カーボンナノチューブの変形加工

平原 佳織・中山 喜萬

大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2012 年 10 月 3 日受付; 2012 年 10 月 30 日掲載決定)

Deformation Process of Carbon Nanotubes

Kaori HIRAHARA and Yoshikazu NAKAYAMA

Department of Mechanical Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

(Received October 3, 2012; Accepted October 30, 2012)

When a topological defect such as 5- or 7-membered ring is introduced in a hexagonal lattice of graphene, it makes curved nature. It is essential to understand how the topological defects in a carbon nanotube (CNT) is introduced, migrated and eliminated, since it may enable us to design many types of CNT-based hybrid structures showing unique properties. In this paper, some experimental studies on deformation process of individual CNTs by transmission electron microscopy is introduced.

KEYWORDS : carbon nanotubes, nanomanipulation, transmission electron microscopy, Stone-Wales transformation, plastic deformation

1. は じ め に

カーボンナノチューブ (CNT) は、チューブ壁を構成するグラフェンの巻き方 (カイラリティ) や層数によって様々な構造を持つ。CNT のカイラリティは、一般にカイラル指数という二つの整数の組 (n, m) で定義され、このカイラル指数の値によって電子状態が決まる。特に、 $n-m$ の値が 3 の倍数のとき金属的、それ以外は半導体的な性質を示すことはよく知られている (Fig. 1)。CNT-FET などのデバイス応用などを実現へ近づけるには、まず用いる CNT のカイラリティがあらかじめ選択できるようになるか、もしくは、カイラリティを制御できるようになることが重要である。さらに、選択的なカイラリティを有する複数のナノチューブの接合加工などが可能になれば、コンデンサ、整流素子など多彩な種類のナノ配線素子が作れるようになる。このとき、カイラリティの異なるナノチューブ同士を接続するためには、五員環、七員環などからなるトポロジカル欠陥の導入が必要となる。本研究グループでは、トポロジカル欠陥の

導入・移動が伴う CNT の変形メカニズムについて、透過電子顕微鏡 (TEM) 内で 1 本の CNT を操作して様々な形状への変形加工を行うことによって調べてきた¹⁻⁶⁾。

本論文では、CNT の塑性伸びにおけるカイラリティ変化過程と、あらかじめ塑性曲げ変形した CNT の欠陥修復による形状回復過程のその場 TEM 観察について報告する。

2. CNT へのトポロジカル欠陥の導入

炭素六員環が網目状ネットワークをなすグラフェン平面に五員環を 1 個導入すると、五員環を中心として正の曲率を持つ曲面が形成される。また、七員環を 1 個導入すると、負の曲率平面が形成される。五員環や七員環の導入個数や配置によって様々な形状の曲面を作り出すことができ、ナノチューブ中にこれらのトポロジカルな欠陥を導入すると、たとえば Fig. 2 (a) のように 1 本のナノチューブを自在な形状に折り曲げた構造が幾何学的にデザインできる。実際のところ、CNT は柔軟性に富み、大きく変形させても弾性的な挙動を示すが、任意の角度に曲げてその形を保持するためには、単に曲げ応力を負荷するだけでなく、このようなトポロジカルな欠陥

Fig. 1. Schematics of (upper) a carbon nanotube and (lower) a chiral map, where chiral indices of metallic- and semiconducting-CNTs are pointed by solid- and open-dots, respectively.

Fig. 2. (color online). (a) “?” shape is designed by introducing 5- and 7-membered rings in a (5, 5) CNT with a C_{60} molecule. (b) Junction of (15, 10) and (16, 11) CNTs by introducing two pairs of 5- and 7-membered rings (5-7 defects).

を導入する必要がある。また、Fig. 2 (b) のように、直径やらせん性の異なるナノチューブ同士を継ぎ目なく接合した構造を考えることができる。特に、五員環と七員環のペアからなる欠陥 (5-7 欠陥) は、Fig. 2 (b) に示すような向きに配置すると、5-7 欠陥 1 個につき炭素原子鎖 1 列分の増減が生じ、カイラル指数の n もしくは m が 1 だけ異なる CNT が接合される。この図の場合は、2 個の 5-7 欠陥によって、カイラル指数が (1, 1) 異なる CNT が接合している。

この 5-7 欠陥は、Stone-Wales 転移機構⁷⁾に従い、グラフェン格子中の炭素結合を 90° 回転させて組み替えることによって形成できる。Fig. 3 の左上から右上の転移がそれにあたり、4 個の六員環から 5-7-7-5 型の欠陥が形成されている。さらに同様の転移を繰り返すと、5-7 欠陥が 1 ステップずつ移動していくモデルを考えることができる。Yakobson らは、1 本の CNT に引張り応力が負荷されると、このような 5-7 欠陥の生成・伝播が金属材料

Fig. 3. Schematic model of the migration of 5-7 defect in a graphene lattice based on the Stone-Wales transformation.

料で見られるような粒界すべりと同様に働き、CNT が塑性的な伸びを示すという変形機構を提案した⁸⁾。実際に、CNT を引張りながら熱を与えると、破断することなく直径を減少させながら伸びるという現象が報告された⁹⁾。このような塑性伸びにおけるカイラリティの変化過程を詳細に調べた結果については後述する。

3. TEM 内通電加熱による単一 CNT 塑性変形過程のその場観察

曲げ、切断、溶接等、多岐にわたる機械加工をナノ構造体単体に対して精度良く行うには、加工する「手」となる技術が重要である。本研究室では目的物質をサブナノメートル精度で三次元操作できる「手」として、TEM 試料ホルダにピエゾ素子駆動式のマニピュレータを搭載している。これを用いて、TEM 内で行う一連の加工過程が、TEM という強力な「目」を通じて、高分解能で観察・記録できる。

実際には、まず、機械研磨によって Si ウェハをくさび状に薄片化し、スパッタリング蒸着により Pt 層をコートした後、その端に CNT を多数突出させるように担持した、CNT カートリッジを作製する。マニピュレータの試料ステージに固定した CNT カートリッジの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 4 (a) に示す。このカートリッジと対向する位置に、走査トンネル顕微鏡もしくは原子間力顕微鏡で用いるプローブを配置する (Fig. 4 (b))。TEM 内において、プローブを操作しながら選択した 1 本の CNT をピックアップしたり、応力を与えて変形させることができる。このとき、カートリッジとプローブは電極としても機能し、架橋した CNT 1 本に電流を流したり、I-V 特性を計測できる。CNT においてトポロジカル欠陥が生成、移動、消失するためには CNT 中の炭素二重結合を切って組み替えるだけのエネルギー供給が必要とされるが、この実験系では、架橋したナノチ

ューブを通電加熱することによって、ジュール熱として変形に必要なエネルギーを供給している。

4. CNT の塑性伸びにおけるカイラリティ変化過程の解明

CNT の塑性変形過程のダイナミクスを詳細に調べるために、TEM 内で 1 本の CNT をプローブに架橋し、通電加熱しながら引っ張ったときのカイラリティ変化を、ナノ電子回折を用いて調べた²⁾。

Fig. 5 (a) に、基板-プローブ間に架橋した二層 CNT の TEM 像と、この CNT 上の約 20 nm の領域に電子線を照射して得たナノ電子回折図形を示す。電子回折図形から、この二層 CNT の内外層のカイラル指数はそれぞれ (16, 11), (21, 16) と同定された。この CNT に約

Fig. 4. (a) SEM image of a CNT cartridge, where individual CNTs are protruded at the edge of a substrate. (b) Schematic showing an arrangement of experimental setup for manipulation of a single CNT in a TEM.

1.0 $\mu\text{A}/\text{nm}$ の電流密度（電流値を CNT 円周長で規格化した値）で電流を流しながら、CNT を引っ張る方向にプローブを動かし、同一箇所の電子回折を撮影した。カイラリティの変化が捉えられたときの TEM 像と電子回折図形を Fig. 5 (b) に示す。このとき、内外層のカイラル指数はそれぞれ (1, 1) 減少した。さらに、いくつかの単層 CNT についても同様に变形させたときのカイラリティ変化を、Fig. 5 (c) のマップに示す。本実験結果では、電子回折によって最小単位のカイラリティ変化が捉えられることを実証した。また、CNT の塑性伸びにおけるカイラリティ変化について、いくつか興味深い傾向が得られた。一つは、5-7 欠陥の伝播方向である。構造の対称性からは二種類のバーガースベクトル $b_1 = (0, 1)$, $b_2 = (1, 0)$ に沿った欠陥の伝播が考えられるが、Yakobson により理論計算に基づいて提案されたモデルでは、CNT のカイラル指数 (n, m) のうち m が優先的に減じるカイラル指数変化 (Fig. 5 (c) に点線で示す)、すなわち $b_1 = (0, 1)$ 方向への伝播がエネルギー的に安定なパスであるとされてきた。しかしながら、回折図形の解析結果から、らせん構造を持つ CNT は、 n と m がほぼ等しい確率で減少していくことが明らかになった。この結果は、1 個の 5-7 欠陥が CNT 面内を伝播する際に CNT 面が捻れるように歪みが生じ、それを緩和するように次の欠陥が伝播する方向を決めるというモデルによって説明できる。実際に、CNT 中に複数の欠陥が存在するとき、チューブ壁に生じた局所的な歪みを緩和するために欠陥移動の優位方向が変わることが分

Fig. 5. (color online). TEM images and nanobeam electron diffraction (NBED) patterns of a double wall CNT (DWNT) taken (a) before and (b) after the superplastic elongation. Diffraction spots of inner and outer tubes are pointed by solid and open arrows, respectively. (c) Chiral map indicating modulation paths of chiral indices of single-wall CNTs (SWNTs) and DWNT, where Burgers vectors $b_1 = (0, 1)$ and $b_2 = (1, 0)$ are also indicated.

Fig. 6. (color online). TEM images of (a) elastically bent, (b) plastically bent and (c) straightly cured CNT. (d) Schematics of bending and recovery process of the CNT. (e) Schematic of a bent (15, 15) CNT with introducing 14 pairs of 5-7 defects at the bending portion.

子動力学計算によって示唆された¹⁰⁾。また、ジグザグ型のCNTのカイラリティ変化も、 n と m がほぼ等しい確率で減少することによって説明でき、破断することなく 0° 付近のカイラル角を保持しながら変形していくこともわかった。そのほかに、多層CNTの場合、本研究の実験系では最外層がプローブによって引っ張られている状況だが、多層CNTを構成する各層が同時に変形することがわかった。多層CNTの中には、層間距離が部分的に広がっていることがあるが、そのようなCNTでは、まず各層の層間距離が約 0.34 nm になってから、すべての層の直径が同時に小さくなるように変形が生じた。Fig. 5に示した二層CNTの場合は内外層が同じ(1, 1)だけカイラル指数が減少したが、内外層が互いに力学的、熱的に干渉しながら変形している可能性がある。さらに、 100 nm 以上の長さの単層CNTの変形過程においては、架橋した中央部の数十 nm の領域で局所的にカイラル指数が変化することがわかった。このことは、通電時に最も温度が高くなる中央部付近で欠陥が生成し、温度の低い方へ欠陥が伝播していくと、あるところで移動できなくなり停留することを示唆している。この結果から、一次元熱伝導方程式で近似的に算出した温度分布モデルを用いて、塑性変形に必要なエネルギーを見積もることができ、分子動力学計算で見積もられている生成エネルギー、活性エネルギーと矛盾しないことが確かめられた。

5. 塑性曲げ変形と修復過程

1本のCNTにプローブを用いて応力を与えて大きく湾曲させると、座屈が生じて弾性的に折れ曲がる。その

ままプローブを離して除荷すれば元通りの直線状になるが、曲げたままの状態に通電加熱すると塑性曲げを生じさせることができる^{1,3)}。Fig. 6 (a)には直径約 3.8 nm のCNTを弾性的に曲げて座屈させた状態、(b)には $0.8\text{ }\mu\text{A/nm}$ の電流密度で通電した後折れ曲がった状態のCNTのTEM像を示す。このとき、供給されたジュール熱によって、曲げ部では座屈時に生じていた湾曲内側の大きな歪みが解消されるように構造が再構築され、Fig. 6 (e)のように多数のトポロジカル欠陥が生成されいると考えられる。また、Fig. 6 (a)の場合では座屈時の曲げ角が約 30° であるのに対し、通電後に形成された塑性曲げの状態ではCNTは約 13° の曲げ角をなしている。このように塑性曲げが生じたときには構造再構築前と同じ角度を保つことはないが、このことはトポロジカル欠陥の生成・移動がどれだけ弾性曲げによる歪みを緩和できるかのバランスによるものと推察される。

さらに、このようにあらかじめ塑性的に曲げ変形させたCNTを再び通電加熱すると、欠陥を修復しながら元の直線形状に回復することも明らかになった^{3,5)}。Fig. 6 (b)のCNT先端に再びプローブを接触させ、通電によって直線形状に回復したときのTEM像をFig. 6 (c)に示す。この形状修復過程ではCNTの曲げ部に導入されていた欠陥が解消されていると考えられるが、そのときの電流密度の値は $0.058\text{ }\mu\text{A/nm}$ と、塑性曲げが生じたときよりも低い値であった。また、回復が始まると同時に急激に流れる電流が増大したが、このことは欠陥個数減少に伴ってCNTの電気抵抗が低下したことを示唆している。

観察されたCNTの形状回復過程においては、原子間

力顕微鏡で用いられるカンチレバー型プローブを通電のための電極として CNT に接触させていたが、CNT が形状回復する際には、このプローブを押し戻しながら変形したことになる。形状回復時のプローブ先端の変位からカンチレバーのたわみ量を換算し、これと用いたカンチレバーのバネ定数の値から CNT がプローブを押し戻したときの力を見積もることができる。Fig. 6 (a)~(c) の系では、形状回復時に曲げ部周りで生じるモーメントにして $120 \text{ aN}\cdot\text{m}$ ($=1.2 \times 10^{-16} \text{ Nm}$) となった。この値は、同程度のスケールの生体分子アクチュエータ¹¹⁾で報告されている出力よりも約 1000 倍大きい値である。また、単層 CNT 中の欠陥修復過程において 5-7 欠陥が移動・解消されるときエネルギー変化が、森らによって計算されている¹²⁾。これを用いて今回 TEM 実験によって得られたモーメントの値を考えると、6~12 個程度の 5-7 欠陥が CNT 中に存在して移動・形状回復に寄与したことが示唆される。

6. ま と め

本論文では、CNT 中へのトポロジカル欠陥の導入・欠陥の移動、消失の各過程を外部応力負荷および電流量によって制御しながら観測される、塑性伸びと塑性曲げ修復という二種類の変形現象について、ナノマニピュレータを用いた TEM 観察から得られている知見をいくつか紹介した。CNT へトポロジカル欠陥を導入すると、単に自在に形状がデザインできるだけでなく、それに伴う特異な性質の発現も非常に興味深いところである。たとえば、金属 CNT の一部を局所的に変形させると金属-半導体-金属型のハイブリッド構造が形成でき、電気伝導特性の変化も捉えられている。また、導入した欠陥そのものに起因した特性変化も考えられ、五員環と八員環からなるトポロジカルな線状欠陥を導入すると欠陥に沿って特異な磁気秩序が発現するとの報告もある¹³⁾。CNT の構造の多彩さは、CNT の最も興味深い特徴といえる

が、半面でそれが応用研究への障壁ともなっている。ボトムアップアプローチ的にそれを制御するためには、変形現象、加工手法および構造変調に伴う特性変化について、より厳密な理解が必要とされる。

謝 辞

本研究の一部は、文科省科学研究費補助金・特定領域研究“ナノチューブ・ナノエレクトロニクス”の支援を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Nakayama, A. Nagataki, O. Suekane, X. Cai and S. Akita : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L720 (2005).
- 2) K. Hirahara, K. Inose and Y. Nakayama : Appl. Phys. Lett. **97**, 051905 (2010).
- 3) O. Suekane, *et al.* : Appl. Phys. Lett. **86**, 183110 (2006).
- 4) H. Somada, Y. Yoshikawa, A. Nagataki, K. Hirahara, S. Akita and Y. Nakayama : Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L1055 (2007).
- 5) S. Itaya, K. Hirahara and Y. Nakayama : Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 06FD22 (2012).
- 6) Y. Nakayama : Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5005 (2007).
- 7) A.J. Stone and D.J. Wales : Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986).
- 8) J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus and Z.F. Ren : Nature **439**, 281 (2006).
- 9) B.I. Yakobson : Appl. Phys. Lett. **72**, 918 (1998).
- 10) H. Deguchi, Y. Yamaguchi, K. Hirahara, Y. Nakayama : Chem. Phys. Lett. **503**, 272 (2011).
- 11) Y. Sambongi, Y. Iko, M. Tanabe, H. Omote, A. Iwamoto-Kihara, I. Ueda, T. Yanagida, Y. Wada and M. Futai : Science **286**, 1722 (1999).
- 12) H. Mori, S. Ogata, J. Li, S. Akita and Y. Nakayama : Phys. Rev. B **76**, 165405 (2007).
- 13) S. Okada, K. Nakada, K. Kuwabara, K. Daigoku and T. Kawai : Phys. Rev. B **74**, 121412 (R) (2006).