

グラファイトの光吸収特性に関する理論的研究

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：グラファイト、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、グラファイトの光吸収率を低エネルギー領域に注目して評価した。図 1(a)はその構造である。グラファイトは近年注目されている 2 次元物質グラフェンが積層した物質である。グラファイトは鉛筆の芯や木炭にも含まれる比較的一般的な物質である。歴史的にはグラファイトが広く知られており、それを単層に分離することで最初期のグラフェンは作成されていた。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。グラフェンが積層されると層間相互作用によってその電子状態が変化することが知られており、我々も吸収率、及びそのエネルギー依存がその積層構造に依存して大きく変化することを見出している。そのグラフェンが無数に積層したものがグラファイトである。そのグラフェンとグラファイトの光吸収について温度依存性も含めて比較した。

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プログラムである。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

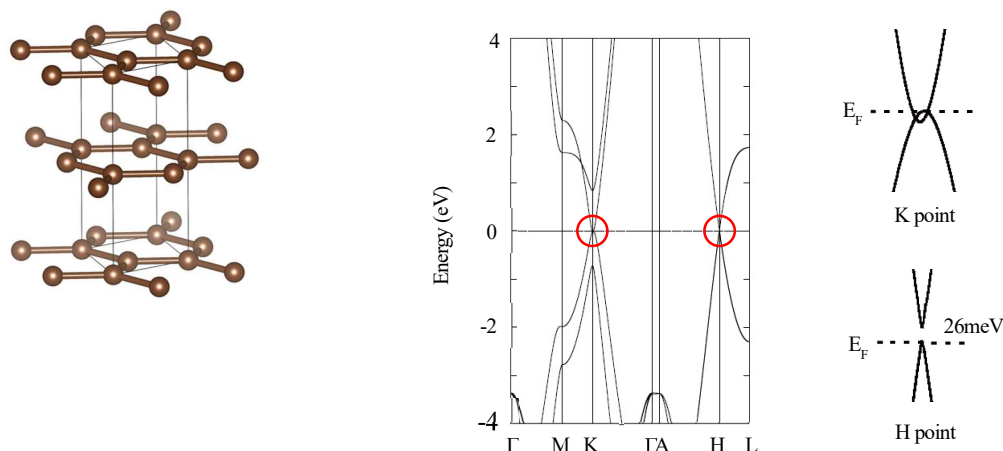


図 1 (a) グラファイトの構造 (b) グラファイトのバンド構造 (c) グラファイトのバンド構造の K 点、H 点 (b)の赤丸付近) の拡大図

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(b)はグラファイトのバンド構造、図 1(c)はその K 点、H 点付近のフェルミレベル付近の拡大図である。グラフェンは K 点において非常に直線的なバンド (ディラックコーン) を持つことが知られているが、グラファイトでは滑らかな放物線的なバンドとなり、上のバンドと下のバンドがフェルミレベル付近でオーバーラップした構造となっている。このような構造のため、上のバンド (大部分は非占有状態) には電子がドーピングされており、下のバンド (大部分が占有状態) にはホール (正孔) がドーピングされている。グラファイトは 3 次元構造のため、グラフェンと異なり面と垂直な方向にも分散を持つ。K 点に対応する点が H 点となる。H 点ではバンドは直線的な構造を持つが、グラフェンのディラックコーンと異なり点で接しているのではなく、僅かなギャップ (26meV) を持っている。図 2 はグラファイトの光吸収特性の温度依存性である。合わせてグラフェンの温度依存性も掲載している。グラファイトは入射エネルギーが大きいときには (グラフの右側) あまり温度依存はない。しかし入射エネルギーが小さくなると (グラフの左側) 温度依存性が顕著に現れる。温度依存性が現れる直感的な理由としては以下のような説明が出来る。極低温ではバンドの電子占有率はフェルミエネルギーより下では 1、上では 0 のように不連続に変わると (図 1(b), (c)参照)。光吸収は電子の光励起に相当するが、その光吸収はフェルミレベルの上下の間で起こるのみである。一方、温度が上がると電子が熱励起されてバンドの電子占有率は連続的に滑らかになるようになる。そのため、光吸収に伴う電子の光励起がフェルミレベルの上下のみならずその近辺の少し広い範囲で起こる。温度が上がるとその範囲は更に広がると考えられる。一方で、占有率が 1 から 0 への励起ではなくなるため、光吸収が減る要因にもなる。以上のような理解からグラファイトの光吸収の温度依存性はある程度説明できる。入射エネルギーが大きいとき、例えば 1eV (=1000meV) では光吸収に寄与するバンド (図 1(b)) はフェルミレベルの上下の広い範囲 (上下 1eV 程度) に渡るが、熱励起で電子占有率が変わるのは 300K で 260meV (1eV $\cong$ 11605K) 程度である、大部分は電子占有率が 1 の範囲から 0 の範囲への光励起に相当するため、光吸収に寄与するバンドのエネルギー範囲は変わらないことになる。そのため温度依存性があまり強く見られないことになる。一方、入射エネルギーが小さいときには、光吸収による電子の光励起は電子占有率が 1 でも 0 でもないバンドの範囲で起こるため、寄与するバンドのエネルギー範囲が広がることになる。その分、光吸収率が大きくなる要因になる。一方で、電子占有率が 1 ではない領域からの光励起になるため、

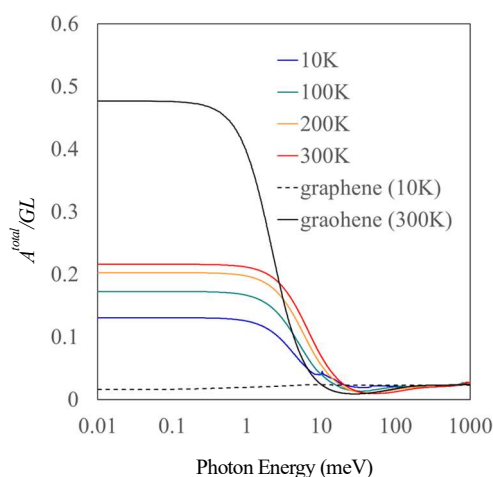


図 2 グラファイトの光吸収率の温度依存性 (比較のため、グラフェンの光吸収率も示す)

その観点からは光吸収率が小さくなると考えられる。これらの大きくなる要因、小さくなる要因がバンド構造を関係して変化するために温度依存性が現れることになる。全体としては、入射エネルギーが小さい場合には温度が高くなるほど吸収率が大きくなり、1meV 以下になるとほぼ一定となる。温度が 10K の場合に、入射エネルギーが 10meV 付近では興味深いことが起こっている。他の温度では光吸収率は滑らかに変化しており 10meV 付近でピークを持たないが、温度が 10K になるとピークを持つようになる。このピークは実験的にもほぼ同じエネルギーで見つかっている [2]。このことから我々の計算は非常に精度よくグラファイトの電子状態、光吸収をシミュレーション出来ていると考えられる。次にグラフェンについて述べる。入射エネルギーが大きい場合には光吸収率の温度依存性は小さい一方で、入射エネルギーが小さい場合には温度依存性が現れる。これはグラファイトのケースと同様であり、大まかな温度依存性の理解に合致する。最後にグラファイトとグラフェンを比較する。グラフェンもグラファイトも極低温から温度を上げると 10meV~100meV の入射エネルギーに対して光吸収率が下がる。一方、10meV 以下の入射エネルギーに対しては光吸収率が大きく増大する。その増大の程度はグラフェンの方がかなり大きい。10meV 以下の低エネルギーの入射光の吸収を考える場合、低温ではグラファイトの方が、高温ではグラファイトの方が大きい吸収率を持つことになる。それ以上の入射エネルギーでは比較的同程度の吸収率となる。

4. まとめ

グラファイトの光吸収率の温度依存性について調べた。入射光のエネルギーが大きい場合には温度依存性はあまり見られない一方で、入射エネルギーが小さい場合には温度依存性が強く現れる。グラフェンの光吸収率についても同じ傾向である。しかしその変化はグラフェンとグラファイトでは差があった。これらの知見はグラフェン、

グラフィット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 [3]。

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] Y. Sato, “Optical Study of Electronic Structure of Graphite”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24**, 489 (1968).
- [3] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).