



平成 24 年 1 1 月 3 0 日
 科学技術振興機構 (J S T)
 Tel : 03-5214-8404 (広報課)
 産業技術総合研究所
 Tel : 029-862-6216 (報道室)
 筑波大学
 Tel : 029-853-2040 (広報室)

イオン性分子を塗布してグラフェンを半導体化できることを理論的に提示

ポイント

- イオン性分子塗布による簡便なグラフェンの電子物性制御方法を理論的に提示
- 優れた電気伝導特性を持つグラフェン半導体の設計に重要な知見

JST 課題達成型基礎研究の一環として、産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 大谷 実 研究グループ付と筑波大学 岡田 晋 准教授らは、イオン性分子^{注1)}を2層のグラフェン^{注2)}表面に吸着させることによりグラフェンを半導体化できることを理論的に提示しました。また、吸着させるイオン性分子の種類を制御することにより、半導体化された2層グラフェンの伝導特性を制御できる可能性があることを理論的に示しました。

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状に六角形のネットワークを形成したシートで、原子1層からなる究極の薄さと、そのシート上に高移動度の電子が存在することから、世界的に注目されている新材料です。しかし、グラフェンを次世代半導体デバイスとして応用するためには、本質的に金属である電子状態を何らかの手段により変調し、半導体化させる必要があります。

本研究チームは、2層のグラフェンに対して鉛直方向に電界を加えることでグラフェンを半導体化できる事実に着目し、2層グラフェンの上下面をそれぞれ陽イオン分子、陰イオン分子を用いて皮膜し、陽イオン分子と陰イオン分子によるサンドイッチ構造を構築することによって、イオン性分子間に生じる電位差による2層グラフェンの半導体化が可能であることを示しました。さらに、陽イオン分子と陰イオン分子の組み合わせにより、半導体化された2層グラフェンの伝導特性をn型またはp型に制御できることを理論的に示しました。

本研究結果は、優れた電気伝導特性を持つグラフェンを用いた半導体デバイス（素子）の実現、設計において重要な知見となりうるものと期待されます。

本研究成果は、米国応用物理学会速報誌「Applied Physics Letters」のオンライン版で近く公開されます。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

研究領域：「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」

(研究総括：渡辺 久恒 株式会社EUVL基盤開発センター 代表取締役社長)

研究課題名：「計算科学によるグラファイト系材料の基礎物性解明とそのデバイス応用における設計指針の開発」

研究代表者：岡田 晋 (筑波大学 数理物質系 准教授)

研究期間：平成21年10月～平成27年3月

JSTはこの領域で、微細化パラダイムのみでは実現できない機能・性能を持つ、革新的かつ実用化可能なエレクトロニクスデバイスを創製するための材料・構造の開発およびプロセス開発を行っています。上記研究課題では、グラファイトやグラフェン、並びにグラフェン誘導構造を有するナノスケール炭素物質群に対して、量子力学に立脚した計算科学的手法による基礎物性解明を行い、グラファイト系デバイスの設計指針の提示を行っています。

<研究の背景と経緯>

半導体エレクトロニクスデバイスはシリコンの微細化によって、高集積化をはじめ高速化と低消費電力化が同時に達成されてきました。しかし、最近ではデバイスの微細化だけでは高速化や低消費電力化を達成することが困難になってきており、新しい材料や新しい原理に基づく機能デバイスを実現するための研究が盛んに行われています。

近年、カーボンナノチューブやグラフェンに代表されるカーボン系材料は、そのネットワークが本質的に持っている、低次元性、ナノメートルスケールの微細性、さらには高い電子輸送特性^{注3)}からポストシリコン材料として注目されています。しかし、グラフェン自身は半導体ではなく、特異な分散関係を持つ金属であるため、そのままでは半導体材料として用いることはできません。

本研究ではグラフェンの半導体デバイス応用において鍵となる、グラフェンの半導体化が、2層グラフェンとイオン性分子からなる複合構造体において実現できることを理論的に示しました。また、同時にグラフェン面に吸着させるイオン性分子種の選択により、半導体化された2層グラフェンの伝導特性を制御できることを示し、グラフェンを用いた半導体デバイス設計指針を理論的に提示しました。

<研究の内容>

今回の研究では、2層グラフェンの表面をそれぞれ陽イオン分子、陰イオン分子によって皮膜し、イオン性分子間に生じる電位差を用いた2層グラフェンの半導体化の可能性を量子論に立脚した計算科学の手法を用いて検討しました。ここでは、鉛直電界下における2層グラフェンが、電界の大きさに依存した有限のバンドギャップ^{注4)}を持つ半導体となる性質から、陽イオン分子膜-2層グラフェン-陰イオン分子膜からなるサンドイッチ構造を考え、イオン性分子膜間に生じる電界による2層グラフェンの電子構造制御の可能性に注目しました。

一般的に広く用いられているイオン性分子を候補として、いくつかの陽イオン分子と陰イオン分子の組み合わせで理論計算した結果、陰イオン分子としてテトラフルオロ硼(ほう)酸アニオン(BF_4)、陽イオンとして1-エチル-1-メチルピロリジウムカチオン(1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium)の組み合わせが良いことが分かりました。2層グラフェンの表面と裏面に陽イオン分子と陰イオン分子をそれぞれ吸着させると、2層グラフェンは0.26 eVのバンドギャップを持つ真性半導体^{注5)}となることが明らかになりました(図1)。両イオン分子の間には約5Vの電位差が生じており、2層グラフェンはその電位差を2.2 V/nmの電界として感知していることにより、半導体化したものと考えられます。

さらに、その他の陽イオン分子と陰イオン分子の組み合わせを使えば、半導体化した2層グラフェンの電子構造を自由に制御できることが分かりました。例えば、陰イオンとしてテトラフルオロ硼酸アニオンと陽イオンとして1-エチルピリジウムカチオン(1-Ethylpyridinium)の組み合わせを使えば、2層グラフェンをp型半導体^{注6)}にすることができ(図2)。また、陰イオンとして炭酸メチルアニオン(CH_3CO_3)と陽イオンとして1-エチル-1-メチルピロリジウムカチオンの組み合わせを使えば、2層グラフェンをn型半導体^{注7)}にできることが明らかになりました(図3)。

これらの結果は、イオン性分子の塗布という外部電力を必要としない簡便な方法で、2層グラフェンを半導体化することが可能であることを示したと同時に、イオン性分子種の選択により半導体化グラフェンの伝導特性を制御できることを示しました。

＜今後の展開＞

実際の半導体デバイスでは、グラフェンは基板上に保持され、かつ電極金属との接合が存在します。これら異種物質を包含した複合構造において今回発見された電子構造制御法の有用性を検証していきます。また、イオン性分子吸着グラフェンの伝導特性の検証も併せて実施していきます。

本研究で提示された、イオン性分子吸着によるグラフェンの半導体化と電子構造制御法の提示は、グラフェンとイオン性分子から簡便にp型半導体、n型半導体を実現し、グラフェンからなるp-n接合構造の実現可能性を示しています。

<参考図>

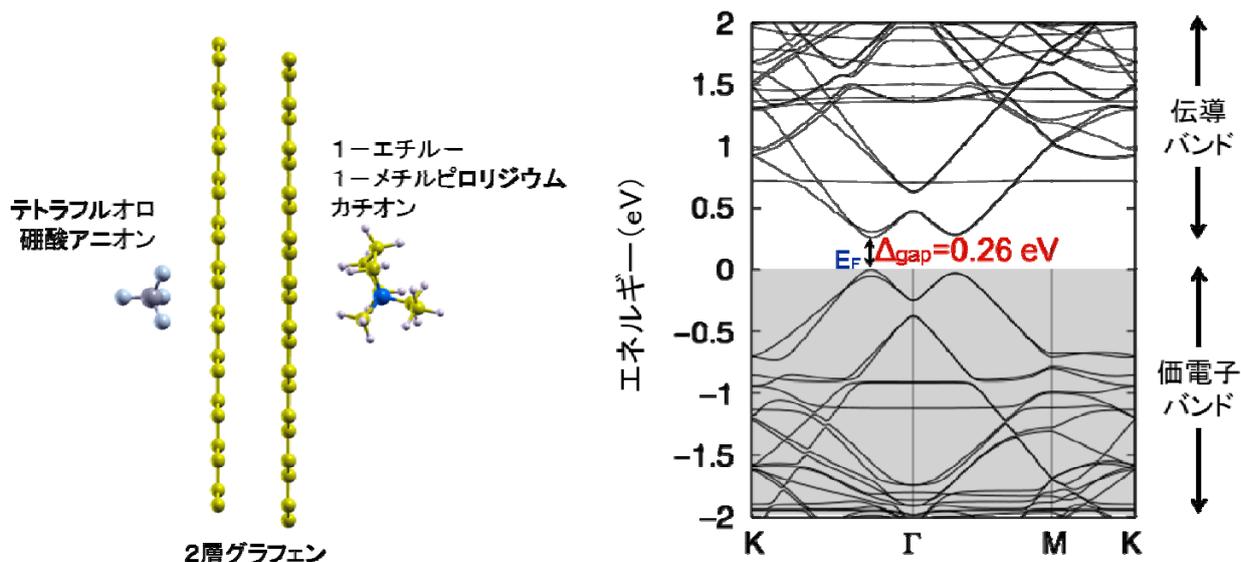


図1 真性半導体となるイオン性分子塗布2層グラフェンの構造と電子状態

2層グラフェンの片面に陰イオンとしてテトラフルオロ硼酸アニオン (BF_4)、反対面に陽イオンとして1-エチル-1-メチルピロリジウムカチオン (1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium) を吸着させることにより両イオン性分子間にポテンシャル差が生じ、有効的に2層グラフェンに電界を加えギャップを形成する。左図のエネルギーの原点は価電子バンド^{注8)} 上端に対応している。右図の各波線や横線は、グラフェン中の電子とホールが取り得るエネルギーと運動量の関係を表す。K、 Γ 、Mはグラフェンに対する電子の運動方向。エネルギーが0以下の準位 (灰色で塗られた部分) には電子が詰まっているが、それ以上の準位は空となっている。バンドギャップエネルギーという余分のエネルギーを与えないと電子は空の準位に移動できないため、真性半導体であることが分かる。

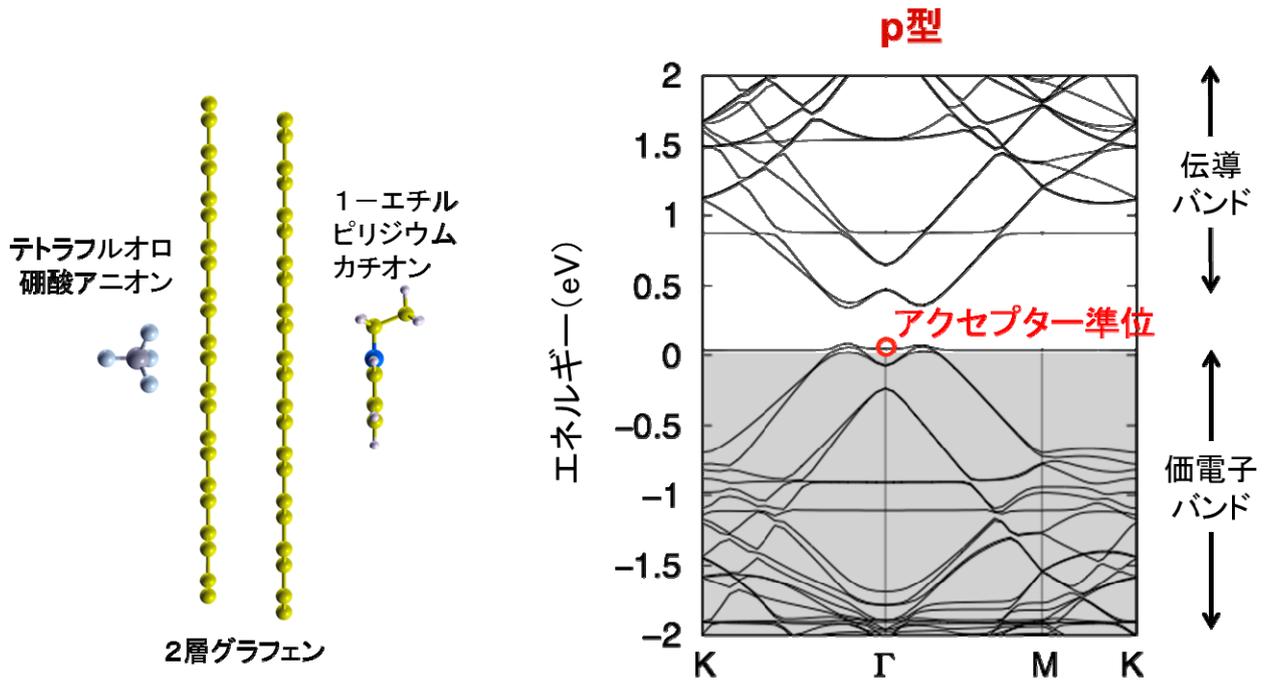


図2 p型半導体となるイオン性分子塗布2層グラフェンの構造と電子状態

2層グラフェンの片面に陰イオンとしてテトラフルオロ硼酸アニオン (BF_4^-)、反対面に陽イオンとして1-エチルピリジウムカチオン (1-Ethylpyridinium) を吸着させることにより両イオン性分子間にポテンシャル差が生じ、有効的に2層グラフェンに電界を加えギャップを形成する。価電子バンドよりわずかに高いエネルギー位置に空の準位 (アクセプター準位) が出現し、ホールが移動できるようになる。この準位は、1-エチルピリジウムカチオンの最低空状態^{注9)} に相当する。ホールの移動によって電流を流すことができるようになり、グラフェンはp型半導体となる。

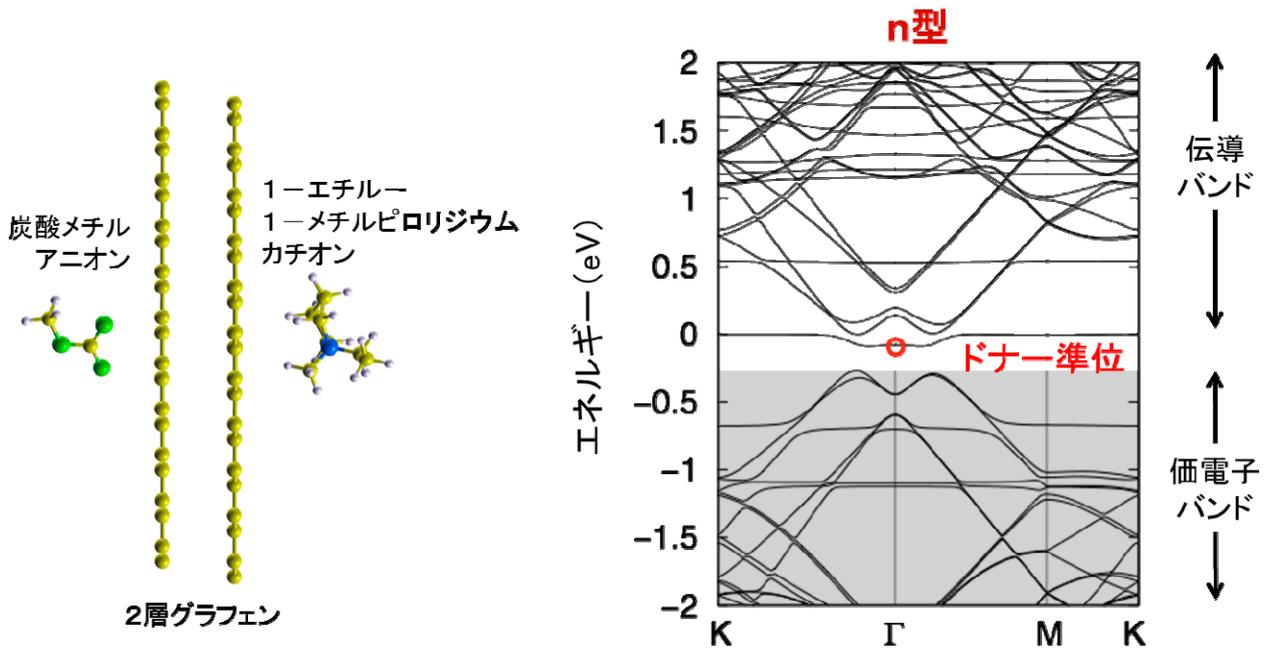


図3 n型半導体となるイオン性分子塗布2層グラフェンの構造と電子状態

2層グラフェンの片面に陰イオンとして炭酸メチルアニオン (CH_3CO_3^-)、反対面に陽イオンとして1-エチル-1-メチルピロリジウムカチオン (1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium) を吸着させることにより、両イオン性分子間にポテンシャル差が生じ有効的に2層グラフェンに電界を加えギャップを形成する。伝導バンド^{注10)}よりもわずかに低いエネルギー位置に電子が詰まった準位 (ドナー準位) が出現し、電子が移動できるようになる。この準位は、1-エチル-1-メチルピロリジウムカチオンの最高占有状態^{注11)}に相当する。電子の移動によって電流を流すことができるようになり、グラフェンはn型半導体となる。

<用語解説>

注1) イオン性分子

電荷を帯びた分子の総称で、正電荷を帯びたものをカチオン、負電荷を帯びたものをアニオンと呼びます。

注2) グラフェン

炭素原子1層からなる2次元のシート状物質で、炭素原子が蜂の巣状に六角形のネットワークを組んでいます。グラファイトはグラフェンが幾層にも積み重なった構造といえます。

注3) グラフェンの優れた電子輸送特性

2次元物質であるグラフェンは従来の3次元物質に比べて特異な電子状態を持ち、電子移動度が極めて大きい物質です。室温での移動度は $20万\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ と見積もられ、この値を電気抵抗に換算すると、室温での抵抗が最も小さい銀よりも小さい抵抗値です。

注4) バンドギャップ

半導体の電子状態において、電子が埋まった状態と電子が空の状態の間にエネルギー準位の存在しない状態があります。このエネルギー準位がなく、電子が存在できない領域をバンドギャップといいます。

注5) 真性半導体

不純物を添加していない純粋な半導体。

注6) p型半導体

電荷を運ぶキャリアとして正孔（ホール）が使われる半導体です。正の電荷を持つ正孔が移動することで電流が生じます。

注7) n型半導体

電荷を運ぶキャリアとして電子が使われる半導体です。

注8) 価電子バンド

絶縁体、半導体的電子状態を有する固体において、電子によって占有されている無限個の状態が形成する電子状態の帯を意味します。

注9) 最低空状態

分子、原子において電子が埋まっている一番上の状態（レベル）直上の状態を指します。最低非占有軌道（LUMO）ともいいます。

注10) 伝導バンド

絶縁体、半導体的電子状態を有する固体において、ギャップより上の電子によって占有されていない無限個の状態が形成する電子状態の帯を意味します。

注11) 最高占有状態

分子、原子において電子が埋まっている一番上の状態（レベル）を指します。最高占有軌道（HOMO）ともいいます。

<論文名>

“Electron-state engineering of bilayer graphene by ionic molecules”
(イオン性分子による2層グラフェンの電子構造制御)

<発表者>

岡田 晋 (オカダ ススム)
筑波大学 数理物質系 准教授

<お問い合わせ先>

<JSTの事業に関すること>

木村 文治 (キムラ フミハル)
科学技術振興機構 戦略研究推進部
〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町ビル
Tel : 03-3512-3525 Fax : 03-3222-2063
E-mail : crest@jst.go.jp