

平成 27 年 5 月 1 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560089

研究課題名(和文) グラフェンナノ構造体の力学的特性の原子論的解明と制御

研究課題名(英文) Atomistic elucidation and control of the mechanical properties of graphene nanostructures

研究代表者

新谷 一人 (SHINTANI, Kazuhito)

電気通信大学・情報理工学(系)研究科・教授

研究者番号：00162793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンナノ構造体の力学的特性を分子動力学シミュレーションによって調べた。その結果、せん断変形下で生じるグラフェンナノリボンの皺の数と振幅はグラフェンナノリボンの幅とせん断変形の大きさに依存すること、単層カーボンナノチューブ内のグラフェンナノリボンの形態はカーボンナノチューブの直径とグラフェンナノリボンの幅との差の大きさによって決まること、ピラードグラフェンのせん断変形とグラフェン面内の引張変形の大きさはピラーであるカーボンナノチューブの直径の大きさに依存することなどを明らかにした。これらの知見はグラフェンナノ構造体をナノデバイスへ応用する際の基礎データとなると期待される。

研究成果の概要(英文)：The mechanical properties of graphene nanostructures are investigated using molecular-dynamics simulation. It is revealed that the number and amplitude of wrinkles of a graphene nanoribbon under shear deformations depend on the width of the graphene nanoribbon and on the magnitude of the shear deformations, that the morphology of a graphene nanoribbon encapsulated in a single-walled carbon nanotube is determined by the difference between the diameter of the carbon nanotube and the width of the nanoribbon, and that the in-plane shear and tensile deformations of pillared graphene depend on the diameter of a carbon nanotube as a pillar. These findings will be utilized as basic data when graphene nanostructures are applied to nanodevices.

研究分野：ナノ材料力学

キーワード：ナノ材料 グラフェンナノリボン カーボンナノチューブ ピラードグラフェン 皺 らせん構造 せん断変形 引張変形

1. 研究開始当初の背景

炭素六員環構造の原子層 1 ~ 数層から構成されるシートは、グラフェンと呼ばれる。グラフェンは Novoselov et al. (Science, 2004)によって単層分離され、安定に存在することが示されて以来、ナノ材料研究者の多大な注目を集めてきた。その電子移動度はシリコンの電子移動度の 200 倍、カーボンナノチューブのそれと同程度であり、シリコンに代わる次世代エレクトロニクス材料として大きな期待がかかる。グラフェンは二次元構造体であり、従来の薄膜を主な対象とする半導体加工プロセスときわめて相性がよい。この点が応用・実用化の観点からカーボンナノチューブよりも注目を集める所以である。

グラフェンは、固有の特性として、振幅 2 ~ 20、波長 20 ~ 200 の波状構造を有することが電子顕微鏡によって確認されている (Meyer et al. (nature, 2007))。理論的に計算されるグラフェンの電子的特性は平坦な構造を前提としているから、グラフェンの波状構造は計算された電子的特性に対して摂動を与え、応用上、理想的な特性を低下させる負の要因として抑制されるべき対象である。波状構造形成の原因として、端応力、熱揺動、吸着原子など複数の因子が考えられているが、どの因子が支配的なのかはまだ明らかにされていない。また、抑制・制御法も確立していない。

グラフェンの作成法としては、Novoselov et al.によるスコッチテープを用いる引きはがし法があり、研究では手軽に用いられる。しかし、この方法により作製できるグラフェンの面積は小さく、工業化には不向きである。他の作製法として、SiC 基板を高温で熱処理することにより表面上の Si 原子を昇華させて、SiC 基板上的グラフェンを作製する方法が提案されている。グラフェンの形態は基板最上層の構造に依存し、基板上グラフェンの面外変形の大きさは、両端だけを拘束され中央部分が自由であるグラフェンの面外変形に比較して小さくなることが知られている。さらに近年、Fukidome et al. (Jap. J. Appl. Phys., 2010)は、Si 基板上に極めて薄い SiC 薄膜を成長させてこれを熱処理し、Si 基板上にグラフェンを成長させることに成功した。このことは従来の半導体加工プロセスにおいて用いられる結晶成長技術によってグラフェン・オン・シリコンの形成が可能となったことを意味しており、グラフェンを大規模集積回路に応用する道を開いた点で画期的である。SiC 基板上グラフェンの安定構造に関してはいくつかの研究があるが、Si 基板上グラフェンの安定構造を求めた研究はまだ見当たらない。

Habib et al. (IEEE/ACM Int. Symp. Nano. Arch., 2011)は、第一原理計算によって、グラフェンナノリボンによるメッシュ構造が負の微分抵抗を示し、その非線形な電流-電圧特性を高密度論理回路やメモリーに応

用できることを示した。彼らのモデルはナノリボンが理想的に平坦であることを仮定している。しかし、単一の交差グラフェンナノリボンには波状構造を有する。メッシュ構造はこの単一の交差グラフェンナノリボンの拡張と考えられるから、メッシュ構造も波状構造を有することが容易に予測されるが、その力学的特性は未解明である。

Lin et al. (Nano Lett., 2008)は、通常のトランジスタの低周波数帯域において支配的な $1/f$ ノイズが、二層グラフェンを用いて作製されるトランジスタでは低減されることを示した。二層グラフェンはその積層の仕方によって電子的特性が変化することが知られている。しかし、既存の研究では、理想的に平坦なグラフェンの積層を仮定しており、実際の安定構造に見られる波状構造を考慮していない。

2. 研究の目的

グラフェンナノ構造体、すなわち、グラフェンナノリボン、ピラードグラフェン、基板上グラフェン、交差グラフェンナノリボンなどの力学的特性を解析してその制御法を探る。

(1)グラフェンナノリボンの波状構造の基本的特性を支配する因子を特定し、ひずみによる面外変形制御のための基礎データを作成する。また、カーボンナノチューブ内のグラフェンナノリボンのらせん構造の基本的特性について調べる。

(2)ピラードグラフェンの力学的特性を調べる。

(3)基板上グラフェンの構造を調べる。グラフェンの形態が基板の表面構造の違いにどのように依存するのかについて調べる。

(4)交差グラフェンナノリボンのインデントーションシミュレーションを行い、その力学的特性を把握する。グラフェンナノリボンの幅を変化させて変形特性を調べる。

3. 研究の方法

グラフェンナノ構造体の力学的特性の計算に対しては、古典分子動力学 (MD) 法を用いる。古典 MD 法のソフトウェアについては、米国の Sandia National Laboratory が開発して無償で公開している LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) を用いる。炭素原子間相互作用の計算には AIREBO (Adaptive Intermolecular Reactive Bond Order) ポテンシャルを使用した。このポテンシャルでは、同一のグラフェン内の炭素原子間相互作用は REBO (Reactive Empirical Bond Order) ポテンシャル、別々のグラフェンに属する炭素原子間相互作用に対しては Lennard-Jones ポテンシャルを適用している。前者は共有結合、後者は van der Waals 結合に対応している。温度制御には Nosé-Hoover 法、数値積分には速度 Verlet 法を使用した。

4. 研究成果

(1) せん断ひずみ下におけるグラフェンナノリボンの面外変形

一方向に細長く切り出したグラフェンはグラフェンナノリボンと称され、その電気的特性を利用して集積回路の配線材料への応用が検討されている。長手方向の端部がグラフェンの代表的な2方向であるアームチェア方向かジグザグ方向かによって、それぞれアームチェア型、ジグザグ型と呼ばれる。

本研究では、ナノリボンの一方の端部に変位を与えてナノリボンにせん断ひずみを生じさせて、その面外変形を計測してその特性を調べた。ナノリボンの長さを240に一定、幅を30、60、120、240としたナノリボンのモデルをアームチェア型、ジグザグ型、それ4種類ずつ作成した。シミュレーション手順は下記のとおりである。共役勾配法を用いて計算を行う。このとき、拘束条件は与えていない。系全体の温度を設定して、粒子数・体積・温度一定の条件下での計算に移行し、グラフェンの上辺と下辺に拘束条件を与え、10000step計算を行う。グラフェンの上辺に0.05 /fs速度を与えて10000step計算を行い、合計0.5の変位量を与える。速度を与えずに10000step計算を行い、グラフェンに発生する波状の面外変形の振幅と波数を計算する。過程を繰り返す。

まず、アームチェア型とジグザグ型の違いが波状の面外変形の振幅と上辺の変位の関係に及ぼす影響を調べたところ、面外変位が増加するにつれて差はなくなることがわかった。以下、比較的データのばらつきが少ないジグザグ型に絞って結果を示す。図1に、代表的に、幅30のナノリボンの面外変形分布を示す。上辺の変位量を増加させるにつれて皺の数が徐々に増加していく。図1では、上辺の変位量は5に達している。局所的な面外方向の座標を色分けして表しており、青から赤になるにしたがってより座標値は大きくなる。このようなせん断ひずみに対する面外変位の関係はナノリボンの幅に依存している。図2に、面外変位と上辺の変位の関係を示す。(a)は幅30のナノリボン、(b)は幅60のナノリボンに対する結果であり、また、 k は皺を波状構造とみなした場合の波数を意味する。せん断ひずみの増加とともに面外変位は増加していくが、その過程で波数は段階的に増加していく。同一の上辺の変位に対して、ナノリボンの幅が2倍になれば、対応するせん断ひずみは1/2になるが、そのことを考慮したとしても、幅が小さなナノリボンに生じる皺の数は、幅が大きいナノリボンと比較して多くなることがわかる。

(2) カーボンナノチューブ内のグラフェンナノリボンの形態

Talyzin et al.(2011)は、カーボンナノチューブをコロネンの蒸気に晒し、コロネンの融点付近の温度で一定に保つとこれらの分子

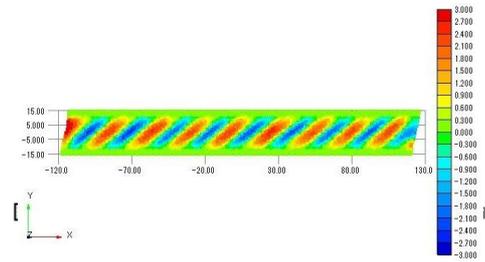


図1 せん断ひずみ下のグラフェンナノリボンの面外変位分布

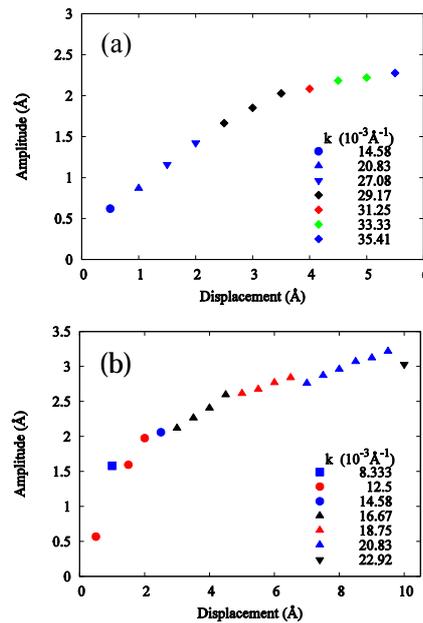


図2 せん断ひずみ下のグラフェンナノリボンの面外変位の振幅と上辺の変位 (a)幅30のナノリボン、(b)幅60のナノリボン

のダイマー、トリマー、さらには水素終端されたグラフェンナノリボンがカーボンナノチューブ内に生成されることを実験で示した。彼らは、生成したナノリボンが条件によっては規則的ならせん構造を有することを示している。

本研究では、水素終端されたグラフェンナノリボンのらせん構造がどのような条件下でカーボンナノチューブ内に実現されるのかを調べた。コロネンあるいはペリレンを連ねた3種類のナノリボン(GNR-A, GNR-B, GNR-C)とアームチェア型5種類、ジグザグ型5種類、カイラル型2種類のカーボンナノチューブを用意した。長さはいずれも300とした。カーボンナノチューブ内側の中央にそれぞれ3種類のナノリボンを配置した36とおりの初期構造を設定する。シミュレーションでは、まず、共役勾配法によってポテンシャルエネルギー最小の構造を求め、次に、温度300Kに設定して、粒子数・体積・温度一定の条件下での平衡化計算を200000step行った。

結果の例を図3に示す。SWNTは単層カーボンナノチューブの英文略称である。カーボ

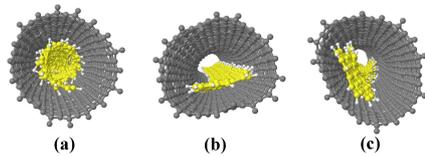


図3 平衡化後のグラフェンナノリボン内包カーボンナノチューブの断面 (a)GNR-A@(18,0)SWNT, (b)GNR-B@(18,0)SWNT, (c)GNR-C@(18,0)SWNT

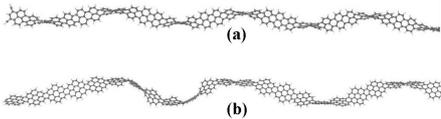


図4 平衡化後のカーボンナノチューブ内のグラフェンナノリボン (a)GNR-A@(10,10)SWNT, (b)GNR-C@(13,13)SWNT

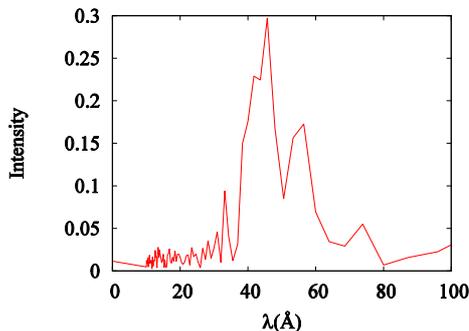


図5 ナノリボンのねじれ周期の分布

ンナノチューブ内で平衡状態にあるグラフェンナノリボンの形態は図3に示すように、(a)規則的ならせん構造、(b)平坦、(c)長ピッチのねじれ構造の3種類に分類される。(b)、(c)の場合、カーボンナノチューブはナノリボンの平坦部に沿って平坦な形状となる。図4には、平衡状態にあるナノリボン内包カーボンナノチューブ内部のナノリボンだけを抽出して示した。(a)が規則的ならせん構造、(b)が長ピッチのねじれ構造の例である。平衡化されたナノリボンが3種類の構造のどれになるかは、カーボンナノチューブの直径 d 、ナノリボンの幅 w 、炭素原子と水素原子の van der Waals 半径の和 d_{vdw} の間の関係によって決まる。 $d < w + d_{vdw}$ の場合には、カーボンナノチューブは部分的に扁平化し、ナノリボンは平坦のままか長ピッチのねじれ構造となる。 $d > w + d_{vdw}$ の場合には、カーボンナノチューブはほとんど変形せず、ナノリボンは規則的ならせん構造となる。

次に、らせん構造をより詳しく調べるために長さ 1000 のナノリボン内包カーボンナノチューブのモデルに対して緩和計算を行い、緩和後の平衡構造に対してカーボンナノチューブの炭素原子とナノリボンの炭素原子あるいは水素原子の距離を計算した。その結果、炭素原子 - 炭素原子間の距離は \AA 、相互作用によって決まる二層グラフェンの層間距離 3.35 \AA に極めて近いこと、炭素原子

- 水素原子間の距離は、T型スタッキング(H 相互作用)における炭素原子と水素原子の距離 2.9 \AA より若干小さな値となることがわかった。また、GNR-A@SWNT の平衡形状に対して、ナノリボンを構成する原子からカーボンナノチューブの中心軸への垂線をたて、この垂線と基準となる方向とのなす角度を求め、その正弦の値に対してフーリエ解析を行った。結果を図5に示す。図より、らせん構造の周期はおよそ 45 \AA であることがわかる。Talyzin et al.の電子顕微鏡写真から読み取ることができるナノリボンのねじれの周期は 20 ~ 40 \AA 程度であり、本研究で得られる値とオーダーが一致していることから、シミュレーションの妥当性が認められる。

(3)ピラードグラフェンの変形特性

Kondo et al. (2008) は、グラフェンをカーボンナノチューブによって接合したピラードグラフェンの合成に成功した。この構造にヒントを得て、近年はさまざまなナノカーボン複合構造体の提案がなされている。

本研究では、ピラードグラフェンのせん断変形、グラフェン面内の引張変形、グラフェン面に垂直方向の引張変形のシミュレーションを行い、それぞれの変形特性を調べた。

グラフェンはアームチェア方向に 108.4 $^\circ$ 、ジグザグ方向に 98.62 $^\circ$ の矩形、グラフェン層間距離を 52.32 \AA とし、(6,6)ナノチューブあるいは(12,12)ナノチューブで連結する。連結部には7員環が配置されている。下面グラフェンのナノチューブとの接合部を中心とした直径 $D (=90 \text{\AA})$ の円の外側の原子に働く力をゼロにして重心位置を固定する。上面グラフェンの直径 D の円の外側の原子に対して面内方向に 1 原子あたり 0.01eV/ \AA のせん断荷重を段階的に印加して、荷重 - 変位の関係を求めた。

面内方向への引張変形については、せん断変形で用いたモデルと同じモデルを用い、上面と下面グラフェンの引張方向に垂直な辺の端から 5 \AA までの範囲の原子を、一方の端では固定し、他方の端では面外方向の移動を制限の上、面内方向に 1 原子あたり 0.01eV/ \AA の引張荷重を段階的に印加して荷重 - 変位の関係を求めた。

面外方向への引張変形については、グラフェン形状を直径 160 \AA の円形、グラフェン層間を 52.32 \AA とし、(6,6)ナノチューブまたは(12,12)ナノチューブにより連結した。グラフェンのナノチューブとの接合部を中心とした直径 D の円形の外部の原子を下面グラフェンでは固定、上面グラフェンでは面外方向へ 1 原子あたり 0.002eV/ \AA の引張荷重を段階的に印加して荷重 - 変位の関係を求めた。

結果を図6~図10に示す。せん断変形については、アームチェア方向とジグザグ方向で荷重 - 変位曲線に若干の差が認められ、その差はグラフェンとカーボンナノチューブとの接合部の7員環に対するせん断方向の違い

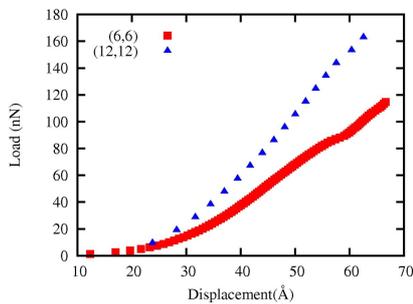


図 6 せん断変形下のピラードグラフェンにおける荷重 - 変位曲線



図 7 (6,6)ナノチューブで接合されたピラードグラフェンのせん断変形スナップショット (a)変位 50、(b)変位 60

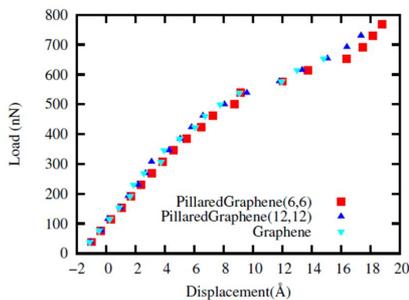


図 8 ピラードグラフェンおよびグラフェンのグラフェン面内引張変形における荷重 - 変位曲線

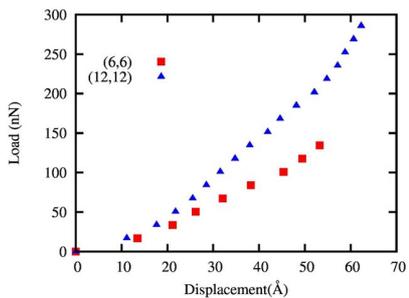


図 9 ピラードグラフェンのグラフェン面外引張変形における荷重 - 変位曲線

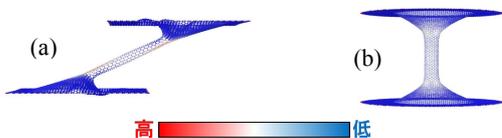


図 10 ピラードグラフェンのポテンシャルエネルギー分布 (a)せん断変形、(b)グラフェン面外引張変形

から説明できるが、その差はカーボンナノチューブの直径の影響に比較してかなり小さい。図 6 は、(6,6)ナノチューブ、(12,12)ナノチューブのそれぞれにより連結されたピラードグラフェンのせん断変形における荷重 - 変位曲線を示す。せん断に対してはナノチューブの直径が大きいほど変形に対する抵

抗が大きいことがわかる。(6,6)ナノチューブを有するピラードグラフェンでは、変位が 60 付近において曲線の傾きが減少している。図 7 に変位 50 と 60 における(6,6)ナノチューブを有するピラードグラフェンのスナップショットを示す。変位 60 においては、変位 50 においては見られないナノチューブとの接合部近傍においてグラフェンの面外変形(バックリング)が生じている。これが図 6 における変位 60 付近において曲線の傾きが減少する原因である。図 8 にグラフェン面内引張変形における荷重 - 変位曲線を示す。図には比較のためグラフェンに対する荷重 - 変位曲線を示した。グラフェン面内の引張においては、カーボンナノチューブの直径の影響が小さく、また、カーボンナノチューブの接合部の存在そのものの影響も小さいことがわかる。図 9 に、グラフェン面外方向の引張変形における荷重 - 変位曲線を示す。この場合、せん断変形におけるナノチューブ直径により生じる荷重 - 変位曲線の差とほぼ同じ程度の差が生じている。このことは、せん断変形、グラフェン面外引張変形のいずれの場合も変形の主たる担い手がカーボンナノチューブであることと対応している。図 10 に、それぞれの場合のポテンシャルエネルギー分布を示す。せん断変形、面外引張変形のいずれの場合も、上下グラフェンのひずみに比べて、カーボンナノチューブのひずみが大きいことがわかる。

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 6 件)

M. Rifu and K. Shintani, Thermal properties of pillared-graphene nanostructures, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1727, paper No. mrsf14-1727-K15-30 (6 pages), 2015, 査読有,

DOI:10.1557/opl.2015.69

K. Mihara and K. Shintani, Electronic properties of hydrogenated graphene-like materials under strains, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1658, paper No. mrsf13-1658-RR15-09 (6 pages), 2014, 査読有,

DOI:10.1557/opl.2014.501

J. Sugimoto and K. Shintani, Structures and electronic properties of graphene with vacancy defects, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1658, paper No. mrsf13-RR15-08 (6 pages), 2013, 査読有,

DOI:10.1557/opl.2014.500

F. Furuhashi and K. Shintani, Morphology of a graphene nanoribbon encapsulated in a carbon nanotube, AIP Advances, Vol. 3,

paper No. 092103 (13 pages), 2013, 査読有,
DOI:10.1063/1.4821102
H. Sasaki, T. Hagi, and K. Shintani,
Mechanical properties of pillared-graphene
nanostructures under shear loads, Materials
Research Society Symposium Proceedings,
Vol. 1505,
paper No. mrsf12-1505-W10-27 (6 pages),
2013, 査読有,
DOI:10.1557/opl.2013.480
K. Mihara and K. Shintani, First-principles
calculation of the electronic properties of
single-walled carbon nanotubes under
torsions, Materials Research Society
Symposium Proceedings, Vol. 1505,
paper No. mrsf12-1505-W03-58 (6 pages),
2013, 査読有,
DOI:10.1557/opl.2013.473

〔学会発表〕(計 20 件)

阪根 嘉成、新谷一人、カーボンナノチューブへのコロネン分子充填シミュレーション、日本機械学会関東支部第 21 期総会・講演会、2015 年 3 月 20 日、横浜
利府 学、新谷一人、ナノカーボン複合構造の熱的特性解析、日本機械学会関東支部第 21 期総会・講演会、2015 年 3 月 20 日、横浜
杉本 淳、新谷一人、遷移金属カルコゲナイドの電子的特性解析、日本機械学会関東支部第 21 期総会・講演会、2015 年 3 月 20 日、横浜
阪根 嘉成、新谷一人、コロネン内包カーボンナノチューブの形成過程、日本機械学会第 27 回計算力学講演会(CND2014)、2014 年 11 月 22 日、盛岡
利府 学、新谷一人、ピラードグラフェンナノ構造体の熱的特性解析、日本機械学会第 27 回計算力学講演会(CND2014)、2014 年 11 月 22 日、盛岡
杉本 淳、新谷一人、グラフェンの空孔欠陥の第一原理構造解析、日本機械学会 2014 年度年次大会、2014 年 9 月 8 日、東京
三原紘大、新谷一人、グラフェインライクナノ材料の第一原理計算、日本機械学会関東支部第 20 期総会・講演会、2014 年 3 月 15 日、東京
青木佑介、新谷一人、引張荷重下における多結晶グラフェンの力学特性解析、日本機械学会関東支部第 20 期総会・講演会、2014 年 3 月 15 日、東京
F. Furuhashi and K. Shintani, Interaction between a single-walled carbon nanotube and an encapsulated graphene nanoribbon, 2013 Materials Research Society Fall Meeting, Dec. 3, 2013, Boston, MA, U. S. A.
青木佑介、新谷一人、多結晶グラフェンの強度特性解析、日本機械学会第 26 回計算力学講演会、2013 年 11 月 3 日、佐賀

Zaem Arif bin Zainal Abidin、新谷一人、カーボンナノベアリングの動特性解析、日本材料科学会平成 25 年度学術講演大会、2013 年 6 月 8 日、東京
利府 学、新谷一人、ナノグラフェンのインデンテーションシミュレーション、日本材料科学会平成 25 年度学術講演大会、2013 年 6 月 8 日、東京
杉本 淳、新谷一人、空孔欠陥を有するグラフェンの第一原理計算、日本材料科学会平成 25 年度学術講演大会、2013 年 6 月 8 日、東京
佐々木宏樹、新谷一人、せん断荷重下のピラードグラフェンナノ構造体の力学的特性解析、日本機械学会関東支部第 19 期総会講演会、2013 年 3 月 16 日、東京
佐伯綾乃、新谷一人、基板上 g-BC2N の電子的特性解析、日本機械学会関東支部第 19 期総会講演会、2013 年 3 月 16 日、東京
瀬戸翔子、新谷一人、基板上グラフェンの形態特性解析、日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス、2012 年 9 月 22 日、松山
佐々木宏樹、新谷一人、ピラードグラフェンナノ構造体の力学的特性の解析、日本機械学会 M&M2012 材料力学カンファレンス、2012 年 9 月 22 日、松山
羽木貴昭、新谷一人、ピラードグラフェンの力学的特性の解析、日本材料科学会平成 24 年度学術講演大会、2012 年 6 月 1 日、東京
古橋史大、新谷一人、カーボンナノチューブ内のグラフェンナノリボンのらせん構造、日本材料科学会平成 24 年度学術講演大会、2012 年 6 月 1 日、東京
三原紘大、新谷一人、ねじり変形下のカーボンナノチューブの第一原理計算、日本材料科学会平成 24 年度学術講演大会、2012 年 6 月 1 日、東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新谷 一人 (SHINTANI, Kazuhito)
電気通信大学・大学院情報理工学研究所・教授

研究者番号：00162793

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし