

ゼオライトを用いた高集積秩序構造体の創製と電子物性制御

小平 哲也

産業技術総合研究所 界面ナノアーキテクニクス研究センター

研究の背景とねらい

低次元ナノ構造の量子化された電子状態は光学・磁気特性等に顕著に反映される。ナノ構造が高密度に配列・配向された系では、例えば K 金属ドーブした C₆₀ 結晶での超伝導のように、ナノ構造間の相関による

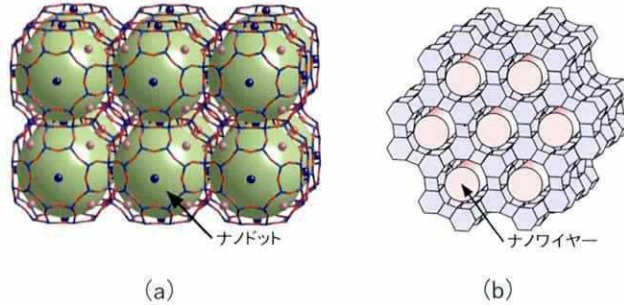


図1 (a): LTA 中の集積ナノドット、(b): AFI 中の集積ナノワイヤー

新規な協力現象の発現が期待される。そこで、本研究では図1に示した2種類のゼオライト骨格構造の LTA と AFI をナノ構造の容器として着目し、ナノ構造体の高集積化に伴う新規な電子物性の発現を狙った。なお、前者の LTA では内径 1.1nm の α -cage が単純立方構造で、そして後者の AFI では内径 0.73 nm の一次元細孔が互いに平行に配列し、これらの細孔内にゲスト物質を気相導入することにより高集積ナノ構造体を作製した。

研究成果と考察

(1) LTA 中のカリウムクラスターにおけるクラスター間相互作用の制御

クラスター間の電子移動を制御する目的で、 α -cage あたりの化学組成が $K_xAl_xSi_{24-x}O_{48}$ ($6 \leq x \leq 12$) の LTA を合成し、クラスター間の電子移動を最大にする x の値を探索した。ESR スペクトルの線幅から $x \sim 10$ にてクラスター間の電子移動による motional narrowing が顕著に生じていることが分かった。そこで、 $K_{9.1}H_{0.4}Al_{9.5}Si_{14.5}O_{48}$ の LTA を用い、 α -cage 内の K クラスターに内包される 4s 電子数 n を系統的に変化させて、その磁気特性を評価した。

スピン帯磁率 χ_{spin} の温度依存性は n に強く依存し、Curie-Weiss 則と Pauli 常磁性 χ_{Pauli} の和によりフィッティングを行った。その結果が図2である。 χ_{Pauli} に着目すると、 $n \sim 2$ 近傍でいったん減少し、 $n \geq 4$ ではゼロとなる。クラスター内の 4s 電子は 1s, 1p という量子化準位をそれぞれ最大 2 個、6 個占めることが ESR から分かった。このことから、 $n \sim 2$ 近傍ではバンド絶縁体、そして 1p 軌道が半分満

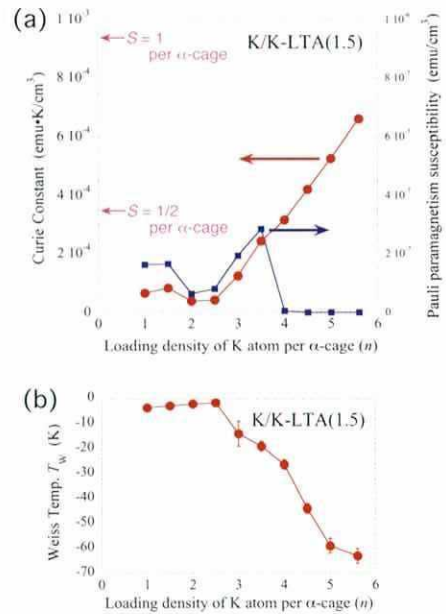


図2 (a): Curie 定数 C、Pauli 常磁性 χ_{Pauli} 、及び (b): Weiss 温度 T_W の α -cage あたりの K 原子導入量 n に対する依存性

たされる $n \sim 5$ 近傍では Mott 絶縁体となっている可能性がある。Weiss 温度 T_W は図 2(b) に示すように負となっていることから、反強磁性相互作用がクラスター間にあることを示唆するが、 $T \geq 1.9$ K の温度領域では Néel 点と解釈できる磁気相転移は n に値にかかわらず観測できなかった。

(2) AFI 中の配列一次元アントラセンの創製

図 3(a) はアントラセン分子 $C_{14}H_{10}$ を AFI の一次元細孔内に飽和量導入した場合の偏光吸収スペクトルである。一次元細孔は c 軸と平行に配向している。 $E \perp c$ のスペクトルは溶液中等のアントラセン分子のスペクトルに酷似しており、3-4 eV の領域は分子内の $\pi - \pi^*$ 遷移である。一方、 $E \parallel c$ では $\pi - \pi^*$ 遷移の他に 0.7、2.0、2.8 eV に新規な吸収が出現している。0.7、2.0 eV の構造は細孔内への導入するアントラセン量に依存することから、何らかの分子間相互作用に起因すると言える。

電気伝導特性は、 $E \parallel c$ 方向でのみアントラセン結晶と比べて室温では 4 桁も伝導率が高くなり、またその温度依存性は半導体的な熱活性型となった。活性化エネルギーは約 0.4 eV と見積もられ、熱励起により一次元的伝導体に電子が分布し、それがキャリアとして振る舞うと解釈した。現在のところ、図 3(b) のように分子は互いの π 電子が僅かに重なり合うように細孔内で一次元配列していると予想している。

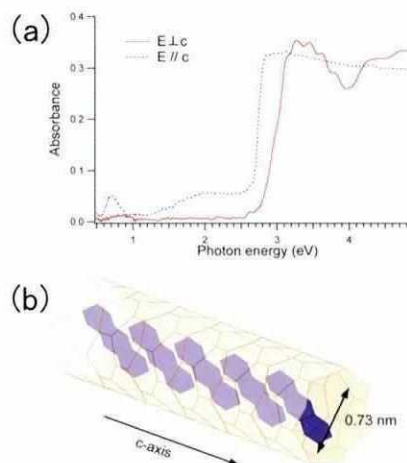


図 3 (a): アントラセン分子内包 AFI 結晶の偏光吸収スペクトルと (b): 一次元細孔内アントラセン分子の配列形態の予想図。

謝辞

本研究は井上俊一、桐原和大、池田卓史、五十嵐睦夫、梶弘典、各氏との共同研究の内容を含んでいます。ここに深謝致します。

主な成果

- T. Kodaira, Y. Murakami and S. Inoue, "Magnetism based on the cluster orbital of K metal loaded ZK-4 zeolite", *Physica B*, **359-361** (2005) 1445-1447.
- S. Inoue, N. Koshizaki and T. Kodaira, "Formation of Te nanowires in zeolite AFI and their polarized absorption spectra", *Inter. J. Mod. Phys. B*, **19** (2005) 2817-2822.

(他 8 報)

- 小平哲也、井上俊一、特願 2004-151127 「顕微分光装置」(出願日: 2004 年 5 月 21 日)
- 小平哲也、井上俊一、特願 2005-091137 「一次元配列 1, 2, 4, 5-テトラ置換ベンゼンあるいはベンゼン環が 2~5 個縮環した直線的な形状の多核芳香族炭化水素分子集合体内包ゼオライトおよびその製造方法」(出願日: 2005 年 3 月 28 日)