様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成　22　年　6　月　9　日現在

研究種目：若手研究(スタートアップ)
研究期間：2008～2009
課題番号：20810009
研究課題名（和文）ナノチューブ内部空間とフラーレンとの親和性に基づく位置制御ドーピング法の開発
研究課題名（英文）Development of site-controlled fullerene doping into carbon nanotubes based on affinity between nanocarbons
研究代表者

嶋田　行志（SHIMADA TAKASHI）
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：20466775

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ内にフラーレン分子を選択的に導入するために必要であり最適な手法を開発した。既存手法よりもドーピング時の真空度を向上させた専用の高真空排気装置を用いて実現した。フラーレンドーピングにおける分子選択性が飛躍的に向上し、今後、カーボンナノチューブ内部空間とフラーレン分子との親和性の違いを活かした異種フラーレン分子のヘテロ接合を１本のカーボンナノチューブ内に作成することが可能になる

研究成果の概要（英文）：New method for high-yield and efficient fullerene-doping into inner space of carbon nanotubes by using newly developed high-vacuum system has been established. Doping-selectivity on molecular species also improved under such high-vacuum condition and this will enable to form fullerene hetero junction in one-carbon nanotube.

交付決定額

（金額単位：円）

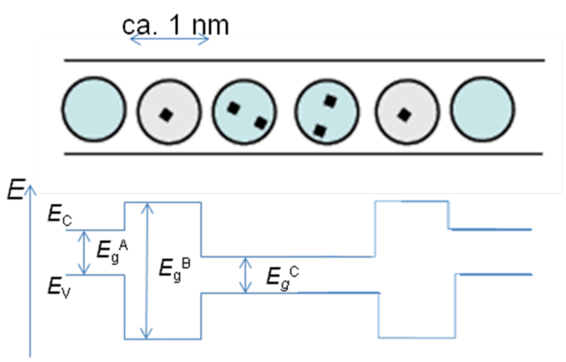
	直接経費	間接経費	合　計
2008 年度	1,240,000	372,000	1,612,000
2009 年度	1,040,000	312,000	1.352.000
年度			
年度			
年度			
総　計	2,280,000	684,000	2,964,000

研究分野：
科研費の分科・細目：マイクロナノ科学、マイクロナノデバイス、ナノ構造科学
キーワード：フラーレン、ナノチューブ、ナノデバイス

１．研究開始当初の背景

カーボンナノチューブのもつ優れた電子特性や光学特性を数 nm オーダーで活かした次世代デバイス材料とするためには、III-V 族化合物半導体デバイスで既に確立されたような、局所的にバンドギャップを制御することが必要不可欠である。位置制御したドーピング技術が必要である。カーボンナノチューブにおいては、その内部空間にフラーレンなどの分子を内包させたピーポット構造を作製することで、カーボンナノチューブ本来のバンドギャップとは異なるギャップを実現可能である。１本のカーボンナノチューブでバンドギャップエンジニアリングを局所的に実現し量子構造を作製するためには、複数

種のドーパント分子を位置制御して配置することが必要不可欠である[図 1]。しかしながら、未だ実現に至っていない。



[図 1]位置制御ドーピング法の確立によって 1 本のカーボンナノチューブ内で実現されるフラーレンヘテロ接合

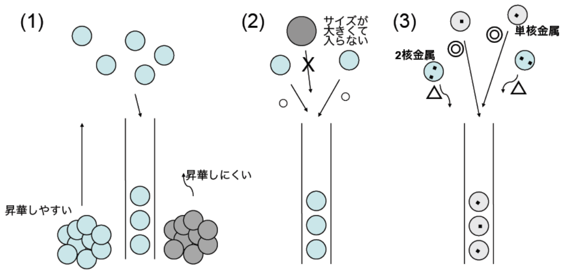
これまでのプレリミナリーな研究において、フラーレンの電子状態に依存してカーボンナノチューブ内部空間へ取り込まれる割合が異なる結果を得ており、このことは、特定のフラーレンとカーボンナノチューブ内部空間との間にある種の親和性が存在することを示唆していた。

２．研究の目的

本研究では、フラーレン分子とカーボンナノチューブ内部空間の親和性を利用した分子ふるいや位置制御ドーピングの可能性を模索、1 本のナノチューブで異種フラーレン分子のヘテロ接合を実現することが目的である。特に、様々なフラーレン種に対して既存手法よりも高効率にカーボンナノチューブ内部空間でドープ可能な手法の開発や、ドーピング条件の最適化、特定のドーパント分子を取り出すドーピング法の確立を期間内の目標として研究を遂行した。

３．研究の方法

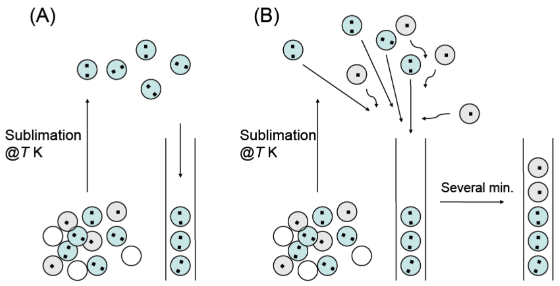
フラーレンとカーボンナノチューブ内部の親和性に基づく位置制御ドーピングを実現するためには、フラーレンが CNT 内部へ内包される駆動力の由来を突き止めることが必要不可欠である。本研究においては、様々なフラーレン種(サイズ、電子状態、など)やドーピング条件(温度、真空度、など)を変化させて、フラーレン分子の内包率の違いを系統的に明らかにすることが重要である[図 2]。しかし、これらを正確に評価するためには、昇華したフラーレンと競合しカーボンナノチューブ内部空間に内包され得る気体分子を極力排除する必要がある。すなわち、ドー



[図 2]個々のフラーレンがもたらす内包現象の違い

ピングに用いる容器内を高真空に保ち、かつ容器内部の付着分子を排除することが必要である。その上でドーパント分子と他分子との衝突確率を下げるために、カーボンナノチューブ開口に付着した不純物や溶媒分子の除去、ドーパントとナノチューブの距離を短くすることなどの工夫が必要となる。本研究では、これらドーピング条件の緻密な制御が可能な高真空排気設備を構築することで、ドーパント分子のナノチューブ内部空間への導入を最適化し、高効率ドーピングの実現を図った。その上で、ドーピング条件を変化させ内包率の変化を追跡した。

具体的には、ドーピング真空度とフラーレン種の相関、ドーピング温度とフラーレン種の相関があげられる。



[図 3]昇華温度の違いを利用した位置制御ドーピングの試み

最も簡単な位置制御ドーピング法として、昇華温度の異なるフラーレン分子の混合物試料をドーピング温度により、その順序を制御することが可能かどうかを検証した。

なお、カーボンナノチューブは高純度であり、直径分布が狭く、かつフラーレン分子に対して最適なサイズ条件をもつレーザー蒸発法で作製された試料を用いた。過酸化水素処理によりフラーレンキャップを除去、開口処理をおこない、一定のアニール過程を経て精製をしている。フラーレンを内包したナノチューブは、透過型電子顕微鏡観察、ラマン分光評価、フォトルミネッセンス評価などを用いて多角的に行った。

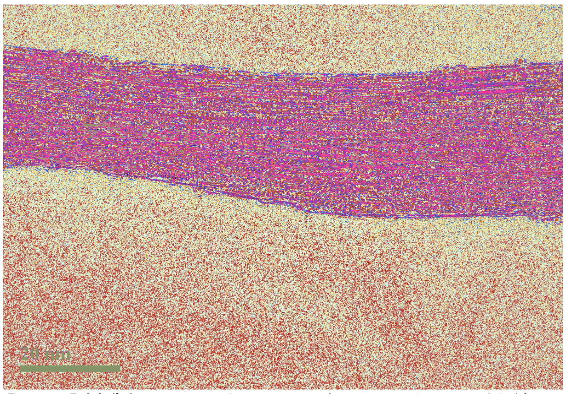
４．研究成果

(1) 高効率フラーレンドーピング法を実現する高真空ドーピング法

カーボンナノチューブへのフラーレン分子ドーピングの効率を向上するためには、昇華フラーレン分子と競合しうる気相分子を排除することが必要である。既存の手法で用いられてきた 10^{-4} Pa 台においては、摂氏 200 度に加熱する脱ガスプロセスを施しても、水や二硫化炭素といった分子はナノチューブバンドル間やフラーレン結晶間に捕捉されたままであるが、フラーレンドーピングの段階になり摂氏 450 度以上に加熱すると、それら分子が気相分子となり昇華フラーレン分子と競合していた。脱ガスプロセスにおいてより一層の真空度を確保する必要が有る。本研究では、10^{-6}Pa 台まで実現可能な高真空排気装置とドーピング容器近傍の真空度を計測可能な真空計を取り入れることで、既存手法では不可能であった高真空ドーピングを実現した。

(2) C_{60} フラーレンにおけるドーピング

C_{60} フラーレンにおけるドーピング条件の最適化を行ったところ、(A)既存手法で用いられていた最低ドーピング温度よりも、およそ摂氏 50-80 度下回る温度でも同程度の内包率を実現できることがわかった。また、(B)高真空条件ではドーピング容器に封入した C_{60} フラーレン量とナノチューブへの内包量は正の相関を示した。また、内包された C_{60} フラーレンは最密充填構造を取ることがわかった。しかし(C)10 Pa 程度の低真空領域では C_{60} フラーレンはナノチューブ内に内包されるものの、内包位置は分散しており、内包量は C_{60} フラーレン試料量と相関はみられなかった。このことは、競合する気相分子の存在が C_{60} フラーレンのナノチューブ内部への導入が妨げられていることを示している。



[図 4]精製が不十分で開口部分に分子が付着したナノチューブへの C_{60} フラーレン内包

一方で、真空度の操作により異なる C_{60} フラーレンの内包状態を実現できることを示している。さらに、ナノチューブ自身の純度、開口部分への付着分子の影響とドーピング条件の相関を調べると、(D)開口部分が塞がっていても、高真空度下で競合する気相分子の影響を排除することで、密に内包させることが可能であることがわかった[図 4]。

以上の結果からは、C_{60} フラーレンドーピングにおいては、高い真空度の確保が極めて重要であることが示唆される。

(3) Gd@C_{82} フラーレンにおけるドーピング

Gd@C_{82} フラーレンにおけるドーピングについても(2)と同様の実験を行った。Gd@C_{82} フラーレンは内包金属原子からおよそ 3 電子に相当する電荷が C_{82} ケージへと移動していることが知られている。よって、C_{60} フラーレンとは異なり、真空度に対して内包量や内包位置に大きな依存は見られなかった。しかし、10^{-2} Pa 台よりも低真空では Gd@C_{82} フラーレンはナノチューブにほとんど内包されない。よって、Gd@C_{82} フラーレンなどの金属内包フラーレンはナノチューブ内部空間と大きな親和性を示す一方で、内包された Gd@C_{82} フラーレンどうしがクーロン相互作用で反発していることが考えられる。C_{60} フラーレンよりも大きなサイズを有するため、ナノチューブ直径分布を変化させるなど今後更なる検証が必要である。

(4) 昇華温度の異なる C_{60} フラーレンと Gd@C_{82} フラーレンの同時ドーピング

C_{60} フラーレンと Gd@C_{82} フラーレンとでは昇華温度が異なるため、その差を利用した位置制御ドーピングが可能であるかを検証した。既存の手法において最適ドーピング温度は C_{60} フラーレンは摂氏 450-500 度程度、Gd@C_{82} フラーレンでは摂氏 550 度程度だと考えられている。これらは昇華温度に応じて設定された温度である。

そこで、本研究では、C_{60} フラーレンを先に Gd@C_{82} フラーレンを後でドープできるよう、高真空下でドープ容器を封じ切った後、摂氏 350 度で十数時間、摂氏 550 度で十数時間それぞれドーピング温度を設定してドーピングを行ったところ、そのほとんどが C_{60} フラーレンであり、最密に充填されていた。

一方で、C_{60} フラーレンと Gd@C_{82} フラーレンとを同時に摂氏 550 度でドーピングした場合は Gd@C_{82} フラーレンが卓越して内包されることがこれまでの研究で明らかになっている

ため、両者の違いについて、今後更なる検証が必要である。

本研究を通じて、少なくともフラーレンドーピングにおいて、高真空度の確保による昇華フラーレン分子と競合する気相分子の排除、が極めて重要であり、真空度を含めたドーピング条件を適切に設定することで、カーボンナノチューブ内におけるフラーレン分子の配列を制御できることがこれまで以上に強く示唆される結果を得ることができた。今後、得られた結果の検証を通じて、ドーピングにおけるさらなる駆動力の解明、および位置制御ドーピング法の確立を目指す必要である。

５．主な発表論文等

なし

〔その他〕
ホームページ等
http://web.mac.com/takashi.shimada/

６．研究組織
(1)研究代表者
嶋田　行志（SHIMADA TAKASHI）
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし