

3C10

フタロシアニンダブルデッカー-金ナノ粒子集積体の量子伝導挙動

(北大院環境科学¹, 北大電子研², 東北大多元研³)

○野田 祐樹¹, 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行³, 中村 貴義^{1,2}

【緒言】

機能的有機分子とナノ粒子からなる複合構造は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、分子の機能性に依存し、これまでにない電気、光、磁気特性の発現の場として優れている。特に金ナノ粒子からなる集積体はナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その電気伝導特性はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深いものである。これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化機構は、粒子径の単分散性や安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用した系が主流であった。これに対し静電相互作用やファン・デル・ワールス相互作用などに基づく物理吸着による複合化は、複合化後の安定性が懸念されているためほとんど検討されてこなかった。物理吸着による複合構造は化学吸着と比較して、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能であり、トンネル電子と分子の電子、磁気構造を反映した顕著な特性を観察することができると考えられる。

今回我々は、希土類フタロシアニンダブルデッカーと金ナノ粒子が非共有結合的に連結された集積体を作製することに成功した。f軌道が閉殻のLu³⁺、および2次、1次の磁気異方性をもつEr³⁺、Tb³⁺フタロシアニンダブルデッカーを用い、その量子伝導特性を規格化抵抗の温度依存性、I-V特性から検討した。結果、非弾性トンネル伝導と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動が発現することを見出したので報告する。

【実験】

希土類フタロシアニンダブルデッカー (Ln = Lu, Tb, Er) -金ナノ粒子集積体は各中性ダブルデッカー錯体、Tetraoctylammonium bromide (TOAB), HAuCl₄ · 3H₂O の混合溶液をNaBH₄で還元することで合成した。集積体はXPS、Raman、TEMにより生成を確認した。電気伝導特性は石英基板上に作製したギャップ30 μmの金電極に、キャスト法で作製した試料を用いて検討した。抵抗値およびI-V特性の温度依存性は室温から1.8 Kの範囲で測定した。

【結果と考察】

1. フタロシアニンダブルデッカー (Ln = Lu, Tb, Er) -金ナノ粒子集積体の作製

作製した集積体のTEM像をFig. 1に示す。全ての集積体は中心金属イオンの違いに依存せず、平均粒径4 nmの単分散のナノ粒子で形成されていた。また、孤立した粒子はほとんどなく、粒子間はフタロシアニン環の面間隔に相当する約0.5 nmで凝集している様子が観察できた。XPS、Raman分光測定より、相関移動触媒として用いたTOABは検出されず、また、金ナノ粒子の存在、ダブルデッカーの構造が維持されていることを確認した。従って、金ナノ粒子集積体はダブルデッカー錯体と金ナノ粒子のみで構成されていることが明らかとなった。集積体は金ナノ粒子とフタロシアニン環のπ電子雲間のファン・デル・ワールス相互作用による金ナノ粒子安定化であると考えられ、硫黄を用いた強固な共有結合、アルキルアンモニウム塩を用いた静電相互作用とは異なるものである。

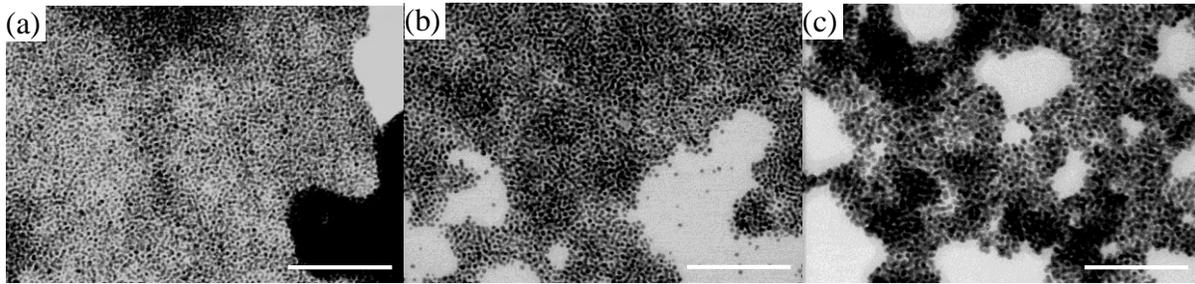


Fig. 1. 集積体の TEM 像. スケールバー : 80 nm. (a) $\text{Pc}_2\text{Lu-Au}$, (b) $\text{Pc}_2\text{Er-Au}$, (c) $\text{Pc}_2\text{Tb-Au}$

2. 集積体の電気伝導挙動

Fig. 2 に室温の抵抗値で規格化した抵抗の温度依存性を示す。室温から 200 K 付近までは金属イオンの違いに依存せず、37~42 meV の活性化エネルギーをもつアレニウス型の挙動 ($\sim \exp(Ea / k_B T)$) を示した。これは同じ粒子径をもつ集積体に共通して観測される挙動で、粒子間の分子特性に依存しない、熱活性化型の最隣接粒子間ホッピング伝導であることを示している。一方、200 K 以下の低温領域では非線形な挙動が得られた。アレニウス型の熱活性化モデルに従わない温度依存性は ES-VRH 型 ($\sim \exp[(T_0/T)]^{1/2}$) に従う傾向がある。これはサイト間 (粒子間) をホッピングする電子とサイト (粒子) 間にクーロン相互作用の存在を示すもので、粒子間距離に依存せず、ナノ粒子集積体においては一般的な挙動である。いずれの集積体も ES-VRH 則に従ったが、特性温度 (T_0) が $\text{Pc}_2\text{Lu-} < \text{Pc}_2\text{Er-} \leq \text{Pc}_2\text{Tb-Au}$ の順に増大した。これはナノ粒子内の電子の局在範囲、及びホッピング距離がこの順序で減少することを意味しており、粒子間をホッピングする伝導電子が分子の磁気特性と相関関係があることを示唆している。

25 K 以下の低温領域では粒子間の伝導電子と錯体の磁気特性の相関を反映した顕著な違いが観測された。15 K における I - V 特性から、全ての集積体は Coulomb blockade の存在する MW モデル ($I \sim (V/V_T)^5$) に従う非弾性的なトンネル伝導で支配されており、いずれの集積体においても、金ナノ粒子と分子間の電子構造が互いに独立していることが示唆された。 $\text{Pc}_2\text{Lu-Au}$ 及び $\text{Pc}_2\text{Er-Au}$ は温度に依存しない挙動が現われ、特にホッピング伝導からトンネル伝導にクロスオーバーする温度領域 (25 K 付近) は、粒径 4 nm、粒子距離 0.5 nm、分子の比誘電率から求められる帯電エネルギー (約 30 K) とよく一致した。一方、 $\text{Pc}_2\text{Tb-Au}$ は 15 K 付近まで ES-VRH 型を示し、トンネル伝導を示す温度領域はほとんど現われなかったことからトンネル電子と Tb の磁気モーメント間の強い相関が考えられる。Tb と Er が同等の磁気モーメントをもつ (Tb^{3+} : 11.81 emu K/mol, Er^{3+} : 11.48 emu K/mol) ことを考慮すると、トンネル電子に対する磁気モーメントの異方性が大きく寄与していることが示唆された。

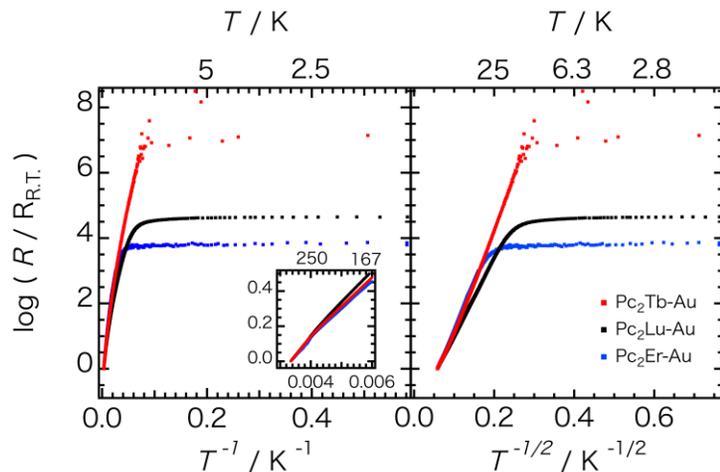


Fig. 2. 各集積体の規格化抵抗値の温度依存性. 左: T^{-1} プロット 右: $T^{-1/2}$ プロット