

## 1A19

### 負のガウス曲率をもつピーナッツ型フラーレンポリマーの 電子・電気物性

(東工大原子炉研<sup>1</sup>、分子研 UVSOR<sup>2</sup>、千葉大院自然<sup>3</sup>、北大院工<sup>4</sup>、横国大院工<sup>5</sup>、Babes-Bolyai 大物理<sup>6</sup>) ○尾上 順<sup>1</sup>、伊藤孝寛<sup>2</sup>、木村真一<sup>2</sup>、落合勇一<sup>3</sup>、戸田泰則<sup>4</sup>、大野かおる<sup>5</sup>、T.A. Beu<sup>6</sup>

#### 【はじめに】

我々はこれまでフラーレン薄膜に電子線を照射することにより、室温・大気下で金属的導電性を示すピーナッツ型フラーレンポリマーが生成することを発見した (Fig. 1) [1]。四端子測定により得られた比抵抗は 1–10  $\Omega\text{cm}$  と  $\text{C}_{60}$  固体のそれ ( $10^8\text{--}10^{14}$   $\Omega\text{cm}$ ) に比べて桁違いに減少していることがわかった。このピーナッツ型構造は、これまでの  $\pi$  電子共役系物質とは異なり、負のガウス曲率を持ち、トポロジカルな観点からも興味深い。

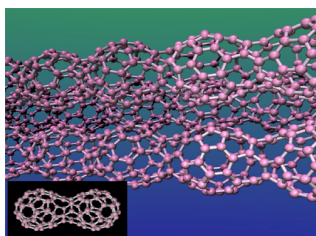


Figure 1. Schematic illustration of quasi-1D peanut-shaped  $\text{C}_{60}$  polymers.

ピーナッツ型フラーレンポリマーの導電性の起源を解明するために、その電子および電気物性を調べたので報告する。

【結果と考察】フラーレン薄膜を鏡面研磨した銅基板表面に真空蒸着法により作製した後、電子線照射前後における価電子構造の変化を調べた。Figure 2 に価電子スペクトルの結果を示す。電子線を照射する前のフラーレン薄膜 (青線) では、 $E_F$  端から 2.2 eV 付近に HOMO バンドが観測されている。これに対して、電子線照射により生成したピーナッツ型フラーレンポリマー (赤線) では、HOMO バンドの状態密度が減少し、それに伴い状態密度が  $E_F$  端へ伸びていることがわかる。挿入図に  $E_F$  端近傍を拡大したスペクトルを示す。ピーナッツ型フラーレンポリマーの状態密度が  $E_F$  端を横切っていることから、ピーナッツ型フラーレンポリマーが金属的であることが分かる[2]。

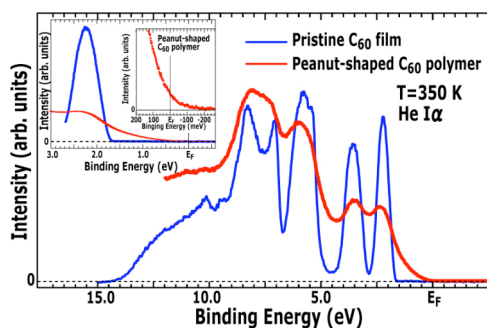


Figure 2. *In situ* high-resolution UPS spectra of pristine  $\text{C}_{60}$  film (blue line) and peanut-shaped  $\text{C}_{60}$  polymer (red line). Inset shows the UPS spectrum of the peanut-shaped  $\text{C}_{60}$  polymer near the Fermi level [2].

基板温度を 350, 200, 150, 100, 50 K と変化させ、 $E_F$  端近傍におけるスペクトル形状の温度依存性を調べた結果、スペクトル形状は 2 次元や 3 次元の金属が示す  $E_F$  端での不連続変化は見られず、擬 1 次元金属のスペクトル形状と非常に良く似ていることがわかった。100 K 以下で形状が若干変化し、微小ではあるがエネルギーギャップが生成した可能性がある[3]。

また、二色励起ポンプ・プローブ時間分解分光の測定（サンプルは一度大気に暴露している）からも、60 K 付近で光励起した電子の緩和時間が急激に増加することから、何らのエネルギーギャップが生じたことを示唆する結果も得られている[4]。

つぎに、ピーナッツ型フラーレンポリマー薄膜の電子輸送特性を詳しく調べるために、真空下で電気伝導特性の温度依存性を調べた[5]。電子線照射により生成したピーナッツ型フラーレンポリマー薄膜を一旦大気に曝した後、高真空 ( $10^{-6}$  Torr) チャンバーに入れ、マスクを介して金薄膜を蒸着し四端子測定用電極を形成した後、基板温度を 400 K から 9 K の温度領域において変化させ、膜抵抗の温度依存性を調べた。Figure 3 に抵抗値のアレニウスプロットを示す。

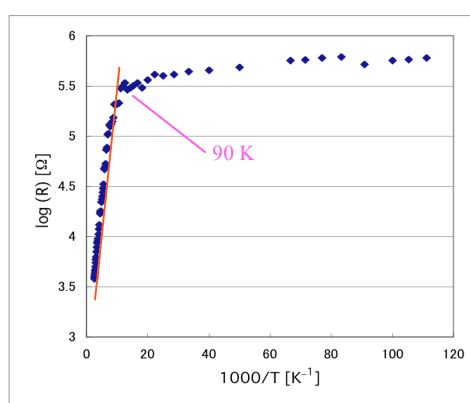


Figure 3. Arrhenius plot of the resistance of the peanut-shaped  $C_{60}$  polymer [3].

90 K 前後で、伝導特性が大きく変化していることが分かった。400 K から 90 K までの温度領域では、電子輸送特性は熱的励起による伝導機構であり、その活性化エネルギーは 60 meV であった。これは、カーボンナノチューブのそれと同程度の値（多層ナノチューブの場合 100 meV）であり、ピーナッツ型フラーレンポリマーがナノチューブ同様にナノエレクトロニクスへの応用が期待できる。90 K 以下における電気伝導機構については、variable range hopping 伝導機構で説明できる。

これまでの実験結果から、ピーナッツ型フラーレンポリマーが擬 1 次元構造をしている可能性がでてきた。さらに実験的に検証することと並行して、1 次元ピーナッツ型構造が理論的に金属であるかどうかを 3 種類のモデル構造について第一原理計算により検討した結果、Stone-Wales 転移から予想される高い対称性をもつピーナッツ型構造または 5,8 員環で構成される擬 1 次元ピーナッツ型構造が候補として考えられる[6,7]。詳細は当日報告する。

【まとめ】負のガウス曲率をもつ新しい  $\pi$  電子共役系である擬 1 次元ピーナッツ型フラーレンポリマーの電子物性として価電子構造および電子輸送特性についての結果および候補となるモデル構造の第一原理計算結果から、(1) ピーナッツ型フラーレンポリマーは擬 1 次元構造を形成している可能性が高いこと、(2) 光電子分光、四端子測定、光学測定から、低温において、電子構造変化（転移）が見られること、(3) 電子伝導の活性化エネルギーがナノチューブと同程度であり、ナノチューブと異なりフラーレン薄膜に電子線を照射することで金属的ピーナッツ型ポリマーを作製できることから、従来のプロセス技術が使える点で、ナノエレクトロニクスへの応用が大いに期待できること、の結果が得られた。

参考文献 [1] APL **82**, 595 (2003). [2] PRB **75**, 233410 (2007), [3] J. Phys. Conf. Ser. **81**, 899 (2007), [4] unpublished data, [5] unpublished data, [6] PRB **72**, 155416 (2005); PRB **74**, 195426 (2006), [7] JPCB**110**, 22374 (2006).