

ナノケージ物質の構造と物性に関する研究

滋賀県立大学 奥 健夫、角田 成明、物質材料研究機構 根城 均
東京工業大学 尾上 順、龍崎 奏、高嶋 明人、甲斐 敏浩

1. はじめに

1985年のC₆₀の発見以来、20年が経過しようとしているが、炭素系ナノ物質は、基礎的な分野から応用まで、全世界的にますます幅広い展開を見せている。フラーレンナノ構造は炭素系だけにとどまらずに、1995年にBNナノチューブが発見されて以来、合成は困難なものBN系においてもいくつかの報告が行われ始めている。BN系ナノ物質は、炭素系ナノ物質と比較して、ワイドギャップ($E_g = 6\text{eV}$)による優れた電子絶縁性や直接遷移型バンド構造、大気中高温での安定性という特徴を有する。応用可能性としては、BNナノチューブトランジスタ、単一電子デバイス、単磁区ナノ物質、量子ドット発光素子、超常磁性磁気冷凍、水素吸蔵材料、ナノ電気ケーブル、ナノ温度計、生体内薬品輸送など、さらに将来的には炭素系ナノ物質との融合により、BCN系ナノチューブ・フラーレン科学の新しい展開が期待される。

本研究では、B系粉末を窒素ガス雰囲気中で熱処理することにより、BNナノチューブ構造を形成し、高分解能電子顕微鏡(High-Resolution Electron Microscope: HREM)・STMによる原子配列評価や、計算による構造・物性評価を行った。特に今年度は、STMによる構造と物性の評価を行った。

2. 研究経過及び研究成果

BNナノ物質の合成として、Fe₄N、Fe、FeB、B粉末及びB圧粉体上に鉄を蒸着した試料をアルミナボート上に準備し、100 sccmの窒素ガス流下で加熱を行った。加熱条件は450~1000 である。得られたBNナノ物質の精製として、HCl、HNO₃、ピリジン処理、遠心分離、高温酸化を行うことにより、BNナノチューブを選択的に分離した。

JEM-3000F(加速電圧300kV)を用いて高分解能電子顕微鏡(HREM)観察を行った。サンプルは、カーボングリッドに試料を分散させることで準備した。HREM観察は300kV電子顕微鏡で行った。また、合成した物質の組成分析は、JEM3000Fに搭載されているEDX(energy dispersive X-ray spectroscopy)分析装置を用いた。HREM像の画像処理にはフーリエ変換を用いた。HREMによる構造像観察の結果から、基本構造モデルを構築した。構造最適化は分子力学及び半経験的分子軌道計算法を用いた。原子の個数が多いため、基本構造を第一原理計算により行い、構造最適化計算の妥当性を調べた。エネルギーレベル及び電子状態密度は、DV-X法による第一原理分子軌道計算を用いた。HREMシミュレーションは、Multi-slice法を用いた。

選択的に分離したBNナノチューブのSTM像をFig. 1(a)に示す。Fig. 1(b)は、(a)の拡大図である。Z軸方向がナノチューブ軸に相当する。Fig. 1(c)は(b)の拡大図である。BN六員環構造が観察される。同じ場所でのI-V特性をFig. 1(d)に示す。オンセット電圧が5Vであることがわかる。BNナノチューブのバンドギャップの計算値は約5eVであり、よい一致を示している。

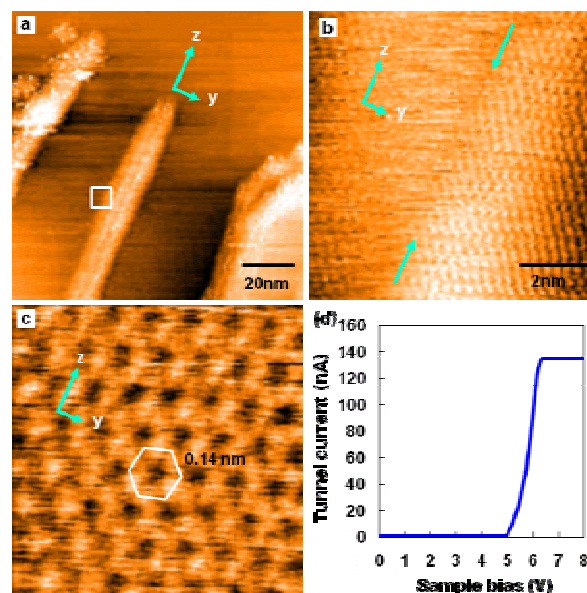


Fig. 1 (a) STM image of BN nanotubes on HOPG. (b) Enlarged image of the surface of the BN nanotube indicated by a square in (a). (c) Enlarged STM image of the BN nanotube. (d) I-V characteristic of the single BN nanotube.

3. まとめ

これらのBNナノチューブを、今後より詳細に調べていくためには、様々な分離技術の開発及び評価が必要であると考えられる。

ナノ構造変化・制御によりもたらされる物性の理論解析と予測

山口大学・メディア基盤センター・赤井光治

山口大学・理工学研究科・仙田康浩、嶋村修二、放送大学・山口学習センター・松浦満

1. はじめに

クラスレート化合物はナノスケールの籠構造を持ち、籠に内包されるゲスト原子と籠を構成するホスト原子により形づけられている。このような、ホスト-ゲスト構造を持つクラスレート化合物では、弱く籠内に閉じ込められているゲスト原子の非線形原子振動により、ホスト原子の調和振動であるフォノンが強く散乱され、熱伝導度が結晶であるにもかかわらず、ガラス的な振る舞いを示す。我々は、このようなクラスレート化合物に対し、「Phonon Glass Electron Crystal (PGEC)」の性質が求められる熱電変換材料としての可能性を調べている。熱電材料の特性は性能指数 $Z = \alpha^2 / \kappa$ (α :熱電能, σ :電気伝導度, κ :熱伝導度) により決まり、性能指数が大きいほど熱電性能が高い。性能指数 Z から分かるように低い熱伝導度に加え、高い電気伝導度と熱電能が求められる。このためには、高いキャリア移動度が必要となる。また、一般に電気伝導度と熱電能はキャリア濃度に対し相反する依存性を示すため、キャリア濃度に最適値が現れる。この最適なキャリア濃度は $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 程度の縮退半導体領域に属することから、半導体が興味の対象となる。

IV 族元素をホスト原子とするクラスレート化合物はダイヤモンド構造を持つ IV 族半導体と同様に共有結合によりネットワークを構成しており、高いキャリア移動度が期待できると考えられている。ただし、典型的な 2 元系は金属になることから、 $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{C}_{30}$ (A:アルカリ土類, B:III 族元素, C:IV 族元素) の組成を持ち、一部の IV 族元素を III 族で置換したクラスレート半導体に注目される。このようなクラスレート半導体の格子熱伝導度は約 $1 \text{W/m}\cdot\text{s}$ であり、ガラス並みに低い。一方、キャリア移動度は程度 $10 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ もしくはそれ以下であり、ダイヤモンド構造を持つ IV 族半導体に較べると、大変低い値を持ち、移動度の向上が課題である。

$\text{A}_8\text{B}_{16}\text{C}_{30}$ 組成のクラスレートは大小 2 種類の籠構造により構成されている。格子熱伝導度は大きな籠に入っているゲスト原子が強く関与しており、小さい籠のゲスト原子は熱伝導度の低減にはあまり関与していないことが報告されている。このように、ナノ構造に起因した、機能分担の仕組みを持っている。本研究では、この点に着目し、ホスト構造を制御することにより、キャリア伝導についても、機能分担させることを調べている。つまり、ゲスト原子振動がキャリア散乱に寄与しにくい仕組みが実現できないかどうかである。

2. 研究経過

これまでに Si 系および Ge 系について計算を行った。今年度の計算では、Sn 系の可能性について検討を行った。具体的には Sn 系でも合成に成功している $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ クラスレートに対し、小さい籠のゲスト原子を Sr に置き換えた $\text{Sr}_2\text{Ba}_6\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の電子構造および熱電性能計算を行い、Sr 置換の可能性を調べた。計算では、Ga が Sn サイトとランダムに置換することを考慮するためスーパーセルを用いた。電子構造の計算では FLAPW 法による Wien2k コードを用いた。また、熱電性能計算ではリジッドバンド近似を用い、バンド構造に対するキャリア依存性は小さいとして無視した。

3. 研究成果

タイプ I 型クラスレート構造を持つ $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ は n 型半導体として興味を持っており、伝導帯のボトムに注目して、計算の解析を行った。 $\text{Sr}_2\text{Ba}_6\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の伝導帯のボトムのキャリアが構成する状態の空間的広がりを調べたところ、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の同じキャリアに対する場合に較べ、Sr の周辺に分布し、フォノンと強く相互作用する Ba と分離の傾向は見られる結果となった。しかし、Sr サイトと Ba サイトでは同程度の寄与を示し、Sr 充填による伝導機能の分離効果は不十分との結果となった。バンド構造としても、M 点の寄与が大きく、完全に X 点への移行は見られていない結果となった。熱電性能については、熱電能計算により、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ に較べ 10% 増大する結果が得られた。これにより、熱電性能は 13% の増大が見込める結果がえられ、バンド構造の変調により、熱電性能の増大は期待できることが分かった。

4. まとめ

今年度の研究では Sn 系クラスレートに注目し、ナノスケールでのゲスト構造の制御により、伝導チャンネルの変調による、熱電性能の高性能化の可能性について検討した。この効果は今回の Sr 充填では、十分な効果が得られないことが分かった。しかし、熱電能の増大により、熱電性能の増大効果は期待できることが分かった。