

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286010

研究課題名(和文) ナノカーボン機械共振器の非線形応答とその制御

研究課題名(英文) Control of nonlinear response of nanocarbon mechanical resonators

研究代表者

秋田 成司 (Akita, Seiji)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60202529

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノカーボン機械共振器において非線形振動の発生機構解明と制御の実現を目的とし、実験、分子動力学計算の両面から、機械的振動の非線形応答やこれらを利用したQ値の制御の可能性について検討した。その結果、ナノカーボン振動子近傍にポテンシャル場を設けることで容易に線形振動から非線形振動へ変移させることに成功した。さらに、ポテンシャル場に遅延効果を導入することで見かけの損失項に作用しQ値制御が可能であることを見出した。これにより、力検出感度のさらなる向上や非線形効果を利用した新奇ナノ電気機械デバイスへの展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We investigated mechanism of nonlinear responses of nanocarbon mechanical resonators, where experimental results obtained were analyzed by means of molecular dynamics simulations and finite element methods. As a result, we successfully demonstrated the improvement of the quality factor and the control of nonlinearity of the mechanical resonance of the nanocarbon resonator by introducing the additional potential fields such as van-der-Waals or electrostatic potential fields with retardation effect, which acts on the dissipation part of the resonant system and greatly reduces the apparent dissipation. The improvement of the apparent Q-factor and the change of the nonlinearity are expected to contribute to the improvement of sensitivity of nanomechanical-resonator based sensors and the development of novel nano-electro-mechanical devices.

研究分野：ナノデバイス

キーワード：ナノカーボン ナノ電気機械システム 非線形応答 遅延効果

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェン等のナノカーボン材料は電子デバイスやナノ機械システム (NEMS) 構築のための構成要素として注目を集める材料の一つである。例えば、ナノカーボンの機械的共振振動を利用した超高感度質量・力計測が多く報告されている。また、これらナノカーボン機械振動子の非線形振動についての報告も多くなされている。非線形振動の主な原因として、機械共振器へ大きな歪みを加えた場合における機械的特性の非線形応答が挙げられる。このような非線形応答のパラメトリック発振、周波数混合、周波数変換等への応用が期待されている。ここで、ナノカーボン機械共振器の動作周波数は、ナノカーボンが軽量・高強度であることから、数 GHz 以上であることが理論的にも実験的にも確認されており、高周波領域における能動デバイスとして期待できる。また、非線形効果を利用することで質量・力検出の感度の向上が期待できることも報告された。一方でナノカーボン機械共振器に対する非線形振動の起源に関するモデルはいくつか提案されているが、未解明の現象もあり理解は不十分である。このように、ナノカーボン機械共振器において非線形振動の発生機構解明と制御は極めて重要な課題の一つである。

2. 研究の目的

先に述べた通り、ナノ機械共振器でみられる非線形振動は、極限センシングや高周波能動デバイスへの応用には極めて重要な現象である。本研究では、これらナノカーボン機械共振器における非線形挙動の原因の解明と制御を主たる目的とし以下の3項目について検討する。

- (1) 光誘起熱歪みによる非線形応答
- (2) ファンデアワールスポテンシャルに起因した非線形応答と振動制御
- (3) 遅延効果による非線形性の発現と制御

3. 研究の方法

(1) 光誘起熱歪みによる非線形応答

これまで申請者らが見出した光誘起熱歪みに起因していると思われる非線形挙動についてバイメタル効果、集光強度および集光度の観点から検討する。また、系の熱緩和時間に関する理解も重要であり、この影響について明らかにする。ここで、機械振動の位相は熱生成・緩和過程に敏感であるため位相測定からこの緩和過程を検討できる可能性がある。また、熱的な緩和に関して機械的な振動と切り分けて、一本の多層ナノチューブに関する過渡的な熱緩和に関する評価を行った。さらに、ナノチューブだけでなく集中光電場中でのグラフェン振動子に関しても同様の検討を行った。グラフェンの場合、基板とグラフェン間で光定在波が形成され強い不均一光強度分布が容易に実現できる。さら

に、片持ちはりでは無く両持ちの String モードの振動となるため小振幅でも非線形効果が顕在化することが期待できる。

(2) ファンデアワールスポテンシャルに起因した非線形応答と振動制御

片持ちはりナノチューブ振動子が振動する際、一般的には自由に振動する先端部分に外部からポテンシャルを与えて振動制御を試みた。ここでは、ポテンシャルとして2体間の物質では必ず誘起されるファンデアワールスポテンシャルについて、実験、分子動力学計算の両面から検討を行った。計算ではポテンシャルを与えるために原子的にフラットな表面を持つグラフェンを用いた (図1)。実験では金ロッド (振動するナノチューブに比べて十分機械的剛性の高いもの) によって外部ポテンシャルを与えた。いずれの場合も距離や位置によってポテンシャル分布が異なるため、振動子の歪エネルギーに加えて外部ポテンシャルによる振動変調が期待できる。

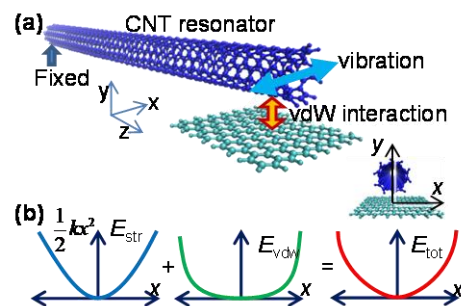


図1 ファンデアワールス・ポテンシャルによる振動制御モデル

(3) 遅延効果による非線形性の発現と制御  
振動損失は機械的振動系における内因的な損失と外場の影響による損失の2つの寄与がある。ここで、作用する外場が振動歪ポテンシャルに対して遅延して作用する場合、実効的に、振動系の損失項に主に作用する。このような遅延効果をナノチューブ振動子に対して作用させることで見かけの損失を制御でき、力センサとして高感度化が期待できる。このような遅延効果を実現するために、図2のように高抵抗な物質に支持されたナノチューブ振動子の支持部に走査型電子顕微鏡 (SEM) により電子線を照射し、高抵抗部分に蓄積された電荷による遅延効果について

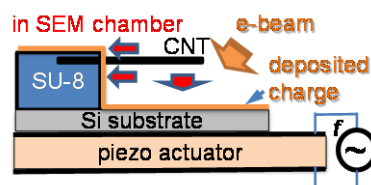


図2 電子線による遅延効果と非線形効果の誘起

て検討した。さらに、遅延効果だけでなく、強い不均一電場が形成され、容易に非線形振動が発現することが期待できることから、非線形振動への影響も実験、モデル計算の両面から併せて検討した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 光誘起熱歪みによる非線形応答

前節で述べたとおりバイメタル効果による光誘起熱歪現象の増強効果を調べるために、多層ナノチューブにチタン薄膜を堆積したバイメタル構造を構成した。この構造により従来の 1/50 程度の熱量で振動子の大きな振動振幅を実現した。このように、バイメタル構造が光誘起熱歪の発現に極めて有効であり、これを用いた熱量分析の感度が 0.1 fJ/K に達することを見出した(図3)。強い集光状態を実現することで振動中に誘起される熱量が位置に依存するため、集光位置により共振周波数が増加することを確認した。さらに、大振幅では周波数応答スペクトルに非線形性が発現することを見出した。

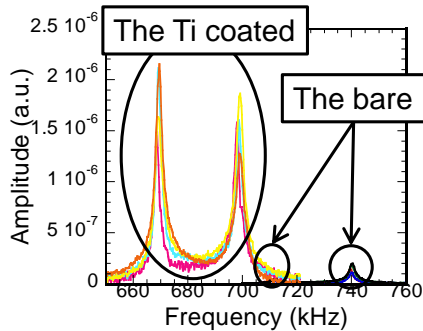


図3 バイメタル構造の有無によるナノチューブ振動子の共振特性変化。

また、パルス電流によるジュール加熱により一本のナノチューブの熱過渡特性を調べた。ここで、ナノ秒スケールの温度変化測定には高速分光系が必要となるが、本研究ではパルス駆動状態の輻射スペクトルを CCD を用いた分光系によりスペクトルを積算し測定することで(図4 模式図)、疑似的に過渡状態の温度変化を捉えることに成功した。この方法では、温度を見積もるために発光スペクトルをプランクの黒体輻射の式を用いてフィッティングした。このようにして求めた一本の多層ナノチューブの熱応答は 2 つの時定数で表すことができ、50 ns 程度の早い時定数がナノチューブ自体に由来し、2 μs の遅い成分は基板などを併せた熱緩和時間であることが明らかになった。また、この時定数から見積もった多層ナノチューブの比熱はバルクグラファイトに実験誤差内で一致した。このように、簡便な方法(時定数の遅い測定系)でもナノ秒オーダーの熱過渡応答の計測が可能であることを示した。

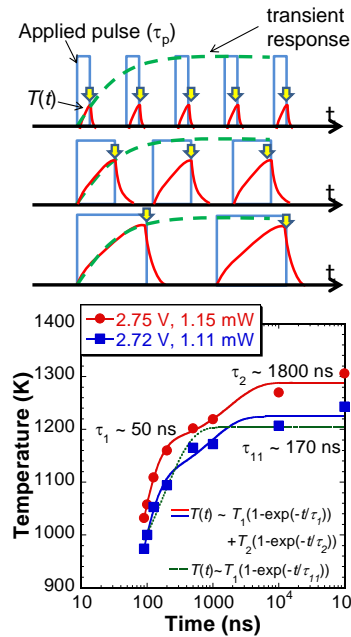


図4 一本のナノチューブの熱過渡特性測定法の模式図と測定結果の一例

##### (2) ファンデアワールスポテンシャルに起因した非線形応答と振動制御

図1に示す通り、振動子先端近傍に他の固定された物質を設置することで振動ポテンシャルを制御することが可能となる。また、2 体間に働くファンデアワールスポテンシャルは物質系にのみ依存し、一般的には変調することは出来ない。本研究ではこれに振動エネルギーを重畳することでファンデアワールスポテンシャルが変調できることを提案し、分子動力学計算および実験により実証した。その結果、振動子の振動エネルギーは熱エネルギーと等価として取り扱えることを明らかにした。ここで、振動スペクトルが線形から非線形に遷移することを実証した(図5)。また、この系は超低消費電力のメモリとして動作可能であることを見出した。

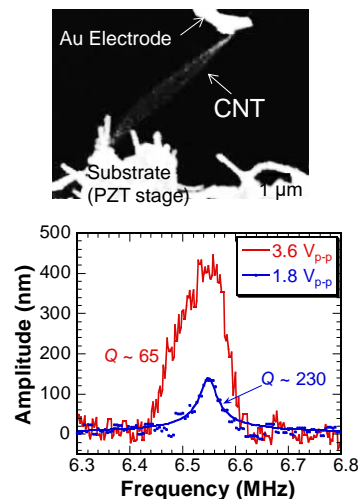


図5 ファンデアワールスポテンシャルによる非線形振動発現の一例

さらに、振動方向を変化することで2体間ポテンシャルがポテンシャル井戸として働き共振周波数が容易に変調可能なことを提案した。また、振動ポテンシャルが2次関数では無く歪んだ関数となり、熱振動振幅レベルの振動振幅にもかかわらず非線形性を示すことを分子動力学計算から明らかにした。

以上のように、外部ポテンシャルがナノチューブ振動子の振動特性や非線形性に大きな影響を与えることを示した。

### (3) 遅延効果による非線形性の発現と制御

先に述べたとおり、ナノチューブ振動子を外部ポテンシャル中に置くことで容易に非線形性を発現できる。このポテンシャルとして静電ポテンシャルについて検討した。振動子がナノスケールのため、SEMの電子線を用いて容易に帯電位置や量を制御可能とした。ここで、電子線により高抵抗物質上へ電荷を蓄積し、不均一な静電ポテンシャル場を形成した。その結果、帯電量と振動振幅に依存して非線形性が発現し、さらに、非線形の符号が反転することを見出した(図6)。また、実験結果が、有限要素法による非線形パラメータの計算結果と定性的に良い一致を示すことを明らかにした。

高抵抗材料によりナノチューブを支持する場合、ナノチューブに流れ込む電荷量とナノチューブによって形成される静電容量により決定される時定数に応じて、誘起される静電ポテンシャルにより遅延効果が発現することが期待できる。(図7 単純化した等価回路を参照) これにより、機械振動とは位相の異なるポテンシャル揺らぎが生成され、振動系の見かけの損失項に作用することを

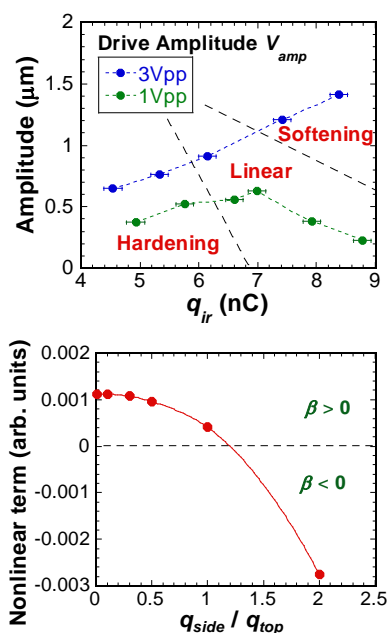


図6 帯電電荷によるナノチューブ振動子の制御：上図 実験結果、下図 有限要素法により見積もった非線形パラメータの電荷量依存性

定性的に示した。また、この作用により振動の鋭さを表すQ値が制御可能なことを着想した。図7の振動スペクトルから明らかなように帯電によりQ値が約5倍向上することを実証した。このようなQ値の向上は高感度力計測の性能向上に大きく寄与する。

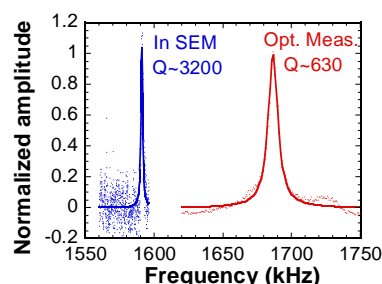
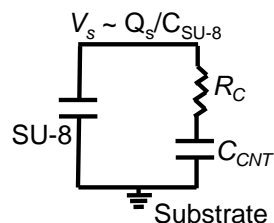


図7 遅延効果による振動制御：上図 遅延効果を考慮した単純化した等価回路、下図 振動スペクトルにおける遅延効果の有無の比較

### (4) その他、派生した成果

グラフェン振動子の検討の際、振動子の支持部に金薄膜を用いた。ここで、支持部の熱伝導や機械的損失を変化するために金を弱く酸化させ原子一層から数層の酸化膜を形成した。この薄い酸化膜層を有するグラフェン電界効果型トランジスタの伝達特性が光照射の有無に依存して大きく変調されることを発見した(図8)。

従来のグラフェンを用いた光検出では、グラフェンにおける光生成キャリアの寿命が極めて短く大きな光電流を確保できないという問題があった。一方、本研究では電極界面に形成した金酸化膜がキャリアトラップとして働き、電極界面近傍の電界を変調することで電気的接触抵抗が変調され、大きな光感度が発現することを見出した。この光感度は光電子増倍管に匹敵する $\sim 3 \times 10^{-15}$  W/Hz<sup>1/2</sup>

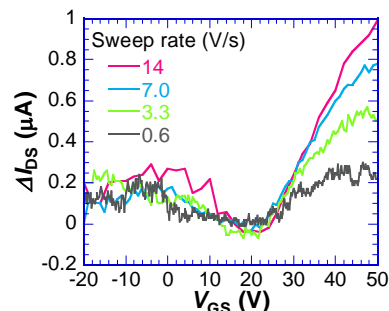


図8 グラフェン FET の光応答特性



と極めて高く、一層の原子層膜にもかかわらずシングルフォトン検出の可能性があることを指摘した。また、トラップされたキャリアはゲートバイアスを変調することでキャンセル可能で、高速の光メモリとして動作することが分かった。

このように界面制御を行う事で、機械的な損失だけでなく、単純なデバイス構造でありながら新しい機能をグラフェンデバイスへ付与できることを示した。

## 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 15 件)

1. M. Yasuda, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Oscillation Control of Carbon Nanotube Mechanical Resonator by Electrostatic Interaction Induced Retardation', *Scientific Reports*, **6** (2016), 22600-1-7. doi: 10.1038/srep22600 (査読有)

2. H. Tomizawa, T. Yamaguchi, S. Akita, and K. Ishibashi, 'Fabrication and Characterization of Tunnel Barriers in a Multi-Walled Carbon Nanotube Formed by Argon Atom Beam Irradiation', *Journal of Applied Physics*, **118** (2015), 044306-1-5. doi: 10.1063/1.4927615 (査読有)

3. S. Ishida, Y. Anno, M. Takeuchi, M. Matsuoka, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Highly Photosensitive Graphene Field-Effect Transistor with Optical Memory Function', *Scientific Reports*, **5** (2015), 15491-1-10. doi: 10.1038/Srep15491 (査読有)

4. A. Nagataki, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Carbon Nanotube Mechanical Resonator in Potential Well Induced by Van Der Waals Interaction with Graphene', *Applied Physics Express*, **8** (2015), 085101-1-4. doi: 10.7567/Apex.8.085101 (査読有)

5. Y. Wada, Y. Fujita, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Suspended Single-Walled Carbon-Nanotube Field-Effect Transistor for Gas Sensing Application', *Japanese Journal of Applied Physics*, **54** (2015), 06FB01-1-4. doi: 10.7567/Jjap.54.06fb01 (査読有)

6. Y. Anno, K. Takei, S. Akita, and T. Arie, 'Enhancing the Thermoelectric Device Performance of Graphene Using Isotopes and Isotopic Heterojunctions', *Advanced Electronic Materials*, **1** (2015), 1500175-1-6. doi: 10.1002/Aelm.201500175 (査読有)

7. T. Gohara, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Reduction of Carbon Byproducts for High-Purity Carbon Nanocoil Growth by Suppressing Catalyst Collision', *Carbon*, **89** (2015), 225-231. doi:

10.1016/j.carbon.2015.03.044 (査読有)

8. Y. Anno, K. Takei, S. Akita, and T. Arie, 'Artificially Controlled Synthesis of Graphene Intramolecular Heterojunctions for Phonon Engineering', *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, **8** (2014), 692-697. doi: 10.1002/pssr.201409210 (査読有)

9. S. Harada, K. Kanao, Y. Yamamoto, T. Arie, S. Akita, and K. Takei, 'Fully Printed Flexible Fingerprint-Like Three-Axis Tactile and Slip Force and Temperature Sensors for Artificial Skin', *Acs Nano*, **8** (2014), 12851-12857. doi: 10.1021/Nn506293y (査読有)

10. T. Kuroyanagi, Y. Terada, K. Takei, S. Akita, and T. Arie, 'Cantilevered Carbon Nanotube Hygrometer', *Applied Physics Letters*, **104** (2014), 193104-1-4. doi: Doi 10.1063/1.4876959 (査読有)

11. T. Gohara, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'In-Situ Optical Microscopy Observations of the Growth of Individual Carbon Nanocoils', *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **32** (2014), 031807-1-5. doi: 10.1116/1.4874004 (査読有)

12. A. Nagataki, T. Kagota, T. Arie, and S. Akita, 'Molecular Dynamics Simulations for Release of Stuck Carbon Nanotube Cantilever Beam toward Nanorelay Application', *Japanese Journal of Applied Physics*, **52** (2013), 04CN06-1-4. doi: 10.7567/Jjap.52.04cn06 (査読有)

13. Y. Wada, Y. Ohshima, T. Arie, and S. Akita, 'Transient Thermal Response of an Individual Multiwall Carbon Nanotube', *Phys. Status Solidi C*, **10** (2013), 1616-1619. doi: 10.1002/pssc.201300236 (査読有)

14. T. Kagota, A. Nagataki, K. Takei, T. Arie, and S. Akita, 'Release and Nonvolatile Operation of Carbon Nanotube Nanorelay by Resonant Vibration', *Applied Physics Letters*, **103** (2013), 203504-1-4. doi: 10.1063/1.4832059 (査読有)

15. S. Hiroshima, A. Yoshinaka, T. Arie, and S. Akita, 'Photothermal Actuation of Cantilevered Multiwall Carbon Nanotubes with Bimaterial Configuration toward Calorimeter', *Japanese Journal of Applied Physics*, **52** (2013), 06GH02-1-4. doi: 10.7567/jjap.52.06gh02 (査読有)

[学会発表] (計 7 2 件)

1. (Invited) S. Akita, Sensing Application of Nanocarbon: from Nano- to Macroscale Sensor, The 2nd OPU-FZU Joint International Symposium (Fuzhou, China, Nov. 5, 2015)

2. (依頼講演) 秋田成司, ナノカーボン材

料によるセンシング技術, Nanolytica in 関西, 2015年7月9日, 大阪富国生命ビル (大阪)

3. (Invited) S. Akita, Carbon Nanotube Nanoelectromechanical Systems Toward Force Sensing, OPU-FZU Joint International Symposium, 2014年12月4日, 大阪府立大学 (大阪)

4. (依頼講演) 秋田成司, カーボンナノ材料のセンシング応用, 日本真空学会 産学連携委員会 平成26年11月例会 (第277回), 2014年11月19日 アイサイト難波 (大阪)

5. (招待特別講演) 秋田成司, Carbon Nanotube Nanoelectromechanical Systems with Resonance Vibration, 第47回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2014年9月4日, 名古屋大学 (名古屋)

6. (Invited) S. Akita, Sensor application of nanocarbon mechanical resonator, 6th IEEE International Nanoelectronics Conference 2014年7月30日, 北海道大学 (札幌)

7. (依頼講演) 秋田成司, ナノカーボン材料による超高感度センシング, 新無機膜研究会第72回研究会, 2014年3月10日, 龍谷大学 大阪梅田キャンパス (大阪)

8. (Invited) S. Akita, Nanocarbon mechanical system toward sensor applications, 1st Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2014年2月4日, 大阪ライフサイエンスセンター (大阪)

9. (依頼講演) 秋田成司, カーボンナノチューブの機械的特性と応用, 名古屋大学ナノエレクトロニクスセミナー2014年1月14日, 名古屋大学 (名古屋)

10. (依頼講演) 秋田成司, ナノカーボン材料のナノメカニクスとその極限計測への応用, 第5回 ナノカーボンセミナー, 2013年11月22日 東京理科大学 (葛飾, 東京)

11. (依頼講演) 秋田成司, ナノカーボン材料とその極限計測への応用, 平成25年度第1回ナノ理工学情報交流会「新規ナノ材料と新機能」, 2013年8月8日, 大阪大学 (豊中, 大阪)

[図書] (計3件)

1. Seiji Akita, Springer, Nanomechanical Application of CNT (Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes) (2015) 289(187-199).

2. 秋田成司, 丸善出版(株), カーボンナノコイル (化学便覧 応用化学編 第7版), (2014) 1788(925-926).

3. 秋田成司, (株)技術情報協会, 第8章 第2節 カーボンナノコイルを用いた電波吸収体の設計・開発技術 (コンポジット材料の混練・コンパウンド技術と分散・界面制御) (2013), 924 (558-565).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ

<http://www2.pe.osakafu-u.ac.jp/nanodevice-pe4/>

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) 連携研究者

有江 隆之 (ARIE, Takayuki)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 80533017