「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

H22 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. 研究実施の概要

当該研究のねらいは、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おこない、グラファイト系デバイス設計指針の提示をおこなうことにある。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、昨年度に引き続き本年度の目標である。

これまでに、(a)グラファイトとトポロジー的に等価である六方晶窒化ホウ素(h-BN)の電子状態制御の方法の提示と新奇伝導材料の提案、(b)酸化物絶縁体／グラファイト界面構造と電子状態の解明、(c)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、h-BNへのキャリア注入に関しては、我々は金属ドープ、電界効果の両方法により可能であることを示した。また、得られた系の電子状態がフェルミレベルにおいて電界効果、原子ドープされたグラファイトと定性的に等価であり、その類推から、広義h-BN化合物系が単なる金属ではなく、超伝導体としても期待の持てる系であることを示した。酸化物絶縁体基板との相互作用については、SiO_2とグラフェンの相互作用に着目した。その結果、h-BN上のグラフェンと同様に、K点においてグラフェンの線形バンドが有限の曲率を持ち、その結果として数十meV程度のバンドギャップが形成されることを示した。詳細な電子状態の解析から、このギャップがSiO_2基板の作りだすポテンシャルの空間変調であることを明らかにし、基板上におけるグラフェンの電子状態の変調が基板の原子種に依らず普遍的な現象であることを明らかにした。最後に、菱面体晶グラファイト薄膜の表面のフェリ磁性的基底状態が、鉛直電場を印加することにより、強磁性状態へと相転移することを明らかにした。

今後は、より現実的な基板構造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。特に、基板上のナノ構造との相互作用、それによる電子状態変調をあきらかにし、より現実的な状況に対する知見の蓄積をおこなう。

§2. 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）

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）

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）

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

§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、ネットワークトポロジー、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

複合構造構築による六方晶窒化ホウ素の電子状態制御[論文4-1,4-21,4-24]

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、ホウ素と窒素からなる蜂の巣格子状ネットワークを有する層状物質であり、数eVのバンドギャップを有する絶縁体である。すなわち、グラファイト／グラフェンの絶縁体版である。ここでは、このh-BNの層間へのアルカリ原子導入[4-1,4-24]、h-BNスラブへの外部電界印加[4-21]により、h-BNが容易に金属化することを示した。また、その電子状態の詳細な解析から、伝導に寄与する電子系は、h-BNの層間に分布を有する自由電子的状態であることが

あきらかになり、そのフェルミ面の形状はグラファイト層間化合物のそれと定性的に一致することを示した。この結果から、h-BN／アルカリ金属複合体、h-BN/電界複合体が、全く新たな超伝導材料の候補になり得ることを予言した。他方、電子の有効質量の解析から、キャリアの移動度は高々自由電子程度であり、高速動作を要求される半導体材料の伝導チャネルとなり得ないことが明らかになった。

菱面体相グラファイト薄膜の磁性状態の電界制御[論文4-2]

菱面体相グラファイト(ABCABC..積層グラファイト)薄膜はその(0001)表面において、フェリ磁性的な磁気秩序を有することが我々の計算から明らかになっている[図1(a)]。その磁性状態の起源はフェルミレベル近傍かつ波数空間端に発現する平坦バンドによるものである。ここでは、その磁性状態を面鉛直方向の電場により制御し、新たな磁性状態への相転移が起こりえることを理論的に予言した。すなわち、電界下において菱面体相グラファイト薄膜はその負電極に面した表面において、強磁性的な磁気秩序を有する[図1(b)]。この結果は、グラファイト薄膜の磁性材料応用の可能性を提案したものである[4-2]。

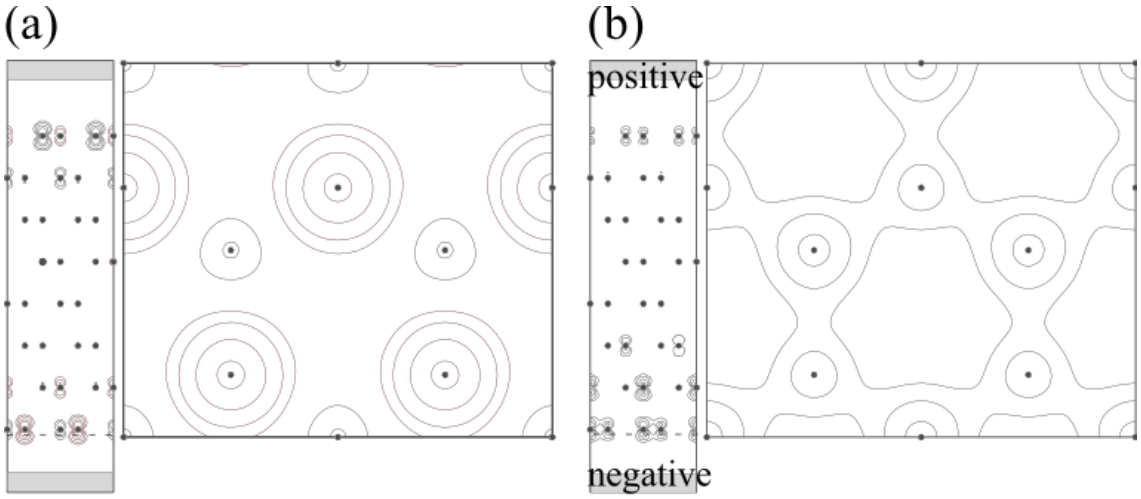

図1：(a)電界非印加時の菱面体グラファイト薄膜のスピン密度分布。(b) 電界印加時（2.6V/nm）の菱面体グラファイト薄膜のスピン密度分布。

電界によるグラファイト薄膜の電子状態制御[文献4-4]

MOSFET構造に組み込まれたグラフェン・グラファイト薄膜の電子構造の電界依存性を明らかにした。薄膜への電界印加により、グラファイト・グラフェンにおいて特徴的な層間状態、自由電子状態への電子が速やかに注入され、フェルミレベルにおける伝導キャリアが線形バンドを有する高速な電子と波数空間の原点近傍に分布を有する自由電子となることを示した。また、2層のグラフェンにおいて、電界印加によりバンドギャップが形成されることを確認し、そのギャップが0.2eVで

飽和すること、更なる電界印加により再金属化することを示した[図2, 4-4]。

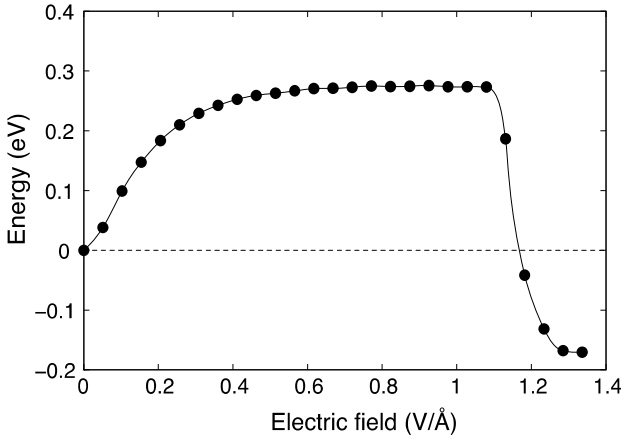

図2：2層グラフェンのバンドギャップの電界依存性。負の値は伝導バンドと価電子バンドの重なり、すなわち金属化を示す。

ナノカーボン材料の非定常電気伝導[文献4-15]

非定常電気伝導シミュレーションにおいては、金属カーボンナノチューブの交流応答が顕著なカイラリティー依存性を示すことを明らかにし、さらに、金属カーボンナノチューブの交流応答を統一的に記述する等価回路（図3参照）を提案した。[4-15]

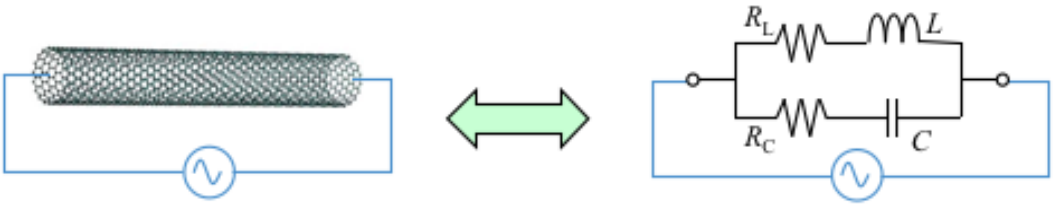

図 3: 金属カーボンナノチューブの等価回路

グラフェンナノリボンにおける多励起状態の物性解明[文献4-10]

本研究では， カーボンナノチューブとグラフェンナノリボンにおいて光強度レーザー照射下の多励起子生成状態に注目し，励起子間相互作用の重要性を明らかにした．二励起子の散乱により，クーロン相互作用を通して両者の間にエネルギー移行が起きる．その結果，一つの励起子はそのエネルギーを失い基底状態へ無輻射遷移するが，エネルギーを受け取ったもう一つの励起子はその束縛が解かれ自由な電子・正孔状態へイオン化される(オージェイオン化)．本研究では，オージェイオン化効率のカーボンナノチューブ直径依存性，グラフェンナノリボンの幅依存性，さらに酸素、水等の環境物質の遮蔽効果依存性を強束縛近似計算により明らかにした．以上の結果は，カーボンナノチューブやグラフェンナノリボンを用いた高効率光電変換デバイスを開発する際に重要な知見を与える[4-10]．

カーボンナノチューブにおける励起子緩和過程の解明[文献 4-11]

本研究では，水素原子吸着カーボンナノチューブの光学応答プロセスに微視的解釈を与えた．カーボンナノチューブのバンド端光励起状態を支配する励起子は実空間，スピン空間の対称性に起因し複雑な内部構造を有する．その結果，外的要因による対称性変化に伴い光学応答の選択則が崩れ，吸収，発光スペクトルが劇的に変化する．中でも本来光学禁制である三重項励起子が光学許容になる原因解明は数年来の問題であった．我々は実験グループとの共同研究により，水素原子がカーボンナノチューブに吸着することで，一重項励起子と三重項励起子に混成がおき，三重項励起子が光学許容になることを理論的に明らかにした[4-11]．

絶縁体基板によるグラフェン電子構造の変調[文献 4-26]

今日の半導体工学において広く用いられている、酸化シリコン基板上に吸着された、グラフェンの基礎物性の解明を行った。本研究では、酸化シリコン基板の構造モデルとして、αクオーツの(0001)面を考え、その上にグラフェンシート、2層グラフェンが吸着された、構造のエネルギー論と電子状態の探索を行った。その結果、グラフェン吸着によるエネルギー利得は炭素原子一原子あたり凡そ数十 meV と、典型的な物理吸着系であることが明らかになった。一方、電子状態は相互作用が非常に弱い吸着系であるにも関わらず、顕著な変調を受けることが明らかになった。すなわち、基板上においては、本来金属であるグラフェンは、基板の作り出す静電的なポテンシャル変調の影響を受けて、数十 meV のバンドギャップを有する半導体となる。[4-26]

§4. 成果発表等

（4－1） 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Susumu Okada, Minoru Otani, ``Stability and electronic structure of potassium-intercalated hexagonal boron nitride from density functional calculations", Physical Review B Vol. 81, art. no. 233401 (2010).[DOI: 10.1103/PhysRevB.81.233401]
2. Minoru Otani, Yoshiteru Takagi, Mikito Koshino, Susumu Okada, ``Phase Control on Magnetic State of Graphite Thin Films by Electric Field", Applied Physics Letters, Vol. 96, art. no. 242504 (2010).[DOI: 10.1063/1.3455069]
3. Susumu Okada, ``Energetics of ultimate silicon nanowire confined in nanospace", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 49, art. no. 065001 (2010).[DOI: 10.1143/JJAP.49.065001]
4. Minoru Otani, Susumu Okada, ``Field-Induced Free Electron Carriers on Graphite", Journal of Physical Society of Japan, Vol. 79, art. no. 073701 (2010).[DOI: 10.1143/JPSJ.79.073701]
5. Soon-Kil Joung, Toshiya Okazaki, Susumu Okada, Sumio Iijima, ``Intermolecular Interaction between Single-Wall Carbon Nanotubes and Encapsulated C60 Probed by Resonance Raman Spectroscopy", Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, pp. 8118 -- 8122 (2010).[DOI: 10.1039/C000102C, Paper]
6. Tasuku Chiba, Susumu Okada, ``Energetics and Electronic Structures of Na-Doped C60 Polymers", Journal of Physical Society of Japan. Vol. 79, art. no. 084702 (2010). [DOI: 10.1143/JPSJ.79.084702]
7. Yoshifumi Izu, Junichiro Shiomi, Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, Shigeo Maruyama, ``Growth mechaism of single-walled carbon nanotube from catalytic reaction inside carbon nanotube template", ACS NANO, Vol. 4, 4769 -- 4775 (2010).[DOI: 10.1021/nn100461r]
8. Shingo Okubo, Toshiya Okazaki, Kaori Hirose, Kazu Suenaga, Susumu Okada, Shunji Bandow, Sumio Iijima, ``Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes Encapsulating Ellipsoidal C70", Journal of American Chemical Society, Vol. 132, pp. 15252-15258 (2010).[DOI: 10.1021/ja105654g]
9. Hisao Miyazaki, Kazuhito Tsukagoshi, Akinobu Kanda, Minoru Otani, Susumu Okada, ``Influence of Disorder on Conductance in Bilayer Graphene under Perpendicular Electric Field", Nano Letters, Vol. 10, pp. 3888-3892 (2010).[DOI: 10.1021/nl1015365]

10. Satoru Konabe, Nobuhito Onoda, Kazuyuki Watanabe, “Auger Ionization in Armchair-Edged Graphene Nanoribbons”, Physical Review B Vol. 82, 073402 (2010)[DOI: 10.1103/PhysRevB.82.073402]
11. K. Nagatsu, S. Chiashi, S. Konabe, Y. Homma , “Brightening of Triplet Dark Exciton by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy”, Physical Review Letters Vol. 105, 157403 (2010)[DOI:10.1103/PhysRevLett.105.157403]
12. Derek Ashley Thomas, Takahiro Yamamoto, Satoshi Watanabe, ``Effect of Boundary Reflectivity on Thermal Transport Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Examined by Molecular Dynamics Simulations”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 8, 313 (2010) [DOI: 10.1380/ejssnt.2010.313]
13. Asako Terasawa, Keiji Tobimatsu, Tomofumi Tada, Takahiro Yamamoto, Satoshi Watanabe, ``Effects of Resonant Scattering by Probe Contacts on Nanoscale Four-Probe Resistance Measurements”, New J. Phys. Vol. 12, 083017 (2010) [DOI: 10.1088/1367-2630/12/8/083017]
14. Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Satoshi Watanabe, ``A Numerical Approach to Transient Currents in a Quantum Dot Connected to a Single Electrode”, ECS Trans. 33, 85 (2010). [http://dx.doi.org/10.1149/1.3493686]
15. Takahiro Yamamoto, Kenji Sasaoka, Satoshi Watanabe, ``Universal Transition between Inductive and Capacitive Admittance of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes”, Physical Review B Vol. 82, art. no. 205404 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.205404]
16. Susumu Okada, Takazumi Kawai, Kyoko Nakada, ``Electronic Structure of Graphene with Topologica Line Defect", Journal of the Physical Society of Japan Vol. 80, No.1, p.013709 (2011) [DOI: 10.1143/JPSJ.80.013709]
17. T. Nakanishi, M. Koshino and T. Ando, ``Transmission through a boundary between monolayer and bilayer graphen", Physical Review B, Vol. 82, 125428 (2010)[DOI:10.1103/PhysRevB.82.125428]
18. M. Koshino, T. Nakanishi and T. Ando, ``Interface Landau levels in graphene monolayer-bilayer junction", Physical Review B Vol. 82 205436 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.82.205436]
19. K. Sakai, K. Takai, K. Fukui, T. Nakanishi and T. Enoki, ``Honeycomb superperiodic pattern and its fine structure near the armchair edge of graphene observed by low-temperature scanning tunneling microscopy ", Physical Review B Vol. 81, 235417 (2010) [DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235417]

20. K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi and T. Enoki,``Electronic states and analytic solutions of graphene nanoribbons", Sci. Tech. Adv. Mat., Vol. 11, 054504 (2010) [DOI: 10.1088/1468-6996/11/5/054504]
21. Minoru Otani, Susumu Okada, ``Gate-Controlled Carrier Injection into Hexagonal Boron Nitride", Physical Review B Vol. 83, 073405 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.073405].
22. Nobuhito Onoda, Satoru Konabe, Takahiro Yamamoto, Kazuyuki Watanabe, “Auger ionization in carbon nanotubes and graphene nanoribbons under laser irradiation”, physica status solidi (c), Vol.8, 570-572 (2011). [DOI:10.1002/pssc.201000453]
23. Satoru Konabe, Kazuyuki Watanabe, “Mechanism for the optical activation of dark spin-triplet excitons in hydrogenated single-walled carbon nanotubes”, Physical Review B Vol. 83, 045407 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevB.83.045407].
24. Susumu Okada, Minoru Otani, ``Electron-state Control of Hexagonal Boron Nitride: Carrier Injection into Inter-layer Band", physica status solidi (c) Vol. 8, No. 2, 500 – 502 (2011) [DOI:10.1002/pssc.201000469]
25. Yoshiteru Takagi, Susumu Okada, ``Electronic-state Modulation on Single-Walled Carbon Nanotube Adsorbed on Metal Surfaces", physica status solidi (c). Vol. 8, No. 2, 564– 566 (2011) [DOI:10.1002/pssc.201000470].
26. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, Susumu Okada, ``Semiconducting Electronic Property of Graphene Adsorbed on (0001) Surfaces of SiO_2”, Physical Review Letters, Vol. 106, 106801 (2011) [DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.106801]