

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25246010

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Electronic properties of nanoscale interfaces consisting of nanocarbon materials and inorganic semiconductors

研究代表者

岡田 晋 (OKADA, Susumu)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：70302388

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラーレン、カーボンナノチューブといったナノスケール炭素物質と無機半導体からなるナノ界面における基礎物性の解明を行った。特に、ナノスケール物質特有のナノ空隙の誘起する特異な電子物性発現の可能性探索を行った。その結果、このような界面に於いては、界面を構成する物質間の空隙に分布する特異な電子状態の存在を明らかにした。また、電場印加下において界面には構成物質の電子状態を反映した誘導電場が形成されることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this work, we studied the electronic properties of nanoscale interfaces consisting of nanoscale carbon materials, such as fullerenes and carbon nanotubes, and inorganic semiconductors. In particular, we elucidated the possibility of unusual physical properties arising from the nanoscale interfaces. Our study showed that the nanointerfaces lead to an unusual electron state that floats between the constituents with free electron nature. In addition, we also found that the induced electric field in the nanoscale depends on the electronic structures of constituent materials.

研究分野：計算物質科学

キーワード：ナノ界面 カーボンナノチューブ フラーレン 半導体

1. 研究開始当初の背景

ナノスケールを有する低次元物質の基礎物性は、物質の次元性に加えて、局所/大局幾何構造に強く依存することが知られている。とりわけ、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェンといった一連の低次元炭素原子同素体は、何れも局所構造としては三配位炭素から構築された sp^2 ネットワークであるにもかかわらず、それぞれ異なる次元性を有することから、互いに全く異なる基礎物性を有する。次元性に加えて大局的構造もナノカーボン物質の物性に大きな影響を及ぼす。ゼロ次元物質であるフラーレンに注目した場合、フラーレンの基礎物性はその分子量と形状に強く依存する。

このような物性の多様性は、フラーレンが電子/光電材料として広く応用可能であることを示唆しており、実際、薄膜トランジスタ、有機太陽電池材料、スピン材料としての応用が報告されている。しかしながら、これらナノデバイスにおける、原子スケールでの詳細な物性、動作原理は未だなされていないのが現状である。これら、ナノカーボンを用いたデバイスでは、ナノカーボンには必ず異種物質との複合構造を形成しており、その複合構造の下で機能の応用がなされている。すなわち、ナノカーボンと異種物質からなる複合構造体においては、ナノカーボン物質と異種物質との間の界面が本質である。この界面はナノカーボン物質の低次元性とナノスケールのサイズを反映して、これまでのバルク半導体等で見られる2次元バルク界面と本質的に異なる、低次元ナノスケール界面である。このような、低次元ナノスケール界面の物性はその界面の次元性、サイズ、構造に強く依存することが予想され、そこにおける物性現象を記述する指導原理は未確立であり、新たな基礎原理の構築がサイエンスとテクノロジーの両面から求められている。

2. 研究の目的

本研究では種々の低次元ナノスケール界面の基礎物性の解明と低次元ナノ界面科学の構築を目的とし、ナノカーボン物質、特に C60 とカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、それら炭素ナノ物質が構築するナノスケール複合構造体中のナノスケール界面、さらに既存のバルク半導体に埋め込まれた際に形成される、低次元ナノ界面の原子レベルでの構造と諸物性の解明を行う。さらに、そこで得られた知見を基に低次元ナノ物質を用いた新規機能デバイスの創成とデバイス設計指針の提示をめざすことを目的とする。

3. 研究の方法

研究目的である低次元ナノ界面物性の解明のため、本研究では、物性評価の対象となる各種ナノスケール炭素物質複合構造体の構築を行い、TEM、RHEED、XRD、赤外吸収スペクトル、電流電圧特性、分光量子効率測定等

を行うことにより、これらナノスケール炭素複合構造体中に形成されるナノ界面構造と物性を明らかにする。同時に、量子論に立脚した計算科学の方法を用いて、実験で得られた界面構造、物性の検証とリファイン、同時に、新たな界面構造と物性の理論探索と提示を行い、それに対する上述の実験的手法による検証を行う。本研究では、理論と実験の両アプローチから対象系に対する研究を相補的に遂行し、かつ互いにフィードバックをかけ低次元ナノ界面物性の解明を行う。

4. 研究成果

(1) 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)を有する。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、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。

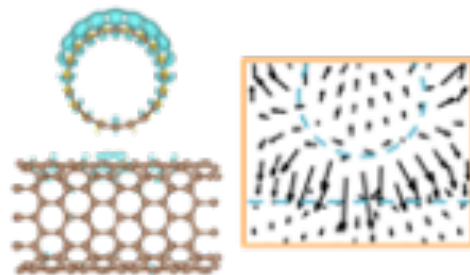


図1: CNT 間の蓄積電荷と誘導電場

(2) 欠陥による2層グラフェンの電子構造変調

グラフェンはフェルミレベルに線形分散バンドを有する金属であるため、非常に高速な電子/正孔がフェルミレベル近傍に存在し、これらを用いたデバイス応用の可能性が期待されている。一方、この超高速な電子系は、グラフェンと他の物質、もしくは他のグラフェンの層との相互作用によって強く擾乱を受けることが知られている。ここでは、完全なグラフェンに欠陥を有するグラフェンを吸着させたとき(片層に欠陥を有する2層グ

ラフェン構造)、グラフェンの電子構造はどのように変調を受けるかを明らかにした。解析の結果、どのような欠陥を導入しても、欠陥をもたないグラフェンのバンド構造に有限のバンドギャップが誘起され、半導体化が起こることが明らかになった。これは、欠陥によるがグラフェン層上のポテンシャル変調によるもので、積層構造と欠陥構造による

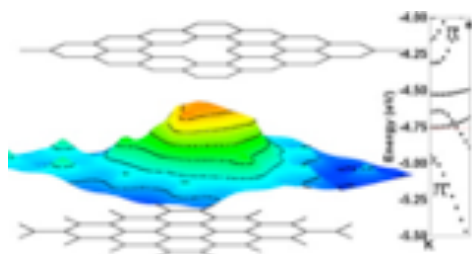


図2：欠陥グラフェンが完全グラフェン面上に誘起する静電ポテンシャル変調

グラフェンのバンドエンジニアリングが可能であることを示したものである。

(3) シリコンの円筒空隙にドーパされたCNTやフラーレンの電子物性。

無機半導体であるシリコンにナノスケールの空隙を構築しそこにCNTをドーパした系の電子物性の解明を行った。その結果、空隙の大きさに依存して多様な電子物性が発現することを明らかにした。空隙のサイズが大きい場合は、内包したCNTやフラーレンの電子物性とSi空隙の電子物性の足しあわせに加えて、両者の間の真空領域に確率振幅を有する自由電子的な状態が発現することを明らかにした。この状態はCNTドーパの場合は空隙に沿って1次元的に分布していることからSi内に埋め込まれた新たな1次元伝導チャネルとなることを示した。一方、空隙が小さい場合、SiとCの間に共有結合が形成され、埋め込まれたナノカーボン物質は、理想的なドットとして振舞うことができないことを明らかにした。

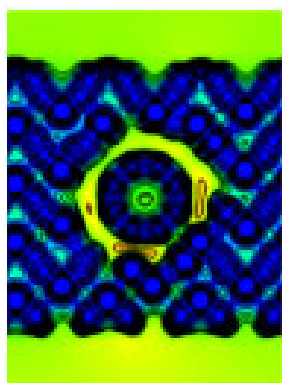


図3：Si中にCNTをドーパすることにより誘起される静電ポテンシャル変調

(4) h-BN中に埋め込まれたグラフェンフレーク間のスピン相互作用

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は窒素とホウ素からなる2次元の原子層物質で、そのトポロジーがグラフェンのそれとほぼ一致していることから、グラフェンとの面内のヘテロ構造構築の点で興味を持たれている。また、当該物質はワイドギャップの半導体であることから、2次元絶縁体としても注目を集めている。ここでは、h-BN中に三角形型のグラフェンフレーク(フェナレニル分子)からなるヘテロ構造の電子状態の解明を行った。特に、グラフェンフレークが不対電子による $S=1/2$ のスピンを有することから、h-BNに埋め込まれたグラフェンフレークのスピン物性の解明を行った。我々の計算から、h-BNに埋め込まれたグラフェンフレーク間のスピン-スピン相互作用は反強磁性的で、相互作用の大きさは、フレーク間距離が0.5nmで25meVで最大となり、フレーク間の増加に伴い速やかに減少し、1nmを越えると厳密にゼロとなることを明らかにした。また、分極したスピンの

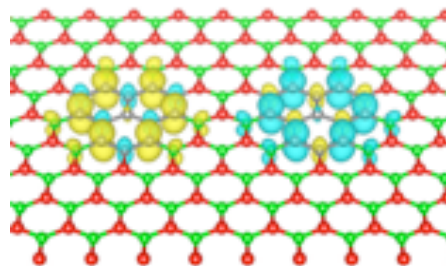


図4：h-BN中に埋め込まれたグラフェン断片のスピン密度分布。

分布は境界を形成する原子種、すなわちB/C境界、N/C境界に依存して、境界における異種原子の π 軌道の混成により、異なる振る舞いを示すことが明らかになった。この結果は、h-BN中のグラフェン断片は量子ドットとして振舞うことを示したものである。

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 5件)

- ① T. Kochi, 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) 査読有
- ② T. Kochi, 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) 査読有
- ③ M. Maruyama, 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) 査読有
- ④ A. Yamanaka, S. Okada, “Energetics and electronic structure of h-BN nanoribbons”, *Sci. Rep.* **6**, 30653 (2016). (DOI:10.1038/srep30653) 査読有
- ⑤ K. Kishimoto, S. Okada, “Fermi level pinning for the carrier accumulation in bilayer graphene with atomic defects by an external electric field”, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 011601 (2017). (DOI: 10.1063/1.4973426) 査読有

[学会発表] (計 3件)

- ① 岡田晋, “グラフェン系物質のデバイス応用にむけた展望と問題”, 2013年真空・表面科学合同講演会, 茨城県つくば市・つくば国際会議場, 2013年11月28日.
- ② S. Okada, “Geometric and electronic structures of nanocarbon hybrid materials”, CCTN15: Tenth International Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes, June 28, 2015, Nagoya University (Nagoya).
- ③ S. 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).

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0件)

名称:
発明者:

権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://comas.frsc.tsukuba.ac.jp>

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・教授
研究者番号: 70302388

(2) 研究分担者

山本 貴博 (YAMAMOTO, Takahiro)
東京理科大学・工学部・准教授
研究者番号: 30408695

(3) 連携研究者

松田 一成 (MATSUDA, Kazunari)
京都大学・エネルギー理工学研究所・教授
研究者番号: 40311435

(4) 研究協力者

西永 慈郎 (NISHINAGA, Jiro)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・太陽光発電工学研究センター・研究員