



首都大学東京
TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY

平成21年4月24日
公立大学法人首都大学東京

世界最小の強誘電体(アイスナノチューブ)の誘電特性を解明

—極微小電子デバイス材料としての応用に期待—

首都大学東京 大学院 理工学科 真庭 豊教授らのグループは、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業および文科省の科学研究費補助金による研究の一環として、独立行政法人 産業技術総合研究所との共同研究により、世界で最も小さな強誘電体(アイスナノチューブ)の特性解明に成功しました。

この研究成果は、4月22日(米国時間)発行の「ACS nano」に論文として掲載されました。

なお、研究内容等詳細につきましては、別紙を参照願います。

問い合わせ先

首都大学東京 大学院理工学研究科 物理学専攻
電話 042-677-2490 (直通)

世界最小の強誘電体(アイスナノチューブ)の誘電特性を解明

—極微小電子デバイス材料としての応用に期待—

● ポイント

- カーボンナノチューブ内の氷(アイスナノチューブ)が世界最小の強誘電体であることを検証。
- アイスナノチューブの水素原子の配列は外部電界で制御でき、電気分極が異なる複数状態を実現可能。
- 微小な空洞を鋳型として新規ナノ強誘電体を作製する新たなルートを実証。

● 概要

首都大学東京【学長 原島 文雄】大学院理工学研究科の学生 三上史記、松田和之 助教、真庭 豊教授と、独立行政法人 産業技術総合研究所【理事長 野間口 有】(以下【産総研】という) ナノテクノロジー研究部門の片浦弘道 自己組織エレクトロニクスグループ 研究グループ長らは共同で、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内に閉じ込められた水分子が、特異な性質を示す世界最小の強誘電体であることを明らかにした。この誘電体では、外部から電圧(電界)を加えることにより水分子を構成している水素原子の配列が反転して、電気分極が異なる複数状態を実現できる。このため、多値メモリや微小化が進む電子素子の誘電材料としての応用の可能性が期待される。また本誘電体は、微細な空洞へ分子を閉じ込めて、通常では存在しない新たな分子配列を作ることにより初めて実現したものであり、今後、同種の方法による、新たな機能的ナノ誘電体の創製が期待できる。

本研究成果は、科学誌 ACS nano に「Dielectric properties of water inside single-walled carbon nanotubes」のタイトルで2009年4月22日(米国時間)のオンライン版に発表された。本研究の一部は、独立行政法人 科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業(CREST)および文部科学省の科学研究費補助金の支援を受けて行われた。

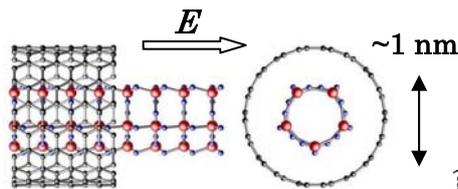


図1. 5 員環アイスナノチューブの構造模式図。大きい赤球が酸素、小さい青球が水素。この図では正に帯電した水素原子がすべて右側に配置し、右方向の電気分極をもつ。

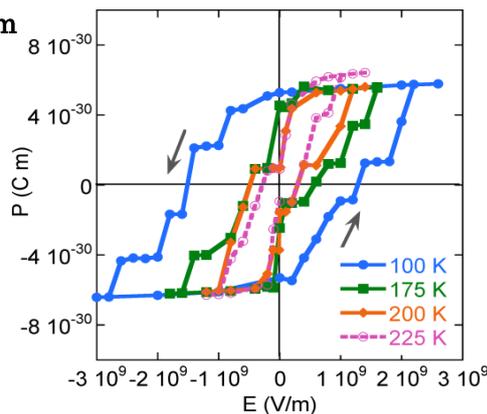


図2. 5 員環アイスナノチューブの分極ヒステリシスの計算機実験結果。電界 E はチューブの軸方向に印加されている。ステップ状の変化は、水チェーンの水素原子の配列が1本ずつ反転することから起こる。

【背景・経緯】 誘電体は、積層コンデンサーや強誘電体不揮発メモリ (FeRAM) などへ利用されており、電子装置を構成する重要な材料のひとつである。近年、電子装置の小型化、高性能化のために構成素子の材料としての誘電体も微細化が進んでいる。このような微細化にともなう誘電特性の変化（サイズ効果）が重要な研究課題となっている。特に、従来の研究では、材料があまり小さくなりすぎると、強誘電体相が失われることが報告され、強誘電体を高密度記録媒体として FeRAM へ応用する場合や他の強誘電デバイスの開発において、この微小限界サイズを明らかにすることは極めて重要な課題となっている。

本研究においては、カーボンナノチューブ (CNT) の 1nm (ナノメートル) 程度の微細な空洞（ナノ空洞）内に水分子を配列させ、分極方向に対して垂直方向に、1 nm 程度のサイズの強誘電体が作製できることを示した。従来の多くの報告においては、バルクで強誘電性を示す物質の微細化の研究が主であったが、本研究では、通常の状態では強誘電性を示さない氷の微細化により、新規特性を有する強誘電体となることを明らかにした。

疎水壁からなる CNT 内部への水の吸着は、1999～2002 年ごろ真庭（現 首都大学東京、当時 東京都立大学）・片浦（現 産総研、当時 東京都立大学）のグループにより見出された。その後、CNT 内部の水がアイスナノチューブと呼ばれる新しい構造の氷になることが判明した。このアイスナノチューブは理論化学の 甲賀（現 岡山大学、当時 福岡教育大）・田中（岡山大学）らが計算機実験により最初に予測していたものであった。アイスナノチューブは、水分子数個がリングを作り、CNT のチューブ軸にそって積み重なった構造の水のチューブである。リングを作る水分子の数により、5 員環、6 員環、7 員環アイスナノチューブ等と呼ばれている（図 1）。

【研究の詳細】 本研究では、実験を良く再現する計算機実験（分子動力学 (MD) 計算）を、水分子が入った有限サイズの CNT について行い、その誘電特性を広範囲の温度、電界において詳細に調べた。本計算の信頼性を検討するために、まず、MD 計算から得られた結果を実際の CNT 試料について行われた X 線回折実験の結果と比較した。その結果、本 MD 計算がこの実験結果を良く再現できることを確認した。X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 BL1B ステーションにおいて行われた。ついで、電気分極の温度依存性が計算され、低温でアイスナノチューブが形成されると、分極の様子が大きく変化することが観察された。特に、5 員環および 7 員環アイスナノチューブでは有限の分極を示し、強誘電体であることが示唆された。一方、外部電界を印加しない場合、6 員環アイスナノチューブでは分極は見られなかった。MD 計算から得られた分子配列を検討した結果、6 員環アイスナノチューブでは 3 本の水チェーンが正の分極を、他の 3 本が負の分極をもち、全体として分極がゼロとなる、いわゆる反強誘電体であることが明らかになった。同様に奇数員環アイスナノチューブでは、正負の分極をもつ水チェーンがキャンセルされるが、キャンセルできない 1 本分だけの分極が残る、いわゆるフェリ誘電体であることが確認された。

次いで、電界をチューブ軸方向に印加したときの分極が計算された。電界を大きくすると、水チェーン 1 本分ずつが反転して、ステップ状の分極曲線を描いた。さらに、電界を正負の間を一周すると、図 2 に示すように、電界ゼロでも有限の分極が残る強誘電体特有の明確な分極ヒステリシスを示すことがわかった。電界中での冷却過程についても検討され、比較的弱い電界によって、5 員環アイスナノチューブの自発分極の向きを制御可能であることがわかった。

以上の結果は、有限サイズ（本研究では CNT の長さが 4～12nm）のアイスナノチューブが有限温度で特異な分極ヒステリシスを示す強（フェリ）誘電体あるいは反強誘電体であることを示している。

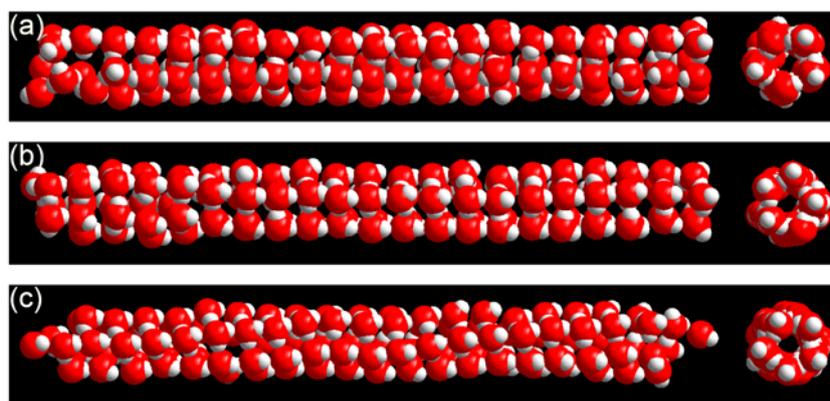


図3. 電界中のカーボンナノチューブ内部の5員環アイスナノチューブの構造。(a) 電界がかかっていないとき。(b) 電界を印加したとき。水チェーンの水素の配列が1本分だけ反転した。(c) 強い電界を印加したとき。全ての水チェーンの水素原子の配列が電界方向に揃い、かつ歪んだアイスナノチューブ構造になった。赤丸は水分子の酸素、小さい白丸は水分子の水素原子。電界はチューブ軸方向に印加した。

● 用語の説明

◆ナノメートル

1 ナノメートル(nm)は 10 億分の 1 メートル。小さい原子を数個並べた程度の大きさである。

◆強誘電体

電圧（電界）がゼロでも正負の電荷が結晶表面に現れ、外部から電圧を印加すると正負が反転するような結晶を強誘電体という。ちょうど強磁性体である磁石の極性が外部磁場により反転することと類似している。分極の向きが異なる 2 状態があるため、メモリー材料として使うことができる。強誘電体の分極ヒステリシス特性を利用した不揮発性メモリーを総称して FeRAM という。

◆単層カーボンナノチューブ（SWCNT：Single-Wall Carbon Nanotube）

カーボンナノチューブは炭素原子のみからなり、直径が 0.4～3nm、長さがおおよそ 1～数 10 μ m の一次元性のナノ材料である。その化学構造はグラファイト層を丸めてつなぎ合わせたもので表され、層の数が 1 枚だけのものを単層カーボンナノチューブと呼び、グラファイト層の巻き方（らせん度）に依存して電子構造が金属的になったり半導体的になったりする。SWCNT の構造（直径とらせん構造）は 2 つの整数の組 (m , n) によって指定できる。これを SWCNT の指数と呼ぶ。

◆アイスナノチューブ（ice-NT：ice NanoTube）

図1（左）に示す、水分子が水素結合で繋がったリングが 1 次元的に積み重なった構造の水の結晶。平均直径 1.17 から 1.44nm の SWCNT 試料において、5 員環から 8 員環の 4 種類の ice-NT が確認されている。

関連情報 ⇒

KEK ニュース (2002. 10. 10 リリース)：世界最小の水チューブ～炭素分子の管で成型～
http://www.kek.jp/newskek/2002/sepoct/ice_nanotube.html

産総研プレスリリース (2004. 12. 20)：世界で初めて「室温」のアイスナノチューブを発見
http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2004/pr20041220/pr20041220.html

首都大学プレスリリース (2007. 1. 22)：カーボンナノチューブの分子選択的ナノバルブの原理を発見
http://www.tmu.ac.jp/kikaku/release.html?request=kikaku/release.html&topics_start=120