

論文の内容の要旨

論文題目 ナノチューブおよびナノチューブ複合系の電子構造

氏 名 久間 馨

電子構造の理論的解析によって、多くの物質の新たな物性が明らかにされてきた。他方、エレクトロニクス発展に伴い、より優れた電子デバイスを開発するための新材料の探索とその物性の解明は、工学的に益々重要になってきている。したがって、新奇な物性を示す物質は、物理学的にも工学的にも非常に重要である。そのような特異な電子構造を持つ物質群として、低次元ナノ物質が注目されている。低次元ナノ物質は、原子1個～数個分の厚みしかない二次元原子層物質、直径数nmの筒状構造であるナノチューブ(NT)をはじめとする一次元物質といった、非常に微細な構造をもつ物質である。これらは、共有結合のネットワーク構造を持つ原子層で構成される。ここで、同じ元素による同じ形状の共有結合ネットワークによる原子層物質であったとしても、二次元のシート構造と、周方向の境界条件を持つNT構造では異なる電子構造を持つ。

例えば、炭素六員環構造の原子層による二次元物質であるグラフェンがゼロバンドギャップの半金属といわれるのに対し、同様の炭素六員環が円筒状に巻かれたカーボンナノチューブ(CNT)はカイラリティと呼ばれる、カイラル指数(n,m)で示されるNT周方向の境界条件に依存して金属・半導体どちらの電気伝導性を持つかが変化する。さらに、境界条件だけでなく、これらが互いに凝集した複合系を作ることで電子構造は変化する。CNTにおいては、多層CNTやC₆₀フラーレンの内包などにおける物性の変調が報告され

ており、複合系においては組み合わせる物質の多様性と、複合した物質同士による相互作用による変調によって多様な電子構造を持つことが研究されてきた。

またグラフェンの他にも、六方晶窒化ホウ素(hBN)や遷移金属二カルコゲン化合物(TMDC)などの原子層が注目されており、これらもNT状物質およびその複合系を形成することがわかっている。2010年代以降、これら原子層物質の層数を制御して観察した研究や、それらを積層したヘテロ構造の研究が大きく進展し、低次元ナノ物質の持つ多様な電子構造に由来する様々な伝導特性や光学測定などの物性、および電子デバイスなどへの応用が盛んに研究されている。NTにおいては、シート状の二次元原子層で多く用いられる剥離・転写のプロセスが使えないため近年まで高品質なヘテロ構造に関する実験の報告は少なかった。しかし、ごく最近、CNTをテンプレートとしてCVD(化学気相成長)を繰り返すことでヘテロNTが得られるという報告 [R. Xiang *et al.*, *Science*, **367**, 537 (2020).] がなされた。この実験では、CNT周囲にBNNT および単層の二硫化モリブデン (MoS_2) NTを合成したヘテロNTの、各々の層数を制御した合成が報告されており、ヘテロNTの合成・応用の進展が期待される。

この手法により合成された物質としてCNTを内包するBNNT (CNT@BNNT) がある。CNT@BNNTは厚さが原子一層の絶縁体であるBNNTに被膜されたCNTであり、CNTが半導体の場合は極薄の全周絶縁膜を持った半導体チャネルとして期待される。また、BNNTとCNTの相互作用が弱いことから、CNTのフォトルミネッセンス(PL)などの光学特性の保護も期待される。一方、この半導体CNTとBNNTの相互作用の影響は理論的にも未解明であり、実験が可能になったことでより詳細な解析が求められている。

また、ヘテロNTの最外層に単層の MoS_2 NTを合成することも可能になった。こちらは新たな半導体NTとして期待される物質である。単層 MoS_2 NTは先行する理論計算においてはカイラリティに依存してバンドエッジが変化し、ジグザグ型($n,0$) 以外では間接バンドギャップになると予想されてきた。また、このジグザグ型の例外的な直接バンドギャップは異なるサブバンド間の状態に由来するためPLスペクトルは得られないと考えられてきた。しかしそれらの結果に反し、実験的に MoS_2 NTに由来すると考えられるPLが測定されたため、従来の理論的研究では電子構造を十分に解明できていないことが示唆されている。以上のように、NT状物質やその複合系の研究が実験的に進展している一方で、先行していた理論研究による電子構造の解析は未解明な点を多く残していることが明らかとなってきた。そこで本論文では、電子デバイスとしての今後の応用が期待されるCNT@BNNTおよび、光学特性に新たな側面が期待される MoS_2 NTに着目した。密度汎関数理論(DFT)に基づく計算によって電子構造を求め、それらのNTおよびその複合系に関する物性の解明することが、本論文の目的である。

本論文の第三章では、CNT@BNNTのエネルギーと電子構造について解析している。先行研究においては、内層が金属CNTの場合について電子構造が計算されており、フェ

ルミエネルギー近傍ではほぼCNTの電子状態となっていることがわかっているが、内層が半導体CNTの場合については報告されていない。光学特性・伝導特性の変化およびFETとしての応用を考える上で層間の相互作用による半導体CNTの物性変調についての知見が極めて重要であると言える。また、二次元のグラフェン-hBNでは凝集エネルギー、バンドエッジともにスタッキング(層間の重なり方による原子配置)に依存した影響を受けることが指摘されており、CNT@BNNTでも同様の影響を解析する必要があるといえる。

CNT@BNNTの凝集エネルギーは先行研究と同様で10 meV/atom 程度であり、スタッキングによる違いは数meV/atom 程度と相対的に小さいことがわかった。これはグラフェン-hBNヘテロ構造に比べても小さく、その理由はNTでは円筒構造により完全なスタッキングをとれないことで依存性が小さくなっているためである。一方、電子構造に関しては、半導体CNT@BNNTも金属CNTと同様に、基本的にはフェルミ面近傍にCNTの電子状態が現れる。したがって大きな変調はみられなかったものの、最も安定だった軸方向のAB(B) スタッキングにおいてバンドギャップは最大で70 meV程度の小さな変調を示す。この変化はカイラリティに依存しており、CNTに圧縮歪みがかかった時と同じ傾向を有していることから、実験での測定による検証が今後期待される。また、有効遮蔽媒質(ESM)法を用いて外部電場を印加したところ、内層のCNTへのキャリア注入が可能であることがわかった。したがって、CNT@BNNTは、BNNTによって皮膜された半導体CNTチャンネルとして機能する。

第四章では、孤立した単層のMoS₂ NTのバンドエッジ構造の直径依存性を明らかにした。二次元単層のMoS₂がK点で直接バンドギャップをもつ半導体なのに対して、先行する理論研究においては前述の通り、複数の論文でジグザグ以外のNTは間接バンドギャップを持つと報告されている。また、ジグザグ型の直接バンドギャップにおいても価電子帯・伝導帯のエッジ状態のサブバンドが異なりPLスペクトルは観察されないという報告もなされている。しかし、最近の実験結果はこれらの予想と必ずしも整合しない。単層MoS₂ NTとBNNTのヘテロ構造からはPLがみられ、MoS₂ NTが光学遷移可能な直接バンドギャップを持つことが示唆されている。また、NT直径が非常に大きくなった場合の極限を考えると二次元の単層MoS₂に当然近づくはずであるので、先行研究では、直径に依存したバンドエッジの変調が十分に明らかにされていなかったと考えられる。

本論文では、アームチェア (n,n) の単層MoS₂ NTの電子構造の直径依存性について、1.6–6.7 nmの範囲で計算した。その結果、先行研究では間接バンドギャップ半導体とされていたアームチェア NTでも、直径5.2 nm以上でK点由来の直接バンドギャップを持つことを明らかにした。この直接バンドギャップは2DのMoS₂と同じ起源を持つため、光学活性であることが示唆される。また、それより小さい直径に対しては、MoS₂ NTは先行研究と同様に間接バンドギャップを持つ。さらに、間接バンドギャップの原因となっているのはNTの曲率による歪みに起因する、 Γ 点近傍の価電子帯端のエネルギー

の上昇であることを解明した。直径を大きくすることにより、このエネルギーの上昇は緩和され、直接バンドギャップとなる。このようなバンドギャップクロスオーバーは、2DのMoS₂への漸近的な挙動であるため、アームチェア以外の一般の単層MoS₂ NTについても同様のクロスオーバーが存在すると考えられる。したがって、本研究の結果は、単層MoS₂ NTは2DのMoS₂と同様に光学活性であることを示唆している。

第五章では、単層MoS₂ NTのバンドルの電子構造がこれまでに報告されていないことから、MoS₂ NTバンドルについて解析を行った。単一カイラリティのNTがバンドルして結晶となった場合における電子構造の変調は、CNTの場合はいくつか報告されており、バンドル面内(NT軸方向に垂直な断面)の電子が相互作用によって分散を持つことや、バンドギャップが変化することが知られている。

本論文では、単層MoS₂ NTがバンドルして結晶となった場合、カゴメバンドと呼ばれる、Diracバンドとフラットバンドにより構成される特殊なバンド分散関係が価電子帯のフェルミエネルギー直下に現れることを明らかにした。このカゴメバンドはMoS₂ NT外側のS原子のp軌道に由来し、波動関数の重なりがチューブ間でカゴメ格子状の状態を形成しているために現れる。カゴメバンドの分散幅はNT間距離やチューブの回転角の変化など、外側のS原子の相対的な位置関係に依存して変化する。この挙動は、CNTのバンドルにおけるNT間の π 電子による相互作用とは異なっており、MoS₂ NTの三層構造に起因する物性である。カゴメバンドに見られるフラットバンドは、キャリアドープによる強磁性体化など、遍歴電子系における磁性の起源である。したがって、スピントロニクスへの応用といった観点からも注目すべき結果である。

以上のように、NTおよびその複合系の電子構造を解析した理論的研究である本論文は、CNT@BNNTおよび単層MoS₂ NTについて多くの新たな物性を明らかにした。今後の新たなNTおよびナノ物質一般の物性研究・応用研究に資することが期待される。