

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15400

研究課題名（和文）熱放射光のその場分光・顕微観察によるAu基板上グラフェンの光物性の解明

研究課題名（英文）Investigation of optical properties of graphene on Au substrate by in-situ spectroscopic and microscopic observation of thermal radiation

研究代表者

寺澤 知潮 (Terasawa, Tomoo)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究職

研究者番号：90772210

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では次世代半導体材料として期待される原子一層の物質であるグラフェンの光物性を解明することを目的とした。具体的にはHex-Au(001)構造と呼ばれる特異な構造上に形成したグラフェン中で、光物性に大きな影響がある電子バンド構造を観察したところ、グラフェンの電子が基板のAuから大きく影響を受けていることが明らかになった。さらにグラフェンの光物性の一つである熱放射においてもHex-Au(001)構造上では大きな変調が観察された。これらの現象は既存の報告のモデルでは説明ができなことが及びグラフェンとAuが混成軌道を形成したと考えることで説明できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンもAuも化学的には極めて安定な物質であり、これらの間の大きな相互作用の発見は学術的に重要な成果である。また、原子番号の大きいAuからはグラフェンの電子状態に影響があったことは、グラフェンのスピン状態にも影響を与えていることが示唆される。これはスピントロニクスと呼ばれる次世代デバイス開発の分野にも貢献することが期待でき、本研究の成果は学術的な意義に加えて社会的にも意義があると言える。

研究成果の概要（英文）：In this research, we investigated the electronic and optical properties of atomically thin material graphene. The observation of the electronic band structure, which may change the optical properties, in graphene revealed that the pi-bands of graphene were strongly modified by the Hex-Au(001) reconstructed structure on the substrate surface. The thermal radiation of graphene was also affected by the Hex-Au(001) structure. We found that these phenomena could not be explained by the previous model in the literature but by the hybridization between the orbitals in graphene and Au.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 表面再構成 角度分解光電子分光 エネルギーギャップ 熱放射光

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素六員環からなる単原子厚さのシートである[K. S. Novoselov, et al., Science, 306 666 (2004)]. グラフェンは高い機械的強度, 電子移動度, 光透過性などの特性を示し次世代の電子デバイス材料として期待されているが, グラフェンはテラヘルツ波から可視光に至るまで幅広いエネルギーの光を 2.3% という一定の割合で吸収するため[R. Nair, et al., Science, 320 1308 (2008)], グラフェンの優れた電子物性は光物性の変調なしには光・電子デバイスに活用しにくいと考えられる. この単調な光物性に波長選択性をもたらすために, グラフェンのバンド構造を変調する試みがなされてきた. 例えば大きなスピン軌道相互作用を持つ Au とグラフェンの界面で Rashba 効果によってグラフェンに 100meV 程度のエネルギーギャップをもたらす [D. Marchenko, et al., Nat. Commun. 3 1232 (2012)]などの報告がある. しかし, これまではフェルミエネルギー近傍で数十 meV から数百 meV のギャップを生む研究が盛んであり, 光物性としてはテラヘルツ波や赤外光の研究が主であった.

近年グラフェンへの大きな電子ドーピングや[M Hell, et al., Nano Lett. 18 6045 (2018)], Hex-Au(100)再構成構造による一次元ポテンシャルの印加等によって[X. Zhou, et al., ACS Nano 10 7550 (2016)], 1 eV 以上のエネルギー帯でのグラフェンのバンド構造の変調が報告された.

特に後者の Au 箔表面に化学気相成長 (CVD)法によって成長したグラフェンにおいては, fcc 構造の Au(100)面の最表面の Au原子が六角形構造に再構成した Hex-Au(100)が形成して 1.44 nm 周期の一次元ポテンシャルを作り(図 1(a,b)), エネルギーバンド構造のフェルミエネルギーから 1.1 及び 1.7 eV 離れた領域においてエネルギーギャップが生じると考えられ実際に状態密度 (DOS)の低下が観測された[X. Zhou, et al., ACS Nano 10, 7550 (2016)]. これは可視光

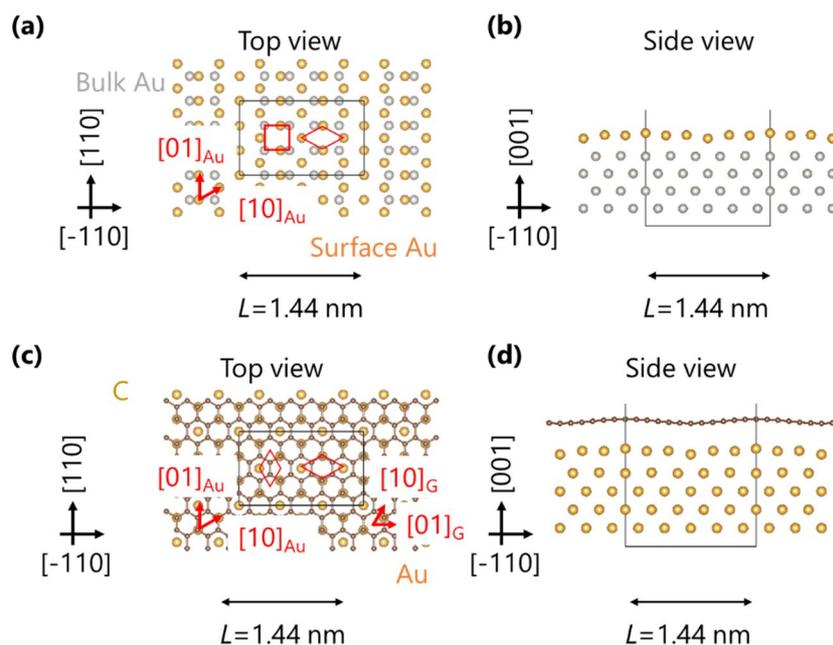


図 1 .Hex-Au(100)構造とグラフェンの原子配置の模式図。(a,b) Hex-Au(001)のバルクと表面の Au 原子。(c,d) Hex-Au(100)上にグラフェンが形成後の Au と C 原子。

のエネルギー帯に相当し、グラフェンの光物性制御の新たな方法として期待が持たれた。

しかし, この研究では多結晶の Au 箔を基板として用いたため, エネルギーギャップは走査型トンネル分光 (STS)法によって評価されたのみで, エネルギーバンド構造は角度分解光電子分光 (ARPES)法によって詳細に観察されていない. Au(111)基板の研究結果からグラフェンと Au の間には小さい相互作用しかないと考えられており, [J. Wofford, et al., New J. of Phys., 14, 053008(2012)]. Au 基板のグラフェンの基礎的な物性の解明は進んでいない. 特に Au(001)面上のグラフェンのエネルギーバンド構造の変調が期待されるにも関わらずその電子状態の詳細はほとんど研究がされていない状態にあった.

2. 研究の目的

そこで, 本研究では Au 単結晶を基板として用いることで ARPES 測定を可能にし, 光物性とエネルギーバンド構造の関連を明らかにすることを目的とした. 単結晶基板の利用は低速電子線回折 (LEED)法による Au(100)面の再構成の原子レベルでの直接観察も可能にする. さらに, 図 2 に示す熱放射光のその場分光・顕微観察装置を開発する. 熱放射光強度は放射率 に比例し, 放射率 は吸収率 に等しい(キルヒホッフの熱放射の法則). また, グラフェンの反射率はほぼゼロである. そこで, 放射率の波長依存性が既知である Au 基板に対するグラフェン成長前後での熱放射光の増分を熱放射光のその場分光により求め, グラフェンの放射率, すなわち光物

性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究では上記の目的のため、Au(100)基板上に作製したグラフェンの ARPES 測定によるバンド構造の詳細な評価と表面科学的な手法による構造評価と熱放射光のその場分光・顕微観察による光物性の評価を組み合わせ、これらの機構を明らかにすることを狙いとした。

ARPES によるバンド構造の詳細な評価と LEED による構造評価のためには平坦で定義された面方位を持つ基板における実験を行う必要がある。予備実験に用いていた Au 箔基板と同様の試料作製条件において Au(100), (111)単結晶上に CVD 法によってグラフェンを作製した。この際の 900 前後に加熱される試料からの熱放射光をその場分光し、試料の放射率の波長依存性を得た。得られた試料は LEED による構造評価を経てからバンド構造の変調を ARPES 法によって評価した。本測定はあいちシンクロトロン光センター、分子科学研究所機器センター及び分子科学研究所極端紫外光研究施設(UVSOR)を利用した。さらに得られた原子配列の情報から密度汎関数(DFT)法を用いた第一原理計算によるバンド構造の評価を行った。

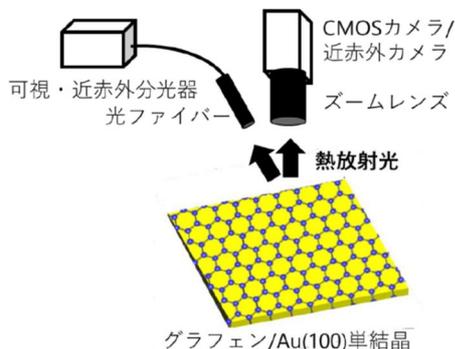


図2. 本研究で構築した熱放射光のその場顕微分光装置の模式図。

### 4. 研究成果

本研究では CVD 法によって Au 単結晶基板上にグラフェンを作製した。水素を添加しない Ar 雰囲気で作製したグラフェンは Hex-Au(100)構造上に形成することが LEED によって確認された。一方、水素を添加した Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気で作製したグラフェンは 1x1-Au(100)基板上に形成することが確認できた。これらの試料について、あいちシンクロトロン光センターにおける ARPES 測定を行い、Hex-Au(100)構造が形成する Ar 雰囲気中における CVD 成長によって作製したグラフェンにおいてのみバンド構造にギャップが生じることが確認された(図3)。バンドギャップが形成した位置は Hex-Au(100)構造の作る周期ポテンシャルによって折り返されたバンドとの交点に近かったことから、この周期構造がグラフェンのバンド構造及び光物性の変調の起源と推測された。以上の事前の予想通りの成果は、応用物理学会、物理学会及び国際学会 Graphene Week で発表した。

しかし、バンドギャップ形成と光物性変調の起源のさらなる理解のために分子科学研究所機器センターにおける詳細な ARPES 測定を行ったところ、グラフェンのバンド構造におけるエネルギーギャップの位置は、厳密には折返しバンドとの交点と一致していないことが明らかになった(図4(a))。さらに、グラフェンのバンドとその折返しバンドの交点では顕著なエネルギーギャップの形成は確認できなかった。

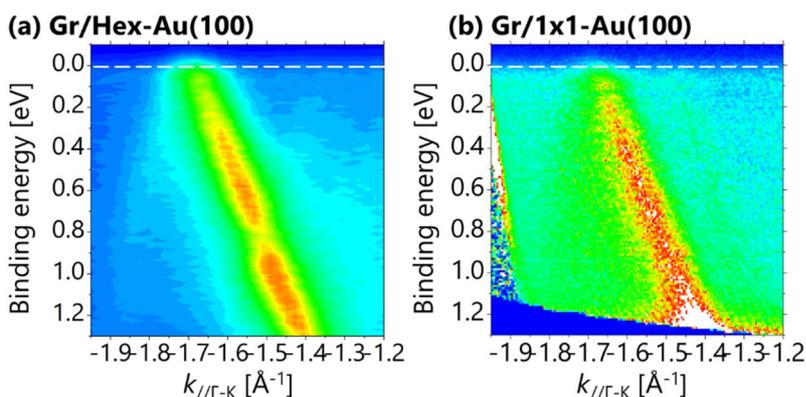


図3. ARPES により測定した Au 基板上のグラフェンのバンド構造。(a)Hex-Au(100)構造上に形成したグラフェン。バンドにギャップが確認された。(b)1x1-Au(100)基板上に形成したグラフェン。バンドは連続的であった。

以上の結果は、従来の文献[X. Zhou, et al., ACS Nano 10, 7550 (2016)]では予想されていなかったため、Hex-Au(001)構造上に形成したグラフェンのバンド構造について新たな理解が必要になった。

そこでバンド構造の詳細を理解することを目的として分子科学研究所及び UVSOR における ARPES 測定を更に進めるとともに、DFT 法を用いた理論計算を行った。ARPES 測定においては励起光のエネルギー及び偏光を変化させることで可視化されるエネルギーバンドも変化する。30eV の測定においては図4(b)のようなエネルギーバンド構造が可視化され、グラフェンの折返しバンドではないバンドがグラフェンのエネルギーギャップの近傍に交差していることが明らかにされた。この電子状態は Au の 6sp バンドであることが ARPES スペクトルの解析で明らか

にされた。このことは DFT 計算によって得られたバンド図 4(c)からも支持された。これらの成

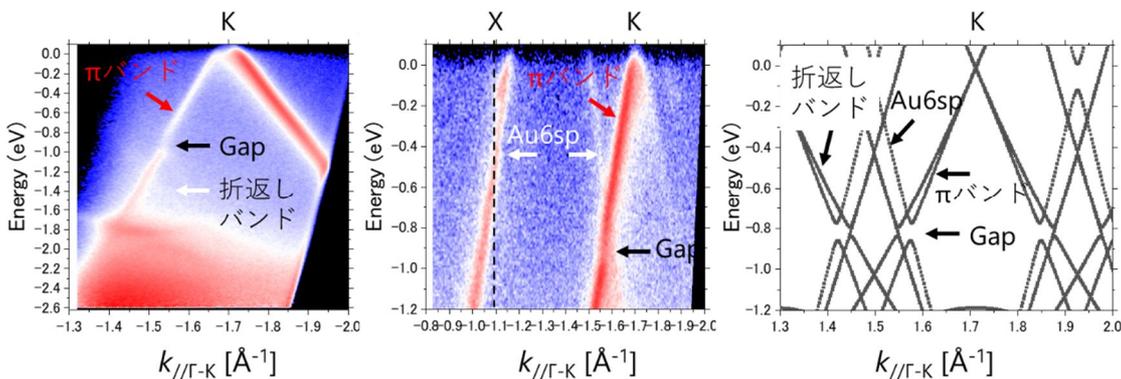


図4 .Hex-Au(100)基板上的のグラフェンのバンド構造。(a)分子科学研究所において He I $\alpha$  光源( $h\nu = 21\text{eV}$ )によって測定したグラフェンのバンド構造。バンドにギャップが観測された。(b) 分子科学研究所 UVSOR において放射光光源( $h\nu = 30\text{eV}$ )で測定したグラフェンのバンド構造。グラフェンのバンドに加えて Au 6sp バンドが可視化された。(c) DFT 計算によって得られた Hex-Au(100)構造上に形成したグラフェンのバンド構造。グラフェンのバンドと Au6sp 軌道の混成によりギャップが形成した。

果について、物理学会及び応用物理学会で報告した。また、論文投稿を準備している。

熱放射光の観測において、1x1-Au(001)基板上的のグラフェンは Au 基板に対して明らかに熱放射光強度の増分を示した(図 5(a))。これは Au 基板からの熱放射光はグラフェンを透過するのに加えてグラフェンからの熱放射光が増分として乗ると解釈された。この現象は単純なフレネルの多層膜における熱放射として理解されることを本研究の実施中に総括した[T. Terasawa et al., Vacuum and Surface Science, 62 629 (2019)]。一方、Hex-Au(100)構造上に形成したグラフェンは Hex-Au(100)と同様の熱放射光強度を示し、熱放射光コントラストが得られなかった(図 5(b))。これは 1x1-Au(100)構造上のグラフェンとは明らかに異なっていた。このとき、グラフェンの熱放射光の分光において、グラフェンの有無に応じた波長依存性の変化は観測されなかった。このことから、Hex-Au(100)構造上に形成したグラフェンが熱放射光コントラストを失うのは、バンドギャップが直接の原因ではないことが示唆された。特に Hex-Au(100)構造上のグラフェンは前述の通り 軌道が Au6sp 軌道と混成しているため、基板と独立した電子状態を持つ物質が低い放射率の基板上で示すフレネルの多層膜モデルで解釈可能な熱放射特性とは異なると考えられる。グラフェンと Hex-Au(100)構造の軌道混成は本研究によって初めて明らかにされた現象であり、その熱放射という光物性の理解については新たな理論構築の必要性が見いだされた。本成果についても学会及び論文において今後報告する予定である。

以上の成果からは、グラフェンのエネルギーバンド及び光物性の変調は、Park らによって提唱され[C. H. Park, et al., Nat. Phys. 4, 213 (2008)]、Zhou らによって報告[X. Zhou, et al., ACS Nano 10, 7550 (2016)]されていた周期ポテンシャルによる効果ではないことが明らかである。さらに本研究ではその起源がグラフェンのバンドと Au6sp バンドとの軌道混成によることを明らかにした。これらの成果は従来考えられてきたモデル及びそれに基づいた光物性の変調についての議論を構築し直す必要性を示す重要な成果であると位置づけられる。また、スピン軌道相互作用の大きい Au とグラフェンの間に軌道混成

以上

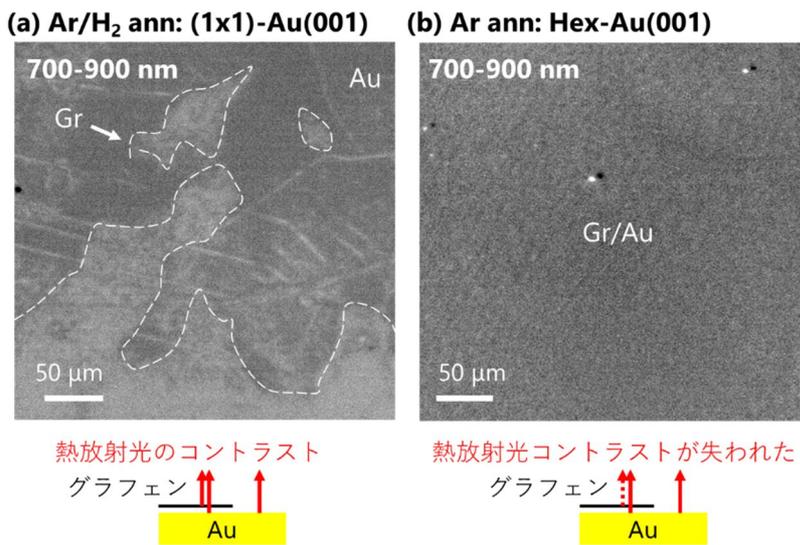


図5 .Au(100)基板上的のグラフェンの熱放射像。(a) 1x1-Au(100)構造上のグラフェン。熱放射コントラストが得られた。(b)Hex-Au(100)構造上のグラフェン。グラフェンがあるが熱放射コントラストは得られなかった。

があることはグラフェンの電子状態のみならずスピン状態を制御できる可能性を示すインパクトのある成果であると言える。具体的には、グラフェンと基板の間に Au をインターカレートさせた一連の系 (Graphene/Au/Ni や Graphene/Au/SiC など) において観察されてきた Rashba 型のスピン分裂がグラフェン/Hex-Au(001)系においても期待できる [D. Marchenko, et al., Nat. Commun. 3 1232 (2012)]。本研究で得られたエネルギーギャップも 100meV 程度の大きさであり、また、グラフェン/Au/SiC 系において見られたような Au6sp とグラフェンの軌道混成など電子状態は極めて類似している [D. Marchenko, et al., Appl. Phys. Lett. 108, 172405 (2016)]。また、これらの系における 100meV に達する巨大なスピン分裂の起源は明らかにされていない。よって、Graphene/Hex-Au(001)構造の電子状態及びスピン状態をスピン分解 ARPES 法などによってさらに詳細に解析することで、グラフェンと Au の界面が持つ電子・スピン状態の起源に迫ることが期待できる。これらはグラフェンをスピントロニクス材料として応用するために重要な基礎研究であり、今後の研究の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 TERASAWA Tomo-o, TAIRA Takanobu, OBATA Seiji, SAIKI Koichiro, YASUDA Satoshi, ASAOKA Hidehito	4. 巻 62
2. 論文標題 In-situ Optical Microscopy of Crystal Growth of Graphene Using Thermal Radiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 629 ~ 634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.62.629	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松永和也, 林直輝, 仲武昌史, 出田真一郎, 田中清尚, 田中慎一郎, 乗松航, 保田諭, 寺澤知潮, 伊藤孝寛
2. 発表標題 Hex-Au(100)超格子超格子グラフェンの角度分解光電子分光
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺澤知潮, 保田諭, 松永和也, 林直輝, 田中慎一郎, 乗松航, 伊藤孝寛, 町田真一, 朝岡秀人
2. 発表標題 Hex-Au(001)基板上のグラフェンのエネルギーギャップの起源
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomo-o Terasawa, Satoshi Yasuda, Naoki Hayashi, Wataru Norimatsu, Takahiro Ito, Shinichi Machida, Masahiro Yano, Koichiro Saiki, and Hidehito Asaoka
2. 発表標題 Band modification of graphene by periodic potential of Au (100) reconstructed surface
3. 学会等名 Graphene Week 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺澤知潮 保田諭 林直輝 乗松航 伊藤孝寛 町田真一 朝岡秀人
2. 発表標題 Au上グラフェンの電子バンド構造と熱放射光強度の関係
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺澤知潮 保田諭 林直輝 乗松航 伊藤孝寛 町田真一 朝岡秀人
2. 発表標題 Au(001)の再構成によるグラフェンの放射率の変調
3. 学会等名 表面真空学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------