

新規超伝導発現を目指した液液界面析出 C₆₀ の作製

Preparation of Liquid-Liquid Interface Precipitate C₆₀ Aimed for Novel Superconductors

指導教員 教授 山本 寛

M1021 孫 梨

1. はじめに

1991年、K₃C₆₀が比較的高い温度で超伝導性を示すことが報告されて以来¹⁾、フラーレン超伝導体は注目されてきた。これまでの研究の中で、C₆₀一分子あたりの占有体積を増やすと超伝導の臨界温度 T_c が上昇する傾向をとることが知られている。様々なアンモニア化合物が系統的に合成され、超伝導特性が調べられた²⁾。しかし、K₃C₆₀にNH₃をドーピングして、NH₃ K₃C₆₀は超伝導を示さなかった³⁾。この相におけるC₆₀一分子1個あたりの占有体積は、高い T_c を示す Rb₂CsC₆₀ (a=1.4431nm, T_c =31K) の値に匹敵するにもかかわらず、超伝導は発現しなかった。アンモニア分子は中性であるが、八面体位置に入っているアンモニア分子は1個であり、K⁺イオンは八面体位置中心からずれてしまうため、面心斜方晶 (a=1.4971nm, b=1.4895nm, c=1.3687nm) となり、結晶の対称性が下がることが原因だと指摘されている⁴⁾。また、C₆₀³⁻の電荷局在も関与している可能性がある。

本研究では、出発物質となるC₆₀の合成方法として、従来の単純な溶液析出法ではなく、液液界面析出 (Liquid-Liquid Interface Precipitate: LLIP) 法⁵⁾を導入することでC₆₀分子配列を制御し、そこにアンモニアドーピングを行うことによって、結晶対称性の低下を抑制しつつ効果的な電子ドーピングを行い、結果として高い T_c を実現することを目指した。

2. 実験

試料作製に用いた LLIP プロセスの概略を図1に示す。まず、C₆₀ 飽和溶液をうるため、C₆₀ (純度 99.5%、フロンティアカーボン) の過飽和有機溶媒の上澄みを用いた。デジタルピペット使用し、50ml ビンに飽和溶液 10ml を入れた。その上からアルコール 20ml をゆっくりと側壁を伝わせながら注入し、二層状態を形成した。溶液が急激に蒸発しないよう、ビンに蓋をし、冷蔵庫に入れ、9.1°Cで7日間保存した。析出したC₆₀結晶体は濾紙 (孔径 20μm の定量濾紙 No.5C, ADVANTEC 製) を用いて溶液から取り出した。ビン壁に付着した結晶は剥がして採取した。その後、試料を乾燥させるために常温暗室で2日保存した。

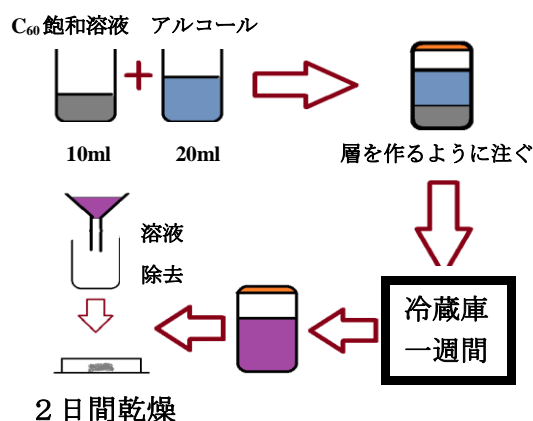


図1 LLIP法による試料作製プロセスの概念図

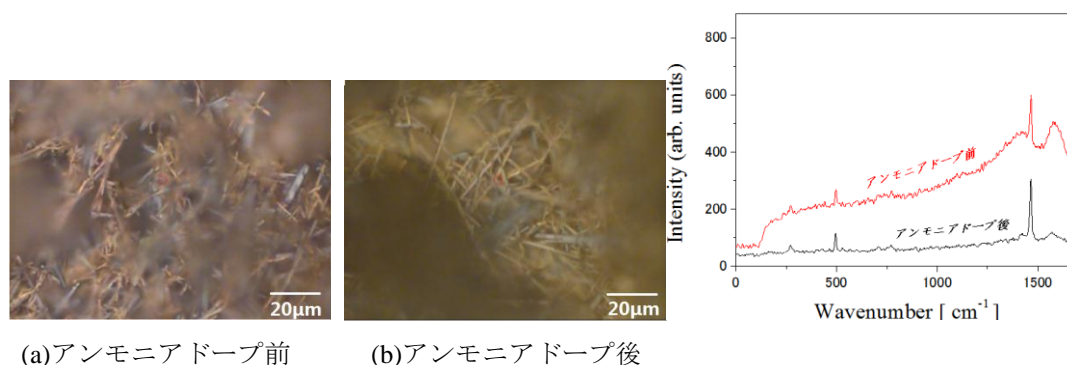
試料作製にあたり、過去の研究で検討された LLIP 条件⁶⁾を考慮し、有機溶媒とアルコールの組み合わせとして、キシレン (O-xylene, P-xylene, M-xylene) とイソプロピルアルコール (IPA)、トルエンあるいはベンゼン (benzene, trimethyl benzene (TMB)) とブチルアルコール (BTA) を今回検討した。

IPA/TMB による LLIP フラーレン結晶体にアンモニアをドーピングするため、28%アンモニア水 20ml 中において陽極側に C₆₀、陰極側にカーボンロッドを接続し、直流電圧 12V を印加した。120 秒の処理の後、ドーピングしたフラーレン結晶体を溶液から出し、室温 (25°C) で 2 日間乾燥した。

作製した試料に対し、光学顕微鏡 (OM) と走査型電子顕微鏡 (SEM) によって形態観察、顕微 Raman 分光測定器 (Renishaw System-1000) により振動スペクトル解析を行った。顕微 Raman 分光器測定条件として、励起は YAG レーザ装置 (LS2147BBO) を用い、532nm、強度 127w/cm²、照射 10 回/秒で行った。

3. 実験結果

図 2 に C₆₀ 飽和 TMB 溶液から結晶化させた代表的 LLIP 試料の OM 像を示す。針状のフラーレン結晶が観察されたが、ドーピングによる明確な形状の変化は見い出せなかった。



(a)アンモニアドーピング前 (b)アンモニアドーピング後

図 2 作製試料の OM 像

図 3 作製試料のアンモニアドーピング前後のラマンスペクトル

図 3 には同試料のドーピング前後のラマンスペクトルを示す。最も特徴的なピークとして、1470cm⁻¹ 付近の鋭い Ag(2)ピークに注目すると、アンモニアドーピング前は 1468cm⁻¹ であるのに対し、アンモニアドーピング後には 1464cm⁻¹ となり、約 4 cm⁻¹ 程度の低波数側へのシフトが観察された。同様なピークシフトは、自由電子レーザー照射によるポリマー化の過程でも観察される⁷⁾ が、C₆₀ 分子内の 5 員環の振動エネルギー低下を示唆しており、アンモニア分子の分子間挿入の影響が現れたものと考えられる。今後、X 線回折による構造解析等とも併せ検討する必要があるだろう。

4. まとめ

LLIP 法を用いて、C₆₀ 飽和溶液から C₆₀ 結晶体を析出し、針状結晶を得ることができた。電気化学的手法により同試料へのアンモニアドーピングを試みた。ラマンスペクトルにおいて、C₆₀ 分子表面の振動エネルギーの低下を示唆する結果が得られた。今後、さらに詳細な構造ならびに電気伝導特性の評価を行う必要がある。

参考文献

- 1) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan, *Nature*, **350**, 600(1991).
- 2) 「フラーレンの化学と物理」篠原久典, 齊藤弥八 名古屋大学出版会, 178(1997).
- 3) M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. M. Fleming and O. Zhou, *Nature*, **364**, 425(1993).
- 4) 岩佐義弘, 固体物理, **30**, 255(1995).
- 5) 加藤翔太, 日本大学大学院理工学研究科修士論文 (平成 23 年度).
- 6) 小出大樹, 日本大学大学院理工学研究科修士論文 (平成 22 年度).
- 7) D. Koide, S. Kato, E. Ikeda, N. Iwata, and H. Yamamoto, *IEICE Trans. Electron.*, **E94-C**, 151(2011).