

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23241045

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ層間滑りにおけるエネルギー損失 リニア振動子の構築に向けて

研究課題名(英文)Energy dissipation in sliding between two carbon-nanotube layers - toward creation of a linear oscillator -

研究代表者

中山 喜萬 (NAKAYAMA, Yoshikazu)

大阪大学・産業科学研究所・招へい教授

研究者番号：20128771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,800,000円、(間接経費) 10,440,000円

研究成果の概要(和文)：両端が太く真ん中が細い(ダンベル形状)カーボンナノチューブ(CNT)の中に電荷を持たせたカプセル状CNTを内包し、外部電界でギガヘルツオーダーの高い周波数で振動するリニア振動子を製作し、CNT間の滑りによるエネルギー損失の計測と実用的な振動子の設計指針を明らかにすることを目指した。その結果、リニア振動子を製作するための要素技術の構築や装置の開発を行い、電荷を付与したCNTカプセルを実現し、ダンベル形状のCNTを実現した。しかし、最終的な構造の製作に至らず、電場駆動型のリニア振動子のエネルギー損失の機構を解明するまでには至らなかった。

研究成果の概要(英文)： We planned to fabricate a linear oscillator consisting of an outer layer of a dumbbell-shaped CNT (two thick parts at both ends and one thin part in the middle) and an inner capsule of a short CNT with electric charges, which can operate at a frequency as high as a GHz order by an external electric field. Then, using the oscillator we planned to investigate the mechanism of energy dissipation in sliding between two carbon nanotube (CNT) layers and establish a designing principle of the oscillator. We started to develop component technologies and a required facility to fabricate the oscillator, and realized an electrically charged CNT capsule and a dumbbell-shaped CNT. However, we did not reach the final structure of the oscillator and thus could not investigate the mechanism of energy dissipation in the electric drive oscillator.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学, マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノチューブ ナノチューブの延伸 金属内包フラーレン フラーレンの融合 電子エネルギー損失
光 線形振動 ナノチューブの層間すべり 層間すべりエネルギー損失

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) は電気・機械特性に優れていることから、CNT を用いた回転モーターやリニアモーター、リニア振動子などのナノ電子機械デバイスの実現が期待されている。それは、本デバイスがマイクロ電子機械デバイスでは実現できない性能を実現すると予測されるからである。例えば、ナノサイズのリニア振動子ではギガヘルツ (GHz) オーダーの振動が可能である。もちろん、マイクロサイズではこのような高周波振動は実現できない。

2001年に2層CNTの層間にはそれぞれのカイラリティ(螺旋度)の組み合わせに応じて、特有のポテンシャルパターンが形成されることが示された[1]。これによると、カイラリティの組み合わせを選ぶことにより、内外層間の滑り抵抗を極めて小さくすることができる。したがって、滑りによるエネルギー損失を無視できるリニアモーター、リニア振動子、回転子の軸受けなどが実現可能であると期待された。

開端した短い(長い) 外層 CNT の中に閉端した長い(短い)内層 CNT (CNT カプセル) が配置された構造では、CNT カプセルは、内外層間に働くファンデル・ワールス相互作用により、外層両端付近に高いポテンシャル障壁を感じて、その間を往復運動する。これがリニア振動子であるが、2003年に分子動力学 (MD) シミュレーションにより、内外層のカイラリティを適切に選び、初期駆動力を与えれば外場が無くても GHz 振動が可能であると報告された[2]。しかし、同年、同じく MD シミュレーションにより内外層間の滑りによるエネルギー損失が無視できず、外場のないリニア振動子は動作しないという報告[3]がなされた。

2層 CNT の層間滑りにおけるファンデル・ワールス相互作用の存在を実験的に実証した報告が、二つのグループからなされていた[4,5]。これらの実験からは、層間滑り抵抗が $1.5 \times 10^{-14} \text{N/atom}$ より小さいという見積もりしかできなかった。したがって実験的には、詳細な層間滑り抵抗とこれによるエネルギー損失の知見は得られていない。

我々は、CNT 内に作られた自由空間の中を CNT カプセルが往復運動し[6]、その運動は高温になると激しくなる[7]という現象を透過電子顕微鏡 (TEM) 下で見出していた。自由空間の両端は、閉端した内層 CNT で閉ざされており、これとの相互作用により CNT カプセルにとって最もポテンシャルが低く、そこでの CNT カプセルの存在確率が最も高い。

これから、両端に高いポテンシャルをもつ自由空間におかれた CNT カプセルはより効率の高い熱励起振動をするものと期待できる。また、CNT カプセルに電荷を与えることができれば、外部電場により励振、つまり電界誘起リニア振動が実現できる。

参考文献： [1] R. Saito et al., Chem. Phys. Lett. **348** (2001) 187. [2] S. B. Legoas et al., Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 055504. [3] W. Guo et al., Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 125501. [4] S. Akita, Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 3933. [5] J. Cumings, A. Zattl, Science **289** (2000) 602. [6] H. Somada et al., Nano Lett. **9** (2009) 62. [7] R. Senga et al., Proc. NT12 (2012) (Brisbane, Austraria).

2. 研究の目的

本研究は、図 1(a)に示すように外層 CNT をダンベル形状に加工し、その中央部の細い領域 (ポテンシャルが低い) に電荷を与えた CNT カプセルを内包したリニア振動子構造を実現し、電界誘起振動を得、層間滑りにおけるエネルギー損失の計測ならびに実用的なギガヘルツリニア振動子の実現に向けた設計指針を明らかにすることを旨とした。

3. 研究の方法

(1) リニア振動子の概念

リニア振動子と動作機構の概念図を図 1 に示す。振動子は、両端に太い部分を、中央に細い部分をもつダンベル形状をした外層 CNT 内に CNT カプセルを内包している。

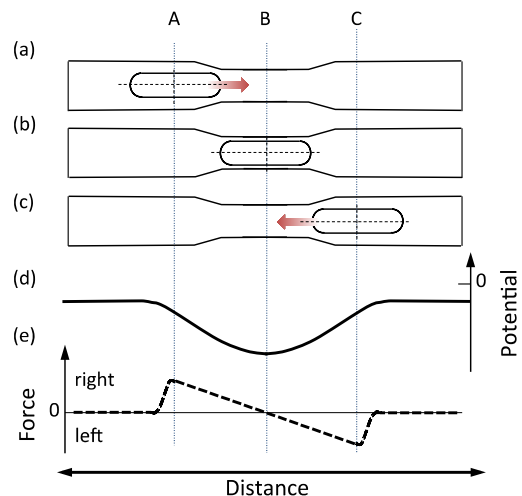


図 1 リニア振動子の構造と動作原理。

CNT カプセルとダンベル形状 CNT との間にはファンデル・ワールス相互作用が働く。平面間のファンデル・ワールスポテンシャルの大きさは面間距離の 2 乗に反比例し、その絶対値は面間距離が大きくなると急激に小さくなる (値は大きくなる)。したがって、CNT カプセルが感じるポテンシャル分布は、図 1(d)に示すようにすり鉢型になる。CNT カプセルに作用する力は、ポテンシャル分布を微分して得られるので図 1(e)のようになる。つまり、図 1(b)の状態から CNT カプセルの位置がずれて、例えば図 1(a)では右方向に、図 1(c)では左方向に力が CNT カプセルに作用し、CNT カプセルは細い部分に戻される。したがって、エネルギー損失がなければ、一度動き出したカプセルは往復振動すること

になる。

ポテンシャル分布が2次関数にしたがうと、CNT カプセルは調和振動しこの系の共振周波数が定義できる。CNT カプセルに電荷を付与し、外部から共振周波数の交番電界で励振すると、CNT カプセルは容易に振動することになる。共振状態は励振の電圧と電流の位相差の変化により検出できる。

ダンベル形状CNTとCNTカプセルの間の層間滑りにエネルギー損失があれば、共振のQ値が下がるため、これによりエネルギー損失を計測できる。

(2)要素技術と装置

リニア振動子の最終的な構造は、電氣的に金属-半導体-金属(MIM)接合をもつダンベル形状の外層CNT内に電荷を付与したCNTカプセルを内包している。この構造を製作し、CNTカプセルの電界誘起リニア振動を実現し、外層CNTとCNTカプセル間の層間滑りにおけるエネルギー損失を計測するためには、次の要素技術の構築や装置の開発が必要であった。

フラレン内包CNTの製作と内包したフラレンの融合によるCNTカプセルの製作プロセスの構築

CNTカプセルへの電荷付与プロセスの構築

ダンベル形状CNTの製作プロセスの構築

電荷付与CNTカプセルを内包したダンベル形状CNTの製作プロセスの構築

振動子の製作、動作および計測は透過電子顕微鏡(TEM)内で行うため、高周波信号を導入できるTEM用マニピュレータの開発

CNTカプセルの電界誘起振動と外層CNTとCNTカプセル間の層間滑りにおけるエネルギー損失の計測技術の構築

これらをつずつ積み上げて、本研究の目的が達成される。

また、振動子はGHzオーダーの高周波振動は期待できるが、扱える駆動信号の周波数は上記のマニピュレータの特性で制限を受ける。したがって、これに適合した振動子を製作するため、

計測可能な特性をもつ振動子の寸法パラメータの見積もりを行った。

4. 研究成果

(1) フラレン内包CNTの製作

アーク放電法で作製した単層CNTを大気中で450、1時間熱処理することによりCNTの精製と開端を行った。CNTと適量の金属内包フラレンをガラス管に真空封入し、650で5時間加熱することにより、CNTにフラレンを内包させた。

フラレンの内包状態の評価は、加速電圧を90kVとしたTEM観察により行った。ほぼ全てのCNTにSc₃N@C₈₀が密に内包され

ていることを確認した。Sc₃N@C₈₀の中心間距離は1.11 ± 0.04 nmであり、Sc₃N@C₈₀がCNTの軸方向に縦長に配列している。なお、Sc₃N@C₈₀がC₈₀よりも直径が大きいことを反映して、この間隔はC₈₀のものよりも大きい。

Sc₃N@C₈₀はCNT内部だけでなく、CNTの外壁にも付着しているものが観察された。これらは1000の高温処理することにより取り除くことができた。一般に、外壁に付着したフラレンを除去する温度は、フラレンを内包させるときの温度よりも高い。C₆₀の場合、内包させる温度は450程度であり、除去温度は600-700である。しかし、Sc₃N@C₈₀の場合の除去温度はこれに比べてかなり高い。フラレンケージが大きいことやフラレンケージ内に窒化金属が存在することによって、Sc₃N@C₈₀とCNT側面の間のファンデル・ワールス力が大きくなっていることが要因と思われる。

Sc₃N@C₈₀の熱的安定性についての報告はないが、少なくとも1000の除去処理では、Sc₃N@C₈₀の構造に変化が見られなかった。清浄化されたSc₃N@C₈₀内包CNTのエネルギー分散型X線分光分析により、Scの存在を確認した。

(2) CNTに内包したSc₃N@C₈₀の融合と電荷移動

CNT内のSc₃N@C₈₀を融合させ、Sc内包CNTカプセルを製作するため、加熱による方法と電子線照射による方法を検討した。熱処理では、1300で5時間加熱したとき、Sc₃N@C₈₀の融合は孤立したCNT内では見られたが、バンドルしたCNT内では見られなかった。対照的に、CNT外壁に残っていたフラレンは約1200で構造が変化し互いに融合した。

一方、電子線照射では、5 × 10⁹ e nm⁻² (5 × 10²³ e cm⁻²)のドーズ量でCNT内におけるSc₃N@C₈₀の融合を確認した。この値は、CNT内のC₆₀分子に変形を及ぼす値より1桁程度高い値で、Sc₃N@C₈₀が比較的安定な分子である。

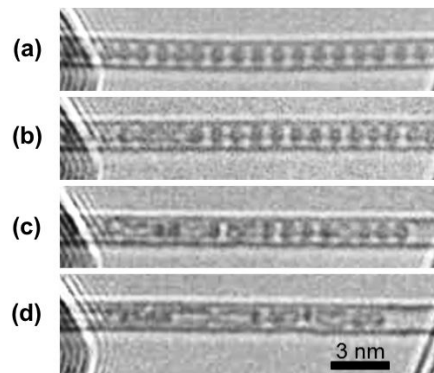


図2 Sc₃N@C₈₀内包CNTのTEM像。初期の状態(a)と電子線照射によるフラレンの融合過程(b)-(d)。

図2は電子線照射によるフラレンの融合に至る過程を示している。図(b)-(d)はドーズ量密度 $2 \times 10^6 \text{ em}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の電子線を23分、29分、40分間照射したときのTEM像である。(d)ではカプセルが形成され、その内部にScクラスターが存在することが確認できる。

Scを内包するフラレンおよびCNTカプセルがCNT内にあるときの電荷状態を電子エネルギー損失分光(EELS)により調べた。

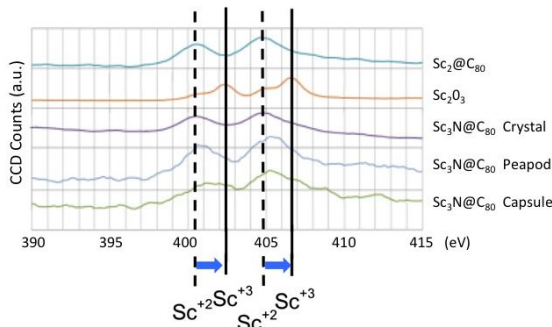


図3 Scを内包するフラレンやカプセルの電子エネルギー損失スペクトル。

図3にCNTに内包された $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ (Peapod) およびScクラスターを内包するCNTカプセル(Capsule)のEELSスペクトルを示す。参考のために、($\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ Crystal)、 Sc_2O_3 、 $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}$ のスペクトルも掲載してある。

$\text{Sc}_2\text{@C}_{80}$ と Sc_2O_3 におけるSc原子の酸化数はそれぞれ+2.5と+3と見積もられている[8, 9]。 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ Crystalと $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}$ のスペクトルの類似性から、 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ の原子価状態は $\text{Sc}_2\text{@C}_{80}$ のそれに非常に近い。CNTに内包されることにより、Scの酸化数は初期の値から+3の方向に少し変化する。

$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ については、Sc原子はフラレンケージにほぼ2個の電子を供給し、フラレンケージの電荷は $-6e$ となる。 $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ がCNT内にあれば、フラレンケージの電子の幾つかがCNTに移る。したがって、Sc原子はそれを補おうとする。これが、+2.5から+3方向への原子価の変化として観察されている。

つまり、CNT内で $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ の融合により形成したCNTカプセルが電荷を持つことが示された。

参考文献：[8] K. Kobayashi et al., Chem. Phys. Lett. 262, 227 (1996). [9] K. Kobayashi et al., J. Comp. Chem. 22, 1353 (2001).

(3) ダンベル形状CNTの製作

素材となるCNTとして単層および多層CNTがある。それぞれについて、ダンベル形状に加工するプロセスを検討した。

単層CNTの場合：CNTを電極間に橋渡ししし電流を流す。電流の大きさを増していくとやがて飽和領域に入り、炭素原子の昇華が始まり直径が細くなる。一般に橋渡しした

中央部が最も加熱され、この部分が細くなる。ただし、3nmより細くなるとその制御は難しいので、加熱中に引張応力を加える。これによりCNTをダンベル形状に加工できる。また、この延伸によりMIM接合を作ることができる[10]。

多層CNTの場合：上記と同様、飽和電流を維持すると、最も加熱された領域の多層CNTの各層が最外層から順次昇華する。最終的に単層あるいは数層のCNTになる。なお、CNT両端の電極との接触抵抗で、どちらかが極めて高い場合は、そちらの方に最高温度点が移動する。したがって、昇華される部分の位置も移動する。単層あるいは数層のCNTを得た後、それをそのまま、あるいは残っている外層部から抜き取って、このプロセスを施すことによりダンベル形状に加工できる。

ダンベル形状CNTの細い部分と太い両端部分の繋ぎの長さや形状は、ここで述べるように、リニア振動子の特性に大きく関わる。一般にCNTをダンベル形状に加工するときに、その変形速度が緩やかなときには繋ぎ部分は長くなる傾向にある。最もなめらかに繋ぎを実現できれば、その長さおよび形状は太い部分と細い部分とのカイラリティの組み合わせによって決まる。しかし、プロセス面で見ると、この形を決める主たるパラメータは電流の大きさとそこに与える引張り応力である。しかし、未だ十分に制御できるところまで至っていない。

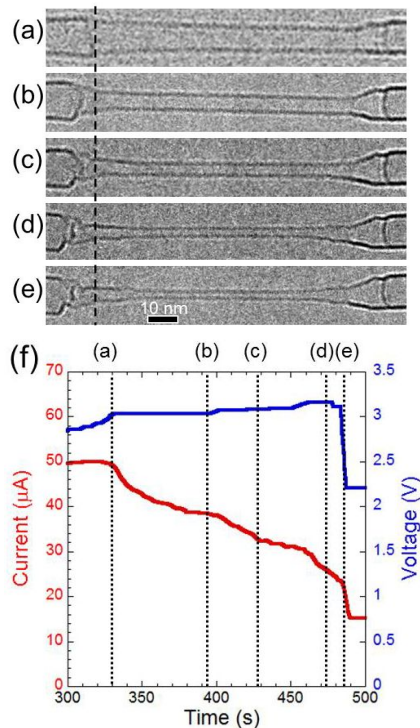


図4 多層CNTの加工によるダンベル形状CNTの製作過程におけるTEM像(a)→(e)と電圧および電流変化(f)。(f)中の(a)から(e)はTEM像のそれらに対応する。

図 4(a)は で述べたように多層 CNT の外層を昇華させて内層部を取り出し、再度電極間に橋渡ししてさらに外層部を昇華させたものである。細い部分の層数は 4 層、長さは 70nm である。これに引張応力を与え、図 4(f) に示すように外部から電圧 3.0V を与えると電流は減少し、390s 過ぎには図 4 (b)のように細くなった。その後、電圧を 3.2V まで高めることにより電流の暫時減を得、最終的に図 4(e)のように、細い部分の直径 1.6nm、両端の太い部分の直径 4.1nm のダンベル形状を得た。

参考文献：[10] K. Hirahara et al., Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 051905.

(4) リニア振動子の製作

$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ を内包した CNT を電極間に橋渡しして、CNT を通電加工しようとした。多くの場合、外層 CNT の昇華が始まるか始まる前に、CNT カプセルが形成される。しかし、Sc 原子はカプセルの外に抜けてた。CNT の昇華は 2500 以上で起きるとされているので、この温度では $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ は極めて不安定なのである。

この結果から、先に CNT をダンベル形状に加工して、そこに $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ を幾つか導入し、電子線照射によって Sc 金属内包 CNT カプセルを形成する方法が、目的構造物を製作する良い方法であると考えたが、これを試す時間的余裕がなかった。

時として CNT と電極との間の接触抵抗が高い場合がある。このときは電圧を徐々に上げて行っても電流がある時点で急峻に増大する。そのときに単層 CNT 内に Sc 原子を内包した CNT カプセルが形成された例がある。それを図 5 に示す。この例では Si チップ側の CNT は細く、そこから離れると太くなり、ダンベル形状を半分にした様態になっている。CNT カプセルの熱振動は見られなかったが、CNT カプセル内の Sc クラスターの熱振動は観察できた。

このように $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ 内包 CNT の通電によっても目的構造物を製作できる可能性はあるが、ダンベル形状 CNT を MIM 構造にする困難さが残されている。

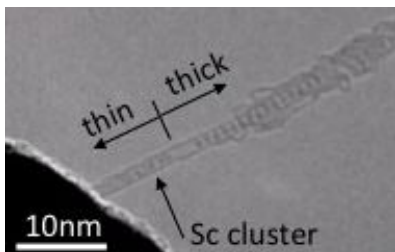


図 5 Sc 内包 CNT カプセルが半分のダンベル形状 CNT 内に配置されている。

(5) TEM 用高周波マニピュレータの開発

GHz オーダーで CNT リニア振動子を励振し、その動作状態を検出するためには、GHz

オーダーの高周波信号を扱える TEM 用のマニピュレータを開発する必要がある。第 3(1)節で記述したように、電荷をもつ振動子を高周波電界で励振したとき、駆動周波数が共振周波数に一致すると、振動子は最大振幅で振動する。共振状態に入ったかどうかは、励振の電圧と電流との間の位相変化によって検出できる。これを可能にするために、高周波信号の発生と負荷のインピーダンスを周波数の関数として計測できるインピーダンスアナライザ (Agilent E4991A RF インピーダンス / マテリアル・アナライザ: 周波数 1MHz ~ 3 GHz) を準備し、これを SMA 型のコネクタを介して高周波マニピュレータに接続できるようにした。

入力信号 V_i と反射信号 V_r との比、つまり反射係数 Γ は伝送路の特性インピーダンス Z_0 (既知) と負荷インピーダンス Z_L との関数で有り、反射係数の絶対値と位相を計測することにより、 Z_L を知ることができる。したがって、本研究では反射係数を計測することにより、共振状態を検出することとした。

マニピュレータの製作に当たっては、SMA 型コネクタからステージ部まで可能な限り SMA 同軸ケーブルで配線し、ステージ設計とそれへの結線は試行錯誤により行った。図 6 は負荷をオープンにした状態における反射係数の周波数特性である。

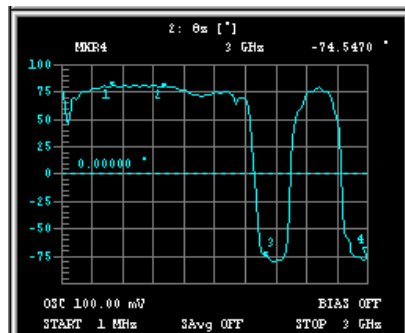


図 6 無負荷状態の高周波マニピュレータの 1MHz ~ 3 GHz おける反射係数の位相角。

反射係数の絶対値 $|\Gamma|$ は 2.3GHz 付近 (図には示していない) で、また、位相角は 2GHz を超えたところで大きく変化しているが、2GHz 以下の周波数域では、 $|\Gamma|$ および $\angle \Gamma$ とともに周波数に対してなめらかな変化であり計測に使える。

(6) リニア振動子の共振周波数の見積もり

計測器および高周波マニピュレータの周波数特性に整合がとれるようにするために、リニア振動子の構造により決まる共振周波数を見積もる必要がある。まず、CNT を単純な円筒モデルで表現して第一次近似の見積もりを行い、次に MD シミュレーションにより確認した。

第 1 次近似のモデル構造として、実験的に扱えるサイズとして 10nm 以上の共振領域を

確保することに留意し、CNT カプセルの直径を 0.65nm として、カプセル長とダンベル形状の細い部分の長さ、細い部分と両端の太い部分の繋ぎ領域の傾斜をパラメータとした。ファンデル・ワールスポテンシャル分布を求め、2 次関数に近似できる領域を抽出し、共振周波数を見積もった。結果、カプセル長 30nm で細い部分の長さ 30nm、傾斜 0.06 のダンベル形状を選べば、共振周波数 1.9GHz、共振領域 14nm を得た。

MD シミュレーションでは、CNT の結合炭素原子相互作用を Brenner ポテンシャル、内外層 CNT の炭素原子間に働くファンデル・ワールスポテンシャルを Lennard-Jones ポテンシャルで記述し、振動子のポテンシャル分布の計算には Nudged Elastic Band 法を用いた。モデル構造を作るときに、ダンベル形状の傾斜部分を zigzag CNT における 5-7 欠陥の伝搬モデルを用いて表現した。その結果、第一次近似の見積もりと概ね一致する結果が得られた。これにより目的とするリニア振動子の構造が具体的になった。

(7) まとめ

計画した要素技術の構築や装置の開発を行い、電荷を付与した CNT カプセルを実現し、ダンベル形状の CNT を実現した。しかし、最終的な構造の製作に至らず、電場駆動型のリニア振動子のエネルギー損失の機構を解明するまでには至らなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Yoshikazu Nakayama, Ryosuke Senga, Kaori Hirahara, Carbon nanotube electromechanical devices, 査読有, Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference, Vol. 1, 2014, pp. 012064-1 - 012064-7, DOI: 10.7566/JSPSCP.1.012064

Ahmadreza Fallah, Yuki Yonetani, Ryosuke Senga, Kaori Hirahara, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Yoshikazu Nakayama, Thermal/Electron Irradiation Assisted Coalescence of $Sc_3N@C_{80}$ Fullerene in Carbon Nanotube and Evidence for Charge Transfer between Pristine/Coalesced Fullerenes and Nanotube, Nanoresearch, 査読有, Vol. 5, 2013, pp. 11755-11760, DOI: 10.1039/C3NR03233G

[学会発表](計 6 件)

A. Fallah, Y. Nakayama and Y. Yonetani, Low Temperature Conformal Formation of Silicon Carbide on the Surface of Nanostructures, 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2013.11.7-2013.11.9, Royton Sapporo (Sapporo, Japan)

西山裕、平原佳織、中山喜萬、架橋カーボンナノチューブの通電加工における支持方法の影響、日本機械学会第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、2013 年 11 月 6 日、仙台国際センター(宮城県仙台市)

平原佳織、カーボン材料のナノ機械科学へのアプローチ、日本顕微鏡学会 平成 25 年度関西支部特別講演会、2013 年 9 月 7 日、兵庫県立大学書写記念館記念ホール(兵庫県姫路市)[招待講演]

米谷祐輝、Ahmadreza Fallah、千賀亮典、平原佳織、北浦良、篠原久典、中山喜萬、Charge state of capsule prepared by coalescence of $Sc_3N@C_{80}$ molecules in a carbon nanotube, 第 45 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、2013 年 8 月 5 日-2013 年 8 月 7 日、大阪大学(大阪府豊中市)

Yoshikazu Nakayama, Ryosuke Senga, Kaori Hirahara, Carbon nanotube electromechanical devices, The 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013.7.14-2013.7.19, Makuhari Messe (Chiba, Japan) [Invited]

西山裕、平原佳織、二層カーボンナノチューブの層間における結合切り替えのその場 TEM 観察、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、2013 年 5 月 20 日-2013 年 5 月 22 日、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 喜萬 (NAKAYAMA, Yoshikazu)
大阪大学・産業科学研究所・招へい教授
研究者番号: 20128771

(2) 研究分担者

平原 佳織 (HIRAHARA, Kaori)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40422795