

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390015

研究課題名(和文) カーボンナノチューブプローブを用いた単一シリコンナノ粒子の電気伝導機構の解明

研究課題名(英文) In-situ TEM study on electrical properties of a silicon nanoparticle using carbon nanotubes as manipulation-probe electrodes

研究代表者

安坂 幸師 (ASAKA, KOJI)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：50361316

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：多層カーボンナノチューブをナノプローブやナノヒータ、あるいは電極として利用した高分解能透過電子顕微鏡内マニピュレーションその場観察測定法を確立した。この手法を用いてシリコンナノ粒子の構造を原子レベルの空間分解能で観察しながら電流や電圧、光を同時に測定し、カーボンナノチューブへの通電によるシリコンナノ粒子の構造と組成の変化や、カーボンナノチューブからの熱励起発光、単一シリコンナノ粒子の電気伝導特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Structural, electric, and optical properties of silicon (Si) nanoparticles were studied by in-situ transmission electron microscopy (TEM) using multiwall carbon nanotubes (MWNT) as manipulation-probe electrodes. The changes in structure and composition of Si nanoparticles supported on a MWNT during Joule heating of the MWNT, thermally stimulated luminescence of a MWNT, and electrical conduction properties of individual Si nanoparticles were revealed in the present study.

研究分野：材料物性

キーワード：Siナノ粒子 カーボンナノチューブ 透過電子顕微鏡法 その場観察

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの構築に向けて、10 nm 以下の微小間隙を有する金属電極(ナノギャップ電極)を微細加工技術により作製し、この電極間に単一のナノ粒子を挟み、電気伝導などの基礎特性評価が行われている。ところで、ナノ粒子において発現する物性は、ナノ粒子個々の粒径や、結晶構造、表面状態、欠陥などの構造と密接に関連するため、ナノ粒子の物性を解明しようとする研究では、ナノ粒子個々の物性を構造と対応付けて明らかにすることが重要、かつ必要になる。しかし、ナノギャップ電極を利用した研究手法では、上述の結晶学的構造のほか電極間に挟まれたナノ粒子の個数や配置、ナノ粒子と電極との界面構造、酸化物被膜の有無など詳細な構造的情報を物性と直接対応付けて明らかにすることが困難であり、ナノ粒子単体固有の電気伝導特性を解明する上でボトルネックになっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、ナノ粒子の素材としてシリコン(Si)を用いる。まず、カーボンナノチューブをナノプローブやナノヒータ、あるいは電極として用いた高分解能透過電子顕微鏡内マニピュレーションその場観察測定法を確立する。次に、この手法を用いて、顕微鏡内で注目する Si ナノ粒子単体をマニピュレーションし、Si ナノ粒子の構造を原子レベルの空間分解能で観察しながら電流や電圧、光を同時にその場で測定し、Si ナノ粒子単体において発現する特性や現象を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

アーク放電法により作製した多層カーボンナノチューブ(CNT)をイソプロピルアルコールに分散させ、誘電泳動法により金(Au)基板の端に固定し、CNT ナノプローブヒータ電極とした。作製した CNT ナノプローブヒータ電極を超高真空装置内に入れ、Au 基板を 873 K の一定温度で加熱しながら、電子線蒸着法により CNT 表面に Si を蒸着した。また、電解研磨で作製したタングステン(W)針に電子線蒸着法により Au を被膜し、対向電極とした。透過電子顕微鏡内で Au 基板の端に固定した CNT の先端を Au 被膜 W 針に接触させ、CNT の両端に電圧を印加し CNT に通電した。CNT への通電による Si の構造変化をテレビカメラで動的に観察し、同時に印加電圧と電流を記録した。試料からの熱放射スペクトルを、高感度 CCD 検出器を取り付けた分光器により測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶 Si ナノ粒子の作製

Si を室温で電子線蒸着すると、非晶質 Si を形成することが知られている。そこでまず、CNT ナノプローブヒータ電極の CNT 表面に結

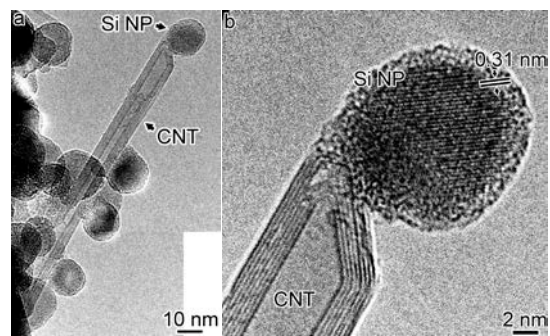


図1 (a) Si を平均膜厚 10 nm 蒸着した CNT の電子顕微鏡像、(b) (a) の CNT 先端に付着した Si ナノ粒子(Si NP)の高分解能電子顕微鏡像

晶 Si ナノ粒子を電子線蒸着法により作製するための条件を探索した。Au 基板を  $3 \times 10^{-7}$  Pa 程度の圧力下において 773 K 以下の一定温度で加熱しながら Si を平均膜厚 10 nm 蒸着した場合、Si ナノ粒子は結晶化せず、アモルファスであった。そこで Au 基板を 873 K で加熱しながら Si を蒸着したところ、Si ナノ粒子は結晶化することが明らかになった。図 1 に Au 基板を 873 K で加熱しながら、Si を平均膜厚 10 nm 蒸着した CNT の電子顕微鏡像を示す。蒸着した Si の形状は、粒子状である。図 1(a) の CNT 先端に付着した Si ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像を図 1(b) に示す。この Si ナノ粒子の直径は 14 nm であり、粒子の表面は 2 nm 程度の自然酸化膜で覆われている。Si ナノ粒子の内部は結晶化しており、Si (111) 面に対応する 0.31 nm 間隔の格子縞が観察される。

#### (2) CNT への通電による Si ナノ粒子の構造変化その場観察

CNT をナノヒータとして使い、CNT 表面に蒸着した Si ナノ粒子を透過電子顕微鏡内で加熱し、そのときの Si ナノ粒子の構造変化を明らかにした。図 2 に、CNT への通電による Si ナノ粒子の構造変化をその場観察した電子顕微鏡像の時系列を示す。左端と右端の黒い領域は、それぞれ CNT を固定している Au 基板と Au 被覆した W 針である。試料には、Au 基板を 873 K で加熱しながら平均膜厚 20 nm 蒸着した Si を用いた。Au 基板の端から CNT 先端までの CNT の長さは 245 nm であり、CNT の外径は 14 nm、内径は 4 nm であった。CNT への通電前、Si ナノ粒子の平均直径は約 20 nm であった(図 2(a))。CNT 両端に電圧を 1.46 V まで印加すると、電流は 43.4  $\mu$ A まで上昇し、いくつかの Si ナノ粒子が消失した(図 2(b))。引き続き電圧を 1.60 V まで増加させると、電流が 49.3  $\mu$ A 流れるとともに、ナノ粒子の粒径は減少し、粒子の表面を覆うように殻状の物質が形成された(図 2(c)の矢印)。さらに、電圧を 2.04 V まで増加させると、電流が 90.7  $\mu$ A 流れ、殻状物質に内包されたナノ粒子はすべて消失した。最終的に、CNT 表面には殻状物質のみが残った(図 2(d)の矢印)。

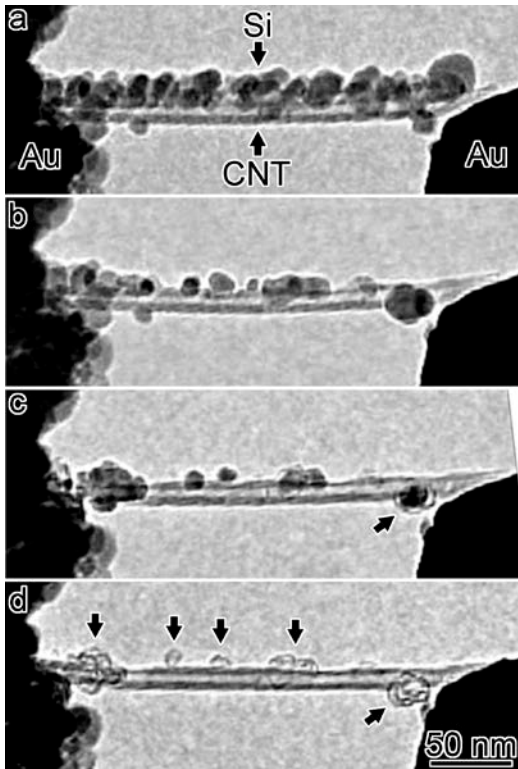


図2 CNT への通電による Si ナノ粒子 (Si NP) の構造変化。最終的に、Si NP が完全に消失し、殻状物質のみが CNT の表面に残る ((d) の矢印)

CNT への通電による Si ナノ粒子の構造変化を詳細に調べるために、単一の Si ナノ粒子に着目し、高分解能その場観察を行った (図 3)。この観察では、急激な構造変化が起こらないように電圧を 1 mV/s 程度の速度で印加した。電圧を印加する前、Si ナノ粒子の直径は約 12 nm であった (図 3(a))。電圧 1.89 V を印加し、電流が 73.0  $\mu$ A 流れたとき、Si ナノ粒子の直径が減少し、外形が変化しはじめるとともに (図 3(b)-3(c))、Si ナノ粒子と接触している CNT の最外層が消失した (図 3(c) の矢印で示した範囲)。電圧が 1.92 V のとき、電流は 74.4  $\mu$ A に達し、CNT の最外層から二層目が消失し (図 3(d) の矢印で示した範囲)、最終的に三層目まで消失した (図 3(e), 3(f) の矢印で示した範囲)。図 3(f) のナノ粒子の結晶構造を調べた結果、ナノ粒子は SiC に変化していることがわかった。すなわち、CNT 表面に蒸着した Si ナノ粒子は、ジュール加熱により CNT 外層の炭素と反応し、SiC ナノ粒子を形成することが明らかになった。さらに、Si ナノ粒子から形成した SiC ナノ粒子を CNT 表面でジュール加熱すると、SiC から Si が昇華し、SiC ナノ粒子の表面に炭素原子層が形成された。最終的に、炭素原子層に内包された SiC ナノ粒子は完全に消失し、多層カーボンナノカプセルへ変化することが明らかになった。

このとき同時に測定した CNT からの熱放射スペクトルから、SiC からカーボンナノカプセルへ変化する温度は 1910 から 2135 K の間

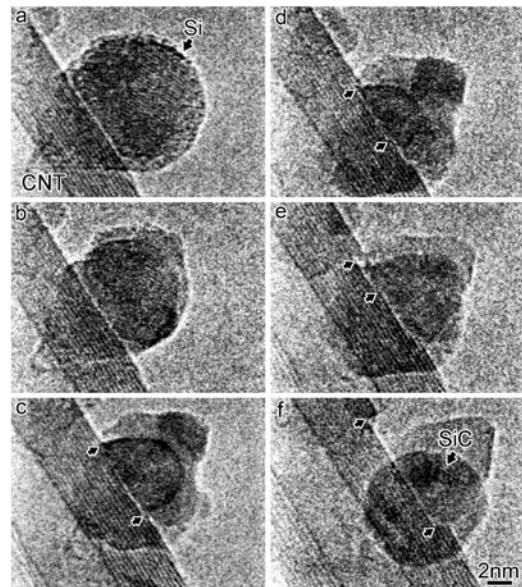


図3 Si ナノ粒子と CNT 表面との反応を観察した高分解能電子顕微鏡像時系列

であることが見積もられた。さらに、この熱放射スペクトルにおいて、熱放射とは別にスペクトルにピークが観察され、このピークの起源は CNT のファン・ホープ特異点間での光学遷移に由来する発光であることが推察された。

### (3) CNT ナノプローブ電極を用いた単一 Si ナノ粒子の電気伝導測定

透過電子顕微鏡内で直径が 10-20 nm 程度の単一 Si ナノ粒子を図 4 の模式図のように 2 本の CNT ナノプローブ電極間に架橋させ、Si ナノ粒子の構造を観察しながら電気伝導特性を調べた。

図 5 (a) に、2 本の CNT ナノプローブ電極間に架橋した、直径 15 nm の Si ナノ粒子の電

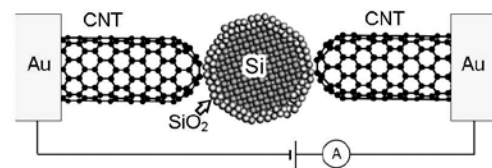


図4 2 本の CNT ナノプローブ電極間に架橋した単一 Si ナノ粒子の模式図

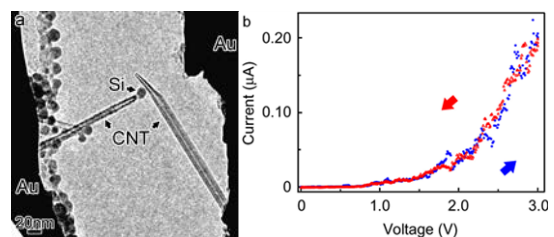


図5 (a) 2 本の CNT ナノプローブ電極間に架橋した、直径 15 nm の Si ナノ粒子の電子顕微鏡像、(b) (a) の状態で測定した電流-電圧曲線

子顕微鏡像を示す。Si ナノ粒子の表面は、2 nm 程度の自然酸化膜で覆われている。図 5(b) に、0 から 3 V まで電圧を上げた後、0 V まで電圧を下げたときの電流の変化を示す。1.0 V 以上の電圧を印加すると、電圧の増加とともに電流が指数関数的に増加した。電流-電圧特性の解析から、自然酸化膜で被覆された結晶 Si ナノ粒子の電気伝導は、トンネル伝導が支配的であることが示唆された。今後、測定系を改良し、直径 10 nm 以下の Si ナノ粒子についても計測を行い、単一 Si ナノ粒子の電気伝導機構を解明する。

## 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 3 件)

① Koji Asaka and Yahachi Saito, Spontaneous graphenization of amorphous carbon on clean surfaces of nanometer-sized nickel particles at room temperature, Carbon, 査読有, 103, 2016, 352-355.

DOI: 10.1016/j.carbon.2016.03.031

② Koji Asaka, Tomohiro Terada, and Yahachi Saito, Transformation of silicon nanoparticles on carbon nanotube heater to hollow graphitic nanocapsules via silicon carbide, Diamond and Related Materials, 査読有, 50, 2014, 49-54.

DOI: 10.1016/j.diamond.2014.09.004

③ 安坂 幸師, 透過電子顕微鏡内その場観察法によるナノカーボンの構造と物性の評価, NEW DIAMOND, 査読無, 30, 2014, 11-15.

[学会発表] (計 25 件)

① Koji Asaka and Yahachi Saito, Graphitization of amorphous carbon on Ni nanoparticles with clean surfaces, 10th Inter. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices' 15, 2015, 10, 28, Kunibiki Messe (Shimane・Matsue).

② 安坂幸師, 齋藤弥八, Structure of amorphous carbon deposited on nanometer-sized nickel particles under ultrahigh vacuum at room temperature, フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会, 2015, 9, 8, 北九州国際会議場 (福岡県・北九州市).

③ Koji Asaka, Tomohiro Terada, and Yahachi Saito, Changes in structure and composition of Si nanoparticles on a multiwall carbon nanotube at high temperatures, The 16th Inter. Conf. on the

Science and Application of Nanotubes, 2015, 6, 20, Nagoya University (Aichi・Nagoya).

④ 安坂幸師, 透過電顕その場分光法のナノカーボンへの応用の試み, 日本顕微鏡学会その場観察技術研究部会第2回(2014年)研究討論会, 2014, 11, 21, 一般財団法人 ファインセラミックセンター (愛知県・名古屋市).

⑤ 安坂幸師, 寺田朋広, 齋藤弥八, カーボンナノチューブヒータ表面でのシリコンナノ粒子と炭素の高温反応, ナノ学会, 2014, 5, 22, 京都大学 (京都府・宇治市).

⑥ 安坂幸師, 寺田朋広, 齋藤弥八, カーボンナノチューブヒータ表面での Si ナノ粒子の構造変化その場 TEM 観察, 日本顕微鏡学会, 2014, 5, 13, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県・千葉市).

⑦ 安坂幸師, 齋藤弥八, 透過電子顕微鏡内その場分光法のナノ材料評価への応用の試み, (独)日本学術振興会 マイクロビームアナリシス第141委員会, 2013, 9, 3, 一般財団法人 ファインセラミックセンター (愛知県・名古屋市).

⑧ 安坂幸師, 寺田朋広, 齋藤弥八, カーボンナノチューブヒータ表面に担持したシリコンナノ粒子の炭素との反応その場 TEM 観察, フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会, 2013, 8, 7, 大阪大学 (大阪府・豊中市).

[その他]

中空炭素カプセル シリコンから変化, 日本経済新聞朝刊, 2013, 8, 13, P15.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

安坂 幸師 (ASAKA KOJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号: 50361316