

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 25 年 5 月 10 日現在

機関番号: 13601

研究種目: 基盤研究(C)

研究期間: 2010~2012

課題番号: 22510112

研究課題名(和文) 多層グラフェン構造体への局所応力印加による新特性発現に関する研究

研究課題名(英文) Study on novel property upon application of local stress to stacked graphene structure.

研究代表者

林 卓哉(HAYASHI TAKUYA)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号: 83013831

研究成果の概要(和文): 多層グラフェン構造体への局所的な応力印加によるグラフェン層間電気伝導特性、電子状態の変化、異元素ドーピングや熱処理によるエッジ状態変化を検討することで、応力下でのエッジ伝導という新たな電気伝導メカニズムが生じる事を明らかにした。カップ積層型カーボンナノチューブに応力を加えることで電気的性質が半導体的性質から金属的性質に変化し、グラファイト面内と同等の導電性を示した。

研究成果の概要(英文): Study on the influence of local stress applied to multi-layered stacked graphene structures (pristine, doped, heat treated) to the interlayer conduction and electronic structure revealed that under compressive stress, there is a novel conduction path appearing at the graphene edges that greatly enhances the conductivity.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野: 材料科学

科研費の分科・細目: ナノ材料・物性

キーワード: カーボンナノチューブ、グラフェン構造体、その場観察

1. 研究開始当初の背景

Fujita らによる一連のグラフェンのエッジ状態に関する研究(Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge, M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn.65,1920 (1996)等)の理論的予測と 21 世紀に入ってからグラフェンの効率的な作製法の開発により、近年グラフェンに関する研究が熱を帯びている。基礎的な部分では Fujita らの予測の実証が行わ

れ、グラフェンのより効率的な生成、パターンニング手法の探求が行われている。実用面ではナノ電子デバイスへの応用を目指した研究が活発に行われており、基板上のグラフェンのデバイス特性の測定等、論文誌にほぼ毎号ナノグラフェンの基礎や応用に関連する研究成果を見つけることができる。

我々の研究室においても共同研究により、できるだけ少ない手間で効率的にグラフェンナノリボンを生成することを試みて構造解

析を行っており (Campos-Delgado, J; Romo-Herrera, JM; Jia, XT; Cullen, DA; Muramatsu, H; Kim, YA; Hayashi, T; Ren, ZF; Smith, DJ; Okuno, Y; Ohba, T; Kanoh, H; Kaneko, K; Endo, M; Terrones, H; Dresselhaus, MS; Terrones, M、Bulk production of a new form of sp(2) carbon: Crystalline graphene nanoribbons, NANO LETTERS 8, 1530 (2008)他)、成果をあげている。

しかし、当グループも含め、他グループでも通常生成されるグラフェンで1層のものは非常に稀で、通常は数枚のグラフェンシートが重なった多層グラフェンとなっているケースが大半である。本来 Fujita らが予測した特性や他のデバイスとしての物性予測も1層のグラフェンを主に考慮しており、多層になった場合には適用できないことになる。残念ながら現在の技術では1層のみのグラフェンを効率的に生成することは困難であり、現実的なデバイス応用を目指す場合には多層グラフェンの基礎的な特性や有用性を明確にする必要がある。

そのため、多層グラフェン構造体への局所的な応力印加によるグラフェン層間電気伝導特性、電子状態の変化、異元素ドーピングや熱処理によるエッジ状態変化を検討することで多層グラフェンを多層のままデバイス等に使用できる可能性を見出すことができれば基礎研究としての興味だけでなく、今後の当該分野の発展に寄与できるのではないかと考えた。これは1層であれば二次元的にしかデバイスが展開できないが、多層であれば三次元的に展開可能であるという利点もあり、高集積化や小面積化などで技術的な将来性があると考えられる。

2. 研究の目的

これまでにグラフェン層が積み重なった形状のカップ積層型カーボンナノチューブ1本に応力を加えることで電気伝導特性が変化する興味深い現象を透過型電子顕微鏡中で電気伝導性を測定することが可能なホルダーを用いて実験的に確認しており、伝導性制御の可能性を見出した重要な知見である。

研究期間内に

i)カップ積層型カーボンナノチューブでこれまで得た予備的測定結果をベースに応力と電気特性の測定を継続し、印加された応力と

電気伝導性の関係を明らかにする。これによりグラフェン層間の積層状態(層間距離と層同士の炭素原子の位置関係等)の変化による電気特性の変化を検討する。

ii)小さなサイズのグラフェンが多数積層した構造を持つグラフェンナノリボンにおいて応力を加えながら電気伝導性を測定することで層間圧縮による電気特性の変化を見て、カップ積層型カーボンナノチューブで観察されたような応力下での電気伝導性発現があるかを確認する。

iii)上記で得られた実験結果を理論的に検証するためにカップ積層型チューブのモデルやグラフェンナノリボンの構造モデルを作製し、計算機を用いて局所応力下での電子状態、コンダクタンスを求め、電気伝導メカニズムの解明を理論的側面から行う。

iv)上記までで利用したグラフェン積層ナノ構造体に熱処理やホウ素をドーピングして応力と電気伝導性の関係にどのような影響がもたらされるかを明らかにする。これにより構造変化による電子状態チューニングと応力による電気特性変化の複合効果を明らかにする。

3. 研究の方法

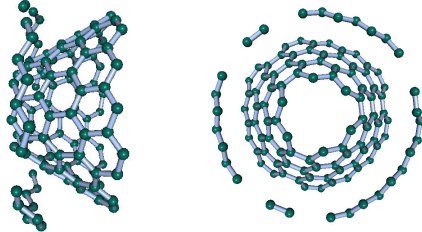
グラフェンエッジの露出したグラフェンナノリボンを効率的に生成する。カップ積層型カーボンナノチューブに関しては酸化処理によりグラフェン層の重なり長を制御したサンプルを準備する。これらのサンプルの一本一本に対して透過型電子顕微鏡中で応力を加えつつ電気伝導性の変化を測定する。電気伝導計算と電子状態計算を行い、実験結果の理論的解釈を行う。上記試料にホウ素添加や熱処理を施してグラフェンの電子状態を変化させたり、エッジ状態を構造変化をさせたりしたナノリボン、ナノチューブに関しても応力-電気伝導測定を行う。ホウ素添加等をモデル化して電気伝導計算等を行って実験結果の解釈を行う。

4. 研究成果

積層グラフェン構造体としてグラフェンカップ積層型カーボンナノチューブに透過型電子顕微鏡中で圧縮や曲げ応力を加え、電気伝導性と構造の関係を明らかにした。カップ積層型カーボンナノチューブは底の抜けたカップ状構造を持ったグラフェンが積層し

た形状を取っており、通常のカーボンナノチューブとは異なる物性が期待されている。カップ積層型カーボンナノチューブは圧縮や曲げ応力により層間距離が変化し、積層構造にも変化が生じる。圧縮応力を加える事により電気抵抗率が2桁下がり、カーボンナノチューブやグラファイトa面と同等の抵抗率が得られた。繊維軸方向にはグラフェンカップが積層しているだけで導電パスが無いにもかかわらず、圧縮により大きく抵抗率が下がる現象が見られたことは大変興味深い。また、ホウ素添加やジュール過熱によりエッジがループ構造で繋がったカップ積層型チューブにおいては圧縮されたチューブと同等の抵抗率を示し、応力により抵抗率の変化は見られなかった。これらの現象と電子状態計算、電子エネルギー損失分光測定によるエッジの構造と π 電子密度の関係を検討したところ、チューブが圧縮される事でエッジ部で π 電子密度が大きくなり、ループが形成された時と似た電子分布が生じる事を見出した。また、フェルミ準位付近に新たな状態が発生し、導電性向上に寄与する事が明らかになった。積層間隔が小さくなる事により新たな導電機構が生じる事を解明した。(図1, 2

モデル1 1.87Å重ね合わせたもの



・このモデルの重ね合わせの距離は構造最適化時のもの
 ・層の間の距離は約3.5 Å

モデル1 1.87Å重ね合わせたもの

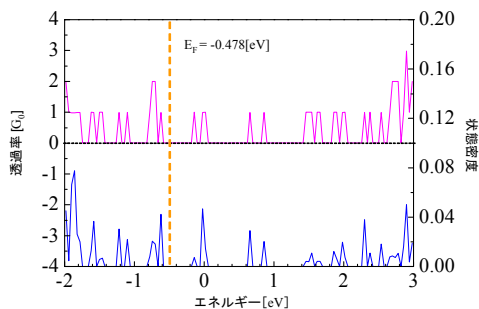
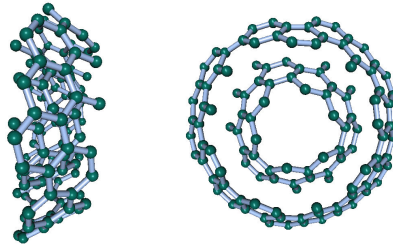


図1 カップ積層型カーボンナノチューブのカップ同士の重なるモデル(上)とその際

の電子状態(0.187nm)。(下)

モデル4 4Å重ね合わせたもの



・カップ1個分の大きさから4Å縮めたもの
 ・層間の原子間の距離は最短で2.187 Å

モデル4 4Å重ね合わせたもの

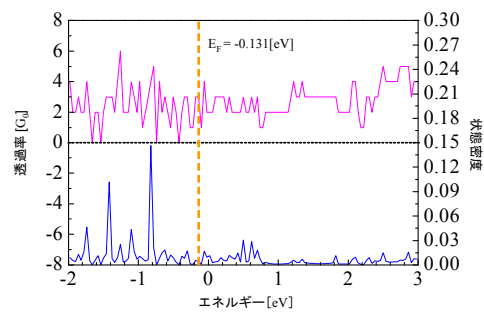


図2 カップ積層型カーボンナノチューブのカップ同士の重なるモデル(上)とその際の電子状態(0.4nm)。(下)

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2件)

① Takuya Hayashi, Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Kazunori Fujisawa, Tomohiro Tojo, Yoshitaka Muramoto, Takuya Yokomae, Toru Asaoka, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones and Morinobu Endo, Determination of the stacking order of curved few-layered graphene systems, *Nanoscale* 4, 6419-6424 (2012) 査読有

DOI: 10.1039/C2NR30883E

② Takuya Hayashi, M. Endo, Carbon nanotubes as structural material and their application in composites: *Composites Part B: Engineering* 42, 2151-2157 (2011) 査読有

DOI: 10.1016/j.compositesb.2011.05.011

〔学会発表〕（計 5 件）

① Takuya Hayashi, Synthesis and application of carbon nanotubes, ChemStartup1, Pau, France, 05/18/2010

〔図書〕（計 4 件）

① 林 卓哉、カーボンナノチューブの材料開発と分散・複合化技術、高機能化、市場・技術の新展開 pp130-135, AndTech (2012) ISBN978-4-9905388-3-5

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 卓哉 (HAYASHI TAKUYA)

信州大学・工学部・准教授

研究者番号：83013831