

新しい多面体ナノ炭素物質の創製と機能発現

尾上 順

東京工業大学原子炉工学研究所

1. 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。

2. 研究成果の概要

2-1) 導電性ピーナッツ型ナノカーボンの発見

C_{60} 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。

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。

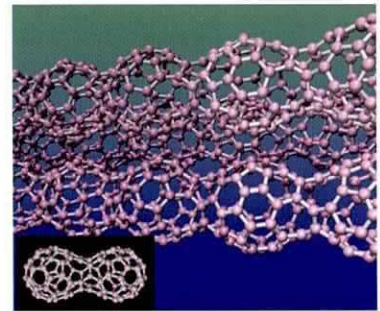


図1 導電性ピーナッツ型ナノカーボンポリマーの構造図

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。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^{11} 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。

2-2) 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2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。

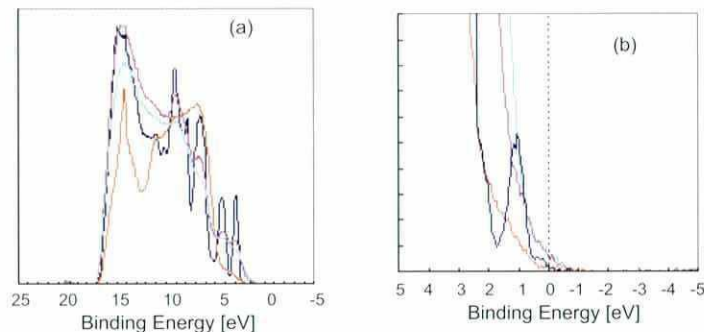


図2 電子線照射前後のフラーレン薄膜の in situ 紫外光電子分光スペクトル

図2(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のにつれて、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してみると(図2b)、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2b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が金属であることがわかった。図2において、通常バルク金属の場合、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IELス転移を示す擬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。

2-3) 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。

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3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。

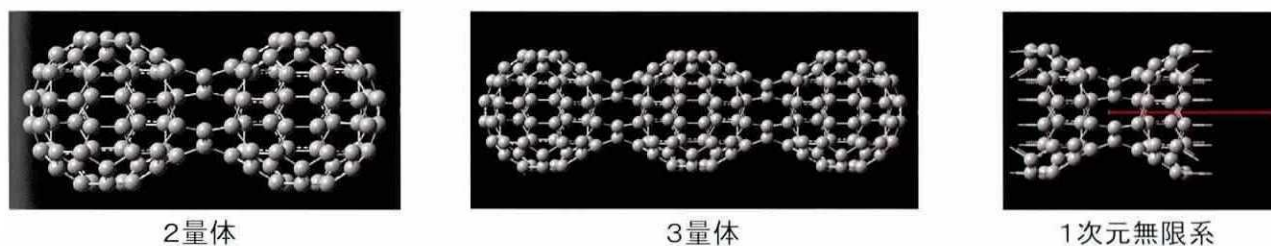


図3 1次元ピーナッツ型フラーレンポリマーの構造図

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。

また、擬1次元バルク構造について、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。

2-4) ナノ分光顕微鏡装置の製作とシリコン中の白金欠陥のナノ分光計測

ピーナッ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、ナノボロロジーとマクロ物性との相関関係を明らかにする目的で、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光学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)に分光解析できるナノ分光顕微鏡装置を製作した。これを用いて、Pt 欠陥に由来する光吸収スペクトルの解析を行った。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、Pt 単体の光吸収スペクトルの他に3本の吸収ピークが観測されているが、これら3本のピークの起源は未だに解明されていない。そこで、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、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。

3. 謝辞

さきがけ研究を進める上で、研究全般に関して有益なご助言をいただきました神谷研究総括を始め領域アドバイザー、および領域の1-3期生の皆様に感謝申し上げます。また、研究遂行において、事務的な面でサポートいただきました赤坂技術参事、叶井事務参事、鈴木事務員に感謝申し上げます。

4. 主な発表

- [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, A. Nakao, and A. Hida: "Valence photoelectron spectra of an electron-beam irradiated C_{60} film", Appl. Phys. Lett. **85**, 2741-2743 (2004). □
- [3] 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).

5. その他

受賞

平成17年度手島記念研究賞受賞 平成18年2月 “新しい導電性ピーナッツ型ナノカーボンに関する研究”