

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年6月8日現在

機関番号：82626

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054017

研究課題名（和文） 機能性カーボンナノチューブの原子レベル構造解析

研究課題名（英文） Atomic level characterization of carbon nanotube devices

研究代表者

末永 和知 (SUENAGA KAZUTOMO)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノチューブ応用研究センター・研究チーム長

研究者番号：00357253

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブのエレクトロニクスデバイスとしての応用を目指すうえで、「物性」と「構造」の相関を明らかにすることは必要不可欠である。本研究では、カーボンナノチューブの構造、特に欠陥やカイラリティおよびドーパントなどを可視化するTEM技術を確立させた。これにより、カーボンナノチューブの光学特性と輸送特性に及ぼすナノチューブの欠陥やドーパントの影響を明らかにすることが可能になった。具体的には、(1)カーボンナノチューブ中の格子欠陥や吸着種の直接観察および同定と、(2)それら原子レベルでの構造が明らかになったカーボンナノチューブの輸送特性および光物性の測定実験の関連付けが可能である。本研究では一例として、コロネン内包ナノチューブの光学特性測定も行った。

研究成果の概要（英文）：Physical and chemical properties of carbon nanotubes are very much dependent on the atomic structures such as chirality, impurity, defects, and dopant. To correlate these properties with the exact atomic structures is therefore prerequisite to realizing the carbon nanotube devices. In this study, we have developed the TEM methods to identify the defects and the molecules trapped inside the carbon nanotubes and tied to measure the transport and optical properties of the nanotube devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	30,800,000	0	30,800,000
2008年度	17,100,000	0	17,100,000
2009年度	16,100,000	0	16,100,000
2010年度	16,500,000	0	16,500,000
2011年度	7,300,000	0	7,300,000
総計	87,800,000	0	87,800,000

研究分野：0489

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(共通基礎研究)

キーワード：①解析・評価 ②可視化

③超精密計測 ④電子デバイス・機器 ⑤放射線、X線、粒子線

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブのエレクトロニクスデバイスとしての応用を目指すうえで、その原子レベルの構造と物性との相関の詳細を明らかにすることが急務である。しかしながら、既に知られているカーボンナノチューブの物理的・化学的性質は、実際には原子レベル構造（カイラリティや直径、欠陥の有無）の異なるナノチューブの集合体全体に対して測定されたものであり、これらより個々のナノチューブの寄与を引き出すことは事実上不可能であった。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブのエレクトロニクスデバイスとしての応用を目指すうえで、「物性」と「構造」の相関を明らかにすることは必要不可欠である。本研究では、特にカーボンナノチューブの光学特性と輸送特性に注目し、それらに及ぼすナノチューブの欠陥やドーパントの影響を明らかにする。具体的には、(1) カーボンナノチューブ中の格子欠陥や吸着種の直接観察および同定と、(2) それら原子レベルでの構造が明らかになったカーボンナノチューブの輸送特性および光物性の測定実験、を実現することを目標とする。高感度透過型電子顕微鏡を用いて「回位」、「空孔」、「吸着分子・原子」など機能性カーボンナノチューブ中に存在する多様な欠陥を検出・同定する手法を確立させる必要がある。また金属半導体分離した単層ナノチューブのカイラリティ測定など物性と構造の直接的な関連付けが重要である。

3. 研究の方法

そこで本課題では、高感度透過型電子顕微鏡を用いて「回位」、「空孔」、「吸着分子・原

子」など機能性カーボンナノチューブ中に存在する多様な欠陥を検出・同定する手法を確立させる。またカイラリティ分布などの測定により光学的測定との検証を行う。また、それら欠陥やカイラリティがナノチューブの輸送特性・分光学的特性など巨視的な性質に及ぼす影響を「その場」で観察できるようなシステムを確立する。

4. 研究成果

単層カーボンナノチューブ (SWNT) を用いた電子デバイス等の実用化を目指すうえで、金属チューブと半導体チューブの選択的製造法や分離技術を確立し、またそれらの選択性や分離効率を正確に評価することは、極めて重要な課題である。近年、密度勾配超遠心分離法(DGU)をSWNTに適用することにより、高効率で金属・半導体分離が可能であることが報告されている。分離後のSWNT試料における金属・半導体比率やカイラル指数(n, m)の分布は、これまで専ら分光測定によって評価されてきたが、個々のチューブの構造を直接測定して比較・検証を行った例は無い。そこで本研究では、DGUにより分離した金属、半導体の各成分中の孤立したSWNTに対し、透過電子顕微鏡(TEM)観察によってカイラル指数の分布を求め、分光測定による結果との対応を比較検討した。

本研究では、レーザー蒸発法により作製したSWNT試料と、化学蒸着法による市販のSWNT (CoMoCAT) のそれぞれに対し、DGUによる金属・半導体分離を行った。以後、レーザー法試料から得られた金属、半導体成分をそれぞれA, B, CoMoCAT試料からの金属成分をCと表記する。これらの各成分に対し、吸収スペクトルとラマンスペクトルの測定、TEM観察を行った。試料の電子線照射損傷の影響を

低減するため、球面収差補正 TEM 装置の加速電圧を 80 kV に設定した。

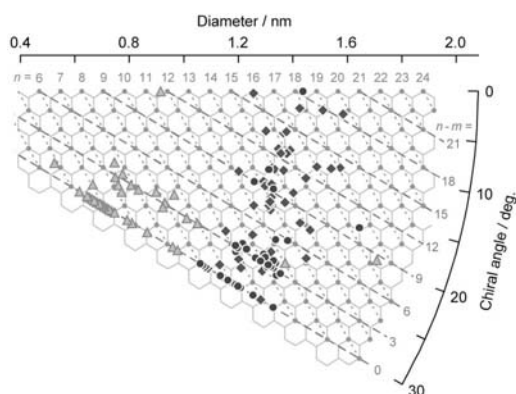


図 1. TEM 観察に基づく SWNT 試料の直径とカイラル角の分布.

DGU により分離した SWNT 試料の A, B, C は、それぞれ青色、赤褐色、黄色を示した。これらの試料の吸収スペクトルには、金属チューブまたは半導体チューブの光学遷移 M_{ii} または S_{ii} ($i = 1-4$) に帰属される吸収ピークが確認され、その強度比から見積もった金属チューブの比率は、A, B, C においてそれぞれ 95 % 以上、5 % 未満、90 % 程度であった。試料 A の M_{11} 吸収ピークに対応する波長 691, 633 nm の励起光を用いたラマン分光測定の結果、カイラル指数 (10, 10)、(11, 8) または (14, 5)、(12, 6) に帰属される RBM ピークが観測され、これらのチューブが A における主要な成分であることが示唆された。

カイラル指数の分布を明らかにするため、TEM 観察において試料 A, B, C の孤立チューブの中からそれぞれ 40 本以上を無作為に選び、それらの直径とカイラル角を測定した。試料 A および C では、 20° 以上の比較的大きなカイラル角を持つチューブが大部分であり、特に (n, n) および $(n, n-3)$ なるカイラル指数に際立った分布が見られた。主要なカイラル指数は試料 A において (10, 10) と (12, 9) (それぞれ 14, 11 本)、C において (6, 6) (16

本) であった。一方、試料 B のチューブのカイラル角は広く分布しており、特定のカイラル指数への集中は確認されなかった。

三つの試料に対する TEM 観察の結果を表 1 にまとめる。いずれの試料においても金属・半導体分離の効果は見られるものの、分離効率は分光測定による見積もりを下回っており、それは特に試料 B および C において顕著である。この点については今後さらに検討が必要であるが、TEM によって観察されたチューブの局所構造などに基づき、いくつかの要因について説明を加える必要がある。

表 1. TEM 観察による SWNT の構造測定結果

試料	観察したチューブの本数			平均直径 (nm)	平均カイラル角 ($^\circ$)
	合計	金属チューブ	半導体チューブ		
A	45 (41) ¹	36	5	1.42	25.3
B	44 (42) ¹	11	31	1.40	15.6
C	41 (38) ¹	28	10	0.87	26.3

様々な物質を内包したカーボンナノチューブの光学特性と内包構造を詳細に調べ、両者を関連づけることに成功した。

カーボンナノチューブやその他の低次元物質 (グラフェンや h-BN) の欠陥やエッジ構造などの詳細な情報が得られるようになった。

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 10 件 : H23 年度)

① K. Suenaga, H. Kobayashi and M. Koshino

“Core-Level Spectroscopy of Point Defects in Single Layer h-BN”

Physical Review Letters, 108 (2012) 075501

② E. Bichoutskaia, Z. Liu, N. Kuganathan, E.

- Faulques, K. Suenaga, I. J. Shannon and J. Sloan
 "High-precision imaging of an encapsulated Lindqvist ion and correlation of its structure and symmetry with quantum chemical calculations"
Nanoscale, 2012, 4, 1190-1199
- ③ P.-Y. Teng, C.-C. Lu, K. Akiyama-Hasegawa, Y.-C. Lin, C.-H. Yeh, K. Suenaga and P.-W. Chiu
 "Remote Catalyzation for Direct Formation of Graphene Layers on Oxides"
Nano Lett., 2012, 12, 1379-1384
- ④ Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga and P.-W. Chiu
 "Graphene Annealing: How Clean Can It Be?"
Nano Lett., 2012, 12, 414-419
- ⑤ K. Suenaga, H. Kobayashi, and M. Koshino
 "Single atom imaging and spectroscopy in nanostructured carbon materials"
MRS Bulletin, **37** (2012) pp.36-38
- ⑥ C.-C. Lu, C. Jin, Y.-C. Lin, C.-R. Huang, K. Suenaga and P.-W. Chiu
 "Characterization of Graphene Grown on Bulk and Thin Film Nickel"
Langmuir, 2011, **27** pp.13748-13753
- ⑦ T. Okazaki, Y. Iizumi, S. Okubo, H. Kataura, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Tahara, M. Yudasaka, S. Okada and S. Iijima
 "Coaxially Stacked Coronene Columns inside Single-Walled Carbon Nanotubes"
Angewandte Chemie Int. Ed. **50** (2011) pp. 4853-4857
- ⑧ K. Kobayashi, M. Koshino and K. Suenaga
 "Atomically Resolved Images of Ih Ice Single Crystals in the Solid Phase"
Physical Review Letters, **106** (2011) 206101 (4 pages)
- ⑨ Z. Liu, K. Suenaga, Z. Wang, Z. Shi, E. Okunishi and S. Iijima
 "Identification of active atomic defects in a monolayered tungsten disulphide nanoribbon"
Nature Communications, 2:213
 doi:10.1038/ncomms1224 (2011)
- ⑩ Z. Wang, K. Zhao, H. Li, Z. Liu, Z. Shi, J. Lu, K. Suenaga, S.-K. Joung, T. Okazaki, Z. Jin, Z. Gu, Z. Gao and S. Iijima
 "Ultra-narrow WS₂ nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes"
Journal of Materials Chemistry, **21** (2011) pp.171-180
- [学会発表] (計 6 件 : H23 年度)
- ① 2011 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston, MA, November 28- December 2, 2011
 Symposium AA: Carbon Nanotubes, Graphene, and Related Nanostructures
 "Imaging and spectroscopy of atomic defects in low-dimensional materials"
- ② IEDMS 2011, International Electron Devices and materials Symposium, Taiwan Tech, Taipei, Nov. 17-18, 2011
 "Atomic imaging and spectroscopy of nano-structured carbon materials, -Structures, properties and application of graphene-"
- ③ 12th KIM/JIM joint Symposium, Electron Microscopy for Materials Science, - The next generation of Electron Microscopy in the field of Materials Science -, November 6, 2011, Okinawa Convention Center, Ginowan

“Imaging and Spectroscopy of Individual Atoms in Nanostructured materials”

- ④ The 14th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis, Beijing, October, 2011

“Imaging and Spectroscopy of Individual Atoms by Electron Microscopy”

- ⑤ Recent Progress in Graphene Research (RPGR2011), October 3-6, 2011, Suwon, Korea “Interrupted periodicity in low-dimensional carbon nanostructures, -Point defects and edge configurations-”

- ⑥ FEMMS 2011, Sonoma Double Tree Hotel, Santa Rosa, September 18-23, 2011 “Imaging and spectroscopy of soft matter with low-voltage TEM/STEM”

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

末永 和知 (SUENAGA KAZUTOMO)
独立行政法人産業技術総合研究所
ナノチューブ応用研究センター
研究者番号：00357253

(2) 研究分担者

佐藤 雄太 (SATO YUTA)
独立行政法人産業技術総合研究所
ナノチューブ応用研究センター

研究者番号：90392620
岡崎 俊也 (OKAZAKI TOSHIYA)
独立行政法人産業技術総合研究所
ナノチューブ応用研究センター
研究者番号：90314054
劉 崢 (LIU ZHENG)
独立行政法人産業技術総合研究所
ナノチューブ応用研究センター
研究者番号：90333904

(3) 連携研究者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU) (筑波大)
筑波大学大学院 数理物質科学研究科
准教授
研究者番号：70302388
篠原 久典 (SHINOHARA HISANORI)
名古屋大学 理学系研究科 教授
研究者番号：50132725
斉藤 晋 (SAITO SUSUMU)
東京工業大学大学院理工学研究科 教授
研究者番号：00262254
本間 芳和 (HONMA YOSHIKAZU)
東京理科大学理学部 教授
研究者番号：30385512
山田 啓文 (YAMADA HIROFUMI)
京都大学工学系研究科 准教授
研究者番号：40283626
小松 直樹 (KOMATSU NAOKI)
滋賀医科大学 医学部 准教授
研究者番号：30253008