

化学ドープした C_{60} 、 C_{120} および C_{60} ナノウィスカーノの構造解析

Structural Analyses of Chemical Doped C_{60} , C_{120} and C_{60} -nanowhiskers

谷垣勝己^{a,b}、熊代良太郎^a、大橋弘孝^a、廣芝伸哉^a、赤田美佐保^a、藤城太樹^a、良知健^a
宮田直樹^a、渡辺麻子^a、大坂恵一^c、加藤健一^c、高田昌樹^c

Katsumi TANIGAKI^{a,b}, Ryotaro KUMASHIRO^a, Hirotaka OHASHI^a, Nobuya HIROSHIBA^a
Misaho AKADA^a, Taiju FUJIKI^a, Takeshi RACHI^a, Naoki MIYATA^a, Asako WATANABE^a
Kei-ichi OHSAKA^c, Kenichi KATO^c, and Masaki TAKATA^c

^a 東北大学、^bCREST/独立行政法人科学技術振興機構、^cJASRI/SPring-8

^aTohoku University, ^bCREST/JST, ^cJASRI/SPring-8

ヨウ素ドープした C_{60} ナノウィスカーノの構造的特徴と電気伝導特性との関連について、 C_{60} および C_{60} ダイマー (C_{120}) と比較することで検討した。X 線回折測定の結果から、 C_{60} ナノウィスカーノ結晶中の C_{60} 分子の配列は C_{60} 固体結晶と同様であり、 C_{120} のような分子間の化学結合が存在しないことが示唆された。 C_{60} ナノウィスカーノにおいてヨウ素ドープにより現れる $2\theta 15^\circ$ から 20° の範囲の鋭い回折ピークの強度がドープ量によって変化し、それに伴いヨウ素ドープ C_{60} ナノウィスカーノにおける特異な抵抗率の挙動も変化することがわかった。

In this study, we present the results of Xray diffraction measurements of the iodine doped C_{60} nanowhisker, and discuss their structural and electrical characteristics by comparison with C_{60} and C_{60} dimer (C_{120}) solids. XRD results show there are no chemical bondings between C_{60} molecules in the C_{60} nanowhisker crystal. Several sharp peaks in the 2θ range from 15 to 20 were appeared by iodine doping, and intensities of these peaks and temperature dependences of electrical resistivity were changed by iodine doping levels.

背景

多面体ネットワーク構造による階層的な構造設計が可能なクラスタ物質は、材料・物質科学分野においてこれまでの材料設計の概念を一変させた、重要な物質である。それまで微細加工あるいは原子マニュピレーション手法によりナノ構造を有する材料開拓を目指していた技術が、“自己組織化”という新しい

概念に基づいて、ボトムアップ型と称される単位積み上げ型手法による物質開発へと展開している。IV 族元素、特に炭素元素からなるナノクラスタ物質であるフラーレンならびにその関連物質は、多様な電気的物性を示すことから、電子デバイス材料として注目を集めている。近年新たに見出されたフラーレン物質結晶である C_{60} ナノウィスカーノは、 C_{60} 分子

が結晶成長軸方向に一次元的に配列した特徴的な構造を有すると考えられ[1]、またその構造に由来した新たな物性の発現が期待されることから、ナノ電子材料としても興味深い物質である。しかしながら結晶構造の詳細、特に結晶中の C_{60} 分子配列に関しては未だ明らかにされていないのが実情である。

本研究課題申請は C_{60} 、 C_{120} (C_{60} ダイマー) と比較することにより C_{60} ナノウィスカーエレクトロードに化学ドープした C_{60} ナノウィスカーエレクトロードの示す特異な伝導特性との関係を明らかにするための X 線精密構造解析に関する研究である。ここではヨウ素をドープした C_{60} 、 C_{120} 、および C_{60} ナノウィスカーエレクトロードについて、結晶構造と伝導特性との関連を報告する。

実験

C_{60} ナノウィスカーエレクトロード試料はイソプロパノール／トルエン溶媒による液-液界面法により合成した[1]。ヨウ素ドープは真空熱処理した試料に対して気相で行った。X 線回折測定は BL02B2 において粉末法で行った。

結果および考察

Fig.1 にヨウ素ドープ前後の C_{60} ナノウィスカーエレクトロード試料についての、X 線回折パターンを示す。ドープ前の試料において $2\theta \sim 15^\circ$ 以下に観測された 3 本のシャープな回折ピークは C_{60} で観測されたピークと 2θ 位置がほぼ等しく、すなわち C_{60} ナノウィスカーエレクトロード中の C_{60} 分子の配列は C_{60} 固体結晶と同様であり、 C_{120} のような分子間の化学結合が存在しないことを示唆している。 C_{60} ナノウィスカーエレクトロードにヨウ素をドープすることで新たに $2\theta \sim 15^\circ$

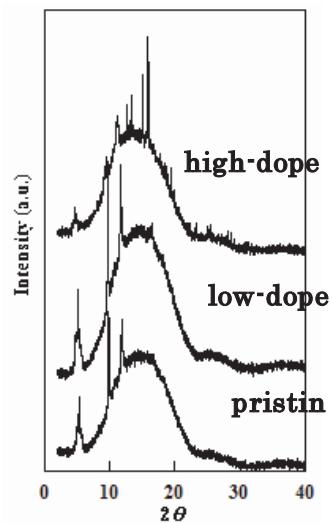


Fig.1 XRD patterns of pristine and I_2 -doped C_{60} nanowhisker samples.

付近のシャープな回折ピークが出現するが、それらの強度はドープ量に依存することがわかる。これに対応するように、ヨウ素ドープ C_{60} ナノウィスカーエレクトロードにおける電気抵抗率の温度依存性においては、150K から 260K の間で抵抗率の傾きが変化する特徴的な挙動を示すが、その挙動はドープ量の増加とともに変化する。 C_{120} ではこのような変化は観測されず、また C_{60} においては 260K での構造相転移に起因すると考えられる変化が観測され、これは上に述べた C_{60} ナノウィスカーエレクトロード中の C_{60} 分子の状態についての推測を支持するものである。

今後の課題

本研究結果より、 C_{60} ナノウィスカーエレクトロード中の C_{60} 分子配列に関する知見が得られた。またヨウ素ドープした C_{60} ナノウィスカーエレクトロードの電気伝導特性と結晶構造との関連が示唆された。また、高輝度光を用いた構造解析がナノスケールにおける材料設計に非常に有効であることを示した。今後引き続き、 C_{60} ナノウィスカーエレクトロードにおける伝導特性と結晶構造との

関係を明らかにし、デバイス創製への展開を目指した実験を計画したい。

発表論文

- [1] R. Kumashiro, K. Tanigaki, T. Fujiki, and K. Miyazawa, 13th International Symposium on Intercalation Compounds (France, June, 2005)
- [2] 熊代良太郎, 藤城太樹, 赤坂健, 高云燕, 村田靖次郎, 小松紘一, 加藤健一, 大坂恵一, 高田昌樹, 渕淳一, 宮澤薰一, 谷垣勝己, 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (2005 年 7 月)

文献

- [1] M. Tachibana, K. Kobayashi, T. Uchida, K. Kojima, M. Tanimura and K. Miyazawa, *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 279 (2003).