

博士論文 (要約)

論文題目

カーボンナノチューブにおける
ナノスケール変形と電子状態の微視的研究

氏名 京極 真也

第1章 序論

1991年に発見されたカーボンナノチューブ (Carbon Nano Tubes: CNTs) は、グラフェンシートを円筒状に丸めた、一次元構造の物質である。その巻き方に自由度があるため、様々なサイズや幾何学的構造を有する。さらに、幾何学的構造の違いによって電気的性質が異なる特異的な性質がある。加えて、特異的な構造に由来する高電流密度耐性、高熱伝導特性、高機械強度から、ナノテクノロジーの応用に期待されている。

近年、そのチューブの断面構造が円形から変形して、潰れ変形した構造や、それがさらにチューブ軸方向にナノスケールオーダーで捻れた新奇構造が発見され、その詳細な原子構造や電子状態の解明に関心が高まっている。加えて、CNTをデバイス応用する際にも変形が生じる事が予想される事から、テクノロジーの観点でも重要な課題となっている。

これから、本研究の目的は多彩な構造を有するCNTの変形現象を微視的な観点に基づく解明である。その特色は2点ある。1つ目は、CNTは一つの物質で様々な幾何学的構造を有する事から、物質科学において興味深い変形現象である点。2つ目は、ナノスケールオーダーの変形現象の発現原因を、原子スケールの微視的な観点から解明する新たな知見を得る点である。

そのため本研究は、様々なサイズ、様々な幾何学的構造を有するCNTを研究対象とし、理論手法を組み合わせる事によって、変形したCNTの詳細な原子構造、エネルギー安定性、変形と電子状態の関係を解明した。

第2章 研究方法

本研究は主として密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた。多体効果を表す交換相関ポテンシャルは局所密度近似 (Local Density Approximation: LDA) と第一原理的にvan der Waals力を取り込んだvan der Waals Density Functional (vdW-DF)の2つを用いた。さらに、1万原子程度を超える系に対しては、第一原理計算では計算コストが高いため、電子状態計算についてはTight binding methodを、原子構造の解明においては経験ポテンシャルであるTersoff-Brenner potentialにLennard-Jones potentialを組み込んだモデルを開発し、計算に用いた。また、これらの手法の結果と第一原理計算の結果を比較し、その妥当性についても評価を行った。

第3章 潰れ変形したCNT

CNTは巻き方により軸方向に対する6員環の方向が変化し、幾何学的構造が異なる。これからアームチェア型、ジグザグ型、その他の、カイラル型と3種類に分類することができる。そのため、本研究ではそれぞれについて包括的に研究を行った。

・アームチェア型

潰れた構造をLDA, vdW-DF, 経験ポテンシャルをそれぞれ用いて求め、比較を行った。潰れた構造のエネルギーのサイズ依存性から、潰れた方が安定なる臨界半径、及び、双安定性

を有する臨界半径を求めた。前者の結果は、vdW-DFと経験ポテンシャルにおける臨界半径は2.5 nmとなり、LDAにおいては3.0 nmとなった。LDAがvdW-DFTに対して臨界半径が大きい理由は、潰れた領域における結合エネルギーの評価をvdW-DFに対して小さく見積もるためである。また、経験ポテンシャルの臨界半径がvdW-DFのそれと一致した原因は、**bending stiffness**と結合エネルギーを共に過小評価したための偶然の一致であることを説明した。後者の結果は、LDAにおける臨界半径は1.35 nmとなった。また、その時の潰れ変形のエネルギーバリアは3.6 eV/nmとなり、経験ポテンシャルから得られる値よりも大きい事を明らかにした。

理想形状のアームチェア型の電子状態は常に金属であるが、半径が1.9 nm以上の潰れたアームチェア型は半導体に遷移する事を明らかにした。一方で、半径が1.3 nmから1.8 nmの場合は潰れた構造が準安定構造であるものの、金属半導体遷移が生じず、金属であり続ける事が分かった。このようにエネルギー安定性における臨界半径とは別に、電子状態の臨界半径が存在する事を新たに発見した。

・ジグザグ型

ジグザグ型についてもアームチェア型と同様に臨界半径の評価を行った。同程度の半径では潰れた後のエネルギーがアームチェア型の場合より高く、その結果、ジグザグ型における臨界半径は、LDAによると、4.0 nmとなり、アームチェア型の場合より大きくなる事を明らかにした。これにより、幾何学的構造違いが変形構造のエネルギー安定性において重要な役割を果たす事を解明した。この原因はジグザグ型における潰れた領域の最安定な積層構造が、アームチェア型の場合の最安定な積層構造に比べて結合エネルギーが小さいためである。

理想形状のジグザグ型の電子状態はアームチェア型と異なり、その半径により金導や半導体となる。変形後は、金属は半導体に、半導体はエネルギーギャップが小さくなり、ナローギャップ半導体に遷移する事がわかった。

・カイラル型

カイラル型における潰れた領域はモアレ構造が現れる。このモアレ構造を一義的に決定するために、潰れた領域中の上下2層の面方向のなす角である、**twist angle**を定義し、これによって同程度のサイズを有するカイラル型分類を行った。

それぞれの潰れた構造を経験ポテンシャルにより解明し、潰れた領域に現れるモアレ構造の違いを示した。

潰れる前が金属のカイラル型の潰れた構造の電子状態を**Tight binding method**により計算した結果、金属半導体遷移が生じ、質量ゼロの分散関係が傾きの小さい放物型へと変化することを発見した。さらに、価電子帯上端の波動関数は潰れた領域中のAA積層領域に局在する事を発見した。これらの傾向は**twist angle**が小さく、また、サイズが大きいカイラル型になるにつれて顕著になる事を明らかにした。

第4章 Twisted bilayer graphene

カイラル型における潰れた領域はtwisted bilayer grapheneに近い構造となる。これが捩れ変形現象に寄与する事が予想されたため、円形のtwisted bilayer grapheneの安定構造への推移について調べた。具体的には、様々な直径を有するtwisted bilayer grapheneのエネルギーのtwist angle依存性を、経験ポテンシャルを用いて計算を行った。

その結果、AA積層構造が最もエネルギーが高く、AB積層構造が最安定構造であるが、その間には多くの極小値が存在した。さらに、これらの極小値をとるtwist angleは円の面積に依存する事を明らかにした。また、面積が大きくなるにつれてエネルギーのtwist angleに対する振動が小さくなる事も明らかにした。

極小値の構造を解析する事により、極小値となるtwist angleは近傍のtwist angleと比較してAB積層構造の割合が大きい角度である事がわかった。面積によって極小値となるtwist angleが異なるのは、外周領域に現れる積層構造が半径に依存するためである。

これから、twisted bilayer grapheneはAB積層構造が最安定であるものの、あるtwist angleから角度変化は面積に依存し、領域内のAB積層構造の割合を最大にする近傍の極小値へと回転変形をする事を明らかにした。

第5章 捩れ変形したCNT

サイズが同程度の様々なカイラル指数のCNTを対象とし、経験ポテンシャルにより安定な捩れ構造を探索した。結果の捩れ変形構造の解析により、捩れ変形によってAB積層領域が増加している事がわかった。これは潰れた領域中のtwist angleを変化させた事となる。これから捩れ変形は、層間の原子の結合エネルギーを増加させるために潰れた領域中で回転変形が生じ、それが全体に及ぶ際に、端が繋がっている事が影響して生じる事を明らかにした。

加えて、チューブ長やカイラル指数が異なるCNTの捩れ変形構造や捩れ変形によるエネルギー利得の比較を行った。これから、一般にチューブが長くなると、捩れ変形が小さくなり、捩れ変形のエネルギー利得が小さくなる傾向が得られた。しかしながら、ニアアームチェア型やニアジグザグ型はチューブが長くなっても、捩れ変形が大きく、他のカイラル型と比較してエネルギー利得も大きい事を明らかにした。これらの傾向を第4章で計算したtwisted bilayer grapheneの傾向から説明する事に成功した。

ここで、経験ポテンシャルの計算において、捩れ変形によるエネルギー利得が最も大きかった(31,29)でも、その大きさは0.013 meV/atomであった。これは経験ポテンシャルが積層構造の違いによるエネルギー差を再現できないため、LDA計算によって定量的にエネルギー利得を求めた。チューブ長が2.5 nm から5.5 nm の(31,29)を計算した結果、どの場合でも、捩れ変形構造の方が安定であった。最も大きいエネルギー利得は、潰れ変形した時の潰れた領域が全てAA積層領域で、捩れ変形後が全てAB積層領域に変化する時で、その時のエネルギー利得は3.6 meV/atomであった。この値は経験ポテンシャルの約270倍であり、低温であれば、安定に捩れ変形したCNTが観測される事を明らかにした。

第6章 結論

本研究は理論手法を組み合わせる事により、微視的な観点から変形したCNTを包括的に研究した。

詳細な原子構造の影響を記述可能な電子論に基づく第一原理計算を用いる事により、従来は重要だと考えられていなかった幾何学的構造の違いが、変形現象に大きく影響を与える事を解明した。

さらに、数10nm から数100 nm のオーダーで生じた捩れ変形の発現原因を原子スケールの微視的な観点から説明する新たな知見を得た。捩れの法則性をカイラル指数によって説明した。