

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540394

研究課題名(和文) ナノ構造体の変形ダイナミクスと電子物性に関する理論的研究

研究課題名(英文) Theoretical studies on the deformation dynamics and electronic properties of nanostructured materials

研究代表者

長谷川 正之 (HASEGAWA MASAYUKI)

岩手大学・工学部・特任教授

研究者番号：00052845

研究成果の概要(和文)：本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算の手法を用いて、カーボンナノチューブの断面変形特性および変形に伴う電子構造変化の普遍的な様相を明らかにした。また、種々の金属表面に吸着したカーボンナノチューブとグラフェンの界面構造および電荷移動によるドーピング効果の系統的な解析を行い、新たに展開した現象論的なモデルを用いてその微視的機構を解明した。これらの結果は、カーボンナノ構造体の工学的応用において重要な指針になると期待される。

研究成果の概要(英文)：Using the first-principles calculations based on the density functional theory (DFT), we have clarified the radial deformation characteristics of carbon nanotubes (CNTs) and the related electronic structure modifications, which are found to show universal features. We have also made systematic analyses for the transfer doping of a metallic CNT and graphene adsorbed on various metal surfaces and provided a physical interpretation of these DFT results using a newly developed phenomenological model. The present results are expected to provide a useful guideline in the future technological applications of the nanostructured carbon materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	1,800,000	540,000	2,340,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：カーボンナノチューブ、グラフェン、金属表面、密度汎関数理論、電荷移動、吸着、電子構造制御

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブやグラフェン(グラフアイトの単一層)等のナノ構造体はその登場以来大きな関心を集めてきた。その理由は、これらのナノ構造体の特異な性質とそれを利用した工学的応用の可能性に帰せられる。ナノ構造体の電子的性質は、機械的な変形、

金属との接触、原子・分子の吸着、電場等の外的環境によって大きな影響を受ける。これらの特異な現象は、ナノ構造体のサイズと低次元性に由来しているが、実際に行われる実験や工学的な応用では、これらの影響をある程度受けることは避けられない。このため、ナノ構造体固有の性質とともに、それに影響

を及ぼす外的な要因による効果を定量的に評価しておくことは基本的な課題である。逆に、これらの効果を利用すれば、ナノ構造体の電子物性を制御することが可能となり、応用の可能性が広がる。このような観点から世界的に膨大な数の研究がなされてきたが、未解明の問題も数多く残されていた。本研究の課題である、「変形と金属接触による電子構造変化」もそのひとつである。

2. 研究の目的

カーボンナノチューブの断面は外力下で比較的容易に変形する。また、その変形に伴って電子構造が大きく変わる。このような現象は通常のパルクの物質では考えられないことであり、ナノ構造体特有の現象である。この現象を使えば機械的なナノセンサーを実現できる可能性があり、ナノ構造体の電子物性を制御することも可能である。本研究では、まず、カーボンナノチューブの断面変形の様相、それに伴う電子構造変化の様相と微視的機構を明らかにする。

また、カーボンナノチューブやグラフェンの電子的性質は基板上や金属接触でも容易に変化する。これも通常のパルクの物質では考えられないことである。殆どの実験及びデバイス応用では、種々の基板や金属電極の使用は避けられない。したがって、基板や電極の影響を定量的に評価しておくことは、実験の解析と工学的応用において不可欠である。本研究では、金属基板上のカーボンナノチューブ及びグラフェンの吸着構造、電荷移動、及びドーピングの様相を明らかにして、その微視的機構の解明を目指す。

3. 研究の方法

カーボンナノチューブの断面変形特性、それに伴う電子構造変化の計算では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子構造計算の手法を用いた。ナノ構造体-金属界面における原子構造及び電子構造の計算でも同様の手法を用いた。この計算手法の適用においてはまず、理論的な取り扱いを可能にするために、平板を用いて金属表面をモデル化した。種々のレベルの計算を実行したが、大規模計算では東京大学物性研究所の超並列計算機を利用し、計算結果の解析、種々のデータ処理、及び中小規模の計算は保有する計算サーバを使って実行した。また、電荷移動とドーピングについての現象論なモデルを構築して、第一原理電子構造計算の解析及び微視的機構の解明に応用した。

4. 研究成果

(1) 単層カーボンナノチューブ(SWNT)の断面変形と電子構造変化

SWNTの軸方向のヤング率は全ての物質の

中で最大であり、軸方向の張力・圧縮に対して極めて強靱である。しかし、SWNTの断面変形は比較的容易に起こり、それに伴って電子物性は大きな変化を示す。SWNTの断面変形とそれに伴う電子構造変化については以下の点を明らかにした。

① 断面の直径 D が小さい SWNT ($D < 21 \text{ \AA}$) の静水圧下における断面変形は全変形領域で弾性的である。 $D > 21 \text{ \AA}$ の SWNT では、低圧下で変形が小さいときには弾性的であるが、一定の圧力(臨界圧)を超えるとチューブは自発的につぶれて、その状態で準安定化する。臨界圧はチューブの直径 D が大きいほど小さい。また、つぶれた状態では、 D に関係なく、向かい合う面間距離の最小値はグラファイトの層間距離にほぼ等しい(下記の④参照)。

② 半導体的な zigzag ($n, 0$) SWNT のバンドギャップは断面変形とともに減少し、変形がある程度の大きさに達するとギャップが閉じて SWNT は金属的となる。この半導体-金属転移は、SWNT の D とは関係なく局所的な最小曲率半径 R_{\min} が約 2.4 \AA になったときに起こる(図1参照)。ただし、ギャップの小さい擬金属的なチューブ(n が 3 の倍数)では少し異なった振る舞いを示し、 $R_{\min} \sim 2.8 \text{ \AA}$ のときギャップが閉じる。

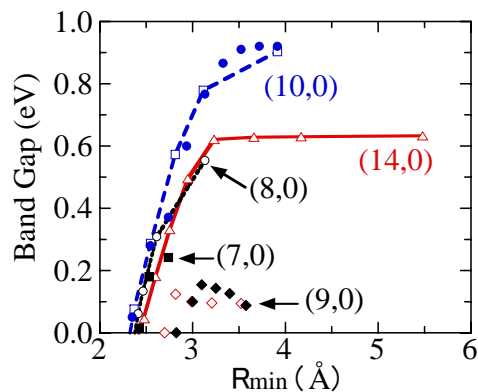


図1. 断面変形した zigzag ($n, 0$) SWNT の局所的な最小曲率半径 R_{\min} とバンドギャップとの関係。(14,0)の実線・白三角、(10,0)の破線・白四角、(8,0)の点線・白丸、(9,0)の白菱形は本研究の結果である。塗りつぶした記号(青丸、黒四角、黒菱形)は以前の計算結果を R_{\min} を用いて整理したものである。

③ この半導体-金属転移の機構と普遍性は、SWNTの π 電子の振る舞いから理解できる。すなわち、変形が大きくなると、伝導帯の底(CBM)の状態は π - π 反発力の増大を避けるためにチューブの外側に分布する傾向が強くなる。この傾向は曲率の大きい(曲率半径の

小さい) 部分で顕著である (図 2 参照)。このように π - π 反発力の弱い外側領域に集中した CBM 状態のエネルギーは低下し、バンドギャップが小さくなる (図 1 参照)。一方、価電子帯上端 (VBM) の電荷密度分布は断面変形の影響をあまり受けない。



図 2. Zigzag (14, 0) SWNT の軸に垂直な断面 (原子面) における伝導帯の底 (CBM) 及び価電子帯の上端 (VBM) の電荷密度分布。変形に伴って左右の両端で曲率半径 (局所的な最小曲率半径 R_{\min}) が小さくなり、CBM の電荷密度はその近辺にのみ分布する。このとき、電流は左右両端に沿って流れ、SWNT は平行な 2 本のナノワイヤと見なせる。

④ 他方、金属的な armchair (n, n) SWNT は断面変形がある程度以上になるとバンドギャップが開いて半導体的となる。図 3 は (21, 21) SWNT のバンド構造が断面変形とともに変化する様子を示したものである。

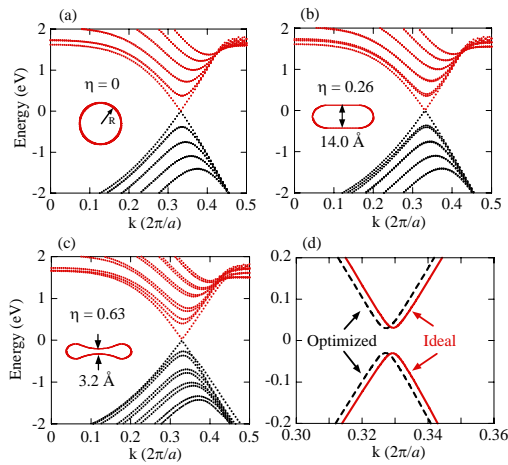


図 3. Armchair (21, 21) SWNT のバンド構造。(a) 変形していないナノチューブ、および (b) 平に変形したナノチューブではバンドギャップは開かない (金属的)。(c) つぶれたナノチューブのバンドギャップは約 60 meV である [(d) は拡大図]。 η は変形の度合いを表すパラメータである。

このチューブは断面変形がある程度以上大きくなるとつぶれて準安定化するが、その状態で初めてバンドギャップが開く。このとき、向かい合う面間の距離 d の最小値は約 3.2 Å であり、これはグラファイトの層間距離

にほぼ等しい。この金属-半導体転移は、SWNT の太さ D に関係なく、変形によって最小の d が約 3.2 Å になったときに起こる (普遍性)。また、この転移は π - π の波動関数の重なりに起因すると考えられる。

(2) 金属表面に吸着したカーボンナノチューブ及びグラフェンの電子構造

カーボンナノチューブまたはグラフェンと金属表面との相互作用の強さは金属の種類に依存する。この相互作用がファン・デル・ワールズ的で弱い場合には (物理吸着)、両者の距離 d はかなり大きい ($d \sim 3.0$ Å)。このとき、基板および吸着体のバンド構造はほぼ不変であり、いわゆる rigid band model が成り立つ。一方、相互作用が強いときには、基板原子と吸着体の原子の間に共有結合が形成され、両者の距離はかなり小さくなる ($d \sim 2.0$ Å)。物理吸着では電荷移動によるドーピング効果が吸着体の電子物性を左右する。本研究では、これらに関する詳細な検討を行った。金属基板としては、実験及びデバイス応用で頻繁に使われる典型的な金属である、アルミニウム (Al)、貴金属 (Cu, Ag, Au)、及び遷移金属 (Rh, Pd, Ir, Pt) を用いた。

① SWNT は、Al 及び貴金属表面には物理吸着するが、遷移金属表面には化学吸着する。

② グラフェンの吸着は、Al 及び貴金属だけでなく 5d 遷移金属 (Ir, Pt) 表面に対しても物理吸着である。

③ SWNT の π 電子の分布密度はチューブの内側より外側で大きくなる。このため、金属表面上では SWNT の π 電子は基板原子の波動関数と混成し易くなる。これに対して、グラフェンの両側は同等である。5d 遷移金属 (Ir, Pt) 表面への吸着で SWNT とグラフェンが異なるのはこのことから説明できる。しかし、グラフェンの吸着が 5d 遷移金属と 4d 遷移金属 (Rh, Pd) で異なることは現段階では説明できない。

④ 物理吸着では、電荷移動とドーピング効果に関する現象論を展開した。この現象論では、ドーピングによるカーボンナノチューブのフェルミ点及びグラフェンのディラック点のシフトは、 $\Delta E_F = \alpha(\Delta W - \Delta V_c)$ 、で与えられる。ここで、 ΔW は仕事関数 (WF) の差、[(金属基板の WF) - (吸着体の WF)]、 ΔV_c は吸着体と金属基板とのパウリ反発力に由来するポテンシャルシフトであり、 α は状態密度の振る舞いを反映して、 $\alpha = 1/3$ (ナノチューブ) または $\alpha = 1/2$ (グラフェン) である。 ΔV_c はパラメータとして扱われていて、

それを適当にとればこの現象論はDFT計算の結果とよい一致を示す(図4参照)。このことから、フェルミ点・ディラック点のシフトに対する実験結果およびDFT計算の物理的な意味を明確に理解することができる。

⑤ これらの結果を利用すると、金属基板の選択によってカーボンナノチューブおよびグラフェンのドーピング状態(タイプとそのレベル)を調整することが可能となる。

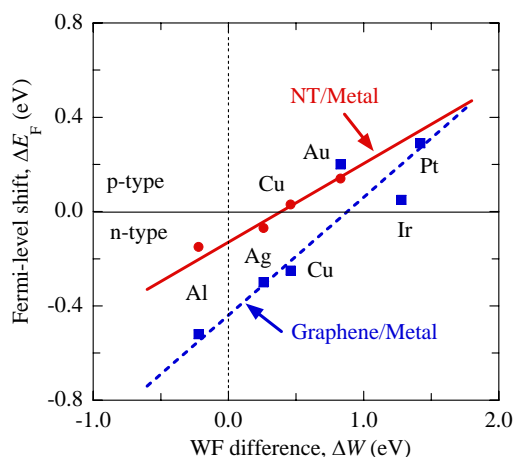


図4. フェルミ・レベルのシフト (ΔE_F) と仕事関数の差 (ΔW) の関係。赤丸、青四角は DFT 計算の結果であり、現象論の結果、 $\Delta E_F = \alpha(\Delta W - \Delta V_c)$ は実線(ナノチューブ: $\alpha = 1/3$ 、 $\Delta V_c = 0.39 \text{ eV}$)と破線(グラフェン: $\alpha = 1/2$ 、 $\Delta V_c = 0.88 \text{ eV}$)で示されている。

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5件)

- ① K. Nishidate, M. Hasegawa, Energetics of adsorption of Mg, B, Cu, and Ti on the ZnO polar surfaces, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 9, 2011, pp. 199-205, 査読有.
- ② M. Hasegawa, K. Nishidate, Transfer doping of a metallic carbon nanotube and graphene on metal surfaces, *Physical Review B*, Vol. 83, 2011, p. 155435 (1- 11), 査読有.
- ③ K. Nishidate, M. Hasegawa, Deformation and transfer doping of a single-walled carbon nanotube

adsorbed on metallic substrates, *Physical Review B*, Vol. 81, No. 12, 2010, p. 125414 (1- 12), 査読有.

- ④ M. Hasegawa, K. Nishidate, Electronic structure of a collapsed armchair single-walled carbon nanotube, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Vol. 7, 2009, pp. 541-545, 査読有.
- ⑤ K. Nishidate, M. Hasegawa, Universal band gap modulation by radial deformation in semiconductor single-walled carbon nanotubes, *Physical Review B*, Vol. 78, No. 19, 2008, p. 195403 (1- 6), 査読有

[学会発表] (計20件)

- ① 谷川正之、西館数芽、金属表面に吸着したグラフェン及びカーボンナノチューブの電子構造：現象論、日本物理学会第66回年次大会、新潟大学(新潟県)、2011. 3. 28.
- ② K. Nishidate, M. Hasegawa, Effects of Metal Contact on the Electronic Properties of a Metallic Carbon Nanotube and Graphene, *Frontiers in Nanoscience and Technology Workshop*, 理化学研究所(埼玉県), 2011. 1. 5.
- ③ 長谷川正之, 西館数芽、カーボンナノチューブ及びグラフェンの金属表面への吸着：電荷移動と表面再構成、日本物理学会2010年秋期大会、大阪府立大学(大阪府)、2010. 9. 25.
- ④ 長谷川正之, 西館数芽、Transfer Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene Adsorbed on Metallic Surfaces, ナノ学会第8回大会、自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター(愛知県)、2010. 5. 14.
- ⑤ 長谷川正之, 西館数芽、金属表面に吸着したカーボンナノチューブの電子物性：仕事関数と電荷移動、日本物理学会第65回年次大会、岡山大学(岡山県)、2010. 3. 20-23.
- ⑥ 長谷川正之, 西館数芽、金属表面に吸着したカーボンナノチューブの変形と電

- 荷移動、第38回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、名城大学（愛知県）、2010. 3. 2-4.
- ⑦ 長谷川正之、西館数芽、金属表面に吸着したカーボンナノチューブの電子物性：変形と電荷移動の効果、第3回北東北3大学連携推進研究プロジェクト研究会、秋田大学（秋田県）、2009. 11. 28.
- ⑧ 長谷川正之、西館数芽、金属基板上で変形した単層カーボンナノチューブの電荷移動と電子物性、日本物理学会2009年秋期大会、熊本大学（熊本県）、2009. 9. 25.
- ⑨ M.Hasegawa、K.Nishidate、Deformation characteristics and electronic properties of single-walled carbon nanotubes on the metallic substrates, 20th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Athens (Greece), 2009. 9. 6-10.
- ⑩ M. Hasegawa、K. Nishidate、Effects of radial deformation and metallic substrates on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes, The 8th Torunian Carbon Symposium, Torun (Poland), 2009. 9. 2-5.
- ⑪ M. Hasegawa、K. Nishidate、Effects of radial deformation and metallic substrates on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes, ナノ学会第7回大会、東京大学（東京都）、2009. 5. 9-11.
- ⑫ 西館数芽、長谷川正之、ZnO表面のナノ構造に関する理論的研究、日本物理学会第64回年次大会、立教大学（東京都）、2009. 3. 27-30.
- ⑬ 長谷川正之、西館数芽、基盤上で変形した単層カーボンナノチューブの電荷移動と仕事関数、日本物理学会第64回年次大会、立教大学（東京都）、2009. 3. 27-30.
- ⑭ K. Nishidate、M. Hasegawa、Radial deformation and transfer doping of an armchair single-walled carbon nanotube on the gold substrate, International Symposium on Nanoscale and Quantum Physics, 国際会館（東京都）、2009. 2. 23-25.
- ⑮ M. Hasegawa、K. Nishidate、Deformation dynamics and electronic properties of a squashed single-walled carbon nanotubes, ナノ学会 ナノ構造・物性部会第1回研究会、神戸大学（兵庫県）、2009.1.24
- ⑯ K. Nishidate、M. Hasegawa、Electronic structure calculation of adatoms on ZnO polar surface, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Kaoshiung (Taiwan), 2008.11. 2-5.
- ⑰ M. Hasegawa、K. Nishidate、Radial deformation and electronic structure modification of single-walled carbon nanotubes, The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Kaoshiung (Taiwan), 2008. 11. 2-5.
- ⑱ 長谷川正之、西館数芽、つぶれたカーボンナノチューブの電子構造、日本物理学会2008年秋期大会、岩手大学（岩手県）、2008. 9. 20-23.
- ⑲ M. Hasegawa、K. Nishidate、Electronic Structure Modifications of Collapsed Single-Walled Carbon Nanotubes: The Case of Armchair Nanotubes、第35回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、東京工業大学（東京都）、2008. 8. 27-29.
- ⑳ M. Hasegawa、K. Nishidate、Radial Deformation and Electronic-Structure Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes, ナノ学会第6回大会、九州大学（福岡県）、2008. 5. 7-9.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 正之 (HASEGAWA MASAYUKI)
岩手大学・工学部・特任教授
研究者番号：00052845

(2) 研究分担者

西館 数芽 (NISHIDATE KAZUME)
岩手大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90250638

(3) 連携研究者

なし