



Title	First-Principles Study on Electronic Structures and Electron-Transport Properties of Low-Dimensional Systems : Graphene, Carbon Nanotube, Gold Nanowire, and Porphyrin Wire
Author(s)	Nguyen, Duy Huy
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/50537">https://doi.org/10.18910/50537</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( Nguyen Duy Huy )	
Title	First-Principles Study on Electronic Structures and Electron-Transport Properties of Low-Dimensional Systems: Graphene, Carbon Nanotube, Gold Nanowire, and Porphyrin Wire (第一原理計算を用いた低次元系の電子状態と輸送特性に関する研究)
<p>The field of nanoscience is considered one of the key research issues of this century. The challenge is to precisely control and manipulate properties of nanostructures in order to pave the way for new functionalities. Thus, the goal of the research in nanoscience is at first to obtain a deep understanding of the interaction of nanostructures with each other and with the macroscopic world. The most promising properties for potential applications include magnetic properties (for recording and signaling), electronic transport behavior (for integrated circuits), mechanical properties (for sensing) and new emerging functionalities based on the combination of the afore-mentioned properties. Since all these quantities are tightly linked, it is mandatory to study them in a comprehensive and fundamental way on a well-chosen selection of model systems. In this thesis, by using first-principles calculations within the framework of density functional theory, I study the electronic structures and electron-transport properties of low-dimensional systems comprising of: (1) graphene with absorbed transition-metal adatoms, (2) carbon/boron-nitride nanotubes, (3) carbon-incorporated gold nanowires, and (4) thiol-terminated zinc porphyrin wires. The thesis is organized as follows.</p> <p>Chapter 1 gives a general introduction about low-dimensional systems and their interest in nanoscience and nanotechnology.</p> <p>Chapter 2 describes the computational methods which are employed in this thesis. The basic ideas behind density functional theory, pseudopotentials, and real-space finite-difference formalism are briefly reviewed and presented. This chapter also includes techniques for studying the electron-transport property, the treatment of spin-orbit coupling and magnetic anisotropy energy.</p> <p>Chapter 3 is dedicated to the electronic structures and magnetic properties of graphene with an absorbed Fe, Co, or Ni adatom. Recent scanning tunneling microscopy experiment reported the deposition of single Fe, Co, or Ni adatom on graphene, which can tune the electronic structures and realize the spin texture of the graphene at the same time. The experimental observation found that both the Fe and Co adatoms prefer an out-of-plane easy magnetization axis. On the other hand, previous density functional theory studies suggested that the Co adatom exhibits an out-of-plane easy axis, whereas the Fe adatom shows an in-plane easy axis. The number of theoretical studies is limited and do not provide sufficient results to discuss the discrepancy with the experiment in detail. By inclusion of spin-orbit coupling, electronic structures and magnetic anisotropy energies of graphene with adsorbed Fe, Co, or Ni adatom are investigated. The results show that spin polarizations are observed in the case of the Fe and Co adsorption. In the case of Ni adsorption, the Rashba effect is realized with a <math>\mathbf{k}</math>-dependent energy shift at the bottom of the Fermi surface of <math>\pi</math> bands. The calculated magnetic anisotropy energies indicate that the Fe adatom exhibits an in-plane easy axis, in contradiction with experiment, whereas the Co adatom favors an out-of-plane easy axis, in agreement with experimental observation. It is found that the occupation of <math>E_f</math> orbitals, which comprises of <math>d_{xz}</math> and <math>d_{yz}</math> orbitals, is important to explain the magnetic anisotropy in the Fe and Co adatoms. This results are expected to stimulate the interest in the usage of graphene as magnetized medium in magnetic storage.</p> <p>Chapter 4 discusses the electronic structures and electron-transport properties of carbon/boron-nitride nanotubes. At the zigzag carbon edges of graphene nanostructures and carbon nanotubes, localized edge states</p>	

are usually observed which act as a source of magnetism and spin-dependent transport. By laser vaporization method, carbon/boron-nitride nanotube in which carbon and boron-nitride nanotubes are alternately placed along the tube axis was fabricated. This structure is of interest because from first-principles calculations, it was found that magnetic ordering could be realized by carrier doping. In addition, the magnetic ground states are associated with edge states at the zigzag edges of carbon nanotube. However, carrier doping is not practical when this material is connected to electrodes. Furthermore, the rotational symmetry mismatch between the conducting and edge states of a zigzag carbon nanotube prevents electron transport. Therefore, the spin-dependent transport through the carbon/boron-nitride nanotubes has not been investigated so far. By first-principles calculations, the electronic structures and electron-transport properties of carbon/boron-nitride nanotube are studied. It was found that edge states emerge at zigzag boundary between carbon and boron-nitride nanotubes. The variation of the occupation number of the edge states gives rise to the spin polarization by  $p$ -type substitutional doping at the zigzag carbon nanotube edge. The  $\sigma$ - $\pi$  hybridization due to the curvature pulls down the energetically dispersive states, resulting in the nonmagnetic ground-state electronic structure in the case of  $n$ -type doping. Although it has been reported that the electron transport through the edge states in the undoped nanotube is suppressed by the rotational symmetry mismatch between the edge and carbon nanotube states, the calculations point out that the alternation of the symmetry due to doped atom leads to the spin-dependent resonant tunneling through the edge states. The results suggest the use of this nanotube as channel material in a spin field-effect transistor.

Chapter 5 investigates the electronic structures of gold nanowires with carbon incorporation. Gold nanowires have been fabricated by scanning tunneling microscopy and break junction techniques. By these methods, the gold nanowire has the interatomic distances typically around 3.0 Å and 3.6 Å. Recent experiment using transmission electron microscopy combined with scanning tunneling microscopy pointed out that it was possible to fabricate gold nanowires with long interatomic distance of 5.0 Å. The long atomic spacing was attributed to the incorporation of carbon atoms with evidence of fullerene as the tip. Furthermore, the gold surface seemed to be reconstructed by adsorbed carbon atoms to form one-dimensional nanowires. Although theoretical investigations on these structures are necessary, no studies have been carried out so far. By first-principles calculations, the electronic structures of gold nanowires with zero, one, two, and three carbon atoms insertion, both in vacuum and on gold (111) surface are investigated. The results show that, in vacuum, two carbon atoms are found to link neighboring gold atoms resulting in the largest breaking force of the nanowire and an anomalously long gold interatomic distance of 5.0 Å. The calculation results are in excellent agreement with the experiment. On gold (111) surface, the gold nanowire with two carbon atoms insertion possess the gold interatomic distance of 5.0 Å, close to the value observed experimentally. In addition, the calculated formation energies indicate that the gold nanowire with two carbon atoms insertion is the most stable structure. The results suggest that gold nanowires may be formed on the surface before pulling of the gold tips. These findings are important for understanding the formation and fabrication of gold nanowires.

Chapter 6 focuses on the electronic structures and electron-transport properties of thiol-terminated zinc porphyrin wires connected to gold electrodes. Single molecule switch utilizing zinc porphyrin molecules has been fabricated using scanning tunneling microscopy tips. The measured conductance spectra showed the traces of low- and high-conductance upon pulling the tips. The origin of the observed dual conductance may be related to the differences in contact geometry between porphyrin molecule and gold electrodes using thiol linker. However, no first-principles studies have been carried out on these systems. By first-principles calculations, the electron-transport properties of thiol-linked porphyrin molecule suspended between gold (111) electrodes are investigated. Two structures are considered, in which sulphur atoms of the porphyrin molecule are situated on the hollow site of gold electrode and are linked to gold adatoms on gold electrode. The results show that the highest occupied molecular orbitals of two structures have different characteristics, indicating two different transport modes, in agreement with the experiment. The studied results are expected to give interest in using porphyrin molecules as components in molecular switches.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( Nguyen Duy Huy )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	笠井 秀明
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	准教授	佐藤 和則

論文審査の結果の要旨

今世紀に入って、ナノスケール科学は物質研究における中心的な課題の一つとなってきた。ナノスケールでの構造を自在に操り、より望ましい機能を実現することはチャレンジングな課題である。そのためには、ナノスケールでの物質の相互作用を深く理解し、構造と機能の関係を精度よく予測することが第一ステップとして必要である。それによって、ナノスケールでの磁氣的性質や電子伝導性、機械的性質、あるいは、これらを組み合わせた新たな性質を応用に結びつけることが将来可能となると考えられる。これらの性質は互いに密接に関連しているため、良く規定された系を選んで系統的に研究を行う必要がある。本学位論文では、密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算手法を用いて、いくつかの低次元系の電子構造と電子伝導の性質を調べ、以下に要約する成果を得た。

(1) 遷移金属原子が吸着したグラフェン

グラフェンはディラック電子系を持つ物質として注目を集めているが、そのグラフェン上に遷移金属原子が吸着した系についても、その、電子的、および、磁氣的性質に興味を持たれている。Fe, Co, Ni がグラフェンに吸着した系の電子状態と磁氣的性質を調べたところ、Fe と Co 原子はグラフェン上でもスピン分極するのに対し、Ni はスピン分極が消えた。さらに、Fe が吸着した場合は磁化容易軸がグラフェン面に平行になるのに対し、Co 原子の場合は面に垂直であるという結果を得た。Co の磁化容易軸は実験と一致したが、Fe の場合は残念ながら実験とは食い違った結果となっている。これは、実験的にはグラフェンは SiC 基板の上に形成されており、基板等の影響も考慮する必要があると考えられる。遷移金属原子の電子軌道とグラフェンの電子軌道の間の混成によって形成される界面での電子状態、特に、遷移金属の  $d_{xz}$  と  $d_{yz}$  軌道が、Fe や Co の磁化容易軸方向を決定することを明らかにした。さらに Ni 原子が吸着した場合は Rashba 効果が強調されることが明らかとなった。これらの結果は、将来グラフェンを用いたスピントロニクス材料に関する分野で重要となると期待される。

(2) カーボン/ボロン・ナイトライド ナノチューブ

グラフェンやカーボン ナノチューブのジグザグ・エッジでは、局在化した電子軌道を持ち、磁性やスピンに依存した電子伝導など興味深い現象を示し、興味を持たれている。また、レーザー蒸発法によって、カーボンとボロン・ナイトライドが交互に配置したカーボン/ボロン・ナイトライド ナノチューブが作成されている。この構造にキャリアをドープすると、局在化しているエッジ状態に磁氣的な秩序が現れることが、第一原理電子状態計算によって示されており、興味深い。しかしながら、電界効果だけではキャリア注入は難しく、また、エッジ状態とナノチューブの伝導バンドとの対称性

が異なるために、スピン分極したエッジ状態を利用してスピン依存伝導を実現することは困難である。これらの問題のために、スピン分極したエッジ状態を通したスピン依存伝導性はこれまで真剣には議論されてこなかった。本学位論文では、カーボン/ボロン・ナイトライド ナノチューブの構造と電子状態、および、電子伝導性について、第一原理電子状態計算手法を用いて研究した。その結果、カーボンとボロン・ナイトライドが接合するジグザグ境界に局在したエッジ状態が現れること、さらに、原子置換してエッジ状態に p-型ドーピングすることによりスピン分極することを発見した。さらに、置換した原子によって対称性が低くなり、カーボン ナノチューブの伝導帯と混成し、共鳴トンネル効果によるスピン依存した電子伝導性を示すことを明らかにした。これは、スピン電界効果トランジスタの材料として利用できる可能性を示す点で、重要である。

#### (3) カーボンが内蔵された金ナノワイヤ

STM や破断接合によって作成される金属のナノワイヤは量子化された伝導性を示す系として非常に注目を集めてきた。実験的に金属ナノワイヤを電子顕微鏡で観察することにより、ナノワイヤの構造と伝導性の関係についても実験的研究が進められてきた。最近、実験グループの共同研究者によって、カーボンが存在する環境で作成された金ナノワイヤは原子間距離が  $5.0\text{\AA}$  程度と、通常観測される  $3.0\text{\AA}$  から  $3.5\text{\AA}$  に比較して格段に長い原子間距離になっていることが発見された。この要因を明らかにするために、第一原理電子状態計算手法で研究を行ったところ、炭素原子が金原子間に入り込むと、金原子間距離が通常より長くなることがわかった。さらに、炭素原子が2個ペアで入り込む場合が安定になり、その場合は金原子間距離がほぼ  $5.0\text{\AA}$  となることが明らかとなり、実験的な結果と見事に一致した。これらの知見は、今後ナノワイヤの作成の際に有用な知見となると期待できる。

#### (4) チオール終端した亜鉛ポルフィリン ワイヤ

STM を用いて亜鉛ポルフィリン分子の一分子スイッチを作成し、その伝導特性が実験的に測定されている。そこでは、高伝導状態と低伝導状態の二つの状態が有ることが示された。この二つの伝導状態は、おそらく、二つの構造に由来していると考えられるが、理論的には未だ解明されていない。そこで、第一原理電子状態計算手法を用いて Au(111)平面電極間にチオール基を介して架橋した亜鉛ポルフィリン分子の電子伝導特性について研究を行った。チオール基が Au(111)のホロウサイトに吸着した場合と、Au(111)に吸着した Au アドアトムに結合した場合の二つの構造について調べたところ、両電極にホロウサイトで吸着した構造の方が、Au アドアトムで結合した場合に比べて一桁電子伝導性が高いことが明らかとなった。実験的には高伝導状態と低伝導状態では約5倍伝導性が異なるが、比較的实验結果と良く対応していると考えられる。また、これらの伝導性の違いはチオール基の硫黄  $3p$  軌道と Au 基板との混成の違いによって生じることも明らかにした。これら、構造と電子伝導性の違いは、実験的に明らかにすることは困難な場合が多く、第一原理電子状態計算手法によって初めて詳細を明らかにすることができ、この結果は分子スイッチの分野で有用な結果であると考えられる。

以上のように、本論文ではナノスケールの構造の電子状態と電子伝導特性、磁気特性等を詳細に調べ、それらの性質が発現する起源を明らかにしており、これらの結果はナノスケールでの電子的・磁氣的性質を制御する指針を与えることにつながり、精密科学・応用物理学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。