

平成22年 4月10日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19740181  
 研究課題名（和文） グリーン関数理論を用いたカーボンナノチューブの電子構造の解明  
 研究課題名（英文） Electronic structures of carbon nanotubes studied by Green function theory  
 研究代表者  
 是常 隆（KORETSUNE TAKASHI）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
 研究者番号：90391953

## 研究成果の概要(和文)：

カーボンナノチューブの半導体としての応用および超伝導の可能性を議論するため、不純物ドーピングしたカーボンナノチューブの電子状態について系統的な研究を行った。その結果、ホウ素および窒素を不純物として導入したときの不純物準位やバンド構造の直径依存性、さらには、多層チューブなどによる三次元性の効果を明らかにした。また、密度汎関数法を土台としてより深い物性の理解を得るためグリーン関数理論を用いた手法の開発および解析を行った。

## 研究成果の概要(英文)：

Electronic structures of impurity-doped carbon nanotubes were studied systematically in order to discuss the application to semiconductor device and the possibility of superconductivity. We discussed impurity levels of boron- or nitrogen-doped nanotubes, the doping rate dependence of the electronic structures, and the effect of three-dimensionality in multi-walled nanotubes. Furthermore, to discuss the detailed physical properties, we developed the method using Green function theory based on the density functional theory.

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,500,000	330,000	2,830,000

研究分野:数物系科学

科研費の分科・細目:物理学・物性I

キーワード:カーボンナノチューブ、不純物準位、第一原理計算、電子格子相互作用、超伝導、フラーレン

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブはナノテクノロジーの新たな担い手の候補として、その発見以来様々な研究がなされてきていた。しかし、ナノチューブの直径や螺旋度による多様性は、様々な可能性を

秘めている一方、その特性を理解するうえでの障害にもなってきた。特に、単離精製がなされていないため、半導体として利用する上で重要なギャップや不純物準位の深さなどの基本的な物理量さえ正確な測定はなされていなかった。

また、超伝導の可能性についてもいくつか報告がなされていたがその詳細についてはよく理解されていなかった。従って、第一原理計算のような予言力のある理論的手法によって個々のナノチューブの特性を明らかにしていくことは、実験を理解し今後のナノチューブの活用を考えていく上で非常に重要な課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究ではまず、ナノチューブの半導体としての応用、超伝導の可能性を視野にいれて、ホウ素および窒素を不純物として導入したときのナノチューブの電子状態について第一原理計算を用いて系統的に調べることを目的とした。

また、GW法やEliashberg方程式を用いた方法などグリーン関数を用いた手法を活用することにより、密度汎関数法の結果をより詳細かつ定量的な物理的理解と結びつけ、ナノチューブに対するより深い理解を得ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1)まず、不純物ドーピングしたナノチューブの電子状態を調べるため、局所密度近似を用いた密度汎関数法の計算を行った。平面波基底を用い、エネルギーカットオフとして65Ryを利用している。ホウ素あるいは窒素は単位胞 $n$ 個( $n=1, \dots, 5$ )の中に一個入れ周期境界条件のもとで解くことで不純物濃度依存性についても考慮した。また、3次元性を考慮するため二層カーボンナノチューブにドーピングした場合の計算も行った。

(2)炭素関連物質におけるGW法の計算を行った。具体的には、体心正方格子の構造を持つシリコン、ゲルマニウムという新規に予言された物質を対象にバンド構造を明らかにした。

(3)炭素系の超伝導等では従来から利用されていたMcMillanの式を用いた転移温度の計算手法では不十分であると予想される。そこでEliashberg方程式を利用した超伝導の計算を行うため、密度汎関数法から電子格子相互作用を計算し、それらを利用してEliashberg方程式を解くコードを開発した。また、クーロン相互作用は入力変数として乱雑位相近似(RPA)の範囲で取り込めるようにした。

さらにそれを用いて、炭素系で最も大きな転移温度をもつフラーレンの超伝導に適用した。具体的には、fcc  $K_3C_{60}$ 、 $Rb_3C_{60}$ 、および  $A15 Cs_3C_{60}$  の計算を行い、転移温度の理論値を計算した。また、帯磁率から反強磁性転移についても議論した。

## 4. 研究成果

### (1)不純物ドーピングしたカーボンナノチューブ

まず、不純物ドーピングしたカーボンナノチューブの安定性を調べるため生成エネルギーを計算した。その結果、図1に示す通り、細いチューブの方

が生成しやすいこと、またホウ素より窒素の方がドーピングしやすいことなどが分かった。

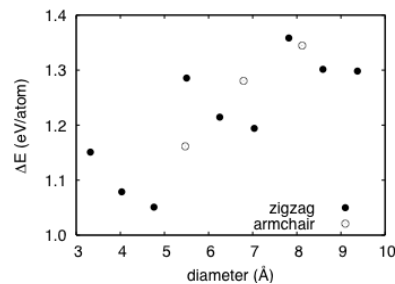


図1:ホウ素ドーピングしたカーボンナノチューブの生成エネルギーの直径依存性。•E が大きいほど生成されにくいことを示す。

次に、不純物準位の深さを評価するため様々な直径のチューブに対して電子状態の濃度依存性を調べた。その際、不純物準位に対応する状態の濃度依存性を調べ、その低濃度極限に外挿することにより、ホウ素および窒素のナノチューブ中における不純物準位の深さを見積もった。その結果、一般的な不純物状態では知られているように、得られた不純物準位の深さが不純物状態の広がりに対応しており、確かに不純物準位の深さの見積もりが得られていること、また、一般に窒素の方がホウ素よりも深い状態をつくることなどが分かった。このように、種々のチューブで不純物状態の深さの見積もりを行ったことで、ナノチューブを半導体として用いる際の大きな指針が得られたといえる。

さらに、超伝導の可能性を議論するためフェルミ面直上の状態密度を調べた。その結果、不純物準位の浅いホウ素ドーピングの場合は基本的にrigid bandの描像が成り立ち、低濃度ほど状態密度が大きくなることが分かった(図2参照)。逆に、窒素ドーピングの場合は深い不純物準位のため、低濃度ではしばしばフェルミ面上には不純物状態しかない状態になってしまうことが分かった。

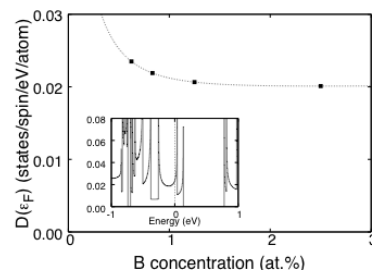


図2. ホウ素ドーピングした(10,0)ナノチューブのフェルミ面上の状態密度。挿入図は  $BC_{159}$  ((10,0)チューブの単位胞4個に対してホウ素1個入れたもの。図の一番左の点に対応する。)の状態密度。

また、二層チューブにドーピングした計算から、多層チューブでは一般にそれぞれのチューブの電子状態の重ね合わせとなること、また場合によっては電荷移動が起こり得ることを示した。この結

果は不純物ドーブと多層チューブをうまく制御できれば様々な電子状態をつくりあげることができることを示しており、将来的な物質設計の指針になると考えられる。

### (2)Si,Ge における体心正方構造をもつ新規物質の GW 計算

Si,Ge からなる新たな構造として、体心正方構造を持つ物質が安定に存在しうることを示し、その電子状態を調べた。中でも GW 計算によりエネルギーギャップを見積もったところ、一般的なダイヤモンド構造をとる場合と比較して、ギャップが小さくなることを示した。特に、Ge の場合、図3に示すようにギャップが閉じ金属となる可能性があることを示した。これは Si,Ge を半導体として利用していく上で大変興味深い可能性を示したといえる。

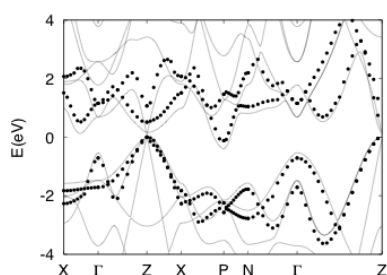


図3.体心正方構造をもつ Ge のバンド構造。実線が LDA、点線が GW による値。

### (3)Eliashberg 方程式を利用した超伝導転移温度の第一原理計算

Eliashberg 方程式を利用した転移温度計算手法の開発に成功し、普通の金属では McMillan の式とほぼ等しい転移温度が得られることが分かった。さらに、炭素系で最も高い転移温度を持つフラーレン系に適用すると、fcc 構造を持つ A3C60(A=K,Rb)と近年見つかった A15 構造を持つ Cs3C60 の転移温度が統一的に理解できることが分かった。さらに、A15 構造で存在する反強磁性相についても定性的に理解できることが分かった。このように第一原理計算によって電子格子相互作用とクーロン相互作用の競合を扱うことにより超伝導機構をより正確に理解することができるようになった。また、この手法開発により今後ナノチューブの電子格子相互作用に起因する現象を第一原理的にかつ詳細に議論することが可能になったといえる。

### (4)第一原理計算による低エネルギー有効模型の導出

磁性や超伝導のような低エネルギーの現象を正しく理解するためには、全て第一原理計算の枠組みで扱うより、低エネルギー有効模型を導出した方が有効であると考えられる。その際、重要となるクーロン相互作用の評価を constrained-RPA (cRPA) という手法を用いて行った。さらには、実験のデータを高温展開法でフ

ィットすることにより、実験的にみえているクーロン相互作用を評価し、cRPA による手法の妥当性を議論した。その結果、これまで同じ系で行われてきた方法は定性的にも不十分であり、本研究による次近接までのクーロン相互作用と直接交換相互作用の評価により初めて定性的に実験を理解できる水準の値が得られることが分かった。

### 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6件)

- ① 中村和磨、是常隆、有田亮太郎, Ab initio derivation of the low-energy model for alkali-cluster-loaded sodalite, Phys. Rev. B 80, 174420-1 - 174420-8 (2009), 査読有
- ② 是常隆、斎藤晋, Electronic structures and three-dimensional effects of the boron-doped carbon nanotubes, Sci. Tech. Adv. Mater. 9, 044203-1 - 044203-4 (2008), 査読有
- ③ 藤本義隆、是常隆、三宅隆、斎藤晋、押山淳、A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium, New Journal of Physics, 10, 083001-1 - 083001-8 (2008), 査読有
- ④ N. Murata, J. Haruyama, J.Reppert, A.M.Rao, T. Koretsune, S. Saito, M. Matsudaira, Y. Yagi, Superconductivity in Thin Films of Boron-Doped Carbon Nanotubes, Phys. Rev. Lett. 101, 027002-1 - 027002-4 (2008), 査読有
- ⑤ 是常隆、斎藤晋, Electronic structure of boron-doped carbon nanotubes, Phys. Rev. B 77 165417-1 - 165417-5 (2008), 査読有

[学会発表] (計20件)

- ① 是常隆、斎藤晋, Electron-phonon coupling of the alkali-doped fullerides, APS March meeting, 2010年3月17日、Portland,OR,USA
- ② 是常隆、斎藤晋, Electron-phonon couplings and superconductivity in fcc and A15 A3C60, The 38<sup>th</sup> Fullerene Nanotubes General Symposium, 2010年3月3日、名城大学
- ③ 是常隆、斎藤晋、アルカリ金属ドーブフラーレンの電子格子相互作用、日本物理学会 2009年秋季大会、2009年9月25日、熊本大学
- ④ 是常隆、斎藤晋、Phonon and electron-phonon coupling in alkali-doped fullerides, The 37<sup>th</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2009年9月1日、つくば国際会議場
- ⑤ 是常隆、斎藤晋、First principles study of impurity doped carbon nanotubes, International Symposium on Carbon Nanotube

Nanoelectronics, 2009 年 6 月 10 日, Matsushima, Miyagi, Japan

- ⑥ 是常隆、斎藤晋、密度汎関数法を用いた超伝導転移温度の計算、日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 28 日、立教大学
- ⑦ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures of impurity doped carbon nanotubes, XXIIIrd International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 2009 年 3 月 10 日, Kirchberg, Tirol, Austria
- ⑧ 是常隆、斎藤晋、First principles study of substitutional impurities in carbon nanotubes, The 36<sup>th</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2009 年 3 月 2 日、名城大学
- ⑨ 是常隆、斎藤晋、キャリアドーブしたカーボンナノチューブの電子格子相互作用、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月 23 日、岩手大学
- ⑩ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures of impurity doped carbon nanotubes, The 35<sup>th</sup> Commemorative Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2008 年 8 月 29 日、東京工業大学
- ⑪ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures and electron-phonon interactions of the boron-doped carbon nanotubes, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials (IWSDRM2008), 2008 年 7 月 9 日, NIMS, Tsukuba, Japan
- ⑫ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures and phonon dispersions of boron doped carbon nanotubes, Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT08), 2008 年 7 月 1 日, Montpellier, France
- ⑬ 是常隆、斎藤晋、ボロンドープカーボンナノチューブの電子格子相互作用、日本物理学会第 63 回年次大会、2008 年 3 月 26 日、近畿大学
- ⑭ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures and electron phonon interactions of boron-doped carbon nanotubes, APS March meeting, 2008 年 3 月 14 日, New Orleans, USA
- ⑮ 是常隆、斎藤晋、Three dimensional effects in the boron-doped carbon nanotube, The 34<sup>th</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2008 年 3 月 3 日、名城大学
- ⑯ 是常隆、斎藤晋、Electronic structures of boron-doped carbon nanotubes, International Carbon nanotube conference in NU, 2008 年 2 月 11 日、名古屋大学
- ⑰ 是常隆、斎藤晋、Electronic structure of boron-doped carbon nanotube, The 4<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2007 年 10 月 29 日、京都府関西セミナーハウス
- ⑱ 是常隆、斎藤晋、ホウ素ドーブカーボンナノチューブの電子構造、日本物理学会第 62 回

年次大会、2007 年 9 月 21 日、北海道大学

- ⑲ 是常隆、斎藤晋、Electronic structure of boron-doped single-walled carbon nanotube, ISSP International Symposium “Foundation and Applications of Density Functional Theory”, 2007 年 8 月 1 日、東京大学物性研究所
- ⑳ 是常隆、斎藤晋、Electronic structure of boron-doped carbon nanotube, The 33<sup>rd</sup> Fullerene-Nanotubes General Symposium, 2007 年 7 月 11 日、九州大学

[その他]

ホームページ

<http://www.stat.phys.titech.ac.jp/~koretune/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

是常 隆 (KORETSUNE TAKASHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 90391953

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし