

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：14401
 研究種目：科学研究費基盤研究(C)
 研究期間：2010～2013
 課題番号：22510115
 研究課題名（和文） 酸化物内包カーボンナノチューブのNO₂検知におけるp-n接合効果
 研究課題名（英文） P-N Junction Effect of Metal Oxides inside Carbon Nanotubes on NO₂ detection
 研究代表者
 橋新 剛 (HASHISHIN TAKESHI)
 大阪大学・接合科学研究所・特任研究員
 研究者番号：20336184

研究成果の概要（和文）：バンドギャップが異なる n 型半導体酸化物（TiO₂：3.0 eV、SnO₂：3.7 eV）を p 型半導体カーボンナノチューブ（CNT）に内包させた時に、酸化物のバンドギャップが酸化物内包 CNT の p-n 接合の形成に寄与することが、1 ppm NO₂ に対する電気抵抗変化によって明らかにされた。他方、走査トンネル分光法によって、空気中と真空中で得られた I-V 曲線をバイアス電圧（V）で微分した微分コンダクタンス（dI/dV）の評価では、SnO₂ を CNT 外壁に分散担持させた SnO₂ 担持 CNT と CNT 単独において見積もられたバンドギャップから p-n 接合形成の証拠を得た。

研究成果の概要（英文）：N-type semiconductor oxides with different band gap (TiO₂: 3.0 eV, SnO₂: 3.7 eV) were deposited inside p-type carbon nanotubes (CNTs). It was clarified that the resistance changes of these materials to 1 ppm NO₂ depended on band-gap of oxides corresponded to the magnitude of p-n junction. Besides, the current differentiated by bias voltage was examined for CNTs and SnO₂-CNTs by means of scanning tunneling spectroscopy (STS). As the result, the formation of p-n junction for SnO₂-CNTs was confirmed from the band-gap evaluated from CNTs and SnO₂-CNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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

キーワード：ナノ粒子・ナノチューブ、NO₂

1. 研究開始当初の背景

平成19年度に若手研究(A)で採択された「カーボンナノチューブ-酸化物複合化センサによるNO₂検知機構の解明」の成果として、次の3項目を明らかにした。(1) p型半導体であるカーボンナノチューブ(CNT)にn型半導体である酸化タングステン(WO₃)、酸化スズ(SnO₂)などの酸化物を微量添加した時に、p-n接合の形成にともない電荷が存在しない空間電荷層が半導体表面に形成される。(2) NO₂などの酸化性ガスがその空間電荷層に吸

着するとホールが注入され、電気抵抗が減少する。(3) 酸化物をCNTの筒の内側に導入することで、NO₂の吸着量が大幅に増加する。

(3)の知見は、図1に示すようなモデルで説明することができる。CNT内壁にSnO₂が存在する場合、両者の接触界面(p-n接合界面)を起点として空間電荷層の広がり形成される(図1)。この広がりがCNTの外壁表面にまで及び、吸着酸素量が増大する。NO₂に曝すと、この吸着酸素の存在量がNO₂吸着量の増大につながる。また、SnO₂はCNTの内壁に存

在するため、NO₂はSnO₂に吸着することはない。したがって、空間電荷層の緩和が起こらない。

このモデルを立証するためには、①酸化物内包CNTにおいてCNTの壁の厚みによる空間電荷層の厚み変化を電子濃度として計測すること、②バンドギャップが異なる3種類の酸化物(WO₃:2.8eV, TiO₂:3.2eV, SnO₂:3.6eV)を同じ厚みのCNTに内包させることで、p-n接合による空間電荷層の厚みが変化するかどうかを電子濃度の計測結果として得ること、③内包させる酸化物の粒子径が空間電荷層の厚みにどのような影響を与えるのかを調査すること、が必要となる。

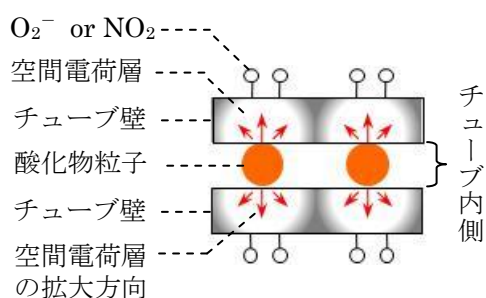


図 1. 酸化物内包 CNT におけるガス吸着モデル。

矢印の起点：p-n 接合界面

2. 研究の目的

n型半導体である酸化物をp型半導体であるカーボンナノチューブ(CNT)に内包させた酸化物内包CNTにおいて、CNTのチューブ壁の厚さが異なる場合の空气中、NO₂中の空間電荷層の厚さ変化を電子濃度として計測する。また、バンドギャップが異なる3種類の酸化物(SnO₂, WO₃, TiO₂)によってp-n接合による空間電荷層の厚みを変化させ、NO₂吸着前後でその厚みがどの程度緩和されるのかを電子濃度として計測する。さらに、CNTに内包させる酸化物の粒子径による空間電荷層の変化についても計測する。これらの測定結果から、NO₂検知におけるp-n接合効果を明らかにする。尚、電子密度計測には現有の全環境制御用走査プローブ顕微鏡(SPM)を用いる。

3. 研究の方法

平成22年度では、超音波還元法により酸化物をCNTに内包させる。酸化物とCNTの接合界面を起点として形成される空間電荷層の厚さがCNTのチューブ壁の厚さによってどの程度変化するかを空气中、NO₂中での電子濃度として微視的に計測する。また、マイクロギャップAu電極に成膜した酸化物内包CNTの空間電荷層の厚さを空气中、NO₂中での電気抵抗変化として巨視的に測定する。平成23年度では、バンドギャップが異

なる酸化物(SnO₂, TiO₂, WO₃)をCNTに内包させることで空間電荷層の厚さがどの程度変化するかを前述の微視的・巨視的測定によって調べる。平成24年度では、酸化物の粒子サイズが空間電荷層の厚さに及ぼす影響を微視的・巨視的に測定する。全年度で微細構造観察を実施する。TEM用制限視野絞り・対物絞り(1μm)を用いてCNT内壁と酸化物粒子との接合界面における微細構造と空間電荷層の厚さとの相関を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 酸化物内包カーボンナノチューブの調製

超音波還元法による酸化物内包カーボンナノチューブ(CNT)の調製、酸化物内包CNTのNO₂吸着特性におけるCNTのチューブ壁厚効果、酸化物とCNTの接合界面における微細構造観察、を目的とした。

超音波照射による局所加水分解により(a)酸化スズ(SnO₂)、(b)二酸化チタン(TiO₂)の内包を試みた。

① 四塩化スズ五水和物(SnCl₄・5H₂O)と濃塩酸(1M HCl)の混合溶液に超音波照射することで、局所的な加水分解を発生させ、水酸化スズ(Sn(OH)_x)の沈殿物をCNT内外に析出させた。乾燥後、濃塩酸中で加熱することでCNT外壁の沈殿物を除去した。但し、沈殿物の除去が不十分な場合、アルゴン雰囲気での熱処理(A

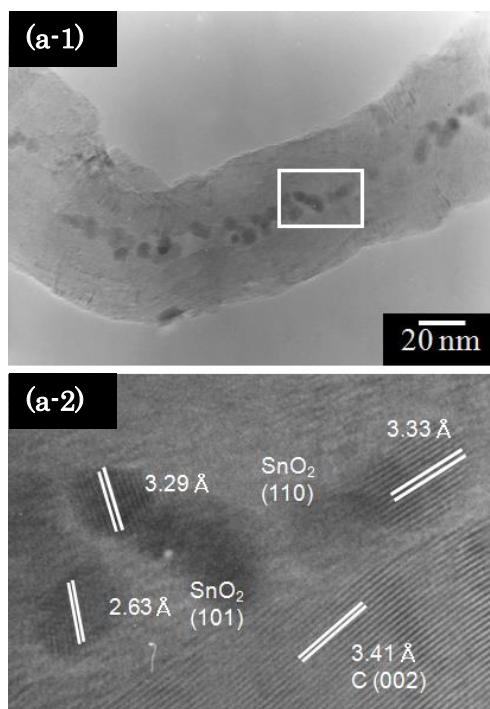


図 2. 酸化スズ内包 CNT

(a-1) 明視野像

(a-2) 高分解能像[(a-1)の白枠拡大]

ルゴン焼成) も行った。得られた酸化スズ内包CNTのTEM像を図2に示す。図2 (a-1)から、数nmの粒子が内包されていることがわかる。また、図2 (a-2)からC(002)に沿ってSnO₂(110)が成長していた。

- ② 四塩化チタン溶液 (9M TiCl₄) は空気中の水分で容易に加水分解し、TiO₂が生成するため、濃塩酸溶液に四塩化チタン溶液を少量滴下することでチタン成分をイオン化させた。超音波照射、四塩化チタンの濃塩酸への滴下量、アルゴン焼成などの条件により、長さ500 nmのCNTの内部に存在するTiO₂粒子の数は、おおよそ5, 10, 20個で制御できた。酸化チタン内包CNTのTEM像を図3に示す。図3 (b-1)は10個/500 nmの粒子充填状態の一部拡大像である。図3 (b-2)の制限視野回折から、TiO₂(101)がC(002)に沿って成長していたことがわかる。SnO₂内包CNTとTiO₂内包CNTの内包酸化物は共にCNT内壁の界面で六方晶C(002)面[3.376 Å]に沿ってヘテロエピタキシャル成長していることが制限視野電子線回折により、

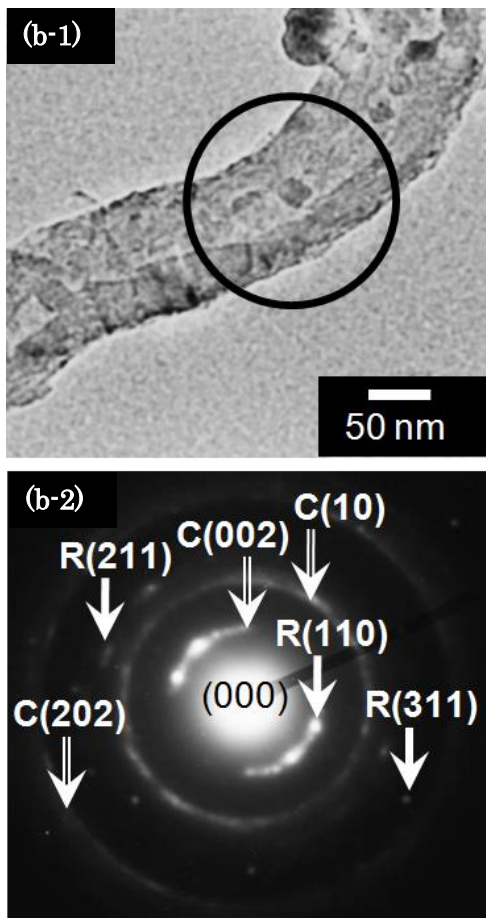


図3. 酸化チタン内包CNT
(a-1) 明視野像
(a-2) 制限視野回折像[(b-1)の円部]

明らかとなった。正方晶 SnO₂(110)面[3.350 Å]およびルチル型の正方晶 TiO₂(110)面[3.247 Å]がCNT内壁に沿って成長していた。内包物がCNT内壁に沿って成長し、電気的な接合界面を形成していたことがわかった。

(2) 酸化物内包CNTのNO₂吸着挙動

1 ppm NO₂に曝露した際の電気抵抗変化が内包されている酸化物の種類によって変化するかどうかを調べた。

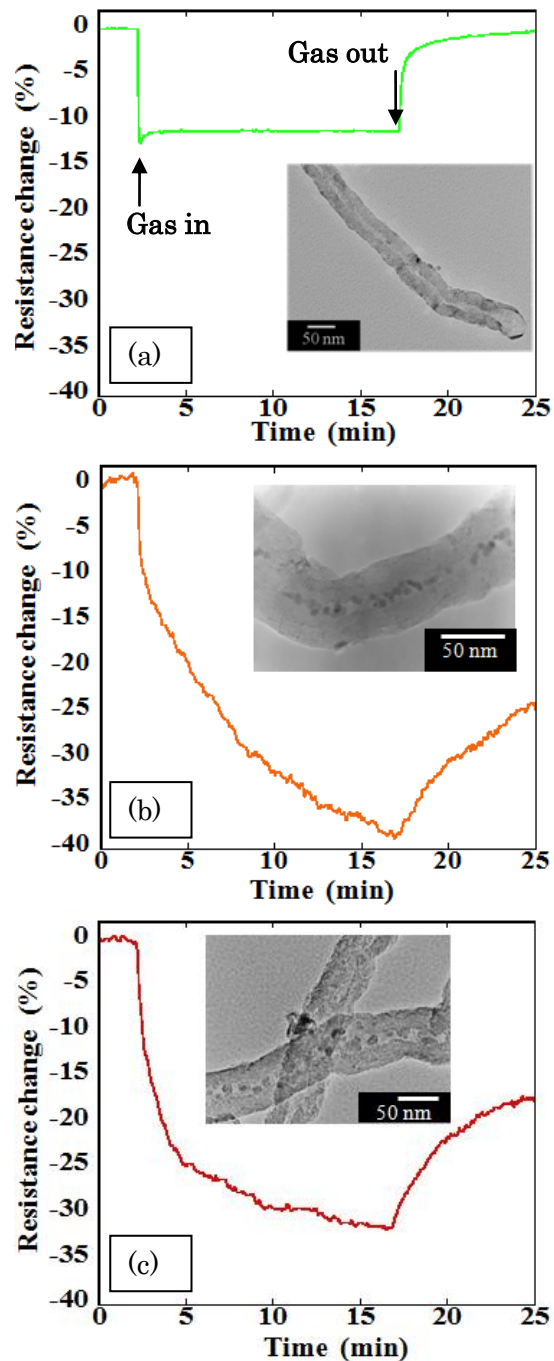


図4. CNT (a)、SnO₂-CNT (b)、TiO₂-CNT (c) の1 ppm NO₂ に対する10分間曝露時の抵抗変化率

図4(a)のCNT単独に比べ、SnO₂内包CNT、TiO₂内包CNTの応答速度が緩慢である理由は、空間電荷層の緩和速度が遅いことに関係すると考えられる。図3で酸化物はCNT内壁と接合界面が形成されている。この界面を起点として、空間電荷層の拡がりCNT外部に及ぶ場合、その拡大作用とCNT外部からのホール注入による空間電荷層緩和の現象が拮抗すると考えられる。したがって、図4(b), (c)のように応答速度が緩慢になる。一方、TiO₂内包CNTの抵抗減少率は約30% (動作温度:150 °C)、SnO₂内包CNTの抵抗減少率は約40 % (動作温度:150 °C)であった。抵抗減少率の差は約1.3倍 (40/30)であり、この抵抗減少率の差 (ガス吸着量の差)はp-n接合による空間電荷層の広がり差に対応すると考えられる。酸化物固有のバンドギャップは、SnO₂が3.6 eV、TiO₂が3.0 eVである。バンドギャップの差は1.2 (3.6/3.0)倍であり、前述の抵抗減少率の差 (約1.3倍)と近いことがわかる。酸化物内包CNTの空間電荷層の拡がりには内包される酸化物のバンドギャップに依存すると考えられる。

(3) 走査トンネル分光法 (STS) による空間電荷層形成モデルの検証

空気中と真空中でのI-V曲線 (図5(a)) から得られる微分コンダクタンス (dI/dV, 図5(b)) を見積り、電流変化が存在しない電位領域をバンドギャップとして、CNTへの酸化スズの添加による空間電荷層の拡がりを実験的に検証した。

空気中は酸素濃度が高く (ca. 10⁵ Pa [ca. 2.1×10⁵ ppm])、真空中は酸素濃度が低い (ca. 10⁻⁷ Pa [ca. 0.21 ppt])。酸素濃度は直接的に吸

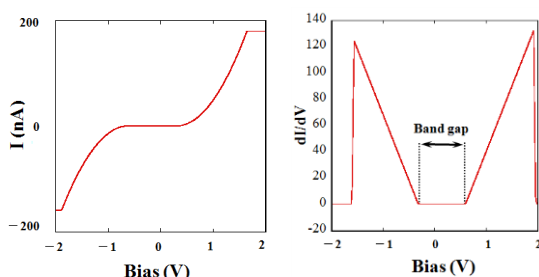


図 5. (a) I-V 曲線、(b) dI/dV 曲線

表 1 空気中と真空中のバンドギャップ

Materials	Band gap in air [Eg(air)] / eV	Band gap in vacuum [Eg(vac.)] / eV	Difference of band gap [ΔEg] / eV
CNTs	0.89	1.16	-0.27
SnO ₂	3.59	3.51	+0.08
CNTs-SnO ₂	1.62	3.73	-2.11

着酸素量に影響する。したがって、空気中と真空中でのバンドギャップ差 (Eg[air] - Eg[vac.] = ΔEg) が正の場合はn型半導体として振る舞い、それが負の場合はp型半導体として振る舞うことを意味する。一方、バンドギャップ差が著しく大きければ、空間電荷層の拡がり大きいことを意味する。表1から、酸化スズのCNTへの添加によるバンドギャップ差は -2.11 eV であり、CNT単独でのバンドギャップ差 (-0.27 eV) の約10倍も大きい結果が得られた。

以上より、本研究はおおむね目的を達成したと言える。

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 4 件)

- ① M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, J. Tamaki, “The effect of palladium deposition on carbon nanotubes array micro gas sensor”, Chemical Sensors, 29, 37-39 (2013).
- ② T. Hashishin, M. Omae, K. Yamamoto, K. Kojima, J. Tamaki, S. Ohara, “P-N junction effects of multi-walled carbon nanotubes array on gas detection”, Trans. JWRI, 41, 23-26 (2012).
- ③ M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima and J. Tamaki, “Carbon nanotubes array electrodes and gas selectivity”, Chemical Sensors, 28, 106-108 (2012).
- ④ M. Omae, T. Hashishin, J. Tamaki and K. Kojima: “Fabrication of Multi-walled Carbon Nanotubes Array Electrodes”, Proc. of the 28th sensor symposium, 1, 655-659 (2011).

[学会発表] (計 15 件)

<招待講演(9 件)>

- ① 橋新 剛, “カーボンナノチューブアレイによる硫黄系ガスの選択検知”, 『新無機膜研究会』(龍谷大学), 2013年6月3日.
- ② T. Hashishin, M. Omae, H. Ikenoko, T. Kishi, K. Kojima, J. Tamaki, Gas sensor based on multi-walled carbon Nanotubes and its modified with metal oxides, GOSPEL WORKSHOP (Yufuin, Oita, 2013年5月26-29日).
- ③ T. Hashishin, H. Ikenoko, K. Kojima, J. Tamaki, “Modification Effect of Muti-walled Carbon Nanotubes with

Oxides Nanoparticles on Oxygen Adsorption”, International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012 (Pacifico Yokohama, Japan, 2012年9月23-28日).

- ④ 橋新 剛, “カーボンナノチューブガスセンサ —酸化物添加効果—”, 『京都産学公連携フォーラム 2011』(京都工業会館), 2011年11月18日.
 - ⑤ T. Hashishin, M. Omae, K. Kojima and J. Tamaki: “Characteristics of Gas Sensing Electrodes with Multi-walled Carbon Nanotubes Array”, Proc. of the 3rd Int. Workshop on Nanotech. Application, 『The 3rd Int. Workshop on Nanotech. Application』, p. 125 (2011年11月12日).
 - ⑥ 橋新 剛, “カーボンナノチューブガスセンサ —半導体酸化物との接合効果—”, 『京都地区大学新技術説明会』(グランキューブ大阪), 2010年12月9日.
 - ⑦ T. Hashishin, “P-N Junction Effects of Carbon Nanotubes Modified with Semiconductive Oxides on NO₂ Sensing Behavior”, 『The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology』[Hanoi, Vietnam] (2010年11月10日).
 - ⑧ 橋新 剛, “抵抗型カーボンナノチューブガスセンサ その機能と応用”, 『第223回新規事業研究会』(東京工業大学), 2010年9月11日.
 - ⑨ 橋新 剛, “カーボンナノチューブ-酸化物複合型ガスセンサのp-n接合効果”, 『第16回けいはんな 新産業創出交流センター シーズフォーラム』(中之島センタービル), 2010年7月27日.
- <一般講演(7件)>
- ① 大前政輝, 橋新 剛, 小島一男, 玉置純, “カーボンナノチューブアレイマイクロガスセンサへのパラジウム担持効果”, 『第54回化学センサ研究発表会』(東北大学), 2013年3月29日.
 - ② M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, and J. Tamaki, “Palladium Nanoparticles Deposited Multiwalled Carbon Nanotubes for Gas Sensor Application”, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, USA, 2012年11月25-30日).
 - ③ M. Omae, T. Hashishin, K. Kojima, and J. Tamaki, “Control of Growth

Density of Multi-walled Carbon Nanotubes Array and Its Gas Sensing Properties”, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012 (Hawaii, USA, 2012年10月7-12日).

- ④ T. Hashishin, H. Ikenoko, K. Kojima, and J. Tamaki, “Enlargement of Space Charge Layer by P-N Junction of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified with Tin Oxide Nanoparticles”, Pacific RIM Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2012 (Hawaii, USA, 2012年10月7-12日).
- ⑤ 大前政輝, 橋新 剛, 小島一男, 玉置 純, “MWCNT アレイガスセンサのパラジウム担持効果”, トークショーイン九州2012, (福岡, 2012年9月6-7日).
- ⑥ H. Ikenoko, T. Hashishin, J. Tamaki, K. Kojima, “P-N Junction Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified with TiO₂ Nanoparticles for NO₂ Detection”, 『Seventh International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP11)』[Shiga] (2011年6月11日).
- ⑦ H. Ikenoko, T. Hashishin, J. Tamaki, K. Kojima, “Preparation of TiO₂-MWNTs Composite for NO₂ Detection”, 『Sixth International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments (SNCPP10)』(2010年6月12日).

〔図書〕(計3件)

- ① 橋新 剛, “カーボンナノチューブのガスセンサへの応用”, 2013 ナノカーボン技術大全 第3編 第4章, pp. 53-60 (2012年11月1日).
- ② 橋新 剛, “カーボンナノチューブガスセンサ★徹底解説 ~CNT ガス検知の原理とその高感度化を詳解~”, 電子ジャーナル, pp.1~106 (2012年7月2日).
- ③ 橋新 剛, “カーボンナノチューブガスセンサの新局面”, 化学センサ, 28, pp. 16-23 (2012).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋新 剛 (HASHISHIN TAKESHI)
大阪大学・接合科学研究所・特任研究員
研究者番号: 20336184