誘導体が金ナノ粒子複合構造を形成する際、ポルフィリン環の窒素原子の電子構造が変化することが XPS より明らかとなった。

i、ii、iii、iv はいずれもピロールとイミンに対応した 2 種類の N1s スペクトルが現れるのに対し、金ナノ粒子複合構造を形成すると、ピロールのピークが減少し、イミンピークが支配的になる。また、安定な粒子を形成した i の硫黄のピークは複合構造の形成前後で顕著な変化は観測されなかった。

以上の結果を踏まえると、ポルフィリン誘導体が金ナノ粒子複合構造を形成する要因はイミン窒素による金表面への相互作用によるものと考えられる。

2. i-金ナノ粒子複合構造からなる集積体の電気伝導挙動

安定な i-金ナノ粒子複合構造に対して電気伝導特性を検討した。集積体の電気伝導度の温度依存性 (Fig. 3) を検討したところ、室温~約 40 K の温度範囲では、熱活性化型 Hopping 伝導 ($\sigma \sim \exp(-Ea/k_B T)$)、活性化エネルギー $Ea = 14.8$ meV) である Arrhenius 則に従った。この温度範囲の $I-V$ 特性はオーミックであった。一方 40 K 以下の低温では活性化エネルギーが減少した。最低温の 4 K において、 $I-V$ 特性は Collective Charge Transport (CCT) モデル ($I \sim V/(V_T - 1)^2$) に従う (Fig. 3. 挿入図) ことから、単一電子トンネル伝導の出現が示唆された。このことから i-金ナノ粒子複合構造からなる集積体の電気伝導は、主に Hopping 伝導に支配されているものの、温度の低下につれ、金ナノ粒子の帯電エネルギーを反映した、トンネル伝導へ移行すると考えられる。

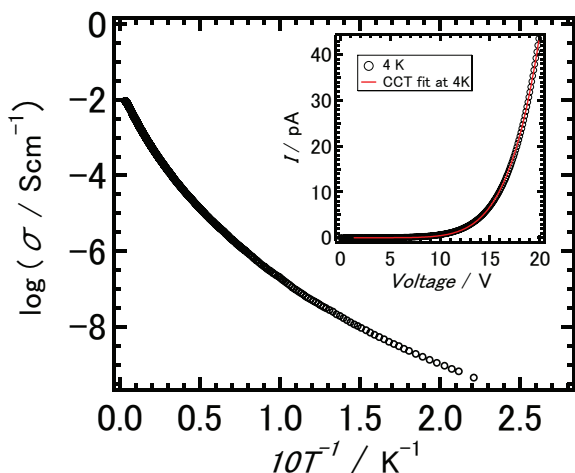


Fig. 3. i-金ナノ粒子複合構造の集積体の電気伝導度温度依存性. 挿入図: $I-V$ 特性