

「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

H23 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)
- 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 主たる共同研究者: 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 主たる共同研究者: 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

§ 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

酸化ハフニウム上に吸着されたグラフェンの基礎物性

密度汎関数理論に基づき、high-k 物質の一つである酸化ハフニウムとグラフェンとの相互作用を明らかにした。本研究では、立方晶を有する酸化ハフニウムの(111)面を用い、その上におけるグラフェンの基礎物性の解明を行った。計算の結果、グラフェンと酸化ハフニウムとの相互作用は、グラフェン-グラフェン、グラフェン-酸化シリコンのそれと比較して一桁大きく、他方、通常の共有結合系の相互作用に比べては1桁小さい事が明らか

かになった。すなわち、両者の間の相互作用は弱い相互作用と共有結合的相互作用の中間的なものである事が明らかになった。また、波動関数の解析から、この中間的な相互作用の起源は、グラフェンの π 状態とハフニウムの d 軌道のキャラクターを有する表面酸素原子の p 軌道との間の強い軌道混成によるものであることが明らかになった(図1)。他方、この有意な基板との相互作用にも関わらず、グラフェンのバンド構造はそれほど大きく変調は受けず、酸化シリコン上のグラフェンと同程度のバンド構造の変調、すなわち、10meV 程度の半導体化にとどまる事が明らかになった。しかし、有意な基板との軌道混成が存在する事から、グラフェン上の伝導電子は基板により大きく散乱を受け、当該基板上においては高い移動度を示さない事を予言した。

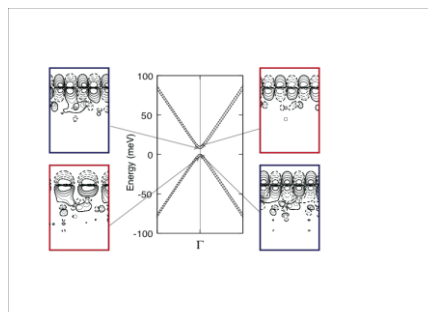


図1:酸化ハフニア上に吸着されたグラフェンのフェルミレベル近傍のバンド構造と波動関数

絶縁体基板表面へのグラフェンの吸着機構を理論的に解明

酸化シリコン基板の表面として、特定の電子構造を持った表面を用いると、グラフェンと酸化シリコン表面の間の相互作用が、グラフェン-グラフェン層間相互作用よりも強くなることを理論的に発見した(図2,3参照)。これにより、これまで未解明であった、剥離法による酸化シリコン表面上でのグラフェン生成機構が明らかになった。このことは、絶縁体基板の表面構造を制御して電子状態を変えることにより、グラフェンを基板上の任意の位置、サイズで生成することが可能であることを示している。また同時に、さまざまな吸着構造のグラフェンを作成できると考えられ、今後のグラフェンデバイス実現、設計において重要な知見となり得るものと期待される。

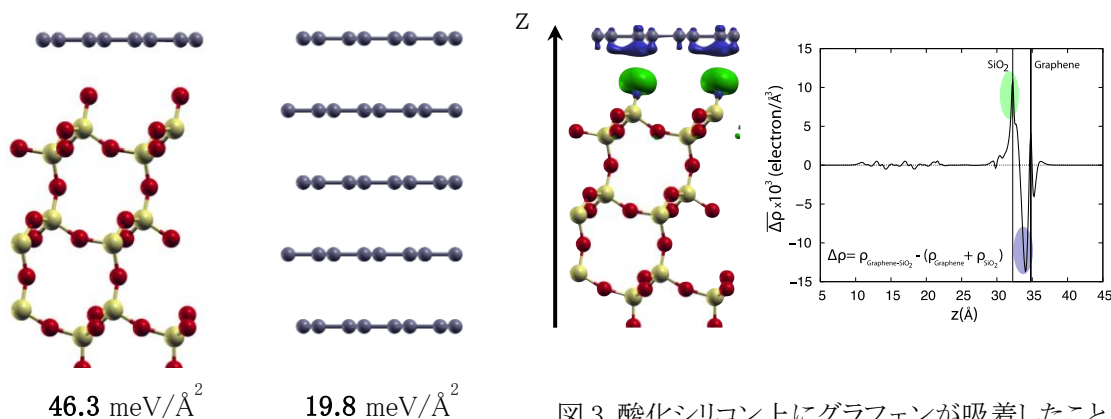


図2 酸化シリコン上に吸着されたグラフェンおよびグラファイト構造。下の数値はグラフェンの束縛エネルギーを現す。

図3 酸化シリコン上にグラフェンが吸着したことによる電子密度の再配置の様子。青から緑の領域へ電荷移動が起き、強い引力相互作用が発生している

CNT 励起子を用いたナノ磁性状態の測定

ナノスケールを有する物質は、バルク状態とは異なる物性を示す事が知られている。とりわけ、磁性、超伝導等のある種の秩序状態は、ナノ構造に起因する揺らぎの影響を大きく受ける事が容易に想像される。ここでは、磁性原子ナノワイヤの磁性状態の測定方法を、間接的に、すなわちその磁性状態を非破壊的に測定する方法を理論的に提案した。通常、ナノチューブ、ナノグラフェンリボン等の1次元ナノ炭素物質では、その低次元性故に、内部において形成された荷電粒子

(電子、正孔)は非常に強いクーロン相互作用を及ぼし合う。そのため、電子、正孔は対となり準粒子、励起子として振る舞う。本論文では、電子・正孔のスピンの内包磁性物質の局在スピンの交換相互作用をベレー・サルピータ方程式に加えて解くことにより、内包磁性物質の状態を反映した光学スペクトルを求めた

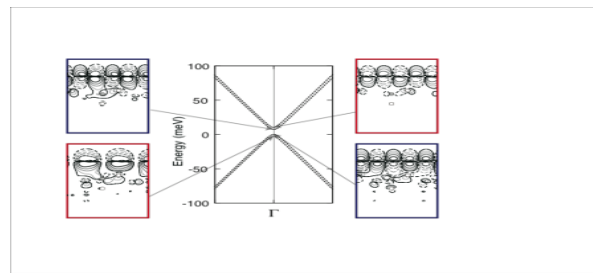


図 4: ナノ磁性体と励起子との相互作用

(図 4). その結果、この電子正孔対の光学吸収が、磁性ナノワイヤの局在スピンの相互作用により、本来グラフェン起因のバンド構造故に、光学的に禁制である三重項励起子吸収が発現し、その吸収スペクトルから近接する磁性ナノ物質の磁性状態の測定が可能である事を示したものである。

長方形巨大グラファフェンの基礎物性の解明

トップダウン的手法で切り出したグラフェンや、グラフェン上に電極を形成することによって生じる構造のモデルとして、長方形の巨大 π 電子ネットワーク構造を網羅的に発生させるプログラムを作成した。通常想定される理想的な長方形グラフェンの四方は **armchair** 端と **zigzag** 端で囲まれているが、切り出しが **armchair/zigzag** 軸からずれると端の形状が変化し、多彩な構造が可能になる。今年度作成した構造発生プログラムにより、 $20 \times 20 \text{nm}$ 程度まで構造を網羅できるようになり、モデル計算の範囲で電子状態を調べることができるようになった。その結果、長方形の一辺が 10nm 程度になると、1 配位の **Klein** 端が生じる可能性を排除しても **5000** 種以上の構造が可能となり、その構造によってフェルミ準位近傍の電子状態も変化することがわかった。しかし、サブミクロンオーダーの巨大ネットワークの構造を網羅するためには、構造発生アルゴリズムに改良が必要なことが判明し、特に長方形の縦横比が 1 に近い場合には構造が網羅できないという問題点が明らかになった。この点については次年度に集中的に検討を加える予定である。

グラフェンへの5員環と7員環からなる折れ線型欠陥の導入

CVD グラフェンに見られる粒界のモデルとして、5員環と7員環が交互に並んだ線状欠陥をベースとして、それが折れ線型になったトポロジカルな欠陥を含むグラフェンネットワークを提案した(図5)。具体的には、欠陥による π 電子状態の変調と、端による π 電子状態の変調とを区別する目的で、2本の折れ線型欠陥を導入したチューブ構造を網羅的に発生させ、その π 電子状態を調べた。その結果、フェルミ準位近傍の電子状態は、折れ線型欠陥のトポロジカルな構造

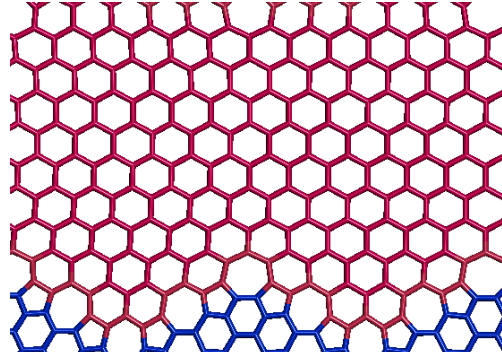


図5 グラフェンの折れ線型欠陥の例

造によって理解できることが明らかになった。また、さらに重要な知見として、折れ線のピッチが極端に短い場合以外は、粒界近傍に局在状態が必ず現れ、これが状態密度の鋭いピークとなってフェルミ準位近傍に現れることが明らかになった。このことは、実際のCVDグラフェンに観察される粒界近傍に、ほぼ確実に局在状態が生じることを示唆しており、デバイスとしてのグラフェンにおいては粒界の制御が必須であることを強く示唆するものである。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, Yoko Iizumi, Toshiya Okazaki, Georgios Rotas, Nikos Tagmatarchis, Yongfeng Li, Toshiro Kaneko, Rikizo Hatakeyama, and Susumu Okada, "Origin of the n-type Transport Behavior of Azafullerene Encapsulated Single-walled Carbon Nanotubes", Applied Physical Letters, vol. 99, No. 5, art. no. 053105, 2011 (DOI:10.1063/1.3619828)
2. Satoru Konabe and Susumu Okada, "Method for probing the magnetic state of nanomaterials encapsulated in carbon nanotubes", Applied Physics Letters, Vol. 98, art. no. 073109 (2011). [DOI:10.1063/1.3556274]
3. Katsumasa Kamiya, Naoto Umezawa, and Susumu Okada, "Energetics and electronic structure of graphene adsorbed on HfO₂(111): Density functional theory calculations", Physical Review B Vol. 83, art. no. 153413 (2011).[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.153413]
4. Katsumasa Kamiya and Susumu Okada, "Energetics and electronic structure of encapsulated single-stranded DNA in carbon nanotubes" Physical Review B Vol. 83, art. no. 155444 (2011).[DOI: 10.1103/PhysRevB.83.155444]
5. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Energetics and electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotube adsorbed on metal surfaces", Physical Review B, Vol. 84, art. no. 035406 (2011). [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.035406]
6. Satoru Konabe and Susumu Okada, "Effects of Localized Spins on Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes with Imperfections", New Journal of Physics. Vol. 13, art. no. 083028 (2011).[DOI:10.1088/1367-2630/13/8/083028]
7. Susumu Okada, "Two-dimensionally polymerized coronene: A metallic sheet of sp² C atoms", Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 80, art. no. 123704 (2011).[DOI: 10.1143/JPSJ.80.123704]
8. Katsumasa Kamiya and Susumu Okada, "Energetics and Electronic Structure of Diamond Nanoparticles", Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 51, art. no. 015001 (2012).[DOI: 10.1143/JJAP.51.015001]
9. Tomofumi Tada, Takahiro Yamamoto, and Satoshi Watanabe, "Molecular Orbital Concept on Spin-Flip Transport in Molecular Junctions" Theor. Chem. Acc. Vol. 130, pp. 775-788 (2011). [DOI: 10.1007/s00214-011-1028-3]

10. Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, Satoshi Watanabe, and Kenji Shiraishi, "AC Response of Quantum Point Contacts with Split-Gate Configuration", *Phys. Rev. B* Vol. 84, art. no. 125403 (2011). [DOI: 10.1103/PhysRevB.84.125403]
11. Daisuke Hirai, Takahiro Yamamoto, and Satoshi Watanabe, "Theoretical Analysis of AC Transport in Carbon Nanotubes with a Single Atomic Vacancy: Sharp Contrast between DC and AC Responses in Vacancy Position Dependence". *Appl. Phys. Exp.* Vol. 4, art. no. 075103 (2011). [DOI: 10.1143/APEX.4.075103]
12. Wei Liu, Kenji Sasaoka, Takahiro Yamamoto, and Satoshi Watanabe, "Quantum Transient Currents in Molecular Systems Weakly coupled with Electrodes", *J. Appl. Phys.* Vol. 109, art. no. 123705 (2011). [DOI: 10.1063/1.3596812]
13. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Magnetic-state tuning of the rhombohedral graphite film by interlayer spacing and thickness", *Surface Science*, Vol. 606, pp. 253-257 (2012) [DOI:10.1016/j.susc.2011.10.001]
14. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Geometries and Electronic Structures of Graphene Adsorbed on SiO₂ (0001) Surfaces: The Possibility of the Electronic Structure Tuning by the Insulating Substrate", *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, pp.11.6.1-11.6.4, 5-7 Dec. 2011 [doi: 10.1109/IEDM.2011.6131535]
15. Nguyen Thanh Cuong, Minoru Otani, and Susumu Okada, "Tunable Magnetic Properties of Rhombohedral Graphite Thin Films", *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol. 51, 02BN04 (2012)[DOI: 10.1143/JJAP.51.02BN04]
16. Susumu Okada and Takazumi Kawai, "Electronic structure of corrugated graphene sheet" *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 51, 02BN05 (2012) [DOI: 10.1143/JJAP.51.02BN05].
17. Yoshiteru Takagi and Susumu Okada, "Design of π -network of graphene by atomic Pt adsorbates" *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 73, Pages 777 - 780 (2012).[DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.01.023]