

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 元年 6 月 17 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06738

研究課題名(和文)イオン照射におけるSiCヘテロナノチューブの構造変化その場観察と同時電気特性評価

研究課題名(英文)In-situ TEM observation of SiC heterostructure nanotubes under ion irradiation and electrical characteristics evaluation

研究代表者

田口 富嗣 (TAGUCHI, Tomitsugu)

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 東海量子ビーム応用研究センター・上席研究員(定常)

研究者番号：50354832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：透過型電子顕微鏡その場観察法を用いて、イオン照射によるSiCナノチューブの微細組織変化について検討した。その結果、室温照射におけるSiCナノチューブのアモルファス化に必要な照射量は、バルク材のそれと比べて3倍程と非常に大きく、耐照射特性に優れていることが分かった。また、700度照射において、バルク材とは異なり、照射量の増加と共に結晶面間隔が減少したが、体積は増加するという通常では理解できない挙動を示すことを初めて明らかにした。

さらに、SiCナノチューブの電気特性評価を行い、電流-電圧曲線が非直線的であるバリスタ特性を有することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

材料をナノメートルサイズにすることで、バルク材料とは異なった諸特性を持つことが期待されている。SiCは、元々、耐照射特性に優れている材料であることが知られているが、ナノチューブ化することで、さらに耐照射特性の向上が見込まれることを明らかにしたことは、工学的に重要な成果であるといえる。また、イオン照射により、SiCナノチューブがバルクSiCとは異なる微細組織変化を示すことを世界で初めて明らかにしたことは、学術的にも意義深いと考えている。

研究成果の概要(英文)：In-situ transmission electron microscopy was used to observe the microstructural changes of SiC nanotubes under ion irradiation. The nanotubes possess better resistance against amorphization by irradiation, having a higher critical irradiation dose at room temperature. Surprisingly, the lattice plane spacing of SiC nanotube shrinks by approximately 1.1% after irradiation at 700 degree C, although the nanotube volume swells slightly. This is a counterintuitive result.

From the result of electrical characteristics evaluation of SiC nanotubes, SiC nanotubes exhibit nonlinear current-voltage curve like varistors.

研究分野：無機ナノ材料工学

キーワード：炭化ケイ素 ナノチューブ イオン照射 透過型電子顕微鏡 その場観察 電気特性評価

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

SiCは、Siに比べ、絶縁破壊電界が約10倍、電子の飽和ドリフト速度が約2倍、かつ熱伝導率が約3倍という優れた物性値を示す重要な半導体材料である。また、高温強度特性に優れているため、高温構造材料としても重要である。一方、次元ナノ材料、特にナノチューブは、その特異な形状やサイズ効果により薄膜やバルク材料に比べて、異なる諸特性を示す可能性があるため、様々なセラミックナノチューブの創製が多くの研究者により行われている。これまでに研究代表者らは、カーボンナノチューブとSi粉末を、真空中で熱処理することで、多結晶SiCナノチューブの創製に成功している。SiC材料の結晶状態としては、多結晶の他に、単結晶、微結晶及びアモルファスと全4種類存在する。これまでに研究代表者らは、多結晶SiCナノチューブをイオン照射することで、微結晶及びアモルファスSiCナノチューブの合成に成功している。さらに、一本のSiCナノチューブ内に多結晶領域とアモルファス領域を複合化させたナノヘテロ構造SiCナノチューブの合成にも成功している。一般的に、多結晶SiCナノチューブの電気特性、機械強度、さらには熱伝導率等の特性は、SiCナノチューブ内に粒界が存在するため、単結晶SiCに比べて低くなると考えられる。さらに、アモルファスSiCは、低摩擦係数を有するため磨耗材料への応用が、また、アモルファス及び微結晶SiCは、太陽電池材料や発光材料としての応用が期待されている。このように、結晶状態が異なるSiCナノチューブを合成することにより、SiCナノチューブの幅広い分野への応用が期待される。そのため、SiCナノチューブの微細構造の制御法の確立が求められている。さらに、多結晶や単結晶SiCに比べ、微結晶及びアモルファスSiCのバンドギャップは異なっている。そのため、これら結晶状態の異なるSiCが、一本のSiCナノチューブ内に複合化されているナノヘテロ構造SiCナノチューブは、SiCナノチューブのナノ電子デバイスへの応用が強く期待されている。これらの応用のためには、SiCナノチューブの微細構造と電気特性の相関を明らかにすることが、強く求められている。

### 2. 研究の目的

これまでに、低温イオン照射では原子の拡散が生じ難いためアモルファス化が生じるため、多結晶SiCナノチューブの低温イオン照射により、微結晶やアモルファスSiCナノチューブの合成に成功している。しかしながら、微結晶化及びアモルファス化の最適化や微細構造変化の素過程は、未だ明らかにされていない。そこで、既存のイオン加速器付透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、イオン種、照射量及び照射温度の条件を変化させ、多結晶SiCナノチューブにイオン照射しながら微細構造変化の観察を行う。このように、SiCナノチューブの微細構造変化のTEM中その場観察を行うことにより、各結晶状態のSiCナノチューブの微細構造変化の素過程の解明を目指す。また、得られたSiCナノチューブの電気特性評価もあわせて行う。これらの結果から、SiCナノチューブの微細構造の制御法を確立し、さらに、SiCナノチューブの微細構造と電気特性の相関を明らかにする。これらにより、SiCナノチューブを用いた新奇ナノ電子デバイスの創製プロセスの確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) SiCナノチューブのイオン照射その場観察

多層カーボンナノチューブとSi粉末を、1200℃、真空中、100時間の条件で熱処理を行い、C-SiCナノチューブを作製した。C-SiCナノチューブ内部のカーボン層を除去するために、800℃、大気中、4時間の条件で熱処理を行った。さらに、大気中熱処理によりナノチューブ表面に形成した酸化層を除去するために、5M NaOH処理、及び、0.1M HCl処理を行い、単相の多結晶SiCナノチューブを合成した。このようにして合成した多結晶SiCナノチューブを塗布したTEM観察用メッシュ全体を、200keVのSiイオンにより、照射温度として、室温及び700℃の条件で、イオン照射した。イオン照射をTEM内で行うことで、SiCナノチューブのイオン照射その場観察を行った。照射量は、最大 $9.2 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup>であり、照射損傷量は、24.1dpaに相当する。

#### (2) SiCナノチューブ等の電気特性評価

電気特性評価は、金属電極間ギャップが3µmであるピー・エー・エス株式会社製のくし型電極を用いた。SiCナノチューブ等をエタノール中に分散させ、くし型電極に塗布後、乾燥させて電極試料とした。その後、直流法を用いて、SiCナノチューブ、C-SiCナノチューブ、及び、それらの原料である多層カーボンナノチューブの電流-電位(I-V)曲線をそれぞれ評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) SiCナノチューブのイオン照射その場観察

SiCナノチューブのイオン照射その場観

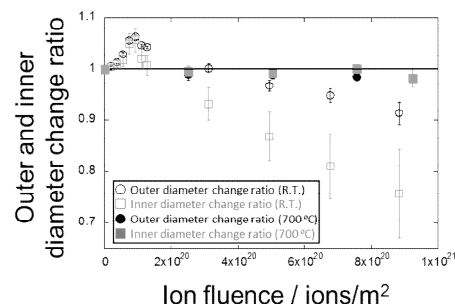


図1 イオン照射によるSiCナノチューブの外径及び内径の変化率

察結果から、 $1.1 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> (2.9dpa に相当) の照射量で、完全にアモルファス化することが分かった。この値は、バルク SiC が完全にアモルファス化する照射量に比べて、約 3 倍大きい値である。これは、バルク SiC に比べて、SiC ナノチューブの比表面積が大きいために、照射により生成した欠陥等が表面から放出されやすかったためと考えられる。このことから、SiC ナノチューブは、バルク SiC に比べて耐照射特性に優れているといえる。

図 1 に、SiC ナノチューブの内径及び外径の変化率に対するイオン照射量の関係を示す。700 照射では、内径及び外径共に、ほとんど変化しなかった。一方で、室温照射では、内径および外径共に、一度増加し、照射量が  $1.1 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> (2.9dpa に相当) を超えると、減少に転じている。この値は、SiC ナノチューブが完全にアモルファス化する照射量とよく一致している。このことから、イオン照射初期では、SiC ナノチューブ内の SiC 結晶がアモルファス化し、体積膨張するために、内径、及び、外径ともに増加したと考えられる。その後は、SiC ナノチューブ内に残存している残留応力を緩和させるために、内径、及び、外径ともに減少したと推察された。

図 2 に、SiC ナノチューブの格子間距離に及ぼすイオン照射量の関係を示す。室温照射では、照射量が増加すると共に、格子間距離は増加した。これは室温では、照射により導入された多くの欠陥が SiC 結晶内に残存し、照射量が増加すると共に堆積していき、最終的にアモルファスへ変化したためである。一方で、700 照射では、格子間距離は一義的に減少した。これまでに、バルク SiC の照射では、700 照射においても室温と同様に格子間距離が増加することが報告されている。しかしながら、本研究では減少している。これは、SiC ナノチューブ内には、ナノチューブ形状を維持するために残留応力が存在し、その残留応力を緩和するため、SiC 結晶内に多くの欠陥や転位が存在していると考えられる。格子間距離は、0.254nm から 0.252nm へ減少し、この値は、バルク SiC の {111} 面の格子間距離に一致している。これらの結果から、SiC ナノチューブ内に多くの欠陥が存在するために、格子間距離が僅かに大きくなっており、これが 700 におけるイオン照射により、原子のはじき出しや、拡散・再構成等により、欠陥量が減少したため、格子間距離が減少したものと推察される。

TEM に付随の電子エネルギー損失分光法により評価したプラズモンピークの変化により、照射前後での SiC ナノチューブの体積変化率を評価した。その結果、室温照射では 7.8% であった。バルク SiC の室温における中性子照射による体積膨張率は、10-15% であることが報告されており、今回、SiC ナノチューブの体積膨張率は、これらの値に比べて非常に小さいことがわかった。これは、SiC ナノチューブがナノメートルサイズであり、且つ、大きな表面積を持つために、照射により形成した欠陥等が容易に拡散し、SiC 結晶内で堆積しづらかったためと考えられる。一方で、700 照射においても、SiC ナノチューブの体積膨張率は 0.6% であることが示された。上述したように、SiC 結晶の格子間距離は、700 照射により 1.1% 減少している。それにもかかわらず、SiC ナノチューブの体積は膨張した。これは、直感的には考えられない結果である。図 3 に 700 照射前後の SiC ナノチューブの高分解能 TEM 写真を示す。この結果から、照射前では、SiC 結晶粒内には多くの積層欠陥は存在するが大きな一つの結晶であることが分かる。一方で、照射後の SiC 結晶粒内には、SiC 結晶がいくつかの小さな領域にわかれ (図 3 内の白点線で図示) その小さな領域と領域の間は、アモルファスであることが分かった。すなわち、SiC 結晶の小さな領域内では格子間距離は小さくなり体積は縮小したが、小さな領域間に存在するアモルファス部分が全体として体積を膨張させたものと推察された。

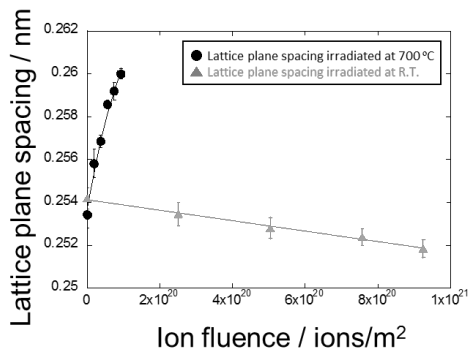


図 2 SiC ナノチューブの格子間距離に及ぼすイオン照射量の影響

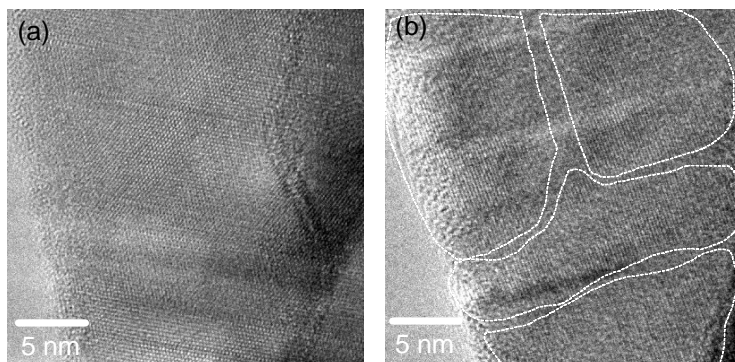


図 3 700 における SiC ナノチューブの (a) イオン照射前、及び、(b) イオン照射後の高分解能 TEM 写真

## (2) SiC ナノチューブ等の電気特性評価

これまでに合成に成功している多結晶 SiC ナノチューブ及び C-SiC ナノチューブ、さらには、これらの原料であるカーボンナノチューブの電気特性評価を行った結果を次に示す。図 4 に、カーボンナノチューブ、C-SiC ナノチューブ、及び、多結晶 SiC ナノチューブ粉末の電流-電位 (I-V) 曲線の評価した結果を示す。これらの結果から、カーボンナノチューブ及び C-SiC ナノチューブの I-V 曲線は、ほぼ直線的であるのに対し、多結晶 SiC ナノチューブの I-V 曲線は非直線性を示すことがわかった。多結晶 SiC ナノチューブの I-V 曲線のような非直線性は、印加電圧がある一定の電圧を越えると電気抵抗が大きく減少し、電流が流れ始めることを示している。このような特性は、バリスタ特性と呼ばれている。一般にバリスタの I-V 曲線は、次式で表される。

$$I = (V/A)^{\alpha} \quad (1)$$

ここで、 $A$  と  $\alpha$  は定数である。特に  $\alpha$  は電圧-電流特性における非直線性を示す係数であり、非直線係数と呼ばれている。 $\alpha$  が大きいほど非直線性が優れていることを示している。I-V 曲線を(1)式で近似することにより、それぞれの試料の非直線係数を評価した結果を図 5 に示す。カーボンナノチューブ及び C-SiC ナノチューブの非直線係数は、ほぼ 1 であったが、SiC ナノチューブのそれは、4.6 と高い値を示した。バルクの SiC 材料の非直線係数は、3~7 と報告されているので、今回評価した SiC ナノチューブの非直線係数はバルクの SiC 材料の値とほぼ同じ値を示すことを明らかにした。

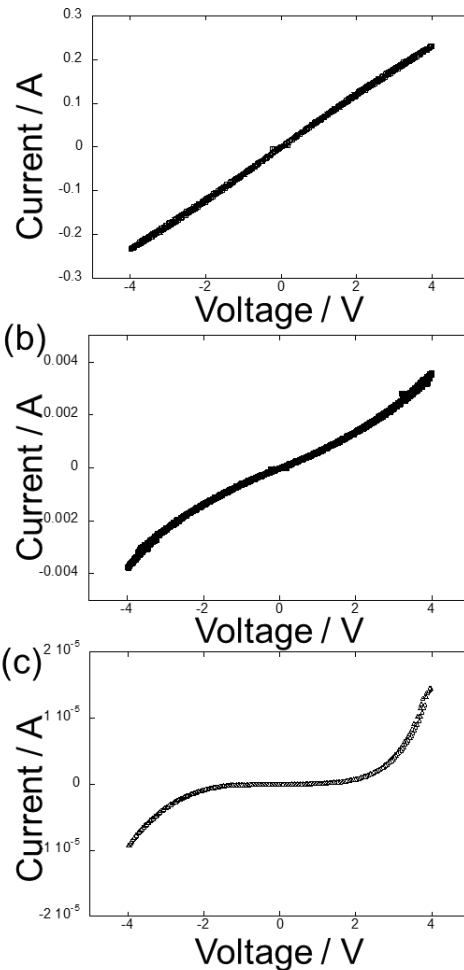


図 4 くし型電極を用いて評価した(a)カーボンナノチューブ、(b)C-SiC ナノチューブ及び(c)SiC ナノチューブの I-V 曲線

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Ion irradiation-induced novel microstructural change in silicon carbide nanotubes, Acta Materialia, 査読あり, 154, 2018, 90-99

DOI: 10.1016/j.actamat.2018.05.030

K. Kakitani, T. Kimata, T. Yamaki, S. Yamamoto, D. Matsumura, T. Taguchi, T. Terai, X-ray absorption study of platinum nanoparticles on an ion-irradiated carbon support, Radiation Phys. Chem., 査読あり, 153, 2018, 152-155

DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.09.017

T. Nozawa, K. Ozawa, C. Park, J.-S. Park, A. Kohyama, 他 19 名, T. Taguchi, H. Tanigawa, Japanese activities of the R&D on silicon carbide composites in the broader approach period and beyond, J. Nucl. Mater., 査読あり, 511, 2018, 582-590

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.045

N. Igawa, K. Kodama, T. Taguchi, Y. Yoshida, T. Matsukawa, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, Local Disorder in Proton Conductor  $BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}$  Analyzed by Neutron Diffraction/Atomic Pair Distribution Function, Trans. Mater. Res. Soc. of Japan, 査読あり, 43, 2018, 329-332

DOI: 10.14723/tmrsj.43.329

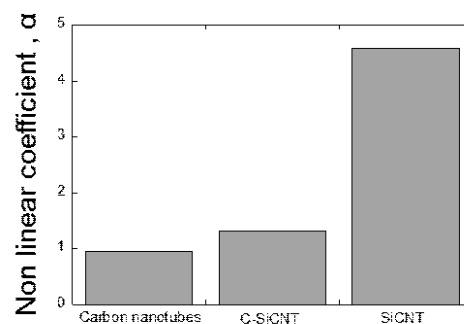


図 5 I-V 曲線から評価した非直線係数

N. Okubo, Y. Okuno, A. Kitamura, T. Taguchi, Influence of gamma-ray irradiation on mechanical property of YSZ for oxygen sensors in ADS, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, 査読あり, 435, 2018, 198-202  
DOI: 10.1016/j.nimb.2017.10.021

K. Kakitani, T. Kimata, T. Yamaki, S. Yamamoto, T. Taguchi, T. Kobayashi, W. Mao, T. Terai, The interface between platinum nanoparticle catalysts and an Ar<sup>+</sup>-irradiated carbon support, Surface and Coating Tech., 査読あり, 355, 2018, 259-263  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.01.044

N. Ishikawa, T. Taguchi, N. Okubo, Hillocks created for amorphizable and non-amorphizable ceramics irradiated with swift heavy ions: TEM study, Nanotech., 査読あり, 28, 2017, 445708

T. Taguchi, R. Tsubakiyama, K. Miyajima, S. Yamamoto, H. Ohba, Effect of surface treatment on photoluminescence of silicon carbide nanotubes, Appl. Surf. Sci., 査読あり, 403, 2017, 308-313  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.01.176

Md. Rabiul Awwal, T. Yaita, Y. Miyazaki, D. Matsumura, H. Shiwaku, T. Taguchi, A reliable hybrid adsorbent for efficient radioactive cesium accumulation from contaminated wastewater, Sci. Rep., 査読あり, 6, 2016, 19937\_1-10  
10.1038/srep19937

Md. Rabiul Awwal, Y. Miyazaki, T. Taguchi, H. Shiwaku, T. Yaita, Encapsulation of cesium from contaminated water with highly selective facial organic-inorganic mesoporous hybrid adsorbent, Chem. Eng. J., 査読あり, 291, 2016, 128-137  
DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.109

[学会発表](計 12件)

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Ion irradiation-induced Novel Microstructural Change in SiC Nanotubes, 第28回日本MRS年次大会(国際学会), 2018年

山本春也、越川博、田口富嗣、出崎亮、岡崎宏之、前川康成、八巻徹也、放射線還元法により作製したPt/CeO<sub>2</sub>及びPt/SnO<sub>2</sub>の酸化還元活性、電気化学会第86回大会、2019年

佐伯盛久、松村大樹、蓬田匠、田口富嗣、辻卓也、齋藤寛之、中西隆造、大場弘則、白金族元素イオン溶液におけるレーザー微粒子化反応のその場・時間分解XAFS研究、日本化学会第99回春季年会、2019年

山本春也、田口富嗣、越川博、佐藤裕真、出崎亮、八巻徹也、電子線還元法による円柱状ナノ空間へのPtナノ粒子形成、2018年電気化学秋季大会、2018年

田口富嗣、山本春也、大場弘則、イオン照射によるヘテロ構造SiCナノチューブと新奇構造カーボンナノチューブの創製、第73回日本顕微鏡学会学術講演会、2017年

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Synthesis of new-structured carbon nanomaterials inside silicon carbide nanotubes by ion irradiation-induced changes, IUMRS-ICAM 2017(国際会議), 2017年

S. Yamamoto, T. Taguchi, K. Kakitani, H. Koshikawa, T. Yamaki, Electron Beam Induced Formation of Pt Particles on Ceria Films, IUMRS-ICAM 2017(国際会議), 2017年

S. Yamamoto, M. Sugimoto, H. Koshikawa, T. Taguchi, T. Yamaki, Effect of Deposition Rate on Orientation of CeO<sub>2</sub> Films on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrates, 第27回日本MRS年次大会、2017年

佐伯盛久、田口富嗣、大場弘則、松村大樹、辻卓也、蓬田匠、時間分解X線吸収分光による水溶液中パラジウムイオンのレーザー微粒子化反応研究、2017年電子材料研究会、2017年

T. Taguchi, S. Yamamoto, H. Ohba, Synthesis of heterostructured SiC nanotubes and new-structured multi-walled carbon nanotubes by ions irradiation-induced changes, 第26回日本MRS年次大会(国際学会), 2016年

田口富嗣、山本春也、大場弘則、電子線照射法によるPt微粒子担持SiCナノチューブの創製とキャラクタリゼーション、第26回日本MRS年次大会、2016年

田口富嗣、山本春也、大場弘則、SiCナノチューブ内の新奇構造を有する多層カーボンナノチューブの創製、第51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、2016年

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：井川 直樹

ローマ字氏名：(IGAWA, naoki)

所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
部局名：原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター  
職名：研究主幹  
研究者番号(8桁)：60354833

研究分担者氏名：朝岡 秀人  
ローマ字氏名：(ASAOKA, hidehito)  
所属研究機関名：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構  
部局名：原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター  
職名：研究主席  
研究者番号(8桁)：40370340

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、研究者個人に帰属されます。