4Pa132

BO錯体の湿度による可逆的な導電性の変化

(京大院理・CMMS・分子研・北大院理) 羽根田剛、Adam.H Tracz、矢持秀起
Jacek Ulanski、Olga Drozdova、薬師久彌、武田定、斎藤軍治

<序>BEDO-TTF(BO)分子は、対成分の形状、サイズなどの違いによらず、安定した 金属錯体を与える。これは、BO分子が錯体中で自己凝集的に二次元層状構造をとることに起因 している。この自己凝集能の応用例として、(BO)₂Br(H₂O)₃を高分子膜に組み込むと、表面導電 性の透明な金属的薄膜が得られる。この表面導電性膜中では、高分子膜の一方の表面に (BO)₂Br(H₂O)₃の微結晶が、結晶成長面を高分子膜の表面に平行にして、密に配列している。今 回、この膜が可逆性の良い湿度依存導電挙動を示すことを見出した。この機構を解明するため、 マクロスコピックに扱える単結晶(バルク結晶)の構造・物性と、薄膜中の微結晶のそれらとの 比較を行っている。 10 mm

<実験と結果>表面導電性膜は以下の手順に従って大 気下で作成した(図1参照)。o-ジクロロベンゼン 25 mL に B O 10 mg と P C (ポリカーボネート)1 g を溶解させ、120 のホットプレート上でキャスト膜 を作成した。溶媒が蒸発した後、 B O が分子状に分散

した膜<u>1</u>が得られた(絶縁膜)。これ に1L当たり 8gの I_2 を含む塩化 メチレン溶液の蒸気を当て、有色の 表面導電性膜<u>2</u>が得られた。これを KBr水溶液に浸すことにより、透 明な表面導電性膜<u>3</u>が得られた。

図2に表面導電性膜<u>3</u>の常圧下で の湿度依存導電挙動を示す。測定は 0.3 cm × 1.5 cm の大きさに切り 取った膜に金線を金ペーストで4本 付着させて行った。試料を乾燥窒素 気流下(2L/min)におくと抵抗は



図1 電極をつけた透明表面導電性膜 3 と



約4倍に上昇し、湿潤窒素(蒸留水中を通じた後の窒素ガス)の気流下(100 mL/min)におく と抵抗は元の値まで減少する。この抵抗の上昇と減少は、雰囲気の湿度変化に対してくり返し観 測され、試料は可逆性の良い湿度依存導電挙動を示した。

類似の導電性の変化が試料を真空下においた時にも観測されている[Tracz A., J. Appl. Polym. Sci., <u>86</u> 1465 (2002)]。つまり、 10⁻² Pa の真空下では、高抵抗状態となり、大気にさらすこと により元の状態(低抵抗状態)に戻る。また、この実験においては、高抵抗状態と低抵抗状態で のX線回折が行われ、反射面の間隔(面間距離)が、各々 15.45, 16.72 であることが報告さ れている。 ここで観測された湿度依存導電挙動が、バルク 結晶でも観測されるかを検討した。(BO)₂Br(H₂O)₃ の単結晶は蒸留水を含ませたTHFを溶媒とした 電解法によって得られた。金ペーストを用いて4 本の金線を一つの結晶成長面に接着した単結晶試 料を3個用意した(図3参照)。これらの内、一つ

の試料は、結晶全面に真空グリスを 塗り、外気との接触を遮断した(結 晶<u>1</u>)。また、別の結晶は、金線を 接着した面と、これに隣接する側面 のみに真空グリスを塗布した(結晶 <u>2</u>)。第3の結晶には、真空グリス を塗らなかった(結晶<u>3</u>)。これら の試料を真空グリス塗布後、すみや かに伝導度測定に用いた。結晶<u>1</u>以 外は乾燥窒素気流下で抵抗が増大



図3 真空グリスを塗布した結晶の外見



し、湿潤窒素気流下で抵抗が減少した。ただし、結晶<u>2</u>については、同様に真空グリスを塗布した場合でも、塗布後12時間以上経た試料は、経時変化的に電気抵抗が増大し、きわだった雰囲気依存性を示さなかった。

<考察>真空グリスを用いた伝導度の測定で、結晶2は雰囲気の湿度変化による抵抗の変化を示した(図4)。このことから、この伝導度変化は結晶表面だけではなく、バルク結晶全体で起こっていると考えられる。つまり、バルク結晶を乾燥窒素気流下においた時、結晶の表面から水分子が抜け出ているが、結晶中でも水分子の移動があると考えられる。従って、バルク結晶でも雰囲気の湿度変化により結晶の構造が変化していると推測される。試料を乾燥窒素気流下においた後、電気抵抗が上昇する応答速度(薄膜試料では抵抗が20分で約4倍に上昇、単結晶試料では20分で約1.3倍に上昇)は、薄膜試料の方が単結晶試料より速かった。ここでバルク結晶の結晶表面と、薄膜中の微結晶のそれとが単位表面積あたり、同じ速度で水分子を放出すると仮定すると、応答速度の差異は、単結晶試料の方が単位体積当たり、より小さな表面積を持つことで説明ができる。乾燥・湿潤窒素雰囲気下にさらす一回のサイクル後、薄膜試料は元の抵抗値を、単結晶試料につより有意に大きな抵抗値を示した。これは、一回のサイクルを行った後、結晶中に生じる欠陥の数を考えた場合、薄膜試料より単結晶試料の方が多い為だと考えられる。

現在、構造変化の詳細を知るため、バルク単結晶試料でのX線結晶構造解析の検討を行ってい る。電解後、結晶を飽和水蒸気下で保存した方が、結晶からの水の出入りを抑制でき、結晶の劣 化を防げると考えた。しかし実際には、飽和水蒸気下で保存した結晶を用いて回折実験を行った ところ、格子定数の決定さえできなかった。結晶を飽和水蒸気下で保存しているうちに、結晶中 に過剰の結晶水が入り、結晶性を悪くした可能性が考えられる。

今後、他の結晶水を含むBO錯体も含めた検討を続けていく予定である。