

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24540339

研究課題名(和文) グラフェン・ナノ構造の電気伝導

研究課題名(英文) Electric Transport in graphene with nano structures

研究代表者

中西 毅 (Nakanishi, Takeshi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピューショナルデザイン研究センター・主任研究員

研究者番号：00301771

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：この研究ではナノ構造があるグラフェンの電気伝導、電子状態などを有効質量理論による解析的な手法および時間依存密度汎関数法によるシミュレーションにより理論的に研究した。主な成果は次の通りである。

扁平したカーボンナノチューブの電子状態を調べ、ナノチューブのカイラリティ、層間のずれ依存性を明らかにした。グラフェンのバレーホール効果の不純物散乱による増強を示した。極性を持つ層状材料に光学フォノンを誘起することで、各層に動的な双極子を発生し、層間引力増強にいたる可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：In this project, we studied electronic transport and states in graphene with nano structures. We studied analytically within effective-mass theory and numerically by first-principles time-dependent density functional theory. Main results are followings. Electronic states of flattened carbon nanotubes were studied, depending on chirality and displacement. The valley Hall conductivity is much enhanced as compared to that in the ideal case without scatterers, and remains appreciable in the presence of large disorder. We have also shown that the optical phonon can enhance the dipole-dipole attraction of polar-compound layered materials, resulting in significant reduction of the interlayer distance.

研究分野：物性理論

キーワード：グラフェン 有効質量理論 電気伝導 電子状態計算

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは独特な電子状態を持つ新しい2次元電子系である。2004年にグラフェンの単離方法が発表されて以来、2010年のノーベル物理学賞の受賞など世界的に注目され急速に研究が進んでいる。有効質量理論において、電子の運動はニュートリノに対する2行2列のWeylの方程式で記述され、電子状態は線形エネルギー分散で特徴付けられる。また、カーボンナノチューブ上の電子の運動は、周期境界条件の下でグラフェンと同じWeyl方程式で記述される。

太い単層カーボンナノチューブには円筒形だけでなく、図1に示す扁平した安定構造が知られている。最近、液相中で多層カーボンナノチューブから内層を引き抜く方法により、高品質な扁平したカーボンナノチューブが得られている。また、アニールしたグラファイトにおいて、閉じた端とAA積層した2層グラフェンからなる構造が報告されている。これら、扁平したカーボンナノチューブと閉じた端を持つ2層グラフェンは理論的に同じモデルを用いて解析できる。また、これまでの研究により1層、2層グラフェン境界の電気伝導は谷分極し、バレーフィルタとなることを示してきた。

一方、グラフェンに代表される層状物質の凝集力はファンデアワールス力として説明されており機械的な加圧や層間への物質挿入による変更が可能である。従来、高強度レーザー照射により凝集系の結合破壊や層状構造の解離が起こることはよく知られている。

2. 研究の目的

本研究では、グラフェンなどトポロジカルに特異な2次元系の電子状態など量子物性を理論的に研究し、メソスコピック現象の解明を目的とする。特に、扁平したカーボンナノチューブは、グラフェン・リボンに比べ、端構造にダングリングボンドなど揺らぎのない新たな量子細線として注目される。そこで、2層グラフェンとカーボンナノチューブの中間の構造を持ち、ダ

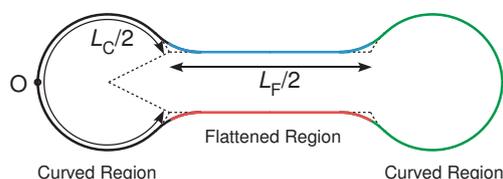


図1: 扁平したカーボンナノチューブの模式図

ングリングボンドのない量子細線としてその電子状態を明らかにする。1層、2層グラフェン境界で谷分極伝導を予言したこれまでの研究を進展させ、多層グラフェンの原子層境界におけるバレー分極伝導の層数依存性、境界の結晶構造依存性を明らかにする。さらに、光学フォノン励起による極性を持つ層状材料(ヘキサゴナル窒化ホウ素)の層間距離変調を探索し、原子層材料の新規物質相実現の理論的予言を目的とする。

3. 研究の方法

有効質量方程式の方法を用いて、扁平したカーボンナノチューブの電子状態を調べる。扁平したカーボンナノチューブは、ナノチューブから出発し、層間の相互作用を取り入れるモデルで取り扱う。一方、閉じた端を持つ2層グラフェンと見なすこともできる。そこでは層間相互作用がある2層グラフェンの中央部分と、曲率がある単層グラフェンの端部分を境界条件で接続する。同様に、多層グラフェンの層欠陥における境界条件を有効質量近似で導く。これらの電子状態および電気伝導を有効質量近似の範囲で調べる。また、時間依存密度汎関数法を用いた数値シミュレーションにより、レーザーを照射した原子層物質のダイナミカルな挙動を調べる。

4. 研究成果

以下に主な研究成果を概説する。

(1) 扁平したナノチューブを有効質量近似の方法で取り扱った。有効質量近似で面間の相互作用は有効ポテンシャルとして表されるが、そのフーリエ変換の最大項だけ考えても、良い近似となっている事を示した。図2に有効ポテンシャルの最大項のカイラル角依存性を示す。ここでナノチューブの円周の長さ L はほぼ一定である。有効ポテンシャルの谷間成分はジグザグ型のナノチューブで非常に大きくカイラル角と共にすぐに減衰する。一方谷内成分は肘掛椅子型付近で大きく比較的ゆっくり減衰するが、カイラルナノチューブでは両者とも無視できるほど小さい。

これに対応して電子状態はカイラルナノチューブでは層間相互作用の効果は非常に小さくエネルギー分散は元のナノチューブとほとんど変わらない。一方、肘掛け椅子型およびジグザグ型

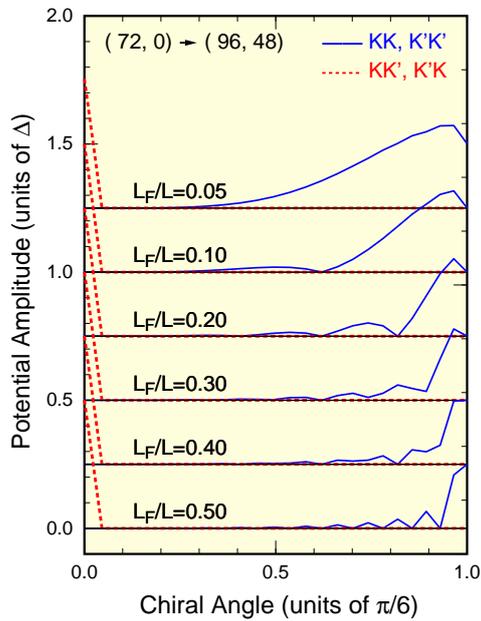


図 2: 有効ポテンシャルのカイラル角依存性

ナノチューブが扁平した場合、扁平した領域の構造によりエネルギー分散は大きく変化する。(2) 後者を詳しく調べるため、扁平したカーボンナノチューブを閉じた端を持つ 2 層グラフェンと見なした解析を行った [1]。2 層のずれを変えたときのエネルギー分散の大きな変化は、2 層グラフェンのバンド構造の変化に対応している。ほぼ線形の分散関係が、AA 積層と半周期構造の肘掛け椅子型のカーボンナノチューブ、そして AA 積層した金属的ジグザグ型ナノチューブの場合に示された。それ以外の場合は、扁平したカーボンナノチューブの分散関係は 2 層グラフェンのエネルギーを量子化したものとして理解された。閉じた端での主要な波動関数の接続がこの量子化条件を決定的する。

一例として、肘掛け椅子型のカーボンナノチューブが AA 積層するよう扁平した場合の電子状態を図 3 に示す。ほぼ線形の分散関係は、2 層グラフェンの場合と異なり図の左側だけに現れ、右側の対応する状態は境界条件を満たさない。また、平らな領域の長さにより、ほぼ線形の分散関係は波数方向に AA 積層の $-\gamma_1/\gamma$ からカーボンナノチューブの 0 までシフトする。

(3) 層数の異なる Bernal 積層した多層グラフェン間の境界における電子の透過を有効質量方程式の方法を用いて調べた。単層-2 層グラフェン境界で示された谷分極伝導は、 N 層と $N+1$ 層グラフェン境界においても示され、層数の偶奇性に対応した電気伝導度の振動を示すが、そ

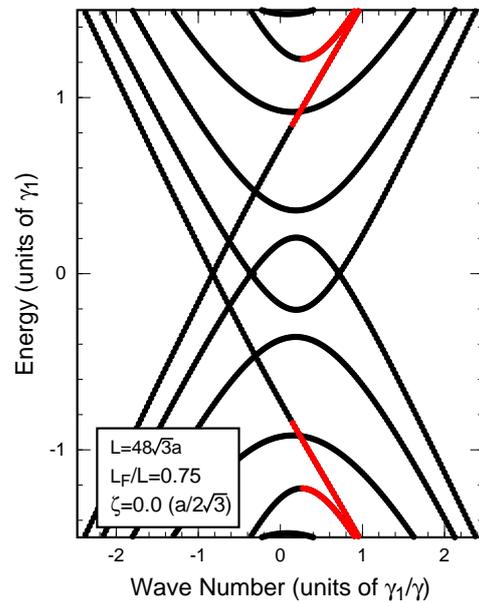


図 3: 肘掛け椅子型のカーボンナノチューブが AA 積層するよう扁平した場合の K 点付近の電子状態例。

の振動は層数の増加と共に小さくなる。多層グラフェンの谷分極伝導は、境界の原子構造に非常に強く依存し、ジグザグ型で強く肘掛け椅子型で弱いことを示した。

(4) グラフェンのバレーホール伝導率を自己無撞着ボルン近似により調べた。バレーホール伝導率は不純物ポテンシャルがあるときに増強され、大きな乱れがあっても観測が期待されゼロエネルギー付近に 2 重ピークとして現れる。この事を電場をかけた 2 層グラフェンおよびギャップの開いた単層グラフェンの場合について示した。

(5) 時間依存密度汎関数法を用いたシミュレーションにより、電子励起を引き起こす周波数に近い周波数を持つ光を定常的に照射し、原子核周りの電子雲の振動を誘起することにより、希ガス原子間の動的な双極子引力を増強できることを理論的に示した。さらに、その考えを電子励起の代わりにフォノン励起に適用することで、極性を持つ層状材料(ヘキサゴナル窒化ホウ素)に光学フォノンを誘起することで、各層に動的な双極子を発生し、層間引力増強にいたる可能性を見出した。この研究は 2 次元新物質における層状距離制御の新たな方法として赤外レーザー照射を提唱し、実験的研究の新たなテーマを提供するものである。

(6) グラフェンナノリボンの光物性の再検討も行った。従来の理論的研究では光吸収スペクトルと言った静的な性質が主であったが、光を入

射した際の光電場のグラフェンナノリボン付近での動的変調などを主に調べた。シミュレーションでは、紫外光がグラフェンナノリボンを通ると、その強度がテラヘルツ周期で変調されることを示した。変調された紫外光を光伝導特性を持つ半導体に当てると半導体内にテラヘルツ周期で変調された光電流が流れるため、それをアンテナに流すとテラヘルツ波の発振が可能になると予想した。これにより、有機物質の特定や生体観察などに利用できるコンパクトなテラヘルツ波発振素子を提案し、特許を出願した。

<引用文献>

[1] T. Nakanishi and T. Ando: Phys. Rev. B, submitted.

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 11 件)

1. Masaki Noro and Tsuneya Ando, “Weak-field Hall Effect in graphene with long-range scatterers”, J. Phys. Soc. Jpn 85, (2016) 014708-1-13. 査読有.
DOI: 10.7566/JPSJ.85.014708
2. Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando, “Effective-mass theory of collapsed carbon nanotubes”, Physical Review B 91, (2015) 155420-1-16. 査読有.
DOI: 10.1103/PhysRevB.91.155420
3. Tsuneya Ando, “Theory of valley Hall conductivity in graphene with gap”, J. Phys. Soc. Jpn 84, (2015) 114705-1-12. 査読有.
DOI: 10.7566/JPSJ.84.114705
4. Tsuneya Ando, “Theory of valley Hall conductivity in bilayer graphene”, J. Phys. Soc. Jpn 84, (2015) 114704-1-10. 査読有.
DOI: 10.7566/JPSJ.84.114704
5. Hong Zhang, Yoshiyuki Miyamoto, X. Cheng, and Angel Rubio, “Optical Field Terahertz Amplitude Modulation by Graphene Nanoribbons”, Nanoscale, 7 (2015) 19012-19017. 査読有.
DOI: 10.1039/c5nr05889a

6. Yoshiyuki Miyamoto, Hong Zhang, Takehide Miyazaki, and Angel Rubio, “Modifying the Interlayer Interaction in Layered Materials with an Intense Infrared Laser”, Phys. Rev. Lett., 114 (2015) 116102-1-5. 査読有.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.116102-5
7. Yoshiyuki Miyamoto, Takehide Miyazaki, Angel Rubio, and Hong Zhang, “Photo-induced strengthening of weak bonding in noble gas dimers”, Appl. Phys. Lett., 104 (2014) 201107-1-4. 査読有.
DOI: 10.1063/1.4875108
8. Tsuneya Ando, “Bilayer graphene with long-range scatterers: diamagnetism and weak-field Hall effect”, Physica E 58, (2014) 6-15. 査読有.
DOI: 10.1016/j.physe.2013.11.015
9. Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando, “Even-odd oscillation and valley polarization of transmission between multilayer graphenes”, AIP Conference Proceedings, 1566 (2013) 113-114. 査読有.
DOI: 10.1063/1.4848311
10. Hong Zhang, Yoshiyuki Miyamoto, and Angel Rubio, “Laser-induced preferential dehydrogenation of graphane”, Phys. Rev. B 85 (2012) 201409(R)-1-4. 査読有.
DOI: 10.1103/PhysRevB.85.2011409
11. Hong Zhang, Yoshiyuki Miyamoto, and Angel Rubio, “Ab initio Simulation of Helium-Ion Microscopy Images: The Case of Suspended Graphene”, Phys. Rev. Lett., 109 (2012) 265505-1-4. 査読有.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.265505

[学会発表] (計 43 件)

1. “Effective-mass theory for collapsed carbon nanotubes and bilayer graphene with closed edges”, [Invited] T. Nakanishi, CCTN16: 11th International Symposium on Computational Challenges and Tools

- for Nanotubes, The University of Vienna, Vienna, Austria, 2016.8.13.
2. “Electronic states of collapsed carbon nanotubes: Displaced bilayer graphene with closed edges”, T. Nakanishi and T. Ando, NT16 The Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, The University of Vienna, Vienna, Austria, 2016.8.7-8.12.
 3. “Boundary between mono- and bi-layer graphene as a valley filter”, T. Nakanishi and T. Ando, International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, USA, 2015.12.1.
 4. “Band gap due to inter-wall interaction in flattened carbon nanotubes”, T. Nakanishi and T. Ando, International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, USA, 2015.12.2.
 5. “Topological transport phenomena in graphene and related system”, [Invited] T. Ando, International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, USA, 2015.11.29-12.4.
 6. “Electronic states in collapsed carbon nanotubes: Dependence on tube chirality and displacement”, T. Nakanishi and T. Ando, NT15 The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Toyoda Auditorium Complex, Nagoya, 2015.6.30.
 7. “Theory of topological Hall effect in graphene with gap”, [Invited] T. Ando, Symposium “Recent Advances in Semiconductor Nanostructures,” Salle Jean Jaures, Ecole Normale Supérieure, Paris, France, 2015.4.3.
 8. 「グラフェンの電子状態と電気伝導」, [チュートリアル講演] 安藤 恒也, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 東海大学湘南キャンパス, 2015.3.11-14.
 9. “Effective-mass theory of flattened carbon nanotubes as bilayer graphene with closed edges”, T. Nakanishi and T. Ando, APS March Meeting 2015, San Antonio, Texas, USA, 2015.3.6.
 10. “Optical Field Enhancement by Semiconducting Graphene Nanoribbons”, Y. Miyamoto and H. Zhang, APS March Meeting 2015, San Antonio, Texas, USA, 2015.3.2-6.
 11. “Electronic States of Flattened Carbon Nanotubes: Effects of tube chirality and displacement”, 中西 毅, 安藤 恒也, 第 48 回フラレン・ナノチューブグラフェン総合シンポジウム、東京大学, 2015.2.22
 12. 「扁平した単層カーボンナノチューブの電子状態」, [招待講演]中西 毅, 量子物理学・ナノサイエンス第 107 回セミナー、東工大 2014.10.27.
 13. “Numerical Calculation of Electronic States in Collapsed Carbon Nanotubes”, T. Nakanishi and T. Ando, Computational Science Workshop 2014 (CSW2014), Tsukuba, 2014.8.20.
 14. “Collapsed Carbon Nanotubes as Bilayer Graphene with Closed Edges”, T. Nakanishi and T. Ando, ICPS2014 32nd international conference on physics of semiconductor, Austin USA, 2014.8.14.
 15. 「つぶれた単層ナノチューブ:閉じた端を持つ 2 層グラフェンとして」, 中西 毅, 安藤 恒也, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学, 愛知, 2014.9.7.
 16. “Quantum transport in carbon nanotubes”, “Exitons in carbon nanotubes”, “Magnetic response and phonon anomaly in graphene”, “Exotic transport properties of graphene”, [Invited] T. Ando, The 2nd von Klitzing Lecture, Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China, 2014.6.18
 17. 「つぶれた単層ナノチューブの電子状態」安藤 恒也,中西 毅, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学, 徳島, 2013.9.25.

18. “Chiral electrons in graphene: From diamagnetism to transport”, [Invited] T. Ando, The 5th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2013), 東工大蔵前会館, 東京, 2013.9.10-13.
19. “Electronic States in Flattened Carbon Nanotubes with Effective-Mass Approximation“ 中西 毅, 安藤 恒也, 第 43 回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム, 東北大学 宮城, 2013.9.5-7.
20. “Theory of Dirac electrons in graphene: Minimum conductivity and weak-field Hall effect”, [Invited] T. Ando, The 12th Asia Pacific Physics Conference of AAPPS, 幕張メッセ, 千葉, 2013.7.14-19.
21. “Symposium on Quantum Hall Effects and Related Topics”, [Invited] T. Ando, Max Planck Institut fuer Festkoerperforschung, Stuttgart, Germany, 2013.6.26-28.
22. “Theory of environment effects on excitons in carbon nanotubes”, [Invited] T. Ando, S. Uryu, Y. Tomio, and H. Suzuura, 5th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON2013), Santa Fe, NM, USA, 2013.6.16-22.
23. “Theory of chiral electrons in graphene and nanotubes”, [Invited] T. Ando, International Symposium on Nanoscience and Quantum Physics, The International House of Japan, Tokyo, 2012.12.17-19
24. 「平らなカーボンナノチューブの有効質量理論と電子状態」中西 毅, 安藤 恒也, 日本物理学会 2012 年秋季大会, 横浜国立大学常盤台キャンパス, 神奈川, 2012.9.21
25. “Effect of Boundary Structure on Conductance between Multilayer Graphenes”, T. Nakanishi and T. Ando, ICPS2012 31st international conference on physics of semiconductor, ETH, Zurich, Switzerland, 2012.7.29-8.3

26. “Electronic states in flatten carbon nanotubes and boundary between monolayer and bilayer graphene”, T. Nakanishi, CNTNE2012 (International Conference on Carbon Nanotube Nano-Electronics 2012), Hotel Rubura Ohzan, Nagoya, Japan, 2012.6.11-6.13
27. “Theory of Dirac electrons in graphene”, [Invited] T. Ando, 2012 MRS Spring Meeting, Moscone West Convention Center, San Francisco USA, 2012.4.9-13.

〔産業財産権〕 出願状況 (計 1 件)

名称：テラヘルツ発振素子

発明者：宮本良之

権利者：宮本良之

種類：特許

番号：2015-024271

出願年月日：2015 年 02 月 10 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

「グラフェンナノリボンによる紫外光のテラヘルツ変調」

http://www.aist.go.jp/aist-j/press_release/pr2015/pr20151027_2/pr20151027_2.html

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

中西 毅 (NAKANISHI, Takeshi)

産業技術総合研究所・機能材料コンピューテーション
ナルデザイン研究センター・主任研究員

研究者番号：00301771

(2) 研究分担者

安藤 恒也 (ANDO, Tsuneya)

東京工業大学・理工学研究科・特命教授

研究者番号：90011725

(3) 連携研究者

宮本 良之 (MIYAMOTO, Yoshiyuki)

産業技術総合研究所・機能材料コンピューテーション
ナルデザイン研究センター・チーム長

研究者番号：70500784