

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）



世界で初めてカーボンナノチューブの局所的な温度分布を直接観察

解禁日：平成23年8月10日 午前0:00

平成23年8月8日

独立行政法人 物質・材料研究機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）の国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）のデミトリー・ゴルバーク主任研究者とペドロ・コスタ（現在アベイロ大学、ポルトガル）及びウジャール・ガウタム（現在ジャワハルラール・ネルー先端科学研究所 JNCASR、インド）らの研究グループは、走査トンネル顕微鏡プローブを持つ透過電子顕微鏡（TEM）を用いて、1本のカーボンナノチューブに電流を流しナノチューブ接合部における局所的な温度分布を動的に観察することに世界で初めて成功した。
2. カーボンナノチューブ（CNT）は、その小ささがゆえに電気的応答性等に優れており、次世代電子デバイスを構成する材料として最も有力視されている。デバイスを構成する際、その接合部は長時間駆動においても構造を保ち、かつ良好な接合を維持しなければならず、高い熱的かつ構造的安定性が求められる。CNTを用いたナノデバイスの接合部においても同様に高い安定性が必要となる。デバイスの大幅な性能劣化には接合部での局所的な温度上昇が原因となる場合があり、接合部での動的な温度の解明が必要であるが、これまで、CNTの接合部に電流を流す際に、どのような温度分布を持つのか、また、構造がどのように変化するのか、について全く知られていなかった。
3. 本研究では、CNT接合部に電流を流したときに起きる現象を、動的に観察することに成功した。TEM中で昇華性の硫化物（ $Zn_{0.92}Ga_{0.08}S$ 、昇華温度 $T_{sub}=928\text{ K}=655^{\circ}\text{C}$ ）で満たしたナノチューブ（直径130nm、長さ3.1 μm 、チューブの壁厚5nm）の両端を電極に接合し電流を流した。まず、電極との接触が悪いチューブ先端部が熱を持ち、ホットスポットと呼ばれる温度の高い領域が形成される。その後、ナノチューブは電極と均一に接合する。さらに電流を流し続けると、ナノチューブ自身が均一に加熱されてゆき、ホットスポットの位置はナノチューブのほぼ中央部に移動した。ホットスポットの領域ではチューブ内の硫化物が昇華するため、消失して空洞ができる。加熱時において、電極は室温に保たれているので、ホットスポットの先端位置と電極間との距離を目印にして、ナノチューブに沿った方向および断面方向の温度勾配を継続して観察することができた。観察は接合部が電気的に破壊されるまで終始行うことができる。その結果、チューブ中心での温度は928 K（655 $^{\circ}\text{C}$ ）、チューブ壁で1052 K（779 $^{\circ}\text{C}$ ）であることが世界で初めて確認された。
4. この方法を用いると、ナノレベルの分解能かつミリ秒の高速でCNT接合部における温度変化を観察することが出来るとともに、本手法を活用した局所的な温度分布の計測や画像化は、ナノデバイスの接合部評価法としての応用が期待される。
5. 本研究の成果は、日本時間2011年8月10日0:00（現地時間9日16:00）に英国科学雑誌「Nature Communications」オンライン版で公開される。

研究の背景

電気回路の接合部では、余分な接触抵抗を減らし低い抵抗に保つ必要があるが、そのためには、電極および接合部の材質を最適化することが重要である。長時間の駆動に耐えられるようにするため、電流に伴い電極材料が移動する現象を抑える工夫も必要となる。ナノ電子デバイスにおいても、接合部に要求される特性は同様であるが、サイズが極小であるために問題解決は容易ではなかった。

カーボンナノチューブ (CNT) はその優れた電子的、機械的および熱的な特性から、次世代の電子デバイスとしての応用が期待されている。CNT を電子デバイス回路として利用する際には、CNT の電極等の接合部における熱的な安定性が求められる。接合部での局所的な温度上昇がデバイスの性能を大幅に劣化してしまうことから、接合部での動的な温度解明が不可欠である。近年、特にナノチューブを加熱した時に誘起される局所的な温度を、個々の CNT で測定する必要が求められている。しかし、これまで CNT の接合部における微小な領域での温度分布を観察した報告例はない。

本研究では、走査トンネル顕微鏡プローブを有する特殊な試料ホルダーを組み込んだ透過電子顕微鏡 (TEM、加速電圧：300 kV) を用いて、 $\text{Zn}_{0.92}\text{Ga}_{0.08}\text{S}$ 化合物 (昇華温度：928 K=655°C) を内含した CNT を連続的に加熱しながら、チューブ内の化合物の局所的な昇華過程を動的にその場観察することにより、ナノチューブの温度分布を測定することに成功した。

成果の内容：

CNT 接合を形成するために、硫化物を封入した CNT の両端を、金属電極 (Au もしくは W) にゆっくりと押し当て、毎分 1V 以下のゆっくりとした加熱速度で電圧を印加した。接触が確認された後、さらに電圧を印加したところ、CNT と電極の接合付近で硫化物の昇華が観察された。電流が $50\mu\text{A}$ (しきい値電流) に達すると、CNT の中心部から端部に向けて硫化物が、1 秒以内の短時間で移動をする。このとき、昇華ガスが作る空洞は、コア-シェル構造を保って移動する。こうした現象は、抵抗加熱によって生じる高温部 (ホットスポット) が、端部から中央へ移動したことを示している。図 1 に、ホットスポットの移動を撮影した透過電子顕微鏡写真を示す。

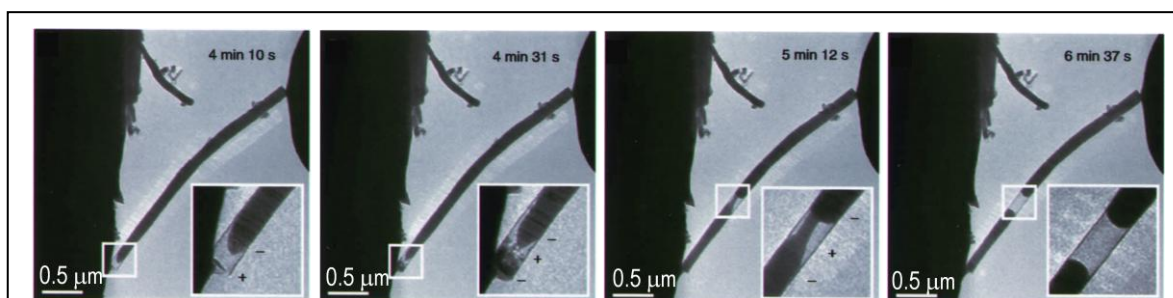


図 1 硫化物を満たしたカーボンナノチューブの両端を金電極に接合し、加熱した透過電子顕微鏡観察結果。

図 1 左図から右図にいくほど、ホットスポットが端部から中央部に移動している。挿入図はナノチューブにおけるホットスポットの拡大写真である。硫化物が昇華してできた空洞が温度を表すマーカーとして機能している。チューブが電極と均一に接合された後は両端の電極はヒートシンク (放熱器：熱を放散させて温度を下げる) として働き、電極の温度は室温に保たれる。

加熱速度が速すぎると、CNT は熱を逃がすことができず、ホットスポットはチューブ全体に広がってしまう。逆に、ゆっくりと加熱をすると熱が逃げ、硫化物は針のような形状 (図 2a) を形成する。この現象は、CNT 内で微細構造を形成する手法として応用ができる他、CNT の長手方向およ

び半径方向の温度勾配を推定するのも利用できる。CNTの加熱により、ナノチューブの直径方向に、双曲線型の温度分布が形成されていると仮定すると、壁の内側が最高温度を示し、CNT中心部が最低温度を示すことになる(図2b)。針状の硫化物表面の温度は、昇華温度と同じ928 K (655°C)と考えられるので、CNTに沿った温度勾配を0.7 K/nmと仮定すると、直径方向の温度分布を求めることができる。その結果、CNT中心部の温度が907 K (634°C)と推察され、一方CNT壁内側の温度は、1052 K (779°C)と推察された。これにより、半径方向の温度勾配は、2.5 K/nmであることが明らかになった。また、半径方向に加え、外挿法によりCNTに沿った温度分布も求めることができる。このように、加熱に伴う昇華現象を観察することで、CNT内側の温度および温度勾配を求めることが可能である。

波及効果と今後の発展：

本手法は電子顕微鏡を用いて、CNT内における温度や熱勾配を簡単に迅速に推測することができる特徴を有する。本手法を活用した局所的な温度分布の計測や画像化は電気回路の接合部の評価法としての応用が期待される。

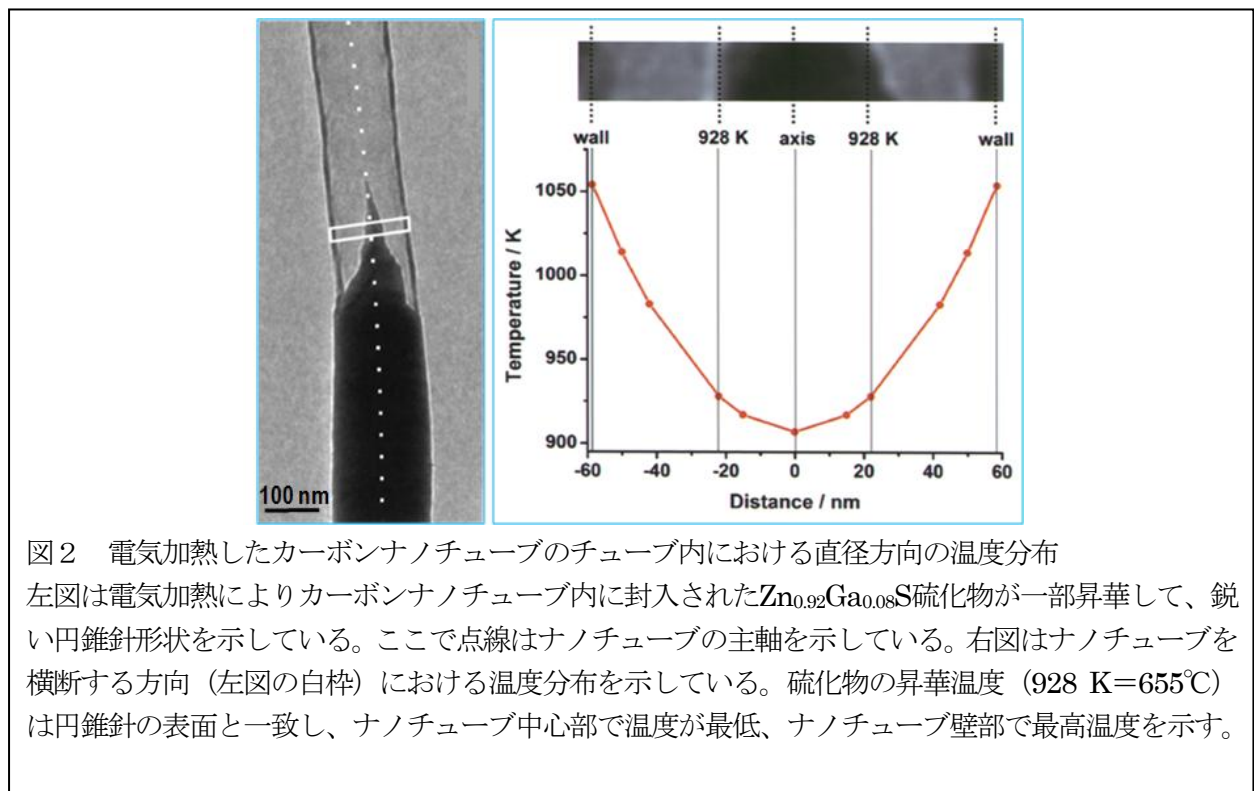


図2 電気加熱したカーボンナノチューブのチューブ内における直径方向の温度分布

左図は電気加熱によりカーボンナノチューブ内に封入された $Zn_{0.92}Ga_{0.08}S$ 硫化物が一部昇華して、鋭い円錐針形状を示している。ここで点線はナノチューブの主軸を示している。右図はナノチューブを横断する方向(左図の白枠)における温度分布を示している。硫化物の昇華温度(928 K=655°C)は円錐針の表面と一致し、ナノチューブ中心部で温度が最低、ナノチューブ壁部で最高温度を示す。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

Dmitri Golberg (デミトリー・ゴルバーグ)

独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

ナノチューブユニット長 (英語対応)

TEL: 029-860-4432、FAX: 029-851-6280

E-Mail : GOLBERG.Dmitri@nims.go.jp

板東 義雄

独立行政法人物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)

無機ナノ構造ユニット長 (日本語対応)

TEL: 029-860-4426、FAX: 029-851-6280

E-Mail : BANDO.Yoshio@nims.go.jp

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

用語の説明

STM 機能を持った透過電子顕微鏡

透過電子顕微鏡において通常試料を設置する場所に、ナノメートルの精度で自由に動かすことのできる探針を設置してある装置で、この探針を利用して 1 本のナノチューブから電気特性や機械特性を測定することのできるよう工夫されている。

カーボンナノチューブ(CNT) :

炭素原子から成る六員環ネットワークを筒状にした細長い物質。直径は 0.4 から数十 nm であるが、長さは数 μm 以上、数 mm に達することもある。構成元素が炭素であるにもかかわらず、よく知られるダイヤモンドや黒鉛とは全く異なる性質を持っており、様々な応用が期待される材料。

ホットスポット

物質の内部温度が、局所的に高温になった部分を指す。急激な発熱現象や、熱伝導度の異なる材料が組み合わせられた場合に発生する。

昇華

温度の上昇に伴って、固体が気体に変化する現象を言う。今回は固体の硫化物が気体に変化したときに現れる空壁の動きに注目した。

ケルビン温度 (K)

温度の単位で、273.15 K (ケルビン) は摂氏温度で 0°C に対応する。