

平成 22 年 4 月 28 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054017

研究課題名（和文）機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析

研究課題名（英文）Atomic-level characterization of carbon nanotube devices

研究代表者

末永 和知（SUENAGA KAZUTOMO）

独立行政法人 産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター 研究チーム長

研究者番号：00357253

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：カーボンナノチューブ・フラレン 電子顕微鏡 走査プローブ顕微鏡 SFM
STM

1. 研究計画の概要

カーボンナノチューブの輸送特性がカイラリティ（炭素原子が構成する六角網面の巻き方）に支配されることはよく知られているが、ナノチューブ中に存在する各種の欠陥もまた、物理的・化学的性質を左右する重要な要素である。従ってナノチューブの原子レベルの構造と輸送特性をはじめとする各種物性との関連の詳細を明らかにすることは、カーボンナノチューブのデバイスとしての応用を目指すうえで不可欠である。本申請課題では、高感度透過型電子顕微鏡を用いて「回位」、「空孔」、「吸着原子・分子」など機能性カーボンナノチューブ中に存在する多様な欠陥を検出・同定すると同時に、それらの欠陥がナノチューブの物理的・化学的性質に及ぼす影響を実験的に検証する。特に、デバイスやセンサー等への応用を念頭に、カーボンナノチューブの原子配列の乱れが輸送特性・吸着特性など巨視的な性質に及ぼす影響を、電子顕微鏡を用いて明らかにしていくことを目的とする。

2. 研究の進捗状況

平成 21 年度までに、カーボンナノチューブなどグラフェン層中の格子欠陥観察技術を大きく進展させた。とくにアルカリ金属やハロゲンなどのドーピング構造の高分解能観察において系統的な実験を行ってきた。一例としては、セシウムイオンをドーブしたカーボンナノチューブにおいては、セシウムイオンがフラレンとの間隙に多く存在することや、ナノチューブがバンドルを組んだ場合はそのチューブ間に多く吸着することなどが実験的に示された。ドーパント原子がナ

ノチューブの表面を拡散する際に欠陥構造にトラップされる様子が捉えられたのは世界初である。また電子線エネルギー損失分光法を用いることでセシウムイオンの酸化状態(+1)が確認され、確かに電子ドナーとなっていることも実験的に示された（Small 誌に発表）。

また空孔型欠陥の高温における動的観察や、カーボンネットワーク構造の成長についての実時間観察も順調に進展し、Phys. Rev. Lett. 誌および Nano Lett. 誌などに成果を発表した。とくにジュール熱による高温観察時において、電子線損傷により導入された空孔型欠陥と層間欠陥の動的観察により、原子空孔移動のエネルギーバリアがおおよそ 2.2~4.0eV と見積もられた。格子欠陥研究において単一の原子空孔を直接観察しそのダイナミクスから活性化エネルギーを見積もる試みは世界でも他に例がない（Nano Lett. 誌に発表）。また同様の実験から触媒なしに成長するカーボンナノチューブの様子も実時間で捉えられ、その成長キャップの特異な構造が初めて明らかになった（ACS Nano 誌）。すなわち成長中にはナノチューブのキャップは閉じており、とくにふたつ以上の 5 員環の存在がナノチューブの成長に不可欠であることが示唆された。タングステン触媒としたフラレン成長の動的観察にも成功し、触媒反応を可視化した実例として注目を集めた（Phys. Rev. Lett. 誌）。

最後に佐藤らは半導体ナノチューブと金属チューブを分離させた各種試料において、ランダムに選んだ 50 本以上のカーボンナノチューブのカイラル指数を電子顕微鏡を用

いて個別に測定することによって、既に巨視的に行われていた光吸収測定の結果を説明することを試みた。実際には光吸収測定で算出された金属・半導体比と電子顕微鏡観察により算出された同比との間には系統的な食い違いがあることが明らかになった(NanoLett.誌)。これまで広く信じられてきた光物性の定量的な解釈に関して、散乱断面積の再計算を含め再考を促す極めて重要な結果となった。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進展している。

(理由) 電子顕微鏡による欠陥解析やカイラリティ測定による半導体・金属ナノチューブの識別、また各種分子内包したカーボンナノチューブの光学的特性の測定などは順調に進展した。本研究のテーマである「機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析」においては少なくとも ex situ における実験においては当初予定していた以上の研究成果が上がっている。ただし本研究テーマの最終目標である in situ での測定手法開発に関しては、H21年度現在においてほぼ一年の遅れが生じている。これは電子顕微鏡内で行うカソードルミネッセンス測定を実現するための、近赤外線検出器の選択に戸惑ったからである。

4. 今後の研究の推進方策

カーボンナノチューブのカソードルミネッセンス測定を電子顕微鏡内での構造解析と同時に進行するために、既存の電子顕微鏡に前年度までに準備された光ファイバーを用いて分光器を直結させるための試料導入装置を導入し、とくに近赤外と可視光から紫外域に対応する専用の試料ホルダーの性能試験を始める。つぎにカソードルミネッセンス測定を行うための分光器および検出器を導入し、それを電子顕微鏡用試料ホルダ付随の光ファイバと連結させることで電子顕微鏡内でのカソードルミネッセンス測定に向けての実験条件の精査を行う。具体的には常識的な時間内で測定が可能となるための、電子線量、加速電圧、視野の調整などの検討を行う。実験当初は広い視野を持った測定を行うが最終的には個別ナノチューブからの発光現象を捉えることを目標とする。

また前年度までに準備を進めてきた電子顕微鏡内でナノチューブの輸送特性の測定実験を実施に移す。本実験で目標としているのは二端子による測定であり、またバックゲートもかけられず実験も室温で行うために、トランジスタ特性の測定は困難であるし、またコンタクトなどの影響を受けやすい。それでも電子顕微鏡内では試料が真空中に保持されており、輸送特性測定において基板からの影響を無視できることから、カーボンナノチューブ本来の特性が検証できるというメリットもある。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文](計7件)

(1) Y. Sato, K. Suenaga, S. Bandow and S. Iijima "Site-Dependent Migration Behavior of Individual Cesium Ions Inside/ Outside C₆₀-Fullerene Nanopeapods" *Small*, 4 (2008) pp. 1080-1083 (査読有)

(2) C. Jin, K. Suenaga and S. Iijima "Vacancy migrations in carbon nanotubes" *Nano Letters*, 8 (2008) pp.1127-1130 (査読有)

(3) C. Jin, H.-P. Lan, K. Suenaga, L.-M. Peng and S. Iijima "Metal atom catalyzed enlargement of fullerenes" *Phys. Rev. Lett.*, 101 (2008) 176102 (4 pages) (査読有)

(4) Y. Sato, K. Yanagi, Y. Miyata, K. Suenaga, H. Kataura and S. Iijima

"Chiral-angle distribution for separated single-walled carbon nanotubes" *Nano Letters*, 8 (2008) pp. 3151-3154 (査読有)

(5) Z. Liu, K. Suenaga, P.J.F. Harris and S. Iijima "Open and closed edges of graphene layers" *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 015501 (4 pages) (査読有)

(6) C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga and S. Iijima "Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene" *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 205501 (4 pages) (査読有)

(7) C. Jin, F. Lin, K. Suenaga and S. Iijima "Fabrication of a Freestanding Boron Nitride Single Layer and Its Defect Assignments" *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 195505 (4 pages) (査読有)

[学会発表](計3件)

(1) 劉 崢 "HRTEM observations of the single molecules supported by SWNT" International Carbon nanotube conference in NU 2008年2月14日 名古屋大学(名古屋市)

(2) 末 永和知 "HR-TEM imaging of individual molecules in motion" International conference on Nanoscience + Technology 2008年7月23日 アメリカ合衆国コロラド州

(3) 佐藤 雄太 「Cs コレクター-TEM の応用」第24回分析電子顕微鏡討論会 2008年9月2日 幕張メッセ国際会議場