

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 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2010～2011
 課題番号：22740358
 研究課題名（和文） 先進ナノスコピックプラズマによる光敏感物質内包カーボンナノチューブ光デバイス創製
 研究課題名（英文） Photosensitive materials encapsulated carbon nanotubes by nanoscopically advanced plasma for nanodevice application
 研究代表者
 李 永峰 (LI YONG FENG)
 東北大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：40400296

研究成果の概要（和文）：極性制御電場印加法を用いることにより、二層カーボンナノチューブ(DWNTs)に対して、一重螺旋 DNA の内包及び放出が可能であることを明らかとした。また、DNA 内包 DWNTs の電気伝導特性が一重螺旋 DNA を内包することで大きく変化することを見出した。一方、アザフラーレン(C₅₉N, C₆₉N)内包単層/二層カーボンナノチューブ(SWNTs/DWNTs)が n 型伝導特性へと変化することを発見し、理論計算をもとに n 型化の機構を解明した。さらに、赤外光利用太陽電池の開発を目的に SWNTs とシリコンのヘテロ接合デバイスを作製し太陽電池特性を評価した。その結果、半導体分離 SWNTs を使用し、さらに C₆₀ を SWNTs に内包することにより、金属半導体混合の空の SWNTs を用いた場合と比べ、発電効率を大幅に向上させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Our study demonstrates that it is possible to encapsulate and release ssDNA molecules in and out of double-walled carbon nanotubes (DWNTs) by the polarity-controlled electric field. The electronic structure of DWNTs is found to be significantly modified by the encapsulated ssDNA. C₅₉N or C₆₉N encapsulated single-walled/ double walled carbon nanotubes (SWNTs/DWNTs) show the n-type behavior compared with the case of C₆₀ or C₇₀ encapsulated SWNTs or DWNTs. We have also confirmed the possibility of using SWNTs as the infrared energy conversion material based on the configuration of SWNT/Si heterojunction. The encapsulation of C₆₀ fullerene inside SWNTs and high purity semiconductor SWNTs is found to significantly enhance the performance of solar cells compared with pristine SWNTs containing both metallic and semiconducting SWNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景
 カーボンナノチューブ(CNT)は優れた化学的、物理的、機械的特性を持ち、幅広い分野への応用が期待されている物質である。特に、一

枚のグラファイト層のみで構成される単層カーボンナノチューブ(SWNT)及び二枚の二層カーボンナノチューブ(DWNT)は、理想的な一次元性に加え内部の中空空間にさまざ

まな原子及び分子を内包することが可能であり、電界効果トランジスタ(FET)、ナノ pn 接合ダイオード等の新規のナノエレクトロニクスデバイスとして、さらには電子一個で動作する単電子トランジスタやクーロン振動などの量子効果を利用したデバイスとしての応用が期待され、盛んに研究が進められている。特に最近では、SWNT の電気伝導度を制御するのに簡便かつ精密なツールとして“光”が注目されている。実際、SWNT を利用した光吸収体、発光体、光センサー等の光学素子の形成が次々と報告されている。従って、光誘起電荷移動等の光と CNT デバイスに関する相互関係を複合的に理解することが、将来の産業応用実現に向け極めて重要な位置づけとなりつつある。しかしながら、これまでの CNT に関する光と電気伝導の複合現象に関する研究は純粋な空の SWNT に限られている。つまり、CNT の構造的特徴の一つである中空の内部空間を積極的に利用した物質に対する光電気伝導特性の評価はこれまで全く行われてこなかった背景がある。

2. 研究の目的

これまでの我々の研究結果から、プラズマイオン照射法により他の分子を内包することにより光電気特性を大きく変化させることができることが明らかとなった。本研究においては、従来物質より更に光照射に対して敏感な物質である DNA 分子やフラーレン(C₆₀)分子、アザフラーレン(C₅₉N, C₆₉N)分子等を積極的にナノチューブ内部に内包させることにより、光照射時における SWNT, DWNT の電気伝導特性を明らかにする。さらに、様々な内包ナノチューブの光誘起電流や光誘起電圧の起源を明確化し、最終的には波長可変かつ高感度のナノ光検出器を開発することを目的とする。これに加え、pn 接合特性を有する内包ナノチューブを利用して、光通信に有用である紫外や可視領域の波長の光を局所的に発光させる等の電気エネルギーと光信号の変換の可能性を追求する。

3. 研究の方法

本研究では、CNT 内部に DNA, アザフラーレン分子(C₅₉N, C₆₉N)を内包するために気体及び液体両プラズマプロセスを用いる。DNA 内包に関しては、DNA 分散溶液に交流と直流電圧を重畳印加し、DNA を伸張させた上で CNT への照射を行う。アザフラーレン内包に関しては、あらかじめ開端した CNT とアザフラーレンを真空中高温下で長時間熱拡散を行うことにより、内包を行う。

このようにして創製した新奇ナノ物質に対して、FET 配位の基で、光照射を伴った電気特性評価を行い、内包した CNT の光誘起伝導特性を明らかとする。

4. 研究成果

(1)一重螺旋DNA内包DWNTsの創製と応用

一重螺旋DNA (ssDNA) をDWNTs内部に90%以上の高効率で内包することに成功した。さらに、ssDNA内包(@)DWNTsの電気伝導特性がssDNAの塩基配列により大きく変調可能であることを見出し、内包したssDNAの塩基配列がグアニン (G₃₀) > アデニン (A₃₀) > チミン (T₃₀) > シトシン (C₃₀) の順でDWNTsに対する電子ドーピング能力を持つことを明らかとした。

一方、ssDNA@DWNTsをドリックデリバリー等へ応用する際には、DWNTs内部のssDNAを外部に放出手法の確立が必要不可欠である。そこで、ssDNA@DWNTsに強電場を印加することによる一重螺旋DNA@DWNTsからのDNA放出を試みた。ssDNA@DWNTsを平行平板電極に塗布し、溶液に挿入して電圧を印加した結果、溶媒中のssDNA濃度が電圧印加時間の増加に伴い増大することを紫外・可視・近赤外吸収分光(UV-vis-NIR)により明らかとした。初期溶媒にはssDNAが存在していないことから、ssDNA@DWNTs塗布電極表面に形成された電気二重層中の強電場により、ssDNAがDWNTs内部から放出されたことを意味している。この様な、ssDNAの内包と放出を制御可能とした本研究成果は極めて重要である。

(2)アザフラーレン(C₅₉N, C₆₉N)内包SWNTs(C₅₉N@SWNTs, C₆₉N@SWNTs)の創製と物性解明

これまでの我々の結果から、真空熱拡散法によりC₅₉NをSWNTs内部に内包すること、及びC₅₉N@SWNTsがn型伝導特性を示すことが明らかになっている。しかしながら、C₅₉N

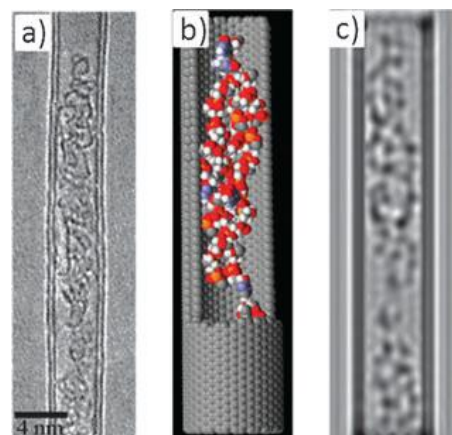


図 1: ssDNA@DWNTs の(a)TEM 画像, (b) モデル図, 及び(c)シミュレーション画像。

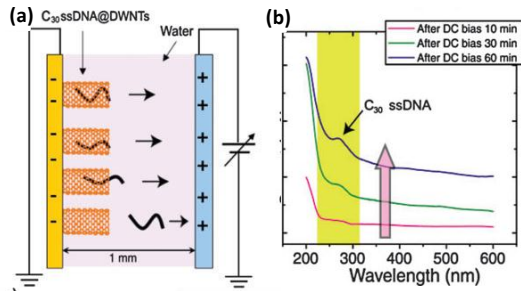


図 2: (a) ssDNA 放出機構概略図, 及び(b) ssDNA 放出溶媒における吸光度スペクトルの放出時間変化.

内包によるSWNTsのn型化の起源は不明のままであった. そこで, 同様の炭素原子が窒素原子に置き換わったアザフラーレンであるC₆₉Nに対しても同様の実験を行った.

C₅₉N@SWNTsの場合同様に, 真空熱拡散法により, C₆₉N@SWNTsの創製を行った. 透過型電子顕微鏡 (TEM), UV-vis-NIR, ラマン分光, 及び真空紫外分光により評価を行った結果, C₅₉Nと同様にC₆₉NアザフラーレンをSWNTsに内包されることを明らかとした. さらに, 空のSWNTsあるいはC₇₀フラーレン内包SWNTsがp型伝導特性を示すのに対し, C₆₉N@SWNTsは高性能n型伝導特性を示すことが判明した. これは, C₅₉N@SWNTsで観測されたものと同様に, 電子を放出しやすい特性を有するC₆₉NとSWNTs間の電荷交換作用によるものと説明できる. しかしながら, C₅₉N@SWNTsに比べC₆₉N@SWNTsの場合ゲート電圧のシフトがより顕著であり, C₅₉Nに比べC₆₉NがSWNTsに対してより電子ドoping作用が強いことが判明した. これらのC₅₉N, 及びC₆₉Nアザフラーレンを内包することにより発現するn型特性の起源をより詳細に解明するために光電子分光分析による詳細な測定と, 第一原理計算によるシミュレーションを行った. その結果, 通常二量体配位を取りやすいC₅₉N分子が, SWNT内部では単量体構造となり, このC₅₉N分子単量体とSWNTとの極めて大きな相互作用が, 特異なC₅₉N@SWNTsの電気伝導特性発現の原因であることを明らかとした. 具体的には, C₅₉N分子からSWNTに電子が供給されることにより, C₅₉N分子の単占有分子軌道エネルギーが明確に高エネルギー側へシフトし, SWNTの伝導帯へ浅いドナー状態として振る舞うことを見出した. この効果は, 本研究によって得られた実験結果と精度良く一致するものである. 従って, 本研究によりC₅₉N@SWNTsのn型伝導特性の起源を解明することに成功した

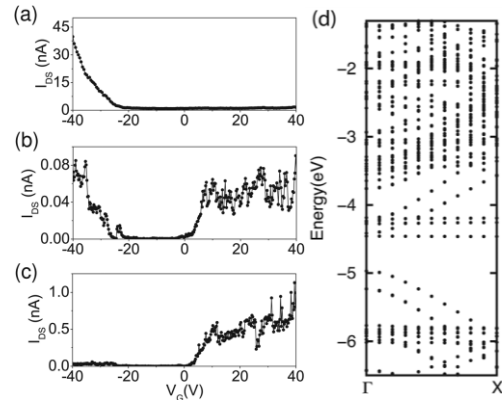


図 3: (a) 空の SWNTs-, 及び (b)(c)C₅₉N@SWNTs-FET の電気伝導特性. (d)C₅₉N@SWNTs の電子状態計算結果.

と言える.

(3)近赤外光を利用した高効率太陽電池の創製

近赤外光を利用した高効率太陽電池の創製を目的として, C₆₀@SWNTs とシリコンのヘテロ pn 接合を用いたデバイスを創製し, 太陽電池特性を測定した. 酸化膜を除去した n 型シリコン基板の上に SWNTs 薄膜を塗布することで, pn 接合配位を実現した. この SWNTs-シリコンヘテロ pn 接合デバイスに対して電気伝導特性を評価した結果, 明確なダイオード特性を観測することに成功した. さらに, 赤外光を照射することで, ダイオード特性が変化し, 開放電圧と短絡電流が得られた. これは, 本研究により作製した SWNTs-シリコンヘテロ pn 接合デバイスが太陽電池として機能することを実証できたことを意味する.

上記で使用した SWNTs は金属的なものと半導体的なものが混合した試料であった. 太陽電池として機能する物は半導体的 SWNTs であり, 金属 SWNTs が混入した場合, 単純なキャリア生成効率の低下に加え, 半導体 SWNTs で生成された光誘起キャリアがを消滅させてしまうことに由来する発電効率の大幅な低下が予想される. そこで, この金属 SWNTs の混入効果を抑制するために, あらかじめ化学処理により金属 SWNTs を取り除いた高純度半導体 SWNTs を用いて同様の実験を行った. その結果, 赤外光照射時の発電効率の大幅な増大に成功した. さらに, SWNTs の p 型層としての作用を強める目的で, SWNTs に正孔ドープとして働くことが知られている, C₆₀ フラーレンを内包させた. その結果, より明確な pn 接合が形成され発

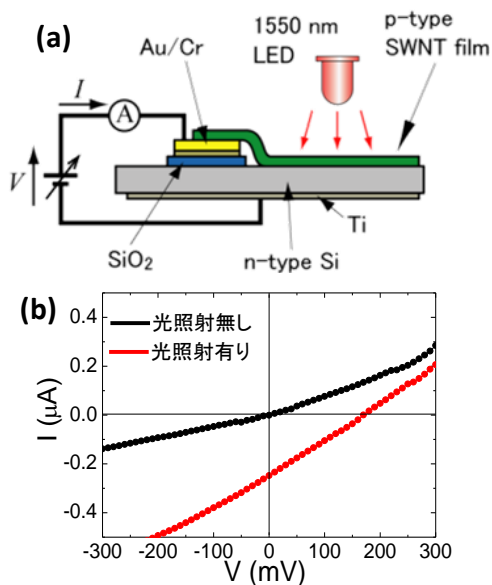


図4: SWNTs-シリコンヘテロ pn 接合デバイス(a) 概略図, 及び(b)発電特性.

電効率を空の SWNTs を用いた場合に比べ 2 桁程度増大させることに成功した.

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 8 件)

1. Y.F. Li, S. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Electrically Moving Single-Stranded DNA into and out of Double-Walled Carbon Nanotubes", *Chemical Communications*, 査読有, Vol. 47, No. 8, pp. 2309-2311, 2011, DOI: 10.1039/C0CC04227G.
2. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, "Plasma-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Applications", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 査読有, Vol. 44, No. 17, pp. 174004-1-21, 2011, DOI: 10.1088/0022-3727/44/17/174004.
3. Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Harvesting Infrared Solar Energy by Semiconducting-Single-Walled Carbon Nanotubes", *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 4, No. 6, pp. 065101-1-3, 2011, DOI: 10.1143/APEX.4.065101.
4. Y. F. Li, T. Kaneko, and R.

Hatakeyama, "Electrical Transport Properties of $C_{59}N$ Azafullerene Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotube", *Open Journal of Microphysics*, 査読有, Vol. 1, No. 2, pp. 23-27, 2011, DOI: 10.4236/ojm.2011.12004.

5. N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and S. Okada, "Origin of the n-Type Transport Behavior of Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 99, No. 5, pp. 053105-1-3, 2011, DOI: 10.1063/1.3619828.
6. Y. F. Li, T. Kaneko, S. Miyanaga, and R. Hatakeyama, "Synthesis and Property Characterization of $C_{69}N$ Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes", *ACS Nano*, 査読有, Vol. 4, No. 6, pp. 3522-3526, 2010, DOI: 10.1021/nn100745a.
7. R. Hatakeyama, Y. F. Li, T.Y. Kato, and T. Kaneko, "Infrared Photovoltaic Solar Cells Based on C_{60} Fullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes", *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 97, No. 1, pp. 013104-1-3, 2010, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3462313>.
8. T. Kaneko, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, "大気中電解質プラズマを用いた新機能性ナノバイオ物質創製 (Creation of Nanobio Materials Using Electrolyte Plasmas in the Atmosphere)", *高温学会誌*, 査読有, Vol. 36, No. 4, pp. 162-167, 2010, <http://ci.nii.ac.jp/naid/10029257529>.

[学会発表] (計 20 件)

1. 兒玉 宗一郎, 李 永峰, 金子 俊郎, 畠山 力三, "p 型と n 型単層カーボンナノチューブで形成した太陽電池の特性", 第 59 回応用物理学関連連合講演会, 東京都, 新宿区, 2012.3.18.
2. 李 永峰, 兒玉 宗一郎, 金子 俊郎, 畠山 力三, "金ナノ粒子修飾単層カーボンナノチューブによる赤外光太陽電池", 第 59 回応用物理学関連連合講演会, 東京都, 新宿区, 2012.3.18.
3. T. Kaneko, Q. Chen, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, "Biomedical Applications of DNA-Nanocarbon

- Conjugates Synthesized by Gas-Liquid Interfacial Plasmas” 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, Nagoya, Japan, 2012.3.4.
4. S. Kodama, Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Solar Cells Based on P-N Junction Embedded Single-Walled Carbon Nanotubes”, 21st Academic Symposium of MRS-Japan 2011, 神奈川県, 横浜市, 2011.12.19.
 5. Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Negative Differential Resistance in Double-Walled Carbon Nanotube Peapods”, International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics (QNN2011), 東京, 2011.10.3.
 6. T. Kaneko, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, “Quantum Nanodevice Using DNA Decorated Carbon Nanotubes Created in Electrolyte Plasmas”, International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics (QNN2011), 東京, 2011.10.3.
 7. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, Y. F. Li, and Q. Chen, “Nanobio Plasma Processes in Solid-Gas-Liquid Interfacial Layers”, Northeastern Asia Symposium on Plasma Fusio, Daejeon, Korea, 2011.9.25.
 8. T. Kaneko, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, “Novel Concept Solar Cells Based on Carbon Nanotubes Fabricated Using Plasmas”, The 8th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Dalian, China, 2011.9.19.
 9. 兒玉 宗一郎, 李 永峰, 金子 俊郎, 畠山 力三, “pn 接合内蔵単層カーボンナノチューブを用いた赤外光太陽電池の作製”, 平成 23 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形, 2011.8.29.
 10. T. Kaneko, Q. Chen, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, “DNA Delivery System Using Nano-Bio Conjugates Synthesized by Liquid Related Plasmas”, The 1st International Symposium of Plasma Biosciences, Seoul, Korea, 2011.8.14.
 11. S. Kodama, Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Infrared Solar Cells Using Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by Plasma Method”, 第 24 回プラズマ材料科学シンポジウム, 大阪府, 吹田市, 2011.7.19.
 12. R. Hatakeyama, Y. F. Li, and T. Kaneko, “Electronic Properties of DNA-Functionalized Carbon Nanotubes by Electrolyte Plasma”, 第 24 回プラズマ材料科学シンポジウム, 大阪府, 吹田市, 2011.7.19.
 13. Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Based Infrared Solar Cells”, 12th International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Chembridge, UK, 2011.7.10.
 14. Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Plasma Processed Carbon Nanotubes for Infrared Solar Cell Application”, The 3rd International Conference on Microelectronics and Plasma Technology, Dalian, China, 2011.7.4.
 15. 兒玉 宗一郎, 李 永峰, 金子 俊郎, 畠山 力三, “機能化単層カーボンナノチューブを用いた赤外光太陽電池の作製”, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川, 2011.3.24.
 16. T. Kaneko, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, “Bio Application of DNA Encapsulated Carbon Nanotubes Synthesized by Liquid Related Plasmas”, International Conference on Biomaterials Science, Tsukuba, Japan, 2011.3.15.
 17. Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Infrared Solar Cell Based on C₆₀ Encapsulated Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes”, 第 40 回記念フラーレンナノチューブ総合シンポジウム, 名古屋, 2011.3.8.
 18. R. Hatakeyama, Y. F. Li, and T. Kaneko, “Performance of Solar Cells Based on Single-Walled Carbon Nanotubes under the Illumination of Infrared Light”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, USA 2010.12.15.
 19. T. Kaneko, S. Kodama, Y. F. Li, and R. Hatakeyama, “Infrared Solar Cells Using Plasma-Processed Carbon Nanotubes”, AVS 57th International Symposium & Exhibition, Albuquerque, USA, 2010.10.17.
 20. R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, Y. F. Li, and Q. Chen, “Plasma

Processing Power for Nanocarbon Nanobioelectronics”, 63rd Gaseous Electron Conference & 7th International Conference on Reactive Plasmas, Paris, France, 2010.10.4.

〔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 0 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

6. 研究組織

(1)研究代表者

李 永峰 (LI YONG FENG)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：40400296

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし