

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310094
 研究課題名（和文） 第一原理計算手法を用いたナノグラフェン・デバイスの理論設計
 研究課題名（英文） Theoretical design of nano-graphene devices by the first-principles simulations
 研究代表者
 草部 浩一 (KUSAKABE KOICHI)
 大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
 研究者番号：10262164

研究成果の概要（和文）：微細構造形成が可能なナノグラフェンの特異なフェルミ面効果であるエッジ状態の物理に基づき、密度汎関数理論を含む第一原理計算理論に基づく有効理論により、ナノグラフェン伝導素子の伝導特性を理論的に解明した。伝導チャンネルのエッジ形状を電極接合界面やナノグラフェン・基板間界面の活用によって制御すると、素子特性を大きく制御できる。さらに、外部静電磁場印加や化学種の導入、接合面形成により素子を形成・制御する方法を提案した。

研究成果の概要（英文）：Based on the physics of the edge states appearing as a unique Fermi-surface effect of nanographene microscopically fabricated, we analyzed conduction properties of nanographene devices theoretically, using effective theories given by the first-principles calculation scheme including the density functional theory. We have found that characteristics of devices are controlled, when edge structures of nanographene forming conduction channels are modified by utilizing controlled formation of graphene-electrode interfaces and graphene-substrate interfaces. We have proposed methods to control graphene devices by utilization of applied static electro-magnetic field, introduction of chemical species, and interface formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

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 ・ マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノデバイス造形、ナノグラファイト、FET

1. 研究開始当初の背景

炭素材料を用いた次世代エレクトロニクス素子の開発研究が、グラフェン構造の活用

を目的として急展開を見せた。これは、グラフェン構造における量子ホール効果の観測が契機を与えているが、1990年代から我が国では原子スケールでのナノグラフェン

構造の活用と制御が目指されていた。その一つが、1996年の藤田・若林・中田・草部によるエッジ状態の物理であった。2005年に水素終端の同定を行った実験的証明が榎・小林・福井・草部・鎗木によりなされた。このナノメータスケール・グラフェンを用いれば、炭素ナノチューブで困難な微細化を行って量子伝導素子形成が可能である。

我々のグループは、グラファイト・エッジ状態の物理がグラフェンの磁性・伝導特性にどのように現れるかを、グラフェンリボン構造を用いて、世界で初めて明らかにした。この成果は、基盤研究B「ナノ炭素磁性体の理論設計」(代表・草部浩一)に引き継がれた。特定領域研究「新しい密度汎関数法に基づく有効多電子理論の開発」(分担：草部浩一)による多配置参照密度汎関数理論の開発も加えて、グラフェン複合構造での諸物性解析へと繋げることが可能となっていた。

2. 研究の目的

デバイス形成を行ったグラフェン構造を、第一原理電子状態計算による解析にのせ、電界印加下での電子状態計算、伝導度解析計算に加えて、電子相関効果発生の特定と磁気伝導特性解析までの理論解析手法を用いて、以下の課題を検討することを目的とした。

- (1) グラファイト上のナノグラフェンにおけるエッジ状態評価
 - (2) FET構造を形成したナノグラフェンにおける電界効果ドーピングと励起状態解析
 - (3) 金属ブレイクジャンクション上に配置したナノグラフェンの伝導度解析
 - (4) ナノグラフェン・複合構造の物性解明
 - (5) FET構造における材料選定と性能評価
- 一種の有機系デバイスでありかつ制御された伝導 π 電子系を与えるナノグラフェンを、スピン・エレクトロニクス用のトランジスタ素子として活用する方法を理論的に与え、その特性予測結果までを提供することを目的とした。

3. 研究の方法

ナノグラフェン・デバイスの理論設計では、物質構造の決定に基づいた理論設計が必須となる。そのため、次の研究展開を図った。

- (1) グラフェン構造と電極、基板との接合自体がナノグラフェン形成に利用できるデバイス構造形成手法となりうる。この構造予測に必要とされる、第一原理電子状態計算手法の開発から応用までの研究を行った。
- (2) グラフェンのフェルミ準位近傍の電子状態は、炭素ネットワークのトポロジーに大きく依存することが知られている。炭素原子が作る格子構造による電子状態変化を正確に

取り扱う事のできる強結合模型を用いて、解析を進めた。コンダクタンス、電流分布、電子波の振舞を、再帰グリーン関数法によって解析した。

4. 研究成果

ナノグラフェン構造を活用した電子デバイスの設計を、新たに作成された第一原理理論シミュレーションの方法によって機能予測することで行なった。

(1) グラファイト上のナノグラフェンにおけるエッジ状態評価を可能とするのが、新型のファンデルワールス密度汎関数理論(vDW-DFT)と多配置参照密度汎関数法(MR-DFT)である。我々は、vDW-DFTの高速化手法を発表した。また、炭素系に適用してスピン構造を特定出来るMR-DFT手法を開発し、新しい変分原理を導出した。

(2) FET構造を形成した場合の伝導度評価を行なうために、第一原理伝導度評価プログラムを導入して巨大芳香族分子・金ワイヤー界面での伝導度評価を行なった。電界効果トランジスタ構造を形成したナノグラフェンに対して、第一原理量子伝導計算プログラムによる伝導度評価を行うための物質構造決定を行った。

(3) ニッケルのブレイクジャンクション上にグラフェンを配置して、さらにフッ素化処理等を行なうことで得られる、グラファイト・エッジ状態が発生するナノグラフェン・デバイス構造を理論設計して、特異な共鳴トンネル現象があることを理論予測した。(図1)

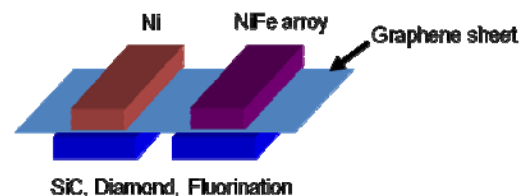


図1. 特異な共鳴トンネル現象を示しうるグラファイト・エッジ状態が発生するナノグラフェン・デバイス構造の理論設計例

(4) ナノグラフェン・デバイス形成において、グラフェンとNi電極或いはSrO基板との界面における固体化学反応を用いた機能化が(図3)、スピントロニクスデバイスをもたらす自発的局所磁化発生したグラフェン形成に有用であることを、第一原理電子状態計算と強結合近似した模型計算の双方の検討から明らかにした。この機能化の方法を用いて特異的なトンネル伝導やメモリ効果が期待できるデバイスの理論設計を行った。(図4)

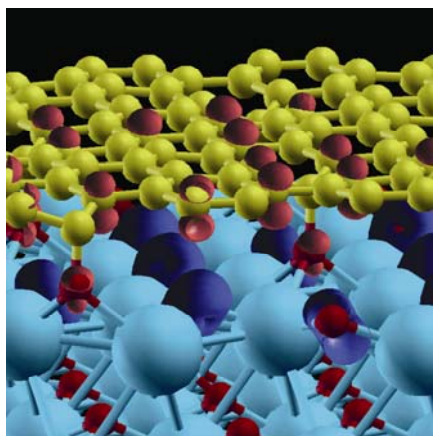


図3. SrO 基板上の埋め込み型エッジ状態をもつスピン偏極したナノグラフェン

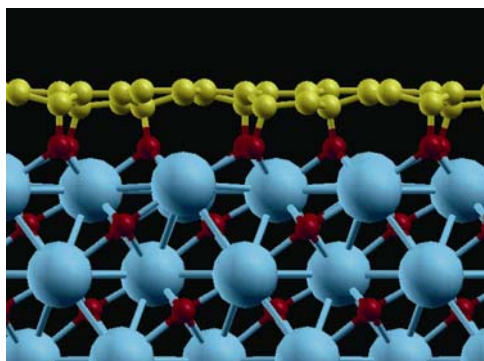


図4. メモリ効果が期待できるデバイスを与える SrO 基板上のナノグラフェン構造

(5) ナノグラフェン・デバイスの伝導度計算に用いることができる第一原理計算と接続した強結合模型(第一原理的ハバード模型)において、草部が提案した電子相関効果を第一原理的に自己無撞着決定する方法により得られる相関パラメータを原子や物質構造に応じて与える方法を開発した。短距離・長距離相関効果を評価する密度汎関数変分法が、このような磁性を持たせたグラフェン接合系に応用できることを論じた。欧州におけるデバイスシミュレータ開発の第一人者との間で将来の利用に関する契約を行っている。

次に、ナノグラフェンリボン、グラフェン接合系、グラフェンポイントコンタクトの量子輸送特性について、大規模数値計算によって解析を行い、ナノカーボン電子スピン素子を実設計するために必要となる重要な基礎物性を明らかにした。

(6)ナノグラフェンの電子物性は、端の形状によって大きく変化することが知られている。特に、ジグザグ端があると、エッジ状態がフェルミ準位近傍に形成され、ほとんど分散のない平坦なバンドが現れる。このエッジ状態に起因するサブバンドのため、バレー間散乱が抑制される状況では、ジグザグ端をもつグ

ラフェンナノリボンは、一方通行チャンネルをもつ量子細線となる。この一方通行チャンネルの存在により、ジグザグラフェンナノリボンは、長距離型不純物散乱に対して電子伝導の影響を受けにくく、完全伝導チャンネルを有することを示した。

(7)アームチェア型のエッジを有するナノリボンにおいても、低エネルギー領域で、不純物散乱がほとんど電子輸送に影響を与えない特異な性質を有することを見いだした。これは、ディラック型分散関係に由来する線形バンドに関して、長距離型不純物による散乱では、Born 近似の範囲で後方散乱の行列要素が消えることから理解できることを示した。

(8)リボンの幅が異なる二つのナノリボンを接合する系について、そのコンダクタンスの振る舞いを調べた。ジグザグ端におけるエッジ状態のために、低エネルギー領域に、コンダクタンスがゼロになる反共鳴状態が現れる。この反共鳴状態の出現条件とジャンクション形状の関係を示した。エッジ形状を制御することによって、低エネルギーでの伝導特性が制御可能であることを示した。

(9)グラフェン量子ポイントコンタクトにおける電子輸送特性とその磁場に対する応答を数値的に解析した。その結果、ポテンシャルバリアーを介した電子伝導の場合と、エッジの幾何学的構造に由来したポテンシャルバリアーを介した電子伝導の場合とでは、その弱磁場でのコンダクタンスの依存性が大きく異なることが分かった。

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19件)

- ①. Edge state and flat band of graphene nanoribbons with edge modification, Katsunori Wakabayashi, Susumu Okada, Ryutaro Tomita, Shigeo Fujimoto, and Yuhei Natsume, J.Phys.Soc.Jpn.vol.79, No.3, 034706(7 pages) (2010). 査読有.
- ②. Katsunori Wakabayashi, Yositake Takane, and Manfred Sigrist, Electronic transport properties of disordered graphene nanoribbons, J. Phys: Conf. Ser. vol. 150, 022097 (2009).査読有.
- ③. “A quadratic form of the Coulomb operator and an optimization scheme for the extended Kohn-Sham models”, K. Kusakabe, J. Phys. Condens. Matter. 21, 064212-1-4 (2009). 査読

- 有.
- ④. “Stacking-fault structure explains unusual elasticity of nanocrystalline diamonds”, H. Tanei, K. Tanigaki, K. Kusakabe, H. Ogi, N. Nakamura, and M. Hirao, Appl. Phys. Lett. 94, 041914-1-3 (2009). 査読有.
 - ⑤. Y. Takane, S. Iwasaki, Y. Yoshioka, M. Yamamoto, and K. Wakabayashi, Conductance Distribution in Disordered Quantum Wires with a Perfectly Conducting Channel, J. Phys. Soc. Jpn. vol.78, No.3, 034717 (2009). 査読有.
 - ⑥. Masayuki Yamamoto, Yositate Takane, and Katsunori Wakabayashi, Nearly Perfect Single-Channel Conduction in Disordered Armchair Nanoribbons, Phys. Rev. B vol. 79, 125421 (2009).査読有.
 - ⑦. Katsunori Wakabayashi, Yositate Takane, Masayuki Yamamoto and Manfred Sigrist, Edge effect on electronic transport properties of graphene nanoribbons and presence of perfectly conducting channel, CARBON(Elsevier), vol. 47 (2009) page. 124-137 査読有.
 - ⑧. Masayuki Yamamoto and Katsunori Wakabayashi, Control of electric current by graphene edge structure engineering, Applied Physics Letters, vol. 95, 082109(1)-082109(3)(2009).査読有.
 - ⑨. Katsunori Wakabayashi, Yositate Takane, Masayuki Yamamoto and Manfred Sigrist, Electronic transport properties of graphene nanoribbons, New Journal of Physics, vol. 11, 095016(1)- 095016(21) (2009). 査読有.
 - ⑩. “A Determination Method of the Workfunction using the Slab Model with a First-Principles Electronic Structure Calculation”, Y. Ikuno and K. Kusakabe, .e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 6, pp. 103-106 (April 2, 2008). 査読有.
 - ⑪. Yositate Takane, and Katsunori Wakabayashi, Conductance Fluctuation in Disordered Wires with Perfectly Conducting Channels, J. Phys. Soc. Jpn. vol. 77, No.5, 054702(1)-054702(6) (2008).査読有.
 - ⑫. K. Wakabayashi, and M Sigrist, Enhanced conductance fluctuation due to the zero-conductance Fano resonances in the quantum point contact on graphene. J. Phys. Soc. Jpn. (Letters), vol. 77, No. 11, 113708 (2008). 査読有.
 - ⑬. Katsunori Wakabayashi, Peculiar Electronic Transport Properties of Nano-Graphenes, J. Phys. Chem. Solid. vol. 69, 1162-1164 (2008).査読有.
 - ⑭. Katsunori Wakabayashi, and M Manfred Sigrist, Spin and Charge Transport Properties in Quasi-One Dimensional Anomalous Hall Systems, Proceedings of 28th International Conference on the Physics of Semiconductors, Wien, Austrila, July 24-28 2006. AIP Conf. Proc. vol. 893, 1269 (2007).査読有.
 - ⑮. “Determination of the Mott insulating transition by the multi-reference density functional theory”, K. Kusakabe, J. Phys. Condens. Matter, 19, 365229-1-4 (2007). 査読有.
 - ⑯. “A self-consistent first-principles calculation scheme for correlated electron systems”, K. Kusakabe, N. Suzuki, S. Yamanaka and K. Yamaguchi, J. Phys. Condens. Matter, 19, 445009-1-18 (2007). 査読有.
 - ⑰. K. Wakabayashi, Y Takane, and M Sigrist, Perfectly Conducting Channel and Universality Crossover in Disordered Graphene Nanoribbons, Phys.Rev.Lett., 99, 036601(1)-036601(4) (2007). 査読有.
 - ⑱. Yositate Takane, and Katsunori Wakabayashi, Conductance of Disordered Wires with Unitary Symmetry: Role of Perfectly Conducting Channels, J. Phys. Soc. Jpn. (Letters), vol.76, 053701(1)-053701(4) (2007).査読有.
 - ⑲. Yositate Takane, and Katsunori Wakabayashi, Averaged Conductance of the Three-Edge Chalker-Coddington Model, J. Phys. Soc. Jpn. (Letters), vol.76, 083710 (2007). 査読有.
- [学会発表] (計 85 件、以下は一部分)
1. K. Wakabayashi, “Peculiar Electronic and Transport of Graphene Nanoribbons”, MANA Symposium 2010, 2010年3月3日. つくば国際会議場(茨城県つくば市).
 2. Katsunori Wakabayashi(NIMS),

- Peculiar Low-Energy Physical Properties of Nanographenes, MANA Seminar, 2010年1月29日. 物質・材料研究機構 MANA 棟, 茨城県つくば市.
3. K. Wakabayashi, “Electronic Transport of Nanographene: Effect of Geometry and Edges”, Indo-Japan Conference on “Graphene”, Jawaharlal Nehru Center for Advanced Scientific Research (JNCASR), 2009年11月18日. インド、バンガロール.
 4. K. Wakabayashi, Electronic Transport Properties of Graphene Nanoribbons: Effect of Edge and Geometry, ICCMSE2009, 2009年9月30日, ギリシア、ロドス.
 5. 草部浩一, “埋め込まれたエッジ状態をもつグラフェン/酸化物界面構造の理論設計”, 日本物理学会2009年秋季大会, (2009/9/28, 熊本大学、熊本).
 6. K. Wakabayashi, “Electronic Transport of Nanographene: Effect of Geometry and Edges”, KIAS Workshop on Physical Properties of Graphene, Korea Institute for Advanced Science(KIAS), 2009年6月29日. 韓国ソウル市.
 7. K. Wakabayashi, Electronic Transport of Nanographene: Effect of Geometry and Edges, NIMS CMS Seminar, 2009年6月10日. 茨城県つくば市.
 8. K. Wakabayashi, “Edge Shape and Magnetic Field Effects on Electronic Transport Properties of Graphene Nanoribbons”, 15th International Symposium on Intercalation Compounds, 2009年5月12日. 精華大学(中国北京市).
 9. Koichi Kusakabe and Isao Maruyama, “A series expansion of the Coulomb operator for optimization scheme of the multi-reference density functional theory”, 2009 APS March Meeting, (2009/3/19, Pittsburgh, USA).
 10. Koichi Kusakabe, “Possible nano-spintronics devices with graphene as electron wave guides”, 2009 APS March Meeting, (2009/3/16, Pittsburgh, USA).
 11. K. Kusakabe, “Theoretical Design of Graphene Device Structure with Embedded Edge States”, Okazaki Conference, From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Application, (2009/2/21, Okazaki Conference Center).
 12. K. Wakabayashi, “Electronic Transport Properties of Graphene Nanoribbons”, Okazaki Conference 2009, From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications. 2009年2月21日. 岡崎コンファレンスセンター(愛知県岡崎市).
 13. K. Kusakabe, “Theoretical Design of Graphene Device Structure with Embedded Edge States”, Supercomputing in Solid State Physics 2009, (2009/2/16, ISSP, Univ. Tokyo).
 14. 草部浩一, “半導体ナノスピントロニクスデバイスへのグラフェン電極利用の可能性”, ワークショップ 炭素材料の界面・層間ナノスペースの解析と利用, (2009/2/10, 大阪電気通信大学、大阪市).
 15. K. Wakabayashi, “Peculiar Quantum Transport Properties of Graphene Nanoribbons”, International Symposium on “Graphene Device: Technology, Physics and Modeling”(ISGD2008), 2008年11月18日. 会津大学(会津若松市).
 16. K. Kusakabe, “A possible nano-scale device structure with a graphene wave guide”, 4th Handai Nano.-Sci. Nano.-Tech. Int Sympo., (2008/9/29, Osaka Univ. Osaka).
 17. 若林克法(広大院先端物質), 領域7シンポジウム「グラフェン研究の焦点—新しい挑戦—», 日本物理学会(岩手大学), 2008年9月21日. 岩手県盛岡市.
 18. K. Wakabayashi, Y. Takane, and M. Sigrist, “Electronic Transport Properties of Disordered Graphene Nanoribbons”, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), 2008年8月7日, RAI Conference Center, オランダ、アムステルダム.
 19. K. Wakabayashi, Y. Takane, and M. Sigrist, “Perfectly Conducting Channel of Disordered Nanographene Ribbons”, 29th International Conference on Physics of Semiconductor (ICPS2008), 2008年7月28日. ブラジル、リオデジャネイロ.
 20. K. Kusakabe, “An optimization scheme of the extended Kohn-Sham model determined by the multi-reference density functional theory”, Int. Conf. on Quantum

- Simulators and Design (QSD2008), (2008/6/2, Miraikan, Tokyo).
21. K. Kusakabe, "Theoretical Design of Graphene Junction Structures with Graphite Edge States", Int. Conf. on Quantum Simulators and Design (QSD2008), (2008/6/1, Miraikan, Tokyo).
22. K. Kusakabe, "Study on Materials Design and Device Design Based on Computational Materials Science", 2nd International Workshop on Materials Science and Nano-Engineering, (2007/12/3, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji).
23. K. Kusakabe, "Possible nano-graphene device structures: A design and a simulation", Yukawa International Seminar 2007 "Interaction and Nanostructural Effects in Low-Dimensional Systems", (2007/11/12, Kyoto University, Kyoto).
24. K. Kusakabe, "An N representability problem on a twisted boundary condition for the multi-reference density functional theory", The 10th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, (2007/10/29, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima).
25. 若林克法(広大院先端物質), 領域4 シンポジウム「グラファイトからグラフェンへ」, 日本物理学会(北海道大学), 2007年9月23日. 札幌市.
26. 草部浩一, "第一原理計算による構造探索と新機能窒化物の設計", 日本物理学会第62回年次大会, (2007/9/22, 北海道大学, 札幌)
27. K. Kusakabe, "Multi-reference density functional theory for Mott's insulators and electron-electron interaction mediated superconductivity", ISSP Int. Workshop and Symposium on Foundations and Applications of the Density Functional Theory, (2007/8/2, 物性研究所, 柏).
28. K. Wakabayashi, "Peculiar Electronic Transport and Magnetic Properties of Nano-Graphene Ribbons", International Workshop "Advances in Physics and Applications of Low-Dimensional Systems", International Center for Condensed Matter Physics, 2007年7月12日. ブラジル、ブラジリア.
29. K. Wakabayashi, "Unconventional Electronic Transport Properties of Disordered Nano-Graphenes", 14th

- International Symposium on Intercalation Compounds, 2007年6月23日. 韓国ソウル市.
30. K. Kusakabe, "Determination of the Mott insulating transition by the multi-reference density functional theory", Int. Conf. Strongly Correlated Electron Systems, SCES'07, (2007/5/18, Houston, USA)
- 他55件

〔図書〕(計1件)

- ①. Katsunori Wakabayashi, Low-Energy Physical Properties of Edge States in Nano-Carbon Systems, page 103-149, Physics of Zero- and One-Dimensional Nanoscopic Systems (Springer Series in Solid-State Sciences), Edited by S.N. Karmakar et.al., ISBN: 978-3-540-72631-9. 2007年9月発行. 総ページ数, 334 ページ. 出版社: Springer

6. 研究組織

(1) 研究代表者

草部 浩一 (KUSAKABE KOICHI)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号: 10262164

(2) 研究分担者

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・独立研究者
研究者番号: 50325156