

# 置換型不純物を含むグラフェンナノリボンにおける電子移動の第一原理計算

坂本 昇一\*<sup>1</sup>, 露木 祥大\*<sup>2</sup>, 富谷 光良\*<sup>3</sup>

## First-Principle Calculation of Electronic Transfer in Graphene Nanoribbon with Substitutional Dopant

Shoichi SAKAMOTO\*<sup>1</sup>, Yoshihiro TSUYUKI\*<sup>2</sup>, Mitsuyoshi TOMIYA\*<sup>3</sup>

**ABSTRACT** : By using the ab initio density functional theory method and the non-equilibrium Green's function approach, electronic transfer properties in armchair shaped edges graphene nanoribbons (AGNRs) doped with one substitutional boron or nitrogen impurity are numerically investigated. We find that the quantization of transmission function is moderated after doping impurity on AGNRs due to a geometrical distortion by dopant atom. Also the current through AGNRs under bias voltage can be evaluated from transmission function. We finally demonstrate I-V characteristics of doped AGNRs, from which the mobility is estimated. Our results show that doped AGNR semiconductors have higher mobility than the intrinsic one.

**Keywords** : graphene, electron transport property, I-V characteristics, density functional theory, transmission function

(Received October 4, 2013)

### 1. はじめに

グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT), フラーレンなどのナノスケールの炭素系素材は, その特徴的な電子物性のため, これまでに数多くの研究対象として扱われてきた<sup>1)</sup>. シリコン系素子の微細化が物理的な限界に達しようとしている現在, ナノスケールの炭素系素子に対する期待は高まっている. 近年, グラファイトの2次元構造の1層のみを剥がすことが実験的に可能であることが確認され<sup>2,3)</sup>, 量子ホール効果, 高電子移動度などの性質が, 実験および理論の両面から議論されるようになった. しかしながら特定のカイラリティーのCNTとは異なり, グラフェンはバンドギャップを持たないため, そのままでは電界効果トランジスタ(FET)など半導体としての動作をする電子素子に応用することはできない.

そこで最近ではナノメートルサイズの幅をもつグラフェンナノリボン(GNR)を電子素子やスピントロニクス素子に応用することが提唱されている<sup>4,7)</sup>. GNRの電子的・

磁氣的性質は, リボンのエッジの幅と構造によってきまっている<sup>8-11)</sup>. カイラリティーの違いによってCNTが金属的な性質や半導体的な性質を示すことはよく知られているが<sup>12,13)</sup>, GNRの場合もエッジの形状がアームチェア型であると半導体的な電子物性を示すようになる. 実際GNRでは量子効果によりリボン幅に応じた大きさのバンドギャップをもつ<sup>14,15)</sup>. また, 実験的にも理論的にバンドギャップが大きくなると電子移動度が小さくなることが確認されている<sup>16,17)</sup>.

これまでにCNTやGNRを用いたFET素子の研究はいくつか行われているが<sup>5,6,16,18,19)</sup>, 理論的な計算では不純物がドーピングされていない場合がほとんどである<sup>20)</sup>. 半導体素子の構築には不純物ドーピングは重要で, 炭素系の素子においてもホウ素(B)原子, 窒素(N)原子が, それぞれp型, n型の不純物として用いられる<sup>21-28)</sup>. 最近のCNT素子の研究ではB原子, N原子の両方を同時に置換して扱うケースもある<sup>23,26,28,29)</sup>. また置換型不純物を含むGNRの電子物性の研究もいくつか報告されている<sup>30,31)</sup>.

この論文では, B原子およびN原子を置換したアームチェア型エッジのGNR (AGNR) における電子移動の特性について計算した結果を報告する. 第一原理計算および非平衡グリーン関数法により, AGNRのバンド構造, 状

\*1 : 物質生命理工学専攻助教 (sakamoto@st.seikei.ac.jp)

\*2 : 理工学研究科物質生命理工学専攻博士修了

\*3 : 物質生命理工学専攻教授

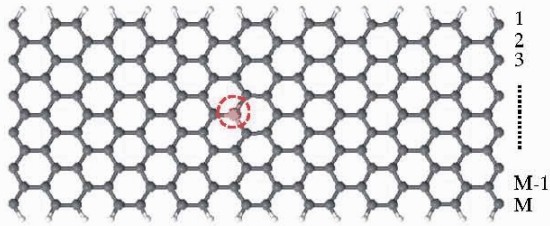


Fig.1 Schematic illustration of the 11-AGNR whose edge C atoms are terminated by H atoms. The broken circle line represents the substitutional site.  $M$  is the number of dimer lines across the ribbon width.

態密度(DOS)およびバイアス電圧下における透過関数を求めて物性を解析する。さらにAGNRの電流-電圧特性から電子移動度を求める。

## 2. 計算方法

AGNRの電子構造と原子配置の最適化は、標準的な第一原理計算である密度汎関数法(DFT)に基づいた計算を実行する。DFTでは一般化勾配近似(GGA)を採用し、交換相関項にはPBE<sup>32)</sup>、偽ポテンシャルにはノルム保存型のKleinman-Bylanderポテンシャルを選択した。バンド計算における平面波基底の最大エネルギーは350 Ry、逆格子空間におけるk点のサンプル数は256点とした。

AGNRの構造はFig.1に示すように幅方向に並んだ原子数 $M$ で指定され、ここでは $M$ -AGNRと記述する。置換型不純物を1原子含むAGNRの両端を水素原子で終端し、周期境界条件を課したスーパーセル内に構造を構築した。AGNRの長さ方向のセルサイズは6員環の単位格子8個分で、幅方向と面方向には十分な大きさの真空領域を確保した。DFT計算ではC-C距離が実験値1.42 Åよりも大きくなることが知られている。本研究ではC-C距離が1.477 Åのグラフェンシートに対応するようにスーパーセルの大きさを調整した。このようにしないと構造最適化のプロセスでAGNR全体がたわんでしまう。構造最適化には共役勾配(CG)法を用いた。

電子のバンド計算、状態密度および透過関数の計算には、量子計算の汎用パッケージSIESTAおよび非平衡グリーン関数法(NEGF)パッケージTRANSIESTA<sup>20,33)</sup>を用いた。NEGF計算においては、AGNRの左右の(電流方向の)両端は半無限のGNRに接続されている。中央部のAGNRと半無限のGNRの幅を同じにして、電子の不要な散乱を防いでいる。非平衡状態では、半無限のGNRに接続される左端および右端の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu_L$ ,  $\mu_R$ とすると、バイアス電圧 $V$ は $eV = \mu_L - \mu_R$ で表される。ま

た透過関数 $T(E)$ からはLandauer公式からは電流 $I$ が次のように求まる。

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) [n_F(E - \mu_L) - n_F(E - \mu_R)] dE$$

ここで $n_F$ はFermi分布関数である。

## 3. 計算結果

計算に用いたのは11-, 13-, 15-AGNRの3種類で、それぞれ176個, 208個, 240個の炭素原子からなる。このAGNRの中心付近に1個のB原子またはN原子を置換した場合の不純物濃度は0.4~0.6%程度になる。

Fig.2に不純物を含まないAGNRのバンド構造を示す。強結合近似計算による先行研究<sup>8,10)</sup>では、幅方向の原子数 $M$ に応じてAGNRの伝導特性が変わることが示されていて、 $M = 3i - 1$ のとき( $i$ は正の整数)、AGNRは金属的になり、それ以外の場合は半導体になることが報告されている。一方、第一原理計算による先行研究<sup>14,34)</sup>では、どのAGNRも半導体的な伝導特性を持ち、バンドギャップの大きさはリボンの幅に依存することが示されている。Fig.2から、計算した3種類のAGNRは全て有限のバンドギャップを持ち、半導体的な特性になるが、 $M = 3i - 1$ のタイプの11-AGNRでは他よりもギャップの大きさが小さくなっていることがわかる。先行研究<sup>14)</sup>と<sup>34)</sup>の中間的な結果となった。

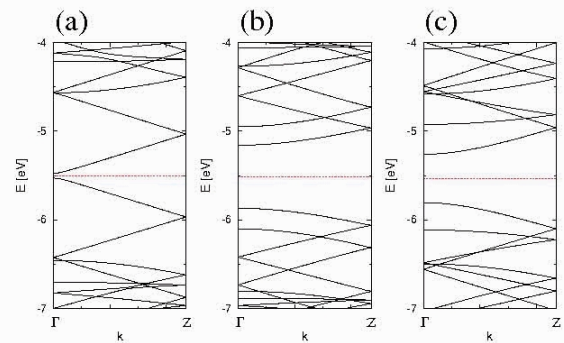


Fig.2 Electronic band structures of hydrogenated AGNRs with widths of  $M =$  (a) 11, (b) 13, and (c) 15. Dashed lines indicate the Fermi energy,  $E_F = -5.50$  eV (a),  $-5.51$  eV (b), and  $-5.53$  eV (c).

B原子とN原子をそれぞれ置換した11-AGNRと13-AGNRのバンド構造をFig.3に示す。リボン幅には依らず、B原子置換ではFermiエネルギーは下側にシフトし、N原子置換では上側にシフトしている。また、置換する原子の種類によらず、バンドギャップの大きさはドーピングしない場合とほぼ同じになっている。バンド構造からは、



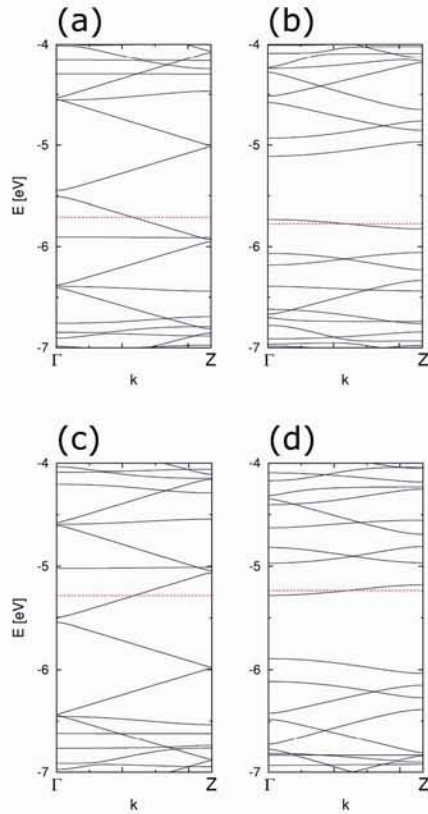


Fig.3 Electronic band structures of B-doped AGNRs with widths of  $M =$  (a) 11 and (b) 13, and N-doped AGNRs with widths of  $M =$  (c) 11 and (d) 13. Dashed lines indicate the Fermi-energy,  $E_f = -5.71$  eV (a),  $-5.78$  eV (b),  $-5.29$  eV (c), and  $-5.24$  eV (d).

AGNRがB原子置換, N原子置換により, それぞれ典型的なp型, n型半導体になっていることがわかる。

不純物をドーブしたAGNRの電子移動特性を調べるために, 状態密度と透過関数を求めた。不純物がない場合と不純物を置換した場合についての結果をFig.4 に示す。不純物置換されていないAGNRでは, 非平衡グリーン関数法で求めたFermi エネルギー( $E-E_f=0$ )近傍における状態密度, 透過関数のギャップは, バンド計算によるギャップとほぼ等しくなっている。また, 状態密度が0になるエネルギー領域では透過関数も0になり, 電子移動していないことがわかる。さらに透過関数はエネルギーに対して量子化されて,  $dT/dE=0$ となる点では状態密度が発散するvan Hove特異点が見られる。AGNRに不純物をドーブすると透過関数に変化が見られる。B原子, N原子置換により, 純粋なAGNRに比べて量子化が失われる傾向がある。B原子のドーブにより価電子帯に状態密度の鋭いピークがあらわれ, そのエネルギー領域では透過関数が減少するようになる。伝導帯においては透過関数が増加するようになる。同様にN原子をドーブしたAGNRでは

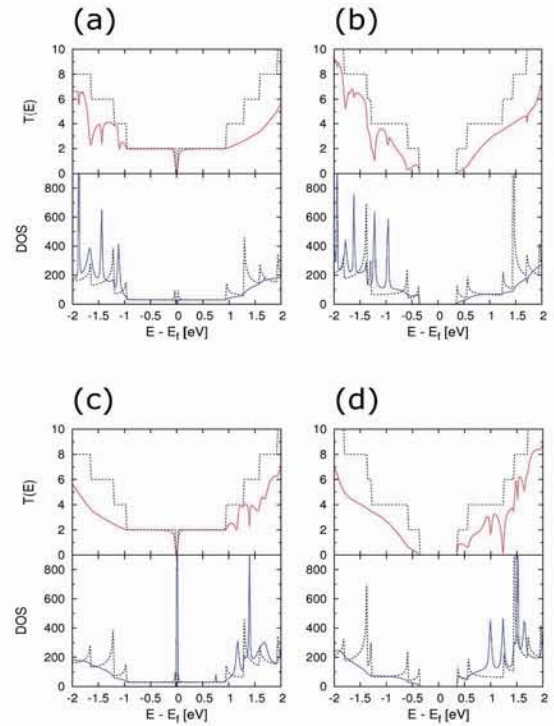


Fig.4 Transmission functions and the DOS of B-doped AGNRs with widths of  $M =$  (a) 11 and (b) 13, and N-doped AGNRs with widths of  $M =$  (c) 11 and (d) 13. The solid and dashed lines denote results of doped and intrinsic AGNRs, respectively.

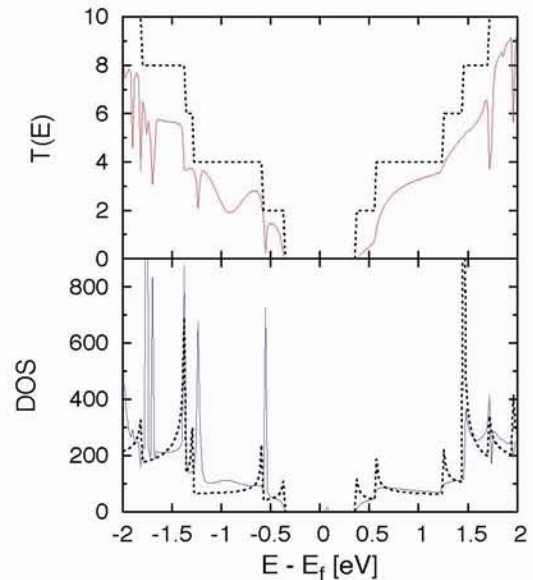


Fig.5 The transmission function and the DOS of the 13-AGNR with one vacancy. The dashed line denotes the result of the intrinsic 13-AGNR.

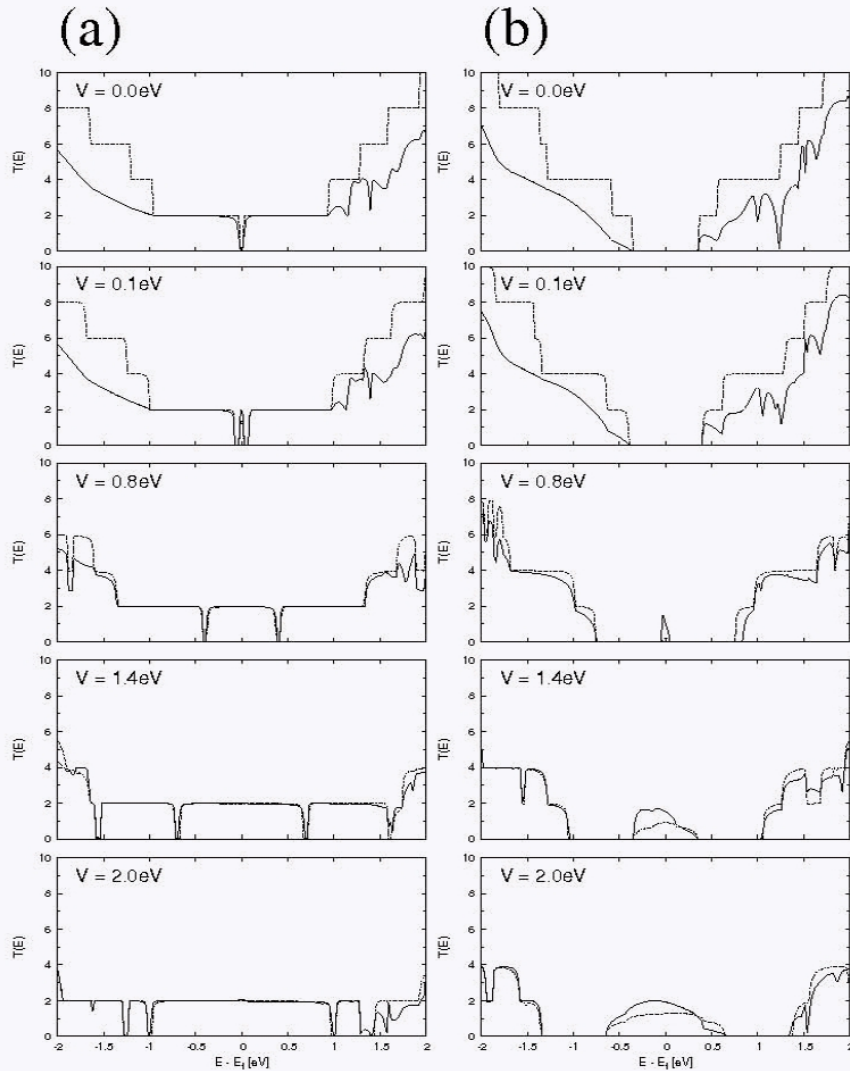


Fig.6 Transmission functions of (a) 11- and (b) 13-AGNRs under the bias. The solid and dashed lines denote results of N-doped and intrinsic AGNRs, respectively.

伝導帯に鋭いピークがあらわれる。Fig.4(c)に示すようにN原子置換の11-AGNRで状態密度に見られるピークは伝導電子の影響によるものである。

本研究における状態密度および量子伝導の計算結果は、幅が数倍広いGNRで行われた先行研究の結果<sup>31)</sup>と定性的に一致する。Fig.4(a)に示す状態密度と量子伝導の結果は $M = 3i - 1$  グループに属するB原子ドーピングの35-AGNRの結果(文献 31 のFig.1)と比較可能で、どちらもFermiエネルギーで狭いギャップを持ち、0.5 eV近傍で伝導の量子化が消失している。

次に、ドーピング原子位置から原子を取り除き、13-AGNRに格子欠陥を導入した場合を考える。構造緩和させた後の透過関数と状態密度をFig.5に示す。欠陥の無い場合に比べ、透過関数の量子化は鈍化し、バンドギャップがいくらか増加している。この結果は強結合近似および第一

原理計算による先行研究の結果<sup>35,36)</sup>からも支持される。透過関数の変化は格子欠陥周りの原子配置の歪に起因するものであるが、置換型不純物においても同様に量子化の鈍化がみられ、これは不純物の周囲で原子配置が歪むためであると考えられる。

非平衡状態におけるAGNRの電子移動特性を調べるために、バイアス電圧下における透過関数を計算した。不純物のないAGNRおよびN原子を置換したAGNRの中央部分の両端に0.0~2.0 Vの電圧を印加した場合の透過関数をFig.6に示す。不純物が無いと11-AGNR(a)、13-AGNR(b)の双方で電圧の増加とともにギャップが広がっている。広がったギャップ内にはFermiエネルギーにおいて新たな状態が生じ、11-AGNRでは0.1 V、13-AGNRでは0.7 Vで電子移動がはじまる。ここで求められた結果は、バンド計算から求めたエネルギーギャップの値とほぼ等しく



なっている。電子移動が始まると 11-AGNRではバイアス電圧の増加に伴いギャップ内にフラットな透過関数が出現するが、13-AGNRではFermiエネルギー付近に状態が局在したままである。また、11-AGNRでは不純物をドーピングした場合も不純物の無い場合も、ギャップ内の透過関数がほぼ一致していて、Fermiエネルギーにおける電子移動に対して置換型不純物の影響がほとんど無いことを示している。

Landauer公式により透過関数から電流を計算し、バイアス電圧に対してプロットした電流-電圧特性をFig.7に示す。Fig.6のギャップ内の状態を反映して、11-AGNR(Fig.7(a))および13-AGNR(Fig.7(b))でそれぞれ0.1 V, 0.7 Vから電流が大きく流れ始めている。金属的な電流-電圧特性を示す11-AGNRでは、不純物原子置換の影響はほとんど見られないが、半導体的な性質の13-AGNRではドーピングの効果があらわれている。キャリアの種類はFig.7(b)に示すように、N原子置換の方がB原子置換よりも電流が増加し、電子注入の方が電子移動に対して有効に作用することがわかる。しかしながら、キャリアの注入により電流が流れ始めるバイアス電圧のしきい値は変化しなかった。

最後に電流-電圧から電子移動度 $\mu$ を求める。AGNRの長さ $L$ 、幅 $W$ 、2次元電子密度 $n_{2D}$ から移動度は

$$\mu = \frac{g}{en_{2D}} \frac{L}{W}$$

のように与えられる。ここで $g$ は電流-電圧特性の勾配で、 $n_{2D}$ の値として $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を用いた。GNRの先行研究<sup>4,17)</sup>では、ギャップが広がると移動度が下がることが報告されている。本研究でもFig.7(a), (b)を比べると、大きなギャップをもつ13-AGNRの方で勾配が小さくなっていることがわかる。実際に求めた移動度は11-AGNRで $59.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、13-AGNRの置換なし、B原子置換、N原子置換で $32.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $33.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $40.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ となった。1~10 nm幅の先行研究<sup>6,16,17)</sup>で得られた値 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であるので、幅が狭くなったことによる影響があらわれているといえる。本研究では、半導体的な13-AGNRでは、ホール注入に比べて電子注入の方が電流値、移動度がともに大きくなる結果になった。

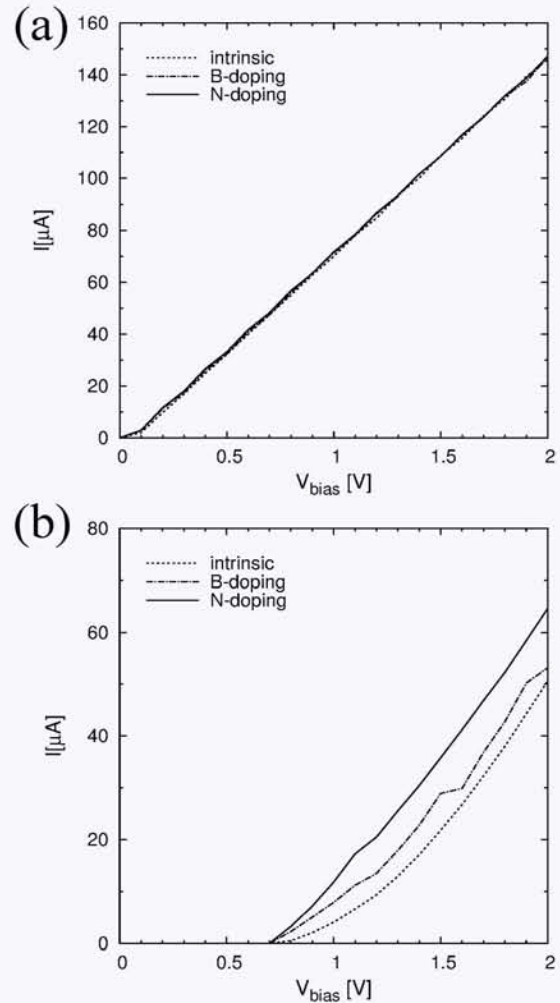


Fig.7 I-V characteristics of intrinsic, B-, and N-doped AGNRs with the ribbon widths of (a)  $M = 11$ , (b)  $M = 13$ . From the gradients of the curve, the mobility can be estimated.

#### 4. 結論

本研究では第一原理計算により、不純物を置換したAGNRの電子移動特性について調べた。不純物置換の無い場合は透過関数が量子化され、ドーピングによる構造歪のために量子化が鈍化することを示した。また、バイアス電圧下における透過関数から電流-電圧特性を計算し、11-AGNRが金属的、13-AGNRが半導体的な性質を持つことを確認した。金属的なAGNRでは、置換された不純物が散乱中心とはならず、電流値をほとんど変化させないことがわかった。半導体的なAGNRでは不純物が電流値を増加させるが、電流が流れ始める電圧のしきい値には変化が無いことがわかった。さらにAGNRにおいては、ホール注入に比べて電子注入の方が電流値、移動度ともに大きくなく傾向があることを示した。

## 参考文献

- 1) A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim: *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109.
- 2) L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai: *Nature* 458 (2009) 877.
- 3) X. Jia, M. Hofmann, V. Meunier, B. G. Sumpter, J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, H. Son, Y.-P. Hsieh, A. Reina, J. Kong, M. Terrones, M. S. Dresselhaus: *Science* 323 (2009) 1701.
- 4) Z. Chen, Y.-M. Lin, M. J. Rooks, and P. Avouris: *Physica E* 40 (2007) 228.
- 5) G. Liang, N. Neophytou, D. E. Nikonov, and M. S. Lundstrom: *IEEE Trans. Electron Devices* 54 (2007) 677.
- 6) X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, and H. Dai: *Phys. Rev. Lett.* 100, 206803 (2008).
- 7) T. B. Martins, A. J. R. da Silva, R. H. Miwa, and A. Fazzio: *Nano Lett.* 8 (2008) 2293.
- 8) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17954.
- 9) L. Brey and H. A. Fertig: *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235911.
- 10) K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, and M. Sigrist: *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8271.
- 11) M. Ezawa: *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045432.
- 12) R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* 46 (1992) 1804.
- 13) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber: *Nature* 391 (1998) 62.
- 14) Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 216803.
- 15) V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria: *Nano Lett.* 6 (2006) 2748.
- 16) F. Schwier: *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 487.
- 17) Y. Yang and R. Murali: *IEEE Electron Device Lett.* 31 (2010) 237.
- 18) G. Fiori and G. Iannaccone: *IEEE Electron Device Lett.* 28 (2007) 760.
- 19) Q. Yan, B. Huang, J. Yu, F. Zheng, J. Zang, J. Wu, B.-L. Gu, F. Liu, and W. Duan: *Nano Lett.* 7, 1469 (2007).
- 20) M. Topsakal, V. M. K. Bagci, and S. Ciraci: *Phys. Rev. B* 81 (2010) 205437.
- 21) T. B. Martins, R. H. Miwa, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 196803.
- 22) B. Huang: *Phys. Lett. A* 375 (2010) 845.
- 23) W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, and T. Sato: *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 368.
- 24) S. S. Yu, W. T. Zheng, and Q. Jiang: *IEEE Trans. Nanotechnol.* 10 (2011) 926.
- 25) Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, and Z. Chen: *ACS Nano* 3 (2009) 1952.
- 26) A. H. Nevidomskyy, G. Csányi, and M. C. Payne: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 105502.
- 27) S. S. Yu, W. T. Zheng, Q. B. Wen, and Q. Jiang: *Carbon* 46 (2008) 537.
- 28) C.-C. Kaun, B. Larade, H. Mehrez, J. Taylor, and H. Guo: *Phys. Rev. B* 65 (2002) 205416.
- 29) H. Khalfoun, P. Hermet, and L. Henrard: *Phys. Rev. B* 81 (2010) 193411.
- 30) Y. Ouyang, S. Sanvito, and J. Guo: *Surf. Sci.* 605 (2011) 1643.
- 31) B. Biel, X. Blasé, F. Triozon, and S. Roche: *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 096803.
- 32) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- 33) M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro: *Phys. Rev. B* 65 (2002) 165401.
- 34) L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie: *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 186802.
- 35) M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sevincli, and S. Ciraci: *Phys. Rev. B* 78 (2008) 235435.
- 36) T. C. Li and S.-P. Lu: *Phys. Rev. B* 77 (2008) 085408.