

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054001

研究課題名（和文）プラズマプロセス制御による機能性カーボンナノチューブ創製

研究課題名（英文）Creation of Functional Carbon Nanotubes by Plasma Process Control

研究代表者

畠山 力三 (HATAKEYAMA RIKIZO)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00108474

研究分野：複合新領域・プラズマ応用ナノ科学技術

科研費の分科・細目：プラズマ科学、ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：プラズマプロセス、構造制御配向成長、内包ナノチューブ、電気磁気光機能

1. 研究計画の概要

原子・分子レベルの物理・化学視点に立つ新たなデバイス創出プロセスとしてチューブ1本、1本を対象とするナノスコピックプラズマプロセスを提唱する。具体的には先ず、申請者らが開発した拡散プラズマ支援化学気相堆積(CVD)法により、単独・孤立垂直配向の単層と二層カーボンナノチューブ(SWNT、DWNT)を平面基板上に低温成長させる。次に、電荷活用原子(Cs等のアルカリ金属、Ca等の同土類金属、I等のハロゲン)及びフラーレン(C₆₀、C₇₀、C₈₄、C₅₉N、原子内包C₆₀)等の分子、更にスピン活用原子(Fe等の強磁性金属)の正と負のイオンから成る新規異種イオンプラズマを生成・制御し、基板バイアス法を用いてチューブ内部空間にプラズマイオン注入を選択的に行う。最終的には、本プロセスの体系的制御・駆使により、超高度ナノ構造を有する単独・孤立配向カーボンナノチューブ1本による1次元ナノデバイス(ダイオード、共鳴トンネル伝導体、超伝導体、磁性半導体、発光体、光電変換体等)創成に資する。また、研究展開に応じてそれらの薄膜化によるデバイス創成も視野に入れる。

2. 研究の進捗状況

(1) ナノチューブの拡散プラズマCVD成長: 標記独自開発法による高品質単独・孤立垂直配向SWNTの成長時間発展方程式を導出し、これを用いてエッチングを誘発するイオンエネルギー領域とその因子(原子状水素)の実験的同定に成功し、SWNTの成長機構を解明できたと共にそれからの発光増強現象を発見した。更にSWNTの構造制御に向けて、プラズマCVDにおける気圧と温度上昇によってその直径が太くなる傾向を見出すと共

に、非磁性金属触媒によるSWNTの低温、高速、高結晶性成長を実現した。

(2) 新種プラズマ中の選択的イオン注入: 異種異極性イオン(アルカリ、ハロゲン、フラーレン、Ca、Fe等)プラズマを生成し、単極性基板バイアス法によって原子・分子を内包(@)する実験を行い、Cs@SWNT/DWNT、Ca@SWNT、I@SWNT、Fe@SWNT、C₆₀@SWNT/DWNT、C₇₀@SWNT/DWNT、C₈₄@SWNT/DWNT、C₅₉N@SWNTを創製した。更に、極性反転基板バイアス法を駆使して、電子ドナー・アクセプタ接合内包の(Cs/C₆₀)@SWNTと(Cs/I)@SWNTを創製した。一方、STM/STS測定によりCs@SWNTの内部局所電子構造が解明され、内包原子とSWNT間での局所電荷移動が実証された。

(3) ナノチューブの内包化新機能創出: FET配位で内包SWNT/DWNTの電気特性を測定した結果、Cs@SWNT/DWNT、Ca@SWNT、C₅₉N@SWNTはn型、I@SWNT、C₆₀@SWNT/DWNT、C₇₀@SWNTは強固なp型、C₈₄@SWNTは両極性半導体であることが判明した。一方、フラーレン内包の金属DWNTでは室温動作の高性能負性微分抵抗特性が発見され、その閾値電圧はC₆₀@DWNT、C₇₀@DWNT、C₈₄@DWNTの順に小さくなった。Fe@SWNTはn型伝導を示すと共に、SQUID測定により強磁性・超常磁性を併せ持つ磁性半導体の可能性があることが分った。(Cs/I)@SWNTと(Cs/C₆₀)@SWNTは大気安定ナノpn接合ダイオードとして機能し、電荷移動率と内包物質直径に起因する空乏層構造の違いにより、トンネル電流と量子ドットサイズの点で両者は異なることが判明した。更に、C₆₀@SWNTとC₅₉N@SWNTは各々、紫外可視域の光誘起電子輸送現象として、大きなゲート電圧シフトと急峻な電

気伝導低下の光スイッチ特性を発現した。

(4) 単独成長から薄膜合成への展開： これまでは主として、ナノチューブ1本を対象とするデバイス応用に集中してきたが、次年度からの内包 SWNT/DWNT による超伝導現象の研究にはそれらの薄膜状配置が優位であることが理解できたので、高性能薄膜合成と電気特性測定の実験を先行させた。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 先ず、二年目(平成20年度)に予定されていた強磁性金属イオンプラズマの生成とイオン照射実験が初年度から(平成19年度)から開始することができ、スピン活用原子内包 SWNT の創製と磁気特性測定を予想以上に早く終わることができ、上記2(3)のように Fe@SWNT の磁性半導体としての可能性をいち早く示すことができた。ここにおいて、空の SWNT 合成の触媒としてそこで使用されている磁性金属(Fe)は Fe@SWNT の物性評価を不正確にすることが判明し、Au 等の非磁性金属触媒による高品質 SWNT の成長・合成の実験課題を新たに掲げ、既に2(1)に述べたようにプラズマ CVD により早くも実現させた。

一方、予想を超えた SWNT の新物性に関しては、その形状が完全孤立状態から小規模束状構造に変化するに伴い発光強度が増大する現象の発見である。また、内包 SWNT/DWNT に関しては、ドーパントコンビネーションによる大気安定ナノ pn 接合ダイオード特性の量子構造起因の差異、磁性半導体の輸送特性、当初計画には無かったナノ光スイッチング応用への光誘起電子輸送現象を発見した点が挙げられる。

更に、内包ナノチューブと超伝導発現に関する次年度からの研究課題について、超伝導分野の最新の理論的研究を参照しながら Ca と SWNT の組み合わせに着目し、元になる SWNT の金属-半導体分離を意識して Ca プラズマイオン照射法により Ca@SWNT 薄膜を創製し、その電気特性測定を先行推進している。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 総合的には、電荷活用原子・分子内包 SWNT/DWNT については電気・光学特性の相関及び融合効果を、スピン活用原子内包 SWNT については電気・磁気特性の相関及び融合効果を以下の各項目研究を集積して解明する。

(2) 広気圧領域拡散プラズマ CVD により、SWNT の金属または半導体優先成長に関わる詳細な直径制御と、非磁性触媒使用の高品質 SWNT 多量合成を目指す。

(3) 化学的な金属-半導体分離法も併用して得られる“触媒の磁性金属が存在しない”半導体 SWNT により Fe@SWNT を創製し、極低温下での強磁場中電子・スピン輸送に関する新しい磁性半導体物性を探求する。

(4) 内包 SWNT の光スイッチ特性の詳細と光

入射による多重励起子生成現象、及び高次構造内包 SWNT/DWNT によるナノ pn 接合ダイオードの光電変換機能を究明する。

(5) 金属の Ca@SWNT(DWNT)を創製し[2、3 参照]そのネットワーク配置での FET、SQUID 等測定により、超伝導転移現象を探索する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 55 件)

- ① T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji, “P-N Junction with Donor and Acceptor Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 95, No.8, pp. 083109-1-3, 2009.
- ② Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “High-Performance Negative Differential Resistance Behavior in Fullerenes Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotubes”, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 116, No. 12, pp. 124316-1-6, 2009.
- ③ Y. F. Li, T. Kaneko, J. Kong, and R. Hatakeyama, “Photoswitching in Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotube FET Devices”, Journal of the American Chemistry Society, 査読有, Vol. 131, No. 10, pp. 3412-3413, 2009.
- ④ T. Kato and R. Hatakeyama, “Kinetics of Reactive Ion Etching upon Single-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 92, No. 3, pp. 031502-1-3, 2008.
- ⑤ S. H. Kim, W. I. Choi, G. Kim, Y. J. Song, G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, J. Ihm, and Y. Kuk, “Cesium-Filled Single Wall Carbon Nanotubes as Conducting Nanowires: Scanning Tunneling Spectroscopy Study”, Physical Review Letters, 査読有, Vol. 99, No. 25, pp. 256407-1-4, 2007.

[学会発表] (計 269 件)

- ① R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Nanoelectronically Functional Carbon Nanotubes Created by Plasma Processing”, The 5th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2009年6月29日.

[図書] (計 3 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

○取得状況 (計 2 件)

[その他]

ホームページ、機関リポジトリ

<http://www.plasma.ecei.tohoku.ac.jp>

<http://ir.library.tohoku.ac.jp/>