

分子性導体を用いた超分子ナノワイヤーの開発

(理研¹・JST-CREST²)○山本浩史^{1,2}、伊藤裕美^{1,2}、重藤訓志¹、塚越一仁¹、中尾朗子^{1,2}、加藤礼三^{1,2}

【序】

我々はこれまでにヨウ素-アニオン相互作用を用いて分子性導体の結晶中に超分子集積構造を構築し、「超分子化学による構造制御」と「新しい伝導物性の発現」という観点から研究を行ってきた。その過程で得られた物質、 $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ は結晶中にナノワイヤー構造、すなわち導電性ドナー分子 EDT-TTF の一次元カラムを絶縁性の超分子が被覆した構造を有しており、絶縁膜の付いた結晶性ナノ配線材料として注目されている。(図1、EDT-TTF = ethylenedithiotetrathiafulvalene, TIE = tetraiodoethylene) この物質の伝導度はワイヤー方向とワイヤー垂直方向で約 2000 倍の異方性を示すが、その温度依存性を測ると活性化エネルギーはどちらの方向でも同じ値を示すことから、EDT-TTF の一次元ワイヤーは格子欠陥で切断されていると考えられる。

モデル計算では、一次元ナノワイヤーは平均して 150 nm 程度の長さで分割されていると予想されることから、今回我々はナノワイヤーの性質を調べるため、格子欠陥の間隔よりも短い 100 nm 程度の大きさの単結晶を二電極間に形成することにより、格子欠陥の影響を取り除いた測定を試みた。また、新たなナノワイヤー結晶として $(\text{MDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ と $(\text{TSeF})\text{Cl}(\text{HFTIEB})$ を開発し、後者では絶縁被覆の性能を向上させることに成功したので報告する。(MDT-TTF = methylenedithiotetrathiafulvalene, TSeF = tetraselenafulvalene, HFTIEB = 2,2',4,4',6,6'-hexafluoro-3,3',5,5'-tetrakis(iodoethynyl)-biphenyl)

【ナノ結晶成長と伝導度測定】

100 nm 程度のギャップを有する金電極を SiO_2/Si 基板上に作製し、これを正極として溶液

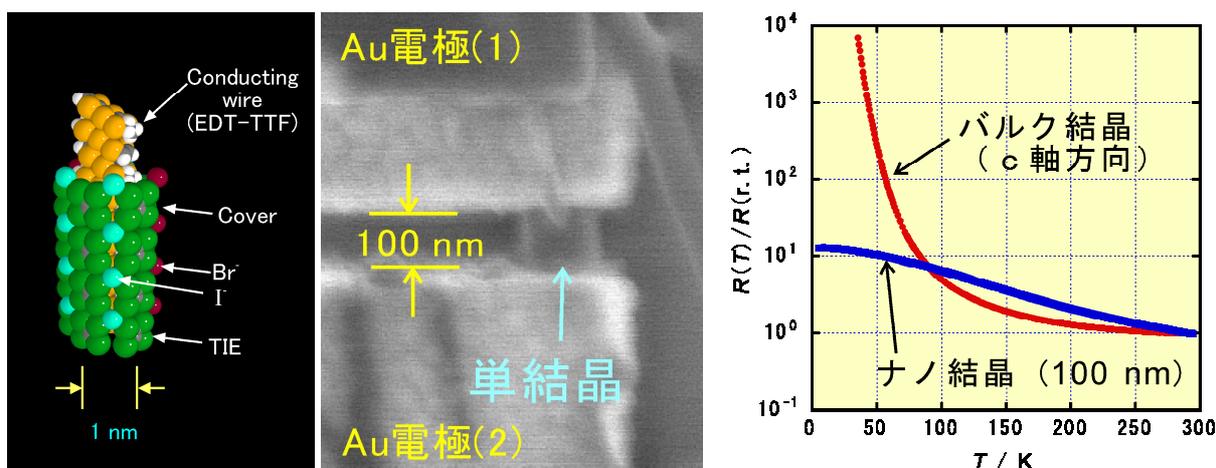


図1 (左) : $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ の結晶中に形成されるナノワイヤー構造

図2 (中) : 100 nm のギャップ間に成長した $(\text{EDT-TTF})_4\text{BrI}_2(\text{TIE})_5$ の単結晶

図3 (右) : ナノ結晶およびバルク結晶の抵抗値の温度依存性

中で電気分解を行い、ナノギャップをブリッジする(EDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅の単結晶を成長させた。(図2)電極をレーザーで切断することにより、ギャップ間の単結晶に電流が流れるよう回路を作製し、定電流法による抵抗値測定を300 Kから4 Kまで行った。このように小さい分子性導体単結晶の伝導性測定はこれが初めてである。ナノ結晶の抵抗は冷却に従い接触抵抗によると考えられる上昇傾向を示すが、バルク結晶のような熱活性化型の挙動にはならず、低温まで良好な伝導性を保つことが明らかとなった。(図3)

【MDT-TTF ナノワイヤー】

EDT-TTFの代わりにMDT-TTFを用いてBr⁻, I⁻, TIE存在下、電気分解を行ったところ、同型の結晶(MDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅が得られた。(図4)ワイヤー内ドナー分子のHOMO間重なり積分を計算すると、EDT-TTF塩とは違って二量化は見られなかった。この塩の電気伝導度を測定したところ、ワイヤー方向の伝導性が室温で約1桁、低温で約3桁ほど、EDT-TTF塩に比べて向上していることが明らかとなった。これはMDT-TTFのHOMO軌道が分子長軸方向にもある程度広がりを持っているため、ワイヤー間でのホッピング確率が上がったためではないかと考えられる。

【TSeF ナノワイヤー】

新たに中性分子としてHFTIEBを合成し、これを用いて種々のドナー分子とのカチオンラジカル塩作製を試みたところ、TSeFを用いた場合にナノワイヤー構造を持った導電性の塩が得られた。図5に示すように、結晶中ではTSeFの一次元ワイヤーがb軸方向に伸びており、このワイヤーをHFTIEBとCl⁻とによって構成される超分子絶縁被覆が取り囲んでいる。ドナーのスタックはユニフォームである。絶縁被覆の厚みはc軸方向で約1 nmあり、絶縁性能の向上が期待される。実際c軸方向の抵抗率を測定したところ、その値は10¹³ Ω cmとエポキシ樹脂並の非常に高い値を示した。この化合物のb軸方向の抵抗率は約10⁵ Ω cmであるので、抵抗率の異方性は10⁸倍となる。この異方性の値は、我々の知る限り単一の化合物として最高のものである。

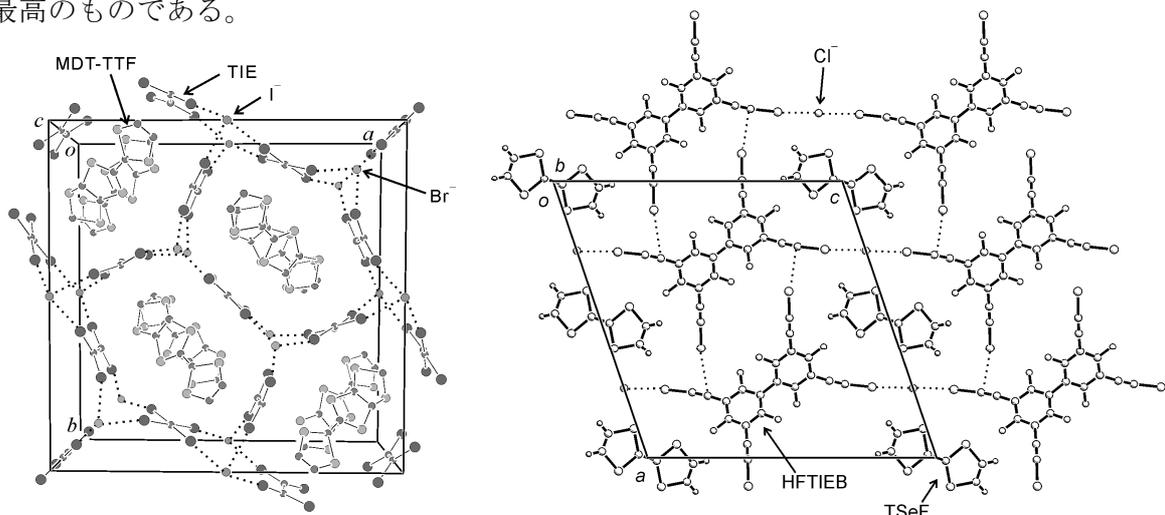


図3 (左) (MDT-TTF)₄BrI₂(TIE)₅の結晶構造

図4 (右) (TSeF)Cl(HFTIEB)の結晶構造

(Ref: 特願 2004-123757、特願 2004-179175)