

博士学位論文

ナノ構造における電子輸送特性
—量子ドットとグラフェンの数値解析—

Electronic Transport Properties
in Nano Structures

—Numerical Analysis of Quantum Dot and Graphene—

成蹊大学大学院理工学研究科理工学専攻

物質生命コース

D106102 露木 大祥

目次

第1章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 研究の目的.....	2
1.3 論文の構成.....	2
第2章 ナノ構造における動的量子状態.....	4
2.1 ナノ構造における動的な量子現象.....	4
2.2 数値シミュレーション.....	5
2.3 数値計算の結果.....	7
2.4 考察.....	10
第3章 量子フィデリティ.....	14
3.1 量子フィデリティ.....	14
3.2 不純物ポテンシャル.....	18
3.3 まとめ.....	20
第4章 グラフェンナノリボン.....	22
4.1 グラフェン.....	22
4.2 ナノグラフェン.....	23
4.3 ナノデバイスへの応用.....	26
第5章 第一原理電子伝導計算.....	28
5.1 第一原理計算.....	28
5.2 密度汎関数法.....	30
5.3 非平衡グリーン関数法.....	32
5.4 計算方法.....	36

第 6 章	グラフェンナノリボンの電子状態	37
6.1	モデル	37
6.2	密度汎関数法における格子定数の影響	37
6.3	アームチェア型ナノリボンの電子物性	38
6.4	アームチェア型ナノリボンの電子輸送特性	40
6.5	まとめ	41
第 7 章	電子伝導における不純物の効果	43
7.1	置換型不純物のドーピング	43
7.2	ACNR の電子輸送特性	51
7.3	非平衡状態における電子輸送	55
7.4	まとめ	61
第 8 章	ジグザグ型ナノリボンの電子伝導	63
8.1	ZGNR の電子状態	63
8.2	置換型不純物の効果	66
8.3	ZGNR の電子輸送特性	71
8.4	まとめ	77
第 9 章	結論	78
	参考文献	80

Chapter 1

序論

1.1 はじめに

ナノ構造に関する量子力学的研究は、以前より行われていたが、近年、微細加工や結晶成長の技術発展により、半導体界面にナノスケールの構造が作られるようになり、ようやくナノデバイスの作製が可能になってきた。これにより、ナノサイエンスからナノテクノロジーまで、幅広い範囲で、ナノ構造は現実的な研究の対象となった。ナノデバイスに関する研究も、従来の半導体界面に形成されるシリコン材料デバイスの他に、将来のデバイス化を見据えて、酸化物、窒化物半導体、有機デバイス、分子デバイス、さらにカーボンナノ材料など、その材料系もバリエーションに富んでいる。

現在の高度情報化社会の発展から、情報処理デバイスは一層の高速化、高集積化、さらには低消費電力化が求められてきた。現在では、シリコン LSI にスケーリングの技術的、物理的限界が近付いていることから、ブレークスルーが早急に必要とされている。そこで、金属酸化膜半導体 (Metal Oxide Semiconductor, MOS) に代表されるような、現行のシリコン半導体デバイスの性能限界を超えようと、新しい材料や構造、プロセスによる次世代デバイスの研究が活発に行われている[1-3]。

その中でも、フラーレン (C₆₀) [4,5]やカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) [2,6]、グラフェン[7-9]に代表されるカーボンナノ材料は、物理、化学、機械、電気と広範に渡って研究されており、次世代の半導体デバイス材料としても大きく期待されている。単原子層分の厚みを持ったグラフェンは、2次元平面上でディラックフェルミオンという相対論的粒子が伝導を担い[9-13]、特異な機械的、光学的、電氣的性質を示すなど、半導体ヘテロ界面に形成される従来の 2次元電子系には見られない特異な物性と相まって注目されている。

また、動作原理に電子のスピン情報を積極的に応用した、スピントロニクスデバイスが考案されている。MOS 半導体技術では実現困難とされるスピントロニクスだが、材料系の

バリエーションがそれを可能にしてきた。例えば、グラフェンもナノスケールでその幾何学的構造を制御することで、磁氣的性質を持つことが分かっているなど、スピントロニクス材料としても有望視されている[14-18]。

単一あるいは少数電子の制御を可能とする単電子デバイスは、量子エレクトロニクスのキーデバイスとして、実用に向けた研究が多方面で行われている。実験的にも、電子線リソグラフィによって、グラフェンシート上に 2 重量子ドットが作製されており、量子ドットやグラフェンを活用した次世代型デバイスも、数多く研究されている[19,20]。量子ドットは、量子通信や量子コンピューティングのキーデバイスとして実用化が期待されるものの、大量にかつ均質に作製するには技術的に課題も多く、量子情報処理においても動作の安定性や精度の向上が望まれる。

1.2 研究の目的

ナノ構造において、量子状態の静的な特性を解析することは重要だが、さらにナノデバイスを設計し、またその量子力学的な振る舞いを制御するためには、電子の動的な量子現象への理解が欠かせない。また、量子ドットのような量子情報処理のキーデバイスでは、その動作の安定性や精度が注目される。ナノサイエンスにおいて、カオス系になるような形状をしたナノ構造が研究の対象になっていた。このようなカオス的ナノ構造では、量子状態のロバスト性が高いと言われている[21]。

本研究では、ナノデバイスへの応用に向けた基礎的研究として、計算機を用いた計算科学手法によって、ナノ構造における動的な量子物理現象の解明と、電子伝導特性の評価を行うとともに、摂動や不純物の影響について数値的に解析する。

ナノ構造における量子状態の動的特性について、2次元カオス系構造の典型例として量子カオスの分野などで用いられている、スタジアムビリヤードを研究モデルとして扱い、量子動力学計算による電子波束の時間発展から、カオス的ナノ構造における電子の動的な挙動を明らかにする。また、量子輸送現象に関して、現実に実験的にも作製されているグラフェンナノ構造（ナノグラフェン）を扱い、その代表的な系であるグラフェンナノリボンについて、非平衡グリーン関数法に基づいた第一原理計算によって、電子伝導特性を解析する。

1.3 論文の構成

本学位論文は、本章を含む全 9 章で構成される。以下にその構成と内容を述べる。

第 2 章では、半導体界面に作製される 2 次元電子系における量子状態の数値解析について述べている。スタジアムビリヤードをモデルに、カオス的ナノ構造における電子状態の動的特性を、数値シミュレーションによって量子動力学的に計算している。続く第 3 章で

は、カオス的ナノ構造における量子状態の摂動に対する影響について、量子フィデリティを用いて、数値的に評価している。

第 4 章では、2 次元系材料であるグラフェンのナノスケールにおける電子物性を紹介し、グラフェンナノデバイスの研究に関する背景を述べている。第 5 章において、グラフェンナノ構造における量子輸送特性を解析するための手法として、第一原理による電子伝導計算について概説している。第 6 章で、グラフェンのナノスケール構造であるグラフェンナノリボンについて、その基本的な電子物性を第一原理計算によって解析している。

第 7 章では、アームチェア型グラフェンナノリボンの電子伝導における、不純物が与える影響について数値解析を行っている。第 8 章でも、ジグザグ型グラフェンナノリボンについて、同様の計算をしている。

最後に第 9 章は、結論として研究全体の総括をしている。

Chapter 2

ナノ構造における動的量子状態

本章では、モデル化された 2 次元ナノ構造における電子波束の時間発展から、量子状態の動的な振る舞いを数値的に研究している。カオスビリヤード系において、定常状態で見られるスカー状態とよく似た古典周期軌道周辺への波動関数の局在が、波束の時間発展によっても現れることを発見した。以下では、その詳細について議論する。

2.1 ナノ構造における動的な量子現象

微細加工や結晶成長の技術の進歩により、半導体結晶の構造をナノスケールで形成することが可能になってきている。代表的なものとして、量子ドットと呼ばれる島状構造が注目されており、数 nm から数 10nm 程度の大きさで実現されている[22-25]。電子が量子ドットに閉じ込められると、量子サイズ効果によって状態密度がエネルギーに関して離散化される他、クーロンブロックードやスピンプロックードなどの量子力学的現象によって、系の電氣的性質は劇的に変化する[26-28]。ナノスケール領域で電子を制御する研究は数多くされ、また、量子ドットの持つ特異な性質を利用して、現行のデバイスに対しても原理的に新しい様々な応用が提案され、半導体レーザーや単電子トランジスタ、量子コンピュータを実現する上での重要な素子として期待されている[29-32]。

デバイスとしての応用を考える上で、ナノ構造における物理的特性を正確に知るためには、1 電子系あるいは少数多電子系として、動的かつ量子力学的に系を取り扱う必要がある。現状、1 電子近似によって定常状態と見て解析する手法が多くで採られている。量子力学の基礎研究においては、従来から定常状態のシュレーディンガー方程式を扱って、固有エネルギーの視点から現象を解析する静的な研究も多い[33-35]。しかしながら、エネルギーの観点から系の（静的）状態を探るだけでは、実際の電子の動的な振る舞いまでを理解することは難しく、特にデバイス系の場合では、その性能や動的特性を把握する上で、電子の動的挙動の解析は欠かせない。近年、ナノ構造内における電子の動的な振る舞いを詳しく

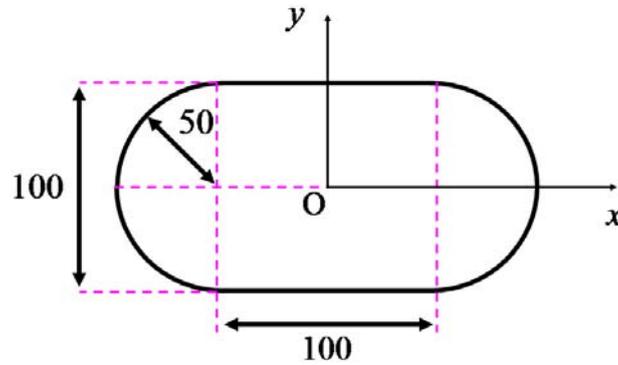


Figure 2. 1: 2次元スタジアムビリヤードのモデル図。

調べるために、量子状態の時間発展が注目されている。実際、波束の時間発展の研究は、量子力学においても量子系の動的特性を研究する上で重要な研究テーマである。

1980年代に、数値的に波動関数の計算が行われ、カオス系におけるスカー状態が発見された[36]。古典系で現れる周期軌道に沿って波動関数が明瞭に集中するこのスカー状態だが、カオス系においては、ほぼすべての周期軌道は不安定である。しかしながら、半古典近似によって、周期軌道に沿った局在は固有状態において重要になること、またそれが量子論的効果であることが明らかにされた[37,38]。このことは、量子ドットの形状がカオス系であるときに、ナノ構造における電子の動的特性を理解することの重要性を示唆している。

本章では、計算機シミュレーションによって、GaAs/AlGaAsのヘテロ界面に形成される2次元電子系をモデル化し、カオス的ナノ構造の典型例であるスタジアムビリヤードにおけるガウス型波束の時間発展を数値的に研究した。

2.2 数値シミュレーション

2.2.1 計算モデル

スタジアムビリヤードは、典型的な2次元カオス系である[39]。スタジアムの形状をした無限大の高さの壁で囲われた有限領域に関して、ここでは、 100a.u. 四方の正方形部分とその両端の半径 50a.u. の半円で構成される 2×4 スタジアムと呼ばれる形状を採用し、これを $200\text{a.u.} \times 100\text{a.u.}$ ($= 10.58\text{nm} \times 5.29\text{nm}$) の長方形領域上で、 80000 ($= 400 \times 200$) 点のメッシュ (格子間隔は $0.5\text{a.u.} \times 0.5\text{a.u.}$) でモデル化した (Figure 2. 1)。ビリヤード内部では、ポテンシャルを $V = 0$ 、境界及び境界外側では、無限大のポテンシャルの壁として、計算機上では数値的に $V = 10^{300}$ を与えた。この計算では、 $m_e = e^2 = \hbar = 1$ とするハートリーの原子単位系 (atomic unit, a.u.) を用いた。長さについて、上述のように $1\text{a.u.} = 0.0529\text{nm}$ である。

スタジアムビリヤードについては、その不安定周期軌道がすでに調べられ、リストアップされている[37]。ただ、周期軌道の中で唯一の例外が、**bouncing ball mode** と呼ばれる安定軌道である。スタジアムの直線部分の間を往復するような周期軌道で、長方形ビリヤードにおける周期軌道的一种として考えることができ、物理的性質による寄与を理論的に評価することも比較的容易である。それゆえ、スタジアムの形状は理論[33-37,40-43]や実験[44]の両面で様々な研究に応用されている。

2.2.2 量子動力学法

ナノ構造内における電子状態は、時間依存型のシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

に従い時間発展する。ハミルトニアン H は、ハートリーの原子単位系を用いると

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V \quad (2.2)$$

と表せる。実際の数値計算では、ハミルトニアンを行列として扱っている。波動関数の時間発展は、Crank-Nicholson 法[45]

$$\Psi(t_{n+1}) = \frac{1 - \frac{1}{2}iH\Delta t}{1 + \frac{1}{2}iH\Delta t} \Psi(t_n) \quad (2.3)$$

に基づいて数値的に計算され、時間発展における 1 ステップを、 $\Delta t = t_{n+1} - t_n = 0.025$ a.u. とした。ここで、1a.u.= 2.419×10^{-17} sec である。

量子状態の時間発展シミュレーションにおいて、量子力学の研究でよく扱われるガウス型波束

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_0 \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.4)$$

を初期状態として用いた。ガウス型波束は時間の経過によって、標準偏差

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sqrt{1 + i \frac{\hbar t}{m\sigma_0^2}} \\ |\sigma(t)| &= \sigma_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar t}{m\sigma_0^2}\right)^2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

の複素数として広がっていく。すなわち、初速度 \mathbf{v} で動く波束は、境界が無ければ常に標準偏差 $\sigma(t)$ のガウシアン形状を維持したまま広がり続ける。もし、時間発展が十分に長

ければ、 $\sigma(t) \approx \frac{\hbar}{m\sigma_0} t$ と見做せる。シミュレーションのはじめに、波束中心の初期位置

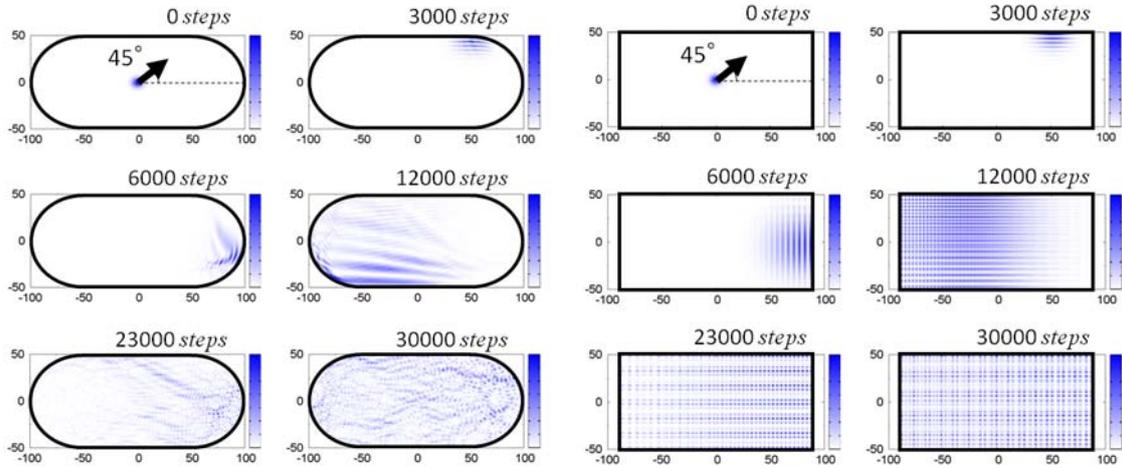


Figure 2. 2 : 打ち出し角度 45° の場合についての、スタジアムビリヤード (左) と長方形ビリヤード (右) におけるガウス型波束の時間発展。

$\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0)$ と初期運動量 $\mathbf{p}_0 = (p_{x0}, p_{y0}) (= m_e \mathbf{v} = \mathbf{v})$ 、波束の初期標準偏差 σ を、任意に設定する。ガウス型波束の初期パラメータは、波束中心の位置を $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0) = (0, 0)$ 、標準偏差を $\sigma = 5$ 、中心運動量の大きさを $|\mathbf{p}_0| = 1$ とした。この条件で、 x 軸に対して様々な角度で波束を打ち出した。

2.3 数値計算の結果

長方形ビリヤードおよびスタジアムビリヤードにおいて、ガウス型波束の時間発展を数値的に計算した。なお、長方形ビリヤードは、スタジアムビリヤードと面積が等しくなるようにサイズを決めた。

運動量 \mathbf{p}_0 を持った波束は、ポテンシャルの壁に衝突を繰り返しながら、徐々にビリヤードの中で広がっていく。およそ 30000 ステップが経過し、波束が系全体に広がる頃には、2 つのビリヤードの特徴が見えてくる。典型的な可積分系である長方形ビリヤードでは、解析的に波動関数を計算できるように、整然と波動関数の粗密部分が並んでいる様子が見られる。一方で、カオス系の典型例であるスタジアムビリヤードの場合、複雑な状態に陥り、カオスの挙動を示す様子が見られた (Figure 2. 2)。

スタジアムビリヤードにおいて、波束の時間発展の中にも固有関数に見られるような古典周期軌道が現れることが分かっている [42]。しかし、各時刻における波動関数 (確率密度) からは、視覚的に周期軌道を見出すのは難しい。そこで、ビリヤード内における波動関数

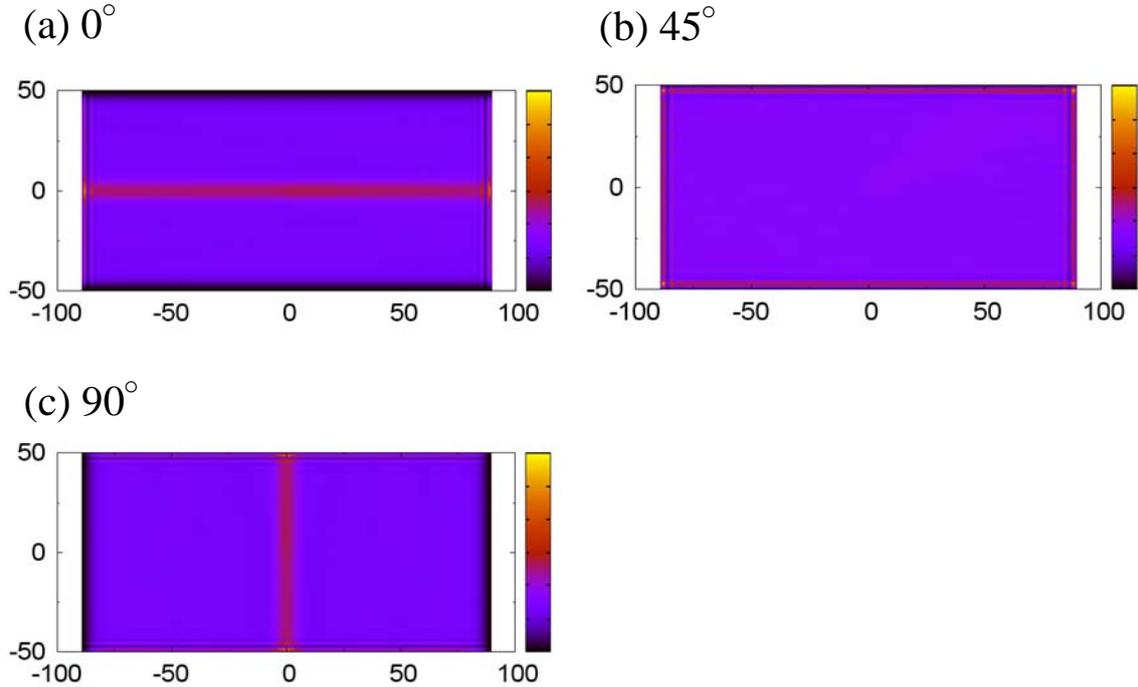


Figure 2. 3: 長方形ビリヤードの中心から波束を打ち出した場合における $|\Psi|^2$ の積算。

の絶対値の2乗 $|\Psi|^2$ についての長時間平均

$$A(\mathbf{r}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 dt \quad (2.6)$$

を計算する。実際の数値計算では、離散化された空間における各格子点 $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ における $|\Psi|^2$ について、有限の時間ステップを通じての積算になる。よって、(2.6)式は

$$A(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N |\Psi(\mathbf{r}_i, t_n)|^2 \quad (2.7)$$

となり、波動関数の時間平均を計算した。ここで、 N は積算における時間発展の全ステップ数で、 $N = 500000$ ステップ (=12.1psec) とした。

長方形ビリヤードとスタジアムビリヤードにおいて、波束を様々な角度で打ち出し、(2.7)式より $|\Psi|^2$ の積算を計算した (Figure 2. 3, 2. 4)。スタジアムビリヤードにおいては、時間発展の各時間ステップからは見えてこなかった周期軌道が、 $A(\mathbf{r}_i)$ によって明瞭に見えるようになった (Figure 2. 4)。これらの動的スカーは、古典系において周期軌道が現れるときと同じ初期位置と初期運動量 (打ち出しの向き) に対応している。ただし、打ち出し角度が 10° や 20° 、 60° などの場合、古典系においては周期軌道は現れない。また、可積分系である長方形ビリヤードでは、古典系で対応する周期軌道が無い場合、長時間平均を取ってみても動的スカーは現れない (Figure 2. 3(b))。例外的に、 0° と 90° の場合 (Figure 2. 3(a, c))

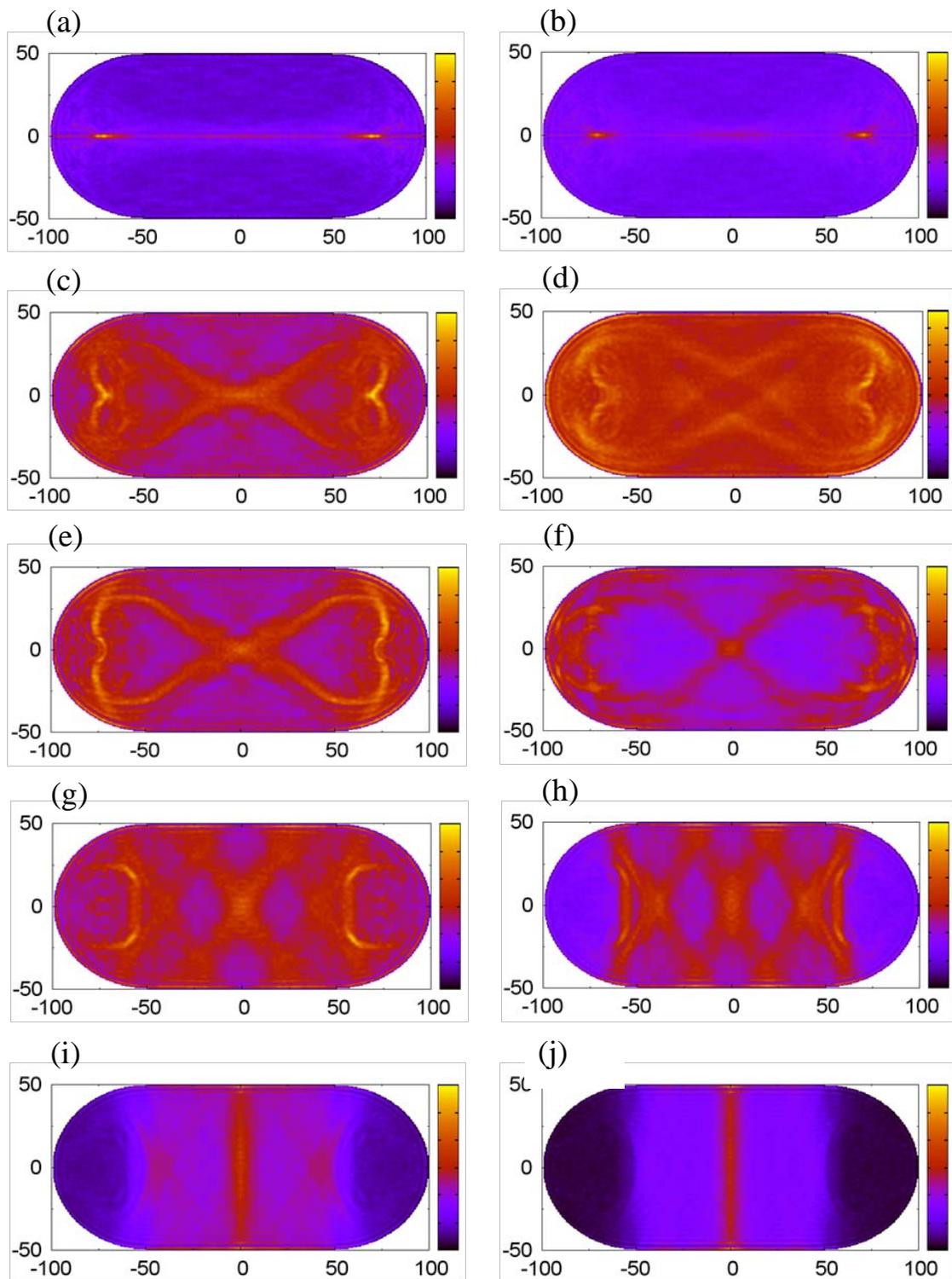


Figure 2. 4: スタジアムビリヤードの中心から波束を(a)0°、(b)10°、(c)20°、(d)28.4°、(e)30°、(f)45°、(g)60°、(h)70°、(i)80°、(j)90°で打ち出した場合における $|\Psi|^2$ の積算。

には、スカーのような集中が現れているが、これは積算の取り方が原因で、つまり、時間発展の最初の頃の、まだ波束がはっきりとした形で動いているときの軌跡が、そのまま残っているようである。実際、図の波動関数の2乗値は、濃淡部でさほど大きな違いはなく、比較的集中が起きているというだけで、殆ど一様に広がっているようであった。

2.4 考察

2.4.1 平面波展開

一般に、定常状態の波動関数

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \phi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (2.8)$$

を用いて、ある時刻 t における波動関数は

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n \phi_n(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \quad (2.9)$$

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \sum_n |c_n|^2 |\phi_n(\mathbf{r})|^2 + \sum_{n \neq n'} c_n^* c_{n'} \phi_n^* \phi_{n'} e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_{n'}) t} \quad (2.10)$$

と展開できる。ここで、係数 c_n は

$$c_n = \int \phi_n^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, 0) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

である。これより、 $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \Psi_0(\mathbf{r})$ とすれば、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ はガウス型波束（初期波束） $\Psi_0(\mathbf{r})$ の時間発展である。

Figure 2.5 は、初期波束をスタジアムの中心 $\mathbf{r}_0 = (0, 0)$ から、運動量 $\mathbf{p}_0 = (\sqrt{3}/2, 1/2)$ 、すなわち 30° の角度で打ち出した場合について、初期位置および初期運動量を設定したガウス型波束（(2.4)式）と、レベル1から1500までの固有関数との内積を計算した結果である[42]。 $|c_n|^2$ が大きい値を示す固有関数 ($n = 749, 776, 852, \dots$) は、Figure 2.4(e)に示すような不安定周期軌道に対応している。したがって、波束が周期軌道に沿って打ち出されたとき、その固有関数展開により、対応する（定常状態における）スカー状態の寄与が大きいことが分かる。様々な角度で（波束を）打ち出したとき、その時間発展を計算することで、そのことを数値的に確かめられる。すなわち、(2.7)式による積算から、スカーのような波動関数の局在・集中が波束の時間発展においても見えてくる。

2.4.2 半古典近似

波束の時間発展の過程に、（動的な）スカー状態が見られたが、このことは半古典近似を

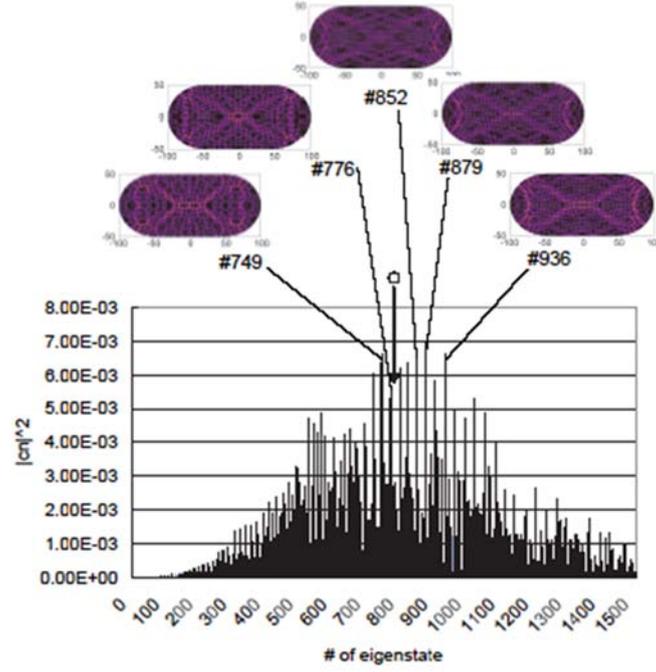


Figure 2. 5: 打ち出し角度 30° における初期状態のガウス型波束と、スタジアムビリヤードの固有関数の内積計算。

用いて説明できる。

半古典プロパゲータ $K_{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)$

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \approx K_{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = \sum_{s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)} \frac{\sqrt{C_s}}{2\pi i \hbar} \exp\left[\frac{i}{\hbar} S_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) - i \frac{\pi}{2} \mu_s\right] \quad (2. 12)$$

によって、波動関数の時間発展は、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int K(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \Psi(\mathbf{r}'; t=0) d\mathbf{r}' \approx \int K_{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) \Psi(\mathbf{r}'; 0) d\mathbf{r}' \quad (2. 13)$$

と近似される。ここで、 S_s は古典軌道における古典作用、 s は古典軌道を表し、 μ_s はマシロフ

フ指数である。また、 $C_s = \det\left(\frac{\partial^2 S_s}{\partial \mathbf{r}' \partial \mathbf{r}}\right)$ は Van Vleck 行列式である。

ここでも、 $\Psi(\mathbf{r}, 0) = \Psi_0(\mathbf{r})$ とすれば、 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ はガウス型波束 $\Psi_0(\mathbf{r})$ の時間発展

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \approx 2\sigma\sqrt{\pi} \sum_{s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t)} K_{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t) \exp\left[-\frac{\sigma^2}{2\hbar^2} (\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_0)^2\right] \quad (2. 14)$$

になる。ここで、 $\mathbf{p}_s = -\frac{\partial S_s}{\partial \mathbf{r}'} \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}_0}$ である。このとき、波束の初期位置 \mathbf{r}_0 が周期軌道上にあ

り、かつ初期運動量 \mathbf{p}_0 が周期軌道に沿っているとき、波動関数は最大の値を取る。

もし、 \mathbf{r}_0 と \mathbf{r} が周期軌道 \mathcal{G} 上にあるとき、軌道からの寄与は累積され、半古典プロパゲータは、

$$K_{SC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t) = \sum_n \frac{m}{2\pi i \hbar t} \exp \left[\frac{im}{2\hbar t} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| + nl)^2 - i \frac{\pi}{2} \mu_{s,n} \right] + \sum_{other\ s} \frac{\sqrt{C_s}}{2\pi i \hbar} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t) - i \frac{\pi}{2} \mu_s \right] \quad (2.15)$$

と、周期軌道とその他の軌道について分けられる。ここで、

$$S_{g,n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t) = \frac{m}{2t} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0| + nl)^2,$$

$$\sqrt{C_{s,n}} = (\sqrt{m/t})^2,$$

$$S_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; t) = \frac{m}{2t} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)^2$$

である。また、 n は周回数、 ℓ は周期軌道 \mathcal{G} の軌道長である。これより、

$$\begin{aligned} |\Psi_{SC}(r, t)|^2 &\approx 4\sigma^2 \pi \left[\sum_n \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{t^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n,n'} \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^2} \frac{1}{t^2} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar t} \left\{ (|r - r_0| + nl)^2 - (|r - r_0| + n'l)^2 \right\} - i \frac{\pi}{2} (\mu_{s,n} - \mu_{s,n'}) \right\} \right] \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (2.16)$$

となり、その時間平均は

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_{\varepsilon}^T |\Psi_{SC}(r, t)|^2 dt &= \frac{4\sigma^2 \pi}{T} \left[\sum_n \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^2} \int_{\varepsilon}^T \frac{dt}{t^2} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n \neq n'} \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^2} \int_{\varepsilon}^T \frac{dt}{t^2} \exp \left\{ \frac{im}{2\hbar t} \left\{ (|r - r_0| + nl)^2 - (|r - r_0| + n'l)^2 \right\} - i \frac{\pi}{2} (\mu_{s,n} - \mu_{s,n'}) \right\} \right] \\ &\approx 4\sigma^2 \pi \left[\frac{v}{\ell} \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。 $N = \lceil Tv/\ell \rceil$ 、粒子の速さ $v = |\mathbf{p}_0|/m$ である。 ε は半古典近似の制限によるカットオ

フで、 $\varepsilon \rightarrow 0$ 、 $T \rightarrow \infty$ とすれば、これによって周期軌道がスカーとして強調される。

Chapter 3

量子フィデリティ

本章では、電子波束の時間発展の過程における、摂動に対する量子状態のロバスト性を調べるために、量子フィデリティを数値的に計算した。前章では、カオスのナノ構造であるスタジアムビリヤードにおいて、ガウス型波束の時間発展の過程に、定常状態ではよく知られるスカー状態とよく似た波動関数の局在が存在することを述べた。この“動的スカー”とフィデリティの関係についても議論していく。

3.1 量子フィデリティ

量子ドットなどの構造を作製する上で、形状の歪み（形状誤差）や不純物の混在などは避けられず、また外界からの擾乱など、このような摂動はデバイスの量子状態に影響を及ぼし、その時間発展上の誤差として問題になってくる。厳密に同じ形状で、かつ大量にナノデバイスを作製することはできないものの、性能面において、このような摂動に対するロバスト性を備えたデバイスの作製が目指される。一般に、カオス的性質の形状のナノ構造は、可積分系のものに比べて、摂動に対する電子の波動関数のロバスト性が高いとされる[21]。また、主に量子カオスの分野で、摂動に対する量子状態のロバスト性を測るために導入された量子フィデリティは、量子情報の分野でも、量子情報デバイスを実装する上で、品質や性能を評価する指標として用いられるなど、応用上重要視され、研究の対象にもなっている[21,46,47]。

本章では、摂動に対する系の量子状態のロバスト性を調べるために、前章での波動関数の時間発展シミュレーションを基に、スタジアムビリヤードにおける量子フィデリティを数値的に評価する。ここでは、系に与える摂動として、調和ポテンシャルによる形状の歪みと、ガウス型ポテンシャルによる不純物の混在の 2 つの場合について扱った。さらに、動的スカー（Dynamical scar）の顕在化とフィデリティの振る舞いとの関係についても議論する。

3.1.1 理論

量子フィデリティは、底面が平坦なオリジナルの（無摂動）系における波動関数 Ψ と、ポテンシャル V によって僅かに歪められた摂動系における波動関数 Ψ_V の時間発展より、内積（の 2 乗）を計算することで相関関数として評価できる。フィデリティは、

$$m(t) = \int \left| \Psi_V^*(\mathbf{r}, t) \Psi_{V=0}(\mathbf{r}, t) \right|^2 d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

と定義され、時間についての関数になる[21,42,43]。 Ψ はガウス型波束の時間発展で、

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(iHt/\hbar)\Psi_0(\mathbf{r})$$

であり、また、

$$\Psi_V(\mathbf{r}, t) = \exp(iH_V t/\hbar)\Psi_0(\mathbf{r})$$

である。ここで、 $H_V = H + V$ である。量子フィデリティは、摂動の効果に対する波動関数のロバスト性を調べるために計算される。勿論、 $V=0$ のとき、その値は $m(t)=1$ となる。

量子標準写像のようなより簡単な（1次元）量子系では、摂動を強くしていくと、フィデリティの挙動は、摂動論（PT）領域：

$$m_{PT}(t) \approx \exp(-\Gamma_\varepsilon t^2/\hbar^2) \quad \Gamma_\varepsilon = \langle V_\varepsilon^2 \rangle \propto \varepsilon^2 \quad (3.2)$$

からフェルミの黄金律（FGR）領域：

$$m_{FGR}(t) \approx \exp(-\Lambda_\varepsilon t/\hbar) \quad \Lambda_\varepsilon = 2\pi \langle V_\varepsilon^2 \rangle \propto \varepsilon^2 \quad (3.3)$$

そしてリヤプノフ（L）領域：

$$m_L(t) \approx \exp(-\lambda t) \quad (3.4)$$

へと遷移することが知られている[48,49]。摂動の効果が系のリヤプノフ指数に影響を及ぼさない程度に十分小さい場合を考えたとき、半古典近似による理論付けができる。また、L 領域におけるフィデリティの decay rate λ は、摂動の強さに依らず、またその値は系の持つ（古典的な）最大リヤプノフ指数になる。

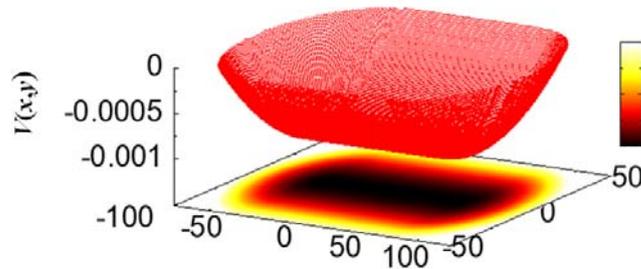


Figure 3. 1: 2次元調和ポテンシャル。

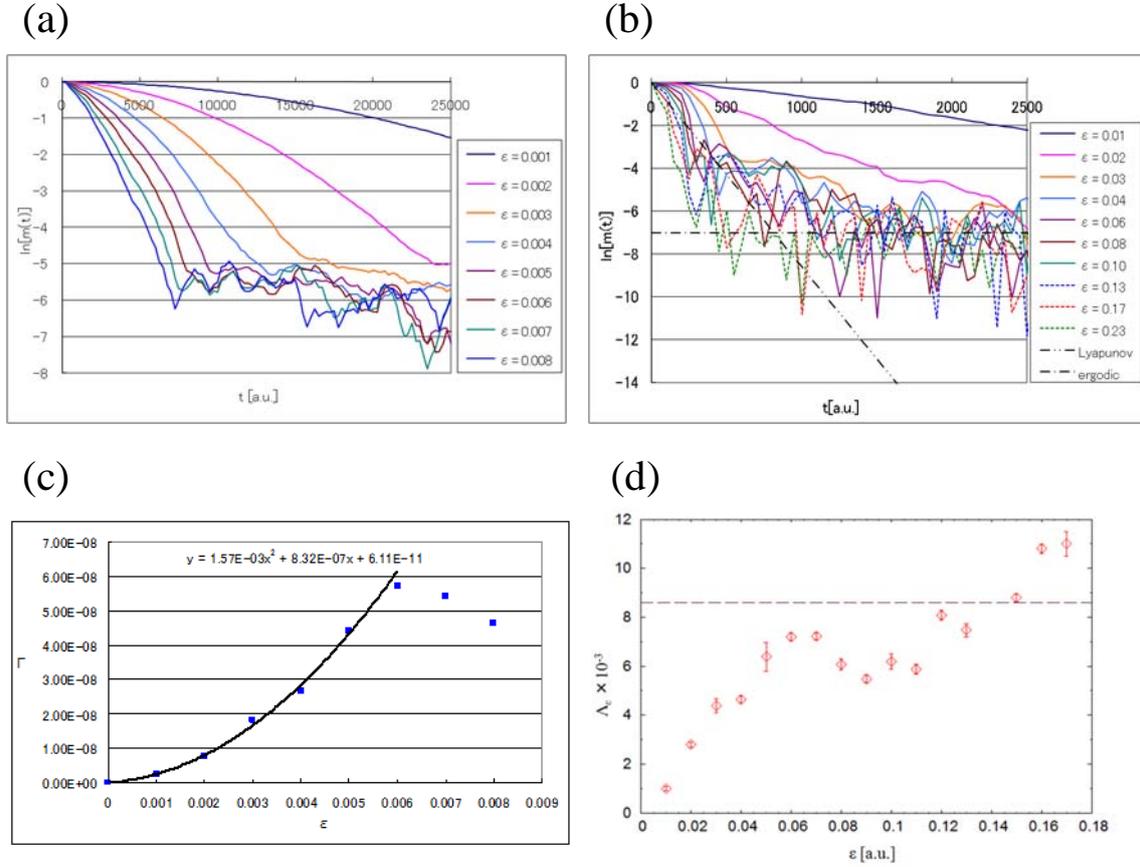


Figure 3. 2: 打ち出し角度 45° についての、スタジアムビリヤードにおける(a, b)量子フィデリティと、(c, d)decay rate Γ, Λ の摂動 ε に対する依存性。

3. 1. 2 数値解析

スタジアムビリヤードにおける量子フィデリティを数値的に計算した。ビリヤードの底面をポテンシャル V によって僅かに歪ませた系に対して、量子状態のロバスト性を調べている。ここでは V を、2次元調和ポテンシャル (Figure 3. 1) [42]

$$V(x, y) = \begin{cases} \varepsilon \left(\frac{y}{50} \right)^2 - \varepsilon & \text{at } |x| \leq 50 \text{ and } |y| \leq 50 \\ \varepsilon \left\{ \left(\frac{|x-50|}{50} \right)^2 + \left(\frac{y}{50} \right)^2 \right\} - \varepsilon & \text{at } |x| > 50 \text{ and } \sqrt{(|x-50|)^2 + y^2} \leq 50 \end{cases} \quad (3. 5)$$

とした。 ε は摂動の強さを表すパラメータである。

また比較のために、長方形ビリヤードについてもフィデリティを計算したが、ポテンシ

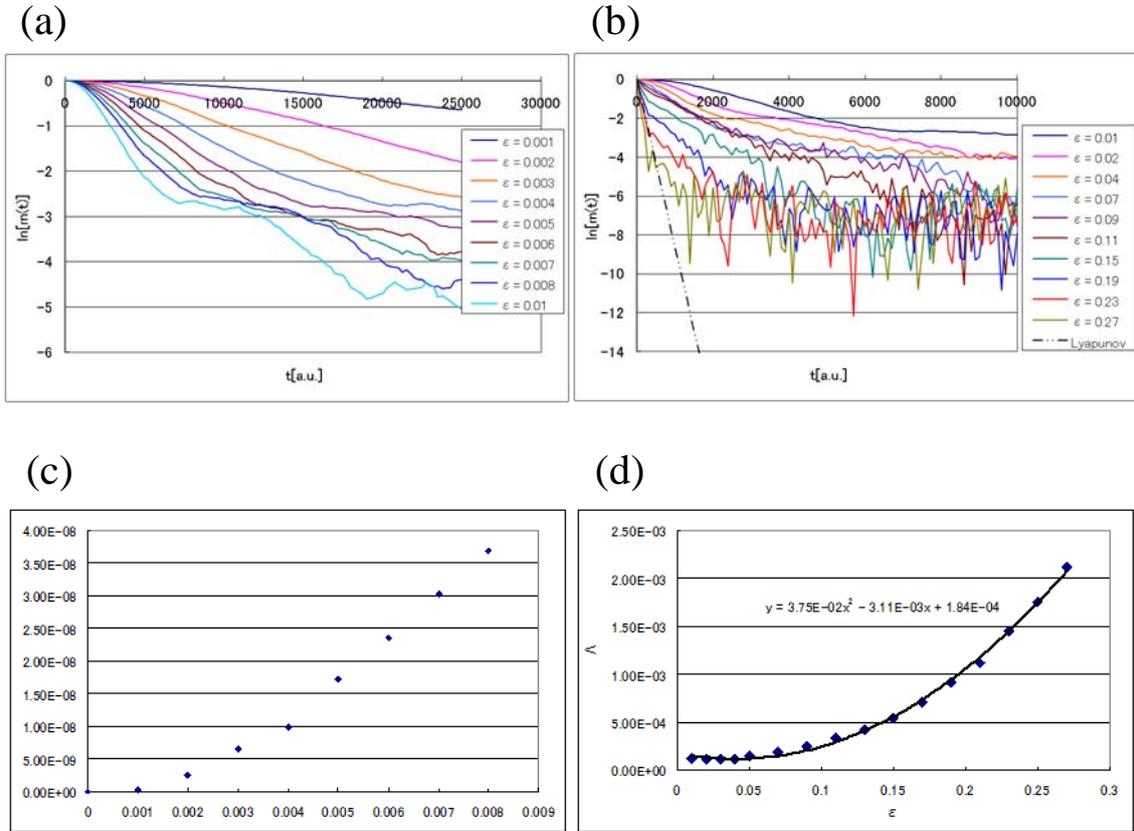


Figure 3. 3: 打ち出し角度 70° についての、スタジアムビリヤードにおける(a, b)量子フィデリティと、(c, d)decay rate Γ, Λ の摂動 ε に対する依存性。

ヤルの形はスタジアムの場合とは若干異なる。長方形ビリヤードでは、系の y 軸方向にのみ調和ポテンシャル

$$V(x, y) = \varepsilon(y/50)^2 - \varepsilon \quad (3. 6)$$

を与えた。

ガウス型波束の初期パラメータは、 $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0) = (0, 0)$ 、 $\sigma = 5$ 、 $|\mathbf{p}_0| = 1$ とした。この条件で、様々な (x 軸に対する) 打ち出し角度で波束を打ち出した。

スタジアムビリヤードにおいて、摂動の強さ ε を変化させていくと、波束の時間経過に対する decay の様子から、エルゴート極限に達するまでの間に、1次元系に見られるようなフィデリティの領域が現れることが確認された。系にかかる摂動 ε が小さい ($0 < \varepsilon \leq 0.006$) とき (Figure. 3. 2, 3. 3)、フィデリティは明らかに時間に対してガウス関数的に decay している。すなわち、そこに PT 領域の特徴が表れていることが分かる。また、摂動論が示すように、 $\Gamma \propto \varepsilon^2$ となることは $\varepsilon \approx 0.006$ までの結果でも一致する。そこから若干、摂動を強

めていくと、フィデリティの時間に対する decay の様子は、ガウス関数的な振る舞いから指数関数的な振る舞いへと移っていく。摂動が $0.01 \leq \varepsilon \leq 0.03$ の範囲において、フィデリティの decay は時間について指数関数的になる FGR 領域が確認できた。I のように、decay rate λ は ε^2 に比例することが予想され、また結果もそれを示した。長方形ビリヤードにおいても同様の結果が得られたが、フィデリティは長い時間を掛けて緩やかに decay した。この傾向は、打ち出し角度が約 65° 以上であるときに、スタジアムビリヤードにおいても見られる (Figure 3. 3)。すなわち、動的スカーがスタジアム中央の正方形部分に現れる場合、フィデリティの挙動は長方形のような可積分系的な性質を示すようになる。

さらに摂動を強くすると、フィデリティは L 領域に遷移する。長方形ビリヤードでは見られないカオス系特有の領域で、フィデリティの decay rate が ε に依らず、 $0.05 \leq \varepsilon \leq 0.15$ の範囲では一定になる。ここでの $m(t)$ は FGR 領域と比べると動きが激しいが、decay rate を数値的に求めれば、その値はほぼ一定になっていることが分かる (Figure 3. 2(d))。ここでの decay rate は、系の持つ (古典的な) 最大リヤプノフ指数 $\lambda = 8.6 \times 10^{-3}$ [39] になることが期待されたが、しかし結果はそれに比べて、明らかに小さい値であった。

3. 2 不純物ポテンシャル

調和ポテンシャルに代わり、いくつかの不純物によってスタジアムビリヤードの底面を歪めた。スタジアムビリヤード内に、 N 個のガウス型不純物ポテンシャル [43,47]

$$V_{imp}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{u}{2\pi\xi^2} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{X}_i)^2}{2\xi^2}\right] \quad (3. 7)$$

を加えて、ビリヤードの底を歪ませる。このポテンシャルの強度を指すパラメータは u で、すべての不純物で共通の値を持つ。ガウシアン of 広がり (標準偏差) は $\xi = R/4 = 12.5$ である。 \mathbf{X}_i は各ガウシアン of 中心位置を表し、これらは乱数によってランダムに配置した (Figure 3. 4)。このポテンシャルについて、その強度は u と N の両方に依るが、今回は個数 N を固定して、 u を変化させることでその依存性を調べた。

3. 2. 1 結果

不純物を Figure. 3. 4 のようにランダムに配置して、その強度によるフィデリティ of decay rate の依存性を調べた。実は、不純物の配置もフィデリティ of 振る舞いに影響を与え、波束 of 打ち出し条件によって現れるスカー of 近傍に配置されたときに、最も望ましい結果が得られた。

スタジアムビリヤードにおいては、調和ポテンシャルについての計算 of ときのように、PT 領域と FGR 領域が存在することが、不純物による摂動を考えた場合でも確認された。ここでも、摂動を強めていくと、 $u \approx 60 \sim 140$ 付近 of 範囲に存在する L 領域へと遷移する様

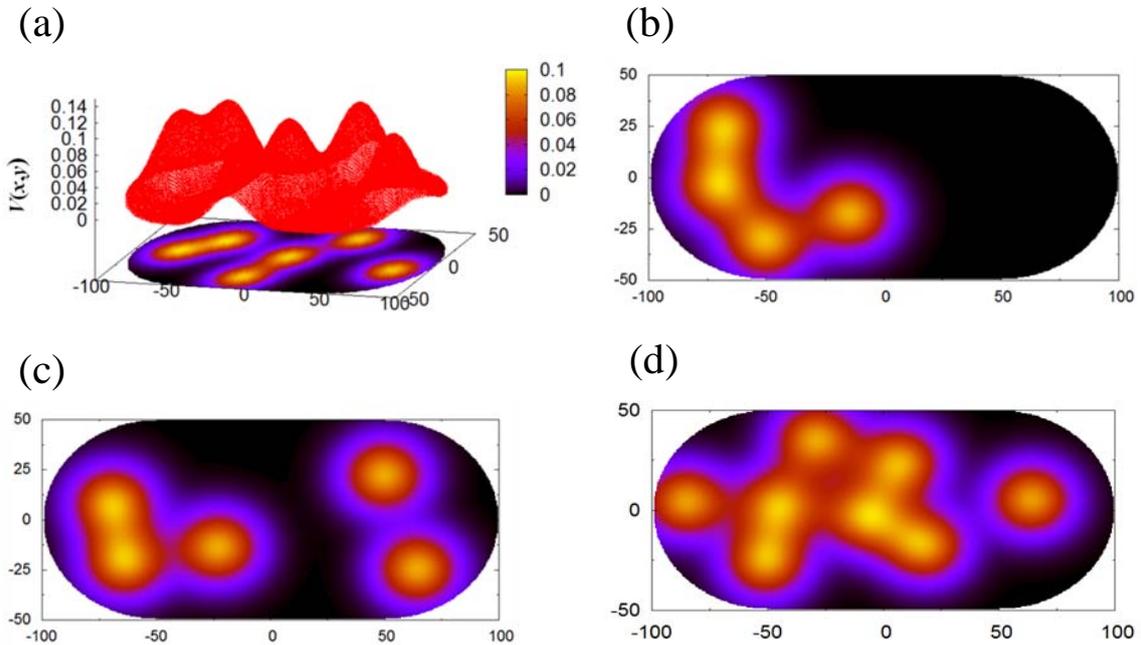


Figure 3. 4: (a)ガウス型不純物ポテンシャル 6 個の 3 次元プロットと、(b, c, d) N 個の不純物ポテンシャルの配置。

子が確認された (Figure 3. 5)。摂動の強さは、不純物ポテンシャルの強さ u と不純物の個数 N に依存するが、 L 領域においてフィデリティの decay rate は、 u には依らず、専ら N によって変化している。Figure 3. 5 からは、 L 領域におけるフィデリティの decay rate A は、不純物の個数の増加 ($N = 4 \sim 8$) に伴い、次第に系の最大リヤプノフ指数 $\lambda = 8.6 \times 10^{-3}$ に近付いていく様子が確認できる。

なお、 $N = 8$ のときに、リヤプノフ領域における decay rate が系の最大リヤプノフ指数を超えているが、これは不純物の数が増えたことで、系の (古典的な) リヤプノフ指数が変化するほどに、ポテンシャルによる変形を受けたためだと考えられる。これまでの議論では、摂動が十分小さい場合を考えていたために、半古典近似を適用していたが、それ以上に大きな摂動を与える結果になっていることが考えられる。

3. 2. 2 考察

前章で動的スカーを確認したように、波動関数の積算から時間平均を取る。すると、調和ポテンシャルを与えた系においても、動的スカーが顕在化している様子がはっきりと確認できる (Figure 3. 6)。ポテンシャルの形状による影響であると思われ、同じ (波束の) 打ち出し条件だが、スカーの形状が丸みを帯びているように見える。しかし、波動関数の

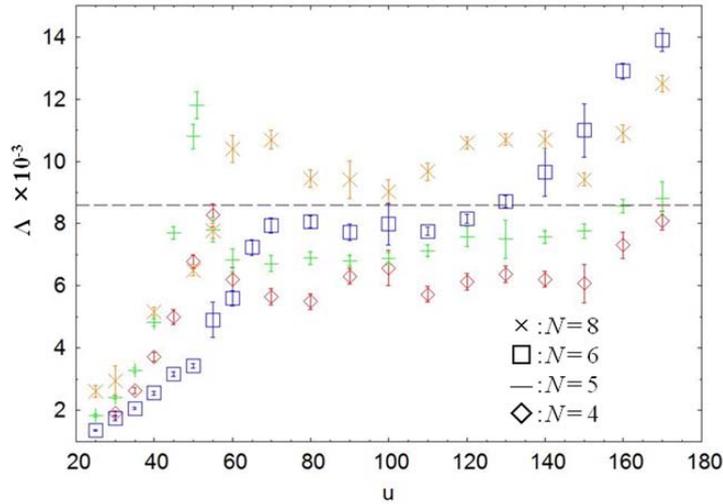


Figure 3.5: 不純物ポテンシャルの下での、量子フィデリティの decay rate の、パラメータ u に対する依存性。

集中が起きていることは明らかである。一方で、不純物ポテンシャルによってビリヤードの底を歪めた場合では、同様に波動関数の積算を計算しても、全く異なる結果を得た (Figure 3.7)。不純物の数の増加に伴い、動的スカーが薄れていき、波束が系全体に広がっている様子が見られた。

この結果から、動的スカーとリヤプノフ領域におけるフィデリティの decay rate との間に関係が示唆される。すなわち、動的スカーの顕在化、波動関数の偏在が、波束の拡散を抑制し、それによってフィデリティの decay rate を、系の最大リヤプノフ指数よりも小さくしているものだと考えられる[43]。

3.3 まとめ

2次元ナノ構造における電子波束の時間発展のシミュレーションの研究を行った。研究には、可積分系とカオス系それぞれのナノ構造の典型例として、長方形ビリヤードとスタジアムビリヤードを採用した。

前章では、長方形ビリヤードとスタジアムビリヤードにおいて、ガウス型波束の時間発展を数値的に計算した。その中で、時間発展を通じての波動関数 (確率密度) の積算によって、スタジアムビリヤードにおける波束の時間発展の中に、動的スカー (古典周期軌道) の存在が確認された。波束が周期軌道に沿った運動量を与えられた、すなわち周期軌道に沿って打ち出されたときに、周期軌道近傍に波動関数の集中が起こる。それらは、定常状態に見られるスカーとよく似ており、また固有関数展開によって、動的スカーに対応する

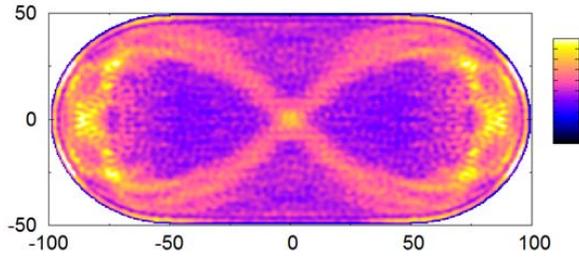


Figure 3. 6: 調和ポテンシャルの下での、スタジアムビリヤードにおける波動関数の積算。

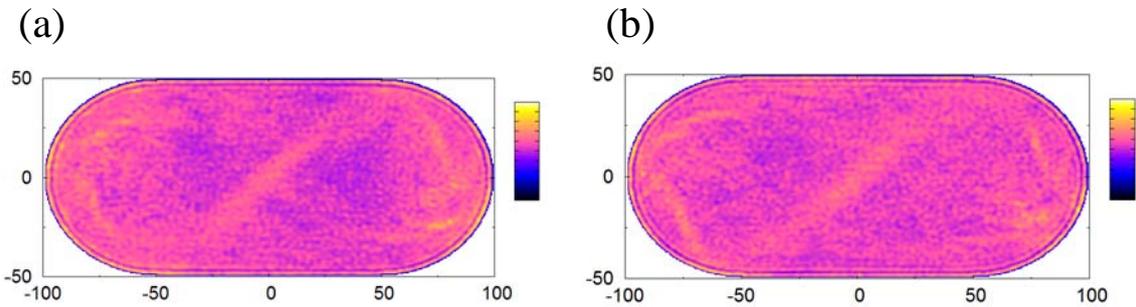


Figure 3. 7: 不純物ポテンシャルの下での、スタジアムビリヤードにおける波動関数の積算。

固有状態の寄与が大きいことも確認できた。

本章ではさらに、(平坦な) ビリヤードの底面をポテンシャルによって僅かに歪めた場合についても同様のシミュレーションを行い、摂動に対する量子状態のロバスト性を調べるために、量子フィデリティを数値的に計算した。

スタジアムビリヤードにおける量子フィデリティの詳細を解析した。フィデリティの挙動は、摂動が強くなっていくと、その時間経過に対する **decay** の様子から、摂動領域、フェルミの黄金律領域、そしてリャプノフ領域へと遷移する。特にリャプノフ領域は、長方形ビリヤードには存在しないカオス系に特有の領域であり、そこでのフィデリティの振る舞いも、1次元系のそれとは若干異なり、摂動の種類によって特徴的であった。それには動的スカーの存在が関係しており、調和ポテンシャルの場合のように、スカーの顕在化がリャプノフ領域におけるフィデリティの **decay rate** を抑えることが分かった・

Chapter 4

グラフェンナノリボン

本章では、炭素の同素体であるグラファイトの一層シートであるグラフェンについて扱い、またグラフェンナノリボンの電子物性と、デバイスへの応用に関する研究の現状についての概要を説明する。

4.1 グラフェン

炭素の同素体であるフラーレン (C_{60}) [4, 5]やカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) [2, 6]、グラフェン[7-9]などに代表されるカーボンナノ材料は、その発見以来、形状や構造に由来する機械的特性や多様な電子的性質から、物理や化学、工学など、幅広い分野で注目を集めている。ナノエレクトロニクス分野においては、現行のシリコン半導体に替わる、次世代デバイス材料の有力な候補として期待されている。このうち、炭素の同素体の中では最も安定とされるグラファイト[50]は、六角形のハニカム格子状に炭素原子が共有結合した平面シートが、ファンデルワールス力によって層状に弱く結合し、重なり合った結晶構造をしている。この一層のグラファイトシートは、グラフェンと呼ばれ、以前より理論的に研究の対象とされていたが、グラファイトを単層のみ抽出し、実験的に測定をすることは困難であると考えられていた。

しかし、2004年、Geim らの研究グループがスコッチテープを用いて、グラファイトから単層のグラフェンシートを剥離し、 SiO_2 表面上に移し取ることに成功した[7]。このサンプルにおいて、従来の半導体界面上の2次元電子系とは異なった電子輸送特性が観測され、グラフェンにおける半整数量子ホール効果が報告された[51, 52]。これら一連の実験を契機に、ナノサイエンスやナノテクノロジーと、広い分野において強い関心を引き付け、グラフェンの特異な電子物性や、それを応用したデバイスの研究が活発に行われている。実験的にもグラフェンの作製や加工が可能になり[53, 54]、微細化技術の進展によって、ナノデバイスへの応用が現実味を帯びてくると、ナノスコピック系におけるグラフェンの物性が

重要なテーマとなってくる。ここではまず、グラフェンシートの電子状態について概説していく[9, 55]。

グラフェンは、ハニカム格子状に並んだ炭素原子が sp^2 混成軌道によって結合し、ネットワークを形成している。平面内での炭素原子は、4つの価電子の内の3つが隣接する原子との σ 結合に用いられ、 $2p_z$ 軌道に属する π 電子が平面内を自由に移動する。特にこの π 電子が、フェルミ準位近傍の電子状態を担う価電子であるため、グラフェンの電子物性において重要な働きをする。グラフェンのバンド構造には、フェルミ準位において、ブリルアンゾーンのディラック点で伝導帯と価電子帯が接しているという特徴があり[9]、フェルミ準位で有限の（無限小の）伝導度を有する半金属的性質を持つ。一方で、状態密度がフェルミ準位においてゼロであることから半導体に分類され、ゼロギャップ半導体と呼ばれる。最近では、グラフェンの物性を、デバイスに応用する試みもされている。しかしながら、グラフェンシートは伝導において金属的性質を持っているため、それ自体を電子デバイスとして応用するには限界がある。ところが、グラフェンにおけるメゾスコピック効果は、ナノスケールの構造において、質量ゼロのディラック・フェルミオンとしての電子の挙動[9-13,56]や、高いキャリア移動度[4, 57]、半整数量子ホール効果[51, 52]が観測されるなど、特異な電氣的、磁氣的性質を示すようになる。

4.2 ナノグラフェン

前章までに扱ってきた、次世代エレクトロニクスのキーデバイスとして注目されている量子ドットだが、Si や GaAs などの従来の半導体材料以外にも、グラフェンで作製された量子ドットの研究も近年では盛んに行われている[19,20,58-63]。グラフェン内の電子の振る舞いは、質量ゼロのディラックフェルミオンとしてディラック方程式で記述でき、例えば、三角形のグラフェンナノディスクについて、ゼロエネルギー状態における波動関数がディラック方程式から導出されている[64,65]。さらに、グラフェン内の電子の特異な性質は、量子カオスなどの純理論的な分野でも関心を集め、ディラックビリヤードやカオスビリヤードとして理論研究の対象になっている[2,3]他、実験的にも測定が行われている[4]。物性研究の分野でも、グラフェン量子ドットにおける電氣的、光学的特性[61]が注目されている。さらに、クーロン・ブロックード[66]や近藤効果[67]などの量子物理現象が理論的、実験的に示されており、スピントロニクス[68,69]への応用も議論されるなど、デバイス化に向けた関心も高い。また、メゾスコピック効果に注目したとき、ナノスケールにあるグラフェンはナノサイズ効果と境界端部の構造の影響によって、系の電子物性が強く影響を受けることが分かっており、グラフェンナノディスクやグラフェンナノリボンなど様々なグラフェンナノ構造について、デバイスへの応用が考えられている[70,71]。ここでは、理論モデルとしても実験サンプルとしても盛んに研究が行われている、グラフェンナノリボン (Graphene Nanoribbon, GNR) を扱っていく。

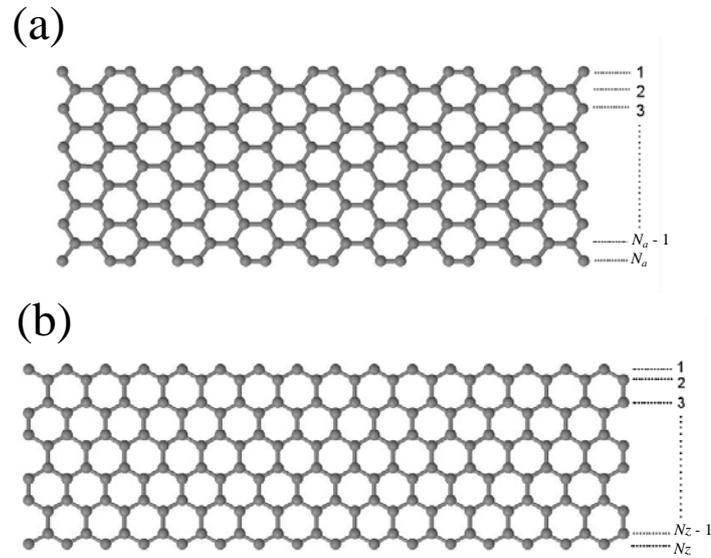


Figure 4. 1: (a)アームチェア型と(b)ジグザグ型のグラフェンナノリボンの構造。

グラフェンナノリボンとは、ナノスケールの有限幅を持ったグラフェンのリボン状の構造である[14,17,72]。その構造は、グラフェンリボン端部の形状によって、アームチェア型とジグザグ型の典型的な2種類に分類される (Figure 4. 1)。1990年代にはすでに、エピキシャル成長技術によって、金属基板上にグラフェンナノリボンを成長させる試みもされていた[73]。実験的に端部の形状までを精密に制御するには、依然として技術的な課題も多いとされるが、最近では半導体リソグラフィ技術によって微細加工されたグラフェンナノリボンを用いて、伝導特性を測定するなどの実験も行われている[74,75]。

グラフェンをリボン状のナノ構造にすると、リボン幅方向に対する量子閉じ込め効果によって、バンド構造において価電子帯と伝導帯との間にギャップが生じる[76-80]。カーボンナノチューブは、そのカイラリティによって、系の性質が金属的または半導体的になることが知られている[81,82]。さらにグラフェンナノリボンについても、リボンの幅や端部の形状に依存して、似たような性質を示すことがタイトバインディング (TB) 近似によって理論的に予想された。アームチェア型グラフェンナノリボン (AGNR) は、リボンの幅 N_a に依存して系の性質は金属的または半導体的になる[17,72,83]。一方で、ジグザグ型グラフェンナノリボン (ZGNR) はリボン両端に電子が局在するエッジ状態が発現する。このエッジ状態において、ジグザグ両端の電子は電子間相互作用によってスピン分極を誘起され、磁性を持つことが理論的に予言された[14,84,85]。また最近の実験では、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) による直接観察によってエッジ状態の存在が示されている[86,87]。

2007年に、HanらによってGNRの電子輸送特性に関する実験測定が行われている[74]。

実験では、文献[3]のようにグラファイトから SiO_2 基板上に剥がし取られた単層グラフェンシートより GNR デバイスが作製されている。この Cr/Au ソース - ドレイン電極と接合されたグラフェンシートから、リソグラフィ技術によって、10~100nm 程度の幅と 1~2 μm 程度の長さの GNR 構造に加工され、作製された様々な幅や結晶方位を持った GNR について、電気伝導特性が測定された。このとき、コンダクタンスの温度依存性が測定され、300K におけるコンダクタンスは 1.6K におけるそれよりも高く、GNR が Si などの半導体と同様に、温度の上昇によって伝導が増加する傾向があることが示されている。この測定では、ゲート電圧とバイアス電圧（ソース - ドレイン電圧）の関数として表されたコンダクタンスから、エネルギーギャップの評価が行われている。1.6K の低温下におけるコンダクタンス測定によって、幅 15nm 程の GNR について、~0.2eV のエネルギーギャップが観測されている。また、エネルギーギャップは GNR のチャンネル幅に強く依存し、幅に反比例するように開くことが実験的に示された。このことは、実験以前に DFT による第一原理計算によって予測されていた結果[1,1]とも一致している。一方で、この実験からは GNR の結晶方位のシステマティックな依存性は確認されなかったが、これには GNR 端部の構造の不完全さや、加工技術の難点などが理由として挙げられている。また同年には、FET としての GNR デバイスについての実験が行われ、幅~20nm の GNR について、そのキャリア移動度は 100 cm^2/Vs 程度の値になることが報告されている[88]。

翌年の 2008 年には、室温における数 nm 幅の GNR についての伝導特性が測定され、サブ 10nm スケールの全ての GNR は、トランジスタとしての動作において半導体的な特性を持つことが報告された[89]。この実験では、 SiO_2 基板上に、パラジウム (Pd) 電極と接合された GNR/FET デバイスが作製された。金属電極との接合によるショットキー障壁の問題についても触れられており、実験で作製したデバイスには、ショットキー障壁の高さを最小化するために高い仕事関数を持つ Pd が電極として用いられている。実際に Ti/Au 電極に比べて、Pd ではデバイスにおいてオン電流が高くなることが指摘された。また、 SiO_2 酸化膜はショットキー障壁の幅を減少させることから、高いオン電流を実現する上で、ゲート絶縁層に SiO_2 を用いることが重要であったとも述べられている。グラフェンの移動度に関する実験研究は、これまでも数多く行われており、グラフェンのキャリア移動度は様々な散乱要因によって制限されることが報告されている[90-92]。高いキャリア移動度を持つことで知られるグラフェンは本質的には 200,000 cm^2/Vs の移動度を持つが、有限温度下では SiO_2 フォノンによる散乱によって、室温の下で 40,000 cm^2/Vs にまで制限される。また、不純物や LER (Line-edge roughness) による散乱などによっても、移動度は制限されることが指摘されている。さらに上述のように、グラフェンを細いリボン構造にすると、幅に反比例してバンドギャップが開くが、このバンドギャップが大きいほど移動度は減少し、幅 10nm 程度の GNR の移動度はおよそ 200 cm^2/Vs であると報告されている[93]。

多くの伝導測定において、GNR デバイスは SiO_2 基板上に作製されることが多く、有限温度におけるフォノン散乱の影響が考えられているが、最近では、 Al_2O_3 基板上に作製された

GNR トランジスタが、 SiO_2 基盤を用いた同様の物と比べて、電流 - 電圧特性などにおいて高いパフォーマンスを示すことも報告されている[94]。また、GNR と金属電極との接合による抵抗についてもその値は $500\sim 1000\Omega\text{cm}$ と、シリコン MOSFET における接続抵抗よりも 10 倍近い大きさの実験値が報告されており、特にショートチャンネルデバイスにおいて重要な問題になるとの指摘もされている [93]。

4.3 ナノデバイスへの応用

ナノグラフェンの電子物性における、ナノスケール効果や端部の幾何学的形状の効果が明らかになってくると、これらの特異な電子物性を、機械、電子、光学などの幅広い分野で応用することが期待されるようになった[1-3]。今ではポスト・シリコンの有望な材料として注目され、ナノエレクトロニクスやナノセンシングの分野をはじめとして、スイッチング素子[95,96]や論理回路[97]、ナノセンサー[98]、FET[89,93,99-105]など、CNT や GNR を用いたデバイスの作製が本格的に研究されている。さらに、ZGNR に見られるエッジ状態やスピン物性など、GNR の持つ特異な磁氣的性質は、スピントロニクスの分野において高い関心を集め、デバイス化に向けた研究も盛んに行われている[106-109]。

グラフェンを電子デバイスとして応用するためには、電子物性を制御することが不可欠である。前節で述べたように、グラフェンナノリボンは、リボン幅のサイズと端部の形状によってその電氣的性質や磁氣的性質を制御することができる。実験的には、リソグラフィ技術によってグラフェンシートを加工する方法[2,74,88,90,110,111]や、基板上で結晶成長させる方法[73,112-114]から GNR が作製されている。高純度の結晶構造を実際に作製するには未だ技術的な困難も多く、リボン幅のサイズや端部形状の制御なども課題とされるが、最近では、銅双晶上に自己組織的に GNR が形成され、最小で 90nm 程度のナノリボンが得られている[115]。また、端部形状を選択的に制御し、加工する技術[116]や、さらには CNT を切開して GNR を作製した実験研究[117-120]についても報告がされており、グラフェンやグラフェンリボンの作製、加工に関する技術も研究が進んできている。これに対し、シミュレーションによって、ナノリボンの格子欠陥[121-124]や、伸縮、歪曲[125,126]など、構造の異常が物性に及ぼす影響に関する研究も行われており、電子構造をはじめ電子輸送特性の計算も報告されえている。

一方で、構造による電子物性の制御とは別に、従来の半導体で行われているように、不純物をドーピングすることで電子物性を制御し、さらに新たな機能の付加を試みるなどの研究も行われている。シリコン半導体へのドーピングとは異なり、カーボンナノ材料に対するドーピングは、ネットワークを構成する炭素原子と不純物を置換する方法や、 π 電子との共有結合による分子修飾など、化学的に合成する手法が主に取られる[127-131]。これより、カーボンナノ材料の物性は、不純物によって制御できることが知られている[132]。

カーボンナノ材料に対する典型的なドーピング原子であるホウ素や窒素は、炭素原子と

サイズがほぼ等しく、カーボンネットワークへの置換型不純物として、しばしば用いられている[129,130,133-138]。シミュレーションや実験によって、半導体である CNT や AGNR に置換ドーパされたホウ素や窒素は、それぞれアクセプター、ドナーとして働き、CNT や GNR を p 型または n 型半導体に変化させることが示されている[127,139,140]。グラフェンシートやナノリボンについて、窒素を共有結的にドーピングすることで、n 型半導体的な特性を付与することが実験的にも行われている[141]。実験では、アンモニア (NH₃) ガス中で、ジュール加熱によって GNR に窒素を結合させる手法が用いられている。窒素原子は、化学的に反応性が高いことから、多くの場合で GNR 端部の炭素と結合するが、一方で窒素ドーパ GNR を NH₃ ガスから合成する際に、水素や酸素、OH 基、COOH 基と結合することがあるなど、完全結晶中の GNR へのドーピングとしては難しい点もある。この実験によって、窒素をドーパした GNR-FET は、n 型トランジスタとして動作することが示された。他にも、カリウム[142]やシリコン原子[121]、有機分子[143,144]を付加した GNR についての電子状態や電子伝導の理論計算の事例も報告されている。また GNR は、端部の効果が物性に強い影響を与えることから、エッジ原子への不純物置換や分子修飾などもよく考えられる[127,143,145-147]。

さらに、デバイスへの応用のための基礎的研究として、電子輸送特性における不純物や構造の効果に関する研究も行われている。例えば、実験では Au や Pd などが電極として用いられており、GNR や CNT との接続によって生じる散乱など、本質的なデバイスの特性を評価するには難点もあるが、シミュレーションによって、電極やリードとの接続の影響についての議論もされている[148,149]。

電子デバイスとしての応用を考える上で、電子伝導の特性を評価することは、非常に重要なテーマである。これに関しては、CNT や GNR による FET デバイスが実験的に作製され、電流 - 電圧特性や不純物の効果などについての測定が行われている[89,93]他、FET はシミュレーションによる研究の対象にもなっている[99-100]。また、ケルディッシュ - グリーン関数やランダウアー理論などに基づくシミュレーションによって、上述のような欠陥や変形を加えた構造についての電子輸送特性も計算されている。これらは、バイアス下における伝導についても計算されており、電流 - 電圧特性として示されている[126]。しかしその一方で、不純物がドーパされた GNR そのものについて、純粋にバイアス電圧に対する特性を評価した研究はそれほど多くはない。窒素ドーパ CNT に関する電流 - 電圧特性の計算は過去に報告されている[150]が、GNR については、その多くがゼロバイアス下における輸送特性として示させる場合が殆どである[136]。

そこで次章から、グラフェンナノリボンにおける電子伝導特性に与える置換型不純物の効果について、第一原理に基づく数値シミュレーションによって評価していく。

Chapter 5

第一原理電子伝導計算

本章では、グラフェンナノリボンの電子状態および輸送特性に関する計算手法と、モデルリングについて述べる。さらに、第一原理計算の基礎になっている密度汎関数理論と非平衡グリーン関数法についても概説する。

5.1 第一原理計算

5.1.1 多電子系の電子状態

多電子系のシュレーディンガー方程式のハミルトニアンは、

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_u \frac{Z_u e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_u|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (5.1)$$

のような形をしている。ここで、右辺第1項は電子の運動エネルギー、第2項は原子核-電子間クーロン相互作用、第3項は電子間クーロン相互作用である。電子状態の計算は、このシュレーディンガー方程式の解を求めることだが、特に(5.1)式の右辺第3項の電子間相互作用は、各電子の運動に相関を生じさせる。この項の複雑さゆえに、多体系のシュレーディンガー方程式を可解な1電子モデルに近似することが、多くの場合で必要になる。

この1電子近似には、いくつかの手法が存在し、ハートリー・フォック (HF) 近似や密度汎関数理論 (DFT) [151,152]などがある。これらを用いて、他の電子との相関は有効ポテンシャルへと取り込まれ、相互作用しない電子として記述することができる。第一原理とは、実験データや経験パラメータを使わず、非経験的に理論計算をする手法のことであり、この有効ポテンシャルを持つ1電子ハミルトニアンから、シュレーディンガー方程式を解くことになる。ただし、電子の分布(波動関数)が変化すると、有効ポテンシャルも影響を受けるため、第一原理計算におけるプロセスでは、自己無撞着(self-consistent field, SCF)に方程式を解いていくことになる。ところで、セルフコンシステントにシュレーデ

インガー方程式を解くにも、波動関数の関数形が全くの未知では、現実的に困難とされる。そこで基底関数を用意し、これの重ね合わせによって波動関数を再現する。DFT においては、後述のブロッホの定理より、平面波が基底関数として用いられている。

5.1.2 結晶中の電子状態

原子構造が周期性を持った結晶系について、周期的境界条件の下で、波動関数のフーリエ級数展開

$$\psi(r) = \sum_q c_q e^{iq \cdot r} \quad (5.2)$$

を考える。ここで、外部ポテンシャルの並進対称性 $V(r+R) = V(r)$ から、

$$V(r) = \sum_G V_G e^{iG \cdot r} \quad (5.3)$$

と書ける。ここで、 G は逆格子ベクトルである。これを、実空間におけるシュレーディンガー方程式に代入し、整理すると、

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (k-G)^2 - E \right) c_{k-G} + \sum_{G'} V_{G'-G} c_{k-G'} = 0 \quad (5.4)$$

と、逆格子空間のシュレーディンガー方程式になる。ここで、 k は波数ベクトルである。

ブロッホの定理から、周期性を持つ結晶系において、波数 k の波動関数は、

$$\psi_k(r+R) = e^{ik \cdot R} \psi_k(r) \quad (5.5)$$

と表せる。 R は並進ベクトル (ユニットセルのサイズ) である。これは、周期ポテンシャルを持つシュレーディンガー方程式で成り立ち、ユニットセルの計算が結晶系全体の計算と同等となり、バンド理論においては重要になってくる。また、(5.5) 式を満たす波動関数 (ブロッホ関数) は、

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (5.6)$$

のように表現できる。ただし、 $u(r+R) = u(r)$ を満たす。

5.1.3 擬ポテンシャル法と平面波基底

結晶系における周期的ポテンシャルは、原子核と電子との間のクーロン相互作用として扱われ、バンド計算では大別して全電子法と擬ポテンシャル法が用いられる。DFT のような平面波基底系を扱う計算では、擬ポテンシャル法を用いるのが一般的である。

擬ポテンシャル法では、一般に物質の性質は外殻の価電子に由来し、内殻電子の影響は小さいとする考えから原子核近傍の内殻電子は取り扱わず、これを価電子に対するポテン

シャルとして取り込んでいる。価電子の計算に際し、事前に孤立した原子の内殻電子について、全電子法によって内殻電子と原子核が価電子に及ぼすポテンシャルを算出し、すべての元素ごとに用意されている。この擬ポテンシャル (pseudo-potential) には、内殻電子の効果を全電子法で計算する際に電荷密度が保存されるノルム保存型と呼ばれる手法と、ノルム非保存型のウルトラソフト擬ポテンシャル法がある。

ブロッホの定理による平面波基底関数で、波数ベクトル k は逆格子空間上の点として表される。系の波動関数は、波数 k のブロッホ関数の足し合わせで計算されるが、現実的にすべての k について計算することはできないため、実際には、代表的な (逆格子空間の) 点についてサンプリング (k 点サンプリング) をして、そこを対象に計算している。また、平面波基底系においては、波動関数を平面波の重ね合わせで考えるが、このときに基底となる平面波の波長が短いほど複雑な波動関数を表現できる。実際の数値計算では、カットオフエネルギーを用いるが、これは平面波の波長についてのカットオフパラメータで、この値が大きいほど短い波長の平面波を扱える [153]。

5.2 密度汎関数法

エネルギーなどの物理量を表すとき、ハートリー・フォック (HF) 近似や分子軌道法 (MO) などでは波動関数を用いていた。それらに対して、密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) では物理量を電子密度 ρ の汎関数として記述している。歴史的には、ホーエンベルグとコーンが理論を確立し、その後、コーンとシャムによって 1 電子方程式の解法が示された。その原理は、ホーエンベルグ・コーンの定理 [151] によって、系の基底状態の全エネルギーは電子密度の汎関数として表現できる。

分子系においては系は一様な電荷密度ではないため、 ρ には複雑な関数形を考える必要がある。そこで、運動エネルギー演算子をそのままに、ある有効ポテンシャル内の 1 電子系に置き換えたシュレーディンガー方程式 (コーン・シャム方程式) を解く。この有効ポテンシャルが存在することは、その状態に依存する電子間相互作用のクーロンエネルギーが、電子密度の汎関数で表せることを示すコーン・シャムの定理 [152] によって保証される。

5.2.1 ホーエンベルグ・コーンの定理

1964 年に、ヴァルター・コーンとピエール・ホーエンベルグによって、電子密度を用いた物理量の計算が原理的に可能であることが示された。ある外部ポテンシャルの下にある N 電子系を考え、系の基底状態において、電子密度 ρ だけが分かっているとす。ホーエンベルグ・コーンの第 1 定理によれば、ある系の基底状態で電子密度が決まると、それを基底状態を持つ外部ポテンシャルが存在すれば、ただ一通りに定まり、また電子数も、電子密度を全空間で積分することにより求められる。そこで、外部ポテンシャルと電子数によりハミルトニアンが決まり、シュレーディンガー方程式を解くことで、系における波

動関数が得られる。すなわち、基底状態における電子密度から、系の様々な物理量を求めることが原理的に可能であり、密度汎関数法はこの理論に基づいて正当化される。

また、ホーヘンベルク・コーンの第 2 定理によると、外部ポテンシャルをパラメータに持つ電子密度の汎関数である、ホーヘンベルク・コーンのエネルギー汎関数 E_{HK} が存在する。これは、与えられた外部ポテンシャルの下において、基底状態の電子密度 ρ_0 で最小値を取り、基底エネルギーを与えられるので、 E_{HK} の定義域の ρ に対して、

$$E_{HK}(\rho) \geq E_{HK}(\rho_0) \quad (5.7)$$

が成り立つ。それゆえに、電子密度関数を変化させて、最小のエネルギーを与える電子密度を（セルフコンシステントに）探し出せば、基底状態における電子密度を求めることができる。

5.2.2 コーン・シャムの定理

1965 年に、ヴァルター・コーンとリュウ・シャムによって、ホーヘンベルク・コーンの定理に基づく計算法が提示された。その内容は、コーン・シャム方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \right) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (5.8)$$

によって表される系を考え、この系における基底状態の電子密度が、実際の系での基底状態の電子密度と一致するような有効ポテンシャル V_{eff} を導くというものである。このコーン・シャム理論において、ホーヘンベルク・コーンのエネルギー汎関数は、

$$E_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int dr \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) + \int dr \int dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_{XC} \quad (5.9)$$

のように書き換えられる。ここで、 n は系の（基底状態の）電子密度、 V_{ext} は実際の系の外部ポテンシャルで、 E_{XC} は交換相関項として定義される。ホーヘンベルク・コーン第 2 定理に従って、(5.9) 式を変分することにより、

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \quad (5.10)$$

を得る。ここで、第 1 項は原子核による外部ポテンシャルで、第 2 項は電子間の相互作用を表すハートリー項である。第 3 項は、交換相関項である。コーン・シャム方程式の中で、具体的な表式が与えられていない交換相関作用項だが、電子間の多体効果に由来するこのポテンシャルには、いくつかの近似法が提案されており、局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) や、一般化勾配近似 (Generalized Gradient Approximation; GGA) などが用いられている。

バンド計算を行う際には、1 電子シュレーディンガー方程式、すなわちコーン・シャム方程式を、行列方程式による固有値問題に変換して解く方法が標準的である。波動関数 $\psi(\mathbf{r})$ を、

基底関数 $\phi_i(\mathbf{r})$ の線形結合

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.11)$$

として展開することで変換を行う。この基底関数には、前節のブロッホの定理より、平面波が用いられる。(5.11)式を用いると、(5.8)式は、

$$\begin{aligned} \sum_j H_{ij} c_j &= E \sum_j S_{ij} c_j, \\ H_{ij} &= \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle, \\ S_{ij} &= \langle \phi_i | \phi_j \rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

のように変換できる。結晶系では、計算に用いる系の一部に周期的境界条件を課すことで、有限のハミルトニアンを構築し、(5.12)式を解くことになる。

5.3 非平衡グリーン関数法

DFT による電子状態の計算では、周期性を持った結晶系を扱っていたが、電子伝導について考える系とは、ナノ構造とそれに結合した左右 2 つの半無限電極によって構成される開放系である。ここでは、電極と接続されたナノ構造における電子伝導について、非平衡グリーン関数 (Non-equilibrium Green's function, NEGF) を用いた第一原理的な計算手法について述べる [154-158]。その概要は、

1. 系を散乱領域と電極領域とに分離して考える。
2. DFT における 1 電子ハミルトニアンの決定。
3. NEGF を計算する。
4. 電子密度の計算。
5. DFT における有効ポテンシャルを計算する。

と、これらの計算をセルフコンシステントな手順として構築することで、開放系における電子状態を求めることである。以下で、それぞれの手順における計算について述べる。

5.3.1 有限系への近似

孤立系や周期系においては、ハミルトニアンは有限であるので、波動関数を数値的に求めることができる。一方で、開放系の場合は、ハミルトニアンが無限サイズになるため、何らかの工夫が必要になる。しかしながら、開放系についても、半無限の電極領域を周期性を持ったバルク系と仮定すれば、系を左右の電極領域とその間に挟まれた中央領域に分けて考えられ、これにより、有限系としてハミルトニアンを構築できるようになる。

そこで、波動関数を有限個の基底関数で展開し、左側電極と右側電極のカップリングは存在しないと仮定すると、ハミルトニアン行列 \mathbf{H} は、

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L + \Sigma_L & \mathbf{V}_L & 0 \\ \mathbf{V}_L^\dagger & \mathbf{H}_C & \mathbf{V}_R \\ 0 & \mathbf{V}_R^\dagger & \mathbf{H}_R + \Sigma_R \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

のように表せる。ここで、 \mathbf{H}_L 、 \mathbf{H}_C 、 \mathbf{H}_R はそれぞれ左側電極、中央領域、右側電極のハミルトニアンである。また、 \mathbf{V}_L と \mathbf{V}_R は左側または右側電極と中央領域とのカップリング項で、 Σ_L と Σ_R は、左側と右側電極の自己エネルギーである。このように、半無限の電極を周期性を持った構造と考えれば、電極領域における半無限の効果と、電極と中央領域との接続によって生じる相互作用を自己エネルギーとして取り込むことで、後述するようなセルフコンシステントな計算が可能になる。

5.3.2 グリーン関数の計算

まずは平衡状態、すなわちバイアス電圧 $V_b=0.0V$ について、グリーン関数から電子密度を計算する。まず、グリーン関数を、

$$G(E) = (E - H + i\delta)^{-1} \quad (5.14)$$

のように定義する。 δ は無限小の正の数である。ここで、スペクトル密度

$$\rho(E) = \delta(E - H) \quad (5.15)$$

を導入する。スペクトル密度 ρ は、エネルギーに対して電子密度を分解したものであり、(5.14)式から、グリーン関数と系のスペクトル密度を関連付けると、

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G(E) \quad (5.16)$$

の関係が得られる。また、全電子密度は、

$$D = \int dE \rho(E) n_F(E - \mu) \quad (5.17)$$

と、占有される全てのエネルギー状態についての和を取ることで得られる。

電子密度は、全電子密度行列 \mathbf{D} を完全系の基底でトレースを取ることで求められ、ここで完全系の基底として、固有状態 ϕ を用いると、

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) D \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.18)$$

と、求めることができる。基底関数で演算子を展開することで、行列方程式

$$\mathbf{G}(E) = [(E + i\delta)\mathbf{S} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (5.19)$$

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \mathbf{G}(E) \quad (5.20)$$

$$\mathbf{D} = \int dE \rho(E) n_F(E - \mu) \quad (5.21)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} D_{ij} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) \quad (5.22)$$

に変換できる。

次に、散乱領域におけるグリーン関数行列を、逆行列を計算することによって求めるために、カップリング項 \mathbf{V}_L 、 \mathbf{V}_R を摂動として用いる。 $\mathbf{V}_L = \mathbf{V}_R = 0$ とすると、非摂動グリーン関数 \mathbf{G}^0 が計算でき、

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_L^0(E) &= [(E + i\delta)\mathbf{S}_L - \mathbf{H}_L]^{-1} \\ \mathbf{G}_C^0(E) &= [(E + i\delta)\mathbf{S}_C - \mathbf{H}_C]^{-1} \\ \mathbf{G}_R^0(E) &= [(E + i\delta)\mathbf{S}_R - \mathbf{H}_R]^{-1} \end{aligned} \quad (5.23)$$

(5.19)式が各領域ごとに対角化されるようになる。

ここで、摂動項 \mathbf{V}_L 、 \mathbf{V}_R を考慮すると、ダイソン方程式から摂動グリーン関数

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_C(E) &= \mathbf{G}_C^0(E) + \mathbf{G}_C^0(E)[\boldsymbol{\Sigma}_L(E) + \boldsymbol{\Sigma}_R(E)]\mathbf{G}_C^0(E), \\ \boldsymbol{\Sigma}_L(E) &= \mathbf{V}_L(E)\mathbf{G}_L^0(E)\mathbf{V}_L(E)^\dagger, \\ \boldsymbol{\Sigma}_R(E) &= \mathbf{V}_R(E)\mathbf{G}_R^0(E)\mathbf{V}_R(E)^\dagger \end{aligned} \quad (5.24)$$

が導出される。また、ダイソン方程式の項を整理しなおすことで、

$$\mathbf{G}_C(E) = [(E - i\delta)\mathbf{S} - \mathbf{H}_C - \boldsymbol{\Sigma}_C^L(E) - \boldsymbol{\Sigma}_C^R(E)]^{-1} \quad (5.25)$$

が得られる。 $\boldsymbol{\Sigma}$ は電極の自己エネルギーである。

さらに、電極部分における自己エネルギーを決定するためには、電極の非摂動グリーン関数 \mathbf{G}^0 を計算する必要がある。半無限長の電極を考えているので、電極領域のハミルトニアンも無限次元のサイズだが、電極の構造が周期的であるとき、電極のハミルトニアン行列 \mathbf{H} を、周期ごとのブロック \mathbf{H}_{L_i} で表し、

$$\mathbf{H}_L = \begin{pmatrix} \ddots & \mathbf{V}_L^+ & & \\ \mathbf{V}_L^- & \mathbf{H}_{L_2} & \mathbf{V}_L^+ & \\ & \mathbf{V}_L^- & \mathbf{H}_{L_1} & \\ & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (5.26)$$

各ブロックは隣接するブロックとのみ相互作用すると仮定する。各ブロックのハミルトニアン \mathbf{H}_{L_i} とカップリング行列 \mathbf{V}_{L_1} は、共に電極系のバルク計算から求めることができる。これより、再帰法によって、グリーン関数を計算するための一連の近似式

$$\begin{aligned}
\mathbf{G}_{L_1}^{0[0]} &= \left[(E - i\delta)\mathbf{S}_L - \mathbf{H}_{L_1} \right]^{-1} \\
\mathbf{G}_{L_1}^{0[1]} &= \left[(E - i\delta)\mathbf{S}_L - \mathbf{H}_{L_1} - \mathbf{V}_L^- \mathbf{G}_{L_2}^{0[0]} \mathbf{V}_L^+ \right]^{-1} \\
\mathbf{G}_{L_1}^{0[2]} &= \left[(E - i\delta)\mathbf{S}_L - \mathbf{H}_{L_1} - \mathbf{V}_L^- \mathbf{G}_{L_2}^{0[1]} \mathbf{V}_L^+ \right]^{-1} \\
&\vdots \\
\mathbf{G}_{L_1}^{0[n]} &= \left[(E - i\delta)\mathbf{S}_L - \mathbf{H}_{L_1} - \mathbf{V}_L^- \mathbf{G}_{L_2}^{0[n-1]} \mathbf{V}_L^+ \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{5. 27}$$

を用意できる。ここで、 $[n]$ は数値計算における反復回数である。

5.3.3 非平衡状態

ここまでは、単一の化学ポテンシャル μ を持った平衡系について考えてきた。電極間にバイアス電圧 V_b を印加した非平衡状態の下では、

$$\mu_L - \mu_R = eV_b \tag{5. 28}$$

のように、左右の電極は異なる化学ポテンシャル μ_L 、 μ_R をそれぞれ持ち、このとき化学ポテンシャルの差によって、左電極から右電極へと電子の流れが生じる。

そこで、NEGF 理論により、(スペクトル) 密度はそれぞれの電極からの寄与 ρ^L 、 ρ^R に分割され、

$$\rho(E) = \rho^L(E) + \rho^R(E) \tag{5. 29}$$

非平衡状態の全電子密度 D は、

$$D = \int dE \left[\rho^L(E) n_F(E - \mu_L) + \rho^R(E) n_F(E - \mu_R) \right] \tag{5. 30}$$

と、それぞれの化学ポテンシャルに従って占有された両電極の状態が寄与する。

左右電極のスペクトル密度は、

$$\begin{aligned}
\rho^L(E) &= -\frac{1}{\pi} G(E) \text{Im} \Sigma_L(E) G^\dagger(E), \\
\rho^R(E) &= -\frac{1}{\pi} G(E) \text{Im} \Sigma_R(E) G^\dagger(E)
\end{aligned} \tag{5. 31}$$

のように記述される。

5.3.4 デバイス内の電子輸送

ランダウアー・ビュティカーの公式[159]によれば、電流は占有された全電子波の総和として表せる。左電極から右電極への各電子波の透過率を表す透過行列[154,160]

$$\begin{aligned}
\mathbf{t}(E) &= [\Gamma_R(E)]^{1/2} \mathbf{G}(E) [\Gamma_L(E)]^{1/2} \\
\Gamma_{L,R}(E) &\equiv i \left[\Sigma_{L,R}(E) - \Sigma_{L,R}^\dagger(E) \right] / 2
\end{aligned} \tag{5. 32}$$

を用いて、全電子波の透過関数（透過係数、輸送係数とも）を

$$T(E) = \text{Tr}[\mathbf{t}^\dagger \mathbf{t}](E) \quad (5.33)$$

と記述することが出来る。これを用いると、電極に挟まれた散乱領域を流れる電流は、

$$I(V) = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE [n_F(E - \mu_L) - n_F(E - \mu_R)] T(E) \quad (5.34)$$

によって得られる。

また、NEGF 理論によると、電子の透過関数は、(5.32)式と(5.33)式の関係から、グリーン関数によって直接、

$$T(E) = \text{Tr}[\text{Im}\Sigma_L(E)\mathbf{G}^\dagger(E)\text{Im}\Sigma_R(E)\mathbf{G}(E)] \quad (5.35)$$

と求めることができる[154]。

5.4 計算方法

以上の計算は、スペインの研究チームによって開発された、DFT と NEGF 法に基づいた第一原理計算コード SIESTA および TranSIESTA[161,162]を用いて行った。DFT における計算の諸条件として、平面波のカットオフエネルギーは 350Ry とし、Monkhorst-Pack 法[163]によって逆格子空間において 256 点 ($4 \times 4 \times 16$) で \mathbf{k} 点をサンプリングした。擬ポテンシャルには、Kleinman-Bylander 型完全分離ポテンシャル (KB ポテンシャル) [164] を、交換相関項には GGA の PBE 汎関数[165]を用いた。

Chapter 6

グラフェンナノリボンの電子状態

本章では、研究に用いるアームチェア型グラフェンナノリボンについて、その電子構造および電子輸送特性を第一原理計算によって示している。まず、密度汎関数計算を行うための準備として、交換相関項の格子定数への影響を検討し、第一原理計算による結果と、先行研究との比較から、モデルの妥当性を評価している。次に、密度汎関数法によってバンド計算を行い、また非平衡グリーン関数法を用いて電子輸送特性を解析した。

6.1 モデル

バンド計算では、それぞれ 176 個、208 個、240 個の炭素原子で構成された 11-AGNR、13-AGNR、15-AGNR の 3 つのアームチェア型ナノリボン (See Figure 4. 1(a)) をスーパーセルに構築した。ナノリボン端部の炭素原子のダンダリングボンドは、水素原子で終端している。ちなみにスーパーセルは、z 軸 (リボン長) 方向に 8 つのユニットセルで構成される。また、スーパーセルのサイズは、x 軸 (リボン幅) 方向にはリボン幅の 2 倍程度のサイズを、y 軸方向には 14.8 Å のサイズを確保し、周期的境界条件の下で、ナノリボン間は真空領域で分離されている。

6.2 密度汎関数法における格子定数の影響

DFT における交換相関ポテンシャルには、LDA や GGA などがよく用いられる。しかし、LDA においては、格子定数が過小に評価される傾向がある。それに対し GGA では、格子定数が過大に見積られる傾向があると指摘されている[166,167]。グラフェンの炭素間結合距離は 1.42 Å であるが、このような交換相関ポテンシャルとの関係から、電子状態の計算に先立ち、モデルの構築に必要なパラメータを見積る。

スーパーセルにおけるナノリボンの初期配置での炭素間距離を、1.42 Å から 1.52 Å へと

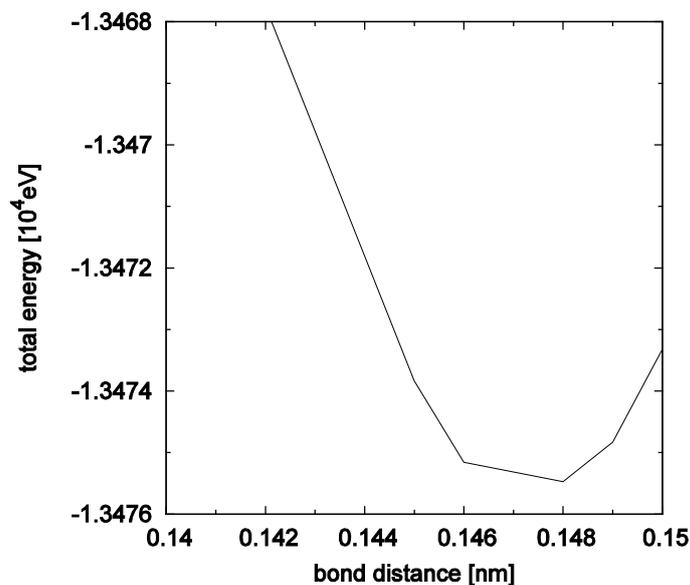


Figure 6. 1: 結合距離に対するトータルエネルギーの変化。炭素間の結合距離が 0.148nm で、トータルエネルギーが最小になる。

変化させたときに、構造が安定する原子間の最適距離を探った。なお、ここでの計算には 11-AGNR を用いている。構造緩和は行わず、原子配置を固定した状態で、バンド計算によって電子構造とトータルエネルギーを計算した。炭素原子間の結合距離に対して、系のトータルエネルギーを Figure 6. 1 にプロットする。トータルエネルギーは、結合エネルギーとも関係のある量なので、これより炭素原子間の結合距離を 1.48 \AA としたときに、トータルエネルギーは最小になり、構造が安定であることが分かった。また、共役勾配法 (CG 法) による構造緩和を行うことで、エネルギーは極小となり安定構造が得られる。初期配置から僅かに変化が生じるが、そのときの結合距離は平均で 1.477 \AA 程度の値であった。

6.3 アームチェア型ナノリボンの電子物性

第 4 章で触れたように、アームチェア型ナノリボンは、リボン幅 N_a によって金属的または半導体的性質を持つことが、TB モデルから示されている[17]。一方で、近年の DFT 計算によると、すべてのアームチェア型ナノリボンは、リボンの幅に依存したバンドギャップを有する半導体的性質を持つことが分かっており[77,80]、また実験研究においても、アームチェア型ナノリボンは、リボン幅が小さくなるとバンドギャップが大きくなることが報告されている[74]。

ここでは、研究に用いるアームチェア型ナノリボンについて、基本的な電子物性を DFT に基づくバンド計算によって調べる。リボン幅がそれぞれ $N_a=3M$ 、 $N_a=3M-1$ 、 $N_a=3M-2$

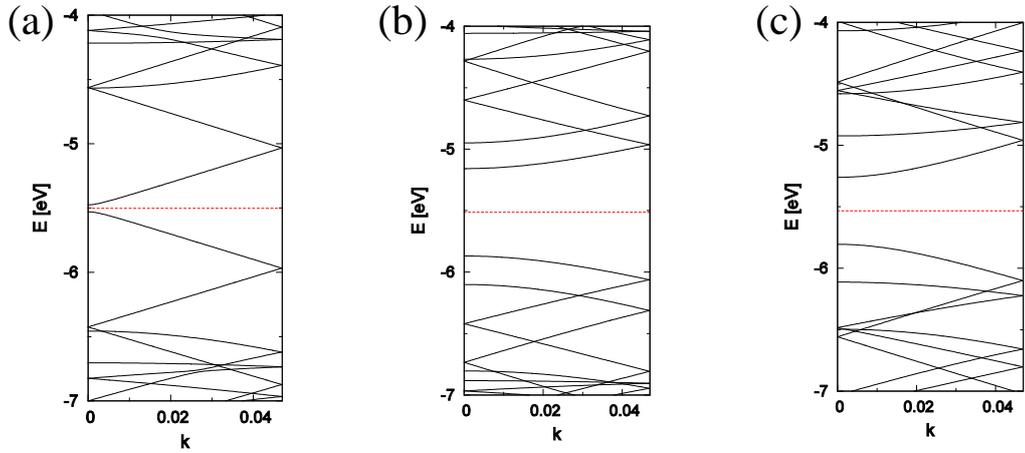


Figure 6.2: (a) 11-, (b) 13-, (c) 15-AGNR のバンド構造。図中の破線は、フェルミエネルギーを示す。

の 3 つの種類に属する、11-AGNR、13-AGNR、15-AGNR のバンド構造を、Figure 6. 2 に示す。なお、 M は正の整数である。ここから、3 種類のナノリボンの全てが、有限のバンドギャップを持った半導体であることが分かる。バンドギャップを比較すると、 $N_a \neq 3M-1$ に属する 13-AGNR と 15-AGNR がそれぞれ、0.7eV、0.6eV 程度で、 $N_a = 3M-1$ に属する 11-AGNR が 0.1eV 未満と最も小さいギャップを持つ。TB 近似によると金属的性質を示す $N_a = 3M-1$ のリボン幅を持ったナノリボンも、DFT 計算においては、 $N_a \neq 3M-1$ のナノリボンと比べて小さいが、僅かにバンドギャップを有する半導体的な性質を示す。グラフェンナノリボンは、リボン幅を大きくするほどバンドギャップは小さくなり、 $N_a \neq 3M-1$ のナノリボンでは、実際に 13-AGNR よりも 15-AGNR のギャップの方が小さいが、 $N_a = 3M-1$ に属するナノリボンは、3 つの種類の中では最も小さいバンドギャップを持つ。この計算が示した結果も、先行研究における結果と定性的に一致し、アームチェア型ナノリボンの半導体的性質を DFT 計算によって再現した。

アームチェア型ナノリボンの Γ 点における電子密度（波動関数）の分布を Figure 6. 3 に示す。系全体に波動関数が広がっていることから、バリスティックな伝導を示すことが考えられる。また、11-AGNR について、価電子帯の最高準位と伝導帯の最低準位では、どちらも反結合性の軌道が現れている。一方で 13-AGNR については、価電子帯の最高準位で、 π 軌道による結合性軌道が現れている。このことから、11-AGNR と 13-AGNR では、電子の伝導の様子が異なる可能性が予想できる。

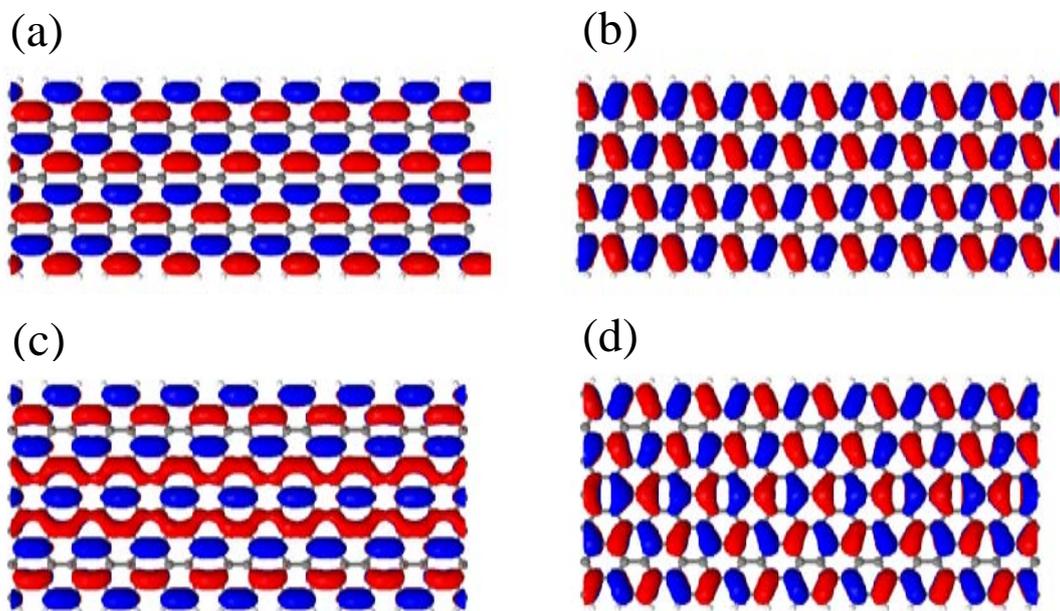


Figure 6. 3: 11-AGNR における、(a)価電子帯の最高準位と(b)伝導帯の最低準位、また 13-AGNR における、(c)価電子帯の最高準位と(d)伝導帯の最低準位のそれぞれの Γ 点における波動関数の 2 次元分布。

6.4 アームチェア型ナノリボンの電子輸送特性

ここでは、ナノリボンの両端が電極に接続された開放系を考える。DFT と NEGF 法に基づいた第一原理電子伝導計算によって、AGNR の電子輸送特性を解析した。

6.4.1 伝導計算におけるモデル

NEGF 法におけるモデルは、Figure 6.4 に示すように、左右の電極部分と電極に挟まれた中心部分（散乱部分）の 3 つの領域で構成される。ここで、中心部分にあたるスーパーセルは、前節までのバンド計算に用いたものと同一である。中心領域におけるナノリボンの左右両端に電極リードを接続するが、ここで電極との接続によって生じる予期せぬ散乱が伝導に影響を及ぼすことを避けるために、電極部分には中心部分のナノリボンと同じ幅を持った半無限長のナノリボンを用いた。

6.4.2 結果

グリーン関数から、透過関数がエネルギー E の関数として計算される。ランダウアー公式

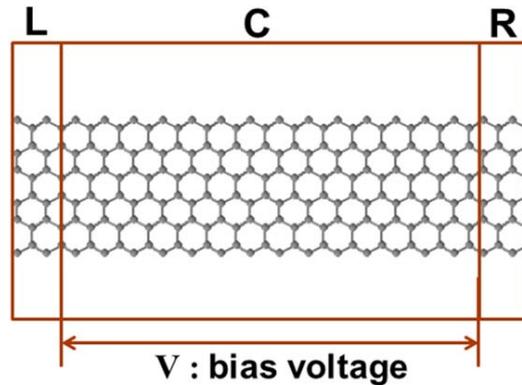


Figure 6. 4: NEGF 法における計算モデル。中心領域 C にはバンド計算に用いたものと同じ構造を使用する。C の両端では、それぞれ 2 ユニットセル分が電極表面として扱われる。

より、コンダクタンス $G(E)$ と透過関数 $T(E)$ の間には、

$$G(E) = G_0 T(E) = \frac{2e^2}{h} T(E) \quad (6.1)$$

の関係がある[159]。

ここでは、ナノリボンの両端に電位差がない平衡系を考え、そのゼロバイアス・コンダクタンスを、Figure 6. 5 にプロットする。中心部分は、不純物や格子欠損のない完全結晶のグラフェンナノリボンを扱っているため、電子伝導において散乱がないときは、完全伝導チャネルによって透過率は $T=1$ となり、チャネルの数（状態の数）が 1 増加するごとに、量子単位 G_0 ずつ増減していく量子化コンダクタンスが現れる。また、バンド構造において $dE/dk = 0$ となるファン・ホープ特異点では、状態密度（DOS）が発散し、透過関数が量子単位分増減する。

6.5 まとめ

この章では、3 種類のアームチェア型ナノリボン；11-AGNR、13-AGNR、15-AGNR について、DFT および NEGF 法に基づき第一原理計算を行った。DFT における交換相関ポテンシャルには GGA を用いたが、GGA には格子定数が過大に見積られる傾向があるとの指摘があった。そこで電子状態計算において、トータルエネルギーが最小になる原子構造を探ったところ、構造最適化を行う前の初期配置における炭素間結合距離が 1.48 Å のときに、構造が最も安定することを確認した。

炭素間結合距離を 1.48 Å として、ナノリボンのモデリングを行い、DFT に基づくバンド計算によって電子構造を計算した。その結果は、DFT 計算では 3 種類の AGNR すべてが、

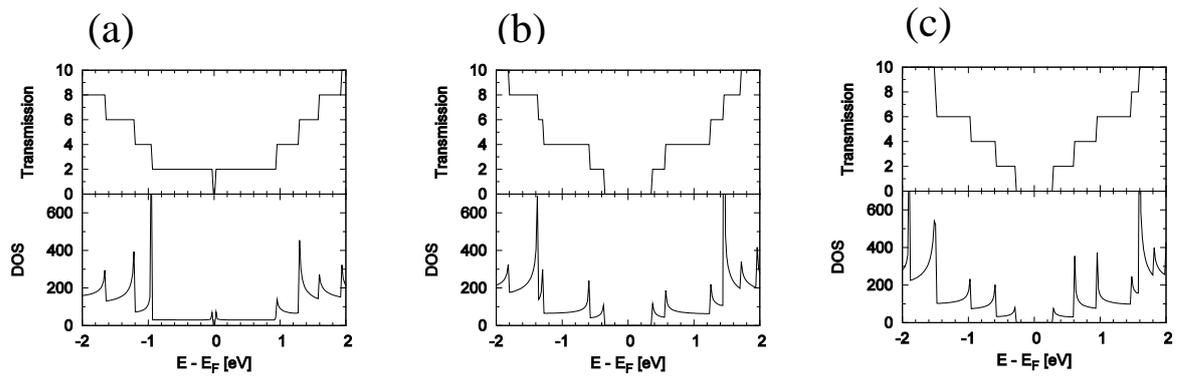


Figure 6. 5: (a)11-, (b)13-, (c)15-AGNR の透過関数（上）と状態密度（下）。

リボン幅に依存する有限のバンドギャップを持つことを示した。最後に、NEGF 法に基づき、AGNR 電極に接続されたナノリボンの系について、電子輸送特性の計算を行った。これより、完全結晶のナノリボンにおいて、透過関数（コンダクタンス）が量子化されることを確認した。以上の結果は、先行研究によっても支持されていることから、本章にて用いたモデルおよびパラメーターを、次章以降の計算でも採用する。

Chapter 7

電子伝導における不純物の効果

前章では、アームチェア型グラフェンナノリボンが持つ半導体的性質について述べてきた。本章では、置換型不純物としてホウ素と窒素をドーブした 2 種類のアームチェア型ナノリボンについて、バンド計算と伝導計算による結果の比較を行い、電子伝導特性におけるドーピングの影響について評価する。

7.1 置換型不純物のドーピング

半導体的性質を持つアームチェア型グラフェンナノリボンは、シリコンに替わる材料として、ナノサイズの電子デバイスへの応用が期待されるが、そのためには電子物性の制御が重要になってくる。その一つの手段として、CNT と同様に化学ドーピングによる電子物性の制御が研究されている。中でもホウ素や窒素は、カーボンナノ材料に対する典型的な

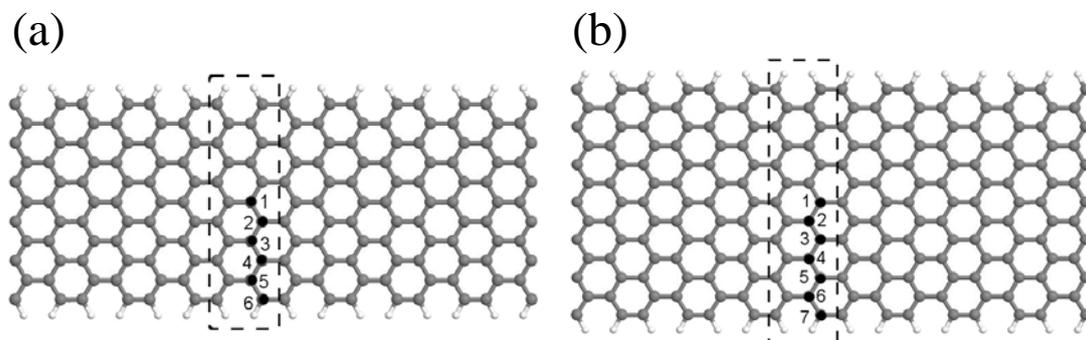


Figure 7. 1: (a) 11-AGNR と (b) 13-AGNR における、置換型不純物のドーピングサイト。サイト 1~7 のどれか 1 つの炭素原子を置換する。破線で囲まれた領域は、ユニットセルである。

ドーピング原子として扱われることが多い。これらに関しては、電子状態計算などの先行研究[134,136]もあり、比較検討が可能であることから、本章でも、置換型不純物としてホウ素原子 (B) と窒素原子 (N) の 2 つを採用した。

7.1.1 モデル

アームチェア型ナノリボンは、リボンの幅によって $N_a=3M$ 、 $N_a=3M-1$ 、 $N_a=3M-2$ ($M=1, 2, 3, \dots$) の 3 つのタイプに分類できる (See §4. 2)。ただし、 $N_a=3M$ と $N_a=3M-2$ に属する AGNR は、バンドギャップについて半導体としての性質が似ている [77] ため、さらに $N_a=3M-1$ と $N_a \neq 3M-1$ の 2 つに大別できる。

ここでは、リボン幅 $N_a=3M-1$ と $N_a \neq 3M-1$ に属する、11-AGNR と 13-AGNR の 2 つの構造を計算に用いる。計算モデルにおいて、スーパーセルのナノリボンを構成する炭素原子の内の 1 個を、不純物原子と置換する (Figure 7. 1)。このときの不純物濃度は、11-AGNR と 13-AGNR について、それぞれ 0.57% と 0.42% 程度である。

7.1.2 電子状態

11-AGNR と 13-AGNR のそれぞれについて、リボンの幅方向に中央から端部へかけて位置するドーピングサイト 1~7 において、炭素原子とホウ素または窒素原子を置換する。前章における計算と同様に、構築した不純物ドーブの AGNR に対し、DFT に基づくバンド計算を行い、電子状態を求めた。

ホウ素または窒素をドーブした 11-AGNR のバンド構造を Figure 7. 2 と 7. 3 に示す。サイト 1~6 に対してドーピングを行った場合について計算をすると、フェルミ準位はドーピング原子の位置に関係なく、バンドギャップを越えてバンド内に存在することが分かる。ホウ素ドーピングの場合、そのフェルミ準位は純粋な AGNR (Figure 6. 2(a)) のそれよりも 0.2~0.3eV 低く、(純粋な AGNR の) 価電子帯を横切っており、さらに価電子帯において、フェルミ準位直下に不純物バンドが現れる (Figure 7. 2)。さらに、ドーピング原子の位置に対する依存性を考えると、価電子帯においては、それぞれの場合で電子構造の様子は異なるが、伝導帯ではドーピング原子の位置に関係なくほぼ変化は見られず、価電子帯のみがドーピングによる影響を受けている。同様に、窒素を置換した AGNR において、フェルミ準位は純粋な AGNR のそれよりも 0.2~0.3eV 高く、伝導帯に存在する (Figure 7. 3)。また、窒素ドーブ 8-AGNR についての LDA を用いた DFT による電子状態計算が報告されているが [134]、今回の 11-AGNR に関しても、ホウ素ドーピングの場合と対称的に、伝導帯の電子構造が窒素ドーピングによる影響を大きく受け、フェルミ準位直上の伝導帯に不純物バンドが現れるなど、定性的に同様の結果が得られた。ホウ素と窒素では、ドーピングによって注入されるキャリアは、ホールまたは電子が 1 個のみであるため、どちらの場合についても、フェルミ準位は同程度に増減する。

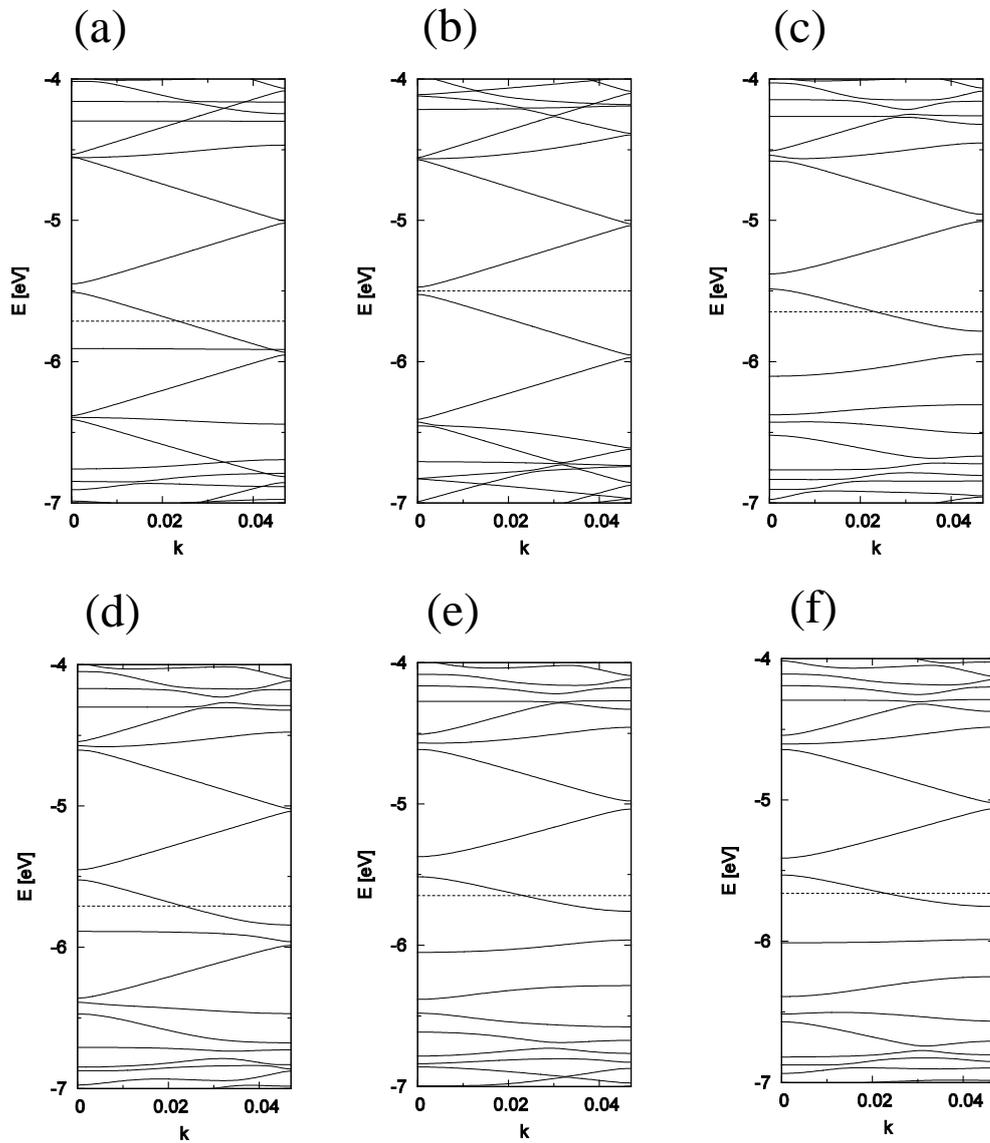


Figure 7.2: (a)サイト 1、(b)サイト 2、(c)サイト 3、(d)サイト 4、(e)サイト 5、(f)サイト 6 に対して、ホウ素を置換した 11-AGNR のバンド構造。図中の破線は、フェルミエネルギーを示す。

Figure 7.4 は、 Γ 点におけるフェルミ準位の直上と直下の波動関数を示している。完全結晶の純粋な AGNR は、Figure 6.3 に示したように波動関数がナノリボン全体に広がって分布している。ここにホウ素や窒素が置換されると、不純物の周りに波動関数が集中するようになる。11-AGNR へのホウ素ドーピングについて、サイト 1 に置換されたとき、ホールドーピングになるこの場合には、価電子帯においてドーパント付近への波動関数の局在が

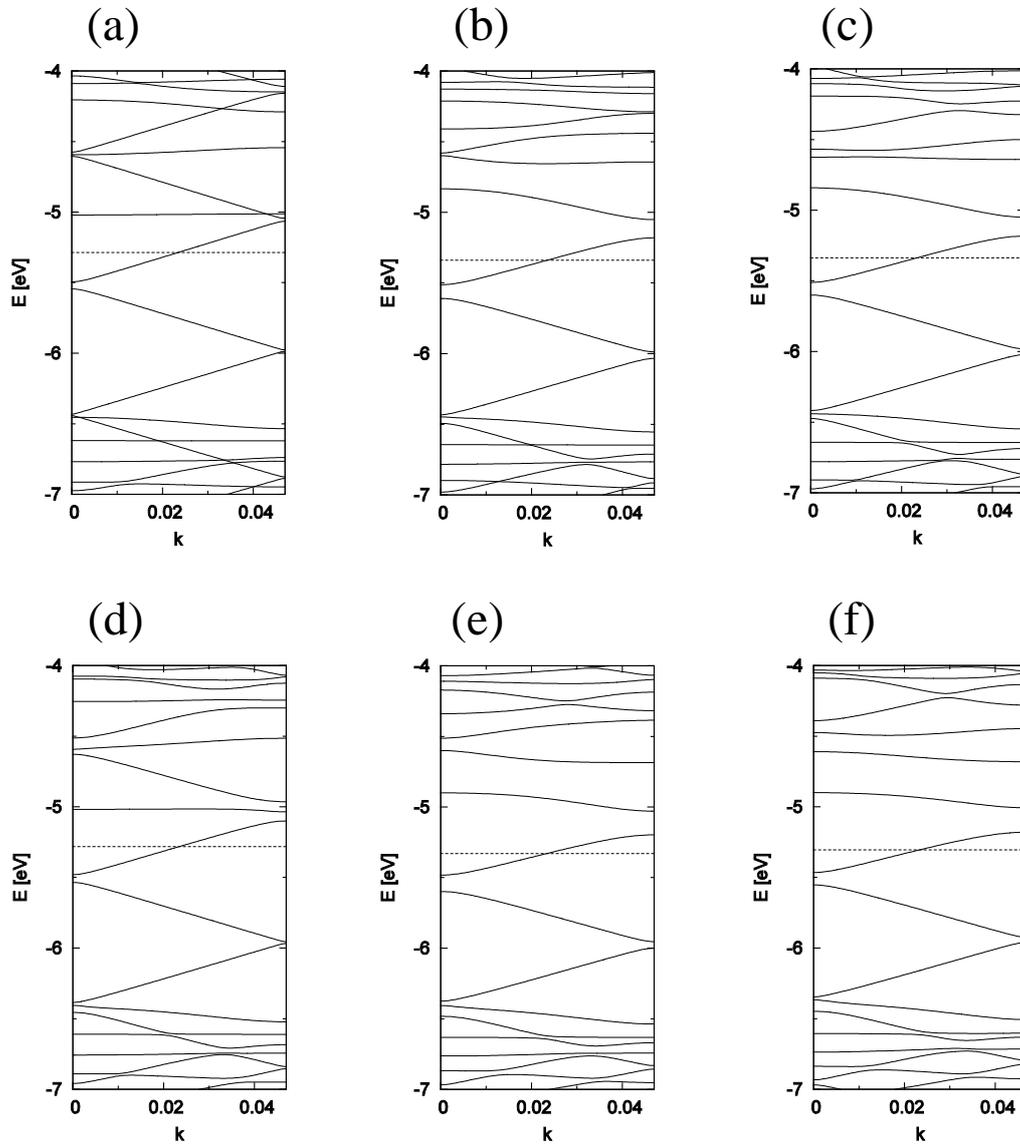


Figure 7. 3: (a)サイト 1、(b)サイト 2、(c)サイト 3、(d)サイト 4、(e)サイト 5、(f)サイト 6 に対して、窒素を置換した 11-AGNR のバンド構造。図中の破線は、フェルミエネルギーを示す。

起こる (Figure 7. 4(a))。窒素を置換したときも同様で、この場合は、伝導帯においてドーパント付近への波動関数の局在が確認できる (Figure 7. 4(b))。どちらも、他のサイトへの置換と比べると局在の様子は顕著であり、この局在状態によって伝導の際に不純物の近くで散乱が生じることが予想される。サイト 4 とサイト 6 に対して置換したときには、ホウ素の場合でも、窒素の場合でも、ドーパントの周りに状態が集中するものの、ナノリボン

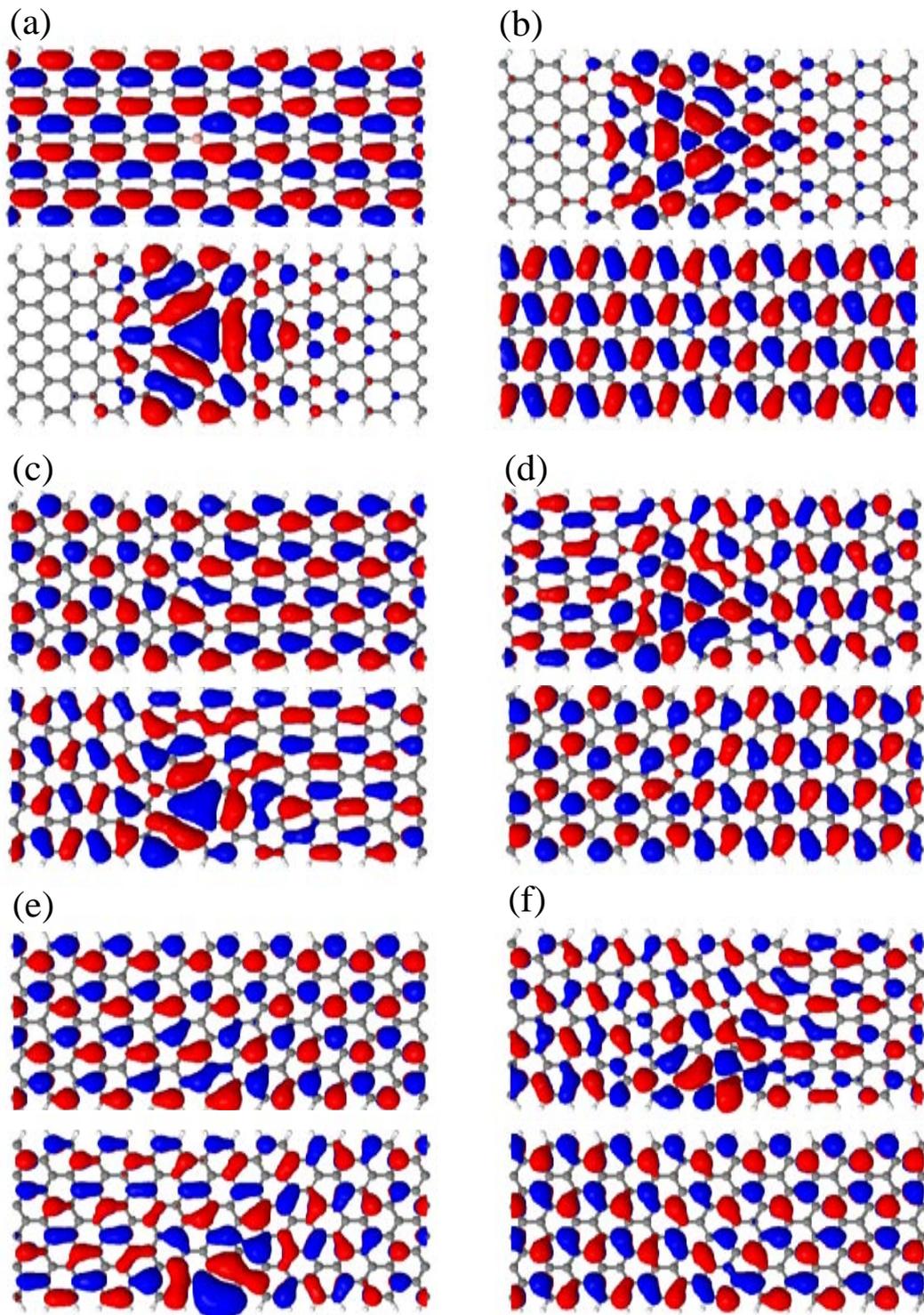


Figure 7. 4: (a)サイト 1、(c)サイト 4、(e)サイト 6 にホウ素、(b)サイト 1、(d)サイト 4、(f) サイト 6 に窒素を置換した 11-AGNR の、 Γ 点における(上)伝導帯最低準位と(下)価電子帯最高準位の電子分布。

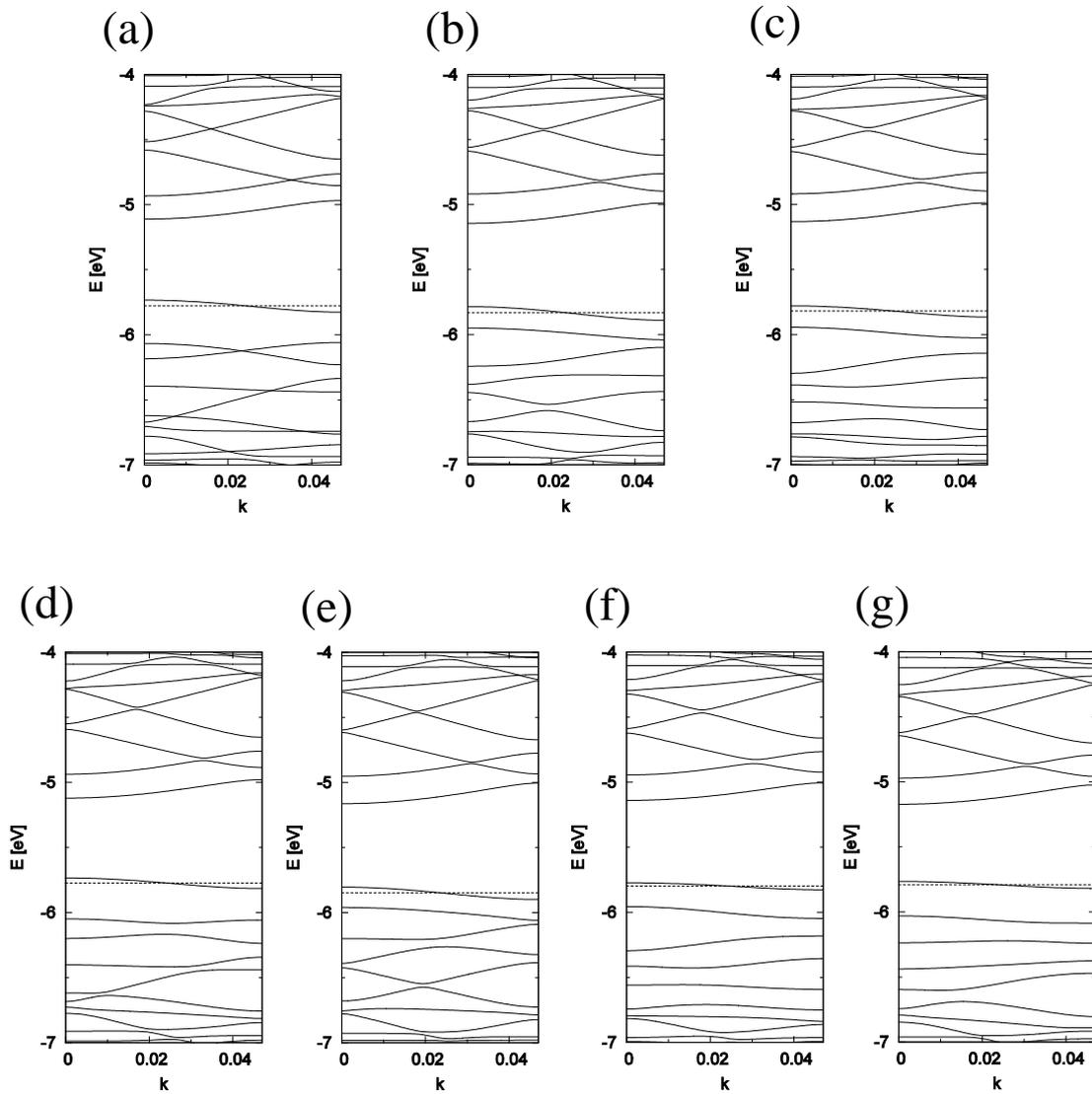


Figure 7. 5: (a)サイト 1、(b)サイト 2、(c)サイト 3、(d)サイト 4、(e)サイト 5、(f)サイト 6、(g)サイト 7 に、ホウ素を置換した 13-AGNR のバンド構造。図中の破線は、フェルミエネルギーを示す。

全体にも波動関数は広がっているため、サイト 1 に比べ伝導への影響は大きくないと考えられる (Figure 7. 4(c, d, e, f))。また、ホウ素または窒素を置換した 13-AGNR について、バンド構造を Figure 7. 5 と 7. 6 に、 Γ 点における波動関数を Figure 7. 7 にそれぞれ示す。11-AGNR の場合と同様に、ホウ素や窒素をドーブした 13-AGNR は、フェルミ準位がバンド内に存在する。ホウ素 (窒素) を置換した場合について、純粋な 13-AGNR の価電子帯 (伝

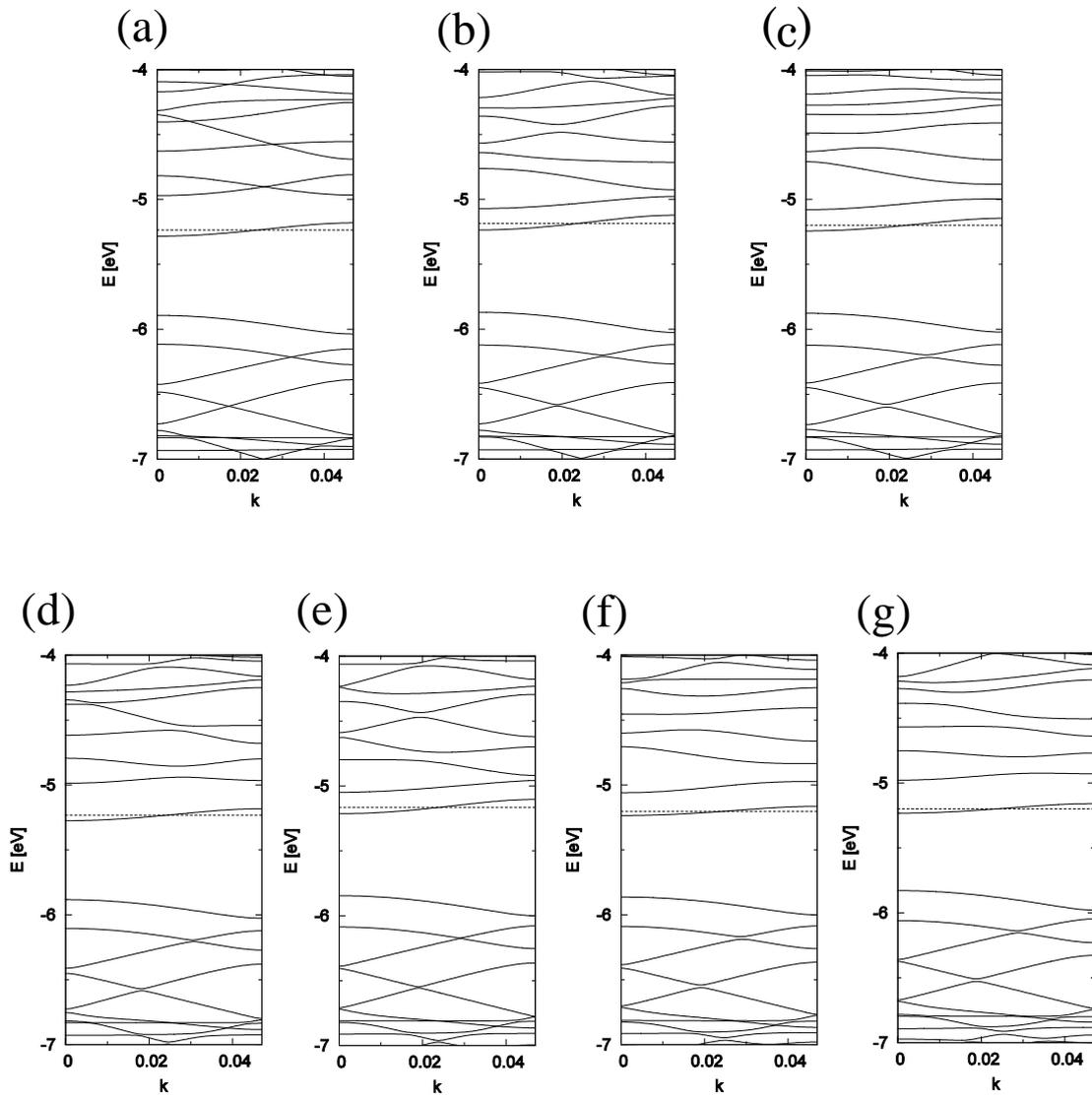


Figure 7. 6: (a)サイト 1、(b)サイト 2、(c)サイト 3、(d)サイト 4、(e)サイト 5、(f)サイト 6、(g)サイト 7 に、窒素を置換した 13-AGNR のバンド構造。図中の破線は、フェルミエネルギーを示す。

導帯)を横切ってフェルミ準位は存在し、価電子帯(伝導帯)の電子構造が大きく影響を受けている。13-AGNR についても、ホウ素ドーピングの場合は価電子帯で、窒素ドーピングの場合は伝導帯で、それぞれ不純物の周りに状態が集中している。どのサイトに置換した場合でも波動関数はナノリボン全体に広がっており、11-AGNR のサイト 1 への置換の場合のような、著しい局在は見られない (Figure 7. 7)。これらのことから、バンドギャップ

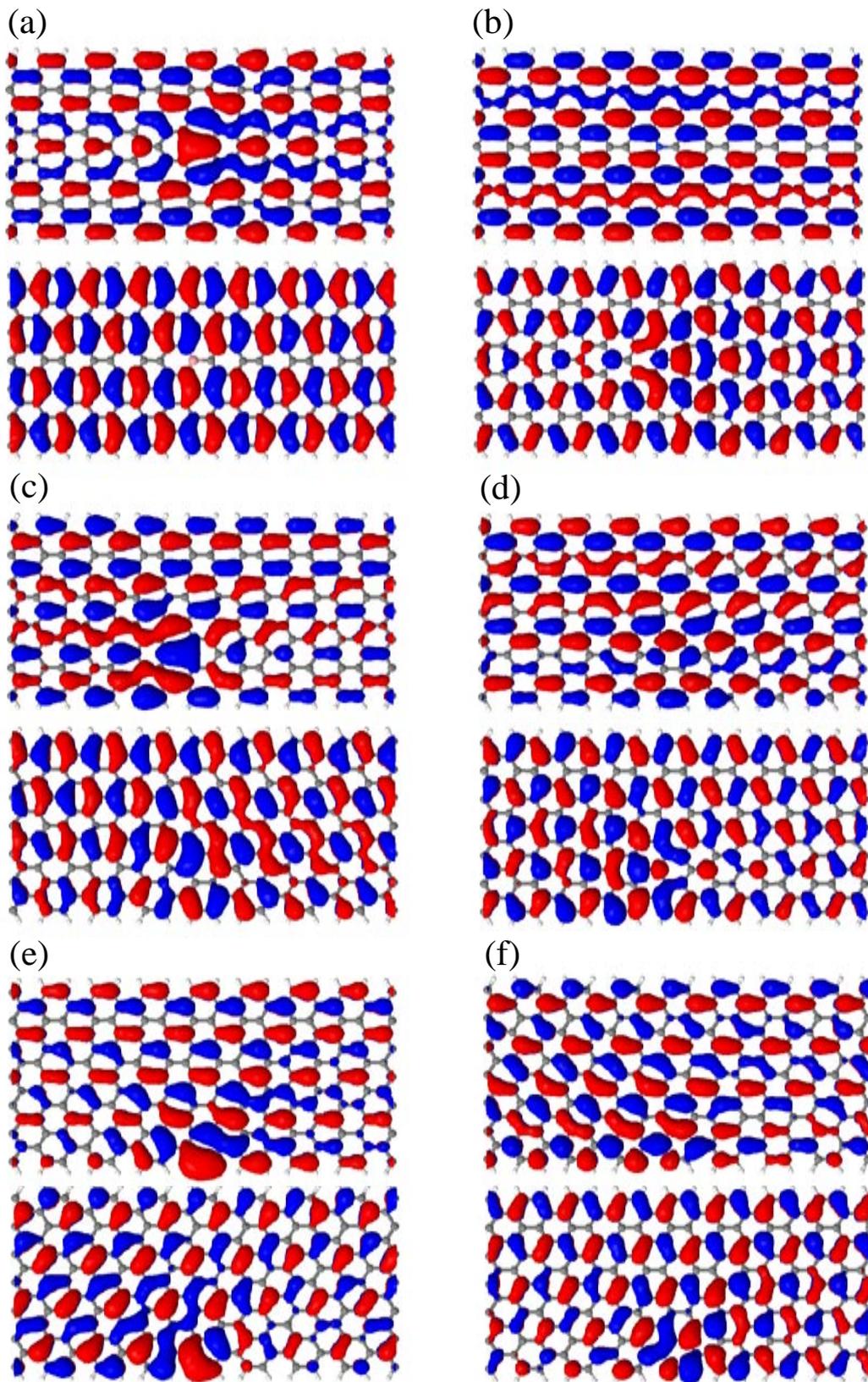


Figure 7. 7: (a)サイト 1、(c)サイト 4、(e)サイト 7にホウ素、(b)サイト 1、(d)サイト 4、(f) サイト 7に窒素を置換した 13-AGNR の、 Γ 点における(上)伝導帯最低準位と(下)価電子帯最高準位での電子分布。

が非常に小さい $N_a=3M-1$ に属する 11-AGNR と比べて、バンドギャップが相当に開いている 13-AGNR などのナノリボンの方が、不純物をドーピングした後も、伝導が大きく損なわれない可能性が示唆される。

7.2 AGNR の電子輸送特性

バンド計算によって、不純物をドーピングしたアームチェア型ナノリボンについての電子状態が分かった。次に、伝導の様子を調べるために、ナノリボンの両端に半無限長の AGNR をリードとして接続した系について、NEGF 法に基づく伝導計算 (See § 6. 4) を行い、電子輸送特性を解析する。

それぞれのサイトに、ホウ素または窒素を置換した AGNR について、ゼロバイアス下における透過関数と状態密度を算出した (Figure 7. 8、7. 9、7. 10、7. 11)。まず、フェルミ準位近傍に透過関数と状態密度がゼロである、エネルギーギャップが存在することが分か

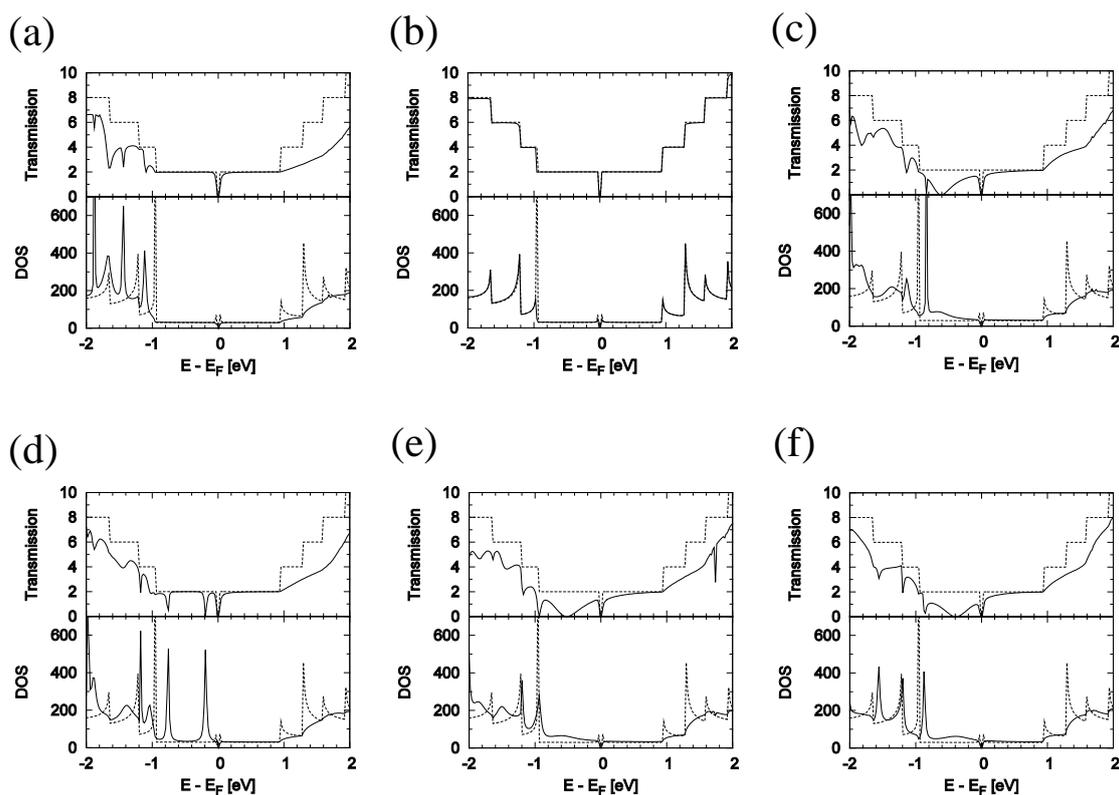


Figure 7. 8: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 に、ホウ素を置換した 11-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋 11-AGNR の透過関数と状態密度を示す。

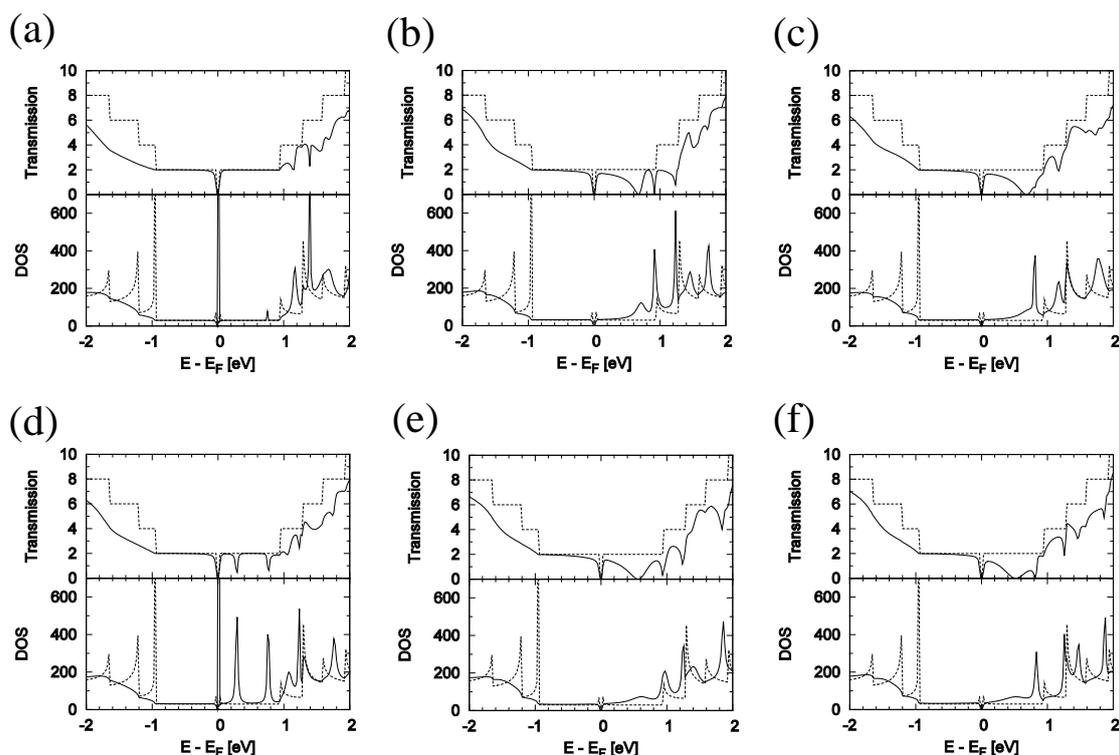


Figure 7. 9: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 に、窒素を置換した 11-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋 11-AGNR の透過関数と状態密度を示す。

る。これは、ホウ素と窒素のどちらをドーピングした場合でも、純粋な AGNR のバンドギャップと同程度のギャップが開いている。また、不純物をドーピングすることで、透過関数（コンダクタンス）の量子化が崩れ、状態密度においても、ファン・ホーブ特異点が消失している。バンド構造において、ドーピングによって価電子帯（伝導帯）の電子構造が強い影響を受けたことから予想されるが、ホウ素をドーピングしたときには、価電子帯の側の状態密度が増加する一方で、伝導帯における透過関数には、量子化が消失する以外に目立った変化は見られない (Figure 7. 8、7. 10)。また窒素ドーピングの場合は、伝導帯の側の状態密度が増加し、透過関数も影響を受けている (Figure 7. 9、7. 11)。11-AGNR の透過関数において、散乱による効果と考えられる、透過関数の減少がフェルミ準位近傍で見られ、これが起きるエネルギーは、ドーピングの位置によって変化する。先行研究において、35-AGNR のような場合については、ドーピングの位置がリボン端に近づくほど、フェルミ準位に近いエネルギーで散乱が生じるとの報告がある[136]が、リボンの幅が 3 分の 1 以下である 11-AGNR では、そこまではっきりとした依存性は見られない。一方で、13-AGNR の透過関数は、ドーピング原子の位置による影響はそれほど受けていない。このことから、

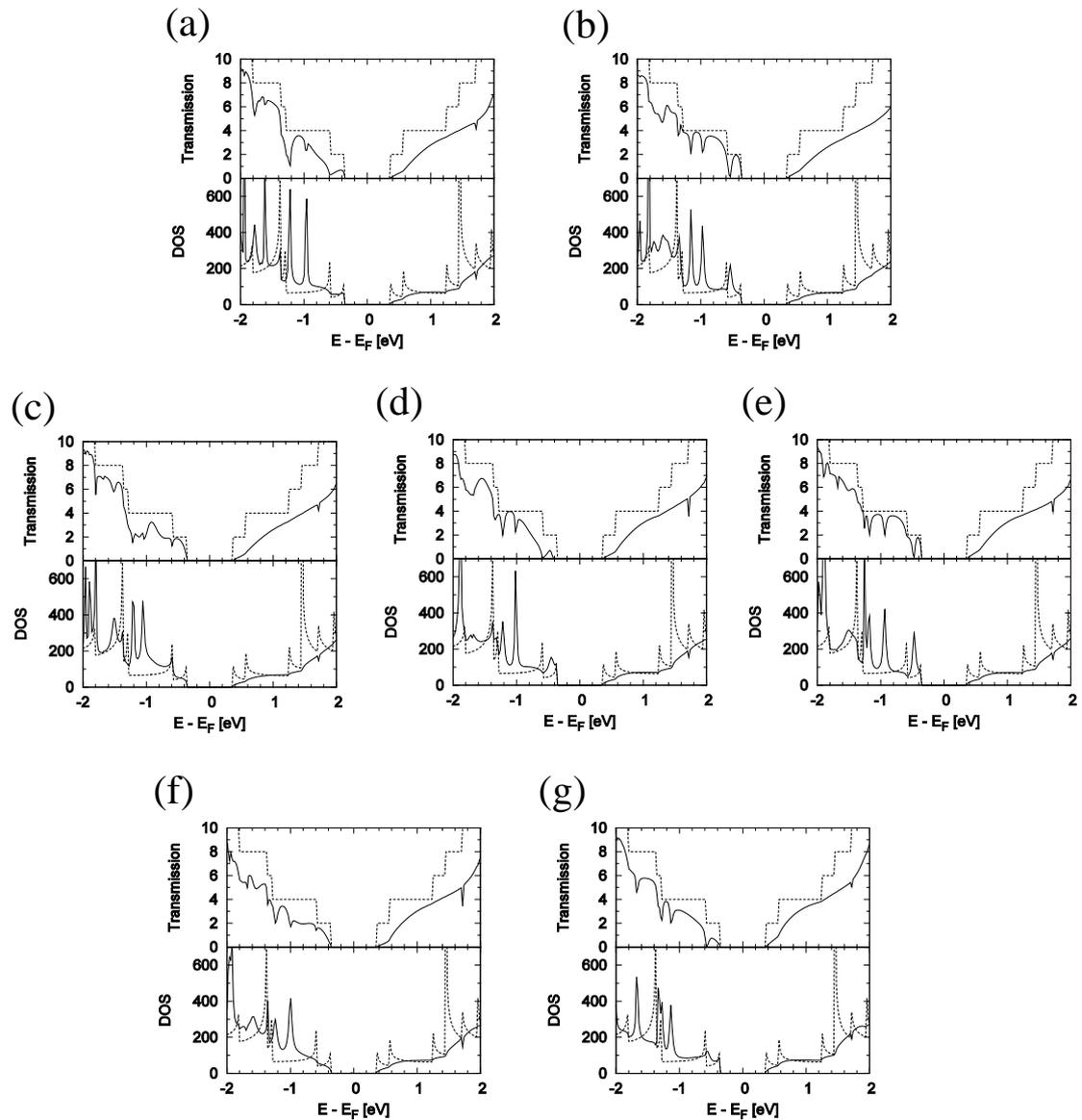


Figure 7.10: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6、(g)7 に、ホウ素を置換した 13-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋 13-AGNR の透過関数と状態密度を示す。

13-AGNR においては、電子輸送特性へのドーパントの位置に対する影響は小さいと考えられる。

ところで、前節で計算したバンド構造からは、ドーピングしたナノリボンにおいて、フェルミ準位がバンド内に存在することが示され、このことから、ドーピングをした AGNR はフェルミ準位で有限のコンダクタンスを持ち、金属的な挙動を示すことが予想された。しかし、伝導計算を行った結果によると、ドーピングによって透過関数や状態密度が価電子帯

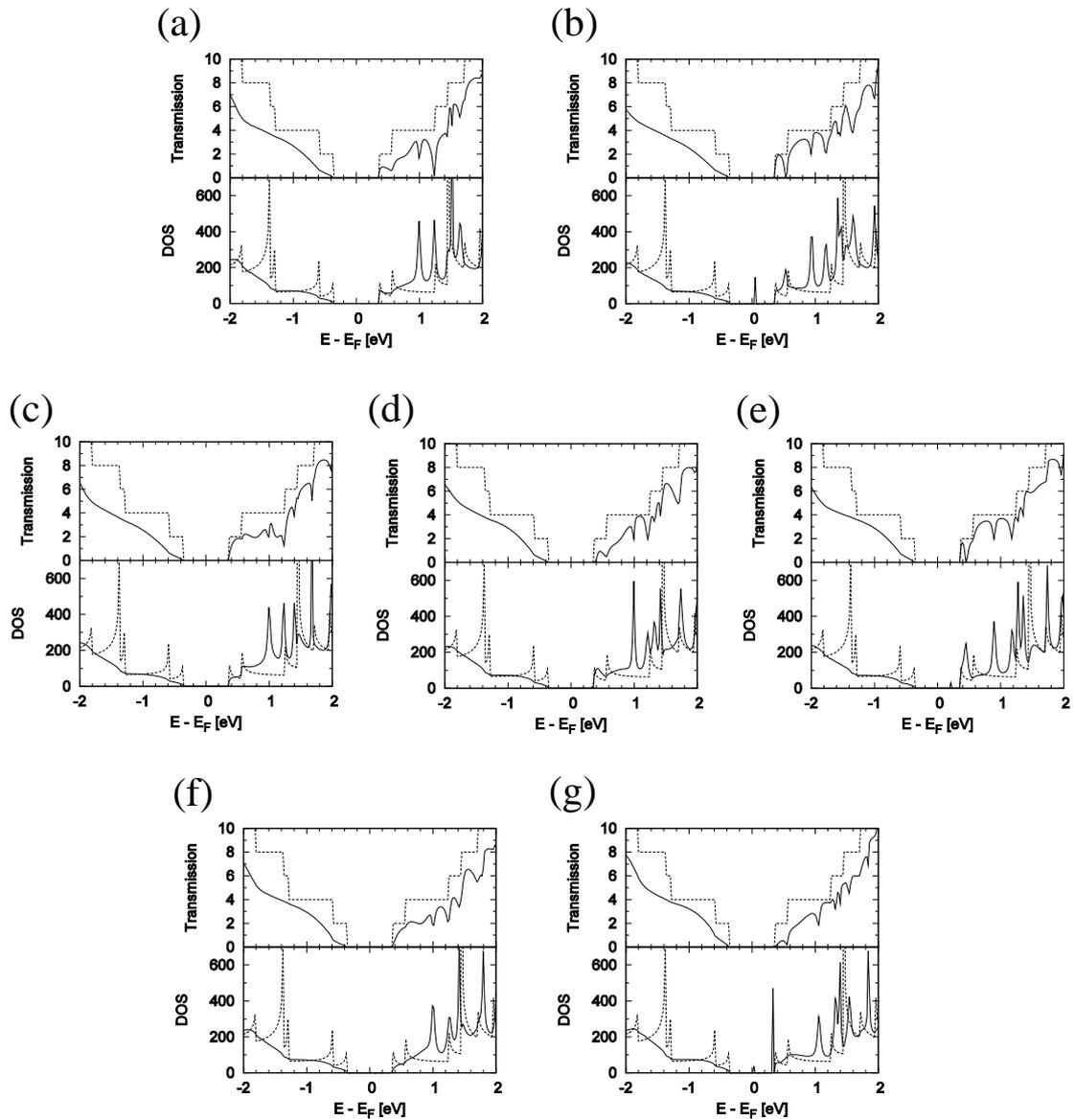


Figure 7. 11: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6、(g)7に、窒素を置換した 13-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋 13-AGNR の透過関数と状態密度を示す。

(伝導帯) で大きく影響を受けるが、一方でバンドギャップについては、純粋な AGNR と比べて大きな変化が現れず、ドーピングをした AGNR も半導体的な挙動を示すことが伺える。このことは、計算で扱っている系 (モデル) の違いに起因すると考えられる。バンド計算では、スーパーセルに周期的境界条件を課した周期系 (結晶構造) を考えているため、不純物も周期的に存在するような構造になっている。それに対し、NEGF 法による電子伝導計算では、1つのスーパーセルの左右両端に半無限長の GNR 電極を接続した開放系をモ

デルとして扱っている。そのため、ここでの不純物は無限長の GNR における、中心部分の 1 個のみと見ることが出来る。CNT について、類似の伝導計算が報告されているが、それに関しても同様に、中心領域における不純物の周期性の違いが、電子輸送特性の計算結果に影響を与えていると指摘されている[150]。中心領域のナノリボンにおける不純物が、周期性を持った構造をするとき、透過関数および状態密度はバンド構造の結果を反映するようになる。したがって、バンド計算からは結晶構造の電子状態として求めることは出来るが、実際に、ある特定の決まった構造について電子伝導特性を評価するためには、電極に接続された開放系として扱う必要があることが、この結果から考えられる。

7.3 非平衡状態における電子輸送

ゼロバイアス下における透過関数および状態密度から、電子輸送特性に与える置換型不純物の影響を見てきた。しかし実際にデバイス動作時の特性を研究するには、有限バイアス下における電子の伝導特性を考えることが重要である。NEGF 法によって、さらに非平衡状態における電子伝導を計算できる。ここでは、不純物をドーピングしたナノリボンの両端に、0.0V から 2.0V までのバイアス電圧を印加した系を考え、伝導計算を行った。

7.3.1 非平衡状態における透過関数

バイアス電圧 V_b を印加した、ホウ素および窒素をドーピングした 11-AGNR と 13-AGNR について、電子の透過関数および状態密度を、Figure 7.12、7.13、7.14、7.15 にプロットする。なお、輸送特性におけるドーピング位置の依存性は小さいと考えられるため、ここではサイト 1 へのドーピングの場合について述べていく。ゼロバイアス下では、11-AGNR と 13-AGNR の両方は、フェルミ準位近傍でコンダクタンスはゼロである。このコンダクタンスがゼロであるエネルギーの範囲は、状態密度が示すバンドギャップと等価で、その値はそれぞれ 0.1eV と 0.7eV 程度である。バイアス電圧を高くしていくと、フェルミ準位の周りで、電子の伝導（透過関数）が生じるようになる。このとき、フェルミ準位で透過関数が有限の値を持ち始めるバイアス電圧の値は、11-AGNR で $V_b=0.1V$ 、13-AGNR で $V_b=0.7V$ 程であり、ドーピングによる立ち上がり電圧への影響は見られず、ゼロバイアス下におけるバンドギャップと、立ち上がり電圧が等しくなることを示せた。

ところで、非平衡状態における電子輸送特性によると、11-AGNR と 13-AGNR でフェルミ準位で伝導が生じてからの様子が異なる。純粋な 11-AGNR と、ホウ素または窒素をドーピングした 11-AGNR において、 $V_b=0.1V$ 以上のバイアスを印加しても、フェルミエネルギー近傍での透過関数の値は、バイアス電圧やドーパントの存在に関係なく、 $T(E, V_b)=2$ とほぼ一定であり、また透過関数の様子も、次第に純粋な AGNR のそれに近付いていった (Figure 7.12、7.14)。これに対して 13-AGNR については、純粋なナノリボンと比べて、ホウ素や窒素をドーピングしたナノリボンは、フェルミエネルギー付近での透過関数が高くなっている

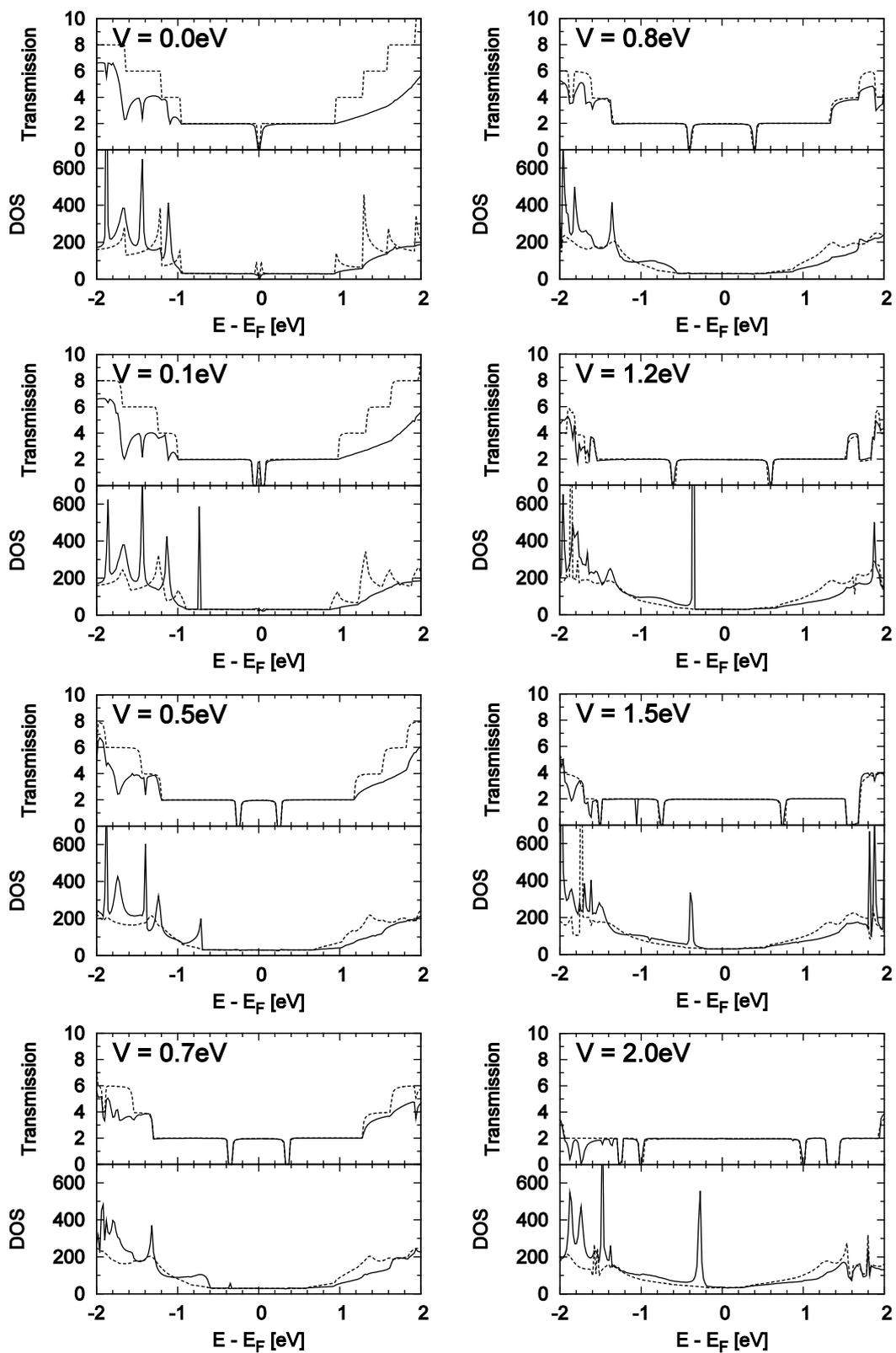


Figure 7. 12: バイアス下における、ホウ素ドーピング 11-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 11-AGNR についての結果を示す。

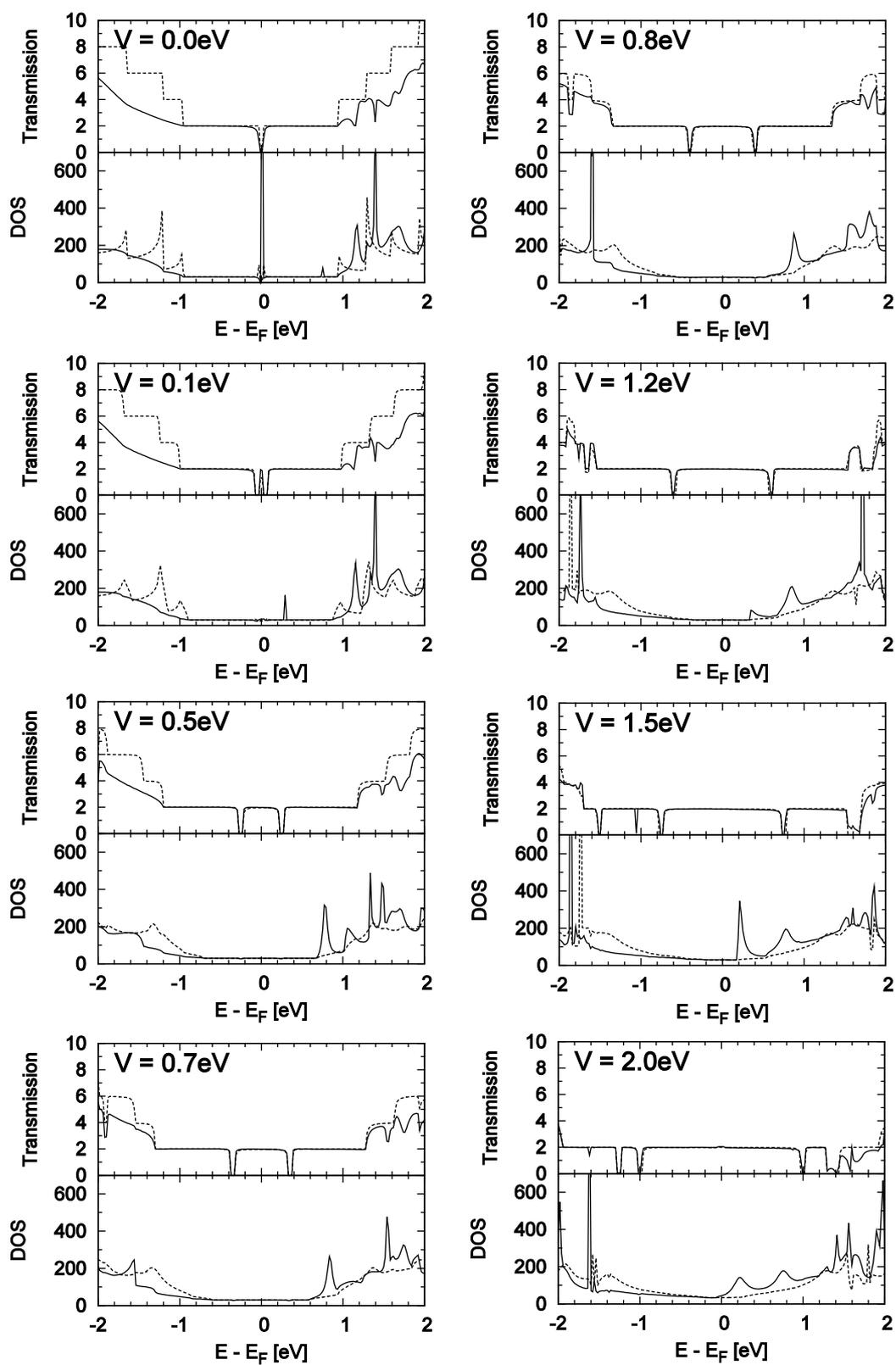


Figure 7. 13: バイアス下における、窒素ドーピング 11-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 11-AGNR についての結果を示す。

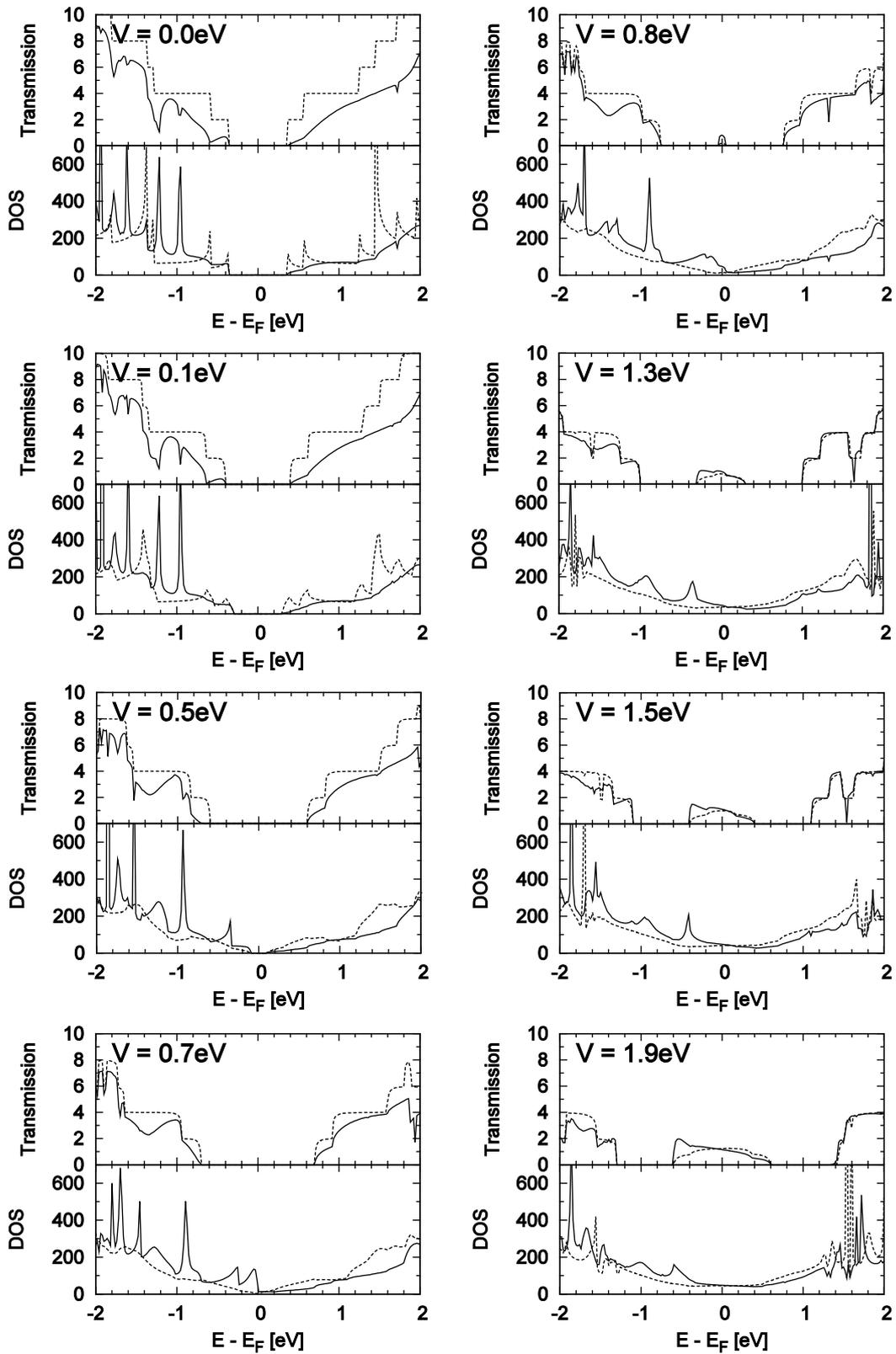


Figure 7. 14: バイアス下における、ホウ素ドーパド 13-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 13-AGNR についての結果を示す。

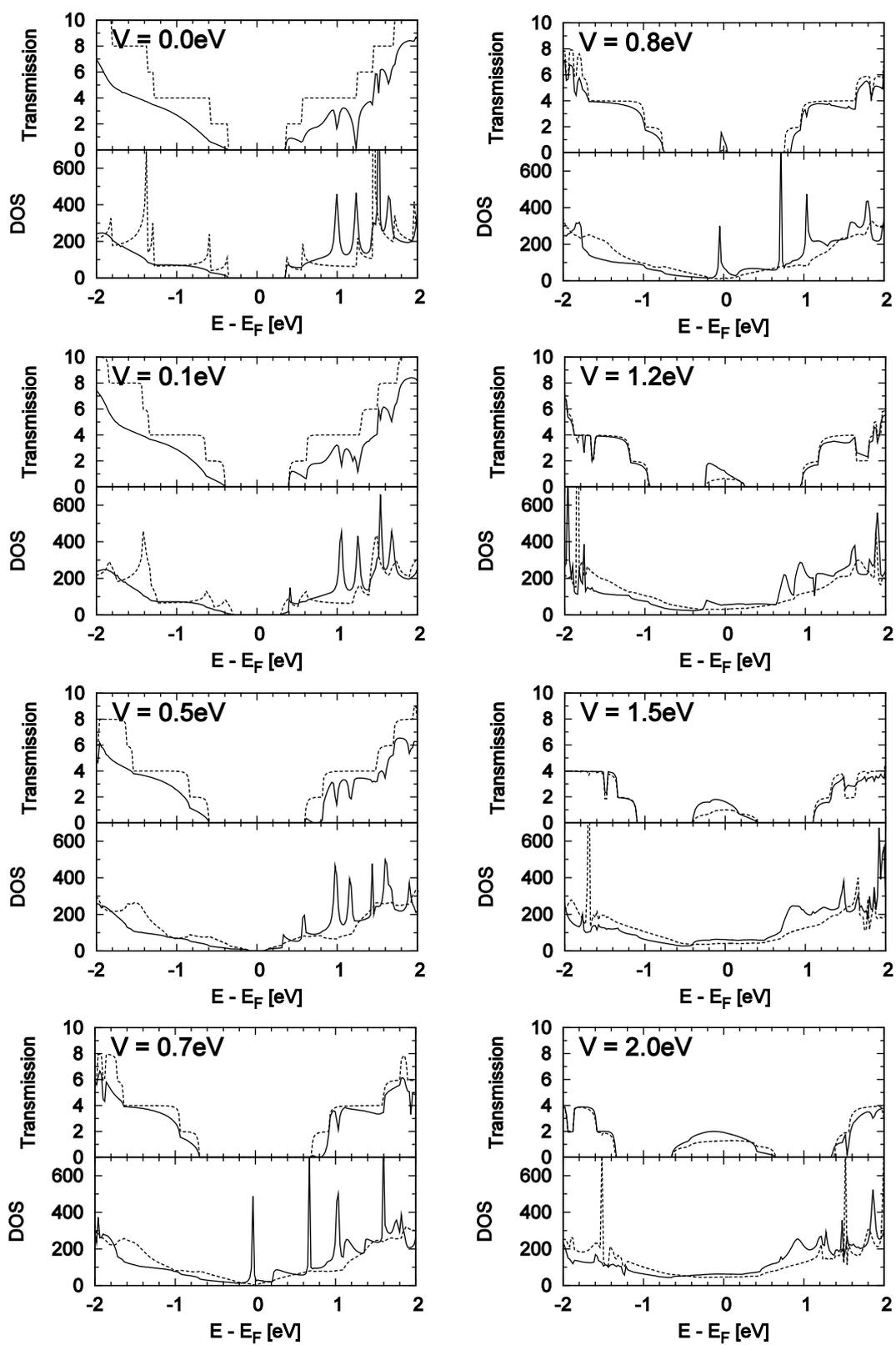


Figure 7. 15: バイアス下における、窒素ドープ 13-AGNR の透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 13-AGNR についての結果を示す。

ことが分かる (Figure 7. 13、7. 15)。このことは、ドーピングによるキャリア注入の効果によると考えられ、また 13-AGNR については、ホウ素ドーピングよりも、窒素ドーピングの場合について、透過関数はより大きくなった。

7.3.2 電流 - 電圧特性

非平衡グリーン関数によって、有限バイアス下における電子の伝導特性に及ぼす不純物の効果について計算できた。バイアス下での透過関数 $T(E, V_b)$ を元に、(5. 34)式より、バイアス電圧 V_b に対して、散乱領域のナノリボンを流れる電流を計算する。

既に計算した有限バイアス下における透過関数を基に算出した、電流 - 電圧 (I - V) 特性を Figure 7. 16 に示す。電流はフェルミエネルギー近傍で、透過関数をエネルギーについて積分することで求められるが、バイアスに対する透過関数の変化からも予想できるように、電流が流れ始める立ち上がり電圧は、11-AGNR と 13-AGNR でそれぞれ 0.1eV、0.7eV であった。11-AGNR について、I - V 特性にドーピングの効果が見られず、立ち上がり電圧以降、ほぼ一次関数的に電流が流れる。これは、フェルミエネルギー近傍で、透過関数の値が一定であったことを反映している。一方、13-AGNR の I - V 特性からは、ドーピングの効果が顕著に見られ、ドーピングによってキャリアが注入されたことで電流が増大した。また、ホウ素に比べて、窒素をドープした場合 (電子注入) の方が、伝導度はより増加することが分かった。

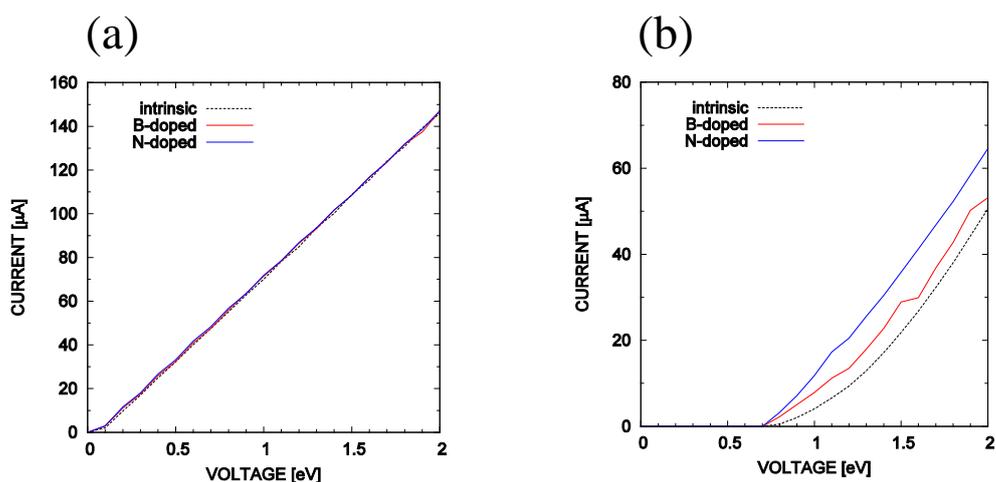


Figure 7. 16: (a)11-AGNR と(b)13-AGNR の I-V 特性。破線は純粋 AGNR、赤線はホウ素ドープ AGNR、青線は窒素ドープ AGNR をそれぞれ示す。

さらに、散乱部分におけるナノリボンの長さ L 、リボン幅 W 、2次元キャリア密度 n_{2D} がそれぞれ与えられるとき、キャリア移動度を

$$\mu = g \frac{L}{eWn_{2D}} \quad (7.1)$$

と見積ることができる[120]。ここで g は、Figure 7.16 より数値的に計算した I - V カーブの線形近似による勾配で、抵抗値の逆数に相当する。また、散乱部分でのリボンの長さは $L=35.45\text{\AA}$ 、11-AGNR と 13-AGNR について、リボン幅はそれぞれ $W=14.4\text{\AA}$ 、 $W=15.3\text{\AA}$ 2次元キャリア密度はそれぞれ、 $n_{2D}=2.2\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ 、 $1.8\times 10^{13}\text{cm}^{-2}$ である。

理論研究や実験研究において、グラフェンナノリボンは、バンドギャップが大きくなる（リボン幅が小さくなる）のに対して、移動度は低くなるとの報告がされている[90,93]。本研究で扱っているナノリボンは、実験的に作製するにはサイズ（幅）が小さく、技術的に困難であるが、シミュレーションによって移動度の数値計算は行われている。それによると、数 nm サイズ幅のナノリボンにおいて、その電子移動度は数 $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の値であるという計算結果がある[93]。完全結晶の AGNR について、(7.1)式より移動度を計算すると、11-AGNR は $\mu = 59.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、13-AGNR は $\mu = 32.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ である。また、ホウ素と窒素をドーピングしたナノリボンについて、それぞれ同様に移動度を計算すると、ホウ素および窒素ドーピングの 11-AGNR が、それぞれ $\mu = 59.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ と $\mu = 59.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ で、13-AGNR についてはそれぞれ $\mu = 33.3\text{cm}^2/\text{Vs}$ と $\mu = 40.1\text{cm}^2/\text{Vs}$ であった。これらの値は、先行研究のシミュレーションによる値と比較しても、おおむねオーダーが合致している。

7.4 まとめ

置換型不純物としてホウ素と窒素をドーピングした 11-AGNR と 13-AGNR の 2 種類の AGNR について、DFT+NEGF 法に基づき、バンド計算および伝導計算を行った。不純物を置換する位置に対する依存性について、どちらの AGNR もドーピング原子の位置に関わらず、ホウ素ドーピングの場合、フェルミ準位や不純物準位の存在などで、価電子帯が大きく影響を受けるが、伝導帯の電子構造には殆ど変化が見られなかった。それに対して窒素ドーピングの場合は、価電子帯への影響が小さい一方で、伝導帯の電子構造は大きく変化した。また、バンド構造からはフェルミ準位がバンド内に存在することが示され、このことからドーピングによって AGNR が金属的な挙動を示すことが予想された。

次に、AGNR の両端に半無限長の GNR を接続した系について、NEGF 法に基づく電子伝導計算を行った。ドーピングによってコンダクタンスの量子化が消失し、ホウ素（窒素）ドーピングに対して、価電子帯（伝導帯）の状態密度が増大することを確認した。その一方で、周期系を扱っているバンド計算とは異なり、スーパーセル 1 個に対する伝導特性では、フェルミ準位の周りでエネルギーギャップが存在し、その大きさはドーピングによって変化がなかった。バイアス下における伝導特性からは、11-AGNR がドーピングによる影

響を殆ど受けなかったのに対し、13-AGNR では、ホウ素や窒素のドーピングによってキャリアを注入することで、フェルミ準位においてコンダクタンスが増大することを明らかにした。最後に、ランダウアー公式により、透過関数から電流を計算し、I - V 特性を示した。これにより、ホウ素に比べ、窒素をドーピングした 13-AGNR がより高い伝導度を示すことが明らかになった。またキャリア移動度を見積もり、伝導に対するドーピングの効果を数値的に評価した。

Chapter 8

ジグザグ型ナノリボンの電子伝導

前章では、アームチェア型グラフェンナノリボンの電子輸送特性における、置換型不純物の効果について述べてきた。ジグザグ型ナノリボンには、エッジ状態に起因してスピン偏極が発現するなど、アームチェア型ナノリボンとはまた違った電子物性を示す。本章では、ジグザグ型ナノリボンの電子伝導における置換型不純物の影響について、アームチェア型ナノリボンと同様のアプローチで解析をする。

8.1 ZGNR の電子状態

ジグザグ型のナノグラフェンでは、フェルミ準位近傍に非結合性 π 軌道が現れることが予測され、実験的にその存在も明らかにされている[14,86,87]。また、ナノリボンにおいては、電子間相互作用によりジグザグ端にスピン分極が誘起されることが理論的に予測されている[14,84,85]。TB モデルによると、ジグザグ型ナノリボンは金属的性質があるとされるが、アームチェア型ナノリボンとは異なるこのようなスピン物性、磁氣的性質からスピントロニクスデバイスへの応用も期待され、電子物性の解明や制御が重要である。

ここではまず、ドーピングの対象となる 6-ZGNR について、その電子構造およびゼロバリアス下における電子輸送特性を示す。

8.1.1 モデルと計算方法

ジグザグ型ナノリボンには、Figure 4.1(b)に示すような 6-ZGNR を計算に用いた。スーパーセルのナノリボンを形成する炭素原子は 192 個で、z 軸方向に 16 個のユニットセルで構成されている。エッジの炭素原子は水素終端している。アームチェア型ナノリボンと同様に、周期的境界条件の下で、x 軸方向と y 軸方向について、ナノリボン間は真空領域で分離される。また、ジグザグ型ナノリボンは、エッジ両端でのスピン分極が指摘されているため、DFT 計算の諸条件は、アームチェア型ナノリボンのときと同じだが、ここではスピ

ン分極の効果も考慮して、2つのスピン（以下、アップスピンとダウンスピン）それぞれについて電子状態の計算を行っている[162]。

8.1.2 電子状態

系全体に、電子が分布していたアームチェア型ナノリボンに対し、ジグザグ型ナノリボンでは、先行研究によって予測されたように、ジグザグ端の両側に電子が局在するエッジ状態が見られた。Figure 8.1 に、DFT 計算においてスピン分極を考慮した場合と、考慮しない場合のそれぞれについて、バンド構造と電子密度分布を示した。スピン分極を考慮せ

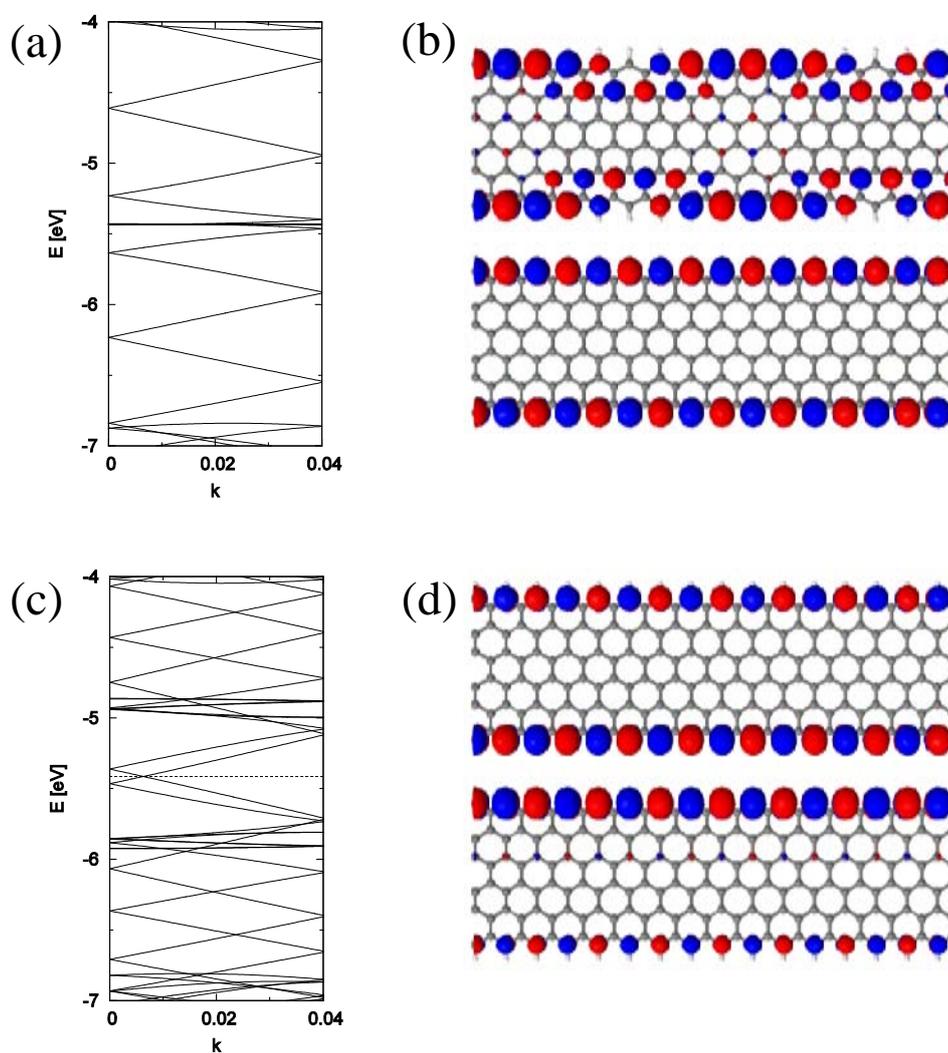


Figure 8.1: 6-ZGNR のバンド構造。スピン偏極を考慮しない場合における(a)バンド構造と、(b) Γ 点における伝導帯最低準位（上）とフェルミ準位（下）の電子密度。スピン偏極を考慮した(c)バンド構造と、(d) Γ 点における伝導帯最低準位のアップスピン（上）と価電子帯最高準位のダウンスピン（下）の電子密度。

ずに電子状態の計算を行った結果、フェルミ準位にフラットバンドが現れることが確認できた (Figure 8. 1(a))。これは TB 近似が示す結果とも一致しており [14,17,72]、フェルミ準位の波動関数からも、電子がジグザグ端に局在している様子が分かる (Figure 8. 1(b))。一方で、スピン分極を考慮に入れてバンド計算をすると、アップスピンとダウンスピンのそれぞれに対して電子状態が計算されるため、バンド構造にも 2 つの状態が反映される (Figure 8. 1(c))。この場合、フェルミ準位にフラットバンドは存在しないが、電子密度分布からは、フェルミ準位付近で、エッジに電子が局在する状態が存在することが分かり、先行研究が示すスピン分極下での電子状態の計算結果 [133] と一致する。Figure 8. 1(d) は、 Γ 点のフェルミ準位直上と直下における波動関数を示しているが、リボン上端にダウンスピン、リボン下端にアップスピンの状態が、それぞれ多く分布していることが分かる。リボン両端では、電子のスピンの向きは互いに反平行であるが、構造緩和によってナノリボン

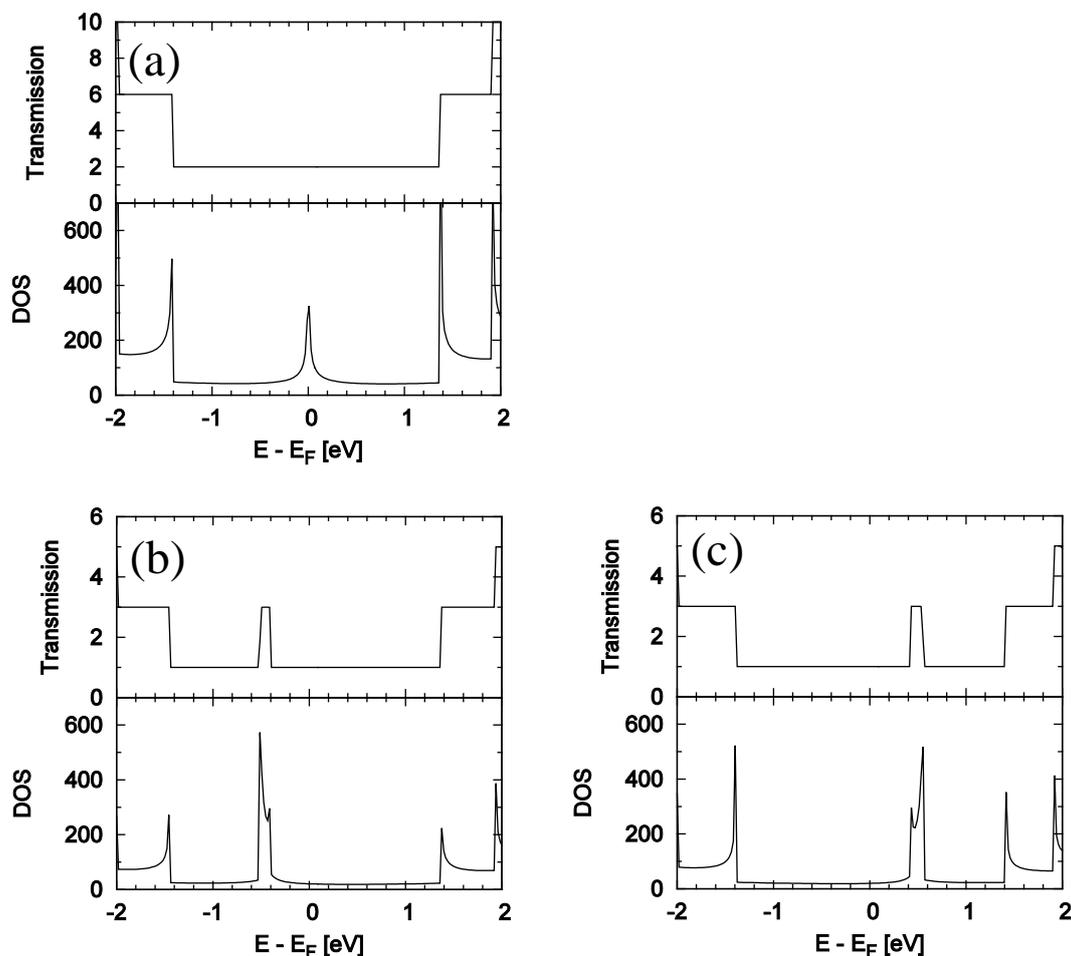


Figure 8. 2: スピン分極を(a)考慮しない計算と、考慮した計算による、6-ZGNR の(b)アップスピンと(c)ダウンスピンの透過関数と状態密度。

の構造の対称性が崩れているため、2つのスピンの完全に分かれての局在はしていない。

8.1.3 電子輸送特性

次に、NEGF 法による伝導計算を行う。ここでも電極には、中心部分と同じ幅を持った半無限長のジグザグ型ナノリボンを用いている。散乱のない完全結晶のナノリボンを考えると、アームチェア型ナノリボンと同じくコンダクタンスの量子化が見られ、フェルミ準位から 1.4eV 高いまたは低いエネルギーで、透過関数が増加し、状態密度にファン・ホープ特異点が見られる (Figure 8. 2)。また、スピン分極を考慮しない透過関数からは、フェルミ準位近傍で透過関数が有限の値を持ち、ZGNR に金属的性質があることが示された。状態密度より、フェルミ準位において鋭いピークを持つなど、TB モデルが示す結果とも定性的に一致した。

一方、スピン分極の効果を取り入れた計算では、フェルミ準位においても透過関数が有限の値を持ち、金属的性質があることが分かるが、状態密度のフラットバンドに起因するピークは消失し、フェルミ準位よりも低い (高い) エネルギーで、アップ (ダウン) スピンについて、DOS のピークが現れる。また、透過関数は量子化されているが、フェルミ準位付近の DOS のピーク位置では、透過関数が増加している。なお、量子化された透過関数の 1 量子単位当たりの大きさは、スピン自由度に由来する。

これまでに示した結果は、先行研究の報告とも一致しており [14,72,133]、これ以降の計算も、同様のパラメーターとモデルを用いることとする。

8.2 置換型不純物の効果

ジグザグ型ナノリボンへのドーピングについても、様々な研究が行われており、ナノデバイスに関する応用研究以外にも、窒素ドーピングの電子構造への影響 [133] や、ホウ素ドー

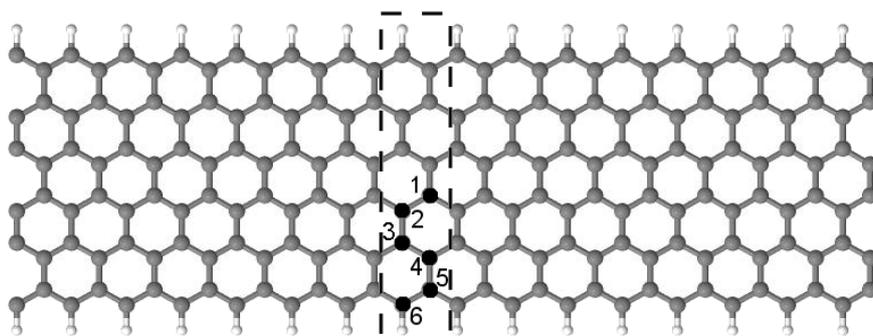


Figure 8. 3: 6-ZGNR の構造と置換型不純物のドーピングサイト 1~6。破線で囲まれた領域は、ユニットセルを表す。

ピングによる輸送特性や磁性への影響[138]なども報告されている。

ここでは、第7章におけるアームチェア型ナノリボンと同様に、ホウ素と窒素をドーピング原子として扱い、電子伝導特性に与える影響について調べていく。ナノリボン表面のドーピングサイト1~6のいずれかの炭素原子と、不純物原子を置換する (Figure 8. 3)。このとき、不純物濃度は0.52%である。

ホウ素または窒素をドーピングした6-ZGNRのバンド構造を、Figure 8. 4と8. 6にそれぞれ

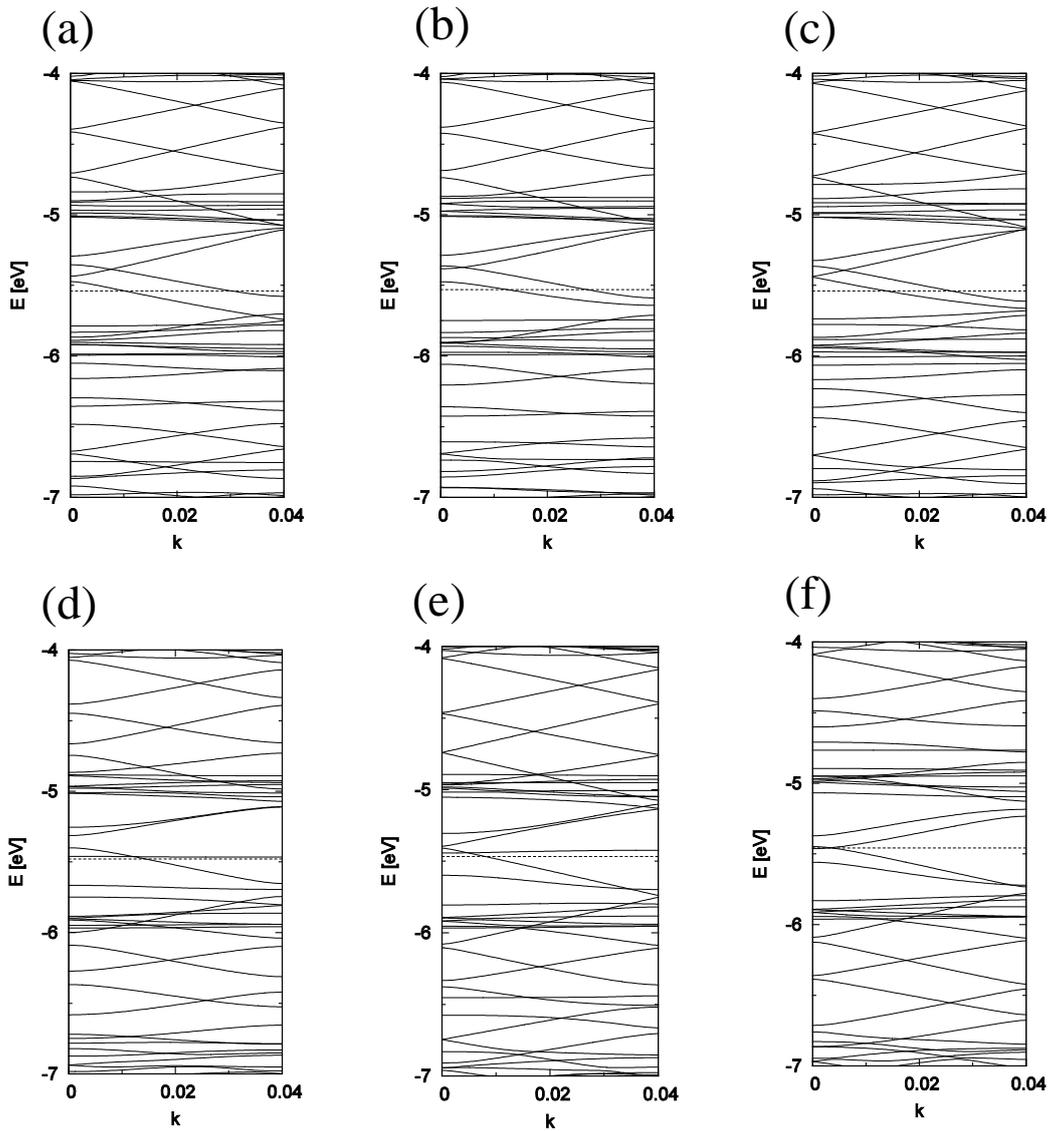


Figure 8. 4: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 にホウ素を置換した6-ZGNRのバンド構造。破線は、フェルミエネルギーを示す。

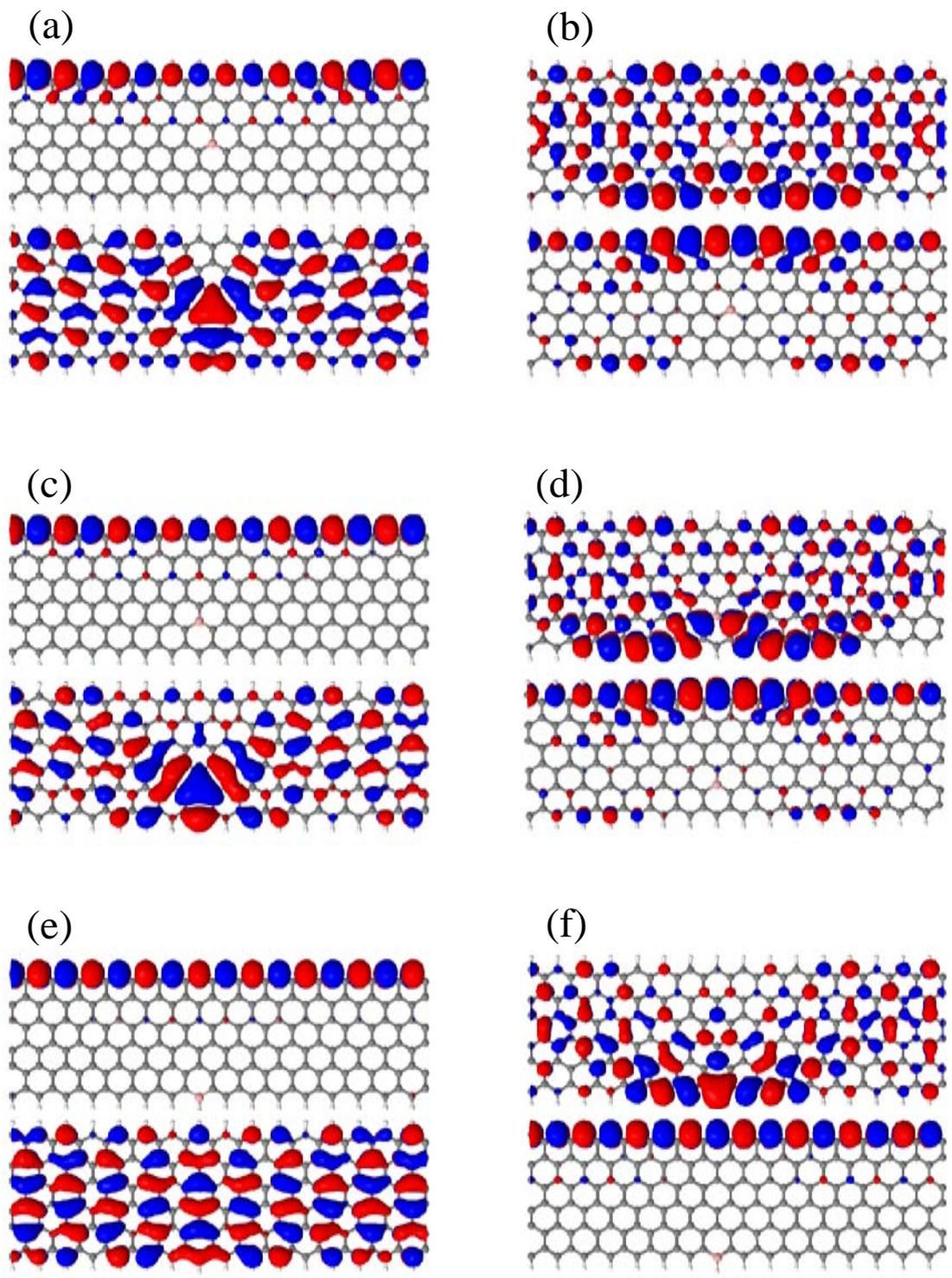


Figure 8. 5: (a, b)サイト 1、(c, d)サイト 4、(e, f)サイト 6 にホウ素を置換した 6-ZGNR の(a, c, e)アップスピン、(b, d, f)ダウンスピンの、 Γ 点における(上)伝導帯最低準位と(下)価電子帯最高準位の電子分布。

示す。各サイトにドーピングした場合について、それぞれ計算したところ、ドーピングによって、フェルミ準位付近の電子構造が、特に影響を受けている。例えば、ホウ素をドーピングすると、フェルミ準位は低下するが、さらに伝導帯の構造に対しても影響が現れるなど、アームチェア型ナノリボンとは異なる様子が伺える。

Figure 8.5 と 8.7 では、ホウ素および窒素ドーパド 6-ZGNR の、 Γ 点における価電子帯の最高準位と伝導帯の最低準位の波動関数を、ダウンスピンとアップスピンのそれぞれについて示している。ホウ素をドーピングした場合、アップスピンの状態について、価電子帯で

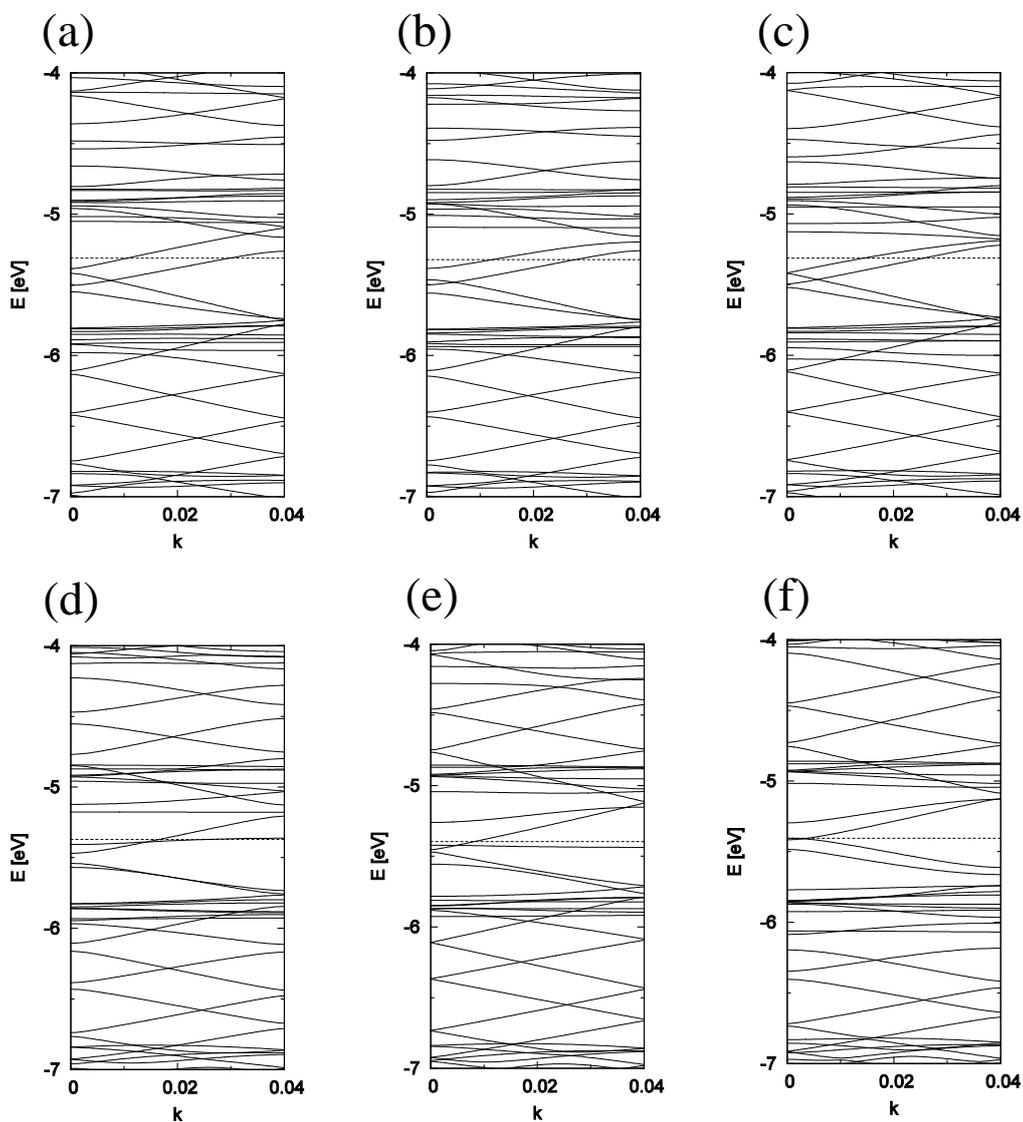


Figure 8.6: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 に窒素を置換した 6-ZGNR のバンド構造。破線は、フェルミエネルギーを示す。

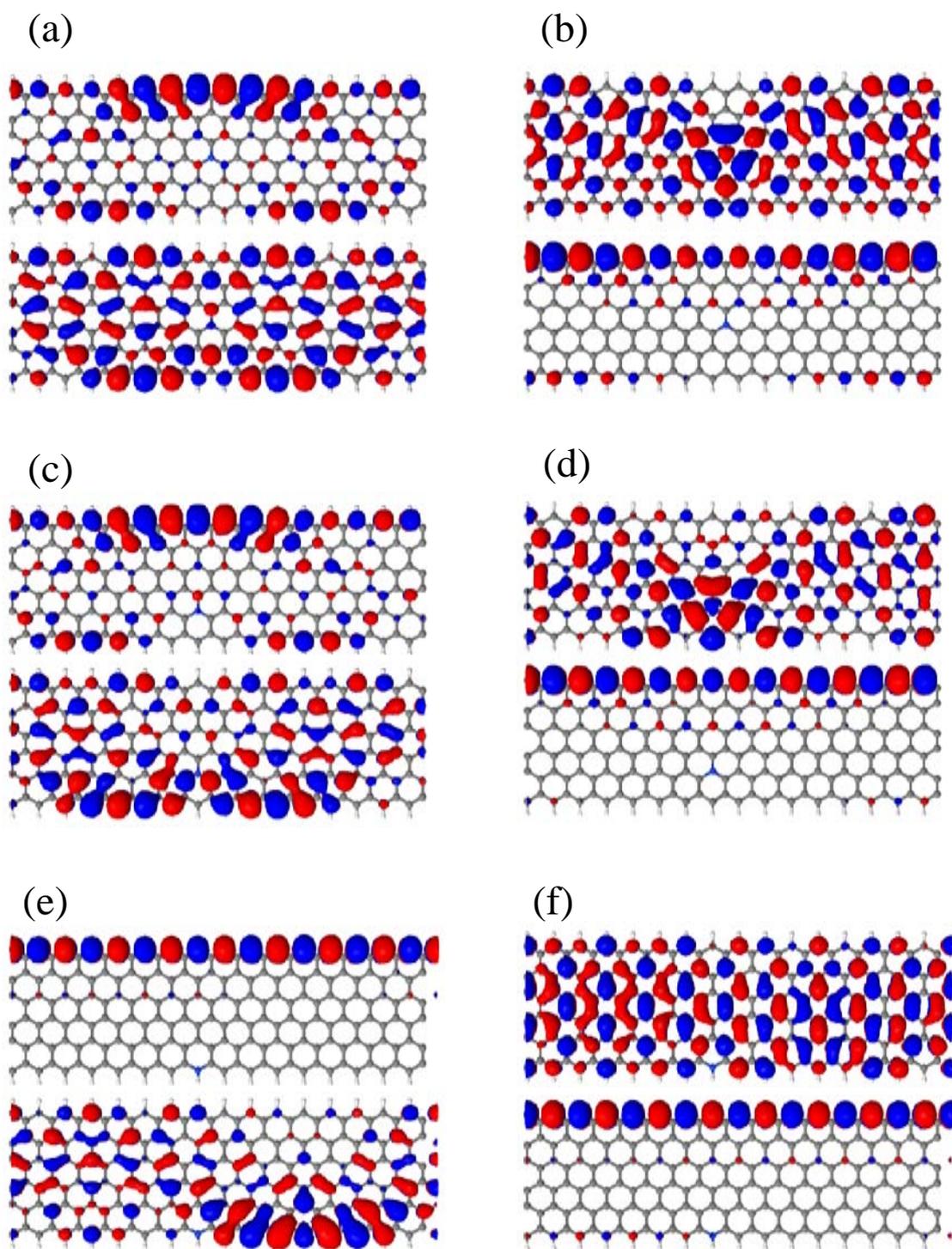


Figure 8. 7: (a, b)サイト 1、(c, d)サイト 4、(e, f)サイト 6 に窒素を置換した 6-ZGNR の(a, c, e)アップスピン、(b, d, f)ダウンスピンの、 Γ 点における(上)伝導帯最低準位と(下)価電子帯最高準位の電子分布。

ーパントの周りに電子の集中が見られ、伝導帯ではエッジ状態が現れていることから、ホール注入の影響が確認できる。ダウンスピンについては、価電子帯でエッジに局在状態が見られ、伝導帯は大きな影響を受けていない。また、窒素ドーピングの場合について、ダウンスピンの状態から、伝導帯においてドーパント周りへの電子の偏在が起り、価電子帯ではエッジ状態が維持されている様子が見られる。アップスピンについては、価電子帯における影響は小さく、伝導帯においてエッジへの局在状態も現れている。

8.3 ZGNR の電子輸送特性

不純物をドーブした 6-ZGNR にリードを接続した系について、NEGF 法による伝導計算を行い、ゼロバイアス系および非平衡系における透過関数と状態密度を算出した。

8.3.1 透過関数

ホウ素および窒素ドーブした 6-ZGNR の透過関数および状態密度を、Figure 8.8 と 8.9 にそれぞれ示す。不純物のドーピングによって、透過関数（コンダクタンス）の量子化が崩れ、状態密度においても、ファン・ホーブ特異点が消失している。アームチェア型ナノリボンとは異なり、ドーピング後に価電子帯や伝導帯で、著しく状態密度が増加しているような傾向は見られず、また電子構造への影響に対するドーピングサイトの依存性は、バンド構造でも顕著に見られたが、透過関数からもその様子が確認できた。

ホウ素がドーブされたとき、例えばサイト 1 へのドーピングについて、フェルミ準位から 0.4eV 程低いエネルギーで、透過関数が減少している。これは、不純物周囲の局在により引き起こされる後方散乱（back scattering）[136]によって、電子が右側リードへ透過しなかったために生じたと考えられ、金属性 CNT についての理論研究でも、同様の現象が指摘されている[168,169]。この後方散乱も、ドーピングサイトによって違いが見られ、リボン中央に近いサイト 1、2、3、4 へのドーピングについては、フェルミ準位より低いエネルギーで生じている。対して、リボン端部に近いサイト 5、6 へのドーピングでは、フェルミ準位以上のエネルギーで、散乱による透過関数の減少が生じている。窒素ドーピングの場合も、ホウ素のときと対照的に、リボン中央に近いサイトへのドーピングに対しては、フェルミ準位より高いエネルギーで後方散乱によるコンダクタンスの減少が生じる。

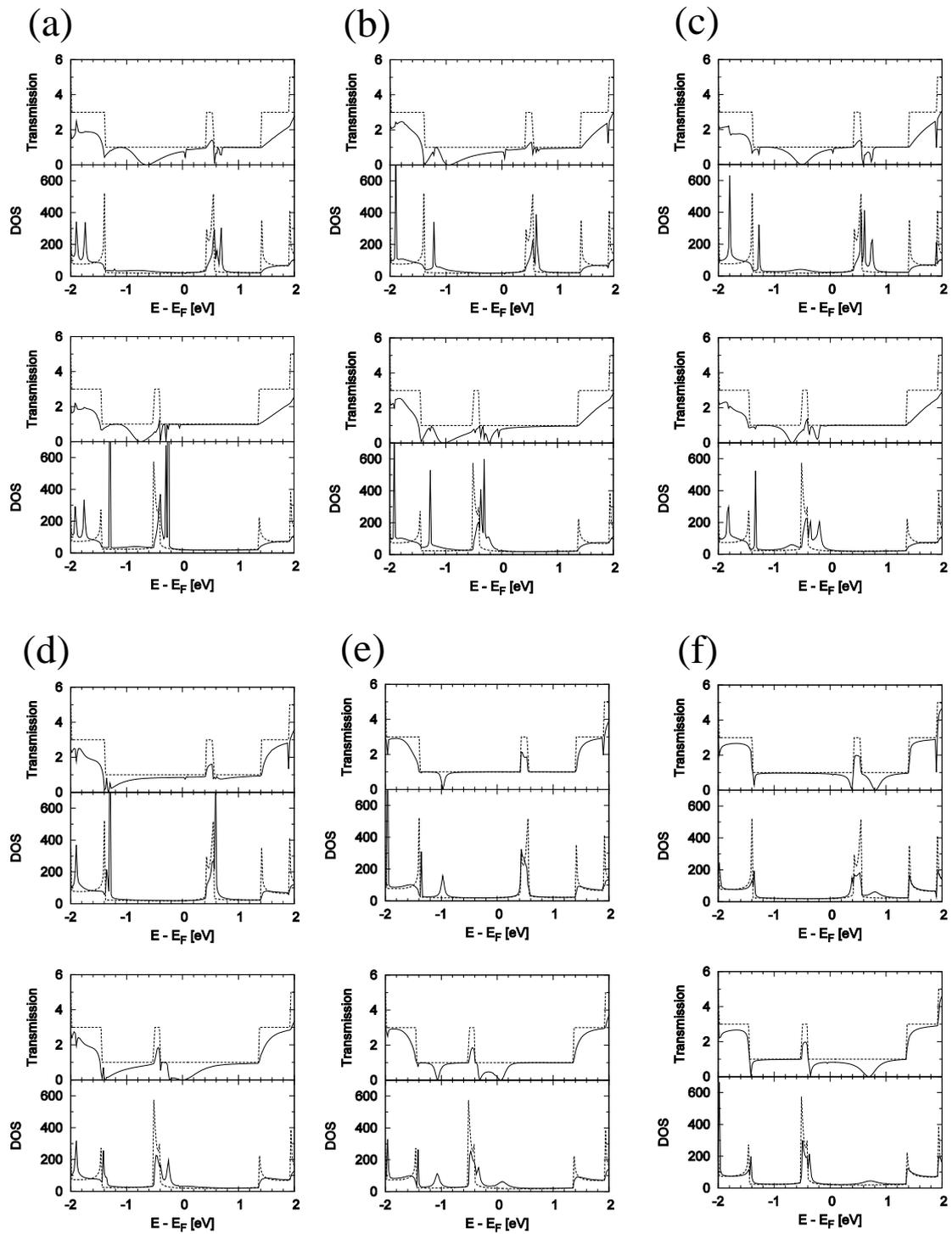


Figure 8. 8: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 にホウ素を置換した 6-ZGNR の (上) ダウンスピンと (下) アップスピンの透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 6-ZGNR の透過関数と状態密度を示す。

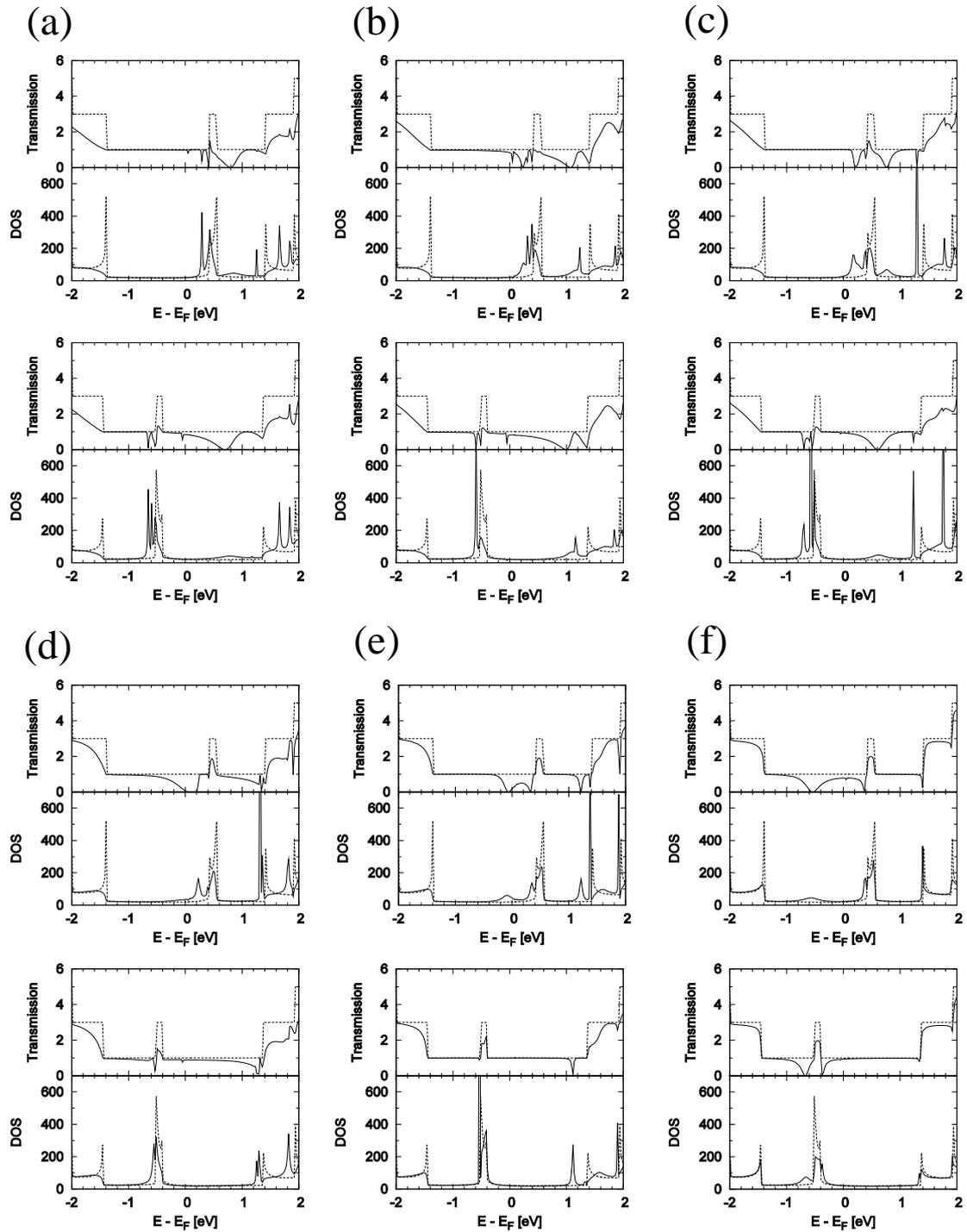


Figure 8.9: サイト(a)1、(b)2、(c)3、(d)4、(e)5、(f)6 に窒素を置換した 6-ZGNR の (上) ダウンスピンと (下) アップスピンの透過関数と状態密度。図中の破線は、純粋な 6-ZGNR の透過関数と状態密度を示す。

8.3.2 バイアス下における電子伝導

ここでは、不純物をドーピングした 6-ZGNR の両端に、 $V_b=0.0V$ から $0.6V$ までのバイアス電圧を印加した系を考え、NEGF 法による伝導計算を行った。

(A) バイアス下における透過関数

ホウ素および窒素をサイト 1 にドーピングしたナノリボンの透過関数を、Figure 8.10 と 8.11 にそれぞれプロットする。純粋な 6-ZGNR について、フェルミ準位から $\pm 0.4eV$ 付近のエネルギーで、透過関数が高くなっているが、バイアスを上げていくと、次第にこのエネルギーにおける透過関数は減少していき、 $V_b = 0.2V$ からは透過関数がゼロになる。

不純物のドーピングについて、不純物付近での後方散乱による透過関数の減少は、バイアスを上げてても存在している。また、サイト 1 へのホウ素ドーピングでは、価電子帯が大きく影響を受けるが、伝導帯においては、透過関数の量子化は消失したものの、フェルミ準位の近傍では $T(E, V_b) = 1$ と一定の値を取っており、殆ど影響は受けていない。ただし、純粋な ZGNR における透過関数がゼロである $E = E_F \pm 0.4eV$ 付近では、僅かに透過関数は有限の値を持っている。窒素ドーピングの場合についても、散乱による透過関数の減少や、価電子帯における影響が小さいことなど、ホウ素ドーピングの場合と対称的に同じような現象が見られた。

(B) 電流 - 電圧特性

さらに、非平衡状態における透過関数から、不純物をドーピングした 6-ZGNR を流れる電流を計算した。価電子帯や伝導帯への影響の様子が、ドーパントの位置によって異なることから、ここではドーピングサイトごとに、それぞれの I - V 特性を評価して、Figure 8.12 にプロットした。バイアスに対する透過関数の変化について、不純物をドーピングした ZGNR のコンダクタンスが、純粋な ZGNR に比べて、散乱の影響から価電子帯または伝導帯で減少していることより、伝導度はドーピングによって低下することが予想される。実際に、I - V 特性からは、純粋な 6-ZGNR に対して、ドーピングをした 6-ZGNR は伝導度が減少している。さらに、その伝導度もドーピングの位置によって、異なる値を取ることが分かった。

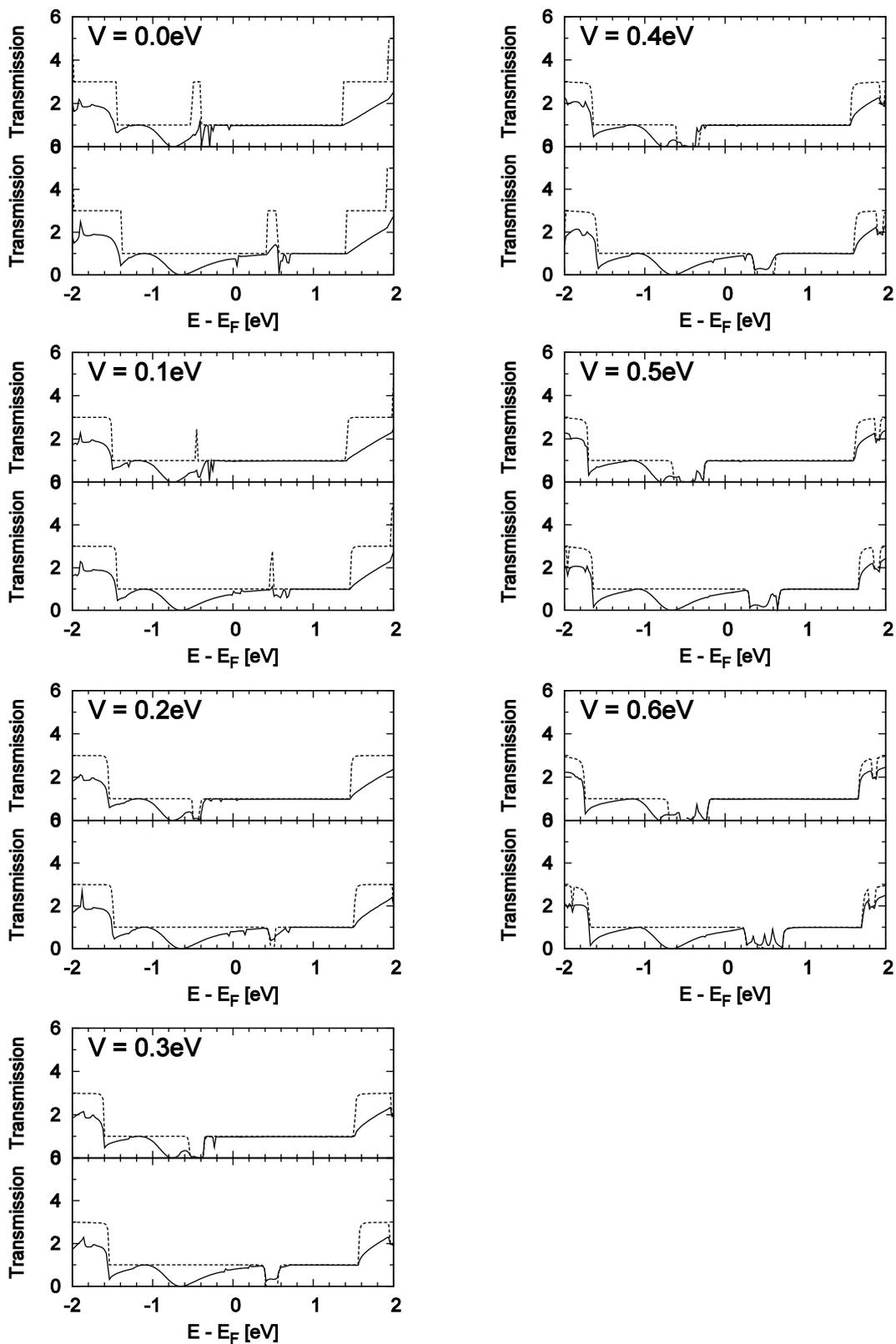


Figure 8. 10: バイアス下におけるホウ素をサイト 1 に置換した 6-ZGNR の、(上) アップスピンと (下) ダウンスピンの透過関数。図中の破線は、純粋な 6-ZGNR の透過関数を示す。

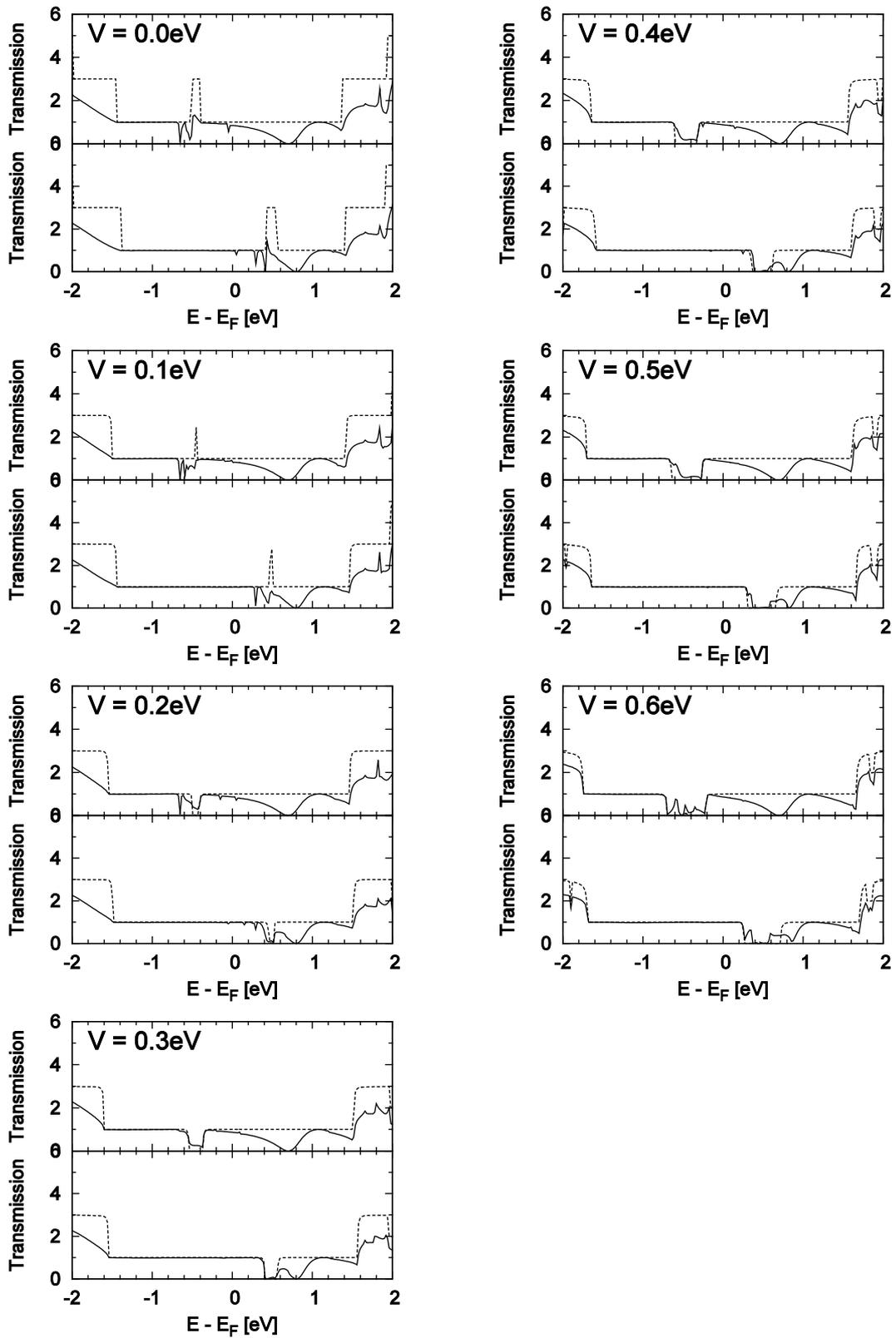


Figure 8. 11: バイアス下における窒素をサイト 1 に置換した 6-ZGNR の、(上) アップスピンと (下) ダウンスピンの透過関数。図中の破線は、純粋な 6-ZGNR の透過関数を示す。

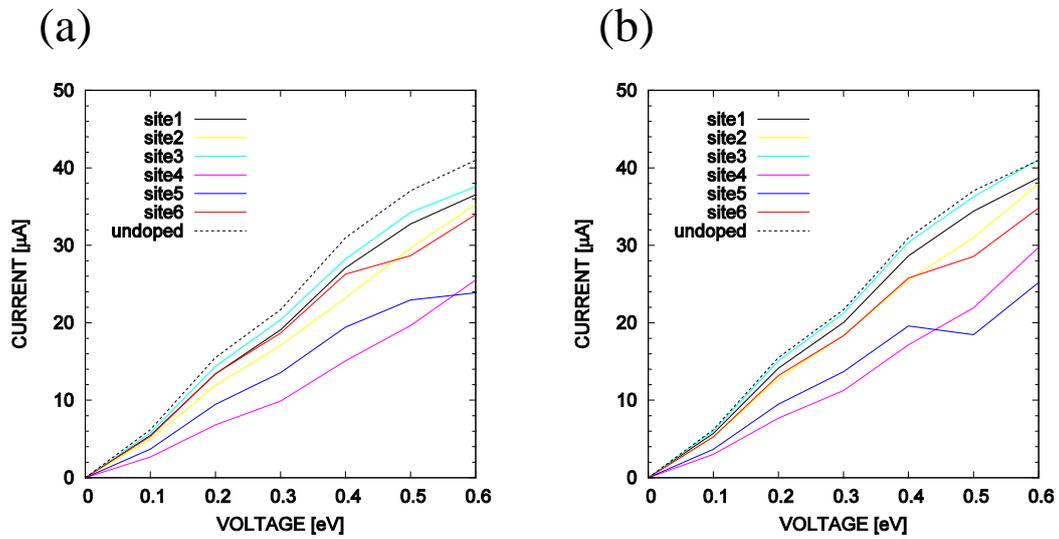


Figure 8. 12: (a)ホウ素、(b)窒素をドーピングした 6-ZGNR の I-V 特性。破線は、純粋 6-ZGNR のデータを表す。

8.4 まとめ

置換型不純物としてホウ素と窒素をドーピングした 6-ZGNR について、DFT+NEGF 法に基づきバンド計算および電子伝導計算を行った。ジグザグ型のナノリボンでは、バンド構造や伝導特性が受ける影響が、不純物をドーピングする位置に依存することが分かった。また、不純物周囲への状態の偏在が、バックスキタリングを誘起し、電子輸送特性において、フェルミ準位近傍でコンダクタンスを減少させる。その結果、I-V 特性から、ホウ素や窒素をドーピングすると、6-ZGNR の伝導度が減少することが明らかになった。さらに、その伝導度も不純物を置換する位置によって変化し、異なる値を取ることが分かった。

Chapter 9

結論

本論文では、ナノ構造における電子の動的な量子現象について、計算機シミュレーションによって数値的に研究を行った。

第 2 章において、2 次元カオス系の典型例であるスタジアムビリヤードをモデルに、ガウス型電子波束の時間発展の数値計算を行った。そこで、ナノ構造における量子状態の動的な振る舞いを解析し、定常状態において知られている古典周期軌道に沿ったスカー状態が、カオスビリヤードにおける動的な局在状態として波束の時間発展の中に現れることを示し、固有関数展開と半古典近似によって明らかにした。

第 3 章では、ナノ構造における量子状態の摂動に対するロバスト性を、電子波束の時間発展を追い、量子フィデリティを数値的に計算することで評価した。2 次元カオス系のスタジアムビリヤードにおけるフィデリティの振る舞いについて、1 次元量子標準写像系で知られているように、その時間に対する decay の様子から、摂動が強くなるにつれて摂動領域、フェルミ黄金律領域、リヤプノフ領域へと遷移していくことが確かめられた。系に対する摂動に調和ポテンシャルによるビリヤード底面の歪みと、ガウス型ポテンシャルによる不純物の 2 種類を考えることで、さらに 2 次元カオスビリヤードにおいては、第 2 章において明らかになった動的なスカー状態の発現によって、フィデリティの decay が抑制されることを見出した。

第 6 章から第 8 章ではナノ構造の電子物性に着目し、次世代ナノデバイスの材料系として広く研究されているグラフェンナノリボンモデルに、その電子伝導特性を DFT と NEGF 理論に基づいた第一原理計算によって数値的に解析した。

第 7 章において、置換型不純物としてホウ素または窒素をドーピングした 11-AGNR と 13-AGNR の 2 種類のナノリボンについて、バンド構造、電子密度分布、透過関数、状態密度を計算した。AGNR については、ナノリボン内の不純物の位置に対する電子輸送特性への影響は小さいことを示した。また NEGF 法に基づき、有限バイアス下における電子輸送

特性を計算し、さらに I - V 特性を示した。バンドギャップが小さい 11-AGNR については、ドーピングによる伝導への寄与は小さい。一方の 13-AGNR では、キャリア注入の効果によって伝導度が増加し、特にホウ素に比べ窒素を置換すると伝導度がより増加することが分かった。

第 8 章では、ジグザグ型グラフェンナノリボンにおける置換型不純物の影響について解析を行った。6-ZGNR について、不純物の位置によって伝導特性が影響を受けることを示した。不純物をドーピングすることで、後方散乱によるコンダクタンスの減少がフェルミ準位付近で現れ、バイアス下における伝導度が低下することが分かった。また不純物の位置によっても、伝導度は変化することを明らかにした。

最後に、計算科学手法によって、ナノ構造における動的な量子現象を数値的に解析することで、カオス的なナノ構造に対する摂動としての不純物の効果と、またデバイスとしてのグラフェン構造に対する置換型不純物が電子伝導特性に及ぼす影響を評価することができた。

謝辞

本論文を執筆するにあたり、多くの方々から御指導、御助言、御協力を頂きました、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

工学部時代に研究室に配属されて以来、6年間の長きに渡って多大なる御指導を頂きました。富谷光良教授に、心より感謝の意を表します。坂本昇一助教には、コンピュータによる数値計算をはじめ、様々な面で大変多くの御助言を頂きました。また、研究室における日常生活の中でも、お二人には大変お世話になりました。

本論文の審査委員を務めて頂きました佐々木成朗教授、近匡教授、馬場茂教授には、本論文を纏めるにあたり、大変有益な御助言を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

修士課程在籍以来、理学基礎実験の教育補助員として勤める中で、理工学部の伊藤郁夫教授、浅野雅子准教授、清水裕助手、そして退職された近重悠一教授には大変お世話になりました。この場を借りて感謝致します。

本論文における量子カオスの研究は、研究室の先輩であった西川昌輝氏の修士論文に強い影響を受け、先行研究として参考にさせて頂きました。

研究室の後輩である鮎川隼人君、白山俊太郎君、椎橋朋弘君には、研究生活を通じて公私に渡って様々な協力を頂きました。

その他、研究を進めていく中で御協力、御支援を頂きながらも、ここに御名前を挙げる事が出来なかった多くの方々に感謝致します。

最後に、これまでの大学生活を支えてくれた両親に心より感謝致します。

2013年3月
露木 大祥

参考文献

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductor 2005.
- [2] P. Avouris, J. Appenzeller, R. Martel, and S. J. Wind, *Proc. IEEE* **91**, 1772 (2003).
- [3] Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris, *Physica E* **40**, 228 (2007).
- [4] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [5] G. Meijer and D. S. Bethune, *J. Chem. Phys.* **93**, 7800 (1990).
- [6] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Gregorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [8] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451 (2005).
- [9] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [10] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Gregorieva, S. V. Dubonos, , and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [11] A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres, *Phys. World* **19**, 33 (2006).
- [12] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2**, 620 (2006).
- [13] M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Solid State Comm.* **143**, 3 (2007).
- [14] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [15] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, and N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **75**, 064418 (2007).
- [16] E. V. Castro, N. M. R. Peres, T. Stauber, and N. A. P. Silva, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 186803 (2008).
- [17] K. Nakada and M. Fujita, *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- [18] T. B. Martins, A. J. R. da Silva, R. H. Miwa, and A. Fazzio, *Nano Lett.* **8**, 2293 (2008).
- [19] J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S. A. Vithayathil, B. A. Kaiparettu, A. A. Marti, T.

- Hayashi, J.-J. Zhu, and P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **12**, 844 (2012).
- [20] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **320**, 356 (2008).
- [21] T. Gorin, T. Prosen, T. H. Seligman, and M. Znidarie, *Phys. Rep.* **435**, 33 (2006).
- [22] J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1421 (1994).
- [23] K. Watanabe, N. Koguchi, and Y. Gotoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L79 (2000).
- [24] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, and Zh. I. Alferov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4043 (1995).
- [25] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
- [26] Ch. Sikorski and U. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2164 (1989).
- [27] C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. B* **44**, 1646 (1991).
- [28] D. Weinmann, W. Häusler, and B. Kramer, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 984 (1995).
- [29] T. Amano, T. Sugaya, and K. Komori, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L432 (2005).
- [30] D. Loss and D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998).
- [31] A. Imamog̃lu, D. D. Awschalom, G. Burkard, D. P. DiVincenzo, D. Loss, M. Sherwin, and A. Small, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4204 (1999).
- [32] B. E. Kane, *Nature* **393**, 133 (1998).
- [33] J. P. Bird, R. Akis, D. K. Ferry, J. Cooper, Y. Aoyagi, and T. Sugino, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4691(1999).
- [34] R. Akis, J. P. Bird, and D. K. Ferry, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 129 (2002).
- [35] J. Bird, R. Akis, D. K. Ferry, A. P. D. de Moura, Y-C. Lai, and K. M. Indlekofer, *Rep. Prog. Phys.* **66**, 583 (2003).
- [36] E. J. Heller, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1515(1984).
- [37] E. B. Bogomolny, *Physica D* **31**, 169 (1988).
- [38] M. V. Berry, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **423**, 219 (1989).
- [39] L. A. Bunimovich, *Funct. Anal. Appl.*, **8**, 254 (1974).
- [40] M. Tomiya and N. Yoshinaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 3318 (1997).
- [41] M. Tomiya and N. Yoshinaga, *Prog. Theo. Phys.* **98**, 869 (1997).
- [42] H. Tsuyuki, M. Tomiya et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **7**, 721 (2009).
- [43] M. Tomiya, H. Tsuyuki, and S. Sakamoto, *Comput. Phys. Commun* **182**, 254 (2011).
- [44] C. M. Marcus, A. J. Rimberg, R. M. Westrvelt, P. F. Hopkins, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 506 (1992).
- [45] W. H. Press, S. A. Teukolsky et al., *Numerical Recipes in C: The art of Scientific*

Computing, 2nd ed. (1992)

- [46] Ph. Jacquod, P. G. Silvestrov, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. E* **64**, 055203 (2001).
- [47] F. M. Cucchietti, C. H. Lewenkopf, E. R. Mucciolo, H. M. Patawski, and R. O. Vallejos, *Phys. Rev. E* **65**, 046209 (2002).
- [48] J. Vanicek and E. J. Heller, *Phys. Rev. E* **68**, 056208 (2003).
- [49] R. A. Jalabert and H. M. Patawski, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2490 (2001).
- [50] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [51] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [52] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [53] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature* **442**, 282 (2006).
- [54] Z. Sun, D. K. James, and J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2425 (2011).
- [55] K. Wakabayashi, *TANSO* **243**, 116 (2010).
- [56] M. Wilson, *Phys. Today* **59**, 21 (2006).
- [57] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Chem. Phys. B* **108**, 19912 (2004).
- [58] P. G. Silvestrov, and K. B. Efetov, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 016802 (2007).
- [59] F. Libisch, C. Stampfer, and J. Burgdörfer, *Phys. Rev. B* **79**, 115423 (2009).
- [60] J. Wurm, A. Rycerz, Í. Adagideli, M. Wimmer, K. Richter, and H. U. Baranger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 056806 (2009).
- [61] Z. Z. Zhang, K. Chang, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **77**, 235411 (2008).
- [62] J. Güttinger, T. Frey, C. Stampfer, T. Ihn, and K. Ensslin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 116801 (2010).
- [63] J. Güttinger, C. Stampfer, F. Libisch, T. Frey, J. Burgdörfer, T. Ihn, and K. Ensslin, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046810 (2010).
- [64] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **76**, 245415 (2007).
- [65] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **81**, 201402(R) (2010).
- [66] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **77**, 155411 (2008).
- [67] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **79**, 241407(R) (2009).
- [68] M. Ezawa, *New J. Phys.* **11**, 095005 (2009).
- [69] M. Ezawa, *Eur. Phys. J. B* **67**, 543 (2009).
- [70] K. A. Ritter, and J. W. Lyding, *Nar. Mater.* **8**, 235 (2009).
- [71] M. Ezawa, *Physica E* **40**, 1421 (2008).
- [72] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **59**, 8271 (1999).

- [73] M. Terai, N. Hasegawa, M. Okuzawa, S. Otani, and C. Oshima, *Appl. Sur. Sci.* **130/132**, 876 (1998).
- [74] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206805 (2007).
- [75] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [76] V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, *Nano. Lett.* **6**, 12, 2748 (2006).
- [77] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
- [78] H. Zheng, Z. F. Wang, T. Luo, Q. W. Shi, and J. Chen, *Phys. Rev. B* **75**, 165414 (2007).
- [79] L. Brey and H. A. Fertig, *Phys. Rev. B* **73**, 235411 (2006).
- [80] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 186801 (2007).
- [81] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **46**, 1804 (1992).
- [82] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [83] K. Sasaki, K. Wakabayashi, and T. Enoki, *J. Phys. Soc. Jpn* **80**, 044710 (2011).
- [84] S. Okada and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 146803 (2001).
- [85] H. Lee, Y.-W. Son, N. Park, S. Han, and J. Yu, *Phys. Rev. B* **72**, 174431 (2005).
- [86] Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, and Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B* **71**, 193406 (2005).
- [87] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **73**, 085421 (2006).
- [88] M. C. Lemme, T. J. Echtermeyer, M. Baus, and H. Kurz, *IEEE Electron Device Lett.* **28**, 282 (2007).
- [89] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206803 (2008).
- [90] Y. Yang, and R. Murali, *IEEE Electron Device Lett.* **31**, 3, 237 (2010).
- [91] J.-H. Chen, C. Jang, S. D. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206 (2008).
- [92] T. Fang, A. Konar, H. Xing, and D. Jena, *Phys. Rev. B* **78**, 205403 (2008).
- [93] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487 (2010).
- [94] L. Liao, J. Bai, Y. Qu, Y. Huang, and X. Duan, *Nanotechnology* **21**, 015705 (2010).
- [95] S. Roche, B. Biel, A. Cresti, and F. Triozon, *Physica E* **44**, 960 (2012).
- [96] S. Nakaharai, T. Iijima, S. Ogawa, H. Miyazaki, S. Li, K. Tsukagoshi, S. Sato, and N. Yokoyama, *Appl. Phys. Express* **5**, 015101 (2012).
- [97] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).

- [98] R. Lv, Q. Li, A. R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir, Q. Hao, A. L. Elías, R. Cruz-Silva, H. R. Gutiérrez, Y. A. Kim, H. Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, and M. Terrones, *Sci. Rep.* **2**, 586 (2012).
- [99] G. Fiori, G. Iannaccone, *IEEE Electron Device Lett.* **28**, 760 (2007).
- [100] G. Liang, N. Neophytou, and M. S. Lundstrom, D. E. Nikonov, *J. Appl. Phys.* **102**, 054307 (2007).
- [101] G. Liang, N. Neophytou, D. E. Nikonov, and M. S. Lundstrom, *IEEE Electron Device.* **54**, 4 (2007).
- [102] B. Huang, Q. Yan, G. Zhou, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duana, and F. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253122 (2007).
- [103] K. Xiao, Y. Liu, P. Hu, G. Yu, Y. Sun, and D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8614 (2005).
- [104] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [105] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [106] T. Fujita, M. B. A. Jalil, and S. G. Tan, *J. Phys. Soc. Jpn* **78**, 104714 (2009).
- [107] T. B. Martins, A. J. R. da Silva, R. H. Miwa, and A. Fazzio, *Nano Lett.* **8**, 2293 (2008).
- [108] A. Candini, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and M. Affronte, *Nano Lett.* **11**, 2634 (2011).
- [109] O. V. Yazyev and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047209 (2008).
- [110] M. C. Lemme, D. C. Bell, J. R. Williams, L. A. Stern, B. W. H. Baugher, P. Jarillo-Herrero, and C. M. Marcus, *Acsnano* **3**, 2674 (2009).
- [111] X. Wang and H. Dai, *Nat. Chem.* **2**, 661 (2010).
- [112] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. de Heer, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727 (2010).
- [113] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).
- [114] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **7**, 406 (2008).
- [115] K. Hayashi, S. Sato, M. Ikeda, C. Kaneta, and N. Yokoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 12492 (2012).
- [116] X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. C. -Delgado, J. M. R. -Herrera, H. Son, Y. -P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Science.* **323**, 1701 (2009).
- [117] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nature* **458**, 877 (2009).
- [118] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K.

- Price, and J. M. Tour, *Nature* **458**, 872 (2009).
- [119] L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, J. Liu, and H. Dai, *Nano Res.* **3**, 387 (2010).
- [120] T. W. Chamberlain, J. Biskupek, G. A. Rance, A. Chuvilin, T. J. Alexander, E. Bichoutskaia, U. Kaiser, and A. N. Khlobystov, *ACS Nano* **6**, 3943, (2012).
- [121] J.-W. Jiang, B.-S. Wang, and J.-S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 113114 (2011).
- [122] M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sevinçli, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **78**, 235435 (2008).
- [123] T. C. Li, and S. -P. Lu, *Phys. Rev.* **77**, 085408 (2008).
- [124] D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, *Nano Lett.* **8**, 4373 (2008).
- [125] Y. Lu, and J. Guo, *Nano. Res.* **3**, 189 (2010).
- [126] M. Topsakal, V. M. K. Bagci, and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **81**, 205437 (2010).
- [127] Q. Yan, B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, H. Wu, B. -Lin. Gu, F. Liu, and W. Duan, *Nano. Lett.* **7**, 1469 (2007).
- [128] L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **21**, 4726 (2009).
- [129] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Science* **324**, 768 (2009).
- [130] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, and P.-W. Chiu, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 133110 (2010).
- [131] O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, and P. Lefin, *Science* **266**, 1683 (1994).
- [132] Y. Ma, A. S. Foster, A. V. Krasheninnikov, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **72**, 205416 (2005).
- [133] S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen, Q. Jiang, *Carbon.* **46** 537 (2008).
- [134] S. S. Yu, W. T. Zheng, and Q. Jiang, *IEEE. Trans. Nanotech.* **10**, 926 (2009).
- [135] Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, and Z. Chen, *ACS Nano.* **3**, 1952 (2009).
- [136] B. Biel, X. Blasé, F. Triozon, and S. Roche, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 096803 (2009).
- [137] B. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, and E. Arzt, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3149 (1999).
- [138] T. B. Martins, R. H. Miwa, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 196803 (2007).
- [139] A. Pramanik, S. Sarkar, and P. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18064 (2012).
- [140] M. Zhao, Y. Y. Xia, J. P. Lewis, and R. Zhang, *J. Appl. Phys.* **94**, 2398 (2003).
- [141] X. wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai, *Science* **324**, 768 (2009).
- [142] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2773 (2002).

- [143] D. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Chem. Phys.* **126**, 134701 (2007).
- [144] H. Tsuyuki, S. Sakamoto, and M. Tomiya, *J. Phys.: Conf. Series* **402**, 012016 (2012).
- [145] Y. Ouyang, S. Sanvito, and J. Guo, *Surf. Sci.* **605**, 1643 (2011).
- [146] R. Ramprasad, P. von Allmen, and L. R. C. Fonseca, *Phys. Rev. B* **60**, 6023 (1999).
- [147] Z. F. Wang, Q. Li, H. Zheng, H. Ren, H. Su, Q. W. Shi, and J. Chen, *Phys. Rev. B* **75**, 113406 (2007).
- [148] C. Motta, D. Sánchez-Portal, and M. I. Trioni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10683 (2012).
- [149] Y. Wang, C. Cao, and H.-P. Cheng, *Phys. Rev. B* **82**, 205429 (2010).
- [150] C.-C. Kaun, B. Larade, H. Mehrez, J. Taylor, and H. Guo, *Phys. Rev. B* **65**, 205416 (2002).
- [151] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B863 (1964).
- [152] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [153] 山内淳, *表面科学* **28**(3), 135 (2007).
- [154] M. Brandbyge, J. -L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- [155] S. Sanvito, C. J. Lambert, J. H. Jefferson, and A. M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* **59**, 11936 (1999).
- [156] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, *Phys. Rev. B* **63**, 121104R (2001).
- [157] Quantumwise Japan, 「非平衡グリーン関数による分子デバイスの第一原理電気伝導計算 (第4版)」 (2009), <http://www.quantumwise.co.jp/products/catalog.html> (2013年3月時点).
- [158] S. Datta, in *Electronic Transport in in Mesoscopic Systems*, edited by H. Ahmed, M. Pepper, and A. Broers, (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [159] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [160] J. C. Cuevas, A. L. Yeyati, and A. Martí'n-Rodero, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1066 (1998).
- [161] P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, A. Garcia, E. Artacho, J. Junquera, and J. M. Soler, *RIKEN Review* **29** (2000).
- [162] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, 2745 (2002).
- [163] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [164] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).

- [165] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [166] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B **79**, 085104 (2009).
- [167] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **83**, 205117 (2011).
- [168] H. Khalfoun, P. Hermet, L. Henrard, and S. Latil, Phys. Rev. B **81**, 193411 (2010).
- [169] H. J. Choi , J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. **84**, 2917 (2000).