

## 2E14

### 金ナノ粒子とオリゴチオフェン型分子ワイヤーのネットワークにおけるコトンネリング伝導

(東大院総合) ○松下未知雄・Patrick Nickels・源将・小宮山進・菅原正

【序】 ナノスケールの金属クラスターである金ナノ粒子は、金(III)イオンの化学的な還元により調製することが出来、その際に適切な有機分子を用いることでサイズのコントロールが可能であるなどの特徴から、ボトムアップ的な手法に基づく量子ドットとして注目されている。本研究では、金ナノ粒子と、同じくナノスケールサイズの有機分子ワイヤーを自己集合化・自己組織化させ、ナノスケールの分子回路を構築することを目的として、平均粒径 4 nm の金ナノ粒子と、両末端にチオール前駆体を置換したオリゴチオフェン型ワイヤー分子との間にネットワーク状構造体を構築した。このネットワーク状構造体の特徴的な導電挙動を示すことを見出したので報告する。

【実験】 金ナノ粒子とオリゴチオフェンからなるネットワークは、分子両末端にアセチルチオ基を置換したオリゴチオフェン (3 量体: **3T**、9 量体: **9T**) の THF 溶液 (5 mM) 1 ml と、4 級アンモニウム塩、 $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{N}\cdot\text{Br}$  で安定化した金ナノ粒子 (平均粒径 4 nm) のトルエン溶液 (11.2 mM) 1 ml を混合し、ここにアンモニア水溶液 0.1 ml を加えて一晩静置することにより、黒色の沈殿として得た。この際、溶液内に金電極 (楕型、電極間隔 2 ~ 100  $\mu\text{m}$ ) を浸しておくことにより、電極間を橋渡しするようにネットワークを生成し、これを導電特性の測定に用いた。ネットワークの導電特性の測定は、一定電圧を印加し電流を計測 (Keithley6487) する、定電圧法による抵抗測定、及び、電流-電圧特性の測定 (ADVANTEST6245) の 2 種類の方法で行った。温度制御には、Quantum Design 社の MPMS-5XL を用いた。

【結果と考察】 楕型電極上に形成されたネットワークは、いずれも温度の低下とともに抵抗値が増大する半導体的な温度依存性を示した。室温付近における活性化エネルギーはそれぞれ 20 meV (**3T**) 及び、30 meV (**9T**) と求められた。**3T** とほぼ同じ分子長の非共役型ワイヤーであるデカンジチオールを用いたネットワークの活性化エネルギーは 21 meV であり、活性化エネルギーに関しては  $\pi$  共役型ワイヤーと非共役型ワイヤーの間に顕著な違いは見られなかった。一方、デカンジチオールのネットワークが、低温までアレニウス式に従う直線的なプロットを示すのに対し、オリゴチオフェンワイヤーによるネットワークは、いずれも低温部 ( $T < 40\text{ K}$ ) で大きく直線から外れ、抵抗値がほぼ一定値に近づく現象が見られた。そこで、**9T** のネットワークについて、より詳細な検討を行った。

図 1 に、定電圧条件で測定した **9T** のネットワークの抵抗の温度依存性を示す。室温付近においては、抵抗及び活性化エネルギーは、電圧による顕著

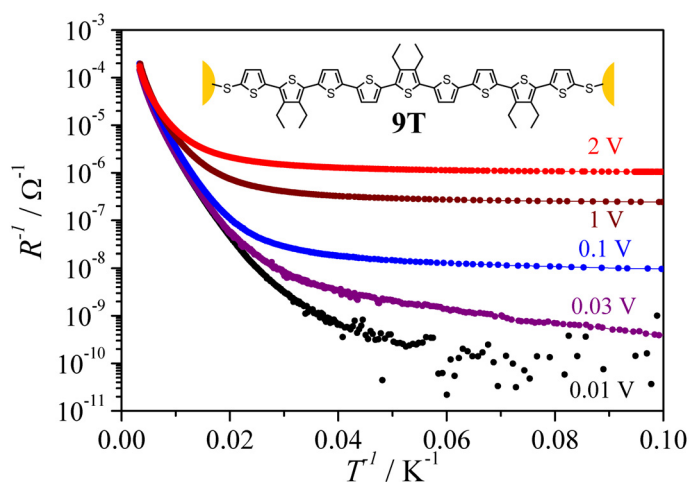


図 1 **9T** と金ナノ粒子からなるネットワークの抵抗の温度・電圧依存性

な違いを示さないものの、温度の低下とともに、電圧による違いが大きくなり、最低温の 10 K では、観察に用いた電圧の範囲で約 4 桁の違いが見られた。

ネットワークの抵抗が低温で顕著な電圧依存性を示したことから、4.2 K において電流電圧特性の測定を行った。その結果、図 2 に示すような非線形なプロットが得られた。この際、電圧の掃引速度を変化させたり、パルスモードで測定しても違いは見られなかった。両対数プロット（挿入図）を行った結果、その傾きから、電流は電圧の 3 乗に比例することが判った。

ネットワークの室温付近における活性化エネルギーは、分子ワイヤーそのもののバンドギャップ (**3T**: 3.52 eV) と比較するとはるかに小さく、また、長さがほぼ等しい **3T** とデカンジチオールネットワークがほぼ同じ値を示すことから、トンネル効果によりナノ粒子間で電荷が移動する際に、ナノ粒子上の電荷が増減することに基づく荷電エネルギーと考えられる (図 3 a)。一方、極低温領域で見られた、抵抗値が一定値に近づく現象は、ナノ粒子上での電荷の増減を伴わずに、複数の電子が同時にトンネリングする“コトンネリング”と呼ばれる現象と考えられる (図 3 b)。コトンネリング領域においては、電流は、トンネル接合の数  $N$  に応じ、電圧の  $2N-1$  乗に比例する導電特性を示すことが知られており、**9T** のネットワークにおいては、1 個のナノ粒子を挟んで、2 つの接合を同時にトンネルしていると考えられる。

コトンネリングは、これまでも半導体で構築された 2 次元電子系量子ドットにおいて観察されているものの、その発現温度は数十 mK 程度の極低温に限られており、化学的に合成された金ナノ粒子ネットワークにおいて、数十 K という高温で観察されたことは注目される。特に、**9T** のネットワークにおいては、約 100 K までコトンネリング機構が支配的であった (印加電圧 2 V)。このような高い温度でコトンネリングが発現した原因としては、(1) 金ナノ粒子が  $\pi$  共役分子と共有結合で連結されている (2) 金のフェルミレベル ( $W = 5.1$  eV) が、ワイヤー分子のバンドギャップの間 (**3T**: IP=7.43 eV, BG=3.52 eV) に収まっているため、ナノ粒子間のトンネル確率が高い (3) 分子ワイヤーで結合されているため、ナノ粒子間で面と面が向き合う可能性が高い といった理由が考えられる。今後、より小粒径のナノ粒子を用いることで、ナノ粒子の荷電エネルギーを高め、トンネリング機構による伝導の寄与を低下させることが出来れば、コトンネリングを室温で発現させることも可能になると考えられる。

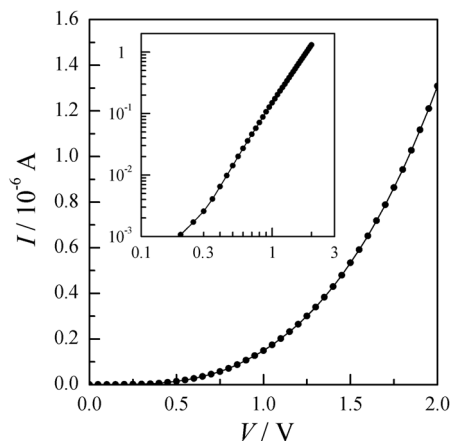


図 2 **9T** と金ナノ粒子からなるネットワークの電流電圧特性 (4.2 K)

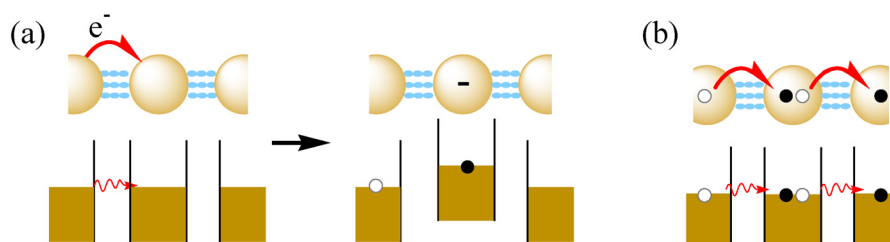


図 3 ナノ粒子ネットワークにおける伝導機構 (a) 高温部で見られるトンネル伝導 (b) 低温部で見られるコトンネリング伝導