

これまでの研究成果の概要

齋藤 弥八

筆者の研究領域はナノスケール物質を対象とする固体物理学であり、原子クラスター・超微粒子、カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンなどナノカーボンの合成と物性に関する研究を行ってきた。1975 年から 1996 年までは、超微粒子の成長と結晶学、原子クラスタービームの生成とその質量分析、 C_{60} フラーレンや CNT 関連物質の作製と物性解明へと研究が移り、1996 年からは CNT などのナノカーボンからの電界放出とその電子源への応用を中心に据えた研究を行なっている。

1. 超微粒子・原子クラスターの成長と構造(1975-1991)

超微粒子の結晶学的研究では、不活性ガス中において原料物質を蒸発させて、超微粒子(粒径 5 ~ 100 nm)を得る方法、いわゆる“ガス蒸発法”により種々の元素の超微粒子を作製し(図 1)、電子顕微鏡法により結晶構造、形態および成長機構を研究した。主要な成果として、Ge の新しい結晶構造(正方晶系)の発見、A-15 型構造を持つ Mo および W 超微粒子の生成、五回回転対称性を持つ準結晶超微粒子の作製が挙げられる。



図 1 He ガス中での Cu の蒸発により生成される超微粒子の煙

原子クラスタービームの生成と質量分析の研究では、自作した超音速ノズルビーム法による原子クラスター生成装置と飛行時間(TOF)質量分析計を用いて、金属原子クラスターのサイズ分布、イオン化ポテンシャルのサイズ依存性を測定した(図 2)。これは、真空中のビームを使った金属原子クラスターの物性測定としては、日本で最初のものである。このノズルビーム法のほか、液体金属イオン源(LMIS)を利用して、Li, Na, Au, Si, Ge など種々の原子クラスターを生成し、そのサイズ分布を質量分析法により測定することにより(図 3)、マジック数(特に安定なクラスターの構成原子数)、サイズ依存の安定性などを明らかにした。

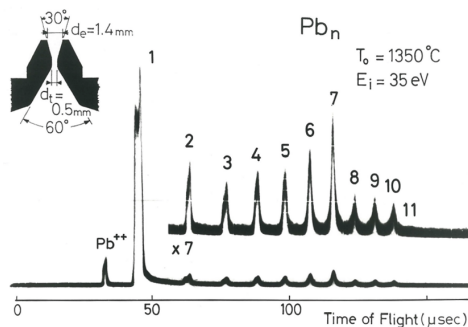


図 2 ノズルビーム法により生成された Pb クラスターの TOF 質量スペクトル

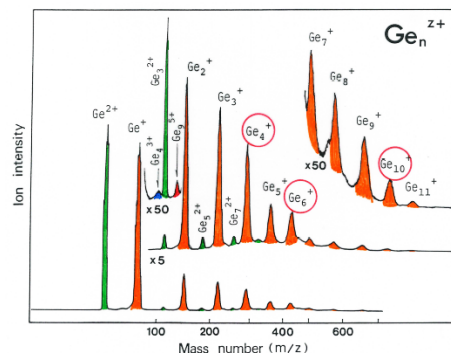


図 3 LMIS から放出された Ge クラスターの質量スペクトル

2. C_{60} , CNT などの生成と物性解明(1990-現在)

C_{60} フラーレンとその関連物質に関する研究においては、 C_{60} の多量合成を我が国では最も早い時

期に開始し、フラーレンの薄膜成長と構造の解明を行った。これに関連する物質としては、カーボンナノカプセルと自ら名付けた、金属超微粒子を内包したグラファイトの籠(ケージ)を発見した。この発見は、ナノメートル空間に閉じ込められた物質の研究に新展開をもたらすものとして、Nature 誌(1993年)でも写真入りで紹介された(図4)。なお、この金属超微粒子を内包するカーボンナノカプセルの合成研究は、金属触媒から成長する単層カーボンナノチューブの発見の糸口となっていた。

3. CNT からの電界電子放出と応用(1996—現在)

CNT 電子源に関する研究においては、電界放出顕微鏡(FEM)を用いることにより、電子を放出するCNT先端の構造を世界で初めて明らかにした。この成果は、Nature 誌(1997年)に掲載され、ナノチューブからの電界放出機構の解明と新しい電子源への応用にインパクトを与えた。CNT 電界放出電子源の応用の一つとして、1998年頃からリタケ伊勢電子の協力を得て、電子管発光素子の試作に世界で初めて成功した(図5)。さらに、これを発展させ、電界放出型ディスプレイ(FED)、文字表示ディスプレイの開発にも産官と共同で取組んだ(図6)。

残念ながら、CNT 電界放出型ディスプレイの開発は、既存の平面ディスプレイの低価格化と2008年のリーマンショックによる経済不況により、その開発は途切れてしまったが、CNT エミッタの応用として、ディスプレイ以外にも、その特徴を生かした用途がある。その中でも、小型で高性能なFE-SEMやX線顕微鏡の電子源への利用に着目して、その開発を現在行なっている(図7)。

4. CNT およびグラフェン電子軌道および吸着分子の電界放出顕微鏡法による観察(2007—現在)

CNT 電子源の実用化に向けた研究のほか、電界放出の基礎的研究にも取組み、CNT 先端の五員環の観察と電子波の干渉(「研究紹介」の図3を参照)、吸着ガス分子

New horizons in inner space

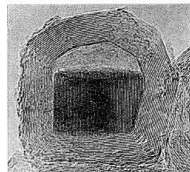
The voids inside fullerene molecules and their larger relatives offer a cosseted environment in which unusual physics and chemistry may be possible. Fundamental science, as well as applied research, should benefit.

The old riddle has it that there are two sides to a sphere—inside and outside. From the outside, the closed carbon cages of fullerenes and 'nanotubes' are potential building blocks for chemistry and technology. From this perspective, C₆₀ itself can be regarded as a kind of giant pseudo-atom. But from the inside, these carbon structures acquire a new character: that of a microcosm (or perhaps nanocosm).

The interior phase of fullerenes such as C₆₀, the realm of so-called endohedral chemistry, has been widely discussed. Formation of the hollow carbon clusters by laser ablation of a composite of graphite and lanthanum oxide creates fullerene-lanthanum complexes in which the metal atoms appear to be inside the fullerene cage. The stability of these complexes in solvents argues strongly that the metals are encapsulated as endohedral species.

But there is not much room inside the fullerenes known at present—C₆₀ has an inside diameter of about five angstroms, enough to accommodate just three or four metal atoms. Sumio Iijima's discovery of carbon nanotubes in 1991 led Richard Smalley to predict

Whether the material that fills the tube is pure lead or a compound is also unclear, although apparently it is not a simple oxide. Moreover, the filling is mostly amorphous, and so it may not be the ideal metallic nanowire that might have been hoped for. But it will be interesting to see what conductivity measurements reveal. Transmission electron microscopy shows some partially



Lanthanum oxide crystal inside a 30-nm carbon nanotube. (Courtesy of Saito.)

contact angles remain well defined in filled nanotubes, for instance, the character of phase transitions shows a pronounced dependence on the size and dimensionality of the system. In cylindrical pores, correlation lengths ξ diverge only along the pore axis, phase transitions should be pseudo-or dimensional, quite unlike those in three-dimensional bulk materials. Liquid vapour transitions (capillary condensation) and superfluid transitions in porous media have been studied in the past, but open, uniform cylindrical nanotubes might provide the ideal pores in need of these investigations.

Solid-liquid transitions in nanometre-scale pores (capillary melting/freezing) have been investigated only theoretically (G. Navascués & P. Tarazona, *M. Phys.* **62**, 497, 1987), and it is here particularly that studies of filled nanotubes might bear fruit, as the change of ϕ in a single tube may be visible with electron microscopy. As with capillary condensation, the expectation is that freezing or melting transition will shift in a narrow pore relative to bulk; but in addition, constraints on packing in the interior phase may gen-

図4 Nature 361, 297 (1993) の News and Views に紹介された金属超微粒子内包ナノカプセル



図5 CNT 電界エミッタを用いた高電圧蛍光表示管



図6 CNT-FED 文字表示パネル

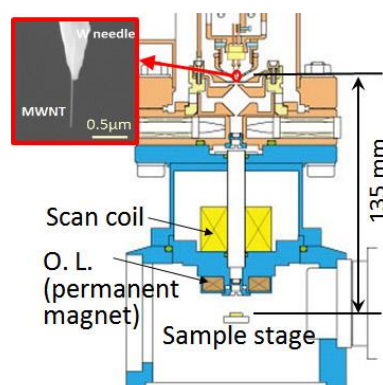


図7 CNTを電子源とする小型FE-SEM

(図 8)および Al 原子クラスター(図 9)の原子分解能観察の可能性を示した。

グラフェンからの電子放出に関しては、FEM と透過電子顕微鏡法(TEM)を用いて、先端が開いたグラフェン

からは、我々が lip パターンと呼ぶ独特の縞状の FEM 像(図 10)が得られることを見出した。FEM 像は、(1) グラフェン面に垂直の方向に伸びた輝線の列からなる、(2) 像全体が中央の暗線に対して鏡面对称である、という特徴を有しており、これらはグラフェン端における π 電子軌道の対称性により全て説明できる。例えば、FEM 像の中央にある暗線はグラフェン上面と下面に伸びる 2 つの π 電子軌道の位相が互いに π だけずれていることによる電子波の打ち消し合い干渉によるものであり、また、輝線の列はグラフェン端の原子列に π 電子が強く局在していることを示している。グラフェンの端(特に zigzag 端)においては、電子スピンの強磁性的にオーダーしていることが予想されている。電界放出により、グラフェンの端状態からの電子を真空中に取り出し、そのスピン偏極を直接計測することにより、理論的に予測されているスピンの秩序状態を検証できる可能性がある。

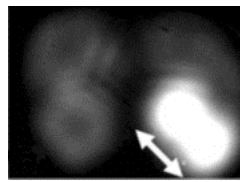


図 8 CNT に吸着した N_2 の FEM 像

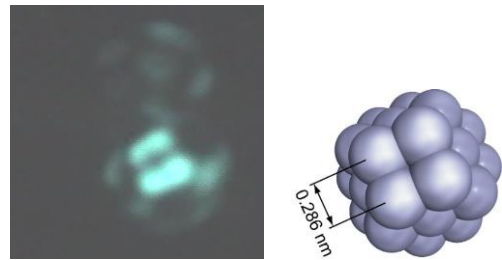


図 9 CNT に堆積した Al 原子クラスターの FEM 像(左)と構造モデル(右)

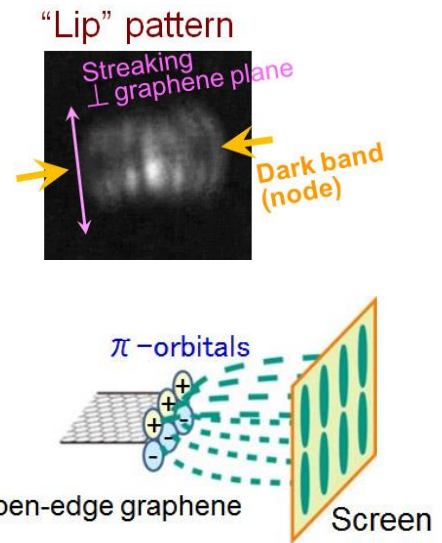


図 10 グラフェンの FEM 像(上)とその起源を説明する模式図(下)

5. 透過電子顕微鏡その場観察による CNT の物性研究(2003—2018)

電極間に架橋した銅内包カーボンナノチューブの電気的特性と内部の銅のエレクトロ/サーモマイグレーションの透過電子顕微鏡(TEM) その場観察を行い、電流密度に換算して $10^8 A/cm^2$ の電流を流すと内部の銅が電極側に移動(固体の状態)するが、外殻の CNT は無傷のまま架橋状態

を維持することを見出した(図 11)。これは、CNT の優れた耐エレクトロマイグレーション性を示すものであり、集積回路の配線材料として限界の見てきた Cu の後継材料として有望であることを示唆して

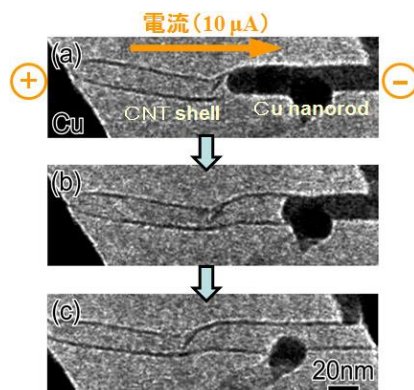


図 11 CNT 内部の銅のエレクトロ/マイグレーション

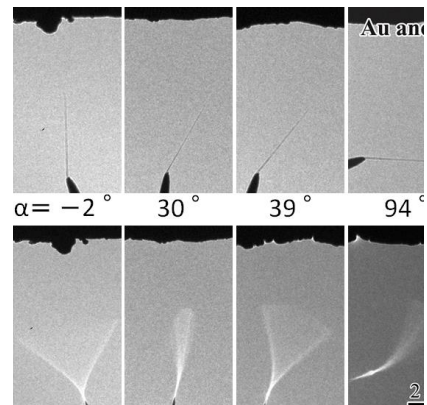


図 12 電界放出中の CNT の振動(上)電圧印加前,(下)電界放出中

いる。

その他に, CNT 表面に堆積した Si ナノ粒子の CNT 通電加熱による構造変化, 通電中における CNT の構造変化と発光に関する研究, 電界放出中におけるカーボンナノチューブの振動現象の観察と分析(図 12), CNT およびグラフェンからの電界放出による構造変化の TEM その場観察を行なった。

6. グラフェンの成長と構造評価(2007–2018)

熱分解による SiC 表面の構造変化とグラフェンの成長を反射高速電子回折, 超高真空走査電子顕微鏡/走査トンネル顕微鏡(UHV-SEM/STM)により観察, グラフェンナリボンの作製と 4 探針法による電気伝導特性の評価を行なった。