

2P010

分子集合体ナノワイヤ-金微粒子複合 LB 膜の電気伝導メカニズム

北大院環境科学¹, 北大電子研², 情報通信研究機構³, 南デンマーク大⁴

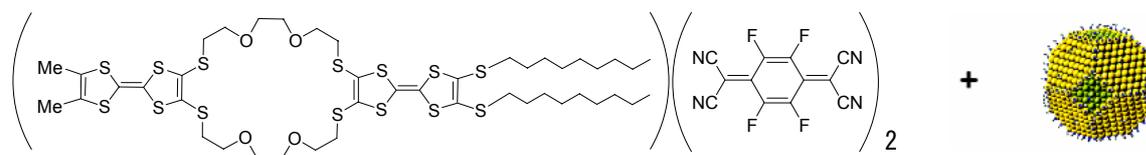
○野田 祐樹¹, 帯刀 陽子², 野呂 真一郎^{1,2}, 芥川 智行^{1,2}, 中村 貴義^{1,2}, 長谷川 裕之³, 益子 信朗³, Jan BECHER⁴

[緒言]

我々はこれまでに 2 鎖型マクロサイクリック TTF と F₄TCNQ からなる電荷移動錯体に LB 法を適用するとナノワイヤ構造が得られ、その電気伝導は真性半導体型の挙動を示す事を明らかにしている。一方、金属ナノ粒子や半導体ナノ粒子、ナノチューブのような電氣的に活性な低次元ナノ材料は次世代の光学的、電氣的デバイスへの応用が期待されている。これらの物質は、触媒活性、単一電子トンネリングや量子輸送などの特性に対してサイズ依存性を示す。またナノ粒子はキャパシタンスが非常に大きいため、低温では帯電エネルギーが熱エネルギーより大きくなる。この様な特徴を利用して、金属微粒子を用いた単電子トランジスタの構築が行われている。本研究では新規デバイスへの応用を目指し、2 鎖型マクロサイクリック TTF (**1**)と F₄TCNQ が形成するナノワイヤ構造に金微粒子を導入することで分子集合体ナノワイヤ-金微粒子複合構造の作製を行った(Scheme 1)。また、その電気伝導の温度依存性について検討することで伝導メカニズムについて考察した。

[実験]

金電極を蒸着した PET film 基板上に、(**1**)(F₄TCNQ)₂ の LB 膜を作製した。0.01M の KCl を含む下層水に、粒径 13 nm あるいは 2.6 nm の金微粒子を濃度 0.1 mM で導入し、水面上に (**1**)(F₄TCNQ)₂ 錯体溶液を展開した。水平付着法により 40 層累積し、基板上にナノワイヤ-金微粒子複合構造を作製した。電気伝導度は電極間ギャップ 500 μm のサンプルについて 2 端子法を用いて測定した。



Scheme 1. 2 鎖型マクロサイクリック TTF(**1**)-F₄TCNQ 錯体と金ナノ粒子

[結果]

粒径 13 nm の金微粒子を用いた LB 膜の電気伝導度の結果を Fig. 1 に示す。温度依存性は、単一の活性化エネルギーを用いたアレニウスプロットでは全温度領域を再現することができず、温度の低下に伴い 3 つの伝導領域が出現することが明らかとなった。VRH (Variable Range Hopping) モデルや熱励起トンネリングモデルを用いても全温度範囲の挙動を説明することはできなかったため、活性化エネルギーの異なる 3 つの領域を仮定し、式(1)を用いてフィッティングを行ったところ全温度領域で良好に伝導度の温度依存性を再現することができた。

$$\sigma_{Total} = \sigma_0 \exp\left[\frac{-E_{A0}}{kT}\right] + \sigma_1 \exp\left[\frac{-E_{A1}}{kT}\right] + \sigma_2 \exp\left[\frac{-E_{A3}}{kT}\right] \quad (1)$$

ここで σ_{total} (Scm^{-1}) は電気伝導率、 E_A (eV)は活性化エネルギーである。3つの温度領域 I (300 K~125 K)、II (125 K~25 K)、III (25 K~4 K) における活性化エネルギーはそれぞれ 0.20、 1.16×10^{-2} 、 9.83×10^{-4} eV であり、その値は温度の低下に伴って減少した。

伝導挙動の起源を明らかにするため 3 つの温度領域で I - V 特性を測定した (Fig. 2)。領域 I では金微粒子が存在しないときの (I)(F_4TCNQ)₂ 電荷移動錯体が形成するナノワイヤと同じ活性化エネルギーを示した。従って高温領域の挙動は、真性半導体である電荷移動錯体に支配されていると結論した。領域 II と領域 III では領域 I より小さな E_A を示すことから、当初 coherent tunneling モデル ($I \propto V^3$) で解析を試みたが挙動を説明することはできなかった。そこで、collective tunneling transport モデル(式2)を適応して、 I - V 特性の再現を試みた。

$$I \sim (V/V_{th} - 1)^x \quad (2)$$

ここで x は金属ナノ粒子配列の次元性を示すパラメータであり、79 K では $x = 1.95$ 、7 K では $x = 5.70$ であったことから、それぞれ 2 次元的、3 次元的な伝導パスの存在が示唆された。以上の結果からナノワイヤ-金微粒子複合 LB 膜は、領域 II、III では金ナノ粒子間が 2 次元および 3 次元的にカップリングしたトンネリング伝導により支配されていると考えられる。他の粒径の金微粒子を用いた伝導挙動については、当日報告する。

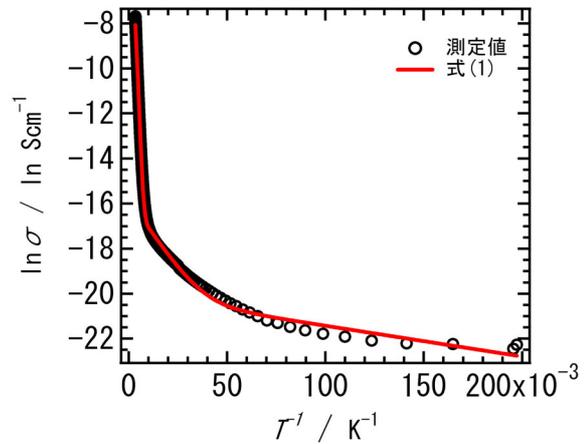


Fig. 1. 粒径 13nm の金微粒子を用いた複合 LB 膜の電気伝導度

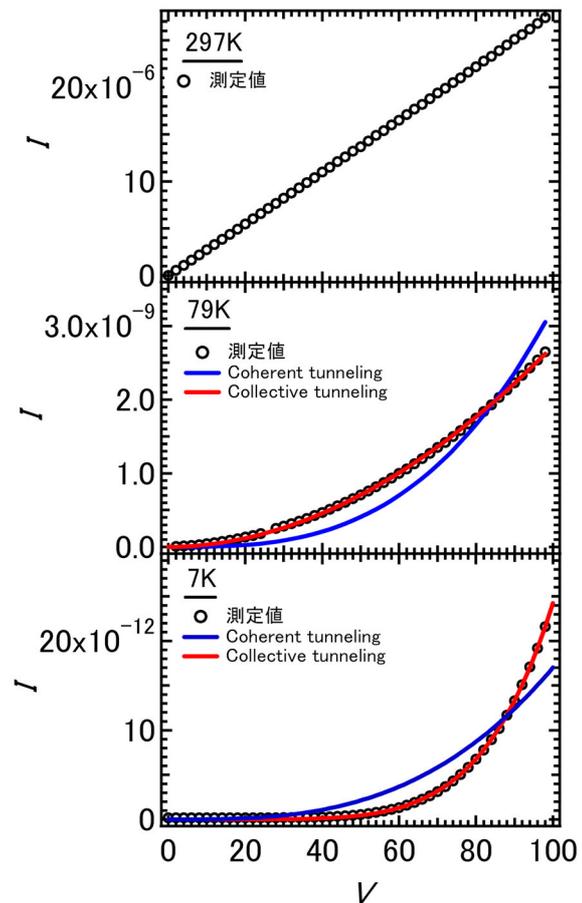


Fig. 2. 3つの温度領域における I - V 特性