

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15137

研究課題名(和文)単層カーボンナノチューブ単一界面における熱伝導の計測

研究課題名(英文) Measurement of heat transfer at a single interface of single-walled carbon nanotubes

研究代表者

大塚 慶吾(Otsuka, Keigo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：20823636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：構造の定まった単一のナノ材料におけるさまざまな界面を形成するために、決定論的なナノ材料配置手法の新たに開発したほか、化学気相成長法による合成も実施した。ナノ材料の配置手法においては、清浄な表面を維持したまま溝やスリットに架橋された構造が必要になるので、昇華性の有機分子の結晶を介した転写の方式を考案し、同時に蛍光分光によるナノ材料の構造同定を可能にすることで、原子レベルで構造が一意に定まったナノチューブ同士の界面におけるエネルギー輸送現象を観察できるようになった。また異動に伴う環境変化に対応し、異種ナノチューブ界面へと対象を広げ、伝熱計測から半導体中の電導特性へとフォーカスをし現象を観察した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ材料が実際に応用される場合、孤立した単純な系で現れることは少なく、多くの場合は多数のナノ材料が集まってマクロな材料として扱われることが多い。そのため、マクロ材料としての機能を理解し、それを制御するためには、ナノ材料の界面におけるエネルギー輸送や相互作用による物性の変調を正しく理解する必要がある。1つの孤立したナノ材料に関する熱や電気の輸送特性の計測は数多く行われてきたが、原子レベルで構造の定まった2つのナノ材料を用意し、その間の輸送特性を計測した例は限定的であった。本研究ではそれを行うための技術的障壁を取り払う貢献ができ、今後の単一ナノ材料界面における輸送現象の理解を加速するはずである。

研究成果の概要(英文)：To form various interfaces of nanomaterials with defined structures, I have developed a deterministic manipulation technique of a single nanomaterial, as well as chemical vapor deposition synthesis of heterostructures. Since measurements often require air-suspended structures of nanomaterials across trenches while maintaining a clean surface, I proposed a new transfer method via organic molecule crystals that easily sublime, and enabled simultaneous structural identification by photoluminescence spectroscopy, allowing us to observe energy transport phenomena at interfaces between two nanotubes. This method has allowed for the observation of exciton transfer at the interface between nanotubes with atomically defined structures. Due to changes in the experimental environment, I have broadened the materials to include van der Waals heterostructures of different types of nanotubes and shifted the target properties from heat transfer to electrical conductance toward transistor applications.

研究分野：分子熱工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 単一ナノ構造材料 ナノ・マイクロ加工 ナノスケール輸送特性 ナノ界面

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

並外れた物性を持つカーボンナノチューブ(CNT)は、エネルギーやナノエレクトロニクス、フォトニクスなどの分野で注目されている。1本では銅の10倍程度の熱伝導率 κ ($>3000 \text{ W/mK}$, [Nano Lett. 6, 96 (2006)])を持つCNTが無数に集まりマクロスケールになると、実効的な熱伝導率はポリマー程度($\sim 0.1 \text{ W/mK}$, [PRL 102, 105901 (2009)])から金属程度($\sim 300 \text{ W/mK}$, [Nanotechnology 19, 075609 (2008)])まで幅広く分布する。そのため高熱伝導率が要求される電子デバイス排熱といった応用や、逆に低熱伝導率が優位に働く熱電素子[APEX 7, 025103 (2014)]への応用も期待できる。巨大な熱伝導率の隔たりは、結晶性のようなミクロな性質や配向性・空隙率などのマクロな指標[ACS Nano 5, 4818 (2011)]だけでは説明できない(図1)。

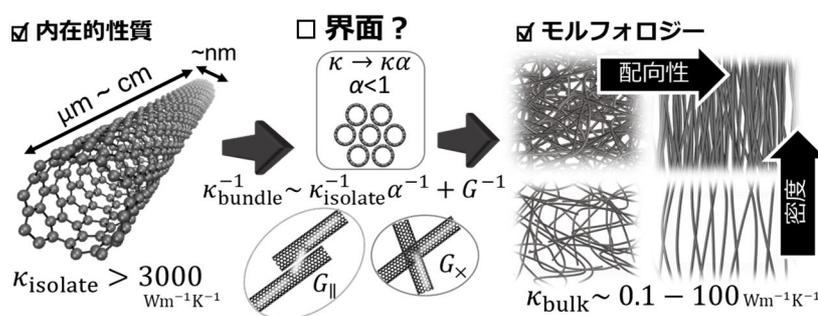


図1 孤立した1本の単層CNTとその集合体の特性の乖離。配向性や密度などの計測しやすい指標だけでなく、界面におけるフォノン透過・散乱などがカギを握る。

そこでナノチューブ同士の界面におけるフォノン透過やフォノン散乱 CNT を直列につないだジャンクションで生まれる熱抵抗や並列によるCNT内の熱伝導率低減(図1中央の G や α に相当)の重要性が指摘され、数多くの理論的研究がなされている[APL 105, 193104 (2014)]。現にSiなどの3次元結晶においては、単一界面での熱輸送計測の知見を活用し [Nano Energy 13, 601 (2015)]、ナノ粒子化による2桁以上の熱伝導率低減をミクロな観点から定量的に説明できている[PRL 120, 045901 (2018)]。ところが低次元材料であるCNTでは、単一界面を持つ試料の作製が難しいために100 nm近い大径のもので数例報告されているのみであり[PRL 112, 205901 (2014)]、マクロなCNT材料の熱伝導における界面の寄与は“支配的”と曖昧に表現されるだけである。ナノ材料自体の品質のばらつきやモルフォロジーなどの複雑な影響を排除し、界面での輸送特性を単一界面から純粋に計測することができるかどうか重要な問いである。

2. 研究の目的

本研究では、まず理想的な単一界面を持つCNT試料を作製する手法を構築し、界面を伴うCNT間およびCNT内の熱輸送特性を計測する。加えて、CNT表面への修飾処理によって界面熱輸送特性の変調が可能であるかどうかを実験的に検証することで、“理想としてのナノ材料”と“実用のためのマクロ材料”の橋渡しをすることが本研究の目指すところである。

3. 研究の方法

上述の目的に向け、本研究は以下の4つの技術要素に分けられる。

1. 孤立長尺CNTの合成：基板表面に長尺で配向した孤立CNTを合成
2. 架橋構造の作製：基板表面のCNTをそのまま拾い上げ、溝へとドライに転写
3. 単一界面の形成：構造の定まったCNTを操作し、単一界面を形成
4. 界面熱輸送の計測：界面を伴うCNT間およびCNT内の伝導特性の光学的測定

4. 研究成果

まず、1 に関して CNT 成長に関して新たな知見を得た[*ACS Nano* **16**, 5627 (2022).]. 計測に向けて、長尺なカーボンナノチューブを成長するには、成長速度に関する理解が重要となる。本研究では、触媒微粒子に吸着する炭素原子と触媒から脱離する炭素といった収支を 1 本のナノチューブに対して定量的に測る手法を確立した。これまで速度論において着目されることのなかった脱離現象を重要性を明らかにし、モデリングを行った。これを起点に炭素源ガスと酸化剤ガスの総量に応じて、成長速度の大小やナノチューブごとの差異が生じる原因を明らかにし、構造制御合成の新たな指針を提供した。

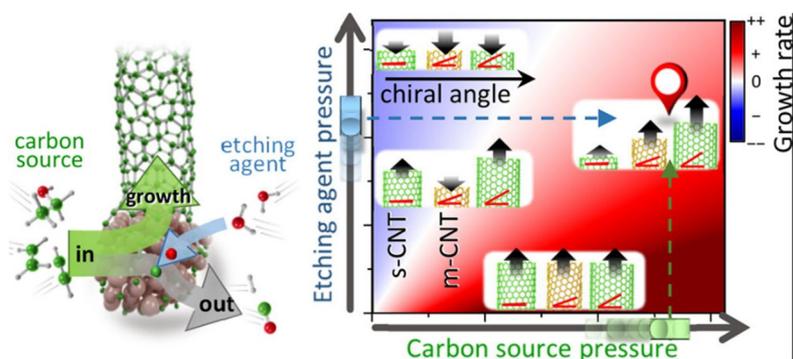


図 1 カーボンナノチューブの成長速度は、触媒微粒子への炭素原子の吸着速度との脱離速度との差から理解できる(左)。この 3 つの収支を定量的に捉えることで、原料ガス組成に応じてナノチューブの成長速度の差異が生じる理由を明らかにすることに成功した(右)。

2 および 3 に関して、新たにナノ材料の決定論的転写手法を提案した[*Nat. Commun.* **12**, 3138 (2021).]. 本手法には 3 つの特徴がある。第一に、昇華性の有機分子(アントラセン)の単結晶を媒介してカーボンナノチューブを転写し、分子結晶は昇華により除去されるため、直径約 1nm と細いナノチューブであっても毛細管力により架橋構造が破壊されることが避けられる。昇華性に付随して、全てドライプロセスであり、かつ比較的低温で分子が除去できるため、表面が清浄なナノ材料を得ることができ、合成直後と比較して、転写後に架橋させたナノチューブの蛍光強度は 5000 倍程度に高くなる。3 点目の特徴は、転写の 1 本のナノチューブのフォトルミネッセンスを分光することで、所望の原子配列を持つナノチューブを任意の位置に配置できることである。一例として、特定の波長に共振モードを持つ微小光共振器上にそれと発光波長の合致するカーボンナノチューブを配置し、光を増幅させたり[*Nat. Commun.* **12**, 3138 (2021).], 増幅させた光を導波路を介してチップから取り出せる[*APL Photonics* **6**, 031302 (2021).]ことを実証した。

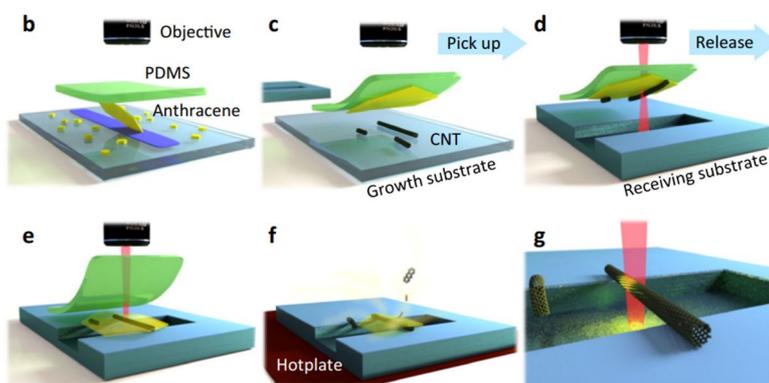


図 2 昇華性の有機分子 (anthracene) の薄膜結晶を媒介材料とし、その表面にナノチューブを拾い上げ、1 本レベルで分光による原子構造の同定を行いながら、所望の位置へ単一のナノチューブを運ぶ。ナノチューブを有機分子結晶とともに転写したのち、分子結晶を昇華させることで、ナノチューブのみが残る。

計測に関しては、本研究課題の遂行中、理化学研究所から東京大学への異動に伴い、実験環境が大きく変化したため、当初予定していたフォトルミネッセンス分光による CNT の熱伝導特性の計測は実施できなかった。代替として、構造の定まった 2 本の CNT を交差させ、その界面における励起子の移動を観察した[*Nat. Commun.* **12**, 3138 (2021).]. また、ナノ材料界面の範囲を拡張して、カーボンナノチューブと窒化ホウ素ナノチューブの同軸ヘテロ構造を形成し、それらが孤

立して並んだアレイ構造を構築した。特に絶縁体の窒化ホウ素ナノチューブと半導体のカーボンナノチューブを MOSFET (のそれぞれ O と S) とみなし、トランジスタの伝達特性を測定するとともに分光評価を行った。通常、大気中の酸素分子・水分子がカーボンナノチューブの表面に吸着し、電子を取り去るため、トランジスタは p 型の電導特性を示す。本研究では、外層の窒化ホウ素がカーボンナノチューブへの分子吸着を阻害することで、より内在的な電導特性を得ることができ、これはファンデルワールスヘテロ界面によってキャリアの散乱やトラップが抑制され、高性能なトランジスタ動作が可能であることを示唆している。

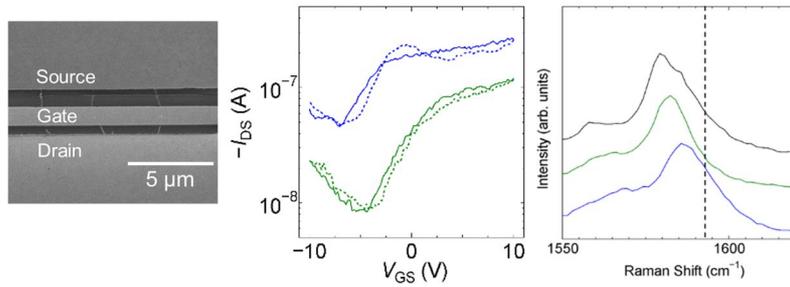


図3 カーボンと窒化ホウ素のナノチューブが同軸に重なった1次元ヘテロ構造が並んだ配列をチャンネルとしたトランジスタ(左)とその電気特性(中央)。ヘテロ構造のラマンピークはカーボンナノチューブの(黒破線)からシフトする。

以上のように、単一のナノ材料界面、特に一次元の材料であるナノチューブ同士の界面、を形成するにあたり、その基礎となるナノ材料の結晶成長の機構に関する新たな知見を得るとともに、合成されたナノ材料の中から原子レベルで構造が同定できたものを1本ずつ所望の位置に運ぶ技術を開発した。それにより、熱を含む様々な輸送特性を測定するのに適した“架橋構造”を作り出すとともに、単一の界面を作り出すことに成功している。想定していなかった環境変化の中、2年という期間内にはナノスケールの伝熱計測というチャレンジングな計測までは実施できなかったものの、このような手法で制御された構造と界面を持つ試料は多くの分野において恰好の測定対象であり、今後もメソスケールでの物性研究への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yamashita D., Machiya H., Otsuka K., Ishii A., Kato Y. K.	4. 巻 6
2. 論文標題 Waveguide coupled cavity-enhanced light emission from individual carbon nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 APL Photonics	6. 最初と最後の頁 031302 ~ 031302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0042635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Otsuka Keigo, Fang Nan, Yamashita Daiki, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Kato Yuichiro K.	4. 巻 12
2. 論文標題 Deterministic transfer of optical-quality carbon nanotubes for atomically defined technology	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-23413-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Li Zhen, Otsuka Keigo, Yamashita Daiki, Kozawa Daichi, Kato Yuichiro K.	4. 巻 8
2. 論文標題 Quantum Emission Assisted by Energy Landscape Modification in Pentacene-Decorated Carbon Nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2367 ~ 2374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.1c00539	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Otsuka Keigo, Ishimaru Ryoya, Kobayashi Akari, Inoue Taiki, Xiang Rong, Chiashi Shohei, Kato Yuichiro K., Maruyama Shigeo	4. 巻 16
2. 論文標題 Universal Map of Gas-Dependent Kinetic Selectivity in Carbon Nanotube Growth	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 5627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c10569	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Fang, K. Otsuka, A. shii, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio, Y. K. Kato	4. 巻 7
2. 論文標題 Hexagonal Boron Nitride As an Ideal Substrate for Carbon Nanotube Photonics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 1773 ~ 1779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c00406	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 D. Yamashita, H. Machiya, K. Otsuka, A. Ishii, Y. K. Kato	4. 巻 6
2. 論文標題 Waveguide coupled cavity-enhanced light emission from individual carbon nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 APL Photonics	6. 最初と最後の頁 031302 ~ 031302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0042635	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 K. Otsuka, Y. K. Kato
2. 発表標題 Anthracene-assisted deterministic transfer of optical-quality carbon nanotubes
3. 学会等名 第59回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y.H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Diameter-dependent Photoluminescence Properties in Color Centers of Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 第59回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 Z. Li, K. Otsuka, D. Yamashita, Y. K. Kato
2. 発表標題 Directional exciton diffusion in pentacene-decorated carbon nanotubes
3. 学会等名 第59回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 N. Fang, K. Otsuka, A. shii, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio, Y. K. Kato
2. 発表標題 Hexagonal boron nitride as an ideal substrate for carbon nanotube photonic
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Z. Li, K. Otsuka, D. Yamashita, Y. K. Kato
2. 発表標題 Directional exciton diffusion in pentacene-decorated carbon nanotubes
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y.H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Formation of Quantum Emitters in Air-Suspended Carbon Nanotubes Using Vapor-Phase Reaction
3. 学会等名 第81回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 D. Yamashita, H. Machiya, K. Otsuka, A. Ishii, Y. K. Kato
2. 発表標題 Waveguide coupled cavity-enhanced light emission from individual carbon nanotubes
3. 学会等名 第60回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 D. Kozawa, X. Wu, A. Ishii, J. Fortner, K. Otsuka, R. Xiang, T. Inoue, S. Maruyama, Y.H. Wang, Y. K. Kato
2. 発表標題 Analytical Estimation of Quantum Emitters Formed in Air-Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes
3. 学会等名 第60回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 D. Yamashita, H. Machiya, K. Otsuka, A. Ishii, Y. K. Kato
2. 発表標題 Waveguide coupled cavity-enhanced light emission from individual carbon nanotubes
3. 学会等名 第68回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Y. Zheng, A. Kumamoto, R. Xiang, K. Hisama, K. Otsuka, Y. Sato, T. Inoue, S. Chiashi, D. Tang, Q. Zhang, A. Anisimov, E. Kauppinen, K. Suenaga, Y. Ikuhara, S. Maruyama
2. 発表標題 Growth mechanism and handedness relation of one-dimensional van der Waals heterostructures
3. 学会等名 第60回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 A. Kobayashi, R. Ishimaru, K. Otsuka, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama
2. 発表標題 Analysis of acetylene-induced growth acceleration of single-walled carbon nanotubes by isotope labeling technique
3. 学会等名 第60回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------