

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20350060
 研究課題名（和文）ナノワイヤーナノ粒子連結系の量子伝導制御
 研究課題名（英文）Control of Quantum Conductions in Nonowire – Nanoparticle Connecting System

研究代表者
 芥川 智行 (AKUTAGAWA TOMOYUKI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：60271631

研究成果の概要（和文）：電気伝導性を有する有機分子の集合体が形成する一次元ナノワイヤと金ナノ粒子（直径=8.5と13 nm）から構成される複合ナノ構造を基板上に作製した。特異な複合ナノ集積構造の電気伝導挙動を、金ナノ粒子のサイズをパラメータとして、量子伝導性の出現の観点から検討した。電気伝導度の温度依存性から、100 K以下の温度領域で、金ナノ粒子間のトンネル効果による量子伝導が出現する事が明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Hybrid nanostructures between the electrical conducting one-dimensional molecular-assembly nanowires and gold nanoparticles with the diameters of 8.5 and 13 nm were fabricated at the substrate surface. The electrical conducting behaviors of these hybrid systems were examined from the viewpoint of quantum conduction depending on the size of gold nanoparticles. From the temperature dependent electrical conductivities, the electrical conductions were dominated by the collective tunneling effects between the gold nanoparticles at the temperatures below 100 K.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2009年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ナノワイヤ、ナノ粒子、量子伝導、分子超薄膜、ネットワーク、LB膜、電荷移動

1. 研究開始当初の背景

無機ナノワイヤやカーボンナノチューブなどの一次元ナノ構造の電子物性やデバイス化に関する研究や金属ナノ粒子の示す伝導性・磁性・光物性・触媒特性に関わる研究が活発に行われている。また、単一金ナノ粒子の STM 測定から、クーロンブロックード挙動の出現が確認されている。一方で、金ナノ粒子の集合体が示す量子伝導が応用的な観点から関心を集めている。多くの先行研究では、チオフェンなどの単一分子を金ナノ粒子に結合させた、分子-金ナノ粒子連結系を研究対象としている。

本提案では、申請者が独自に開発したバンド描像の成立する分子集合体ナノ構造（ナノワイヤ）と金ナノ粒子の複合系に注目し、ナノワイヤ（バンド）-金ナノ粒子連結系の量子伝導挙動を検討する。ナノワイヤのバンド構造と金ナノ粒子の離散的なエネルギー準位をカップリングさせる事で、有機分子の電子状態に依存した量子伝導を実現し、その理解と制御を試みる。

本研究グループでは、これまでに分子性導体のナノスケール化に関する研究に従事し、キャリア導入が行われた分子性導体をナノワイヤやナノドットなどの低次元ナノ構造に変換する手法を開発してきた。また、ナノスケール化に際しては、簡便なウェット法（Langmuir-Blodgett 法やスピコート法）を利用し、両親媒性分子を用いた分子集合体ナノ構造の作製および電気物性評価に関する研究に従事している。例えば、両親媒性 bis-TTF マクロサイクルが TCNQ 誘導体と形成する電荷移動錯体に LB 法を適用する事で、基板上で配向性が出現する導電性ナノワイヤが作製可能である (T. Akutagawa et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2002, 99, 5028)。さらに、AFM 探針を用いたナノドットやそのアレー構造の伝導物性評価を行った (T. Akutagawa et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 7283)。最近、ナノワイヤ-金ナノ粒子連結構造の作製とその構造評価に関する報告を行い (Y. Tatewaki, T. Akutagawa et al. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 18871)、ナノワイヤ-ナノ粒子連結系の量子伝導の解明と制御に関する本研究を行う事とした。

2. 研究の目的

分子集合体ナノワイヤ-金ナノ粒子連結系を用いて、以下の研究項目に関する検討を行う。既に、LB 法を用いた連結構造の作製および表面構造の制御手法を確立しており (Y. Tatewaki, T. Akutagawa et al., *J. Phys.*

Chem. C 2007, 111, 18871)、基板表面における金ナノ粒子の二次元的な最密充填構造が作製可能である。そこで、分子集合体ナノワイヤ-金ナノ粒子の連結構造に着目して、その電気物性の測定から量子伝導メカニズムの解明と制御に関わる一連の基礎研究を試みる。具体的には、以下の研究項目に関する検討を行った。

- (1) 分子集合体内の電荷移動相互作用と量子伝導メカニズムの解明
- (2) 量子伝導に及ぼす金ナノ粒子のサイズ効果の解明
- (3) 量子伝導に及ぼす有機分子の分子構造および集合状態の解明

以上の研究から、分子性導体のナノスケール化に関する技術を出発点として、ナノワイヤ-ナノ粒子連結系を用いた分子量子エレクトロニクスの実現に向けた基盤研究を行う。

3. 研究の方法

ナノワイヤ-金ナノ粒子連結系では、下層水に導入する金ナノ粒子の濃度に依存して、金ナノ粒子の二次元的な占有状態が制御可能である。基板表面における金ナノ粒子の二次元的な最密充填構造に着目し、その伝導メカニズムの解明を試みる。その際に、ナノワイヤの電子状態が異なる 2 種類の LB 膜（電荷移動型と中性型）を用いて、分子集合体内の電荷移動相互作用が金ナノ粒子の量子伝導に及ぼす効果について検討する。低温における電流-電圧特性の詳細な検討を行うことで、非線形伝導挙動に及ぼす金ナノ粒子のクーロンブロックード挙動（量子伝導）に関する検討を試みる。

薄膜の電子状態、結晶性、電荷移動状態の観点から、赤外・ラマン振動分光、X線回折、電子スピン共鳴並びに電流-電圧 ($I-V$) 特性の温度依存性の詳細から検討する。分子の酸化状態と金ナノ粒子間の距離を算出する事で、金ナノ粒子の帯電エネルギー（孤立粒子： $E_c = e^2 / 2C$, $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r d$ ）と熱エネルギー ($k_B T$) の大小関係から、全温度領域における伝導メカニズムを統一的に理解する。

金ナノ粒子の E_c は、粒子径 d に依存する事が知られている。よりサイズの小さな金ナノ粒子 ($d = 13 \text{ nm}$ と 5 nm) を含む連結構造を作製し、 E_c を増加させた系を構築し、 E_c と $k_B T$ の大小関係をチューニングする。その結果から、量子伝導挙動が出現する温度域と E_c の関

係を導出する。量子伝導の出現は、I-V 特性の温度依存性の測定から評価する。

4. 研究成果

本研究では、研究期間内に、以下の(1)~(4)に関する研究成果を得る事ができた。

(1) 両親媒性と超分子化学の観点から設計した分子性導体が形成する分子集合体ナノワイヤと金ナノ粒子とから成る複合構造の量子伝導特性に関する研究を試みた。分子集合体ナノ構造のナノスケールでの伝導性の評価を、再現性良く実施する為に Point-contact-imaging 原子間力顕微鏡を用いた検討を行った。これまでに、ナノワイヤが形成する Langmuir-Blodgett (LB)膜の電気伝導性に関しては、バルク電極を用いた評価を試みてきた。2008年度は、その一本のサイズが $2 \times 50 \times 1000$ nm である単独のナノワイヤの伝導性評価に PCI-AFM が有用である事を実証した。結果、通常のコンタクトモードを用いた評価では、ナノワイヤ構造が破壊されるのに対して、本測定ではナノ構造を破壊することなく、局所的な電流-電圧特性の評価が可能であった。ナノスケールにおける測定から、単独のナノワイヤのコンダクタンスは、LB 膜を用いたバルク測定に対して、約一桁の上昇が確認された。以上の結果から、LB 膜の伝導挙動が、ナノワイヤ間のホッピング伝導により支配されていると考えられる。

(2) 粒子径 134 nm の金ナノ粒子と電荷移動型ナノワイヤおよび中性型ナノワイヤとの複合ナノ構造を作製し、その量子伝導挙動を評価した。両薄膜構造は、LB 方により、気-液界面から作製した。後者の中性型ナノ構造は、150 K 以下の温度領域で温度に依存しない伝導挙動を示し、5 K における I-V 特性では非線形的な挙動が出現した。I-V 特性は、単電子トランジスタ配列に支配される collective tunneling transport モデルで再現可能であった。また、I-V 特性の詳細な検討から、2次元的な伝導パスの存在が示された。一方、前者の電荷移動型複合ナノ構造でも、同様な量子伝導挙動が観測されたが、伝導パスの次元性は3次元的なものであった。

(3) 基板上に累積したナノワイヤ-金ナノ粒子連結系では、下層水に導入する金ナノ粒子のサイズに依存した伝導性の変化が出現する。その伝導メカニズムの解明のため、直径 13 および 8.5 nm の金ナノ粒子を用いて、ナノワイヤの電子状態と伝導性の相関に着目した研究を行い、ナノ粒子サイズに依存した量子伝導挙動を明らかとした。金ナノ粒子

の帯電エネルギー(孤立粒子: $E_c = e^2/2C$, $C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r d$)は、粒径に反比例して増加する事が知られている。金ナノ粒子のサイズ効果の検討では、約 100 K 以下の温度領域で collective tunneling transport モデルに従う量子伝導挙動を確認した。また、直径が約 8.5 nm の金ナノ粒子を用いた検討から、量子伝導領域における閾電圧および活性化エネルギーの上昇を確認した。低温領域における量子伝導の物理パラメーターは、電流-電圧特性の温度依存性から評価でき、薄膜の電子状態、結晶性、電荷移動状態の観点から、赤外・ラマン振動分光、X線回折、電子スピン共鳴を用いて詳細な評価を試みた。点接触イメージング原子間力顕微鏡 (PCI-AFM) を用いた単一ナノワイヤの伝導物性評価に成功している事から、この手法をサイズの異なる金ナノ粒子とナノワイヤの連結系への拡張を試みた。しかしながら、蒸着により作製した金電極のエッジとナノワイヤ-金ナノ粒子複合構造の境界が明確でなく、精密な伝導性の評価を実現するには至らなかった。

(4) 物質開発の観点から、有効なパイ共役平面を有するポルフィリン誘導体に着目して、金ナノ粒子との複合ナノ構造の作製を行った。末端にチエニル基を有するポルフィリン誘導体が、簡便なキャスト法により金ナノ粒子表面に集積化が可能である事が示された。分子表面積、組成分析、光学スペクトルより、金ナノ粒子表面はポルフィリンのパイ電子により覆われている事が示された。この様な複合ナノ構造に着目して、量子伝導性の出現の観点から、電気伝導度の温度依存性を評価した。室温付近では、熱活性化タイプの半導体的な挙動が観測されるのに対して、50 K 以下の低温領域では、ナノワイヤ-金ナノ粒子連結系と同様に、金ナノ粒子間のトンネル伝導が出現した。これは、ポルフィリン分子のパイ平面を介したトンネル伝導と考えられる。一次元ナノワイヤやパイ平面など多様な有機分子を介した金ナノ粒子間の量子伝導が実現可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 37 件)

- ① R. Tsunashima, D. Long, T. Endo, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, R. Q. Cabrera, P. F. McMillan, P. Kogerler, L. Cronin, Exploring the thermochromism of sulfite-embedded polyoxometalate capsules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7295-7297 (2011) 査読有。
- ② T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, S. Noro, T. Nakamura, Ferromagnetic coupling of [Ni(dmit)₂] anions in (*m*-fluoroanilinium) (dicyclohexano[18]crown-6)[Ni(dmit)₂],

- Dalton Transactions* **39**, 2191-2193 (2010) 査読有.
- ③ T. Akutagawa, H. Koshinaka, Q. Ye, S. Noro, J. Kawamata, H. Yamaki, T. Nakamura, Conformational Polymorph of *o*-Aminoanilinium (dibenzo[18]crown-6) Supramolecules in [Ni(dmit)₂]⁻ Salts, *Chemistry An Asian Journal* **5**, 520-529 (2010) 査読有.
- ④ T. Akutagawa, D. Sato, Q. Ye, T. Endo, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura, [18]crown-6 Rotator in Spin-Ladder Compound of *m*-Aminoanilinium([18]crown-6)[Ni(dmit)₂]⁻, *Dalton Transactions*, **39**, 8219-8227 (2010) 査読有.
- ⑤ Q. Ye, T. Akutagawa, T. Endo, S. Noro, T. Nakamura, R. Xiong, Asymmetrical [Ni(dmit)₂]⁻ Arrangements Induced by (1*R*, 2*R*)-Cyclohexane diammonium - Crown Ether Supramolecules, *Inorganic Chemistry*, **49**, 8591-8600 (2010) 査読有.
- ⑥ S. Jayanty, T. Akutagawa, T. Nakamura, Highly Polar 7,7-Bis(*N,N*-dimethyl piperazinium)-8,8-dicyanoquinodimethane in [Ni(dmit)₂]⁻ Salt; Crystal Structure and Magnetic Properties, *CrystEngComm*. **12**, 4087-4090 (2010) 査読有.
- ⑦ Q. Ye, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, R. Xiong, Polymorphism and Magnetism of *cis*-Cyclohexane-1, 4-diammonium(Dicyclohexano [18]crown-6)₂[Ni(dmit)₂]₂ Salts, *Cryst. Growth & Des.* **10**, 4856-4860 (2010) 査読有.
- ⑧ Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, Electron transport in a gold nanoparticle assembly structure stabilized by a physisorbed porphyrin derivative, *Phys. Rev. B*. **82**, 205420-1 205420-6 (2010) 査読有.
- ⑨ T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, Ferroelectricity and polarity control in solid state flip-flop supramolecular rotators, *Nature Materials* **8**, 342-347 (2009) 査読有.
- ⑩ T. Akutagawa, K. Shitagami, M. Aonuma, S. Noro, T. Nakamura, Ferromagnetic and Antiferromagnetic Coupling of [Ni(dmit)₂]⁻ Anion Layers Induced by Cs⁺₂(benzo[18]crown-6)₃ Supramolecule, *Inorg. Chem.* **48**, 4454-4461 (2009) 査読有.
- ⑪ T. Endo, T. Akutagawa, T. Kajiwara, K. Kakiuchi, Y. Tatewaki, S. Noro, T. Nakamura, Langmuir-Blodgett Films of Charge-Transfer Complexes: Ethylenedithio-Substituted Amphiphilic Bis-TTF Macrocycle and F₄TCNQ or Br₂TCNQ, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82**, 968-974 (2009) 査読有.
- ⑫ C. Streb, R. Tsunashima, D. A. MacLaren, T. McGlone, T. Akutagawa, T. Nakamura, A. Scandurra, B. Pignataro, N. Gadegaard, L. Cronin, Supramolecular Silver Polyoxometalate Architectures Direct the Growth of Composite Semiconducting Nanostructures, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6490-6493 (2009) 査読有.
- ⑬ T. Akutagawa, R. Jin, R. Tunashima, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, Molecular-Assemblies of Amphiphilic Gigantic {Mo₁₅₄}-Ring: (Dimethyloctadecylammonium)₂₀ [Mo₁₅₄O₄₆₂H⁺₈(H₂O)₉₀], *Langmuir* **24**, 231-238 (2008) 査読有.
- ⑭ T. Akutagawa, D. Endo, F. Kudo, S. Noro, S. Takeda, L. Cronin, T. Nakamura, A Solid State Supramolecular Rotator Assembled from a Cs-Crown Ether Polyoxometalate-Hybrid: (Cs⁺)₃([18]crown-6)₃(H⁺)₂[PMo₁₂O₄₀]. *Crystal Growth & Design*, **8**, 812-816 (2008) 査読有.
- ⑮ T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda, T. Nakamura, Solid State Molecular Rotators of Anilinium and Adamantylammonium in [Ni(dmit)₂]⁻ Salts with Diverse Magnetic Properties, *Inorg. Chem.* **47**. 5951-5962 (2008) 査読有.
- ⑯ R. Tsunashima, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, H. Kawakami, K. Toma, Fullerene Nanowires: Self-Assembly Structures of a Low-Molecular-Weight Organogelator Fabricated by the Langmuir-Blodgett Method, *Chem. Eur. J.* **14**, 8169-8176 (2008) 査読有.
- ⑰ T. Akutagawa, T. Nakamura, Supramolecular approach for solid state Brownian rotators, *Dalton Transaction* 6335-6345 (2008) 査読有.
- ⑱ R. Tsunashima, Y. Noda, Y. Tatewaki, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Matsumoto, T. Kawai, Electrical Resistivity of Individual Molecular-assembly Nanowires of Amphiphilic bis-tetrathiafulvalene/2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane Charge Transfer Complex by PCI-AFM, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 173102 (2008) 査読有.
- [学会発表] (計 52 件)
- ① T. Akutagawa, Molecular Fluctuation and Dielectric Response in Flexible Supramolecular Complexes, International Symposium on Advanced Soft Materials, Kumamoto (2010). 11.24-26).
- ② 芥川 智行; 電子活性な分子集合体の設計から機能性材料の開拓; 山口大学大学院理学研究科講演会: 山口大学 (2010.10.5)
- ③ 野田 祐樹, 芥川 智行, 野呂 真一郎, 中村 貴義; イミン部位の相互作用を利用した

ポルフィリン - 金ナノ粒子集積体の作製と電気伝導：第3回分子科学討論会：名古屋大学（2009.9.21-24）

- ④ Y. Noda, S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, Fabrication of Gold Nanoparticle Assemblies Connected by Double-decker Phthalocyanine Complex via van der Waals Interactions, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), Tuskuba (2010. 9. 19-20).
- ⑤ 野田 祐樹, 野呂 真一郎, 芥川 智行, 中村 貴義；ポルフィリン誘導体 - 金ナノ粒子複合構造の作製：第62回コロイドおよび界面化学討論会：岡山理科大学（2009. 9.17-19）
- ⑥ 福原 克朗, 野田 祐樹, 野呂 真一郎, 芥川 智行, 中村 貴義；TTF 誘導体-金ナノ粒子複合 LB 膜の量子伝導に与える金ナノ粒子サイズの影響：第62回コロイドおよび界面化学討論会：岡山理科大学（2009. 9.17-19）
- ⑦ 野田 祐樹, 野呂 真一郎, 芥川 智行, 中村 貴義；フタロシアニンダブルデッカー-金ナノ粒子集積体の量子伝導挙動；分子科学討論会 2010：大阪大学豊中キャンパス（2010.9.14-17）
- ⑧ 野田 祐樹, 芥川 智行, 野呂 真一郎, 中村 貴義；金ナノ粒子-ポルフィリン誘導体からなる集積体の電気伝導挙動：日本物理学会 2009 年秋季大会：熊本大学（2009. 9.10-13）
- ⑨ 福原 克朗・野田 祐樹・帯刀 陽子・野呂 真一郎・芥川 智行・中村 貴義：マクロサイクリック TTF-金ナノ粒子複合 LB 膜の電気伝導性に及ぼす金ナノ粒子のサイズ効果：日本化学会第 89 春季年会：日本大学理工学部舟橋キャンパス（2009. 3.27-30）
- ⑩ Y. Noda, Y. Tatewaki, T. Akutagawa, T. Nakamura, Charge Transport Behavior of Hybrid Structures between Gold Nanoparticles and TTF Derivatives, Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5), Miyazaki International Conference Hall (2009. 3.15-18).
- ⑪ T. Endo, T. Akutagawa, T. Kajiwara, K. Kakiuchi, Y. Tatewaki, S. Noro, T. Nakamura, Langmuir-Blodgett Films of Charge-Transfer Complexes: Ethylenedithio-Substituted Amphiphilic Bis-TTF Macrocycle and F4TCNQ or Br2TCNQ, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2008), (Kobe Portopia Hotel, Japan, 2008.12.16-18)
- ⑫ T. Akutagawa, Protonic, Ionic, and Molecular Motions in Organic Solid for Conducting and

Ferroelectric Materials, Special Lecture in Nanjing University in China. (Nanjing, China, 2008. 11. 6)

- ⑬ 福原 克朗, 野田 祐樹, 帯刀 陽子, 野呂 真一郎, 芥川 智行, 中村 貴義, Jan BECHER：新規超薄膜のナノ物性評価：第 61 回コロイドおよび界面化学討論会：九州大学（2008.9.7-9）
- ⑭ T. Akutagawa, Y. Noda, Y. Tatewaki, T. Nakamura, Quantum Conducting Behaviour of Gold Nanoparticles - Molecular Nanowires Hybrids, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2008 (Porto de Galinhas, Brazil, 2008 7. 6-11)

〔図書〕（計 7 件）

- ① 芥川 智行, 中村 貴義：現代 界面コロイド科学の辞典；日本化学会編，丸善、pp162-163 (2010)
- ② 芥川 智行：有機強誘電体の新展開：化学と工業；62(9), pp 986-987 (2009)
- ③ 芥川 智行, 中村 貴義；配位空間の化学—最新技術と応用—：誘電物性：北川進 編著；シエムシー出版 pp 290-297 (2009)
- ④ 芥川 智行, 中村 貴義；超分子サイエンス & テクノロジー：監修 国武豊喜 N T S 出版、分子性導体デバイス pp 618 - 627 (2009)
- ⑤ 芥川 智行；有機強誘電体の新展開、化学と工業；62(9), pp 986-987 (2009)
- ⑥ 芥川 智行, 中村 貴義；遷移金属錯体の固体物性化学；錯体化学会選書 3；三共出版；山下正廣、小島憲道 編著；p.375 - 390 (2008).
- ⑦ 芥川 智行；分子エレクトロニクスの話：齊藤軍治 編著 5章 p. 90-102 ケイ・ディー・ネオブック 化学同人(2008)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/akutagawa/Homepage2010/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

芥川 智行 (AKUTAGAWA TOMOYUKI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：60271631

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：