

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310083

研究課題名(和文) グラフェン関連物質における境界面効果の電子物性理論

研究課題名(英文) Theoretical Studies of Boundary Effects on Electronic Properties of Graphene and Related-Materials

研究代表者

若林 克法 (WAKABAYASHI, KATSUNORI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA独立研究者

研究者番号：50325156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円、(間接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンおよび関連物質において、その電子物性が端や界面などの境界面によって強く変動を受けることを、理論・数値計算によって解析によって明らかにした。境界面に出現する特異な磁性状態では、キャリアドーピングによって、電荷およびスピンの励起ギャップが消失し、金属化することを見出した。さらに、コーナーエッジにおける特異な電子干渉効果などを発見した。また、グラフェン2重層系と呼ばれる、グラフェンと各種原子膜を人工的に積層した系における電子伝導特性を理論解析することで、デバイス設計に必要な基礎理論を整備・提案した。

研究成果の概要(英文)：In this research program, we have investigated the effect of edge and interface on the electronic properties of graphene and its related materials using theoretical and computational techniques. It is found that the peculiar spin-polarized states which appear near the edge boundaries show vanishing charge and magnetic excitation gaps by the carrier doping, i.e. metallic magnetic states. It is also found that graphene corner edges have magic corner angles in which zero-energy edge state disappear. Furthermore, we have developed Boltzmann theory for carrier transport mechanism in graphene double-layer systems. Our work will serve for designing carbon-based electronic devices.

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：グラフェン 理論 ナノリボン エッジ状態 磁性 原子膜 遷移金属ダイカルコゲナイド系物質 電子輸送

1. 研究開始当初の背景

2004年に、一原子層のグラファイト・シート(グラフェン)が簡単に作成できるというNovoselovらによる驚くべき報告以来、グラフェンの物理・化学の研究が世界的規模で爆発的な展開を見せている。グラフェンの電子物性を担うフェルミ準位近傍の電子状態は、炭素原子骨格の上を自由に遍歴する π 電子によって支配される。しかも、グラフェンの低エネルギー電子構造は、質量のないディラック方程式で記述されるため、電子は相対論的粒子として振る舞い、自由電子系で記述される通常の半導体2次元電子系とは大きく異なる。実際ディラック電子系の特徴である、半整数量子ホール効果や、磁場強度の平方根に依存するランダウ準位の観測、2層系における電界印加によるバンドギャップ形成などが、相次いで確認されており、世界的に大きな関心を集めている。この潮流は、応用面へ期待と表裏一体を成している。つまり、電子移動度が $100,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上という従来の電子材料に比して驚異的に大きな値を有すること、さらに一原子層という特性から柔軟で透明であるという性質を有することから、稀少元素を必要としない透明電極材料、次世代ナノエレクトロニクス素子に必要となるチャンネル材料や配線技術への応用への期待である。

ディラック電子系の最大の特徴は、電子の運動記述する方程式が2行2列の行列形式で記述される点にある。これはグラフェンの単位胞には、二つの非等価な副格子が存在することに起因する自由度である。このため、電子系に課されるエッジ境界条件や接合界面条件の違いによって、フェルミ準位近傍の電子状態が大きな変化する。したがって、ディラック電子系では、多種多様な物理現象が、境界面効果とナノスケール効果がトリガーとなって、引き起こされる。

申請者らはいち早く、グラフェンにおける有限サイズ効果と端の形状効果の重要性を指摘し、ディラック電子系における境界面の存在は、その電子的特性に重大な影響を及ぼし、系の磁性、電子輸送特性、光学的特性に大きな変化が現れることを指摘した。

- (A) ジグザグ端が存在すると、電子が端に局在した非結合性分子軌道状態(『エッジ状態』)を形成する。そのため、フェルミ準位近傍にほとんどフラットなバンドが現われ、非常に大きな状態密度のピークを形成する。その結果、ジグザグ端近傍でのフェリ磁性状態が出現する。この磁性状態は、横電場印可制御により、ハーフメタル系を実現できるため、スピントロニクス材料としても期待を集めている。
- (B) グラフェンナノリボンでは、エッジ状態が存在するために、右向きチャンネルと左向きチャンネルの数が違う、一方通行

チャンネル系となっており、完全伝導チャンネルが実現する。この特異な電子伝導特性から、次世代デバイスの配線材料やチャンネル材料への期待も高まっている。

(C) 端の形状の違いによって、電子格子間相互作用によるコーン異常の効果が異なることを明らかにした。逆に、ラマン分光のGバンドを測定することで、サンプルのもつ端の形状と2種類の端形状の混合比を同定できること示した。

以上のことから、ナノグラフェン/ナノグラファイトの電子物性は、バルクグラファイトとは大きくこと異なり、全く新規な電子物性を有し、それらの機能を活用した新しいデバイスが創製される可能性がある。さらに、最近ではナノリボンを微細加工技術あるいは化学的手法により作製できるようになってきており、サイズ制御だけでなく端の構造制御に関する実験的研究が急速に活発化してきている。このため、ディラック電子系における境界面効果に関する系統的かつ精密な理論整備が求められている。

2. 研究の目的

グラフェンやトポロジカル絶縁体などのディラック電子系において、端や表面などの境界面が電子状態に与える影響を理論的に明らかにする。特に、端や表面などの境界面条件およびシステムサイズの効果と、電子伝導特性とラマン分光特性との関係を明確にすることで、ナノスケール・ディラック電子系の電子伝導の向上と機能付加と制御の指針、端や表面状態を同定する指針を、理論的に提示する。

3. 研究の方法

本研究課題では、グラフェンやトポロジカル絶縁体などのディラック電子系において、システムサイズがナノスケールの領域で明瞭に発生する境界面効果やフェルミ面効果を、格子模型および連続体理論、さらに第一原理電子状態計算に基づいて理論解析を行うことで、解明する。ディラック電子系物質に固有の性質を見出し、結晶構造、サイズ、境界面条件を制御することで、新しい物性および機能を開拓する。

4. 研究成果

端や表面などの境界面条件およびシステムサイズの効果と、電子伝導特性を明確にすることで、ナノスケール・ディラック電子系の電子伝導の向上と機能付加と制御の指針、端や表面状態を同定する指針を、理論的に提示した。具体的には、下記の項目について研究を実施した。

- (1) ナノリボン接合系の低エネルギー領域での電子輸送特性について理論数値解析を行った。ナノリボン接合系の電子状態を強結合

模型によって記述することで、グリーン関数法に基づく大規模数値計算を行ない、低エネルギー領域でのコンダクタンスの磁場依存性を評価した。エッジ効果による閉じ込めの場合と、ポテンシャル由来による閉じ込めの場合について比較し、トランスポートギャップ内のコンダクタンスピーク構造の応答が両者の場合で全く異なる振る舞いが起きることを示した。

(2) グラフェンコーナーエッジでの電子状態を、強結合模型および有効質量模型によって解析し、エッジ状態が消失する魔法角があることを示した。

(3) MoS₂ 薄膜の電子移動度の膜厚依存性を Boltzmann 輸送理論に基づく RPA (Random Phase Approximation) による理論解析を、S. Li (ICYS-MANA) と共同で実施した。この解析結果は、S. Li による MoS₂ の電子伝導実験の結果と極めてよく一致することを示した。この研究成果を Nano Letters に出版した。

(4) ナノスケールのグラフェンでは、その電子状態は端の形状に大きく依存する。特にジグザグ端があると、端に電子が強く局在した状態が出現し、磁気分極を引き起こすことが、平均場近似によるモデル計算や局所スピ密度近似による第一原理計算からわかっている。しかし、これらの手法では低温および低次元系で重要となる量子多体効果が正しく取り入れていない。そこで、配置間相互作用 (CI) の方法により多体効果を取り入れることで、ジグザググラフェンナノリボンにおける電荷・スピン励起構造を調べた。その結果、電荷に対してはギャップが存在し、平均場近似と一致したが、スピン励起に対してはその励起エネルギーが極めて小さくなることを見いだした。これは、平均場近似では見られない結果である。さらに、ホールドーピング効果を調べることで、電荷・スピン励起ともに、極めて小さくなり、系が磁性を持ちたがり、かつ金属的になることを明らかにした。これらのことから、電荷量のコントロールによって磁性状態をスイッチング可能な、グラフェン磁気デバイスへの応用が理論的に期待されることを示した。さらに、第一原理計算により、エッジをボロンで終端することで金属強磁性的な電子状態が実現することを示した。

(5) 最近、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド系からなる原子薄膜物質を人工的に積層し、電子デバイスを作ることが可能になってきている。そこで、二重層グラフェン (Graphene Double Layer) 構造における電子移動度に関してボルツマン輸送理論による解析を行った。この系は、2 枚のグラフェンと、3 つの異なる誘電率をもつ原子膜を積層した複合原子膜超構造である。我々は、キャリアの移動度が、グラフェンを取り囲む誘電率の環境効果だけでなく、グラフェンの層間距離 (デバイスの構造パラメータ) にも大きく依存することを明らかにした。特に、高

周波デバイスへの応用には高い移動度が求められることから、この計算結果は、最適な構造パラメータと物質の組み合わせを考慮した設計が必要となることを示唆している。

上記の成果の他、現在ホウ素と炭素の混合系などのグラフェン関連物質の境界面効果に関する理論解析を進めている。また、SiC 表面上でのグラフェン生成過程と表面構造の解析を、関連研究として実施した。

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 18 件)

1. H.-Y. Deng, K. Wakabayashi, C.-H. Lam, Formation Mechanism of Bound States in Graphene Point Contacts, Phys. Rev. B90, 045423 (2014). (査読有). doi: [10.1103/PhysRevB.89.045423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.045423)
2. 若林克法, ナノグラフェンの物性, 特集: 物理学、この一年, パリティ, 2012 年 1 月号. (査読有).
3. 若林克法, グラフェンのエッジ効果理論, 『応用物理』 第 82 巻 12 号, pp. 1050-1053 (2013). (査読有).
4. Y. Imai, K. Wakabayashi and M. Sigrist, Topological and edge state properties of a three-band model for Sr₂RuO₄, Phys. Rev. B88, 144503 (2013). (査読有). doi: [10.1103/PhysRevB.88.144503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.144503)
5. Y. Imai, K. Wakabayashi, and M. Sigrist, Topological Aspects and Transport Properties of Edge States in the Multi-band Superconductor Sr₂RuO₄, J. Korean Phys. Soc. vol. 63, 4470-474 (2013). (査読有). doi: 10.3938/jkps.63.470
6. K. Hosono and K. Wakabayashi, Dielectric Environment Effect on Carrier Mobility of Graphene Double-Layer Structure, Appl. Phys. Lett. vol. 103, 033102 (2013). (査読有). doi: [10.1063/1.4813821](https://doi.org/10.1063/1.4813821)
7. S. Dutta and K. Wakabayashi, Edge State Induced Metallicity in Zigzag BC₃ Ribbons, J. Mater. Chem. C vol. 1, 4854 (2013). (査読有). doi: [10.1039/C3TC31136H](https://doi.org/10.1039/C3TC31136H)
8. S.-L. Li, K. Wakabayashi, Y. Xu, S. Nakaharai, K. Komatsu, W. Li, Y.-F. Lin, A. Aparecido-Ferreira and K. Tsukagoshi, Coulomb Impurities Dominated Carrier Scattering in Atomically Thin Field-Effect Transistors, Nano

- Letters, 13 (8), 3546-3552 (2013). (査読有). doi: [10.1021/nl4010783](https://doi.org/10.1021/nl4010783)
9. H.-Y. Deng, K. Wakabayashi, and C.-H. Lam, Mode-Matching Approach to Current Blocking Effect in Graphene Nanoribbons, *J. Phys. Soc. Jpn.* vol. 82, 104707 (2013). (査読有). doi: [10.7566/JPSJ.82.104707](https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.104707)
 10. S. Dutta and K. Wakabayashi, Anomalous energy-gap behaviour of armchair BC3 ribbons due to enhanced π -conjugation, *Journal of Materials Chemistry (RSC)*, vol. 22, 20881-20884, (2012). (査読有). doi: [10.1039/C2JM34881K](https://doi.org/10.1039/C2JM34881K)
 11. S. Dutta and K. Wakabayashi, Tuning Charge and Spin Excitations in Zigzag Edge Nanographene Ribbons, *Scientific Reports (NPG)*, vol. 2, 519 (2012). (査読有). doi: [10.1038/srep00519](https://doi.org/10.1038/srep00519)
 12. Y. Imai, K. Wakabayashi and M. Sigrist, Edge states in spin-triplet two-band superconductor, *Phys. Rev. B* 85, 174532 (2012). (査読有). doi: [10.1103/PhysRevB.85.174532](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174532)
 13. K. Wakabayashi and S. Dutta, Nanoscale and edge effects on electronic properties of graphene, *Solid States Communications*, vol. 152, 1420-1430 (2012). (査読有). doi: [10.1016/j.ssc.2012.04.025](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.025)
 14. H. Lee, K. Wakabayashi, Y.-W. Son, and Y. Miyamoto, A single particle Hamiltonian for electro-magnetic properties of graphene nanoribbons, *CARBON (Elsevier)*, vol. 50, 3454-3458 (2012). (査読有). doi: [10.1016/j.carbon.2012.03.009](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.03.009)
 15. M. Yamamoto and K. Wakabayashi, Magnetic Response of Conductance Peak Structure in Junction-Confined Graphene Nanoribbons, *Nanoscale (RSC)*, 4, 1138-1145 (2012). (査読有). doi: [10.1039/C1NR11056J](https://doi.org/10.1039/C1NR11056J)
 16. Y. Shimomura, Y. Takane, and K. Wakabayashi, Electronic states and local density of states in graphene with a corner edge structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 054710 (2011). (査読有). doi: [10.1143/JPSJ.80.054710](https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.054710)
 17. M. Inoue, Y. Kangawa, K. Wakabayashi, H. Kageshima and K. Kakimoto, Tight-binding approach to initial stage of the graphitization process on a vicinal SiC surface, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 038003. (査読有). doi: [10.1143/JJAP.50.038003](https://doi.org/10.1143/JJAP.50.038003)
 18. K. Sasaki, K. Wakabayashi, and T. Enoki, Electron Wave Function in Armchair Graphene Nanoribbons, *J. Phys. Soc. Jpn.* 80, 044710 (2011). (査読有). DOI: [10.1143/JPSJ.80.044710](https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.044710)
- [学会発表] (計 59 件)
- 主たる招待講演 19 件
1. K. Wakabayashi (WPI-MANA, NIMS), Electronic transport properties of graphene-based nanostructures, International Conference on Small Science (ICSS2013), 15-18 Dec., 2013, Las Vegas, Nevada, USA
 2. K. Wakabayashi (WPI-MANA, NIMS), Electronic transport and magnetic properties of graphene nanoribbons, 29 Aug 2013, SPIE Optics+Photonics San Diego Convention Center, San Diego, California, United States
 3. K. Wakabayashi (WPI-MANA, NIMS), Sudipta Dutta, Edge Effect on Charge and Spin Excitations in Nanoscale Graphene, MANA International Symposium 2013, 1, Mar. 2013, Epochal Tsukuba
 4. K. Wakabayashi (WPI-MANA, NIMS), Sudipta Dutta, Tuning Charge and Spin Excitations in Nanoscale Graphene, NSC/NIMS/NTU Workshop on Advanced Materials and NSC/NIMS Academic Collaboration, 10-11, Jan. 2013, Conference Room 203 of CoE, National Taiwan University (NTU), Taiwan
 5. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Electron transport and magnetism of nanoscale graphene, The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2012), 30 Oct.-02 Nov., 2012, Ha Long City, Vietnam
 6. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Electron transport and magnetic properties of graphene nanoribbons, 1st International Conference of Emerging Advanced Nanomaterials (ICEM2012), 22-25 Oct. 2012, 6D-IL-5, Session 6D: Theory and Magnetism of Nanomaterials, Mercure Hotel, Brisbane, Queensland, Australia
 7. K. Wakabayashi (NIMS), Electron transport and magnetic properties of graphene nanoribbons, B-10 Nano Carbon Materials, IUMRS-ICEM2012, 2012年9月24日, パシフィコ横浜, 横浜市.

8. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Electron transport and magnetism of graphene nanoribbons, International Conference on Superconductivity and Magnetism 2012 (ICSM2012), May. 1, 2012, Istanbul, Turkey
9. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Electron transport and magnetism in nanographene and ribbons, India-Japan Symposium on Graphene, Feb. 29, 2012, Kuramae-Kaikan, Tokyo Institute of Technology, Tokyo
10. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), UK-Japan Graphene Conference, Nov. 15-18, 2011, Lakeside Hotel Windermere, Lake District, UK
11. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Edge and nanoscale effect on electronic properties of graphene, 3rd International Symposium on Epitaxial Graphene (STEG3), Oct. 24-27, 2011, St. Augustine, Florida, USA
12. K. Wakabayashi (WPI-MANA/NIMS), Edge effect on magnetic and transport properties of graphene, Recent Progress in Graphene Research, Oct. 3-6, 2011, SKKU, Suwon, Korea
13. 若林克法 (NIMS), グラフェンナノリボン・エッジ電子物性の理論, 日本物理学会, 2011 年秋季大会, 領域 7, 4, 9 合同シンポジウム「グラフェン物性の新展開」, 富山大学, 2011 年 9 月 23 日 (金)
14. 若林克法 (NIMS), グラフェンナノ構造における電子物性の理論解析, 2011 年 応用物理学会学術講演会, シンポジウム「ナノカーボン材料の最新動向 (3): グラフェンおよびナノチューブ」, 山形大学, 2011 年 8 月 29 日 (月)
15. K. Wakabayashi (NIMS), Nanoscale Edge Effect on Electronic Transport Properties of Graphene - Role of Zigzag and Armchair Edge - Localisation 2011, Satellite Conference of LT26, 4-7 Aug. 2011, Pohan, South Korea
16. 若林克法 (物材機構), グラフェンの電子物性とナノスケール効果 (講義), 第 56 回物性若手夏の学校, 講義 (3h x 3 days), ホテルエバーグリーン富士, 山梨県富士吉田市, 2011 年 8 月 1-4 日.
17. K. Wakabayashi (MANA/NIMS), Quantum Electronic Transport and Magnetic Properties of Graphene Nanoribbons, International Conference "Advanced Carbon Nanostructures", July 4-8, 2011, St. Petersburg, Russia
18. 若林克法 (NIMS), グラフェンにおける電子伝導理論, SEMI Forum Japan 2011 (SFJ2011), グラフェン研究の最前線, 2011 年 6 月 1 日 (水), グランキューブ大阪 (大阪国際会議場).

19. K. Wakabayashi (MANA/NIMS), Quantum Electronic Transport and Magnetic Properties of Graphene Nanoribbons, Graphene 2011 -IMAGINENANO-, Apr. 11-14, 2011, Bilbao Exhibition Center, Bilbao, Spain

上記の他、一般講演 30 件

[図書] (計 7 件)

1. Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene, T. Enoki T. Ando Eds., Pan Stanford Publishing, (2012) ISBN-13: 978-9814241489
2. Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications, edited by H. Raza, Springer-Verlag, 2012, ISBN-13: 978-3642204678
3. グラフェンの最先端技術と拓がる応用展望, 尾辻泰一編) フロンティア出版 (2012 年 7 月) ISBN: 978-4-902410-24-2
4. グラフェンが拓く材料の新領域—物性・作製から実用化まで—, NTS 出版 (2012 年 6 月) ISBN: 978-4-86469-035-5
5. グラフェンの機能と応用展望 II, シーエムシー出版 2012 年 12 月発行 ISBN: 978-4-7813-0677-3
6. Graphene and its Fascinating Attributes, S.K.Pati, T. Enoki, and C.N.R. Rao Eds., Word Scientific Publishing, (2011) ISBN: 978-9814329354
7. 日経エレクトロニクス編集 グラフェン・イノベーション, 日経 BP 社 ISBN: 978-4-8222-0299-6 (2011 年)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/group/qphys/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若林 克法 (WAKABAYASHI KATSUNORI)

独立行政法人 物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

MANA 独立研究者

研究者番号: 50325156

(2) 研究分担者

岡田 晋 (OKADA SUSUMU)

筑波大学大学院数理物質科学研究科

教授

研究者番号: 70302388

(3) 連携研究者

なし