

カーボンナノチューブの低エネルギー照射損傷とその応用

ナノエレクトロニクス材料への応用が期待されているカーボンナノチューブに低エネルギーの電子や光子を照射すると、容易に欠陥が生成される現象を発見しました。さらに生成した欠陥が示す奇妙な物性や、欠陥を利用した電界効果トランジスタ特性の制御などについて紹介します。

すずき さとる こばやし よしひろ
鈴木 哲 / 小林 慶裕

NTT物性科学基礎研究所

カーボンナノチューブと低エネルギー欠陥損傷形成

カーボンナノチューブは、図1(a)のような六角形状の格子からなる炭素原子のグラファイト状シートを円筒状に丸めた構造を持つ物質(図1(b))です⁽¹⁾。このようにナノメートルスケールの細い線状構造(1次元構造)をとることにより、2次元的なシート状構造のグラファイトとは異なった特異的な物性を示すようになります。この性質を利用して、ナノエレクトロニクス材料としての応用が期待され、盛んに研究が進められています。

一般に、あるしきいエネルギー以上のエネルギーを持つ粒子線を照射すると、固体中の原子が物理的に弾き出されるノックオン損傷が発生します。強靱なグラファイトシートからなるカーボンナノチューブの場合、このノックオン損傷のしきいエネルギー以下の粒子線による損傷は起こらないと従来考えられてきました。実際、1~30 keV程度の低エネルギーの電子線を用いる走査電子顕微鏡(SEM)や電子線描画装置はナノチューブ研究に必須のツールとして幅広く用いられ

ています。

ところが、最近我々はこのしきいエネルギーよりもはるかに低い20 eV程度の電子・光子の照射によっても単層ナノチューブが容易に損傷を受ける現象を発見しました。ここでは、この損傷のことを「低エネルギー照射損傷」と呼ぶことにします。本稿では、低エネルギー照射損傷で生成した欠陥が示す奇妙な性質と、それを利用したナノチューブネットワーク形成やトランジスタ特性制御など応用技術への展開について紹介します^{(2), (3)}。

損傷の奇妙な性質

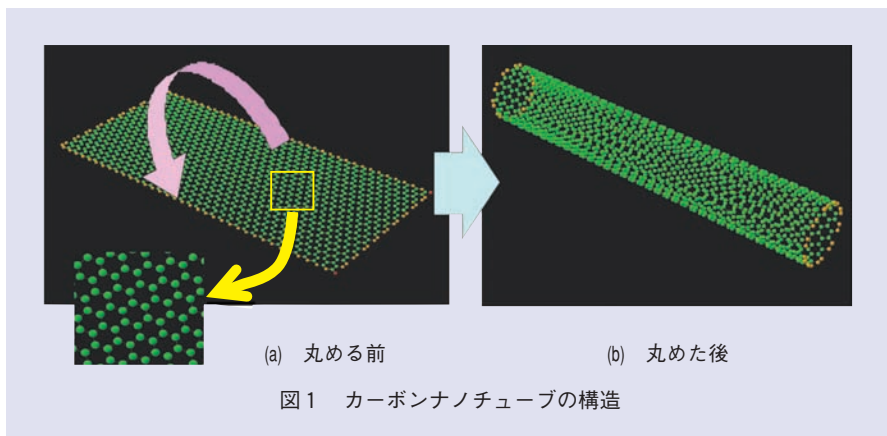
■ 損傷と回復の可逆性

低エネルギー照射損傷は、ナノチュー

ブに特有な光学特性を消失させます。

図2に真空紫外線照射前後の試料から測定されたラマンスペクトルを示します。図2(a)中のG、およびDバンドは炭素六員環シート状構造の面内振動とシート中に存在する欠陥にそれぞれ由来するピークです。照射後にGバンド強度は著しく減少し、Dバンド強度も増加していることから、ナノチューブに欠陥が生成され結晶性が低下したことが分かります。

図2(b)はRadial Breathing Mode(RBM)と呼ばれるナノチューブの動径方向の振動スペクトルで、ナノチューブの円筒構造に特有のラマン信号です。その周波数 ν_{RBM} はナノチューブの直径 d におおむね反比例しており、この関



係を用いて、 ω_{RBM} から d を知ることができます。試料中に直径の異なるさまざまなナノチューブが含まれていることに対応して、照射前には直径約0.9~1.3 nmの範囲にいくつかの強いピークが観測されています。しかし、図2(a)のGバンドと同様に、照射後のRBM強度は損傷によって大きく減少していることが分かります。

図2(a),(b)には、照射後さらにAr雰囲気中900℃でアニールした試料から得られたスペクトルも重ねて示してあります。アニールによってスペクトル強度ともほぼ照射前の状態に戻っており、低エネルギー照射損傷は可逆的に元の状態に回復させることができることが分かります。これは低エネルギー照射損傷の大きな特徴であり、損傷が生じた場合でもナノチューブ中の炭素原子の減少がないことを意味しています。一方、高エネルギー照射で生じるノックオン損傷等のナノチューブでこれまで知られている照射損傷ではナノチューブの原子数は減少するため、元の状態に戻すことはできません。

■ 損傷と回復の直径依存性

図2(b)のラマンスペクトルをさらに詳細に検討すると、照射前に観測されたピークのほとんどが消滅しているにもかかわらず、低周波数側のもっとも太いナノチューブだけがかなりの強度を保っていることが分かります。これは、太いナノチューブほど低エネルギー照射損傷を受けにくいことを示しています。無限に太い直径を持つナノチューブと考えることができる平面状のグラファイト結晶では、低エネルギー照射損傷は観測されていません。この損傷は単層ナノチューブ等の細いナノチューブに特有の現象であると考えられます。

直径依存性は、損傷の回復過程にも見られます。電子照射前、照射後、

そして400℃でアニール後の試料のラマンスペクトルを図3(a)に示します。照射前には直径約1~1.2 nmのナノチューブのRBMが観測されています。大線量の電子照射を行うと甚大な損傷のためこれらのピークはいずれもほぼ完全に消失しました。照射後にも残っている300 cm^{-1} の構造はSi基板からのものです。アニール後には照射前に観測されていたいくつかの直径のナノチューブの中で、もっとも太いナノチューブのみが回復していることが分かります。

より狭い直径範囲においても直径依存性を明確に観測することができます。電子照射前後と250℃でアニール後の試料のフォトルミネッセンス(PL)ス

ペクトルを図3(b)に示します。ここでは半導体ナノチューブのバンド間遷移による発光が観測されています。半導体ナノチューブのバンドギャップはおおむね直径と反比例の関係にあります。照射前の試料からは直径1.0~1.2 nmの範囲にいくつかのピークが得られました。この試料に電子線を照射すると、生じた損傷によってバンドギャップ内に欠陥準位が形成され、PL強度が減少します。またここでも損傷生成には直径依存性が見られており、太いナノチューブほど損傷を受けにくい様子が観測されています。アニール後には、直径1.0 nmのナノチューブはほとんど回復していないのに対して、わずかに

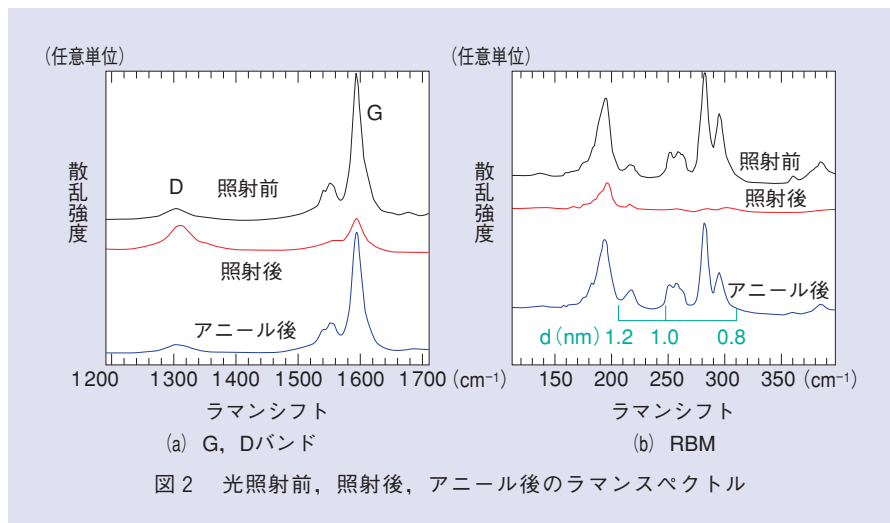


図2 光照射前、照射後、アニール後のラマンスペクトル

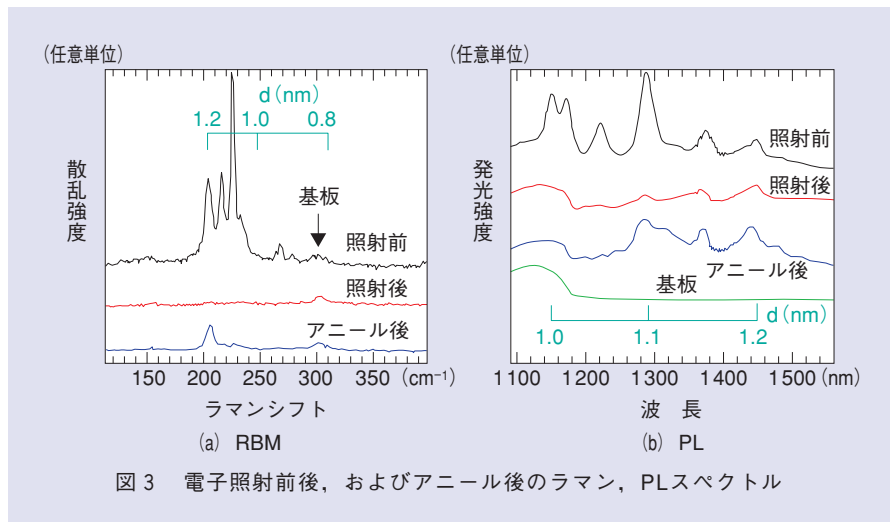


図3 電子照射前後、およびアニール後のラマン、PLスペクトル

太い1.1 nmのナノチューブは明瞭に回復していることが分かります。

回復過程に観察されるこれらの結果は、太いチューブほど低エネルギー照射損傷から回復しやすいこと、つまり欠陥修復に必要な活性化エネルギーが太いナノチューブほど小さいことを示しています。また先に見た損傷の径依存性も、実は、照射欠陥生成の径依存性ではなく、主に欠陥修復速度の径依存性によるものです。太いナノチューブでは欠陥が生成されてもすぐに修復される結果、損傷を受けにくいように観測されます。この欠陥は、太いナノチューブの中では不安定で、すぐに消滅・修復してしまうのです。

低エネルギー照射欠陥の応用

一般に欠陥にはネガティブなイメージがありますが、欠陥によるナノチューブの特性変化をうまく利用すれば、次に示すように、さまざまな応用技術へと展開することができます。

■ナノチューブの選択的切断

ナノチューブは本来、化学的に安定している物質ですが、損傷によりその安定性は低下してしまいます。逆にこのことを利用すると、ナノチューブのランダムネットワークから特定のナノチューブだけを選択的に除去し、設計

したとおりのネットワーク配線構造を作製することができます。図4(a)に示すように、SEMや電子線描画装置を用いて除去したいナノチューブにだけ電子線の照射を行います。その後試料を大気中で加熱すると、照射を受けたナノチューブは損傷により化学的安定性が低下しているため、選択的に燃焼・除去されます。この方法による切断例を図4(b)に示します。電子線の照射は破線部分に対して行いました。この破線を横切るナノチューブはすべて切断されています。一般に電子線は収束が容易なため、非常に高い空間分解能で不要なナノチューブのみを選択的に切断することができます。

■ナノチューブの不導体化

次に、ナノチューブの電気伝導度の

照射による変化を見てみましょう。私たちは、電子照射を受けている単層ナノチューブデバイスの電気測定をその場で行うため、図5(a)に示す電気計測用の微小な測定探針を備えたSEMを開発しました。ナノチューブ電界効果トランジスタ(FET)デバイスのSEM像と測定の模式図を図5(b)に示します。これらを用いて得られた電子照射中その場電気測定の結果を図5(c)に示します。一定電圧をドレイン(D)ソース(S)電極間に引加し、流れる電流量の経時変化を測定しています。SEM観察による電子照射の開始と同時に損傷によって電気伝導度は減少し始めます。さらに、約10秒で通常のSEM観察モードから集中的に電子を照射するラインスキャンモード(図5

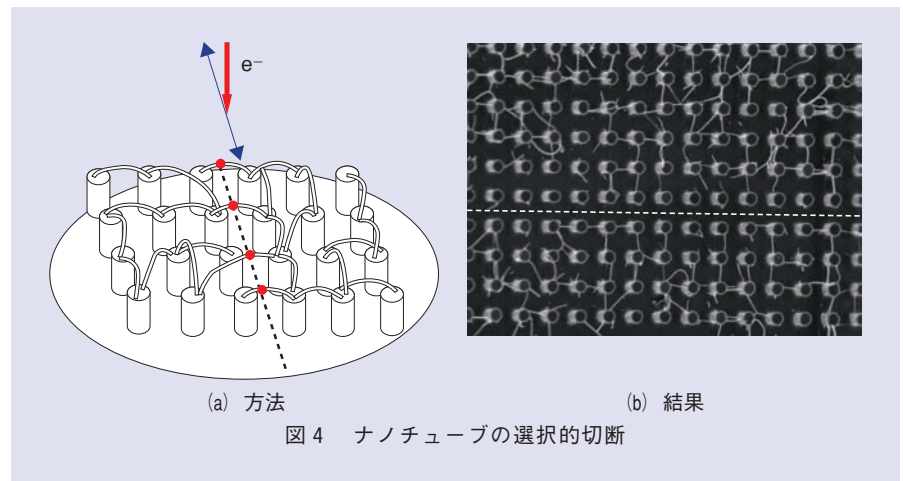


図4 ナノチューブの選択的切断

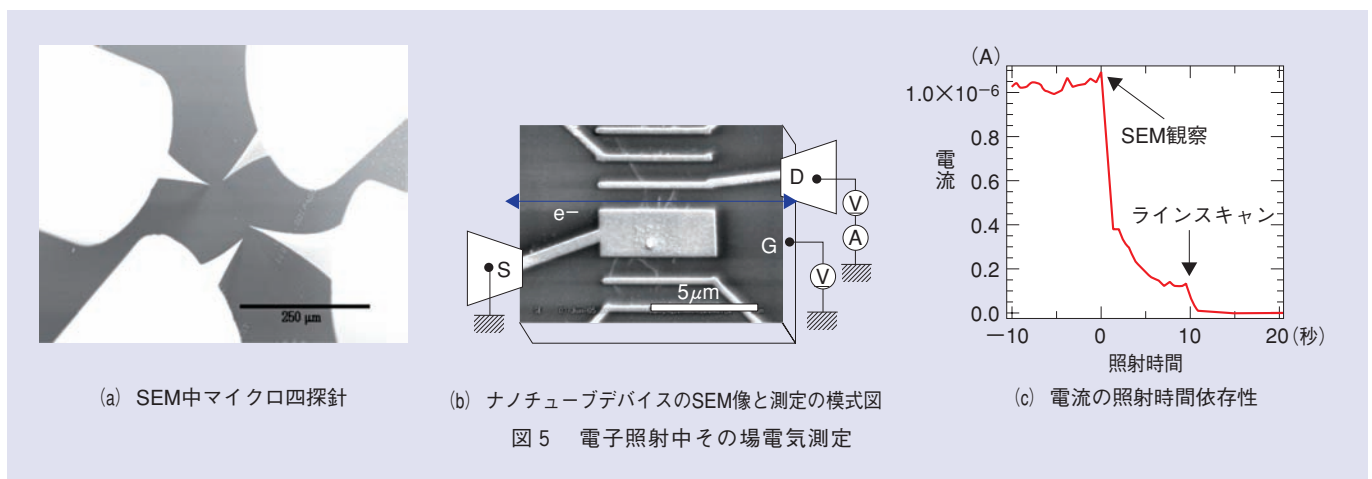


図5 電子照射中その場電気測定

(b) に切り替えると、伝導度はさらに激しく減少し、最終的にはほぼ0となりました。先に述べた回復現象から分かるように、低エネルギー照射損傷では原子数が保存されているため、物理的にナノチューブを切断するためには照射後の大気中加熱処理等が必要です。しかし、実際は照射だけでも電気的には切断とほぼ同じ効果が得られることが分かります。

■金属ナノチューブFET

ナノチューブには金属的性質を持つものと半導体的性質を持つものがあります。金属になるか半導体になるかはカイラリティと呼ばれるグラファイト状シートの巻き方 (図1 (a)) に依存します。FETを作製する場合、チャンネルのナノチューブは半導体的でなければいけません。ところが、カイラリティを制御してナノチューブを合成する技術はいまだ確立していないため、作製したデバイスがトランジスタとして動作するかは、これまではもっぱら運に任されていた。しかし、ここに示した低エネルギー照射損傷を利用すると、金

属的ナノチューブであってもFETとして動作させることができます。

40 Kにおけるナノチューブデバイスのゲート電圧特性を図6 (a) に示します。細かい振動構造が観測されているのは低温に特有のクーロンブロッケード現象によるものです。ゲート電圧によらず電流が流れるオン状態となっており、これはこのナノチューブが金属的電子状態を持つことを示しています。このデバイスの電子照射後の特性を図6 (b) に示します。ゲート電圧が大きな領域では電流が流れる一方、ゲート電圧が小さい所では電流が流れないオフ領域 (赤い矢印で示す) が現れています。このようなゲート電圧によるオン・オフ両領域の出現はナノチューブがFETとして動作しており、チャンネルがバンドギャップを持つ半導体として動作していることを示しています。すなわち、電子照射により金属的なナノチューブの電気特性が半導体的に変化したといえます。このデバイスにもう一度電子照射を行うと、図6 (c) に示すように、さらにオフ領域が広がります。一般にオフ領域はバンドギャップの増大とともに広がります。したがって、照射量の調節によって電気特性に現れるナノチューブのバンドギャップの大きさも制御できることが分かります。

これらの電気特性の著しい変化は、照射によって生成された欠陥準位的作用によるものです。しかし、ナノチューブのカイラリティや直径を制御したことと同等の効果を電気的特性において得ることができます。

今後の展開

カーボンナノチューブの低エネルギー照射欠陥の生成メカニズムやその原子構造はいまだ明らかではありません。欠陥の不思議な性質や欠陥によるデバイ

ス特性の変化を詳細に理解するためには欠陥構造の解明は不可欠です。また欠陥を利用したデバイスの可能性はFETのほかにも考えられます。照射損傷の応用の開拓にも積極的に取り組んでいきます。

■参考文献

- (1) <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube-j.html>
- (2) S. Suzuki and Y. Kobayashi: "Diameter dependence of low-energy electron and photon irradiation damage in single-walled carbon nanotubes," Chem. Phys. Lett., Vol. 430, pp. 370-374, 2006.
- (3) 鈴木・小林: "カーボンナノチューブの低エネルギー照射損傷," 電気学会電子材料研究会資料, EFM06-13, pp. 1-6, 2006.

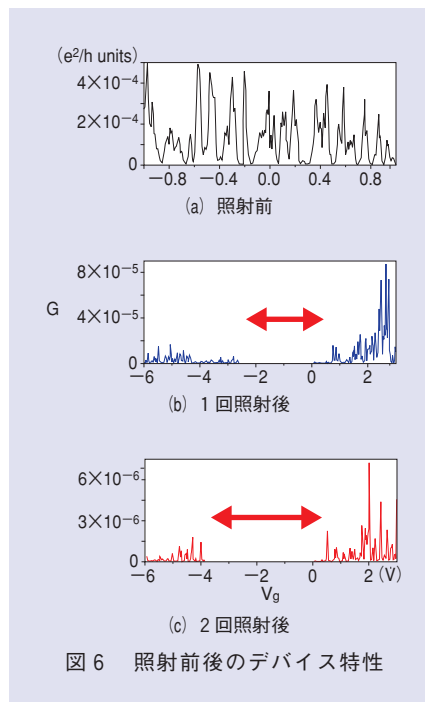


図6 照射前後のデバイス特性



(左から) 鈴木 哲 / 小林 慶裕

そもそも個々の単層ナノチューブ中の欠陥量を定量的に評価する適切な手法がまだありません。評価手法の開発を含め、課題に取り組んでいきます。

◆問い合わせ先

NTT物性科学基礎研究所
機能物質科学研究部
低次元構造研究グループ
TEL 046-240-3632
FAX 046-240-4711
URL <http://www.brl.ntt.co.jp/group/shitsuko-g/index-j.html>