

中空多層フラーレンの光・電子デバイスの開発

研究代表者

安坂 幸師 名古屋大学大学院工学研究科



1. 研究の背景と達成目標

ナノカーบอนは、多様な構造に加え、単体または複合体固有の優れた電氣的、機械的、熱的特性から、電子、エネルギー、環境デバイスや、医薬品、構造材料など幅広く応用できる素材として注目され、機能性デバイス創出に向けた応用研究が盛んに行われている。このような応用研究に対し、ナノカーบอนの基礎特性を理解することは、デバイス特性の向上や技術移転の観点からも重要である。ところで、ナノカーบอนの特性は、内部結晶構造や、形状、欠陥、表面の状態などと密接に関連しているため、特性を定量的に解明しようとする実験的研究では、統計的な特性評価だけでは不十分であり、ナノカーบอน個別に構造観察と特性評価を同時に行える手法が必要になる。本研究では、①ナノカーบอนの内部構造を観察することが可能である高分解能透過電子顕微鏡法を用いて、顕微鏡内でナノカーบอน個々をマニピュレーションし、内部構造や形状などの変化をリアルタイムに観察しながら、その場で電気伝導や、電界放出、発光、相変態などの特性を調べ、かつ観察像と物性値を完全に時間同期させて解析できる透過電子顕微鏡内その場観察法を構築すること、②本手法を利用し、中空多層構造を有した様々なナノカーบอนにおいて、デバイスへの応用や要素技術につながる新規特性を探索し、特性を構造と対応付けて明らかにすることを目標とする。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ナノカーบอนの構造観察と特性評価を同時に行える透過電子顕微鏡内その場観察法を構築した。
- ・C₆₀フラーレンナノワイスカーにおいて、真空中熱処理したナノワイスカーから電子が電界放出するというシグナルを発掘し、真空電子デバイスへの応用につながる可能性を見出した。
- ・カーボンナノチューブ先端を金属電極の表面に直接接合させることに成功した。また、この接合によりナノチューブと金属の界面におけるコンタクト抵抗を低減できることを見出した。
- ・カーボンナノチューブ表面に被覆したアモルファスカーบอนを、触媒を用いずにグラファイト化させ、ナノチューブを構成する原子層として新たに利用できることを見出した。
- ・多層カーボンナノチューブの通電加熱中に可視領域で発光することを見出した。
- ・表面に Si ナノ粒子を担持させたカーボンナノチューブを通電加熱し、SiC ナノ粒子やカーボンナノカプセルをその場で合成できることを見出した。

3. 研究成果

構築した透過電子顕微鏡内その場観察法では、顕微分光法を独自に組み込み、電流-電圧二端子法とピエゾ駆動マニピュレーションステージを有する特殊透過電子顕微鏡用試料観察ホルダを利用して、ナノカーบอนの構造変化をリアルタイムに原子直視観察しながら、その場で電流や、電圧、光などの変化を測定し、かつ観察像と物性値を完全に時間同期させて定量的に解析することができる。この手法を利用した研究成果の一例として、カーボンナノチューブ表面におけるアモルファスカーบอนのグラファイト化過程をその場観察した結果を図1に示す。表面がアモルファスカーボンで覆われたカーボンナノチューブを通電加熱すると、アモルファスカーบอนはナノチューブ表面をテンプレートとして、ガラス状カーบอนを経てグラファイト層へ遷移

し、ナノチューブ表面は清浄化された。その後、このアモルファスカーボンから形成されたグラファイト層は、 3×10^8 A/cm²以上の電流密度で通電すると、ナノチューブ先端から剥離して消失した。この電流密度は半導体素子の配線に用いられている銅の許容電流密度に比べて二桁程度大きく、アモルファスカーボンから形成されたグラファイト層もナノチューブを構成する原子層として電子デバイス材料などに利用できるものと期待される。

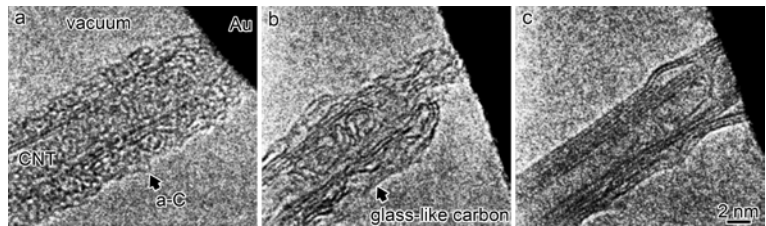


図 1 カーボンナノチューブ表面のアモルファスカーボンがグラファイト層へ構造変化する過程を観察した高分解能像時系列

4. 今後の展開

構築した透過電子顕微鏡内その場観察法により、ナノカーボンの内部構造をリアルタイムに原子直視観察しながら特性を評価し、新たな知見を見出した。今後、本手法に光照射機構を導入し、光との相互作用に起因する、ナノカーボンの原子構造や形状の変化、新たな特性や現象の解明に研究を展開していきたい。

5. 発表実績

1. Motoyuki Karita, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara, and Yahachi Saito, *In situ* TEM study on changes in structure and electrical conductance of carbon nanotube-gold contact induced by local joule heating, *Journal of Materials Science*, 48, 936-940 (2013).
2. Koji Asaka, Tadachika Nakayama, Kun'ichi Miyazawa, and Yahachi Saito, Study on structure of heat-treated fullerene nanowhiskers and their field electron emission characteristics, *Surface and Interface Analysis*, 44, 780-783 (2012).
3. Motoyuki Karita, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara, and Yahachi Saito, *In situ* TEM study on the improvement of contact resistance between a carbon nanotube and metal electrodes by local melting, *Surface and Interface Analysis*, 44, 674-677(2012).
4. Kazuya Nakakubo, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara, and Yahachi Saito, Evolution of field electron emission pattern from multilayered graphene induced by structural change of edge, *Applied Physics Express*, 5, 055101-1-3 (2012).
5. Koji Asaka, Tadachika Nakayama, Kun'ichi Miyazawa, and Yahachi Saito, Structures and field emission properties of heat-treated C₆₀ fullerene nanowhiskers, *Carbon*, 50, 1209-1215 (2012).
6. Koji Asaka, Motoyuki Karita, and Yahachi Saito, Graphitization of amorphous carbon on a multiwall carbon nanotube surface by catalyst-free heating, *Applied Physics Letters* 99, 091907 (2011).
7. Koji Asaka, Motoyuki Karita, and Yahachi Saito, Joining of multiwall carbon nanotubes for the end-contact configuration by applying electric current, *Materials letters*, 65, 1832-1834 (2011).
8. Koji Asaka, Motoyuki Karita, and Yahachi Saito, Modification of interface structure and contact resistance between a carbon nanotube and a gold electrode by local melting, *Applied Surface Science*, 257, 2850-2853 (2011).
9. Koji Asaka, Tadachika Nakayama, Kun'ichi Miyazawa, and Yahachi Saito, Structure of heat-treated fullerene nanowhiskers and their field emission properties, *Proc. 8th Inter. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11 (ALC'11)*, 394-396 (2011).
10. 安坂幸師, Structures and field emission properties of heat-treated fullerene nanowhiskers, ナノファイバー学会 第2回年次大会 招待講演 (2011), ほか.