

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

【炭素 TIPS】

(7) なぜカイラリティで金属性、半導体性がわかる？

作成日： 2018 年 1 月 23 日

担当者： 久野 潤也

SWCNT の金属性、半導体性はカイラリティ (n,m) で決定することができる。金属チューブは $n-m=3$ の倍数のときであり、半導体チューブは $n-m$ が 3 の倍数でないときである。この分類をまとめたものを Fig. 1 に示す。

なぜ (n,m) の値によって分類できるかは SWCNT の電子状態密度に関わってくる。これを議論するには SWCNT を切り開いたもの、グラフェンのバンド構造を考える必要がある。グラフェンのバンド構造はタイトバインディング近似で求めるのだが、詳しい求め方は後の TIPS で解説があるため割愛する。グラフェンの六方格子 (Fig. 2 左) での基本格子ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ に対する逆格子ベクトル $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ で示される逆格子 (Fig. 2 右) の六角形一つ分をブリルアン領域と呼ぶ。この中には対称性が高い点を Γ 、K、M と示され、この 3 点に囲まれた三角形上の電子状態が分かれば対称性があるため残りのエネルギーバンドも分かるためブリルアン領域に着目していく。タイトバインディング近似によってグラフェンのエネルギーは波数 k の関数で示すことができる。(式 (1)、式 (2))

$$E = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(k)}{1 \pm sw(k)}, \quad (\text{複合同順}) \quad \text{式 (1)}$$

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad \text{式 (2)}$$

ここでの複号 ($\pm$) は+が π バンド, -が π^* バンドであり, 炭素 2 原子の分子の結合性 π 軌道と反結合性の π^* 軌道がそれぞれ波数 k の関数として分散したとして考えている。式 (1) より π バンド、 π^* バンドを立体図示したものを Fig. 3 に示す。Fig. 3 より K 点で π バンドと π^* バンドが接していることが分かる。この K 点ではエネルギーギャップの大きさが 0 となるため金属の性質を示す。

SWCNT の電子状態は先に説明したグラフェンのエネルギーバンドを円周 Ch (TIPS264 Fig. 1 参照) 方向に量子化することで考えていく。Ch、T に対応する逆格子ベクトル K_1 、 K_2 を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の灰色の線はナノチューブのエネルギーの分散を示しており次の式 (3) で示すことができる。

$$E_\mu(k) = E_{2g} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad \left(\mu = -\frac{N}{2}, \dots, \frac{N}{2} - 1, \quad -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \right) \quad \text{式 (3)}$$

この式 (3) から電子状態を考えていくのは難しいため、Fig. 4 で説明していく。この灰色線がエネルギーの分散を示しているため、これがバンドギャップゼロである K 点を通るとき金属性を示す。これは YK の長さが $|\mathbf{K}_1|$ の整数倍であれば成立する。計算をすると

$$YK/|K_1| = \frac{(2n + m)}{3} = n - \frac{n - m}{3}$$

となる。この値が整数となる条件は $n - m$ が 3 の倍数となるときである。金属チューブ、半導体チューブのエネルギー分散関係を Fig. 5 に、そのための条件を Table. 1 に示す。また SWCNT の金属性、半導体性と幾何学構造の一例を Fig. 6 に示し、終わりたいと思う。

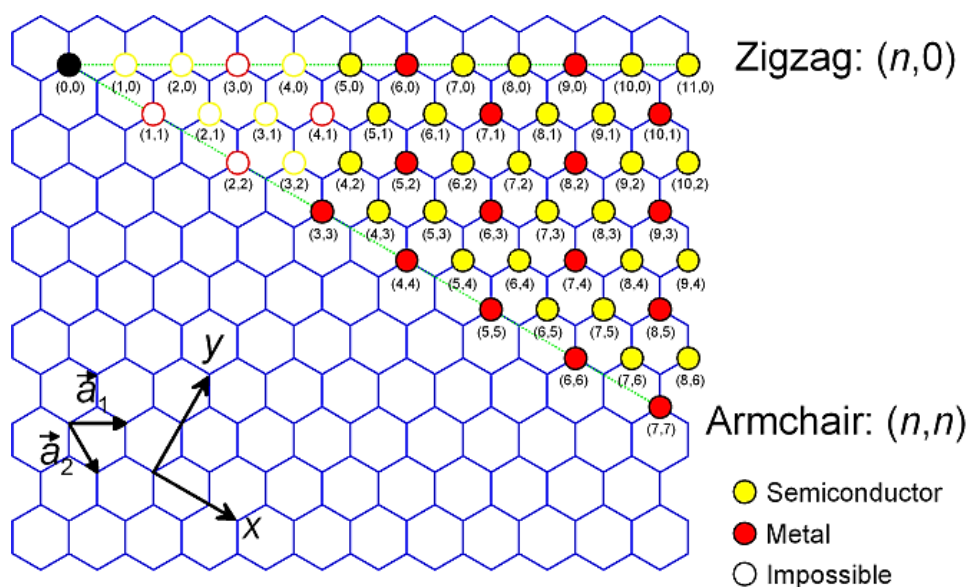


Fig. 1 カイラリティによる金属性、半導体性チューブの一覧

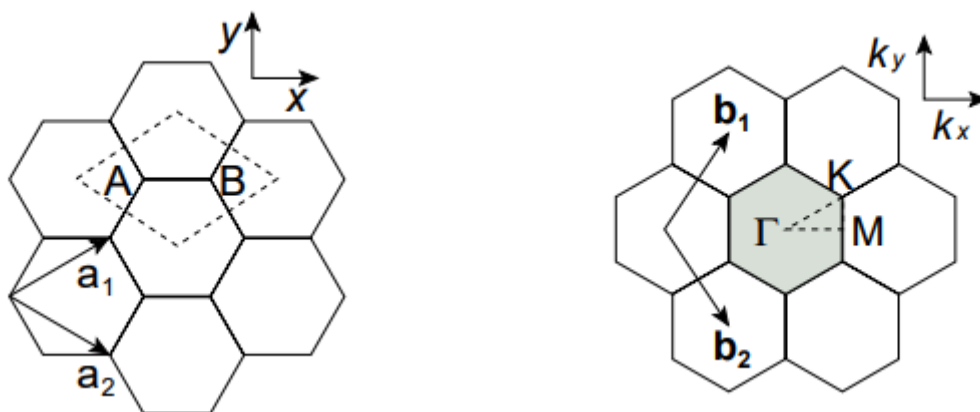


Fig. 2 左：グラファイトの六方格子 右：グラファイトの逆格子

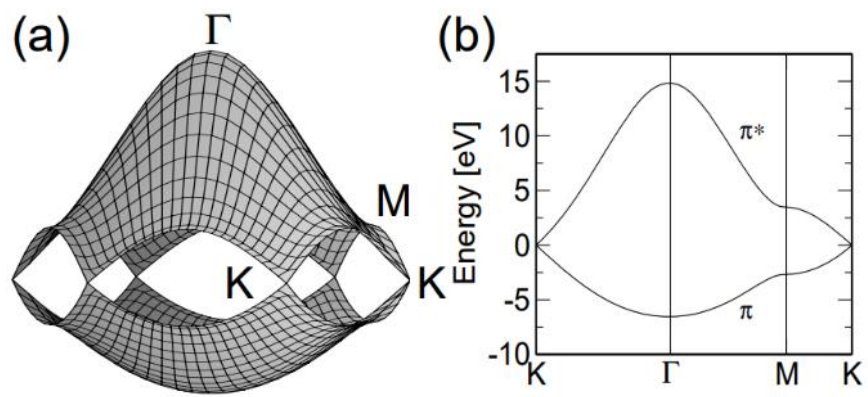


Fig. 3 (a) π 、 π^* バンドの立体図示 (b) Γ 、 K 、 M 点で囲まれた三角形のエネルギー分散関係

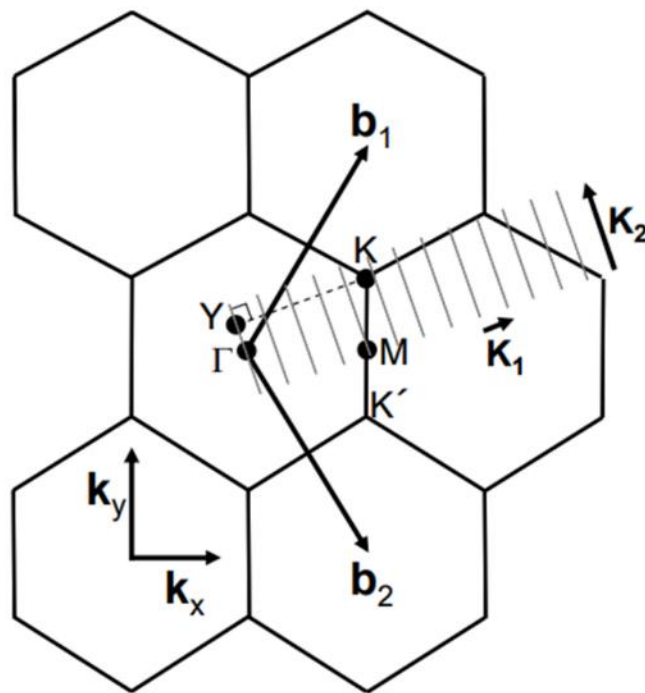


Fig. 4 グラフェンの拡張ブリルアン領域とエネルギー分散

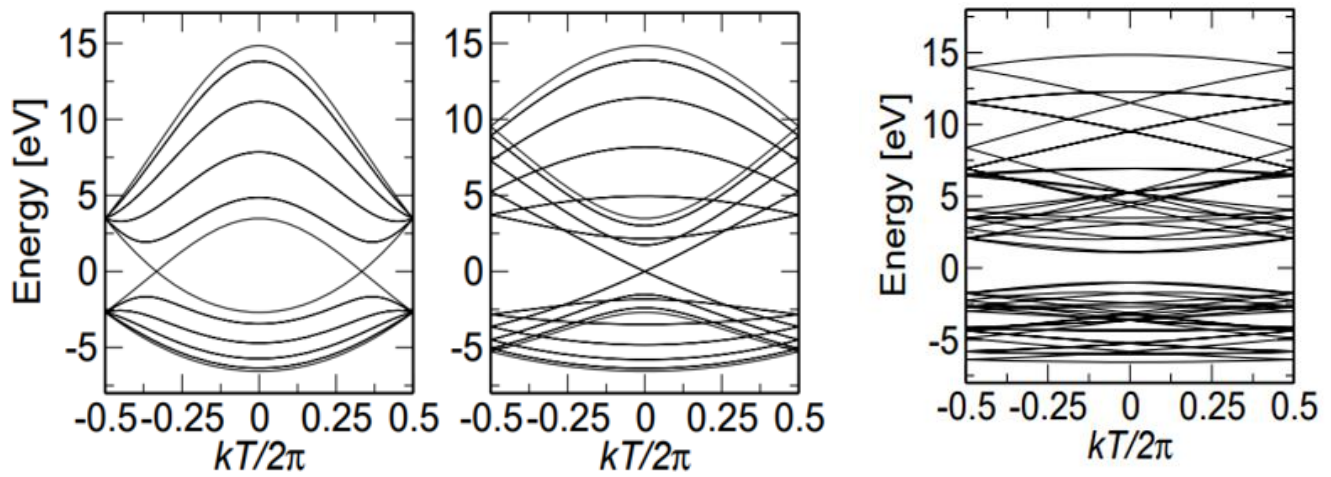


Fig. 5 SWCNT のエネルギー分散関係

- 左：(5,5) の金属チューブ、 $k = \pm 2\pi/3T$ で π 、 π^* バンドが重なる
 中：(9,0) の金属チューブ、 $k = 0$ で π 、 π^* バンドが重なる
 右：(4,2) の半導体チューブ、 π 、 π^* バンドが重ならない

Table 1 単層ナノチューブの電子状態の分類

状態	条件	フェルミエネルギーに関するバンド
金属 (1)	$\text{mod}(n-m, 3)=0, d_R = 3d$	$k = \pm 2\pi/3T$ で π, π^* バンド
金属 (2)	$\text{mod}(n-m, 3)=0, d_R = d$	$k = 0$ で 2 組の π, π^* バンド
半導体 (typeI)	$\text{mod}(n-m, 3)=2$	E_{gap} はチューブの直径 d_t に反比例
半導体 (typeII)	$\text{mod}(n-m, 3)=1$	E_{gap} はチューブの直径 d_t に反比例

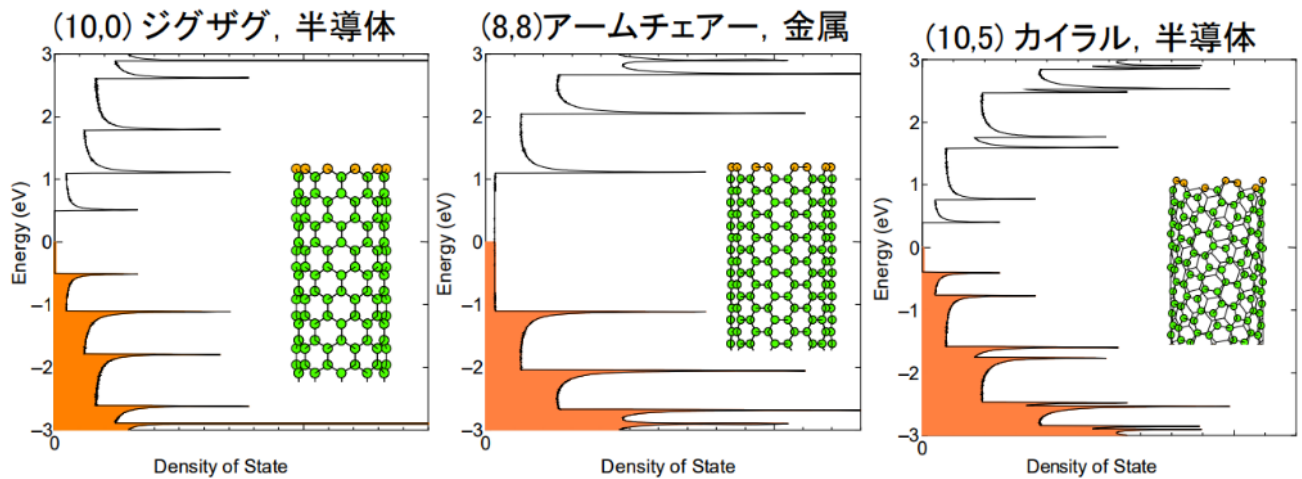


Fig. 6 SWCNT の電子状態密度と幾何学構造