

印加電圧を用いた電子注入と電界効果で誘起される ヘテロ界面系の電子状態変化

(分子科学研究所) ○飯田 健二、野田 真史、信定 克幸

Electronic Structure Change of Hetero-Interface System Induced by Electron Injection and Electric-Field Effect with Applied Bias

(Institute for molecular science) ○Kenji Iida, Masashi Noda, Katsuyuki Nobusada

[緒言] ヘテロ界面系への電圧印加はトランジスターやダイオード等の多くの電子デバイスで利用される事から、これまで広く研究が進められてきた。近年ではグラフェンや遷移金属カルコゲナイド等の二次元層状物質の開発が進むにつれ、それらを組み合わせたナノ界面系のデバイスへの応用が進められている[1]。しかし応用工学的な研究の急激な広がり比べ、そのメカニズムについての基礎的理解は余り進んでいない。

電圧印加による電子状態変化は、フェルミレベルシフト及び電極電場の二つの寄与によるとみなす事が出来る。例えば、フェルミレベルシフトが酸化還元反応の起因であり、電極電場により二層グラフェンのバンドギャップが制御できる事が知られている。これら個々の寄与に着目した理解は徐々に進められてきたが、ヘテロ界面系では両者が何れも大きく寄与する。従って、新奇デバイスの開発の為に、両者の複合的な作用の機構を解明する事が求められるが、その複雑さから理論的解明はこれまで殆ど進んでこなかった。

そこで本研究では、電圧印加によるフェルミレベルシフト及び電極電場の何れも露わに考慮する事が出来る理論的手法を開発し、これを我々のグループで開発が進められている第一原理計算プログラムGCEED[2]へ実装した。この開発した手法を用いて、グラフェンを用いたヘテロ界面系の電圧印加による電子状態変化の機構解明を行った。

[方法] 対象とするヘテロ界面系を図1に示す。導体1, 2及び誘電体A, Bは古典的なマクロモデルとして扱い、印加電圧下での注目領域の電子状態を開放系に対する量子力学に立脚した方程式である有限温度密度汎関数理論(FT-DFT)[3]で記述する。この電極電圧を露わに考慮したFT-DFT方程式は以下の様に与えられる。

$$[H_{iso} + V_{ele}] |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_{i,k} |\varphi_{i,k}(\mathbf{r})\rangle \quad (1)$$

ここで H_{iso} は孤立系のハミルトニアン、 V_{ele} が電極電圧による外場である。各状態 (i, k) の占有数 $n_{i,k}$ は以下のフェルミ-ディラック分布で与えられる。

$$n_{i,k} = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{i,k} - \mu}{k_B T}\right) \right\}^{-1} \quad (2)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度、 $\varepsilon_{i,k}$ は各状態の固有エネルギーであり、 μ は電位 v 及び参照電極電位 v_0 と次式で関係づけられる。

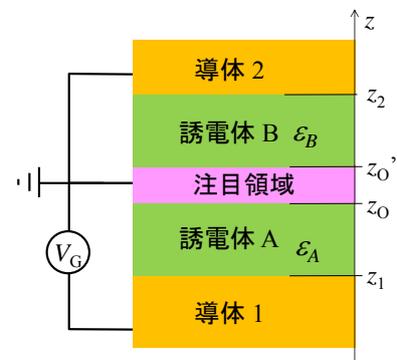


図 1. 対象とする系。

$$v = -\frac{\mu}{e} - v_0 \quad (3)$$

次に、導体が完全導体である事及び印加電圧が V_G に固定されているという条件から、導体1, 2の表面電荷密度 Q_1, Q_2 及び注目系の表面電荷密度 Q_0 と分極密度 M_0 についての以下の式が得られる。

$$V_{ele}(z) = 2\pi \frac{(Q_2 + Q_0 - Q_1)}{\epsilon_A} (z_0 - z_1) + 2\pi(Q_2 - Q_1)(z_0 - z_0') + \pi Q_0(z_0 - z_0') + 4\pi M_0 \quad (4)$$

$$V_G = 2\pi \frac{(Q_2 - Q_0 - Q_1)}{\epsilon_B} (z_0' - z_2) + 2\pi \frac{(Q_2 + Q_0 - Q_1)}{\epsilon_A} (z_1 - z_0) + 2\pi(Q_2 - Q_1)(z_0 - z_0') - 4\pi M_0 \quad (5)$$

$$Q_1 + Q_0 + Q_3 = 0 \quad (6)$$

Q_0, M_0 はFT-DFT方程式から得られるので、式(4), (5), (6)より V_{ele} を求める事が出来る。本手法では、FT-DFT方程式と式(4), (5), (6)を自己無撞着となるまで繰り返し計算する事で印加電圧 V_G 下での電子状態を算出する。

[結果と考察] 図2はシリカ-グラフェン-窒化ホウ素からなるヘテロ界面系の電子状態の電圧依存性である。グラフェンと窒化ホウ素一層を露わに扱い、残りは誘電体としている。電圧はシリカを挟んだ電極-グラフェン間に印加している為、シリカの膜厚が電極電場の強さや帯電量に大きく寄与し、ここではこの膜厚は300 nmとしている。青で示したグラフェンのディラック点のエネルギー(E_D)に対するフェルミレベル(E_F)の相対位置は電圧印加に伴い上昇している一方、赤で示した E_F に対するコンダクションバンドのエネルギー(E_C)は下降している。そして両者の変化は絶対値では何れも0.21 eVとなっている。この様なグラフェンを用いたヘテロ界面系の電子状態変化は、電界効果トランジスタへの応用が期待される事から実験的にも研究されており、本結果と定性的に一致する振る舞いをする事が報告されている[1]。

図3は電圧印加による電子状態変化の模式図である。窒化ホウ素が絶縁体である一方でグラフェンが半金属的な電子物性を持つ為に、グラフェンのディラックコーンの占有度で $E_F - E_D$ は主に決定され、この電圧印加による変化はディラック点近傍の状態密度が小さい事に由来する。一方、 E_C は主に窒化ホウ素由来であるので、 $E_C - E_F$ の V_{ele} による変化はグラフェンと窒化ホウ素間の距離にも依存する。ここでは、この距離が電極-グラフェン間の距離に対して十分小さい為に、 $E_C - E_F$ は $E_F - E_D$ と同程度となる。当日は誘電体膜の膜厚に対する依存性についても報告する予定である。

[文献] [1] L. Britnell et al., *Science*, **335**, 947 (2012); H. Yang, et al., *Science*, **336**, 1140 (2012); S. Parui, et al., *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2972 (2015). [2] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014). [3] N. D. Mermin, *Phys. Rev.*, **137**, A1441 (1965).

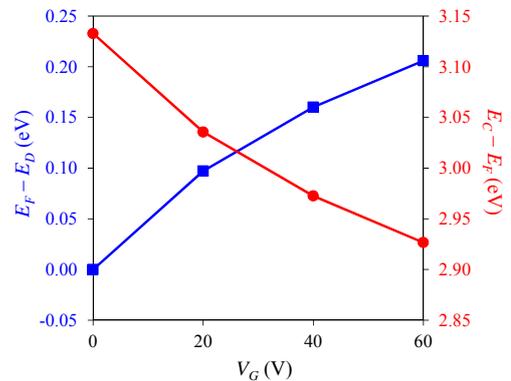


図2. フェルミレベル(E_F)に対するディラック点(E_D : ■)とコンダクションバンド(E_C : ●)の相対エネルギー。

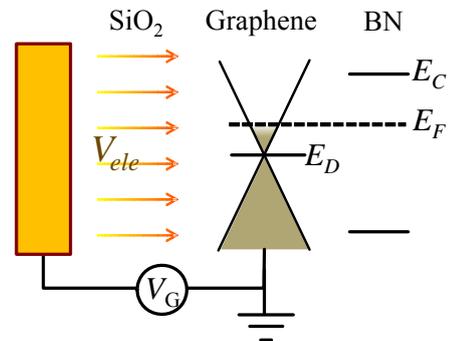


図3. 電圧印加による電子状態変化の模式図。