

## VII-6 ナノ構造物性グループ

メンバー：岡田 晋(准教授)  
高木祥光(研究員)  
小鍋 哲(研究員)

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

#### 複合構造構築による六方晶窒化ホウ素の電子状態制御[論文3,15,18]

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、ホウ素と窒素からなる蜂の巣格子状ネットワークを有する層状物質であり、数eVのバンドギャップを有する絶縁体である。すなわち、グラファイト/グラフェンの絶縁体版である。ここでは、このh-BNの層間へのアルカリ原子導入、h-BNスラブへの外部電界印加により、h-BNが容易に金属化することを示した。また、その電子状態の詳細な解析から、伝導に寄与する電子系は、h-BNの層間に分布を有する自由電子的状態であることがあきらかになり、そのフェルミ面の形状はグラファイト層間化合物のそれと定性的に一致することを示した。この結果から、h-BN/アルカリ金属複合体、h-BN/電界複合体が、全く新たな超伝導材料の候補になり得ることを予言した。他方、電子の有効質量の解析から、キャリアの移動度は高々自由電子程度であり、高速動作を要求される半導体材料の伝導チャンネルとなり得ないことが明らかになった。

#### 菱面体相グラファイト薄膜の磁性状態の電界制御[論文4]

菱面体相グラファイト(ABCABC..積層グラファイト)薄膜はその(0001)表面において、フェリ磁性的な磁気秩序を有することが我々の計算から明らかになっている[図 (a)]。その磁性状態の起源はフェルミレベル近傍かつ波数空間端に発現する平坦バンドによるものである。ここでは、その磁性状態を面鉛直方向の電場により制御し、新たな磁性状態への相転移が起こりえることを理論的に予言した。すなわち、電界下において菱面体相グラファイト薄膜はその負電極に面した表面において、強磁性的な次期秩序を有する[図(b)]。この結果は、グラファイト薄膜の磁性材料応用の可能性を提案したものである。

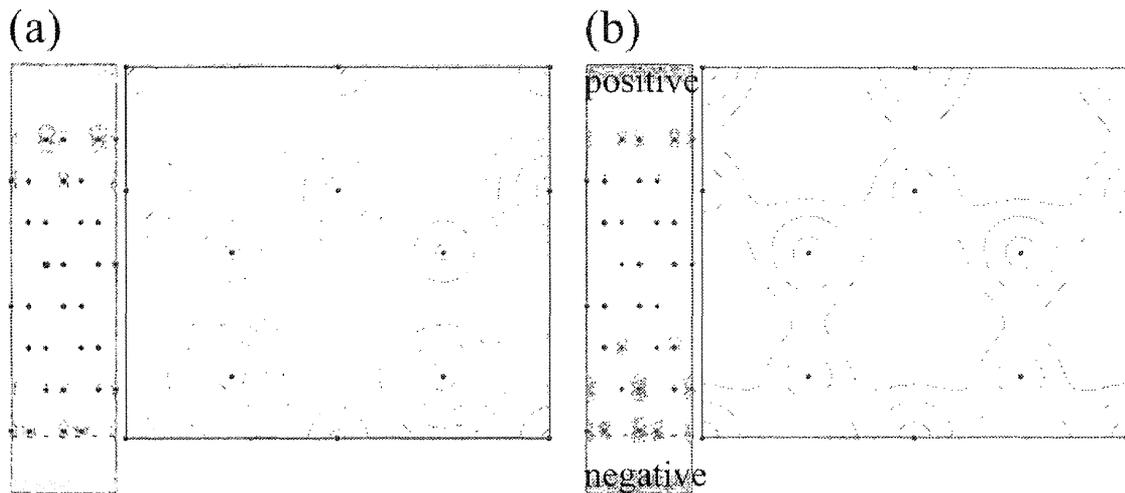
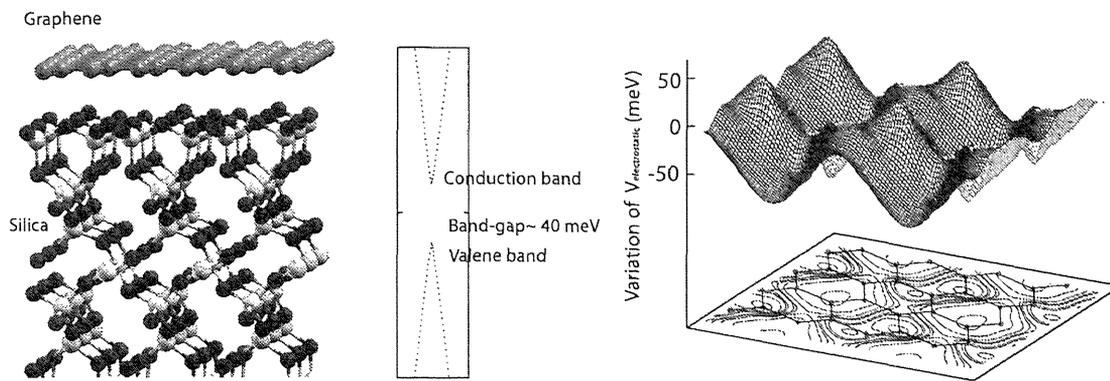


図:(a)電界非印加時の菱面体グラファイト薄膜のスピン密度分布。(b) 電界印加時(2.6V/nm)の菱面体グラファイト薄膜のスピン密度分布。

#### 絶縁体基板によるグラフェン電子構造変調[文献 15]

今日の半導体工学において広く用いられている、酸化シリコン基板上に吸着された、グラフェンの基礎物性の解明を行った。本研究では、酸化シリコン基板の構造モデルとして、 $\alpha$ クオーツの(0001)面を考え、その上にグラフェンシート、2層グラフェンが吸着された、構造のエネルギー論と電子状態の探索を行った。その結果、グラフェン吸着によるエネルギー利得は炭素原子一原子あたり凡そ数十 meV と、典型的な物理吸着系であることが明らかになった。一方、電子状態は相互作用が非常に弱い吸着系であるにも関わらず、顕著な変調を受けることが明らかになった。すなわち、基板上においては、本来金属であるグラフェンは、基板の作り出す静電的なポテンシャル変調の影響を受けて、数十 meV のバンドギャップを有する半導体となる。



図：酸化シリコン上のグラフェンの構造、バンドギャップ、静電ポテンシャルの空間変調。

### 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。

### 金属表面上のカーボンナノチューブ[文献 16]

金表面とパラジウム表面に吸着した半導体型単層カーボンナノチューブの電子状態を第一原理計算によって調べた。これらの計算により、金属の上に吸着した単層カーボンナノチューブの電子状態は金属種に依存した変更を受けることが明らかになった。金表面上の単層カーボンナノチューブの電子状態は、孤立した単層カーボンナノチューブの電子状態とあまり変わらないが、金属表面に面した炭素原子上には、カーボンナノチューブのバンドギャップ内に有限の状態密度が存在する。一方、パラジウム表面上の単層カーボンナノチューブの電子状態は、パラジウム表面の  $d$  軌道とカーボンナノチューブの  $\pi$  軌道の強い混成により、孤立した単層カーボンナノチューブの電子状態とは大きく異なる。パラジウム表面上の単層カーボンナノチューブにおいては金属表面に面する側、その反対側ともバンドギャップは存在しない。また、電子の分布からも、金表面上の単層カーボ

ンナノチューブは金表面とはあまり結合を起こさないが、パラジウム表面とは強く混成していることがわかる。これらの計算結果は単層カーボンナノチューブを用いた電子デバイスの作製には電極に用いる金属の影響を考慮しなければならないことを示唆している。

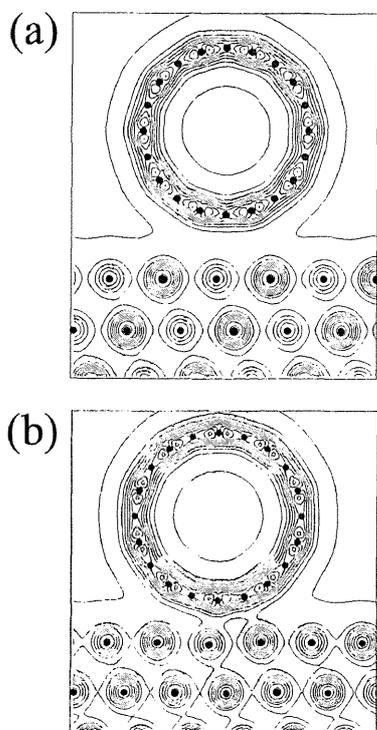


図: 金属上に吸着された CNT の電荷密度(a)金表面と(b)パラジウム表面

#### 原子吸着によるカーボンナノチューブ光学特性の変調[文献 1,21]

水素原子が吸着したカーボンナノチューブの光吸収を調べた。水素原子吸着によりスピン軌道相互作用が有効的に増大することに注目し、その効果をベーテ・サルピータ方程式に取り入れ励起子状態を計算した。さらに、得られた励起子状態を用いて光吸収スペクトルを計算した。その結果、吸着水素原子数の増加に伴い一重項励起子と三重項励起子の混成がおき、本来光学禁制である三重項励起子による光吸収がおきることを示した。さらに、実験グループとの共同研究により、水素原子吸着カーボンナノチューブの光学特性を調べ、蛍光スペクトルに現れる三重項励起子による発光ピークの微視的機構を明らかにした。特に、水素原子吸着による一重項励起子と三重項励起子の項間交差効率を計算し、その吸着水素原子密度依存性を明らかにした。

#### 磁性原子内包ナノチューブに於ける光学特性の変調[文献 17]

磁性物質を内包したカーボンナノチューブの光学特性を調べた。カーボンナノチューブの光励起状態である励起子はペーテ・サルピータ方程式を強束縛近似のもとで解くことで求まる。本論文では、電子・正孔のスピンと内包磁性物質の局在スピンの交換相互作用をペーテ・サルピータ方程式に加えて解くことにより、内包磁性物質の状態を反映した光学スペクトルを求めた。その結果、吸収スペクトル

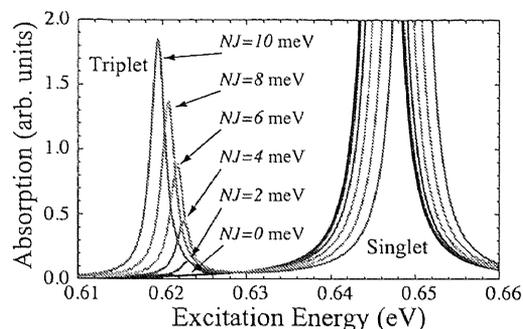


図1 吸収スペクトル

に本来光学禁制であるスピン三重項励起子による吸収ピークが現れることがわかった(図)。この結果は内包磁性物質の磁性状態を調べる手段として光学的手法が有効であることを示している。

## まとめ

我々は量子論に立脚した計算科学の手法を基に、種々のナノカーボン物質、さらに、それらから構築される複合構造体の物性の解明を行った。特に、グラフェン、カーボンナノチューブにおいては、欠陥、原子吸着等も含んだ広義複合構造形成により、その基礎物性が劇的に変調されることを見いだした。この結果は、これらナノカーボン物質を用いた、ナノスケールデバイス実現、設計においては、ナノカーボン物質自身の物性のみならず、複合構造を考慮にいたった統合的な物質設計が必須であることを意味している。また、同時に、複合構造に依る物性変調を積極的に取り込んだ、新奇機能性材料実現の可能性も提示したものである。

## 発表論文

1. K. Nagatsu, S. Chiashi, S. Konabe, and Y. Homma, "Brightening of Triplet Dark Exciton by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy", *Physical Review Letters* **105**, 157403 (2010).
2. Satoru Konabe, Nobuhito Onoda, and Kazuyuki Watanabe, "Auger Ionization in Armchair-Edged Graphene Nanoribbons", *Physical Review B* **82**, 073402 (2010).
3. Susumu Okada and Minoru Otani, "Stability and electronic structure of potassium-intercalated hexagonal boron nitride from density functional calculations", *Physical Review B* **81**, 233401 (2010).
4. Minoru Otani, Yoshiteru Takagi, Mikito Koshino, and Susumu Okada, "Phase Control on Magnetic State of Graphite Thin Films by Electric Field", *Applied Physics Letters*, **96**, 242504

- (2010).
5. Susumu Okada, "Energetics of ultimate silicon nanowire confined in nanospace", Japanese Journal of Applied Physics, **49**, 065001 (2010).
  6. Satoru Konabe, Takahiro Yamamoto, and Kazuyuki Watanabe, "Photocurrents in Carbon Nanotubes with Various Diameters under High-Intensity Laser Irradiation", Japanese Journal of Applied Physics **49**, 02BD06 (2010)
  7. Minoru Otani and Susumu Okada, "Field-Induced Free Electron Carriers on Graphite", Journal of Physical Society of Japan, **79**, 073701 (2010).
  8. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Susumu Okada, and Sumio Iijima, "Intermolecular Interaction between Single-Wall Carbon Nanotubes and Encapsulated C<sub>60</sub> Probed by Resonance Raman Spectroscopy", Physical Chemistry Chemical Physics, **12**, 8118 - 8122 (2010).
  9. Tasuku Chiba and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structures of Na-Doped C<sub>60</sub> Polymers", Journal of Physical Society of Japan. **79**, 084702 (2010).
  10. Yoshifumi Izu, Junichiro Shiomi, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, and Shigeo Maruyama, "Growth mechanism of single-walled carbon nanotube from catalytic reaction inside carbon nanotube template", ACS NANO, **4**, 4769 - 4775 (2010).
  11. Shingo Okubo, Toshiya Okazaki, Kaori Hirose, Kazu Suenaga, Susumu Okada, Shunji Bandow, and Sumio Iijima, "Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes Encapsulating Ellipsoidal C<sub>70</sub>", Journal of American Chemical Society, **132**, 15252-15258 (2010).
  12. Hisao Miyazaki, Kazuhito Tsukagoshi, Akinobu Kanda, Minoru Otani, Susumu Okada, "Influence of Disorder on Conductance in Bilayer Graphene under Perpendicular Electric Field", Nano Letters, **10**, 3888-3892 (2010).
  13. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Susumu Okada, and Sumio Iijima, "Host-guest interaction between single-wall carbon nanotubes and encapsulated C<sub>60</sub> probed by resonance Raman spectroscopy", physica status solidi (B), **247**, 2700-2702 (2010).
  14. Susumu Okada, Takazumi Kawai, and Kyoko Nakada, "Electronic Structure of Graphene with Topological Line Defect", Journal of the Physical Society of Japan, **80**, 013709 (2011)
  15. Susumu Okada and Minoru Otani, "Electron-state Control of Hexagonal Boron Nitride: Carrier Injection into Inter-layer Band", physica status solidi (C), **8**, 500-502 (2011).
  16. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Electronic-state Modulation on Single-Walled Carbon Nanotube Adsorbed on Metal Surfaces", physica status solidi (C), **8**, 564-566 (2011).

17. Satoru Konabe and Susumu Okada, "Method for probing the magnetic state of nanomaterials encapsulated in carbon nanotubes" Applied Physics Letters, **98**, 073109 (2011).
18. Minoru Otani and Susumu Okada, "Gate-Controlled Carrier Injection into Hexagonal Boron Nitride", Physical Review B **83**, 073405 (2011).
19. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Semiconducting Electronic Property of Graphene Adsorbed on (0001) Surfaces of SiO<sub>2</sub>", Physical Review Letters, **106**, 106801 (2011).
20. Nobuhito Onoda, Satoru Konabe, Takahiro Yamamoto, and Kazuyuki Watanabe, "Auger ionization in carbon nanotubes and graphene nanoribbons under laser irradiation", physical status solidi (c) **8**, 570 (2011)
21. Satoru Konabe and Kazuyuki Watanabe, "Mechanism for the optical activation of dark spin-triplet excitons in hydrogenated single-walled carbon nanotubes", Physical Review B **83**, 045407 (2011)

## 新聞発表

日刊工業新聞 2011年3月4日：グラフェンが半導体に~絶縁体基板使い”変身”