

ナノチューブおよびナノチューブ
複合系の電子構造

久間 馨

Doctoral Dissertation

Electronic Structure of Nanotubes and Nanotube Complexes

by

Kaoru Hisama

presented to

GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, THE UNIVERSITY OF TOKYO
in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Doctoral of Philosophy

in the Field of Mechanical Engineering

March 2021

Abstract

As electronics is indispensable for civilization today, developing new materials with more potential for electronic devices and understanding their physical properties are critically important for engineering. Low-dimensional nanomaterials are the promising candidate as a group of such new materials, which include two-dimensional materials with only one or a-few-atomic thickness and their quasi-one-dimensional counterpart, nanotubes with only a-few-nanometer cylindrical structure.

Since carbon nanotubes (CNTs) were first reported in 1991, they have been intensively studied for their fascinating electronic properties as both semiconducting and metallic nanomaterials. Due to the tubular boundary condition denoted by chiral indices (n,m) , band gaps of single-walled CNTs (SWCNTs) diverse and become metallic when the $n - m$ can be divided by three; otherwise, they become semiconducting. The electronic structure of CNT also changes by forming complexes, such as multi-wall CNT (MWCNT), C_{60} encapsulated CNT, or CNT bundles, because weak interactions between these nanocarbon materials cause modulation to the electronic structure, when they form complexes. These complexes also exhibit different physical properties that are different from the isolated and pristine SWCNTs. Furthermore, there emerges other two-dimensional nanomaterials, such as hexagonal boron nitride (hBN) or transition metal dichalcogenides (TMDCs), that can also form nanotube structures. Those various nanotubes can also be integrated to complexes, including heterostructures, when the different species of layers are stacked together. As the studies on two-dimensional nanomaterials are remarkable as eminent topics in material science and engineering, those on the nanotubes and their complexes are also important with their large variations of choice of constituents, resulting in various electronic structures. Therefore, in this thesis, the nanotubes and their complexes are theoretically studied, using the density functional theory based calculations. This study elucidates many of new aspects of their electronic structures and physical properties of the nanotubes and their complexes, which are important for device applications in the future.

There are six chapters in this thesis; Chapter 1 is the introduction, Chapter 2 is on the calculation method and its validation, Chapter 3–5 are the results and Chapter 6 is the conclusion. In Chapter 3, a heteronanotube of CNT encapsulated in boron nitride nanotube (BNNT), denoted as CNT@BNNT is studied, as is yet to be reported in the case when the inner CNT is a semiconductor. In Chapter 4, one of TMDCs, molybdenum disulfide (MoS_2) nanotube is studied, mainly on the diameter dependence of its electronic structure and the band edge, which has been theoretically shown as an indirect band gap semiconductor; however, recent experiment shows the opposite direct band gap. In Chapter 5, bundles of MoS_2 NTs are studied as a new complex of nanotubes, where it is proved to exhibit an unusual electronic structure known as Kagomé band. The brief descriptions

of these results are shown as follows.

As outer BNNT is chemically inert and an insulator with a large band gap about 5 eV, CNT@BNNT are expected as CNT conducting/semiconductor channel with ultimately thin insulating layer. Thus, energetics and electronic structures of CNT@BNNT are studied in Chapter 3. As a result, cohesive energy of CNT inside BNNT depends on the spacing between them and on their mutual arrangement. Band gap of CNT encapsulated in BNNT is modulated by about tens of meV, when they have AB stacking arrangement where B atoms are located as close as to C atoms, indicating that BNNT impose effective strain onto CNT, modulating the band gap. Carrier accumulation into CNT occurs under external electric field, where BNNT acts as the gate insulator surrounding CNT.

Single walled MoS₂ NTs were investigated as a function of diameter in Chapter 4. Monolayer 2D MoS₂ is known as a direct band gap semiconductor where photoluminescence spectra are observed and available for optoelectronic devices with its light-emission. However, MoS₂ NTs have been predicted usually as indirect band gap semiconductor, with no fluorescence in the previous works. This inconsistency should be resolved when the diameter of the nanotube is large enough and recent experimental result of photoluminescence suggests that direct band gap in MoS₂ NTs; however it is yet to be revealed theoretically. As a result, the electronic structure near the band gap strongly depends on the diameter: armchair MoS₂ NTs are indirect band gap semiconductors for diameters, as small as 5.0 nm, while armchair MoS₂ NTs with larger diameters are direct gap semiconductors with their band edges located at approximately $k=2\pi/3$. This finding implies that MoS₂ NTs with large diameters should exhibit similar photoluminescence to 2D monolayer MoS₂. This indirect-to-direct band gap crossover is due to the downward shift of the valence band peak at the *K* point with small diameters, which is originated from the tensile strain caused by their curvature of the nanotubes.

Not only in large diameter, but also constructing bundles, MoS₂ NTs should change their electronic structure; however, reports on the influence of the interwall interaction in bundled MoS₂ NTs on their electronic structure are absent to date. Therefore, the electronic structures of bundles of MoS₂ NTs are investigated in Chapter 5. Along normal direction to the tube direction, the dispersion relation of the electronic structure shows a substantial band dispersion with about 0.2-0.4 eV, depending on the intertube distance and mutual rotational angles. This dispersion with the Dirac bands at the *K* point accompanied with a flat band is very similar to what is known as Kagomé bands, which is originated from Kagomé lattice structure. This Kagomé-like bands are due to overlaps of wavefunction originated from *p* orbitals of outer S atoms of MoS₂ NTs and they suggest that they should show anomalous magnetic properties potentially available for spintronics.

List of Publication

Journal articles

- 1) K. Hisama, R. Yoshikawa, T. Matsuo, T. Noguchi, T. Kawasuzuki, S. Chiashi and S. Maruyama, “Growth Analysis of Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Interatomic Potentials by Molecular Dynamics Simulation” , *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 9648–9653 (2018).
- 2) R. Yoshikawa, K. Hisama, H. Ukai, Y. Takagi, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, “Molecular Dynamics of Chirality Definable Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes” , *ACS Nano*, vol. 13, pp. 6506-6512 (2019).
- 3) K. Hisama, S. Chiashi, S. Maruyama and S. Okada, “Energetics and electronic structures of single walled carbon nanotubes encapsulated in boron nitride nanotubes” , *Appl. Phys. Express*, vol. 13, pp. 015004-1-015004-4 (2020).
- 4) R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anissimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, S. Maruyama, “One-dimensional van der Waals heterostructures” , *Science*, vol. 367, pp. 537-542 (2020).
- 5) K. Hisama, M. Maruyama, S. Chiashi, S. Maruyama and S. Okada ”Indirect-to-direct band gap crossover of single walled MoS₂ nanotubes” , arXiv:2011.09103 (2020).
- 6) M. Liu, K. Hisama, Y.J. Zheng, M. Maruyama, S. Seo, A. Anisimov, T. Inoue, E. I Kauppinen, S. Okada, S. Chiashi, R. Xiang and S. Maruyama ”Photoluminescence from Single-Walled MoS₂ Nanotubes Coaxially Grown on Boron Nitride Nanotubes” , arXiv:2012.10093 (2020).

Acknowledgement

I would like to appreciate all the people, who have helped me during the course of this thesis. Although I have to thank all of your advice, suggestions, encouragement and assistance, I could not complete that because the amount of your help is so excessive.

First, I would like to thank to my supervisor, Prof. Shigeo Maruyama, who gave me this great opportunity to study in his group. After I got a master degree under his advisory, I worked in a private sector for 4 years but still had been seeking more chance to be a researcher. He kindly welcomed me again and I could start this new research, since then, that has been a very fascinating moment to me. I would also like to thank Prof. Susumu Okada at University of Tsukuba, who has taught me the indispensable methodology and physics for this thesis, and has helped me with uncountable amount of discussions as a co-author of articles and conference presentations. I would also thank to Prof. Boris I. Yakobson at Rice University for many supports and advice, who allowed me an opportunity to visit his group for four months and to have a joint-research. The professors in Maruyama-Chiashi group, Prof. Shohei Chiashi, Prof. Rong Xiang, Prof. Taiki Inoue and Dr. Keigo Otsuka also helped me a lot and I would like to thank, for the fruitful discussions, warm encouragement and advice as senior researchers. I would also thank to the co-authors in the research, Prof. Takuma Shiga at the University of Tokyo, Prof. Mina Maruyama at University of Tsukuba, Dr. Ksenia V. Bets and Dr. Nitant Gupta at Rice University, Dr. Ming Liu and Dr. Yongjia Zheng at the University of Tokyo, for fruitful discussions, kind advice and suggestions.

I would like to thank the members of my PhD. defence committee for their insightful discussions and advice: Prof. Satoshi Watanabe, Prof. Satoshi Izumi, Prof. Susumu Okada, Prof. Shohei Chiashi and Prof. Shigeo Maruyama. All the comments and the suggestions are crucially important to complete this thesis.

I also would like to appreciate all the kindness and support by the lab staffs, Mr. Makoto Watanabe and Ms. Maiko Terao and all the colleagues.

My graduate studies were financially supported by the Japanese Society of Science Promotion (JSPS) through a Young Researcher Fellowship (DC2), and my visit to Rice University was supported by graduate program for mechanical system innovation (GMSI) in the graduate school of the University of Tokyo.

Finally, I would like to thank my friends, who are always supportive, and my family, whose warm regards to my studying has been my relief better than anything.

目次 (Table of Contents)

Abstract	i
List of Publication	iii
Acknowledgement	iv
第一章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 本論文の目的と構成	2
1.3 グラフェンとカーボンナノチューブ	3
1.3.1 グラフェンの電子構造	3
1.3.2 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の結晶構造	4
1.3.3 SWCNT の電子構造	6
1.4 低次元ナノ物質とその複合系	8
1.4.1 様々な低次元ナノ物質	8
1.4.2 CNT の複合系	9
1.4.3 二次元物質の複合系と vdW ヘテロ構造	10
1.4.4 ヘテロナノチューブ	11
1.5 先行研究の課題	12
第二章 計算方法	13
2.1 量子論の基礎	13
2.1.1 Schrödinger 方程式	13
2.1.2 Born-Oppenheimer 近似	14
2.2 密度汎関数理論	15
2.2.1 Hohenberg-Kohn の定理	15
2.2.2 Kohn-Sham 方程式	16
2.3 交換相関ポテンシャル汎関数	18
2.3.1 局所密度近似	18
2.3.2 一般化勾配近似	18
2.3.3 グラファイトの層間距離	19
2.3.4 単層 MoS ₂ の格子定数	20
2.4 平面波基底と擬ポテンシャル	21

2.4.1	平面波基底	21
2.4.2	擬ポテンシャル	21
2.4.3	カットオフエネルギーおよび k 点サンプリングの精度	23
2.5	有効遮蔽媒質法 (ESM)	25
第三章 CNT@BNNT のエネルギー論と電子構造		26
3.1	序論	26
3.2	計算条件と計算モデル	27
3.3	計算結果と考察	29
3.3.1	凝集によるエネルギー利得	29
3.3.2	電子構造	31
3.3.3	バンドギャップ変調	31
3.3.4	電界効果	34
3.4	本章のまとめ	37
第四章 単層 MoS ₂ NT のバンドギャップクロスオーバー		38
4.1	序論	38
4.2	計算条件と計算モデル	39
4.3	計算結果と考察	39
4.3.1	電子構造	39
4.3.2	バンドギャップクロスオーバー	41
4.3.3	曲率による電子構造への影響	42
4.3.4	MoS ₂ NT の歪みエネルギー	45
4.4	本章のまとめ	46
第五章 MoS ₂ NT バンドルのカゴメバンド		47
5.1	序論	47
5.2	計算手法とモデル	48
5.2.1	バンドルにおける NT 間の層間距離	49
5.2.2	カゴメバンド	50
5.3	結果と考察	51
5.3.1	電子構造の壁間距離依存性	51
5.3.2	バンドルの配置角とカゴメバンド	51
5.3.3	フェルミエネルギー近傍の波動関数	55
5.4	本章のまとめ	58
第六章 結論		59
付録 A 曲率による MoS ₂ NT の変形と弾性体近似との比較		60
参考文献 (References)		63

第一章 序論

1.1 背景

エレクトロニクスの発展に伴い、電子デバイスの中核を担う材料の開発は益々重要になってきている。より高性能な、あるいは新たな機能を持った電子デバイスの開発のためには、新たな物質の探索と物性の解明が欠かせない。他方、物理学において、物性を理解するための方法として、新たな物質の電子構造に関する理論的解析が成功を取めてきた [1]。特異な電子構造を持つ物質の探索と物性の解明は、物理学的な観点、また工学的な応用の観点の双方において重要である。

特異な電子構造を示す物質群として、低次元ナノ物質が近年注目されている。低次元ナノ物質は、原子 1 個～数個分の厚みしかない二次元原子層物質、直径数 nm の筒状構造であるナノチューブをはじめとする一次元物質などの微細な構造をもつ物質である。カーボンナノチューブ (CNT) は 1991 年に最初に発見されたナノチューブであり [2]、炭素の六員環ネットワークによる原子層物質であるグラフェンに円筒形の境界条件が課された物質である。CNT はその境界条件、内包や凝集構造による複合系での物性変調が研究されてきた。単層グラフェンが巻かれた単層 CNT (SWCNT) は、巻き方によって周方向に異なる境界条件を持つ。単層グラフェンがフェルミ面で Dirac バンドを持つ金属である一方で、CNT はこの巻き方に依存して半導体または金属どちらかの性質を示すか変化する [3, 4]。このことは CNT が境界条件に応じて異なる電子構造を持つことを示している。一方で CNT は、直径が細い CNT を太い CNT が内包した多層 CNT (MWCNT) や、 C_{60} フラーレン内包 CNT など、CNT とその他のナノ物質は凝集した複合系を形成することができる。このような複合系においても電子構造は変化する。

グラフェン以外の原子層物質もナノチューブおよびその複合系を形成可能である。N,B 原子が交互に並んだ六員環構造の六方晶窒化ホウ素 (hBN) や、カルコゲン原子二つに遷移金属が挟まれた原子三層の六方晶構造を持つ遷移金属二カルコゲン化合物 (TMDC) などがあり、それらも境界条件や複合構造に応じて異なる電子構造を持つ。Fig. 1.1(a)-(c) にグラフェン、hBN, TMDC の原子層を、Fig. 1.1 (d)-(f) にそれらのナノチューブである CNT, BNNT, TMDCNT の構造をそれぞれ示す。さらに、これらから 2 種類以上の物質を互いに組み合わせた複合系はヘテロ構造と呼ばれ、その組み合わせによる物性の制御が盛んに研究されている [5-8]。

以上のように、ナノチューブおよびその複合系は、境界条件、複合系および原子層の種類に応じて組み合わせが無数に存在し、多様な電子構造を持つ。これらの中には物性の変調や新奇な性質が存在し、将来的な応用が期待される。

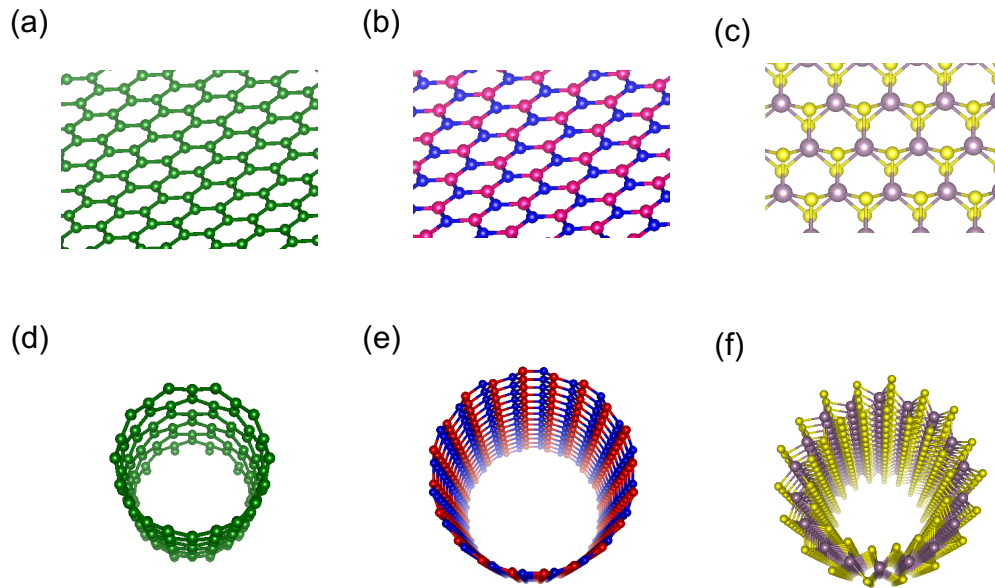


Fig. 1.1 Geometric structures of (a) graphene, (b) hexagonal boron nitride (hBN), (c) (hexagonal) transition metal dichalcogenide (TMDC), (d) carbon nanotube (CNT), (e) BN nanotube (BNNT) and (f) TMDC nanotube. Red, green, blue, yellow and purple balls denote B, C, N, chalcogen and transition metal atoms, respectively.

1.2 本論文の目的と構成

前節 1.1 に示した背景を受けて、本論文はナノチューブおよびその複合系の電子構造に関して、密度汎関数理論に基づく計算を行い、新たな物性を解明することを目的とする。本論文の対象は、ヘテロナノチューブである CNT を内包した BNNT (CNT@BNNT), TMDCNT である単層 MoS_2 NT, および MoS_2 NT の複合系である束構造 (バンドル) である。

孤立 CNT@BNNT および単層 MoS_2 NT は、高品質なヘテロナノチューブの合成 [8] によって、ごく近年になり実験的な研究が可能となった。今後の幅広い応用に向けてより詳細な物性の解明が求められている。これらの電子構造と物性を理論的に解明することで、ヘテロナノチューブをはじめとする新しいナノチューブおよびその複合系の研究が実験、理論の双方で相補的に発展することが期待される。本論文は、6 章から成る。1 章は序論、2 章は手法、3-5 章は結果、6 章は結論である。1 章では序論として本研究の背景と目的を説明し、前提となる理論と先行研究についてまとめる。2 章では計算手法を説明する。主に密度汎関数理論と用いた近似法について述べ、結果の精度や実験的物性値との比較において妥当性を検証する。3 章から 5 章では、個別の研究で得られた知見について述べる。3 章では、最も基本的なヘテロナノチューブである CNT@BNNT のエネルギー論と電子物性について述べる。本研究では CNT@BNNT は電場を用いて内層の CNT へのキャリアドーピングが可能であり、CNT を絶縁層付きの伝導体チャネルとして使用可能なことを示した。また、CNT 由来のバンドギャップはカイラリティに依存した数十 meV 程度の変調を受けることが明らかにした。4 章では、単層 MoS_2 NT の電子物性を扱う。従来孤立単層 MoS_2 NT はジグザグ型を除き間接ギャップを持つと考えられてきたが、直径が 5.2 nm 以上と大きい場合は二次元の MoS_2 と同様に直接ギャップを持つことがわかった。5 章では単一カイラリティの MoS_2 NT をバンドルさせた結晶の電子構造について考察する。チューブ軸に垂直な方向の電子状態がカゴメバンドと呼ばれる特異な分散関係を持つことを明らかにした。

1.3 グラフェンとカーボンナノチューブ

1.1において述べたように、SWCNTは、グラフェンを円筒に巻くことで周方向の境界条件を課した構造を持ち、電子構造は巻き方によって変化する。本節では、グラフェンとCNTの電子構造について説明し、本論文の結果を考察する際に基礎となる理論について概説する。

1.3.1 グラフェンの電子構造

Fig. 1.2(a)にグラフェンの構造を示す。格子並進ベクトル \mathbf{a}_1 および \mathbf{a}_2 で張られたひし形のユニットセルの中に、A,B 2個の炭素原子が並び六員環ネットワークを形成している。この二次元の六方格子の逆格子は Fig. 1.2(b) のようになり、基本逆格子ベクトルは図中の \mathbf{b}_1 および \mathbf{b}_2 のようにとれる。逆格子空間上の第一 Brillouin ゾーンは六角形にとることができ、ゾーン端に K 点、K' 点、M 点と呼ばれる対称性の高い点がある。Fig. 1.2 (b) に密度汎関数理論 (局所密度近似) により計算されたグラフェンの電子構造を示す。グラフェンのフェルミエネルギー近傍には、Dirac バンドと呼ばれる、炭素原子の π 結合による状態が現れ、K 点と K' 点のところで交わりバンドギャップがゼロとなっている。このバンドエッジ近傍で見られる線形な分散関係は Dirac コーンと呼ばれる。Dirac コーン上の電子は有効質量ゼロとみなせる特異な振る舞いを示すため、グラフェンの電子構造は注目され、盛んに研究されている [9]。

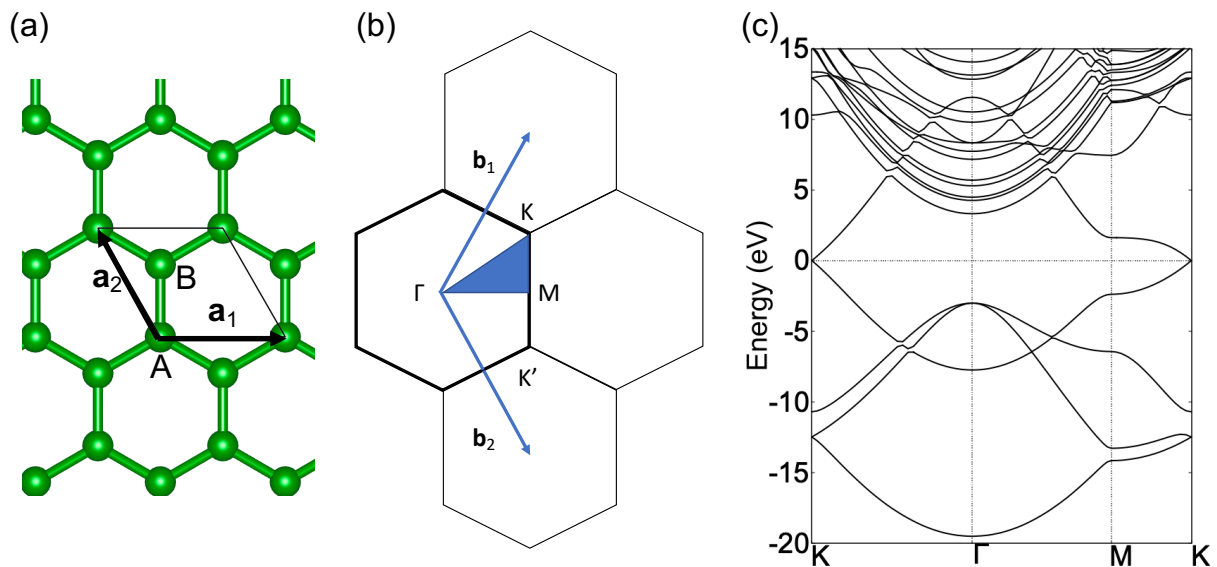


Fig. 1.2 (a) Geometric structure of graphene, where the rectangular denotes a unit cell. (b) Brillouin zone of hexagonal lattice, where the blue triangle denotes the irreducible area. (c) Electronic structure of graphene by the density functional theory (DFT), using local density approximation (LDA), where the energy is measured from the fermi-level.

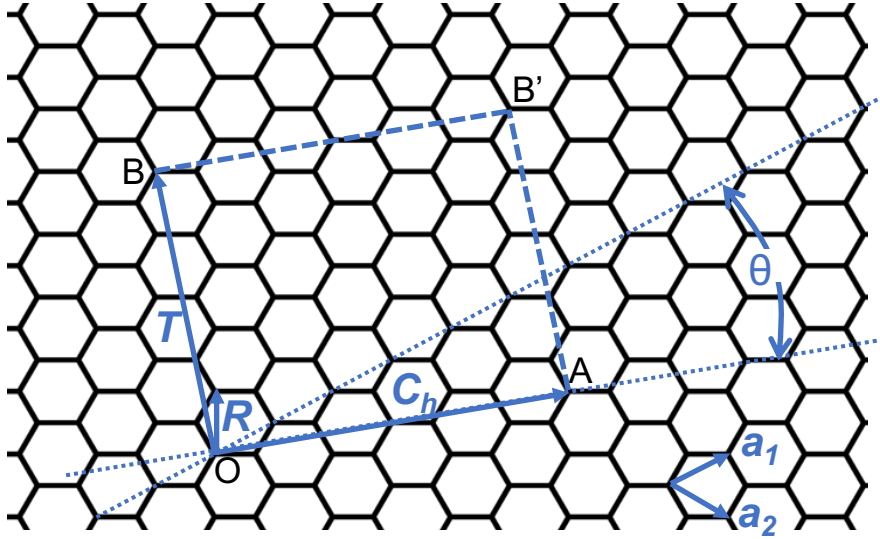


Fig. 1.3 The unrolled view of a (4,2) CNT. Connecting site O with A, and site B with B' and rolling up the rectangular area, OAB'B, CNT structure is obtained. \mathbf{C}_h , \mathbf{T} , \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 and θ denote the chiral vector, transition vector, two unit vectors of the lattice and the chiral angle.

1.3.2 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の結晶構造

SWCNT はグラフェンにチューブ周方向の新たな周期境界条件を課した結晶として理解することができる。展開図上で同一の原子がくる位置を結んだベクトルをカイラルベクトル \mathbf{C}_h と呼び、グラフェンの二つの格子並進ベクトル \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 を用いて、

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1.1)$$

と表現される。この (n, m) をカイラル指数と呼ぶ。 (n, m) は CNT の螺旋度 (カイラリティ) を表現する値であるとともに、ユニットセルの構造を決定する。 Fig. 1.3 に (4,2) CNT の展開図を示す。ベクトル \mathbf{C}_h , \mathbf{T} による長方形がユニットセルになっている。ここで、 \mathbf{T} はチューブ軸方向の格子並進ベクトルであり、

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \quad (1.2)$$

で表される。ここで、整数 t_1, t_2 は $\mathbf{T} \cdot \mathbf{C}_h = 0$ より決定され、

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (1.3)$$

である。ただし、 d_R は $2m+n, 2n+m$ の最大公約数である。ここで、六員環の面積は $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ に等しく、CNT のユニットセルの面積は $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$ に等しい。したがって、CNT ユニットセル内の六員環の個数 N は、

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.4)$$

である。したがって、 $2N$ はユニットセル内の炭素原子の個数である。また、ナノチューブの対称性ベクトルは \mathbf{R} は、

$$\mathbf{R} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \quad (1.5)$$

のように定義される．ここで，互いに素な整数 p, q は，

$$t_1q - t_2p = 1 \quad (0 < mp - nq \leq N). \quad (1.6)$$

を満たしている．ここで一般的に， $\mathbf{T} \times \mathbf{R} = (t_1q - t_2p)(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$ が成り立っているため \mathbf{T} と \mathbf{R} の張る平行四辺形は，六員環一つ分の面積となる．つまり，始点となる原子から， \mathbf{R} ずつ離れた原子を順番に選び， \mathbf{T} に平行な線を引くことでユニットセルは N 個に等分割できる．そのため， \mathbf{R} と \mathbf{T} を使って順番に原子を並べることで，ユニットセル内の全ての A, B サイトの原子の展開図上での座標がわかる．したがって， \mathbf{R} を $2\pi/N$ ずつ回して原子を配置することで，CNT の原子座標を得ることができる [10]appendix．また，ナノチューブの直径 d は，炭素-炭素間距離 a_{C-C} を用いて，

$$d = \frac{\sqrt{3}a_{C-C} \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} \quad (1.7)$$

であり， \mathbf{a}_1 と \mathbf{C}_h の成す角であるカイラル角 θ は $|\theta| \leq 30^\circ$ の範囲で，

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h||\mathbf{a}_1|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right) \quad (1.8)$$

と表せる．

Fig. 1.4(a)-(c) に，(10,0), (8,8) および (10,5) CNT の構造を各々示す．(10,0) のように $n = 0$ または $m = 0$ の場合はジグザグ型，(8,8) のように $n = m$ の場合はアームチェア型と呼ばれ，光学異性体を持たない CNT となる．それ以外の，(10,5) のような螺旋構造を持つものをカイラル型と呼ぶ．CNT 以外のナノチューブも，六員環ネットワーク構造を持つものは (n,m) で分類が可能である．

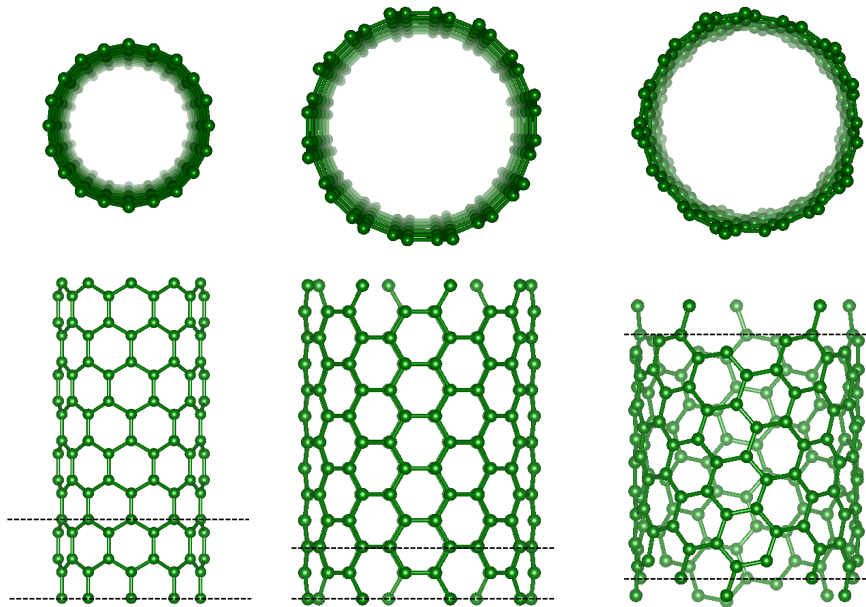


Fig. 1.4 Geometric structure of (a) zigzag (10,0) (b) armchair (8,8) and (c) chiral (10,5) CNT. Green balls denote carbon atoms and dotted lines indicate the their unit cells.

1.3.3 SWCNT の電子構造

CNT の電子構造は、グラフェンの電子構造に対して円周方向の周期境界条件を課することで得られる。この境界条件によって、グラフェンの二次元の Brillouin ゾーンが CNT では複数の直線上に制限される。Fig. 1.5 に、(4,2) CNT の Brillouin ゾーンを示す。境界条件により円周方向の波数が離散化され、その離散化条件は波数ベクトル k に対して、

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi\nu \quad (1.9)$$

となる。ここで、 ν は整数である。したがって、CNT における波数ベクトル \mathbf{k} は、2つのベクトル \mathbf{K}_1 , \mathbf{K}_2 の線形結合によって、

$$\mathbf{k} = \nu\mathbf{K}_1 + t\mathbf{K}_2 \quad (\nu = 1, \dots, N-1 \mid \nu \in \mathbb{N}) \quad (1.10)$$

と書ける。ここに、ベクトル \mathbf{K}_1 , \mathbf{K}_2 は

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0 \quad (1.11)$$

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0, \quad \mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi \quad (1.12)$$

を満たす。 $\nu=N$ の場合、 $N\mathbf{K}_1$ はグラフェンの Brillouin ゾーンでの逆格子ベクトルになるが、 $\nu=0,1,\dots,N-1$ の場合はいずれの場合も逆格子ベクトルではない。したがってナノチューブの Brillouin ゾーンは式 (1.10) の N 本の等価でない直線上に分けられる。特に、第一 Brillouin ゾーンは $-0.5 \leq t \leq +0.5$ なる t を用いて表すことができる。また、式 (1.11),(1.12) を計算すると、

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \quad \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2). \quad (1.13)$$

となる。異なる \mathbf{K}_1 ベクトルの係数 ν によって分けられた電子構造をサブバンドと呼び、各々の線分で表される波数の範囲をカッティングラインと呼ぶ。CNT の電子構造はこれら全てのカッティングライン上のサブバンドが重なった構造として理解できる。なお、このように Brillouin ゾーンを重ねこむことを zone folding と呼ぶことがある。

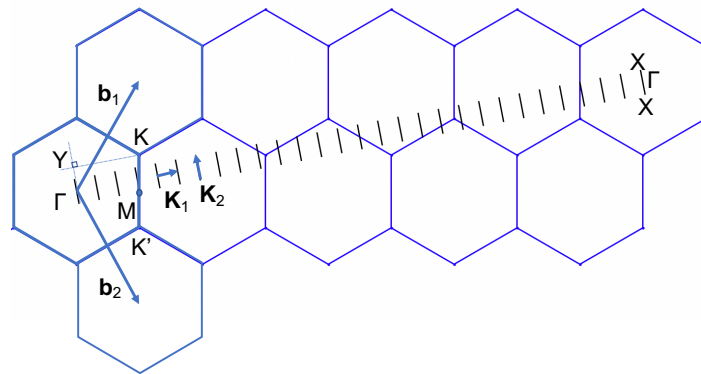


Fig. 1.5 Allowed \mathbf{k} in (4,2) CNT, within the k space. The hexagonal areas denote the Brillouin zones of hexagonal lattice of a graphene sheet. The vectors which consists of the cutting line \mathbf{K}_1 and \mathbf{K}_2 are $\mathbf{K}_1 = (5\mathbf{b}_1 + 4\mathbf{b}_2)/28$ and $\mathbf{K}_2 = (4\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2)/28$, $N = 28$, respectively.

Γ 点を通るカッティングラインに K 点から垂線を下ろし、その足を点 Y とすると、

$$\vec{YK} = \frac{2n+m}{3}\mathbf{K}_1 \quad (1.14)$$

となる。ここから、 $2n+m$ が 3 で割り切れる場合、K 点を通るカッティングラインが存在する。カッティングラインが K 点を通るとき、サブバンドの一つにディラックコーンのゼロバンドギャップの部分が見れ、CNT は金属的性質を示す。それ以外の場合、CNT は半導体となる [3, 4]。なお、 $2n+m$ が 3 で割り切れるとき、 $n-m$ も 3 で割り切れるため $n-m$ の余りもよく議論に用いられる。

タイトバインディング近似を用いることで、グラフェンの π バンドのエネルギー $E_g(\mathbf{k})$ は次のように求められる。

$$E_g = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(\mathbf{k})}{1 \pm sw(\mathbf{k})} \quad (1.15)$$

ここで、 $2p$ 電子のエネルギー $\epsilon_{2p}=0.0$ eV, AB サイト間の飛び移り積分 $t=-3.033$ eV, 重なり積分 $s=0.129$ を用いる [10]。波数ベクトル $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ の関数 $w(\mathbf{k})$ は、

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1.16)$$

である。Fig.1.2(c) で示したように、 π バンド以外の電子はフェルミエネルギー付近には現れないので、カッティングライン上の k に対して E_g を求めれば CNT の電子構造が得られる。

Fig.1.6(a)-(c) に、上記のタイトバインディング近似により得られた金属 (9,0) CNT, 金属 (6,6) CNT, 半導体 (7,5) CNT の電子構造をそれぞれ示す。Brillouin ゾーンの端は X 点と呼ばれている。 $n-m$ を 3 で割った余りはそれぞれ 0,0,2 であり、確かに余り 2 の (7,5) でのみバンドギャップが見られる。

なお、実際には CNT の円筒面の曲率による σ 軌道と π 軌道の混成があるため、アームチェア以外の金属 CNT も僅かなバンドギャップを持つ [11]。

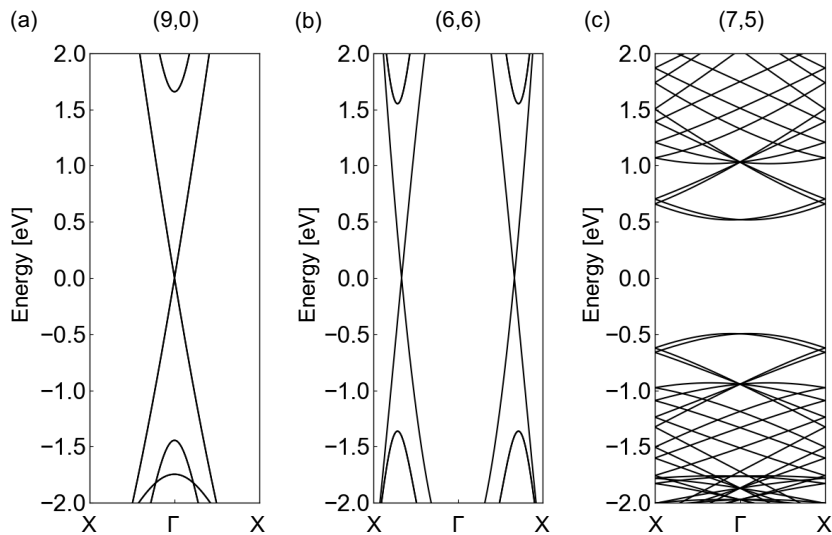


Fig. 1.6 The electronic structure of (a) metallic (9,0) CNT, (b) metallic(6,6) CNT and semiconductor (7,5) CNT, calculated by the single orbital tight-binding approximation.

1.4 低次元ナノ物質とその複合系

1.1 にて述べたように、グラフェン以外にも hBN や TMDC などの原子層物質が存在し、各々異なる電子構造と物性を持つ。それらの原子層もナノチューブ構造を取ることが可能であるとともに、内包や凝集により複合系を形成することで多様な電子構造を持つ。ここでは、種々の低次元ナノ物質とその複合系に関する先行研究について述べる。

1.4.1 様々な低次元ナノ物質

C₆₀ フラーレンは、60 個の炭素原子が互いに 3 本ずつの飽和した sp^2 結合によって結合した、かご状の閉殻分子として知られている。その発見によって、炭素の sp^2 結合によるネットワークが、欠陥やエッジを除きダングリングボンドを持たない安定した材料を生み出せることが明らかとなった [12]。その後フラーレンの合成法の研究が進んだ結果、同様の sp^2 結合で準一次元の筒状構造をもつカーボンナノチューブ (CNT) の発見 [2] につながり、共有結合ネットワークによるナノ物質の可能性が大きく広がった。他方、二次元の原子層物質であるグラフェンも、粘着テープによって一層のみの剥離が報告された [13]。したがって現在ではグラフェンも CNT やフラーレン同様、ナノスケールの構造が安定なことが確認され、実験的研究が可能となっている。

また、フラーレン・グラフェン・CNT と同様に、BN の化合物でもかご状分子や、六員環ネットワークを持つ単層の 2D 原子層である hBN、およびそのナノチューブが得られており、無機物の低次元ナノ材料として注目を集めている [14]。Fig. 1.7 (a) に hBN の結晶格子を、密度汎関数理論 (局所密度近似) により計算した hBN の電子構造を Fig. 1.7 (b) に示す。hBN はグラフェンと同様の六員環構造で、B と N 原子に交互に配置された構造である。hBN の電子構造はグラフェンとは対照的に、5 eV 程度のバンドギャップを持ち絶縁体の特性を示す。また、hBN が円筒状になった BN ナノチューブ (BNNT) も絶縁体であることが報告されている [15]。

遷移金属二カルコゲン化合物 (TMDC) は、バルクのものが潤滑剤などとして工業的にも有用であり、物性も古くから報告されてきた [16]。遷移金属とカルコゲンの元素の組み合わせによって、MoS₂, MoSe₂, WS₂, WTe₂ などの多様な原子層構造が得られる。TMDC は単層-数層の 2D 低次元ナノ物質および、かご状やナノチューブ状の 0D, 1D ナノ物質として盛んに研究されてきた [17]。MoS₂, MoSe₂, WS₂ など多くの TMDC は 1H と呼ばれる六員環ネットワークが安定であり、そのうちの多くは半導体となっている [18]。1H 構造の MoS₂ の構造を、Fig. 1.7(c) に示す。遷移金属による三角格子と、カルコゲン 2 つによる二層の三角格子を重ねた原子三層分の格子を成している。

このように、低次元ナノ物質は多様な元素から成り、また各々かご状のナノ粒子 (0D)、ナノチューブ (1D)、原子層 (2D) の多様な形態をとることが可能である。また本論文では扱わないが、hBN には他に菱面体のネットワーク構造を持つ rBN や、TMDC には上下の S 原子がずれて配置された 1T 構造などの異なるネットワーク構造を持った化合物も存在し、これらの原子層構造の多様性も存在する。

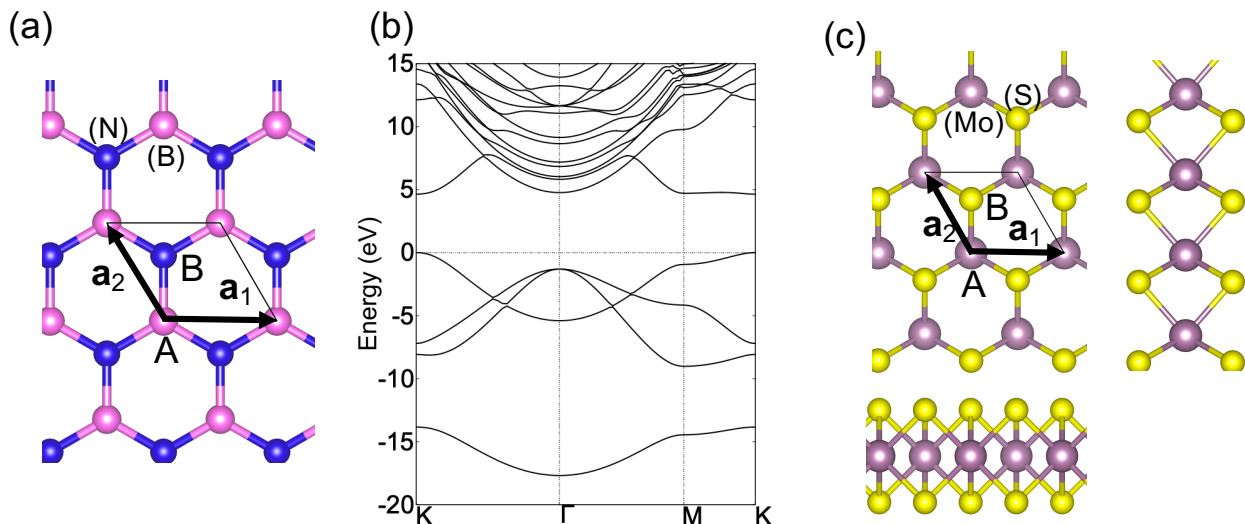


Fig. 1.7 (a) The geometric structure and (b) the electronic structure of monolayer hexagonal boron nitride (hBN). (c) the geometric structure of monolayer molybdenum disulfide (MoS_2). Pink, blue, yellow and purple balls in the geometric structures denote B, N, S, Mo atoms, respectively. The electronic structure of hBN in (b) is obtained by a DFT calculation; The energy is measured from the highest value of valence band top.

1.4.2 CNTの複合系

前項 1.4.1 にて低次元ナノ物質は境界条件や構成元素，ネットワーク構造の違いによる多様性があることを述べた．ここではさらに，複合系の形成による多様性について述べる．

ナノチューブには内部にナノスケールの空間がある．この空間に他のナノ物質を内包したり，または他のチューブ状物質の空間に自身が内包されるされることが可能である．このような内包による複合系はCNTにおいて多く研究されている．例えば多層CNT (MWCNT) は，SWCNTの内包構造とみなせる．CNTはカイラル指数 (n,m) が異なれば違う電子構造を持つので，MWCNTは内包により複雑な電子構造を持つ．特に，二層CNT(DWCNT)において，電子構造が理論的に研究され，様々な報告がある．DWCNTの電子構造は，構成要素のSWCNTの電子構造が単純に重なり合うだけではなく，層間の相互作用によって変調する．両層がともに単層では半導体CNTであったとしても金属となることがある場合や [19]，バンドギャップが変調すること [20] が理論的に示され，実験的にも光学スペクトルの変化 [21] が報告されている．また， C_{60} を内包したCNTである $\text{C}_{60}@\text{CNT}$ (別名:peapod) においては， C_{60} の最低非占有状態が，フェルミエネルギー近傍に現れ，CNT直径に依存した電荷移動が生じる可能性が示されている [22]．他方，実験的にも $\text{C}_{60}@\text{CNT}$ のフォトルミネッセンス (PL) にて E_{11} として測定されるバンドギャップが実際に変化していることが確かめられている [23, 24]．peapodでは他に，熱伝導率が変化することも実験で確認されており [25]，複合系の形成による電子構造の変調，さらには応用上重要な電気伝導特性や光学特性の変化が示されている．

内包構造以外のナノチューブの複合系として，バンドル(束)も考えられる．互いに凝集することがエネルギー的に安定であるため，接近したCNTはバンドルを形成する．CNTバンドルはネットワーク構造であるCNT薄膜やCNT糸(ヤーン)などを形成し，透明でフレキシブルな薄膜や高い強度の線材として幅広い応用が期待されている．他方，バンドルの形成においてもナノチューブの電子構造は変化する．

半導体のみ単層 CNT によるバンドルが断面方向のエネルギー分散においてギャップが閉じることや [26], また金属 CNT のみのバンドルにおいて数十 meV の擬ギャップが生じる [27] など, 興味深い物性変調が理論的に示されている。

以上のように, ナノチューブは多層ナノチューブやフラーレンの内包などの内包構造や, バンドルによる複合系を形成することが可能である。CNT の複合系において電子構造は変調し, 物性が変化することが示されてきた。複合系による物性の多様性はナノチューブの物性を探索する上で重要であるといえる。

1.4.3 二次元物質の複合系と vdW ヘテロ構造

2D の原子層物質 (二次元物質) についても, 多様な複合系が報告されている。グラフェンは単層からバルクのグラファイトまで, 層数によって物性が変化する [28]。近年では特に, 2 層グラフェンが注目を集めている [29]。2 層がねじれ (twisted) 積層されることでモアレ超格子が形成され, 電子構造が変調する。光学特性や伝導特性が変化し, マジックアングルと呼ばれる特殊な相対角度においては超伝導が観測されるなどの興味深い物性が示されている。また, サンドイッチ構造を作ることも可能であり, グラファイト層間に他の原子や分子が挿入された複合構造については古くから研究されている [30]。グラフェン以外の原子層についても, 積層に応じて物性が変化することが報告されている。MoS₂ では単層になると強い PL スペクトルが得られるが, 多層では得られない [31, 32]。これは層間の相互作用による電子構造の変調が原因である。

単一原子層の積層構造だけでなく, 異なる種類の原子層を積層したヘテロ構造を作ることも可能である。各層にダングリングボンドがなく, 層間に共有結合を持たないこのような積層ヘテロ構造は, van der Waals ヘテロ構造と呼ばれる。導体・半導体・絶縁体の原子層を適切に重ねることによって, van der Waals ヘテロ構造ではフェルミエネルギー付近の電子構造を目的に合わせて調整できることが期待できるため, 電子デバイス・光デバイスへの応用が期待されるなど, 盛んに研究されている [5, 7, 13]。二次元物質における van der Waals ヘテロ構造などの複合系の形成は, 低次元ナノ物質の電子構造の多様性を大きく広げており, 電子デバイス・光デバイス研究における低次元ナノ物質の可能性を示している。

1.4.4 ヘテロナノチューブ

二次元物質の van der Waals ヘテロ構造と同じく、異種のナノチューブを内包した複合系もありえる。このようなナノチューブの内包ヘテロ構造、ヘテロナノチューブは、多様な電子構造を持ったナノチューブの組み合わせによって所望の物性が得られることが期待される。

例えば、BNNT に CNT が内包された CNT@BNNT を合成し、電界放出能の向上が見られたという報告や [33]、MoS₂ NT に内包された CNT はリチウムイオン電池の電極として優れた特性が期待されるという報告などがあり [34]、様々なナノチューブ物質の複合系が研究されてきた [35]。

ナノチューブは、二次元物質のように剥離して転写する方法でヘテロ構造を作成できない。また、化学気相成長 (CVD) など化学的な合成方法においても層数の制御が難しいなど、実験上の困難がある。しかし近年、単層 CNT をテンプレートとして、繰り返し CVD を行うことで、層数が制御された CNT、BNNT、MoS₂ NT のヘテロナノチューブが得られることが可能となった [8]。Fig. 1.8 に、単層 CNT からのヘテロナノチューブのテンプレート合成についての模式図を示す。テンプレート合成により、SWCNT を内包する高品質な BNNT (CNT@BNNT) が得られた。外層の BNNT の層数が制御され、ヘテロナノチューブ一本だけによる電子デバイスの作製可能となった。CNT@BNNT は厚さ原子一層の絶縁体である BNNT に被膜された CNT であり、CNT が半導体の場合は極薄の全周絶縁膜を持った半導体チャネル・素子として有力である。また、BNNT と CNT の相互作用が弱いことから、CNT の PL などの光学特性の保護も期待される。

また、CNT あるいは CNT@BNNT に対し最外層に単層あるいは多層の MoS₂ NT を合成することも可能になった。CNT@BNNT から酸化により CNT を除去した後に MoS₂ NT を合成することで BNNT@MoS₂ NT も得られる。CNT 以外の半導体ナノチューブと CNT を組み合わせたナノチューブの合成が可能であり、ヘテロナノチューブと半導体 CNT のジャンクションによるダイオードの作成 [36] も可能となった。また、CNT とは異なるバンドギャップを持つ MoS₂ NT が利用可能になったことで、2D の MoS₂ で盛んに研究されている発光ダイオード [37] やフォトランジスタ [38] などのオプトエレクトロニクスデバイスをチューブ状の MoS₂ でも実現可能なことが期待される。

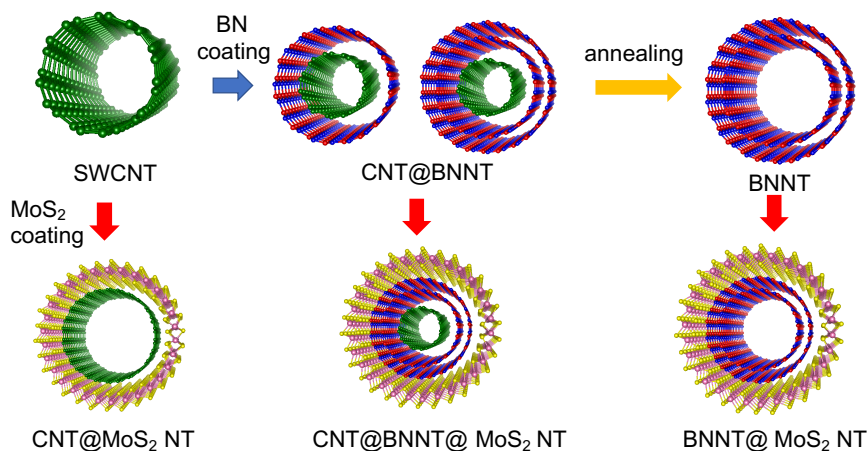


Fig. 1.8 The procedure to synthesize heteronanotubes. Red, green, blue, yellow and purple balls denote B, C, N, S and Mo atoms, respectively.

1.5 先行研究の課題

本章でこれまで述べてきたように、ナノチューブ状物質は原子層の種類、周方向の境界条件であるカイラリティ、そして内包構造やバンドルなどの複合系の形成によって多様な電子構造を持ち、多様な物性を示す。ヘテロナノチューブの実験的な合成も可能となったため、今後ナノチューブおよびその複合体の物性の制御とデバイス応用が期待される。

実験的に光学測定や電気測定、電子デバイス応用が可能になった一方で、これら新しいナノチューブおよびその複合体の物性の解明は新たな理論的課題となっている。CNT@BNNT においては、内層が金属 CNT 場合について電子構造が報告されており、フェルミエネルギー付近では金属 CNT の性質が表れることが示されている [39, 40]。しかし、内層が半導体 CNT 場合の電子構造の詳細はわかっていない。また、層間の相互作用によるバンドギャップへの影響など、光学特性や半導体特性上重要な変調が見られる可能性がある。そのため、レイリー散乱や PL を用いたバンドギャップの実験的測定が行われ、BNNT に内包されていることによる変調の解析が試みられている [41]。しかし、CNT の光学測定は環境要因に左右されるため、正確な実験が難しい。したがって、実験の指針となる理論的な解析が求められている。

単層 MoS₂ NT は先行する理論計算においてはカイラリティに依存してバンドエッジの波数空間での位置が変化し、ジグザグ型 ($n,0$) 以外では間接バンドギャップになると予想されてきた。また、このジグザグ型の例外的な直接バンドギャップは異なるサブバンド間の状態に由来するため PL スペクトルは得られないと考えられてきた。しかしそれらの予想に反し、実験的に MoS₂ NT に由来すると考えられる PL が測定されたため、従来の理論予想では電子構造を十分に解明できていないことが示唆されている。

第二章 計算方法

本章では本論文に用いた計算手法について解説する。本研究は、ナノチューブおよびその複合系の電子構造に関して、密度汎関数理論 (DFT)[42, 43] に基づく計算をおこなった。物質を形成する原子核と電子の性質は、量子論に従う。したがってまず、基礎をなす量子論について 2.1 にて解説する [44, 45]。次に、2.2 にて密度汎関数理論について 2.2 で説明する。さらに、本研究で用いた交換相関汎関数について 2.3、平面波基底と擬ポテンシャルについて 2.4 で説明し、本研究で用いた計算手法の妥当性を検証する。最後に 2.5 にて、外部電場を導入する手法である有効遮蔽媒質法 (ESM)[46] について述べる。

2.1 量子論の基礎

2.1.1 Schrödinger 方程式

量子系の純粋状態は、状態ベクトルと呼ばれるベクトルによって記述できる。閉じた量子系の時刻 t における状態ベクトルを $|\psi(t)\rangle$ と書くと、その系の時間発展は、系のエネルギーを表す演算子である ハミルトニアン \hat{H} を用いて、

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (2.1)$$

と表される。この式 (2.1) を Schrödinger 方程式と呼ぶ。

ハミルトニアンは古典論における力学系の Hamilton 関数に対応する。系のエネルギーが確定値 E をとるとき、系は定常状態である。定常状態はハミルトニアンの固有関数で表すことができ、系の時間発展は、初期状態 $|\psi\rangle = |\psi(0)\rangle$ を用いて

$$|\psi\rangle = e^{-iEt/\hbar} |\psi\rangle \quad (2.2)$$

と表せる。この場合の Schrödinger 方程式は、

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (2.3)$$

となる。この式 (2.3) が、時間に依存しない Schrödinger 方程式であり、閉じた量子系の定常状態はハミルトニアンの固有値問題に帰着される。また、静的な外場がある定常状態においても、エネルギーは保存し、式 (2.3) が成り立つ。

ハミルトニアンの表式は、粒子 i の質量 m_i 、運動量演算子 $\hat{\mathbf{p}}_i$ およびポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{r})$ を用いて、非相対論の範囲において次式 (2.4) となる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{m_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.4)$$

ここで $\{\mathbf{r}_i\}$ は全ての粒子の位置の集合である。

位置演算子の固有関数で状態ベクトルを表現したものは、波動関数と呼ばれる。\$N\$ 粒子系の波動関数 \$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)\$ に対する運動エネルギー演算子 \$\hat{T}\$ は、相対論の効果が無視できる範囲において、

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{m_i} \quad (2.5)$$

となる。ただし、\$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\$ であり、\$m_i\$ は \$i\$ 番目の粒子の質量である。

2.1.2 Born-Oppenheimer 近似

\$M\$ 個の核と \$N\$ 個の電子を持つ閉じた系のハミルトニアンを考える。運動エネルギーと電磁気力によるポテンシャルは、電子座標 \$\{\mathbf{r}_i | i = 1, \dots, N\}\$ と核座標 \$\{\mathbf{R}_A | A = 1, \dots, N\}\$ で表示した波動関数 \$\Phi\$ に対して

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.6)$$

である。ただし、電子に対する添字は \$i\$、核に対する添字 \$A\$ は用いており、\$r, r', R\$ はそれぞれ電子間、電子-核間、核間の距離であり、\$\epsilon_0\$ は真空の誘電率、\$e\$ は電気素量、\$m_e\$ は電子、\$M_A, Z_A\$ は \$A\$ 番目の核の質量と電荷比をそれぞれ示している。

係数が簡単になるため、原子単位系がよく用いられる。Bohr 半径 \$a_0 = 4\frac{\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}\$ を用いることで、

$$\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{1}{a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} = \mathcal{E}_a \quad (2.7)$$

となる。ここで、式 (2.6) の \$x, y, z\$ を \$a_0x, a_0y, a_0z\$ に置き換えて単位を [au] に変更すると、

$$\frac{\mathcal{H}}{\mathcal{E}_a} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A/m_e} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r'_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

さらに、エネルギーに [Hartree] を用いることで、\$\mathcal{E}_a = 1\$ とできる。

核は電子と比べると非常に重いので、電子よりもずっとゆっくり運動する。したがって電子は固定された核の間を運動していると考えてよい。したがって、核の運動エネルギーは無視でき、核間反発は定数とみなせるので、系の電子に関するハミルトニアンは (2.8) の残った項

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

で表される。これを電子ハミルトニアンといい、このように近似することを Born-Oppenheimer 近似という。電子ハミルトニアンを用いて電子の Schrödinger 方程式は、

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} \quad (2.10)$$

と書くことができる。電子のエネルギー \$\mathcal{E}_{\text{elec}}\$ を求めるとき、核の位置は固定されているとしてよい。固定された核配置による全エネルギーは核間のポテンシャルエネルギーを足して、

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \mathcal{E}_{\text{elec}} + E_{II} \quad (2.11)$$

となる。\$E_{II}\$ は電子構造とは直接関係のない項によるポテンシャルエネルギーである。\$\mathcal{E}_{\text{tot}}\$ が核の運動に関するポテンシャルエネルギーを与えており、これを用いて核の運動についても解くことができる。

2.2 密度汎関数理論

本研究では、密度汎関数理論に基づく計算を行った。密度汎関数理論は、Hohenberg–Kohn の定理 [42] および、Kohn-Sham 方程式 [43] により定式化された。本節ではそれらを説明する。

2.2.1 Hohenberg–Kohn の定理

密度汎関数理論の定式化は、以下の Hohenberg–Kohn の定理によってなされた。

- (I) 外部ポテンシャル $V_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$ の存在下で相互作用をしている N 電子系において、 V_{ext} は定数を除き、基底状態の電子密度 $n(\mathbf{r})$ によって一意に定まる。この系の電子ハミルトニアンは次式で表される。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

Proof.

その差が定数でない、異なる外部ポテンシャルを持つ系 1,2 があり、同じ電荷密度 $n_0(\mathbf{r})$ を与えると仮定する。系 1,2 のハミルトニアンを各々 $\hat{H}^{(1)}$, $\hat{H}^{(2)}$ 、外部ポテンシャルを $V_{\text{ext}}^{(1)}$, $V_{\text{ext}}^{(2)}$ 、波動関数を二つの系で異なっておりそれぞれ $\Psi^{(1)}$, $\Psi^{(2)}$ とする。 $\Psi^{(1)}$ は系 (1) の基底状態なので、

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.13)$$

となる。基底状態が縮退している場合この不等号が成り立つとは限らないが、その場合でもこの定理に問題を生じないことが示されている [47]。一方でこの不等式の右辺は、

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.14)$$

$$= E^{(2)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

したがって、

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

式 (2.13) の系の添字 (1), (2) を入れ替えて評価すれば、式 (2.16) の添字 (1), (2) を入れ替えた式ができる。その式と式 (2.16) を辺々足すと、 $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$ となり矛盾する。したがってこの定理は示され、異なる外部ポテンシャルは異なる電荷密度を与える。

□

- (II) 任意の V_{ext} に対し電子密度の汎関数としてエネルギー $E[n(\mathbf{r})]$ を定義することができる。系の基底状態のエネルギーはこの汎関数を最小値であり、そのときの密度 $n(\mathbf{r})$ は基底状態の電子密度である。

Proof.

(I) より、 $n(\mathbf{r})$ が特定されれば全エネルギーは次のように電子密度の汎関数 $E_{\text{HK}}[n]$ として書ける。ここでは Hohenberg-Kohn の定式化に従い、先に V_{ext} を固定して定理を示す。従って、変分法での探索範囲が限定されているが、Levy-Liev の定式化によっていかなる密度 $n(\mathbf{r})$ に対しても定義できることが示されている [48, 49]。

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (2.17)$$

$$\equiv F_{\text{HK}}[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (2.18)$$

ここで、 E_{II} は核同士の相互作用を表す。このように $F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[N]$ と運動エネルギー $T[n]$ および内部ポテンシャル $E_{\text{int}}[N]$ の和を用いて表現でき、この表現は V_{ext} によらない。この汎関数によるエネルギーは基底状態の波動関数に関するエネルギー期待値に等しいはずであり、基底状態の電子密度、ハミルトニアン、波動関数の組 $\{n(\mathbf{r})^{(1)}, \hat{H}^{(1)}, \Psi^{(1)}\}$ に対して他のどのような組 $\{n(\mathbf{r})^{(2)}, \hat{H}^{(2)}, \Psi^{(2)}\}$ をもってきても、

$$E_{\text{HK}}[n^{(1)}] = E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.19)$$

つまり基底状態の電荷密度についての変分で汎関数を最小化すれば、厳密な基底状態の密度とエネルギーが得られることがわかった。 $F_{\text{HK}}[n]$ の表現がわかればこの計算を実行することが可能である。

□

2.2.2 Kohn-Sham 方程式

Hohenberg–Kohn の定理に基づく実際の計算方法は Kohn-Sham 方程式 [43] によって与えられた。この方法では、基底状態の電子密度は独立粒子による補助系の基底状態の密度として表すことができると考える。この仮定のもと実際の系と補助系の関係を導く。補助系のハミルトニアン H_{aux}^σ は、スピン σ を持つ有効局所ポテンシャル $V^\sigma(\mathbf{r})$ と運動エネルギー演算子を用いて

$$H_{\text{aux}}^\sigma = -\frac{\nabla^2}{2} + V^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

と書ける。ここで電子密度は

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

であり、補助系の運動エネルギーおよび Coulomb 相互作用はそれぞれ

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.22)$$

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

となる。これらを用いて、エネルギー汎関数 (2.17) を書き直し、以下の $E[n]$ を得る。

$$E = T_s[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{II} + E_{\text{XC}}[n] \quad (2.24)$$

ここで、 V_{ext} は核およびその他の外場による外部ポテンシャルであり、 $E_{\text{XC}}[n]$ は交換・相関効果をすべて含んだエネルギー汎関数である。

この汎関数の変分方程式は、Lagrange の未定定数 $\epsilon_j^{\sigma'}$ を用いて以下のようなになる。

$$\frac{\delta}{\delta\psi^{\sigma*}(\mathbf{r})} [E_{\text{KS}} - \sum_{j,\sigma'} \epsilon_j^{\sigma'} \{\langle \psi_j^{\sigma'} | \psi_j^{\sigma'} \rangle - 1\}] = \frac{\delta T_s}{\delta\psi^{\sigma*}} + \left[\frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta\psi^{\sigma*}(\mathbf{r})} - \epsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.25)$$

(2.21), (2.22) を用いて,

$$\frac{\delta T_s}{\delta\psi_i^{\sigma*}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

$$\frac{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})}{\delta\psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

なので, ここから Kohn-Sham 方程式

$$(H_{\text{KS}}^{\sigma} - \epsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.28)$$

が得られ, 有効ハミルトニアン H_{KS}^{σ} は,

$$H_{\text{KS}}^{\sigma} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

ただし,

$$V_{\text{KS}}^{\sigma} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}(\mathbf{r})}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{XC}}(\mathbf{r})}{\delta n^{\sigma}(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

ここで, $V_{\text{XC}}^{\sigma}(\mathbf{r})$ は, Coulomb 相互作用の交換積分およびその他全ての電子相関の寄与の両方を含んだポテンシャルになっている。

Kohn-Sham 方程式の有効ポテンシャル V_{KS}^{σ} は電子密度 $n^{\sigma}(\mathbf{r})$ に依存しており, $n(\mathbf{r})$ は Kohn-Sham 方程式 (2.28) の解 $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ から求められる。したがって, $n(\mathbf{r})$ から V_{KS}^{σ} を計算し, 方程式を解いて $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ を求めてから $n^{\sigma}(\mathbf{r})$ を再度計算したときに, 両者が等しいときにはじめて正しい解を得たことになる。反復計算をして $n^{\sigma}(\mathbf{r})$ が収束するまで計算することで, このようにつじつまが合ったポテンシャルを得る方法を自己無頓着場 (SCF) 法と呼ぶ。本論文の計算においては, 全エネルギーの差 1.0×10^{-9} [Hartree/atom] 以下を収束の基準として SCF 計算をおこなった。

2.3 交換相関ポテンシャル汎関数

Kohn-Sham 理論の現実系への応用には、 E_{XC} の具体的な汎関数形が必要である。ここでは、本論文で用いた局所密度近似と一般化勾配近似について、2.3.1 および 2.3.2 で各々説明する。また、2.3.3 では第三章で用いる局所密度近似、2.3.4 では第四章と第五章で用いる一般化勾配近似による汎関数を用いて、それぞれ本論文で対象となる物質に近い系について計算し、妥当性を検証した。

2.3.1 局所密度近似

局所密度近似 (LDA) では、位置座標 \mathbf{r} における交換相関エネルギー密度を、各点の局所的な電子密度 $n(\mathbf{r})$ と同じ電子密度を持った一様電子ガスのエネルギー密度と等しいと仮定する。より一般には電子密度をスピン毎に分けて $n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r})$ として表し、エネルギー E_{XC} をその空間積分として表す。

$$E_{XC}^{\text{LSDA}}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{\text{hom}}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})]. \quad (2.31)$$

ここで、一様電子ガスの交換エネルギー密度 ϵ_x^{hom} については解析的に求めることができ、相関エネルギー密度 ϵ_c^{hom} は数値的に計算可能である。本論文ではモンテカルロ法による数値解を採用した [50]。

2.3.2 一般化勾配近似

LDA 汎関数は、多くの結晶構造に対し電子状態や格子の構造や圧力など力学特性において実験値に近い値を与える [1]^{Chapter2}。また、C₆₀ フラーレンの C-C 結合長など、ナノ物質についても実験に対してよく整合している [51]。しかし、一様電子ガスの仮定を置くため、密度勾配が大きい系においては精度が下がる。そこで、電子密度密度勾配が大きい系において汎関数が望ましい特性を持つように、エネルギー密度に電子密度勾配 $|\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|$ 依存性をとりこんだ一般化勾配近似 (GGA) が提案されている。

$$E_{XC}^{\text{GGA}} = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|) \quad (2.32)$$

$$\equiv \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}(n) F_{XC}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n^\uparrow(\mathbf{r})|, |\nabla n^\downarrow(\mathbf{r})|) \quad (2.33)$$

ここで、 F_{XC} は無次元であり ϵ_x^{hom} は (2.31) で用いた一様電子ガスの交換エネルギー密度である。 F_{XC} は電子間の平均距離で規格化された密度の勾配の多項式になっている。本研究では Perdew-Burke-Ernzerhof による関数形 (GGA-PBE) を用いた。

2.3.3 グラファイトの層間距離

第三章の CNT@BNNT の計算では LDA 汎関数を用いた。これは、LDA がグラファイトや hBN の層間距離をよく再現しており、原子層物質の層間の束縛状態を定量的に記述することが期待されるためである。

Fig. 2.1(a)-(c) に、層間距離に対するグラファイトの全エネルギーを GGA で計算したもの、LDA で計算したもの、LDA の計算結果による最安定な層間距離の構造をそれぞれ示す。AB 積層構造のグラファイトに対して、GGA による結果は層間距離を表現できていない。他方、LDA では 3.3 \AA が安定距離である。これは実験値の 3.3539 \AA に近い [52]。

Fig. 2.1(d)-(f) に、層間距離に対する hBN の全エネルギーを GGA-PBE で計算したもの、LDA で計算したもの、LDA の計算結果による最安定な層間距離の構造をそれぞれ示す。安定な AA' 積層構造の hBN に対して、 0.1 \AA 刻みで層間距離 d を $2.0 \sim 4.0 \text{ \AA}$ まで計算した。グラファイトと同様に、GGA による結果が明確な極小値を示さず、層間の束縛を表現できていないのに対して、LDA では 3.3 \AA が安定距離である。これは実験値の 3.3306 \AA に近い [52]。

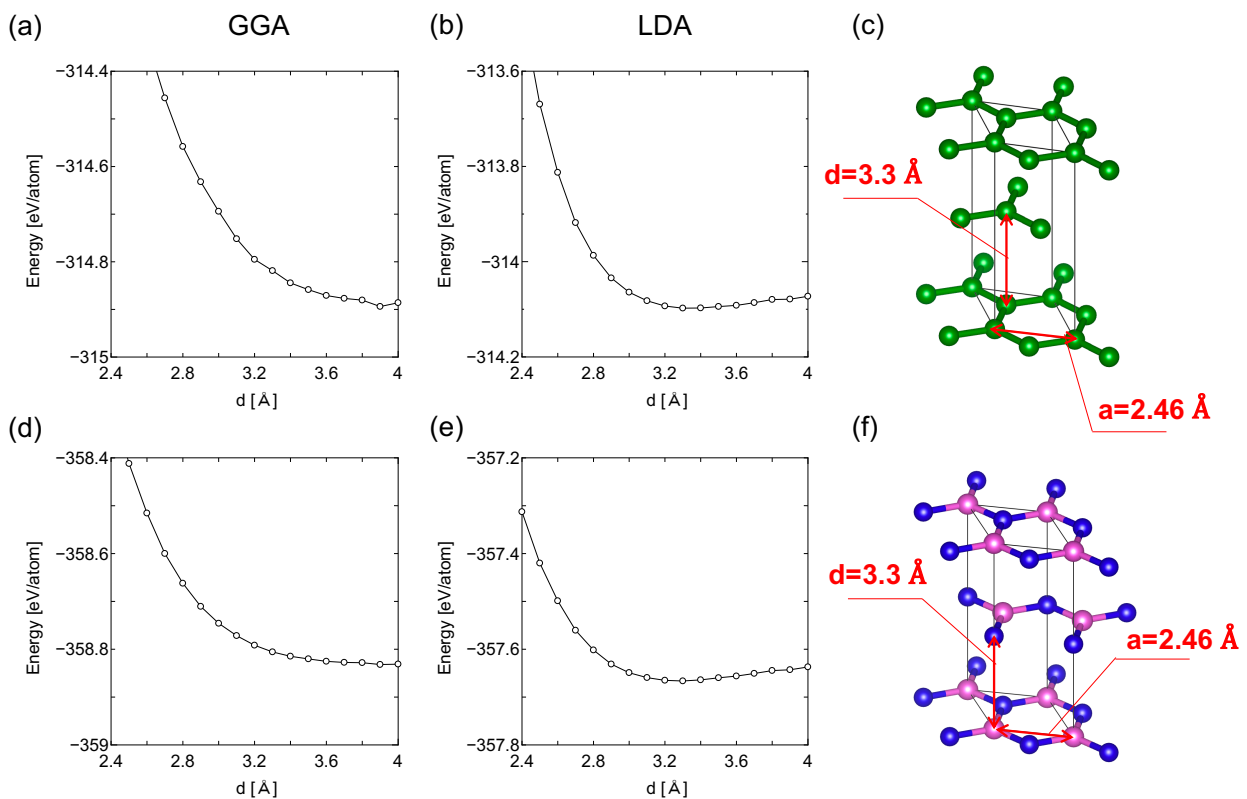


Fig. 2.1 Total energy as a function of interlayer distance d for (a) AB graphite, using GGA-PBE functional, (b) AB graphite, using LDA functional, (d) AA hetero-stacking hBN, using GGA-PBE functional, and (e) AA hetero-stacking hBN, using LDA functional. the crystal structures of (c) AB graphite (f) AA' hBN with the optimized interlayer distances. Pink, green, blue balls indicate B, C, N atoms, respectively.

2.3.4 単層 MoS₂ の格子定数

第四章・第五章の MoS₂ NT の計算では GGA-PBE を用いた。一般的に、LDA は GGA に比べ Fe など遷移金属元素の基底状態をうまく表現できないなど、*d* 軌道の記述においては GGA のほうがすぐれているといわれる。したがって、本研究では MoS₂ の系において GGA を採用する。ここでは 2D の単層 MoS₂ について計算値と実験値を比較する。Fig. 2.2 に 2D monolayer MoS₂ の全エネルギーの格子定数依存性を示す。Fig. 2.2 (a) が LDA 汎関数、(b) が GGA-PBE 汎関数によるものである。LDA が $a=3.13$ Å 程度で最小、GGA が $a=3.19$ Å 程度で最小のエネルギーをそれぞれ与えている。ここで、本研究ではエネルギー最小を与える $a=3.19$ Å ではなく、バルク MoS₂ に対する実験値である $a=3.15$ Å を採用した。その理由は、 $a=3.19$ Å における電子構造は、価電子帯端が K 点ではなく Γ 点に位置してしまうためである。したがって $a=3.19$ Å においては、単層 MoS₂ が K 点で直接バンドギャップを持ち、価電子帯端において K 点のエネルギーは Γ 点のエネルギーよりも 0.1 eV 程度高くなるという実験結果から乖離している [53]。 $a=3.15$ Å においてはこの実験的なバンドエッジの構造を再現しており、第四章のような 2D の MoS₂ の価電子帯端のエネルギーが重要となる場合特に適切であると考えられる。

Table 2.1 に、いくつかの格子定数と手法によって求めた 2D 単層 MoS₂ のバンドギャップについて示す。LDA においても GGA においても、実験値より小さいバンドギャップを示している。また、格子定数が大きくなるにつれて、バンドギャップは縮小する傾向にある。

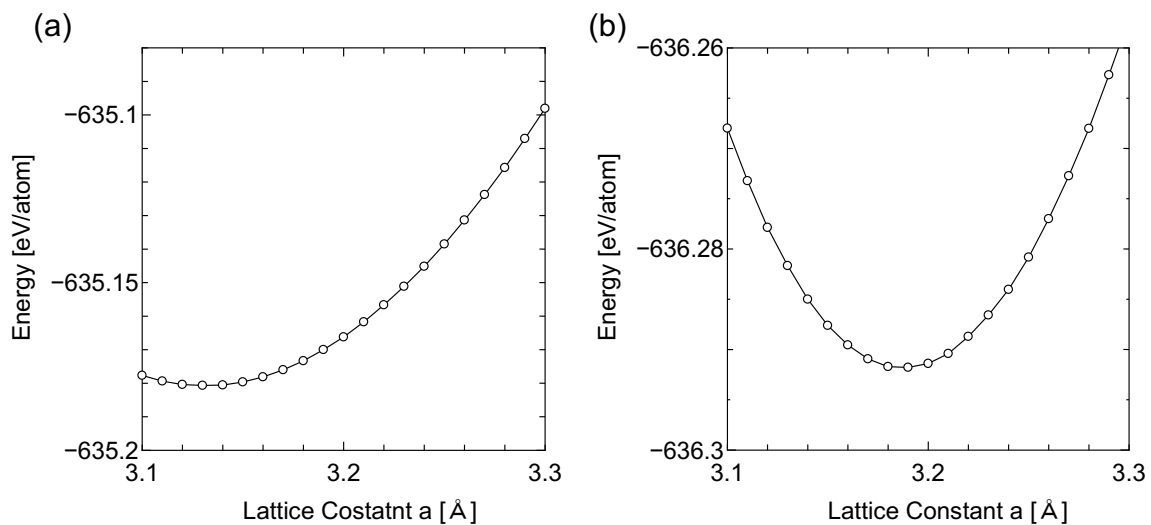


Fig. 2.2 Total energy of monolayer MoS₂ as a function of lattice constant.

Table. 2.1 Band gap of 2D monolayer MoS₂ with various methods and lattice constants.

<i>a</i> Å	Method	Band gap (eV)
3.13	LDA	1.86
3.15	LDA	1.78
3.15	GGA-PBE	1.80
3.19	GGA-PBE	1.66
-	Experiment[32]	1.90

2.4 平面波基底と擬ポテンシャル

2.4.1 平面波基底

実際に Kohn-Sham 方程式の数値解を得るには、波動関数がある基底で展開する必要がある。本研究では、平面波基底を用いた。Kohn-Sham 方程式を行列方程式の形に直すことができる。各固有関数は次のように平面波を用いて、

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle \quad (2.34)$$

と書ける。この基底は正規直交性を満たし、積分範囲の体積 Ω は無限に大きいものとする。この基底を用いると、与えられた波数 \mathbf{k} に対する Schrödinger 方程式は、

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \epsilon_i(k) c_{i,m}(\mathbf{k}) \quad (2.35)$$

のような行列方程式で各ことができる。ここで、ハミルトニアン行列 $H_{m,m'}$ は、

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | \hat{H}_{\text{eff}} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle \quad (2.36)$$

$$= -|\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{m,m'} + V_{\text{eff}}(\mathbf{G}'_m - \mathbf{G}_m) \quad (2.37)$$

である。数値計算においては有限の大きさまでの逆格子ベクトルについてまでしか計算できない。この上限はカットオフエネルギー E_{cutoff} で指定され、行列のサイズを決定する。ここで、計算には $|\mathbf{G}|^2/2 < E_{\text{cutoff}}$ の逆格子ベクトルを用いる。本研究では $E_{\text{cutoff}} = 25 \text{ Ry}$ とした。カットオフエネルギーが大きいほど計算の精度は高くなる。また、Brillouin ゾーンでの数値積分は Monkhorst-Pack グリッド [54] を用いた特殊点法を用いて特殊点 (k 点) の波数ベクトル \mathbf{k} をサンプリングしている。

2.4.2 擬ポテンシャル

全ての電子を計算する全電子 (AE) 計算を行おうとすると、多くの軌道を計算する必要があるとともに、内殻電子は核の近くに局在し振動の変化が大きいため、平面波基底を用いた場合に高いカットオフエネルギーが必要となり、メモリ使用量と計算量が増大する。そこで、擬ポテンシャルと呼ばれる、価電子の波動関数のみを計算し、内殻電子に遮蔽された核の影響をポテンシャルと擬波動関数と呼ばれる関数で近似する方法を用いる。擬ポテンシャルを非経験的に得る方法は色々と提案されているが、本研究では Vanderbilt による、ウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた [55]。

ウルトラソフト擬ポテンシャルは次のように定式化される。まず、全電子を計算する場合の有効ポテンシャルエネルギーを $V_{\text{AE}}(\mathbf{r})$ とすると、独立電子の Schrödinger 方程式は、

$$[T + V_{\text{AE}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.38)$$

のように書くことができる。ここに添字 i は i 番目の固有値 ϵ_i に対応する値であることを意味し、 T は電子の運動エネルギー演算子である。ここで、 ψ_i は特に規格化されているとは限らないものとする。核の中心を原点に取り、擬波動関数 ϕ_i を次のように構築する。まず、ローカルな波動関数 $|\chi_i\rangle$ を次のようにおく。

$$|\chi_i\rangle = (\epsilon_i - T - V_{\text{loc}})|\phi_i\rangle \quad (2.39)$$

ここで、 V_{loc} は局所的なポテンシャル関数である。カットオフ半径 $r > R$ では、擬波動関数と全電子波動関数は一致し、ポテンシャルも一致するように、つまり

$$V_{\text{AE}} = V_{\text{loc}}, \quad \phi_i = \psi_i \quad (2.40)$$

となるようにする。

ここで $B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle$ を用いて、次の局在波動関数を定める。

$$|\beta_i\rangle = \sum_j (B^{-1})_{ji} |\chi_j\rangle \quad (2.41)$$

ここから、非局在ポテンシャル V_{NL} を次のように定める。

$$V_{\text{NL}} = \sum_{i,j} B_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.42)$$

この V_{NL} は次の方程式を満たす。

$$(H - \epsilon_i) |\phi_i\rangle = 0 \quad (2.43)$$

ここで、

$$H = T + V_{\text{loc}} + V_{\text{NL}} \quad (2.44)$$

である。このとき、

$$V_{\text{PP}} = V_{\text{loc}} + V_{\text{NL}} \quad (2.45)$$

は(全)擬ポテンシャルと呼ばれる。 $\phi_i(\mathbf{r})$ の動径方向の関数を $u_i(r)/r$ とすると、

$$B_{ij} = \langle \phi_i | \chi_j \rangle = \int_0^R dr u_i^*(r) \left[\epsilon_j + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{\text{loc}}(r) \right] u_j(r) \quad (2.46)$$

ここから、 $B_{ij} - B_{ji}^*$ を計算すると、

$$B_{ij} - B_{ji}^* = (\epsilon_j - \epsilon_i) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R + \frac{1}{2} [u_i^*(R) u_j'(R) - u_i'^*(R) u_j(R)] = (\epsilon_i - \epsilon_j) Q_{ij} \quad (2.47)$$

ここで、 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle_R$ は積分範囲を R までに限定した内積である。またここで、 $r < R$ での擬波動関数と全電子波動関数との電荷の差

$$Q_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle_R - \langle \phi_i | \phi_j \rangle_R \quad (2.48)$$

を用いた。ノルム保存条件 $Q_{ij} = 0$ においては、(2.47) は 0 になるため、 B_{ij} はエルミートであることがわかる。ここで、 u_i の対数微分 $(d \ln u_i / dr)_R$ が Ψ_i の $r = R$ における対数微分の値と一致していれば固有値の数を増やすことで任意の精度において正確なノルム保存型の擬ポテンシャルを得ることができる。

ここで、ノルム保存条件を外して、次の重なり演算子を定義する。

$$S = 1 + \sum_{i,j} Q_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.49)$$

そして、 V_{NL} を以下のように再定義する。

$$V_{\text{NL}} = \sum_{i,j} D_{ij} |\beta_i\rangle \langle \beta_j| \quad (2.50)$$

ここで、

$$D_{ij} = B_{ij} + \epsilon_j Q_{ij} \quad (2.51)$$

である。計算の詳細は省略するが、ここから一般化固有方程式

$$(T + V_{\text{loc}} + V_{\text{NL}} - \epsilon_{nk})|\phi_{nk}\rangle = 0 \quad (2.52)$$

を得る。このような擬ポテンシャルでは擬波動関数の電荷が変化してしまうため、全電子波動関数との差を欠損電荷密度 (deficit charge density) として考える必要があるが、平面波基底をもちいる場合そこにもカットオフエネルギーが必要である。本研究では 225 Ry を採用した。

2.4.3 カットオフエネルギーおよび k 点サンプリングの精度

カットオフエネルギーおよび Brillouin ゾーン積分における k 点の点数は、計算精度と計算資源の兼ね合いから適切に設定する必要がある。

第四章・第五章にて扱う 2D 単層 MoS₂ のエネルギーについて、カットオフエネルギーと k 点サンプリング点数による依存性を調べた。格子定数は 2.3.4 で述べたように 3.15 nm として計算を行った。

Fig. 2.3(a) に、カットオフエネルギー依存性を示す。擬ポテンシャルの余剰電荷密度のカットオフエネルギー E_{pp} は、カットオフエネルギーを E として、 $E_{\text{pp}} = (\sqrt{E} + 10)^2 \text{ Ry}$ となるように変化させている。 $E \geq 25 \text{ Ry}$ の領域で 0.1 eV/atom 程度しか変化していない。したがって、 $E = 25 \text{ Ry}$ と設定することで、基底関数の大きさによる誤差がその程度のオーダーであると評価できる。

Fig. 2.3(b) にエネルギーの k 点サンプリング点数依存性を示す。カットオフエネルギーは $E = 25 \text{ Ry}$ 単層の原子層物質であるので、面内方向に $N_k \times N_k$ の k メッシュとした。 $N_k \geq 5$ にてエネルギーはほぼ変化しておらず、十分に収束していることがわかる。

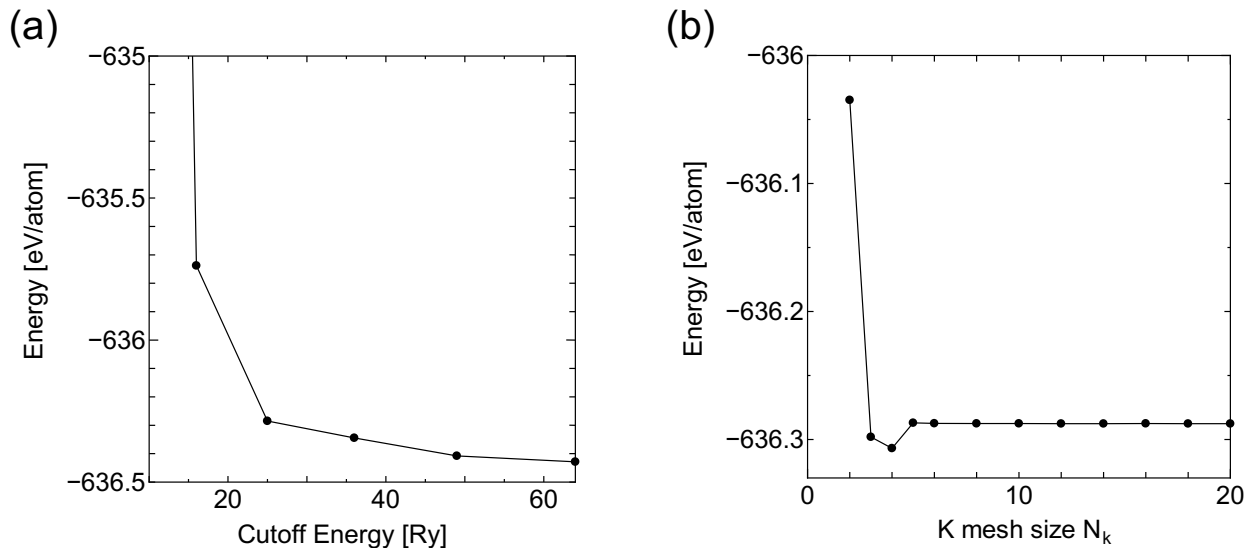


Fig. 2.3 (a) Total energy of monolayer MoS₂ as a function of cutoff energy. (b) Total energy of monolayer MoS₂ as a function of the number of k points N_k .

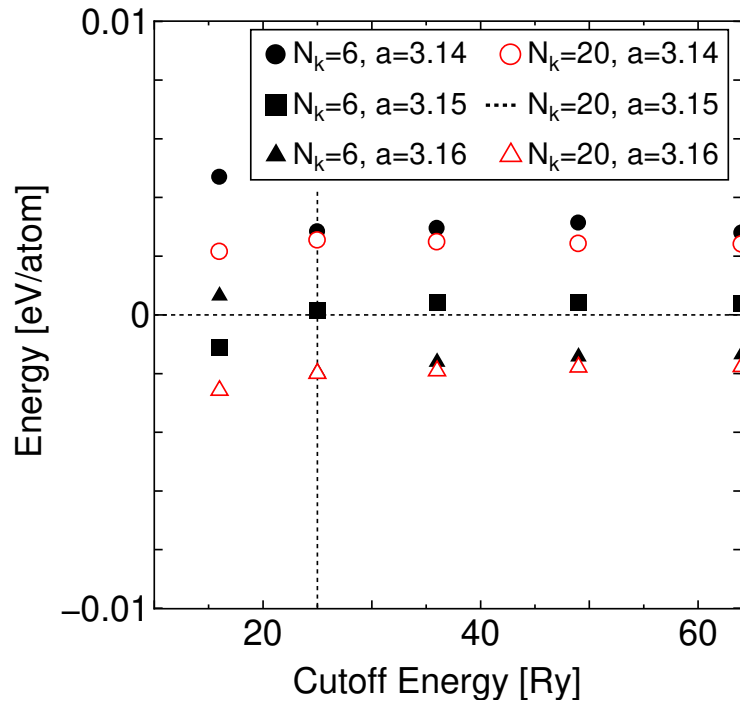


Fig. 2.4 The relative total energy per atom of monolayer MoS_2 as a function of cutoff energy, for lattice constant $a=3.14, 3.15, 3.16 \text{ \AA}$ with 6×6 and 20×20 \mathbf{k} -meshes. Energy is measured from that at $a=3.15$ with 20×20 \mathbf{k} -mesh.

Fig. 2.4 に、カットオフエネルギー、 \mathbf{k} 点数 N_k 、 MoS_2 の格子定数 a をそれぞれ変化させた場合の全エネルギーの依存性を示す。本図における縦軸は $a=3.15 \text{ \AA}$ 、 $N_k=20$ における各カットオフエネルギーでの値を 0 として、他の条件との差を表す。格子定数 a は $3.14, 3.15, 3.16 \text{ \AA}$ と 0.01 \AA 刻みで変化させており、 \mathbf{k} 点数 N_k は 6 または 20 について比較した。カットオフエネルギーが 25 Ry 以上においては、 \mathbf{k} 点数およびカットオフエネルギーを変化させても格子定数に依存したエネルギー変化にほぼ差が無い。また、カットオフエネルギー 25 Ry において格子定数 0.01 \AA の変化に伴うエネルギーの変化は 0.002 eV/atom 程度である。したがって、本研究では構造変化に伴う 0.002 eV/atom 程度の全エネルギーの相対的な差を十分に議論可能である。

2.5 有効遮蔽媒質法 (ESM)

本研究では、第三章にて、電界効果を調べるために有効遮蔽媒質 (ESM) 法を用いる。ESM 法は、誘電率にある特定の境界条件を設定し Poisson 方程式を解く方法であり、外部電場により特定方向の並進対称性が破れていても電子構造の計算が可能である [46]。ESM 法においては、セルの境界に半無限の連続媒質 (ESM) を配置して、誘電率を変化させることで外部電場のある系や、キャリアドープされた系の計算を実現している。以下、セルの z 方向の上端部である $z=c/2$ に電極を設置し、キャリアドープを行った場合について説明する。このとき、 x, y 方向の周期境界条件は、通常の基底を用いた計算を適用している。

まず、ある電荷分布に対する Poisson 方程式は以下で表される。

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r})\nabla]V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

ここで、 $\epsilon(\mathbf{r})$ は位置に依存した比誘電率である。グリーン関数 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ を導入することで、Poisson 方程式は次のように書ける。

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r})\nabla]G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.54)$$

ここで、静電ポテンシャル $V(\mathbf{r})$ は

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}') \quad (2.55)$$

である。ここで、比誘電率は外部電場をかける方向の z 座標のみに依存すると仮定する。すると、Poisson 方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial z} [\epsilon(z) \frac{\partial}{\partial z}] + \epsilon(z) g_{\parallel}^2 G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = -4\pi\delta(z - z') \quad (2.56)$$

ここで、 \mathbf{g}_{\parallel} は z 方向を法線とする、(ESM に平行な方向の) 波数ベクトルであり、 g_{\parallel} はその大きさである。セルの中心を原点、 z 座標の範囲を $[-c/2, c/2]$ にとり、セル上端に電極を設定し電位を ϕ_g すると、Green 関数の境界条件は、

$$V(\mathbf{g}_{\parallel}, \frac{c}{2}) = \phi_g \quad (2.57)$$

であり、比誘電率は、

$$\epsilon(z) = \begin{cases} \infty & \text{if } z > \frac{c}{2} \\ 1 & \text{if } z \leq \frac{c}{2} \end{cases} \quad (2.58)$$

第三章 CNT@BNNT のエネルギー論と電子構造

3.1 序論

チューブ状物質の複合系として、二層ナノチューブ (DWNT) が考えられる。CNT による DWNT である DWCNT はチューブの曲率による歪みと壁間の相互作用によってフェルミエネルギー近傍で特異な電子構造の変調が起こる。例えば、理論的には半導体 CNT 同士の組み合わせでも金属的性質を示す例があること [22] や、実験的には層間の相互作用によるレイリースペクトルの変調が報告されている [21]。

内層と外層の NT の種類を変えたヘテロ DWNT も考えることができる。単層 CNT を内包した単層 BNNT である CNT@BNNT は、導体または半導体の CNT が絶縁体の BNNT によって被覆された、非常に細い被膜導線構造、あるいは被膜半導体チャネル構造を持つ。したがって、この CNT@BNNT は電子デバイスとしての応用が期待され、特に昨今注目されている FET(電界効果トランジスタ) としての利用 [56, 57] が期待できる。また、この BNNT の被膜によって、内層の CNT が基板や吸着分子から保護されることが期待され、高温で燃焼しにくくなることが実験的に観察 [8] されている。加えて、壁間の相互作用が弱いため、内層 CNT の光学特性が保護され、フォトルミネッセンス (PL) などの CNT の性質が失われないことが期待される。

以上のように CNT@BNNT は保護層を持った CNT として期待されている。層間の相互作用によって電子構造がどのような変調を受けるかは未解明である。対応する二次元物質のグラフェン-hBN のヘテロ構造では、層間の積層構造の違いによって凝集エネルギーが異なり、エネルギーや電子構造に差が出る事が報告 [58] されている。したがって、凝集エネルギーや電子構造の積層構造依存性について考慮する必要がある。また、金属 CNT を内包する CNT において、フェルミレベル付近では金属 CNT の状態がほぼ保たれていることが報告されている [39, 40] が、FET などへのデバイス応用において重要な半導体 CNT のバンドギャップが BNNT に内包された場合の電子構造は報告されていない。さらに、電子デバイスに利用する際のゲート電界を加えた際の電荷注入の挙動や、BNNT の誘電体としての機能についても理論的解明が期待される。

以上を踏まえ、本章では CNT@BNNT について、DFT を用いて計算を行い、エネルギー論と電子構造の解明を目指す。具体的には、内層が半導体、金属 CNT 双方の CNT@BNNT に対して、層間の積層構造や外部電場が及ぼす物性の変調を明らかにすることを本章の目的とする。

計算の結果、凝集エネルギーは最大 10 meV/atom 程度で、壁間距離に依存していた。また、凝集エネルギーの層間の積層構造依存性は小さく、1 meV/atom 程度であった。電子構造は、積層構造によらずフェルミエネルギー近傍では CNT 由来の電子状態が現れる。しかし、バンドギャップは積層構造に依存して変調し、最大で 70 meV 程度変化した。また、ESM を用いて電界効果の影響を調べたところ、ゲート電圧によって内層の半導体 CNT にキャリアが蓄積され、内層の CNT は通常の単層 CNT と同様に半導体チャネルとして利用可能なことがわかった。

3.2 計算条件と計算モデル

本研究では、CNT@BNNT に対して DFT に基づく全エネルギー計算をおこない、Purduw-Zunger による LDA 汎関数 [50, 59] を用いた。LDA を用いることにした理由は、CNT と BNNT の層間の相互作用について、層間距離や積層構造の依存性を解明するためには、van der Waals 相互作用などの長距離力を適切に評価する必要があるためである。2.3.3 にて示したように、LDA 汎関数は炭素原子の長距離の相互作用をよく表現する。

第二章で述べたように、平面波基底のカットオフエネルギーは価電子の波動関数に対し 25 Ry, 擬ポテンシャルの欠損電荷密度に対して 225 Ry を用いた。SCF 計算における Brillouin ゾーンの積分点数はチューブ軸方向に 6 点, 断面方向には 1 点とした。また, 構造最適化は CNT, BNNT の各層ごとに行った。最適構造の収束条件は, 力の最大値が 0.684 eV/nm 以下に設定している。DFT 計算には STATE パッケージを用いた [60]。

計算対象はジグザグ同士の CNT, BNNT を組み合わせた DWNT である。($n,0$) CNT@($m,0$) BNNT のように表記し, カイラル指数の範囲は $n=10\sim 16$, $m=16\sim 25$ とする。Fig. 3.1 に (10,0) CNT@(19,0) BNNT の構造を示す。チューブ断面方向の周期境界条件は, 構造最適化および CNT@BNNT の電子状態を計算する際には NT 間距離は 0.9 nm とし, また, ESM を用いた計算では外層の BNNT と電極間が 0.5 Å となる距離とした。いずれの場合も, 単位セル内の NT は十分孤立している。軸方向の格子定数はグラファイトの C-C 結合距離 $a_{C-C}=0.142$ nm [52, 61] に合わせて, $3a_{C-C}=0.426$ nm とした。hBN における B-N 結合距離は $a_{B-N}=0.144$ nm [52] であり a_{C-C} よりも若干大きい, BNNT も 0.426 nm に合わせている。CNT のほうに合わせた理由は, 外層 BNNT の存在による CNT の物性変調を理解するためである。

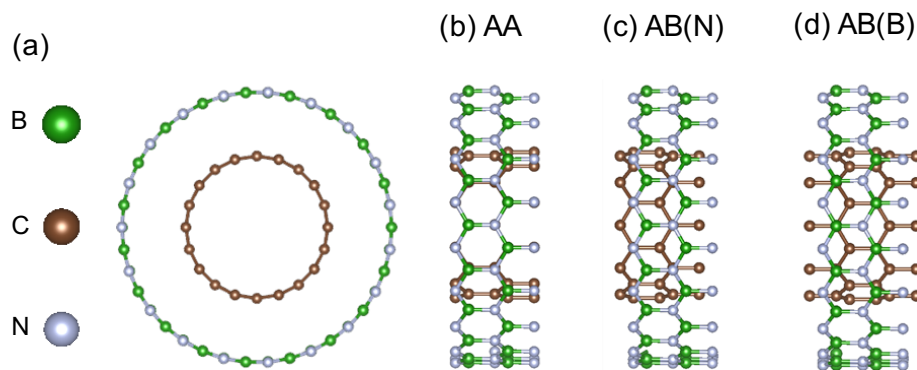


Fig. 3.1 Top and side views of the optimized structure of (10,0) CNT@(19,0) BNNT with (b) AA, (c) AB(N) and (d) AB(B) interwall arrangements. Green, brown and cyan balls denote B, C and N atoms, respectively.

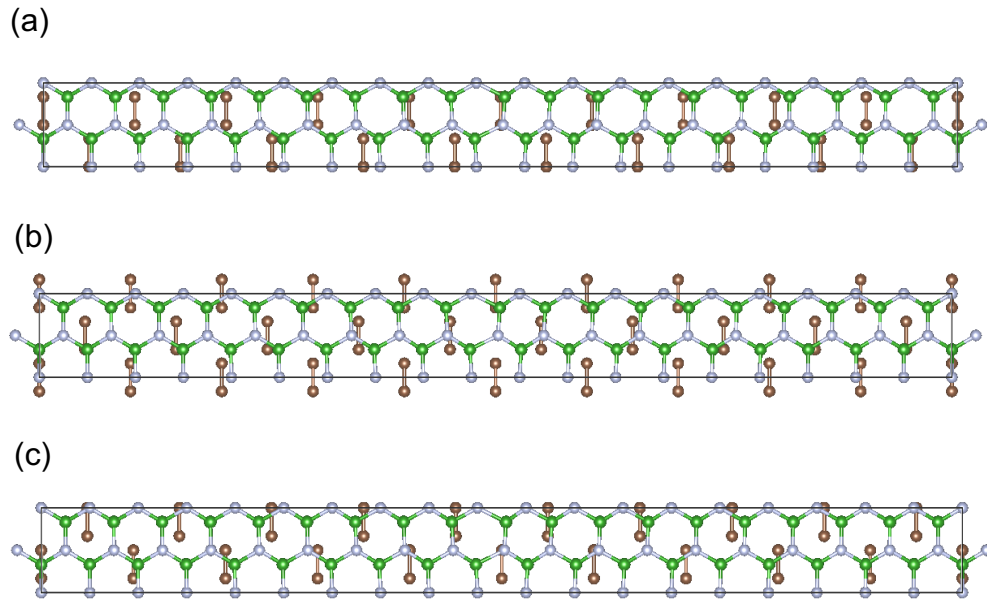


Fig. 3.2 Relative interwall atomic arrangement of (10,0) CNT@(19,0) BNNT with (a) AA, (b) AB(N) and (c) AB(B) configurations. Green, brown and cyan balls denote B, C and N atoms, respectively.

本研究では、内層 CNT と外層 BNNT の積層構造に対する電子構造の依存性を明らかにするため、Fig. 3.1(b)-(d) に示す 3 種類の壁間積層構造を比較する。Fig. 3.1(b) には C 原子と BN 原子の軸方向の位置が全て揃っている AA、Fig. 3.1(c) には C 原子の半分と N 原子が揃っている AB(N)、Fig. 3.1(c) には C 原子の半分と B 原子が揃っている AB(B) 構造を示す。これらは二次元物質の積層構造 (スタッキング) に対応しているが、二次元物質のスタッキングと異なり筒状形状のため周方向全体に対して原子相対配置は同一ではない。

Fig. 3.2 (a)-(c) に、(10,0) CNT@(19,0) BNNT の AA, AB(N), AB(B) 壁間積層構造をチューブ円周方向に展開した図を示す。ここで、外層の BNNT の周長を基準に、軸方向と同じ長さになるように展開している。内層の C 原子は周方向に対して広げられた形状で展開されているが、最も近い真上の B, N 原子の位置が一周の間で少しずつずれており、二次元物質の積層構造のように原子間相対配置は保持されない。このような、軸方向のみのスタッキングについて比較し、本研究では積層構造依存性の解析をおこなうことにする。

なお、一般的にはカイラル角が揃うものは、展開図上の六員環の方向を揃えることが可能であり、NT でも本研究のような特定方向に揃った積層構造が存在する。しかし、一般的なカイラル指数の組み合わせにおいては二次元における twisted 積層構造のような不規則な配置になる。

3.3 計算結果と考察

3.3.1 凝集によるエネルギー利得

CNT@BNNT の一原子あたりの凝集エネルギー ε は以下の式で求まる.

$$\varepsilon = \frac{E_{\text{CNT@BNNT}} - E_{\text{CNT}} - E_{\text{BNNT}}}{N_{\text{C}} + N_{\text{B}} + N_{\text{N}}} \quad (3.1)$$

ここで, $E_{\text{CNT@BNNT}}$, E_{CNT} , E_{BNNT} は CNT@BNNT, CNT, and BNNT ユニットセル内の全エネルギー, N_{C} , N_{B} および N_{N} は CNT@BNNT のユニットセル内の C, B, N 原子の原子数をそれぞれ表す. 凝集エネルギーは, 孤立した CNT, BNNT からの CNT@BNNT のエネルギー差であり, 低い負の値になるほど, 凝集による利得があることを表す.

Fig. 3.3(a) に, $(n,0)$ CNT@ $(m,0)$ BNNT の AA 積層構造における凝集エネルギーの層間距離依存性を示す. 内層の $(10,0)$, $(11,0)$ および $(12,0)$ CNT に対して各々, 外層が $(19,0)$, $(20,0)$, $(21,0)$ BNNT のときエネルギー利得が最大となる. そのとき, の層間のカイラル指数の差 $m - n$ は 9 であり, 壁間距離は 3.5 \AA , エネルギー利得は 10 meV/atom 程度となった. 壁間距離 3.5 \AA はグラフェン-hBN の値 [58] や CNT@BNNT に関する先行研究の値に近い [39].

Fig. 3.3(b) に, $(n,0)$ CNT@ $(n+9,0)$ BNNT の AA, AB(N), AB(B) 各積層構造における凝集エネルギーを示す. 凝集エネルギーによる利得は壁間配置に依存し, いずれのカイラル指数 n に対しても, AB(B) 積層が最も安定であることがわかった. AB(B) 積層が最も安定であるのに対し, AB(N) と AA とほぼ同じエネルギー利得を持つ. また, NT 直径そのものに対して凝集エネルギーがこの直径の範囲ではほぼ変化していないことがわかる.

Fig. 3.3(b) の点線は, 各積層構造での 2D のグラフェン-hBN ヘテロ構造の凝集エネルギーを示している. ここで, 壁間距離は $(n,0)$ CNT@ $(n+9,0)$ BNNT の場合に等しくしている. 凝集エネルギーの積層構造に依存する変化は CNT@BNNT よりグラフェン-hBN のほうが 4 倍程度大きく, 各積層構造において値がずれている.

Fig. 3.4(a) のように, グラフェン-hBN ヘテロ構造の積層を矢印のように格子並進ベクトル \mathbf{a} 沿いにずらした場合の凝集エネルギーの変化を, Fig. 3.4(b) に示す. AA はずれることで安定化し, AB(N) ではほぼ変わらず, AB(B) では不安定化している. CNT@BNNT の積層構造では, Fig. 3.2 の展開図で示したように周方向に Fig. 3.4(a) で示したようなずれが起きている. このずれによる積層構造のエネルギー変化が, CNT@BNNT とグラフェン-hBN の凝集エネルギーの積層構造依存性の微妙な違いの起源と考えられる.

以上より, CNT@BNNT における凝集によるエネルギー利得は壁間距離 3.5 \AA にて 10 meV/atom 程度であり, 積層構造に依存して 1 meV 程度変化する. AB(B) 積層にて最も安定となるが, 積層構造に依存したエネルギー利得はグラフェン-hBN に対して小さい. これは, チューブ周方向の積層構造のずれによって凝集エネルギーが変化していることが原因である.

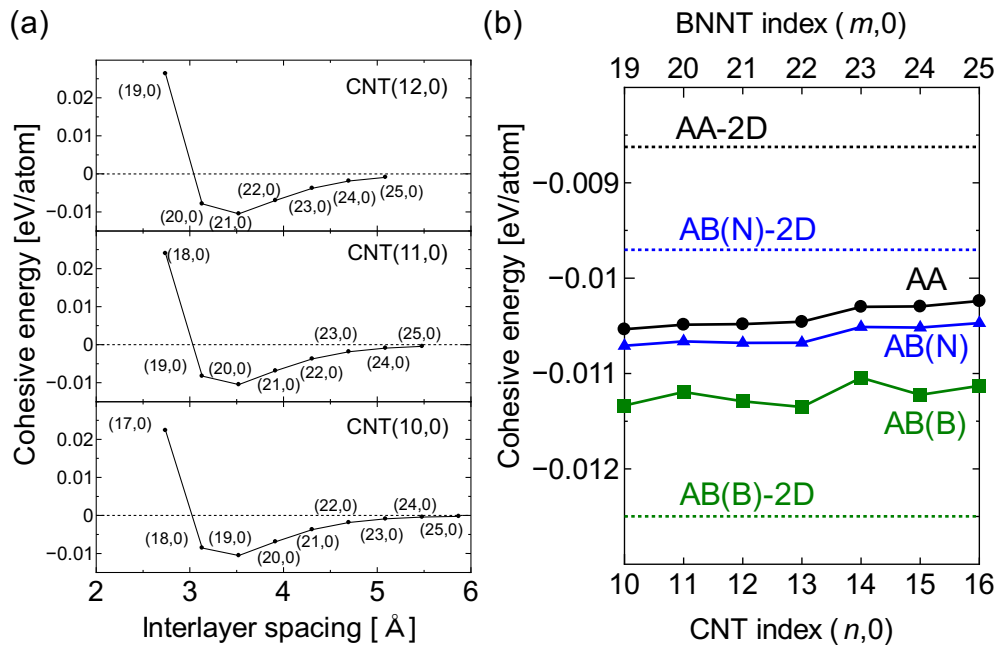


Fig. 3.3 (a) Cohesive energy of (12,0), (11,0) and (10,0) CNT in BNNT as a function of the inter-wall spacing. (b) Cohesive energy of (n,0) CNT@(n+9,0) BNNT as a function of the CNT index n. Circles, triangles and squares denote the energy of CNT@BNNT with AA, AB(N) and AB(B) inter-wall arrangements, respectively. Cohesive energy between graphene and hBN with AA, AB(N) and AB(B) stacking arrangements are indicated by black, blue and green dotted lines, respectively.

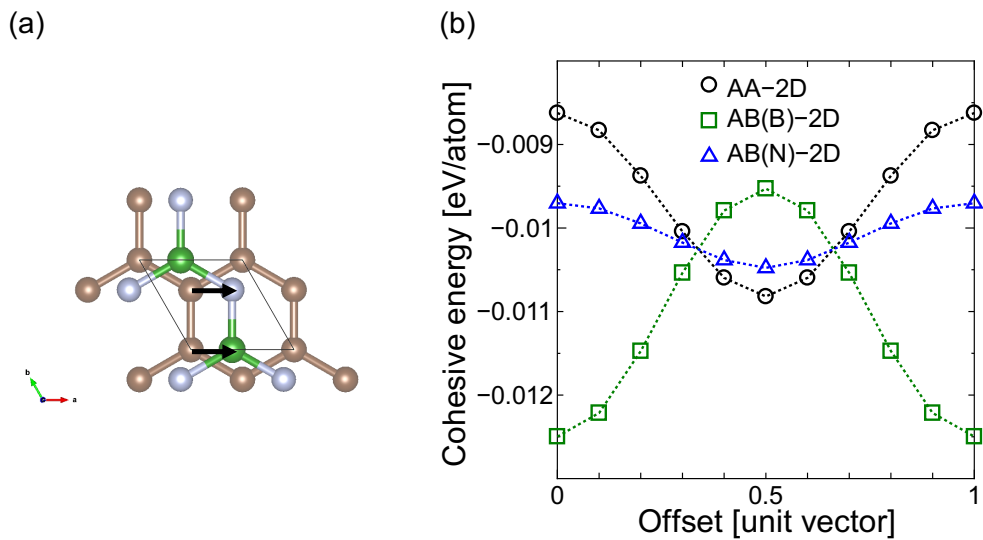


Fig. 3.4 (a) A graphene-hBN stacking arrangement with offset along zigzag edge direction. (b) Cohesive energy of graphene-hBN bilayer heterostructure for each stacking arrangements, as a function of offset length per unit vector of the lattice.

3.3.2 電子構造

Fig. 3.5(a)-(c) に, CNT@BNNT の電子構造を示す. いずれも内層と外層のカイラル指数差は 9 として, 前項 3.3.1 において最も安定となった壁間距離の組み合わせを選んでいる. Fig. 3.5(a) は, (10,0) CNT@(19,0) BNNT について左から順に, AB(B), AB(N), AA の各積層構造, CNT, BNNT 単体での電子構造を示している. 各積層構造に対して, 電子構造に大きな違いは見られず, ほぼ CNT と BNNT の電子状態を重ねたものになっている. また, フェルミエネルギー近傍では CNT の電子状態が主に現われており, 半導体の (9,0)CNT 由来のバンドエッジ構造が積層構造に依らず保たれている.

Fig. 3.5(b), (c) には (11,0) CNT@(20,0) BNNT および (12,0) CNT@(21,0) BNNT の電子構造を, 各積層構造について, Fig. 3.5(a) と同じ順で示す. いずれの積層構造においても, Fig. 3.5(a) と同様にその電子構造は, ほぼ CNT と BNNT の電子状態を重ねたものになっている. また, Fig. 3.5(c) の内層は金属の (12,0) CNT であるが, 金属 CNT が内包される場合においても, フェルミエネルギー近傍では CNT の電子状態が主に現われている.

3.3.3 バンドギャップ変調

Fig. 3.6(a) は単体の $(n,0)$ CNT および $(n,0)$ CNT@ $(n+9,0)$ BNNT の AA, AB(N), AB(B) 各積層構造におけるバンドギャップを CNT のカイラル指数 n に対して示している. Fig. 3.6(b) には, CNT@BNNT の各積層構造において, バンドギャップの CNT との差を示す.

Fig. 3.6(a) に示されるように, AA, AB(N) 積層構造による変調は比較的小さく, AB(B) における CNT からのバンドギャップの変化は顕著に大きい. Fig. 3.6(b) では, この積層構造の差が AB(B) 積層構造において他の積層構造の 2 倍程度大きく, 50 ~ 70 meV 程度の変化であることを示している. また, 有意な変調を示している AB(B) 積層におけるバンドギャップの変調の傾向はカイラル指数に依存している. (10,0), (13,0) および (16,0) CNT ではギャップが大きくなっているのに対して, (11,0), (14,0) CNT ではギャップが小さくなっている. また, (12,0), (15,0) の金属 CNT でも, AB(B) 積層ではギャップが開いている. 金属 CNT におけるギャップは 60 meV 程度であり, 先行研究におけるグラフェン-hBN[58] のヘテロ構造におけるギャップの広がりとはほぼ同程度である.

ここで, (n,m) CNT について, $2n+m$ を 3 で割った余りが 1 のものを半導体タイプ I, 2 のものをタイプ II, 0 のものを金属 CNT として分類する [62]. タイプに依存したバンドギャップの変調は, CNT に歪みを与えたときに発生する [63]. 引張り歪みではタイプ I でバンドギャップは大きくなり, タイプ II で小さくなる一方, 圧縮歪みではその逆の変調を示す. また歪みによって, 金属 CNT でもバンドギャップが開く.

CNT 複合系においては, この歪みによるバンドギャップの変調が, C_{60} @CNT における PL スペクトルの変化として実験的に観察されている [23, 24]. CNT 直径が小さい場合はタイプ I でギャップが開き, タイプ II でギャップが狭まり, また直径が大きい (≥ 1.4 Å) ときにはタイプ I で狭まり, タイプ II で開く. これは C_{60} の内包により CNT 直径に応じてそれぞれ伸長・圧縮の歪みが CNT に印加されているためと考えられる.

Fig. 3.6(b) ではタイプ I CNT の場合はギャップが小さくなり ($n=11,14$), タイプ II ではギャップが大きくなっている ($n=10,13$). これは, CNT への圧縮歪みの印加とバンドギャップの変調方向が一致している. 本研究の CNT@BNNT では CNT に構造的な歪みは印加されていない. しかし, BNNT 由来

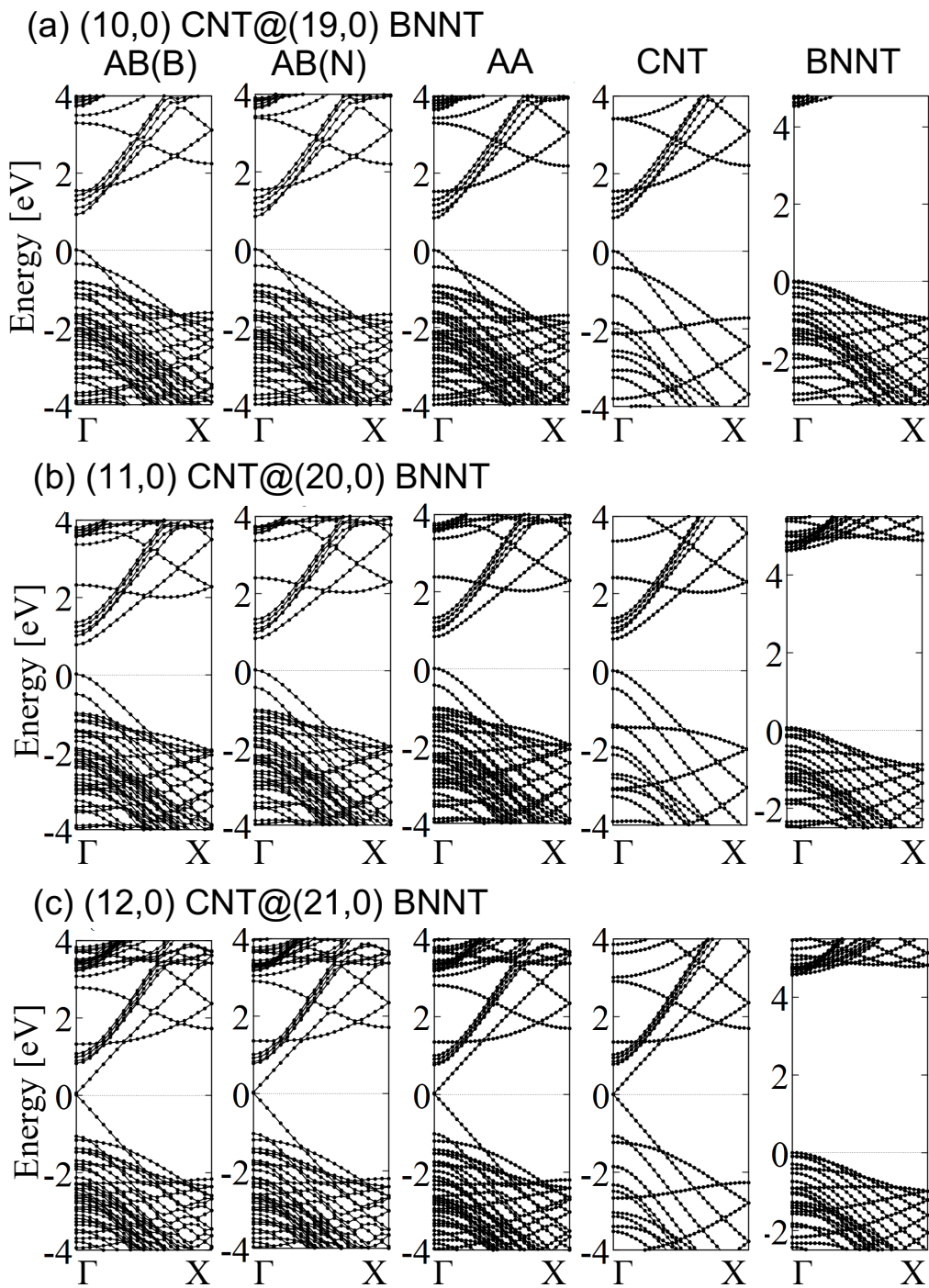


Fig. 3.5 (a) Electronic structure of (10,0) CNT@(19,0) BNNT, (b) (11,0) CNT@(20,0) BNNT and (c) (12,0) CNT@(21,0) BNNT with AB(B), AB(N) and AA inter-wall arrangements. In each figure, electronic structure of isolated CNT and BNNT are shown. The energy is measured from that of the valence band edge.

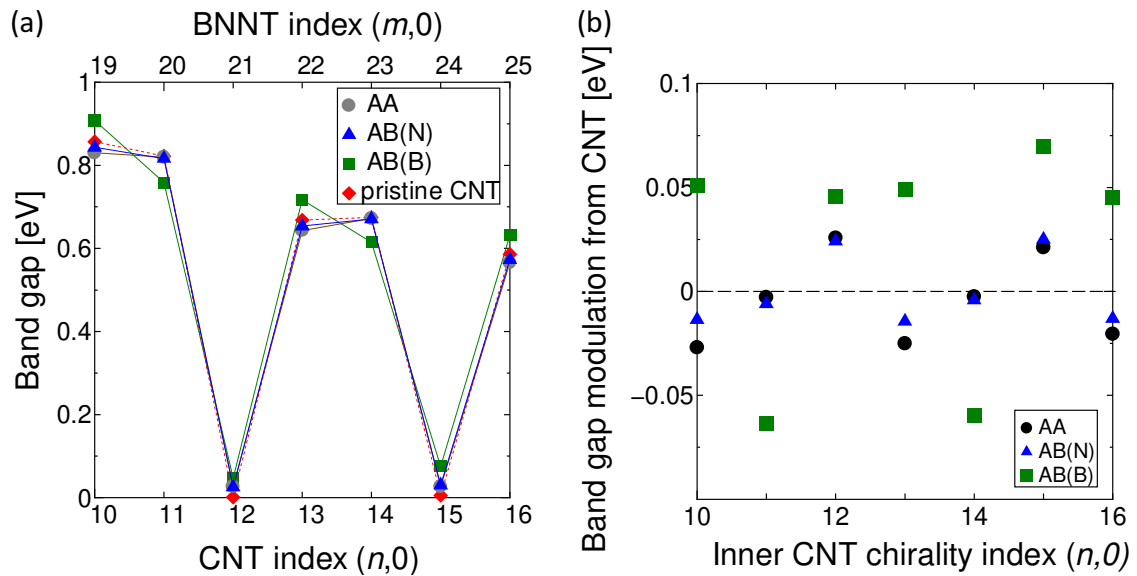


Fig. 3.6 (a) Band gap of $(n,0)$ CNT@ $(m=n+9,0)$ BNNT and (b) band gap difference of CNT@BNNT from isolated CNT as a function of the CNT index n . Circles, triangles and squares indicate the gap of CNT@BNNT with AA, AB(N) AB(B) inter-wall arrangements, respectively. Rhombuses in (a) indicate the band gap of isolated CNTs.

の状態の混成によって、CNTの波動関数の重なりが増えたことで、電子構造への実効的な圧縮歪みが加わり、変調が起きていることが示唆される。AB(B)積層でこのような変調が観察される一方で、AAおよびAB(N)積層ではFig. 3.6(a)に示すように、半導体CNTのバンドギャップ変調は小さい。

以上から、CNT@BNNTの電子構造は基本的にはCNTとBNNTの電子状態を重ねたものであり、バンドエッジではCNT由来の電子状態を持つ。ただし、そのバンドギャップはCNTのみの場合からわずかに変調し、特にAB(B)積層構造では他の積層構造に比べ有意に大きく、70 meV程度変化した。変調の方向はCNTに圧縮歪みを加えた場合と整合するため、BNNTの存在で、CNTの π 電子の波動関数の重なりが増えたことによる実効的な歪みによる変調と考えられる。

3.3.4 電界効果

CNT 由来の電子構造を利用した半導体チャネルとしての CNT@BNNT の特性を調べるため、ESM 法 [46] を用いた。Fig. 3.7 に計算のモデルを示す。まず、Fig. 3.7(a) のように、外部電場により電荷を注入し、CNT@BNNT-FET の上部に平板電極をモデリングし、セル内の CNT@BNNT に対して電荷を注入した。次に、Fig. 3.7(b) のように、電気的に孤立した CNT@BNNT に電場をかけ、BNNT の誘電体としての特性を調べた。

Fig. 3.8(a), (b) は (10,0) CNT@(19,0) BNNT におけるゲート電界による電子・ホール蓄積時の差分電荷の等高線図を各々示し、Fig. 3.8(c), (d) には電子・ホール蓄積時静電ポテンシャルの等高線図を各々示す。また、Fig. 3.8(c), (d) における矢印はその支点における電場の向きと強さを表している。注入された電荷の量は NT の長さあたりで表すと電子注入の場合は $+0.0704e/\text{\AA}$ ホール注入の場合は $-0.0704e/\text{\AA}$ であり、各々ユニットセル内に電子 0.1 個、ホール 0.1 個を表している。ここで、Fig. 3.8(a), (b) における差分電荷は、

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_F(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

を表す。ここで、 $\rho_F(\mathbf{r})$ は電荷がある場合、 $\rho_0(\mathbf{r})$ は外部電場が無い場合の電子密度を表す。電子、ホールを注入した場合の双方において、内層 CNT へのキャリア蓄積が確認できる。Fig. 3.8(c), (d) は、キャリア蓄積により CNT-BNNT 間に電場が生じていることを示しており、CNT@BNNT の CNT がナノスケールの導体チャネルとして機能することが示唆される。ここで、CNT と BNNT の層間には電場が存在するが、内層 CNT のある位置では静電ポテンシャルの差が一様に大きくなっている。ここから、電荷が CNT に蓄積されていることがわかる。したがって、CNT@BNNT の CNT はゲートドープによってナノスケールの導体チャネルとして機能すると考えられる。

Fig. 3.9(c) に、平行平板電極によって CNT@BNNT に電場をかけた場合の結果を示す。Fig. 3.9(a), (b) に、(10,0) CNT@(19,0) BNNT に電場をかけた場合と、(10,0) CNT に電場をかけた場合の電極に垂直な位置座標 (z 座標) における静電ポテンシャルエネルギーの積分値および、電場のある場合と無い場合の差分をそれぞれ示す。電場の大きさは ± 0.001 Hartree/au とした。CNT のみの場合に比較して、CNT@BNNT のケースにおいては、BNNT の分極によって内側では電場が弱まっていることがわかる。また、電場の向きに対して、ほぼ対称な静電ポテンシャルの変化がみられた。Fig. 3.9(c) に、Fig. 3.9(a), (b) の電場のある場合と無い場合の差分を V として、電場 $E = -\text{grad } V$ を z 座標に対して示す。CNT@BNNT, CNT の双方において、CNT の存在する場所では電場は弱くなっている。また、印加する電場の向きに対して、この z 座標依存性はほぼ対称となった。ここで、CNT@BNNT の結果においては、電極近くの真空の箇所と、BNNT のみが存在する位置を比較すると、BNNT の存在箇所では微係数が緩やかになっている。この比から BNNT 中でのおよその誘電率を見積もることができる。ここから、BNNT に内包されることによる比誘電率は 2 程度である。

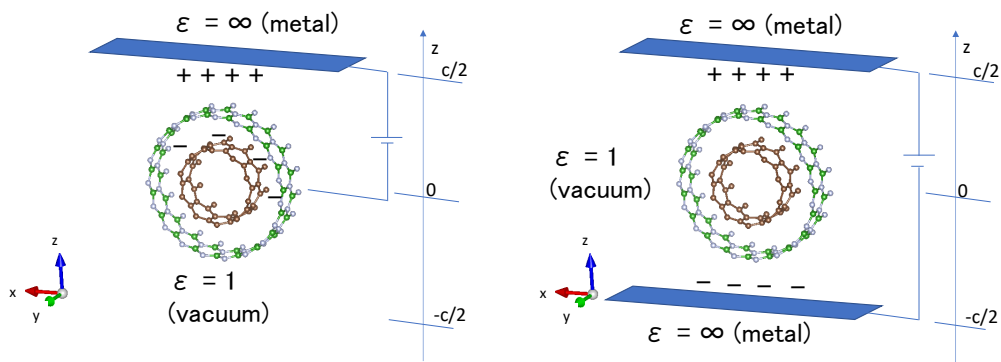


Fig. 3.7 Simulation model with external electric field using ESM method for (a) carrier accumulation by gating electrode on the top and (b) introducing electric field to electrically neutral material.

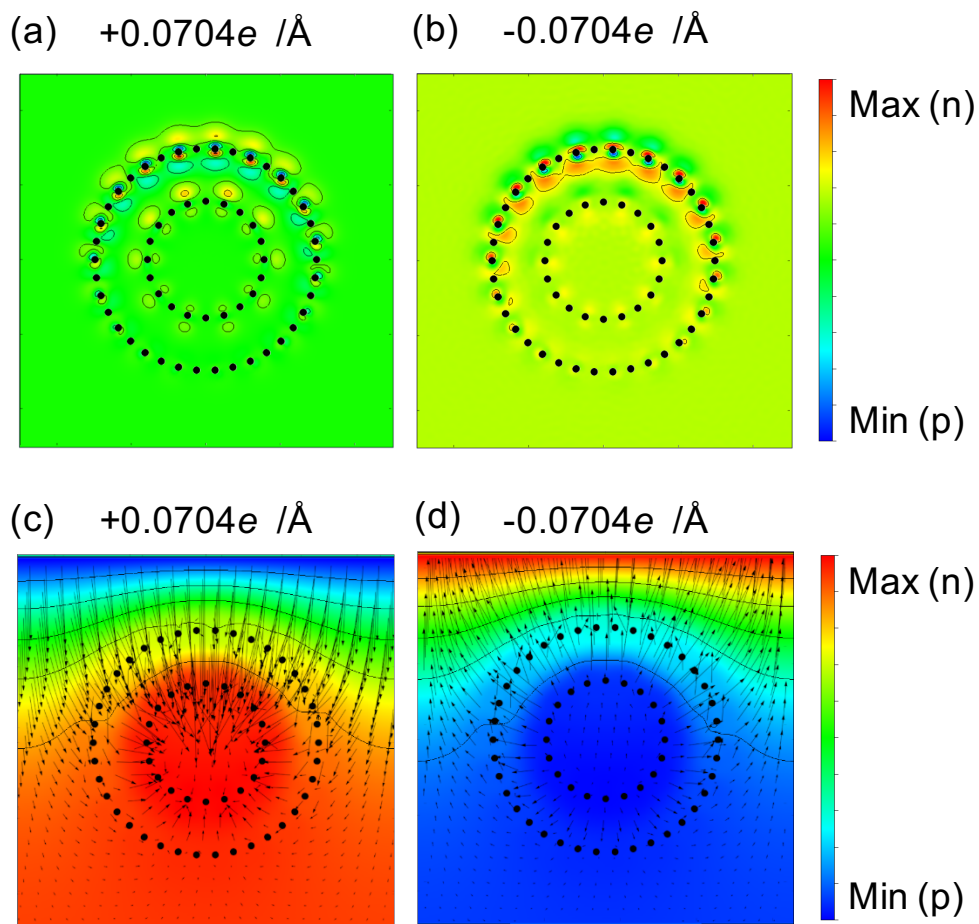


Fig. 3.8 Contour plots of the accumulated carriers in (10,0) CNT@(19,0) BNNT under (a) electron ($0.0704e / \text{\AA}$) and (b) hole ($-0.0704e / \text{\AA}$) doping. Contour and vector plots of electrostatic potential and electric field, respectively, of (c) electron and (d) hole doped (10,0) CNT@(19,0) BNNT. Black circles indicate atomic positions of CNT and BNNT.

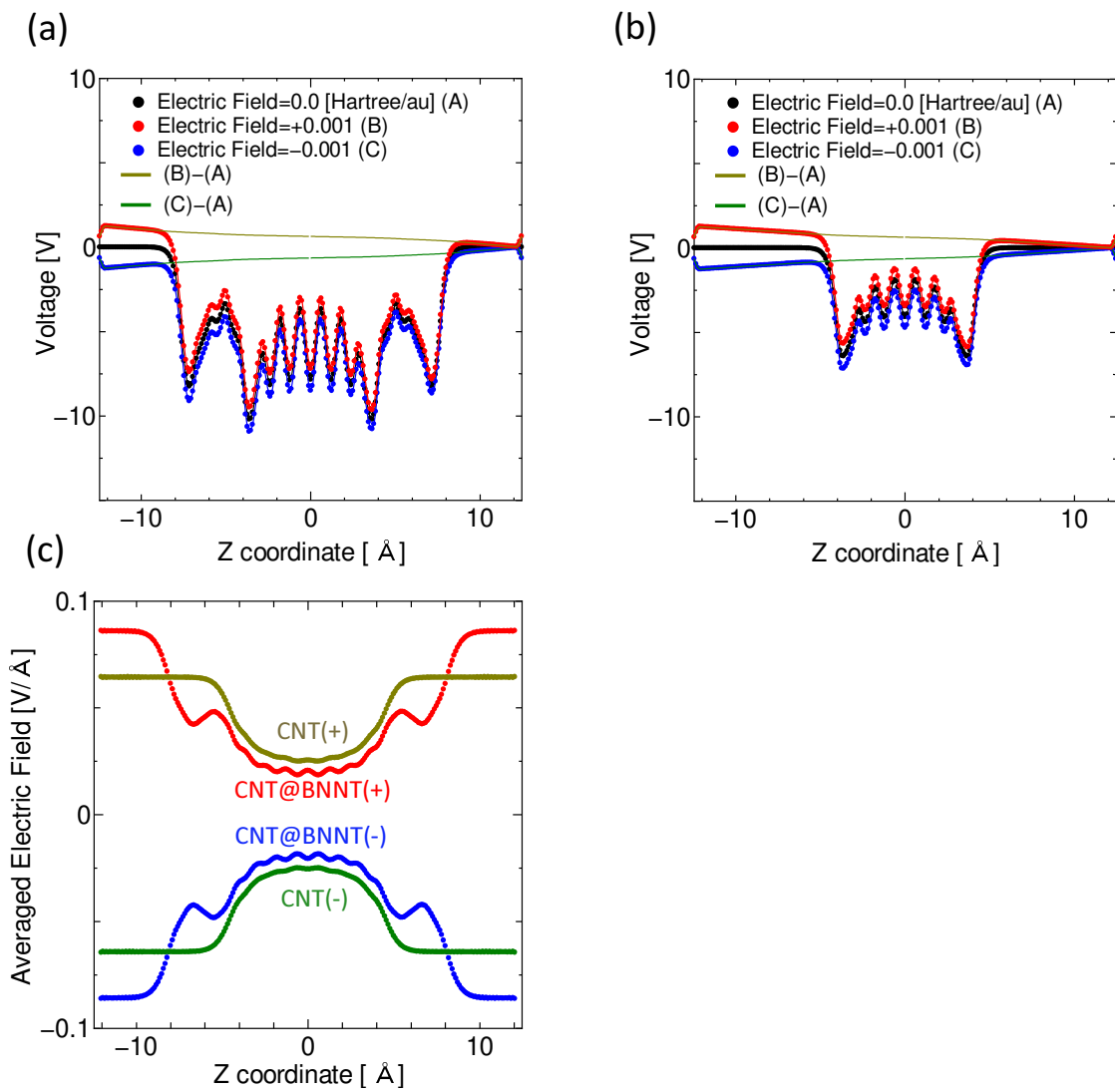


Fig. 3.9 Electrostatic potential of (a) (10,0) CNT@(19,0) BNNT, and (b) (10,0) CNT as a function of z coordinate, which corresponds to the perpendicular position to the electrode. (c) the averaged electric field of electrostatic potential by external electric field as a function of z coordinate.

3.4 本章のまとめ

CNT@BNNT は絶縁原子層の BNNT により被覆された CNT であり, FET チャンネルなどの応用が期待される. 本章では, LDA 汎関数を用いた DFT 計算により, エネルギー的安定性と電子構造について明らかにした.

CNT@BNNT のエネルギー的安定性は層間距離と積層構造に依存することが明らかとなった. ズグザグ同士の組み合わせ $(n,0)$ CNT@ $(m,0)$ BNNT において, カイラル指数差が 9 のとき, 層間距離 3.5 Å にて凝集によるエネルギー利得が最大となることがわかり, その値は -10 meV/atom 程度であった. さらにこの凝集エネルギーは積層構造にも依存し, AB(B) 積層が最も安定であることがわかった. また, 凝集エネルギーの積層構造依存性は, 2D のグラフェン-hBN ヘテロ構造よりも小さい. これはヘテロ NT では円筒構造により周方向に原子が揃わないことに起因する.

電子構造は, ほぼ CNT と BNNT の電子構造を重ねたものであり, フェルミエネルギー近傍では CNT の状態が現れている. しかし, バンドギャップにはわずかに積層構造依存の変調が見られ, AB(B) においては 70 meV 程度のバンドギャップ変調がおこることがわかった. この変調は半導体タイプに依存する構造的な歪みによる変調に似た挙動を示しており, C_{60} @CNT と同様に, PL によって実験的に計測できる可能性がある.

ESM を用いてゲート電界に対する挙動を調べた結果, 電界効果によるキャリアドープを行うことで CNT へのキャリア注入が可能であることがわかった. また, BNNT の分極によって電場が遮蔽されることがわかり, BNNT は 2 程度の比誘電率を示していた. したがって, BN は半導体 CNT チャンネルを覆う誘電体として機能する.

第四章 単層 MoS₂ NT のバンドギャップ クロスオーバー

4.1 序論

MoS₂ はナノチューブ (NT) 構造をとることが可能である。MoS₂ NT は、CNT が合成された翌年の 1992 年には多層 NT の実験的合成が報告された [64]。以降、MoS₂ NT をはじめとする無機 NT 全般は盛んに研究されている [17, 35, 65, 66]。多層 MoS₂ NT は、近年では CNT との複合材料 [34] や電子デバイス応用 [67] など、工学的利用に関する研究も行われるなど注目されている物質であるが、単層 MoS₂ NT は未だ合成されていない。

単層 MoS₂ NT について、電子構造は密度汎関数タイトバインディング (DFTB) に基づく計算 [68, 69] や DFT に基づく計算 [70] によって調べられており、半導体であることが示されている。これら先行研究では、MoS₂ NT は、ジグザグ ($n,0$) NT のみ Γ 点で直接ギャップを持ち、アームチェア (n,n) およびその他のカイラリティにおいては価電子帯端が Γ 点近傍、伝導帯端が 1D の Brillouin ゾーンの中に存在するような間接ギャップ半導体になると報告されている。また、DFTB を用いた別の報告では、ジグザグ MoS₂ NT における直接バンドギャップは価電子帯端と伝導帯端が異なるサブバンドに属しており、光学的に不活性であることが示されている [71]。

他方、2D の MoS₂ は、バルクから 2 層までは間接ギャップ半導体であるのに対し、単層では Brillouin ゾーンの K 点にギャップを持つ直接半導体であることが DFT 計算および実験の双方で示されている [31, 32]。層数の変化により間接バンドギャップと直接バンドギャップを変えることができるこの性質が注目され、2D 単層 MoS₂ はその直接バンドギャップを利用した LED などのオプトエレクトロニクスデバイスに応用されている [37]。

単層 MoS₂ NT においても、直径が非常に大きくなった場合は 2D 単層 MoS₂ の電子構造に起因する直接バンドギャップが現われることが期待される。実際に、MoSe₂ NT および、チューブ内側と外側のカルコゲン原子が異なる MoSSe₂ NT においては直径に依存した直接-間接バンドギャップクロスオーバーが DFT 計算で示されている [72]。しかしながら、MoS₂ NT に関しては直径に依存したバンドギャップクロスオーバーは示されていない。また、ナノスケールのチューブとは見なせない非常に大きな直径でのみ直接ギャップになるのではないかと推測する報告 [73] も存在し、MoS₂ NT はナノスケールの直径で直接ギャップを持たないと考えられてきた [66]。

近年、BNNT を内包するヘテロ NT である BNNT@MoS₂ において、多層 BNNT の最外層に合成されたチューブ状 MoS₂ から PL が観察された [8]。この実験結果は、単層 MoS₂ NT は直接バンドギャップを持ち、かつ光学的に活性であることを示唆している。以上のように、間接バンドギャップを持つ単層 MoS₂ NT と直接バンドギャップを持つ 2D 単層 MoS₂ の電子構造には、直径に依存したバンドギャップクロスオーバーがあると推定されるが、理論的に未だ示されていない。一方、最近の実験結果では直接バ

ンドギャップを持つことが示唆されている．そこで本章では，電子構造のより詳細な直径依存性に対して DFT に基づく計算をおこなった．

直径 1.6 から 6.8 nm までのアームチェア MoS₂ NT を調べた結果，5.2 nm において $k = 2\pi/3$ (2D の K 点に対応する波数) にて直接ギャップを有する半導体となり，この直径近傍で間接-直接バンドギャップクロスオーバーがあることを示した．また，小さい直径での MoS₂ NTs の間接バンドギャップは，チューブの曲率により導入される歪みによる電子状態の変調に起因していることがわかった．

4.2 計算条件と計算モデル

本章では，単層 MoS₂ NT に対して DFT に基づく全エネルギー計算をおこない，Purdeu-Beck-Enzerhof による GGA 汎関数 [74, 75](PBE-GGA) を用いた．Mo 原子など，*d* 電子を持つ遷移金属に対しては，電子密度の勾配が大きくなるため，一般に GGA の方が LDA よりもよい近似を与える．

カットオフエネルギーは価電子の波動関数に対し 25 Ry，擬ポテンシャルの欠損電荷密度に対して 225 Ry を用いた．SCF 計算における Brillouin ゾーンの積分点数はチューブ軸方向に 6 点，断面方向には 1 点とした．構造最適化を行い，最適構造の収束条件は，力の最大値が 0.684 eV/nm 以下に設定している．DFT 計算には STATE パッケージを用いた [60]．

MoS₂ NTs は Armchair (*n,n*) であり直径は 1.6 から 6.8 nm，対応するカイラル指数は (9,9) から (39,39) である．周期境界条件の NT 間距離は 0.9 nm とし，計算セル内の NT を孤立させている．軸方向の格子定数は 0.315 nm とした．これはバルクの MoS₂ に対する実験値 [76] である．この値を用いると，2D の単層 MoS₂ における価電子帯端のエネルギー固有値が実験値によく合う [53]．エネルギー最小を与える格子定数は 0.318~0.319 nm であり本研究の値より大きい，その値を用いると 2D 単層 MoS₂ はほぼ間接バンドギャップ半導体になり，バンドエッジの構造を適切に表現できない．

4.3 計算結果と考察

4.3.1 電子構造

Fig. 4.1 (a)-(c) に，(39,39), (9,9), (15,0) MoS₂ NT の電子構造を示す．また，各々のカッティングラインを電子構造の下に示す．電子構造を示している範囲はカッティングラインの半分であり，中心である Γ 点 ($k=0$) から第一 Brillouin ゾーン端の X 点 ($k=\pi$) までである．2D 逆格子空間上の各カッティングラインに対し，垂直に引かれた一点鎖線は，NT の 1D Brillouin ゾーン上では同じ位置に重なっている．したがって，Fig. 4.1 (a), (b) のようなアームチェア型の NT においては K 点が $k=\frac{2}{3}\pi$ の位置に重なっている．他方，Fig. 4.1 (c) に示すようにジグザグ型の NT では K 点と Γ 点が両方とも 1D の Γ 点に重なっている．Fig. 4.1 (a) に示すように，直径の大きな (39,39) MoS₂ NT は，価電子帯上端・伝導帯下端がともに $k=\frac{2}{3}\pi$ に位置する直接バンドギャップを持つ．この位置は前述の通り 2D の Brillouin ゾーンにおける K 点に対応しており，単層 MoS₂ の K 点における直接バンドギャップと同じ起源を持っている．他方，直径が小さい (9,9) MoS₂ NT の電子構造を Fig. 4.1(b) に示す．伝導帯下端は変わらずに $k = 2\pi/3$ に位置しているが，価電子帯上端は Γ 点近傍に位置し，間接バンドギャップを有している．したがって，価電子帯上端の電子状態を与える波数が直径に依存して変化することで，このようなバンドギャップの差異が生み出されている．

(9,9) に近い直径の (15,0) MoS₂ NT の電子構造を Fig. 4.1(c) に示す．こちらは価電子帯上端・伝導

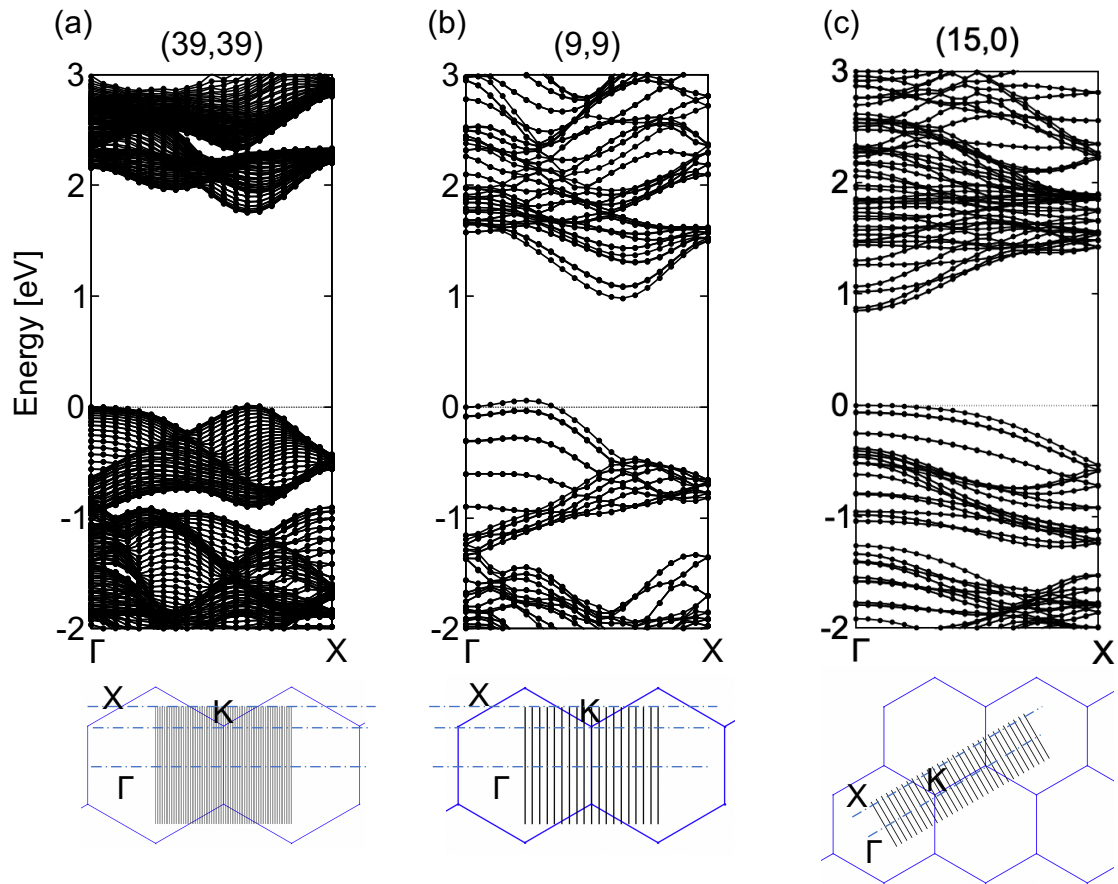


Fig. 4.1 Electronic structures of (a) (39,39) MoS₂ NT, (b) (9,9) MoS₂ NT and (c) (15,0) MoS₂ NT. The energies are measured with respect to that of the valence band edge at the Γ point. Cutting lines of the Brillouin zone for each NT are also shown below the electronic structure.

帯下端が Γ 点に位置し、直接バンドギャップを示している。この直接バンドギャップは、2D の K 点と Γ 点が両方とも 1D の Γ 点に畳まれるジグザグ型 NT の Brillouin ゾーン の性質によって形成されている。しかしながら、先行研究では、このようなジグザグ型の直接バンドギャップは周方向の波数が異なっており、電子の遷移が許容されず光学的に活性ではない [71]。

以上のように、アームチェア MoS₂ NT の価電子帯上端の波数が直径に依存しており、直径が大きくなるにしたがって 2D の単層 MoS₂ に漸近していくことが明らかになった。

4.3.2 バンドギャップクロスオーバー

バンドギャップクロスオーバーが起こる直径を調べるために、価電子帯の最高占有分枝における Γ 点近傍のピークの固有値, E_0^{HO} および $k = 2\pi/3$ 近傍のピークの固有値 E_K^{HO} の直径依存性を解析した. Fig. 4.2(a) に, この2つのピークにおけるエネルギーの差, $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ の NT 直径依存性を示す. $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ は単調に直径 D とともに増加し, 5.0 nm のあたりで 0 と交わる. したがって, 直径 5.0 nm 以上の NT は 波数 $k = 2\pi/3$ 近傍 にて直接ギャップを有する半導体になっていることがわかる. 直径 5 nm 以上において, このエネルギー差は直径の増加に対して非常にゆっくりと増加する. Fig. 4.2(a) に青い点線で示した 2D 単層 MoS₂ の値と比較して, NT の $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ は直径 6.8 nm においても 0.1 eV 程度の小さくなった.

バンドギャップの直径依存性を Fig. 4.2(b) に示す. ここでは, $k = 2\pi/3$ 近傍における価電子帯端と伝導帯端の差 ΔE_K と価電子帯端を Γ 点近くのピークに持つ間接バンドギャップ ΔE_0 を比較する. どちらの値も, 直径が小さい場合は低くなっており, この変化傾向は直径 5 nm 以下における先行研究 [72] と傾向が一致している. 直径が 5.2 nm 未満の場合, ΔE_0 は ΔE_K より小さくなり, 間接バンドギャップになる. 一方で 5.2 nm 以上では ΔE_K の方が値が小さくなり, 直接バンドギャップを示す. また, $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ と同様に $\Delta E_K, \Delta E_0$ の直径依存性も直径 4.0 nm 以上では極めて緩やかになっている.

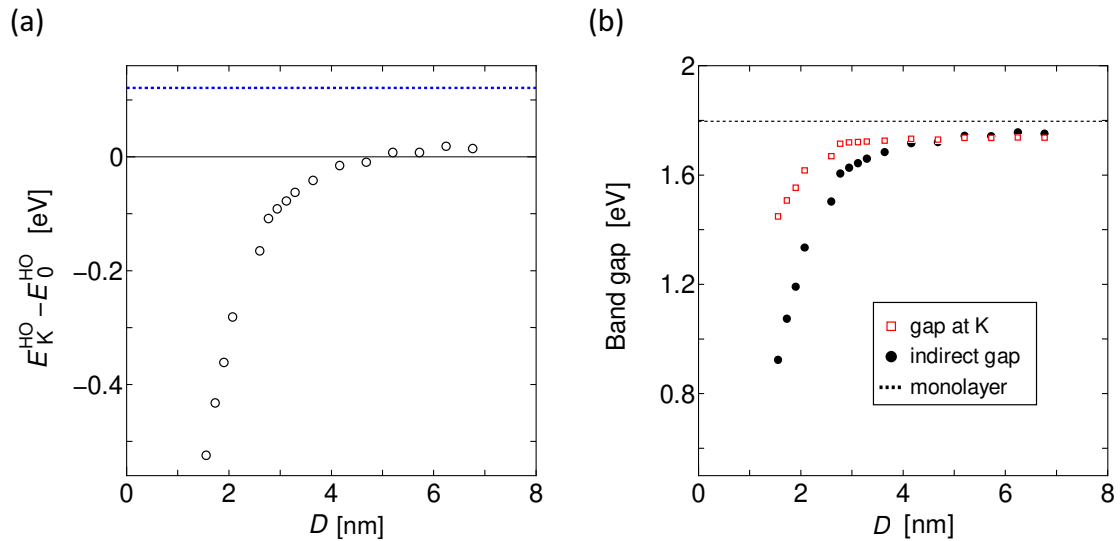


Fig. 4.2 (a) Energy difference between valence band peaks, $E_K^{\text{HO}} - E_0^{\text{HO}}$, as a function of diameter, D , of MoS₂ NTs. (b) Band gap of armchair MoS₂ NT as a function of diameter. The dotted lines indicate the value for monolayer MoS₂ sheet.

4.3.3 曲率による電子構造への影響

Fig. 4.3(a), (b), (d) に, S-S, Mo-S, Mo-Mo 原子間の最近接距離の直径依存性を各々示す. Fig. 4.3(a) において, S-S 原子間距離は, 外側 S-S 同士, 内側と外側の S-S, 内側の S-S 同士各々の最近接距離の三種類に分類されている. ここで, 点線は 2D の MoS₂ における S-S 間の最近接距離を示している. 外側 S-S 距離は NT の曲率によって伸長し, 内側 S-S 距離は圧縮されている一方, 内側と外側の S-S 距離はやや圧縮されているもののあまり変化していない. 変形は NT 直径 D が大きくなるにつれて解消されている. また, 外側の伸長による変形量は内側の圧縮による変形よりも大きい. これは, 変形量が同じ場合, 距離を縮めるほうがエネルギー的に不安定となることに起因すると考えられる. Fig. 4.3(b) には Mo-Mo の最近接距離を示す. NT では 2D に比べ距離が伸長している. また, 曲率が大きくなるにつれてこちらも小さくなる傾向にあるものの, 直径 3 nm 以上ではほとんど変化がない結果となった. Fig. 4.3(c) に, アームチェア MoS₂ NT のチューブ断面の一部を示す. アームチェア型の場合, Mo-S の結合はチューブ軸方向に垂直なものと同様にないものが 2 つずつある. これらによって, Mo-S 結合は 4 種類に分類することができる. ある Mo 原子に対して, 前者の結合を作り, チューブ外側に位置するものを S1_{out}, チューブ内側に位置するものを S1_{in} と区別し, また同様に後者の結合を作る S 原子を S2_{out}, S2_{in} と定義する. Fig. 4.3(d) に, 4 種類の Mo-S 結合距離の NT 直径依存性を示す. ここで, 外側の S 原子に対する Mo-S 結合に関しては, 曲率により伸長される. 反対に内側の Mo-S 結合に関しては曲率により圧縮されている. どちらの歪みも直径の増加とともに減少し, 解消される傾向にある. しかし, その変形の程度において, 外側の S 原子との Mo-S 結合の伸長は, 内側の S 原子との Mo-S 結合の圧縮よりも大きい. また, Mo-S 結合の向きに依存した変化では, 内側の S 原子との結合による圧縮において, Mo-S1_{in} と Mo-S2_{in} 結合であり変化はない. 他方, 外側の Mo-S2_{out} における伸びもそれらとあまり変わらない大きさである. しかし, Mo-S1_{out} における伸びは顕著に大きく他の結合の 3~4 倍程度となった.

以上のように, MoS₂ NT は周方向の曲率によって, チューブ外側において引張り歪み, 内側で圧縮歪みを有している. 原子間距離を比較すると, チューブ外側の引張りによる伸長のほうが大きい. 他方, 2D の単層 MoS₂ では, 歪みに対して電子構造は敏感に変調することがわかっており [18, 77, 78], NT の場合も, この歪みによる変形が電子構造に影響を及ぼしていることと考えられる. Fig. 4.4 に, 3 種類の格子定数 a における 2D 単層 MoS₂ の電子構造を示す. Fig. 4.4(a) が $a=0.310$ nm で圧縮している格子, Fig. 4.4(b) が $a=0.315$ nm で平衡状態の格子, Fig. 4.4(c) が $a=0.320$ nm で伸長させた格子に対する電子構造を各々表している. これら各格子において, 価電子帯のピークの相対的な高さは格子定数に依存して変化している.

Fig. 4.5(c) に, 単層 MoS₂ における $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ の直径依存性を示す. 格子定数の伸長に対して値は減少し, $a=0.318$ より大きいところでは負となる. したがって, 単層 MoS₂ の格子を伸長し 1% 程度の引張り歪みを与えると間接バンドギャップとなる. 引張り歪みに対する, Γ 点における価電子帯端の相対的な高エネルギーシフトは, 波動関数の空間分布によって理解することができる [18]. Fig. 4.5(a),(b) に, E_0^{HO} および E_K^{HO} に対応する波動関数の等電子密度面をそれぞれ示す. Fig. 4.5(a) に示す Γ 点の状態は Mo の d_z および S の p_z 軌道由来の成分が多く, それら MoS₂ シート面外方向の電子による結合性軌道を形成している. 他方, Fig. 4.5 (b) の K 点の状態では Mo の面内の d 軌道成分が多い. このような波動関数の空間分布の違いから, 両者は歪みに対する感度が異なることが示唆される. 一方, 核によるポテンシャル壁に束縛された電子は, 格子が大きくなることでその中の電子のエネルギー準位が下がると単純な井戸型ポテンシャルからの類推から示唆される. したがって, K 点の波動関数は, 引張り歪みによ

り低エネルギーシフトしており、Mo-S 結合距離の変化に対して Γ 点における状態よりも敏感であることが、Fig. 4.5(c) に示すような引張り歪みによる間接バンドギャップ化の起源となっていると考えられる。

Fig. 4.5(d) に、2D 単層 MoS₂ の Mo-S 結合距離と MoS₂ NT の Mo-S_{2out} の距離に対する $E_0^{\text{HO}} - E_K^{\text{HO}}$ の変化を示す。NT の場合も、曲率によるチューブ外側の引張り歪みによって E_K^{HO} が低エネルギーシフトしており、2D MoS₂ における Mo-S 結合の伸長による E_K^{HO} の低エネルギーシフトと同様の振る舞いを示している。

以上のように、曲率による外側の Mo-S 結合への引張り歪みにより E_K^{HO} が低エネルギーシフトしており、直径の小さい MoS₂ NT における間接バンドギャップの起源となっていることが明らかとなった。

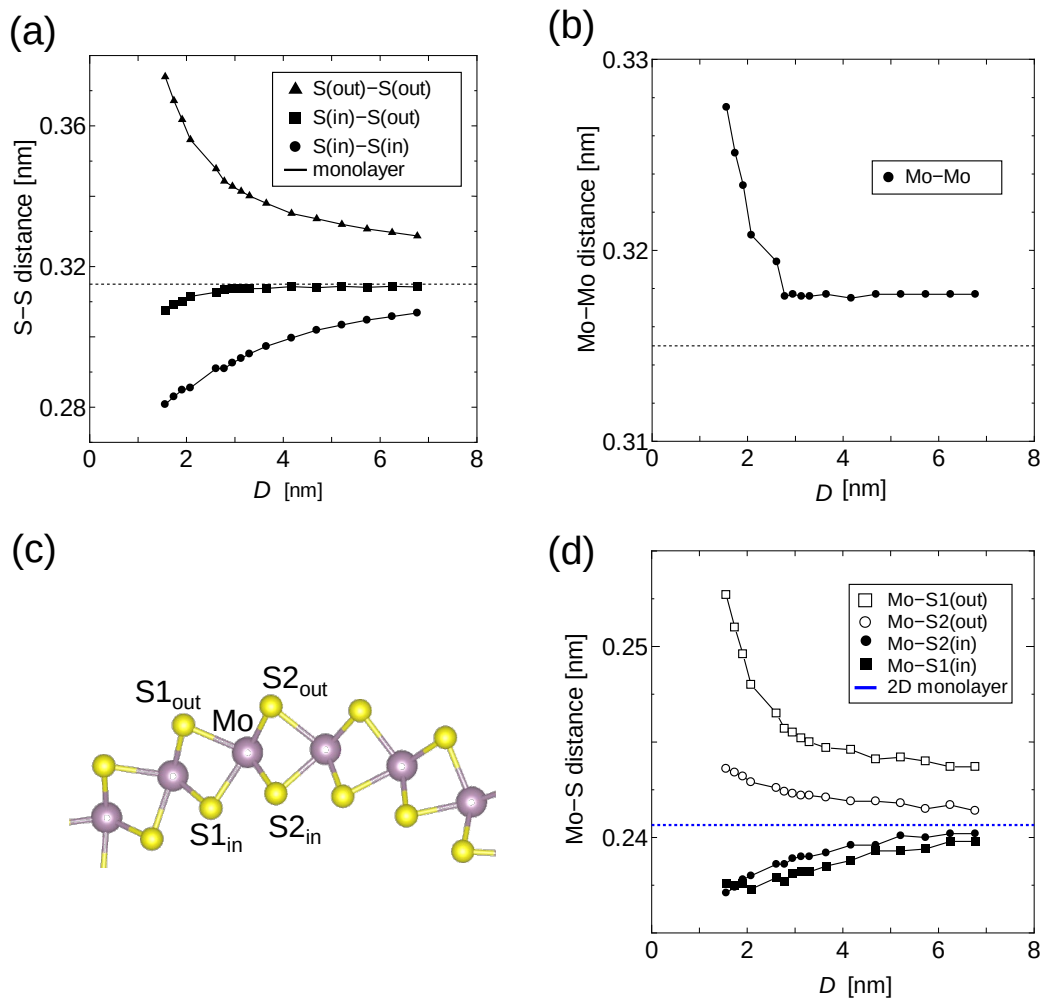


Fig. 4.3 (a) S-S distance, (b) Mo-Mo distance as a function of the MoS₂ NT diameter. (c) An atomic arrangement of an MoS₂ NT. Yellow and purple balls indicate S and Mo atoms, respectively. (d) Mo-S distance as a function of the MoS₂ NT diameter.

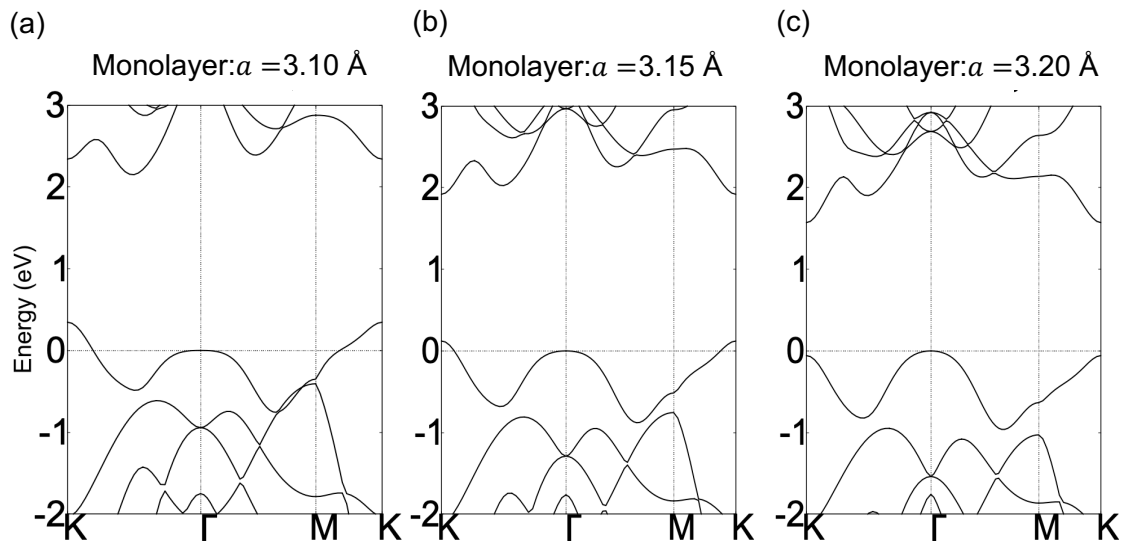


Fig. 4.4 Electronic structures of monolayer MoS₂ with (a) compressed lattice ($a=3.10 \text{ \AA}$), (b) equilibrium lattice ($a=3.15 \text{ \AA}$) and (c) tensiled lattice ($a=3.20 \text{ \AA}$).

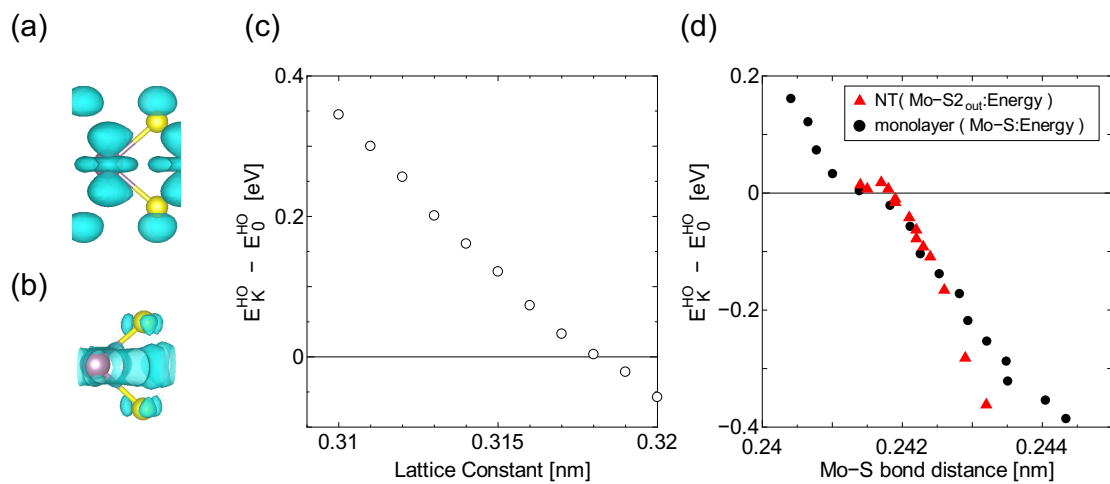


Fig. 4.5 (a) Isosurface of wavefunction of monolayer MoS₂ at the Γ point. (b) Isosurface of wavefunction of monolayer MoS₂ at the K point. (c) Energy difference between valence band peaks, $E_K^{\text{HO}} - E_0^{\text{HO}}$, of monolayer MoS₂ as a function of the lattice constant. (d) $E_K^{\text{HO}} - E_0^{\text{HO}}$ as a function of Mo-S bond distance for monolayer MoS₂ and Mo-S2_{in} (denoted in Fig. 4.3 (a)) distance for armchair MoS₂ nanotubes.

4.3.4 MoS₂ NT の歪みエネルギー

NT 状物質は、円筒構造の曲率もたらす歪みにより、対応する単層の原子層物質よりもポテンシャルエネルギーが高くなる。この差は歪みエネルギーと呼ばれ、以下の式 (4.1) で表される。

$$E_{\text{strain},(n,m)} = E_{\text{tube},(n,m)} - E_{\text{plain}} \quad (4.1)$$

ここに、 $E_{\text{tube},(n,m)}$ は (n,m) の NT に対する一原子当たりのエネルギー、 E_{plain} は平面構造に対する一原子当たりのエネルギーである。この、単位原子あたりの歪みエネルギーは、初歩的な材料力学 [79] を用いて以下のように見積もることができる。原子層を厚さ t の一様な弾性体とみなすと、長さ T のユニットセルあたりの断面二次モーメント I は

$$I = \frac{t^3 T}{12} \quad (4.2)$$

ここで、曲率半径 ρ と曲げモーメント M との関係は Young 率 E の理想的な梁において

$$M = \frac{-EI}{\rho} \quad (4.3)$$

であるから、直径 D_t の円筒に曲げた場合ユニットセルあたりの弾性歪みエネルギー E_σ は長さ $l = \pi D_t$ の梁を曲率半径 $\rho = 2/D_t$ になるように一様に曲げたものとみなして、

$$E_\sigma = \int_0^l \frac{M^2}{2EI} dx = \frac{\pi E t^3 T}{6 D_t} \quad (4.4)$$

ユニットセルの原子数 $2N = 2lT/\sqrt{3}a^2$ で割ると、

$$\frac{E_\sigma}{2N} = \frac{\sqrt{3} E t^3 a^2}{24 D_t^2} \quad (4.5)$$

この値は直径 D_t の二乗に反比例しているが、実際にこの依存性は種々の NT の歪みエネルギーの直径依存性をよく表しており、CNT[80], BNNT[15] で理論計算で示されているほか、MoS₂ NT についても多数の報告 [8, 68–70] がある。Fig. 4.6(a) に示すように、本研究の結果も $1/D_t^2$ に対してほぼ比例関係にあり、弾性体による近似がよく合っていることがわかる。また、Fig. 4.6(b) にて比較するように、先行研究における計算ともよく一致している*1。

*1 Xiang *et al.* (2020)[8] の SW (Stillinger-Weber) ポテンシャルによる結果は、直径が小さい場合には計算に用いた経験的ポテンシャルの特性によってその他の報告から外れた値になっている。

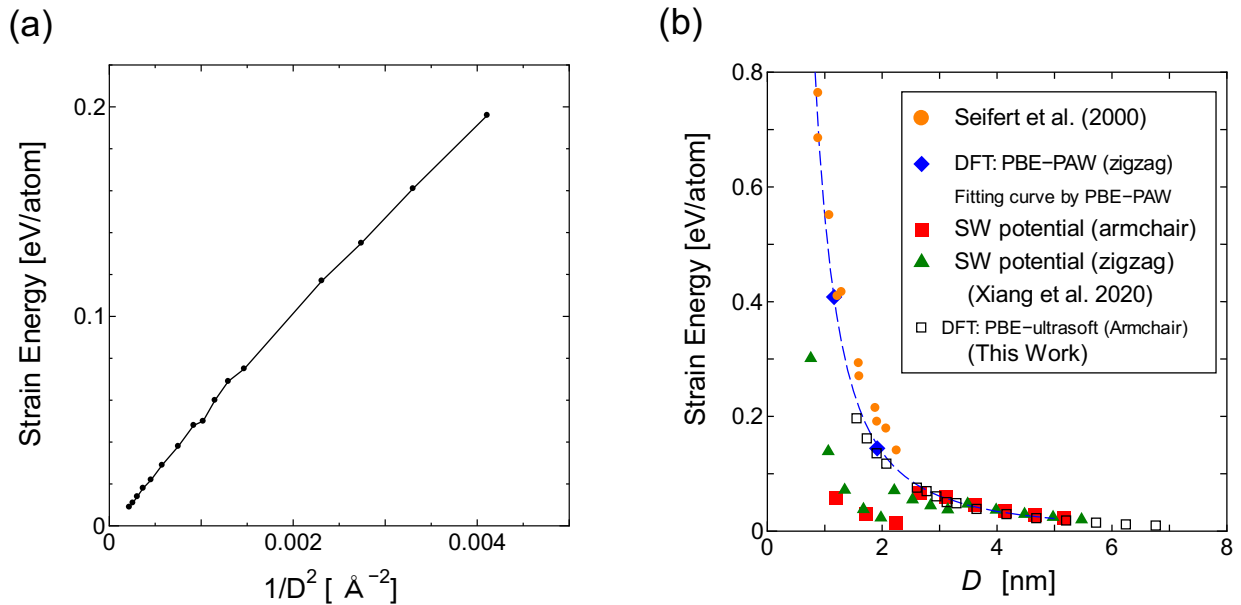


Fig. 4.6 Strain energy of MoS₂ NT as a function of (a) squared inverse of the diameter, for armchair NTs of this work and (b) comparison with results with other works[8, 68].

4.4 本章のまとめ

GGA-PBE による DFT 計算で, armchair MoS₂ NT の電子構造を直径 1.6-6.8 nm の範囲で調べた. 本章の計算では NT 直径 5.0 nm 以下では間接バンドギャップ半導体となり, それ以上では 2D Brillouin ゾーンの K 点に由来する $k = 2\pi/3$ にて直接バンドギャップを有する半導体となるクロスオーバーを観察した. これは直径が大きくなるにしたがって 2D 単層 MoS₂ へと電子構造が漸近していく効果によるものである.

また, MoS₂ NT の構造を解析すると, 曲率によって NT の外側に位置する Mo-S 結合に引張歪みを生じていた. この歪みの影響で, 2D 単層 MoS₂ と同様に価電子帯端の K 点近傍のピークが低エネルギー側にシフトする. この歪みによる電子構造の変調が, 直径の小さい NT での間接ギャップ化の起源である.

直径の大きな MoS₂ NT におけるこの直接バンドギャップは, 2D 単層 MoS₂ の電子構造に由来し, 光学活性であることが示唆される. また, 直径大で曲率による構造変化が小さくなることはカイラリティに依らないため, 直接-間接バンドギャップクロスオーバーは一般のカイラリティの MoS₂ NT でも起きると推測される.

MoS₂ NT が直接バンドギャップを持つことで, 光電デバイスやバレートロンニックデバイスなどへの応用が期待できる.

第五章 MoS₂ NT バンドルのカゴメバンド

5.1 序論

ナノチューブ状物質は、相互作用により凝集する。凝集したナノチューブはジャンクションやバンドル(束)を形成してネットワーク構造として自立した薄膜や糸(ヤーン)を形成可能である。CNT の場合にはこのような薄膜 [81, 82] やヤーン [83] の作製および応用が多く研究されている。CNT 薄膜はディスプレイやフレキシブルデバイスに応用可能な薄膜トランジスタ [84, 85] や太陽電池の透明電極 [86, 87] として注目されており、他方、CNT ヤーンは導電性のケーブルの候補材料 [88] や CNT の高い機械的強度を生かした構造材料 [89] として期待されている。このように CNT をはじめとするナノチューブのネットワーク構造は工学的応用が期待される一方で、CNT の集合体においては一本の CNT とはその物性が異なることが報告されてきた。例えば、CNT 薄膜の場合、金属 CNT を含むものでも全体で電気伝導の温度依存性は半導体的特性を示すことや、電気伝導率 [90]・熱伝導率 [91] は孤立した CNT と比べると低下することが報告されており、凝集による相互作用や、ネットワークの分断によってナノチューブ固有の物性変調が誘起されることが報告されている。そして、このような現象の物理的な起源が注目されている。

CNT のネットワーク複合体に対する理論的な解析として、マクロな電気伝導性に関するモデル計算が電子回路への応用を念頭に研究されてきた [92] 一方、ミクロな理論計算の対象として、チューブ面内方向に単一カイラリティの CNT が並んだ結晶の電子構造が報告されている [27, 93, 94]。このようなバンドル結晶の構造を、(10,0) CNT および (9,9) MoS₂ NT に関して Fig. 5.1(a), (b) にそれぞれ示す。このようなバンドル結晶(以下本章では単にバンドルとも言う)の六方格子の逆格子ベクトルと Brillouin ゾーンを Fig. 5.1(c) 示す。ここで、 \mathbf{b}_1 および \mathbf{b}_2 が NT 断面方向の波数ベクトル、 \mathbf{b}_3 が NT 軸方向に対応している。

CNT バンドルでは、NT 間の波動関数の重なりによって、NT 断面方向の波数に対してエネルギーバンドが有意な分散を持つ。半導体 CNT のバンドルでバンドギャップがこの NT 面内の分散によって消失する [94] ことや、金属 CNT のバンドルにおいて配置角度に依存して擬ギャップが形成される [27] こと、伝導帯の自由電子的状态が低エネルギーシフトする [93] などの報告があり、CNT 以外のナノチューブに関しても、バンドルにより物性が変調することが期待される。

本章では、MoS₂ NT のバンドルによる電子構造の変調を計算した。その結果、面内のエネルギー分散関係にカゴメバンドと呼ばれる、フラットバンドとディラックバンドから成る特殊な電子系がみられた。このカゴメフラットバンドは後述するように、遍歴電子系に関わる磁性現象の起源でもあり、スピントロニクスなどへの応用可能性も期待される。

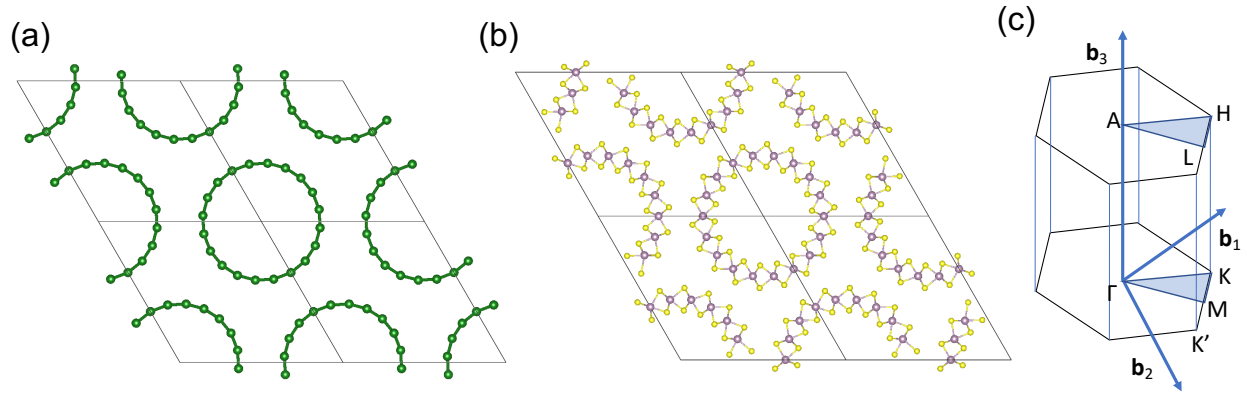


Fig. 5.1 Geometric structure of (a) (10,0) CNT bundle, (b) (9,9) MoS₂ bundle and (c) Brillouin zone of reciprocal lattice of a hexagonal lattice.

5.2 計算手法とモデル

本章では4章と同様にGGA-PBE汎関数を用いた。SCF計算におけるBrillouinゾーンの積分点数は波数空間の各々の方向に対し $(N_{k_x}, N_{k_y}, N_{k_z}) = (2, 2, 6)$ とした。

MoS₂ NTバンドルはアームチェア(9,0)およびジグザグ(15,0)が、Fig. 5.1(b)に示すように六方稠密に配列されたバンドルで、NT軸方向にも周期境界条件を課し、その周期はアームチェアに対して0.315 nm、ジグザグに対して $0.315 \times \sqrt{3} = 0.546$ nmとした。構造最適化は孤立NTに対しておこなった。力の最大値に対する条件は3章・4章と同様で0.684 eV/nm以下である。計算にはSTATEパッケージを用いた[60]。

5.2.1 バンドルにおける NT 間の層間距離

本研究では, NT 間距離 D を 0.3 ~ 0.4 nm で変化させて, 電子構造の距離依存性を調べた. Table 5.1 に, 本研究における MoS₂ NT バンドルの構造について, NT 間距離 D , NT 直径 d と断面方向の格子定数 a , NT 直径 d と最近接の NT 間 S-S 原子間距離をまとめる. 最近接の NT 間 S-S 原子間距離について NT の配置角度は, 5.3.2 の定義を用いて $\theta=0^\circ$ とした. ここに, 格子定数 a は, NT 間距離 D をパラメータとして, 以下式 (5.1) に従い設定した. NT の各原子の x 座標の最大値と最小値をそれぞれ x_{\max} , x_{\min} とし, y 座標の最大値と最小値をそれぞれ y_{\max} , y_{\min} とする. これらの値を用いて, 格子定数 a を

$$a = \max(x_{\max} - x_{\min}, y_{\max} - y_{\min}) + D \quad (5.1)$$

にとる. ここに, $\max(a, b)$ は集合 $\{a, b\}$ の最大値を与える関数とする.

一方, 2D bilayer MoS₂ の最安定層間距離は, van der Waals 補正汎関数 vdW-DF2[95, 96] を用いると, AB スタッキングで 0.3 nm, 38° twisted スタッキングで 0.33 nm であり [97], 実験から推定されるバルク MoS₂ の層間距離は 0.3 nm である*2. したがって, 本研究の D の値はそれらの近傍である.

Table. 5.1 Inter-tube distance D , NT diameter d , the lattice constant normal to NTs a and nearest inter-tube S-S spacing for (9,9) and (15,0) MoS₂ NT bundles.

(9,9)	D (nm)	d (nm)	a (nm)	nearest intertube S-S (deg=0°) (nm)
	0.30	1.95	2.26	0.35
	0.35	1.95	2.31	0.39
	0.40	1.95	2.36	0.44
(15,0)	D (nm)	d (nm)	a (nm)	nearest intertube S-S (deg=0°) (nm)
	0.30	1.94	2.22	0.41
	0.35	1.94	2.27	0.44
	0.40	1.94	2.32	0.48

*2 実験 [76] では, AB スタッキングの面内方向の格子定数 $c = 1.23$ nm であり, S-S 間の厚みを 4 章の計算の値 0.315 nm と仮定すると, $(1.23 - 2 \times 0.315)/2 = 0.3$ nm と考えられる.

5.2.2 カゴメバンド

Fig. 5.2 (a) に実空間でのカゴメ格子を示す. この図の点 A,B,C ように, カゴメ格子は平行四辺形のユニットセル内にある 3 種類の頂点から成る. カゴメ格子上の電子系は特異な分散関係を持ち, カゴメバンドと呼ばれる. カゴメバンドは, フラットバンドと Dirac バンドから成り立つ [Fig. 5.2 (b)]. このフラットバンドは電子の局在によるものではなく, 遍歴する電子の波動関数の重なりにより形成されている点でユニークな電子状態である. このフラットバンドが電子に部分的に占有された場合, その高い状態密度による不安定性から, 磁性基底状態などを生み出す [98]. 低次元ナノ物質においては, 炭素 [99], あるいは炭化水素 [100] のナノシート構造にカゴメ格子状の構造を持たせることでカゴメバンドが発生することが予言されている. 本章では, 次頁以降で述べるように, MoS₂ NT バンドルの面内分散 に対してカゴメバンドがみられた.

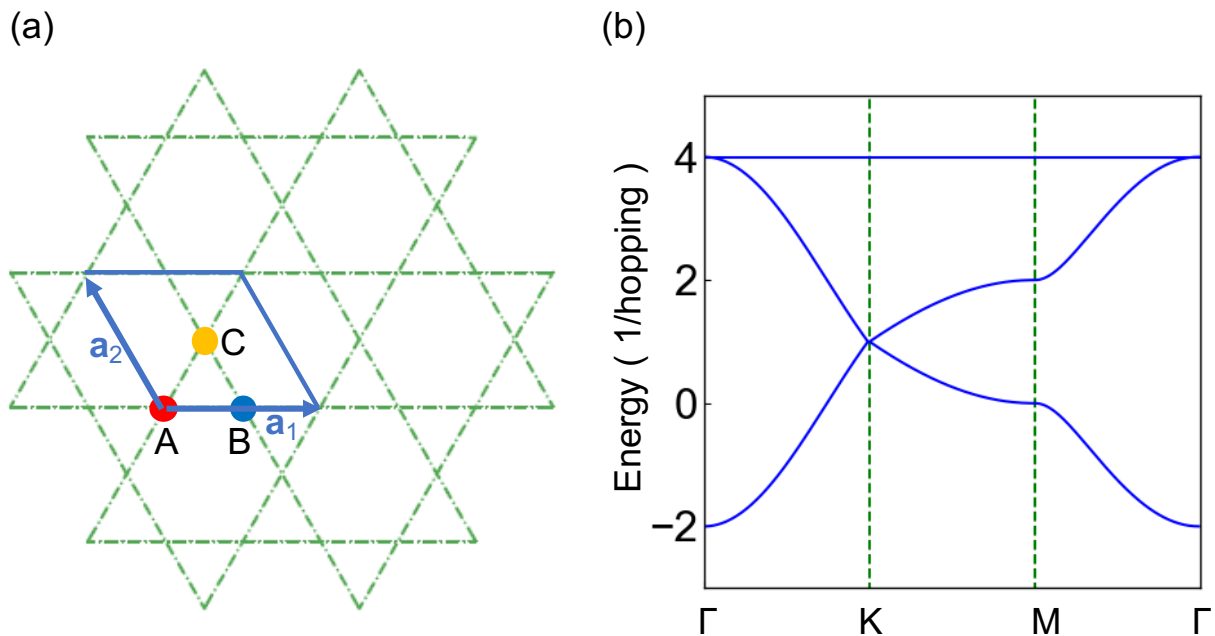


Fig. 5.2 (a) Structure of Kagome lattice in real space, where vector \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 are primitive transition vectors and the blue frame shows a hexagonal lattice. The blue, red, yellow circles indicate three discrete atomic sites in the unit cell. (b) Electronic structure of Kagome lattice calculated by single orbital tight-binding[101].

5.3 結果と考察

5.3.1 電子構造の壁間距離依存性

NT 間距離を変化させた際のアームチエア (9,9) MoS₂ NT バンドルの電子構造を, Fig. 5.3(a), Fig. 5.3(c), Fig. 5.3(e) に示す. NT 間距離は各々 0.3, 0.35, 0.4 nm である. チューブ面内の波数方向で, バンドが大きく分散をもっており, NT 間の波動関数の重なりが無視できないことを示している. いずれの NT 間距離に対しても価電子帯端近傍にカゴメバンドが形成されており, Γ 点における価電子帯のエネルギー固有値は上から二重縮退しているカゴメバンドの状態, 縮退していない状態, 二重縮退しているカゴメバンドを含む状態となっている. これらのエネルギー固有値を E_1, E_2, E_3 とすると, カゴメバンドの分散の幅を $\Delta E = E_1 - E_3$ で見積もることができる. 分散の幅は $D = 0.3, 0.35, 0.4$ nm に対して各々 $\Delta E = 0.48, 0.39, 0.33$ eV となり, NT 間距離の増加に伴い小さくなっていることがわかる. 分散幅が減少する理由は, NT 間距離が大きいと波動関数の重なりが小さくなっているためである.

一方, 同様に NT 間距離を変化させた際のジグザグ (9,9) MoS₂ NT バンドルの電子構造を, Fig. 5.3(b), Fig. 5.3(d), Fig. 5.3(f) にそれぞれ示す. (9,9) と同様に, (15,0) においても明瞭なカゴメバンドが価電子帯端に形成されていることがわかる. 分散幅は $D = 0.3, 0.35, 0.4$ nm に対して各 D の下で $\Delta E = 0.38, 0.33, 0.29$ eV となった. 同じ D を持つ (9,9) より 0.1 ~ 0.04 eV 程度小さくなっており, Table 5.1 に示した NT 間の最近接 S-S 間距離が (15,0) のほうが 20 ~ 10% 程度大きいなど, NT 間の原子間距離が遠くなっていると整合している.

5.3.2 バンドルの配置角とカゴメバンド

CNT バンドルは, NT 同士の相対的な配置角によって電子構造が変化することが報告されている [27]. 2D の原子層において電子構造がスタッキングに依存することと同様に, 配置角度によって近接する NT 間の原子同士の位置関係が変化するためである. 本研究でも, MoS₂ NT バンドルの電子構造について配置角依存性を調べた. Fig. 5.4 (a) に示すように, NT 間距離 $D=0.3$ nm の (9,9) MoS₂ NT バンドルに対して, 一つの Mo 原子が格子の $y = 0$ の面上にある状態を配置角 $\theta = 0^\circ$ とする. ここから NT が回転している場合, この Mo 原子と NT 中心との成す角として θ を定義する. 例として $\theta = 10^\circ$ の場合を Fig. 5.4(b) に示す.

Fig. 5.6 (a)-(j) に, $\theta = 2^\circ \sim 20^\circ$ までの電子構造を 2° 刻みに示す. カゴメバンドはどの角度でもはっきりと確認された. その一方, 配置角によってバンド分散幅は 0.2 eV ほど変化している. この分散幅の変調は, 原子同士の相対的な距離が変化していることによる波動関数の重なりの変化が原因である. Fig. 5.5 に, 配置角 θ によるバンド幅 ΔE と NT 間の最近接 S-S 原子間距離の変化を示す. NT 間の S-S 原子が接近する配置角において分散幅は大きくなっており, 遠くなる配置角では分散幅は小さくなっている. したがって, カゴメバンドの分散幅は, NT 外側の S 原子の波動関数の重なり影響を大きくうけていることがわかる.

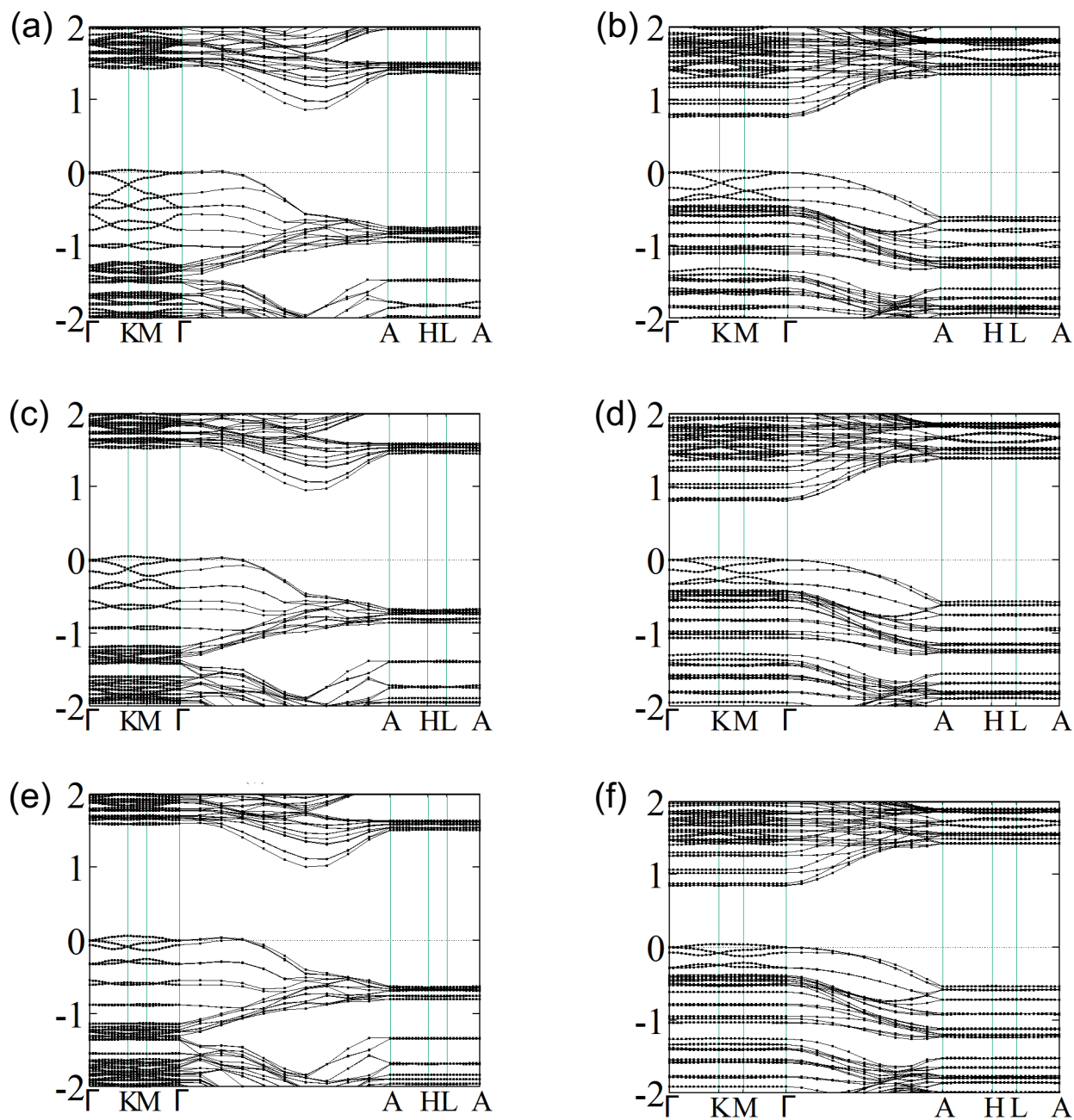


Fig. 5.3 Electronic structures of bundles of (a) (9,9) MoS₂ NT, with $D=0.3$ nm, (b) (15,9) MoS₂ NT, with $D=0.3$ nm, (c) (9,9) MoS₂ NT, with $D=0.35$ nm, (d) (15,9) MoS₂ NT, with $D=0.35$ nm, (e) (9,9) MoS₂ NT, with $D=0.40$ nm and (f) (15,9) MoS₂ NT, with $D=0.40$ nm. The energy is measured from the highest branch of the valence electron at the Γ point.

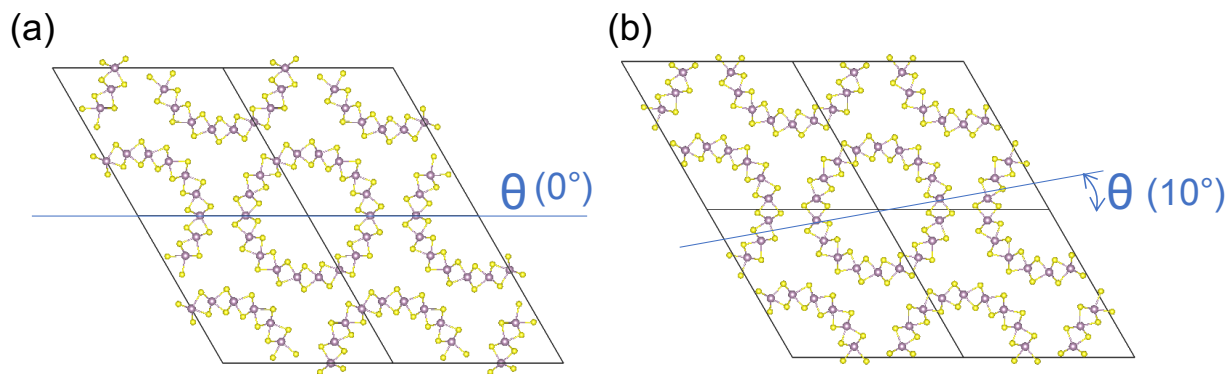


Fig. 5.4 Structures of bundles of (9,9) MoS₂ NTs with rotational position (a) 0°, (b) 10°.

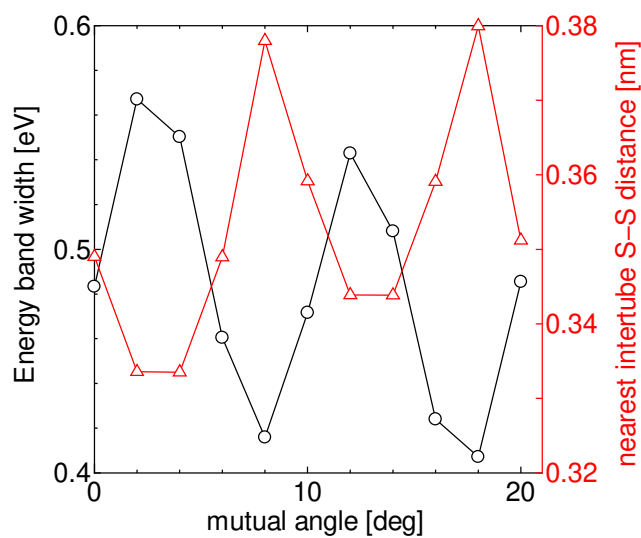


Fig. 5.5 Width of Kagome band and nearest inter-tube S-S distance in (9,9) MoS₂ NT bundle as a function of rotational angle θ .

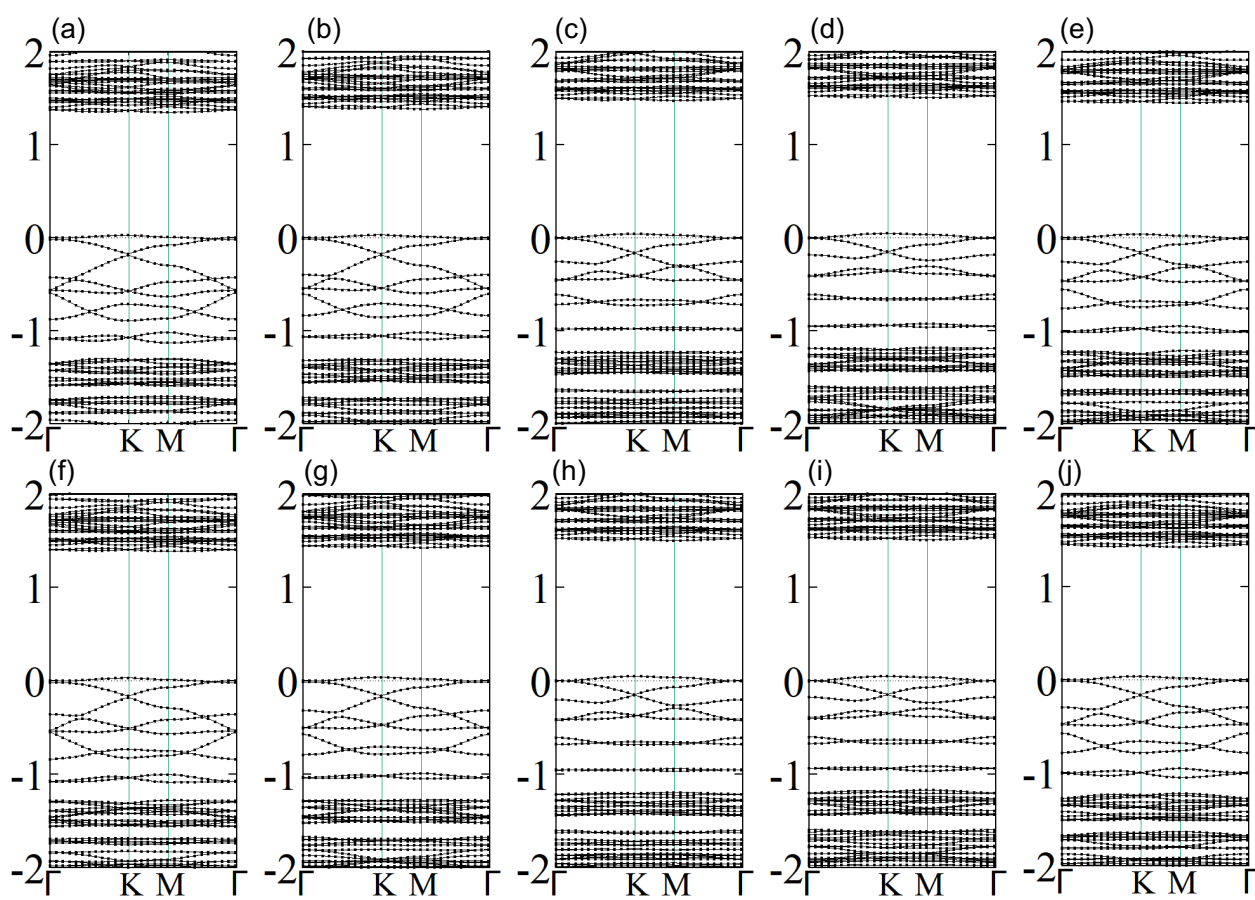


Fig. 5.6 Electronic structures of bundles of (9,9) MoS₂ NTs with rotational angle $\theta =$ (a) 2° , (b) 4° , (c) 6° , (d) 8° , (e) 10° , (f) 12° , (g) 14° , (h) 16° , (i) 18° and (j) 20° .

5.3.3 フェルミエネルギー近傍の波動関数

前項 5.3.2 にて、カゴメバンドが S 原子由来の波動関数の重なりに由来することが示唆された。これを確認するために、(9,9) バンドルの、 Γ 点での価電子帯端付近の波動関数を解析する。ここで、NT 間距離は $D = 0.3$ nm, 配置角は 0° としている。Fig. 5.7 に、価電子帯上端から 3 本の状態について、波動関数の等高線図を示す。等高線図上の黒点は原子位置をあらわす。Fig. 5.7 (a) は二重縮退した最高占有状態であり、Fig. 5.7 (b) はその直下、Fig. 5.7 (c) はさらにその直下の二重縮退した状態であり、これらがカゴメバンドの分散内に入っている。これらの波動関数において、NT 外側の S 原子の p 軌道が NT 間で有意な重なりを有し、さらに 3 回対称な分布を持ち、その重なりをもつ部位がカゴメ格子を形成している。

以上のように、MoS₂ NT バンドルでは外側の S 原子に由来する波動関数がカゴメ格子状の重なりを持つことで、カゴメバンドが生じている。ここで、CNT バンドルにおいてはカゴメバンドの発生は報告されていない。その原因は、CNT バンドルの NT 間における π 電子系の波動関数の重なりは CNT の相対角度などの配置に対して変化しやすく、カゴメバンドが安定して形成されないためである [102]。したがって MoS₂ NT バンドルのカゴメバンドは、TMDC-NT の三層構造の由来する物性であると考えられる。

伝導帯端付近の Γ 点の波動関数の二乗の等高線図を示す。Fig. 5.8 (a) が二重縮退した最低非占有状態、Fig. 5.8 (b) はその直上の状態である。(Fig. 5.7(a)-(c) の価電子帯端のカゴメバンドを形成する状態と異なり、これらは外側の S 原子に由来する状態の寄与が少なくなっている。したがって、NT 間の等高線が比較的疎であり、波動関数の重なりが小さくなっている、したがって、波動関数の重なりが価電子帯端に比べ小さいことが、伝導帯端におけるバンドの分散幅が小さくなっている原因である。

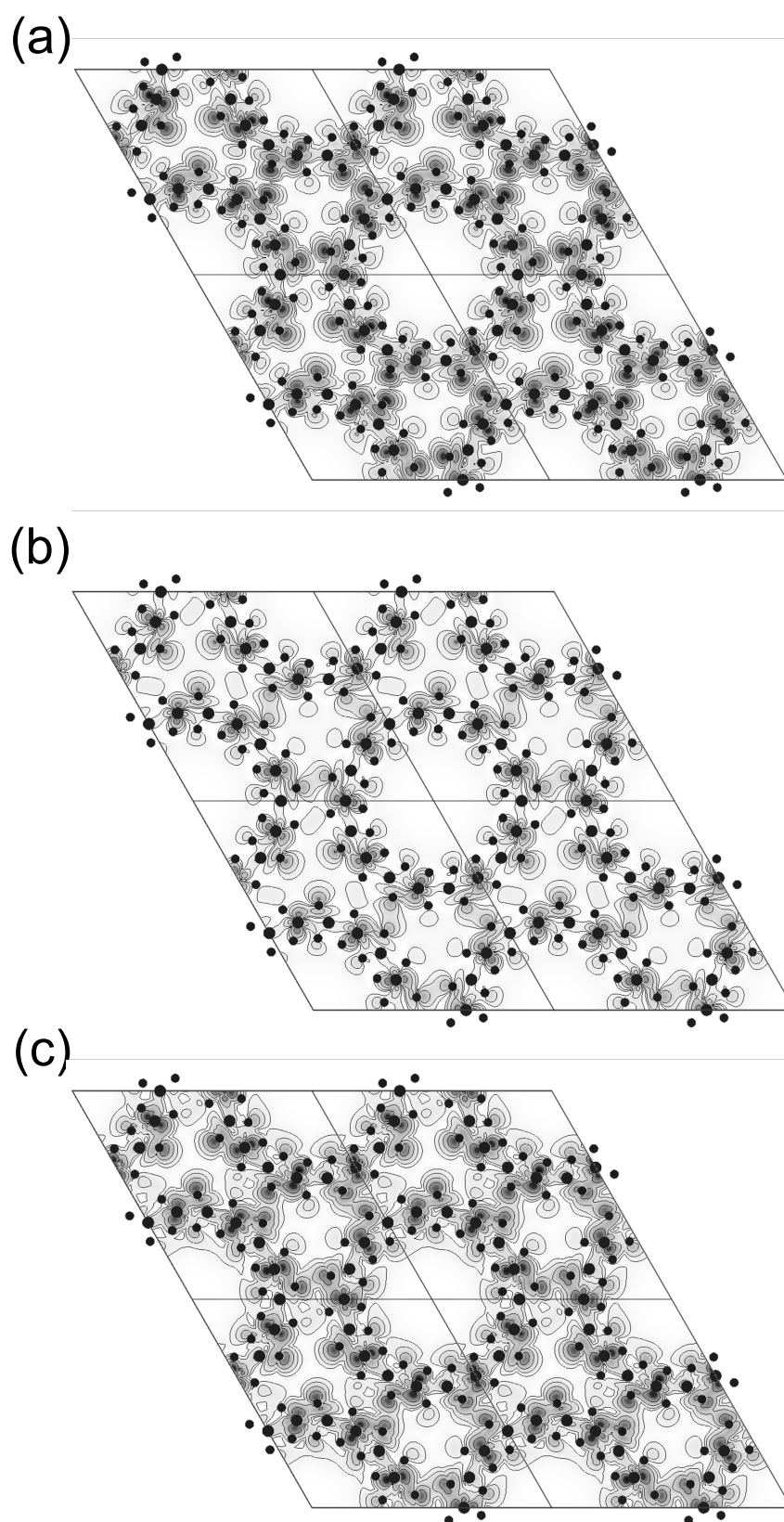


Fig. 5.7 Contour plot of squared wavefunction of (9,9) MoS₂ NT bundle with the intertube-spacing of 0.3 nm and angle of 0° for (a) the highest, (b) the second highest and (c) the third highest occupied state at the Γ point. Each contour represent a half (double) of its adjacent contour. Black points denote the atomic position of MoS₂ NT.

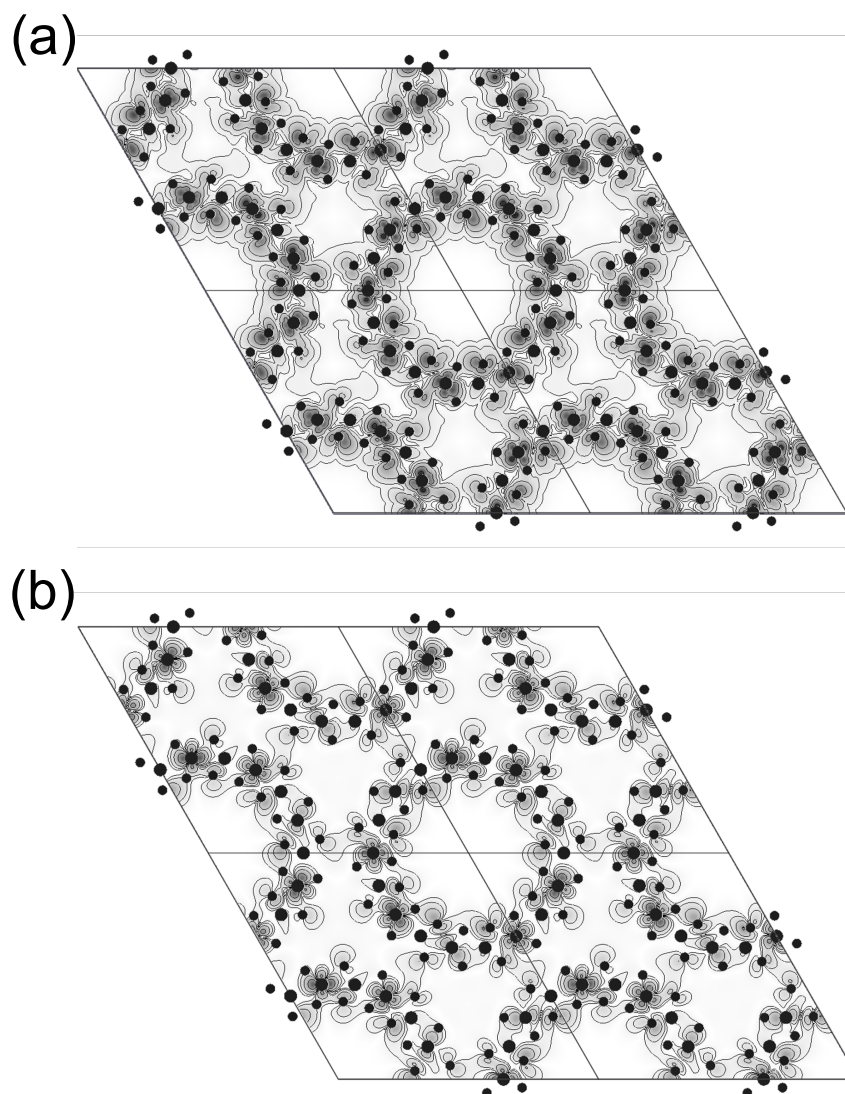


Fig. 5.8 Contour plot of squared wavefunction of (9,9) MoS₂ NT bundle with the intertube-spacing of 0.3 nm and angle of 0° for (a) the lowest and (b) the second lowest unoccupied state at the Γ point. Each contour represent a half (double) of its adjacent contours. Black points denote the atomic position of MoS₂ NT.

5.4 本章のまとめ

MoS₂ NT バンドルの電子状態を計算し、NT 面内方向における電子の分散関係を解明した。MoS₂ NT バンドルは、ジグザグ (15,0)、アームチェア (9,9) 両方のカイラル指数に対して、チューブ面内の波数に有意なエネルギーバンドの分散が発生し、価電子帯端直下にカゴメバンドが出現した。カゴメバンドは、NT 間距離が近づく、また回転により NT 間の S 原子が接近する場合に分散幅が大きくなった。この S 原子距離の変化による分散幅の変化は、カゴメバンドが NT 外側の S 原子の p 軌道由来の波動関数が NT 間で重なりによって形成されていたためである。また、伝導帯においてはエネルギーバンドの分散は小さく、NT 外側の S 原子は波動関数の重なりが価電子帯に比べて小さいことを明らかにした。

MoS₂ NT バンドルでは、NT 間距離や配置角に対し安定してカゴメバンド状の構造が得られた。この性質は、CNT バンドルにはない特徴である。安定したカゴメバンドは NT 外側の S 原子由来の波動関数の重なりによって形成されているため、TMDC-NT の三層構造に起因する特徴だと考えられる。この結果は新たな NT 複合系の電子構造として興味深いものであり、将来的には磁性、スピントロニクスへの応用などが期待される。

第六章 結論

低次元ナノ物質は、グラフェン、hBN、TMDC など多様な原子層から成り、ナノチューブ構造をとることができる。ナノチューブにおいて、電子構造はカイラリティに依存するほか、多層構造などの複合系の形成により変化する。このようなナノチューブおよびその複合系は、その多様な電子構造によって物性を制御できること期待されるため、電子デバイスなどへの応用において有望である。ここで、低次元ナノ物質の新たな形態であるヘテロ NT および MoS₂ NT について、近年の実験的研究の進展によって多くの知見が得られており、理論的にも詳細な電子状態・物性の解明が求められている。したがって本研究では DFT を用い、ヘテロ NT である CNT@BNNT、そして孤立 MoS₂ NT およびその複合体としてバンドルの電子構造を計算した。

第三章では CNT@BNNT について、バンドギャップ変調・電界下でのキャリア蓄積を明らかにした。CNT@BNNT の電子構造は、基本的には CNT と BNNT の電子構造を重ねたものになり、フェルミエネルギー近傍では CNT の状態が見られる。しかし、内層の CNT のバンドギャップは外層の BNNT との相互作用でわずかに変調し、その変調は CNT と BNNT の積層構造に依存している。また、外部電場を導入して電荷を注入した場合、内層 CNT への電荷蓄積がみられた。したがって、CNT@BNNT は、内層 CNT を半導体チャネルとして用いることが可能である。第四章では、NT の直径に依存した単層 MoS₂ NT の直接-間接ギャップクロスオーバーを解明した。アームチェア型の MoS₂ NT は、直径 5 nm 以下では間接バンドギャップを持つが、5 nm 以上では MoS₂ NT 直接バンドギャップを持つ。直接バンドギャップにおいてバンドエッジは波数がおよそ $k=2\pi/3$ に位置する。小さい直径で間接バンドギャップとなることは、ナノチューブの曲率により MoS₂ に導入される歪みに起因している。この MoS₂ NT における直接バンドギャップは、二次元の単層 MoS₂ の直接バンドギャップに由来し、光学活性であると考えられる。したがって、MoS₂ NT のオプトエレクトロニクスデバイスへの応用可能性が示唆される。第五章では MoS₂ NT バンドルの電子構造を計算し、カゴメバンドが発生することを確認した。MoS₂ NT におけるカゴメバンドは、チューブ外側の S 原子の p 軌道に由来する波動関数が、チューブ間で重なりを持つことで生じる。カゴメバンドは、遍歴電子系における磁性の起源であり、スピントロニクスなどへの応用が期待される。以上より、本論文では、ヘテロ NT の CNT@BNNT、および MoS₂ NT とそのバンドルに関して、詳細かつ新たな物性を解明した。これらは、ナノチューブおよびその複合系の新たな可能性を示し、工学的にも電子デバイスなどへの応用が期待できる。今後も低次元ナノ物質の新たな電子構造と物性の探索が進展し、その制御や応用が進むことが期待される。

付録 A 曲率による MoS₂ NT の変形と弾性体近似との比較

4.3.4 項において、ナノチューブ状物質の曲率による歪みエネルギーはチューブ直径 D の二乗に反比例し、この関係は弾性体近似から導くことができることを示した。他方、4.3.3 項において、MoS₂ NT の曲率による変形について DFT 計算の結果から論じた。本項では、弾性体近似を用いた簡単な材料力学的計算で MoS₂ NT の周方向に印加される歪みを求め、DFT による計算結果と比較する。

MoS₂ の原子層を弾性体の梁に見立て、この梁を曲げて両端をつなげたものが NT であると考え。このように軸線が平面曲線である梁は曲がり梁と呼ばれる。ここで、軸線とは連続体における断面の図心の軌跡である。曲がり梁において、中立軸と軸線は一致しない。したがって、NT 外側の歪みと内側の歪みは非対称となる。曲率半径が大きくなる方向を正として、曲がり梁の中立軸の軸線からのずれを η とする。断面全体で軸力を受けない場合、 η は断面係数 κ を用いて、

$$\eta = -\frac{\kappa}{1+\kappa}\rho_0 \quad (\text{A.1})$$

と表される。ここに ρ_0 は曲がり梁の曲率である。一般的には変形によるものとは限らない。ここでは弾性体を曲げて輪にした NT を対象としているので、 $\rho_0 = D/2$ とする。ここで、 D は NT の直径である。一方、 κ の表式は、矩形断面を仮定すれば、厚み h を用いて、

$$\kappa = -1 + \log_e\left(\frac{2\rho_0 + h}{2\rho_0 - h}\right) \quad (\text{A.2})$$

と表される [103]。以上より、NT 外側の S 原子の位置における歪み ε_o および NT 内側の S 原子の位置における歪み ε_i は、MoS₂ の内側と外側の S-S 原子間距離 t を用いて、

$$\begin{aligned} \varepsilon_o &= \frac{t-2\eta}{D} \\ \varepsilon_i &= -\frac{t+2\eta}{D} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となる。断面係数 κ の計算に用いる厚み h は、電子の存在も含めた原子層全体の厚みに設定するのが適当である。ここでは、バルク MoS₂ の層間方向の格子定数として $h=0.616$ nm とした。MoS₂ この値は先行研究において、MoS₂ NT の断面積の見積もりに用いられたものである [104]。

中立軸は、曲げられても周方向に原子層が伸びない位置の円筒面である。その円筒面の直径 D は、第一章で述べたカイラル指数 (n,m) と直径の関係式 (1.7) で求められる。ただし、 a_{C-C} のかわりに $a'=a/\sqrt{3}=1.819$ Å を用いる。ここで、 a は MoS₂ の格子定数 $a=3.15$ Å である。他方、第四章で MoS₂ NT の構造最適化計算から求めた NT 外側の S 原子の直径、内側の S 原子の直径をそれぞれ D_{S_o} 、 D_{S_i} とすると、DFT の結果による軸線からの中立軸のずれ η_{DFT} は、

$$\eta_{\text{DFT}} = \frac{1}{2}\left(\frac{D_{S_o} + D_{S_i}}{2} - D\right) \quad (\text{A.4})$$

となり、ここから式 (A.5) を用いて DFT の結果による、外側、内側の S 原子の周方向の歪みを算出できる。曲がり梁による歪みと、DFT による歪みを直径に対して比較したものを Fig. A.2(a) に示す。両者は近い値となっており、その差は最大で 0.007 程度である。一方、 η を用いて、曲がり梁近似における Mo 原子位置 (原子層の図心)、内側 S 原子位置、外側 S 原子位置の直径 D'_{Mo} , D'_{S_o} , D'_{S_i} は、

$$\begin{aligned} D'_{\text{Mo}} &= D - 2\eta \\ D'_{\text{S}_o} &= D - 2\eta + t \\ D'_{\text{S}_i} &= D - 2\eta - t \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

のように求められる。ここから、曲がり梁近似における Mo-S 結合距離を見積もることができる。アームチェア MoS₂ NT の断面図の一部を、Fig. A.1 に示す。ここで、NT 中心を原点 O とし、Mo が点 A($D'_{\text{Mo}}/2, 0, 0$)、S 原子が点 B にあるとする。Mo と S_{1in}, S_{1out} 原子間の NT 断面から見た角度を θ_1 、Mo と S_{2in}, S_{2out} 原子間の NT 断面から見た角度を θ_2 とすると、点 B の位置は、4.3.3 にて論じたアームチェア MoS₂ NT における 4 種類の S 原子位置に対して、

$$\begin{aligned} \left(\frac{D'_{\text{S}_o}}{2} \cos \theta_1, \frac{D'_{\text{S}_o}}{2} \sin \theta_1, 0 \right) & \quad (\text{S 原子が S1}_{\text{out}} \text{ の場合}) \\ \left(\frac{D'_{\text{S}_i}}{2} \cos \theta_1, \frac{D'_{\text{S}_i}}{2} \sin \theta_1, 0 \right) & \quad (\text{S 原子が S1}_{\text{in}} \text{ の場合}) \\ \left(\frac{D'_{\text{S}_o}}{2} \cos \theta_2, \frac{D'_{\text{S}_o}}{2} \sin \theta_2, \frac{a}{2} \right) & \quad (\text{S 原子が S2}_{\text{out}}) \\ \left(\frac{D'_{\text{S}_i}}{2} \cos \theta_2, \frac{D'_{\text{S}_i}}{2} \sin \theta_2, \frac{a}{2} \right) & \quad (\text{S 原子が S2}_{\text{in}} \text{ の場合}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

であるため、各々の Mo-S 原子距離を \overrightarrow{AB} にて求めることができる。

Fig. A.2(b) に、Fig. 4.3(d) の Mo-S 結合距離に対して、曲がり梁近似に基づく結果を赤い線として各々示す。値が数 % 乖離しており、外側 S 原子に対する伸張、内側 S 原子に対する圧縮ともに曲がり梁近似では 2D との差が大きくなっている。Fig. A.2(a) に示した周方向の歪みよりも乖離が大きくなっており、MoS₂ NT の変形は単純な弾性体を仮定した場合よりも緩和されていることがわかる。

Fig. A.2(c) に、 $D_{\text{Mo}} - D$, $D_{\text{S}_o} - D$, $D_{\text{S}_i} - D$ の DFT による計算結果と曲がり梁近似による結果の比較を示す。直径が大きい領域で差が開く結果が見られた。DFT の計算結果は、直径が大きい領域において、軸方向と周方向の格子定数が一致せず、周方向が膨らんだ形状となっていることがわかる。これは、直径が大きい領域において Mo-Mo 原子間距離が 2D の値より大きいままである、Fig. 4.3(b) ことと整合する。

以上のように、原子層を弾性体として、MoS₂ NT の変形における直径依存性を梁理論によって見積もった。周方向の歪みや Mo-S 結合の漸近的な傾向は一致したが、直径の変化や実際の結合長などは DFT の結果と異なっていた。単純な仮定による TMDC 原子層の曲げ変形の見積もりには注意が必要である。

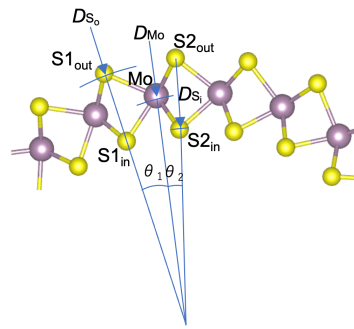


Fig. A.1 A section view of an MoS₂ NT. Yellow and purple balls indicate S and Mo atoms, respectively. The section is normal to the NT direction. D_{Mo} , D_{S_o} and D_{S_i} denote the diameter of Mo atoms, outer S atoms and inner S atoms respectively. θ_1 and θ_2 denote the angle between Mo atoms and the "S1" atoms, and between Mo atoms and the "S2" atoms, respectively.

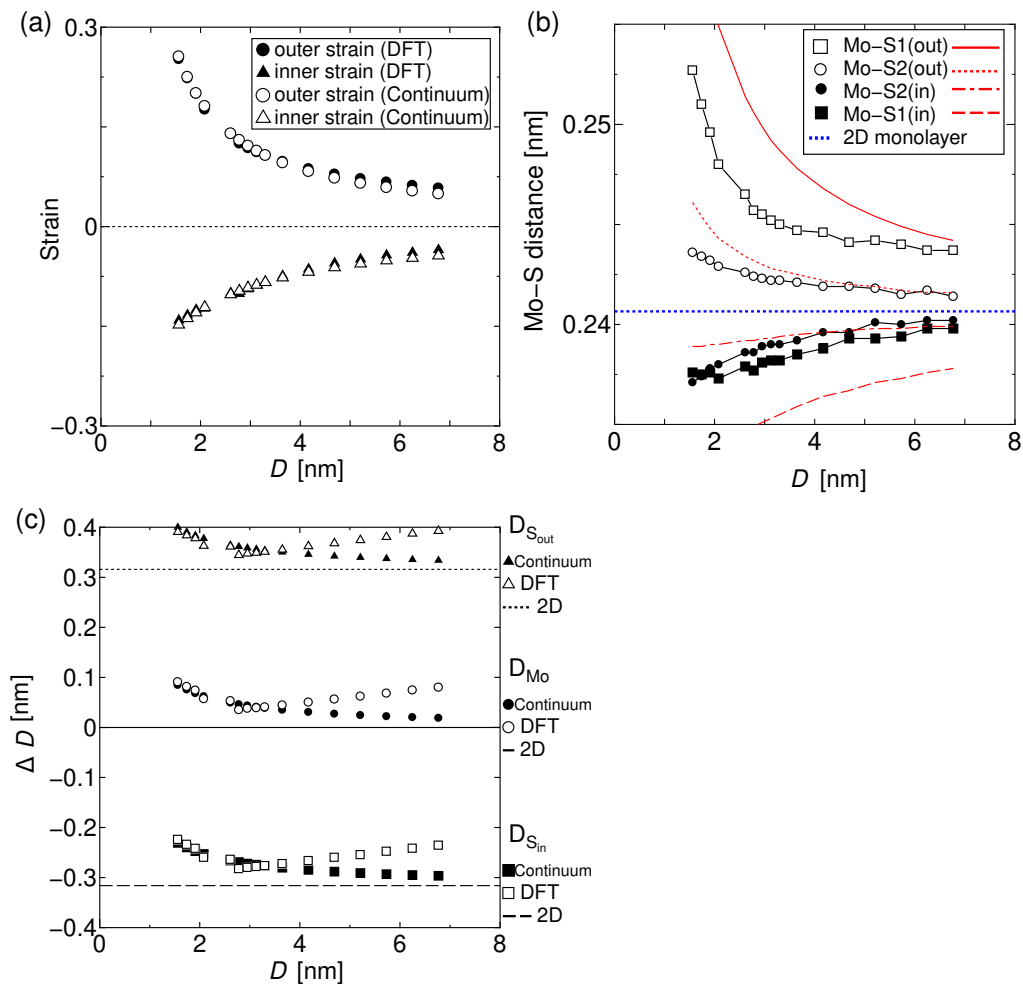


Fig. A.2 (a) Strain along the curvature of MoS₂ NT as a function of diameter at outer S atoms and inner S atoms. The values were calculated by both the continuum model of curved beam and the optimized structure by DFT in chapter 4. (b) Mo-S distance as a function of the MoS₂ NT diameter. Points denotes the results of DFT in chapter 4 and red lines denote the values by the continuum model of the curved beam. (c) Differences of diameters from neutral surface ΔD as a function of diameter.

参考文献 (References)

- [1] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [2] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] N. Hamada, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, “New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules”, *Physical Review Letters* **68**, 1579 (1992).
- [4] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Applied Physics Letters* **60**, 2204 (1992).
- [5] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [6] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, “2D materials and van der Waals heterostructures”, *Science* **353**, aac9439 (2016).
- [7] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, “Van der Waals heterostructures and devices”, *Nature Reviews Materials* **1**, 16042 (2016).
- [8] R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, and S. Maruyama, “One-dimensional van der Waals heterostructures”, *Science* **367**, 537 (2020).
- [9] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene”, *Reviews of Modern Physics* **81**, 109 (2009).
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Icp, Sept. 1998).
- [11] K. I. Sasaki, H. Farhat, R. Saito, and M. S. Dresselhaus, “Kohn anomaly in Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes”, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 2005 (2010).
- [12] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [13] K. S. Novoselov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* **306**, 666 (2004).
- [14] X.-F. Jiang, Q. Weng, X.-B. Wang, X. Li, J. Zhang, D. Golberg, and Y. Bando, “Recent Progress on Fabrications and Applications of Boron Nitride Nanomaterials: A Review”, *Journal of Materials Science & Technology* **31**, 589 (2015).

- [15] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, “Stability and Band Gap Constancy of Boron-Nitride Nanotubes”, *Eur. Phys. Lett.* **28**, 335 (1994).
- [16] R. Friend and A. Yoffe, “Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides”, *Advances in Physics* **36**, 1 (1987).
- [17] V. Sorokin, H. Pan, H. Shi, S. Y. Quek, and Y. W. Zhang, “Nanoscale Transition Metal Dichalcogenides: Structures, Properties, and Applications”, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **39**, 319 (2014).
- [18] C. Gong, H. Zhang, W. Wang, L. Colombo, R. M. Wallace, and K. Cho, “Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors”, *Applied Physics Letters* **103**, 053513 (2013).
- [19] S. Okada and A. Oshiyama, “Curvature-Induced Metallization of Double-Walled Semiconducting Zigzag Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters* **91**, 216801 (2003).
- [20] V. I. Artyukhov, S. Gupta, A. Kutana, and B. I. Yakobson, “Flexoelectricity and Charge Separation in Carbon Nanotubes”, *Nano Letters* **20**, 3240 (2020).
- [21] S. Zhao, T. Kitagawa, Y. Miyauchi, K. Matsuda, H. Shinohara, and R. Kitaura, “Rayleigh scattering studies on inter-layer interactions in structure-defined individual double-wall carbon nanotubes”, *Nano Research* **7**, 1548 (2014).
- [22] S. Okada, S. Saito, and A. Oshiyama, “Energetics and Electronic Structures of Encapsulated C60 in a Carbon Nanotube”, *Physical Review Letters* **86**, 3835 (2001).
- [23] T. Okazaki, S. Okubo, T. Nakanishi, S.-k. Joung, T. Saito, M. Otani, S. Okada, S. Bandow, and S. Iijima, “Optical Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes”, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 4122 (2008).
- [24] S. Okubo, T. Okazaki, N. Kishi, S.-K. Joung, T. Nakanishi, S. Okada, and S. Iijima, “Diameter-Dependent Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes”, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 571 (2009).
- [25] T. Kodama, M. Ohnishi, W. Park, T. Shiga, J. Park, T. Shimada, H. Shinohara, J. Shiomi, and K. E. Goodson, “Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation”, *Nature Materials* **16**, 892 (2017).
- [26] S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, “Pressure and Orientation Effects on the Electronic Structure of Carbon Nanotube Bundles”, *Journal of the Physical Society of Japan* **70**, 2345 (2001).
- [27] H. Dumlich and S. Reich, “Nanotube bundles and tube-tube orientation: A van der Waals density functional study”, *Physical Review B* **84**, 064121 (2011).
- [28] M. Koshino, “Interlayer screening effect in graphene multilayers with ABA and ABC stacking”, *Physical Review B* **81**, 125304 (2010).
- [29] A. Nimbalkar and H. Kim, “Opportunities and Challenges in Twisted Bilayer Graphene: A Review”, *Nano-Micro Letters* **12**, 126 (2020).
- [30] M. Dresselhaus and G. Dresselhaus, “Intercalation compounds of graphite”, *Advances in Physics* **30**, 139 (1981).
- [31] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Y. Chim, G. Galli, and F. Wang, “Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂”, *Nano Letters* **10**, 1271 (2010).

- [32] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor”, *Physical Review Letters* **105**, 136805 (2010).
- [33] H.-C. Chang, H.-J. Tsai, W.-Y. Lin, Y.-C. Chu, and W.-K. Hsu, “Hexagonal Boron Nitride Coated Carbon Nanotubes: Interlayer Polarization Improved Field Emission”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 14456 (2015).
- [34] V. O. Koroteev, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, E. V. Shlyakhova, D. V. Vyalikh, and A. V. Okotrub, “Charge transfer in the MoS₂/carbon nanotube composite”, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 21199 (2011).
- [35] S. S. Sinha, M. Sreedhara, and R. Tenne, “Why do nanocrystals of 2D materials form nanotubes and why is that important?”, *Nano Today* **37**, 101060 (2021).
- [36] Y. Feng, H. Li, T. Inoue, S. Chiashi, S. V. Rotkin, R. Xiang, and S. Maruyama, “One-dimensional van der waals heterojunction diode”, arXiv, 2012.03180 (2020).
- [37] R. S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, P. Avouris, and M. Steiner, “Electroluminescence in Single Layer MoS₂”, *Nano Letters* **13**, 1416 (2013).
- [38] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, and H. Zhang, “Single-layer MoS₂ phototransistors”, *ACS Nano* **6**, 74 (2012).
- [39] Z. Zhang, W. Guo, and G. Tai, “Coaxial nanocable: Carbon nanotube core sheathed with boron nitride nanotube”, *Applied Physics Letters* **90**, 3 (2007).
- [40] A. Sengupta, “Atomistic study of electrostatics and carrier transport properties of CNT@MS₂ (M = Mo, W) and CNT@BN core-shell nanotubes”, *Journal of Materials Science* **52**, 8119 (2017).
- [41] 四元 聡, “単層 CNT · h-BN 複合系の光学物性”, 東京大学修士論文 (2020).
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [43] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [44] 清水 明, 量子論の基礎—その本質のやさしい理解のために (サイエンス社, 2004).
- [45] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, First (Dover Publications, Inc., Mineola, 1996).
- [46] M. Otani and O. Sugino, “First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach”, *Physical Review B* **73**, 115407 (2006).
- [47] W. Kohn, *Highlights of condensed-matter theory / edited by F. Bassani, F. Fumi, and M.P. Tosi*, Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi” ; course 89 (North-Holland, 1985) Chap. 1.
- [48] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **76**, 6062 (1979).
- [49] M. Levy, “Electron densities in search of Hamiltonians”, *Physical Review A* **26**, 1200 (1982).
- [50] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method”, *Physical Review Letters* **45**, 566 (1980).

- [51] S. Saito and A. Oshiyama, “Cohesive mechanism and energy bands of solid C_{60} ”, *Physical Review Letters* **66**, 2637 (1991).
- [52] R. W. Lynch and H. G. Drickamer, “Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride”, *The Journal of Chemical Physics* **44**, 181 (1966).
- [53] W. Jin, P.-C. Yeh, N. Zaki, D. Zhang, J. T. Sadowski, A. Al-Mahboob, A. M. van der Zande, D. A. Chenet, J. I. Dadap, I. P. Herman, P. Sutter, J. Hone, and R. M. Osgood, “Direct Measurement of the Thickness-Dependent Electronic Band Structure of MoS_2 Using Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Physical Review Letters* **111**, 106801 (2013).
- [54] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [55] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism”, *Physical Review B* **41**, 7892 (1990).
- [56] G. J. Brady, G. J. Brady, A. J. Way, A. J. Way, N. S. Safron, N. S. Safron, H. T. Evensen, H. T. Evensen, P. Gopalan, P. Gopalan, M. S. Arnold, and M. S. Arnold, “Quasi-ballistic carbon nanotube array transistors with current density exceeding Si and GaAs”, *Science Advances* **2**, e1601240 (2016).
- [57] G. Hills, C. Lau, A. Wright, S. Fuller, M. D. Bishop, T. Srimani, P. Kanhaiya, R. Ho, A. Amer, Y. Stein, D. Murphy, Arvind, A. Chandrakasan, and M. M. Shulaker, “Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors”, *Nature* **572**, 595 (2019).
- [58] S. Okada, “Semiconducting Electronic Structure of Graphene Adsorbed on Insulating Substrate: Fragility of the Graphene Linear Dispersion Band”, *Japanese Journal of Applied Physics* **49**, 020204 (2010).
- [59] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B* **23**, 5048 (1981).
- [60] M. Otani, S. Okada, and A. Oshiyama, “Energetics and electronic structures of one-dimensional fullerene chains encapsulated in zigzag nanotubes”, *Physical Review B* **68**, 125424 (2003).
- [61] Y. Wang, J. E. Panzik, B. Kiefer, and K. K. M. Lee, “Crystal structure of graphite under room-temperature compression and decompression”, *Scientific Reports* **2**, 520 (2012).
- [62] G. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters”, *Applied Physics Letters* **85**, 5703 (2004).
- [63] L. Yang and J. Han, “Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters* **85**, 154 (2000).
- [64] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, “Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide”, *Nature* **360**, 444 (1992).
- [65] M. Serra, R. Arenal, and R. Tenne, “An overview of the recent advances in inorganic nanotubes”, *Nanoscale* **11**, 8073 (2019).

- [66] T. V. Shubina, M. Remskar, V. Y. Davydov, K. G. Belyaev, A. A. Toropov, and B. Gil, “Excitonic Emission in van der Waals Nanotubes of Transition Metal Dichalcogenides”, *Annalen der Physik* **531**, 1800415 (2019).
- [67] S. Fathipour, M. Remskar, A. Varlec, A. Ajoy, R. Yan, S. Vishwanath, W. S. Hwang, Huili, Xing, D. Jena, and A. Seabaugh, “Synthesized multiwall MoS₂ nanotube and nanoribbon field-effect transistors”, *Applied Physics Letters* **106**, 022114 (2014).
- [68] G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, and T. Frauenheim, “Structure and electronic properties of MoS₂ nanotubes”, *Physical Review Letters* **85**, 146 (2000).
- [69] D.-B. Zhang, T. Dumitrică, and G. Seifert, “Helical Nanotube Structures of MoS₂ with Intrinsic Twisting: An Objective Molecular Dynamics Study”, *Physical Review Letters* **104**, 065502 (2010).
- [70] N. Zibouche, A. Kuc, and T. Heine, “From layers to nanotubes: Transition metal disulfides TMS₂”, *European Physical Journal B* **85**, 1 (2012).
- [71] I. Milošević, B. Nikolić, E. Dobardžić, M. Damjanović, I. Popov, and G. Seifert, “Electronic properties and optical spectra of MoS₂ and WS₂ nanotubes”, *Physical Review B* **76**, 1 (2007).
- [72] H.-H. Wu, Q. Meng, H. Huang, C. T. Liu, and X.-L. Wang, “Tuning the indirect–direct band gap transition in the MoS₂ – x Se_x armchair nanotube by diameter modulation”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 3608 (2018).
- [73] J. Xiao, M. Long, X. Li, H. Xu, H. Huang, and Y. Gao, “Theoretical Prediction of Electronic Structure and Carrier Mobility in Single-walled MoS₂ Nanotubes”, *Scientific Reports* **4**, 4327 (2015).
- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple.”, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple (vol 77, pg 3865, 1996)”, *Physical Review Letters* **78**, 1396 (1997).
- [76] N. Wakabayashi, H. G. Smith, and R. M. Nicklow, “Lattice dynamics of hexagonal MoS₂ studied by neutron scattering”, *Physical Review B* **12**, 659 (1975).
- [77] H. J. Conley, B. Wang, J. I. Ziegler, R. F. Haglund, S. T. Pantelides, and K. I. Bolotin, “Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂”, *Nano Letters* **13**, 3626 (2013).
- [78] M. Ghorbani-Asl, N. Zibouche, M. Wahiduzzaman, A. F. Oliveira, A. Kuc, and T. Heine, “Electromechanics in MoS₂ and WS₂: Nanotubes vs. monolayers”, *Scientific Reports* **3**, 2961 (2013).
- [79] 日本機械学会, JSME テキストシリーズ 材料力学 (丸善, Sept. 2007).
- [80] J. Mintmire and C. White, “Electronic and structural properties of carbon nanotubes”, *Carbon* **33**, 893 (1995).
- [81] L. Hu, D. S. Hecht, and G. Grüner, “Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications”, *Chemical Reviews* **110**, 5790 (2010).
- [82] A. G. Nasibulin, A. Kaskela, K. Mustonen, A. S. Anisimov, V. Ruiz, S. Kivistö, S. Rackauskas, M. Y. Timmermans, M. Pudas, B. Aitchison, M. Kauppinen, D. P. Brown, O. G. Okhotnikov,

- and E. I. Kauppinen, “Multifunctional Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube Films”, *ACS Nano* **5**, 3214 (2011).
- [83] M. D. Yadav, K. Dasgupta, A. W. Patwardhan, and J. B. Joshi, “High Performance Fibers from Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Applications in Composites - A Review”, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **56**, 12407 (2017).
- [84] C. Wang, K. Takei, T. Takahashi, and A. Javey, “Carbon nanotube electronics – moving forward”, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2592 (2013).
- [85] X. Liang, J. Xia, G. Dong, B. Tian, and I. Peng, “Carbon nanotube thin film transistors for flat panel display application”, *Topics in Current Chemistry* **374**, 80 (2016).
- [86] I. Jeon, S. Seo, Y. Sato, C. Delacou, A. Anisimov, K. Suenaga, E. I. Kauppinen, S. Maruyama, and Y. Matsuo, “Perovskite Solar Cells Using Carbon Nanotubes Both as Cathode and as Anode”, *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 25743 (2017).
- [87] I. Jeon, Y. Matsuo, and S. Maruyama, “Single-walled carbon nanotubes in solar cells”, *Topics in Current Chemistry* **376**, 4 (2018).
- [88] P. Jarosz, C. Schauerman, J. Alvarenga, B. Moses, T. Mastrangelo, R. Raffaele, R. Ridgley, and B. Landi, “Carbon nanotube wires and cables: Near-term applications and future perspectives”, *Nanoscale* **3**, 4542 (2011).
- [89] Y. Bai, R. Zhang, X. Ye, Z. Zhu, H. Xie, B. Shen, D. Cai, B. Liu, C. Zhang, Z. Jia, S. Zhang, X. Li, and F. Wei, “Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa”, *Nature Nanotechnology* **13**, 589 (2018).
- [90] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentelovich, O. Kleinerman, X. Wang, A. W. Ma, E. A. Bengio, R. F. Ter Waarbeek, J. J. De Jong, R. E. Hoogerwerf, S. B. Fairchild, J. B. Ferguson, B. Maruyama, J. Kono, Y. Talmon, Y. Cohen, M. J. Otto, and M. Pasquali, “Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity”, *Science* **339**, 182 (2013).
- [91] Y. Feng, T. Inoue, H. An, R. Xiang, S. Chiashi, and S. Maruyama, “Quantitative study of bundle size effect on thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters* **112**, 191904 (2018).
- [92] A. Javey and J. Kong, *Carbon Nanotube Electronics* (Springer US, Cambridge MA, 2009) Chap. 7.
- [93] S. Okada, A. Oshiyama, and S. Saito, “Nearly free electron states in carbon nanotube bundles”, *Physical Review B* **62**, 7634 (2000).
- [94] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes”, *Physical Review B* **65**, 1554111 (2002).
- [95] V. R. Cooper, “Van der Waals density functional: An appropriate exchange functional”, *Physical Review B* **81**, 1 (2010).
- [96] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, “Higher-accuracy van der Waals density functional”, *Physical Review B* **82**, 3 (2010).
- [97] M. Maruyama, K. Nagashio, and S. Okada, “Influence of Interlayer Stacking on Gate-Induced Carrier Accumulation in Bilayer MoS₂”, *ACS Applied Electronic Materials* **2**, 1352 (2020).

- [98] K. Ohgushi, S. Murakami, and N. Nagaosa, “Spin anisotropy and quantum Hall effect in the kagomé lattice: Chiral spin state based on a ferromagnet”, *Physical Review B* **62**, R6065 (2000).
- [99] M. Maruyama and S. Okada, “Interplay between the Kagome flat band and the Dirac cone in porous graphitic networks”, *Carbon* **125**, 530 (2017).
- [100] M. Maruyama and S. Okada, “Two-Dimensional sp^2 Carbon Network of Fused Pentagons: All Carbon Ferromagnetic Sheet”, *Applied Physics Express* **6**, 095101 (2013).
- [101] K.-E. Huhtinen, M. Tylutki, P. Kumar, T. I. Vanhala, S. Peotta, and P. Törmä, “Spin-imbalanced pairing and Fermi surface deformation in flat bands”, *Physical Review B* **97**, 214503 (2018).
- [102] S. Okada, private communication, Nov. 24, 2020.
- [103] 日本機械学会, 機械工学便覧 *DVD-ROM* 版 (2014) Chap. α 03.
- [104] H. Meng, D. Ma, X. Yu, L. Zhang, Z. Sun, and N. Yang, “Thermal conductivity of molybdenum disulfide nanotube from molecular dynamics simulations”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **145**, 118719 (2019).

