

フラーレン・ナノチューブなどナノメートル人工物質の探索と物性

Materials Science and Microelectronics of Nanometer-Scale Materials, Fullerenes and Nanotubes

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96P00104)

プロジェクトリーダー

壽榮松宏仁 東京大学大学院理学系研究科・教授

コアメンバー

藤井 保彦 東京大学物性研究所・教授

岩佐 義宏 北陸先端科学技術大学院大学・助教授 (現東北大学教授)

谷垣 勝己 大阪市立大学理学部・教授



1. 研究目的

本研究の目的は、フラーレンおよびカーボンナノチューブについて、その特異な電子的・磁気的性質を明らかにすると同時に、ナノメートル領域における物性解明と電子デバイス応用への基礎研究により、ナノサイエンス分野を開拓しようとするものである。

(A) フラーレン化合物の系統的な物質開発、超伝導転移温度 T_c の改善と超伝導発現機構の解明、さらに、強磁性体など新規な化合物の開発と基礎物性を明らかにする。

(B) カーボン・ナノチューブの特異な電子構造の解明と、磁気量子干渉効果の観測、ナノメートル領域における1次元導体としての伝導特性とナノメートル電子デバイスとして基礎物性の研究を行う。

2. 研究成果概要

2.1 C_{60} 化合物における超伝導と反強磁性相の研究

C_{60} のアルカリ化合物は高温超伝導体として知られているが、 C_{60} の全ての価数 ($n = 1 - 12$) の化合物について系統的に高純度結晶を合成し、超伝導相は $n = 3, 8, 9, 10$ 化合物でのみ出現することを明らかにした。超伝導転移温度 T_c は、格子定数 d_0 の増加により電子状態密度が増加し、最高値 $T_c = 34\text{K}$ を得ること、さらに大きな d_0 化合物では絶縁体相に転移することを明らかにした。超伝導機構については、 T_c が電子状態密度に良い対応をもち、BCS 機構に基づく超伝導体である事を明らかにした。さらに、この超伝導相に隣接する絶縁体相が、反強磁性体であることを示し、転移温度 T_N 対 d_0 の相図を完成させ(図1) 単一バンド・ハバード系の相図に酷似することを示した。この金属—絶縁体転移の起因は、低温における結晶の対称性の低下が、分子軌道準位の分裂を生じ、この有効バンド幅の減少によってモット転移が起こったと考えられる。さらに、この反強磁性磁気秩序は C_{60} 分子の電子軌道の配向秩序に直接関与する機構を明らかにした。これら C_{60} 超伝導体および反強磁性相にわたる電子構造の全体像を初めて明らかにした。

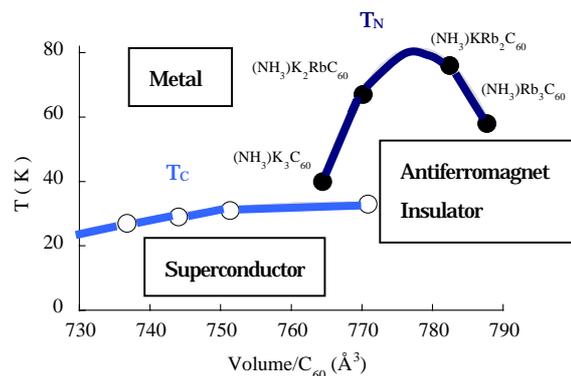


図1. C_{60} 化合物における電子相転移図

2.2 希土類フラーレン化合物の強磁性と巨大磁気抵抗効果

C_{60} および C_{70} の希土類化合物を合成し、3種類の強磁性化合物を新たに発見した。特に、 Eu_6C_{60} では、強磁性転移温度以下で極めて大きい負の磁気抵抗現象 (Giant Negative Magnetoresistance、低温・高磁場で、3桁以上も減少) を示すことを明らかにした(図2)。通常のGMR現象とは明らかに性質が異なるが、多結晶試料における微粒子間のスピン依存トンネル伝導モデルで説明が可能であることを示した。

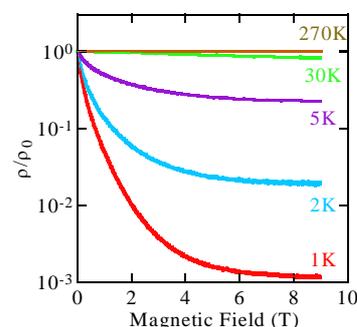


図2. 強磁性体 Eu_6C_{60} における巨大磁気抵抗は1Kでは 10^{-3} も減少する。

2.3 金属内包フラーレン結晶におけるX線照射誘起の構造相転移

$\text{La}@C_{82}$ 結晶について、初めて単結晶の合成に成功し詳細な構造相転移を明らかにし、さらに、X線照射による構造相転移を発見した。この特異な

相転移は、この分子特有の大きな電子分極に由来しており、Superatom としての特異性を明らかにした点で研究の意義は高いと考えられる。

2.4 単層カーボンナノチューブのナノスケール電子構造およびアハラノフ=ボーム効果の観察

単層ナノチューブ(直径1—2 nm)の半導体相/金属相の空間分布を明確に観測するため、原子力顕微鏡法 (AFM) を改善した AFM/STS 二重法を開発し、試料の任意の場所における伝導度および STS スペクトルを観測することに成功した。これ

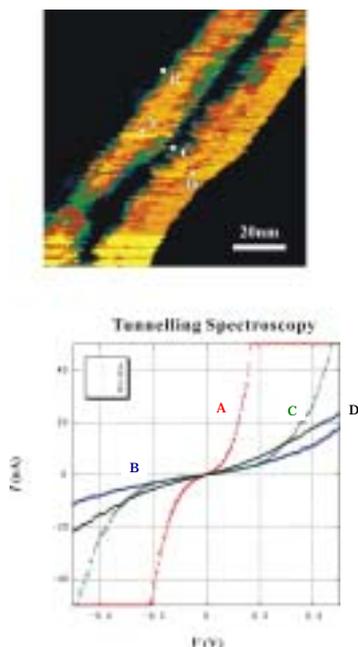


図 3. AFM/STS 二点法によるナノチューブバンドルの電流二次元像(上)と各 SWNT の STS スペクトル(下)。半導体物と金属物が混在する。

により、ナノチューブの局所電子構造を高分解能 2 次元イメージとして描画することに成功した。さらに、単層ナノチューブの光吸収スペクトル測定と同時に、初めて光伝導スペクトルの観測に成功し、半導体相の電子構造を決定し、ナノチューブが、1 次元半導体および金属物質として電子デバイス物質となりうることを明確に示した。また、ナノチューブに極めて特徴的なアハラノフ=ボーム効果 (AB 効果) の観測に初めて成功し、量子デバイスとしての可能性を指摘した。さらに、ナノチューブのガス吸着、機械的強度、伝導度制御などの新奇な物性を明らかにし、応用材料として可能性を指摘した。

3. 結論

フラーレン化合物およびカーボン・ナノチューブの構造物性、電子・光学・磁気構造等の基礎物性を明らかにした。フラーレン化合物については、超伝導相の決定と超伝導機構を明らかにし、新しい強磁性相とこれらにおける巨大磁気抵抗効果を発見し、さらに、反強磁性秩序相、および金属内包フラーレンの電気双極子秩序構造と X 線照射相転移などを発見した。カーボン・ナノチュー

ブについては、ナノメートル分解能での電気伝導電子構造および光学的性質の測定手法を開発し、ナノチューブが 1 次元半導体または伝導体としてナノ電子デバイスへの応用が可能であることを示した。これらナノスケール物質の基礎物性解明により、今後のナノサイエンス/ナノテクノロジーへの先駆的な役割を果たしたと考えられる。

主要発表論文

1. "Determination of ^{13}C NMR isotropic Knight shift and deviation from BCS relation in A_3C_{60} ", Y. Maniwa, et al.: Phys. Rev. **B54** (1996) 6861.
2. "Superconductivity and normal-state properties of nonavalent fullerides.", Y. Iwasa, et al. : Phys. Rev. **B57** (1998) 13395.
3. "Metal-insulator transition in ammoniated K_3C_{60} " Y. Iwasa, et al.: Phys. Rev. **B53** (1996) 8836 .
4. "Structural phase transition in $(\text{NH}_3)\text{K}_3\text{C}_{60}$ ", K. Ishii, et al.: Phys. Rev. **B59** (1999) 3956 .
5. "Antiferromagnetism and phase diagram in ammoniated alkali fullerides", T. Takenobu, et al.: Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 381.
6. "Ferromagnetism and Giant Magnetoresistance in the rare-earth fullerides $\text{Eu}_{6-x}\text{Sr}_x\text{C}_{60}$ ", .K. Ishii, et al.: Phys. Rev. **B65** (2002) 134431.
7. "Low-temperature bistability in the magnetic properties of solvent-including lanthanide metallofullerene crystal", C.J.Nuttall et al., Phys.Rev. **B62**(2000) 8592.
8. "Quantum interference of electrons in multi-wall carbon nanotubes" , A. Fujiwara, et al.: Phys. Rev. **B60** (1999) 13492.
9. "Local current density detection of individual single-wall carbon nanotubes", A. Fujiwara, et al.: Appl. Phys. Lett. , **80** (2002) 1993.
10. "Gas adsorption in the inside and outside of single-walled carbon nanotubes", A. Fujiwara, et al.: Chem. Phys. Lett. **80** (2002), 1993.
11. "Stiffness of single walled carbon nanotubes under large strain", T. Ozaki, et al.: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 1712.