

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22510108

研究課題名（和文） 二層グラフェンの多孔構造における構造探索と物性制御

研究課題名（英文） Structure and property of nanoporous double-layer graphene

研究代表者

中田 恭子 (NAKADA KYOKO)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：20272742

研究成果の概要（和文）：熱処理により端が融合した多層グラフェンの理論モデルとして二層グラフェンの多孔構造を提案し、構造発生アルゴリズムを構築した。グラフェンの上下二層を貫通する原子欠損領域を考え、ナノチューブで上下の欠陥を接合したナノ孔を周期的に配置する。接合部にはナノ孔あたり 12 枚の 7 員環を要する。比較的小さな系の  $\pi$  電子状態には構造依存性があるが、大きな系はいずれも金属的であり、フェルミ準位近傍にナノ孔局在状態を持つことがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Porous structure of double-layer graphene was proposed as a model system for the multilayer graphene with fused edges that had been realized by heat-treatment experiments and a structure-generating algorithm was devised. The nanoporous structure is generated by removing carbon atoms within a region on both top and bottom graphene layers and then periodically arranging the nanopores thus generated. Around the juncture of nanopores one needs 12 heptagons for each. The  $\pi$ -electronic states of smaller nanoporous double-layer graphene depends on the arrangement of nanopores and heptagons. The  $\pi$ -electronic states of larger ones is, however, metallic irrespective of structure and exhibits special states near the Fermi level that are localized to the nanopore region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：グラフェン・二層グラフェン・多孔構造・ナノ材料・ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

2004年に常識を超えた手法で実現したグラフェンは、フェルミ準位において $\pi$ 電子バンドが線形になるという特異な電子状態を持つことから、新規電子材料として大きな注目を集めている。

フェルミ準位近傍の状態が $\pi$ 電子によって占められるため、グラフェン関連物質においては $\pi$ 電子ネットワークのトポロジー、すなわちsp<sup>2</sup>炭素原子が形成する骨格の構造が、電子状態の特徴に直結する。この炭素骨格の構造を制御することによって電子状態の制御を目指した研究としては、我々のグループによる1次元グラフェンリボンに対する理論予測があり、リボンを作製してエネルギーギャップを開いて半導体化する試みと、zigzag端を実現してスピンを制御する試みとの2点について、実験研究が集中していた。これらはいずれも、グラフェンの $\pi$ 電子ネットワークに端を与えることでフェルミ準位近傍の電子状態を制御する試みである。

これに対して、熱処理によって多層グラフェンの端が融合するという実験報告が2009年に相次いでなされ(*Phys. Rev. Lett.* **102**, 015501 (2009), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106**, 10103 (2009).)、注目を集めた。この報告により、グラフェンの $\pi$ 電子ネットワークに「閉じた端」を与える道が開かれた。しかし、2009年当時はまだ、偶発的に生じた「閉じた端」の存在が確認されたのみであり、その形や配置を制御できる段階では全くなかった。

一方で、2枚のグラフェンがスタックした二層グラフェンは、単層グラフェンとも多層のグラフェンとも異なる電子物性を示す材料として、2009年当時も既に注目されていた。この二層グラフェンにおいても、同様な熱処理その他の手法によって端の融合、すなわち「閉じた端」の実現が可能であると考えられるが、具体的な実験報告の例はまだなく、実験研究に先立つ理論研究もほとんど行われていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究においては、閉じた端を持つ二層グラフェンの多孔構造に焦点を当て、その構造と物性に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。二層グラフェンの多孔構造は、熱処理によって端が融合した多層グラフェンという実験で確認された新規構造に対するモデル構造であると同時に、閉じた端というグラフェンに対する新しい可能性を理論的に探索するためのツールでもある。また、多孔質材料としてのグラフェンの応用可能性を探索するための理論モデルともなり得る。

二層グラフェンが、二層を貫通する原子欠損領域を持つとき、原子欠損領域に生じた端を上下の層にわたってつなぐと、閉じた端で囲まれた孔ができる。この孔を周期的に配置すると、閉じた端を持つ二層グラフェンの多孔構造ができる。二層グラフェンの多孔構造は、極端に短いナノチューブで二層のグラフェンを接合したものとみなせ、接合部には負の曲率が生じる。

本研究では、このような二層グラフェンの多孔構造に対して、(1)可能な構造を発生させるアルゴリズムを構築し、(2) $\pi$ 電子ネットワークのトポロジカルな構造と電子状態との関係を明らかにすることを主な目的とし、さらに、(3)特に興味深い電子物性を示す構造の探索や(4)負の曲率を持つ構造と磁性発現との関連を解明することも視野に入れ、閉じた端を持つ二層グラフェンの新規材料としての可能性を理論面から提示することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) 基本構造の定義づけ

「閉じた端」を持つグラフェンネットワークの理論モデルとして、二層グラフェンの多孔構造に対する定義づけを行う。ダンダリングボンドやsp<sup>3</sup>炭素を含まない完全なsp<sup>2</sup>炭素ネットワークとして「閉じた端」を実現するための条件を、トポロジーに関する考察から明らかにする。

### (2) 可能な構造の網羅 — 構造発生アルゴリズムの構築

前項で明らかにした構造上の条件から、二層グラフェンの多孔構造として可能な構造を網羅的に発生させるためのアルゴリズムを構築する。アルゴリズムの構築にあたってはトポロジーと対称性を利用し、周期構造を構築可能な対称性の高い構造を系統的に発生させる。

一方で、M. Deudia教授のグループによって開発されたmap operation法の適用可能性についても検討する。map operation法は、単純な多面体グラフを出発点にして複雑なネットワーク構造を発生させるグラフ理論的アルゴリズムであり、これまでにテトラポッド型のナノチューブ接合系において、特にカイラリティのある構造の発生に適用されてきた。二層グラフェンの多孔構造に対してmap operation法を用いることで、対称性の低い構造を網羅的に発生させるアルゴリズムを構築する。

### (3) 構造と電子物性との関係の解明

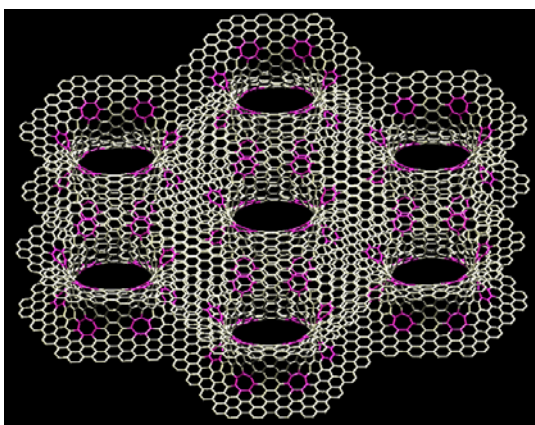
発生させた多孔構造について、強結合近似によるバンド計算を行う。フェルミ準位近傍の電子状態が主として $\pi$ 電子によって記述されるグラフェン系の場合、その電子状態は $\pi$ 電子ネットワークの構造パラメタによって大まかに分類される可能性が高い。電子状態計算の結果を $\pi$ 電子ネットワークの構造上の分類とつき合わせることで、二層グラフェンの多孔構造の電子状態を見通し良く記述する構造パラメタを探索する。

#### 4. 研究成果

##### (1) 基本構造の定義づけ

二層グラフェンの多孔構造を構成する基本的な要素は、上下二層のグラフェンと、その二層を貫通する原子欠損領域、そして原子欠損領域を上下の層にわたってつなぐ孔壁である。原子欠損領域をつなぐ孔壁は極端に短いナノチューブとみなすこともできる。グラフェンの各層と孔壁とを接合する部分には負の曲率が生じる。ダングリングボンドや $sp^3$ 炭素を含まない完全な $sp^2$ 炭素ネットワークにおいて負の曲率を実現するためには、6員環ネットワークの中に6員環より大きな環を挿入する必要がある。本研究で扱う二層グラフェンの多孔構造においては、この負の曲率を実現する目的で必要最小限の7員環を用い、それ以外の環はすべて6員環とすることとした。

上下二層のグラフェンに接合された孔壁



が形成するナノスケールの孔構造（ナノ孔）を周期的に配置したものを、本研究で扱う二層グラフェンの多孔構造とする。二層グラフェンの多孔構造においては、二次元ブラベ格子のうち、グラフェンの6員環ネットワークと整合しない正方格子以外の格子が実現可能である。

二層グラフェンの多孔構造に対して、その位相空間の特徴を調べた結果、オイラー標数

(Euler characteristic)  $\chi$ の値はダブルトラスと同じ-2になることがわかった。この $\chi$ の値と、完全な $sp^2$ ネットワークであるという条件、さらに6員環と7員環のみで構成されるという条件とを連立させると、二層グラフェンの多孔構造に必要なとされる7員環の数は、ナノ孔あたり12枚であることが示された。

図1. 二層グラフェンの多孔構造の例。12枚の7員環（赤）がナノ孔を形成し、ナノ孔が六方格子を形成している。ナノ孔の孔壁は(12,12)ナノチューブである。

実際に、種々作製した二層グラフェンの多孔構造において、必要とされる7員環の数はナノ孔あたり12枚であった。また、7員環の数をナノ孔あたり12枚より多く用いて二層グラフェンの多孔構造を作製すると、周期構造を完成させるためには、余剰分の7員環と同数の5員環を必要とした。

以上より、本研究で扱う二層グラフェンの多孔構造は、上下二層のグラフェン中に12枚の7員環を挿入することによって上下二層をつなぐナノ孔を形成し、これによって二次元ブラベ格子を形成したもの（正方格子を除く）と定義した。

##### (2) 可能な構造の網羅 — 構造発生アルゴリズムの構築

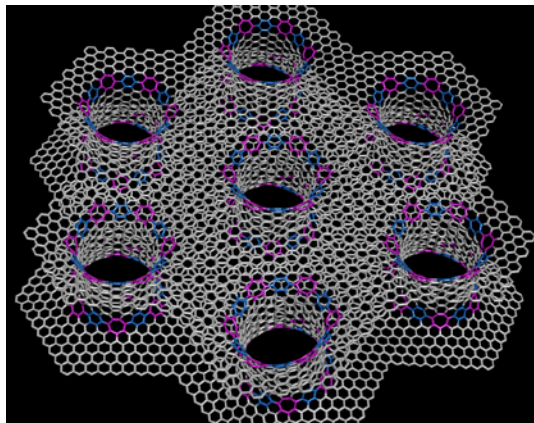
(1)で示した定義に従う二層グラフェンの多孔構造のうち、対称性の高い構造を発生させるアルゴリズムを構築した。

定義より、二層グラフェンの多孔構造は、二層グラフェン上に形成する二次元の単位格子と、ナノ孔あたり12枚の7員環の配置（層間方向の相対配置も含む）とによって決定される。ナノ孔の周囲における7員環の配置には任意性があるが、今回は対称性の高い構造として、ナノ孔の周囲において7員環が二次元格子の対称性を満足するように配置した構造に限定した。また、上下二層のグラフェンはAAスタッキングとした。

ナノ孔あたり12枚の7員環の配置は、二次元格子の対称性を反映した結果として各格子に特徴的なパターンとなり、配置の指定法として、すべての格子に対して適用可能な明瞭かつ簡便な方法を特定することができなかった。そのため、作成した構造発生アプリケーションにおいては、まず二次元格子を指定し、続いて各格子に特有の方法で7員環の配置を指定する、という ad hoc な方法を採用した。

作成した構造発生アプリケーションを用

いると、二層グラフェンの多孔構造に対する炭素原子の結合情報を完全に含んだ近似座標が得られる。この近似座標を適当な構造最適化ソフトウェアを用いて最適化することによって、より現実的な構造が得られる。発生させた構造の例を図1に示す。本研究で定



義する二層グラフェンの多孔構造においては、ナノ孔あたりの7員環の枚数が12枚に限定されるため、孔壁に相当するナノチューブが太くなると、ナノ孔の形状は円柱から多角柱へと近づいていく。

また、対称性の高い構造から派生可能な構造として、上下二層のグラフェンをAAスタッキングに限定しない構造についても、構造発生アルゴリズムを構築した。現在完成しているのは六方格子のみであるが、ナノ孔の周囲における7員環の配置を、上側のグラフェンに挿入された6枚に対して、下側のグラフェンに挿入された6枚を相対的に回転させた構造を発生させることができる。7員環の配置を上側の層と下側の層とで回転させた結果、二次元格子を形成するグラフェンの6員環ネットワークも、上下の層で相対的に回転する。発生させた構造の例を図2に示す。

図2. グラフェンの6員環ネットワークが上下の層において相対的に回転した構造の例。ナノ孔の周囲に配置された7員環(赤)と6員環(青)の配置が、上下の層において相対的に回転しており、その結果として、上下二層のグラフェンが相対的に回転している。ナノ孔の孔壁は図1と同じ(12,12)ナノチューブである。

本研究の初期段階においては、今回構築した構造発生アルゴリズムと相補的な役割を果たす構造発生アルゴリズムとして、M. Deudiaらによるmap operation法の適用も検討した。しかし、孔壁に相当するナノチューブがカイラリティを持つことにより、上下のグラフェンと接合した構造を発生させる汎用的なアルゴリズムを開発することが困難

であったため、今回はmap operation法の適用を断念した。

### (3) 構造と電子物性との関係の解明

(2)で構築した構造発生アプリケーションを用いて二層グラフェンの多孔構造を種々発生させ、強結合近似のもとで $\pi$ 電子のバンド構造を計算した。

構造発生アルゴリズムの構築に多くの時間を費やしたことから、二次元格子の種類と大きさ、またその内部における7員環の配置の組み合わせによって生じる多孔構造の種類が膨大であることから、今回は、(2)で発生させた対称性の高い構造のうちの長方格子と六方格子に限定して電子状態計算を行った。

二次元格子が比較的小さな二層グラフェンの多孔構造の $\pi$ 電子状態は、二次元格子の種類と孔壁に相当するナノチューブの種類とによって、大きく分類できることがわかった。二次元格子が長方格子の場合は、孔壁に相当するナノチューブの種類によらず $\pi$ 電子状態は金属的となった。すなわち、ナノ孔を長方格子に配置した場合は、7員環の配置によらず、多孔構造の $\pi$ 電子状態は金属的になる。一方、二次元格子が六方格子の場合は、孔壁に相当するナノチューブがzigzagチューブである場合には $\pi$ 電子状態が金属的であるのに対し、ナノチューブがarmchairチューブである場合には $\pi$ 電子状態が半導体的であった。

二次元格子が比較的大きな二層グラフェンの多孔構造の場合は、 $\pi$ 電子状態がいずれも金属的になることがわかった。すなわち、二次元格子が六方格子で孔壁チューブがarmchairチューブである多孔構造の $\pi$ 電子バンドに見られるエネルギーギャップは、孔壁チューブの太さと長さをそれぞれ一定にして比較すると、格子定数が大きくなるに従って小さくなっていく。このことは、二層グラフェンの多孔構造を上下二層のグラフェンを孔壁チューブで接合したものとみなすとき、多孔構造全体に占めるグラフェンの割合が大きくなることから定性的に理解される。

しかし、二次元格子が比較的大きな二層グラフェンの多孔構造においては、フェルミ準位近傍に、分散が非常に小さな $\pi$ バンドが見られた。この分散が小さな $\pi$ バンドは、二次元格子の種類や7員環の配置によらず、系が大きくなるとフェルミ準位の近傍に現れる。その波動関数は上下二層のグラフェン領域にはほとんど振幅を持たず、ナノ孔の孔壁部分に局在していることがわかった。

#### (4) 今後の展望

二次元格子が大きくなるにつれてナノ孔局在バンドの分散が小さくなることは、ナノ孔間の距離が大きくなることから定性的に理解される。すなわち、ある程度大きな系においてフェルミ準位近傍に局在状態を生じることが、二層グラフェンの多孔構造が持つ共通した性質であると言える。しかし、局在状態が示す具体的なバンド幅や波動関数の局在の度合いなどの詳細については、構造を決定するパラメタ（二次元格子の種類と大きさ、および7員環の配置）との関連を十分に解析できていない。この点を検討することが今後の課題である。

また、今回作成した構造発生アプリケーションを構造最適化のプロセスまで含めた包括的なものとする、さらにユーザインタフェースの部分も工夫して汎用的なアプリケーションとすることも今後の課題である。ナノカーボンの研究に資する構造発生アプリケーションの作成を目指し、現在その準備を進めている。

#### (4) まとめ

熱処理によって端が融合した多層グラフェンという近年実現した新しいグラフェン関連物質に対するモデル系として、二層グラフェンの多孔構造を提案した。二層グラフェンの多孔構造は、ナノ孔を配置する二次元格子の種類と大きさ、そしてナノ孔あたり12枚の7員環の配置によって決定される。本研究においては、対称性の高い構造を系統的に発生させる構造発生アルゴリズムを構築した。また、対称性の高い構造から派生する構造のうち、上下二層のグラフェンをAAスタッキングに限定しない構造を発生させるアルゴリズムも構築した。

作成した構造発生アプリケーションを用いて得られた種々の多孔構造に対して、強結合近似のもとで $\pi$ 電子バンドを調べた。比較的小さな系においては $\pi$ 電子状態に構造依存性が見られ、孔壁にarmchairチューブを用いたナノ孔を六方格子に配置した多孔構造が半導体的であるのに対し、それ以外の多孔構造は金属的な電子状態を示した。

しかし、二次元格子が大きくなってナノ孔間の距離が大きくなると、二次元格子の種類や7員環の配置によらず、いずれの多孔構造においても、フェルミ準位近傍に分散の小さな $\pi$ バンドが現れた。この分散の小さなバンドを形成する波動関数は上下二層のグラフェン領域には振幅をほとんど持たず、ナノ孔部分に大きく局在していることがわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

中田 恭子 (NAKADA KYOKO)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：20272742

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし