引張り変形による単層カーボンナノチューブの電気伝導特性の変化*

尾方成信^{*1}, 小川 歩^{*2}, 渋谷陽二^{*1}

Electronic Structure of Single-walled Carbon Nanotubes under Tensile Deformation

Shigenobu OGATA^{*3}, Ayumi OGAWA, and Yoji SHIBUTANI^{*3} Department of Mechanical Engineering and Systems, Frontier Research Center, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka, 565-0871 Japan

Electronic states of single wall carbon nanotubes (SWNTs) under uniaxial deformation are analyzed using the tight-binding and first principle calculations. It is known as a curious and applicable phenomenon that the band gap drastically changes according to chiral vector which characterizes the geometric property of the SWNT. There are a few studies that have treated coupled behavior between mechanical and electronic properties. Most of the previous works have been determined the deformed atomistic structure by an empirical potential and then performed band analyses. This step-by-step process may have a possibility of making an error due to lack of transferability of the empirical potential at highly deformed state. In this study, in order to estimate electronic structure change more accurately, we used a tight-binding representation parameterized by Wang and et al. to relax the atomistic structure and estimate band gap simultaneously. We also performed more reliable first principle density functional calculations for the same models and estimated reliability of the tight-binding method.

Key Words: Computational Mechanics, Molecular Dynamics, Structural Analysis, Structural Reliability, Carbon Nanotube, Uniaxial Deformation, Band Gap, Tight-Binding, Density Functional Theory

1. 緒 言

ナノレベルの構造体を構成する部品は、構造ができるだけ単純で、2つ以上の機能を持つのが理想である。部品そのものが単純・多機能であれば、構造体の構造を単純化することができ、全体のサイズを小さくできるとともに、その健全性・信頼性を向上させることができる。単層カーボンナノチューブ (SWNT)⁽¹⁾⁽²⁾は、グラファイトシートを丸めてできた比較的単純な原子構造を持ち、優れた機械的性質、特徴ある電気的性質を持つことが知られており、ナノ構造体の部品としては最適な素材のひとつである。例えば、ナノオーダーの配線材料としての使用を考えれば、配線がそのまま構造物の構造部材としての機能を果たすように設計することも可能である。本研究では、SWNTの力学的挙動と電気的挙動の連成現象に着目して、変形に起因する電気的性質の変化について詳細に検討する。平衡状

態の SWNT は、6 員環の配向によって導電特性が決まる。しかしながら、SWNT に引張り変形を加えるとバンドギャップが変化することが知られており、平衡状態では電気を通さなくても、ひずみを加えることによって導電性となる可能性がある。すなわち、適当な手段の工夫により外力を負荷できれば、スイッチとして利用できる可能性がある。

これまで、SWNT の変形を扱った研究は多い^{(3)~(8)}が、変形と電子状態の関連性について扱った研究はまだ少なく、著者らの知る範囲では、Yang ら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、著者ら⁽⁷⁾の研究がある。Yang らの文献では、解析的に軸方向一様変形を加えた場合のバンドギャップの変化を求めている。そして、もっと現実的な条件で検討するために、原子構造の緩和を経験的ポテンシャルを用いた古典的な分子動力学法により実行し、得られた構造に対して電子状態計算を適用することで、さらに精度の高いバンドギャップの変化に関する知見を得ている。しかし、古典分子動力学法で変形時の原子構造を求めたとしても、平衡状態の各種物性値に対してフィットすることで作成された経験的ポテンシャルを使用して

* 原稿受付 2003 年 4 月 11 日。

^{*1} 正員、大阪大学大学院工学研究科 (☎ 565-0871 吹田市山田丘 2-1)。^{*2} ダイキン工業 (株) (☎ 525-0044 草津市岡本町 1000-2)。
E-mail: ogata@mech.eng.osaka-u.ac.jp

いるため、特に大変形下における原子構造が正しく求められている保証はない。したがって、その構造を基に導き出された電子構造には、構造の不確かからくる誤差が含まれている可能性がある。

そこで、本研究では種々の SWNT に軸方向変形（引張り・圧縮）を加えた時の電気的性質の変化（バンドギャップの変化）を、原子構造の緩和過程を含め一貫して半経験的なタイトバインディング（TB: Tight-Binding）法により評価する。TB 法は比較的少ない計算量でシュレディンガーの波動方程式を解く手法の一つであり、精度の高い非経験的な第一原理計算（FP: First-Principle）法から決定されたパラメータを使用しているため、経験的ポテンシャルより大変形下での信頼性ははるかに高い。ただ、いかなる場合にも FP 法の結果を再現できる保証はなく、本研究では解の信頼性確認のため、FP 法でも同様の系を対象とした計算を実行し、その精度についての評価も合わせて行なう。

これらの解析を行なうことで、アームチェア型のナノチューブが高ひずみ域でバンドギャップを持つことを発見した。

2. 解析手法

2.1 タイトバインディング法 TB 法は、各原子が属する軌道の線形結合によって系全体の波動関数を表現する LCAO (Linear Combination of Atomic Orbital) 法に端を発する手法であり、予めパラメータ化されたハミルトニアン行列でハミルトニアン演算子を置き換え、計算の高速化を図っている。本解析では、Wang らによる局所環境依存型のパラメータセット⁽¹¹⁾を用いている。これは、炭素原子の fcc, bcc, sc, グラファイト、ダイヤモンド、1 次元鎖の各構造において、エネルギー体積関係が FP 法による結果と定量的にほぼ一致することが分かっている⁽¹²⁾。

2.2 第一原理計算法 FP 法として、局所密度近似 (LDA: Local Density Approximation) に基づく密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) を用いる。交換相関相互作用には Perdew-Zunger⁽¹³⁾の関数形を用い、波動関数は平面波により展開される。価電子と原子との相互作用にはウルトラソフト擬ポテンシャル⁽¹⁴⁾を用いる。この手法は既に多くの対象に適用され、機械的特性を含め高い精度が得られることが知られている⁽¹⁵⁾。DFT ではバンドギャップが過小評価され、バンドギャップについて定量的な結果は期待できないが、定性的な変化については実験事実をよく表現することが一般的に知られている。本解析では、上記計算の実現に VASP コード⁽¹⁶⁾を用いている。

3. 解析モデルおよび解析条件

3.1 SWNT の原子構造 SWNT の構造は、1 枚のグラファイトシートを円筒状に巻いたものとしてモデル化できる。その構造の表記として、一般的にカイラルベクトル表記が用いられている。カイラルベクトル C_h は、グラファイトシートの基本並進ベクトル a_1 , a_2 と、周方向の六員環の個数 n_1 、一周するときに軸方向にずれる六員環の個数 n_2 とを用いて、次式のように定義されるベクトルである⁽¹⁷⁾。

$$C_h = n_1 a_1 + n_2 a_2 \quad (1)$$

このカイラルベクトルと SWNT の構造は 1 対 1 に対応しており、カイラルベクトルを用いて一意に SWNT の構造を特定することができる。図 1 における T はチューブの軸方向のベクトル、 θ はカイラル角、 A はある原点 O を基準とした場合のカイラルベクトルの先端に位置し、円筒状にしたときに点 O と重なる点を示す。以降、チューブの形状をこのカイラルベクトルの係数を用いて (n_1, n_2) のように表記する。

なお、本研究では、解析対象として $(8,0)$, $(9,0)$, $(10,0)$ のジグザグ型、 $(8,8)$ アームチェア型 SWNT を取り上げる。

Fig. 1 Definition of a chiral vector.

3.2 SWNT の電子状態 カイラルベクトルの係数 n_1 と n_2 との関係は次式のように表現する。

$$n_1 - n_2 = 3q + p \quad (q = 0, 1, 2, \dots) \quad (2)$$

ここで、 p , q は整数である。チューブの周期的原子配置を考慮することにより、平衡状態では式 (2) において p が 0 となると、SWNT は理論上バンドギャップが 0 となり、金属的な電気伝導特性を示すことが知ら

れている⁽¹⁰⁾。すなわち、(8,0)、(10,0)では $p \neq 0$ であるため、平衡状態では電気を通さない。これに対し、(9,0)、(8,8)では $p = 0$ であるため、導電性である。また、前述のYangら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾の研究によって、 p とカイラル角の値に依存して、チューブに変形を負荷した際のバンドギャップの変化の様子が異なることが示されている。

3.3 解析条件 計算モデルには、チューブの軸方向構造の最小周期のみを含み、粒子数が最小となるユニットセルを用いる(図2参照)。

Fig. 2 A supercell of SWNT employed in the present calculations.

このユニットセルには各方向に周期境界条件を与えるが、チューブの軸方向を法線とする面内にはセルを十分大きくとり、周期境界条件による隣のイメージセル内の原子との相互作用が十分小さくなるように配慮している。具体的なセルの寸法を表1に示す。

Table 1 Supercell dimensions, (x, y, z) in nm, using in the TB and FP.

	(8,0)	(9,0)
TB	(3.13, 3.13, 0.426)	(3.52, 3.52, 0.426)
FP	(1.25, 1.25, 0.426)	(1.41, 1.41, 0.425)

	(10,0)	(8,8)
TB	(3.91, 3.91, 0.426)	(5.42, 5.42, 0.246)
FP	(1.57, 1.57, 0.425)	(2.17, 2.17, 0.245)

まず、グラファイト中の炭素原子間距離(0.142 nm)の実験値とカイラルベクトルによって一意に決められた理想構造に対して、ユニットセルの応力と各原子にかかる力が0になるまでユニットセル形状および原子位置の緩和計算を行なう。このとき、ユニットセルの x, y 方向の寸法は変化させない。なお、本解析で示している軸方向応力 σ_{zz} は、ナノチューブの肉厚をグラファイトの層間距離($h = 0.335$ nm)と仮定したと

きのナノチューブの理想構造での断面積 A_0 を用いて、 $\sigma_{zz} = P_z/A_0$ (P_z : 軸方向引張り力)として評価している。理想構造を基準として求めた緩和構造の軸方向ひずみ ε_{zz}^0 を表2に示す。緩和によりすべてのケースで軸方向に収縮が見られ、TB法とFP法のひずみ値の傾向は良く一致している。

Table 2 Axial strains ε_{zz}^0 from ideal structures at equilibrium state.

	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(8,8)
TB	-0.0058	-0.0052	-0.0020	-0.0009
FP	-0.0110	-0.0099	-0.0097	-0.0066

以降、この緩和状態でのセルの軸方向長さを、軸方向ひずみ ε_{zz} の基準長さとして用いる。モデルの z 方向に対して、TB法で $\pm 0.4\%$ 、FP法で $\pm 1.0\%$ の増分でひずみ ε_{zz} を負荷し、単軸引張り(圧縮)を実現する。ひずみ ε_{zz} が負荷される度に、セルの寸法を固定たまま原子構造の緩和を行なう。TB法では速度スケリング法を用いた分子動力学計算により緩和を行なう。この際、運動方程式の数値積分の時間ステップは1fsとし、2000ステップに渡って緩和計算を実行する。速度スケリングは50ステップごとに実行し、数値積分についてはギヤ法を用いる。FP法では、共役こう配法を用いて安定原子配置を求める。なお、構造緩和時のブリルアンゾーン内の k 点のサンプリングは、TB法、FP法共に $(k_x, k_y, k_z) = (0, 0, -0.375), (0, 0, -0.125), (0, 0, 0.125), (0, 0, 0.375)$ の4点とし、バンド構造の計算時にはそれぞれ40点、100点とする。

4. 解析結果および考察

引張り変形を負荷した際の各SWNTのバンドギャップの変化を図3~6に、そのときの応力の変化を図7~10に示す。バンドギャップの変化に関しては、TB法の結果はどれもFPの結果に良好に一致している。また、(9,0)と(8,8)において、ひずみ0でバンドギャップが0となるなど低ひずみ域での挙動はどれもYangらの解析⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾と一致している。しかし、(8,8)の高ひずみ域において特徴的な変化が見られる。図6より、ひずみ0.2付近でTB法とFP法の結果ともにバンドギャップが有限値となることがわかる。これは実際に破断付近まで引張り解析をして初めてわかったことであり、今までの理論・解析では予測できていない。このひずみではチューブはまだ破断には至っておらず、ほぼ一様変形している状態である。しかし、図10よりわかるように、応力値はピークを過ぎて僅かな減少

を見せており、系はすでに不安定になっている。

応力の評価ではTB法はFP法より小さく評価する傾向にあるが、全体として両者は良好な一致を示している。また、(8,8)チューブは、(8,0)、(9,0)、(10,0)チューブに比べ破断に至るまで延性的な挙動を示しているが、このことは梅野⁽⁸⁾の解析によって既に示されており、本解析の結果はそれを裏付けるものである。

引張り側、圧縮側の最大応力値(理想強度)ならびにそのときのひずみ(臨界ひずみ)を表3に示す。圧縮側についての最大応力値は、座屈荷重との兼ね合いからチューブの長さに依存することが容易に予想されるが、ここではチューブの軸方向最小周期構造に関する圧縮強度を理想強度として定義する。理想強度は(8,0)、(9,0)、(10,0)、(8,8)の間でほとんど変化しない。唯一(8,8)の圧縮側のTB法の結果が大きくなっている。これは(8,8)SWNTの変形において原子間結合角の変化が支配的⁽⁸⁾なことから、TB法が大ひずみ領域で、結合角度の変化に対するポテンシャルエネルギーの変化を正しく評価していないことに起因すると思われる。

Table 3 Ideal tensile strengths (ITSTs, in GPa) and strains (ITSRs) of SWNTs. The “C” and “T” mean compressive and tensile, respectively.

	(8,0)		(9,0)	
	ITST	ITSR	ITST	ITSR
TB (C)	-321.1	-0.163	-288.2	-0.164
TB (T)	86.8	0.211	88.4	0.170
FP (C)	-270.2	-0.230	-281.0	-0.222
FP (T)	107.5	0.208	109.9	0.208

	(10,0)		(8,8)	
	ITST	ITSR	ITST	ITSR
TB (C)	-287.3	-0.166	-624.0	-0.265
TB (T)	95.6	0.198	93.0	0.207
FP (C)	-295.1	-0.214	-362.2	-0.222
FP (T)	107.4	0.208	114.6.1	0.295

Fig. 3 Band gap versus strain ε_{zz} curves of (8,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 4 Band gap versus strain ε_{zz} curves of (9,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 5 Band gap versus strain ε_{zz} curves of (10,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 6 Band gap versus strain ε_{zz} curves of (8,8) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 9 Stress σ_{zz} versus strain ε_{zz} curves of (10,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 7 Stress σ_{zz} versus strain ε_{zz} curves of (8,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 10 Stress σ_{zz} versus strain ε_{zz} curves of (8,8) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

Fig. 8 Stress σ_{zz} versus strain ε_{zz} curves of (9,0) tube. Dashed line and solid line represent the TB and FP results, respectively.

以上の結果より、臨界ひずみを超えない範囲の変形において、ジグザグ型チューブはその電気伝導特性を導体から絶縁体もしくは絶縁体から導体に変化させることができることがわかる。アームチェア型のチューブは変位を制御することで同様の効果が期待できるが、かなり高ひずみ状態の再現が必要である。

5. 結 言

ジグザグ型ならびにアームチェア型のカーボンナノチューブの引張り(圧縮)変形下でのバンドギャップの変化、応力の変化をTB法、FP法を用いて調べた。その結果以下のことがわかった。

1. アームチェア型のチューブは理論的には導体として振舞うが、0.2以上のひずみにおいて破断せず

にバンドギャップを持つ。

2. ジグザグ型のチューブでは、理想強度を示す臨界ひずみ以下において、ひずみもしくは応力を与えることでその電気伝導特性を導体から絶縁体もしくは絶縁体から導体に変化させることができる。
3. 理想強度は、(8,0), (9,0), (10,0), (8,8) でほとんど変わらない。
4. TB 法による一連の結果は、おおむね定量的に FP 法と一致した。しかし、(8,8) チューブに関する結果については定量的に大きな違いを示している。これは、TB 法の結合の角度変化に関するポテンシャルエネルギーの評価に誤差が含まれている可能性があることを示唆するものである。

現実問題としてチューブに 0.1 の軸方向ひずみを加えるには、50 ~ 150 GPa 程度の軸方向応力が必要であり、外部負荷制御の観点から容易なことではない。しかしながら、曲げ変形⁽⁵⁾などを利用して、局所的にこの程度のひずみを生じさせることは可能である。本研究で得られた基礎的知見を基に、より現実的なモデルで同様の導体-絶縁体間の遷移を調査することは大変興味深い研究対象であり、今後の課題としたい。

謝 辞

本研究は阪大フロンティア研究機構(FRC)の複合機能化ナノマテリアルプロジェクト、並びに FRC 戦略的研究テーマ「カーボンナノチューブによる高度に特性を制御されたナノ構造体の創出」の一環として行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- (1) Iijima, S, *Nature*, **354** (1991), 56-58.
- (2) Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., and Saito, R. *Solid State Comm.*, **84** (1992), 201-205.
- (3) Yakobson, B.I., Brabec, C.J., and Bernholc, J., *Phys. Rev. Lett.*, **76**-14 (1996), 2511-2514.
- (4) Yakobson, B.I., Campbell M.P., Brabec, C.J., and Bernholc, J., *Compt. Mater. Sci.*, **8**-4 (1997), 341-348.
- (5) 渋谷陽二, 塩崎幹夫, 釘宮哲也, 富田佳宏, 日本金属学会誌, **63**-10 (1999), 1262-1268.
- (6) 渋谷陽二, 材料, **50**-4 (2001), 361-363.
- (7) 小川 歩, 渋谷陽二, 日本材料学会第 7 回分子動力学シンポジウム講演論文集, (2002), 17-22.
- (8) 梅野宜崇, 北村隆行, 松井英史, 材料, **52**-3 (2003), 219-224.
- (9) Yang, L., Han, J., *Phys. Rev. Lett.*, **85**-1 (2000), 154-157.
- (10) Yang, L., Anantram, M. P., Han, J., Lu, J. P., *Phys. Rev. B*, **60**-19 (1999), 13874-13878.
- (11) Tang, M. S., Wang, C. Z., Chan, C. T. and Ho, K. M., *Phys. Rev. B*, **53**-3 (1996), 979-982.
- (12) 釘宮哲也, 大阪大学学位論文, (2001).
- (13) Perdew, J. P. and Zunger, A., *Phys. Rev. B*, **23**-10 (1981), 5048-5079.
- (14) Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B*, **41**-11 (1990), 7892-7895.
- (15) 例えば: Ogata, S., Li, J., and Yip, S., *Science*, **298** (2002), 807-811.
- (16) Vienna Ab-initio Simulation Package: Kresse, G., and Hafner, J., *Phys. Rev. B*, **47**-1 (1993), 558-561; Kresse, G., and Furthmüller, J., *Phys. Rev. B*, **54**-16 (1996), 11169-11186.
- (17) 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, (1998), コロナ社.