

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号：12102

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054002

研究課題名（和文） ナノチューブ複合構造体の物性解明と物質設計

研究課題名（英文） Design and study of nanotube hybrid structure

研究代表者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70302388

研究成果の概要（和文）：

量子論に基づく全エネルギー計算の手法を用いて、ナノチューブ、フラーレンをはじめとする炭素ナノ構造物質群の物質設計と物性解明、ならびに実験的に合成がなされた新規な炭素ナノ構造物質の構造予測・物性解明を行った。

研究成果の概要（英文）：

Based on the first-principles total-energy calculations, we studied fundamental properties of nanotube and nanotube hybrid materials and designed novel nanotube-derived materials. We also studied the electronic and geometric structures of experimentally synthesized nanotube related materials.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|------|------------|
| 2007年度 | 11,500,000 | 0 | 11,500,000 |
| 2008年度 | 11,500,000 | 0 | 11,500,000 |
| 2009年度 | 1,300,000 | 0 | 1,300,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 0 | 1,100,000 |
| 2011年度 | 1,000,000 | 0 | 1,000,000 |
| 総計 | 26,400,000 | 0 | 26,400,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ、ナノエレクトロニクス、複合構造、電子状態

1. 研究開始当初の背景

フラーレン、ナノチューブ等の三配位ナノスケール炭素ネットワーク物質群では、その形状並びに次元性に起因した特異な物性が出現する事が知られている。また、同時に自身を構成単位とした階層構造をとることが知られており、その電子状態は構成単位の単純

な足し合わせ以上の興味深い多様性を示す事が知られている。すなわち、これらの系では二つの独立な要素、1)ナノ炭素ネットワーク構造、2)ナノ炭素ネットワーク高次構造の強調・競合により、多様な炭素ナノネットワーク構造構築の可能性があり、新規な物性を示す多種多様なシステムの合成が期待され

る。実際、フラーレンがナノチューブに内包された炭素 peapod の電子物性はチューブ、フラーレン自身の電子構造のみならず、フラーレン-チューブ間の空隙にも依存する事、さらにデバイス構造において本質である、金属/ナノチューブ界面においても、金属原子種に依存した特異な電子分布の変調が起こりうる事をこれまでに申請者等は示してきた。すなわち、ナノチューブ物質群の物性は、1)ネットワーク形状、2)構成単位間の空隙、3)異種物質との接合界面における量子効果が本質であり、量子力学に立脚した、電子状態計算が必要不可欠である。また同時に、ナノ構造の物質設計、反応経路探索、安定性解明を行うには非経験的量子力学的的手法によるアプローチは重要かつ有効な手段である。

2. 研究の目的

ナノチューブデバイス応用/設計において必須である、カーボンナノチューブを中心とするナノスケール炭素構造の電子・スピン物性の解明を目的として、量子論的アプローチに基づく第一原理電子状態計算の手法を用い、新奇ナノチューブ状物質の物質設計と物性解明を行う。同時に、実験的に構築されたナノ構造物質の構造安定性、生成・反応機構、磁性、輸送現象の解明も行う。特に、1)peapodの安定構造と電子構造、2)ナノチューブネットワークの誘起するスピン物性、3)ナノチューブと種々の物質表面との相互作用、4)ナノチューブを構成単位とするナノ構造体における輸送現象等の解明を行う。

3. 研究の方法

ナノチューブ、フラーレンをはじめとする炭素ナノ構造物質群の物質設計と物性解明、ならびに実験的に合成がなされた新規な炭素ナノ構造物質の構造予測・物性解明を行う。安定構造と電子状態探索、物質設計には、現有の密度汎関数理論に基づいた全エネルギー電子状態計算コードを用いる。また、ナノ構造体の伝導特性の第一原理的解析も同時に行う。

さらに、実際のナノチューブデバイス構造においてその性能評価をおこなっていくと同時にデバイス設計の新たな指針を与える。

研究実施開始後1、2年度において蓄積された、種々のチューブ/異種物質界面電子物性、電場下における物性データから実験的に得られたデバイスの物性解明を行うと同時に、特性の改良ならびに新奇デバイス構造の提案を行っていく。

4. 研究成果

密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算の手法を用いて、主として、ナノチューブと金属界面の基礎物性の解明、異種物質内包ナノチューブの基礎物性の解明をおこなった。

カーボンナノチューブと金属の相互作用

カーボンナノチューブのデバイス応用にはカーボンナノチューブと電極金属との複合構造が本質となる。我々は、種々の金属の上に半導体ナノチューブを配置した構造を作成(図1)、その電子状態を計算した。

その結果、金属基板に面した領域において、ナノチューブの π 電子状態は非常に強く金属の電子状態と軌道混成を起し、ナノチューブの特徴的な電子構造を激しく変調することが明らかになった。また、この金属によるナノチューブ電子状態の変調は金属表面からの距離が増加するに従って減少するこ

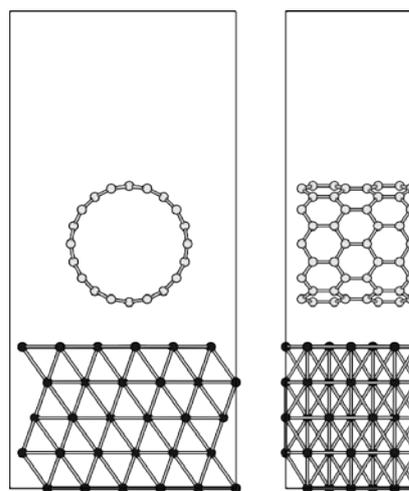


図1,金属基板上的のナノチューブの吸着構造の正面図と側面図

とが明らかになった。しかしながら、実験的にしばしば用いられている、直径 1nm 程度のナノチューブの場合、金属表面と反対側のナノチューブ壁面においても、金属起因の電子状態の変調が能古ることが明らかになった。

次に、金属上に吸着されたカーボンナノチューブのフェルミレベルエネルギーと基板金属原子種依存性を調べた。図 2 にナノチューブのフェルミレベルを基板金属の仕事関数の関数としてプロットしたものを示す。図に示すように、金属の仕事関数とナノチューブの仕事関数の間には線形の関係が見られることがわかった。この事実は、通常の半導体において、半導体/金属界面では、そのフェルミレベルが金属起因の界面状態によりピン留めされることが知られているが、ナノチューブ/金属界面の場合、そのピン留めが存在しないことを示している。すなわち、ナノチューブの伝導特性は金属電極の種類に強く依存していることを示した結果であり、金属電極制御によりナノチューブデバイス性能制御が可能であることを明らかにした。

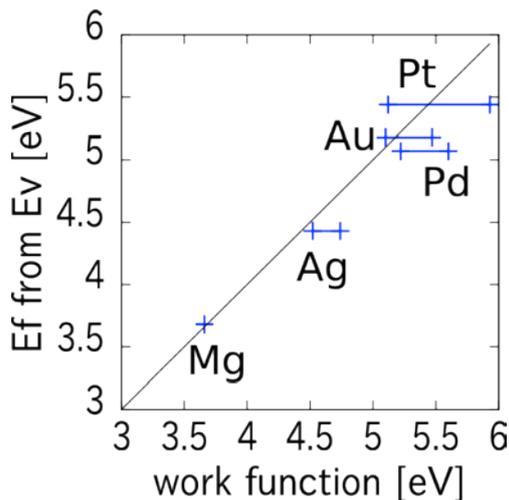


図 2: 金属の仕事関数とナノチューブのフェルミレベルの関係

異種物質内包ナノチューブ

ナノチューブはその原子ネットワークの内側に異種分子、原子を内包することが可能である。実際、金属原子、フラーレン分子等がナノチューブの内側空隙に内包されることが報告されている。本研究ではβカロテン分子を内包したナノチューブと、アザフラーレン (C59N) を内包したナノチューブの電子状態を調べた。

βカロテンは HOMO-LUMO ギャップが約 0.9eV の色素分子であり、炭化水素の鎖状の骨格を有している。この分子を内包した CNT

はその CNT の電子構造に依存して、CNT と βカロテン間に電荷移動が生じている可能性があることが実験的に示されている。そこで、我々はβカロテン分子を内包した、金属 CNT と半導体 CNT に対して電子状態計算を実行した。その結果、βカロテンの HOMO レベルは CNT の電荷中性点、すなわち、金属チューブのフェルミレベル、半導体チューブのバンドギャップ中点から高いエネルギーに存在することが明らかになった (図 3)。図から明らかのように、金属チューブではβカロテン

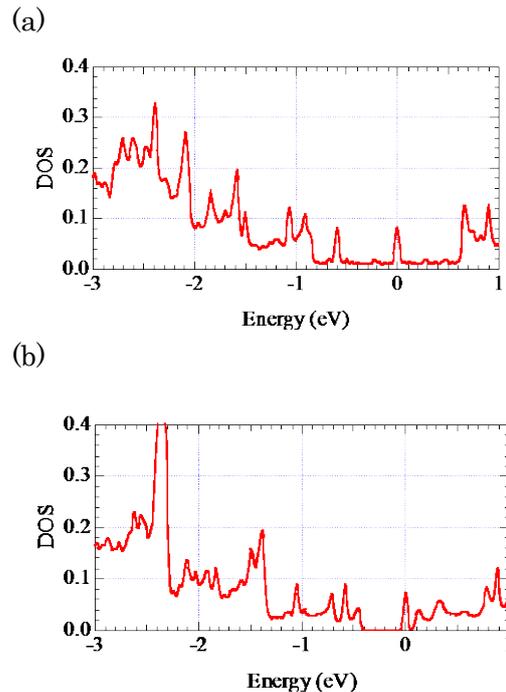


図 3 : βカロテンを内包した(a)金属ナノチューブと(b)半導体ナノチューブの状態密度状態密度。

から CNT への電荷移動が生じている。すなわち、実験により観測されているβカロテン炭素間ボンドの伸縮モードのソフト化はこの電荷移動によるものであることを示した。

次に、アザフラーレンを内包した CNT に対しては、実験的に観測されている n 型伝導の起源を、電界を取り込んだ第一原理計算の手法を用いて、その n 型伝導の起源を明らかにした。C59N 分子は部分的に占有された最高占有状態 (SOMO) を有している。電界印加による電子注入は、この SOMO レベルへの電子注入をおこなう。その際、C59N 分子は直径 0.7nm の球状分子であることから、付加された電子は、SOMO 状態を完全に占有することになる。このとき、SOMO 軌道に存在する電子は互いに強いクーロン反発力を及ぼし合う。この反発力により、元々 CNT の価電子バンド上端近傍

に存在していた C59N の SOMO レベルは高エネルギー側にシフトし、伝導バンド下端近傍に位置するようになる。すなわち、電界によるキャリア注入により、C59N の SOMO 状態が CNT の伝導バンドにたいして、ドナー状態として振る舞い、CNT が n 型伝導を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 30 件)

- ① N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, S. Okada "Origin of the n-type Transport Behavior of Azafullerenes Encapsulated in Single-walled Carbon Nanotubes" Appl. Phys. Lett.. **99**, 053105 (2011). 査読有 [doi: 10.1063/1.3619828]
- ② S. Konabe, S. Okada, "Method for probing the magnetic state of nanomaterials encapsulated in carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett. **98**, 073109 (2011). 査読有 [doi:10.1063/1.3556274]
- ③ 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). 査読有 [doi: 10.1103/PhysRevLett.103.027403]
- ④ Minoru Otani, Susumu Okada, and Yasuharu Okamoto "Intrinsic Dipole Moment on the Capped Carbon Nanotubes" Physical Review B Vol. 80, art. no. 153413 (2009). 査読有 [doi: 10.1103/PhysRevB.80.153413]

[学会発表] (計 28 件)

- ① Susumu Okada, "Electronic structure modulation of graphene by substrates" Japa-India Joint Workshop on Graphene Sciences, 2月29日~3月2日(2012) 東京工業大学, 東京.
- ② Susumu Okada "Electronic Structure of Graphene Hybrid Materials" Recent Progress in Graphene Research, 2011年10月3日~6日、成均館大学、水原、韓国

- ③ Susumu Okada, "Theoretical characteristics of graphene and thin films of graphite", Graphene Workshop in Tsukuba 2011: Discussion on graphene growth toward future applications, 2011年1月17日~18日、つくば市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号：70302388

(2) 研究分担者

押山 淳 (OSHIYAMA ATSUSHI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：80143361
H19-H22
大谷 実 (OTANI MINORU)
産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員
研究者番号：50334040
H19-H22
山本 貴博 (YAMAMOTO TAKAHIRO)
東京理科大学・工学部第一部・講師
研究者番号：30408695
H22-H23