

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：2名、修士課程学生：5名、学群生：5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】 グラフェンの圧縮/伸張による C₆₀ への電荷移動と極性制御

グラフェンと C₆₀ 分子はともに、sp³ 混成をした炭素原子から構築される炭素同素体で、それぞれ2次元と0次元のネットワーク構造を有する。両者の違いは、C₆₀ に含まれる12個の5角形にあり、このため C₆₀ は閉じた籠状構造をとる。また、5角形の存在は C₆₀ 分子が他の環状炭化水素分子と比べて非常に深い最低空状態の起源となっている。このため、グラフェンの上に C₆₀ 分子を2次元的に敷き詰めた、C₆₀ とグラフェンからなるヘテロ

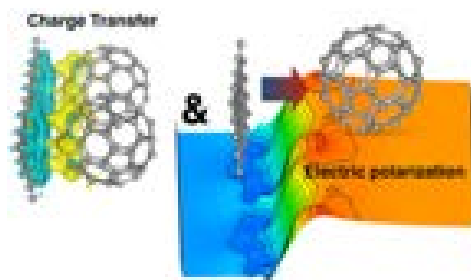


図 1: C₆₀ 分子膜とグラフェンからなる vdW ヘテロ構造における電荷移動と分極

層状物質では、グラフェンから C60 への電荷移動の可能性が期待される。本研究では、グラフェンに等方的な圧縮歪みを印加することで、グラフェンのディラック点が C60 の最低空状態の上にシフトし、グラフェンから C60 への電荷移動が生じることを明らかにした。また、C60 とグラフェンとの相互作用もグラフェンに印加された圧縮／伸張歪み強く依存することを明らかにし、グラフェンの構造延長による、物性制御の可能性を予言した。

【2】グラフェン FET への電荷蓄積現象における荷電不純物の影響

デバイス構造中のグラフェンは、基板や電極との複合構造に加えて、種々の不純物との複合構造を形成しています。このような複合構造は、グラフェンの電子物性の変調を誘起することが知られている。ここでは、電界効果トランジスタ構造を有するグラフェンに着目し、グラフェンに吸着した Al ナノ粒子がゲート電極によるグラフェンへの電荷蓄積に及ぼす影響の解明を行った(図 2)。計算の結果、蓄積電荷分布は Al ナノ粒子のグラフェンへの吸着配置に強く依存することが明らかになった。また、Al ナノ粒子の吸着構造依存に起因して、ディラック点のフェルミレベルに対するエネルギーに特徴的な振る舞いが見られることも明らかにした。すなわち、Al ナノ粒子が電極とグラフェンに挟まれた場合、ディラック点が電荷蓄積に対してピン留めされる。他方、Al ナノ粒子が電極と反対側に吸着されている場合、グラフェンへのゲート電界によるグラフェンへの電荷注入がなされ、ディラック点の注入電荷量に応じ、単調にシフトすることが明らかになった。

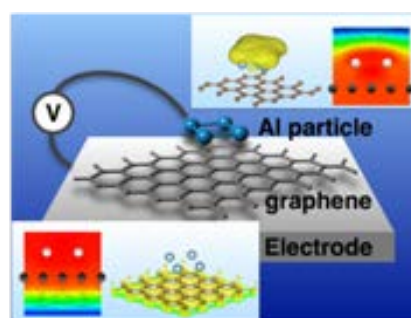


図 2、荷電ナノ粒子吸着グラフェン FET の蓄積電荷分布と電位分布

【3】グラフェン端からの電界電子放出現象の吸着官能基依存性

グラフェンは sp² 炭素原子が互いに共有結合した 2 次元シート構造を有している。このため、高い電気伝導性と化学的/機械的安定性を有している。このため、電界放出源としての可能性が古くから示唆され、実際に単層や多層のグラフェンは電界電子放出源として振舞うことが示されている。ここでは、密度汎関数理論と有効遮蔽媒質法を用いて、高い定常電界が印加されたグラフェン端の電子物性の端に吸着した化学官能基種依存性を調べた。その結果、電界放出

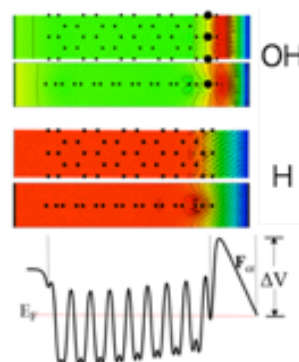


図 4 GNR 端の電界下における電位分布と電気力線。

に要する臨界電界は官能基かされたグラフェン端の仕事関数と基本的に比例することが明らかになった。一方、水酸基かされたグラフェン端では、低い水酸基の作る強い双極子モーメントのため、電子の真空領域への染み出しが誘起される。このため、水酸化端が非常に小さな仕事関数を有するが、染み出した電子によるクーロン反発により電界放出に要する臨界電界が大きくなることを示した。また、たの官能基化端においても、強電界下においては、真空領域への電荷染み出しによるポテンシャル障壁の増大が見られることを示した。

【4】 2次元炭化水素ネットワークにおけるカゴメバンドのフィリング制御

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、[444]プロペランと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

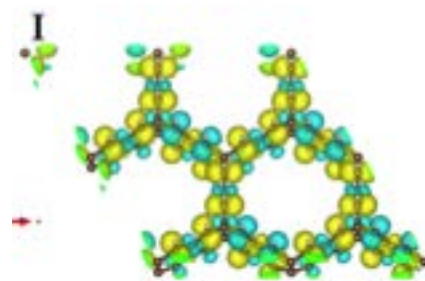


図5 2次元炭化水素ネットワークのスピンドensity分布

おこなった。この炭素-炭素ネットワークの π 電子系は、アセン構造が sp^3 炭素で結合されたネットワークであり、一見、 π 電子系が sp^3 炭素により分断されているように見えます。しかしながら、 sp^3 炭素周に3つのアセンが互いに120度の角度で接合していることから、アセン間の電子トランスファーが無視できない系である。このため、 π 電子系のトポロジーに着目すると、この系は内部自由度（アセン構造）を有するカゴメ格子系とみなすことが可能で、実際フェルミレベルにカゴメ平坦バンドが出現し磁気的な秩序が誘起されることを予言した。

【5】 電界印加下におけるPCBM分子の電子構造

C60をはじめとするフラーレン分子は、ナノスケールの表面曲率に起因する適度な化学反応性を有しており、種々の化学官能基の分子表面への吸着が可能である。化学官能基化は表面の π 電子

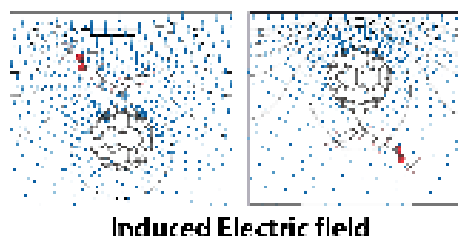


図6：PCBMの静電ポテンシャル図

系の形状を変調させるため、これらの化学官能基化フラーレン誘導体は非修飾フラーレンとは異なります。これらの、化学官能基化フラーレンは、その深い非占有状態から、誘起薄膜光電変換素子（太陽電池）の電子受容体として用いられている。ここでは、[6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester fullerene と silylmethylfullerene に着目し、電子ドーピング下での蓄積電子分布とフラーレン分子近傍の静電ポテンシャル分布の解析を行った。電子ドーピングは平行平板からなる対向電極から行った。計算の結果、蓄積電子の分布はフラーレン分子種には依存せず、フラーレン分子の対向電極に対する配向につよく依存することが明らかになった。このため、分子近傍の電界も分子配向に依存し、特に電極とフラーレン部位が正対している場合、非常に強い電界集中が誘起される。

4. 学位論文

修士：

1. 古谷匠, “フラーレン誘導体の物性探索” (2018年3月)
2. 長澤裕也, “微細空孔内包多環芳香族炭化水素分子の構造解析と物性探索” (2018年3月)

5. 受賞、外部資金、知的財産権等

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 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. Ken Kishimoto and Susumu Okada, “Fermi level pinning for the carrier accumulation in bilayer graphene with atomic defects by an external electric field”, Applied Physics Letters Vol. 110, 011601 (2017). (DOI: 10.1063/1.4973426).
2. Manaho Matsubara and Susumu Okada, “Effect of a charged impurity on carrier accumulation into graphene by an external electric field”, Applied Physics Express Vol. 10, 025101 (2017). (DOI: 10.7567/APEX.10.025101).
3. Nguyen Thanh Cuong and Susumu Okada, “Suppression of conductivity deterioration of Cu thin films by coating atomic layer materials”, Applied Physics Letters Vol. 110, 131601 (2017). (DOI: 10.1063/1.4979038).

4. Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, "Polarity control of h-BN nanoribbon edges by strain and edge termination", *Physical Chemistry Chemical Physics* Vol. 19, 9113-9117 (2017). (DOI: 10.1039/C6CP08818J).
5. Sho Furutani and Susumu Okada, "Electronic properties of electron-doped [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester and silylmethylfullerene", *Chemical Physics Letters* Vol. 678, 5-8 (2017). (DOI: 10.1016/j.cplett.2017.04.032)
6. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electrostatic potential barrier for electron emission at graphene edges induced by the nearly free electron states", *Applied Physics Express* Vol. 10, 055104 (2017). (DOI: 10.7567/APEX.10.055104).
7. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Energetics and electronic structures of thin films and heterostructures of a hexagonal GaN sheet", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 065201 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.065201).
8. Ken Kishimoto and Susumu Okada, "Electronic structure of bilayer graphene with defects under an external electric field", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 06GE01 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.06GE01)
9. Jun-ya Sorimachi and Susumu Okada, "Porous hydrocarbon networks of pyramidal molecules", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 06GE03 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.06GE03).
10. Taketo Kochi and Susumu Okada, "Electronic Structure of CNT Thin Films with Nanoscale Interfaces under an Electric Field", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 06GE02 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.06GE02).
11. Taketo Kochi and Susumu Okada, "Asymmetric carrier accumulation in double-walled carbon nanotube by an external electric field", *Applied Physics Express* Vol. 10, 075101 (2017). (DOI: 10.7567/APEX.10.075101).
12. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Carrier injection in nonbonding states of N-doped graphene by an external electric field", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 075101 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.075101).
13. Satoshi Yasuda, Ryosuke Takahashi, Ryo Osaka, Ryota Kumagai, Yasumitsu Miyata, Susumu Okada, Yuhei Hayamizu, and Kei Murakoshi, "Out-of-Plane Strain Induced in a Moire Superstructure of Monolayer MoS₂ and MoSe₂ on Au(111)", *Small* Vol. 13, 1700748 (2017). (DOI: 10.1002/sml.201700748).
14. Remi Taira, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Electronic structure and polarity of edge functionalized graphene nanoribbons", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 085103 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.085103)

15. Jun-ya Sorimachi and Susumu Okada, "Electron filling control of Kagome flat band in 2D hydrocarbon networks of sp² and sp³ C atoms", *Physical Review B* Vol. 96, 024103 (2017). (DOI: 10.1103/PhysRevB.96.024103)
16. Yamato A. Saucier, Susumu Okada, and Mina Maruyama, "Strain-induced charge transfer and polarity control of a van der Waals heterosheet comprising C60 and graphene", *Applied Physics Express* Vol. 10, 095101 (2017). (DOI: 10.7567/APEX.10.095101).
17. Miki Akiba and Susumu Okada, "Mechanical properties of nano-rotors: Energetics of triptycene derivatives", *Japanese Journal of Applied Physics* Vol. 56, 105201 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.105201).
18. Terunobu Nakanishi, Ryo Kitaura, Takazumi Kawai, Susumu Okada, Shoji Yoshida, Osamu Takeuchi, Hidemi Shigekawa, Hisanori Shinohara, "Modulation of the Local Density of States of Eu-Nanowires Encapsulated in Carbon Nanotubes as Observed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 121, 18195–18201 (2017). (DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04047).
19. Yuya Nagasawa and Susumu Okada, "Energetics and electronic structures of inclusion compounds of large fullerenes and cycloparaphenylenes", *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 86, 104702 (2017). (DOI: 10.7566/JPSJ.86.104702)
20. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Interplay between Kagome Flat band and Dirac cone in porous graphitic networks", *Carbon* Vol. 125, 530–535 (2017). (DOI: 10.1016/j.carbon.2017.08.040)
21. Hiroaki Nishino, Takeshi Fujita, Nguyen Thanh Cuong, Satoshi Tominaka, Masahiro Miyauchi, Soshi Iimura, Akihiko Hirata, Naoto Umezawa, Susumu Okada, Eiji Nishibori, Asahi Fujino, Tomohiro Fujimori, Shin-ichi Ito, Junji Nakamura, Hideo Hosono, and Takahiro Kondo, "Formation and Characterization of Hydrogen Boride Sheets Derived from MgB₂ by Cation Exchange", *Journal of the American Chemical Society* Vol. 139, 13761–13769 (2017). (DOI: 10.1021/jacs.7b06153)
22. Hiroki Kinoshita, Il Jeon, Mina Maruyama, Kenji Kawahara, Yuri Terao, Rika Matsumoto, Kazu Suenaga, Susumu Okada, Yutaka Matsuo, and Hiroki Ago, "Highly Conductive and Transparent Large-Area CVD-Grown Bilayer Graphene Sheets Realized by MoCl₅ Intercalation", *Advanced Materials* Vol. 29, 1702141 (2017). (DOI: 10.1002/adma.201702141)

23. Tomoe Yayama, Yanlin Gao, Susumu Okada, and Toyohiro Chikyow, "Polarization control of nanotrenches in GaN(0001)/(000-1) by surface hydrogenation", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 56, 111002 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.111002)
24. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Geometric structures of Al nanoparticle adsorbed on graphene under the external electric field", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 56, 125101 (2017). (DOI: 10.7567/JJAP.56.125101).

(2) 国際会議発表

1. M. Maruyama, S. Okada, "Magnetic properties of porous graphene networks", 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 - 7 September 2017, Gothia Towers (Gothenburg)
2. Y. Gao, S. Okada, "Electrostatic potential barrier for electron emission at graphene edges induced by the nearly free electron states", 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 - 7 September 2017, Gothia Towers (Gothenburg)
3. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Magnetism and Electronic Polarity of Two-Dimensional Network Consisting of C40 Fullerene", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).
4. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electrostatic properties of edge-functionalized graphene nanoribbon under the lateral electric field", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).
5. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Fermi level tuning of N-doped graphene by an external electric field", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).
6. Sho Furutani and Susumu Okada, "Electronic properties of two-dimensional molecular sheets of chemically decorated fullerenes under an external electric field", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).
7. Hisaki Sawahata, Mina Maruyama, and Susumu Okada, "Energetics and electronic properties of B3N3-doped graphene: Semiconducting graphene heterostructures", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).
8. Airi Yasuma, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Stability of edge oxidized graphene nanoribbons", 9th International Conference on Recent Progress in Graphene and 2D Material Research, September 19-22, 2017, Singapore (Singapore).

9. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Field Emission Properties of Edge-Functionalized Graphene Nanoribbon", MNC2017, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 6 -9, 2017, Ramada Plaza Jeju, (Jeju). Sho Furutani and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structures of Chemically Decorated C60 Chains", MNC2017, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 6 -9, 2017, Ramada Plaza Jeju, (Jeju).
10. Airi Yasuma, Ayaka Yamanaka, and Susumu Okada, "Energetics of Edge Oxidization of Graphene Nanoribbons", MNC2017, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 6 -9, 2017, Ramada Plaza Jeju, (Jeju).
11. Hisaki Sawahata, Mina Maruyama, Ngyen Thanh Cuong, Haruka Omachi, Hisanori Shinohara, and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structure of Graphene Heterostructures via Substitutional Doping with B3N3", MNC2017, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, November 6 -9, 2017, Ramada Plaza Jeju, (Jeju).
12. Hisaki Sawahata, Mina Maruyama, Ngyen Thanh Cuong, Haruka Omachi, Hisanori Shinohara, and Susumu Okada, "Band-Gap Engineering of Graphene Heterostructures via Substitutional Doping with B3N3", 2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), November 26-December 1, 2017, Hapuna Beach Prince Hotel (Hawaii).
13. Yanlin Gao and Susumu Okada, "Electrostatic Potential Properties of Edge-Functionalized Graphene Nanoribbon Under the External Electric Field", 2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), November 26-December 1, 2017, Hapuna Beach Prince Hotel (Hawaii).
14. Manaho Matsubara and Susumu Okada, "Geometric Structures of Al Nanoparticles Adsorbed on Graphene Under an External Electric Field", 2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), November 26-December 1, 2017, Hapuna Beach Prince Hotel (Hawaii).
15. Mina Maruyama, Nguyen Thanh Cuong, and Susumu Okada, "Coexistence of Dirac Cones and Kagome Flat Bands in Porous Graphene", 2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), November 26-December 1, 2017, Hapuna Beach Prince Hotel (Hawaii).
16. Nguyen Thanh Cuong and Susumu Okada, "High Thermoelectric Power of Borazine (B3N3)-embedded Graphene", 2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS), November 26-December 1, 2017, Hapuna Beach Prince Hotel (Hawaii).