

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：12608

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007 ~ 2011

課題番号：19054005

研究課題名（和文） ナノチューブ新物質のデザインと電子構造・物性解明

研究課題名（英文） Electronic Properties and Design of Nanotube-Based
New Materials

研究代表者

斎藤 晋 (SAITO SUSUMU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：00262254

研究成果の概要（和文）：試料中に存在する大多数のナノチューブが属する、いわゆるカイラルナノチューブも含めて、カーボンナノチューブ系に対する系統的な第一原理電子構造研究を世界で初めて達成した。その結果、エネルギー論、電子構造、幾何構造において、それぞれ、一群の系統的な変化を示す「ファミリーパターン」の存在を明らかにした。また、カイラルナノチューブにおける自発的な捻りの存在を解明し、さらに、グラフェン系に周期的構造修飾を施すことによる半導体化の研究も展開した。

研究成果の概要（英文）： We have systematically studied the energetics, electronic structure, and geometries of various carbon nanotubes including chiral nanotubes from the first principles for the first time. We have clarified the presence of so-called family patterns in their energetics, electronic properties, and geometries. In addition, we have clarified the presence of the intrinsic twisting in chiral nanotubes, and opening the fundamental gap of graphene by introducing the periodic geometrical modification.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,500,000	0	11,500,000
2008年度	4,300,000	0	4,300,000
2009年度	5,200,000	0	5,200,000
2010年度	3,400,000	0	3,400,000
2011年度	3,000,000	0	3,000,000
総計	27,400,000	0	27,400,000

研究分野：物性物理学理論

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：ナノチューブ, グラフェン, ナノカーボン,

1. 研究開始当初の背景

ナノメートルスケールでの顕著な量子効果は、今世紀の新物質開発・新デバイス設計の鍵とされている。そして、量子効果の多様性から、ナノチューブを含むナノカーボン系分野は、理論研究が非常に重要な役割を果たしてきた学問領域である。今後の研究展開でも、その期待される役割は非常に大きいもの

がある。

2. 研究の目的

ナノメートルサイズでの伝導現象の研究、第一原理電子構造・全エネルギー研究に基づく安定性予言、新機能炭素ナノネットワーク物質の設計研究を展開することにより、ナノエレクトロニクス素材としてのカーボンナ

ノチューブ系に対して定量的かつ総合的な理論研究を推進することを目標とした。

3. 研究の方法

グラフェン、ナノチューブなど、炭素系の電子構造とエネルギー論研究に非常に優れている密度汎関数法を主要な手法として用いた。大きな系のエネルギー論・電子構造計算、あるいは系の動的な時間発展を扱う分子動力学計算を遂行する場合には、分子間ポテンシャル法、あるいは密度汎関数法の結果をよく再現するタイトバインディング法も併用した。

4. 研究成果

(1) フラーレン C60 は、圧力下で様々な固体ポリマー相への相転移が報告されている。ナノチューブ系でも、構造の様な試料が得られれば、加圧などによる、さらなる新奇ナノカーボン系への前駆体として重要となると期待される。本研究により、アームチェアナノチューブおよびジグザグナノチューブから、いくつかの興味深い新奇 sp³ 構造体を合成できることが分かった。他方カイラルナノチューブは、相転移を示すにはより高圧力が必要であることも判明した。

(2) 半導体において不純物によるキャリアの導入は最も重要な概念であり、デバイスの成否を決めるといっても過言ではない。本プロジェクトで、半導体ナノチューブへのBおよびNドーピングにより得られる不純物状態のエネルギーを求めることに成功した。さらに、金属系であるグラフェンへのドーピングについても比較研究を行い、イオン化した不純物状態が得られることを見出した。

(3) 単原子層物質であるグラフェンと六方晶BNを用いた「超格子」を設計し、その安定積層パターンを解明した。隣接層にあるBとCの相互作用が比較的強く、格子定数をそろえた上で、多少短い面間距離が実現されることが分かった。また、K点ではエネルギーギャップがあるものの、面間方向への分散のために3次元的な電子構造を持ち、金属となることが判明した。さらに、BN層を2層にした場合の安定構造についても研究を展開し、やはり格子定数をそろえた系が安定であることを見出した。

(4) グラフェンを広くデバイスに用いるには、金属的な電子構造にエネルギーギャップを導入し、半導体にすることが必要とされている。以前、当研究室が展開した研究より、「継ぎ目」なしにナノチューブを鉛直方向に周期的にグラフェン面上に配置した系は半導体となることが判明していた。本研究にお

いて、同様な系に対して、導入する周期長・周期方向を系統的に変化させた系に対して第一原理電子構造計算研究を展開した。その結果、生じるギャップの大きさの導入する周期長への依存性の解明に成功した。さらに、導入する周期の方向によっては、金属的な電子状態が残るケースがあることも見出した。

(5) 第一原理電子構造計算を用いたカーボンナノチューブの理論研究は、これまでは主に、いわゆるアームチェアナノチューブとジグザグナノチューブに対する研究に限られてきた。実は、カーボンナノチューブの大多数を占めるカイラルナノチューブに対しては、通常の並進対称性を考えた単位胞には、数百原子から数千原子が含まれることとなり、通常の電子構造計算プログラムによる解析が困難であったためである。本研究では、螺旋対称性を露わに用いた電子構造プログラムにより、世界初のカーボンナノチューブ系の系統的電子構造理論研究を展開することに成功した。その結果、結合長・結合角などの幾何構造パラメータ、電子構造、さらには一原子当たりのエネルギーなどの広範な物理量に関して、各種カーボンナノチューブ系は一連の「ファミリー」を構成していることが判明した。このファミリーパターンを「外挿」することにより、今回研究対象とした一連のナノチューブよりも大きな半径を持つ系に対しても各種物性値を予測可能であり、大きな成果と

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 31 件)

① K. Kato, T. Koretsune and S. Saito, "Energetics and electronic properties of twisted single-walled carbon nanotubes" *Phys. Rev. B* **85** (2012)115448-1-4.

DOI:10.1103/PhysRevB.85.115448

② Y. Sakai and S. Saito, "Geometries and Electronic Structure of Graphene and Hexagonal BN Superlattices" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1407 (2012). 1407-AA08-03-1-6.

DOI:org/10.1557/opl.2012.455

③ Y. Fujimoto and S. Saito, "Formation, Stabilities, and electronic properties of nitrogen defects in graphene" *Phys. Rev. B* **84** (2011) 245446-1-7.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.245446

④ Y. Fujimoto, and S. Saito, "Structure and stability of hydrogen atom adsorbed on

nitrogen-doped carbon nanotubes" *J. Phys: Conf. Ser.***302** (2011) 012006-1-4.
DOI: 10.1088/1742-6596/302/1/012006

⑤K. Kato, T. Koretsune, and S. Saito, "Twisting Effects on Carbon Nanotubes: A First-Principles Study with Helical Symmetry Operations" *J. Phys: Conf. Ser.***302** (2011) 012007-1-4.
DOI:10.1088/1742-6596/302/1/012007

⑥M. Sakurai, Y. Sakai, and S. Saito, "Electronic properties of graphene and boron-nitride based nanostructured materials" *J. Phys: Conf. Ser.***302** (2011) 012018-1-6.
DOI:10.1088/1742-6596/302/1/012018

⑦Y. Aoki, and S. Saito, "Impurities Effects on the Electronic Structure of Titanium Dioxide" *J. Phys: Conf. Ser.***302** (2011) 012034-1-4.
DOI: 10.1088/1742-6596/302/1/012034

⑧Y. Sakai, T. Koretsune and S. Saito, "Electronic structure and stability of layered superlattice composed of graphene and boron nitride monolayer" *Phys. Rev. B***83** (2011) 205434-1-8.
DOI:10.1103/PhysRevB.83.205434

⑨T. Koretsune, S. Saito and M. L. Cohen, "One-dimensional alkali-doped C₆₀ chains encapsulated in BN nanotubes" *Phys. Rev. B***83** (2011) 193406-1-4.
DOI: 10.1103/PhysRevB.83.193406

⑩Y. Yamagami and S. Saito, "Simple-cubic three-dimensional C₆₀ polymer" *Physica. E* **43** (2011) 661-668.
DOI:org/10.1016/j.physe.2010.07.024

⑪K. Kato and S. Saito, "Geometries, electronic structures and energetics of small-diameter single-walled carbon nanotubes" *Physica. E* **43** (2011) 669-672.
DOI: org/10.1016/j.physe.2010.07.025

⑫M. Sakurai and S. Saito, "Pressure-induced structural phase transition of small-diameter carbon nanotubes" *Physica. E* **43**(2011) 673-676.
DOI:org/10.1016/j.physe.2010.07.026

⑬Y. Fujimoto and S. Saito, "Energetics and electronic structures of pyridine-type defects in nitrogen-doped carbon nanotubes" *Physica. E* **43** (2011) 677-680.
DOI:org/10.1016/j.physe.2010.07.027

⑭K. Umemoto, R. M. Wentzcovitch, S. Saito,

and T. Miyake, "Body-Centered Tetragonal C₄: A Viable sp³ Carbon Allotrope" *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 125504-1-4.
DOI:10.1103/PhysRevLett.104.125504

⑮K. Kato and S. Saito, "Systematic Study of Work Functions of Single-walled Carbon Nanotubes" in *Nanotubes and Related Nanostructures - 2009* edited by Y. K. Yap, K. Hata, A. Loiseau (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1024, Warrendale, PA 2010), 1204-K18-02.
DOI:org/10.1557/PROC-1204-K18-02

⑯M. Sakurai and S. Saito, "Constant-Pressure Molecular-Dynamics Study of Carbon Nanotubes and Electronic Structure of New Phases" *Japanese Journal of Applied Physics* **49** (2010) 02BB05-1-5.
DOI: 10.1143/JJAP.49.02BB05

⑰M. Sakurai and S. Saito, "Pressure-induced Structural Phase Transition of Carbon Nanotubes into New Nanostructured Carbon Solids" in *Nanotubes and Related Nanostructures - 2009* edited by Y. K. Yap, K. Hata, A. Loiseau (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1024, Warrendale, PA, 2010), 1204-K05-24.
DOI:org/10.1557/PROC-1204-K05-24

⑱Y. Tanaka, Y. Hirana, Y. Niidome, K. Kato, S. Saito and N. Nakashima, "Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes" *Angewandte Chemie* **121** (2009) 7791-7795.
DOI: 10.1002/ange.200902468

⑲Y. Yamagami and S. Saito, "Polymerized sp²-sp³ hybrid metallic phase of C₆₀ as obtained via constant-pressure molecular dynamics" *Phys. Rev. B* **79** (2009) 045425-1-7.
DOI:10.1103/PhysRevB.79.045425

⑳T. Koretsune and S. Saito, "Electronic structures and three-dimensional effects of boron-doped carbon nanotubes" *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2008) 044203-1-4.
DOI:10.1088/1468-6996/9/4/044203

㉑M.-H. Du, S. Saito, and S. B. Zhang: *Unifying Chemical Bonding Models for Boranes*, in *Nuclear Radiation Detection Materials*, edited by A. Burger, L. Franks, D. L. Perry, M. Schieber (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1038, Warrendale, PA, (2008)1038-O05-07.
DOI: doi.org/10.1557/PROC-1038-O05-07

②② Y. Fujimoto, T. Koretsune, S. Saito, T. Miyake and A. Oshiyama, "A new crystalline phase of four-fold coordinated silicon and germanium" *New Journal of Physics* **10** (2008) 083001-1-8. DOI:10.1088/1367-2630/10/8/083001

②③ S. Saito, "Quantum Theories for Carbon Nanotubes"

Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene, edited by S. Saito and A. Zettl (Elsevier, Amsterdam, 2008), p. 29. DOI: org/10.1016/S1572-0934(08)00002-4

②④ N. Murata, J. Haruyama, J. Reppert, A.M. Rao, T. Koretsune, S. Saito, M. Matsudaira and Y. Yagi, "Superconductivity in Thin Films of Boron-Doped Carbon Nanotubes" *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 027002-1-4. DOI:10.1103/PhysRevLett.101.027002

②⑤ T. Koretsune and S. Saito, "Electronic structure of boron-doped carbon nanotube" *Physical Review B* **77** (2008)165417-1-5. DOI:10.1103/PhysRevB.77.165417

②⑥ P. Zhang, S. Saito, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Theory of the electronic structure of alternating MgB_2 and graphene layered structures" *Physical Review B* **77** (2008) 052501-1-4. DOI:10.1103/PhysRevB.77.052501

②⑦ Y. Ueno and S. Saito, "Geometries, stabilities, and reactions of carbon clusters: Towards a microscopic theory of fullerene formation" *Physical Review B* **77** (2008) 085403-1-11. DOI:10.1103/PhysRevB.77.085403

②⑧ Y. Ueno and S. Saito, "Reactivities of C_{60} and C_{70} " *Physica E* **40** (2007) 285-288. DOI:org/10.1016/j.physe.2007.06.030

②⑨ S. Saito, T. Maeda, and T. Miyake, "Energetics, Electronic Properties, and Geometries of B-Doped Diamond: A First-Principles Study" in "Diamond Electronics - Fundamentals to Applications", edited by P. Bergonzo, R. Gat, R. B. Jackman, and C. E. Nebel (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 956, Warrendale, PA, 2007), J14-03. DOI: doi.org/10.1557/PROC-0956-J14-03

③⑩ S. Saito, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Electronic Structure and Energetics of MgB_2 Nanotube" *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 043707-1-4. DOI: 10.1143/JPSJ.76.043707

③⑪ S. Saito, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Site selectivities of alkali ions in $CsRb_2C_{60}$ and Cs_2RbC_{60} superconductors" *Solid State Commun.* **142** (2007)186-189. DOI:org/10.1016/j.ssc.2007.02.012,

[学会発表] (計 21 件)

① S. Saito, "Growth from carbon clusters to fullerenes and nanotubes: A molecular-dynamics study", First International Workshop on Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles (Nagoya, March 10, 2012) (招待講演)

② S. Saito, "Energetics and Electronic Properties of Carbon Nanotubes and Carbon Nanostructures", Workshop on Carbon Nanotube in Commemoration of the 20th Anniversary of its Discovery (Tokyo, December 13, 2011) (招待講演)

③ S. Saito, "Electronic Properties and Materials Design of Graphene and Nanotube-Based Systems", A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for energy and environments (Urumqi, China, October 14, 2011) (招待講演)

④ S. Saito, "Chiral and achiral carbon nanotubes: A helical-symmetry density-functional study", YIPQS Long-term Workshop (DCEN2011): Dynamics and Correlations in Exotic Nuclei (Kyoto, September 26, 2011) (招待講演)

⑤ S. Saito, "Pressure-Induced Structural Phase Transitions of Fullerenes and Nanotubes: A Constant Pressure Molecular-Dynamics Study", Study of Matter at Extreme Conitions 2011 (Miami, April 1, 2011) (招待講演)

⑥ S. Saito, "Energetics and Electronic Properties of Carbon and Boron-Nitride Nanostructures", International Symposium "Nanoscience and Quantum Physics 2011" (Tokyo, January 27, 2011) (招待講演)

⑦ 齋藤晋「グラフェンの電子物性と半導体化」、第24回ダイヤモンドシンポジウム (2010年11月18日、東京) (招待講演)

⑧ S. Saito, "Electronic States, Energetics, and Structural Phase Transformation of Nanostructured Carbon Materials and Compounds", International Workshop on

Elements Strategy and Technology for Materials Innovation (ESTMI 2010) (Yokohama, November 12, 2010) (招待講演)

⑨ S. Saito, “Band-gap engineering of carbon nanotubes and Nanostructured graphene semiconductors”, First A3 (China, Japan, and Korea) Symposium on Emergin Materials: Nancarbons and Nanowires for Energy (Chonju, Korea, November 8, 2010) (招待講演)

⑩ T. Koretsune and S. Saito, “Electronic Structures of Boron- or Nitrogen-doped Carbon Nanotubes”, International Conference on Superconductivity and Magnetism (ICSM2010) (Antalya, Turkey, April 25, 2010) (招待講演)

⑪ S. Saito, “Detailed and Systematic Study of Geometries, Energetics, and Electronic Properties of Thin Carbon Nanotubes”, 6th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube (Ginowan, October 25, 2009) (招待講演)

⑫ S. Saito, “Abundance of C60 revisited: A microscopic formation process of fullerenes”, CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems (Kyoto, July 19, 2009) (招待講演)

⑬ S. Saito, “Nanostructured Carbon as a Superatom: From High-Tc Superconductor to Carbon Nanoelectronics”, 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC3) (Yokohama, June 17, 2009) (招待講演)

⑭ S. Saito, “Electronic and Geometrical Properties of Carbon Nanotubes: A First-Principles Study”, Joint session of the 3rd Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON'09) and International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE 2009) (Matsushima, June 10, 2009) (招待講演)

⑮ S. Saito, “Energetics and Electronic Properties of Doped Carbon Nanotubes”, CECAM/Psi-k Workshop on Computational Studies of Defects in Nanoscale Carbon Materials (Lausanne, May 11, 2009) (招待講演)

⑯ S. Saito, “Quasipartile States in Nanostructured Materials”, Frontiers in Condensed Matter Physics and Nanoscience: A Symposium in Honor of the 60th Birthday of Steven G. Louie (Berkeley, March 22, 2009) (招待講演)

⑰ S. Saito, “Electronic properties of pristine and doped carbon nanotubes”, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: Molecular Nanostructures (Kirchberg, Austria, March 8, 2009) (招待講演)

⑱ S. Saito, “Impurity States in Semiconductor Carbon Nanotubes”, 5th Japan Korea Symposium on Carbon Nanotube (Busan, November 10, 2008) (招待講演)

⑲ 斎藤晋 「デバイス応用に向けたナノチューブと関連物質の電子構造予測」 (応用物理学学会 2008 年秋の学術講演会シンポジウム「カーボンナノチューブナノエレクトロニクス」) (2008 年 9 月 2 日 中部大学 (春日井市)) (招待講演)

⑳ S. Saito, “Electronic Structure and Structural Phase Transformation of Nanostructured Materials”, Yukawa International Seminar 2007 (Kyoto, November 12, 2007) (招待講演)

㉑ S. Saito, “Predicting and Designing New Nanotube-Based Materials”, 4th Japan Korea Symposium on Carbon Nanotube, (Kyoto, October 29, 2007) (招待講演)

[図書] (計 1 件)

“Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene”, edited by S. Saito and A. Zettl (Elsevier, Amsterdam, 2008) (全 215 ページ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斎藤 晋 (SAITO SUSUMU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：00262254

(2) 研究分担者

(該当なし)

(3) 連携研究者

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

藤本 義隆 (FUJIMOTO YOSHITAKA)

東京工業大学・大学院理工学研究科・
特任助教
研究者番号：70436244