

SW 欠陥によるカーボンナノチューブの誘電応答変化

小山嘉祐、小田将人、篠塚雄三

和歌山大学大学院システム工学研究科

## Changes of dielectric response of carbonnanotubes caused by SW defect

Yoshisuke Koyama, Masato Oda and Yuzo Shinozuka

Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University, 930 Sakaedani,

Wakayama 640-8510, Japan

### Abstract

The electronic structure and the dielectric function of (8,0) carbonnanotubes (CNT), which include a SW defect and not, are investigated using first principles calculation based on density functional theory. Comparing electronic structures, it is shown that absorption spectrum of CNT with SW defect is blue-shifted. The results are compared with recent experiment on the effect of X-ray irradiation.

#### 1. はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素の同素体であり、直径が数 nm、長さが数  $\mu\text{m}$  程度の微小で細長い形状をもち、円筒面はグラファイトの六方格子からなる[1]。デバイスへの応用は均一な形状、構造をもつ Single Walled Carbon Nano Tube(SWCNT)を作ることが前提にあるため、多くの研究者が様々な観点から SWCNT の構造の制御を目指している。しかし、SWCNT を用いたデバイスの実現は思うように進んでいるとはいえない。その要因として、直径やカイラル指数をそろえた SWCNT の作製、または作製後に直径やカイラル指数を揃えることが困難ということがある。直径制御は比較的進んでいるが、カイラル指数の制御は未だ有効な手法が見つかっていない。

SWCNT は極めて安定なため、その形態は作成方法により直径分布をある程度制御することしかできず、応用展開の障壁となっているのが現状である。ところが、電子顕微鏡下での観察中に SWCNT の形態変化が起こるとの報告がなされている。

魚留らは、軟 X 線照射前後の S11 遷移に相当する赤外領域の光吸収スペクトルを測定した[2]。 $2.1 \times 10^{14} \text{ photon/cm}^2$  の線量の軟 X 線照射により、0.67eV をピークにもつ吸収帯強度の減少と共に、0.62eV に新しく小さなピークが出現することを見出した。つまり、SWCNT に軟 X 線を照射すると、吸収スペクトルが低エネルギー側にずれる。この現象に対して、SWCNT の直径分布と光吸収スペクトルのピークについての片浦プロットの関係を用いると[3]、直径分布が、

軟 X 線照射によって平均直径が約 1.22nm(0.67eV)から 1.26nm(0.62eV)へ移動するという解釈によって説明できるが、詳細はわかっていない。

直径分布移動の可能性の他にも、軟 X 線を照射することにより、何らかの欠陥が生成されたという可能性も指摘されている。ただし、光吸収スペクトルと種々の欠陥による電子状態変化の間の詳細な関係はわかっていない。そこで、本研究では、SWCNT に SW 欠陥を導入すると、誘電関数、つまり光に対する線形応答にどのような変化が起きるかを、第一原理的に電子状態を解析することで、調べることを目的とした。

## 2. 手法と計算モデル

SWCNT は本来、炭素の六員環の集まりでできているが、作製される過程で、六員環の蜂の巣ネットワークの中に五員環と七員環がそれぞれペアになって出現する場合がある。この構造は提唱者の名前をとって StoneWales(SW)欠陥と呼ばれる (図 1)。

本来は、無限に長いカーボンナノチューブ中に、1つの SW 欠陥が導入されているという状態が理想的であるが、今回は、図 2 に示す単位胞で、64 原子からなる SWCNT を用いた。緑色の直方体部分が単位胞となっており、図 2 の縦、横方向にこの単位胞が繰り返されているナノチューブ結晶を考えている。x,y 方向に隣り合うチューブ同士が相互作用を起こさないような十分な距離をとってある。チューブの軸方向 (図 2 の z 方向) については、2 倍周期分をとった。今回考えた(8,0)チューブの直径は 12.002[au]=6.35 Å となっている。このチューブに SW 欠陥を導入したものについても考え、両者の電子状態を比較することにした。

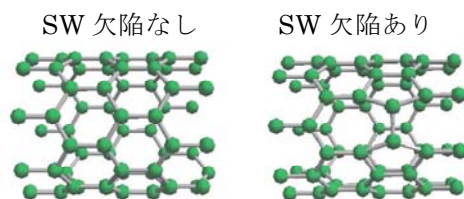


図 1 SWCNT に対する計算モデル

ここで用いる第一原理計算とは、実験データや経験パラメータを使わないで理論計算をする方法の総称である。本研究では、密度汎関数理論(DFT)に基づく局所密度近似(LDA)によって電子状態を求めた[4]。SW 欠陥ありなし両者の SWCNT とも、逆格子空間の積分メッシュを 24×24×18 にとって計算を行った。その際、平面波展開のカットオフエネルギーは 12.25[Ry]とした。そして、求めたコーン・シャム軌道を使って誘電関数を求めた。

誘電関数は

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{e^2 |x_{0j}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2}$$

で与えられる。ここで、 $ex_{j0} \equiv e \int \phi_j^* x \phi_0 dr$ は、電気ベクトルの方向の電子の双極子モーメントの $\phi_0$ と $\phi_j$ との間の行列要素、 $\omega_j$ は励起される電子の振動数、 $\phi_0$ は価電子帯の電子の波動関数、 $\phi_j$ は伝導体の電子の波動関数を表している[5]。

LDA ではバンドギャップ値が過小評価されるという問題を補うために、片浦プロットをもとに、今回考えた SWCNT の直径 6.35 Å からバンドギャップの数値を 1.20 eV と求め、それに合うように誘電関数のグラフを、シザーズオペレータを使ってシフトさせることにより、誘電関数を求めた。

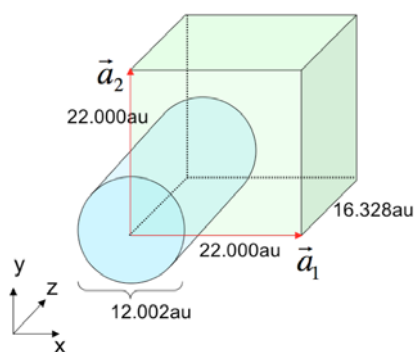


図2 本研究で考えた単位胞

### 3. 結果と議論

図3に、SW欠陥なしのSWCNTの1電子エネルギーバンド、図4に、SW欠陥ありのSWCNTの1電子エネルギーバンドを示す。ブリルアンゾーンの $\Gamma-Z$ 区間に注目してみると、SW欠陥の存在しないSWCNTは縮退をおこしているバンドが多数見られるが、SW欠陥が存在するSWCNTは、それらの縮退の多くが解けてしまっていることが確認できる。これは、SW欠陥を導入した事により、対称性がくずれたためと考えられる。図4より、SW欠陥が入ってもバンドギャップが開いていることがわかる。つまり、もともと半導体的になるように巻いた(8,0)チューブにSW欠陥を導入することにより、金属的になるということはない。次に、SW欠陥なしのSWCNTの誘電関数の虚部を図5に、SW欠陥ありのSWCNTの誘電関数の虚部を図6に示した。図5の低エネルギー側のピークがS11遷移によるピークに対応している。誘電関数が正の値をもちはじめるときのエネルギーの最小値がギャップエネルギーを表している。この値を両者のSWCNTで比較してみると、SW欠陥なしのSWCNTでは1.20 eV、SW欠陥ありのSWCNTでは1.38 eVとなっており、SW欠陥によって誘電関数はブルーシフトすることが明らかになった。SW欠陥有無両者のSWCNTを比較した場合の誘電関数におけるピーク形状の変化は、欠陥導入によって対称性がくずれ、波動関数の重なり具合が変わったことが原因になっていると考えられる。

#### 4.まとめ

今回、第一原理計算を用い、SWCNTの電子状態と光吸収スペクトルの計算を行った。SW欠陥なしのSWCNTより、SW欠陥ありのSWCNTのほうが大きいギャップエネルギーをもっていることを明らかにした。次の段階として、軟X線照射によってSWCNTに原子空孔ができるという仮説について、それを検証する理論計算を考えていきたい。

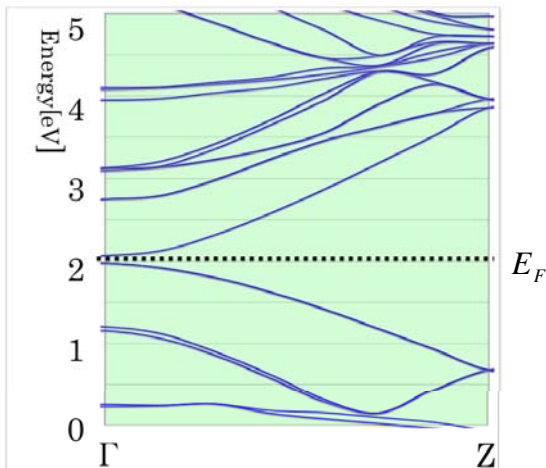


図3 1電子エネルギーバンド (SW欠陥なし)

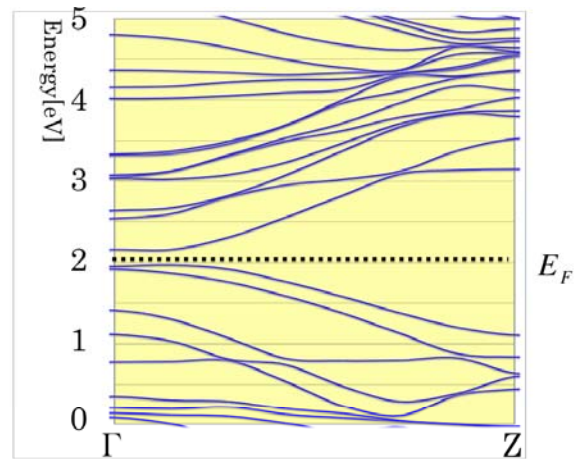


図4 1電子エネルギーバンド (SW欠陥あり)

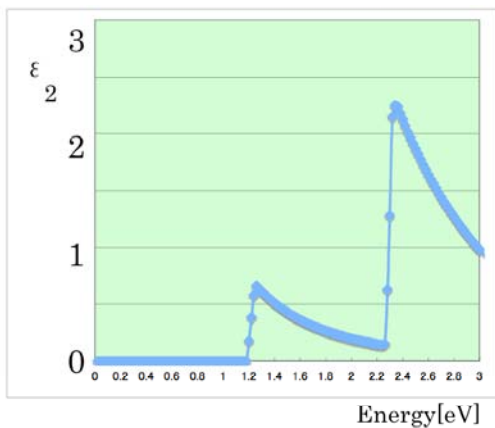


図5 誘電関数 (SW欠陥なし)

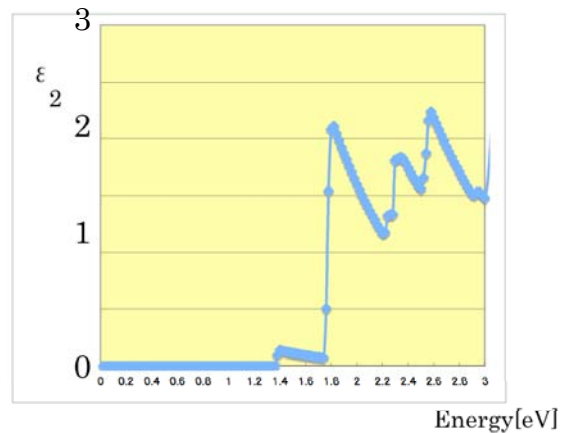


図6 誘電関数 (SW欠陥あり)

#### 参考文献

- [1] 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎 (1998,コロナ社)
- [2] K.Uotome, C.Itoh, K.Kisoda, Proceeding of the 17th Symposium of Association for Condensed Matter Photophysics, Japan (2006)
- [3] 齋藤理一郎, 篠原久典, カーボンナノチューブの基礎と応用 (2004,培風館)
- [4] R.G.パール, W.ヤング, 原子・分子の密度汎関数法 (1996,シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社)
- [5] 花村榮一, 固体物理学 (1986,裳華房)