

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(スタートアップ)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20810014
 研究課題名(和文) 第一原理計算による窒化ホウ素ナノチューブにおける変形誘起電流発生機構の解明
 研究課題名(英文) First-principles study on the mechanism of deformation-induced electric current in boron nitride nanotubes
 研究代表者
 木下 佑介 (Yusuke Kinoshita)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 60509074

研究成果の概要(和文)：

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)の、軸方向引張/圧縮変形および半径方向扁平変形に伴う電子構造変化を、第一原理計算を用いて解析した。その結果、扁平変形は、軸方向変形に比べて、BNNTのバンドギャップ(ギャップ0:導体, ギャップ小:半導体, ギャップ大:絶縁体)を大きく変化させることが明らかとなった。また、扁平変形によるバンドギャップ変化は、BNNTのチューブ直径と層数に強く依存することも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：

Electronic changes in boron nitride nanotubes (BNNTs) subjected to axial tension and compression and radial flattening have been investigated using first-principles calculations. It is found that a flattening leads to the larger change in band gaps of BNNTs than an axial deformation. It is also found that flattening-induced band gap changes depend strongly on tube diameters and the number of walls of BNNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,530,000	759,000	3,289,000

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 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：窒化ホウ素ナノチューブ, バンドギャップ, 変形誘起電気特性変化, 第一原理

1. 研究開始当初の背景

窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)は、直径がナノメートルオーダーの円筒状の材料であり、その構造は、カーボンナノチューブ(CNT)の炭素原子を窒素原子とホウ素原子により交互に入れ替えたものとなっている。CNTは、

グラフェンシートを丸めたものと考えることができ、丸める方向(カイラリティ)や直径により電気的特性が変化する。一方、BNNTは、カイラリティや直径に依存せず絶縁体となることが知られており、金属ナノワイヤーやCNTの被覆材としての応用が期待されて

いる。

しかし、近年、BNNT が曲げ変形すると、絶縁体から半導体へとその電気的特性が変化し、電流が生じるという実験結果が報告されている。この事実は、BNNT をナノ被覆材として利用するにあたり問題となる一方で、変形制御により BNNT をナノ電子デバイスとして応用できる可能性を示唆している。したがって、BNNT における変形誘起電流発生機構を明らかにすることが求められている。

BNNT は、チューブ全体の大きさに対して1つの原子が占める割合が高く、原子配置・電子分布のわずかな変化がその特性に大きく影響する。したがって、電流発生機構を明らかにするためには、原子・電子レベルからの検討が必要となる。これを実験的に行うことは不可能であるが、量子力学に基づく第一原理計算を用いれば可能となる。しかし、BNNT の第一原理変形解析は、単層 BNNT を対象としたものがごく少数行われているのみであり、実際に合成されたものの大多数を占める多層 BNNT については解析が行われていない。そのため、BNNT における変形誘起電流発生機構の詳細は未だ不明である。

2. 研究の目的

本研究では、BNNT における変形誘起電流発生機構を、量子力学に基づく第一原理計算を用いて原子・電子レベルから明らかにすることを目的とする。とくに、多層構造が BNNT の電気的特性に及ぼす影響を検討する。

3. 研究の方法

解析は、単層 (SW) として (5, 0), (13, 0), (21, 0) の3つ、二層 (DW) として (5, 0)@(13, 0) と (13, 0)@(21, 0) の2つ、三層 (TW) として (5, 0)@(13, 0)@(21, 0) の1つを対象とした。図1は、(13, 0)@(21, 0) DWBNNT の解析モデルを示す。シミュレーションセルの中央にチューブを配置し、全方向に周期境界条件を適用した。

軸方向変形解析は、軸方向セルサイズを増減させることにより行った。扁平変形解析は、チューブを挟む2つの仮想壁間距離を減少させることにより行った (図2)。

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。平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法を採用し、交換相関項は Perdew-Wang による一般化勾配近似により評価した。平面波のカットオフエネルギーは 350 eV とした。構造緩和計算の際の k 点は、Monkhorst-Pack の方法に基づき $1 \times 1 \times 4$ とした。構造緩和計算後、ブリルアンゾーンの Γ -X 間を 30 分割し、エネルギーバンドを計算した。

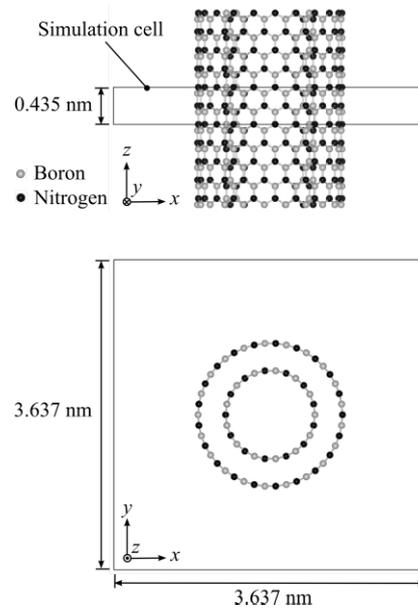


図1 (13, 0)@(21, 0) DWBNNT の解析モデル

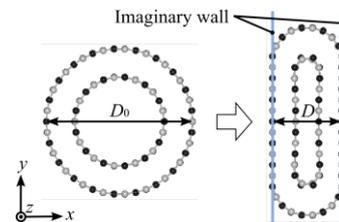


図2 BNNT の扁平変形解析

4. 研究成果

(1) 軸方向変形および扁平変形により、伝導帯下端 (CBM) のエネルギーが変化したのに対して、価電子帯上端 (VBM) のエネルギーはほとんど変化しなかった。すなわち、BNNT のバンドギャップ (CBM と VBM のエネルギー差) の変化は、CBM の電子状態に支配されている。

(2) 軸方向変形では、引張りずみの増加に伴い BNNT のバンドギャップは線形的に減少し、その減少量はチューブ直径および層数にほとんど依存しなかった。また、軸方向変形によるバンドギャップの変化量は、扁平変形による変化量に比べて小さかった。

(3) 扁平変形による BNNT のバンドギャップ変化は、その層数およびチューブ直径に依存する (図3)。単層では、扁平変形に伴い単調減少し、チューブ直径が小さいほどその減少量は大きい。多層では、バンドギャップの増減の仕方は2通りに分類される。1つは単層と同様に単調減少し、もう1つは増加した後減少する。

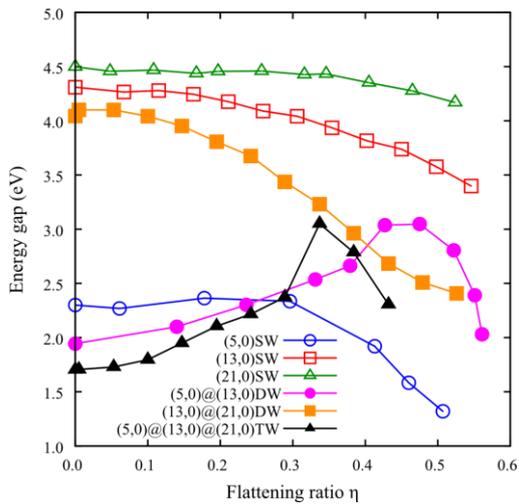


図3 扁平変形によるBNNTのバンドギャップの変化

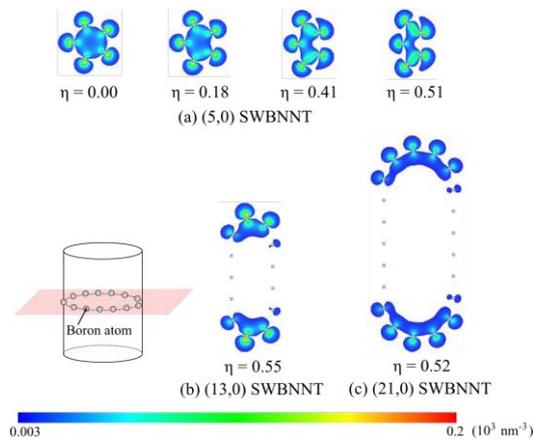


図4 単層BNNTのCBMの電子密度分布

(4) 扁平変形によるBNNTのバンドギャップの減少は、湾曲部に位置する隣接ホウ素原子間でCBMの電子密度分布が重なり合い(図4)、CBMのエネルギーが低下するためである。チューブ直径が小さいほどこの重なりは強く、CBMのエネルギー低下も大きくなる。これが、単層BNNTにおいて直径が小さいほどバンドギャップの減少量が大きい理由である。

(5) 扁平変形を受ける多層BNNTのバンドギャップの増減の仕方を2つに区分する因子は、最内層のチューブ直径である。直径が大きい場合(case 1)は、最内層で単層と同様の電子構造変化が生じるためバンドギャップは単調減少する。直径が小さい場合(case 2)は(図5)、変形初期に最内層から1つ外側の層にCBMの電子密度分布が移動し、局在が解けるためCBMのエネルギーは増加する。移動後は湾曲部で分布が重なるため、CBMのエネルギーは低下する。これが、case 2におけるバンドギャップ増減のメカニズムである。

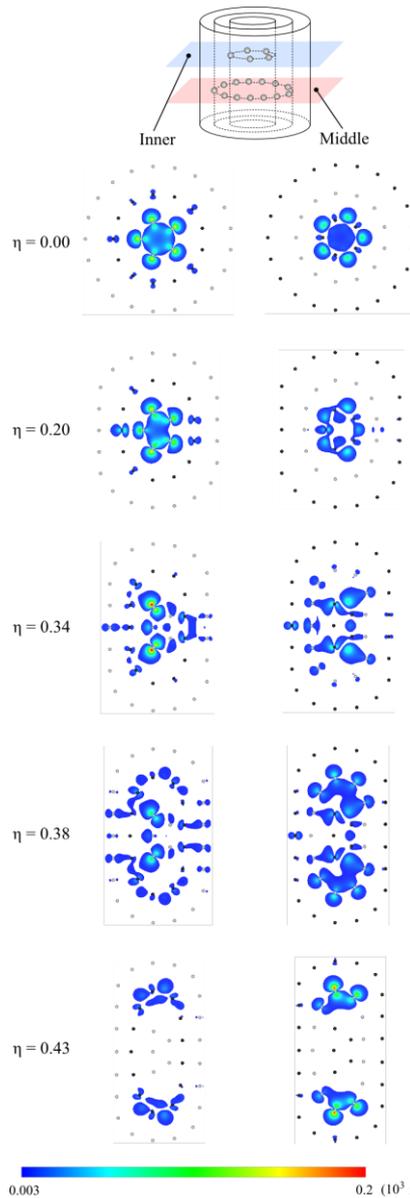


図5 三層BNNTのCBMの電子密度分布

(6) 曲げ変形したBNNT(研究背景参照)において電流が生じたのは、局所的に扁平変形したことが支配的要因である可能性が高い。そのBNNTは多層であり、最内層チューブ直径は本研究で対象としたものよりも大きいことが電子顕微鏡により確認されている。すなわち、上記case 1に相当する。

(7) 以上をまとめると、①BNNTをナノ絶縁被膜として利用する際には、設計上出来る限り直径が大きい単層BNNTを用いる、②最内層の直径が小さい多層BNNTを用いて扁平変形を与えることにより、バンドギャップを増減し、ナノ電子デバイスとして利用できる、という知見が得られた。本成果は、BNNTを利用する際の設計指針を与えるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 木下佑介, 大野信忠, 窒化ホウ素ナノチューブの変形誘起電子構造変化, 材料, Vol. 59, No. 8, (2010), 掲載決定(総ページ数6), 査読有
- ② Y. Kinoshita, S. Hase and N. Ohno, Flattening-induced electronic changes in zigzag single- and multi-walled boron nitride nanotubes: A first-principles DFT study, Physical Review B, 80, 125114 (2009), 査読有

[学会発表] (計4件)

- ① 木下佑介, 長谷晋, 大野信忠, 窒化ホウ素ナノチューブの変形誘起電気特性変化に関する第一原理計算, 日本機械学会第22回計算力学講演会, 2009年10月11日, 金沢大学
- ② Y. Kinoshita, S. Hase and N. Ohno, First-principles DFT study on energy gap of boron nitride nanotubes under

flattening compression, 1st International Conference on Material Modelling, 2009年9月15日, Kongresszentrum Westfalenhallen (ドイツ・ドルトムント)

- ③ 木下佑介, 長谷晋, 大野信忠, 窒化ホウ素ナノチューブの扁平化に伴う電気的特性変化解析, 日本材料学会第14回分子動力学シンポジウム, 2009年5月22日, 愛媛県民文化会館
- ④ Y. Kinoshita, S. Hase and N. Ohno, Electronic structure of flattened boron nitride nanotubes: First-principles DFT study, International Conference on Computational & Experimental Engineering and Science 2009, Hilton Phuket Arcadia Resort & Spa (タイ・プーケット) 2009.4.11

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 佑介 (Yusuke Kinoshita)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60509074