

## 理学博士飯島澄男氏の「高分解能電子顕

### 微鏡の開発とカーボンナノチューブの発

#### 見」に対する授賞審査要旨

飯島澄男氏は電子顕微鏡の優れた技術を持ち、同氏の高分解能電子顕微鏡による物質研究は常に世界の第一線にあり、その技術を駆使したナノ構造物質の研究、特にその過程で到達したカーボンナノチューブの発見は、物性科学やナノテクノロジーの分野に計り知れないインパクトを与えた。

#### (1) 高分解能電子顕微鏡の開発

米国滞在中の一九七〇年代に、電子顕微鏡の分解能を極度に高め、酸化物結晶の原子配列やその中の点欠陥を原子レベルの分解能で観測することに始めて成功し(文献1、2)、その年の米国物理学会の凝縮系物理部門で最優秀研究に選ばれた。また複雑な酸化物や鉱物の電子顕微鏡写真からその結晶構造解析を行うことに始めて成功した(文献3、4)。これらの研究は物質構造を原子のレベルで評価し、物質のもつマクロな物性と結びつけるという新しい研究分野の開拓

に多大の貢献をなし、金属学、材料科学、固体科学、鉱物学に大きな影響を与え、米国結晶学会のバートラムワーレン賞を受賞することとなった。またグラファイト薄膜上に置いたタングステン<sup>5</sup>の孤立原子を明視野法で観測することに始めて成功した(文献5)。その後もグラファイトのような炭素物質の研究を続けたことが、後のカーボンナノチューブの発見につながる。

帰国後、新しい高分解能電子顕微鏡を開発し、特に金の超微粒子の「構造揺らぎ」などをビデオにとらえる技法を確立、数百個の原子からなる金の超微粒子に電子線が照射されると、その外形や内部構造が絶えず変化する事を見出した(文献6)。この研究により仁科記念賞、日本結晶学会賞、日本応用物理学会賞を受賞した。

一九八七年ZrO<sub>2</sub>に移籍後、超高真空で動作する高分解能電子顕微鏡の開発を世界に先駆けて成功させ、清浄な結晶表面構造や超微粒子の微細構造の研究を開始している。

#### (2) カーボンナノチューブの発見

一九九〇年にフラーレン(サッカーボール型のC<sub>60</sub>)を代表とする炭素分子)の大量合成法が発表されると、それまでの炭素物質に対する蓄積を元に、飯島氏もフラーレン分子の生成機構の研究を始めた。(実は一九八〇年に飯島氏が写した炭素物質の電顕写真にはフ

ラーレンが写っていた(文献7, 8)。二本の炭素棒を電極としてアーク放電すると、生じた煤の中にフラーレンが出来るが、飯島氏は陰電極に付着したフィラメント状の物質に注目し、その構造を電子顕微鏡像と電子線回折から解析した。その結果、これはグラファイトの一層(炭素の六員環が蜂の巣状に並んだ網)を丸めて継ぎ目のないように筒状にしたもので、六員環の列は一般に螺旋を画いていると結論し、その半径と螺旋度により極めて多くのものがあり得ることを指摘した。これがカーボンナノチューブ発見の第一報であった(文献9)。チューブの直径は一般に数ナノメートル、長さは数ミクロンである。この報告の直後、この物質は半径と螺旋度により金属のものと同半導体のものであることが理論家により指摘され、後に実験で確かめられた。飯島氏はこれに続き、チューブの端の構造を議論し、閉じた端には五員環が六コ存在することを指摘した。このことは後にナノチューブが電子放射源として使われるときに重要な鍵となった。また直径や螺旋度の異なる円筒が滑らかにつながったナノチューブも見出し、接合部に五員環と七員環が存在すべきことを指摘した(文献10)。この種のヘテロ接合は、整流作用のあることが見出されたが、もつと一般的にナノチューブを *molecular electronics* の機能素子と考えるとき、その基本要素の一つとみなすことが出来る。またナノチューブの中心の空洞に他の物質を挿入で

きることを見出した(文献11)。これは後にフラーレン内包ナノチューブという炭素の新しい存在形態に導く。これらのナノチューブは一般に数層のチューブが重なりあったものであったが、飯島氏は炭素棒の中に鉄などの金属を触媒として埋め込むと、出来た煤の中に単層のナノチューブ(半径 $1 \sim 2 \text{ nm}$ )が生じていることを発見した(文献12)。これら一連の研究はナノチューブの基本的構造を明らかにしたもので、その後のナノチューブの研究の基礎となった。特に単層ナノチューブの合成はその物性を微視的なレベルで詳細に調べるのに決定的役割を果たした。これらの研究により、朝日賞、つくば賞を受賞し、英国王立研究所の金曜講話の講演者として招待されている。その後単層ナノチューブの大量合成法も発見され、カーボンナノチューブの基礎的、応用的研究が爆発的に広がり、すでに数冊の成書も出版されているが、その後の進展も著しい。ここでそのごく一部を概観して飯島氏の発見のインパクトの大きさを示そう。

まず機械的に丈夫で化学的にも安定であることから、走査プローブ顕微鏡の探針に適している。細くて長いのでDNA等の走査が可能で、また二本の針を接近させる事も出来る。また電界をかける細かい先端から容易に電子が放出され、電界放出電子源としてディスプレイに用いられ、従来の素材に比べ、電流、電圧、寿命、丈夫さ

に於て優れており、ディスプレイ以外の利用も期待される。そのほか、複合材料、水素貯蔵材料を始めとして数えきれないほどの応用が考えられている。

この物質の基礎物性の研究も目を見張るものがある。カーボンナノチューブの中の電子のエネルギーレベルは数 $\text{eV}$ の間隔を持ち、ヘリウム温度(4.2K)以下ではメゾスコピック系(原子とマクロ系の中間)といつてよい。微細加工技術を用いた人工のメゾスコピック系に比べカーボンチューブは分子そのものであり、いわば神様の作ったものであり完べきと言える。その結果、電子の波が極めてコヒレントである(散乱を受けない)事が確認され、一コの電子の定在波が走査型トンネル顕微鏡で観測された。したがってこの物質は天然の量子ドット(人工原子)とみなされ、クロールンブロケイドや単一電子トランジスタ作用が低温で観測されたが、カーボンチューブを人為的に短くして(20nm程度)エネルギーレベルの間隔を大きくすることにより、室温での単一電子トランジスタ作用も最近確認された。

温度が高くなると、カーボンチューブはマクロな一次元電子系とみなされるが、電気伝導度が温度の器に比例するという一次元電子理論の予測を確認した。また室温でヘテロ接合の整流作用のほか、半導体カーボンチューブにソース、ドレイン、ゲート電極をつけて電界効果

トランジスタ作用も確認された。カーボンチューブが中空円筒であることは一つの付加価値で、円筒方向に磁場を加えると、電子が波であるため位相の干渉効果により電気伝導度や磁化が磁場とともに振動することが見出された。

最後に飯島氏の最近の研究を述べる。カーボンチューブはフライレンを内包することが見出されていたが、飯島氏はガドリニウムを内包したフライレン $\text{C}_{60}$ を内包したカーボンチューブを作った(文献13)。その電子顕微鏡写真にはガドリニウム原子が $\text{C}_{60}$ の内部に写っていたが、散乱された電子線のエネルギーを分別することにより、ガドリニウムのみの写真を撮ることに成功した(文献14)。これを各原子について行えば、写っている原子の種類まで区別できる電子顕微鏡となるが、これはそれへ向かった世界で最初の試みである。

### (3) 結語

飯島氏の研究は電子顕微鏡による息の長い物質構造の探究に基づいており、一貫して基礎研究の重要性を示してきた。そしてその研究姿勢は遂に他の人の見逃したカーボンナノチューブという極めて重要な物質の発見を可能にした。日本に源を発する発見がこれだけのブームを世界中に引き起こしたことは滅多にあることではなく、国際的に高く評価されている。

## 主要業績リスト

1. "High-Resolution Electron Microscopy of Crystal Lattice of Titanium-Niobium Oxide", S. Iijima, J. Appl. Phys. **42**, 5891-5893 (1971). (世界初の結晶の高分解能電子顕微鏡写真)
2. "Direct Observation of Point Defects in  $Nb_{12}O_{29}$  by High-Resolution Electron Microscopy", S. Iijima, S. Kimura, and M. Goto, Acta Cryst. **A29**, 632-636 (1973). (世界初の点欠陥を捉えた高分解能電子顕微鏡写真)
3. "Structural Studies by High-Resolution Electron Microscopy: Tetragonal Tungsten Bronze-Type Structures in the System  $Nb_2O_5 \cdot WO_3$ ", S. Iijima and J. G. Allpress, Acta Cryst. **A30**, 22-29 (1974). (世界初の電子顕微鏡による結晶構造解析)
4. "High-Resolution Electron Microscopy of Silicates", P. R. Buseck and S. Iijima, American Mineralogist **59**, 1-21 (1974). (世界初の鉱物の高分解能電子顕微鏡写真)
5. "Observation of Single Atom and Clusters of Atoms in Bright Field Electron Microscopy", S. Iijima, Optik **48**, 193-214 (1977). (世界初の明視野法による単原子の電子顕微鏡観察)
6. "Structural Instability of Ultrathin Particles of Metals", S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. **56**, 616-619 (1986). (金属超微粒子の構造不安定を示す世界初の実験)
7. "Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black by High Resolution Electron Microscopy", S. Iijima, J. Crystal Growth **50**, 675-683 (1980). ( $C_{60}$ と多層球状グラファイトの最初の電子顕微鏡写真)
8. "The 60-Carbon Cluster Has Been Revealed!", S. Iijima, J. Phys. Chem. **91**, 3466-3467 (1987). ( $C_{60}$ 分子の世界初の電子顕微鏡写真)
9. "Helical microtubules of graphitic carbon", S. Iijima, Nature **354**, 56-58 (1991). (カーボンナノチューブの発見)
10. "Pentagons, heptagons and negative curvature in graphitic microtubule growth", S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Ando, Nature **356**, 776-778 (1992). (カーボンナノチューブ構造に七員環の存在を指摘)
11. "Capillarity-induced filling in carbon nanotubes", P. M. Ajayan and S. Iijima, Nature **361**, 333-334 (1993). (カーボンナノチューブの毛細管現象の発見)
12. "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", S. Iijima and T. Ichihashi, Nature **363**, 603-605 (1993). (特異な電子構造が期待される直径1 nmで単層のカーボンナノチューブの合成に成功)
13. "One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes", K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, Phys. Rev. Lett. **85**, 5384-5387 (2000). (単層カーボンナノチューブ内に一次元金属内包ラレーンの形成)
14. "Element-Selective Single Atom Imaging", K. Suenaga, M. Tence, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, Science **290**, 2280-2282 (2000). (電子線エネルギー損失による単原子の撮影に成功)