

## 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24年 5月23日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760543

研究課題名（和文）

カーボンナノチューブの変形による結晶構造変化及び電子構造変化のメカニズム解明

研究課題名（英文）

Crystal structure and the electronic structure of the deformed carbon nanotubes

研究代表者

河邊 英司（KAWABE EIJI）

大阪大学・大学院工学研究科・特任研究員

研究者番号：90514430

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノチューブの塑性変形による結晶構造・電子構造の変化について研究した。結晶構造変化：ナノチューブ構造中に欠陥が有ることによって、変形の活性化エネルギーが低下した。欠陥存在下では、変形時の炭素結合の組換えに必要なエネルギーが低下することが原因と考えられる。電子構造変化：塑性曲げ過程において、曲げ角度の増加と共に電気伝導度が減少することが分かった。この原因として、1) 曲げ部に電子散乱の要因となる欠陥が導入、2) 曲げによる  $sp^3$ -like な結合形成、3)  $\sigma$ - $\pi$  混成が考えられる。

研究成果の概要（英文）：

I investigated the variations of the crystal structure and the electronic structure of the carbon nanotubes by the plastic deformation. About the crystal structure: It is found that the activation energy for the deformation decreases when there exists apparent defect in the nanotube. The possible reason is that the energy for the C-C bond switching decreases when there exists defect in the nanotube. About the electronic structure: It is found that the electric conduction decreases with the bending angle increasing in the plastic deformation process. The possible reasons are that (1) the introduction of the defect in the bending position which results in the electron scattering center, (2) the formation of the  $sp^3$ -like bonding by the bending, and (3)  $\sigma$ - $\pi$  hybridization.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：表面・界面科学、固体電子物性

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：カーボンナノチューブ、欠陥、温度計測、熱解析、熱伝導方程式、電気伝導、フォノン散乱、層間伝導

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、グラファイトシートが円筒状に巻かれた、直径がナノ

メートル程度の物質で、ナノメートルサイズの素子(ナノデバイス)への応用が期待されている。多彩な素子構造・性能を実現するため

に CNT の加工が必要であるため、変形に関する研究が盛んに行われている。申請者が所属する研究グループは、専用マニピュレーターを搭載した透過型電子顕微鏡を用いてこれまでに、弾性曲げ歪みが与えられた CNT が加熱によって塑性曲げ変形する現象を報告している。理論研究からは、(a) グラファイトシート上の六員環構造中に生成したストーン・ウェールズ欠陥に由来する五員環・七員環欠陥が、CNT 表面を一定の方向(バーガスベクトル)に螺旋回転しながら伝播することで CNT が塑性変形する、(b) 引張り・圧縮応力により欠陥生成及び伝播に必要な熱エネルギーが低減することが報告されている。しかし、上記変形について、CNT の初期構造(カイラリティや欠陥の量)と与えられた応力、変形の熱エネルギーの関連性は解明されていない。また、多くの場合 CNT には元々欠陥があるため、完全な結晶を仮定して行う理論計算と整合するとは限らない。そのため、各パラメータ(カイラリティ、欠陥の量、応力、熱エネルギー)で実験結果を分類し、現実の CNT の変形メカニズムを解明する必要がある。さらに、変形前後における CNT の電子構造変化と電気的特性変化を調べることは、CNT のナノデバイス化へ向けて必要不可欠である。

## 2. 研究の目的

本研究は、CNT の塑性変形に関して、変形による結晶構造変化及び電子構造変化のメカニズムの解明を行うことを目的としている。熱放射スペクトル測定系を用いて変形時の熱エネルギーを解析し、CNT の初期構造(カイラリティや欠陥の量)と与えた応力・熱エネルギーをパラメータとした変形現象の解析により結晶構造変化のメカニズムを解明する。また、変形過程における動的な電気伝導変化、及び、変形前後における電流 - 電圧( $I-V$ )測定によって静的な電気伝導変化を調べ、変形による電子構造変化を解明する。

## 3. 研究の方法

本研究は、現有の TEM(JEOL 製 JEM-2500SE、加速電圧 90 kV)及び専用マニピュレーターを用いる。マニピュレーターの 2 つのステージにそれぞれ、Pt/Ti コート Si カンチレバー、CNT カートリッジ(Pt コート Si エッジ上に CNT を突出させた物)を取り付ける。ピエゾ可動のステージにより CNT をナノメートルオーダーで操作し、ステージ間に架橋した CNT に通電によるジュール熱を与える。熱放射スペクトル測定は、TEM に導入済みの分光システム(セキテクノトロン製 STR250-2)を用いる。得られた熱放射スペクトルをプランクの分布式

$$u(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

( $h$ : プランク定数、 $c$ : 光速度、 $\lambda$ : 波長、 $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度) で表される理論曲線でフィッティングすることで温度を測定する。TEM 観察によって変形にかかった時間  $t$  を計測、その時の温度  $T$  を熱放射スペクトルにより測定し、アレニウスの式

$$E_a = -kT \ln(\nu t)^{-1}$$

を用いて、変形反応の活性化エネルギーを求める。ここで  $\nu$  は頻度因子( $=10^{13} \text{s}^{-1}$ )である。通電加熱及び  $I-V$  測定は Keithley 2410 SourceMeter を用いて行なう。 $I-V$  測定において問題となる CNT - カンチレバー間の接触性は、接触部への集束電子線照射、及び、繰り返し通電加熱により接触抵抗を十分低減させることで改善する。また、通電加熱の影響を避けるため、 $I-V$  測定は電流範囲  $\pm 0.1 \mu\text{A}$  で行なう。具体的な研究方法、内容を以下に示す。

### (1) 分光装置の改良

現有分光システムの回折格子(格子数 600 本/mm)では、1 回の測定での波長幅は約 130 nm と狭いため、波長幅 500 nm 程度が 1 回で測定できる格子数 150 本/mm の回折格子を導入する。

### (2) 変形による結晶構造変化

分光システムを用いて、CNT 変形時の温度を測定する。CNT の初期構造(カイラリティや欠陥の量)と応力・熱エネルギーをパラメータとして結晶構造変化過程を解析する。欠陥量の定量的な見積もりは困難であるため、定性的ではあるが「曲げ応力を加えた際の座屈の入りやすさ」や「曲げ角度」等で欠陥量の多寡を判断する。

### (3) 変形による電子構造変化

変形前後における  $I-V$  測定により静的な電気的特性の変化を調べる。さらに、変形中の電流値変化もモニターすることで、結晶構造変化との対応を調べ、動的な結晶構造変化と電気的特性変化の関連性も調べる。

## 4. 研究成果

### (1) 分光装置の改良

熱放射スペクトル測定系の改良: 既存の発光分光測定システムに回折格子(格子数 150 本/mm、ブレイズ波長 800 nm)を追加した。これにより、高強度でワイドレンジ(波長 500 ~ 1000 nm)な熱放射スペクトルを 1 スキャンで測定できるようになり、測定時間の短縮化が実現できた。本研究課題において対象としている、直径 2 nm 程度、長さ 130 nm 程度の細く短いカーボンナノチューブからの熱放

射も捉えられることを確認した。

### (2)変形による結晶構造変化

直線状カーボンナノチューブに弾性曲げ座屈を与え、通電加熱すると塑性曲げ変形が起こる。その変形反応の活性化エネルギーは5.4-6.9eVと見積もられている。しかし、塑性曲げナノチューブに対して同様の方法でさらに塑性曲げ変形させた場合の反応の活性化エネルギーは4.8eVと見積もられ(図1参照)、活性化エネルギーの低下が見られた。これは、炭素の6員環構造に欠陥がある方が結合切り替えを起こしやすいことに起因していると考えられる。つまり、塑性曲げ部に構造欠陥(5-7欠陥等)が存在することで、塑性変形時の炭素間結合の切り替えに必要なエネルギーが低下したと考えられる。

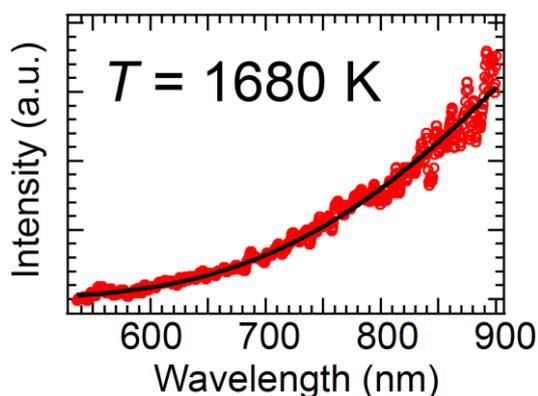


図1 塑性曲げ変形時のナノチューブからの熱放射スペクトル。塑性曲げに要した時間は30s。

### (3)変形による電子構造変化

直線状ナノチューブに弾性曲げを与えた状態で通電加熱すると塑性曲げ変形し、加熱時間と共に曲げ角度が増大していく一方で、電流値の減少が見られた。塑性曲げの曲率と電流値の変化を比較すると、曲率の増加とともに電流値が減少した(図2参照)。この原因としては以下の3つが考えられる。1) 塑性曲げ部に電子散乱の要因となる構造欠陥が導入されるため、2) 曲げによる sp<sup>3</sup>-like

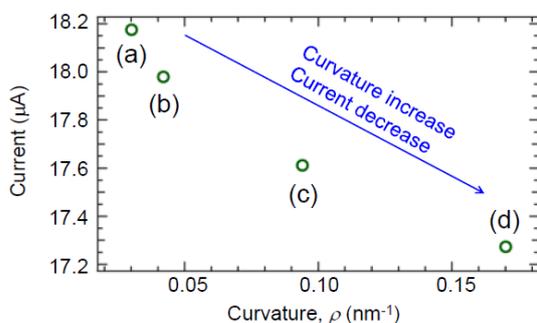


図2 塑性曲げ曲率と流れる電流値の関係

な結合形成、3)  $\sigma$ - $\pi$ 混成。

### (4)電気伝導度の温度依存性

加熱によりナノチューブを塑性変形させるには一般的に1400 K以上の安定な高温状態が必要である。そのため、高温域におけるナノチューブの電気伝導特性を調べることは、塑性変形を制御する上で重要である。そこで、結晶性がよく高温域においても構造的に安定である、アーク放電法により作製した多層ナノチューブを用いて調べたところ、電極間に架橋されているナノチューブ中心部の最高温度が1500 K程度になるまではナノチューブの電気抵抗は減少し、1500 K以上では増加した(図3参照)。このような温度変化は、ナノチューブ最外二層が電気伝導に寄与するとした抵抗伝送線路モデルに、温度依存性の層内抵抗(フォノンによる電子散乱と構造欠陥による電子トラップを考慮)と層間伝導(層間でのホッピング伝導)を導入することで説明できた。

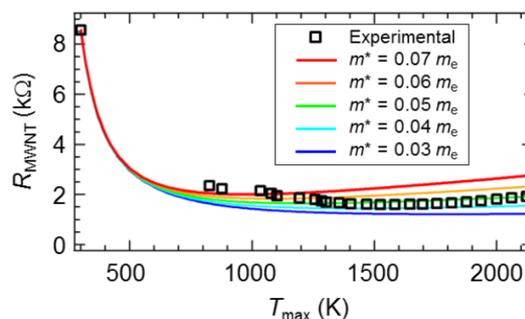


図3 □: ナノチューブの電気抵抗値の温度依存性。実線: 抵抗伝送線路モデルによる予測。 $m^*$ は電子の有効質量。

### (5)多層カーボンナノチューブ層内電気抵抗の直径依存性

塑性変形過程においては直径変更を伴う場合があり、直径変化による電気的特性変化のメカニズムを調べる必要がある。様々な直径の多層ナノチューブの電気抵抗を調べたところ、直径が大きいナノチューブ程、電気抵抗が小さいことが分かった。抵抗伝送線路解析により、1) 直径に依存した層間伝導度と層内抵抗により全体の抵抗値が決定される、2) 直径が大きい程、層間伝導度は大きい、3) 直径が大きい程、層内抵抗が小さいことが分かった(図4参照)。

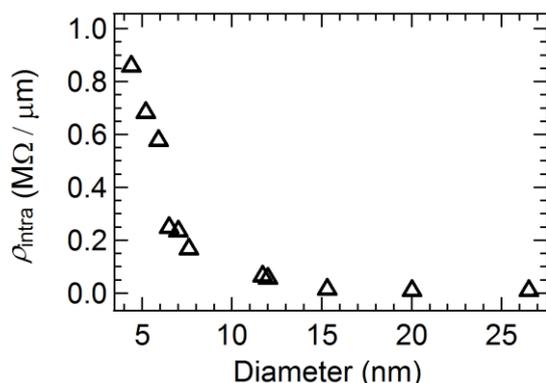


図 4 多層ナノチューブの層内電気抵抗の直径依存性。

#### 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 1 件)

(1)

著者： E. Kawabe, S. Itaya, K. Hirahara, and Y. Nakayama

論文標題： Temperature Dependent Resistance of Multi-Wall Carbon Nanotube

雑誌名： Japanese Journal of Applied Physics

査読： 有

掲載予定号： vol. 51, no. 61(2012) (受理)

[学会発表] (計 3 件)

(1)

発表者： E. Kawabe, S. Itaya, K. Hirahara, and Y. Nakayama

発表標題： Temperature dependent resistance of multi-wall carbon nanotube

学会名： MNC 2011, 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference

発表年月日： 2011 年 10 月 27 日

発表場所： 京都 ANA ホテル (京都市)

(2)

発表者： E. Kawabe, K. Hirahara, and Y. Nakayama

発表標題： DYNAMICS OF ELECTRICAL CONDUCTANCE DURING THE PLASTIC BENDING DEFORMATION OF CARBON NANOTUBES

学会名： A3 Symposium of Emerging Materials : Nanomaterials for Energy and Environments

発表年月日： 2011 年 10 月 13 日

発表場所： 中華人民共和国・ウルムチ市

(3)

発表者： 河邊 英司, 平原 佳織, 中山 喜萬

発表標題： 多層カーボンナノチューブ層内電気抵抗の直径依存性

学会名： 2011 年 (平成 23 年) 秋季 第 72 回 応

用物理学会学術講演会

発表年月日： 2011 年 9 月 1 日

発表場所： 山形大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

河邊 英司 (KAWABE EIJI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任研究員

研究者番号： 90514430