

研究課題別評価

1 研究課題名:

新しい多面体ナノ炭素物質の創製と機能発現

2 研究者氏名:

尾上 順

3 研究のねらい:

フラーレン薄膜に電子線を照射するとフラーレン分子同士が融合反応して、室温かつ大気中で金属的性質を示す新しい多面体構造をもつナノ炭素物質を発見した。本研究では、炭素の多様な結合性により創製される新しいトポロジカルな構造を有するナノカーボンの構造と物性をナノスコピックおよびマクロスコピックの両面で調べ、機能性ナノ材料としての応用を目指すことを目的とする。

4 研究成果:

(1) 導電性ピーナッツ型ナノカーボンの発見

C₆₀フラーレン薄膜に加速電圧 3kVの電子線を照射すると、フラーレン分子同士が融合反応し、ピーナッツ型構造をもつ新しいナノカーボンポリマーが生成していることを赤外振動分光および理論解析により見いだした(図1)。また、振動分光の結果、グラファイトやナノチューブに対応する振動ピークは観測されなかった。

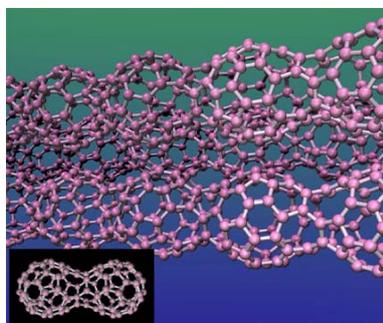


図1 導電性ピーナッツ型ナノカーボンポリマーの構造図

このピーナッツ型ナノカーボンポリマーを室温・大気下で四端子測定した結果、電流-電圧特性が図2に示すようなオーミック特性をもつことから、ピーナッツ型ナノカーボンが金属的な導電性を示す物質であることを発見した。

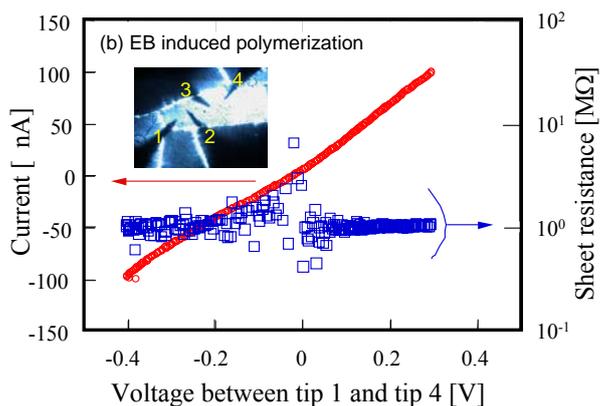


図2 ピーナッツ型ナノカーボン薄膜の電流-電圧特性(大気下、室温)

比抵抗を調べてみると、照射前のフラーレン薄膜では 10^8 - 10^{14} Ωcmであるのに対して、電子線照射により生成したピーナッツ型ナノカーボンでは、1-10 Ωcmと桁違いに減少していることがわかった。この結果は、ピーナッツ型ナノカーボンの膜厚および測定場所には依らず、膜全体が導電性になっていることがわかった。電子線を照射したことにより、絶縁性だった薄膜が導電性に変化したことは、電子デバイスの細線への応用展開が期待できる。

(2) 導電性ピーナッツ型ナノカーボンの価電子構造と導電性起源

ピーナッツ型ナノカーボンポリマーの導電性の起源を解明するために、その価電子構造を紫外光電子分光により

in situ 測定した。図3に価電子全体のスペクトル(a)とフェルミ準位付近のスペクトル(b)を示す。図中、ブルーは照射前のフラーレン薄膜、ピンクは20時間照射後、スカイブルーは50時間照射後、オレンジは HOPG グラファイト、のスペクトルをそれぞれ示している。

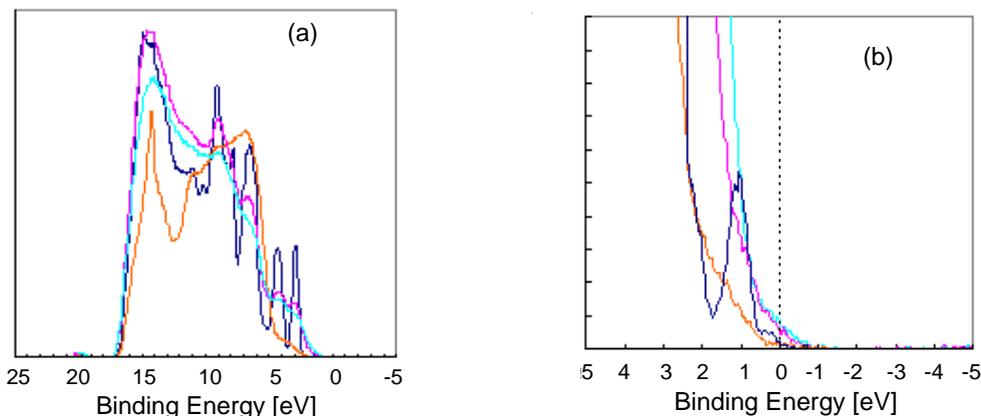


図3 電子線照射前後のフラーレン薄膜の in situ 紫外光電子分光スペクトル

図3(a)が示すように、電子線照射前のフラーレン薄膜では、分子性に特有な狭いバンド幅のピークが現れているが、電子線照射するとフラーレン分子同士が重合するため分子性固体からバルク固体へ変わるにつれて、ピークがブロードになっていることがわかる。フェルミ端付近のスペクトル変化を見てみると(図3b)、照射前のフラーレン薄膜で、1eV 付近にピークが現れているが、モノクロ化していない紫外光源(HeI)を使っているために HOMO のサテライトが観測されている。モノクロ化した光源を使うと、ピークは観測されない。電子線を照射していくと、状態密度がフェルミ端へ伸びていき、横切っていることがわかる。参照物質として測定したグラファイトでは、図3b に示すように、半金属なので、フェルミ端を横切ることない。これからの結果から、ピーナッツ型ナノカーボンは金属であることがわかった。

以上の結果は、すべて超高真空下での結果であるが、図2に示す電流-電圧特性は大気下での結果であるため、図3の結果は必ずしも対応していない。そこで、50時間照射後のピーナッツ型ナノカーボン薄膜を大気下に5日間放置した後、再度光電子分光測定を行った結果を図4に示す。図中、グリーンが大気解放後のスペクトルである。

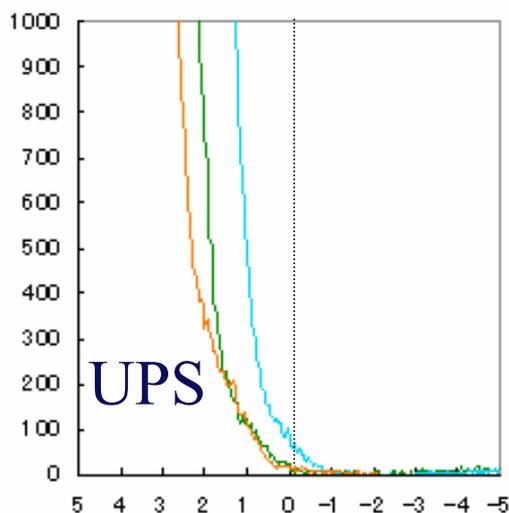


図4 50時間照射後のピーナッツ型ナノカーボンの大気解放前後のスペクトル

図4からわかるように、大気解放後のピーナッツ型ナノカーボンは、大気解放前に比べて、フェルミ端付近で状態密度が減少しているが、グラファイト程度の状態密度があることから、大気下室温で電流-電圧特性がオーミックを示すことは容易に理解できる。大気解放により、状態密度が減少したのは、X線光電子分光による価電子構造測定した結果、大気解放後に CO ピークが観測されていることから、酸素分子(または水分子)の解離吸着により、 π 電子共役系が減少したことによると考えられる。

図3(または図4)において、通常のパルク金属の場合、フェルミ端で不連続な変化(フェルミ分布)を示すが、ピーナッツ型ナノカーボンではフェルミ端で不連続な変化を示さず、なだらかにフェルミ端を横切っている。このような傾向を示す物質として、パイエルズ転移を示す擬1次元物質(金属相のとき)がある。このことは、ピーナッツ型ナノカーボンポリマーが擬1次元構造を形成していることを示唆するものであり、興味深い。

(3) ピーナッツ型ナノカーボンの電子状態計算

光電子分光の結果から、ピーナッツ型ナノカーボンが擬1次元構造をしている可能性があることがわかってきた。実験的に検証することと平行して、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検討した。

3-1) 1次元ピーナッツ型フラーレンポリマー

手始めに、計算時間が少なく済む対称性の高いピーナッツ型構造を選んで、図5に示すような、2量体、3量体、1次元系、について、第一原理計算により構造最適化した後、それぞれについてエネルギーギャップを計算した。

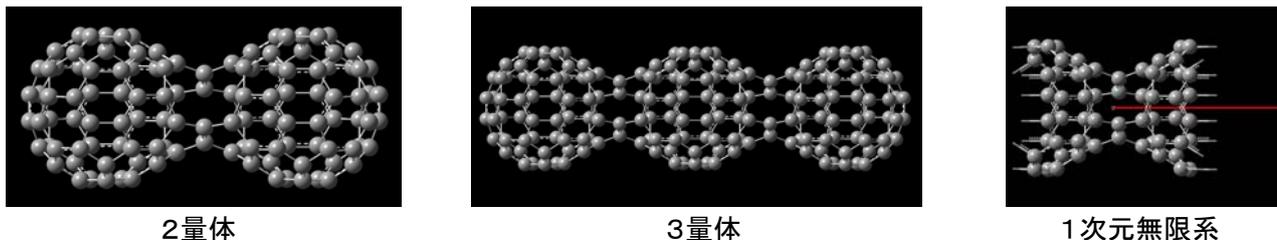


図5 1次元ピーナッツ型フラーレンポリマーの構造図

その結果、 C_{60} 単体のエネルギーギャップ(1.67 eV)に比べて、2量体では0.33 eV、3量体で0.11 eVと減少し、1次元系では0.02 eVと非常に小さくなることがわかった。

3-2) 擬1次元ピーナッツ型フラーレンポリマー

擬1次元パルク構造について、図6に示す2種類のピーナッツ型フラーレンポリマーについて第一原理計算によりバンド構造を計算した。その結果、7員環を含むピーナッツ型構造では、バンド図に示すように半導体となるが、8員環を含むピーナッツ型構造では、金属になることがわかった。このように、僅かなナノ構造の違いがマクロな物性に大きく影響していることは大変興味深い。

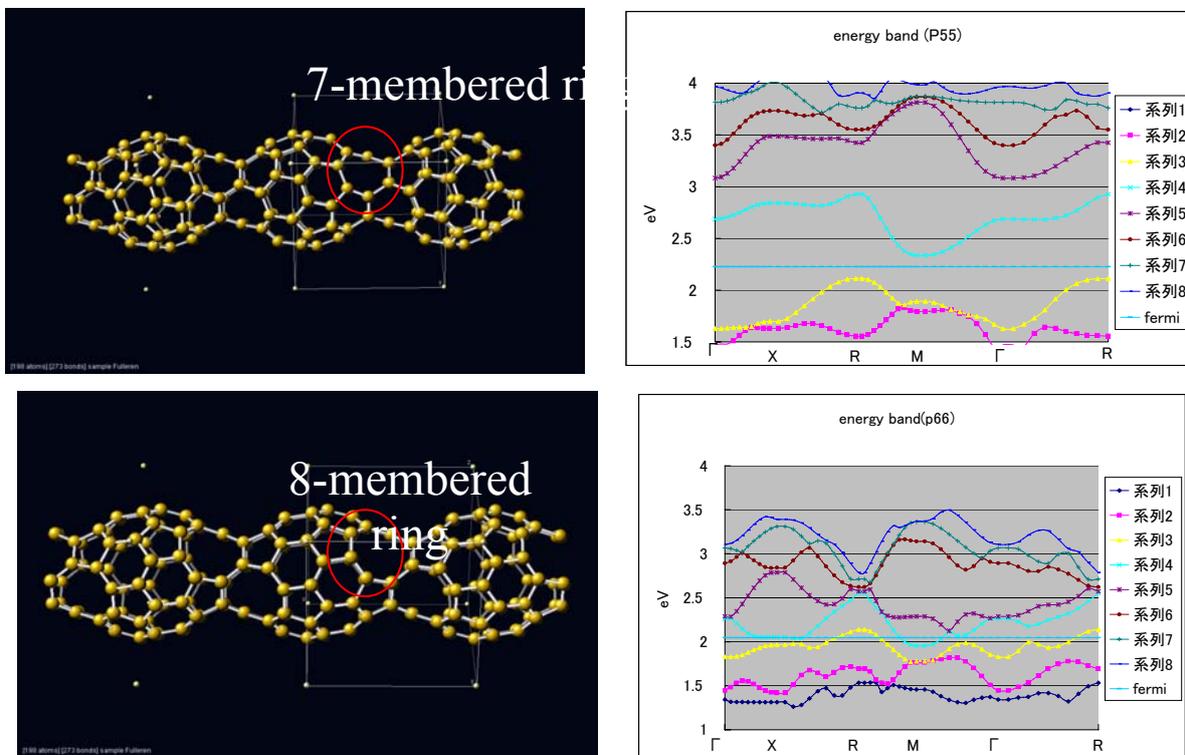


図6 擬1次元ピーナッツ型ポリマーの構造とバンド構造。上段が7員環を含むピーナッツ型ポリマー、下段が8員環を含むピーナッツ型ポリマーの構造とバンド構造をそれぞれ示す。

(4) シリコン固体中の白金欠陥のナノ分光

極めて高い空間分解能で非接触測定が可能な走査プローブ顕微鏡技術と波長をチューニングすることで物質中の電子状態をエネルギー選択的に励起できるレーザー分光技術を融合させ局所的(空間分解能: 数 nm)かつ高精度(エネルギー分解能: 数 meV)に分光解析できる計測手法(Photoassisted STM)が知られている。ピーナツ型ナノカーボンのナノ構造とそこに局在する電子状態を調べ、ナノポロジとマクロ物性との相関関係を明らかにする目的で、上記計測手法をナノ構造作製超高真空装置と組み合わせたナノ分光顕微鏡装置(写真1)を製作した。製作したナノ分光顕微鏡装置を用いて、シリコン基板中にドーブした Pt 原子欠陥のナノ分光を行った。p 型シリコン基板 Si(100)に Pt をドーブした後アニールすると、マクロな光吸収スペクトルに置換した Pt 原子に由来するピークの他に図7のような3本の吸収ピークが新たに現れることが知られているが、これまでこれら3本のピークの起源は解明されていない。

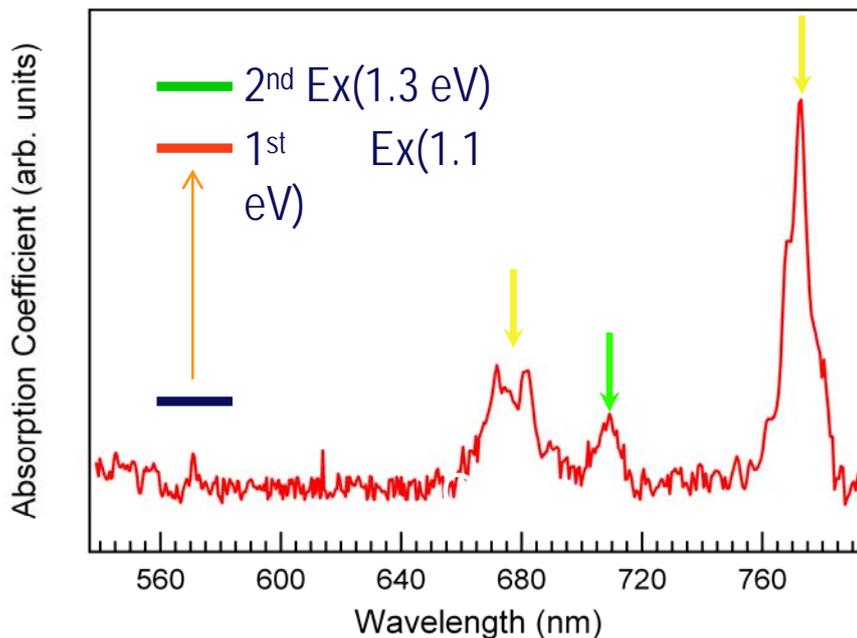
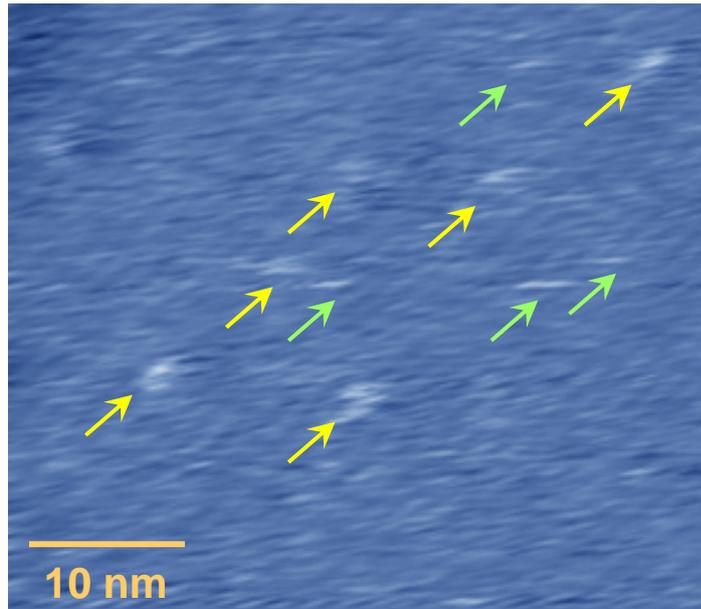


図7 Ptドーブ p-Si(100)のアニール後に観察した STM 像(上図)と同定した光吸収スペクトル(下図)。2種類の Pt クラスター欠陥(黄色と緑の矢印)とそれらに対応する光吸収ピーク。黄色で示した欠陥には2つの励起状態がある

ことがわかった。

そこで、本研究で製作したナノ分光顕微鏡を用いて、上記の3本のピークの同定を行った結果、図7に示すように、2種類のPtクラスターの欠陥に由来することがわかった。また、1つのPtクラスター欠陥に2つの励起準位があることもわかった。

5 自己評価:

新しい多面体ナノ炭素質として、負の曲率の曲面をもつシュバルツ構造の一種であるピーナッツ型ナノカーボンが金属的な導電性を有し、光電子分光の結果から、フェルミ端を横切る金属であることを明らかにし、その起源として、ピーナッツ型結合により π 電子共役系が形成されていることを理論的に示した。また、7員環と8員環の僅かなナノ構造の差がマクロな物性に大きく影響することも理論的に明らかにした。以上の結果は、トポロジーと物性科学の新しい接点として大変興味深く、当初の目標の半分は達成した。

このナノ構造とそこに局在する電子状態とマクロな物性との相関関係を明らかにする目的で、ナノメートルの空間分解能と数 meV のエネルギー分解能をもつナノ分光顕微鏡装置の製作を行ってきたが、真空関係のトラブル等で予想外に時間がかかってしまい、研究期間内によく世界最高水準レベルの性能を有するナノ分光顕微鏡装置を製作し、この装置を用いて、ピーナッツ型ナノカーボンのナノスコピックレベルでの、ナノトポロジーと局在量子物性との相関関係の解明という当初の目標には至っていない。

6 研究総括の見解:

本研究者は C_{60} フラレンに電子照射すると導電性のあるピーナッツ型ナノカーボン分子が生成することを発見したが、本研究では理論、実験の両面からその物性を明らかにしている。

主な研究成果として次の4点が挙げられる。第1に電子線照射条件によってフラレン分子が融合反応し、ピーナッツ型構造を持つ新しい分子が生成されていることを明らかにしたこと(同定は主として赤外振動スペクトルの理論予測との比較による);第2に電子線照射装置に組み込まれた紫外線光電子分光装置によって価電子帯の光電子スペクトルを観測し、フェルミ準位を横切って状態密度が連続的に伸びており、グラファイトの半金属性とは違って金属状態であることを明らかにしたこと;第3に擬1次元構造をもつピーナッツ型フラレンポリマーのバンド構造計算を行い、7員環を含む場合半導体に、8員環を含む場合金属になることを示したこと;第4に電子状態とナノトポロジーの関連を明らかにするため、ナノ分光顕微鏡装置を開発したこと、である。

これらの成果を13篇の原著論文、1篇の解説論文、11件の招待講演として発表している。また、2005年に手島記念研究賞を受賞している。全体として予想の程度の成果が出ていると判断する。

7 主な論文等:

論文 13報

- 1) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara: "Structural and electrical properties of an electron-beam irradiated C_{60} film", Appl. Phys. Lett. **82**, 595-597 (2003).
- 2) **J. Onoe**, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara: "The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C_{60} films", J. Phys. Chem. Solids **65**, 343-348 (2004).
- 3) J. Onoe, A. Nakao, and A. Hida: "Valence photoelectron spectra of an electron-beam irradiated C_{60} film", Appl. Phys. Lett. **85**, 2741-2743 (2004). □
- 4) S. Ueda, Y. Noguchi, T. Ishii, **J. Onoe**, and K. Ohno: "Calculation of energy bands for peanuts-shaped fused fullerene polymers", J. Metastable & Nanocrystalline Materials **24-25**, 249-252 (2005). □
- 5) T.A. Beu, J. Onoe, and A. Hida: "First-principle calculations of the electronic structure of one-dimensional C_{60} polymers", Phys. Rev. B **72**, 155416 (2005).

そのほか8編

特許 0件

解説・本など

中山知信、尾上 順: "フラレン"、"ナノテクノロジー大事典" (工業調査会)、2章21節、143-150 (2003)

受賞

2006年2月 平成17年度 手島記念研究賞

招待講演 11 件(国際会議2件)

(1) 尾上 順:”トポジカルナノカーボンの創成と電子物性”、分子研研究会、岡崎、2月(2003)

(2) 尾上 順:”ナノ構造をユニットに用いる材料科学”、第70回電気化学会、東京、4月1-3日(2003)

(3) J. Onoe: ”Structural and electronic properties of new nano-carbon materials synthesized using C60 fullerene” , Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, 19-22 September (2004)

(4) 尾上 順:”電子ビームを用いたフラーレン薄膜の物性制御”、理研シンポジウム、和光、7月(2004)

(5) 尾上 順:”未来材料としてのナノカーボン”、REC R&D フォーラム、和光、11月(2004)

(6) J. Onoe:”Electronic structure and electrical properties of a peanut-shaped C60 polymer” , 3rd Quantum Transport Nano-Hana International Workshop on Applications for Ubiquitous Electronics using Nano-materials and Nano-Dvices, Chiba, March 1 (2006).

そのほか5件