高導電性低次元 C_{60} ポリマー薄膜の形成

Formation of highly conductive low-dimensional C_{60} polymer films

名大院工　○中谷 真人，梅田 慎太朗，渡邊 真太，尾上 順

Nagoya Univ., ○Masato Nakaya, Shintaro Umeda, Shinta Watanabe, Jun Onoe

E-mail: m-nakaya@nucl.nagoya-u.ac.jp

はじめに:　高いゼーベック係数を示す機能性分子膜が次々と報告されて以来，その高効率熱電変換素子への応用に関心が寄せられている．実用化に向けての肝となるのは，機能性分子膜の導電性の制御および熱的安定性の向上である．我々は，分子同士を共有結合で連結させて低次元ネットワーク化することで高性能熱電変換材料を創製する研究を進めている．これまで，C_{60} 薄膜へ電子線（EB）を照射することにより，C_{60} 同士が融合反応し曲面構造で連結された 1 次元ピーナッツ型 C_{60} ポリマーが形成されることを報告してきた[1]．本研究では，EB 誘起 C_{60} ポリマー薄膜が高い熱的安定性を有することや，EB 誘起重合反応とアルカリ金属ドーピングを組み合わせることにより，C_{60} 薄膜の電気抵抗率を広範囲（10^5 ~ 10^{-3} Ωcm）で制御できることを見出したので報告する．

実験方法:　試料の作製・評価を 10^{-6} Pa 以下の超高真空下で一貫して行った．真空蒸着法により雲母上へ厚さ 200 nm の高配向 C_{60} 薄膜を形成し，そこへ 3 keV の電子線をドーズレート 6.6×10^{14} $cm^{-2}s^{-1}$ で照射した．その後，EB 照射 C_{60} 薄膜の電気抵抗率 ρ を四探針法によって室温下で計測した．

実験結果:　EB 照射時間に対する C_{60} 薄膜の抵抗率の変化を調べたところ（図 1a），照射時間と共に単調減少し，100 時間照射後には ρ ~ 5×10^{-1} Ωcm で飽和した．この値は C_{60} 薄膜への光照射によって形成される 2D ダンベル型ポリマー薄膜の抵抗率（~10^3 Ωcm）と比べても十分に小さい．さらに，100 時間 EB 照射した C_{60} 薄膜を 673 K まで加熱したところ，抵抗率はさらに 8×10^{-2} Ωcm まで減少した．この温度は C_{60} 間のダンベル結合の解消（~400 K）や C_{60} の脱離（~570 K）が誘起される温度よりも十分高い．以上の結果は，C_{60} 薄膜へ EB 照射すると分子間融合反応が進行し金属的一次元ピーナッツ型 C_{60} ポリマー（図 1a 下の挿入図）が形成されることを示した光電子分光の結果[1]と対応する．さらに，EB 照射 C_{60} 薄膜へ少量のカリウム原子をドープすることで，抵抗率を ~10^{-3} Ωcm まで減少させることにも成功した（図 1b）．本講演では，導電性が制御された C_{60} 薄膜の熱電変換特性についても報告する．

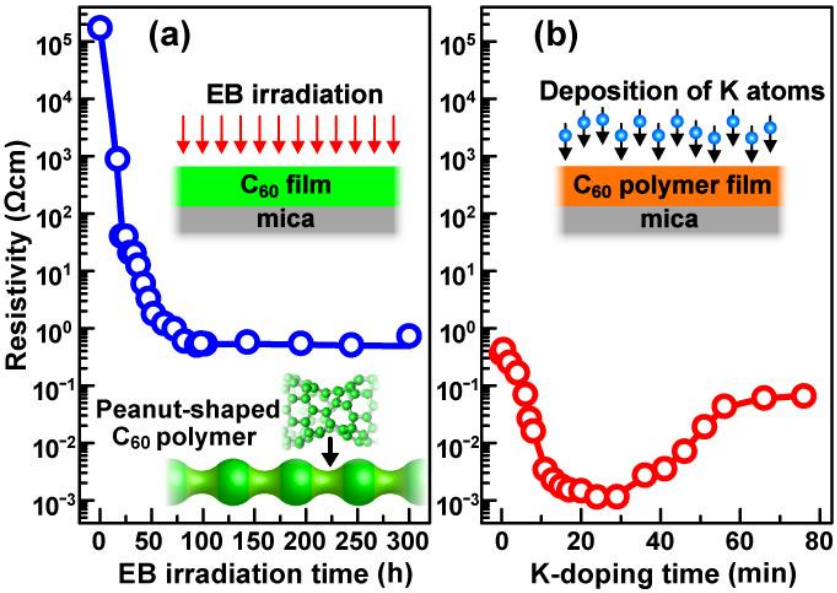

Fig. 1. Change in the resistivity of (**a**) C_{60} film as a function of EB-irradiation time and of (**b**) peanut-shaped C_{60} polymer film as a function of K-doping time.

[1] J. Onoe *et al.*, *Europhys. Lett.* **97**, 27001 (2012).