

# 平成27年度地球シミュレータ産業戦略プログラム利用課題 環境負荷低減に向けたカーボンナノチューブ複合材料の 電気伝導に関する大規模シミュレーション

プロジェクト責任者: 渋谷 明慶 ※1  
成果報告者: 渋谷 明慶 ※1  
近藤 恒 ※2

※1 (株)日本ゼオン  
※2 (一財)高度情報科学技術研究機構

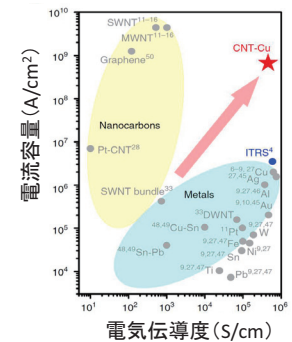
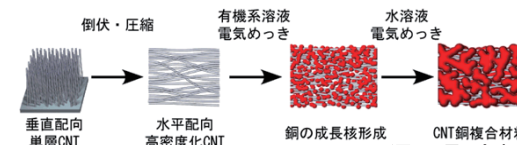
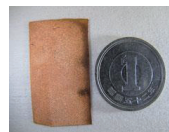
## 平成27年度の研究内容

### 研究目的

カーボンナノチューブ銅複合材料(CNT-Cu)の電気伝導メカニズムの解明

カーボンナノチューブ銅複合材料(CNT-Cu)

CNT-Cuの作製方法



### □ CNT-Cuの優れた特徴

- (1) 電気伝導度が銅と同等 (CNTより1桁高い)
- (2) 電流容量が銅の約100倍

これらのメカニズムは  
解明されていない

電気伝導シミュレーションから  
・コンダクタンス (電気抵抗の逆数) の計算  
・電流経路の可視化  
・電流容量を決める電流誘起力の計算  
を行い、メカニズム解明の一助とする

### □ 電気伝導シミュレーション方法

非平衡グリーン関数法に基づく計算

- ・コンダクタンス (ランダウアーの公式)
- ・電流誘起力

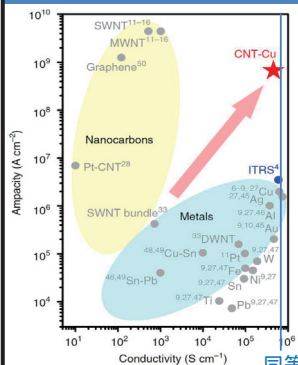
高電気伝導度のメカニズムの解明

分子動力学シミュレーションによる断線メカニズムの解明

## 平成27年度の研究成果

(1) 電気伝導度が銅と同等 (CNTより1桁高い)

(2) 電流容量が銅の約100倍



### □ 研究目的

- 電気伝導度を与えるための銅原子の配置およびCNTの役割を明らかにする

### □ アプローチ

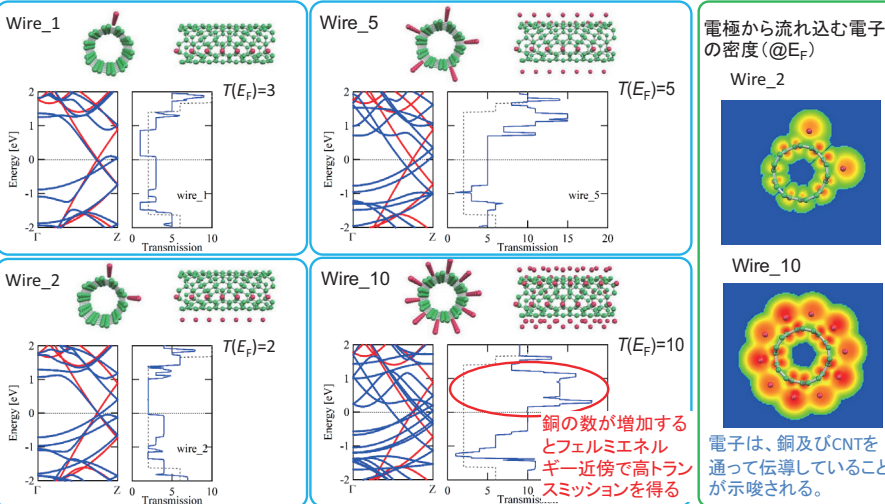
- 系統的に銅原子の配置を変化させ、電気伝導特性を調査
- 電子状態 (バンド構造) の詳細を調査

### □ シミュレーション方法

- ランダウアーの公式によるコンダクタンス (電気抵抗の逆数) の計算
- 電流経路の計算

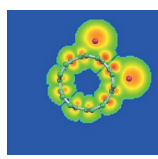
## 金属型CNTと銅複合材料の伝導特性①

- ✓ CNTの周りに系統的に銅原子の配置を変化させたときの伝導特性を調べる
- ✓ 例として、Armchair (5,5)を考える

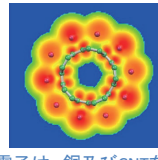


電極から流れ込む電子の密度 (@ $E_F$ )

Wire\_2



Wire\_10

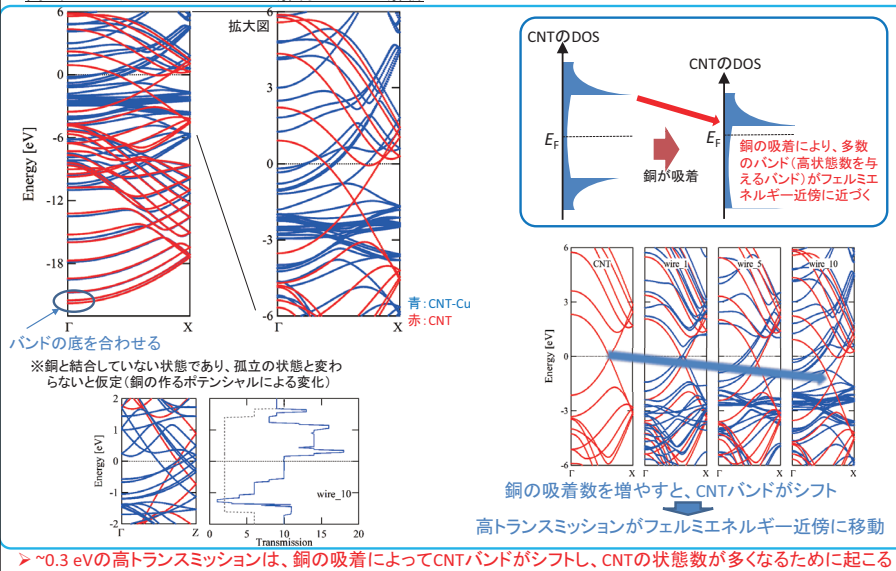


電子は、銅及びCNTを  
通って伝導していること  
が示唆される。

➢ CNT-Cuのフェルミエネルギーにおけるトランスミッションは、「銅ワイヤの本数」程度となっている  
※Wire 10: CNTとCuの占める体積は同程度 (CNTの半径: 3.35Å, Cu-CNTの距離: 1.89Å)

## 金属型CNTと銅複合材料の伝導特性②

### ●高トランスミッションのメカニズム解明のための解析

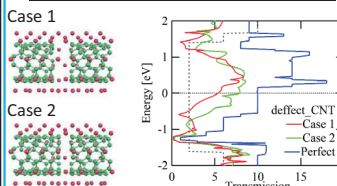


## 欠陥がある場合の金属型CNT-銅複合材料の伝導特性

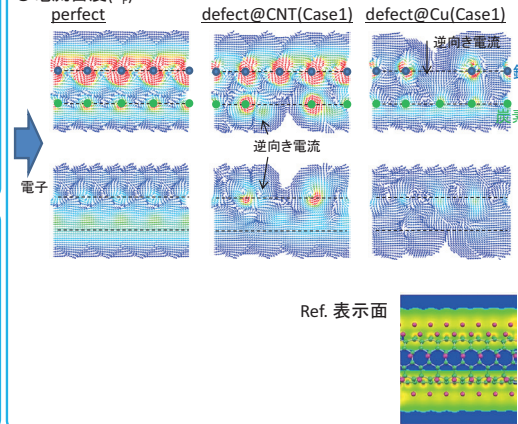
### ✓欠陥の存在が高電気伝導度に与える影響を調べる

#### ✓CNT-CuとしてWire\_10を考える

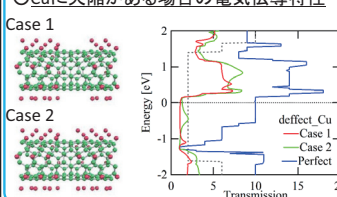
#### ○CNTに欠陥がある場合の電気伝導特性



#### ○電流密度( $E_F$ )



#### ○Cuに欠陥がある場合の電気伝導特性



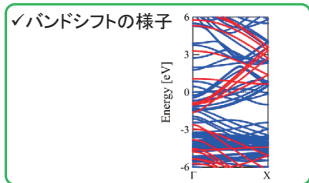
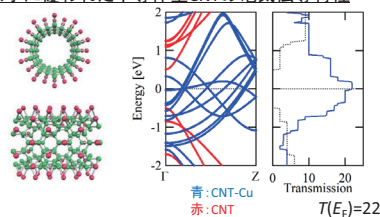
- > フェルミエネルギーでは、銅による寄与が強い
- > 高トランスミッションを与えるエネルギーでは、CuとCNTは同程度電気伝導に寄与している
- > 欠陥が存在すると、その周りで逆向き電流が発生する
- > CNTに欠陥がある場合、Cuは電流のパスを補強している

## 半導体型CNTと銅複合材料の伝導特性

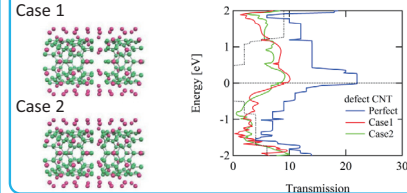
### ✓Cu原子に覆われた半導体型CNT(perfect)および欠陥のある場合の伝導特性を調べる

#### ✓例としてZigzag(10,0)を考える

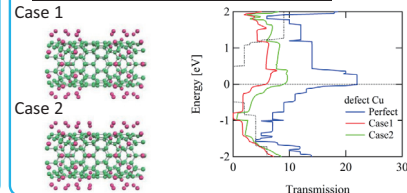
#### ○Cu原子に覆われた半導体型CNTの電気伝導特性



#### ○CNTに欠陥がある場合の電気伝導特性



#### ○Cuに欠陥がある場合の電気伝導特性

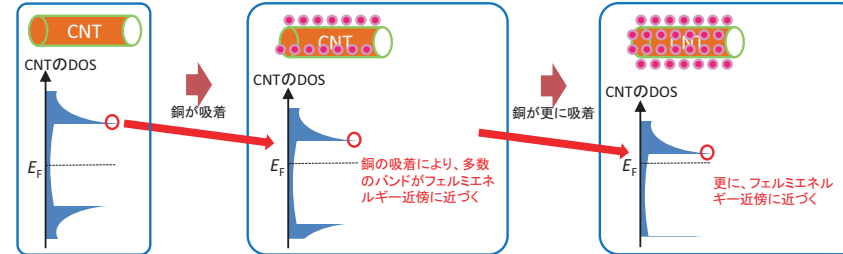


- > Armchair同様のバンドシフトの効果により、フェルミエネルギーにおけるトランスミッションが増加する
- > CNTの状態が多存在するため、 $T(E_F)$ は、Cuに欠陥がある場合でもCNTに欠陥がある場合と同程度となる
- > 欠陥がない場合は直線的に流れていた電子は、CuとCNTを同時に利用した流れとなる
- > 金属型ナノチューブのZigzag(9,0)も同様の性質を持つ

□ Zigzag型のほうが、Armchair型よりも高伝導度が得られる可能性

## 考察(銅と同程度の電気伝導度を有するメカニズムの説明)

### CNTは、銅の吸着によって多くのバンドがフェルミエネルギー近傍に近づくことにより、電気伝導に大きく寄与する



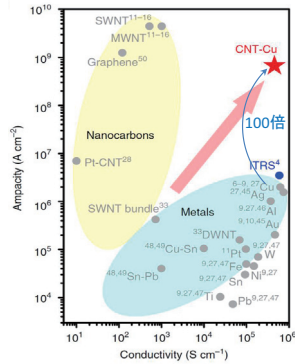
#### 考察

- Cuが、CNTの周りに多く吸着する場合、より高い電気伝導度を与える
  - ✓Cuが塊となって吸着するのではなく、分散して吸着した場合のほうが、実験的に高い電気伝導度を得ることとconsistent
- CNT-Cuの電気伝導度は、銅のワイヤと同程度
  - ✓実験的には、CNT-Cuの電気伝導度は、CNTより1桁高くなっている
  - ✓実験ではバンドル状のCNTを用いているが、ここでは一次元ワイヤであることを仮定しているため、違いがみられると予想
    - ・バンドル内のCNT間は弱く結合しているが、Cuが入ることで結合が強くなり、電気伝導度が高くなると予想
    - ・CNT間はファンデルワールスカで弱く結合
    - ・CNT-Cu: Cuにより結合が強くなると予想
- 温度上昇による電気伝導度の低下の抑制については、今後検討
  - ✓ただし、CNTにより格子振動が抑制されるとの予想により説明されると期待

## 平成27年度の研究成果

(1) 電気伝導度が銅と同等 (CNTより1桁高い)

(2) 電流容量が銅の約100倍



### □ 研究目的

- CNT-Cuが大きな電流容量を有するメカニズムを明らかにする

### □ アプローチ

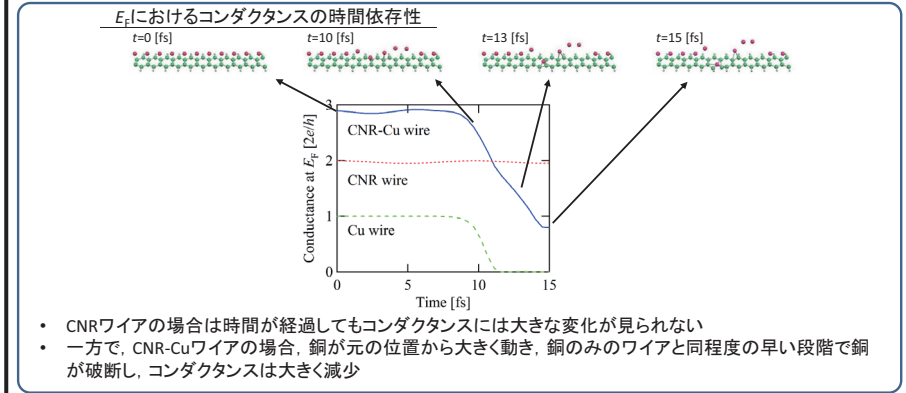
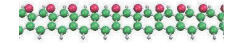
- 格子振動している系に対する電気伝導特性を調査

### □ シミュレーション方法

- 電流誘起力を求め、分子動力学シミュレーションを実施

## テスト計算(カーボンナノリボンと銅との一次元ワイヤ)

- ✓ 電流容量の見積もりや電気伝導度の温度依存性の計算のため、電流誘起力の計算機能及び分子動力学計算機能を利用するシミュレーションコードに実装
- ✓ カーボンナノリボン(CNR)と銅との一次元ワイヤに分子動力学計算を適用
  - 計算条件: 初期温度500 K, 零バイアス



- CNRワイヤの場合は時間が経過してもコンダクタンスには大きな変化が見られない
- 一方で、CNR-Cuワイヤの場合、銅が元の位置から大きく動き、銅のみのワイヤと同程度の早い段階で銅が破断し、コンダクタンスは大きく減少

➢ CNT-Cuワイヤの場合も、熱が加わると銅が大きく振動すると予想

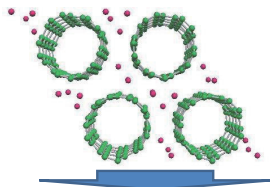
## 考察(大きな電流容量となるメカニズムの説明)

- ✓ 高電気伝導度を得られる構造を提案
- ✓ 一方で、CNT-銅複合材料の構造安定性についてはCNTと銅が分離する可能性が示唆
  - CNTと銅の親和性が低いため

- 高電気伝導度を与える銅に覆われた構造の実現の可能性について
  - 平面波基底による第一原理密度汎関数法を用いたシミュレーションを実施し、知見を得る
- ✓ 孤立した(5,5)-CNTの周りに銅をランダムに配置させたときの緩和構造を調べた
  - 炭素100個分のCNTあたり1~32個の銅を配置させた場合、銅はCNTの表面に吸着する
  - さらに増やす(33個)と、凝集化した銅クラスターがCNTと表面を接しているだけになる
  - 銅に覆われた構造は起こりにくい

- ✓ CNTがバンドル状になっている場合
  - 銅はCNT間の狭い空間に押し込められ、クラスターの形成が抑えられてCNT表面に吸着する傾向にある
  - 分子動力学計算(温度一定(351 K)および体積一定)を行っても、その初期の吸着構造は保たれる

バンドル状のCNTとその隙間に配置された銅原子の構造の例

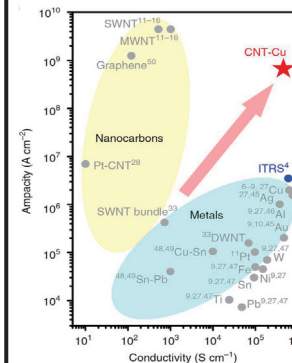


- Cuに覆われた構造は、バンドル状のCNTをもとにしたCNT-Cu複合材料において実現される
- バンドル状のCNTがCuの構造を維持することにより、大きな電流容量につながるかと予想される

## 平成27年度の研究成果 まとめ

(1) 電気伝導度が銅と同等 (CNTより1桁高い)

(2) 電流容量が銅の約100倍



### □ 研究目的

- 電気伝導度を与えるための銅原子の配置およびCNTの役割を明らかにする
- CNT-Cuが大きな電流容量を有するメカニズムを明らかにする

### □ アプローチ

- 系統的に銅原子の配置を変化させ、電気伝導特性を調査
- 電子状態(バンド構造)の詳細を調査
- 格子振動している系に対する電気伝導特性を調査

### □ 結論

- Cuに覆われたCNT-Cuにおいて、CNTのバンドシフトにより高電気伝導度を与える
- Zigzag型のほうが、Armchair型よりも高伝導度を得られる可能
- CNT-Cuワイヤでは熱が加わると銅が大きく振動する可能性
- Cuに覆われた構造は、バンドル状のCNTをもとにしたCNT-Cu複合材料において実現されると予測