

VII-4 ナノ構造物性

1. メンバー

教授 岡田晋

学生 博士後期課程学生：6名、修士課程学生：5名、学群生：6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】ディラックコーンとカゴメ平坦バンドを有する炭化水素ネットワーク

グラフェンは炭素原子のみからなる蜂の巣格ネットワークで、格子の特性から得意な電子状態、すなわちディラックコーンと呼ばれる線形分散バンドをフェルミレベルに有している。ここでは、炭化水素分子をレゴのブロックのように組み合わせることにより、グラフェンと同じような電子物性、さらに奇妙な電子物性を有する炭化水素ネットワークの理論設計を第一原理電子状態計算の方法を用いて行った。ここでは、フェナレニルと呼ばれる3個のベンゼン環が3角形状に並んだ炭化水素

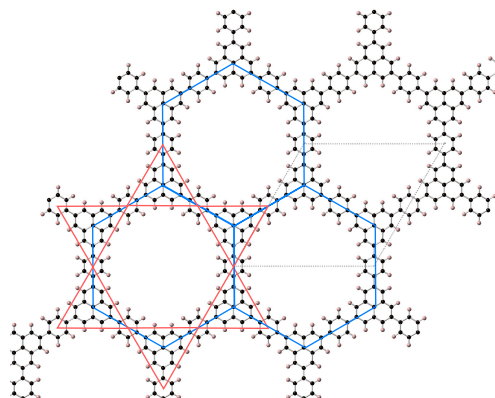


図1:ディラックコーンとカゴメ平坦バンドを有する炭化水素ネットワーク構造

を蜂の巣格子状に配置し、その間をフェニル（ベンゼン環）でつないだ2次元のネットワークを考えた。驚くべきことに、この炭化水素ネットワークは、非常に傾きの小さいディラックコーンを有するゼロギャップの半導体で、かつ、ディラックコーンの上下にカゴメ平坦バンドを有する。また、ディラックコーンの傾きが小さいことから、シートはフェナレニルユニットに局在したスピンによる、種々の磁性状態を有することが明らかになった。

【2】 六方晶窒化ホウ素リボンのエネルギー論と電子構造

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であり、グラフェンと等価なネットワーク構造を有している。一方で、構成元素が異なるために、電子構造的には非常に大きなバンドギャップを有する絶縁体であり、グラフェン応用のさいの担持基板や、グラフェンとの面内ヘテロ構造を形成する物質として注目を集めている。本論文では、グラフェンとの類似性から、

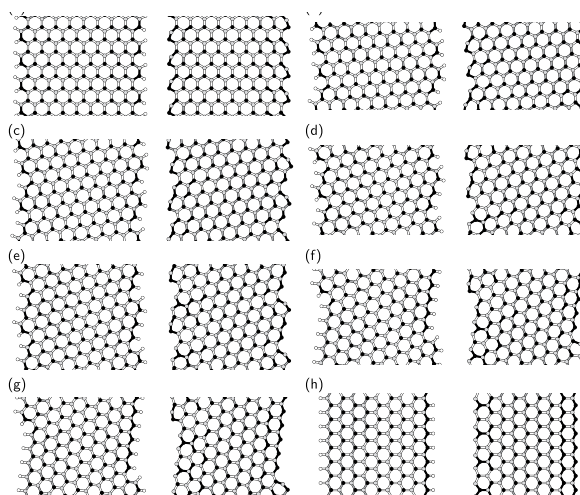


図2、種々の h-BN リボンの端の安定構造

h-BN のリボンに着目し、その端の安定性と電子状態を密度汎関数理論と有効遮蔽媒質法を組み合わせた第一原理電子状態計算の手法を用いて計算した。その結果、端のエネルギー、すなわち、端の安定性は水素終端されたリボンでは、端の形状依存性はみられず、清浄端(水素等が付いていない端)では、アームチェアと呼ばれる端形状が最も安定で、ジグザグに近づくにつれて単調に不安定性が増加することが明らかになった。この不安定化の原因は、フェルミレベルにおける状態密度の増加に起因することを解明した。

【3】 電界効果トランジスタ構造中の CNT 薄膜における異常な誘起電界

カーボンナノチューブ(CNT)はその形状と得意な電子物性から半導体デバイス、特にフレキシブルデバイス材料として注目を集めている。CNT は実デバイス中においては、マット状構造(互いに絡まったシート状構造)を有している。すなわち、互いに交差した薄膜構造を有している。一般にこのような薄膜の交点においては、物質間の相互作用により、電子状態の変調が誘起される。この電子状態の変調は、デバイス構造中の CNT へのキャリア注入に影響を及ぼすことが

予想される。ここでは、このような薄膜構造を有す CNT に対して、対向電極から電子/正孔の注入を行い、注入電荷の空間分布、誘起される電界、さらに薄膜の静電容量の解析をおこなった。その結果、ある種の CNT の組み合わせの下では、CNT の電子構造の違いを反映し、印加した外部電界に対して逆向きの電界が誘起されることを明らかにした。この結果は、CNT 薄膜を用いた半導体デバイスにおいて、その界面構造の制御の重要性を示したものである。

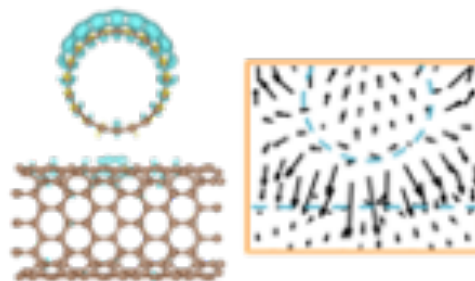


図 3 CNT 薄膜での CNT 間電界

【4】 グラフェン端の化学修飾による電子物性変調

物質の表面では、構成する元素の物質内で有している周期性が壊れ、それに伴い得意な表面状態が出現することがある。2次元の結晶である、グラフェンの場合、端が結晶の表面に相当し、端の導入により特異な物性の発現が通常の固体と同様に期待される。ここでは、グラフェンの端の仕事関数と電子構造について、端に吸着した化学官能基、具体的にはケトン(-O)、カルボニル(-COH)、カルボキシル(-COOH)、水酸基(-OH)について着目し、吸着による仕事関数と電子構造の変調を量子論に立脚した計算科学の方法を用いて調べた。グラフェンの端の電子構造と仕事関数は、吸着された化学官能基種に強く依存することが明らかになった。とくに、水酸基を吸着した場合、端の仕事関数が著しく小さくなり、端の外の真空領域に分布を有し、端に沿って広がった特異な状態がフェルミレベルに出現します。この状態は、水酸基を付加したグラフェン端において負の電気親和力が発現する可能性があることを示したものであり、水酸化されたグラフェンが、高効率な電界電子放出源として応用の可能性を有していることを予言した。

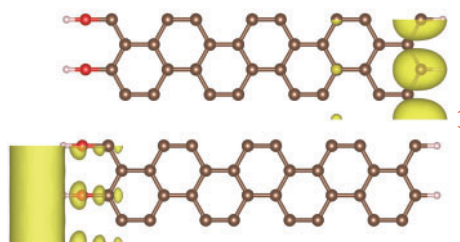


図 4 GNR 端に現れる特異な電子状態

【5】 2次元原子層状窒化ガリウムの物質設計と物性探索

グラフェンの合成以降、種々の原子層状物質の合成が報告されています。これらは、構成要素となる元素種の組み合わせにより、多様な構造と電子物性を示すことが知られている。とりわけ、グラフェンや h-BN といった厳密な意味での原子層物質はその究極の薄さという点から非常に興味深い物質である。ここでは、半導体的な性質を有する原子層物質として、h-BN と同じ III 族元素と V 族元素の組み合わせからなる新たな原子層物質合成の可能性を探索するために、Ga と N からなる 2 次元蜂の巣格子ネットワーク物質の物質設計と電子物性の解明を第一原理計算の手法を用いておこなった。計算の結果、GaN は平衡状態において、平面構造を取ることが明らかになった。また、シートは 2.2 eV の間接ギャップを有する半導体となる。一方、このシートを圧縮すると、GaN が本来持っている凸凹した構造が復活し、シートの上下に分極が生じることが明らかになった。また、その時の極性は、シートへの水素吸着により反転させることができることをも明らかにした。

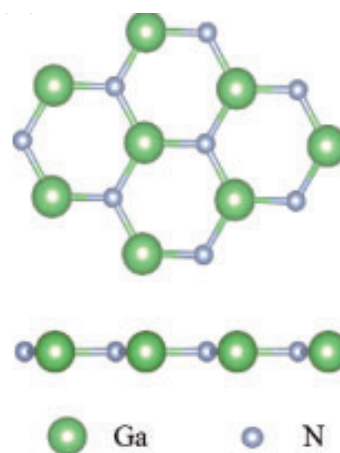


図 5 蜂の巣格子 GaN

【6】電界印加下における 5 重付加 C60 分子の電子構造

C60 分子はその適度な化学反応性から種々の分子デバイスへ応用されている。ここでは 5 個の有機官能基が付加した、バドミンントンのシャトルcock 状の分子に着目し、その分子への外部印加によるキャリア注入による電子物性の変調の解明をおこなった。とくに、これらの分子が電子デバイスの構成単位として用いられることから、電界効果トランジスタ構造内に置かれた時の、分子の電子状態、スピン状態の変調を調べた。この分子は、化学官能基が付加することにより、C60 の形状を保持した側と、官能基化された側とで静電ポテンシャルの差が生じ、分子と

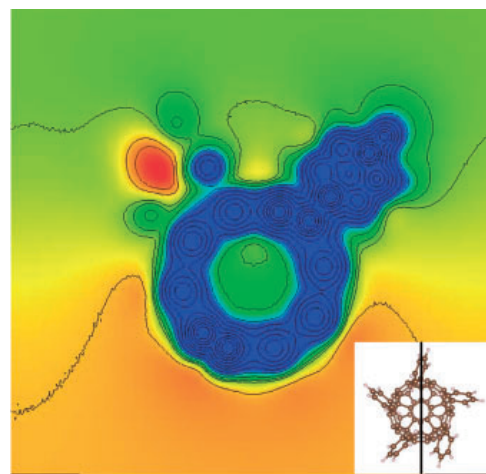


図 6 : 5 重付加 C60 の静電ポテンシャル図

して双極子モーメントを有す。また、この双極子モーメントのために、電極による電界印加時においては、分子と電極間の電界分布に、分子の廃校依存性があることを示した。さらに、電荷の注入により、分子のスピン状態を制御することが可能であり、 $S=0, 1/2, 1$ の3つのスピン状態を外場で制御できることを示した。

4. 学位論文

博士：

1. 丸山実那, “Electronic Properties of sp^2 Carbon Networks with Defects and Interfaces” (2017年3月)
2. 山中綾香, “Energetics and Electronic Properties of Edges of Two-dimensional Materials” (2017年3月)
3. 重田真浩, “Study on physical properties of carbon nanotube-polymer hybrids” (2017年2月)
4. 高橋秀和, “Theoretical Study on the Origin of the Antiferromagnetic-Ferromagnetic Phase Transition and the Inverse Magnetocaloric Effect of FeRh” (2016年12月)

修士：

1. 岸本健, “欠陥・層間相互作用・外部電界を用いたグラフェン薄膜の電子構造制御” (2017年3月)
2. 古地健人, “第一原理計算による複合構造を形成したカーボンナノチューブの電子物性の解明” (2017年3月)
3. 反町純也, “ π 電子ネットワークの構造設計と外部電界下における電子物性解明” (2017年3月)

5. 受賞、外部資金、知的財産権等

受賞等 (賞の名称、受賞者名、タイトル、年月日)

1. 山中綾香、日本学術振興会・博士特別研究員 (DC2) 2015年4月~2017年3月
2. 丸山実那、日本学術振興会・博士特別研究員 (DC2) 2015年4月~2017年3月

外部資金 (名称、氏名、代表・分担の別、採択年度、金額、課題名)

代表

1. 科学研究費補助金 基盤研究 (A) (文部科学省) (2013年度~2016年度) 「ナノ炭素物質と無機半導体からなる複合構造におけるナノ界面物性の解明」 (総額：35,200千円)

2. 科学研究費補助金 新学術研究（公募研究）（文部科学省）（2016年度～2017年度）「計算科学による原子層物質の新物性デザインとデバイス設計指針の提示」（総額：5,600千円）

6. 研究業績

(1) 研究論文

1. K. Kishimoto and S. Okada, “Influence of the Defects on the Electronic Structures of Bilayer Graphene”, *Surf. Sci.* **644**, 18–23 (2016).
(doi:10.1016/j.susc.2015.08.036)
2. A. Yamanaka and S. Okada, “Energetics and electronic structures of graphene nanoribbons under a lateral electric field”, *Carbon* **96**, 351–361 (2016).
(doi:10.1016/j.carbon.2015.09.054)
3. M. Maruyama and S. Okada, “Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots Embedded in h-BN Sheet”, *J. Phys. Chem. C* **120**, 1293–1302 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09882).
4. A. Yamanaka and S. Okada, “Influence of electric field on electronic states of graphene nanoribbons under a FET structure”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 035101 (2016). (DOI: 10.7567/JJAP.55.035101).
5. P. Solis-Fernandez, S. Okada, T. Sato, M. Tsuji, and H. Ago, “Gate-Tunable Dirac Point of Molecular Doped Graphene”, *ACS Nano* **10**, 2930 – 2939 (2016). (DOI: 10.1021/acsnano.6b00064)
6. J. Sorimachi and S/ Okada, “Influence of fullerene cages on energetics of dipole moment of encapsulated water molecule”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04EP02 (2016). (DOS: 10.7567/JJAP.55.04EP02)
7. U Ishiyama, N. T. Cuong, and S. Okada, “Anomalous electrostatic potential properties in CNT thin films under a weak external electric field”, *Appl. Phys. Express* **9**, 045101 (2016). (DOI: 10.7567/APEX.9.045101).
8. K. Narita and S. Okada, “Geometric and electronic structures of corannulene polymers: Ultra narrow graphene ribbons with corrugation and topological defects”, *Chem. Phys. Lett.* **650**, 76–81 (2016).
(DOI:10.1016/j.cplett.2016.02.075).
9. A. Hasegawa and S. Okada, “Effect of structural deformation on carrier accumulation in semiconducting carbon nanotubes under an external electric field”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 045101 (2016). (DOI:10.7567/JJAP.55.045101).
10. T. Kochi and S. Okada, “Energetics and electronic structure of tubular Si nanoscale vacancies filled by carbon nanotubes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 055101 (2016). (DOI:10.7567/JJAP.55.055101)

11. K. Narita and S. Okada, “Geometric and electronic structures of one-dimensionally polymerized coronene molecules”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GF02 (2016). (DOI:10.7567/JJAP.55.06GF02)
12. K. Kishimoto and S. Okada, “Electron-state tuning of bilayer graphene by defects”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GF06 (2016). (DOI:10.7567/JJAP.55.06GF06)
13. M. Sugahara, Y. Yomogida, H. Kawai, Y. Maniwa, S. Okada, and K. Yanagi, “Ambipolar Transistor of WS₂ Nanotube Random Networks”, *Appl. Phys. Express* **9**, 075001 (2016). (DOI:10.7567/APEX.9.075001)
14. J. Sorimachi and S. Okada, “Electrostatic properties of fullerenes under an external electric field: First-principles calculations of energetics for all IPR isomers from C₆₀ to C₇₈”, *Chem. Phys. Lett.* **659**, 1–5 (2016). (DOI:10.1016/j.cplett.2016.06.022)
15. H. Takahashi, M. Araidai, S. Okada, and K. Shiraishi, “Theoretical Investigation on Electronic and Magnetic Structures of FeRh”, *J. Mag. Soc. Jpn.* **40**, 77–80 (2016). (DOI:10.3379/msjmag.1605L011)
16. Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji, and H. Ago, “Highly Uniform Bilayer Graphene on Epitaxial Cu-Ni(111) Alloy”, *Chem. Mat.* **28**, 4583–4592 (2016). (DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01137)
17. T. Kochi and S. Okada, “Effect of an intersection of carbon nanotubes on the carrier accumulation under an external electric field”, *Appl. Phys. Express* **9**, 085103 (2016). (DOI: 10.7567/APEX.9.085103)
18. J. Pu, K. Kanahashi, N. T. Cuong, C.-H. Chen, L.-J. Li, S. Okada, H. Ohta, and T. Takenobu, “Enhanced thermoelectric power in two-dimensional transition metal dichalcogenide monolayers”, *Phys. Rev. B* **94**, 014312 (2016). (DOI: 10.1103/PhysRevB.94.014312)
19. A. Yamanaka and S. Okada, “Energetics and electronic structure of h-BN nanoribbons”, *Sci. Rep.* **6**, 30653 (2016). (DOI:10.1038/srep30653)
20. Y. Gao, T. Yayama, and S. Okada, “Polar properties of a hexagonally bonded GaN sheet under biaxial compression”, *Appl. Phys. Express* **9**, 095201 (2016). (DOI: 10.7567/APEX.9.095201)
21. M. Maruyama, N. T. Cuong, and S. Okada, “Coexistence of Dirac cones and Kagome flat bands in two-dimensional network of hydrocarbon molecules”, *Carbon* **109**, 755–763 (2016). (DOI: 10.1016/j.carbon.2016.08.090).

22. R. Taira, A. Yamanaka, and S. Okada, "Electronic structure modulation of graphene edges by chemical functionalization", *Appl. Phys. Express* **9**, 115102 (2016). (DOI: 10.7567/APEX.9.115102)
23. S. Furutani and S. Okada, "Electronic properties of pentaorgano [60]fullerenes under an external electric field", *Appl. Phys. Express* **9**, 115103 (2016). (DOI: 10.7567/APEX.9.115103)
24. K. M. Bui, V. A. Dinh, S. Okada, and T. Ohno, "Na-ion diffusion in NASICON-type solid electrolyte: a density functional study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27226–27231 (2016). (DOI: 10.1039/C6CP05164B).
25. H. Jippo, T. Ozaki, S. Okada, and M. Ohfuchi, "Electronic Transport Properties of Graphene Channel with Foreign Materials in 10 nm-scale devices", *J. Appl. Phys.* **120**, 154301 (2016). (DOI: 10.1063/1.4964948).

(2) 招待講演

1. Susumu Okada, "Electronic Properties of Nanoscale Materials under a Finite Electric Field", The 19th Asian workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, October 31 – November 2, 2016, National Chiao Tung University (Hsinchu).

(3) 国際会議発表

1. M. Maruyama and S. Okada, "Coexistence of Dirac Cone and Kagome Band in Two-Dimensional Network of Hydrocarbon Molecules", Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials - NT16, August 7--13, 2016, University of Vienna (Vienna).
2. A. Yamanaka and S. Okada, "Tuning of polarization of h-BN nanoribbons by the edge hydrogenation", Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials - NT16, August 7--13, 2016, University of Vienna (Vienna).
3. Y. Gao and S. Okada, "Energetics and electronic structures of GaN thin films", Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials - NT16, August 7--13, 2016, University of Vienna (Vienna).
4. J. Sorimachi and S. Okada, "Magnetic properties of triangular pyramidal hydrocarbon molecule", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).
5. T. Kochi and S. Okada, "Electronic structure of CNT thin films with nanointerfaces under an electronic field", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).

6. K. Kishimoto and S. Okada, "Electronic structure of graphene thin films with atomic and topological defects", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).
7. Y. Gao and S. Okada, "Geometric and electronic properties of a hexagonally bonded sheet of GaN", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).
8. M. Maruyama and S. Okada, "Coexistence of Dirac cones and Kagome bands on a porous graphene", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).
9. A. Yamanaka and S. Okada, "Electronic structure of h-BN nanoribbons", 8th International Conference on Recent Progress in Graphene/2D Research, September 25-29, 2016, Sungkyunkwan University (Seoul).
10. M. Sugahara, H. Kawai, Y. Yomogida, Y. Maniwa, S. Okada, and K. Yanagi, "Ambipolar Transistors Based on Random Networks of WS₂ Nanotubes", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
11. M. Maruyama, N.T. Cuong, and S. Okada, "Coexistence of Dirac Cones and Kagome Flat Bands in Porous Graphene", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
12. H. Nishino, T. Fujimori, A. Fujino, T. Fujita, N. Umezawa, S. Okada, E. Nishibori, S. Ito, J. Nakamura, H. Hosono, and T. Kondo, "Room Temperature Synthesis of Two-Dimensional Boron Sheets", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
13. S. Furutani and S. Okada, "Electronic Properties of PCBM under an External Electric Field", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
14. T. Kawai, S. Okada, and M. Otani, "Diffusion of Li Atom from a Solvated State to Interlayer of Graphite through Carboxylic Edge Termination for Fast Charge/Discharge of Li Ion Battery: First-Principles Calculations", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
15. K. Kishimoto and S. Okada, "Electronic Structure of Bilayer Graphene with Defects under an External Electric Field", 29th International Microprocesses and

- Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
16. T. Kochi and S. Okada, "Electronic Structure of CNT Thin Films with Nanoscale Interfaces under an Electric Field", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 17. Y. Nagasawa and S. Okada, "Energetics and Electronic Structures of Molecular Complexes Consisting of Large Fullerene and Cyclohydrocarbon", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 18. R. Taira, A. Yamanaka and S. Okada, "Work Function Modulation of Edge Functionalized Graphene Nanoflakes", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 19. A. Yamanaka and S. Okada, "Energetics and Electronic Structure of h-BN Nanoribbons", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 20. J. Sorimachi and S. Okada, "Porous Hydrocarbon Networks of Pyramidal Molecules", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 21. M. Matsubara and S. Okada, "Effect of Metal Nanoparticles on Carrier Accumulation in Graphene under an Electric Field", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)
 22. Y. Gao and S. Okada, "Energetics and Electronic Properties of a Hexagonally Bonded Sheet of GaN Under Biaxial Compression", 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 8- 11, 2016, ANA Crown Plaza Hotel (Kyoto)