

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750142

研究課題名(和文)

ハイブリッドナノチューブを軸とした新規物質の創製と構造・物性評価法の開発

研究課題名(英文) Fabrication of novel nanotube-based hybrid materials and development of characterization of their structure and properties

研究代表者：

北浦 良 (KITAURA RYO)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50394903

研究成果の概要(和文)：化学気相成長法による高純度、高品質カーボンナノチューブの合成を行うとともに、合成したカーボンナノチューブが有する1次元ナノ空間をナノ反応場として用いることで、さまざまな低次元ナノ構造体を系統的に作り出すことを試みた。その結果、太さが原子1つ分ではない金属ワイヤをはじめとして、通常の反応器を用いることでは合成が極めて困難な物質を系統的に作り出すことに成功した。また、これらの物質について高分解能透過型電子顕微鏡を用いた構造研究を行ったところ、太さが2原子の金属ワイヤについて、らせん構造の動的生成・消滅を見出した。これは、円筒構造と球状の原子というらせんを生み出す要素が何も無いように見える場合でも、らせん構造が自然に出てくるということを原子スケールで直接見出した例として特筆される。また、合成したこれらの新規物質について、構造物性相関をより精密に議論するため、透過型電子顕微鏡を用いた構造解析とデバイス特性測定を始めた物性計測を連動させた手法の開発を行った。具体的には、シリコン基板に幅0.5～5マイクロメートルの貫通チャンネルを作成し、その両側に白金電極を配置したデバイスの作成を行った。この貫通チャンネルに単一のナノチューブを置くことで、TEMによる構造解析が可能となり、かつ電子物性の計測も可能となる。本手法をナノチューブに適用することで、カイラリティの同定と電気二重層トランジスタ特性の測定を同一のナノチューブに行うことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Atomic nanowires have been synthesized using ultra-thin 1-dimensional nanospace of carbon nanotubes. One of the key to achieve the formation of atomic wire inside nanotube nanospace is to use high quality and high purity carbon nanotubes synthesized by laser vaporization and chemical vapor deposition method. Synthesized atomic wires have a diameter of one atom thick at thinnest, which is the world thinnest wires among ever synthesized. In the case of atomic wires whose diameter is two-atom thick, I have found that the reversible structural transformation from zigzag structure and helical structure occurs during TEM observations at room temperature. In addition to synthesis of novel nanocarbon materials, I have developed characterization technique using micro-gap electrodes with channel penetrating through the substrate to elucidate correlation between structure and properties of atomic wires in detail. Using this method, atomic structure characterization using electron microscopy and device characteristics measurement on individual and specific nanotubes have been successfully carried out.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：物質科学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質科学

キーワード：ナノチューブ、透過型電子顕微鏡、デバイス特性

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブが発見されてから早15年になるが、その間に可視-近赤外発光、量子輸送、超伝導など、新規物性が次々と見出され、その興味は尽きることがない。特に、カーボンナノチューブのナノメートルオーダーの1次元円筒空間にさまざまな物質を閉じ込め・配列させることによって作り出すことができるハイブリッド物質(以下 HB-CNT と記す)は、組み合わせの多彩さ、構造、電子構造の新奇さ・多様さ、という特長をもつナノスケール低次元金属・半導体物質であり、その特異なナノ構造に起因する新たな物性の宝庫であると期待される。しかしながら、それらの新奇 HB-CNT を系統的に合成し、その構造物性を詳細に明らかにした研究は、これまでに行われていなかった(図1にさまざまな HB-CNT の構造図を示した)。

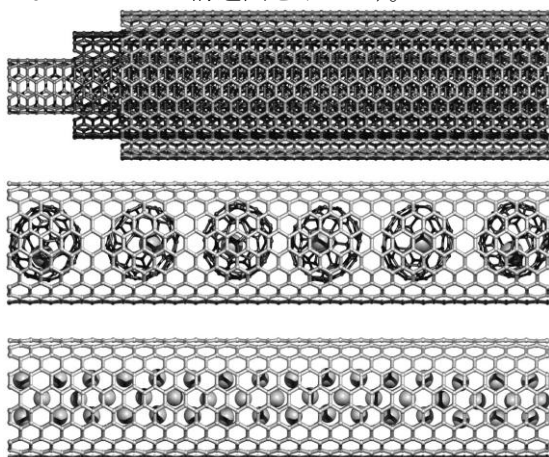


図1.上からそれぞれ3層CNT、金属内包フラーレン内包CNTおよび金属ナノワイヤ内包CNTの構造モデル図

## 2. 研究の目的

化学気相成長法による高純度、高品質カーボンナノチューブの合成を行うとともに、合成したカーボンナノチューブが有する1次元ナノ空間をナノ反応場として用いることで、さまざまな低次元ナノ構造体を系統的に作り出すことを試みる。特に、通常の反応器では合成することが困難な、太さが1原子しかない金属ワイヤを始めとするさまざまなナノ構造を系統的に作り出すことを目指す。また、構造物性相関をより精密に議論するため、透過型電子顕微鏡を用いた構造解析とデバイス特性測定を始めとした物性計測を連動させた手法の開発を行う。

## 3. 研究の方法

単層カーボンナノチューブはレーザー蒸発法によって、2層、3層カーボンナノチュ

ーブは化学気相成長(CVD)法によって合成する。続いて、合成したカーボンナノチューブを用いて、昇華法によってHB-CNTの合成を行う。具体的には、金属、金属錯体、分子などさまざまな物質を高真空( $10^{-8}$  torr)下におき、端をオープンしたカーボンナノチューブと一緒にパイレックスおよび石英管に封じ切り、200~1000℃の電気炉に静置することによって合成をおこなう。また、上記した昇華法を基本としたナノフィリング反応に加えて、ナノテンプレート反応を検討する。ここでは、カーボンナノチューブ内へ遷移金属および希土類金属錯体ドーピングした後、高温反応および紫外線照射を行うことによって、金属錯体→金属ナノワイヤへの変換を検討する。

HRTEMを用いてカーボンナノチューブおよびHB-CNTの構造解析を行うためには、試料に電子線を透過させる必要がある。したがって、孤立(HB-)CNTに対する伝導・発光・デバイス特性測定をHRTEMによる構造解析と連携させるためには、伝導度測定用の電極を付けた基板に、電子線が透過できるよう貫通した穴を開ける必要がある。そのため、以下の工程でその構造を作成する。まず、(1)シリコン基板表面に200nm程度のSiN薄膜を形成、(2)KOHエッチングによってシリコン基板の裏側からシリコンを削り取りSiN膜を残す、(3)残したSiN膜を電子線リソグラフィによって削り、数百nm×数μmの貫通スリットを作成する、(4)裏面にFET用のバックゲート(Au)、表面にソースおよびドレイン電極を形成する。こうして作成した基板のスリット部分にカーボンナノチューブを架橋させる。

## 4. 研究成果

化学気相成長法におけるカーボンナノチューブの合成法の条件検討を詳細に行なった結果、高品質ナノチューブの合成に成功した。合成した高品質ナノチューブをさらに生成して高純度化した後、その内部空間を用いて金属ナノワイヤの合成を行った。その結果、Eu, Yb, Smなどの希土類金属に付いては、太さが1原子の金属ナノワイヤを収率90%以上で合成することに成功した(図2)。また、カーボンナノチューブの太さを変えることで、太さが1原子から最大で5nmの金属ナノワイヤを系統的に合成することに成功した。さらに、AgIを始めとする単純な金属塩や金属錯体についても同様の方法で合成することに成功した。

様々な太さの金属ナノワイヤに付いて透過型電子顕微鏡を用いた構造解析を行ったところ、それらの構造とそのダイナミクスはバルク結晶とは著しく異なることが明らかとなった。たとえば、太さが原子2つ分のナ

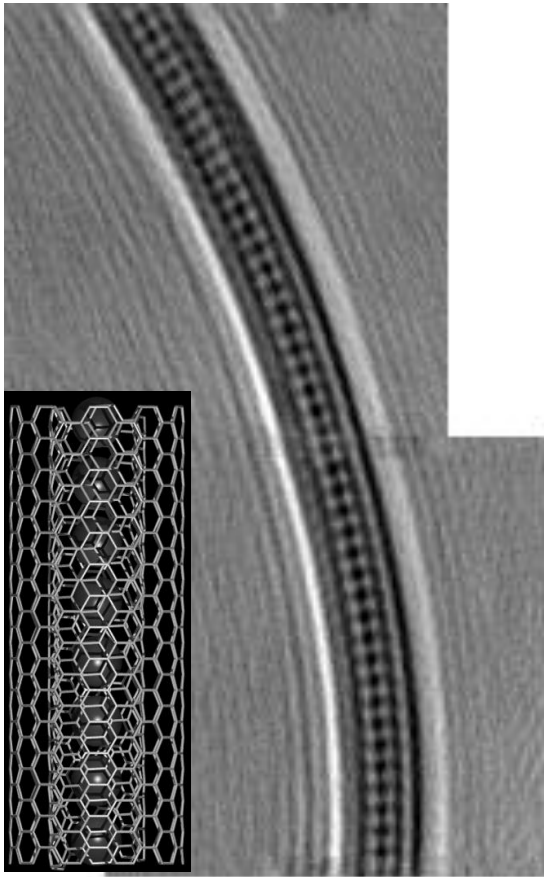


図2.CNT内の金属単原子鎖のHRTEM像と構造モデル

ノワイヤに付いては、室温であるにもかかわらずジグザグ構造とらせん構造の間を可逆的に相互変換していることが明らかとなった。さらに、AgI ナノワイヤでは、TEM 観察中に規則正しい原子配列を持った結晶固体と明確な格子模様を示さない液体に近い状態の間を揺らいでいることが明らかとなった。このような知見は、原子サイズのワイヤをカーボンナノチューブで安定に保持して初めて明らかとなったことである。

シリコン基板に幅 0.5~5 マイクロメートルの貫通チャネルを作成し、その両側に白金電極を配置したデバイスの作成を行った。まずは本手法の有用性を示すために、pristine のカーボンナノチューブを用いて実験を行った。具体的には、基板の貫通チャネルに単一のナノチューブを置き、電子線回折によってカーボンナノチューブのカイラリティの同定を行った上で、電気二重層トランジスタ特性の測定を同一のナノチューブに行った。得られたカイラリティとトランジスタ特性はコンシステントであり、この手法の有用性を示すことに成功した。今後は、上記したさまざまなワイヤ内包ナノチューブに本手法を適用していく予定である。

## 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 2 件)

- ① P. Ayala, R. Kitaura, R. Nakanishi, H. Shiozawa, D. Ogawa, P. Hoffmann, H. Shinohara, T. Pichler, Templating rare-earth hybridization via ultrahigh vacuum annealing of ErCl<sub>3</sub> nanowires inside carbon nanotubes, *Physical Review B*, 83, 085407-1-085407-6, 2011, 査読有
- ② K. Ohashi, N. Imazu, R. Kitaura, H. Shinohara, Irregular Modulation of Density-of-States of Nano-Peapods Encapsulating Gd@C-82 Metallofullerenes, 115, 3968-3972, 2011, 査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① R. Kitaura, Fabrication and characterization of novel nanotube-based hybrid materials, the 1<sup>st</sup> china-japan young chemist forum, 2010 年 6 月 20 日
- ② R. Kitaura, Synthesis of one-dimensional coordination nanowires in nano-space of carbon nanotubes, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議, 2010 年 9 月 28 日
- ③ 放射光 X 線回折を用いたナノカーボン材料の構造研究, SPring-8 コンファレンス, 2010 年 11 月 4 日
- ④ 新規カーボンナノチューブハイブリッド物質の創製, カーボンナノ材料研究会, 2011 年 3 月 4 日
- ⑤ 北浦良, 新規ハイブリッドナノカーボン物質の創製と機能探索, 分子アンサンブル 2010, 2010 年 11 月 17 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計◇件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：

国内外の別：

〔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  
北浦 良 (KITAURA RYO)

研究者番号：50394903

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：