

金属錯体超薄膜の作製と構造・物性評価

有機電子材料研究分野 中村貴義

分子性導体は強相関電子系、低次元電子系として物性物理学の興味深い研究対象である。このような系を、分子組織化技術である Langmuir-Blodgett 法を活用して超薄膜系へ展開することを試みた。両親媒性の金属錯体を出発原料として、1) 金属的な電気伝導を与える系を構築した例、2) 単成分電気伝導体の超薄膜化を目指した例について、研究の一端を紹介する。

1 はじめに

分子性の導電性物質（分子性導体）は1) 低次元電子系を与えること、2) 強相関電子系であること、したがって3) エキゾチックな電子物性が期待でき、また4) 超伝導転移を達成するのに有望な物質系であることなどから、多くの注目を集め、精力的に研究が行われている。分子性導体は、分子の持つ π （あるいは d ）軌道が分子間で（transfer integral で記述される種類の）相互作用を持ち、その結果バンド形成することで電気伝導を達成している。従って、バンド構造については伝導物性は分子間の重なり方に対して非常に敏感であり、複数の分子からなる超分子構造（結晶構造）を制御することは、電子機能制御の鍵となる。

これまでの分子性導体研究は、殆どが単結晶を研究対象とするものであった。それは、構造-物性相関がより精密に研究できるためである。一方で、結晶内で分子配列制御を行うことは必ずしも容易でない。最近になってようやく単結晶においても超分子化学的な考察に基づき、分子配列を制御する試みが行われるようになり、分子設計に基づく結晶の電子機能制御を目指す機運が高まりつつある。

分子性導体の研究目標の一つに、このようなエキゾチックな電子系を活用した電子デバイスへの展開がある。そのためには、分子設計に基づく機能設計を行う一方で、分子性導体の材料化、特に薄膜化の問題も避けて通ることはできない。この問題に一つの回答を与えるため、我々の研究室で

は分子性導体の薄膜化に取り組んでいる^[1]。ここではその研究の一端を紹介するとともに、最近の取り組みについて簡単に触れることとする。

2 金属 dmit 錯体を用いた金属性 LB 膜

分子性導体は TTF や TCNQ に代表される有機分子を構成成分とするものと、フタロシアニンのように、（遷移）金属錯体を構成成分とするものに大別される。ここで取り上げる Au(dmit)_2 はもちろん後者に属するものである。

我々は、超薄膜作成技術として Langmuir-Blodgett (LB) 法を用い、tridecylmethylammonium- Au(dmit)_2 (1) (図 1, inset) を出発物質とする導電性超薄膜の作製を行った。LB 法について詳述するスペースはないが、多くの総説が出版されているのでそちらを参照されたい^[2]。

1 は両親媒性を付与するため長鎖アルキル基を有しており、溶媒への溶解性を確保するために、絶縁性の 1 価塩の状態では LB 膜化に供する。マトリックス分子としてアラキジン酸を用いて薄膜を形成した。得られた膜について、 LiClO_4 水溶液中で電気化学的酸化を行い、導電性の超薄膜を得た。膜の電気伝導度の温度依存性を図 1 に示す。室温から金属的な温度依存性を示すが、200 K 付近から半導体的な挙動に変化する。しかしながら、液体ヘリウム温度でもかなり高い導電性を示す。一方、熱起電力の温度依存性は測定範囲内で金属的である。また AFM 測定の結果から、膜内にドメイン構造が存在することが判明した。さら

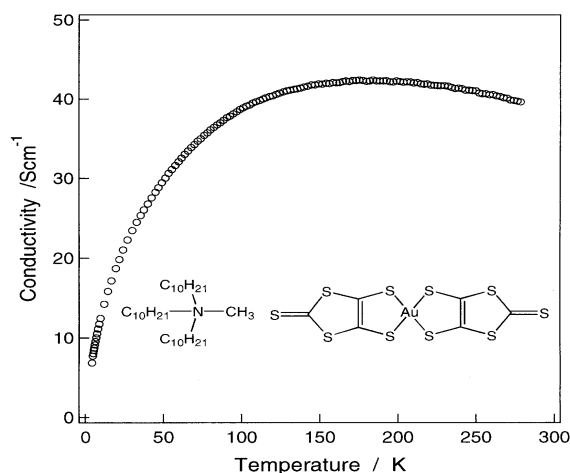


図 1. Au(dmit)₂ LB 膜の電気伝導度の温度依存性

に高圧下での電気伝導度の温度依存性をも考慮すると、膜の導電挙動は以下の式で記述される。

$$R = C_1 T + C_2 \exp\left(\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (1)$$

ここで第 1 項はドメイン内の金属的な温度依存性を示す項である。第 2 項はドメイン間の電気伝導に関わる項であり、ドメイン間の伝導が、通常のホッピングや VRH でなく、fluctuation induced tunneling により達成されていることを意味する。通常、金属（的温度依存性を示す）部分の導電率は非常に高いため、第 1 項は無視できるはずであるが、本系は（強相関電子系であるが故に）電気伝導度が低く、第 1 項が無視できない特殊なケースである^[3]。

3 単成分導電体を用いた導電性 LB 膜

前項で述べた超薄膜は、金属的電気伝導性を有するものの、導電活性な Au(dmit)₂ 部分のカウンターカチオンとして絶縁性で嵩高い長鎖アルキルアンモニウム部分を不可避免的に含有する。このカウンターカチオンは Au(dmit)₂ バンド内の伝

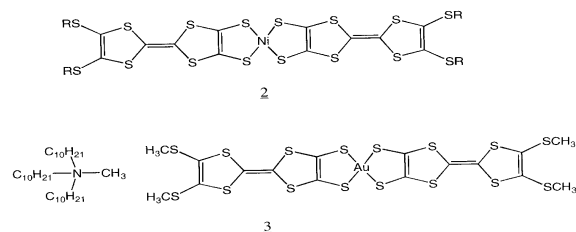


図 2. 単成分電気伝導体 2 および LB 膜作製のための出発物質 3

導電子を電気的に中和するために不可欠な存在なのだが、最近になって、金属錯体を用いた単成分電気伝導体（すなわちカウンターカチオンを含まない分子性導体）が開発された。一例を図 2(2) に示すが、このような単成分電気伝導体が見られるのは、 π 系を拡大して分子間相互作用（transfer integral）を大きくすることによりバンド幅が広がるためである。我々は図 2(3) の分子を用いて、単成分電気伝導体超薄膜の作製を試みている。

中心金属として Au を用いたのは、1 価の Ni 錯体が空気中で極めて不安定なためであり、中性錯体ではなく前駆体の 1 価塩を用いているのは、溶解性及び製膜性の向上を得るためである。この錯体を用いることにより LB 膜の作製が可能であり、前項と同様に、製膜後電気化学酸化を行うことにより、1.2 S/cm の導電率を有する超薄膜が得られた。現在膜の構造及び電気物性について詳細に検討中である。

4 結び

エキゾチックな物性を発現する分子性導体の材料化・デバイス化を念頭に置いて、金属錯体を出発物質とし、LB 法を活用した超薄膜の形成について、研究の一端を紹介した。分子エレクトロニクス概念が提出されてから久しいが、本研究がその実現の一助にならんことを願っている。

[参考文献]

- [1] T. Nakamura, in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, H. S. Nalwa (ed.), John Wiley & Sons., Chichester (1997), pp. 727-780.
[2] M. R. Bryce and M. C. Petty, Nature, 374, 771

- (1995).
[3] H. Isotalo, J. Paloheimo, Y. F. Miura, R. Azumi, M. Matsumoto and T. Nakamura; Phys. Rev. B, 51, 1809 (1995)