

# 積層グラフェンの赤外領域の光吸収率に関する研究

課題責任者

奈良 純 物質・材料研究機構

著者

奈良 純, 濱田 智之, 大野 隆央

物質・材料研究機構

キーワード：グラフェン, 光吸収率, 電子状態, 第一原理計算, 密度汎関数法

## 1. 研究の背景・目的

地球温暖化が言われて久しいが、その主な原因物質と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。例えば、太陽電池、風力発電などの自然エネルギー利用や、グラフェンなどの次世代半導体デバイス、燃料電池、リチウム二次電池などによる省エネルギー技術などによって化石燃料の利用そのものを削減する方法や、ガスハイドレート構造を利用した二酸化炭素固定技術などが考えられているが、これらの技術の基礎には環境エネルギー材料や次世代デバイス材料などの新規開発・改良が非常に重要な位置を占めている。そこで、本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、グラフェンなどの新材料の研究を行う。

今年度は特に、2層、3層の積層グラフェンの光吸収率を評価した。グラフェンは炭素 (C) 原子がハニカム構造を持つように平面的に結合した、原子 1 層分の厚さを持つ 2 次元的な物質である。その特異な電子的性質から、将来の高速・省電力電子デバイスとして期待され近年非常に精力的に研究が進められている。グラフェンは運動量空間の K 点周辺にディラックコーンと呼ばれる円錐型のバンドを持っており、単層の光吸収率は入射エネルギーによらず 0.023 でほぼ一定であることが知られている。一

方、積層グラフェンでは層間相互作用によってその電子状態が変化し吸収率、及びエネルギー依存が大きく変化することが期待できる。

## 2. 計算手法

PHASE/0 [1] は、東京大学大生産技術研究所、及び物質・材料研究機構が中心となって開発されてきた、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理分子動力学法のプロログラムである。この手法では電子状態を計算することから、今回のようなグラフェン間の電子状態の変化などを非常に精度良く計算出来るため、積層の変化、層間の回転 (ツイスト) などの変化による微細な電子状態の変化をシミュレーションするには有力な手法である。PHASE/0 はベクトル化率、並列化率が高く、また MathKeisan などのライブラリを非常に有効に利用しているため地球シミュレータ (ES) における実効性能は非常に高い。

## 3. 結果・議論

図 1 は今回調べた積層グラフェンの構造である。(a)、(b)は(1x1)周期の 2 層積層グラフェン (Double Layer Graphene: DLG) で、それぞれ AA、AB スタッキング構造となっている。AA-DLG は C 原子の面内位置が上層と下層で一致している構造である。図 1(a)では上層の C 原子しか見えないのはこのためである。AB-DLG は上層と下

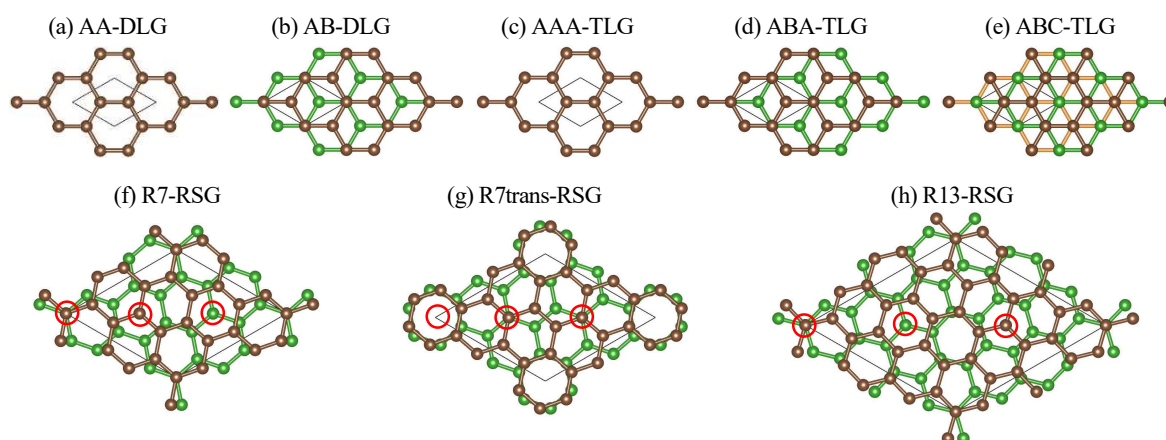


図 1 積層グラフェンの構造図 (上面図) (a) AA-DLG, (b) AB-DLG, (c) AAA-TLG, (d) ABA-TLG, (e) ABC-TLG, (f) R7-RSG, (g) R7trans-RSG, (h) R13-RSG。黒い線はユニットセルである。1 層目のグラフェンを茶色で、2 層目のグラフェンを緑色で、3 層目のグラフェンを橙色で示している。(f)-(h)の赤丸は回転対称軸の位置を示す。

層の C 原子の面内位置が C-C 原子間の結合長と同じ距離だけずれている。図 1(b)に見えるように、ユニットセルに 2 つある C 原子のうち一方は上層と下層で重なっており、他方は重なっていない。グラフェンが多数積層した構造としてグラファイトが知られているが、そのグラファイトは AB スタッキングが無限に続いている構造である。(c)~(e)は(1x1)周期の 3 層積層グラフェン (Triple Layer Graphene: TLG) でそれぞれ AAA、ABA、ABC スタッキング構造となっている。AAA-TLG は 3 層のグラフェンの C 原子の面内一が全て同じであるために、図 1(c)のように上面図では 3 層のうち最上層のグラフェンしか見えない。ABA-TLG は 2 層の AB-DLG の下に A スタッキングのグラフェン層を加えたものである。図 1(d)のように上面図では A, B スタッキングのグラフェンしか見えない。ABC-TLG は AB-DLG の下に更に C-C 結合長の距離だけ平行移動したグラフェンを置いたものである。図 1(e)のように上面図からは 3 層目のグラフェンの C 原子は見えないが結合ボンドは見える。これら 5 種類の構造の電子状態は低層数の積層グラフェンの典型としてこれまでもよく調べられている。(f)~(h)はランダム積層 2 層グラフェン (Random Stacking Graphene: RSG) のモデルとして構築した。厳密な意味での RSG を構築して計算を行うことは難しいため、上層と下層の方位を適当な角度 (ツイスト角と呼ばれる) 回転させることで作成できる周期構造をそのモデルとして用いる。ツイストさせて得られた構造は一般的に大きな周期構造を持つ。R7(R7trans)-RSG のセルは周期構造の大きさが( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )でツイスト角は 21.8°に該当する。“trans”の有無は上下 2 層の間をスライドさせるかどうかであり、図 1 (f)、(g)の上面図からは回転対称軸の位置の C 原子の重なりが異なることが分かる。R13-RSG は周期構造の大きさが( $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ )でツイスト角は 27.8°に該当する。上面図で分かるように、回転対称軸の位置における上層と下層の C 原子の重なりは R7-RSG と同じである。これらの構造に対して最適化を行って得られた層間距離はこれまでの DFT 計算とはほぼ同等であった。

図 2 はこれらの構造に対する光吸収率の入射光エネルギー依存性のグラフである。図 2(a)は(1x1)周期の 2 層グラフェンの光吸収率である。参考のために単層 (Mono Layer Graphene : MLG) の光吸収率 ( $\sim 0.023$ ) を 2 倍

(MLG $\times 2 \sim 0.046$ ) したのも表示している (黒線)。AA-DLG (青線) は高エネルギー側から見て 0.7eV 弱 (c 点) までは MLG $\times 2$  と一致しているが、そこから急に 0 に変化する。その間にエネルギー幅 (約 0.03eV) は小さいものの中間の吸収率 ( $\sim 0.023$ 、MLG の吸収率と同程度) の領域がある。そのエネルギー以下では吸収率は 0 となっている。この構造では吸収率が MLG $\times 2$  を超えるエネルギー領域はない。一方、AB-DLG は 0.7eV 強 (d 点) までは吸収率が MLG $\times 2$  よりも小さいが、それより入射光エネルギーが小さくなると MLG $\times 2$  よりも大きくなり約 0.4eV で極大となる (b 点)。その値は  $\sim 0.1$  で、MLG $\times 2$  と比べて約 2 倍の吸収率となる。更に入射光エネルギーが小さくなると吸収率は 0.04 程度となるが、0.01eV 弱 (a 点) で 0.06 程度の吸収率ピークがある。AA-DLG と異なり、吸収率が MLG $\times 2$  を超えるエネルギー領域があり、0.4eV 程度では MLG $\times 2$  の 2 倍程度になる。つまり、積層によって吸収率が增大していることになる。一方で、AA-DLG のように吸収率が大幅に MLG $\times 2$  より小さくなる領域はなく、広いエネルギー範囲で概ね MLG $\times 2$  程度となっている。

図 2(b)は(1x1)周期の 3 層グラフェンの光吸収率である。参考のために単層 (MLG) の光吸収率 ( $\sim 0.023$ ) を 3 倍 (MLG $\times 3 \sim 0.07$ ) したのも表示している (緑線)。AAA-TLG (青線) は入射光エネルギーの高い方から見ていくと 0.8eV 弱 (f 点) までは MLG $\times 3$  と一致しているが、そこから 2 段階のステップで MLG $\times 2$ 、MLG と同じ吸収率に下がっていく。ステップ段数の違いを除けばこの振る舞いは AA-DLG に似ている。層数に応じて階段状のステップの数が変わると考えられる。この構造の吸収率については MLG $\times 3$  を超えるエネルギー領域はない。ABA-TLG (赤線) は入射光エネルギーが高い方では MLG $\times 3$  を上回っており、0.6eV 強 (e 点) で極大となり、その吸収率は約 0.1 である。そのエネルギーで急に吸収率が低下するが、さらにエネルギーが小さくなると次第に大きくなり 0.6eV 弱 (d 点) で再び吸収率が低下し、MLG $\times 3$  をわずかに下回るようになる。入射光エネルギーが 0.1eV より小さくなると小さなピークが 2 つ現れた後、0.02eV 程度 (a 点) で吸収率は 0.3 程度のピークを持ち、それより低エネルギー側では 0 となる。AAA-TLG と異なり、MLG $\times 3$  を超えるエネルギー領域があり、0.02eV 程度では MLG $\times 3$  の数倍に

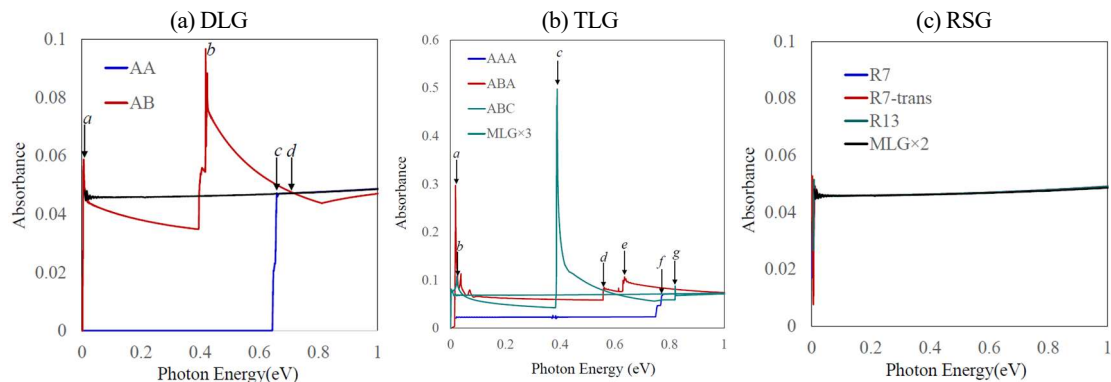


図 2 積層グラフェンの光吸収率の入射エネルギー依存性 (a) DLG, (b) TLG, (c) RSG

もなる。一方で、AAA-TLG のように吸収率が大幅に MLG×3 より小さくなる領域はなく、広いエネルギー範囲で概ね MLG×3 程度となっている。ABC-TLG (薄緑色) の吸収率は、高エネルギー側から見ていくと概ね MLG×3 となっているが、0.6eV 強で MLG×3 を上回り、更に低エネルギーになると吸収率は次第に増大していき、約 0.4eV (c 点) で極大となる。その値は 0.6 にもなり、MLG×3 の 10 倍近い。そこから急激に吸収率は小さくなり 0.05 程度に低下するが、更に低エネルギーになると再び次第に吸収率は大きくなり、0.02eV 程度 (b 点) で 0.1 を超えるピークを持ち、そこから緩やかに吸収率は小さくなっていく。以上から ABC-TLG は広いエネルギー範囲で MLG×3 と同程度の吸収率を持つ一方で特定のエネルギー領域では非常に強い吸収率を持つことが分かる。特に 0.4eV あたりでは吸収率は 0.6 にも達し、それより大きい入射エネルギーについても 0.1eV 程度に渡って MLG×3 よりも強い吸収率を示す。

図 2(c)はランダム積層 2 層グラフェンの光吸収率である。参考のために単層 (MLG) の光吸収率 ( $\sim 0.023$ ) を 2 倍 (MLG×2 $\sim 0.046$ ) したものも表示している (黒線)。3 つの系の吸収率グラフは全て MLG×2 とほぼ同じであった。また、入射光エネルギーの依存性がほぼなく、(1x1)周期をもつ 5 つの構造では吸収率は入射エネルギーに強く依存していたことと比べると非常に対照的なグラフとなっている。

次に、層間相互作用、バンド構造と光吸収率について議論する。図 2(a)、(b)で示したように、AA-, AB-DLG 及び AAA-, ABA-, ABC-TLG の吸収率は単純に MLG の吸収率を倍数したものとは異なっていた。これは層間相互作用により、電子状態が大きく変わったために吸収率が変わったものと考えられる。一方、RSG の吸収率は単純に MLG の吸収率を層数倍 (2 倍) したものとなっていることから、層間相互作用が弱くその電子状態がほとんど変化せず保持されているために、それぞれのグラフェン層が MLG と同様な光吸収をしていると考えられる。光吸収率に関するこの考察はバンド構造からも理解できる。ここには掲載しないが(1x1)周期の 5 つの構造についてはフェルミレベル付近のバンド構造が MLG のディラックコーン (直線的なバンド構造) とはかなり異なっており、K 点付近ではパラボリック (放物線的) な形状に変化している。このパラボリックな形状のために吸収率の増大が起これと考えられる。一方で RSG はほぼ直線的なバンド構造を保持しており、一見するとディラックコーンが保持され、二重縮退しているように見えるほどである。K 点付近のバンドの固有値を詳しく調べると実際には二重縮退はしておらず、わずかにバンドが分裂していることから完全に電子状態が分離しているわけではなく弱く相互作用していることを示している。

#### 4. まとめ

積層グラフェンの光吸収率の入射エネルギー依存性について調べ、それらとバンド構造との関係について議論

した。AA 型は層数×0.023 の吸収率を超えず、低エネルギー側ではむしろ低下することがわかった。AB、ABA、ABC などの非 AA 型の(1x1)周期を持つ構造では入射エネルギーによって、薄いにも関わらず大きな吸収率を示すことが分かった。ランダム積層では、層間相互作用が弱いいため単層の性質がかなり残っており、ほとんどのエネルギー領域で層数×0.023 の吸収率となることがわかった。以上のことから、広いエネルギー範囲で同程度の吸収率が必要な場合で且つ吸収率を高くするためには、非常に多くの層数が必要となる問題はあるもののランダム積層が適していると考えられる。一方で、特定のエネルギー領域で大きな吸収率が必要な場合には、薄くても高い吸収率を得られる ABC-TLG などの整列構造が有用であることが分かった。これらの知見はグラフェンの光デバイス設計に大きく寄与すると考えられる。

#### 謝辞

本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて行った。図 1 の作成には VESTA ソフトを使用した[2]。

#### 文献

- [1] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, and T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, *Comp. Phys. Comm.* **244**, 264 (2019).
- [2] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).