

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054014

研究課題名（和文） カーボンナノチューブのメカニクス

研究課題名（英文） Study on carbon nanotube mechanics

研究代表者

秋田 成司 (AKITA SEIJI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60202529

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブデバイスの高機能化を実現するためには静的な電気的機械的物性だけでなく、構造変形過程や熱伝導等の格子振動の伝搬といった動的過程におけるメカニクスに関して、本研究では、1) 機械的エネルギーの散逸機構の解明、2) 熱伝導および格子振動の伝搬の解析、3) ナノチューブの塑性変形や接合の動的過程の解明、4) ナノチューブのトポロジカルな欠陥の動的過程と電気伝導の関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to realize high performances of carbon nanotube (CNT) devices, understanding of the dynamics in the structural-change process and the lattice-vibration transport in the thermal transport in addition to the static electromechanical properties is necessary. We have investigated that 1) an energy dissipation mechanism for a resonant vibration of CNT cantilevers from their Q factors, 2) the lattice-vibration transport from the thermal transport properties, 3) the dynamics of plastic deformation and junction formation of CNTs by direct observation, and 4) the relationship between the electrical properties and topological defects by analyzing electrical properties in the dynamics process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	22,100,000	0	22,100,000
2008年度	18,900,000	0	18,900,000
2009年度	17,900,000	0	17,900,000
2010年度	17,200,000	0	17,200,000
2011年度	10,500,000	0	10,500,000
総計	86,600,000	0	86,600,000

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノチューブ・フラーレン、電子顕微鏡、ナノマシン、超精密計測、格子欠陥、塑性変形、電気伝導、接合

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは、その優れた電気的機械的特性からナノスケールの電子デバイスを構築する上で無くてはならない材料の一つである。ナノチューブデバイスを高機能化しその応用範囲を広げていくためには基

本的な機械的特性（ナノメカニクス）や熱伝導特性の理解が必要不可欠である。これまで申請者らは、高度なマニピュレーション技術を駆使して一本のナノチューブの塑性変形等を含む静的なナノメカニクスについて検討を行ってきた。この結果、ナノチューブに

10^8A/cm^2 の高い電流密度を加えることでナノチューブが昇華する際に様々な加工が可能であり、ある制御された電流密度域では外部からストレスを加える事で塑性変形が生じたりナノチューブ間で接合を形成する事を明らかにしてきた。

さらなる CNT デバイスの高性能化のためには、これらのような静的な挙動だけでなく、構造変形過程や熱伝導等の格子振動の伝搬といったナノメカニクスの動的過程に関する理解も必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究ではナノチューブのナノメカニクスの動的過程を解明することを目的とし、以下の項目について検討を進めた。

- (1) 機械的エネルギーの散逸機構の解明
- (2) 熱伝導および格子振動の伝搬の解析
- (3) 塑性変形・接合のダイナミクス
- (4) ナノチューブの欠陥と電気伝導

3. 研究の方法

(1) 機械的エネルギーの散逸機構の解明

片持ち梁構造ナノチューブの共振スペクトルを外部擾乱を除去した環境で計測し機械的エネルギーの散逸過程を解析する。ここで、エネルギー散逸と層間相互作用の関係およびエネルギー散逸と欠陥の関係について、ナノチューブに局所的に欠陥を導入しその影響を調べる。さらに、外部へのエネルギー損失機構を明らかにするために様々な環境下で振動計測可能な測定系を開発し気体および液体による損失について検討する。

(2) 熱伝導および格子振動の伝搬の解析

欠陥を導入したナノチューブの熱伝導度から、欠陥によるフォノンの散乱過程を検討する。さらに温度変化の過渡応答から欠陥の有無による格子振動の伝搬過程を解析する。温度変化の過渡応答については、パルス状の電力印加によるジュール加熱だけでなく熱誘起励振法による周波数応答から熱緩和時間や界面熱抵抗についての情報を抽出する。

(3) 塑性変形・接合のダイナミクス

各種歪み条件下における変形のダイナミクスおよび接合のダイナミクスを詳細に検討する。さらに、電子線等で局所的に欠陥を導入したときの変化についても検討する。

(4) ナノチューブの欠陥と電気伝導

弾性歪みと非弾性歪みの様なボンドスイッチがおこった系での電気伝導の違いを検討し、項目1の機械的なエネルギー散逸過程との関連について検討を進める。接合形成/切断時の電気伝導過渡特性についても同様に評価する。

さらに、それぞれの項目について分子動力学計算を用いて理論的に検討を加え詳細なメカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 機械的エネルギーの散逸機構の解明

片持ち梁構造のナノチューブが共振時の振動スペクトルを電子顕微鏡および光学顕微鏡用低温ステージを用い低温で計測し、機械的なエネルギー散逸が低温で抑圧されるがヤング率の変化が小さいことから音速（フォノンの平均速度に相当）の温度依存性は小さいことがわかった。さらに、vdW 界面および欠陥の影響、エネルギー散逸と層間相互作用の関係を調べるため、2層ナノチューブ等の多層ナノチューブについての検討を進めた。その結果図1に示すようにナノチューブの損失係数は機械的強度のパラメータであるヤング率には依存せず、直径に強く依存することから多層ナノチューブの層間相互作用が振動損失に大きな寄与をすることを明らかにした。

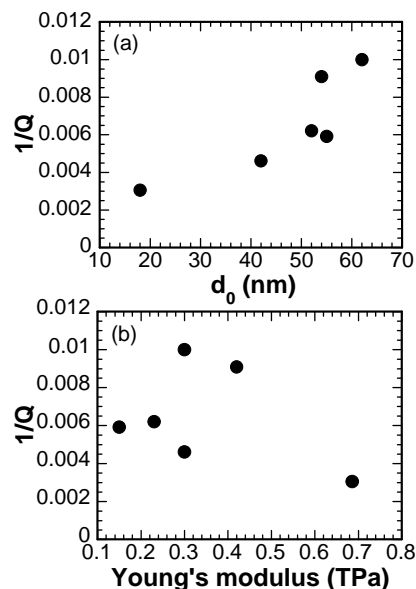


図1 多層ナノチューブの機械的損失係数と直径およびヤング率の関係

ナノチューブの機械振動を詳細に検討するために新たな光学的測定手法を提案した。これによれば気体中、液体中での振動計測が可能になった。気体中における共振特性の圧力依存性から、ナノチューブの直径が気体の平均自由行程以下では分子流領域として、直径よりも大きくなると粘性流領域として相取り扱えることが分かった。液中では、一次の振動モードが消失し2次以上の振動モードしか観測できなかった。ここで、多層ナノチューブの直径程度であれば、液中において連続流体の理論が適応可能であることが明らか

になった。

また、比較的太い多層ナノチューブに働く光輻射力について理論・実験の両面から検討し、光照射により片持ちはりナノチューブの共振周波数が変調可能なことを見出した。

(2) 熱伝導および格子振動の伝搬の解析

通電加熱における定常状態の温度を輻射から見積もった(図2)。さらに、ナノチューブを光ファイバー先端にループ状に取り付けたナノヒータ・白熱光源を製作し、到達温度が2000Kであった。またこれを用いたナノ粒子の加工にも成功した。

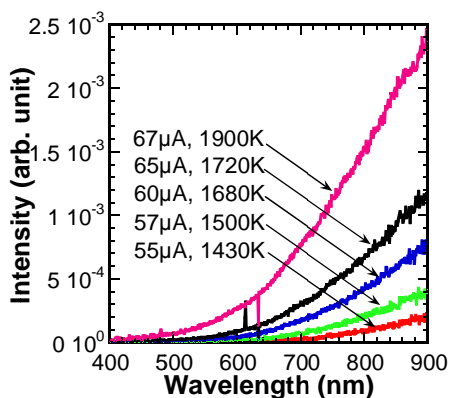


図2 ナノチューブナノヒータの輻射スペクトル

赤外顕微分光系により通電加熱時の到達温度の過渡変化について検討を行った。その結果、100ns以下の高速応答することがわかった。熱輻射光はナノチューブ軸方向に偏光しているがスペクトルの角度依存性は無いことが明らかになった。さらに、到達温度の過渡応答からナノチューブと基板との接触部の伝導について検討した。また、熱伝導率のナノチューブの長さの観点から調べ、フォノンの散乱過程について検討し、ジュール加熱下の1000~2000Kにおける熱輸送担体は約70%が格子振動であり残りの30%程度は電子または正孔であることを明らかにした。

ナノチューブのジュール加熱時における温度の過渡応答について検討しナノチューブと基板との接触部の伝導について検討し比熱等の基本パラメータの検討を行った。さらに、光誘起熱励振法による片持ちはりナノチューブの周波数応答から室温付近におけるナノチューブと基板との界面熱抵抗を求める方法を考案・評価した。その結果、界面熱抵抗は比較的太いCNTでも単層CNTで報告されている値と同様の界面熱抵抗($\sim 1 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$)であることが分かった。

(3) 塑性変形・接合のダイナミクス

座屈弾性曲げ変形を通電加熱することに

より座屈を解消し塑性曲げ変形が得られることを明らかにした。また、その動的過程の観察に成功し、移動した炭素原子量および反応の活性化エネルギーを見積もった。

図3に示すようなナノチューブ内部に閉じこめたフラーレンを接合したナノカプセルがナノチューブ軸に沿って輸送される現象を見いだした。このナノカプセルの輸送現象について、カプセルの移動回数は高温になるほど増え、その機構が熱エネルギーであることが確認された。分子動力学計算から捕獲脱出過程には温度の影響があることを確認した。また、振動には van der Waals 力とカプセルの質量が関連することを明らかにした。

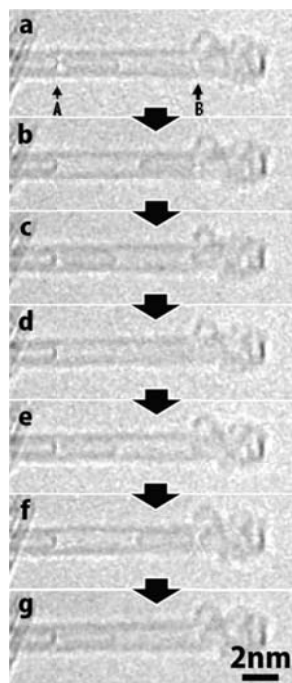


図3 ナノチューブ内のナノカプセル輸送のTEM像

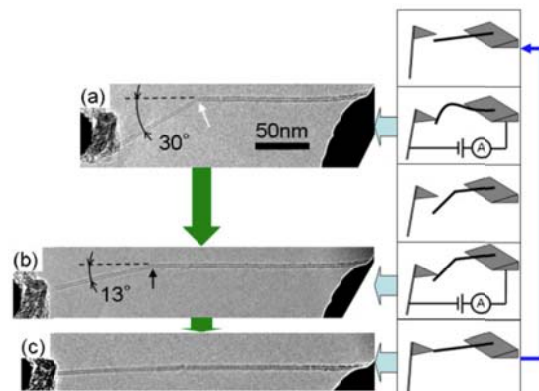
通電による延伸では、先に伝播した5-7欠陥が延伸領域近傍に停滞しひずみを蓄えること、したがって、次に発生した5-7欠陥はそのひずみを低減するように先と異なる伝播方向をとることを明らかにした。接合については、ナノチューブ内でC₇₀分子を接合し形成したナノチューブは、外層ナノチューブの径に制限を受けたカイラリティをもつことを明らかにした。C₇₀の配向状態が外層チューブ径に依存することによる。

また、ナノチューブのキャップ先端部分に電子線照射により欠損を与えることにより、そこにより細いナノチューブの接合が可能を見いだした。

(4) ナノチューブの欠陥と電気伝導

1本のナノチューブを通電加熱しながら引張り応力を加えてわずかに伸び変形させた時の、変形前後でのカイラリティの微小変化を電子回折によって捉えることができた。さらに、金属ナノチューブの中央部を通電延伸して半導体的にし、金属-半導体-金属構造（トポロジカル欠陥で接続された系）を形成した。基の金属ナノチューブは電流-電圧特性がほぼ線形であったのに対し、延伸後は低電圧領域でほとんど電流が流れない「金属-半導体-金属」構造由来の特性を得た。

通電加熱による座屈弾性曲げ変形（6員環で構成されsp³的性質をもつ結合をもつ）から塑性曲げ変形（6員環に5員環、7員環が付加）に変化する過程（図4(a)参照）の電流変化を追跡し、明らかに導電性が高くなることが明らかになった。さらに、塑性曲げ変形から直線状に回復する（図4(b)、(c)参照）ときに、力を発生するだけでなく、抵抗が数十%の割合で小さくなることを見いだした。塑性曲げ変形からの回復時に発生する力の起源について実験および計算機シミュレーションにより調べ、曲げを与えるトポロジカ



ル欠陥の数とそれらの局在性が強く関与していることを明らかにした。

図4 直径 3.8nm の弾性曲げ変形したCNTに通電し塑性曲げ変形を与えた。次いで通電により塑性曲げ変形を解消させ真っ直ぐな状態にもどした（一方向形状記憶の回復）。これを繰り返し行い、回復力と電気伝導性を計測した。

また、多層ナノチューブの内層を抜き出して、比較的太い肉厚の小さいナノチューブを室温で放置することにより扁平状態を得た。これに流す電流量を変化させることにより、可逆的な円筒-扁平遷移を得、遷移によって電気抵抗が変化し、扁平状態の方が伝導性が良いことを見いだした。

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 27 件）

1. N. Matsunaga, T. Arie, S. Akita, "A Carbon Nanotube Field-Effect Transistor with a Cantilevered Carbon Nanotube Gate", *Appl. Phys. Express* **5** (2012) 掲載決定, 査読有.

2. 板谷翔太郎、平原佳織、中山喜萬, "カーボンナノチューブの一方向形状記憶効果における回復時の力計測" *機械学会論文集 A 編* (2012) 掲載決定, 査読有.

3. S. Itaya, K. Hirahara, Y. Nakayama, "Recovery Force of Carbon Nanotube Shape Memory", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012) 掲載決定, 査読有.

4. E. Kawabe, S. Itaya, K. Hirahara, Y. Nakayama, "Temperature Dependent Resistance of Multi-Wall Carbon Nanotube", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2012) 掲載決定, 査読有.

5. T. Takahashi, T. Yabumoto, R. Inori, T. Okada, S. Akita, T. Arie, "Electric Field Enhancement by Laser Light Focused on Electrode Edges for Controlled-Positioning of Carbon Nanotubes", *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2012) 掲載決定, 査読有.

6. R. Sengaa, K. Hiraharaa, Y. Yamaguchia, Y. Nakayama, "Carbon Nanotube Torsional Actuator Based on Transition between Flattened and Tubular States", *J. Non-Crystalline Solids*, (2012) 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.040, in press, 査読有

7. R. Inori, T. Okada, T. Arie, S. Akita, "Mechanism of one-pass separation of single wall carbon nanotubes by gel chromatography with gradient of surfactant concentration", *Nanotechnology*, **23** (2012) 235708-1-7, 査読有.

8. T. Arie, S. Sawano, S. Akita, "A multi-walled carbon nanotube cantilever for interaction force sensing in liquid", *AIP Advances* **2** (2012) 012144-1-5, 10.1063/1.3688763, 査読有.

9. Y. Sato, H. Nishizaka, S. Sawano, A. Yoshinaka, K. Hirano, S. Hashiguchi, T. Arie, S. Akita, G. Yamamoto, T. Hashida, H. Kimura, K. Motomiya, K. Tohji, "Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids" *Carbon* **50** (2012) 34, 査読有.

10. R. Senga, K. Hirahara, Y. Nakayama, "Nanotorsional actuator using transition between flattened and tubular states in carbon nanotubes"

Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 083110-1-4, 査読有.

11. Y. Yuasa, A. Yoshinaka, T. Arie, S. Akita, "Visualization of Vibrating Cantilevered Multilayer Graphene Mechanical Oscillator", Appl. Phys. Express **4** (2011) 115103, 査読有.

12. H. Deguchi, Y. Yamaguchi, K. Hirahara, Y. Nakayama, "Molecular simulations on the chirality preference of single-walled carbon nanotubes upon ductile behavior under tensile stress at high temperature", Chem. Phys. Lett. **503** (2011) 272, 査読有.

13. A. Yoshinaka, T. Arie, S. Akita, "Sustained Mechanical Self-Oscillation of Carbon Nanotube Cantilever by Phase Locked Loop with Opto-Mechanical Heterodyne", Appl. Phys. Lett. **98** (2011) 133103, 査読有.

14. S. Sawaya, T. Arie, S. Akita, "Diameter-dependent dissipation of vibration energy of cantilevered multiwall carbon nanotubes", Nanotechnology **22** (2011) 165702, 査読有.

15. S. Akita, Y. Ohshima, T. Arie, "Nanoincandescent Consisting of Individual Carbon Nanotubes", Appl. Phys. Express **4** (2011) 025101, 査読有.

16. K. Hirahara, K. Inose, Y. Nakayama, "Determination of the chiralities of isolated carbon nanotubes during superplastic elongation process", Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 051905, 査読有.

17. S. Sawano, T. Arie, S. Akita, "Carbon Nanotube Resonator in Liquid", Nano Lett. **10** (2010) 3395-3398, 査読有.

18. S. Fukami, T. Arie, S. Akita, "Temperature Dependence of Cantilevered Carbon Nanotube Oscillation", Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 06GK02, 査読有.

19. A. Nagataki, T. Kawai, Y. Miyamoto, O. Suekane, Y. Nakayama, "Controlling Atomic Joints between Carbon Nanotubes by Electric Current", Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 176808, 査読有.

20. S. Fukami, T. Arie, and S. Akita, "Effect of Gaseous Dissipation of Oscillating Cantilevered Carbon Nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 06FG04, 査読有.

21. Y. Ueno, H. Somada, K. Hirahara, Y. Nakayama, and S. Akita, "Molecular Dynamics Simulations for Molecular Linear Motor Inside

Nanotube", Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 06FG03, 査読有.

22. K. Hata, Y. Nakayama, and S. Akita, "Response of Carbon Nanotube Field Effect Transistors to Vibrating Gate Determined by Scanning Gate Microscopy", Jpn. J. Appl. Phys. **48** (2009) 04C202, 査読有.

23. H. Somada, K. Hirahara, S. Akita, Y. Nakayama, "A Molecular Linear Motor Consisting of Carbon Nanotubes", Nano Lett. **9** (2009) 62, 査読有.

24. O. Suekane, A. Nagataki, H. Mori, Y. Nakayama, "Static friction force of carbon nanotube surfaces", Appl. Phys. Exp. **1** (2008) 064001, 査読有.

25. H. Somada, Y. Yoshikawa, A. Nagataki, K. Hirahara, S. Akita, Y. Nakayama, "Energy Barrier for Disappearance of Buckling to Form a Plastic Bend in Carbon Nanotubes" Jpn. J. Appl. Phys. Exp. Lett. **46** (2007) L1055, 査読有.

26. H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita, Y. Nakayama, "Plastic Bending and Shape-Memory Effect of Double-Wall Carbon Nanotubes", Phys. Rev. B **76** (2007) 165405, 査読有.

27. S. Akita, S. Sawaya, and Y. Nakayama, "Energy loss of Carbon Nanotube Cantilevers for Mechanical Vibration" Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 6295, 査読有.

[学会発表] (計 125 件)

1. S. Akita, Thermal actuation of nanocarbon mechanical system (Keynote), 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena – Science and Engineering –, 2011年12月14日, ホテル近鉄アクアヴィラ伊勢志摩 (三重県)

2. S. Akita, T. Arie, Carbon Nanotube Mechanical resonators as mass and force sensors (invited), NANO KOREA 2011 -The 9th International Nanotech Symposium & Exhibition in Korea, 2011年8月26日, KINTEX, Gyeonggi-do, Korea

3. 秋田成司, カーボンナノチューブのNEMSとその応用 (招待講演), 電子デバイス研究会特別ワークショップ ナノチューブ/グラフェンエレクトロニクス: 成長からデバイス応用まで, 2011年3月7日, 首都大学東京 秋葉原サテライト (東京都).

4. Y. Nakayama, K. Inose, H. Deguchi, K.

Hirahara, Y. Yamaguchi, Chirality Change by Plastic Elongation in Carbon Nanotubes (Invited), A3 Symposium on Emerging Materials : Nanocarbon and Nanowires for Energy, 2010年11月9日, Jeonju, South Korea.

5. 秋田成司, カーボンナノチューブの機械的特性とその応用 (招待講演, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会, 2010年9月14日, 長崎大学(長崎市) .

6. Y. Nakayama, K. Hirahara, Y. Yamaguchi, Plastic Deformation from Buckling of Carbon Nanotubes (Invited), 81st Annual Meeting of the International Association of Applied Mathematics and Mechanics, 2010年3月22日, Karlsruhe, German.

7. 中山喜萬, カーボンナノチューブの曲げ変形と延伸変形 (招待講演), 第7回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム, 2010年3月3日, 真空ナノエレクトロニクス大158委員会, 浜松市.

8. 秋田成司, カーボンナノチューブのメカニクス (招待講演), (財)大阪科学技術センター 関西ナノテクノロジー推進会議 平成21年度第4回カーボンナノ材料研究会, 2010年2月8日, 大阪市.

9. Y. Nakayama, Manipulation of nanocarbon materials (Keynote), 15th Anniversary Azerbaijan International Telecommunication and Information Technologies Exhibition and Conference, 2009年11月5日, Baku, Azerbaijan

10. 中山喜萬, カーボンナノチューブのナノ加工とデバイス展開 (特別講演), 応用物理学会、日本真空協会、日本表面科学会, 2009年6月13日, 九州工業大学(福岡)

11. Y. Nakayama, Capsule Transportation in Carbon Nanotube (Invited), Symposium on Surface and Nano Science 2009, 2009年1月28日, 岩手県雫石.

12. Y. Nakayama, Driving of Carbon Nanotube Capsule Shooter (Invited), 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube, 2008年11月11日, 釜山 (韓国) .

13. Y. Nakayama, Nanoengineering of Carbon Nanotubes using a Transmission-Electron-Microscope Manipulator (Invited), 2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials, 2008年5月28日, 兵庫県淡路市.

14. Y. Nakayama, Nanoprocessing of carbon nanotubes (Invited), 2007 International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2007年11月8日 京都

上記招待講演 14 件の他、一般公演 111 件

[その他]
ホームページ等

<http://www.pe.osakafu-u.ac.jp/pe4/index.html>
<http://www-ne.mech.eng.osaka-u.ac.jp/Nakayamalab/Welcome.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋田 成司 (AKITA SEIJI)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：60202529

(2) 研究分担者

中山 喜萬 (NAKAYAMA YOSHIKAZU)
大阪大学・工学研究科・教授
研究者番号：20128771

(3) 連携研究者

なし