

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03531

研究課題名(和文) アンジップ単層グラフェンナノリボンの革新的エッジエンジニアリング

研究課題名(英文) Innovative edge engineering of graphene nanoribbon fabricated by unzipping of carbon nanotube

研究代表者

田中 啓文(Tanaka, Hirofumi)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：90373191

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：次世代の配線材料と期待されるグラフェンナノリボン(GNR)をカーボンナノチューブをアンジップすることにより得た。カーボンナノチューブの径を選択することにより幅3-40nmのGNRを得ることに成功した。GNRを平面有機分子で修飾し電気特性を制御した。また、GNRの交差構造を観察し、電気特性を測定した。また、交差角度による電気特性の変化を評価した。カーボンナノチューブアンジップメカニズムを調べるため、分散剤として使われたPmPV高分子の代わりに、その部分骨格単純分子を用いてアンジップを行い、その結果からアンジップメカニズムがほぼ判明した。

研究成果の概要(英文)：Graphene nanoribbon (GNR) which is expected as one of the candidate of next generation nanowiring material was successfully obtained by unzip of carbon nanotubes (CNT). By adsorption of flat organic molecules, electric property of GNR could be controlled. By choosing diameter of CNTs, GNR with valuable width between 3-40 nm could be obtained. Cross structure of GNR was fabricated and electric measurement was performed. Also electric property by changing of the crossing angle was also measured. To know the mechanism of unzip of CNT, instead of disperser polyer, PmPV, was replaced to molecules of the partial structure of PmPV and performed. The result provided us the idea of the unzip mechanism.

研究分野：ナノ科学

キーワード：1D マテリアル ナノ配線 単原子層 高移動度

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは電子の移動度が既存の半導体材料に比べ格段に高いことが知られており、非常に多くの研究者がその研究に携わっている。多くの研究者はグラフェンを半導体代替デバイスとして利用することに挑戦しているが、その用途は高速トランジスタ、スピンドバイス、単電子トランジスタ、半導体メモリ、標準量子抵抗素子など多岐にわたる。近年デバイスはナノ化しており、グラフェンデバイスも今後ナノサイズで利用される可能性が高く、ナノグラフェンの電気物性研究が不可欠である。本申請では比較的幅の狭いグラフェンシート (=グラフェンナノリボン、GNR) を利用し、GNR の幅やエッジの結晶・電子・スピン構造と電磁気特性の関係に注目する。とくに幅 10nm 以下のグラフェンの電気特性はエッジ効果を大きく反映し半導体性になるが、10nm を超えると半導体性を失い半金属性になることが報告されている^[1]。しかしながら、その多様な物性変化の多くは何一つ解明されておらず、総合的に調べることが急務である。

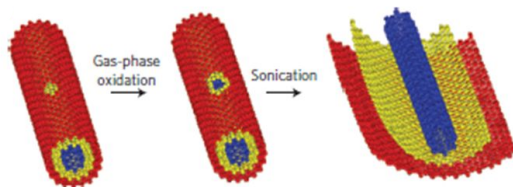


図1 : CNT をアンジップしグラフェンナノリボンを得る方法。この図は 3 層の多層ナノチューブを開く様子。

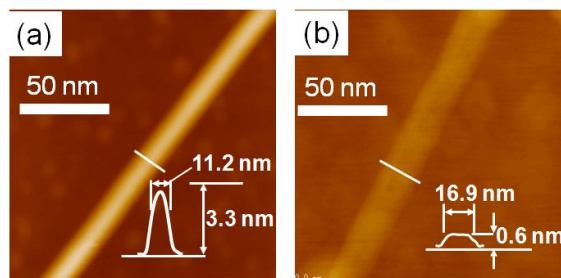


図2 : AFM 像(a)DWNT (b)アンジップにより得られた単層 GNR。挿絵は直線部分のプロファイルを示す。

2. 研究の目的

これまでアンジップ GNR^[2] (図1) では多層 CNT より多層 GNR しか良質のものが得られなかったが、我々は既に 1 層、2 層 CNT (SWNT, DWNT) をアンジップし、電気伝導中の電子散乱要因となる欠陥の少ない非常にクオリティの高い単層 GNR を得る手法を確立した(図2)。結果、単層 GNR (sGNR) を溶液中にほぼ 100% 得ることが可能となった。さらに単層の GNR の幅は出発物質の SWNT, DWNT の直径に依存し、3nm-40nm を意図的に得ることができる。つまり、世界的に見ても非常にクオリティの高い試料が

手元にある状態である。転写が難しい SiC 傾斜基板上に作製される GNR と違い、アンジップ GNR は溶液で得られるため、どのような基板にも設置可能である。一方、アンジップ GNR のエッジ状態の構造と電磁気物性との関係については未だ研究がなされていないが、GNR を応用的に利用するためには不可欠な情報であり、本研究で解明する。

3. 研究の方法

(1) 幅の異なる (3nm ~ 40nm) アンジップ GNR の作製。平面分子との相互作用による伝導特性制御

(2) GNR の交差構造の特性評価。GNR の交差の角度によって伝導特性が如何に変化するか調べ、既報の理論予測を実証する。

(3) CNT アンジップメカニズムの解明

4. 研究成果

分子吸着による伝導特性変化

本研究では DWNT, SWNT をそれぞれアンジップすることにより前者からは幅 20-50nm の GNR が後者からは幅 5-10nm の GNR が得られた。

DWNT から得られた GNR にナフタレンジイミド (NDI) 分子を吸着させることにより金属性の伝導を示す I-V 曲線の半導体性への変化があるかどうかを調べた。結果、吸着量が多いほどバンドギャップの広い半導体となる事が確認された。NDI はアクセプター性の強い分子であり、グラフェンにホールを多く与えることとなる。これと相まって幅が狭いナノリボンのバンド構造が変化しやすい事が報告されており、半導体性を引き出した可能性が高いと考えられる(図3)。

得られた GNR を将来電気回路のナノ配線として用いるためには、交差部の電気特性が気になるところである。本研究では得られた GNR の交差構造を SiO₂ 基板の上に作製し、その電気伝導度を、導電 AFM 法を用いて測定した。図4に示す結果によると、右下の金電極と繋がる sGNR は交差部手前まで金属性を示した。この sGNR ともう一本の sGNR との交差部分では I-V の一部にプラトーが現れた。交差部を超えるとすべての部分で I-V 曲線にプラトーが現れた。これは交差部で 2 枚のナノリボンが干渉し、ホッピング伝導が起きているためと考えられる。また、この sGNR の端部および交差した sGNR の両方の端部では必ずショットキー型 I-V が測定された。これは sGNR 端部が半導体的電子状態を有していることを示す。交差部で 2 枚のナノリボンが干渉し、ホッピング伝導が起きていると考えられる。また、伝導特性の交差角度依存性が確認された。角度を変化させてもプラトー幅は平均 0.6 ± 0.2 eV の間でほぼ一定に変化した。変化の影響少なく既報のシミュレーション

イオンの予測[3]と非常に良く一致した。

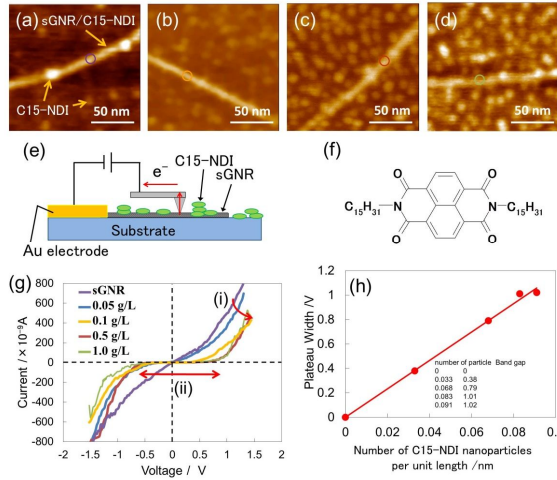


図 3: (a)-(d) NDI ナノ粒子吸着後の sGNR の AFM 像。キャストした C15-NDI の濃度は(a) 0.05 g/L, (b) 0.1 g/L, (c) 0.5 g/L, (d) 1.0 g/L である。(e) AFM による伝導測定の様式図。(f) C15-NDI の分子構造 (g) 様々な溶液濃度により作製した 15-NDI/GNR 複合体の I-V 曲線。溶液濃度増加により (i) 電流量が抑制され、(ii) プラトー幅(PW)が増加した。(h) PW をナノ粒子吸着数に対しプロットしたグラフ。立体障害により粒子吸着数の上限は 0.1 である。

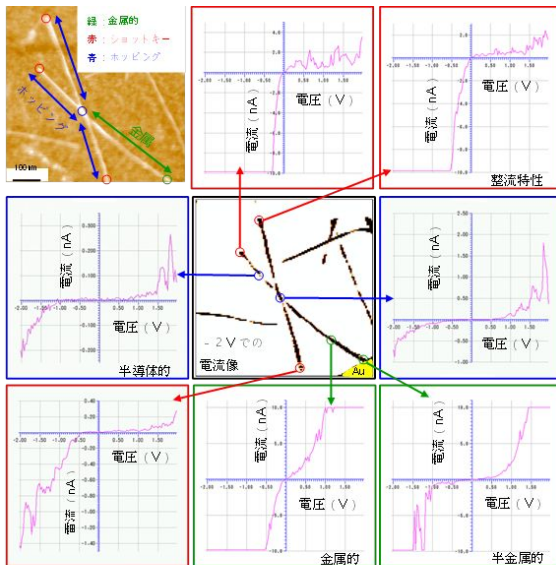


図 4: DWNT 由来の GNRs の X 構造の AFM 像 (左上) と各点における I-V 特性

本研究では、また、アンジップ法の問題点とメカニズム解明にも着目した。従前の方法では、アンジップの際に用いる分散剤である Poly[(m-phenylenevinylene)-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)] (PmPV) が非常に高価であるため実用性が低く、また、GNR の収率も出発物に比べ非常に低いといった問題があった。これらの問題を解決するため CNT のアンジップのメカニズムの解明及びより安価なアンジップ剤の探求を行った。これまでアンジップの際に用いられてきた分散剤 PmPV がアンジップに寄与しているという仮

定を実証するため、分散剤を PmPV の部分構造を有する 4 種の化合物(4-methoxyphenol, trans-stilbene, 1,4-dioctylxybenzene, 1,4-dimethoxybenzene)に置き換え、アンジップが進行するかを調べた。原子間力顕微鏡を用いて基板上的孤立した構造物の高さを 200 本測定し、そのヒストグラムを解析することで各試料のアンジップの進行具合を調べた。その結果、4-methoxyphenol, trans-stilbene, 1,4-dioctylxybenzene が DWNT のアンジップに有効であることが分かった。一方、1,4-dimeoxybenzene は DWNT のアンジップにあまり有効でないことがわかった。考えられるアンジップメカニズムとしては、まず超音波により DWNT の C-C 結合が切れ、そこに超音波などの影響でラジカル化した分散剤の一部が配位することで、C-C 結合の開裂が不可逆な変化となり、連鎖的に C-C 結合の切断が起こるものである。今回得られた結果により、DWNT のアンジップのメカニズムの解明に大きく前進した。

参考文献

- [1] K. A. Ritter et al., Nat. Mater. **8**, 235 (2009).
- [2] L. Jiao et al., Nat. Nanotechnol. **5**, 325 (2010).
- [3] R. Botello-Méndez et al., Nano Lett. **11**, 3058 (2011).

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 5 件)

「Energy gap opening by crossing drop cast single-layer graphene nanoribbons」
T.-K. Yamada, H. Fukuda, T. Fujiwara, P. Liu, K. Nakamura, S. Kasai, A. Vazquez de Parga, H. Tanaka, **Nanotechnology** 29(31):315705 (2018), doi: 10.1088/1361-6528/aac36b. 査読有

「Synthesis of very narrow multilayer graphene nanoribbon with turbostratic stacking」
R. Negishi, K. Yamamoto, H. Kitakawa, M. Fukumori, H. Tanaka, T. Ogawa and Y. Kobayashi, **Appl. Phys. Lett.** 110, 201901 (2017). 査読有

「Tuning the electrical property of single layer graphene nanoribbon by adsorption of planar molecular nanoparticles」
R. R. Pandey, M. Fukumori, A. TermehYousefi, M. Eguchi, D. Tanaka, T. Ogawa, H. Tanaka, **Nanotechnology** 28, 175704 (6pp) (2017). 査読有、DOI: 10.1088/1361-6528/aa6567/meta

「次世代ナノ配線を志向したグラフェンナノリボン作製と電気特性制御」
田中啓文、**ナノ学会会報** 16 巻 No.2 (3月号)、

55-59 (2017). 査読無

「Method for controlling electrical properties of single-layer graphene nanoribbons via adsorbed planar molecular nanoparticles」

H. Tanaka, R. Arima, M. Fukumori, D. Tanaka, R. Negishi, Y. Kobayashi, S. Kasai, T. K. Yamada, T. Ogawa, **Sci. Rep.** **5**, 12341 (2015). (Corrigendum: **Sci. Rep.** **5**, 14399.) 査読有

〔学会発表〕(計 24 件)

2018/2/16-3/1、NANOSciTech2018 (Invited)、Hirofumi Tanaka、Mechanism of unzipping of carbon nanotube and electrical properties of unzipped graphene nanoribbon

2017/11/13-14、5th Universiti Putra Malaysia-Kyushu Institute of Technology International Symposium on Applied Engineering and Sciences (SAES2017)、Hideaki Furuki, Amin TermehYousefi, Hirofumi Tanaka、Fabrication of graphene nanoribbon by unzipping of single-walled carbon nanotubes: Analysis of the suitable condition by Design of Experiments

2017/9/10-13、HQS2017、H. Tanaka、Fabrication and Electrical Properties of Single layer Graphene Nanoribbons obtained by Unzipping of Single- or Double-walled Carbon Nanotubes

2017/9/10-13、HQS2017、M. Fukumori, T. Ogawa, H. Tanaka、Effect of Radical Initiator or Polymerization Inhibitor in Fabrication of Single layer Graphene Nanoribbon by Unzipping of Single- or Double-walled Carbon Nanotubes

2017/9/5-8、応用物理学学会秋季講演会、福森稔、原慎之助、田中啓文、小川琢治、カーボンナノチューブアンジップのメカニズムについての考察

2017/9/5-8、応用物理学学会秋季講演会、古木秀明、藤原泰造、田中啓文、単層カーボンナノチューブ由来の単層グラフェンナノリボンの電気特性評価

2017/8/23-25、2017 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM2017)(Invited)、H. Furuki, T. Fujiwara, A. TermehYousefi, H. Tanaka、Sequential Experimental Strategies of Longitudinal Unzipping of SWNTs: Selective Width of Single Layer Graphene Nanoribbon

2017/6/29-30、Osaka Satellite Meeting、H. Furuki, T. Fujiwara, A. TermehYousefi, H. Tanaka、Fabrication of Graphene Nanoribbon by Unzipping Single-Walled Carbon Nanotube and Investigating The Suitable Condition by Design of Experiment

2017/6/26-28、9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9)、H. Furuki, T. Fujiwara, A. TermehYousefi, H. Tanaka、Fabrication of

Graphene Nanoribbon by Unzipping Single-Walled Carbon Nanotube and Investigating The Suitable Condition by Design of Experiment

2017/6/26-28、9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9)、Minoru Fukumori, Amin TermehYousefi, Takuji Ogawa, Hirofumi Tanaka、Unzip of Single- and Double-walled Carbon Nanotubes to Synthesize Single-Layer Graphene Nanoribbon Using Radical Initiator

2017/3/14-17、応用物理学学会春季講演会、福森稔、Amin TermehYousefi、田中啓文、小川琢治、ラジカル開始剤を用いた二層カーボンナノチューブのアンジップ

2017/3/14-17 応用物理学学会春季講演会、藤原泰造、田中啓文、単層カーボンナノチューブアンジップ法によるグラフェンナノリボンの作製と電気的特性評価

2016/12/18-19 SAES2016、Taizo Fujiwara, Polin Liu, Hirofumi Tanaka、Synthesis of single-layer graphene nanoribbons obtained by unzipping SWNT

2016/12/18-19、SAES2016、Pandey Reetu Raj, Hirofumi Tanaka、Fabrication of single layer graphene nanoribbon field effect transistor and controlling its property using planar molecules

2016/11/8-11、29th-MNC、Pandey Reetu Raj, Polin Liu, Hirofumi Tanaka、Extraction of bandgap in graphene nanoribbon by adsorption of molecular nanoparticle

2016/10/24-26、MRS-Id (invited)、Hirofumi Tanaka、Fabrication and electrical properties of unzipped single-layer graphene nanoribbons

2016/10/19-20、第5回分子アーキテクトニクス研究会、Pandey Reetu Raj, Amin TermehYousefi, Hirofumi Tanaka、High yield synthesis of single layer graphene nanoribbon and controlling its electronic property

2016/9/13-16、77th JSAP、Pandey Reetu Raj, Amin TermehYousefi, Hirofumi Tanaka、Altering the electronics property of graphene nanoribbon by adsorption of molecular nanoparticles

2016/6/15、ナノ学会 (invite)、田中啓文、単層グラフェンナノリボンの作製と電気特性制御

2016/6/15、ナノ学会、藤原泰造、劉柏麟、田中啓文、カーボンナノチューブアンジップ法によるグラフェンナノリボンの作製と電気的特性評価

②2016/6/15、ナノ学会、劉柏麟、葛西誠也、殷翔、山田豊和、小川琢治、福森稔、田中啓文、DWNT アンジップ単層グラフェンナノリボンのクロス構造の作製電気特性の角度依存性評価

②2016/3/18、第63回応用物理学学会春季学術講演会、劉柏麟・葛西誠也・殷翔・山田豊和・小川琢治・福森稔・田中啓文、DWNT アンジップ単層グラフェンナノリボンのクロス構造の作製電気特性の角度依存性評価

②2016/1/25、JST 機器開発セミナー、(依頼講演) 田中啓文、次世代コンピューター応用に向けたナノカーボンを利用した基礎研究

④2015/9/15、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、劉柏麟・葛西誠也・殷翔・山田豊和・小川琢治・福森稔・田中啓文、SWNT と DWNT アンジップ単層グラフェンナノリボンのクロス構造の作製と電気特性

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.brain.kyutech.ac.jp/~tanaka/tanaka.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 啓文 (TANAKA, Hirofumi)
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授
研究者番号：90373191

(2) 研究分担者

田中 大輔 (TANAKA, Daisuke)
関西学院大学・理工学部・准教授
研究者番号：60589399

(3) 研究分担者

山田 豊和 (YAMADA, Toyokazu)
千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号：10383548

(4) 連携研究者

松本 卓也 (MATSUMOTO, Takuya)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50229556