

Title	振動分光と構造解析による分子性固体へのインターカレーションの研究
Author(s)	伊藤, 崇芳
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2158
Rights	
Description	Supervisor:三谷 忠興, 材料科学研究科, 博士

振動分光と構造解析による分子性固体へのインターカレーションの研究

三谷研究室 040003 伊藤 崇芳

【背景と目的】

分子性固体は構成要素である分子の間に他の物質をインターカレーションすることが可能であり、インターカレーションされる物質と電荷のやり取りが行われることによりその構造、物性が変化する。これらの物質においてその構造と分子の電荷状態は非常に重要な要素となる。図 1 に示したフラーレン C_{60} の例にも見られるように[1][2]、必ずしも単結晶が得られない試料に対しても、薄膜、粉末に対し、インターカレントの量を広い範囲で変化させることによって、多様かつ特異な、構造、電荷状態、物性が見られる可能性がある。

そこで、本研究ではホスト物質として、いずれも炭素の結合のみで構成される材料であるペンタセン ($C_{22}H_{14}$)、フラーレン C_{70} という分子性固体、及びこれらと同様にファンデルワールス力による凝集をおこしているカーボンナノチューブを選んだ。これらに対してアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲンを様々な組成でインターカレーションすることにより化合物を合成し、これにより低濃度状態と高濃度状態を比較し、組成に依存した特異な状態を明らかにすることを目的とした。

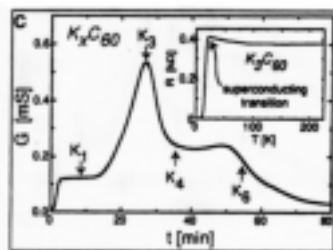
【実験】

ペンタセン薄膜試料の抵抗率を測定しながらのインターカレーションは、測定器に繋がった測定用のセルにペンタセン薄膜とインターカレントを封入して行った。粉末試料の合成はペンタセン粉末あるいは C_{70} 粉末とインターカレントをパイレックス管または石英管に封入し、これを恒温炉に入れることで行った。粉末 X 線回折実験は SPring-8 の放射光を用いて行い、解析には Rietveld 法を用いた。ラマン分光は波長 633 nm および 514 nm のレーザー光を励起光として用い顕微ラマン装置を用いて行った。振動計算はガウシアン 98 によって行った。

【結果と考察】

ペンタセン

ペンタセンは、固体では図 2 に示したように 2 次元シートが積層した構造をとっており[3]薄膜での電荷移動度が大きな値を示すことから[4]、有機分子素子の分野で特に注目されている物質であり、またアルカリ金属、ヨウ素を薄膜にインターカレーションすると電気伝導度が飛躍的に上昇することも報告されており興味深い物質である[5][6]。



組成	物性	構造
A_6C_{60}	I	立方晶
A_4C_{60}	I	正方晶
A_3C_{60}	SC	立方晶
A_1C_{60}	SDW	一次元ポリマー

(A: アルカリ金属)

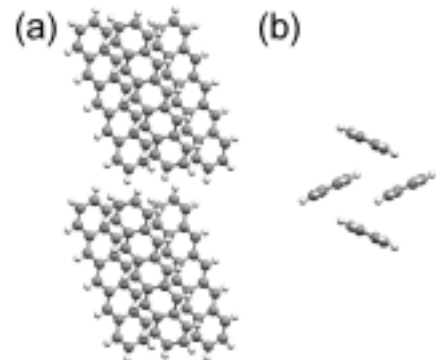


図 1 組成変化によるアルカリ金属 C_{60} の変化

(左) C_{60} 薄膜の電気伝導度変化[1]

(右) 粉末の構造、物性変化[2]

図 2 ペンタセンの結晶構造

(a)ac 面(b)ab 面

ペンタセンへのヨウ素のインターカレーションでは、まず抵抗率を測定しながらのヨウ素のペンタセン薄膜へのインターカレーションにより、従来知られている抵抗率が低い相 (図 3 の I の領域) だけではなく、ヨウ素の濃度がさらに大きくなった時に現れる抵抗率が高い相 (図 3 の II の領域) が存在することが明らかになった。

様々な組成でのペンタセン粉末へのヨウ素インターカレーションを行った結果、粉末でもこれらの二つの相、低濃度相と高濃度相に相当する試料が合成できることが図 4 に示した粉末 X 線回折実験の結果から明らかになり、それぞれの相が図 4 の $x=2$ 近辺と $x=8$ 近辺に観られる。さらに、ヨウ素の伸縮振動の波数を示すラマン分光の結果 (図 5) と X 線構造解析によりそれぞれの相で、インターカレーションされたヨウ素が異なった形状でペンタセン結晶内に入り込んでいることが明らかになった。具体的には、低濃度相ではヨウ素は主に I_3 という状態を取っており、積層しているペンタセン層の間に位置している (図 6)。一方で高濃

度相ではヨウ素は I_5^- という状態を取っており、図 7 のようにペンタセンの層の中にも入り込むことで 2 次元シート形成を阻害している。この構造の違いが抵抗率の違いにも現れていると考えられる。また、本研究の結果からは低濃度相でのペンタセン分子の価数はほぼ+1 価という半充填状態となっているが、薄膜での低濃度相が金属的な伝導特性を示すという報告[7]を考慮すると、厳密にはペンタセン分子の価数が+1 からわずかにずれることによりこのような伝導特性を示している可能性も有る。

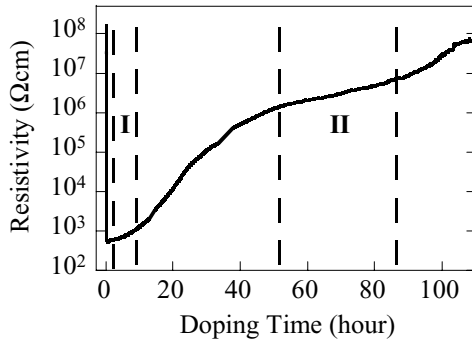


図 3 ペンタセン薄膜のヨウ素インターカレーションによる電気抵抗の変化

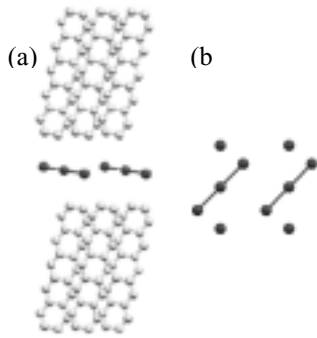


図 6 ヨウ素インターカレーションペンタセンの低濃度相の結晶構造
(a)ac 面(b)ab 面(ペンタセン分子は省略)

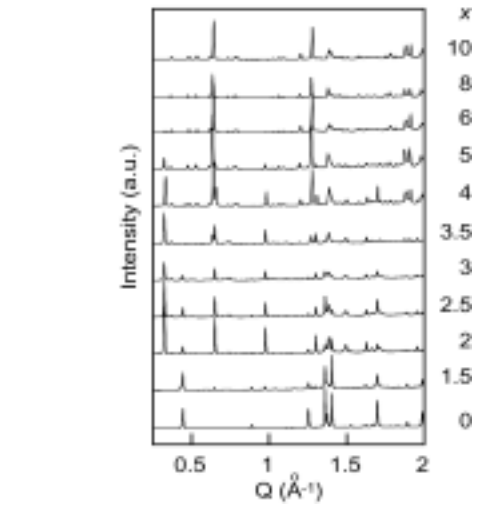
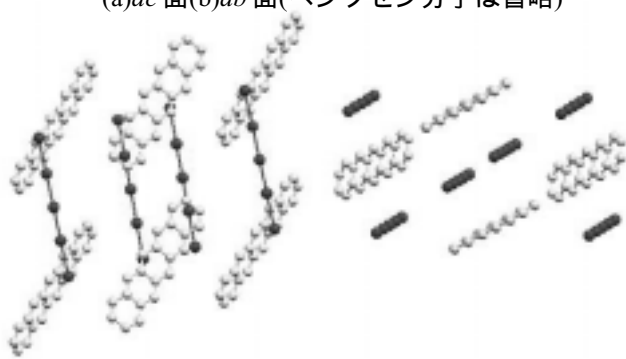


図 4 ヨウ素インターカレーションペンタセンの粉末 X 線回折パターン

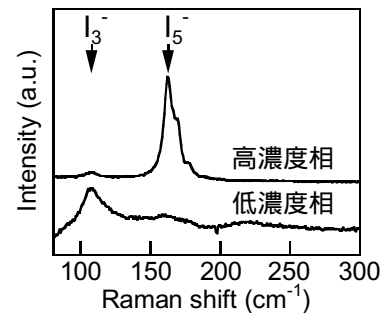


図 5 ヨウ素インターカレーションペンタセンのラマンスペクトル

図 7 ヨウ素インターカレーションペンタセンの低濃度相の結晶構造
(a)ac 面(b)ab 面

また、ヨウ素及びビルビジウムをインターカレーションしたペンタセン化合物のラマン分光の結果を振動計算の結果と比較することで、電子、正孔どちらのドーブでも、波数が変化する振動モードは最高被占有軌道、最低空軌道での電子数の変化の影響が大きいことが分かった。

フラーレン C_{70}

フラーレン C_{70} は図 8 に示したように C_{60} よりもサイズが大きな分子であり、そのためインターカレントが入る隙間も大きくなることから C_{60} よりも広い範囲の組成で化合物が合成できる。

様々な C_{70} 化合物を合成し、ラマン散乱スペクトルを測定することで C_{70} 分子のある一つの振動モードの波数変化を示しのが図 9 である。 C_{70} 化合物においても C_{60} 化合物に観られた[7]フラーレンの価数に依存したラマンシフトの様な変化が、 $Sr_{8 \pm x}C_{70}$ に至るまで観られ、この結果から $Sr_{8 \pm x}C_{70}$ は-16 価という非常に高い還

元状態にあるということが明らかになった。またこの $\text{Sr}_{8\pm x}\text{C}_{70}$ の結晶構造は、同じような構造を持っていると考えられる K_9C_{70} 、 $\text{Eu}_{8\pm x}\text{C}_{70}$ [9][10]とは異なり正方晶の晶系であり、図 10 に示した金属イオンが入るサイトでの、その占有率も異なることが明らかになった。

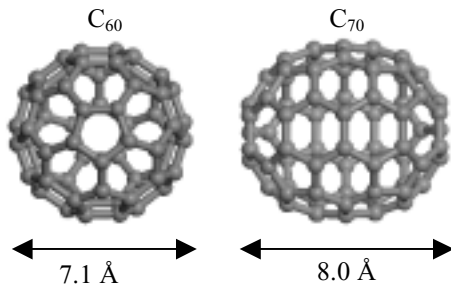


図 8 C_{60} と C_{70} の分子サイズの比較

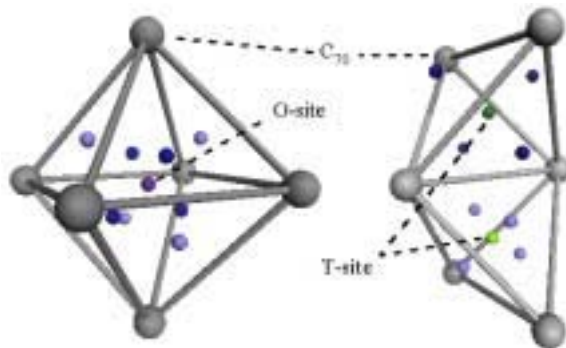


図 10 $\text{Sr}_{8\pm x}\text{C}_{70}$ の金属イオンが入るサイト

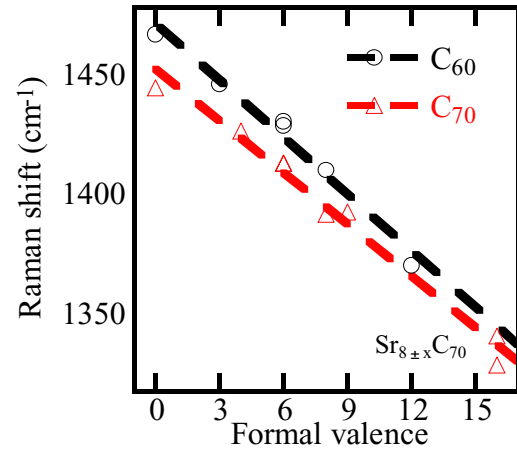


図 9 フラーレンの電荷数の変化によるラマンシフトの変化

【まとめ】

インターカラントの組成を変化させてペンタセンの化合物を合成し、ヨウ素濃度が低く伝導度の高い相の構造と電子状態を明らかにした。さらに、ヨウ素濃度が高く電気伝導度の低い第 2 の相を発見し、その伝導度の違いが構造と結びついていることを明らかにした。

また、様々なインターカラント、組成比の C_{70} 化合物を合成することで $\text{Sr}_{8\pm x}\text{C}_{70}$ では C_{70} 分子が非常に高い還元状態になっていることを示し、同時にその構造も明らかにした。

本研究で取り上げたペンタセン、 C_{70} 、ナノチューブでは、すべて、インターカラントの組成、さらには電子状態の異なる相が複数存在する現象がみられた。このように、インターカレーションという手法で物質のキャリア数を大きく変化させることによって興味深い現象が現れる可能性があることを示した。

参考文献

1. Marpurgo *et al*, preprint
2. 篠原 久典、斎藤 弥八、フラーレンの化学と物理、名古屋大学出版会 (1997).
3. D. Holmes *et al*, Chem. Eur. J., **5**, 3399 (1999)
4. Y.-Y. Lin, *et al*, IEEE Electron Device Lett., **18**, 606 (1997)
5. T. Minakata *et al*, J. Appl. Phys. **69**, 7354 (1991).
6. T. Minakata *et al*, J. Appl. Phys. **74**, 1079 (1993).
7. T. Minakata *et al*, J. Appl. Phys. **72**, 4178 (1992).
8. H. Kuzmany *et al*, Adv. Mater., **6**, 731 (1994).
9. M. Kobayashi *et al*., Phys. Rev. B **48**, 16877 (1993).
10. T. Takenobu, *et al*., J. Am. Chem. Soc., **125**, 1897 (2003).