

『プラズマと物質科学』の研究討論会

プラズマ利用ナノ物質創製による  
新領域エネルギー工学/電子工学への挑戦

畠山力三、平田孝道

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻

<共同研究者>

鄭 求桓

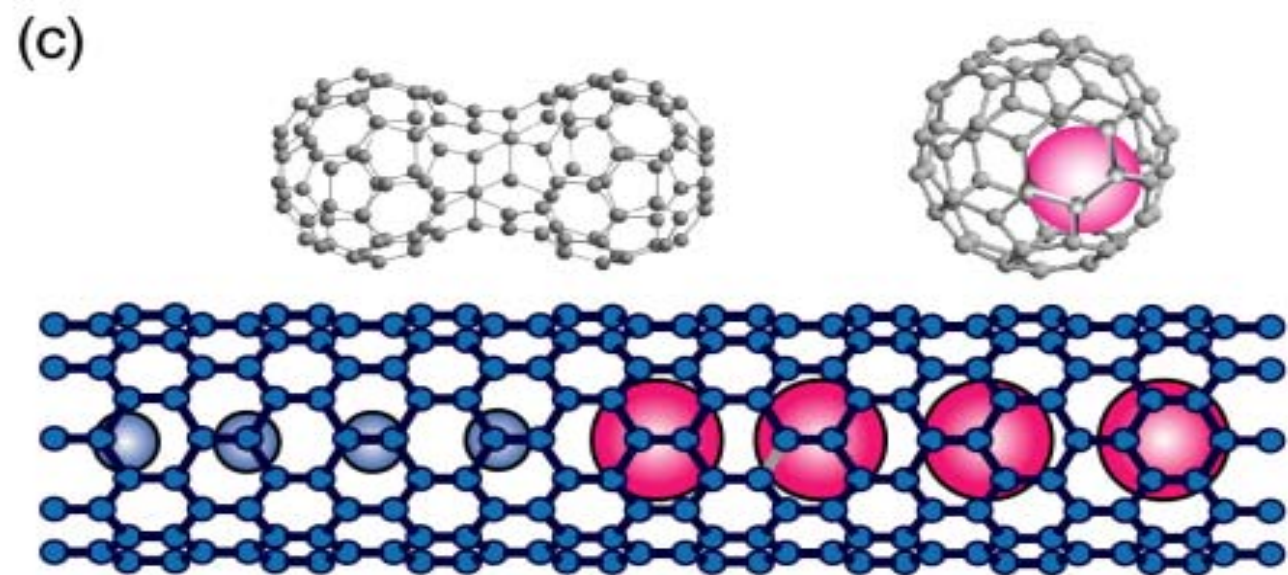
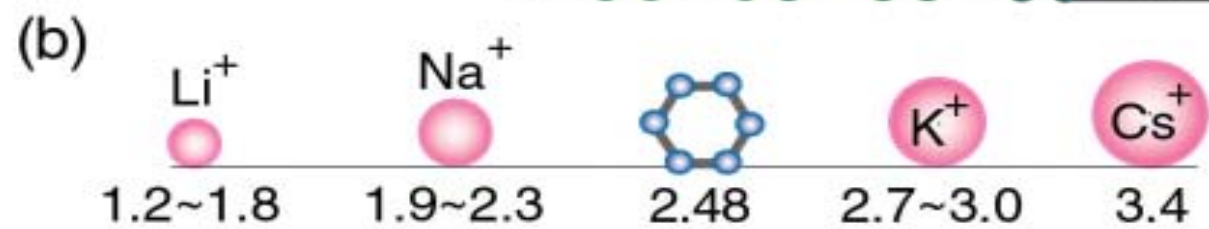
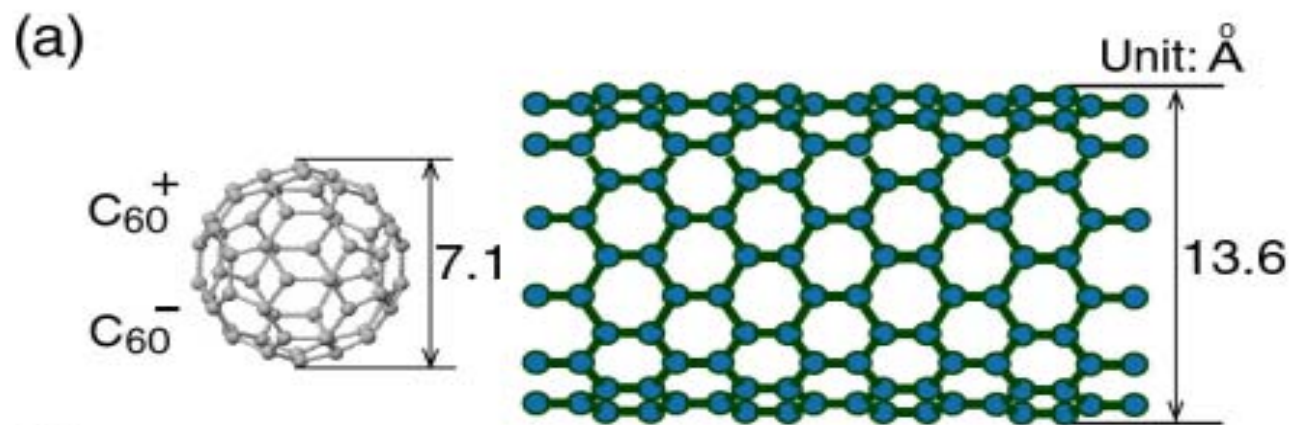
佐竹信彦

田路和幸

川添良幸

笠間泰彦

表 研次



## 異質量異極性イオンプラズマ

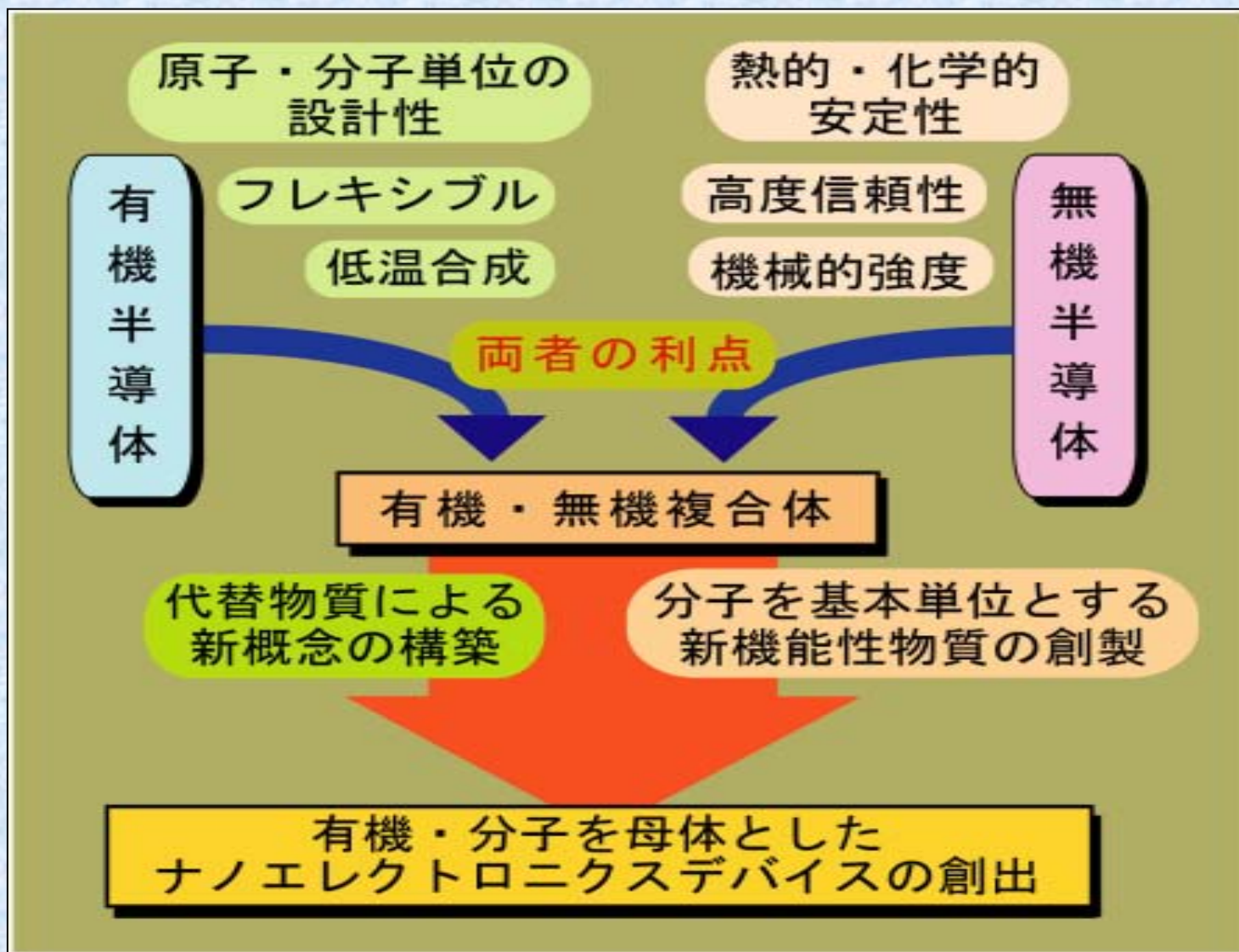
負イオンプラズマ物理の新しい切り口はないか  
巨大負イオンの局所生成  
アルカリ - フラーレンプラズマ



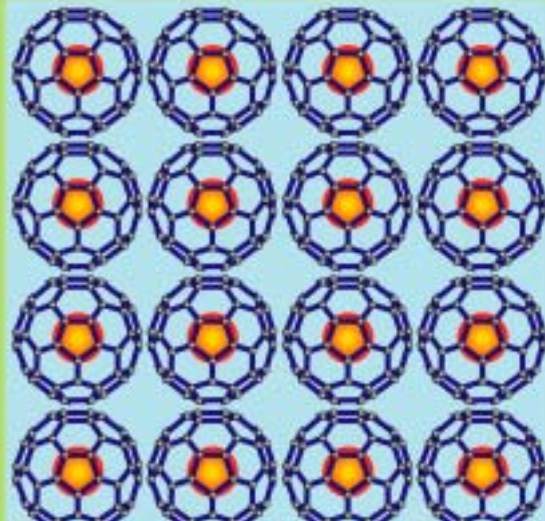
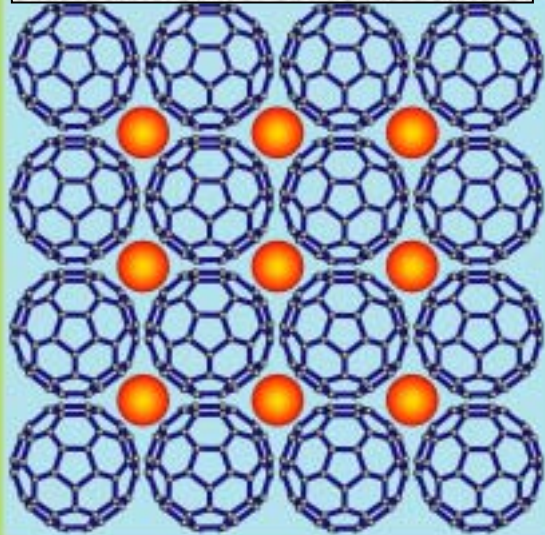
金属内包フラーレンの高効率形成と原子内包化機構の  
解明

原子列、分子列、異種原子列接合、原子・分子列接合  
を内包したカーボンナノチューブの形成

# 事業化する技術・製品の学術的背景



アルカリ金属C<sub>60</sub>化合物



原子内包フラーレン結晶

原子内包化 ( A@C<sub>60</sub> ) の効能

K<sub>3</sub>C<sub>60</sub>は転移温度18 Kで超伝導体となる

結晶内部への酸素混入による水酸化物形成

C<sub>60</sub>への電荷移動を阻害

特性消失

大気中で安定

内包原子の選択による電子状態制御  
：電子授受増強、特異な高反応性  
新物性発現

安定かつ制御性に優れた新機能性  
分子ナノエレクトロニクスデバイスの実現

太陽電池  
効率 35%

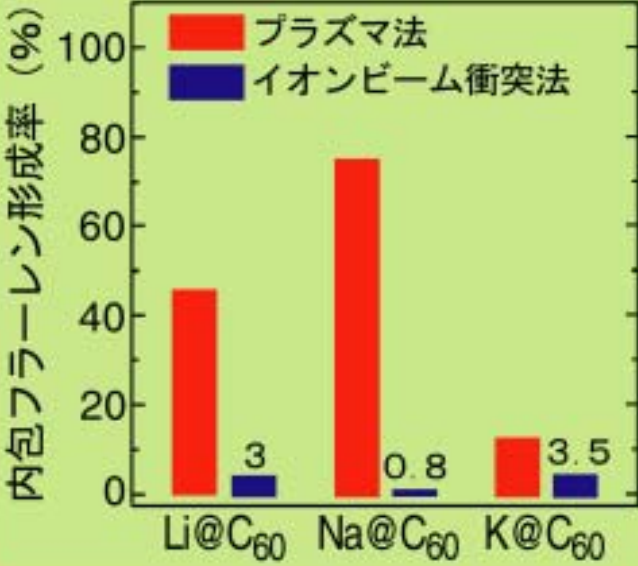
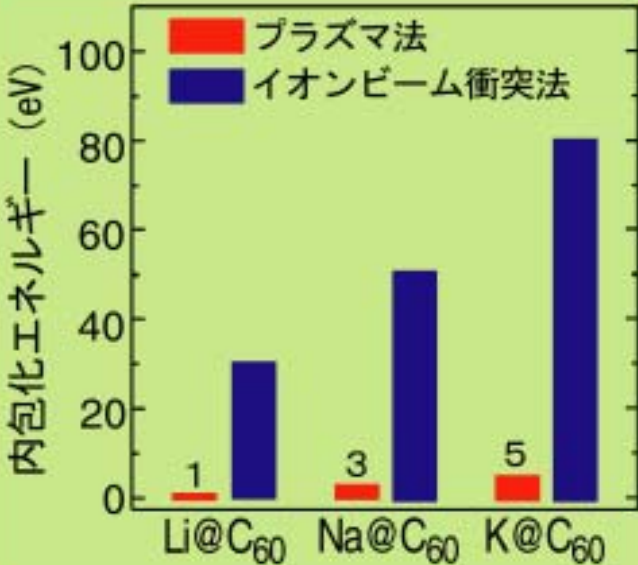
高温超伝導体  
転移温度 100K

分子磁性体

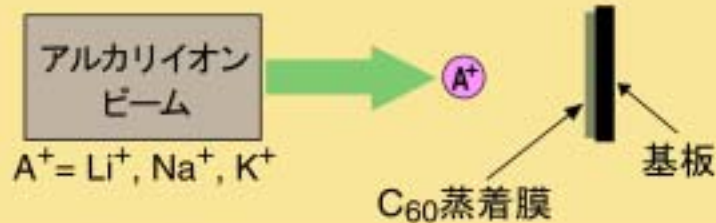
光学材料

F E T

# 東北大方式（プラズマ法） の独創性及び優位性

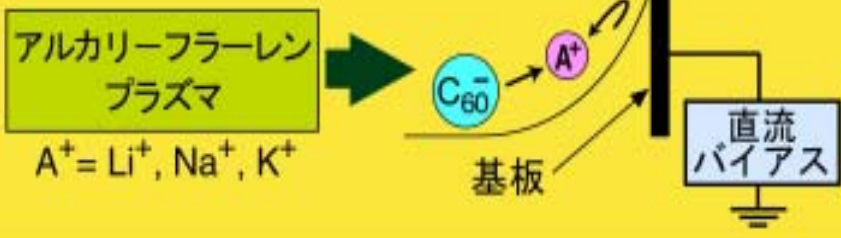


## イオンビーム衝突法



イオン - 中性分子 → 相互作用 - 小

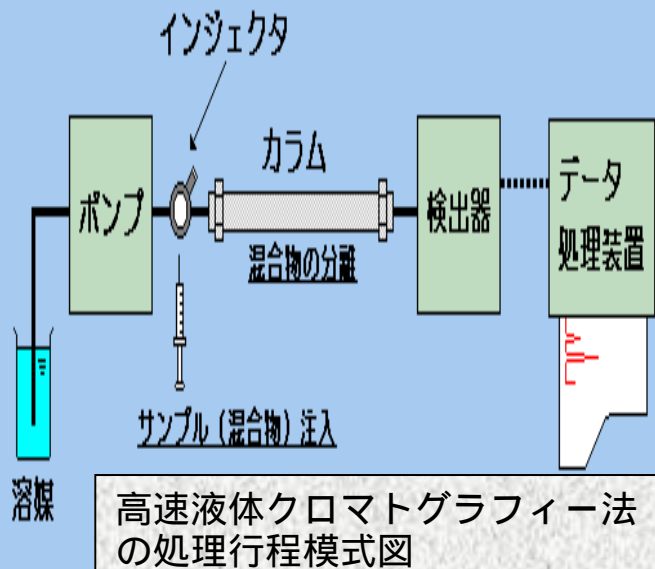
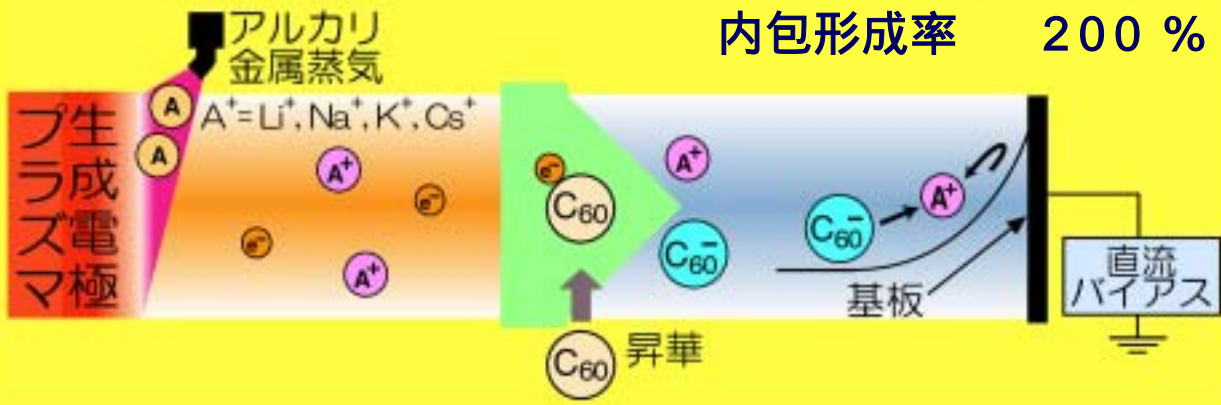
## プラズマ法



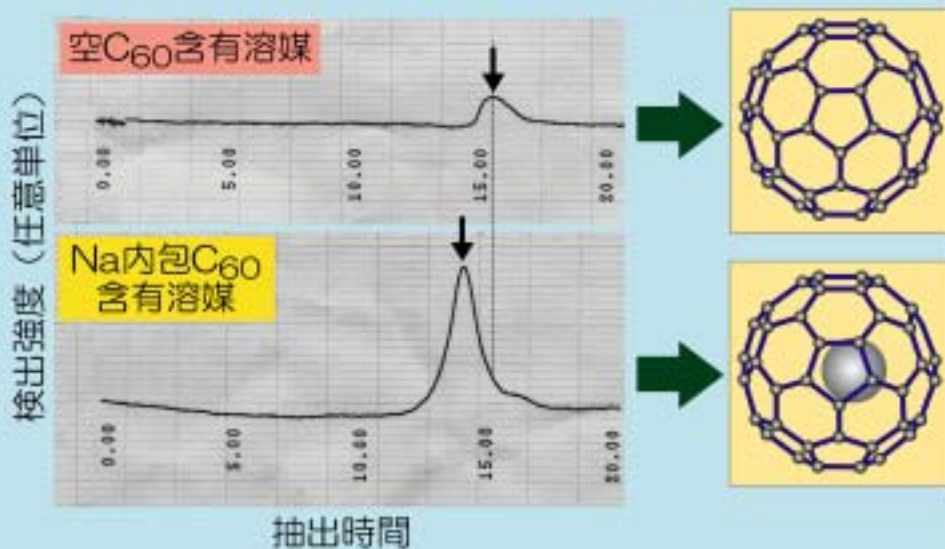
イオン - イオン → 相互作用 - 大

# アルカリ金属内包フラーレン形成用プラズマ装置

内包形成率 200 %



## 高速液体クロマトグラフィー法による抽出・分離



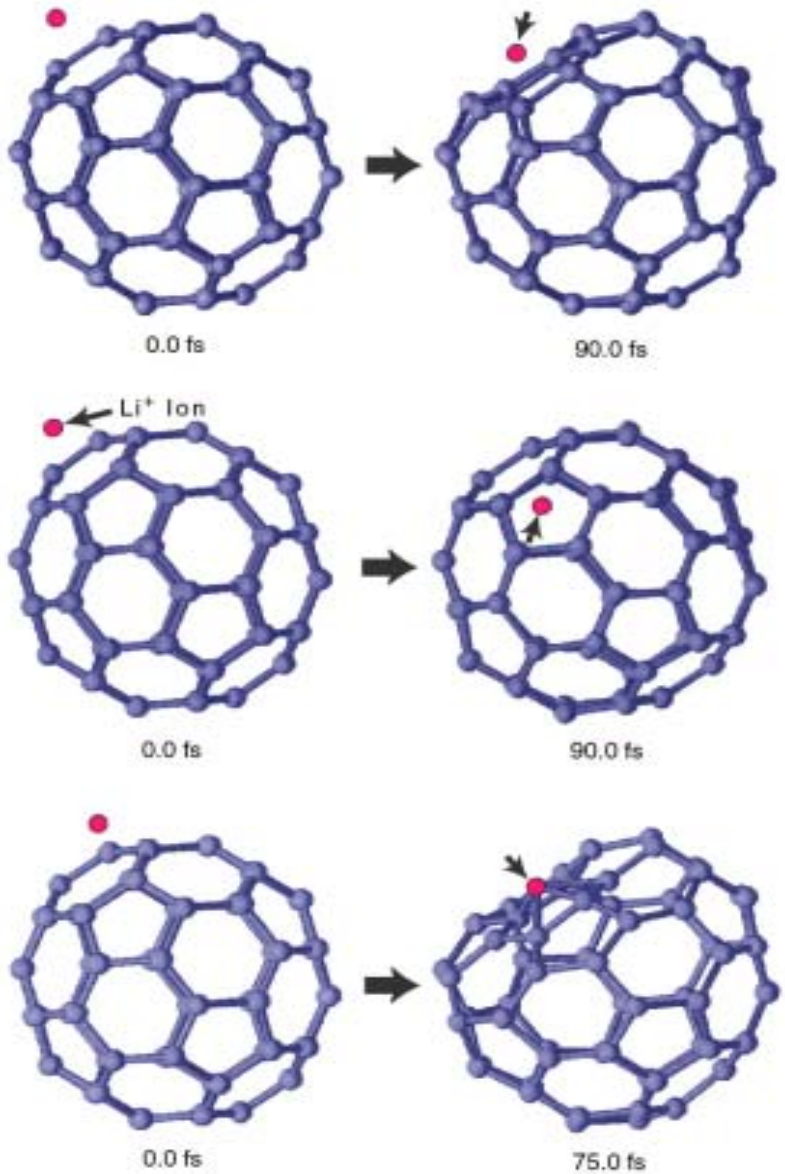
## 第一原理分子動力学法による Li@C<sub>60</sub> 形成過程のシミュレーション結果

運動エネルギーが KE = 1 eV の場合には、六員環中央へ入射したにもかかわらず、C<sub>60</sub> ケージが歪むだけである。

KE = 5 eV の運動エネルギーを持つ Li<sup>+</sup> イオンを C<sub>60</sub> ケージ内の六員環の中央へ入射した場合、容易に Li@C<sub>60</sub> が形成される。

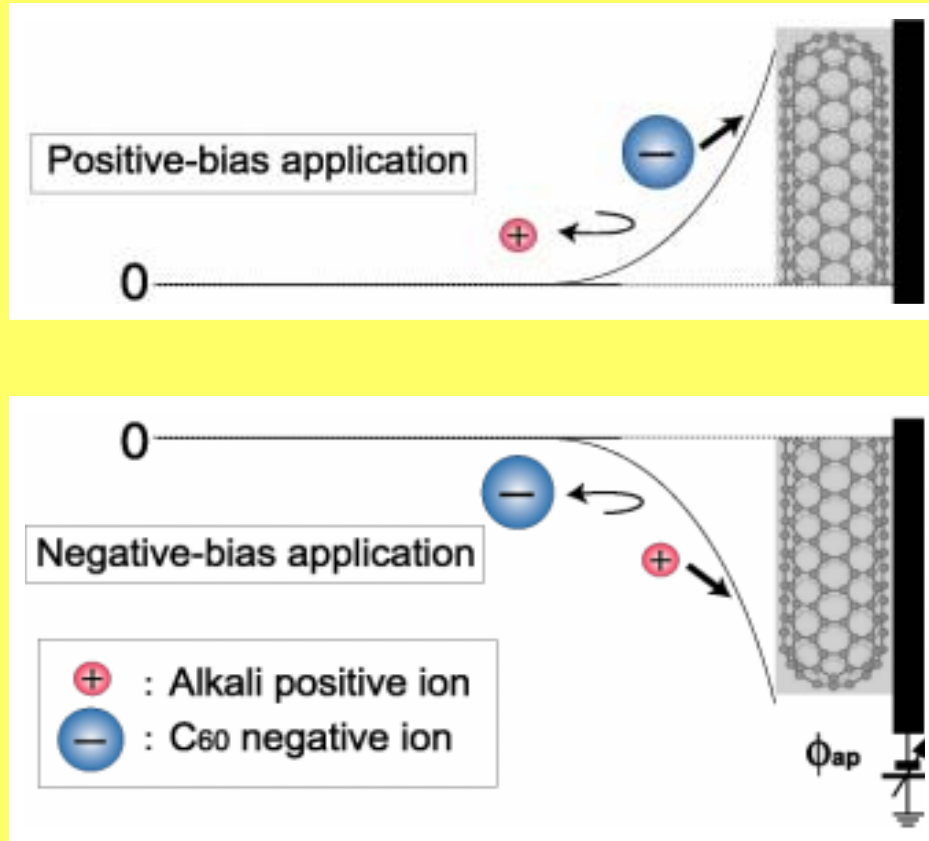
KE = 5 eV で C - C 結合部へ入射した場合も、C<sub>60</sub> ケージを大きく歪ませる結果が得られている。

C<sub>60</sub> ケージを激しく歪ませることにより、六員環中央へ入射した Li<sup>+</sup> イオンが KE = 5 eV よりも低いエネルギーで内包される可能性も大いに考えられる。





# Controllable plasma ion irradiation



Schematic illustration of selective ion irradiation

## Controllable ion irradiation

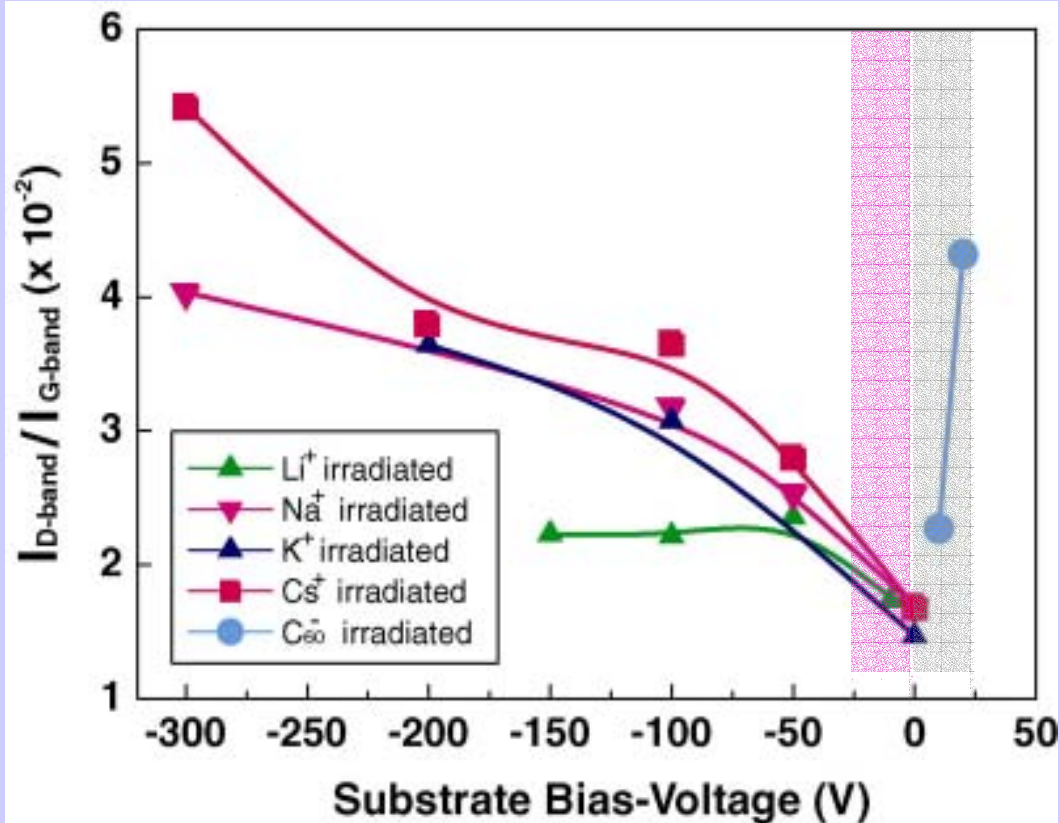
### (a) Positive bias-voltage application

- $0 \text{ V} < \phi_{ap} < 50 \text{ V}$
- C<sub>60</sub> negative ion irradiation

### (b) Negative bias-voltage application

- $-300 \text{ V} < \phi_{ap} < 0 \text{ V}$
- Alkali(Li, Na, K, Cs) positive ion irradiation

# Applied bias-voltage vs. ( $I_D / I_G$ )



## Deeply negative-bias is applied

Alkali positive-ion impact

Intensity ratio ( $I_D/I_G$ ) increases

Increased defect, disorder  
(= Open end, tube bending)

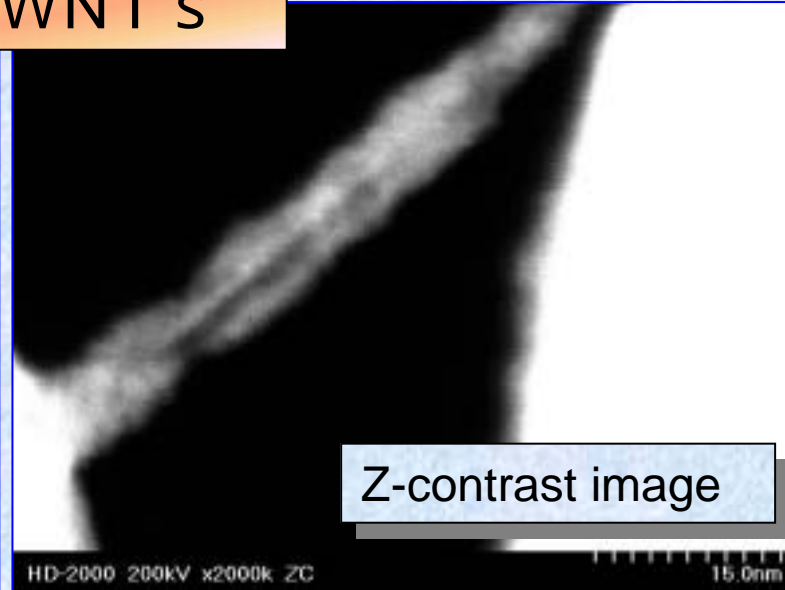
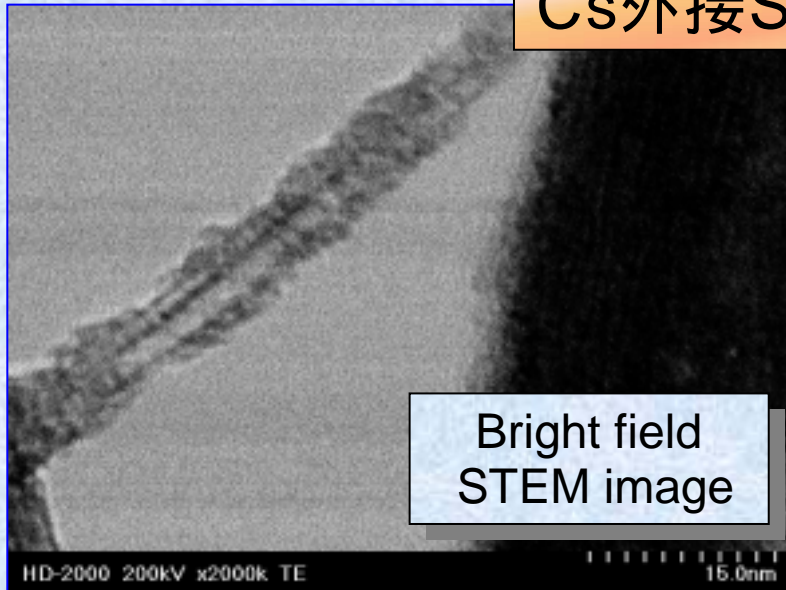
## In case of positive-bias application

$\text{C}_{60}$  negative-ion impact

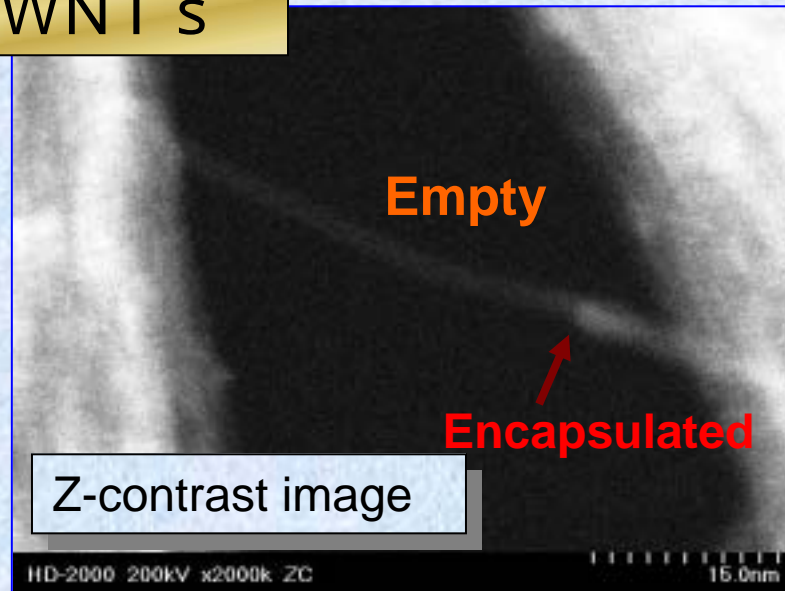
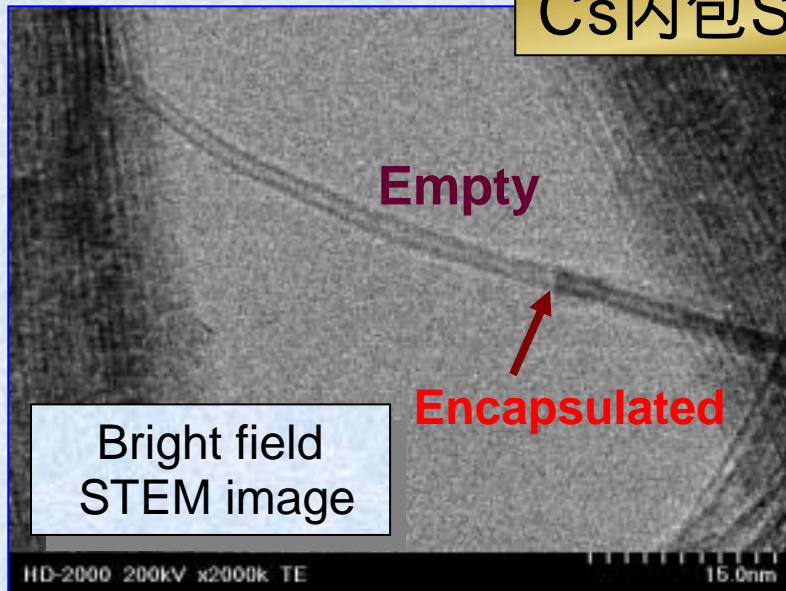
High ( $I_D/I_G$ ) at relatively low  $|V|$

Structural modification  
by *Momentum transfer*

### Cs外接SWNTs



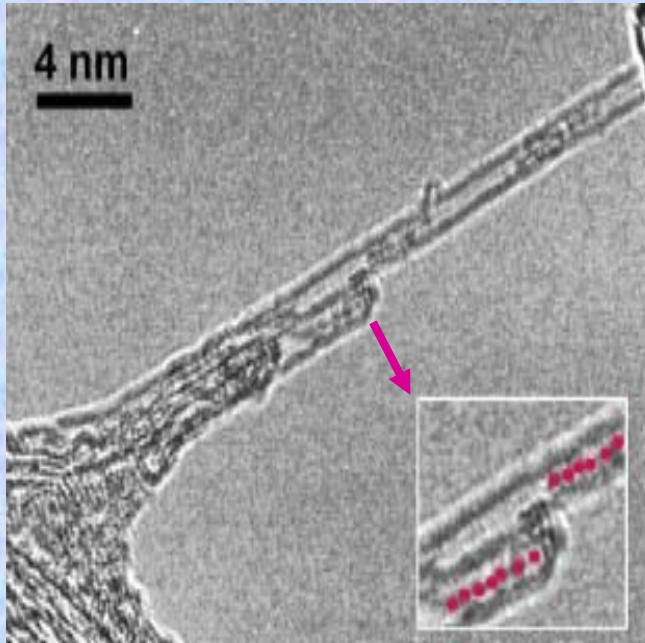
### Cs内包SWNTs



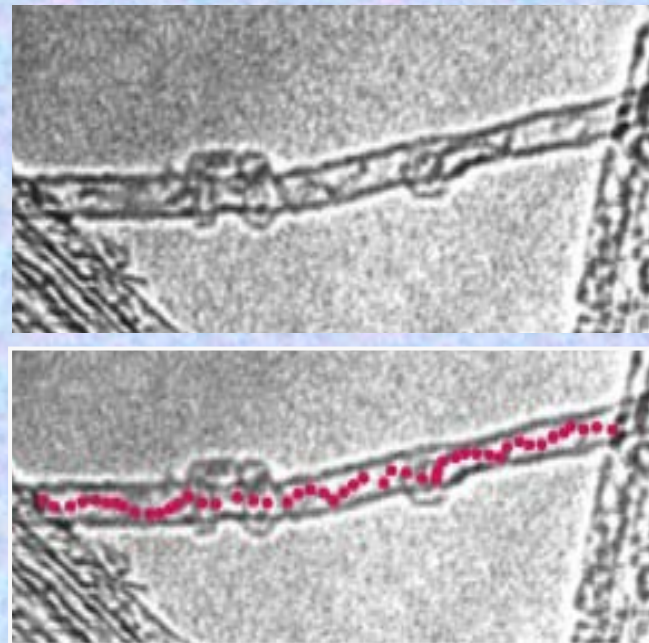
STEM (HD2000, Hitachi, 0.23 nm resolution)

# Cs内包SWNTsの内部構造変化

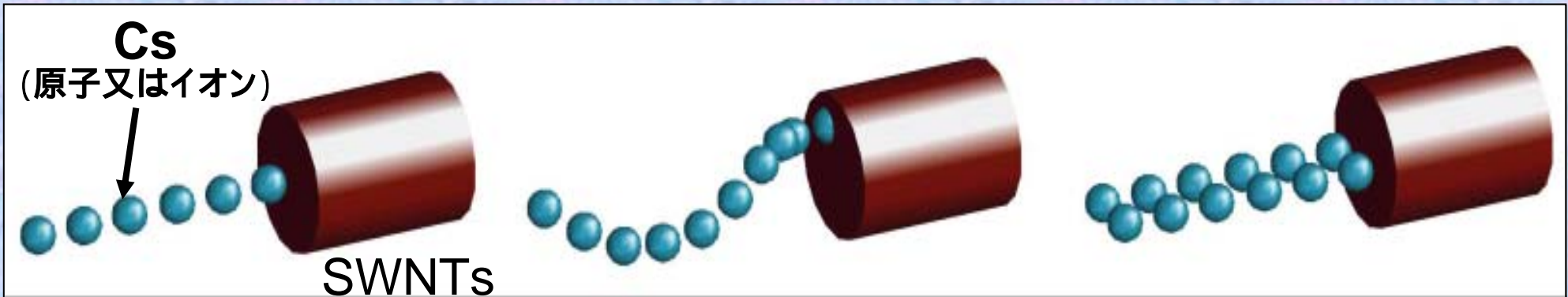
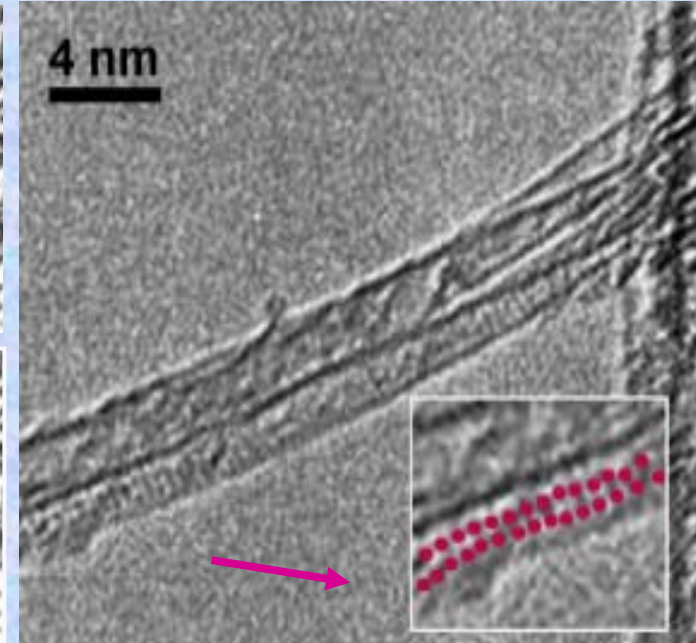
## Linear configuration



## Spiral configuration



## Crystallization



# *Ab-initio* study of Cs encapsulation in SWNTs

(a) Method: *ab initio* ultra-soft pseudo-potential relaxation

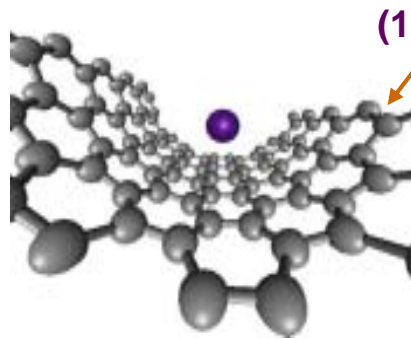
(b) Number of atoms : 99 C atoms and 1 cesium

Center of the 6-ring

Above the C-C bond

Above the C atom

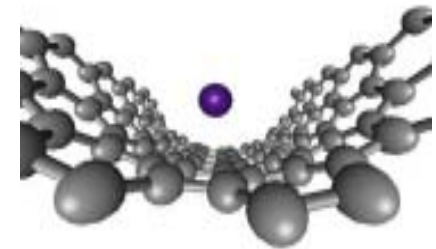
Inside the tube



- 0.646 eV

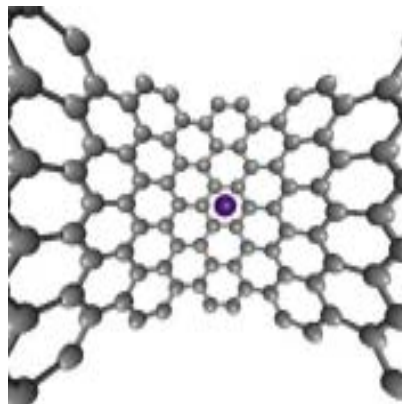


- 0.654 eV

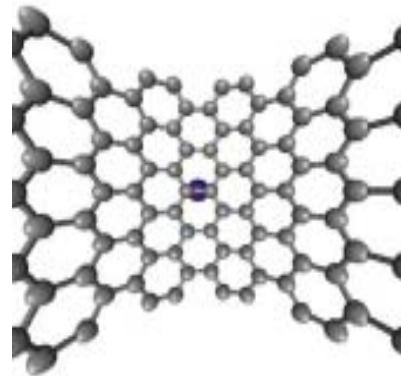


- 0.644 eV

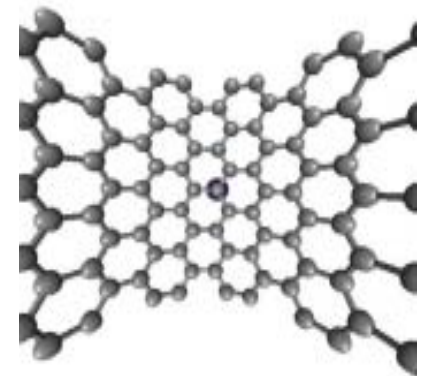
Outside the tube



- 0.525 eV



- 0.480 eV



- 0.472 eV

# 結 論

## • 異種異極性イオンプラズマの生成

- 正・負イオンプラズマ
- 安定な強いプラズマシース電場

## • イオン照射によるナノチューブの構造制御

- ナノチューブの湾曲及び切断(開口形成)のような構造変形発生
- ナノチューブの構造変形度( $I_D/I_G$ )は、プラズマイオン照射エネルギーの増加に伴い上昇

## • 基板バイアスによる正・負イオンのナノチューブへの内包

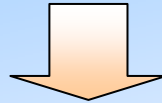
- 単層カーボンナノチューブへの初めてのアルカリ金属単体内包実証
- 内包されたCsは、線状、螺旋状、結晶状等の種々の内部空間配置を構成
- 単層カーボンナノチューブへのフラーレンの内包
- フラーレン内包率はプラズマ密度の増加に伴い上昇

## • 選択的バイアス印加による新規構造ナノチューブ形成

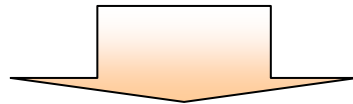
- PN接合構造を内包した単層カーボンナノチューブの形成
- ナノスケール電子素子への高い応用可能性

# 研究の背景と目的

- ・CVD, プラズマCVD法によるカーボンナノチューブ(CNTs)形成.

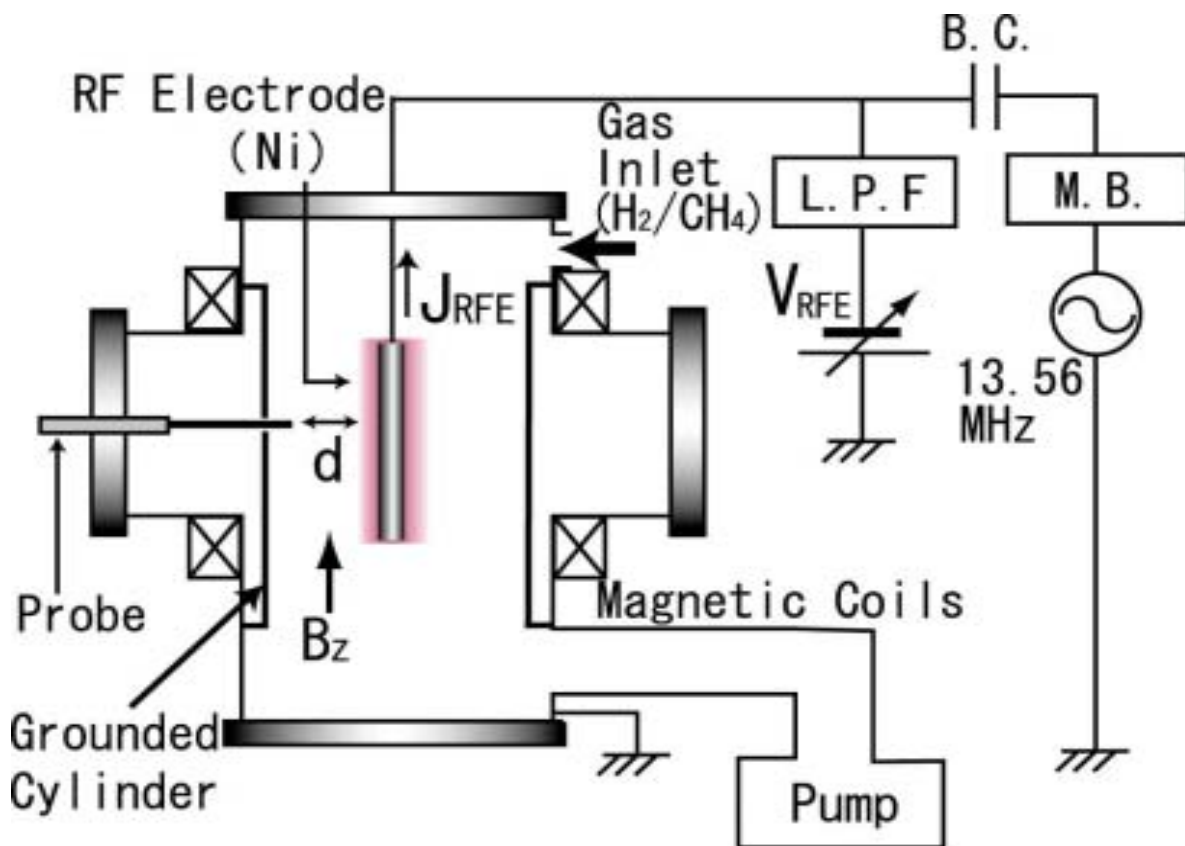


- ・プラズマパラメータとの相互関係並びに形成過程・機構が不明.
- ・CNTs応用のために, 形成されるナノチューブの構造を制御する必要がある.



- ・比較的制御性に優れたRFグロー放電反応性プラズマによるカーボンナノチューブ形成パラメータ領域・メカニズムの解明.
- ・プラズマを積極的に制御し, 高配向, 解束状単独成長のカーボンナノチューブ形成.

# 実験装置と条件



実験装置図

## 主な実験条件

ガス圧  $P_{GAS}$ :  $1 \times 10^{-2} \sim 10$  Torr

混合ガス比:  $P_{CH_4}/P_{H_2} = 10/0 \sim 0/10$

RF入射電力  $P_{RF}$ : 100 ~ 1000 W

成膜時間: 15 min.

RF電極の材質: Ni

プローブ-RF電極間距離:  $d$

RF電極温度:  $T_{RFE} = 600 \sim 700$

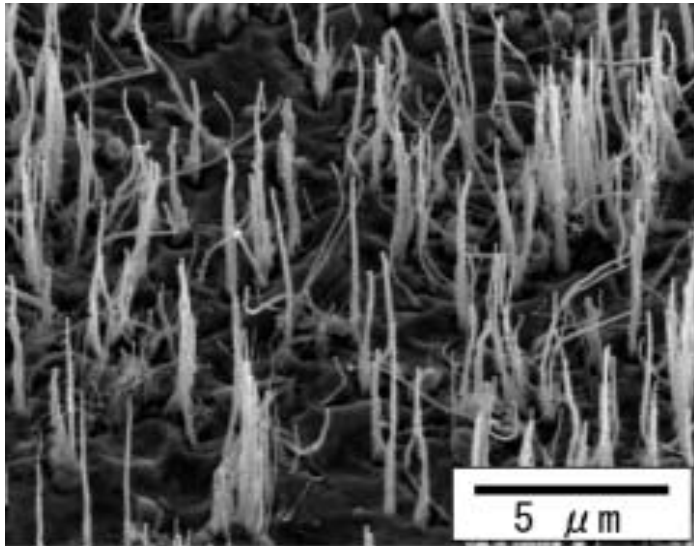
印加磁場:  $B_z = 0 \sim 340$  G

RF電極の直流電位:  $V_{RFE}$

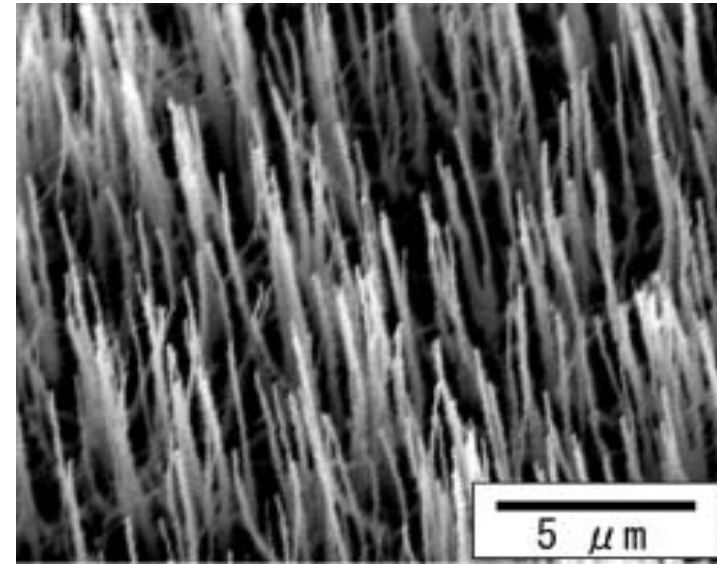
RF電極に流入する電流密度:  $J_{RFE}$



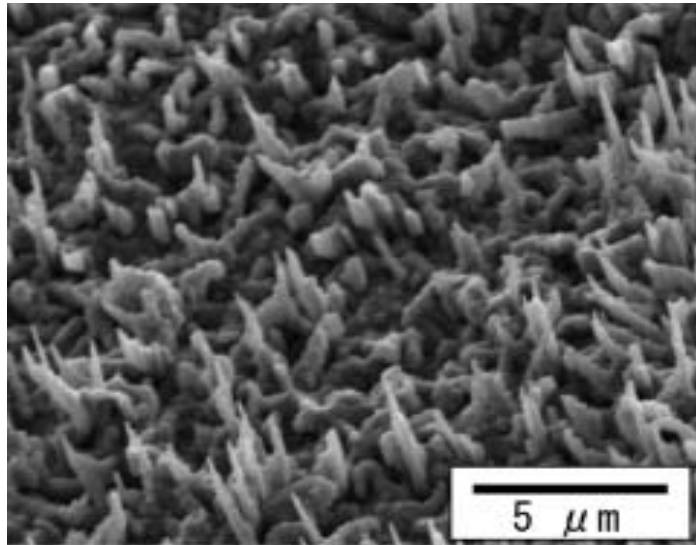
# $J_{RFE}$ , $V_{RFE}$ の変化に対する CNTs 形成の様子



$$J_{RFE} = 0 \text{ mA/cm}^2 \quad V_{RFE} = -180 \text{ V}$$



$$J_{RFE} = 1.5 \text{ mA/cm}^2 \quad V_{RFE} = -235 \text{ V}$$



$$J_{RFE} = 4.0 \text{ mA/cm}^2 \quad V_{RFE} = -570 \text{ V}$$

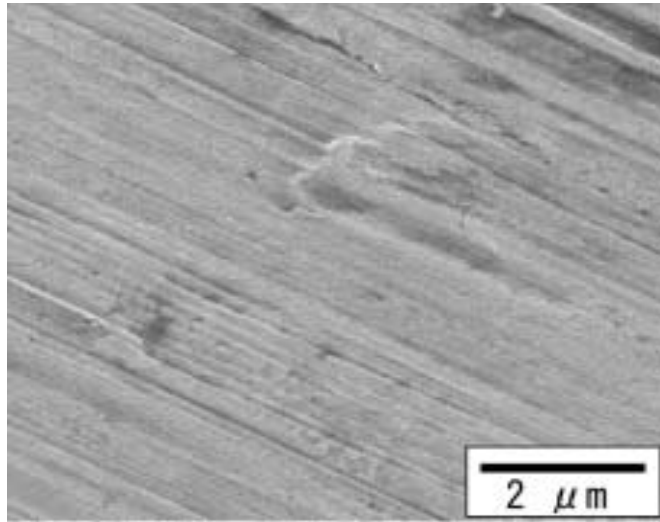
$$P_{GAS} = 0.5 \text{ Torr}$$

$$P_{CH4} / P_{H2} = 9 / 1$$

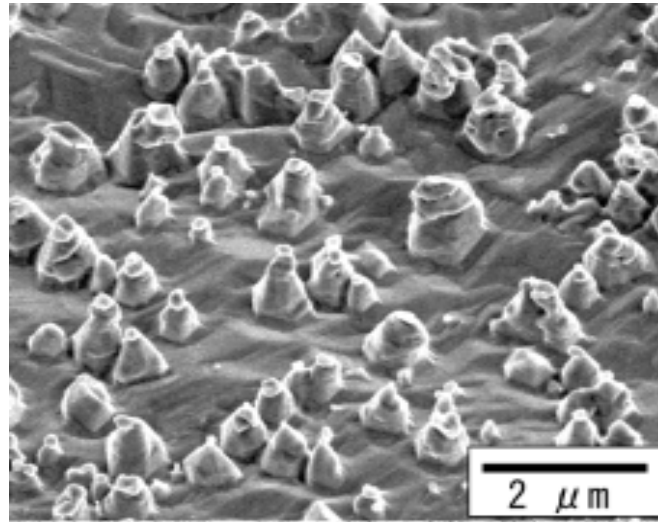
$$P_{RF} = 1000 \text{ W}$$

$$B_z = 340, 170 \text{ G}$$

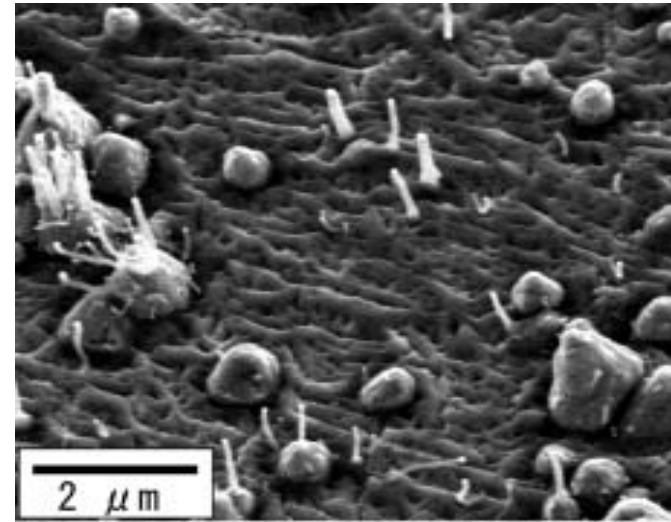
# CNTs成長の時間的变化( $B_z = 340 \text{ G}$ )



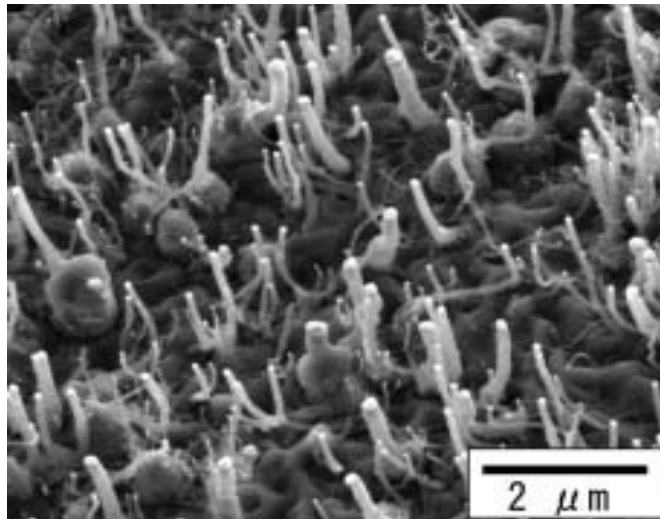
Ni基板



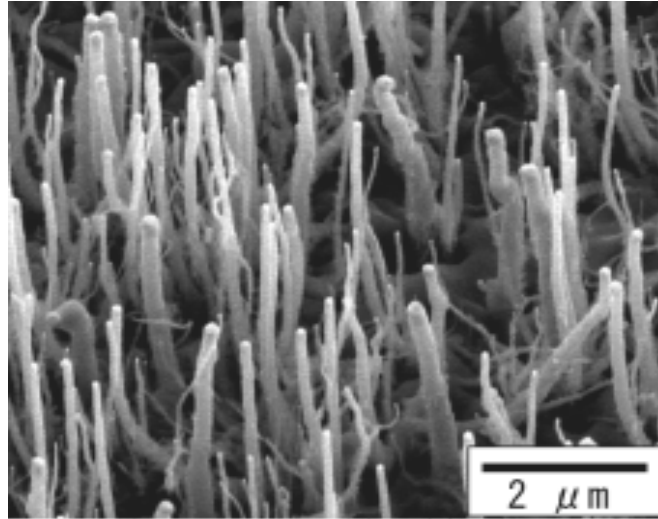
15分間のAr照射を行った基板



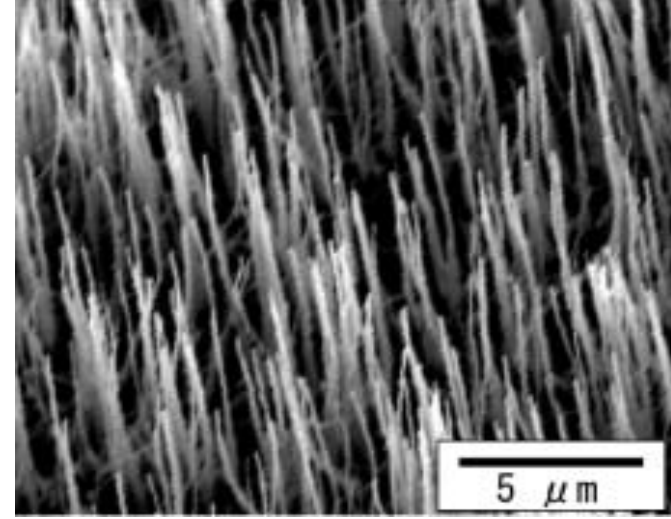
t = 1 min



t = 3 min



t = 7 min



t = 15 min

# まとめ

- ・外部印加磁場( $B_z$ )の磁力線が高周波電極表面に平行な形態(マグネトロン型)とすることにより、**プラズマの閉じ込め向上とCNTs形成を促進させた。**
- ・高周波電極に流入する**電流密度( $J_{RFE}$ )および電極電位( $V_{RFE}$ )と形成されるCNTsの密度の間に密接な関係があることがわかった。**  
このことによりCNTsの形成には、前駆体となる物質( hidrocarbon や多面体状カーボンクラスター等)の形成と均一な拡散および $V_{RFE}$ により形成されるイオンシース電場加速によるイオンの衝撃が、その成長に大きく寄与していると考えられる。