

氏名	Xin ZHOU
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博甲第9324号
学位授与年月日	令和元年11月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	

Study on the Mechanical and Electrical Properties of Boron Nitride Nanotube-based Materials  
by *in situ* Transmission Electron Microscopy  
(その場透過型電子顕微鏡による窒化ホウ素ナノチューブ系材料の機械的および電気的性質の研究)

主査	筑波大学教授(連係大学院) 理学博士	佐々木高義
副査	筑波大学教授(連係大学院) 博士(工学)	深田直樹
副査	筑波大学教授(連係大学院) 博士(理学)	森孝雄
副査	筑波大学教授 博士(理学)	関口隆史

## 論文の要旨

窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) はさまざまな分野への応用が期待される重要な機能性材料であり、特にカーボンナノチューブと同等の機械的強度を有しながら化学的に不活性であることから過酷な環境下で用いられる機械的材料として有望視されている。しかし現在まで下記に示す BNNT に関するいくつかの点が未解明となっており、応用展開の障害となっている。すなわち (1) 固有弾性特性、(2) 宇宙線遮蔽応用に向けて重要となる BNNT の機械的特性に対する外因性欠陥の影響、(3) 電気機械特性とその組成依存性 (大きなバンドギャップと電気絶縁特性のためフレキシブルデバイスへの応用が困難なため)、さらには (4) 機械的曲げに対する BN-C ヘテロ構造の輸送特性への応答などである。しかしながら、ナノスケールサイズに構造が縮小すると、試料の特性評価を行うために必要な「観察・固定・操作・負荷」をかけるといった動作が一段と難しくなる。一方で、サイズ、結晶方位、界面、および欠陥が、ナノ材料の機械的特性を決定する上で重要な役割を果たすため、ナノスケールサイズでの正確な材料特性評価法の開発が必要不可欠となる。近年、1次元ナノ材料の機械的および電気的挙動を理解するため、いくつかの顕微鏡測定法が開発されている。そのなかでもその場 TEM 観察手法は、高空間分解能、リアルタイムイメージング、および高空間分解分析を可能とするという利点があり、ナノ材料の構造-特性-過程を十分に理解することができる優れた手法である。

本論文では、最先端のその場 TEM 計測技術を適用し、1次元 BNNT の機械的特性の研究を行うとともに、コアキシャル BN-C ヘテロ構造の設計と、最終的にハイブリッド BN-C ナノチューブの輸送特性による電気機械特性変調を同時に実現することを狙いとしている。さらに、本構造における機械的曲げ特性解明に関する研究も実施した。具体的には、下記に示す 4 つの主要な結果を学位論文としてまとめている。

(1) BNNT の固有弾性特性の高精度評価: 個々の BNNT の弾性特性を正確に評価するために高次共振法を適用し、最大 4 次の共振が初めて観測できた。重要な結果として、本手法は超高精度 (誤差 1%) で評価できる点である。BNNT の平均弾性率は 906 GPa と評価され、標準偏差は 8.9% であった。また、詳細な構造調査と統計分析法を組み合わせることで、固有のボイド欠陥が弾性率分布の原因であることを明らかにした。本手法は BNNT の弾性特性を正確に決定する簡便な方法であり、他の 1 次元構造にも応用可能であると期待される。

(2) BNNT の機械的特性に対する欠陥の影響の調査: アメリカ航空宇宙局によって提案された宇宙線遮蔽技術への応用について評価するため、電子線照射により BNNT に意図的に欠陥を導入し評価を行った。その結果、驚くべきことに、電子線照射により BNNT の弾性率は連続的に減少するのではなく、鋼鉄の 3 倍 (約 220 GPa) の高弾性率が約 663 GPa で推移しほぼ一定値に落ち着いた。カーボンナノチューブ (CNT) と比較したところ、その弾性率は照射線量とともに減少し続け、BNNT よりもはるかに大きく低下することが明らかになった。すなわち BNNT が耐放射線性に関して優れた能力を持っていることを明確に示した。一方 BNNT の破壊強度は照射線量とともに低下し続けることが明らかになった。興味深い点として最大力の減少 (40.5%) は機械的強度の低下 (53.4%) ほど顕著ではないことが指摘される。これは照射中にチューブの壁の間に連結ブリッジが形成される可能性を示している。

(3) 機械的および電気的特性が制御できるコアキシャル BN-C ヘテロ構造: 本研究では BN-C ナノチューブを高品質で合成する新しい方法を創出した。一定の弾性係数と抵抗率を示す CNT および BNNT とは異なり、ハイブリッドナノチューブのカーボンシェルの厚さを変化させることで、弾性係数は約 140 GPa から約 700 GPa の範囲で、また電気抵抗率は約  $0.16 \Omega \cdot \text{m}$  から約  $2.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$  と 3 桁の制御が可能であることを明らかにした。コアキシャル BN-C ナノチューブの電気機械特性変調に関するカーボンシェルの役割はコア・シェル構造およびホッピングメカニズムにより説明可能であった。

(4) コアキシャル BN-C ナノチューブのキンク効果と輸送特性: コアキシャル BN-C ナノチューブを合成し、その輸送特性、さらに曲げ変形に対する構造的および電気的応答について、高分解能透過型電子顕微鏡内で調べた。異なる長さのチューブを用いて弾道、拡散、およびホッピング輸送を観測した結果、曲げ応力印加下において、チューブに大きなキンクが生じることを確認したが、輸送特性には特に影響を及ぼさないことを明らかにした。一方、理論的および実験的分析により、キンクの位置はチューブの直径と長さの比に依存することを示した。さらに曲げ応力印加時のナノチューブ壁間の電子密度分布の計算により、キンク領域内に直接量子ドットが形成さ

れる可能性を予測した。

以上、本研究では、1次元ナノ構造の弾性係数を高精度に評価するための汎用性が高い手法である高次高周波電界誘起共鳴法をBNNTに適用し、その有効性を実証した。特に低い弾性率を持つ材料を対象とする場合、10次に達する高次の共鳴を観測できる可能性があることを示した。高分解能観察と組み合わせることで、欠陥の影響に関する詳細かつ直接的な知見が得られ、機械的特性と同時に評価することで、材料の遮蔽能力について深い理解を得た。さらに、1次元BN-Cヘテロ構造については、簡便なカーボンコーティングプロセスを介して、弾性率と電気抵抗率とともに幅広い範囲で制御する方法を見出した。さらに、BN-Cナノチューブは長さ方向に非線形輸送挙動を示すことを明らかにした。これらのハイブリッドナノチューブは、過酷な機械的変形下でも優れた輸送特性と構造安定性を備えているため、フレキシブル電極、応力センサー、スイッチなどの最新のデバイスへ応用できる有望な材料の候補になることを示した。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は、最先端のその場透過型電子顕微鏡による窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) および関連材料の電気機械特性の研究に焦点を当てており、BNNT の固有ならびに欠陥に関連する弾性係数の高精度決定、広範囲で制御できることを見出したコアキシャル同軸 BN-C ヘテロ構造の機械的および電気的特性の評価、加えて BN-C ハイブリッドナノチューブのキック効果と輸送特性について記述している。個々の BNNT の 4 次共振を直接観察し、ヤング率を約 1% の精度で評価したのは初めてであり、従来の報告と比較して誤差が約 55% 低減と大幅な高精度化を達成した。重要な点として強調されるべきことは、本手法は他の 1 次元材料にも利用可能である点である。特に低い弾性率を示す材料はより高次の共鳴とより高い精度を実現でき、格好の応用対象となる。次に、欠陥を電子ビーム照射によって BNNT 構造に意図的に導入し、BNNT の弾性率に対する影響を調べたところ、興味深いことに、BNNT の弾性率が連続的に低下せず、約 663GPa の高弾性率で一定値に落ち着くという驚くべき知見が得られた。また、BNNT の弾性率の損失は高照射によるカーボンナノチューブ (CNT) よりもはるかに少ないことを明らかにした。この BNNT の照射に対する高い耐性は、過酷な環境下で機械的材料として応用できることが示唆しており、今後の宇宙応用に向けて重要な知見となった。加えて、本研究ではカーボン (C) 含有量を調整することにより、コアシェル BN-C ヘテロ構造の特性を効率的に調整する独自の方法を編み出した。従来の C または BN 単体で構成されたナノチューブが示す固有の特性に留まらず、簡便なカーボンコーティングプロセスを用いることで、BN-C ハイブリッドの機械的および電気的特性を広範囲で制御することに成功したことも重要な成果と認められる。本ハイブリッド BN-C ナノチューブは、極めて大きな曲げ変形中でもその輸送特性と構造を安定に保つことができることから、フレキシブル電子デバイスへの応用可能性について重要な知見を提供するものと考えられる。

〔最終試験結果〕

令和元年10月16日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。