

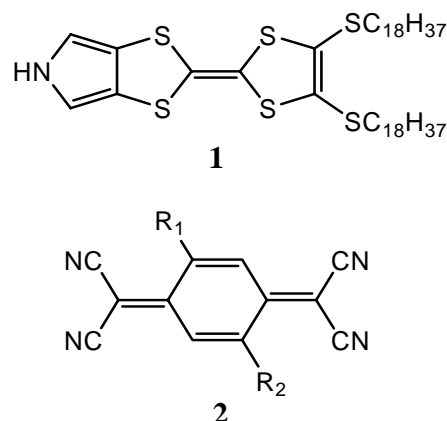
Pyrrolo-TTF・TCNQ 誘導体 LB 膜の構造と導電性

(北大院地球環境・北大電子研・南デンマーク大)
山階維騎・内潟昌則・芥川智行・中村貴義・Jan Becher

【序論】

ドナー(D)及びアクセプター(A)分子から構成される電荷移動型 LB 膜は、導電性や非線形光学特性などを有する電子材料への発展が期待できる。これらの電荷移動錯体の物性は、錯体中の電荷移動量に依存して変化する事から、電荷移動量の制御は重要な錯体設計の指針である。

Pyrrolo-TTF (1)は、BEDT-TTF よりも高く TTF よりも低いドナー性を有し、高い電荷移動錯体形成能を有している。従って、ドナー1を様々なアクセプター分子と組み合わせることで、LB 膜状態における電荷移動状態を中性からイオン性まで変化させる事が可能である (図 1)。例えば、(1)(2a)及び(1)(2b)錯体が形成する LB 膜の基底状態は、完全イオン性の(D⁺¹)(A⁻¹)である。また、(1)(2c)及び(1)(2d)錯体の形成する LB 膜では、基底状態が(D^{+0.6})(A^{-0.6})及び(D^{+0.3})(A^{-0.3})である事が分かっている¹⁾。さらに、弱いアクセプター分子を用いた(1)(2e)錯体では、電荷移動のほとんど無い中性の(D⁰)(A⁰)錯体が形成する。ドナー・アクセプター型の LB 膜では、電荷移動状態を制御することで高い伝導性や N-I 転移などの発現に適した電子構造を構築できると考えられる。今回、基底状態における(D⁺)(A⁻)電子状態の異なる5種類の(1)(2a - 2e)錯体を用いて、その単分子及び LB 膜を HOPG 上に作製し、導電性 AFM を用いたナノスケールの伝導性評価を行ったので報告する。



- 2a : R₁ = R₂ = F
 2b : R₁ = F, R₂ = H
 2c : R₁ = R₂ = H
 2d : R₁ = C₁₀H₂₁, R₂ = H
 2e : R₁ = R₂ = CH₃

図 1 Pyrrolo-TTF・TCNQ 誘導体

【実験】

Pyrrolo-TTF (1)及び TCNQ 誘導体 (2)をベンゼン及びアセトニトリル溶液にそれぞれ溶解させ、(1) : (2) = 1 : 1 の比で混合し、水面上への展開を行った。水面上単分子膜を作製する際の下層水には純水を用い、下層水温度は 18 °C に固定した。膜構造

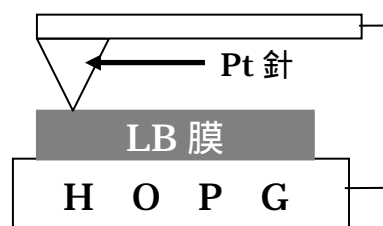


図 2 I-V 測定の配置図

は、水面上単分子膜を表面圧 10 mN/m に固定し、劈開した HOPG 基板上へ水平付着法を用いて 1 層積層した。AFM 測定の探針には Pt コート針を用い、タッピングモードでトポグラフィデータを測定した。大気圧下で Pt 針をドメイン構造に直接接触させ、HOPG / 薄膜 / Pt 縦配置で電荷移動錯体の I-V 特性の測定を行った(図 2)。また、I-V 特性の測定後にトポグラフィデータを測定し、単分子膜構造が壊れていないことを確認した。

【結果】

図 3 は、HOPG 基板上に(1)(2b)電荷移動型を一層累積した LB 膜の表面構造である。マイカ基板上に垂直浸漬法で累積を行った時は、ドメイン構造の高さは約 1.8 ~ 2.0 nm であり、基板上で網目構造が観察された。HOPG 基板上の(1)(2b)LB 膜では、膜の高さが約 4.0 nm と見積もられ、二分子膜から形成されるドメイン構造をとっているものと考えられる。図 4 に(1)(2b)錯体が形成する LB 膜の大気下で測定した I-V 特性を示す。バイアス電圧が -0.15 ~ 0.15 V の範囲では、ほぼオーミックな I-V 特性が観測された。また、その傾きから高さ ~4 nm の(1)(2b)錯体が形成する超薄膜構造のコンダクタンスは、約 600 nS 程度と見積もられた。

当日は、他の電荷移動錯体 LB 膜の HOPG 基板上での表面構造、大気圧下と真空下での I-V 特性の比較などについて併せて報告する。

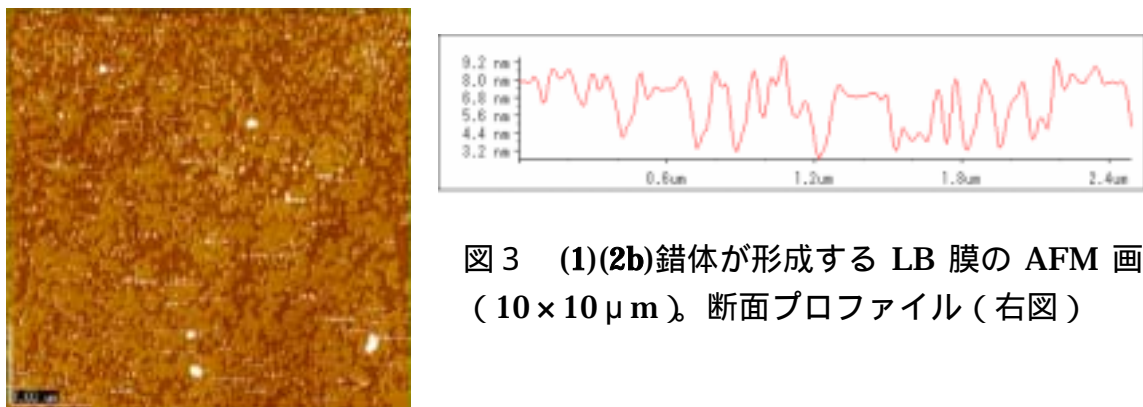


図 3 (1)(2b)錯体が形成する LB 膜の AFM 画像 (10 × 10 μm)、断面プロファイル (右図)

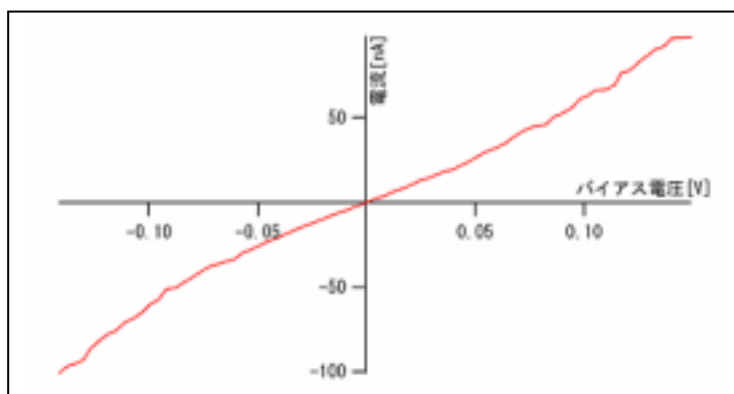


図 4 (1)(2b)錯体が形成する LB 膜の I-V 特性 (大気下)