

「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

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. 研究実施の概要

当該研究においては、グラファイトデバイスの現状である「サイエンスとテクノロジーの乖離」を量子論に立脚した計算科学のアプローチを以て解消を目指し、グラファイト系デバイス設計指針の提示がねらいである。この最終的なゴールに対して、現実的なグラファイト複合構造体の構成要素となる、グラファイト自身、モデル化された異種物質界面に対する基礎物性の探索をおこない、グラファイト系デバイス設計指針の基盤となる知見の蓄積を目指すのが本年度の目標である。

これまでに、(a)トポロジー制御による半導体化グラファイトの構造探索、(b)層間相互作用／境界条件による電子構造制御、(c)酸化物絶縁体／グラファイト界面構造と電子状態の解明、(d)電界下の数層グラファイトの電子構造解明に対する理論的／実験的解析を実施した。まずトポロジー制御による半導体化グラファイト構造探索については、巨大芳香族分子が系のサイズに依存したバンドギャップを示すことから、我々は、対称性の低い分子やポリマーの構造と電子状態を網羅的に調べるプログラムを整備した。層間相互作用による電子状態制御の探索に対して、我々はグラフェンに対して折り畳み構造を導入することにより、全く新しい $\pi$ 電子系が伝導を担う低次元伝導チャンネルの提示を行った。同時に、自然界に 10%程度存在する菱面体晶グラファイト薄膜の表面において、フェリ磁性状態が発現することを見いだした。さらに、この薄膜に対し鉛直電場を印加することにより磁性状態をフェリ磁性から強磁性へと制御可能であることを示した。最後にグラフェン／絶縁体界面に対して、我々は完全に平滑な表面を有する2次元絶縁体である六方晶窒化ホウ素の上に吸着されたグラフェンの電子構造の評価を行い、グラフェンの特徴である線形バンドが、基板の存在に対して、脆弱であることを予言した。

今後は、より現実的な基板に対するグラフェンの電子構造のロバストネス、金属基板との界面物性

の解明を行い、グラファイト系デバイス設計指針の提示に必須となる基礎物性に対する知見を加速していく。また同時に、巨大芳香族系分子の形状制御による電子状態の完全制御の提示をおこなう。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 筑波大学グループ

① 研究分担グループ長: 岡田 晋 (筑波大学、准教授)

② 研究項目

グラファイト複合構造体の基礎物性解明とデバイス設計指針の開発

絶縁体基板上に吸着されたグラフェンの基礎物性の解析

金属電極とグラフェンの接合に対する理論的解析

グラフェン表面への原子吸着による電子物性制御の理論的／実験的探索

### (2) 産業技術総合研究所グループ

① 研究分担グループ長: 大谷 実 (産業技術総合研究所、研究員)

② 研究項目

グラファイト複合構造体の基礎物性解明

絶縁体基板上に吸着されたグラフェンの基礎物性の解析

外部電場下におけるグラフェン／グラファイトの基礎物性探索

グラフェンデバイスにおける量子伝導特性の解明

### (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、准教授)

② 研究項目

$\pi$  電子トポロジードesignによるグラファイトの電子物性設計

機能性グラフェンの大規模構造の探索

グラフェンナノ構造の熱的安定構造の探索

## § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

### 研究目的

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の統合から真に目指すべきグラファイト系デバイス設計指針を提示することが目的である。

## 研究方法

本研究では量子論に立脚した計算科学のアプローチを用い、グラフェン・グラファイト広義複合構造体の基礎物性の解明を行う。このような複合構造においては、グラフェン・グラファイトと異種物質との間の相互作用に対する、精密な記述が必須となる。そこで、本研究では、対象となる系、物性現象に応じて、幾つかの計算手法を相補的に適用することにより、効率的かつ迅速な研究の遂行を行う。まず、原子吸着、界面物性、外場印加に対しては、非経験的電子状態計算の手法、すなわち密度汎関数理論に基づく全エネルギー計算の手法を適用した。これにより、未知の複合構造に対する、定性的かつ定量的物性解明が可能となる。また、欠陥、ネットワークポロージ、大規模グラフェン・グラファイトナノ構造に対しては、前述の非経験的に手法を拠り所として得られたパラメーターを用いた、半経験的量子力学計算を実施し、これら構造の基礎物性に対する定性的知見をあたえる。具体的には多体原子間ポテンシャル法、強結合近似法を用い、安定構造、熱・電子物性を明らかにする。

## 研究成果

### グラフェンの層間相互作用による電子状態変調[文献 2,4]

グラファイトの電子状態は構成単位であるグラフェン間の相互作用により、わずかに変調されていることが知られている。すなわち、グラフェンの線形バンドがグラファイトにおいて通常の方物線的なバンド分散を有するようになる。ここでは、自然界に 10%程度存在する菱面体晶グラファイト(ABC 積層構造グラファイト)の薄膜が基底状態として、その最外層グラフェン面においてフェリ磁性状態が実現されことを明らかにした[図 1]。この磁性状態の起源はグラフェンナリボンにおいて生じる特異な端局在状態であるエッジ状態と等価な状態が菱面体晶グラファイトの表面に於いて生じることによる物である。この結果は、これまで  $sp^2$  炭素ネットワークへの端、欠陥の導入がグラファイトにおける磁性発現の必須条件と考えられていたが、完全な  $sp^2$  ネットワークを有するグラファイトにおいても磁性状態が発現することを初めて理論的に予言した。今後は外場による磁性状態の制御も含めて、スピンドバイスへの応用研究へと繋がることが期待される。

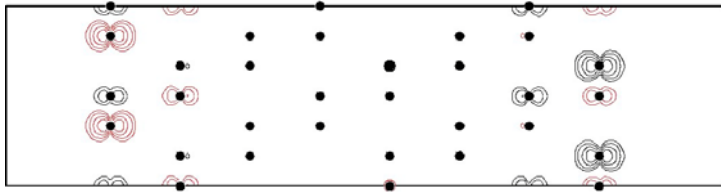


図 1: 菱面体晶グラファイト薄膜表面におけるフェリ磁性状態の分極スピン分布

一方、グラフェンから誘起される新たな構造として折り畳まれたグラフェンは自身との複合構造体として、新たなカテゴリーのグラフェン複合構造体とみなされる。この構造は、数層グラフェンの端において、各層の端間に新たな結合を形成することにより容易に実現される構造であり、グラフェンナノ構造を用いたデバイスにおいても必然的な構造である。我々は図2に示す折り畳まれたグラフェンに対する強結合近似計算から、この構造の有する電子物性がもはや孤立グラフェンと大きく異なる新奇  $\pi$  電子系となることを明らかにした。すなわち、自身の  $\pi$  電子との相互作用により、その面間の相対配向に応じて金属—半導体の転移を示し、また金属的な場合、そのフェルミレベル近傍の電子系は通常金属と同様の性質を有することが明らかになった。

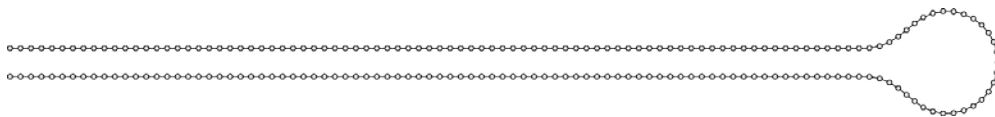


図2: 折り畳まれたグラフェンの構造

#### 絶縁体基板によるグラフェン電子構造変調[文献 5]

グラフェン・グラファイトデバイスにおいて、基板、とりわけ絶縁体基板との複合構造は本質である。しかしながら、これまで絶縁体基板のグラフェンの電子上に及ぼす影響は注目されていなかった。そこで、我々は、平滑な2次元構造を有する六方晶窒化ホウ素(h-BN)シートを用いて絶縁体基板をモデル化し、その上にグラフェンを吸着させることによりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態がどのように変調されるかを調べた。その結果、グラフェンの線形バンドは、グラフェンと基板の間の相互作用が 10meV 程度のオーダーであっても、もはや安定ではなく、ギャップを形成することを示した。形成されるギャップの大きさは、基板の h-BN に対するグラフェンの相対配向に強く依存し、20meV~100meV のオーダーとなる[図 3]。これは、基板が異種原子からなるイオン性を有することにより、基板内での電荷分布の偏りが生じ、この偏りによって、グラフェン上の原子の局所ポテンシャル変調が誘起されるためである。ここでは、基板の原子配列とグラフェンの原子配列の間に結晶整合性を課しているが、現実のアモルファス酸化物絶縁体基板の場合は、グラフェンのポテンシャル変調が空間的にランダムに誘起され、結果として基板上のグラフェンは、有限のフェルミレベル状態密度を有する通常の金属的性質が予想される。

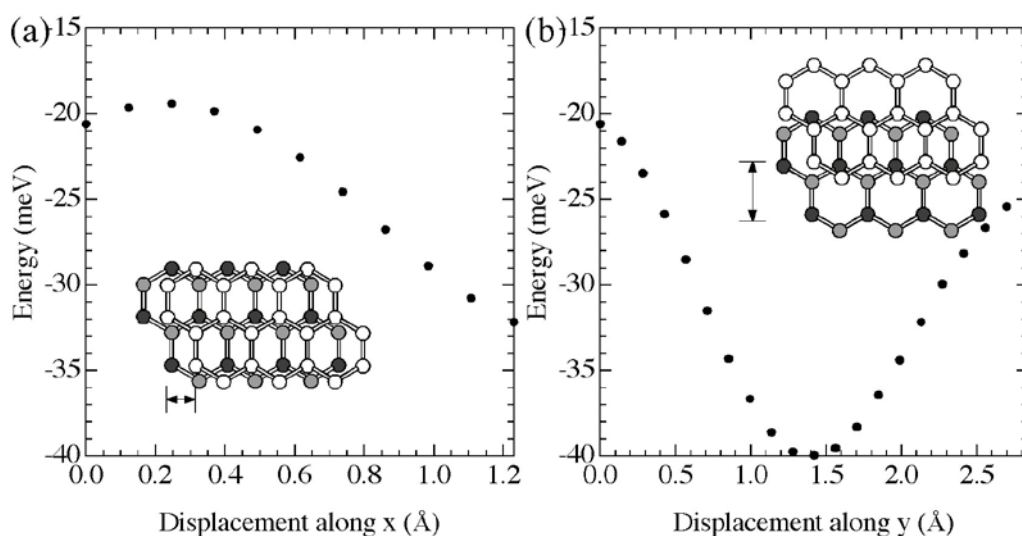


図3: h-BN 上のグラフェンのバンドギャップの(a)x 軸方向の相対配向、(b) y 軸方向の距離依存性

#### グラフェンにおける電極間の干渉効果[文献 3]

実際のグラフェンには格子欠陥、荷電不純物、長距離格子歪み(リップル)といった様々な電子散乱原因が想定される。STM による観測はそうした不純物構造の解明に有力であると考えられ、2 端子 STM による伝導度測定を含め実験的研究が進んでいる。ところが、著者らによる以前の研究からカーボンナノチューブの場合、STM 端子自身とナノチューブ間の干渉効果が顕著であり、不純物構造に起因する干渉との分離が困難である可能性が明らかとなった。本研究ではグラフェンの場合には端子付近の干渉効果が平均化され、不純物構造の直接観察に有用であることを示した。一方グラフェンの端状態の STM 観察において、ナノチューブの場合と似た端子に起因する干渉効果が観測されており、本論文の結果をふまえた今後の研究への発展が期待される。

#### 吸着原子がグラファイト電子状態に及ぼす影響[文献 7]

次に、原子吸着によるグラファイト表面電子物性変調を明らかにするため、Pt を真空蒸着した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面の電子状態を、極低温走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた走査トンネル分光(STS)計測により詳細に調べた。この結果、白金微粒子は2~4nm 程度の幅を持つ1~2原子層程度の高さのクラスターとしてグラファイト表面上に堆積しており、白金微粒子の極近傍の炭素上において、通常のグラファイト表面では現れない鋭い電子状態密度ピークがフェルミエネルギー近傍に観測された。非弾性トンネル分光による局所フォノン構造計測や第一原理計算結果より、この電子状態密度ピークは Pt が炭素と混成軌道を形成したことで現れた炭素の非結合  $\pi$  電子準位であると帰属した。即ち、Pt が炭素と結合したことでグラファイトの  $\pi$  共役系が崩れ炭素の非結合  $\pi$  電子準位がフェルミエネルギー近傍に現れたものと考えられる。この結果は、ある種の金属原子、クラスター吸着によりグラフェンのフェルミレベル近傍の電子状態の制御が可能であることを示したものである。

## トポロジー制御によるグラファイト電子構造制御

トポロジー制御により実現する半導体化グラフェンの候補として、21年度は、①化学合成例の多い fully benzenoid 分子、ならびに②金属表面に形成されるグラフェン超格子への長周期的な水素付加の2つに焦点を当てた。①としてはヘキサベンゾコロネン類縁分子が知られ、系のサイズに依存したバンドギャップを示すが、我々は、対称性の低い分子やポリマーの構造と電子状態を網羅的に調べるプログラムを整備した。今後は、そこに不完全な環化などの欠陥が入った構造を発生させ、欠陥を含む fully benzenoid 分子/ポリマーの電子状態を調べる予定である。②では、基板として三角格子を仮定し、様々な格子長の基板とグラフェンが作る超格子を探索するプログラムを開発した。金属原子との相互作用によって局所的に  $sp^3$  構造が実現した部分への水素付加により、 $\pi$  電子ネットワークのトポロジーが制御される。これにより、Ir(111)上のグラフェン超格子のような [図 4]、局所的かつ長周期的な水素付加によってギャップを開く複合構造の候補を探索する予定である。

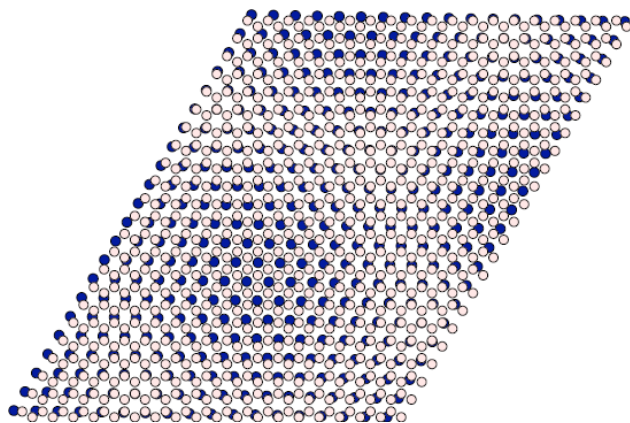


図 4:三角格子上のグラフェン超格子の例

## まとめ

我々は量子論に立脚した計算科学の手法を基に、種々のグラフェン・グラファイトの複合構造体の物性の解明を行った。その結果、グラフェンの最大の特徴であるフェルミレベルにおける線形バンドは複合構造形成時に生じる異種物質ならびに自身との相互作用に対して脆弱であることを示した。この結果は、この線形バンドが生み出す、非常に高速な電子系を用いたグラフェンデバイス実現が非常に困難であることを示唆しており、界面構造、複合構造のもう一段踏み込んだチューニングがデバイス応用には必須であることが予想される。他方、複合構造形成/制御により、グラフェン・グラファイトは、孤立系からは想像できない新たな電子物性を示す可能性があることも同時に明らかになった。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

1. Katsunori Wakabayashi, Ryutaro Tomita, Yuhei Natsume, Susumu Okada, "Edge states and flat bands of graphene nanoribbons with edge modification", Journal of Physical Society of Japan, **79**, 034706 (2010). DOI: 10.1143/JPSJ.79.034706
2. Minoru Otani, Mikito Koshino, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, "Intrinsic Magnetic Moment on (0001) Surfaces of Rhombohedral Graphite" Physical Review B **81**, 161403(R) (2010) DOI: 10.1103/PhysRevB.81.161403.
3. Takeshi Nakanishi, Tsuneya Ando, "Conductance images between two STM probes in graphene", Physica E, Vol. 42 No. 4 726-728 (2010) DOI:10.1016/j.physe.2009.10.041.
4. Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, "Electronic Structure Modulation of Folded Graphene", Journal of Physical Society of Japan, **79**, 033702 (2010) DOI: 10.1143/JPSJ.79.033702.
5. Susumu Okada, "Semiconducting Electronic Structure of Graphene Adsorbed on Insulating Substrate: Fragility of the Graphene Linear Dispersion Band" Japanese Journal of Applied Physics, **49**, 020204 (2010) DOI:10.1143/JJAP49.020204.
6. Kazuhiro Yanagi, Yasumitsu Miyata, Zheng Liu, Kazu Suenaga, Susumu Okada, Hiromichi Kataura, "Influence of metallic or semiconducting nanotube walls on encapsulated  $\pi$ -conjugated molecules", Journal of Physical Chemistry C **114**, pp. 2524-2530 (2010) DOI:10.1021/jp910568k.
7. Takahiro Kondo, Yosuke Iwasaki, Yujiro Honma, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, Junji Nakamura, "Formation of non-bonding  $\pi$  electronic states of graphite due to Pt-C hybridization" Physical Review B **80**, 233408 (2009) DOI: 10.1103/PhysRevB.80.233408.