

機関番号：13901

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840029

研究課題名（和文）

単一特性を持つカーボンナノチューブ集合体の電子物性

研究課題名（英文）

Electronic properties of carbon nanotubes of a single electronic type

研究代表者：

宮田 耕充 (Miyata Yasumitsu)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：80547555

研究成果の概要（和文）：本研究では、高純度金属型・半導体型カーボンナノチューブ(CNT)集合体の電子構造や電気伝導特性に関する物性研究を行った。光電子分光とX線吸収を用いた実験より、フェルミ準位近傍やC1s準位の微細構造が、金属型と半導体型CNTの間でどのように変わるのかが明らかにした。また、マイクロメートル長の高純度半導体型CNTを用いて、電界効果キャリア移動度が $160\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ電流比が $10^6$ という高い特性の薄膜トランジスタを実現した。これらの結果は、CNTの基礎物性およびデバイス応用における重要な知見を提供する。

研究成果の概要（英文）：In this work, we have investigated the electrical structure and transport properties of high-purity metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes (SWCNTs). The photoemission and x-ray absorption responses reveal how the fine structure in the C1s edge and photoemission valence band separately discerns the SWCNT metallic and semiconducting nature. Transport measurement reveals that micrometer-long, highly-pure semiconducting SWCNT thin films show very high carrier mobility of  $160\text{ cm}^2/\text{Vs}$  and on/off current ratio of  $10^6$ . The present results provide an important insight for basic physical properties and device application of SWCNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	960,000	288,000	1,248,000
総計	2,040,000	612,000	2,652,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：物性II

キーワード：カーボンナノチューブ、電子物性、光電子分光、キャリア移動度、薄膜トランジスタ

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、バリスティックな電子輸送、化学的安定性、優れた機械的強度などの特徴を持ち、高速動作トランジスタ、透明導電性薄膜を始め様々な応用が期待されている。一方、その擬1次元構造

に由来する状態密度の発散、朝永・ラッティンジャー液体(TLL)状態・フォノンの異常なソフト化などの特異な物性が理論的に予測されており、物理的にも極めて興味深い研究対象である。しかし、実験的には特定構造のCNTについて、バンド構造や光学定数などの

基礎的な物性ですらほとんど解明されていない。実験上の最大の問題点は、様々な構造を持つ CNT の混合物しか手に入らないことである。CNT は、直径とカイラル角(図 1)で構造が定義され、その構造に依存して金属型や半導体型になるという特徴を持つ。既存の CNT 合成法では、金属型・半導体型の区別やカイラル角分布の精密な制御は不可能である。従って、詳細な物性を理解するために、単一特性の固体試料を用いた研究が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来の混合試料ではなく、電子構造で分離された CNT 試料を対象にその物性解明を目指す(図 2)。本研究では、CNT の電子状態、そして電子状態と他の物性との相関の解明を目標としている。具体的には、TLL 状態や FL 状態の出現に CNT 間の相互作用がどのように影響しているか、また、化学結合に関する情報を与える 1s 電子のエネルギー構造における、金属型と半導体型 CNT における違いなどである。

## 3. 研究の方法

研究では、独自に作製した高純度金属型・半導体型カーボンナノチューブ(CNT)集合体を利用し、未解決であった CNT の物性を解明する。高純度分離試料は、密度勾配遠心法を用いて作製した(図 1)。高純度試料を利用することで、従来の金属・半導体混合試料では解析が困難であった、分光測定(光電子分光・ラマン散乱・吸収分光)による詳細な電子物性の研究が可能となる。さらに、これらの分光測定と、金属型と半導体型の混合比・CNT の直径・集合状態・キャリア密度をパラメータとした実験を組み合わせることで、物性の解明を成し遂げる。

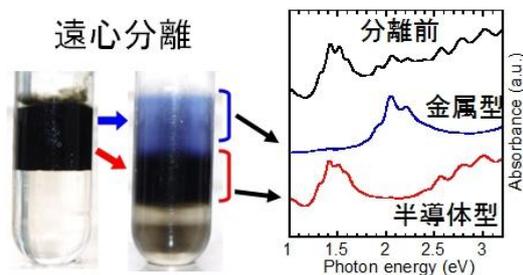


図 1. 密度勾配遠心分離前後の CNT 分散液の写真と光吸収スペクトル。

## 4. 研究成果

初年度は、光電子分光や X 線吸収を利用した CNT 固体試料における電子物性の研究を中心に行った。具体的には、ドイツの放射光施設である Bessy-II を利用して測定した炭素

原子の 1s 準位(C1s 準位)や荷電子帯の高分解能光電子スペクトルの詳細な解析を行った。興味深いことに、C1s 準位は、金属型と半導体型でその結合エネルギーが 50meV ほど異なることが明らかとなった(図 2)。また、金属 CNT においては、一般的な金属材料に特徴的な非対称なピークを示すことがわかった。これらの結果は、グラファイトに代表される炭素材料の結合状態や電子状態に関する基礎的な情報を提供するといえる。また、フェルミレベル近傍の光電子スペクトルでは、金属 CNT の束において TLL 状態に特有な状態密度の減少が観測された。このことは、金属 CNT 束においても、個々の CNT 中の電子は三次元的なフェルミ液体ではなく、一次元的な TLL として振舞うことを意味する。この結果は、特に金属 CNT を利用した導電性薄膜の性能限界を考える上で、重要な知見となると考えられる。

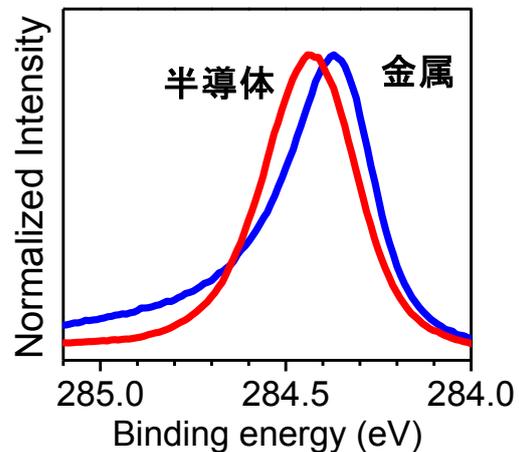


図 2. 分離した金属と半導体 CNT 試料 C1s 準位の光電子スペクトル。

2 年目は、薄膜トランジスタへの応用の観点から近年注目を集めている CNT 薄膜の伝導特性について詳細な研究を行った。薄膜の本質的な特性を調べるために、長尺かつ高純度な半導体型 CNT を得ることが可能なりサイクルゲルろ過法を新たに開発した。この手法を用いることで、図 3 に示すように金属型 CNT を効率良く除去できる。得られた半導体 CNT をシリコン基板上で薄膜化し、トランジスタ構造を作製することで電界効果キャリア移動度の評価を行った。作製したデバイスは、室温でのキャリア移動度が  $160\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、オンオフ電流比が  $10^6$  という、従来の CNT 薄膜トランジスタを凌駕する特性を示した(図 4)。この結果は、半導体 CNT 薄膜の有する高い伝導特性を実証し、高周波デバイス応用を考える上で重要な知見となるといえる。また、国内外の研究グループとの共同研究において、分離された金属型および半導体型 CNT 試料の X 線吸収、光電子分光、ESR、時間分解分光、

共鳴ラマン分光等の測定を行った。この結果として、CNTの詳細な電子構造、不純物の影響、励起状態の寿命、キャリアダイナミクスにおける新たな知見が得られた。

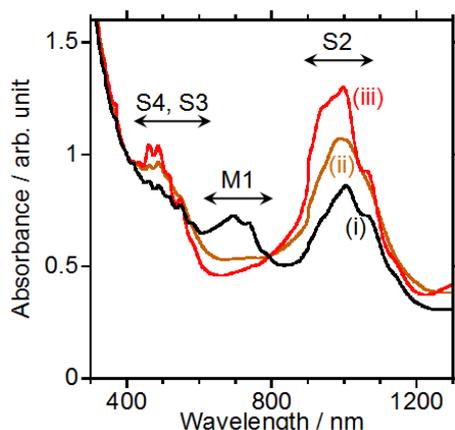


図3. (i)分離前と異なるリサイクルプロセス(ii),(iii)におけるCNT試料の光吸収スペクトル。

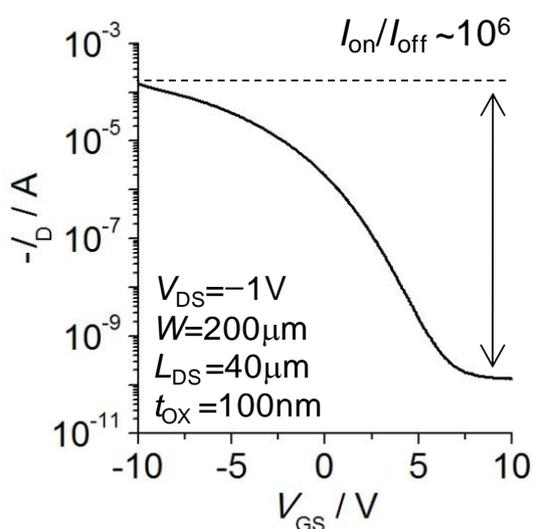


図4. 作製したCNT薄膜トランジスタの $I_D$ - $V_{GS}$ 特性。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

- ① "Length-Sorted Semiconducting Carbon Nanotubes for High-Mobility Thin Film Transistors" Y. Miyata, K. Shiozawa, Y. Asada, Y. Ohno, R. Kitaura, T. Mizutani, H. Shinohara, Nano Res. (2011) in press. 査読有
- ② "Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using

Raman Spectroscopy" Y. Miyata, K. Mizuno, H. Kataura, J. Nanomaterials (2011) 786763, DOI:

10.1155/2011/786763. 査読有

- ③ "High-Efficiency Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Self-Generated Density Gradient Ultracentrifugation" Y. Feng, Y. Miyata, Y. Matsuishi, H. Kataura, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1752-1756. 査読有
- ④ "Solution-Phase Extraction of Ultrathin Inner Shells from Double-Wall Carbon Nanotubes" Y. Miyata, M. Suzuki, M. Fujihara, Y. Asada, R. Kitaura, H. Shinohara, ACS nano 4 (2010) 5807-5812. 査読有
- ⑤ Combined experimental and ab initio study of the electronic structure of narrow-diameter single-wall carbon nanotubes with predominant (6,4), (6,5) chirality" K. De Blauwe, D. Mowbray, Y. Miyata, P. Ayala, H. Shiozawa, A. Rubio, P. Hoffmann, H. Kataura, T. Pichler, Phys. Rev. B 82 (2010) 125444. 査読有
- ⑥ "Bright Luminescence and Exciton Energy Transfer in Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotube Bundles" T. Koyama, Y. Miyata, Y. Asada, H. Shinohara, A. Nakamura J. Phys. Chem. Lett. 1(2010) 3243-3248. 査読有
- ⑦ "Disentanglement of the electronic properties of metallicity-selected single-walled carbon nanotubes" P. Ayala, Y. Miyata, K. De Blauwe, H. Shiozawa, Y. Feng, K. Yanagi, C. Kramberger, S. R. P. Silva, R. Follath, H. Kataura, T. Pichler, Phys. Rev. B 80 (2009) 205427. 査読有

[学会発表] (計9件)

- ① "カイラリティ制御された単層カーボンナノチューブのボトムアップ合成"  
宮田耕充, 鈴木麻里恵, Jinying Zhang, 藤原美帆, 浅田有紀, 北浦良, 片浦弘道, 篠原久典, 春季第58回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011年3月24-27日
- ② "単層カーボンナノチューブの分子組立型合成"  
宮田耕充, 鈴木麻里恵, Jinying Zhang, 藤原美帆, 浅田有紀, 北浦良, 片浦弘道, 篠原久典, 第40回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 名城大学, 2011年3月8-10日
- ③ "Liquid-phase extraction of inner

- shells from double-wall carbon nanotubes" **Y. Miyata**, M. Suzuki, R. Kitaura, Y. Asada, H. Shinohara, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Hawaii, USA, December 15-20, 2010.
- ④ "超微小径単層カーボンナノチューブの抽出と光学的評価"  
**宮田耕充**, 鈴木麻里恵, 藤原美帆, 浅田有紀, 北浦良, 篠原久典  
日本物理学会 平成 22 年度 秋季大会, 大阪府立大学, 2010 年 9 月 23-26 日
- ⑤ "二層カーボンナノチューブからの内層チューブの液相抽出"  
**宮田耕充**, 鈴木麻里恵, 藤原美帆, 浅田有紀, 北浦良, 篠原久典  
第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月 14-17 日
- ⑥ "二層カーボンナノチューブからの極微小径内層チューブの抽出"  
**宮田耕充**, 鈴木麻里恵, 藤原美帆, 浅田有紀, 北浦良, 篠原久典  
第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 京都大学, 2010 年 9 月 5-7 日
- ⑦ "Unbundled semiconducting single-wall carbon nanotubes for thin film transistors"  
**Y. Miyata**, K. Shiozawa, Y. Asada, Y. Ohno, R. Kitaura, T. Mizutani, H. Shinohara  
Eleventh International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Montreal, Canada, June 27- July 2, 2010
- ⑧ "金属型および半導体型カーボンナノチューブの電子物性"  
**宮田耕充**, P. Ayala, K. de Blauwe, 塩沢

秀次, 柳和宏, 馮叶, R. Silva, R. Follath, C. Kramberger, 篠原久典, 片浦弘道  
第 3 6 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, つくば国際会議場, 2009 年 9 月 1-3 日

- ⑨ "Anomalous phonon hardening in doped single-wall carbon nanotubes"  
**Y. Miyata**, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Shinohara, H. Kataura  
Tenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Beijing, China, June 21-26, 2009.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

宮田 耕充 (Miyata Yasumitsu)  
名古屋大学・物質科学国際研究センター・  
助教  
研究者番号 : 80547555

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし