

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 日本ゼオン株式会社

著者

近藤 恒^{*1}、中村 賢^{*1}、荒木 拓海^{*1}、小野 裕己^{*1}、手島 正吾^{*1}、渋谷 明慶^{*2}

* 1 一般財団法人 高度情報科学技術研究機構

* 2 日本ゼオン株式会社

利用施設：国立研究開発法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間：平成 27 年 4 月 1 日～平成 28 年 3 月 31 日

アブストラクト

カーボンナノチューブ (CNT) と銅との複合材料 (CNT-銅複合材料) において、銅単体と比較して、同程度の電気伝導度を有すること、温度上昇による電気伝導度の低下が抑制されること、そして約 100 倍の電流容量を持つことが観測されている。この材料は省エネルギー電子回路を実現する革新的材料として期待されている。一方で、より良い特性を持つ材料の設計や電子回路への適用のためには、この CNT-銅複合材料が持つ特性の発現機構を解明することが必須であるが、現在のところその解明には至っていない。そこで、CNT-銅複合材料の特性の発現機構を解明することを目的に、第一原理密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導特性に関するシミュレーションを実施し、高電気伝導度を示す構造の提案及びその構造の電子状態の解析、分子動力学シミュレーションによる CNT-銅複合材料における格子の動きと電気伝導度の関係についての議論を行った。その結果、銅に覆われた CNT-銅複合材料において、CNT のバンドシフトにより高電気伝導度を与えること、Zigzag 型 CNT-銅複合材料の場合に Armchair 型 CNT-銅複合材料よりも高伝導度が得られる可能性があること、CNT-銅のワイアでは熱が加わると銅が大きく振動する可能性があること、銅に覆われた構造はバンドル状の CNT をもとにした CNT-銅複合材料において実現されると予測されることが分かった。

キーワード：カーボンナノチューブ、複合材料、第一原理計算、非平衡グリーン関数、電流誘起力

1. 背景および目的

ナノテクノロジーを利用した電子回路は製品機器に組み込まれており、この生活基盤インフラの要となる電子回路においては、その消費電力や発熱を抑えるなど、環境に与える負荷を低減する技術開発が求められている。この省エネルギー電子回路を実現するための革新的技術開発が求められる。

我が国の研究者により発見、長年の技術革新により高品質・大量生産が低コストで可能となったカー

ボンナノチューブ (CNT) が使われた、銅との複合材料 (CNT- 銅複合材料) が近年作成され、その特性が観測された。¹⁾ この CNT- 銅複合材料は、①銅単体に比べ電気伝導度の低い CNT を含んでいるにも関わらず、銅単体と同程度の電気伝導度を有し、②銅単体に比べて温度上昇による電気伝導度の低下が抑制され、かつ③銅に比べて約 100 倍という極めて高い電流容量を持っており、そのため省エネルギー電子回路を実現する革新的材料として期待されている。一方、高電気伝導度の実現については、実験での再現性が低いとされているが、実現された場合とそうでない場合の構造の違い等、理解されていないことが多く、CNT- 銅複合材料の電子回路への適用のためには、また、より良い特性を持つ材料の探索のためには、CNT- 銅複合材料が持つ特性の発現機構の解明が必須である。しかしながら、その解明には至っていない。

そこで、CNT- 銅複合材料の特性の発現機構の解明のため、原子軌道基底による第一原理密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を用いた電気伝導特性に関するシミュレーションを実施し、CNT- 銅複合材料の電気伝導特性 (コンダクタンス、電流経路、電流誘起力) 等を求めた。

2. 研究の方法

2.1. 原子軌道基底による第一原理密度汎関数法と非平衡グリーン関数法

本研究におけるシミュレーションでは、量子伝導特性計算プログラムパッケージ ASCOT を用いた。²⁾ このパッケージは、原子軌道基底による密度汎関数理論に基づいて第一原理的に電子状態計算や電気伝導特性を高精度にシミュレーションできるものである。コンダクタンスの他、電流誘起力の計算も可能となっている。

2.2. 分子動力学シミュレーション

分子動力学シミュレーションについては、上記のパッケージ ASCOT の機能拡張として実装し、実施した。

3. 計算結果とその解析

3.1. CNT- 銅複合材料の電気伝導特性

まず、CNT 複合体の最も単純なモデルとして、図 1(a)-(c) に示す、(5,5)、(9,0) 及び (10,0)-CNT を用いた一次元の CNT- 銅ワイアを考え、それらの電気伝導特性を調べた。ここで、(5,5)、(9,0)-CNT は金属型 CNT、(10,0)-CNT は半導体型 CNT であり、(5,5)-CNT の半径は 3.35Å、(9,0)-CNT の半径は 3.48Å、(10,0)-CNT の半径は 3.87Å である。得られたコンダクタンスのエネルギー依存性を図 1(d)-(f) に示す。(5,5)-CNT- 銅ワイアの場合、フェルミエネルギー (E_F) で、CNT を覆っている銅ワイアの本数と同じコン

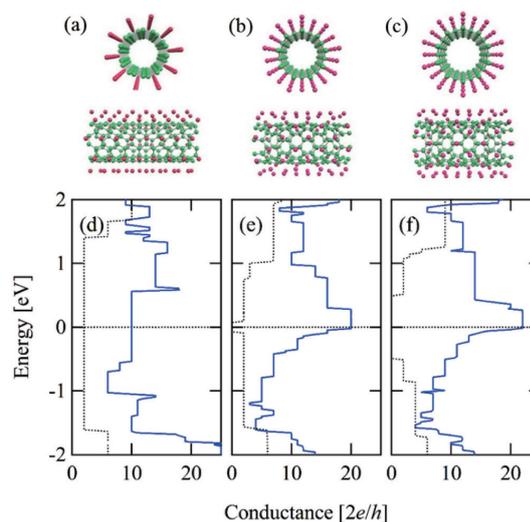


図 1 (5,5)-CNT(a)、(9,0)-CNT(b) 及び (10,0)-CNT(c) を用いた一次元の CNT- 銅ワイア。赤、緑の球はそれぞれ銅、炭素原子を表す。(5,5)-CNT- 銅ワイア (d)、(9,0)-CNT- 銅ワイア (e) 及び (10,0)- 銅ワイア (f) のコンダクタンスのエネルギー依存性 (実線)。点線は CNT ワイヤのコンダクタンスを示す。 E_F を 0eV としている。

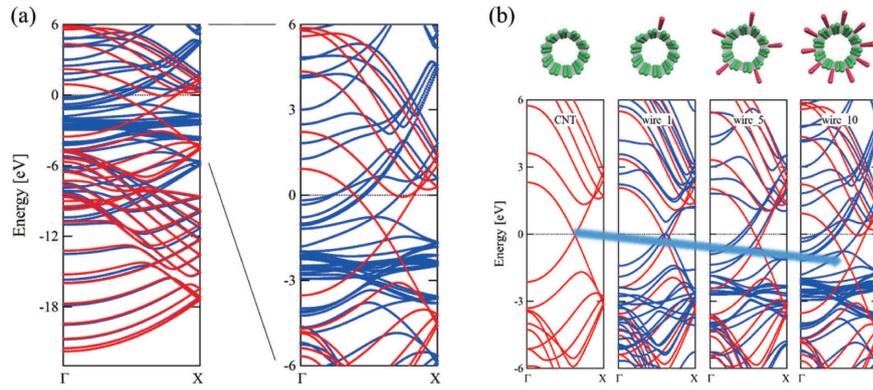


図2 (a) (5,5)-CNT-銅ワイアのパンド構造。(5,5)-CNT-銅の距離を 1.89\AA (CNT-銅の距離についてはCNTの構造を固定し、エネルギー最少となる距離) に設定。青、赤の実線は、それぞれ、(5,5)-CNT-銅ワイア、(5,5)-CNTワイアのパンドを示す。(5,5)-CNTワイアのパンドは(5,5)-CNT-銅ワイアのパンドの底に合わせて表示している。 E_F を 0eV としている。右図は、左図の拡大図である。(b) (5,5)-CNT-銅ワイアのパンド構造の銅吸着数依存性。 E_F を 0eV としている。

ダクタンス ($T(E_F)=10$) が得られるのに対して、 E_F の 0.6 eV 上方のエネルギーでは、それ以上の高コンダクタンスが得られる。(9,0) 及び (10,0)-CNT-銅ワイアでは、 E_F においてコンダクタンスの顕著な増大がみられる。

(5,5)-CNT-銅ワイアの高コンダクタンス及び (9,0) 及び (10,0)-CNT-銅ワイアの顕著な増大の起源を調べるため、(5,5)-CNT-銅ワイアを例として、この系のパンド構造を調べた。図 2(a) にパンド構造を示す。なお、図 2(a) には、(5,5)-CNT-銅ワイアに加え、(5,5)-CNTワイア単体のパンドを、(5,5)-CNT-銅ワイアと (5,5)-CNTワイアのパンドの底を重ねた上で、同時に示している。(5,5)-CNTワイア単体では E_F 上にある (5,5)-CNT のパンドが交わっているが、銅が吸着することによりそのエネルギーが 1.5 eV 下方に変化している。このことは、銅の吸着が、パンドのシフトを起こしていることを示している。このシフトの結果、(5,5)-CNTワイア単体では E_F より 1.8 eV 上方に存在している多くの状態が E_F の 0.6 eV 上方に配置されることとなり、そのエネルギーではコンダクタンスが顕著な増大がみられている。このパンドのシフトは、図 2(b) に示す通り、吸着する銅の数が増えると大きくなる。(9,0)-CNT-銅ワイア及び (10,0)-CNT-銅ワイアの場合も同じ効果があり、このため E_F においてコンダクタンスが増大している。このことは、(9,0) 及び (10,0)-CNT のような Zigzag 型のほうが、(10,0)-CNT のような Armchair 型よりも高伝導度を得られる可能性があることを示している。

次に、CNT または銅に欠陥がある場合の結果を、図 3 及び図 4 に示す。図 3(a) に示す (5,5)-CNT-銅ワイアの E_F におけるコンダクタンスは、CNT に欠陥がある場合には約 $5\sim 8$ に減少しているが、銅に欠陥がある場合にはコンダクタンスは 10 から 1 に減少しており、減少幅が大きい。このことは、 E_F では、主に銅が伝導に寄与していることを示している。一方、高コンダクタンスを与えるエネルギーでは、CNT 及び銅に欠陥がある場合にかかわらず、減少の様子は同様であり、銅と CNT は同程度電気伝導に寄与していると考えられる。また、図 3(b) に示す電流密度の解析から、欠陥が存在すると、その周りで逆向き電流が発生していること、そして、CNT に欠陥がある場合には、銅は電流のパスを補強していることが分かる。

一方、(10,0)-CNT-銅ワイアの場合には、 E_F では、CNT の状態が多く存在するため、図 4(a) に示すように、Cu に欠陥がある場合でも CNT に欠陥がある場合とコンダクタンスの変化は同等となって

いる。また、図 4(b) に示す電流密度は、欠陥がない場合に直線的に流れていた電子は、Cu と CNT を同時に利用した、曲線的な流れとなっており、高電気伝導度を与える E_F では、電子は銅と CNT を同時に利用して流れることが分かった。また、(10,0)-CNT のような Zigzag 型のほうが、(10,0)-CNT のような Armchair 型よりも欠陥がある場合のコンダクタンスの減少は抑えられる傾向があり、高電気伝導度につながる可能性があることが分かった。

以上をまとめると、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をすることが分かった。実験的にも、銅が塊となって吸着するの

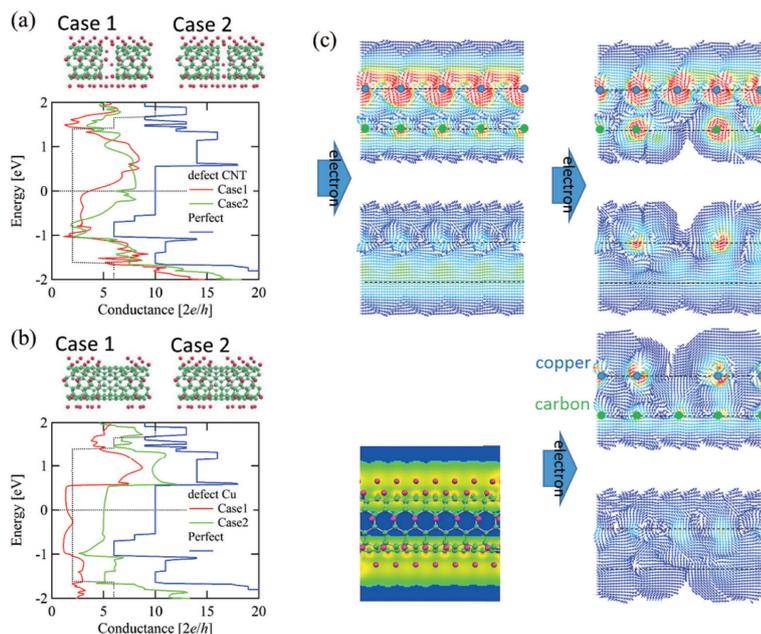


図 3 (5,5)-CNT-銅ワイアにおける、(5,5)-CNT に欠陥がある場合のコンダクタンスのエネルギー依存性 (a) と銅に欠陥がある場合のコンダクタンスのエネルギー依存性 (b)。実線 (赤)、実線 (緑)、実線 (青) は、それぞれ Case 1、Case 2、欠陥がない場合を表す。 E_F を 0eV としている。(c) 左から入射した電子の、 E_F における電子流束密度。左上図は欠陥なしの場合、右上図は (5,5)-CNT に欠陥がある場合 (Case 1)、右下図は銅に欠陥がある場合 (Case 1) を示す。表示面は左下図に示す。

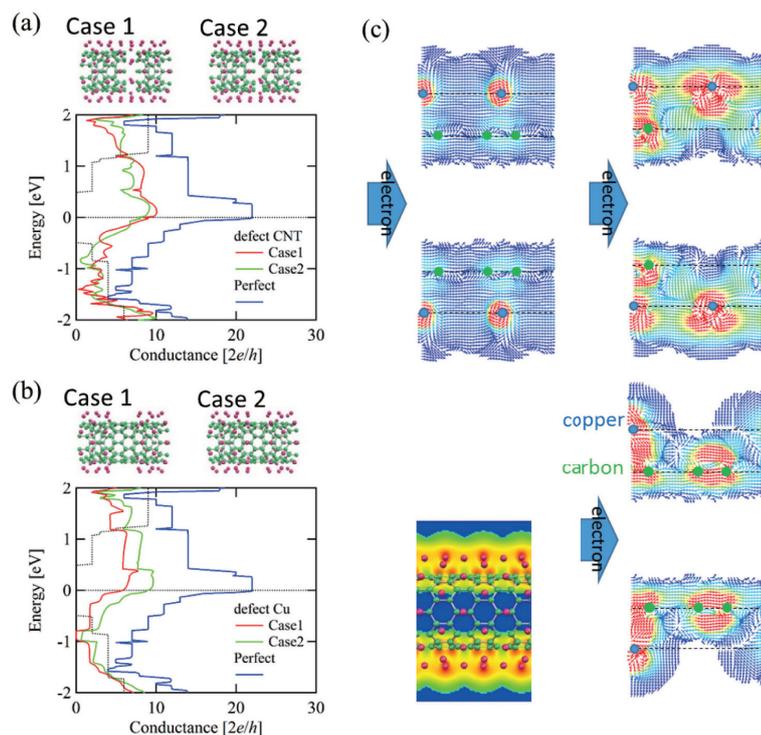


図 4 (10,0)-CNT-銅ワイアにおける、(10,0)-CNT に欠陥がある場合のコンダクタンスのエネルギー依存性 (a) と銅に欠陥がある場合のコンダクタンスのエネルギー依存性 (b)。実線 (赤)、実線 (緑)、実線 (青) は、それぞれ Case 1、Case 2、欠陥がない場合を表す。 E_F を 0eV としている。(c) 左から入射した電子の、 E_F における電子流束密度。左上図は欠陥なしの場合、右上図は (5,5)-CNT に欠陥がある場合 (Case 1)、右下図は銅に欠陥がある場合 (Case 1) を示す。表示面は左下図に示す。

ではなく、分散して吸着した場合のほうが、高い電気伝導度を得ており、このこととコンシステントであると考えられる。一方、実験ではCNT-銅の電気伝導度はCNTより1桁高くなっているが、得られたCNT-銅の電気伝導度は、銅のワイヤと同程度となっている。これは、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ためと予想される。バンドル内のCNT間は弱く結合しているが、CNT間に銅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される。

3.2. CNT-銅複合材料の電流容量

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を利用した分子動力学シミュレーション機能を実装し、この機能を用いた分子動力学シミュレーションを実施した。まず、CNT-銅ワイヤと同等と予想される簡単な系として、図5(a)に示す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シミュレーション(初期温度500 K、零バイアスの条件下)を適用した。得られた E_F におけるコンダクタンスの時間依存性を図5(b)に示す。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-銅ワイヤの場合、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時間で銅が切断し、コンダクタンスは大きく減少している。

次に、実装された機能をCNT-銅ワイヤに適用する。その結果を図6に示す。CNR-銅ワイヤの場合と同様に、CNT-銅ワイヤでも熱が加わった場合、CNTは大きく動かないのに対して、銅が早い時間で大きく振動し、(5,5)-CNT-銅ワイヤは銅に欠陥がある状態となるため、コンダクタンスの減少がみられる。

高電気伝導度が得られる構造(銅に覆われたCNT-銅ワイヤ)が提案された一方で、CNT-銅複合材料の安定な構造は、上述の分子動力学シミュレーションの結果からもわかる通り、CNTと銅の親和性が低く、CNTと銅が分離したものとなる可能性が示唆される。CNT-銅複合材料の安定構造については、以前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により議論されている。孤立した(5,5)-CNTの周りに銅をランダムに配置させると、炭素100個分のCNTあたり1~32個の銅を配置させると銅はCNTの表面に吸着するが、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

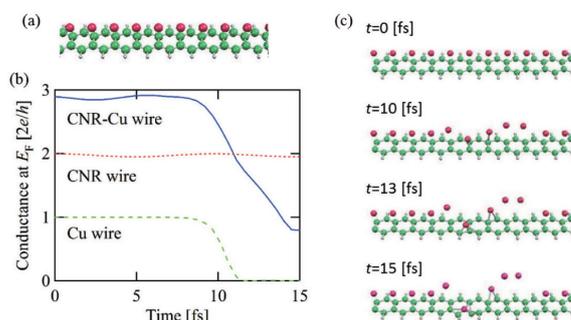


図5 (a) 分子動力学シミュレーションを実施したカーボンナノリボン(CNR)と銅との一次元ワイヤ(CNR-銅ワイヤ)。赤、緑、灰の球はそれぞれ銅、炭素、水素原子を表す。(b)CNR-銅ワイヤ及びCNRワイヤの E_F におけるコンダクタンスの時間依存性。実線(青)、点線(赤)、破線(緑)はそれぞれCNR-銅ワイヤ、CNRワイヤ、銅ワイヤのコンダクタンスを表す。(c) CNR-銅ワイヤの原子構造のスナップショット。赤、緑、灰の球はそれぞれ銅、炭素、水素原子を表す。

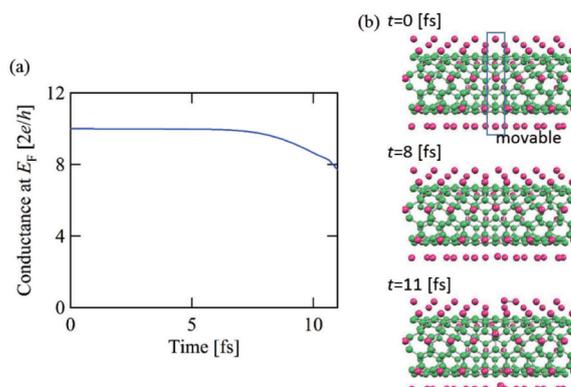


図6 (5,5)-CNT-銅ワイヤの分子動力学シミュレーション結果。(a) E_F におけるコンダクタンスの時間依存性。(b) 原子構造のスナップショット。赤、緑の球はそれぞれ銅、炭素原子を表す。0fsに示す四角枠が原子の可動範囲。

だけになる。また、CNT がバンドル状になっている場合、図7に示すように、銅はCNT間の狭い空間に押し込められ、クラスタの形成が抑えられ、CNT表面に吸着する傾向にあり、また、温度一定(351 K)および体積一定の条件下で分子動力学シミュレーションを行っても、その初期の吸着構造は保たれる。これらの結果から、高電気伝導度が得られる、銅に覆われた構造は、孤立した1次元のワイヤとしては実現することが難しく、バンドル状のCNTをもとにしたCNT-銅複合材料において実現されるものと考えられる。

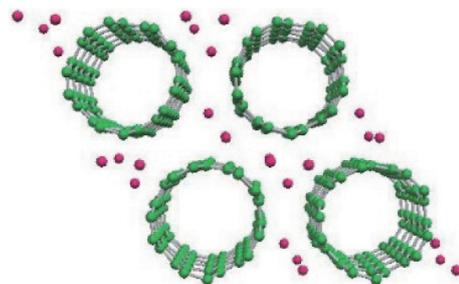


図7 バンドル状の(5,5)-CNTとその隙間に配置された銅原子の構造の例。

4. まとめ

CNT-銅複合材料が持つ、電気伝導度が銅と同程度となる、温度上昇による電気伝導度の低下が銅に比べて抑制される、そして電流容量が銅の約100倍となるという3つの特性の起源の解明ために、地球シミュレータを用いて第一原理計算を実施した。その結果として、銅に覆われたCNT-銅においてCNTのバンドシフトにより高電気伝導度が得られること、Zigzag型のほうがArmchair型よりも高電気伝導度が得られる可能性があること、CNT-銅ワイヤでは熱が加わると銅が大きく振動する可能性があること、銅に覆われた構造はバンドル状のCNTをもとにしたCNT-銅複合材料において実現されると予測されることが分かった。これらは実験結果と良い整合性を示しており、地球シミュレータの利用によって得られた結果の解析により、CNT-銅複合材料の機能発現に必要な因子の特定ができたと考えられる。

参考文献

- 1) C. Subramaniam *et al.*, Nature Communications, DOI: 10.1038/ncomms3203 (2013).
- 2) H. Kondo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys 47 (2008) 4792