

VII-4 ナノ構造物性

1. メンバー

教員 岡田晋、丸山実那

学生 博士後期課程学生：2名、修士課程学生：4名、学群生：3名

2. 概要

ナノスケール構造を持つ物質においては、その物性は系のサイズ、表面(端)形状等に非常に大きく依存することが知られている。このことは、他方において、既存の物質においても、物質のサイズをナノメートルオーダーとし、その形状を制御することにより、新奇物性、新機能発現を誘起させることが可能であることを示唆している。実際、興味深い物性を示す種々のナノスケール炭素物質群の合成が近年盛んになされている。例えば、有限幅のグラファイト断片（グラファイトリボン）はその端形状に依存して、端を構成する原子にスピン分極が生じる事が知られている。さらに、このリボンを丸めた有限長さのナノチューブでは、そのチューブ直径に依存して、強磁性、反強磁性磁気秩序を示す事が我々の量子論に基づく全エネルギー計算から明らかになっている。また、チューブに5員環と8員環からなるトポロジカル欠陥を導入することにより、欠陥にそって分極電子が局在しチューブ軸にそって強磁性的秩序を発現する。

我々のグループでは、ナノサイズ炭素系（ナノチューブ、フラーレン、グラファイト）の電子物性を理論的に解析することによって、サイズ、形状が誘起する特異な電子物性発現の可能性を探索する事を目的としている。

3. 研究成果

【1】六方晶窒化硼素ナノ断片の形状探索

CVD法で合成されるh-BNナノ断片は、窒素端で囲まれた3角形状を有することが知られている。ここでは、その形状の選択制の起源を解明するために、密度汎関数理論を用いて、h-BNナノ断片のエネルギー論と電子状態の解明を行った。計算の結果、エネルギー的にh-BNは水素終端された窒素端を好むことが明らかになった。また、現在h-BN合成に用いられている原料の下では必ず窒素端が選択的に形成されることも明らかにした。一方、電子状態的には窒素終端断片は、ナノサイズを有するにもかかわらず、価電子帯と伝導帯のギャップがバルクh-BNと比べて極めて小さく、特に伝導帯端に真空に広がった得意な電子状態が発現することを明ら

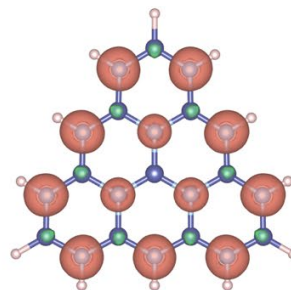


図1、正孔注入によりスピン分極したh-BN断片

かにした。また、価電子帯端は窒素原子に広がった非結合性軌道からなり、正孔の注入により断片にスピン分極を誘起することが可能であることを示した(図1)。

【2】 グラフェン端からの電界電子放出

グラフェンは電子分布に関して面内方向の広がりや面鉛直方向の広がりの高いアスペクト比から、端からの電界電子放出が期待される。実際、グラフェンの端からの電界電子放出が報告されている。ここでは、グラフェン端からの電界電子放出現象について、端の形状ならびに端に付加した官能基の影響を理論的に明らかにした。端の形状に関しては、アームチェア型の端が最も高い電界放出電流を与え、ジグザグ型の端領域の増加に伴い電流量が減少することを明らかにした。他方、端の官能基化については、極性を端に付加する官能基にいて高い電流が得られることが明らかになった(図2)。

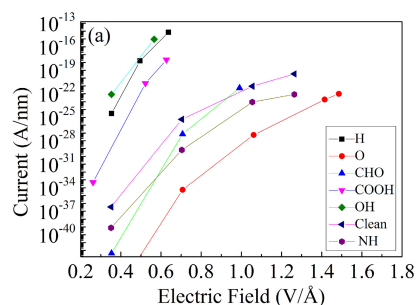


図2, 官能基端を有するグラフェン端からの電界放出電流

【3】 2次元原子層ヘテロ構造のエネルギー論

グラフェンや遷移金属カルコゲン物質を代表とする2次元原子層物質は、その構造から原子ネットワーク面鉛直方向に互いに積層したファンデルワールスヘテロ構造を構築することが知られている。他方、格子定数ミスマッチの小さな2次元物質間では面内でのヘテロ構造を形成することが知られている。例えば、グラフェンとトポロジカルに等価な原子層物質である六方晶窒化硼素(h-BN)は、その格子定数がほぼグラフェンのそれと等しいことから面内でのヘテロ構造を構築することが実験的に示されている。さらに、詳細な構造解析

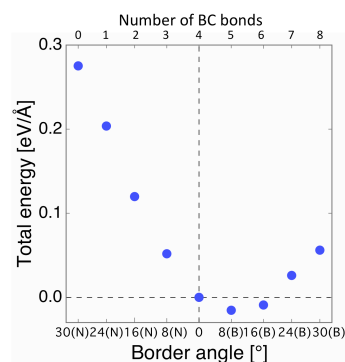


図3, グラフェン/hBN 境界の境界エネルギーの境界角度依存性

の結果から、グラフェンなどの断片の端から成長した h-BN は炭素と硼素からなるヘテロ結合からなるジグザグ型の境界を選択的に形成することが示されている。そこで我々は、量子論に立脚した計算物質科学の手法を用いて、グラフェンと h-BN の面内ヘテロ構造のエネルギー論と電子状態の解明を行った。計算の結果、グラフェン端への硼素吸着が窒素吸着よりもエネルギー的に安定であること、

さらにジグザグ端以外からの成長が結合のフラストレーションの観点から許されないことを示し、グラフェン端からの h-BN 成長において、ジグザグ型の B-C 境界が形成される物理的機構の提示を行った。他方、すでに形成されたヘテロ境界についてのエネルギー論から、境界としては B-C 結合がリッチなカイラル境界角が安定であることを示した（図 3）。

【4】立体的炭化水素分子重合構造の物質設計と電子状態

炭素からなるネットワーク物質の電子物性は、その π 電子の形成するネットワーク構造に強く依存することが知られている。例えば、蜂の巣格子では線形の分散を有するバンド（ディラックコーン）がフェルミレベルに出現する。ここでは、3 回対象を有する立体形状を有する炭化水素分子であるトリプチセンを構成単位として、それらを互いに結合することで実現される 2 次元蜂の巣格子ネットワーク物質の物質設計をおこなった。この炭素-炭素ネットワークの π 電子系は、ポリフェニルが sp^3 炭素で結合されたネットワークであり、ポリフェニル内の電子遷移確率と、 sp^3 により隔てられた近接するポリフェニル間の電子遷移確率の二つの異なる電子遷移確率を有する π 電子系とみなすことが可能である。このため、価電子バンドならびに伝導電子バンドにポリフェニルの分子軌道を起源とするカゴメバンドが出現することを発見した。さらに、ポリフェニル内の電子遷移の変調により、カゴメバンドの平坦バンド位置が変化することを示した。

4. 学位論文

博士：

1. 高燕林, “Geometric and electronic structures of low-dimensional materials (低次元物質の構造と電子状態)” (2019 年 3 月)
2. 松原愛帆, “Geometric and electronic structures of graphene hybrid structure under an external electric field (グラフェン複合構造体の電場下での構造と電子物性)” (2019 年 3 月)

修士：

1. 澤畑恒来, “原子層物質のエネルギー論と電子状態” (2019 年 3 月)
2. 米山和文, “一軸性伸長下におけるカーボンナノチューブの力学特性” (2019 年 3 月)
3. 安間愛莉, “窒素置換端を有するグラフェンナノリボンの構造と電子状態” (2019 年 3 月)

5. 受賞、外部資金、知的財産権等

なし

6. 研究業績

(1) 研究論文

1. M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of a two-dimensional covalent network of sp² and sp³ carbon atoms, *Diam. Relat. Mater.* **81**, 103-107 (2018).
2. H. Sawahata, M. Maruyama, N. T. Cuong, H. Omachi, H. Shinohara, and S. Okada, Energetics and electronic properties of B₃N₃-doped graphene, *ChemPhysChem* **19**, 237-242 (2018).
3. K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Mechanical properties of graphene nanoribbons under uniaxial tensile strain, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 035101 (2018).
4. H. G. Ji, Y.-C. Lin, K. Nagashio, P. Solis-Fernandez, A. S. Aji, M. Maruyama, S. Okada, V. Panchal, O. Kazakova, K. Suenaga, and H. Ago, Hydrogen-Induced Epitaxial Growth and Effective Stitching of Monolayer Tungsten Disulfide, *Chem. Mater.* **30**, 403-411 (2018).
5. Y. Fujii, M. Maruyama, K. Wakabayashi, K. Nakada, and S. Okada, Electronic structure of two-dimensional hydrocarbon networks of sp² and sp³ C atoms, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 034704 (2018).
6. T. Koyama, K. Fujiki, Y. Nagasawa, S. Okada, K. Asaka, Y. Saito, and H. Kishida, Different Molecular Arrangement of Perylene in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes: Impact of Van Der Waals Interaction, *J. Phys. Chem. C* **122**, 5805-5812 (2018).
7. P. Gomasang, T. Abe, K. Kawahara, Y. Wasai, N. Nabatova-Gabain, N. T. Cuong, H. Ago, S. Okada, and K. Ueno, Moisture Barrier Properties of Single-Layer Graphene Deposited on Cu Films for Cu Metallization, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 04FC08 (2018).
8. Y. Gao and S. Okada, Electrostatic Properties of Graphene Edges for Electron Emission under an External Electric Field, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 163105 (2018).
9. M. Matsubara and S. Okada, Field-induced structural control of CO_x molecules adsorbed on graphene, *J. Appl. Phys.* **123**, 174302 (2018).
10. D. Tan, X. Wang, W. Zhang, H. E. Lim, Y. Miyauchi, M. Maruyama, S. Okada, and K. Matsuda, Carrier transport and photoresponse in GeSe/MoS₂ heterojunction p/n diodes, *Small* **14**, 1704559 (2018).

11. S. Furutani and S. Okada, Energetics and electronic structures of chemically decorated C60 chains, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06HB02 (2018).
12. A. Yasuma, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics of edge oxidization of graphene nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 06HB03 (2018).
13. H. Sawahata, A. Yamanaka, M. Maruyama, and S. Okada, Energetics and formation mechanism of borders between h-BN and graphene, *Appl. Phys. Express* **11**, 065201 (2018).
14. Y. Iizumi, Z. Liu, K. Suenaga, S. Okada, H. Sakurai, and T. Okazaki, Molecular Arrangements of Corannulenes and Sumanenes in Single-Walled Carbon Nanotubes, *ChemNanoMat* **4**, 557–561 (2018).
15. Y. Nagasawa, T. Koyama, and S. Okada, Energetics and electronic structures of perylene confined in carbon nanotubes, *Roy. Soc. Open Sci.* **5**, 180359 (2018).
16. K. Yoneyama, A. Yamanaka, and S. Okada, Energetics and electronic structure of corrugated graphene nanoribbons, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 085101 (2018).
17. S. Furutani and S. Okada, Electronic structure and cohesive energy of silyl-methyl-fullerene and methano-indene-fullerene solids, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 085102 (2018).
18. A. Nakamura, K. Yamanaka, K. Miyaura, H. E. Lim, K. Matsuda, B. Thendie, Y. Miyata, T. Kochi, S. Okada, and H. Shinohara, Ultrafast Charge Transfer and Relaxation dynamics in Polymer-Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes: Polythiophene and Coronene-Polymer, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16940–16949 (2018).
19. T. Yamaoka, H. E. Lim, S. Koirala, K. Shinokita, M. Maruyama, S. Okada, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, Efficient Photocarrier Transfer and Effective Photoluminescence Enhancement in Type I Monolayer MoTe₂/WSe₂ Heterostructure, *Adv. Funct. Mater.* **35**, 1801021 (2018).
20. Y. Fujii, M. Maruyama, and S. Okada, Geometric and electronic structures of two-dimensionally polymerized triptycene: Covalent honeycomb networks comprising triptycene and polyphenyl, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 125203 (2018).
21. K. Suenaga, H. G. Ji, Y.-C. Lin, T. Vincent, M. Maruyama, A. S. Aji, Y. Shiratsuchi, D. Ding, K. Kawahara, S. Okada, V. Panchal, O. Kazakova, H. Hibino, K. Suenaga, and H. Ago, Surface-Mediated Aligned Growth of Monolayer MoS₂ and In-Plane Heterostructures with Graphene on Sapphire, *ACS NANO* **12**, 10032–10044 (2018).

22. S. Zheng, N. T. Cuong, S. Okada, T. Xu, W. Shen, X. Lu, and K. Tsukagoshi, Solvent-Mediated Shape Engineering of Fullerene (C60) Polyhedral Microcrystals, *Chem. Mater* **30**, 7146–7153 (2018).
23. M. Maruyama and S. Okada, Energetics and electronic structure of triangular hexagonal boron nitride nanoflake, *Sci. Rep.* **8**, 16657 (2018).
24. H. G. Ji, M. Maruyama, A. S. Aji, S. Okada, K. Matsuda, and H. Ago, Van der Waals interaction-induced photoluminescence weakening and multilayer growth in epitaxially aligned WS₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 29790 – 29797 (2018).

(2) 国際会議発表

1. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electrostatic properties of graphene nanoribbons under an external electric field", CARBON 2018: the World Conference on Carbon, 1 – 6, July 2018, Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center (Madrid).
2. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Crossover from Kagome to Dirac bands in porous graphitic networks by topological design", CARBON 2018: the World Conference on Carbon, 1 – 6, July 2018, Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center (Madrid).
3. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Electronic and Geometric structures of graphene adsorbing Al nanoparticules under an external electric field", CARBON 2018: the World Conference on Carbon, 1 – 6, July 2018, Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center (Madrid).
4. CARBON 2018: the World Conference on Carbon, 1 – 6, July 2018, Madrid Marriott Auditorium Hotel & Conference Center (Madrid).
5. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electron emission properties of graphene edges by edge shapes and functionalizations", 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT18), 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
6. 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
7. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Electronic structure and magnetic-state tuning of hBN nanoflakes by hole doping", 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT18), 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
8. 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
9. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Energetics and electronic structure of CO_x molecules adsorbed on graphene under an external electric field", 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT18), 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
10. 15 – 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).

11. Hisaki Sawahata, Ayaka Yamanaka, Mina Maruyama, and Susumu Okada, "Properties and growing processes of the border between h-BN/graphene", 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT18), 15 - 20 July, 2018, Pekin University (Beijin).
12. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Design of a two-dimensional covalent network of sp² and sp³ carbon atoms: Polymeric networks of C₄₀ fullerene cages", 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2 - 8 September 2018, Valamar Lacroma Dubrovnik (Dubrovnik).
13. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electrostatic properties of graphene edges for electron emission under an external electric field", 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2 - 8 September 2018, Valamar Lacroma Dubrovnik (Dubrovnik).
14. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Field-induced structural control of CO_x molecules adsorbed on graphene", 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2 - 8 September 2018, Valamar Lacroma Dubrovnik (Dubrovnik).
15. Hisaki Sawahata, Ayaka Yamanaka, Mina Maruyama, and Susumu Okada, "Energetics and electronic structures of border between graphene and h-BN", 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2 - 8 September 2018, Valamar Lacroma Dubrovnik (Dubrovnik).
16. Kazufumi Yoneyama, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Mechanical and electronic properties of graphene nanoribbons", 29th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 2 - 8 September 2018, Valamar Lacroma Dubrovnik (Dubrovnik).
17. Manaho Matsubara and Susumu Okada "Electronic and geometric structures of graphene adsorbing Al nanoparticles under an external electric field", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 22-25 October 2018, Sendai International Center (Sendai).
18. Hisaki Sawahata, Ayaka Yamanaka, Mina Maruyama, and Susumu Okada "Energetics and formation mechanism of the heteroborder consist of h-BN and graphene", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 22-25 October 2018, Sendai International Center (Sendai).
19. Yasumaru Fujii, Mina Maruyama, and Susumu Okada "Geometric and electronic structure of two-dimensionally polymerized triptycene", 14th International

- Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 22-25 October 2018, Sendai International Center (Sendai).
24. Kazufumi Yoneyama, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Mechanical properties of graphene nanoribbons under the structural modulation", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14), 22-25 October 2018, Sendai International Center (Sendai).
 25. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Field Emission Properties of Graphene Edges: The Edge Shape and Functionalization", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 26. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Energetics and Spin-State Tuning of Triangular h-BN Nanoflakes by an Electric Field", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 27. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Electronic Structure of Thin Films of Hydrocarbon Molecules under an External Electric Field", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 28. Hisaki Sawahata, Ayaka Yamanaka, Mina Maruyama and Susumu Okada, "Energetics and Formation Mechanisms of in-Plane Heterostructures of Graphene and h-BN", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 29. Kazufumi Yoneyama, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Mechanical Properties of Graphene Nanoribbons under the Structural Modulations", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 30. Yasumaru Fujii, Mina Maruyama, and Susumu Okada, "Geometric and Electronic Structures of Two-Dimensionally Polymerized Triptycene", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).
 31. Kenta Yasuraoka, Mina Maruyama, and Susumu Okada, "Energetics of Water Migration through Unstitched Grain Boundaries of Graphene", MNC2018, 31th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 12 - 16, 2018, Sapporo Park Hotel (Sapporo).