カーボンナノチューブ 1 次元接合体の機械的特性[†]

木下 佑介* 村島 基之**
川地 正樹** 大野 信忠*

Mechanical Properties of Carbon Nanotubes with One-Dimensional Intramolecular Junction

by

Yusuke KINOSHITA*, Motoyuki MURASHIMA**, Masaki KAWACHI** and Nobutada OHNO*

Mechanical properties of single-walled carbon nanotubes with one-dimensional intramolecular junctions (CNT-IMJs) are investigated using first-principles density functional theory calculations. The influence of Stone-Wales (SW) defects (a pair of five- and seven-membered rings) at a junction on the Young's modulus, tensile strength and breaking strain of the CNT-IMJs are discussed from the charge density and interatomic distance. Our calculations reveal that deformation concentration on a seven-membered ring causes the decrease in the strength and elongation of the CNT-IMJs. It is found that the tensile strength and breaking strain of the CNT-IMJs depend on the position of SW defects, while the number of SW defects hardly affects them. The applicability of AIREBO classical interatomic potential to simulate tensile deformation in the CNT-IMJs is also discussed.

Key words: Carbon nanotube, Mechanical properties, Intramolecular junction, Stone-Wales defect, First-principles, AIREBO

1 緒 言

近年、サブミクロンやナノスケールの微小材料の作成と応用が進められている。カーボンナノチューブ (Carbon nanotube; CNT)¹⁾はその代表的なものであり、多くの優れた特性を有することが明らかとなっている。機械的特性に着目すると、CNT は高剛性や高強度を有し、そのヤング率は 1TPa に達することが実験や数値解析から明らかとなっており、²⁾例えば複合材料の添加剤としての研究が行われている。³⁾他にも電気的特性、光学的特性、化学的特性、熱的特性、磁性などに関して多くの研究が行われているが、そのほとんどは直管 CNT を対象としたものである。

しかし、CNT を電子デバイスなどに応用するためには、直管のみでは限界があり、複数のチューブを接合する必要がある。CNT の合成の際に、直管に混じって X 型や Y 型接合体を有する CNT が存在することは早くから報告されていたが、⁴⁾近年では意図した接合体形状を作製し、⁵⁾その特性を解明する研究が活発に行われている。Yao らは、異なる 2 つの CNT を直線状 (1 次元) に接合した CNT において、ある値以上の電圧がかかるまでは電気が流れず、電圧がそれ以上になると電気が流れるというスイッチング機能の発現に成功している。⁶⁾一部の Y 型接合体を有する CNT においても、トランジスタとしての特性を示すことが確認されている。⁷⁾また、CNT を格子状に接合した構造体が提案されており、⁸⁾従来材料では不可能な高比強度の達成が期待される。

CNT を接合するには、幾何学的制約から五員環と七員環からなる欠陥対 (Stone-Wales 欠陥) の配置が必要であり、その位置や数により接合体形状は変化する。接合体形状が異なれば、接合体の機械的特性や電気的特性も大きく変化すると考えられる。つまり、CNT 接合体の機能や強度を支配するのは、接合体の原子配置や電子状態であり、接合体形状が各種特性に及ぼす影響を明らかにすることが重要である。

それを実験により行うことは現状不可能であるが、数値実験としての原子シミュレーションを用いれば可能である。これまでに、経験的ポテンシャルや半経験的な Tight-Binding 法を用いて、CNT の欠陥対が各種特性に及ぼす影響が検討されているが、^{9), 10)}これらの手法は原子間相互作用を単純化しているため、その精度に疑問が残る。量子力学に基づく第一原理計算を用いれば高精度な解析が可能であるが、CNT 接合体の第一原理解析はこれまでにほとんど行われておらず、特に機械的特性の定性的・定量的な議論はまったくなされていない。CNT 接合体の応用として最も期待されるナノ電子デバイス環境下では、熱応力や基板拘束により大きな変形を受けることが予測され、デバイスの破損や破壊を防ぐためには、CNT 接合体の機械的特性に関する知見が不可欠である。

そこで、本研究では、欠陥対の位置と数が異なる 3 つの CNT1 次元接合体 (CNT-IMJs) の引張変形解析を第一原理計算を用いて行った。そして、引張変形に伴う電子密度分布の変化や、欠陥付近の原子間距離の変化を比

[†] 原稿受理 平 23 年 6 月 7 日 Received June 7, 2011 ©2012 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市中千種区不老町, Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

** 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市中千種区不老町, Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

較することにより, 接合部形状がCNTのヤング率, 引張強度, 破断ひずみに及ぼす影響を検討した. また, 経験的原子間ポテンシャルであるAIREBOポテンシャル¹¹⁾を用いて同様の解析を行い, 第一原理計算結果と比較することにより, その有効性を検討した.

2 解析方法

解析は, (6,0) CNT, (8,0) CNT, およびこれらを1次元的に接合したIMJ-1, IMJ-2, IMJ-3の5つを対象とした (Fig. 1). 接合体3モデルは, 周期境界条件の制約から, シミュレーションセル内に2つの接合部が存在するが, それらの距離は十分大きく, お互いへの影響はない. また, x, y 方向のセルサイズは十分大きく, 隣接イメージセルの影響はないことも確認している. 接合部の欠陥対の位置と数は, IMJ-1では接合部両側に1つずつ, IMJ-2では片側に1つ, IMJ-3では片側に2つとなっている.

引張変形解析では, まず z 方向の垂直応力 σ_{zz} が0となるようにセルサイズを調整しながら, 各原子に働く力が16pN以下となるように原子構造の緩和計算を行い, 無変形状態の安定原子配置を求めた. なお, σ_{zz} を求める際は, 肉厚が0.34nm (= グラファイトの層間距離)の円筒としてCNTの断面積を定義して計算した. CNT接合体の σ_{zz} は, 接合部の断面積を用いて計算し, 接合部の直径は(6,0)部と(8,0)部の平均とした. 得られた安定原子配置を基準として, z 方向引張ひずみ ε_{zz} を加え, 各原子に働く力が16pN以下となるまで構造緩和し, 以下これを繰り返すことにより引張変形解析を行った. ひずみ増分 $\Delta\varepsilon_{zz}$ を0.025とし, CNTが破断した際は, 破断する直前の状態から $\Delta\varepsilon_{zz}$ を0.005として再度シミュレーションを行った.

解析には, 密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いた. 波動関数は, 平面波基底を用いて表現した. 交換相関項は, Perdew-Wangによって提案された一般化勾配近似¹²⁾を用いて評価した. 原子核と内殻電子の影響をウルトラソフト擬ポテンシャル¹³⁾で表現し, C原子の外殻

にある $2s^2 2p^2$ 電子のみを解析した. 平面波のカットオフエネルギーは350eVとした. k 点は, (6,0)と(8,0)CNTについてはMonkhorst-Packの方法¹⁴⁾に基づき $1 \times 1 \times 4$ とし, 接合体3モデルでは Γ 点のみとした. なお, 計算には汎用ソフトのVASP^{15), 16)}を使用した.

AIREBOポテンシャルの有効性を検討するため, 同様の引張変形解析をAIREBOポテンシャルでも行った.

3 解析結果および考察

3.1 ヤング率と応力-ひずみ関係

Table 1に示すように, 無負荷状態における各モデルの接合部形成エネルギーは, IMJ-2と3がIMJ-1に比べて50%程度小さい. すなわち, 欠陥対を接合部片側に配置し, チューブ軸に対して非対称な接合部形状とした方がエネルギー的に有利であることを示している. また, IMJ-2と3の差はわずかであり, 欠陥の数にはほとんど依存しないことが分かる. なお, 接合部形成エネルギー E_F は以下の式より算出した.

$$E_F = [E^{\text{IMJ}} - (e^{(6,0)} \times N^{(6,0)} + e^{(8,0)} \times N^{(8,0)})] / N^{\text{IMJ}} \quad (1)$$

ここで, E^{IMJ} はCNT接合体の全エネルギー, $e^{(6,0)}$ と $e^{(8,0)}$ は(6,0)と(8,0)CNT直管の1原子あたりのエネルギー,

Table 1 Formation energy E_F , Young's modulus E , tensile strength σ_B and breaking strain ε_B of (6,0) and (8,0) pristine CNTs and CNT-IMJs calculated from first-principles.

	E_F (eV/atom)	E (GPa)	σ_B (GPa)	ε_B
(6,0)		1046	98.6	0.200
(8,0)		1004	97.2	0.200
IMJ-1	0.033	874	86.4	0.145
IMJ-2	0.022	825	73.5	0.125
IMJ-3	0.021	865	75.1	0.120

Fig. 1 Simulation models of SWCNT with one-dimensional intramolecular junction (CNT-IMJs).

Fig. 2 Tensile stress-strain curves calculated from first-principles.

$N^{(6,0)}$ と $N^{(8,0)}$ はCNT接合体内の(6,0)部と(8,0)部の原子数, N^{IMJ} はCNT接合体の全原子数である.

CNT接合体のヤング率は, CNT直管に比べて10~20%程度減少している. 接合体3モデルのヤング率の差は最大でも5%程度であり, 欠陥対の位置や数はCNT接合体のヤング率にほとんど影響しないことが分かる. なお, ヤング率 E は, $\varepsilon_{zz} = 0.00 \sim 0.05$ の間の $\sigma_{zz} - \varepsilon_{zz}$ 曲線を2次関数 $f(\varepsilon_{zz})$ でフィッティングし, $E = f'(0)$ として算出した.

Fig. 2は, 応力-ひずみ関係を示す. 直管の引張応力は最大値を示した後は緩やかに減少しているのに対して, CNT接合体の引張応力は破断後に急激に減少している. 引張強度と破断ひずみは (Table 1), 接合体の方が直管よりも小さい. 接合体3モデルの引張強度と破断ひずみを比較すると, IMJ-1は他の2つに比べて大きく, IMJ-2と3はほぼ等しい. すなわち, CNT接合体の引張強度と破断ひずみは, チューブ軸に対して対称な位置に欠陥対を持つ方が大きく, 接合部形成エネルギーと同様に, 欠陥の数にはほとんど依存しないことを示している. これらの理由を以下で考察する.

3・2 電子密度分布

Figs. 3, 4は, 直管CNTとCNT接合体の引張変形に伴う電子密度分布の変化をそれぞれ示す. 各モデルにおいて, 左端が無変形状態, 右端が破断直前の分布であり, 電子密度が $10^3 \text{ electrons/nm}^3$ の等値面をプロットしている. なお, 接合体3モデルについては z 方向に上下対称であるため, 上半分のみを示している. 無変形状態では, どのモデルにおいても, (6,0)部, (8,0)部および接合部でボンドの太さはほぼ等しい.

直管CNTでは, 引張変形に伴い軸方向の全ボンドが一様にくびれて破断に至る. その様相は(6,0)と(8,0)ではほぼ同じであることから, 両者のヤング率と応力-ひずみ関係がほぼ等しいことが説明できる. 接合体3モデルでは, 接合部に位置する七員環のボンドが他に比べて大きく弱まり, 最終的にそこを起点として破断に至る. これは, 形状の不均一性により七員環部に変形が集中するためであり, これがCNT接合体の方が直管CNTよりも引張強度と破断ひずみが小さくなる理由である. また, CNT接合体では, (6,0)部の方が(8,0)部に比べてボンドが弱くなっており, (6,0)部の方が(8,0)部よりもひずみが大いことを示唆している.

Fig. 3 Charge density of (6,0) and (8,0) CNTs.

Fig. 4 Charge density of CNT-IMJs.

3・3 原子間距離と破断ひずみの関係

Fig. 5は, 直管CNTの引張変形に伴う隣接原子間距離の変化を示す. 図中のa-bは原子aと原子bの間の距離を意味し, 破線は破断ひずみを示す. 軸方向に平行なボンドを形成している原子a-b間の距離が引張変形に伴い増加し, 約0.18nmに達した時点でCNTは破断に至る. この際, 軸方向に対して約60度をなすa-c間とa-d間の距離はほとんど変化しておらず, 引張ひずみは軸方向のボンドのみで受け持つ.

CNT接合体の(6,0)部, (8,0)部および接合部に着目すると (Fig. 6 (a)-(c)), 接合部に位置し軸方向に平行なa-b

Fig. 5 Interatomic distance of (6,0) and (8,0) CNTs.

間の距離の増加が最も大きく、この部分に変形が集中していることが分かる。そして、a-b 間の距離が臨界ボンド長 0.18nm に達すると CNT 接合体は破断する。CNT 接合体の方が CNT 直管よりも破断ひずみが小さいのは、接合体の方が臨界ボンド長に達するのが早いからである。(6,0) 部の軸方向ボンド m-n と (8,0) 部の軸方向ボンド i-j の変化を比較すると、(6,0) 部の方が増加が大きく、受け持つひずみが大きいことが分かる。これは、前述の電子密度分布の変化と対応している。接合体 3 モデルを比較すると、m-n 間距離の変化はほぼ同じであるのに対して、i-j 間距離の変化は IMJ-1 が他の 2 つに比べて大きい。つまり、IMJ-1 は他の 2 つよりも (8,0) 部で受け持つひずみが大きい。接合体全体のひずみは、(6,0) 部、(8,0) 部および接合部のひずみの合計であるから、(8,0) 部のひずみが大きくなる分、接合部のひずみは小さくなる。そのため、IMJ-1 では、接合部の a-b 間距離が臨界値に達するのにより大きな引張ひずみを必要とし、その結果破断ひずみが他の 2 つに比べて大きくなったと考えられる。

3・4 連続体近似による局所ひずみの考察

CNT を中空円筒として連続体近似することにより、CNT 接合体の (6,0) 部と (8,0) 部のひずみの大きさについて考察する。 $\epsilon_{zz} = 0.025$ における IMJ-1 を例とすると (Fig. 2, ○), CNT 接合体の引張応力は 21GPa であり、円筒の断面積の関係から、(6,0) 部と (8,0) 部に生じている応力はそれぞれ 24.5GPa と 18.4GPa となる。(6,0) と (8,0) 直管の応力-ひずみ関係において (Fig. 2, △と▽), ひずみを応力の 4 次関数として近似し、近似式に上記応力値を代入すると、(6,0) 部と (8,0) 部のひずみはそれぞれ 0.027 と 0.017 と見積もられる。一方、Fig. 6 (a) の m-n および i-j 間距離の変化をひずみに換算すると、 $\epsilon_{zz} =$

Fig. 6 Interatomic distance of CNT-IMJs.

0.025 においてはそれぞれ 0.026 と 0.015 となり見積値とほぼ一致する。Fig. 7 (a) は、連続体近似と原子間距離から算出した IMJ-1 の (6,0) 部と (8,0) 部のひずみを示す。図中の 'cont' および 'bond' は、それぞれ連続体近似および原子間距離からの算出値であることを示す。 $\epsilon_{zz} > 0.025$ においても、連続体近似により求めたひずみは、原子間距離から求めたひずみと誤差 10% 程度で良く一致している。一方、IMJ-2 と 3 については (Fig. 7 (b), (c)), 連続体近似は (6,0) 部のひずみを誤差 20% 以内で評価しているのに対して、(8,0) 部のひずみは 60 ~ 150% ほど過大評価している。Fig. 1 に示すように、IMJ-2 と 3 は左右非対称で左に凸にたわんでおり曲げモーメントも生じるが、これらを考慮していないことが過大評価の原因と考えられる。接合体全体の伸びを、接合部の伸び + (6,0) 部の伸び + たわみ角の減少により担うと考えれば、Fig. 6 (b) と (c) において (8,0) 部の伸びがほとんどないことが理解できる。

以上のように、CNT を中空円筒とした連続体近似は、CNT 接合体の直管部 (原子配列の乱れない均一部) のひずみの大きさを良く説明する。しかし、五、七員環と

Fig. 7 Local strain of CNT-IMJs.

いう原子配列の不均一性を有する接合部についてはその限りではなく、¹⁷⁾接合部の連続体近似は改めて検討すべき課題である。

3・5 AIREBO ポテンシャルの有効性の検討

炭素系材料の経験的ポテンシャルとしては、Brennerらによって提案されたポテンシャル関数が良く知られている。^{18), 19)}AIREBO ポテンシャルは、これにファンデルワールス力を表すLJ項 (E^{LJ}) とボンドのねじれを表すtorsion項 (E^{tors}) を加えたものであり、炭素系材料のシミュレーションを行う上では、現在のところ最も有効性や汎用性に優れた経験的ポテンシャルである。

AIREBO ポテンシャルを用いて行った引張変形解析結果として、Table 2は接合部形成エネルギーとヤング率を、Fig. 8は応力-ひずみ関係を示す。接合部形成エネルギーについては、第一原理計算と同様に、IMJ-2と3がIMJ-1に比べて50%程度小さく、大小関係を定性的に再現している。ヤング率については、CNT直管の値は第一原理計算結果と良く一致しているのに対して、CNT接合体の値は10%以上の過大評価となっている。応力-ひ

Table 2 Formation energy E_F and Young's modulus E of (6,0) and (8,0) pristine CNTs and CNT-IMJs calculated from AIREBO potential.

	E_F (eV/atom)	E (GPa)
(6,0)		1048
(8,0)		1066
IMJ-1	0.042	988
IMJ-2	0.025	974
IMJ-3	0.027	1011

Fig. 8 Tensile stress-strain curves calculated from AIREBO potential.

ずみ関係については、CNT直管と接合体の両者において、第一原理計算で見られた明確な応力低下は確認できない。

経験的ポテンシャルは、① 無欠陥材料の② 無負荷平衡状態における結晶構造（原子間距離、格子定数など）、機械的特性（弾性定数など）およびその他物性を再現するように構築されることがほとんどであり、AIREBOポテンシャルも例外ではない。AIREBOポテンシャルがCNT接合体のヤング率を再現できないのは、接合部にSW欠陥を有し、条件①を満たしていないためと考えられる。応力-ひずみ関係を再現できないのは、CNT直管は条件②を、CNT接合体は条件①と②の両方を満たしていないためと考えられる。ポテンシャルパラメータの変更あるいは関数形の改良を行えば、第一原理計算結果に近づけることは可能かもしれないが、本論文の主旨を越える。

4 結 言

本研究では、第一原理計算を用いて、単層カーボンナノチューブ1次元接合体 (CNT-IMJs) の軸方向引張変形解析を行い、接合部形状がCNTのヤング率、引張強度、破断ひずみに及ぼす影響を検討した。接合部に位置する七員環部への変形集中のため、CNT接合体の強度と伸びは直管CNTよりも低下した。CNT接合体の引張強度と

破断ひずみは、接合部を形成する欠陥対の位置に依存し、数の影響はほとんど無かった。また、経験的な AIREBO ポテンシャルにより CNT 接合体の機械的特性を再現するためには、パラメータの変更あるいは関数形の改良が必要であることが明らかとなった。

本研究の一部は、名古屋大学マイクロナノ GCOE の助成を受けたものである。ここに記して謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol.354, pp.56-58 (1991).
- 2) S. Ogata and Y. Shibutani, "Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B*, Vol.68, 165409, 4pages (2003).
- 3) R. Andrews and M. C. Weisenberger, "Carbon nanotube polymer composites", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol.8, pp.31-37 (2004).
- 4) B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, "Y-junction carbon nanotube", *Applied Physics Letters*, Vol.77, pp.2530-2532 (2000).
- 5) J. S. Suh, J. S. Lee and H. Kim, "Linearly joined carbon nanotubes", *Synthetic Metals*, Vol.123, pp.381-383 (2001).
- 6) Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents and C. Dekker, "Carbon nanotube intramolecular junctions", *Nature*, Vol.402, pp.273-276 (1999).
- 7) P. R. Bandaru, "Electrical characterization of carbon nanotube Y-junctions : a foundation for new nanoelectronics", *Journal of Materials Science*, Vol.42, pp.1809-1818 (2007).
- 8) Y. Li, X. Qiu, F. Yang, Y. Yin and Q. Fan, "Stretching-dominated deformation mechanism in a super square carbon nanotube network", *Carbon*, Vol.47, pp.812-819 (2009).
- 9) K. I. Tserpes and P. Papanikos, "The effect of Stone-Wales defect on the tensile behavior and fracture of single-walled carbon nanotubes", *Composite Structures*, Vol.79, pp.581-589 (2007).
- 10) J. C. Charlier, T. W. Ebbesen and Ph. Lambin, "Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes", *Physical Review B*, Vol.53, pp.11108-11113 (1996).
- 11) S. J. Stuart, A. B. Tutein and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions", *Journal of Chemical Physics*, Vol.112, pp.6472-6486 (2000).
- 12) J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy", *Physical Review B*, Vol.45, pp.13244-13249 (1992).
- 13) D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", *Physical Review B*, Vol.41, pp.7892-7895 (1990).
- 14) H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Physical Review B*, Vol.13, pp.5188-5192 (1976).
- 15) G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Physical Review B*, Vol.47, pp.558-561 (1993).
- 16) G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set", *Physical Review B*, Vol.54, pp.11169-11186 (1996).
- 17) T. Kitamura, Y. Umeno and Y. Kinoshita, "Evaluation of nonuniform strain in carbon nanotube with bend junction", *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.72, No.718, pp.811-816 (2006).
- 18) D. W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films", *Physical Review B*, Vol.42, pp.9458-9471 (1990).
- 19) D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni and S. B. Sinnott, "A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons", *Journal of Physics : Condensed Matter*, Vol.14, pp.783-802 (2002).