

「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する
革新材料・プロセス研究」
平成21年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

岡田 晋

筑波大学大学院数理物質科学研究科・准教授

計算科学によるグラファイト系材料の基礎物性解明とそのデバイス応用における設計指針の開発

§1. 研究実施体制

(1)「筑波大」グループ

- ① 研究分担グループ長: 岡田 晋 (筑波大学大学院数理物質科学研究科、准教授) (研究代表者)
- ② 研究項目
 - ・グラフェン／金属界面の基礎物性の理論的解明
 - ・原子・分子吸着グラフェンの基礎物性の理論的解明
 - ・グラフェン・ナノ炭素物質の励起状態の物性解明

(2)「産総研」グループ

- ① 研究分担グループ長: 大谷 実 (産業技術総合研究所ナノシステム部門、グループリーダー) (主たる共同研究者)
- ② 研究項目
 - ・グラフェン／絶縁体複合構造の物性解明
 - ・電界下におけるグラフェン、ナノ炭素物質、ならびにこれら高次複合構造体の基礎物性解明

(3)「青山学院大学」グループ

- ① 研究分担グループ長: 中田 恭子 (青山学院大学理工学部、准教授) (主たる共同研究者)
- ② 研究項目
 - ・トポロジー制御による半導体グラフェンの探索
 - ・グラフェン関連物質の長周期変調構造の探索

§ 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

研究のねらい

グラフェン・グラファイト等の低次元炭素誘導体は、そのサイズ、形状、次元性に起因した特異な電子物性を有することから、国際半導体ロードマップにおいて、Emerging Research Materialとして注目を集めている。特に、グラファイトは、フェルミレベル近傍の線形バンドが生み出す高い電子移動度、強固な炭素間共有結合に起因する高い熱伝導性から、次世代の高速かつ低駆動電圧デバイスを実現する材料候補として注目されている。しかしながら、そのデバイス特性は実験ごとに分散が大きく、デバイス中におけるグラファイト複合構造の物性制御が全くなされていないことを示唆している。すなわち現状においてグラファイトは半導体材料としてデバイス集積化プロセスに到底資するものとなり得ない。このような現状を鑑み、当該研究では、量子論に立脚した計算科学のアプローチを以て、広義グラフェン・グラファイト複合構造体の基礎物性の解明をおこない、そこで得られた知見をもとに、グラフェン、CNT、フラーレン、ナノダイヤモンドといった炭素系ナノ物質を用いたデバイス設計指針を提示することが目的である。

これまでの研究の概要と進捗状況

本プロジェクトにおいて、これまでにグラフェン/絶縁体界面、グラフェン/金属界面にたいする理論的な電子物性解析から、グラフェンの電子構造が基板の種類によらず脆弱であることを明らかにしてきた。例えば、今日の半導体デバイスにおいて広く用いられている絶縁膜である SiO_2 や、**high-k** 物質として注目を集めている HfO_2 の上にグラフェンを物理吸着させると、グラフェンの特徴的な線形分散バンドは基板が誘起する静電ポテンシャルの空間変調、基板原子の軌道との混成により変調され、数十 meV 程度のバンドギャップを有する半導体となることを明らかにし、グラフェンデバイス創成において、絶縁体基板の選択とその界面との相互作用制御が重要であることを示した。また、金属に対しても、通常半導体デバイスの電極として用いられている種々の金属は、グラフェンと強く軌道混成を起こし、金属直上のグラフェンはグラフェンとしての特徴が完全に消失すること、また金属との混成の影響が 10nm オーダーで孤立したグラフェン領域に浸透することを示し、グラフェンデバイス設計におけるゲート長の下限と、電荷中性点空間変調に関する知見を与えた。

グラフェン自身の性質に対する研究では、グラフェンにおいて本質的に存在するグレイン境界に着目し、境界領域におけるグラフェンの基礎物性の解明を行った。ここでは、境界に本質的に存在するトポロジカル欠陥に着目しトポロジカル欠陥近傍において、グラフェンの電子構造が著しく変調を受け、トポロジカル欠陥、すなわち境界に対する向きに応じて異なる伝導特性が期待できることを示し、グレイン境界がグラフェンの伝導特性に影響を及ぼすことを明らかにした。

これまでのところ、我々は多種多様な広義グラフェン複合構造体に対して精密な理論計算を実行し、広義グラフェン複合構造における低次元ナノ界面物性に対する基礎的な知見を十分に蓄積しつつあり、それらの統合をはかり、デバイス設計指針に必要な理論的基盤構築を目指している。

研究成果

24年度は前年度に引続きグラフェン複合構造体の基礎物性の探索と同時に、グラフェン系物質を用いたデバイス構造設計の指針を目指し、主として以下の研究成果を得ている。

グラフェン-ダイヤモンド複合構造体を用いた高い熱拡散能を有する伝導チャネル

ここでは、導体素子間を結合する配線材料に対して、銅配線を代替する高い電子移動と電流密度を実現する材料の候補として、グラフェンナリボンの適用を提示した。その際、高電流密度とデバイスの高集積化に伴う配線材料における発熱問題を回避する構造として、グラフェンナリボンの両端がダイヤモンド表面に結合された、sp² と sp³ のハイブリッド炭素系を考えた。このような構造を構築することにより、グラフェン領域において、グラフェンが本来有する優れた電子輸送特性を保ちつつ、同時にグラフェンにおいて発生する熱を効率的にダイヤモンド領域に逃がすことができることを見いだした。すなわち、グラフェン配線に対し、ダイヤモンドは高効率なヒートシンクの役割を果たし、炭素複合構造による新たな機能性配線材料としての可能性を明らかにし、銅配線を代替する可能性のある配線材料と構造の提案を行った。

カーボンナノチューブやグラフェンナリボンにおける多重励起子生成の解明

カーボンナノチューブ (CNT) やグラフェンナリボン (GNR) では、その低次元性故にクーロン相互作用の効果が強くなり、光励起状態は室温でも安定な励起子となる。さらに、励起子同士においてもクーロン相互作用が強く働くため、励起子間の相関が重要になる。本論文では、ベーテサルピータ方程式を強束縛近似で解き、得られた励起子状態を用いて多重励起子生成の微視的機構の解明を試みた。ここで、多重励起子生成とは、励起子間クーロン相互作用により、単一の光子から複数個の励起子が生成されることである。計算の結果、(1) 励起子間の強いクーロン相互作用と (2) 励起子分散関係の1次元 van Hove 特異性により、多重励起子生成が生じることを明らかにした。さらに、現実的なパラメータのもと多重励起子生成による光電変換効率を見積もると、180%にも達し、光電流生成効率においてもその効率は160%に達することがわかった。この結果は、CNT や GNR などの低次元ナノ炭素物質が光電変換デバイス材料として優れた特性を有する事を示している。

グラフェンナリボンの巨大熱起電力

廃熱エネルギーを高効率に再資源化する熱電材料として低次元ナノ材料に注目が集まっている。しかしそれらの多くが希少で毒性の強い重金属を含む化合物半導体であるため、環境汚染や人体への影響などの問題を抱えており、これらに代わるユビキタス元素からなる環境調和型熱電材料の創製が求められている。本研究では、炭素のみからなるユビキタス元素ナノ材料としてグラフェンナリボン (GNR) に注目し、リボン幅や端の形状などが及ぼす熱起電力への影響を系統的に調べた。ジグザグ型エッジ GNR (ZGNR) とアームチェア型エッジ GNR (AGNR) の熱起電力は、そのエッジ構造の違いに起因して、本質的に異なる化学ポテンシャル依存性を示すことが明らかとなった。特に顕著な違いとしては、フェルミ面近傍での熱起電力の符号が ZGNR と AGNR とで反対であることである。また、ZGNR と比べて、同程度の幅をもつ半導体 AGNR の熱起電力の方が桁違いに大きく、

数 mV/K のオーダーであることが明らかとなった。

§3. 成果発表等

原著論文発表

●論文詳細情報

1. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Two-dimensional Metallic Molecular Sheet of Fused C₂₆ Fullerene", *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol. 82, 043708 (2013). (DOI:10.7566/JPSJ.82.043708)
2. Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, "Anomalous Electric-Field Screening at Edge Atomic Sites of Finite-length Zigzag Carbon Nanotubes", *Applied Physics Express* Vol. 6, 045101 (2013). (DOI: 10.7567/APEX.6.045101)
3. Katsumasa Kamiya and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structures of Alkanes and Polyethylene Adsorbed on Graphene" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 52, 04CN07 (2013). (DOI:10.7567/JJAP.52.04CN07)
4. Satoru Konabe and Susumu Okada, "Increase of Photocurrent in Single-Walled Carbon Nanotube by Exciton Interactions", *Applied Physics Letters* Vol. 102, 113110 (2013). (DOI:10.1063/1.4798274)
5. Rieko Moriya, Kazuhiro Yanagi, Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Charge Manipulation in Molecules Encapsulated Inside Single-Wall Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters* Vol. 110, 086801 (2013). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.086801)
6. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Absence of Edge State near the 120 deg Corner of Zigzag Graphene Nanoaribbons", *Physical Review B* Vol. 87, 045424 (2013). (DOI: 10.1103/PhysRevB.87.045424)
7. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Electron-state engineering of bilayer graphene by ionic molecules", *Applied Physics Letters* Vol. 101, 233106 (2012). (DOI: 10.1063/1.4769098)
8. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Susumu Okada, and Sumio Iijima, "Weak Response of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes to C₆₀ Encapsulation Studied by Resonance Raman Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry C* Vol. 116, pp. 23844-23850 (2012). (DOI: 10.1021/jp309379r)
9. Satoru Konabe, Kazunari Matsuda, and Susumu Okada, "Suppression of Exciton-Electron Scattering in Doped Single-Walled Carbon Nanotubes", *Physical Review Letters*, Vol. 109, 187403 (2012). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.187403)
10. Mina Maruyama and Susumu Okada, "Elemental semiconductors of fused small fullerenes: Electronic and geometric structures of C₂₈ polymers", *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 81, 114719 (2012). (DOI: 10.1143/JPSJ.81.114719)
11. Satoru Konabe and Susumu Okada, "Robustness and Fragility of Linear Dispersion Band of

- Bilayer Graphene under an Electric Field”, *Journal of the Physical Society of Japan* Vol. 81, 113702 (2012).(DOI:10.1143/JPSJ.81.113702)
12. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, “Modulation of Electron-states of Graphite Thin Films by the Nearly Free Electron States of Metal Surfaces”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, 100203 (2012).(DOI:10.1143/JJAP.51.100203)
 13. Donghui Guo, Takahiro Kondo, Takahiro Machida, Keigo Iwatake, Susumu Okada, and Junji Nakamura, “Landau levels under zero magnetic field on potassium intercalated graphite”, *Nature Communications*, Vol. 3, 1068 (2012).(DOI: 10.1038/ncomms2072)
 14. Ayaka Yamanaka and Susumu Okada, “Electronic Properties of Carbon Nanotubes under an Electric Field”, *Applied Physics Express*, Vol. 5, 095101 (2012).(DOI: 10.1143/APEX.5.095101)
 15. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, “Electronic Structure Modulation of Graphene by Metal Electrodes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, 085102 (2012).(DOI: 10.1143/JJAP.51.085102)
 16. Takuma Shiga, Satoru Konabe, Junichiro Shiomi, Takahiro Yamamoto, Shigeo Maruyama, and Susumu Okada, “Graphene-Diamond Hybrid Structure as Spin-Polarized Conducting Wire with Thermally-Efficient Heat Sinks”, *Applied Physics Letters*, Vol. 100, 233101 (2012). (DOI:10.1063/1.4725485)
 17. Satoru Konabe and Susumu Okada, “Multiple Exciton Generation by A Single Photon in Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, Vol. 108, 227401 (2012). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.227401)
 18. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, “Design of pi network of graphene by atomic Pt adsorbates”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 73, pp. 777 -- 780 (2012).(DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.01.023)
 19. C. Hu, R. Ogura, N. Onoda, S. Konabe, and K. Watanabe, “Quasiparticle band gaps of boron nitride nanoribbons”, *Physical Review B*, vol. 85, 245420, (2012). (DOI:10.1103/PhysRevB.85.245420)