

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24年 6月 5日現在

機関番号：14401

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054013

研究課題名（和文） 新型多機能ナノチューブデバイスのデザイン

研究課題名（英文） Design of new type multifunctional device based on nanotubes

研究代表者

安食 博志 (AJIKI HIROSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任教授

研究者番号：60283735

研究成果の概要（和文）：界面に印可するストレスを制御することにより、仕事関数の大きい金電極でも p 型と n 型のナノチューブ FET を作り分けることが可能であることを第一原理シミュレーションで示した。また、グラフェンを用いたスピンフィルター素子をデザインし高いスピン分極輸送特性を示すことを見出した。さらに、レーザー光の振動数と偏光の調節で、共鳴輻射力によりナノチューブのサイズと配向を選別することが可能であることを理論的に示した。

研究成果の概要（英文）： We have simulated that both p-type and n-type nanotube FET can be produced by a stress control between a nanotube and gold electrodes even if the electrodes have large work function. We have designed a spin-filter device based on a graphene. The designed device is simulated to exhibit efficient spin-polarized transport. We also theoretically demonstrated that the size and orientation of a nanotube can be selected by using a resonance radiation force.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	4,600,000	0	4,600,000
2008 年度	4,600,000	0	4,600,000
2009 年度	4,600,000	0	4,600,000
2010 年度	5,100,000	0	5,100,000
2011 年度	3,800,000	0	3,800,000
総計	22,700,000	0	22,700,000

研究分野：物性理論

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ、電磁場応答

1. 研究開始当初の背景

ナノチューブ、グラフェンシート、フラーレンなど炭素同素体材料は、これまでに知られていなかった新しい物性の発現が期待されている。さらに外場(電場、磁場、歪み)の印加による特異な電子状態の変化は、基礎研究だ

けではなく、デバイス応用に向けた研究にも弾みをつけている。このため、現在でもなお多くの研究が国内外で展開されている。代表者らもその初期の段階からアハロノフ-ボーム(AB)効果としての磁場誘起型金属半導体転移を指摘した。 AB 効果の観測は非常に難し

い実験と考えられていたが、約 10 年後にはナノチューブ集合体だけではなく、1 本のナノチューブでも AB 効果が観測されるようになった。このように、ナノチューブを取り扱う技術は着実に進歩し、この分野の研究は実験と理論が相互に絡み合いながら発展しつづけている。さらに AB 効果以外にも、ナノチューブやグラフェンを利用したスピンバルブ効果、ナノチューブ特有な後方散乱消失による完全伝導チャンネルの存在など、魅力的な特性が明らかにされてきている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ナノチューブの外場や外的環境が誘起する電子状態変化を調べ、電子状態変化にともなう相互作用変化の活用する戦略により、多入力・多出力型の新型ナノチューブデバイスを実験的にデザインすることである。また、原子配置は同じであるが、幾何学的構造のみ異なるグラフェンとの比較も適宜行い、場合によってはグラフェンにも研究範囲を拡張する。これまでの研究により、ナノチューブの魅力的な外場応答特性が明らかにされている。この外的環境によるナノチューブの特性変化に着目し、ナノチューブ独自の特性制御の可能性を理論的に調べる。

3. 研究の方法

本研究では、有効質量近似や第一原理計算により、様々な外的環境の影響を調べる。

4. 研究成果

(1) 輻射力による選別

カーボンナノチューブは特異な電子的、磁氣的、光学的性質や輸送特性を示すことが知られている。しかし、これらの性質はナノチューブの直径やカイラリティに大きく依存するため、ナノチューブに特有な新機能性デバイスを開発・量産化するためには、その構造を制御した合成が必要になる。これまでにこのような合成手法の研究は飛躍的に発展してきたが、実用化に耐えうるような決定的合成手法は存在していないようである。

そこで我々は、ナノチューブの電子状態がその構造に強く依存することを利用して、所望の構造のナノチューブを光照射により選別できるのではないかと考えた。ナノチューブは擬一次元的な物質であるため、励起子の束縛エネルギーは $200\text{meV}\sim 400\text{meV}$ と非常に大きい。そのため、室温でも安定に存在し、実験が容易である。

輻射力は散逸力と勾配力に分類することができる。ナノチューブに進行波を照射すれば散逸力が働き、光を照射した方向にナノチュ

ーブ動かすことができる。また、定在波を照射すれば勾配力が働き、ナノチューブを捕捉することができる (図 1)。それぞれの力について計算を行った結果、ナノチューブの励起子に共鳴する光を照射すれば、特定の構造のナノチューブだけを移動させたり捕捉することができることを示した。

ナノチューブの軸に垂直な偏光をもつ光を照射した場合は、反電場効果により、励起子吸収は平行偏光の場合と比較して抑制される。その結果、垂直偏光では輻射力も抑制されることが示された。以上の結果は、構造だけでなく軸方向がそろったナノチューブを選別できる可能性を示している。

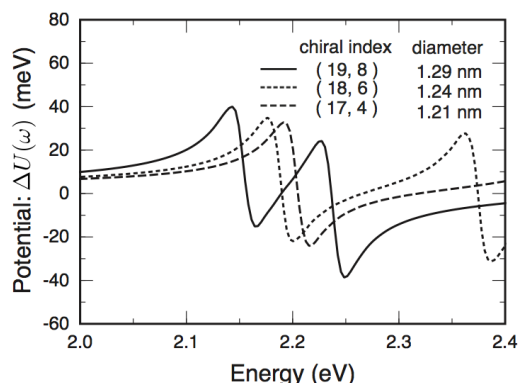


図 1 直径がほぼ同じでカイラリティが異なるナノチューブにはたらく輻射力によるポテンシャル。直径のみならずカイラリティの選別の可能性を示している。

(2) 垂直偏光における準暗励起子

グラフェンの伝導帯と価電子帯はフェルミエネルギー近傍ではほぼ対称であるが、そこから離れると非対称的になっている。カーボンナノチューブの電子状態は、グラフェンの電子状態に円周方向の境界条件を付加することによって得られる。その結果、半導体の単層ナノチューブではバンドギャップが約 1eV 程度になり、バンドの非対称性が無視できなくなる。本特定領域の宮内・丸山は、垂直偏光励起子 (ナノチューブの軸に垂直な偏光により励起) がバンド非対称性により光吸収できることを観測した。そこで、我々は理論計算との比較を行い、バンド非対称性のカイラリティ依存性を定量的に調べた。

ナノチューブは K 点と K' 点に谷構造をもつので、16 種類の励起子が考えられる。そのうち、一重項の K 励起子 (電子と正孔がともに K 点) と K' 励起子の結合状態だけが明励起子で、その他はすべて暗励起子になる。ただし、バンドの非対称性を考慮すると、 K 垂直偏光励起子と K' 垂直偏光励起子の反結合状態 (準暗励起子) はそのエネルギー縮退がとけるために、わずかながら有限の振動子強度をもつ。

バンドの非対称性は、強束縛近似における重なり積分と第2近接サイト間のホッピングパラメータに起因している。これらのパラメータは有効質量近似のハミルトニアンにおいて有効重なり積分としてまとめることができる。そこで、有効重なり積分を考慮した1電子状態を出発点とし、励起子状態を計算した。宮内・丸山の実験では準暗励起子の発光強度はナノチューブのカイラリティに依存する。そこで、実験結果と理論計算を比較することにより、アームチェア型の有効重なり積分(約0.1)がジグザグ型に近づくにつれて約2倍もの増大を示すことを明らかにした(図2)。

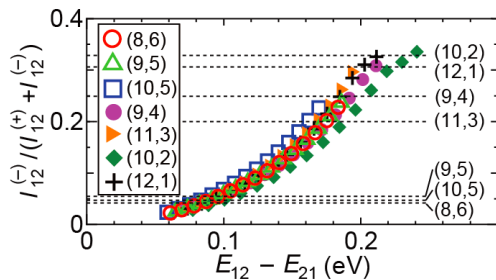


図2 様々なカイラリティのナノチューブで計算した有効重なり積分に対する準暗励起子の発光強度比。ゆこう重なり積分を大きくすると $E_{12}-E_{21}$ が大きくなる。

(3) 垂直偏光励起子におけるダイナミカルな電子-正孔交換相互作用

ナノチューブの垂直偏光励起子は強い反電場効果により、スペクトルピークが高エネルギー側に大きくシフトし、ピーク強度が著しく減少することが知られている。反電場効果は励起子における電子-正孔交換相互作用の帰結とみなすこともできる。しかし、通常の電子-正孔交換相互作用からは、正しい吸収スペクトルが与えられないことが分かった。

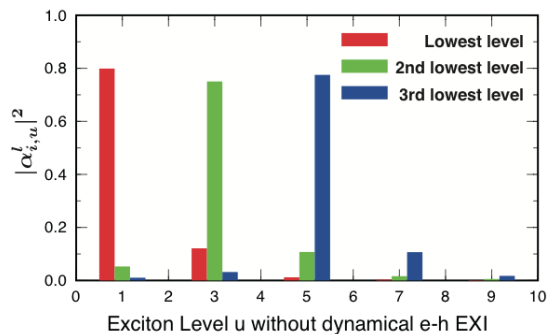


図3 垂直偏光励起子における波動関数の展開係数。

そこで、正しい吸収スペクトルを与えるダイナミカルな電子-正孔交換相互作用を導出した。反電場効果としてスペクトルを計算するときには、電子-正孔交換相互作用を含めた励起子の波動関数を求めることができない。しかし、われわれが導出した電子-正孔交換相

互作用を用いると、正しい吸収スペクトルを与える波動関数を計算することができる(図3)。これにより、垂直偏光励起子とフォノンとの相互作用を調べられるようになる。一般に、ナノ系の励起子には、電子-正孔交換相互作用があらわれるが、ナノチューブだけでなく、一般の場合のダイナミカルな電子-正孔交換相互作用の形も導出した。

(4) ナノチューブを利用した電池・燃料電池に向けて

我々は、ナノチューブを利用した燃料電池用のプロトン交換膜やリチウムイオン電池の可能性を調べた。特に、鉄内包ナノチューブ、白金装飾ナノチューブ、鉄を内包した白金装飾ナノチューブに対する酸素や過酸化水素の吸着を密度汎関数法で計算した。その結果、鉄を内包している場合、白金を装飾した場合としていない場合の両方で反応が増強されたが、ナノチューブの構造が不安定になった。さらに、ナノチューブに吸着された過酸化水素は、図4に示されているように水素基ラディカルを含む解離型の化学吸着を示唆された。ナノチューブに鉄が内包されるとより強くラディカルが結合する。鉄内包半導体(3,3)ナノチューブでは、過酸化水素吸着によりナノチューブの表面で炭素間結合が破壊される。しかし、鉄内包金属(5,5)ナノチューブではこのようなことが起きない。このことは、半導体ナノチューブに選択的に酸化すれば、鉄の内包性は保たれることを示している。

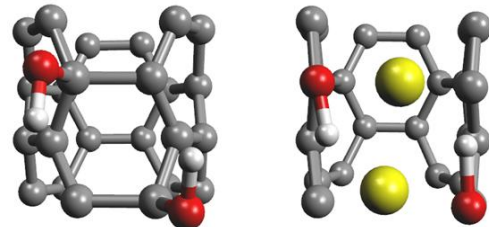


図4 ナノチューブと鉄内包ナノチューブ上の過酸化水素吸着

また、Si/SWNT ハイブリッドシステムにおける電氣的性質の変化に対して、ナノ粒子-ナノチューブ接合がどのような役割を果たしているのか調べるため、(5,5)ナノチューブとシリコンクラスターとの相互作用を調べた。この系は、リチウムイオン電池への応用が期待されている。

3次元的なシリコンのクラスター化の始まりは、ナノチューブの面内と面外に歪んだところに形成される Si_4 である(図5)。シリコンとナノチューブの相互作用により、構成系の電子状態と異なる新しい電子状態があらわれる。シリコンの平面性が失われると、

~0.32 eV のバンドギャップがあらわれる。この結果は、粒径を変化させなくても接触のみ変化させるだけで、この系のバンドギャップエンジニアリングが可能であることを示唆している。

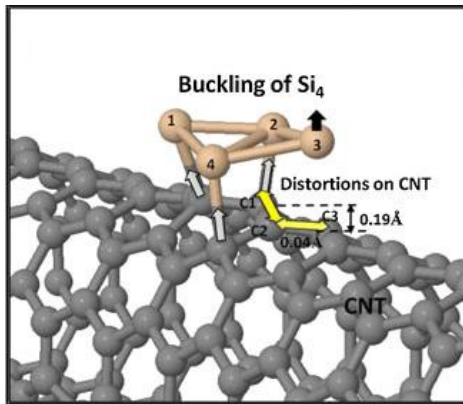


図5 Si₄/SWNT

(5) 多入力・多出力型ナノチューブ・デバイス設計と合成プロセスデザインのためのシミュレーション技法開発と応用

- ① 電子相関効果を含む計算法開発
拡張コーン・シャム法による密度汎関数変分法計算(DFVT)の手法を開発した。CNT 計算に重要なファンデルワールス密度汎関数法(VdW-DFT)の高速化手法の研究から、VdW-DFT の新しい定式化を DFVT が与えることを見出した。
- ② 多入力ナノチューブデバイスの設計法
括れを持つナノチューブに特有の局在フォノン励起による電気伝導特性コントロール法の研究から、多入力ナノチューブデバイスの設計に外部電場印加と CNT 側壁改質による CNT の力学的、電気的特性の同時変化が有効であることを提唱し、物質設計・合成方法を複数提案した。
- ③ ナノ炭素・酸化物界面の設計
酸化物表面上に配置したナノ炭素に生じる、炭素-酸素間結合の発生により、グラフェン構造中に埋め込んだエッジ状態が作る局在電子軌道を発生する物質合成法を設計し、グラフェンで 200TB/cm² に至る高密度量子ドット列形成が可能であることをシミュレーションによって示し、CNT への応用も検討した。
- ④ 遷移金属や酸化物の吸着による改質法
W,Ta,Nb,Mo 等を中心とした不飽和 d 殻をもつ遷移金属と、力学的に変形した CNT の反応が、トポロジカル欠陥をもつ CNT や捻じれた CNT 側壁の開裂を発生しうることを示した。(図 6 (a))
- ⑤ 欠陥+水素添加効果
グラファイト表面上で見いだされた Ar 照射後に原子状水素暴露する方法による

ナノ細孔形成法を応用して、CNT 上原子欠陥を始点とした水素暴露効果による改質を第一原理的分子動力学法(FP-MD)により評価し、(8,0)-CNT において改質の進行を確認した。(図 6 (b))

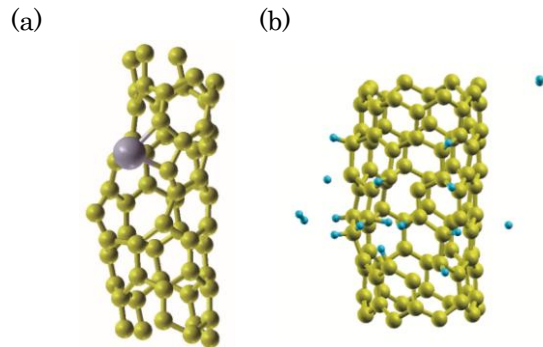


図6 (a) W 原子吸着により開裂を生じた(5,0)-SWNT のシミュレーション結果。(b) 単原子空孔をもつ(8,0)-SWNT に対する水素暴露効果の有限温度 FP-MD 結果。

(6) グラフェンを利用したスピフィルター素子の提案

第一原理電子状態・輸送特性計算により、2次元 BNC 構造のスピ輸送特性を調べた。2次元 BNC 構造において、BN(Boron-Nitride)領域と C(Carbon)領域を分けるストライプ構造を導入すると、C領域がスピ分極することが報告されている。しかしながら、2次元 BNC 構造の両端に電極を接合した際、スピ分極を示すのか、あるいは、電流を流した際に、スピ偏流が得られるのかについては、分かっていない。そこで本研究では、両端をグラフェンに接合されたストライプ構造をもつ BNC 構造について、電子構造と輸送特性の計算を行い、ストライプ構造が BNC 構造のスピ分極した輸送特性に与える影響について調べた。

まず第一原理電子状態計算で、ストライプ構造の変化やC領域間距離の変化がスピ分極に与える影響を調べたところ、より小さなC領域がBN領域に挟まれて孤立した構造を持つ程、C領域でのスピ分極は大きくなるのが分かった。この電子状態を詳細に解析すると、三角形の斜辺に電子密度分布が集中する準位と底辺に集中する準位の2つがスピ分極した電子密度分布に寄与していることが分かった。次に、この構造をグラフェン電極に接続したところ、スピ分極した電子状態はフレーク部分に局在し、グラフェン電極部分には広がらなかった。さらに、この構造の輸送特性を調べたところ、フェルミ準位近傍で、完全にスピ分極した輸送特性を示すことが分かった。コンダクタンスのスペクトルには2つの特徴的なピークが現れ、それぞれ、三角形の斜辺および底辺に局在する準位の寄与であることが分かった。

本研究で発見した BNC 構造を用いたデバイスは、従来のアンチドットを用いて作成したフィルター素子よりも高いスピンの分極した輸送特性を示す。これらの結果より、ボトムアップで合成される炭素系分子と、分子の持つスピンを両者応用する事で、従来の考え方に無い、新たなスピフィルター機構が生まれる可能性が示された。

(7) ナノチューブ-金属接合の電子状態における圧力制御

ナノチューブと金属電極との界面での構造や電子状態、特に界面での電子準位接続はナノチューブを用いた電子デバイスの性能を左右する重要な影響を与える。本研究ではナノチューブのモデルとして π 共役炭化水素分子と金属電極との界面での電子準位接続について、第一原理電子状態計算手法を用いて系統的に研究し、その支配する要因を明らかにすることにより、望みの界面電子状態を実現する指針を与えることを目指してきた。

その結果、このような π 共役炭化水素分子と金属電極との界面での電気二重層は界面での分子構造に大きく依存することが明らかとなった。さらに、これらの系では分子-基板間の結合はファン・デル・ワールス力による引力が支配的であり、これは通常よく用いられる一般化密度勾配近似(GGA)では精度よく記述することが出来ず、ファン・デル・ワールス補正を行うことによって初めて精度よく再現できることが明らかとなった。

ナノチューブのモデルとして、ベンゼン分子と貴金属電極(Cu(111), Ag(111), Au(111))表面との相互作用について、一般化密度勾配近似(GGA)、および、ファン・デル・ワールス補正を用いて研究を行った。この研究により、Cu, Ag, Au 表面上での界面電気二重層はファン・デル・ワール補正を行うことによって初めて精度よく再現できることを示した。さらに、基板依存性を比較したところ、構造が同じであれば界面電気二重層がほぼ等しい、すなわち、ショットキー・モットルルが成り立つが、実際には界面での分子-基板間距離が異なり、そのために界面電気二重層が基板によって異なることが明らかになった。さらにペンタセン分子についても調べた。図7に界面電気二重層のペンタセン-基板間の距離依存性を示す。実験的な界面電気二重層の値は水平な破線で示してある。一方、計算で求めた安定な分子-基板間距離の所に垂直な波線が描かれている。この垂直な波線と計算した曲線の交点が界面電気二重層の計算による予測値を示している。図に示すように、Cu, Ag, Au の基板でいずれも実験と計算の予測が 0.2~0.3eV 程度の誤差で一致していることがわかる。また、分子-基板間距離が大

きい領域ではショットキー・モットルルが成り立ち、分子-基板間の距離が小さい領域ではバーディーン極限に近い振る舞いをする。こと、界面での構造は基板金属によって大きく依存し、界面電気二重層はそれによって大きく影響を受けていることも明らかとなった。

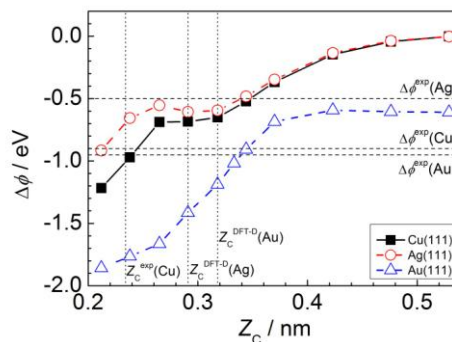


図7 界面電気二重層のペンタセン-基板間の距離依存性

ファン・デル・ワールス補正を施した GGA によって界面電気二重層が精度よく再現できることを確立したので、続いてカーボンナノチューブと金属電極との界面での電子準位接続について、第一原理電子状態計算手法を用いて研究を行った。この系でも界面での電子準位接続は、分子と金属電極との距離に大きく依存することが報告されていたが、本研究の精度の良い計算により、ストレスを分子/金属界面に印加することにより界面電子準位接続を自在に制御することが可能であることを示した。

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 40 件)

- ① H. Ajiki, "Exciton States and Optical Properties of Carbon Nanotubes", J. Phys. Cond. Matt. (2012) (掲載確定) 査読有
- ② T. Ono, T. Ota, and Y. Egami, "Fully spin-dependent transport of triangular graphene flakes", Phys. Rev. B 84, 224424 (2011) 査読有
- ③ N. Hosoya, K. Kusakabe, S. Uma Maheswari, "Theoretical Simulation of Deformed Carbon Nanotubes with Adsorbed Metal Atoms: Enhanced Reactivity by Deformation", Jpn. J. Appl. Phys. 105101-1-5 (2011) 査読有
- ④ K. Toyoda, I. Hamada, K.-H. Lee, S. Yanagisawa, and Y. Morikawa, "Density Functional Theoretical Study of Pentacene/Noble Metal Interfaces with van der Waals Corrections: Vacuum Level Shifts

and Electronic Structures,” J. Chem. Phys. 132, 115452 (2010) 査読有

⑤ M. Ogura and H. Akai, “Full-potential screened Korringa-Kohn-Rostoker method and its application”, J. Comput. Theor. Nanosci., 6, 2483-2498 (2009), 査読有

⑥ J. Moreno, K. Kasai, M. David, H. H. Nakanishi, and H. Kasai, “Hydrogen peroxide adsorption on Fe-filled single-walled carbon nanotubes: a theoretical study”, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 64219 (2009), 査読有

[学会発表] (計 77 件)

① 草部 浩一、”Simulation of nanoscale etching for nanotube and graphene devices”, 2012 MRS Spring Meeting, 2012 年 4 月 12 日、サンフランシスコ

② 安食 博志、”Wave Function of Perpendicularly Polarized Exciton in Carbon Nanotubes”, Workshop on Carbon Nanotube in Commemoration of the 20th Anniversary of its Discovery, 2011 年 12 月 12 日、東京

③ 小野 倫也、”Spin-polarized current through graphene nanoflake”, The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, 2011 年 11 月 24 日、石川

④ 森川 良忠、”Theoretical Study of Dipole Layer Formation at Metal-Organic Interfaces”, 38th Conference on the Physics and Chemistry of Surfaces and Interfaces (PCSI-38), 2011 年 1 月 16 日、サンディエゴ

⑤ Joaquin Moreno, Melanie David, Tanglaw Roman, Mamoru Sakaue, and Hideaki Kasai, “DFT study on the adsorption and dissociation of hydrogen peroxide on Fe-filled single-walled carbon nanotubes”, International Conference on Solid State Devices and Materials, 2010 年 9 月 22 日、東京

[図書] (計 3 件)

① 安食博志、コロナ社、「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」、2011 年、163-166

② 赤井久純、シュプリンガー・ジャパン、「密度汎関数法の発展 —マテリアルデザインへの応用—」、2011 年、3-25, 209-229

③ 森川良忠、コロナ社、「シミュレーション辞典」、2012 年、272-272

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安食 博志 (AJIKI HIROSHI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60283735

(2) 研究分担者

赤井 久純 (AKAI HISAZUMI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：70124873

笠井 秀明 (KASAI HIDEAKI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00177354

広瀬 喜久治 (HIROSE KIKUJI)
大阪大学・大学院工学研究科・特任教授
研究者番号：10073892

草部 浩一 (KUSABE KOICHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号：10262164

森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80358184

(3) 連携研究者

メラニー ダビッド (MELANIE DAVID)
大阪大学・大学院工学研究科・特任助教
研究者番号：40403167

後藤 英和 (GOTO HIDEKAZU)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：80170463

小野 倫也 (ONO TOMOYA)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：80335372

小倉 昌子 (OGURA MASAKO)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30397640