

分子性ハイブリッド材料ラボ (Molecular Hybrid Materials Lab.)

研究項目及び研究期間

分子性電荷移動ハイブリッド材料の研究 (平成11年度～平成15年度)

環境順応光材料システムに関する研究 (平成11年度～平成15年度)

有機超伝導体の最高臨界温度に関する研究 (平成12年度)

1. 研究の背景

1980年に有機化合物として初めて超伝導を示す分子性電荷移動錯体(TMTSF)₂PF₆が合成された。当所では1981年に発足した次世代産業基盤技術研究開発制度の最初のプロジェクトの一つである「導電性高分子材料の研究開発」の中で「有機合成金属の研究」を10年間担当し、その過程で有機超伝導体の臨界温度の飛躍的向上や有機合成金属のフェルミ面に関する研究など多くの先導的な研究成果をあげること成功した¹⁾。1991年に有機超伝導体の発展系として現われたフラーレンC₆₀系の分子性超伝導体の研究は、産業科学技術研究開発制度「超電導材料・超電導素子の開発」プロジェクトの第2期(1991-1994)のテーマの一つ「新超電導材料の探索」「有機系超電導材料の探索物性評価」の中で、従来型のBEDT-TTF系有機超伝導体の研究と併行して行われた^{2,3)}。

更に、科学技術振興調整費総合研究「超薄膜材料設計技術に関する研究」のテーマの一つ「フラーレン系超薄膜に関する研究(1994-1998)」の中では、フラーレンC₆₀分子強磁性体(TDAE-C₆₀)薄膜に関する研究やC₆₀分子が重合してできるC₆₀ポリマー、更にはフラーレンC₆₀を素材として高圧合成したスーパーハードカーボン⁴⁾などの研究を展開して来た。一方では、巨大フラーレンとしてのカーボンナノチューブ超薄膜の物性と応用研究に不可欠な走査型トンネル顕微鏡を用いたナノメートルスケールの微視的な構造と物性の対応を明らかにするためのナノテクノロジーの研究開発を進めて来た。

2. 研究経過と現状

2.1 有機超伝導体(BEDT-TTF)₂X

1992年に日米科学技術協力協定の超伝導を含む先端材料分野のテーマの一つとして「有機超伝導体の特性評価」が採択され、それ以来ボストン大学のJ. Brooks教授(現在フロリダ州立大/米国国立強磁場研究所)のグループと緊密な共同研究が続いている。

(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂を初めとするいわゆる10K級有機超伝導体においては、BEDT-TTFの水素原子を重水素で置換すると超伝導転移温度T_cが高くなる「逆同位体効果」が知られているが、(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Brは例外であった。その後、重水素置換体(BEDT-TTF-d8)₂Cu[N(CN)₂]Brの超伝導特性が冷却速度に大きく影響されることが判明し、非常にゆっくり冷却すると重水素置換体のT_cが非置換体の値に近付いて行くことが判った⁵⁾。

一般に二次元的な(BEDT-TTF)₂X系有機超伝導体のT_cは、静水圧や二次元伝導面に垂直な一軸性圧力により低下することが知られている。平成12年度は、科学技術振興調整費二国間型国際共同研究「有機超伝導体の最高臨界温度に関する研究」の中で、フロリダ州立大学、分子科学研究所ならびに姫路工業大学と共同で、二次元伝導面に平行な一軸性圧力により有機超伝導体のT_cが向上する可能性をいくつかの物質において検討している。

2.2 磁性有機導電体/超伝導体/光機能材料

1995年に日仏科学技術協力協定の新材料分野のプロジェクトの一つとして「機能性π電子系分子結晶」が採択され、それ以来ツルーズのCNRS配位化学研究所のP. Cassoux博士のグループおよび国内では分子科学研究所と緊密な共同研究が続いている。これまで、国際特定共同研究事業「機能性分子ならびに分子固体に関する研究(1997-1999)」の中で、導電性を担う有機ドナー分子(BETS)と磁性を持った無機陰イオン(FeCl₄)

との電荷移動錯体 (BETS)₂FeCl₄ において、有機化合物として初めて「巨大磁気抵抗効果」を観測することに成功し、その機構解明を進めている⁶⁾。最近では光・磁気・導電性相乗機能材料に関する共同研究も行っている。

特別研究「スーパーヘテロ機能材料に関する研究」のテーマの一つ「分子性電荷移動ハイブリッド材料の研究 (1999-2003)」では、同様な有機・無機複合電荷移動錯体からなる種々の有機半導体、有機金属、有機超伝導体の単結晶の電氣的・磁氣的・光学的特性ならびにそれらの相乗機能を研究している。その成果の一つとして、新たに合成した(BETS)₂FeBr₄が反強磁性金属でありかつ超伝導転移を示すことを見出した⁷⁾。

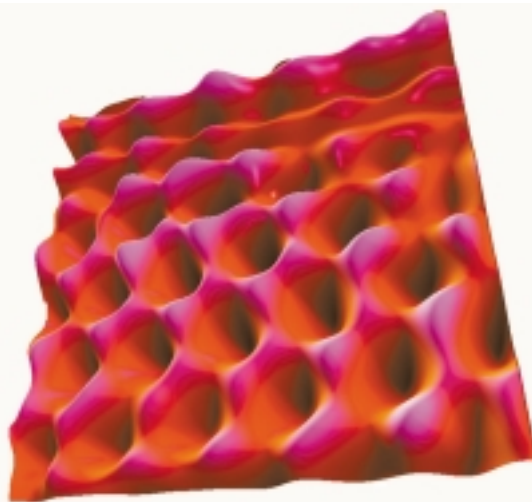
重要技術の競争的研究開発「環境順応光材料システムに関する研究 (1999-2003)」の成果として、常圧では低温で絶縁体化する(TMTTF)₂PF₆が50kbarという超高压環境下では、TMTSF塩と同様、超伝導転移を示すことを発見し、TMTTF塩とTMTSF塩を含むいわゆるベチガード塩の統一的な相図の理解に貢献した⁸⁾。また、従来研究がほとんどなされていない固相のマグネシウム及びアルミニウムのフタロシアニン錯体化合物の発光現象に対して、発光量子収率や発光スペクトルを正確に測定し、また、励起子の準位構造が異なる複数の結晶型の薄膜の発光特性を比較することにより、最低励起子準位の光学選択律に基づいた解釈を確立した⁹⁾。

2.3 フラーレンC₆₀

スロベニアのヨゼフ・シュテファン研究所のD. Mihailovic教授のグループとは、科学技術振興調整費二国間型国際共同研究「高T_c有機強磁性体の機構解明に関する研究 (1998)」以来、フルーレン強磁性体TDAE-C₆₀単結晶に関する密接な共同研究が続いている。特に最近、重要技術の競争的研究開発「環境順応光材料システムに関する研究 (1999-2003)」の委託研究として、分子科学研究所で行われたTDAE-C₆₀単結晶のアニール前の常磁性相とアニール後の強磁性相の低温結晶構造解析の結果から、常磁性相と強磁性相では隣り合ったC₆₀分子の配向が異なること、すなわちその違いによって交換相互作用の符号が変わることがこの物質の強磁性やスピングラス相の発現の起原であることを示唆する大変興味深くかつ重要な成果を得ることができた¹⁰⁾。

2.4 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブは1991年に発見され、その直径や螺旋度の微妙な違いにより半導体になったり金属になったりする特異な性質を持つことが理論的に予測されていたが、実験的に証明されたのは、1998年に極低温・超高真空下における走査型トンネル顕微鏡 (STM) の実験によってナノチューブ一本一本のSTM原子像と走査トンネル分光 (STS) による電流 - 電圧特性の対応関係が得られたことによる。当所では、科学技術振興調整費総合研究「超薄膜材料設計技術に関する研究」のテーマの一つ「フラーレン系超薄膜に関する研究 (1994-1998)」の中で、巨大フラーレンとしてのカーボンナノチューブ超薄膜の研究に取り組み、単層カーボンナノチューブの微視的な構造と電気特性との対応関係を明らかにすることが、室温大気中で可能であることを示した¹¹⁾。更に、多層カーボンナノチューブについても、同様な実験を行い、表面の最外層だけでなく、第二層からの情報を得ることも可能であることを示した¹²⁾。とくに最近では、世界最高の分解能でカーボンナノチューブのSTMトポグラフィ像を得ることに成功し、技術的に世界のトップレベルに到達している(図参照)。



多層カーボンナノチューブの世界最高分解能のSTM像。表面の亀の甲状にならんだ炭素原子一個一個とその結合がはっきり見える。6個の炭素の高さが一様で無いところに一つ下の層の影響が顕われている。

3. 今後の研究展開の方向

分子を素材とする固体の様々な物性の解明と機能性の追求をテーマにこれまで長年にわたり研究を展

開して来たが、今後はバルクの単一構造物質の物性や機能だけでなく、電・磁・光相乗ヘテロ機能や分子性ナノ構造物質を対象に、微視的な構造と物性の相関関係を明らかにするナノテクノロジー領域に研究分野を展開し、次世代の「分子エレクトロニクス」という言葉にふさわしい実体を付与すべく新たな展望を切り開いて行きたい。

主な参考文献・発表論文

- 1) 電子技術総合研究所彙報「特集：有機合成金属」Vol.56, No.4 (1992).
- 2) 電子技術総合研究所彙報「特集：フラレン」Vol.58, No.9 (1994).
- 3) 電子技術総合研究所彙報「特集：高温超電導」Vol.62, No.12 (1998).
- 4) M.E. Kozlov, M. Hirabayashi, K. Nozaki, M. Tokumoto, H. Ihara, "Transformation of C₆₀ fullerenes into a superhard form of carbon at moderate pressure", Appl. Phys. Lett. 66, 1199 (1995).
- 5) M. Tokumoto, N. Kinoshita, Y. Tanaka, T. Kinoshita, H. Anzai, "Effect of Cooling Speed on Superconductivity of κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br – Isotope Effect Revisited –", Synthetic Metals, 103, 1971 (1999).
- 6) L. Brossard, R. Clerac, C. Coulon, M. Tokumoto, T. Ziman, D.K. Petrov, V.N. Laukhin, M.J. Naughton, A. Audouard, F. Goze, A. Kobayashi, H. Kobayashi, P. Cassoux, "Interplay between chains of S=5/2 localized spins and two-dimensional sheets of organic donors in the synthetically built magnetic multilayer λ-(BETS)₂FeCl₄", Eur. Phys. J., B1, 439 (1998).
- 7) E. Ojima, H. Fujiwara, K. Kato, H. Kobayashi, H. Tanaka, A. Kobayashi, M. Tokumoto, P. Cassoux, "Antiferromagnetic Organic Metal Exhibiting Superconducting Transition, κ-(BETS)₂FeBr₄", J. Am. Chem. Soc., 121, 5581 (1999).
- 8) T. Adachi, E. Ojima, K. Kato, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto, A. Kobayashi, "Superconducting Transition of (TMTTF)₂PF₆ above 50kbar", J. Am. Chem. Soc., 122, 3238 (2000).
- 9) Y. Sakakibara, R.N. Bera, T. Mizutani, K. Ishida, M. Tokumoto, T. Tani, "Photoluminescence Properties of Magnesium, Chloroaluminum, Bromoaluminum and Metal-Free Phthalocyanine Solid Films", J. Phys. Chem. B 105

(2001) in press.

- 10) B. Narymbetov, A. Omerzu, V.V.Kabanov, M. Tokumoto, H. Kobayashi, D. Mohailovic, "Origin of ferromagnetic exchange interactions in a fullerene-organic compound", Nature 407, 883 (2000).
- 11) A. Hassanien, M. Tokumoto, Y. Kumazawa, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba, "Atomic structures and electronic properties of single-wall carbon nanotubes probed by scanning tunneling microscope at room temperature", Appl. Phys. Lett. 73, 3839 (1998).
- 12) A. Hassanien, M. Tokumoto, S. Ohshima, Y. Kuriki, F. Ikazaki, K. Uchida, M. Yumura, "Geometrical structure and electronic properties of atomically resolved multiwall carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett. 75, 2755 (1999).

新聞報道など

電総研ニュース2000年10月号

「カーボンナノチューブの高分解能STM原子像とトンネル分光」(pp.11-16)

2000年10月28日

「炭素原子の撮影成功」工技院電総研」日本経済新聞

2000年10月31日

「カーボンナノチューブ 網の目構造くっきり」電総研 室温で撮影」日刊工業新聞

2000年11月28日

「“山頂”は炭素原子」読売新聞(夕刊)

当該研究項目担当者等

1) ラボ構成員(総数8名)

職員(4名) 徳本 圓*, 木下タツエ 榊原陽一 HASSANIEN Abdu(材料科学部)

職員以外(4名) BERA Raghu Nath(STAフェロー), OMERZU Alex(AISTフェロー) 藤原 小島 絵美子(国際共同研究特別研究員), 水谷敏幸(東京理科大学 実習生)

2) その他の研究協力者

小林速男(分子科学研究所), 山田順一(姫路工業大学), James Brooks(National High Magnetic Field Laboratory / Florida State University, U.S.A.) Patrick Cassoux (Laboratoire de Chimie de Coordination / CNRS, France) Dragan Mihailovic (Jozef Stefan Institute, Slovenia)

* ラボリーダー