

平成21年6月26日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19310080
 研究課題名（和文） 機能性ナノチューブの電気・機械特性の高分解能電子顕微鏡内その場測定及び工学的加工
 研究課題名（英文） In-situ electrical and mechanical property measurements, manipulation and engineering of functional nanotubes in a high-resolution transmission electron microscope
 研究代表者
 デミトリ ゴルバーグ (DMITRI GOLBERG)
 独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアークテクトニクス研究拠点・グループリーダー
 研究者番号：80354405

研究成果の概要： 直径数 nm のチューブまたはワイヤー状の形をした物質（ナノチューブ／ナノワイヤー）は、ナノテクノロジー分野の主役と言える。しかし、その物性は、構造やサイズのおよそ10倍の範囲で、とても大きく変化するため、物性と構造の因果関係は未解明のままであった。本研究では、電子顕微鏡により構造とサイズを正確に観察し、かつ、そのナノ物質の電気的・機械的特性を、電子顕微鏡の中で測定することにより、物性と構造の関係を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2008年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノチューブ、電子顕微鏡、無機化合物、ナノワイヤー、機械特性、電気特性

1. 研究開始当初の背景

ナノチューブ、ナノワイヤーを始めとする様々な1次元構造体は、特異な物性を示すことから、ナノテクノロジーの主役とも言える存在である。最新のナノテクノロジーの中で、これらの物質を利用していく上で、その物性を理解することは大変重要な課題である。

しかし、その特異な物性は、わずかな構造の違いやサイズの違いで、劇的に変化するため、物性と構造の関係を明らかにするには、個々の構造を特定して一本一本から、電気的・機械的特性を測定することが必要であった。

これまで行われていた測定では、走査電子

顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) などが用いられており、個々の物性測定は可能であるが、ナノ材料の内部構造までは明らかにできなかった。これらの測定では、測定中の構造変化に伴う物性変化をとらえることができず、データの信憑性に大きな問題があった。

最近になって、透過電子顕微鏡 (TEM) が持つ高分解性能を生かした物性測定が広く普及し始め、注目を集めている。こうした実験を実現するため、STM や AFM の機能を合わせ持った専用の TEM ホルダーを設計が開発され、市販されるようになってきている。

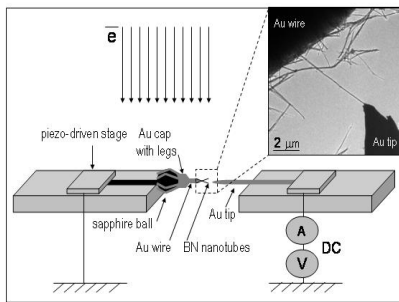


図1 NTの電気的、機械的測定に用いる、ピエゾ駆動STM-TEMホルダーの模式図。挿入図は、実際の透過電子顕微鏡写真です。

2. 研究の目的

本プロジェクトでは、種々の無機ナノチューブ/ナノワイヤーおよび関連したナノ構造物質に関して、それらの物性解析、オンデマンド・ナノエンジニアリング（充填/排出、溶接、質量輸送、精製など）を実現するための、最新‘その場’観察技術の有用性を検証することを目的としている。

対象となる物質は、多層窒化ホウ素ナノチューブ、金属やハロゲン化物を充填した多層カーボンナノチューブ、窒素ドーパしたカーボンナノチューブ、ナノ温度計と呼ばれるガリウムを充填した酸化マグネシウムナノチューブやインジウムを充填した酸化シリコンナノチューブ、さらには、GaN、ZnSから成る新しい無機ナノチューブなどである。

ここで強調すべきことは、通常のカーボンナノチューブを除き、上記の無機ナノ構造物質の電気的、機械的特性および詳細な構造は、これまで全く未解明であることである。

一方、挑戦的な研究として、高品質な窒化ホウ素ナノチューブおよび、充填されたりドーパされたカーボンナノチューブや酸化物ナノチューブ/ナノワイヤーの合成にもチャレンジした。

これまで、当グループでは、本プロジェクトの一環として、数々の新しい無機ナノ材料の合成に成功しており、ナノ物質合成に関して多くの実績を有している。これら先進的なナノ構造体の物性に関する理解を進めるにあたり、新しいSTM-TEMホルダーおよび、AFM-TEMホルダーが強力な武器となり得ることが本報告書で示されている。

3. 研究の方法

化学気相蒸着法（CVD法）を基本としたプロセスによって、様々なナノ物質を合成し、その構造を、高分解能電子顕微鏡で観察する。

これと同時に、新しく導入したSTM-TEM

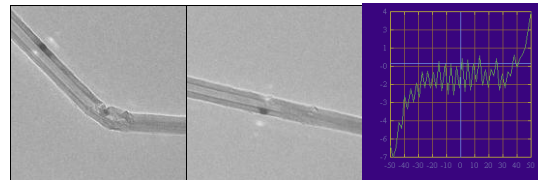


図2 BNNTの曲げ（左）伸ばし（中）の、透過電子顕微鏡内‘その場’観察の結果。波形によじれたBN層が、伸ばすことで完全に復元しています。伸ばした状態でのBNNTのI-V特性を右図に示します。BNNTは絶縁体であることがわかります。

試料ホルダーを用いて、一本一本のナノチューブ/ナノワイヤーの電気的特性を測定した。また同様に、AFM-TEM試料ホルダーによって、一本一本のナノ物質の機械的特性を測定した。

これにより、構造と物性の関係が明らかとなる。

4. 研究成果

(1) 窒化ホウ素ナノチューブ

①電気特性

窒化ホウ素は、カーボンと同様な六員環を基本とした結晶構造を持っており、カーボンナノチューブと極めて類似した構造体を作ることができる。当グループでは、窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）の大量合成に成功している。

このBNNTは、本来、電気抵抗が高い絶縁体である。電子顕微鏡内でSTM-TEMホルダーを用いて測定したところ、通常の状態では、10GΩ以上の高い抵抗を示し、絶縁体であったが、このナノチューブを湾曲させると、電流が流れ始めることを発見した。この変化は、可逆的かつ、何度も繰り返して起きることも確認した。

また、電圧-電流曲線に、ヒステリシスが現れることも発見した。この現象は、BNNTの湾曲によって自発分極が発生していることを示しており、BNNTがナノスケールのピエゾデバイスとして応用できる可能性を示している。

また、電流を流すことで、BNNTが壊れていく様子を、ビデオにとらえることに成功した。この損傷プロセスは、興味深いことに、ナノチューブの内側から起きていく。最初、ホウ素と窒素の分離が生じ、ホウ素の微粒子が形成され、窒素が気体となって抜けていくことがわかった。

②機械特性

AFM-TEMホルダーを用いて、多層のBNNTの機械的特性を、電子顕微鏡の中で測定した。その結果、湾曲に要する力は100-260MPaで、ヤング率は0.5-0.6TPaであることがわかった。

た。

また、BNNTは、115°まで湾曲させても壊れることなく存在し、応力を開放すると、元の状態に復元することが観察された。

通常、30-40°程度までは弾性変形をするが、これ以上になると、折れ曲がるが見られる。しかし、この屈曲は、応力を開放すると消滅し、元の状態に復元することが観察された。塑性変形をしながらも、高い復元能力を持っていることが示された。

(2) 封入/ドーピングしたカーボンナノチューブ

純粋なカーボンナノチューブ (CNT) に関しては、多くの実験データも理論研究も豊富に存在する。しかし、CNTの内側に金属やセラミックスを内包したもの、さらには、微量元素がドーピングされたCNTについては、ほとんどデータが存在しない。本研究では、様々な材質をCNTに封入し、その物性を測定した。

CuIを封入したCNTにおいて、わずかな電圧パルスを加えると、封入されたCuIが、フェムトグラムという微量な単位で、自由に噴出できることを確認した。この現象は、新しいタイプのドラッグデリバリーシステムとして応用が期待される。

Coを封入したCNTでは、電流によるジュール熱で、CNTを自由にネットワーク化することができることを確認した。これによって、低抵抗のナノ電気回路が自由に形成できる実用的な方法を提供できることになる。

CNTへの窒素ドーピングに成功し、電気抵抗が数kΩであることがわかった。

また、セラミックスを封入することによる、機械特性の変化をとらえることに成功した。通常のCNTは、とても柔らかく、5-10nNの力で曲げることができるが、ZnSのようなセラミックスを封入することで、曲げるための力は10倍程度に増加することが測定された。

(3) 無機ナノチューブ/ナノワイヤー

CNTやBNNTと異なり、その他の無機物からなるナノチューブ/ナノワイヤーの合成は、必ずしも容易ではない。本研究では、様々な無機物ナノチューブ/ナノワイヤーの合成に挑戦をした。

その結果、GaNナノチューブの合成に成功し、そのヤング率が35GPaであり、通常のものより極端に小さいことを発見した。これは、表面効果であることがわかった。

ZnSナノワイヤーについて、電気特性を調べたところ、電子線照射によって抵抗が下がることを発見した。これは、Znリッチなドメインが形成されていることが原因であった。

インジウムやガリウムを封入したSiO₂やMgOナノチューブを合成した。インジウムやガリウムは、融点が低く、容易に溶かすことが可能である。液体になった状態で温度を変

えると、熱膨張により液柱は伸びたり縮んだりを繰り返す。この振る舞いは、まさしく温度計と同様であり、「ナノ温度計」と称している。これらナノ温度計は、10GΩ以上の高い抵抗を持ち、電圧を加えることで、内部の液体金属は影響を受けないことを確認した。また、機械的にも大変丈夫で、ほとんど変形しないことを確認した。これらナノ温度計は、実用的な計測器として十分耐えられるものであることが示された。

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)

- ① Xu Z., Golberg D., Bando Y. “In-situ TEM-STM recorded kinetics of boron nitride nanotube failure under current flow”, *Nano Lett.* 9(6), 2251-2254. (2009).
- ② Golberg D., Costa P.M.F.J., Mitome M., Bando Y. “Properties and engineering of individual inorganic nanotubes in a transmission electron microscope”, *J. Mater. Chem.* 19, 909-920 (2009).
- ③ Costa P.M.F.J., Golberg D., Mitome M., Hampel S., Leonhardt A., Buchner B., Bando Y. “Stepwise current-driven release of attogram quantities of copper iodide encapsulated in carbon nanotube”, *Nano Lett.* 8(10), 3120-3125 (2008).
- ④ Golberg D., Costa P.M.F.J., Mitome M., Bando Y. “Nanotubes in a gradient electric field, as revealed by STM-TEM technique”, *Nano Res.* 1, 166-175 (2008)
- ⑤ Hsieh C.H., Chou L.J., Lin G.R., Bando Y., Golberg D. “Nano-photonic switch: gold-in-Ga₂O₃ peapod nanowires”, *Nano Lett.* 8(10), 3081-3085 (2008).
- ⑥ Costa P.M.F.J., Golberg D., Mitome M., Bando Y. “Electrical properties of CN_x nanotubes probed in a transmission electron microscope”, *Appl. Phys. A. Mater. Sci. & Proc.* 90(2), 225-229 (2008).
- ⑦ Terrones M., Charlier J.-C., Gloter A., Cruz-Silva E., Terrés E., Li Y.B., Vinu A., Dominguez J.M., Terrones H., Bando Y., Golberg D. “Experimental and theoretical studies suggesting the possibility of metallic boron nitride edges in porous nanourchins”, *Nano Lett.* 8(4), 1026-1032 (2008).
- ⑧ Li Y.F., Zhen Z., Golberg D., Bando Y., Schleyer P. V. R., Chen Z.F. “Stone-Wales defects in single-walled

BN nanotubes-formation energies, electronic structure and reactivity”, *J. Phys. Chem. C* 112, 1365-1370 (2008).

- ⑨ Golberg D., Costa P.M.F.J., Mitome M., Mueller Ch., Hampel S., Leonhardt A., Bando Y. “Copper-filled carbon nanotubes: rheostat-like behavior and femtogram copper mass transport”, *Adv. Mater.* 19, 1937-1942 (2007).
- ⑩ Golberg D., Costa P.M.F.J., Lourie O., Mitome M., Tang C., Zhi C.Y., Kurashima K., Bando Y. “Direct force measurements and kinking under elastic deformation of individual multiwalled boron nitride nanotubes”, *Nano Lett.* 7(7), 2146-2151 (2007).

[学会発表] (計 5 件)

- ① Golberg D. “Electrical and mechanical property studies on individual low-dimensional inorganic nanostructures in HRTEM”, EMC 2008, European Microscopy Society, Aachen, Germany, 2008/09/05, Euro Congress Center in Aachen, Germany.
- ② Golberg D. “Nanomaterial electrical and mechanical properties measured in a transmission electron microscope”, *Int. Conf. on Trends in nanotechnology-TNT 2008*, Phantoms Foundation, Oviedo, Spain, 2008/09/01, Auditorium “Principe Felipe, Oviedo, Spain.
- ③ Golberg D. “Boron nitride nanotubes: recent breakthroughs and challenges”, *Int. Conf. on Science and Technology of Nanotubes*, NT08, Montpellier, France, 2008/06/29, Le Corum Montpellier, France.
- ④ Golberg D. “Synthesis, analysis, properties and functions of novel inorganic nanotubes”, *EMRS 2008 - Spring Meeting*, E-MRS, Strasbourg, France, 2008/05/26, Strasbourg Congress Center, France.
- ⑤ Golberg D. “Boron nitride nanotubes: recent breakthroughs and challenges”, 212th ECS Meeting, The Electrochemical Society, Washington DC, USA, 2007/10/07, Hilton Hotel Washington, U.S.A.

[図書] (計 3 件)

- ① Wang J., Lee C., Bando Y., Golberg D., Yap Y. “Multiwalled boron nitride nanotubes: growth, properties, and applications”, in “B-C-N- nanotubes and related structures”, ed. Y. Yap,

Springer, 2009, in press.

- ② Golberg D., Costa P.M.F.J., Mitome M., Bando Y. “In-situ TEM electrical and mechanical probing of individual multi-walled boron nitride nanotubes”, in “*Inorganic nanotubes*”, ed. T. Kijima, Springer, 2009, in press.
- ③ Golberg D., Costa P.M.F.J., Mitome M., Bando Y. “In-situ TEM electrical and mechanical probing of individual multi-walled boron nitride nanotubes”; in “*Nanotubes*”, Frontiers Book Publisher, Tokyo, March 2008, pp. 306-314.

[産業財産権]

○ 出願状況 (計 4 件)

名称: ナノメートルサイズの pH 感知用材料とその製造方法

発明者: Huang Q., 板東義雄, Zhan L., Zhi C., Golberg D.

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特願

番号: 2009-010581

取得年月日: 平成 21 年 1 月 21 日

国内外の別: 国内

名称: ナノコンダクタンス材料とその製造方法

発明者: Costa P., Golberg D., 三留正則, 板東義雄

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特願

番号: 2009-006731

取得年月日: 平成 21 年 1 月 15 日

国内外の別: 国内

名称: ヘテロナノワイヤーとその製造方法

発明者: Fang X., 板東義雄, Sekiguchi T., Golberg D.

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特願

番号: 2008-297575

取得年月日: 平成 20 年 11 月 21 日

国内外の別: 国内

名称: 窒化ホウ素ナノチューブおよびアルキル化された窒化ホウ素ナノチューブならびそれらの製造方法

発明者: 板東義雄, Zhi C., Tang C., Golberg D., 桑原広明

権利者: (独) 物質・材料研究機構

種類: 特願

番号: 2007-282523

取得年月日: 平成 20 年 10 月 30 日

国内外の別: 国内

[その他]

<http://www.nims.go.jp/synthesis/index-e.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

デミトリ コルバーク (DMITRI GOLBERG)

独立行政法人物質・材料研究機構・
国際ナノアークテクトニクス研究拠点・グループリーダー
研究者番号：80354405

(2) 研究分担者

板東 義雄 (BANDO YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国
際ナノアークテクトニクス研究拠点・グループリー
ダー

研究者番号：10344433

三留 正則 (MITOME MASANORI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国
際ナノアークテクトニクス・主幹研究員

研究者番号：50354410

タン チェンチュン (TANG CHENGCHUN)

独立行政法人物質・材料研究機構・国
際ナノアークテクトニクス・主幹研究員

研究者番号：12320298

(3) 連携研究者

なし