

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750109

研究課題名（和文） ナノ加工によるグラファイト端構造の修飾

研究課題名（英文） Modification of Graphite-edge structure by Nanolithography

研究代表者

高井 和之（TAKAI Kazuyuki）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80334514

研究成果の概要：

電子線リソグラフィーを用いて最小サイズ 100nm 程度のアンチドット、ライン、ドットなどの形状を持つナノグラフェンの作製に成功した。また、作製した試料の磁場中の電気伝導における量子振動の観察から、ディラック点付近のフェルミ面に対してエッジ状態が影響が確認され、ナノグラフェン端構造とその電子構造との相関を輸送測定を用いて検証した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	0	2,100,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：電気・磁氣的性質

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズ物質の中でも多彩な機能性を発現するナノカーボン物質は基礎・応用の両面から特に重要な物質系として認識されつつある。また、最近、量子ホール効果が単層のグラファイトにおいて発見されグラファイト構造そのものが持つ電子状態の特異性にも非常に注目が集まっている。zigzag 端を持つグラファイトにおいてはフェルミ準位付近に大きな状態密度を持ち、空間的に zigzag 端の近傍に局在した特異的な電子状態が現れることが知られている。一般に物質の電気・磁氣的な機能性はフェルミ準位付近の電子状態に大きく左右されることから、zigzag

端を有するグラファイトでは端の無い巨視的なグラファイトでは見られない新たな電気・磁氣的機能性の発現が期待される。

2. 研究の目的

ナノ加工技術を用いて、巨視的なグラファイトから直接、端構造の切り出しを行い、構造的に端の割合が大きい系であるナノグラファイトの作製を行う。またグラファイト端に由来する電氣的・磁氣的機能性の化学修飾による意図的な制御を試みる。さらに、これらのグラファイト端を含む試料について輸送物性の測定などを行い、端構造とナノグラファイト構造の電子物性との相関をさぐる。

3. 研究の方法

(1) SiO₂/Si 基板上に剥離されたグラファイトを転写し、基板上に付着した1層から数層のグラファイト片の作製を試みる。グラファイト片について原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により高さ (グラファイト層数) を決定する。酸素プラズマによるエッチングで zigzag 端, armchair 端を有する多数の帯状のナノグラファイトを高密度に作成し、フォトリソグラフィにより電極付けを行う。それぞれの端を有する構造について、磁場中の電気抵抗の温度変化を測定し、端構造との対応を詳細に調べる

4. 研究成果

実際に作製したナノグラフェンを原子間力顕微鏡により測定したものが (Fig. 1) であり、明るく見えているところがナノグラフェンである。線幅 50 nm, 長さ 2 μm, 厚さ約 2 nm の周期的なナノグラフェングリ

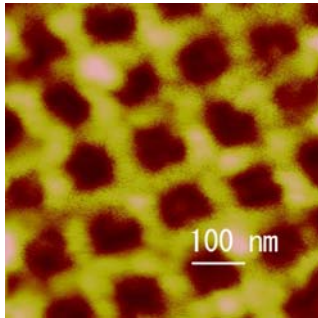


Fig.1 作製した試料の AFM 像

ッドが作製されていることが確認できる。グラフェングリッドにおいて、その形が歪んで見えているのはマスクを形成した時点

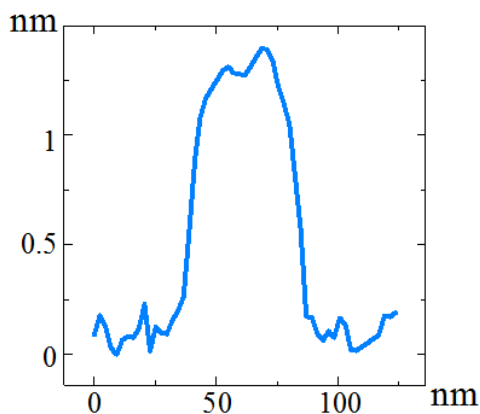


Fig.1 作製した試料のラインプロファイル

での歪みがそのまま転写されたことによるものとみられる。また試料の近くに多くある小さな斑点は、ラインプロファイル (Fig. 2)

からナノグラフェンに帰属される。これは酸素プラズマによるスパッタ効果により Au が飛び散りその下のグラフェンが削られずに残っているために生じたものと考えられる。端に存在する炭素原子数の割合がそれ以外の炭素原子数と比較して 1%弱程度の試料となっており、電子輸送において端での散乱が十分に支配的であると期待されるほどの削りだしを行うことができた。

続いて、このアンチドット試料をさらに輸送測定を行った。ただし、大気環境下で処理している試料について測定していたため、フェルミ準位がドープ効果によりずれた箇所を測定している。実際、リボン状のナノグラフェンにおいて電気伝導度のゲート電圧依存性を見てみると、脱ガス前においては伝導度の極小点が大きく電子ドープ領域側にシフトしており、ゲート電圧が印加されていない状態においても試料のフェルミ準位が吸着分子などの影響により価電子バンド側へと大きくシフトしていることがわかる。

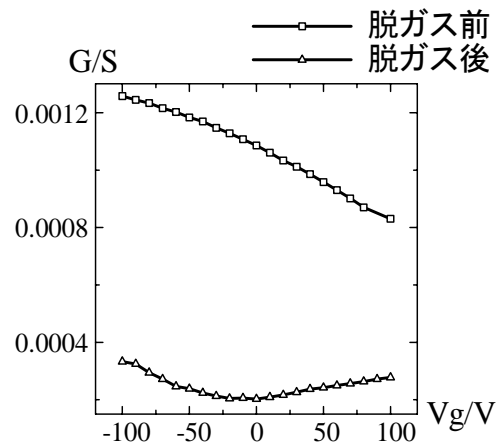


Fig.2 脱ガス前後のゲート電圧依存性

端の割合の小さな試料においてはこの影響を大電流を流して吸着物などの脱ガスを行うことにより解消することが可能である。脱ガス後のゲート電圧依存性を見るとゲート電圧が印加されていない状態でフェルミ準位がディラック点に位置していることがわかる。電子ドープされたアンチドット試料について磁気抵抗の測定を行ったところ特定の磁場領域で抵抗が磁場に対して一定となりピークを形成する磁気振動が観測された。これは整合性磁気抵抗と呼ばれるものであると考えられる。それぞれのピークはドット周りに局在した電子の周回軌道に対応したものであると考えられる。また、脱ガスを施したライン状の試料においてみると、量子振動の測定からディラック点においてフェルミ面のサイズ最大となる挙動が見受けられた。バルク試料ではグラフェンの直線バンド構

造に対応して、ディラック点にてフェルミ面サイズが極小を持つ挙動となる。端の割り合いが顕著なグラフェン試料においてはエッジ状態の存在がディラック点近傍の電子構造に大きな影響を与えていることが示唆された。

本結果から、グラフェンのような超薄膜でも整合性磁気抵抗のようなメゾスコピック現象が、見られることが明らかとなったと同時にエッジ状態が存在がディラック点近傍のフェルミ面に大きな影響を与えていることが判明した。

今後の課題としては、現状では多くの試料についてガス吸着によるドーブ効果があることから、フェルミ準位が本来の位置からずれたところを観測したことになる。そこで、効率よく脱ガスした試料において輸送測定を数多く行うことが課題となる。またより微細なパターンを作る予定でいる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

①T. Enoki and K. Takai, "Unconventional Electronic and Magnetic Functions of Nanographene-Based Host-Guest Systems" Dalton Transactions in press

K. Takai, S. Eto, M. Inaguma, and T. Enoki, "Magnetic Potassium clusters in a Nanographite-based Nanoporous System", J. Phys. Chem. Solids, 69, 1182-1184 (2008) 査読有

②K. Sugihara, K. Takahara, K. Takai, and T. Enoki, "Magnetotransport of nanoporous nanographite domain network and its oxygen-adsorption effect", J. Phys. Chem. Solids, 69, 1155-1157 (2008) 査読有

③L. G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, N. L. Speziali, A. Jorio, and M. A. Pimenta, "Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy", Carbon, 46, 272-275 (2008) 査読有

④S. Hao, K. Takai, K. Feiyu, and T. Enoki, "Electronic and magnetic properties of acid-adsorbed nanoporous activated carbon fibers", Carbon, 46, 110-116 (2008) 査読有

⑤K. Takai and T. Enoki, "Fabrication of graphitic nanowire structure by electron beam lithography", Physica E, 40, 321-323 (2007) 査読有

⑥K. Takai, S. Eto, M. Inaguma, T. Enoki, H. Ogata, M. Tokita, and J. Watanabe, "Magnetic potassium clusters in a nanographite host system", Phys. Rev. Lett., 98, 17203(1-4) (2007) 査読有

⑦K. Sugihara, K. Takahara, K. Takai, and T. Enoki, "Host-guest interaction effect on electron transport in disordered network of nanographite domains", Phys. Rev. B, 75, 205422(1-8) (2007) 査読有

⑧K. Takahara, K. Takai, T. Enoki, and K. Sugihara, "Effect of oxygen adsorption on the magnetoresistance of a disordered nanographite network", Phys. Rev. B, 76, 035442(1-9) (2007) 査読有

⑨T. Enoki, Y. Kobayashi, C. Katsuyama, V. Yu Osipov, M. Baidakova, K. Takai, K. Fukui, and A. Ya Vul, "Structures and electronic properties of surface/edges of nanodiamond and nanographite, Diamond and Related Materials, 16, 2029-2034 (2007) 査読有

⑩V. Yu. Osipov, A. I. Shames, T. Enoki, K. Takai, M. V. Baidakova, and A. Ya. Vul, "Paramagnetic defects and exchange coupled spins in pristine ultrananocrystalline diamonds", Diamond and Related Materials, 16, 2035-2038 (2007) 査読有

⑪M. V. Baidakova, V. Yu. Osipov, C. Katsuyama, K. Takai, T. Enoki, A. Yonemoto, H. Touhara, and A. Ya. Vul, "Magnetic properties of hydrogenated and fluorinated surface layer of diamond nanoparticles", Royal Society of Chemistry, 306, 224-231 (2007) 査読有

[学会発表] (計 13 件)

① K. Takai, T. Enoki, Electronic properties of Nanographene and its host-guest systems, International Conference on Nanostructured Materials and Nanocomposites 2009, Apr 6-8,

2009, Kottayam, India

②西村康寛, 高井和之, 榎敏明, ナノグラフェンの電子輸送物性, 日本物理学会第 64 回年次大会, 2009 年 3 月 27-30 日, 立教大学

③ K. Takai, T. Enoki, Electronic properties of Nanographene, 5th International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, Mar 15-18, 2009, Miyazaki, Japan

④ K. TAKAI, Y. Nishimura, T. Enoki, Fabrication and Chemical modification of Nanographene, 第 36 回フラーレンナノチューブシンポジウム, 2009 年 3 月 2 日, 名城大学

⑤ K. Takai, Electronic properties of Nanographene and its chemical modification, Okazaki Conference 2009, Feb 21-23, 2009, Okazaki, Japan

⑥高井和之, 特定領域研究「カーボンナノチューブエレクトロニクス」ワークショップ “カーボンナノチューブとグラフェンの物性評価とエレクトロニクス応用”, 2008 年 12 月 27 日, 東京大学

⑦高井和之, ナノグラフェンの作製と化学修飾による電子物性設計, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 領域 7・4・10 合同シンポジウム グラフェン研究 -新しい挑戦-, 2008 年 9 月 20-23 日, 岩手大学

⑧鳥屋尾健二, 高井和之, 榎敏明, アモルファスカーボン超薄膜の電子輸送, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20-23 日, 岩手大学

⑨酒井 謙一, 高井 和之, 福井 賢一, 榎敏明, グラフェン端近傍における局所電子構造の高分解能測定, 日本物理学会 2008 年秋季大会, 2008 年 9 月 20-23 日, 岩手大学

⑩ K. Takai, T. Enoki, Fabrication and Chemical modification of Nanographene, Graphene Week 2008, Aug. 25-29, 2008, Trieste, Itali

⑪西村 康寛, 高井 和之, 榎 敏明, 端をもつグラフェンの構造および電子輸送物性, 日本物理学会第 63 回年次大会, 2008 年 3 月 23 日, 近畿大学

⑫高井和之, 江藤宗一郎, 稲熊正康, 榎敏明, 戸木田雅利, 渡辺順次, 緒方啓典, ナノグラ

ファイト集合体中におけるカリウムクラスターの磁性, 日本物理学会第 62 回年次大会, 2007 年 9 月 24 日, 北海道大学

⑬K. Takai, S. Eto, M. Inaguma, T. Enoki, H. Ogata, M. Tokita, J. Watanabe, Magnetic Potassium Clusters in the Nanographite-based Nanoporous Systems, 14th International Symposium on Intercalation Compounds, June 12-15, 2007, Korea Science and June 12-15, 2007, Seoul, Korea

〔図書〕(計 2 件)

①高井和之, 榎敏明, ナノグラフェンの磁性と伝導, ニューダイヤモンド, Vol. 25 No. 1, 8-15 (2009)

②高井和之, 榎敏明, ナノグラフェンの電子物性と化学修飾による制御, 熱測定, Vol. 36 (3) 173-180 (2009)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高井 和之 (TAKAI Kazuyuki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80334514

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし