

## VII—6 ナノ構造物性グループ

准教授 岡田 晋

研究員 高木祥光

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。

### 研究成果

#### [1] グラフェンの層間相互作用による電子状態変調[文献 19,21]

グラファイトの電子状態は構成単位であるグラフェン間の相互作用により、わずかに変調されていることが知られている。すなわち、グラフェンの線形バンドがグラファイトにおいて通常の放物線的なバンド分散を有するようになる。ここでは、自然界に 10%程度存在する菱面体晶グラファイト(ABC 積層構造グラファイト)の薄膜が基底状態として、その最外層グラフェン面においてフェリ磁性状態が実現されことを明らかにした[図 1]。この磁性状態の起源はグラフェンナリボンにおいて生じる特異な端局在状態であるエッジ状態と等価な状態が菱面体晶グラファイトの表面に於いて生じることによる物である。この結果は、これまで  $sp^2$  炭素ネットワークへの端、欠陥の導入がグラファイトにおける磁性発現の必須条件と考えられていたが、完全な  $sp^2$  ネットワークを有するグラファイトにおいても磁性状態が発現することを初めて理論的に予言した。今後は外場による磁性状態の制御も含めて、スピンドバイスへの応用研究へと繋がる事が期待される。

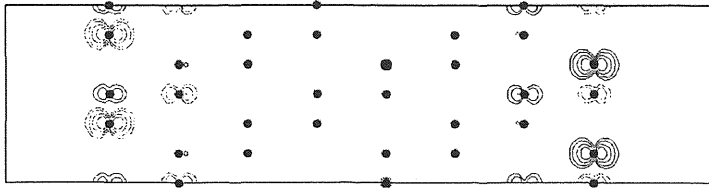


図 1: 菱面体晶グラファイト薄膜表面におけるフェリ磁性状態の分極スピン分布

一方、グラフェンから誘起される新たな構造として折り畳まれたグラフェンは自身との複合構造体として、新たなカテゴリーのグラフェン複合構造体とみなされる。この構造は、数層グラフェンの端において、各層の端間に新たな結合を形成することにより容易に実現される構造であり、グラフェンナノ構造を用いたデバイスにおいても必然的な構造である。我々は図 2 に示す折り畳まれたグラフェンに対する強結合近似計算から、この構造の有する電子物性がもはや孤立グラフェンと大きく異なる新奇  $\pi$  電子系となることを明らかにした。すなわち、自身の  $\pi$  電子との相互作用により、その面間の相対配向に応じて金属—半導体の転移を示し、また金属的な場合、そのフェルミレベル近傍の電子系は通常の金属と同様の性質を有することが明らかになった。

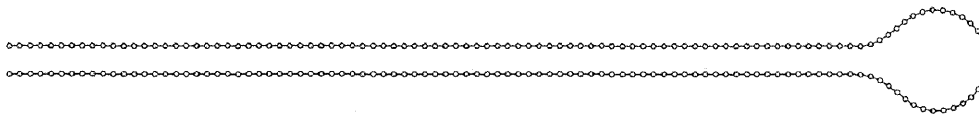


図2: 折り畳まれたグラフェンの構造

## [2] 絶縁体基板によるグラフェン電子構造変調[文献 15]

グラフェン・グラファイトデバイスにおいて、基板、とりわけ絶縁体基板との複合構造は本質である。しかしながら、これまで絶縁体基板のグラフェンの電子上に及ぼす影響は注目されていなかった。そこで、我々は、平滑な2次元構造を有する六方晶窒化ホウ素(h-BN)シートを用いて絶縁体基板をモデル化し、その上にグラフェンを吸着させることによりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態がどのように変調されるかを調べた。その結果、グラフェンの線形バンドは、グラフェンと基板の間の相互作用が 10meV 程度のオーダーであっても、もはや安定ではなく、ギャップを形成することを示した。形成されるギャップの大きさは、基板の h-BN に対するグラフェンの相対配向に強く依存し、20meV—100meV のオーダーとなる[図 3]。これは、基板が異種原子からなるイオン性を有することにより、基板内での電荷分布の偏りが生じ、この偏りによって、グラフェン上の原子の局所ポテンシャル変調が誘起されるためである。ここでは、基板の原子配列とグラフェンの原子配列の間に結晶整合性を課しているが、現実のアモルファス酸化物絶縁体基板の場合は、グラフェンのポテンシャル変調が空間的にランダムに誘起され、結果として基板上のグラフェンは、有限のフェルミレベル状態密度を有する通常の金属的性質が予想される。

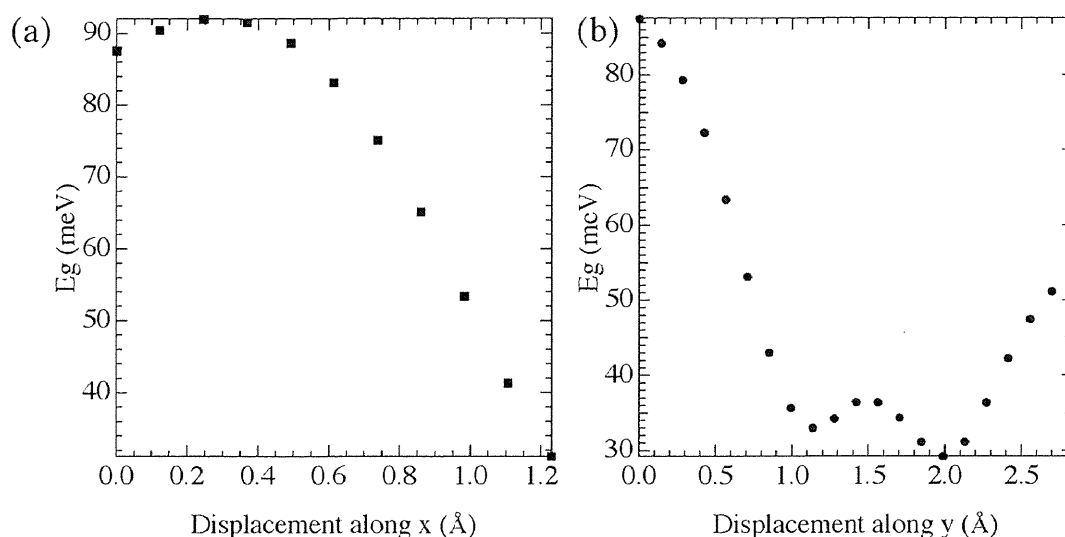


図 3: h-BN 上のグラフェンのバンドギャップの(a)x 軸方向の相対配向、(b) y 軸方向の距離依存性

### [3] 吸着原子がグラファイト電子状態に及ぼす影響[文献 13]

次に、原子吸着によるグラファイト表面電子物性変調を明らかにするため、Pt を真空蒸着した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面の電子状態を、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた走査トンネル分光(STS)計測により詳細に調べた。この結果、白金微粒子は2～4nm 程度の幅を持つ1～2原子層程度の高さのクラスターとしてグラファイト表面上に堆積しており、白金微粒子の極近傍の炭素上において、通常のグラファイト表面では現れない鋭い電子状態密度ピークがフェルミエネルギー近傍に観測された。非弾性トンネル分光による局所フォノン構造計測や第一原理計算結果より、この電子状態密度ピークは Pt が炭素と混成軌道を形成したことで現れた炭素の非結合  $\pi$  電子準位であると帰属した。即ち、Pt が炭素と結合したことでグラファイトの  $\pi$  共役系が崩れ炭素の非結合  $\pi$  電子準位がフェルミエネルギー近傍に現れたものと考えられる。この結果は、ある種の金属原子、クラスター吸着によりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態の制御が可能であることを示したものである。

### まとめ

我々は量子論に立脚した計算科学の手法を基に、種々のグラフェン・グラファイトの複合構造体の物性の解明を行った。その結果、グラフェンの最大の特徴であるフェルミレベルにおける線形バンドは複合構造形成時に生じる異種物質ならびに自身との相互作用に対して脆弱であることを示した。この結果は、この線形バンドが生み出す、非常に高速な電子系を用いたグラフェンデバイス実現が非常に困難であることを示唆しており、界面構造、複合構造のもう一段踏み込んだチューニングがデバイス応用には必須であることが予想される。他方、複合構造形成／制御により、グラフェン・グラファイトは、孤立系からは想像できない新たな電子物性を示す可能性があることも同時に明らかになった。

## 発表論文

1. Shingo Okubo, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Takeshi Nakanishi, Susumu Okada and Sumio Iijima, "Diameter-Dependent Band Gap Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulated Fullerenes" *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, 571 - 575 (2009).
2. Keisuke Sawada, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Takazumi Kawai, and Susumu Okada, "Phase Control of Graphene Nanoribbon by Means of Carrier Doping: Antiferromagnetic, Noncollinear-Magnetic, and Ferromagnetic Phases", *Nano Letters*, Vol. 9 (1), pp 269--272 (2009).
3. Kazuyuki Uchida and Susumu Okada, "Electronic Structure of Carbon Nanotubes in Field-Effect Transistor: A First-Principle Study", *Physical Review B* Vol. 79, art. no. 085402 (2009).
4. Dam Hieu Chi, Nguyen Thanh Cuong, Ayumu Sugiyama, Taisuke Ozaki, Akihiko Fujiwara, Tadaoki Mitani, and Susumu Okada, "Adsorption and diffusion of Pt atoms on single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B* Vol. 79, art. no. 115426 (2009).
5. Susumu Okada and Toshio Kobayashi, "Electronic Properties of Graphite with Rotational Stacking Arrangement", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 48, art. no. 050207 (2009).
6. Susumu Okada, "Electronic Structures and Energetics of Semiconducting Carbon Nanotubes Absorbed on SiO<sub>2</sub> Surfaces", *Chemical Physics Letters*, Vol. 474, pp. 302 - 306 (2009).
7. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Theoretical calculation for the ultraviolet optical properties of single-walled carbon nanotubes", *Physical Review B* Vol. 79, art. no. 233406 (2009).
8. Takazumi Kawai, Susumu Okada, Yoshiyuki Miyamoto, and Hidefumi Hiura, "Self-redirection of tearing edges in graphene: Tight-binding molecular dynamics simulations", *Physical Review B* Vol. 80, art. no. 033401 (2009).
9. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Naoki Kishi, Susumu Okada, Shunji Bandow, and Sumio Iijima, "Effect of Fullerene Encapsulation on Radial Breathing Mode Frequencies of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, Vol. 103, art. no. 027403 (2009).
10. Susumu Okada, "Atomic configurations and energetics of vacancies in hexagonal boron nitride: First-principles total-energy calculations", *Physical Review B* Vol. 80, art. no.

161404(R) (2009).

11. Minoru Otani, Susumu Okada, and Yasuharu Okamoto, "Intrinsic Dipole Moment on the Capped Carbon Nanotubes", *Physical Review B* Vol. 80, art. no. 153413 (2009).
12. Susumu Okada, "Formation of Graphene Nanostructures on Diamond Nanowire Surfaces", *Chemical Physics Letters*, Vol. 483, pp. 128--132 (2009).
13. Takahiro Kondo, Yosuke Iwasaki, Yujiro Honma, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, and Junji Nakamura, "Formation of non-bonding  $\pi$  electronic states of graphite due to Pt-C hybridization", *Physical Review B* Vol. 80, art. no. 233408 (2009).
14. Jun-Ichi Iwata, Daisuke Takahashi, Atsushi Oshiyama, Taisuke Boku, Kenji Shiraishi, Susumu Okada, and Kazuhiro Yabana, "Massively-parallel electronic-structure calculations based on the real-space density-functional theory", *Journal of Computational Physics*, Vol. 229, pp. 2339-2363 (2010).
15. Susumu Okada, "Semiconducting Electronic Structure of Graphene Adsorbed on Insulating Substrate: Fragility of the Graphene Linear Dispersion Band", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 020204 (2010).
16. Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Susumu Okada, and Hiromichi Kataura, "Influence of metallic or semiconducting nanotube walls on encapsulated  $\pi$ -conjugated molecules", *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, pp. 2524-2530 (2010).
17. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultra-Violet Region", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 02BB01 (2010).
18. Susumu Okada, Yoshiteru Takagi, and Takazumi Kawai, "Formation of Multi-Walled Nanotubes from Diamond Nanowires", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, art. no. 02BB02 (2010).
19. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Electronic Structure Modulation of Folded Graphene", *Journal of Physical Society of Japan*, Vol. 79, art. no. 033702 (2010).
20. Katsunori Wakabayash, Ryutaro Tomita, Yuhei Natsume, and Susumu Okada, "Edge states and flat bands of graphene nanoribbons with edge modification", *Journal of Physical Society of Japan*, Vol. 79, art. no. 034706 (2010).
21. Minoru Otani, Mikito Koshino, Yoshiteru Takagi, and Susumu Okada, "Intrinsic Magnetic Moment on (0001) Surfaces of Rhombohedral Graphite", *Physical Review B*, Vol. 81, art. no. 161403(R) (2010).

## 国際会議発表

1. Susumu Okada, ``Formation of Multi-walled Nanotubes from Diamond Nanowires'', International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), June 9 -- 12, 2009, Taikanso, Matsushima.
2. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, ``Optical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes in Ultra-Violet Region'', International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), June 9 -- 12, 2009, Taikanso, Matsushima.
3. Minoru Otani, Susumu Okada, Yasuharu Okamoto, ``A novel mechanism for the electron polarization on capped carbon nanotube'', International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), June 9 -- 12, 2009, Taikanso, Matsushima.
4. Michiko Tanaka, Takazumi Kawai and Susumu Okada, ``Electronic Structure of Oxygen Molecules Encapsulated in Carbon Nanotubes'', International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), June 9 -- 12, 2009, Taikanso, Matsushima.

## 国内会議発表

1. 岡田晋, ``コロネン内包ナノチューブのエネルギー論と電子構造'', フラーレン・ナノチューブ学会, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(つくば市, エポカルつくば), 2009 年 9 月 1 日--3 日
2. S.-K. Jeong, 岡崎俊也, 岡田晋, 飯島澄男, ``共鳴ラマン分光による単層カーボンナノチューブと内包ナノチューブ間のホスト-ゲスト相互作用の直径依存性'', フラーレン・ナノチューブ学会, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(つくば市, エポカルつくば), 2009 年 9 月 1 日--3 日
3. 高木祥光, 岡田晋, ``折り畳まれたグラフェンの電子状態'', フラーレン・ナノチューブ学会, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(つくば市, エポカルつくば), 2009 年 9 月 1 日--3 日
4. 岡田晋, ``h-BN 中の多原子空孔の安定性と構造'', フラーレン・ナノチューブ学会, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(つくば市, エポカルつくば), 2009 年 9 月 1 日--3 日
5. 高木祥光, 岡田晋, ``金属表面上の単層カーボンナノチューブの第一原理計算'', フ

- ラーレン・ナノチューブ学会, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(つくば市,エポカルつくば),2009 年 9 月 1 日--3 日
6. 岡田晋, ``コロネン内包ナノチューブの電子構造", 日本物理学会 2009 年秋季大会(熊本,熊本大学),2009 年 9 月 25 日--28 日
  7. 高木祥光, 岡田晋, ``Pt 吸着によるグラフェン上のエッジ状態", 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本,熊本大学),2009 年 9 月 25 日--28 日
  8. 高木祥光, 岡田晋, ``折り畳まれたグラフェンの電子構造", 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本,熊本大学),2009 年 9 月 25 日--28 日
  9. 大谷実, 岡田晋, ``ゲートによるグラファイトへの等方的キャリア注入", 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本,熊本大学),2009 年 9 月 25 日--28 日
  10. 大谷 実, 越野 幹人, 高木祥光, 岡田 晋, ``電場によるグラファイト薄膜の磁性制御", 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム(名城大学, 名古屋市)2010 年 3 月
  11. 高木祥光、岡田晋, ``アルミニウムクラスター吸着による単層カーボンナノチューブの E11、E22 バンドギャップ変調",第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名城大学, 名古屋市)2010 年 3 月
  12. 岡田晋、大谷実, ``ポタシウムドープ六方晶窒化ホウ素", 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名城大学, 名古屋市)2010 年 3 月
  13. 千葉奨、岡田晋, ``金属ドープフラーレンポリマーの電子状態", 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム (名城大学, 名古屋市)2010 年 3 月
  14. 若林克法, 岡田晋, ``クライン端構造によるグラフェンナノリボンのエッジ状態と平坦バンド", 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山市、岡山大学)2010 年 3 月 20--3 月 23 日
  15. 高木祥光, 岡田晋, ``金属表面上の単層カーボンナノチューブの第一原理計算", 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山市、岡山大学)2010 年 3 月 20--3 月 23 日
  16. 岡田晋, ``基板によるグラファイト電子構造変調", 日本物理学会第 65 回年次大会(岡山市、岡山大学)2010 年 3 月 20--3 月 23 日