

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750150

研究課題名(和文)酸化構造を鋳型としたグラフェン端の作製と評価

研究課題名(英文) Nanofabrication and electronic investigation of oxidized graphene edges

研究代表者

藤井 慎太郎 (Fujii, Shintaro)

東京工業大学・理工学研究科・流動研究員

研究者番号：70422558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェンの酸化反応とプローブ顕微鏡原子マニピュレーション技術を駆使してナノグラフェンのエッジ状態の作製し、その電子状態の解明を行った。酸化によりパイ電子ネットワークが分断された、ナノフラグメントの作製に成功した。約1-10nm程度のサイズのパイ電子ネットワークでは量子サイズ効果が顕著に現れ多彩な電子状態を示すことが確かめられた。また、2種類の典型的なエッジ構造に特徴的な電子状態の確認に成功した[AngewChem2012]。酸化点欠陥において、原子マニピュレーションにより、エッジ状態すなわち化学活性のON/OFFスイッチングが制御可能であることを見出した[ACS NANO2013]。

研究成果の概要(英文)：We investigated electronic properties of the edge state (i.e., localized non-bonding pi-state) in nano-sized graphene, which are prepared by chemical oxidation of graphene. Non-oxidized nanographene fragments surrounded by oxidized regions are present in the oxidized graphene sheets. The nanofragments of 1-10 nm in sizes indicate largely modulated pi-state depending on their edge-geometries (i.e., armchair or zigzag types) [AngewChem2012]. We succeeded in inducing on-off switching of the edge state for oxidized graphene-vacancy defects by scanning probe manipulation technique [ACS NANO2013]. This result can be basically understood by reversible change in the oxidized structures and the corresponding change in the sublattice symmetry around the defect site. This study provides fundamental guidance toward understanding how oxidized defect structures contribute to the unique electronic state of graphene oxide and its potential future applications in electronic devices.

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：グラフェン 電子状態 プローブ顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

ボール状炭素分子(フラーレン)、チューブ状炭素分子(炭素ナノチューブ)はその形状と多彩な電子状態から、ナノサイエンス・ナノテクノロジーにおける代表的なナノスケール炭素物質としての地位を占めている。最近ではグラファイトからシート状炭素分子(グラフェン)を引き剥がして得たサンプルにおいて、従来の2次元電子系とは異なった電子輸送特性が測定されたことを契機に [A. Geim and co-workers, Science, 306, 666, (2004)], グラフェンの電子状態の研究が国内外を問わず精力的に行われている。前述のフラーレンやナノチューブは閉じた電子ネットワークであるのに対して、グラフェンは開いたエッジ構造を有する電子ネットワークであるが、系のサイズがナノメートルになればエッジ状態と呼ばれる、ジグザグ端に局在した電子状態の発現が期待できる。このエッジ状態は化学反応の活性点としての特徴を持つとともに、局在スピンを有し多様な磁気特性を発現する。しかしながら、化学活性が高くエッジ状態がすぐに失活してしまう可能性や、原子レベルで整ってナノ構造の作製・評価が困難であるため、ナノグラフェンの特異なエッジ状態について、理論的には数多くの報告があるにもかかわらず、実験的な評価例は極めて少ない。これまで主に有機合成を用いたボトムアップ法や、半導体加工技術を用いたリソグラフィ法によりジグザグ端を有するナノグラフェンの作製が試みられてきたが、未だ達成されていない。

## 2. 研究の目的

ナノグラフェンでは端の存在により、エッジ状態と呼ばれる特異な電子状態が存在することが知られているが、(1) 高い化学的反応性によりエッジ状態がすぐに失活してしまう可能性や(2) その微小なナノ構造の作製・評価自体が困難であるため、エッジ状態の実験的証拠は極めて少ない。エッジ状態は炭素材料の触媒機能や磁気機能および劣化過程と深く関連しており、その実験的解明ができれば大きなインパクトが期待できる。本研究ではグラフェンの酸化反応とプローブ顕微鏡による原子マニピュレーション技術を駆使してナノグラフェンのエッジ状態の作製し、その電子状態を解明する。

## 3. 研究の方法

本研究ではグラフェンの酸化反応とプローブ顕微鏡による原子マニピュレーション技術を駆使してナノグラフェンのエッジ状態の作製し、その電子状態をプローブ顕微鏡高分解能観察から解明する。また、密度汎関数

を基礎とした、電子状態シミュレーションにより、理論的な理解を得る。

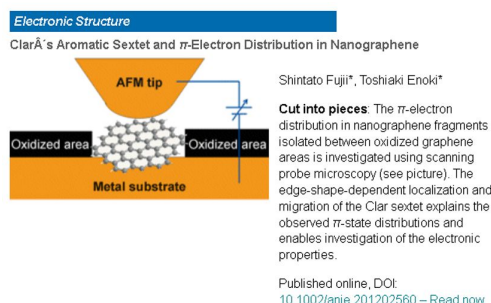
## 4. 研究成果

グラフェンの酸化によりパイ電子ネットワークが分断された、ナノフラグメントの作製に成功した。プローブ顕微鏡による高分解能トンネル電流評価から、約1-10nm程度のサイズの未酸化パイ電子ネットワークがパッチ状に存在することが確認された。ナノサイズパイ電子ネットワークでは端の存在により量子サイズ効果が顕著に現れ多彩な電子状態を示すことが確かめられた。また、2種類の典型的なエッジ構造に対応すると考えられる特徴的な電子状態の確認に成功した [AngewChem2012]。

酸化グラフェンを還元することで、酸素で修飾された面内欠陥構造を作製した。プローブ顕微鏡マニピュレーションにより、欠陥周りの局在電子状態(エッジ状態)がON/OFFスイッチング現象を示した。密度汎関数法に基づいた電子状態計算の結果を踏まえ、欠陥内酸素原子の結合様式の変化、すなわち酸化ジグザグ端周りの電子ネットワークのトポロジー変化に鋭敏に反応して局在電子状態(エッジ状態)のスイッチングが起こることが分かった。このことにより、グラフェン端の幾何学構造だけでなく、その化学修飾状態に特徴的な電子状態の実験的な解明に成功した [ACS NANO 2013]。

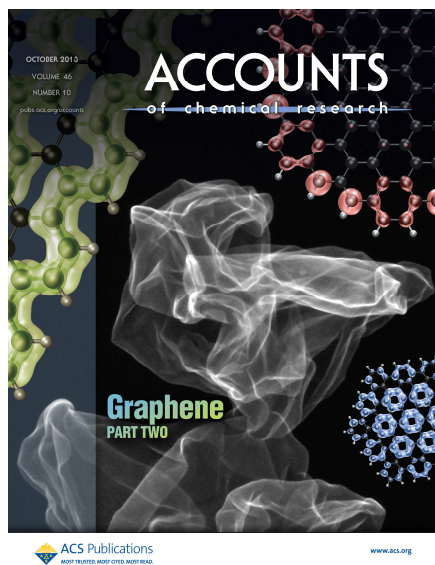
端構造に依存したナノグラフェンの電子分布のナノサイズ効果は、ゼクスレット則に基づいた、有限サイズ電子系の幾何学構造に由来すると考えることができるが、その電子分布をプローブ顕微鏡を用いて、原子・分子分解能で実験的に評価できることを新たに見出した論文 [AngewChem2012] は、hot paper に選ばれた(図1)。

図 1



化学と物理の立場から、ナノグラフェンの電子状態について述べた論文は[ACR2013]は、高く評価され、Cover picture に選ばれた(図2)。

図 2



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

M. Ziatdinov,\* **S. Fujii**,\* K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, T. Enoki,\* “Direct imaging of monovacancy-hydrogen complexes in single graphitic layer” **Phys. Rev. B**, (査読有), 89, (2014), DOI: 155405, dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.155405.

**S. Fujii**,\* T. Enoki,\* “Rearrangement of pi-Electron Network and Switching of Edge-Localized pi State in Reduced Graphene Oxide” **ACS NANO**, (査読有), 7, (2013), 11190–11199, DOI: 10.1021/nn404937z.

**S. Fujii**,\* T. Enoki,\* “Nanographene and graphene edge: electronic structure and nanofabrication” **Accounts of Chemical Research**, (査読有), 46, (2013), 2202–2210, DOI: 10.1021/ar300120y.

M. Ohtsuka, **S. Fujii**,\* M. Kiguchi, T. Enoki,\* “Electronic state of oxidized nanographene edge with atomically

sharp zigzag boundaries” **ACS NANO**, (査読有), 7, (2013), 6868–6874, DOI: 10.1021/nn402047a.

M. Ziatdinov,\* **S. Fujii**,\* K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, T. Enoki,\* “Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination” **Phys. Rev. B**, (査読有), 87, (2013), 115427, DOI: dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115427.

T. Enoki, **S. Fujii**, K. Takai, “Zigzag and armchair edges in graphene” **Carbon**, (査読有), 50, (2012), 3141–3145, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.10.004.

**S. Fujii**,\* T. Enoki,\* “Clar aromatic sextet and pi-electron distribution in nanographene” **Angew. Chem. Int. Ed.**, (査読有), 51, (2012), 7236–7241, DOI: 10.1002/anie.201202560.

〔学会発表〕(計 5 件)

**S. Fujii**, M. Ohtsuka, M. Kiguchi, T. Enoki, Recent Progress in Graphene research 2013 (RPGR2013) “Edge state at oxidized graphene boundaries” Tokyo, Japan, Sept. 10-12, 2013.

**藤井 慎太郎**, 榎 敏明、還元した酸化グラフェンのパイ電子分布、第6回分子科学討論会、東京、Sep. 18-21, 2012.

**藤井 慎太郎**, 榎 敏明、酸化グラフェン中のナノグラフェンを介しての電荷輸送、第59回応用物理関係連合講演会、早稲田大学、Mar. 15-18, 2012.

**藤井 慎太郎**, 榎 敏明、酸化グラフェン中のナノグラフェンを介しての電荷輸送、第5回分子科学討論会、札幌、Sep. 20-23, 2011.

**S. Fujii**, T. Enoki, Nanographene: Electronic structure and nanofabrication, Chinanano2011 (招待講演), Beijing, Sep. 7-9, 2011.

〔図書〕(計 1件)

藤井 慎太郎、カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、12-3、グラフェンの化学、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会編集 コロナ社 (2011).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

藤井 慎太郎 (Fujii, Shintaro)

東京工業大学・大学院理工学研究科・  
流動研究員

研究者番号：70422558

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし