

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390008

研究課題名(和文) 基板によりグラフェンに誘起される物性のシミュレーション

研究課題名(英文) Simulation of physical properties of graphene induced by substrates

研究代表者

齋藤 峯雄 (Saito, Mineo)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：60377398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：基板がグラフェンに有益な物性を発現させるかについて研究を行った。とくに、Ni 基板上の多層グラフェンを研究した結果、基板直上のグラフェンが基板の影響を強く受け、グラフェン単独では極めて小さいスピン軌道相互作用が無視できなくなるを見いだした。さらに、ラシュバ効果の発現等が期待できることを明らかにした。この知見は、今後グラフェンのスピントロニクス応用を考える上で重要である。

研究成果の概要(英文)：We studied how useful physical properties of graphene are induced by substrates. In particular, we find that the spin-orbit interaction which is very small in the free standing graphene is enhanced in the graphene layer which is the nearest to the Ni substrate. As a result, the Rashba effect becomes large. This finding is useful for the spintronics application of graphene.

研究分野：計算物性

キーワード：グラフェン スピン分極 スピン軌道相互作用 ファンデルワールスカ

1. 研究開始当初の背景

グラフェンはカーボンナノチューブと並び、ナノエレクトロニクス及びスピントロニクス材料として注目を集めている。それゆえ、グラフェンの電子構造に関する研究はこれまでに多くなされているが、基板がグラフェンの電子状態に与える影響についての知見は十分ではない。デバイス構造を考えた場合、基板が炭素材料に与える影響を明らかにする必要がある。基板の影響により、グラフェンに有用な物性が発現する可能性があり、本研究では、基板が誘起する物性について研究を行う。

2. 研究の目的

デバイス構造においてグラフェンの電子物性は、基板の影響を強く受ける。本研究は、この影響により、有用な物性が発現するとの立場から行う。とくに、スピントロニクス応用を考えた場合、スピン軌道相互作用の影響を考える必要がある。グラフェンは軽い元素である炭素原子からなり、それ自体に対して、スピン軌道相互作用の影響は極めて小さい。しかしながら、重い元素からなる基板を用いれば、グラフェンにおけるスピン軌道相互作用の影響が強まると予想される。そこで、重い元素からなる金属基板上でのグラフェンにおいて、スピン軌道相互作用の影響により有用な電子物性が発現する可能性を調べる。本研究は、基礎科学の立場からデバイス構造におけるグラフェンの物性変化を明らかにし、将来のナノデバイス、スピントロニクス応用において、どのような基板が好ましいかの情報を提供するものである。

3. 研究の方法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算により、基板上グラフェンの物性を明らかにする。とくに、スピン軌道相互作用を取り入れた fully-relativistic な計算を行い、グラフェンのスピントロニクス応用に関する研究を行う。この計算は OpenMX コードを用いる。

4. 研究成果

(1) 強磁性 Ni 基板上多層グラフェンの電子状態につき、スピン軌道相互作用を考慮した相対論的第一原理計算により調べ有用な知見が得られた。さらに、Ni 基板上 5 層グラフェンについて計算を行った。部分状態密度の解析から、Ni 直上のグラフェンの電子状態は、Ni 基板より、非常に大きな影響を受けるが、それ以外のグラフェン層では、影響が小さい事が分かった。ただし、電子の移動により、Ni 基板に近い層ほど、電子がドーピングされる事が分かった。このような知見は、今後複数層グラフェンのデバイス応用に対して重要と考える。

(2) 次に、Ni 基板上のグラフェンについて、相対論的第一原理計算を実行し、スピン軌道

相互作用を考慮しグラフェンの磁性について詳しく調べた。複数層のグラフェンにおいて、Ni 基板直上のグラフェン層の A 副格子と B 副格子では、スピンの方向が逆であり、反強磁性的スピン配置となっていることが明らかになった。いっぽう、2 層目以降では、Ni の影響は小さくなり、部分状態密度は、非磁性のグラフェンの状態密度に近づく事が分かった。

Ni 基板が直上のグラフェン層にのみ強い影響を与えることに鑑み、Ni 直上 1 層グラフェンにつき、スピン軌道相互作用の影響を調べた。この系では、Ni 基板からの影響により、スピン分裂が起こる。スピン軌道相互作用を入れた計算と入れない計算を行い、この系の Rashba 分裂を明らかにした。これまでの実験的研究では、大きな Rashba 効果と小さい Rashba 効果がそれぞれ観測され、その違いがどのような原因で生じるのかは不明であった。本研究の結果は、小さい Rashba 効果を支持した。

軽い元素である炭素原子からなるグラフェンでは、スピン軌道相互作用の影響は極めて小さい。本研究より、重い元素からなる基板を用いれば、基板直上のグラフェン層においてスピン軌道相互作用の影響が強くなる事が示された。この知見は、今後グラフェンのスピントロニクス応用を考えた場合有用である。

(3) ズグザグエッジを持つ多層グラフェンナノリボンの電子状態計算を行った。リボン両端のエッジでは、反対方向のスピンを持ち、層間の相互作用は、強磁性的である事が分かり、全系は反強磁性である事が分かった。この系にキャリアを注入すると、全系が強磁性となる事を発見した。キャリアの注入によりグラフェンナノリボンの磁性を制御できることを示した意義は大きい。(1) の研究成果を鑑みると、適切な基板の選択により、キャリアの注入が可能ではないかと期待される。従って、基板の選択により、磁性が制御できる可能性がある。

(4) また、多層グラフェンにおいて、アルカリ金属元素を導入した場合に超伝導を示すかどうかを調べるため、密度汎関数理論に基づく計算を行った。グラファイトにおいては、層間に K などの電子供与体を挿入すると、超伝導体となることが示されている。この際、層間に大きな振幅を持つ、層間状態がフェルミ面を横切っていることが超伝導を引き起こすと考えられている。2 層グラフェンに Li を挿入した場合、このような状態のエネルギーはフェルミエネルギーよりも大きく、ある程度の転移温度を持つ超伝導体とはならないと予想される。しかし、不活性な分子を挿入するなどして、層間距離を広げると超伝導体となる可能性を理論計算の結果より示した。本研究全体を通し、フリースタンディングなグラフェンに様々な形で、摂動を与えることで、有用な物性が生じる

可能性を示した。

(5) 本研究で対象としている系では、ファンデルワールス相互作用を精密に取り入れないと信頼性の高い構造計算ができないが通常の密度汎関数法では、この相互作用を正確に取り入れるのが難しかった。そこで、通常の LDA 計算の他、Grimme (DFT-D2)の方法および Williams の方法を用いファンデルワールス力を取り入れた計算を行った。層間距離の最適化により、様々な環境において層間距離がどのようなものであるかを調べた。とくに、多層グラフェンにおいて、層数に応じた層間距離に関して検討した。

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 14 件)

I. Sugita and M. Saito, Spin-Polarized First-Principles Calculation of Momentum Densities of Fe, J. Phys. Conf. Ser., 査読有, 791, 2017, pp.012037(1)-012037(4)
<http://10.1088/1742-6596/791/1/012037>

M. A. U. Absor, H. Kotaka, F. Ishii and M. Saito, Strain-Controlled Spin Splitting Band of Monolayer WS₂, Phys. Rev. B, 査読有, 94, 2016, pp.115131(1)-115131(6)
<http://10.1103/PhysRevB.94.115131>

Sholihun, F. Ishii, and M. Saito, First-Principles Calculations of Multivacancies in Germanium, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55, 2016, pp.11301(1)-11301(5)
<http://10.7567/JJAP.55.011301>

M. A. Absor, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, Spin-Split Bands of Metallic Hydrogenated ZnO(10-10) Surface: First-Principles Study, AIP Advances, 査読有, 6, 2016, pp. 25309(1)-25309(7)
<http://10.1063/1.4942104>

M. A. Absor, F. Ishii, H. Kotaka, and M. Saito, Persistent Spin Helix on a Wurtzite ZnO (10-10) Surface: First-Principles Density Functional Study, Appl. Phys. Express, 査読有, 8, 2015, pp. 73006(1)-73006(3)
<http://10.7567/APEX.8.073006>

Sholihun, M. Saito, T. Ohno, and T. Yamasaki, Density-Functional Theory-Based Calculations of Formation Energy and Concentration of the Silicon Monovacancy, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54, 2015, 04301(1)-04301(4)

<http://10.7567/JJAP.54.041301>

M. Nishida, F. Ishii, and M. Saito, Magnetism-Driven Electric Polarization of Multiferroic Quasi-One-Dimensional CA₃CoMnO₆: First-Principles Study Using Density Functional Theory, J. Phys. Soc. Jpn., 査読有, 83, 2014, 124711(1)-124711(5)
<http://10.7566/JPSJ.83.124711>

P. Lubis and M. Saito, Band Gap Design of Thiophene Polymers Based on Density Functional Theory, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, 2014, 71602(1)-71602(7)
<http://10.7567/JJAP.53.071602>

J. Lin, T. Yamasaki, and M. Saito, Spin Polarized Positron Lifetimes in Ferromagnetic Metals: First-Principles Study, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53, 2014, pp.053002(1)-053002(4)
<http://10.7567/JJAP.53.053002>

M. A. U. Absor, H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, Tunable Rashba Effect on Strained ZnO: First-Principles Density-Functional Study, Appl. Phys. Express, 査読有, 7, 2014, pp. 053002(1)-053002(4)
<http://10.7567/APEX.7.053002>

M. A. Adhib, H. Kotaka, F. Ishii, and M. Saito, Tunable Rashba Effect on Strained ZnO: First-Principles Density Functional Study, Appl. Phys. Express, 査読有, 7, 2014, 053002(1)-053002(4)
<http://10.7567/APEX.7.053002>

J. Lin, T. Yamasaki, and M. Saito, Spin Polarized Positron Lifetimes in Ferromagnetic Metals: First-Principles Study, 査読有, 53, 2014, pp. 053002(1)-053002(4)
<http://10.7567/JJAP.53.053002>

K. Sawada, F. Ishii, and M. Saito, First-Principles Study of Carrier-Induced Ferromagnetism in Bilayer and Multilayer Zigzag Graphene Nanoribbons, Appl. Phys. Lett., 査読有, 104, 2014, pp.14311(1)-14311(3).
<http://10.1063.1.4870766>

A. Setiadi, M. S. Alam, F. Muttaqien, and M. Saito, Hydrogen Adsorption in Capped Armchair Edge (5,5) Carbon Nanotubes, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52, 2013, pp.125105(1)-125105(5)
<http://10.7567/JJAP.52.125105>

〔学会発表〕(計 39 件)

見波将, 齋藤峯雄, 石井史之, 初田浩義, 小口多美夫, GaN 中ミュオニウムの超微細構造: 第一原理計算、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 15 日、金沢大学

杉田到, 齋藤峯雄, 強磁性体における運動量密度の第一原理計算、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年 9 月 14 日、金沢大学

齋藤峯雄, GaN 中ミュオニウムにおける超微細構造の第一原理計算、超低速ミュオンが拓く科学シンポジウム、2016 年 8 月 27 日、いばらき量子ビーム研究センター

M. Minami, M. Saito et al., Hydrogen in GaN: First-principles calculation, International USMM & CMSI Workshop: Frontiers of Materials and Correlated Electron Science- from Bulk to Thin Films and Interfaces, 2016 年 1 月 6 日、東京大学

杉田到, 齋藤峯雄, 結晶における電子運動量密度の第一原理計算, 第 29 回分子シミュレーション討論会、2015 年 12 月 1 日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター

見波将, 齋藤峯雄, GaN 中ミュオニウムにおける超微細構造定数の計算, 第 29 回分子シミュレーション討論会、2015 年 12 月 1 日、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター

Moh. Adhib Ulil Absor, Fumiyuki Ishii, Hiroaki Kotaka, and Mineo Saito, Hydrogen induced anisotropic Rashba effect on ZnO (10-10) surface: First-principles density-functional study, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 18 日、関西大

Sholihun, Fumiyuki Ishii, and M. Saito, Comparative study of multivacancies in silicon and germanium: First-principles study, 日本物理学会 2015 年秋季大会、2015 年 9 月 16 日、関西大

Moh Adhib Ulil Absor, Fumiyuki Ishii, Hiroaki Kotaka, and Mineo Saito, Spin texture of the persistent helix on the wurtzite ZnO (10-10) surface: First-principles study, 日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 24 日、早稲田大学

Sholihun, Mineo Saito, First-Principles Calculations of Mutivacancies in Germanium, 日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学

河渡祐里子, 齋藤峯雄, シリセンにおける水素不純物の電子状態計算、日本物理学会第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学

白尾巧輔, 河渡祐里子, Dinan Andiwijaya Kusuma, 石井史之, 齋藤峯雄, GaN 中不純物の電子構造計算、日本物理学会、第 70 回年次大会、2015 年 3 月 23 日、早稲田大学

西田実穂, 石井史之, 小鷹浩毅, 齋藤峯雄, 人工超格子 (LaAlO_3) $_n/(\text{ATiO}_3)_n$ (A=Sr, Pb, Ba) における電気分極と電子状態の基板依存性の第一原理計算、

日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 09 月 9 日、中部大学

Moh Adhib Ulil Absor, Hiroki Kotaka, Fumiyuki Ishii, and Mineo Saito, Rashba effect on clean and hydrogenated ZnO (10-10)non-polar surface: First-principles study, 日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 09 月 09 日、中部大学

Patricia Lubis and Mineo Saito, Band gap of polythiophene Derivatives: First-principles study, 日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 09 月 09 日、中部大学

Sholihun, Mineo Saito, Vibrational Effect on the Concentration of Silicon Monovacancies, 日本物理学会 2014 年秋季大会、2014 年 09 月 07 日、中部大学

水田耀ピエール, 石井史之, 酸化物界面における熱電効果の第一原理計算、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 29 日、東海大学

水田耀ピエール, 石井史之, 酸化物界面における熱電効果の第一原理計算、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 29 日、東海大学

西田美穂, 石井史之, 大西峰志, 小鷹浩毅, 齋藤峯雄, $\text{LaMO}_3/\text{SrTiO}_3$ (M=Al, Mn) の第一原理計算: 面方位と基板依存性、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

Patricia Lubis and Mineo Saito, First principles calculations of thiophene derivatives, 日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

② Moh Adhib Ulil Absor, Hiroki Kotaka, Fumiyuki Ishii, and Mineo Saito, Tunable Rashba spin rotation of strained ZnO: First-principles density functional study, 日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

② 伊藤諭史, 齋藤峯雄, 石井史之, Ni 基板上グラフェンの電子状態計算、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

③ 石井史之, 小鷹浩毅, 遷移金属酸化物表面・界面における磁性不純物とラシュバ効果の第一原理計算、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

④ 加藤毅大, 小鷹浩毅, 石井史之, 第一原理計算による遷移金属酸化物トポロジカル絶縁体の探索、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 28 日、東海大学

⑤ Sholihun and Mineo Saito, Density Functional Theory Calculation of the Free energy of the Silicon Vacancy, 日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 27 日、東海大学

⑥ 富田涼介, 大嶋寛之, 齋藤峯雄, 六員環構造を持つ層状物質の電子状態計算、日本物理学会 第 69 回年次大会、2014 年 03 月 27 日、東海大学

⑳ 林建波, 齋藤峯雄, Density functional theory calculation of positron annihilation in ferromagnetic metals, 日本物理学会 第69回年次大会, 2014年03月27日, 東海大学

㉑ 齋藤峯雄, スラブ系の電子状態計算の開発と応用, 物性研スパコン共同利用・CMSI 合同研究会, 2013年12月12日, 東京大学

㉒ Takashi Onishi, Fumiyuki Ishii, Hiroki Kotaka, Mineo Saito, Ab initio study of electric polarization and spin textures in ATiO_3 (A=Pb,Ba) with structural phase transition, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013年11月20日, 神戸コンベンションセンター

㉓ Patricia Lubis, Mineo Saito, Band Gap Design of Thiophene Polymer Based on The Density Functional Theory, 2013年11月19日, 神戸コンベンションセンター

㉔ Miho Nishida, Fumiyuki Ishii, Hiroki Kotaka, Mineo Saito, First-Principles Study of Artificial Superlattice $(\text{LaMnO}_3)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013年11月19日, 神戸コンベンションセンター

㉕ Kiyotaka Fujino, Mineo Saito, First principles calculation of the PCBM on the TiO_2 anatase (001) surface, 3rd International Conference on Molecular Simulation, 2013年11月18日, 神戸コンベンションセンター

㉖ 林建波, 齋藤峯雄, Spin-polarized positron lifetimes in ferromagnetic metals: First-principles study, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月27日, 徳島大学

㉗ 西田美穂, 石井史之, 齋藤峯雄, 小鷹浩毅, 人工超格子 $(\text{LaMnO}_3)_m/(\text{SrTiO}_3)_n$ の第一原理計算, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月27日, 徳島大学

㉘ 水田耀ピエール, 石井史之, ベリー曲率が寄与する熱電効果: 二次元電子系の場合, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月27日, 徳島大学

㉙ 大西峰志, 石井史之, 小鷹浩毅, 齋藤峯雄, BaTiO_3 の構造相転移過程におけるスピン分裂の第一原理計算, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月26日, 徳島大学

㉚ Moh Adhib Ulil Absor, Fumiyuki Ishii, Mineo Saito, Spin texture in strained ZnO : A first principles study, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月26日, 徳島大学

㉛ 石井史之, 小鷹浩毅, 空間反転対称性の破れた系におけるワイル点近傍のスピン分裂, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年09月26日, 徳島大学

㉜ Patricia Lubis, Mineo Saito, Density Functional Study for Band Gap Design of Thiophene Derivatives, 日本物理学会 2

013年秋季大会, 2013年09月25日, 徳島大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://cphys.s.kanazawa-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 齋藤 峯雄
(SAITO Mineo)

金沢大学・数物科学系・教授
研究者番号: 60377398

(2) 研究分担者 石井 史之
(ISHII Fumiyuki)

金沢大学・数物科学系・準教授
研究者番号: 20432122