磁場による中性ニッケル錯体オリゴマーの伝導性質の改良

Improvement of electrical conducting properties of neutral nickel complex oligomers by magnetic field

大府大院理,杉本 豊成、林 寿樹 熊本大工 黒田 規敬

東北大金研 渡辺 和雄、茂木 巌

T. Sugimoto A , T. Hayashi A , N. Kuroda B , K. Watanabe C , I. Mogi C

^ADepartment of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka Prefecture University

^BDepartment of Mechanical Engineering and Materials Science, Kumamoto University

^CInstitute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

これまで、テトラチアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体モノアニオンのナトリウム塩のメタノール溶液を板状の白金電極を用いて定電流電解酸化すると、電極表面上に対応する中性のニッケル錯体のオリゴマー(1)の黒色薄膜が得られた。この薄膜の反射スペクトルの測定により、

今年度、上記のニッケル錯体モノアニオンの電解酸化をシリコンウエハ電極を用いてゼロ磁場下と5Tの磁場下でそれぞれ行い、シリコンウエハの(001)面上に析出した(1)の薄膜のSEMを測定した。両薄膜のSEMイメージを比較することにより、(1)のオリゴマー鎖の配向に与える磁場効果について検討した。

1

2. 実験

アルゴン雰囲気下メタノール中テトラキス(シアノエチレンチオ)テトラチアフルバレン(2)と5当量のナトリウムメトキシドと反応させた。その後、1当量の酢酸ニッケルのメタノール溶液を徐々に加えて、テトラチアフルバレンテトラチオレートニッケル錯体のモノアニオンのナトリウム塩の均一な黒渇色溶液を得た。このメタノール溶液を2つに等分して電解セルに加え、陽極にシリコンウへハ(001)、陰極に棒状白金を用いて、20°Cアルゴン雰囲気下1.0μAの一定電流値でゼロ磁場下および5T磁場下でそれぞれ電解酸化を行った。3日後、表面が少し黒ずんだシリコンウエハを溶液から取り出し、メタノールで洗浄後自然乾燥させた。(1)の薄膜が形成された両シリコンウエハのラマンスペクトルおよびSEM測定を行った。

3. 実験結果

ゼロ磁場下と 5 T の磁場下で得られた(1)の薄膜のラマンスペクトルを測定した。5 T 磁場下の薄膜を Fig. 1 に示す。ゼロ磁場下の薄膜のスペクトルもほぼ同じであった。365 cm $^{-1}$ に Ni-S 結合の伸縮モード、493 cm $^{-1}$ にテトラチアフルバレン骨格の中央部にある S_2 C= CS_2 部位の面内 C=C と C-S 結合の

混合伸縮モード、そして $1,200-1,500 \, \mathrm{cm}^{-1}$ の広い 範囲に渡って有機伝導体に特徴的な C=C 結合の 伸縮モードがそれぞれ観測された。なお、 $520 \, \mathrm{cm}^{-1}$ と $960 \, \mathrm{cm}^{-1}$ の吸収ピークはシリコンウエハによ るものである。このことより、シリコンウエハ (001)面上に伝導性の (1) の薄膜が形成されてい ることが示された。

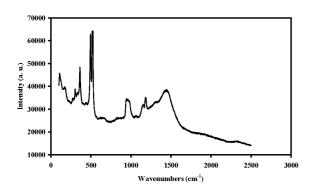
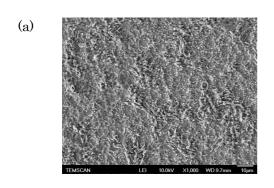
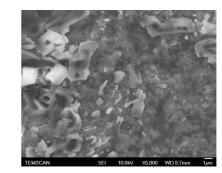


Fig. 1 5 T 磁場下でシリコンウエハ(001)面上に 作成された(1)の薄膜のラマンスペクトル

次に、ゼロ磁場下および 5 T 磁場下で作成された (1) の薄膜の SEM 図を Fig 2 と Fig. 3 にそれぞれ示す。いずれの薄膜も数μm サイズの粒塊と大きなサイズの板状晶から構成されている (Fig. 2a、Fig. 3a)。ゼロ磁場下で作成した薄膜では粒塊に対して板状晶の割合が大きく (Fig. 2b)、膜表面は著しく粗くなっている。さらに、膜の所々で亀裂も見られる (Fig. 2c)。一方、5 T の磁場下で作成した薄膜は数μm サイズの均一な粒塊により構成されており (Fig. 3b)、所々に板状晶が付着しているだけである。膜の亀裂も全く存在しない。従って、この薄膜の表面は、ゼロ磁場下で作成した薄膜と異なり極めて滑らかである。





(b)

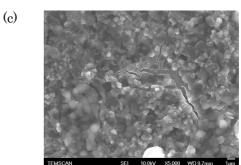
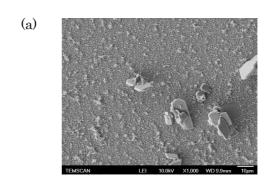


Fig. 2 (a) ゼロ磁場下で作成された(1)の薄膜の SEM 図。(b)、(c) 異なる部位の拡大図



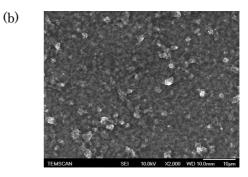


Fig. 3 (a) 5 T 磁場下で作成された (1) の薄膜の SEM 図。(b) 拡大図

4. まとめ

今回のシリコンウエハ(001)面上に析出された

(1) の薄膜の SEM 測定により、(1) の数 μ m サイズの粒塊に加えて、より大きなサイズの板状晶により薄膜が形成されていることが判明した。さらに、磁場下で作成すると、(1) の数 μ m サイズの粒塊による均一な薄膜が生成することも明らかになった。5 T の磁場下で作成した(1)の薄膜がゼロ磁場下で作成された(1)の薄膜よりも著しくより滑らかな表面を有していることが、より高い電気伝導度を示した理由と考えられる。しかし、各々の数 μ m サイズの粒塊内で(1)のオリゴマー鎖がどのように配向し、また磁場が(1)のオリゴマー鎖の配向に如何なる影響を及ぼすのかは不明である。

参考文献

- [1] 横大路友紀、熊本大学工学部平成18年度卒業論文
- [2] 杉本豊成、林 寿樹、黒田規敬、中島浩志、 横大路友紀、渡辺和雄、茂木 巌、東北大金研・ 強磁場超伝導材料研究センター 平成18年度年 次報告