

Title	ナノスケール新炭素素材とその低温物性
Author(s)	梶井, 博武; 吉野, 勝美
Citation	大阪大学低温センターだより. 111 p.2-p.9
Issue Date	2000-07
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11280
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

ナノスケール新炭素材料とその低温物性

工学研究科 梶井 博武、吉野 勝美 (内線 7757)

E-mail : yoshino@ele.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

現代エレクトロニクスの発展を支えてきた半導体テクノロジーの主役である珪素 (Si) の電子帯構造は、バルク結晶内では sp^3 軌道の重なりにより形成され、価電子帯と伝導帯をへだてるバンドギャップの存在がSiの半導体性の起因となっている。一方、同じ4族元素である炭素 (C) は、 sp^3 , sp^2 , sp と多様な結合様式を有するため、ダイヤモンド、黒鉛、有機分子、高分子、タンパク質を始めとする生体物質等の様々な構造を有する物質がCから構成されている。また、1985年にフラーレン、1991年にカーボンナノチューブといったCのみから構成された新たなナノサイズの物質が発見され、その特異な基礎物性が注目されるだけでなく、量子細線、半導体、電子放出源等のナノテクノロジーへの応用も期待されている。

物質は必ず界面を通して他の物質と接し、機能を発現しており、近年、物質の構造や界面をいかにデザインし機能化を図るかが重要になってきている。有機材料の場合、 π 電子の非局在性が重要な役割を担っており、導電性高分子や炭素材料等の有機材料は従来の無機材料にない優れた特性を備えているが、異種物質同士で分子レベルやナノスケールの複合系を形成させることで、更なる機能化を図ることが可能となる。

ここでは、最近我々が行っている新炭素材料、導電性高分子などの研究のうち、ナノスケール新炭素材料の1つである C_{60} を用いて行った実験と炭素材料の構造や界面のデザイン化と機能化をナノスケールオーダーで図る目的で新たに作製した周期多孔構造炭素の電子物性について報告する。

2. 導電性高分子・フラーレン複合体の超伝導特性

共役系の発達した導電性高分子 (CP) では、 p 型、 n 型ドーパント (D) の可逆的なドーピングが可能であり、ドーパント量を増やしていくとある臨界濃度で絶縁体-金属転移が起こる事が知られているが、最近 (CP) D_x なる超伝導相が存在するという仮説が示されている¹⁾。しかし、このような単にドーパントを注入しただけで発現するCPの超伝導相は未だ見出されていない。一方、すべての結合が不飽和結合から形成されている C_{60} は、アルカリ金属 (A) をドーピングすると基底状態でAから C_{60} へ電荷移動を起こし、極低温で超伝導相が発現する。また、CP- C_{60} 複合体の光学測定では、励起状態においてCPと C_{60} の間での電荷移動に伴い、蛍光の消光や光伝導度の増大等の興味深い現象が報告されている^{2,3)}。

そこでCPに C_{60} を分子状或いはナノクラスター状に分散した複合体にAをドーピングした場合の C_{60} 分

子間或いはナノクラスター間のカップリングを制御することによる超伝導特性に及ぼす影響を明らかにすること及び光誘起超伝導の可能性を探ることを目的とし、研究を行った⁴⁻¹⁰⁾。すなわち、CP-C₆₀複合系に強いn型ドーピングを行うと、基底状態でAからCPとC₆₀に電荷移動が起こり、種々な電荷に荷電したC₆₀ⁿ⁻アニオンとCP鎖π電子系が共存するπ電子系が形成されることによりC₆₀単体で現れるA₃C₆₀に起因した超伝導相以外の新たな超伝導相が得られる可能性がある。また、CPにC₆₀をドーブした系、あるいは更に第二のドーパントをドーブした系に光照射することで、系の電子状態の変化をもたらし、超伝導状態の変化、さらには光誘起超伝導相の発現を導く可能性がある。

ここでは、電子スピン共鳴 (ESR) 装置を用い、低磁場マイクロ波吸収 (LFMA) 信号*を検出する方法を用いた超伝導の検出方法とその測定結果を紹介する。

大抵のマイクロ波吸収の測定には通常周波数10GHzくらいのX-band ESRスペクトラムメーターが用いられる。サンプル中に印加される外部磁場は

$$H_{\text{ext}}(t) = H(t) + H_{\text{mod}}\sin(\omega_{\text{mod}}t) + H_{\text{mw}}\cos(\omega_{\text{mw}}t)$$

の3つの成分で表される。ここで、 $H(t)$ は掃引磁場、 H_{mod} は変調磁場、 H_{mw} はマイクロ波の磁気成分を表す。マイクロ波吸収の実験で超伝導を研究する上で代表的な3つの方法がある。1つ目は、温度を固定したまま、DC磁場を掃引することで吸収を測定する方法、2つ目はDC外部磁場を固定した状態で温度の違いによる吸収を測定する方法、3つ目は変調磁場をかけずにDC磁場の関数としてマイクロ波吸収を測定する方法である。また、ESR装置で測定したLFMA信号は掃引磁場に対する吸収パワーの微分に比例し、変調磁場の大きさにも依存する。本研究のLFMA測定ではBruker ESP300のシステムに加えて自家製のヘルツホルムコイルとDC電源を用いてゼロから±数10ガウスの磁場掃引を可能にした。

以下、導電性高分子 (CP) として図1に示すポリ(2,5-ジオクチルオキシ-1,4-p-フェニレンビニレン)(OO-PPV)とポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)を用い、CPに対してC₆₀の混合比が y となるように作製した複合体にアルカリ金属のKをドーブした場合の超伝導特性に関してLFMA測定から得られた知見について述べる。

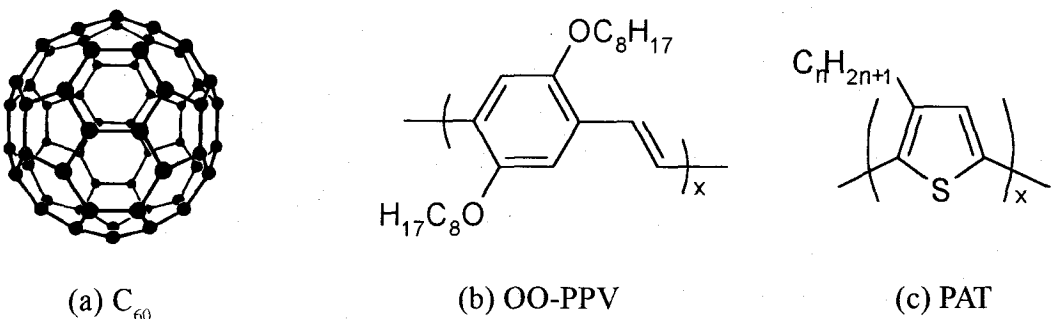
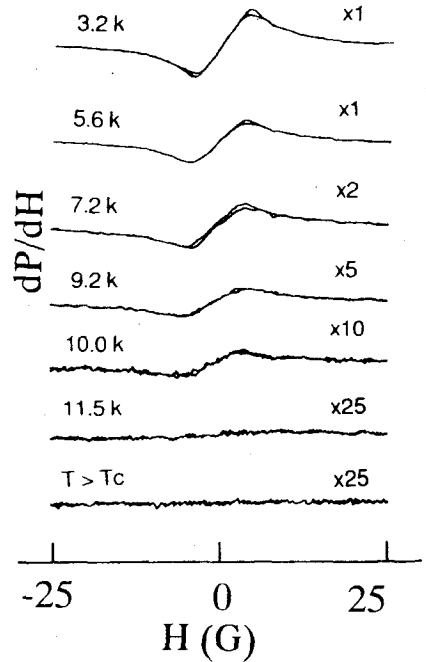
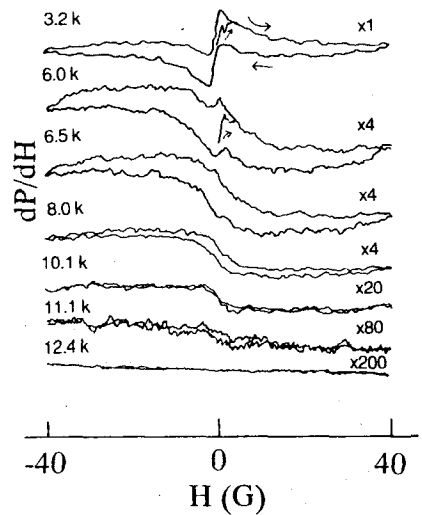


図1 (a)C₆₀, (b) OO-PPV, (c) PATの分子構造式

C_{60} の混合比が $y=0.005, 0.1$ である $OO-PPV(C_{60})_yK_x$ についての代表的なLFMA信号波形の温度変化を図2に示す。 $y=0.005$ (図2(a))の場合は、通常、 C_{60} にKをドーピングした超伝導 K_3C_{60} で観測されるESR信号と逆相信号(out-of-phase)のみが現れ、温度の上昇と共に、LFMA強度が減少し、臨界温度は12Kで消滅する。この逆相のLFMA信号は磁場で微分されたマイクロ波吸収であり、その吸収波形は零磁場で極小となり掃印磁場の増加と共に増大する信号である。また、この場合ヒステリシスはほとんどみられない。一方、 $y=0.1$ の場合(図2(b))は、逆相信号だけでなく同相信号(in-phase)の2種類の信号が現れる。このような二種類のLFMA信号の観測はgranular高温超伝導体でも観測されている。図3に混合比 y の異なる $OO-PPV(C_{60})_yK_x$ のLFMAピーク間強度の温度依存性を示す。逆相信号はドーピング時間などに依存して6 Kから8 K以上で消えるが、同相信号は、 $y=0.01$ の時12 Kまで、 $y=0.05, 0.1$ の時13 Kから14 Kまで観測され、それらの2つの信号は、あたかもそれぞれ異なった転移温度(T^*, T_c)を有するように見える。このような逆相のLFMA信号の起源については様々のモデルで説明されているが、共通した考え方は次のように説明されている。マイクロ波磁場中で超伝導相のバルクやクラスタ間のジョセフソン接合などの弱い連結部にトラップされている磁束が遮蔽電流によりローレンツ力を受けて移動しエネルギー損失を引き起こす。掃印磁場の増大と共に磁束が増加しエネルギー損失も増大すると考えられている。この複合体の場合、超伝導相 K_3C_{60} 、intragrainもしくはintergrainジョセフソン接合が逆相信号の起因となっていると考えられる。一方、同相信号の吸収波形は、零磁場で極大となり掃印磁場の増大と共に減少する信号である。この同相信号はアルカリ金属をドーピングした A_3C_{60} 超伝導体では観測されない信号であり、導電性高分子と C_{60} の複合体で初めて現れる信号である。それゆえ、導電性高分子と超伝導相 A_3C_{60} grainとの相互作用から生じた信号であると推察され、この同相信号は通常超伝導相の接合間を通して流れるループ電流に起因するものと考えられる。また、 $y=0.01$ より $y=0.1$ の方がより同相信号が大きくなる原因は、混合比 y が大きくなれば K_3C_{60} grainの数が増え、当然グレイン間のジョ



(a) $y=0.005$



(b) $y=0.1$

図2 $OO-PPV(C_{60})_yK_x$ のLFMA信号波形の測定温度による変化

また、 $y=0.01$ より $y=0.1$ の方がより同相信号が大きくなる原因は、混合比 y が大きくなれば K_3C_{60} grainの数が増え、当然グレイン間のジョ

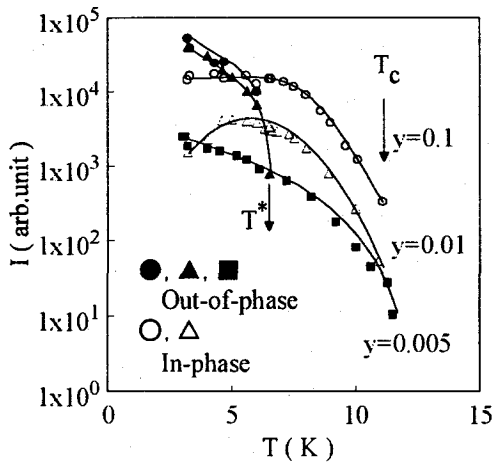


図3 混合比 y の異なる $\text{OO-PPV}(\text{C}_{60})_y\text{K}_x$ のLFMAピーク間強度の温度依存性

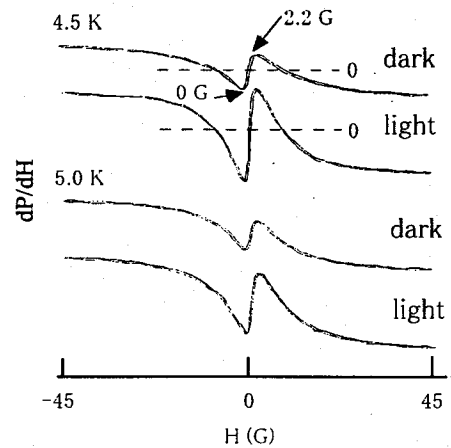


図4 光照射による $\text{PAT16}(\text{C}_{60})_{0.01}\text{K}_x$ のLFMA信号波形の変化

セフソン接合の数が増え強くつながったループが広がり同相信号が大きくなると説明できる。

次に、アルカリ金属ドープ導電性高分子・ C_{60} 複合体の光誘起効果について述べる。導電性高分子・ C_{60} 複合体は、光照射時にCPと C_{60} 間の固有の電荷移動から複合体中に可動電荷が現れる。特に、極低温状態では、その変化は数分から数時間にも及ぶ長寿命な現象であり、光照射後、明らかなESR信号強度の増大が観測される。そこでAドープしたCP(C_{60})複合体の場合も光照射により複合体の電子状態の変化が期待でき、複合体の超伝導特性の光誘起効果を探ることは大変興味深い。

図4に $\text{PAT16}(\text{C}_{60})_{0.01}\text{K}_x$ ($t_d=2$ h)の場合の暗状態と光照射下でのLFMA信号波形を示す。暗状態でESR信号と逆相及び同相の二種類のLFMA信号が検出され、光励起状態では暗状態と比べてそれらの信号強度が増大するという新しい現象が見出された。また、逆相及び同相信号のピーク位置での信号強度の照射時間変化を示した図5(a)からわかるように、光照射後時間と共に増加の割合は減少しながら増加し、光照射を止めた後も急速には減少しない。ただし、光照射直後の減少と光カット直後の増加の原因は光照射下で試料温度が上昇しているためである。光カット後、強度が増加した状態が保持される事から光照射によるLFMA信号の増大は熱的な影響による増大ではないことが確認できる。また、ESR信号強度(図5(b))もLFMAと同様、光照射後時間と共に増加の割合は減少しながら増加する。また、このようなLFMA信号の増大は、光励起によるESR信号の増加がほとんど観測されない場合には見出されなかった。これら結果より光励起状態でCPと $\text{C}_{60}^{\cdot-}$ 間の電荷分離によって長寿命な複合体の電荷分布の変化が形成されることで、LFMA信号強度の増大が導き出されていると考えられる。

以上、簡単ではあるがESR装置を用いて超伝導体のマイクロ波吸収を検討する方法で、超伝導体の転移温度やその特性を理解する手助けになることを紹介した。

3. 周期多孔構造炭素の物性

我々は、物質の構造や界面をナノスケールでデザインし、機能化を図るため、図6(a)に示すような数

百nmから数 μm の球径を有する人工オパールを鋳型として用い、周期多孔構造物質を作製し、その電子光物性を解明し、更にその応用展開を目指し検討している¹¹⁻¹⁷⁾。人工オパールはナノサイズの SiO_2 球により構成されており、それ自体がナノ周期性を有し、球径を選択すれば可視光領域に相当する周期性をもつため興味深い光学的性質を示すが、更に人工オパールとその空隙に浸透した物質との相互作用を利用する電子及び光学的応用が考えられる。また、HF処理により人工オパールを取り除くことにより多孔性とナノ周期性の性質を兼ね備えた周期多孔性物質を作製することでさらに優れた機能性を付与することが期待される。現在、研究の1つとして炭素系材料の電子状態の特異性を利用し、さらに物質の多孔性を制御することで、炭素材料の未知の物性探索及び新たな機能応用を目指し、研究を行っている。

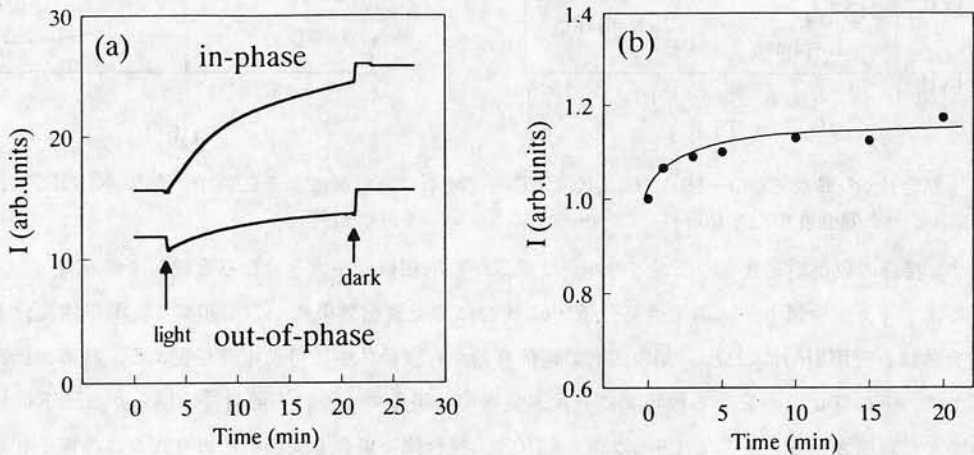


図5 光照射によるPAT16(C_{60})_{0.01}K_x (T = 5 K)の(a)逆相と同相信号のピーク位置でのLFMA信号強度の時間依存性と(b) ESR強度の時間依存性

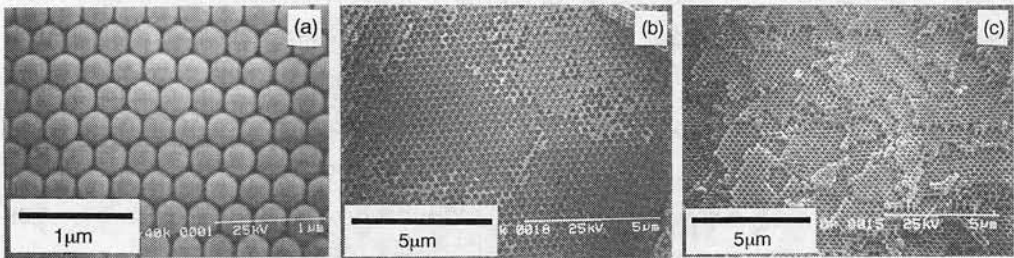


図6 (a)人工オパール(直径300 nm)及び焼成温度(b)700 °Cと(c)2800 °Cの周期多孔構造炭素のSEM像

図6(b)に示すナノ周期構造を有する多孔性炭素を以下の手順で作製した。まず、シリカ微粒子を自己集積させる方法で三次元周期構造を作製し、その空隙部に高分子やカーボン等を液相や気相状態で浸透させる。次に、空隙部にある浸透した物質をそのままにして、シリカ球をフッ酸で取り除くことで多孔性炭素を作製した。得られた多孔性炭素は鋳型であったシリカ球の代わりに空気が充填した空隙が周期的に存在し、元の鋳型としてのシリカと同じナノスケールの多孔性周期構造を保持していることが確認

できる。また、この炭素材料は2800℃の高温熱処理後でさえ、多孔性を保持している(図6(c))。これらの場合、光波長程度の周期性を有するため、空隙中の物質の屈折率によって異なるが、空気中では光照射下である方向から観察すると緑色から青色に色づいて見える。

この多孔性炭素は、空隙部に空気の代わりに他の物質を挿入したり、焼成やドーピング等を行ったりすることで周期性や電気伝導や光学特性の制御が可能であり、様々な応用が期待できる。特に、多孔性グラファイトの電子状態は、理論的にナノスケールオーダーでの周期性やその端の形状により支配され、ある条件ではフラットバンドがフェルミ面に形成されることから低温での強磁性の発現の可能性が明らかとなっている^{18,19)}。従って、ナノスケール周期多孔構造グラファイトが作製され、さらにそのグラファイト面の配向や孔の端の形の制御が可能となれば、強磁性や超伝導等の発現といった興味深い低温物性が期待できる。また、このような炭素材料の場合、周期多孔性が、キャリアの輸送特性にどのような影響を与えるかも大変興味深く、現在、検討中である。

現段階では、周期性が数百nmであるため、2K以上の低温物性測定では、周期性に基づく明らかな量子効果に関連した特異な現象は見出されていないが、現在得られた結果について簡単に紹介する。図7に周期多孔構造炭素の焼成温度の変化に伴う電気伝導の温度依存性を示す。焼成温度の上昇と共に周期多孔構造炭素の電気伝導度は増大し、測定温度に対して対数的に変化する可変領域ホッピング型伝導に従う絶縁状態から、温度にあまり依存しない弱局在効果を反映する伝導の金属状態に変化する。このように焼成により黒鉛化させる方法は、周期多孔構造グラファイトを作製する1つの有効な手法である。また、これら磁気抵抗を測定した場合、焼成温度の増加に伴い低温側で弱局在効果による正の磁気伝導(図8)が観測された。

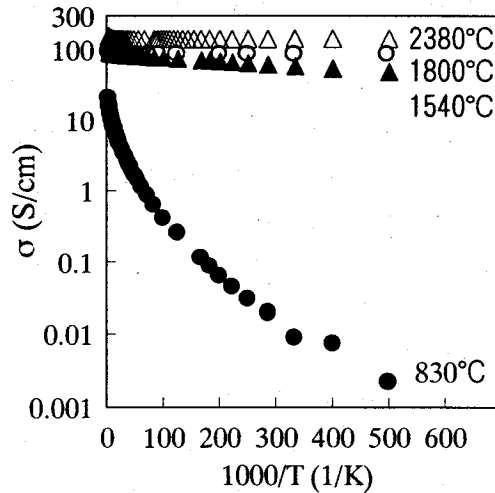


図7 500℃から2380℃まで加熱処理した周期多孔構造炭素の導電率の温度依存性

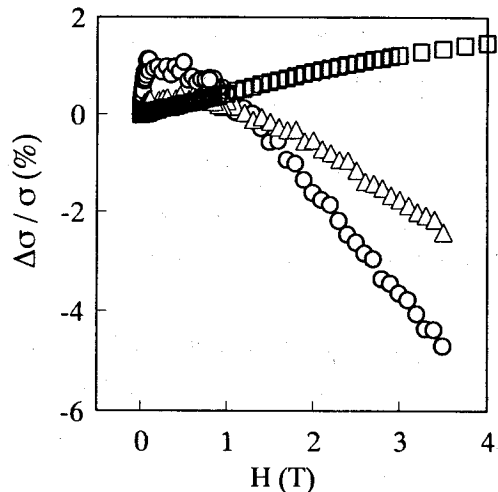


図8 2Kにおける830℃(○), 1540℃(△), 2380℃(□)で加熱処理した周期多孔構造炭素の磁気伝導 $\Delta\sigma/\sigma$

4. おわりに

20世紀初頭から研究されている黒鉛等の炭素材料は、熱伝導性、電気伝導性、耐熱性、耐薬品性、生体親和性に優れていることから、スポーツ用品、航空材料、電子部品、生体材料、環境関連材料など、その用途は実に広範囲であるが、電子デバイスへの応用はSiに比べまだ模索されている段階であり、フラーレン、カーボンナノチューブの発見に代表されるように、まだまだ未知の可能性を秘めた物質である。我々が行っているような炭素材料の構造や界面をナノスケールで制御することで、応用面のみならず、炭素材料による超伝導や強磁性の発現といった基礎科学的にも興味深い発見につながることを期待したい。

ここで紹介した筆者らの研究の一部は未来開拓とNEDO国際共同研究の支援をもとに行っているものであることを記し、謝意を表したい。本研究の遂行にあたり御教示並びに御協力を賜りました大阪大学元技官 荒木久博士、大学院生 武弘義氏、Uzbek Academy of Sciences, Anvar A. Zakhidov教授に深く感謝致します。低温センター吹田分室の牧山博美氏及び大寺洋氏には、寒剤の供給にあたって常日頃より大変お世話になっており、この場を借りて感謝の意を表します。

参考文献

1. S. A. Kivelson and V. J. Emery, *Synth. Met.* **65** (1994) 249
2. S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino, *Solid State Commun.* **82** (1992) 249.
3. S. Morita, A. A. Zakhidov, T. Kawai, A. Araki and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L890.
4. H. Araki, A. A. Zakhidov, E. Saiki, N. Yamasaki, K. Yakushi and K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) L1041.
5. A. A. Zakhidov, H. Araki, K. Tada, K. Yakushi and K. Yoshino, *Phys. Lett. A* **205** (1995) 317.
6. K. Yoshino, A. A. Zakhidov, H. Kajii, H. Araki, Kazuya Tada, T. Noguchi, T. Ohnishi and K. Yakushi, *Physica C* **264** (1996) 161.
7. H. Kajii, H. Araki, A. A. Zakhidov, K. Yakushi and K. Yoshino: *Synth. Met.* **86** (1997) 2351.
8. H. Araki, H. Kajii, K. Tada, A. A. Zakhidov, K. Yakushi, T. Sekino, K. Niihara and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **103** (1997) 607.
9. H. Kajii, H. Araki, A. A. Zakhidov, M. Onoda and K. Yoshino, *Synth. Met.* **103** (1999) 2388.
10. K. Yoshino, H. Kajii, H. Araki, T. Sonoda, H. Take and S. Lee, *Fullerene Science and Technology*, **7** (1999) 695.
11. K. Yoshino, K. Tada, M. Ozaki, A. A. Zakhidov and R. H. Baughman, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, (1997) L714.

12. K. Yoshino, S. Tatsuhara, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A. A. Zakhidov and Z. V. Vardeny, Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L1187.
13. K. Yoshino, S. Tatsuhara, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A. A. Zakhidov and Z. V. Vardeny, Appl. Phys. Lett. **74**, 2590 (1999).
14. K. Yoshino, S. Satoh, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L961.
15. K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama and M. Ozaki, Appl. Phys. Lett. **75**, 932 (1999).
16. K. Yoshino, H. Kajii, Y. Kawagishi, M. Ozaki, A. A. Zakhidov and R. H. Baughman, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 4926.
17. S. Satoh, H. Kajii, Y. Kawagishi, A. Fujii, M. Ozaki and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1475.
18. N. Sima and H. Aoki, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 4389.
19. H. Kajii, K. Yoshino, T. Sato and T. Yamabe, to be published.

用語説明

低磁場マイクロ波吸収信号

試料にマイクロ波を照射しながら磁場を掃引したとき共鳴型マイクロ波吸収である電子スピン共鳴 (ESR) 信号とは異なり、零磁場付近で現れる非共鳴型微分吸収信号のことであり、第二種超伝導相の極微量検出に用いられる。これより超伝導相の転移温度 (T_c) や位相、超伝導相相互間に介在するジョセフソン接合の状態等の知見が得られる。