

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25800191

研究課題名(和文) 走査プローブ法と伝導度測定によるグラフェンへのバンド・ギャップ誘起の研究

研究課題名(英文) Scanning Probe and Electronic Transport Studies of Band-gap Opening in Graphene

研究代表者

松井 朋裕 (Matsui, Tomohiro)

東京大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40466793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、グラフェンへのバンド・ギャップ誘起とそのメカニズムの解明を目標とし、原子/分子吸着の効果と、細孔によるグラフェン加工の効果調べた。前者では吸着子がグラフェンのカイラル対称性を破ることが期待されたが、バンド・ギャップ誘起を示す結果は得られなかった。一方、後者ではグラファイト表面にジグザグ端で囲まれた単原子層深さの六角形ナノピットを多数作成することに成功し、低温磁場中走査トンネル顕微・分光法により、ナノリボンでのエネルギーギャップ誘起の観測に成功した。また、グラフェンにおける量子ホール端状態とジグザグ端状態の関係を実空間で示すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：This project was started aiming to induce a band-gap to graphene and to elucidate the mechanism of it. Two methods were employed in this study, one is to adsorb atoms or molecules on graphene and the other is to engineer graphene by making nanopits. For the first method, though a band-gap is expected by breaking the chiral symmetry of graphene by adsorbate, any sign of band gap opening could be observed. For the latter method, on the other hand, we succeeded to make hexagonal nanopits with zigzag edges and monatomic depth. By using a scanning tunneling microscopy and spectroscopy techniques at low temperatures, band gap opening in graphene nanoribbon were observed. In addition, the relation between quantum hall edge state and zigzag edge state in graphene were shown clearly in real space.

研究分野：低温電子物性

キーワード：グラフェン 走査トンネル顕微・分光法 電気伝導特性 バンド・ギャップ

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素原子がハニカム構造をなして強く結合した2次元シートであり、そのバンド構造は電荷中性点であるディラック点で線形に交わるため、グラフェン中の準粒子は相対論的な効果を持つ質量ゼロのディラック粒子として振る舞い、半整数量子ホール効果をはじめとした興味深い物性を示す。同時に、グラフェンは非常に高い結晶性をもち、機械的に強く、しなやかであることに加えて、室温・大気中においても高い移動度を示し、ゲート電圧によって電荷密度を大きく操作できるので、将来のデバイス素材としても注目を集める物質である。そのためグラフェンは、その実験的な発見以降、爆発的に研究が進められ、本研究開始当初にもその基本的な物性の多くが実験的に明らかにされつつあった。しかしその一方で、グラフェンの実験的研究において、現在に至るまで十分な理解と制御に至っていない課題もある。グラフェンへのバンド・ギャップ誘起と、グラフェン端状態の解明は、その代表例である。

グラフェンはバンド構造にエネルギー・ギャップを持たないため、高い消光比が得られないという電気デバイスとしては致命的な欠点ももつ。そこでグラフェンにギャップを誘起する方法が様々に提案され研究されてきた。例えば、グラフェンをリボン状や量子ドットに成形して量子的な閉じ込めを利用する方法、基板との相互作用や微細加工を通して周期的なポテンシャル変調を与える方法、周期的に欠陥を作成する方法、あるいは歪みを与えて生じる擬磁場を利用する方法などである。ここでグラフェンがギャップを持たないことの本質は、近接原子間の飛び移りが同等に扱える bipartite と呼ばれる性質と、それによるカイラル対称性にある。グラフェンのカイラル対称性を破ることでバンド・ギャップを誘起することができれば、それは質量ゼロのディラック粒子から質量をもった核子を励起することにも対応し、量子電磁力学との対応からも興味深い。

一方グラフェンには、そのハニカム構造を反映して、ジグザグ型とアームチェア型の2種類の端構造が存在し、このうちジグザグ端には端に局在した電子状態、すなわちジグザグ端状態(zz-ES)ができるが、アームチェア端にはできないことが知られている。さらにジグザグ端で挟まれたナリボンでは、片方の端内ではスピンの強磁性的な端間では反強磁性的な相互作用を持つことが理論的に提案されてきた。グラフェンへのバンド・ギャップ誘起のためにグラフェンをリボン状や量子ドットに加工したり、細孔を開ける場合には、こうした端状態の影響が無視できなくなる。しかしジグザグ構造の端を、原子スケールで選択的に作成するのは容易ではなく、こうしたスピン偏極ジグザグ端状態を示す決定的な実験的研究はまだない。

本研究開始前までも我々は、原子・分子修飾によるグラフェンのカイラル対称性の破れと、それに伴うバンドギャップ誘起の可能性に着目して研究を進めてきていた。特に希ガス原子はグラフェンの母物質であるグラファイトのハニカム格

子上で($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造で吸着すると考えられており、その場合グラフェンのカイラル対称性が破れている期待がある。本研究課題開始前までには以下のような実験結果を得ていた。

(1) グラファイト表面上2次元Kr固体のSTM/S観測

Kr原子は、グラファイト/グラフェン表面に物理吸着し、($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造を整合相として形成する最大の希ガス原子と考えられている。グラファイト上に2次元Kr固体を作成し、その走査トンネル顕微/分光(STM/S)測定を行ったところ、Kr原子がグラファイトのハニカム格子の中心に吸着し、確かに($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°構造をなすことを実空間で明確に示すことに成功した。加えてトンネル分光測定ではフェルミエネルギーでの状態密度の落ち込みが観測され、Kr吸着によるギャップ誘起を示唆する結果が得られた。

(2) SiCグラフェンへのKr原子吸着のSTM/S観測

グラファイト上への2次元Kr固体作成と同様にして、SiC結晶のSi面にエピタキシャル成長して得られたSiCグラフェン上に2次元Kr固体の作成を試みた。しかしグラファイト表面とは異なり、Kr原子はSiCグラフェン上には吸着せず、グラフェンと基板との間にインタカレートすることを示唆する結果が得られた。またトンネル分光からはKr原子によってグラフェンへの電子ドープを示唆するディラック点のシフトが観測された。

(3) Kr原子吸着による劈開グラフェンの電気伝導特性の変化

グラファイトを劈開して得られる劈開グラフェンに対してKr原子を吸着させ、電気伝導特性の吸着量や温度への依存性の測定を試みた。しかし、Kr吸着に伴う伝導度の変化は観測されなかった。事前の研究から、酸素分子吸着による劈開グラフェンへのホールドープは観測されていたことから、グラフェン表面が吸着子に対して露出していることは確認できる。それでも伝導度に変化が見られなかったのは、Kr原子が一様な吸着膜を作るほどには表面が清浄でなかった可能性や、基板の凹凸や不純物によってKr原子の効果が覆い隠されている可能性、そもそもKr原子がグラフェンのカイラル対称性を破るだけの大きな効果を持たない可能性が考えられた。

2. 研究の目的

こうした背景のもと、本研究はグラフェンへのバンド・ギャップ誘起とそのメカニズムの解明を目的として開始した。そのために、原子・分子吸着によるバンド・ギャップ誘起と、細孔列によるグラフェンの物性制御(バンド・ギャップ誘起とスピン偏極端状態)に注目して研究を進めた。

まずはカイラル対称性を破ることによるバンド・ギャップ誘起の可能性を検証するために、原子

あるいは分子を $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造で吸着させることによるグラフェンの物性変化を調べた。このときグラフェンではふたつの副格子の同等性が破れ、一様なケクレ構造が実現すると期待される。このケクレ構造は、2次元系におけるパイルス歪みに対応しているので、ケクレ構造に伴うバンド・ギャップ形成は2次元系におけるパイルス型の金属-絶縁体転移としても理解できる。実際、Li原子を $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ 構造で吸着させたグラフェンのバンド構造ではおよそ0.4 eVのバンド・ギャップが計算されている【Phys. Rev. B **79**, 045417 (2009)】。

一方で、グラフェンに多数の細孔を開けることによるバンド・ギャップ誘起の可能性も検証する。細孔を周期的に開けることで、グラフェンの対称性を破ると共に、細孔間への電子の閉じ込めによるギャップ誘起も期待できる。加えて、細孔端がジグザグ構造であれば、グラフェンのハニカム構造に特有のスピン偏極ジグザグ端状態の研究に発展する期待もある。

3. 研究の方法

研究にはSTM/S測定と電気伝導度測定を併用する。前者は原子スケールにおよぶ局所的な電子状態を測定するのに対して、後者は試料全域の物性を反映する。そのため両者を組み合わせることで、試料の物性を微視的な視点から巨視的な視点までを包括して研究することが可能となる。

STM/S測定のためには、我々が独自に開発した「超低温走査トンネル顕微鏡(ULT-STM)」を用いる。これは希釈冷凍機、超伝導マグネット、超高真空チャンバーを備え、30 mKの超低温、13 Tの高磁場、 10^{-8} Pa以下の超高真空という多重極限環境下での実験が可能なSTM装置である。超高真空チャンバーには加熱ステージなど表面処理の装置と共に、およそ30 Kまで冷却可能な予冷ステージも備えているため、超高真空中で清浄化したグラフェン上にKr固体など低温で安定な2次元固体結晶を作成し、in-situで超低温度のSTM/S測定ステージに搬送することができる。

一方、電気伝導度測定のためには吸着ガスを精密にコントロールできる専用のセルを作成した。これまでの研究の多くは、吸着量をグラフェンに対するガスの曝露時間で制御しているが、本研究ではグラフェン試料の隣に32 m²の吸着表面積をもつグラファイトを用意し、それに対して吸着ガスを測り入れることで、吸着面密度を精密にコントロールした。加えて、基板表面の清浄度を保つため、グラフェンへの電極付けには顕微鏡下でインジウムを溶かしつける技術を取り入れている。この方法はフォトリソグラフィーなどの従来の微細加工と異なり、試料を溶剤で汚すことなく電極付けができるので、グラフェン表面を極力清浄に保つことができる。

4. 研究成果

本研究開始前までに、Kr原子吸着によるグラファイトやグラフェンの物性変化を、STM/Sによる原子スケールにおよぶ局所的な測定と、電気伝導度による巨視的な測定から行ってきたが、両者の結果は必ずしも整合するものではなかった。こうした実験結果を包括的に理解するためには、同じ試料を同じ環境下で測定する必要がある。そこで当初の研究計画では、STM、原子間力顕微鏡(AFM)、電気伝導度測定の機能を併せ持った新しい走査プローブ顕微鏡(SPM)を導入することも計画のひとつに考えていた。しかし後述するように、研究の進捗に応じて、グラフェン/グラファイトへの細孔作成が予想以上にうまく進み、その試料に付いて多くの重要な知見を得る可能性を得たため、新しいSPM装置の建設は後回しとし、細孔試料についての研究を続けた。

(1) Kr原子吸着による劈開グラフェンの電気伝導特性変化

Kr原子吸着が劈開グラフェンに及ぼす物性変化を、電気伝導特性から測定した。本研究課題開始前の実験ではグラフェンの伝導特性にKrの効果は見られなかったが、本研究において、測定の精度を上げ、吸着量を大きく変化させたところ、Kr吸着による電子ドープを示唆する結果が得られた。この電子ドープの振る舞いはSTM/S測定の結果とも符合している。ところが、こうした振る舞いは試料依存性が大きいことが分かった。

この原因として、吸着子による物性変化を観測するには、グラフェンを支える基盤の凹凸や不純物などの影響が無視できないことが考えられる。実際、SiCグラフェンを用いたSTM/S実験においても、Kr原子は表面に吸着するのではなく、グラフェンと基板との間に潜り込む様子が観測されている。そこで、それらの影響をできるだけ排除するため、1 μm幅のマイクロ溝を表面に多数微細加工したSiO₂/n-Si基板上にグラファイトを劈開することで浮遊(suspended)グラフェン試料を作成した(図1)。その結果、基板由来のキャリアドープが少なく、より移動度の高いグラフェン試料を得ることができた。Kr原子がグラフェンに対

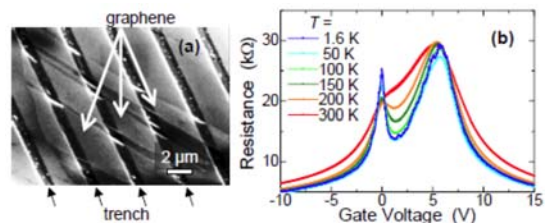


図1:(a)溝を作成したSiO₂/n-Si基板上に劈開して作成したグラフェンの走査電子顕微鏡像。(b)基板上の溝をまたぐように作成されたグラフェンの抵抗のゲート電圧依存性。基板から浮いた部分と基板に支えられた部分に対応する2つのピーク構造が観測される。

してバンド・ギャップ誘起などの影響を及ぼしうるのであれば、こうした浮遊グラフェンを用いることで、より明瞭にそうした効果を確認できると期待される。

ところが、この浮遊グラフェンを用いても、Kr 原子吸着によるグラフェンの物性変化を観測することはできなかった。

こうした一連の実験により、Kr 原子はグラフェンの電気伝導特性に影響を及ぼさないか、及ぼしてもその効果はごくわずかであることが分かった。

(2) 亜酸化窒素 N_2O 吸着による劈開グラフェンの電気伝導特性変化

原子/分子吸着によるカイラル対称性の破れとバンド・ギャップ誘起を実現するには、希ガスである Kr 原子では不十分であることが分かった。そこで、永久電気双極子モーメントをもつ極性分子である亜酸化窒素(N_2O)を吸着子として、同様の測定を試みた。しかし、 N_2O でもグラフェンの物性変化は測定されなかった。

以上の実験より、原子/分子吸着によってグラフェンのカイラル対称性を破り、バンド・ギャップを誘起することは当面、現実的な目標ではないことが分かった。

(3) グラファイト表面へのジグザグ六角形ナノピットの作成と、その端状態の観測

多数の細孔をあけたグラフェンでは、バンド・ギャップ誘起と共に、細孔端においてはグラフェン端状態の研究が期待される。我々はグラファイトを高温下で水素プラズマに曝すことで、直進性のよいジグザグ端で囲まれた六角形ナノピットを多数作成することに成功した。図 2 に示すように、ピットは単原子層の深さ(0.335 nm)をもち、端周辺の原子配列から、ほぼ選択的にジグザグ端で構成されていることが分かる。実際、ピット端を横断するように取得したトンネル分光では、 zz -ES をフェルミエネルギー近傍の状態密度ピークとして観測した(図 2(c))。

このように水素プラズマによるエッチングでジグザグ六角形ナノピットが作成されることは、これまでも報告されていたが、その深さや形成条件、ナノピット端における電子状態については分かっていなかった。本研究は、ジグザグ六角形ナノピット端の電子状態について初めて明らかにしたものである。

加えて我々は単原子層深さのナノピット形成に注目し、その形成条件のナノピット作成時の温度(T_{max} (°C))、水素プラズマ作成の高周波パワー(P_{RF} (W))、水素プラズマへの曝露時間(t (min.))への依存性を詳細に調べた。

図 3 に様々な T_{max} におけるエッチング表面の STM 像を示すように、水素プラズマによるエッチングは T_{max} が 500 °C のとき最も活発で、200 °C 以下の低温または 700 °C 以上の高温では反応は進まないことがわかった。これは、低温では反応に必要な熱エネルギーが足りなく、高温では反応の主生成物である CH_4 が不安定になったり、

熱エネルギーが大きすぎるために水素がグラファイトに吸着できないためと考えられる。また図からも明らかなように、500 °C を境として低温では不定形のナノピットが、高温では六角形ナノピットが形成されることがわかった。これは水素プラズマによるエッチングの過程で、ナノピットの核となる点欠陥や小さな不定形ナノピットを作成する成分と、異方性エッチングに寄与する成分が存在することを示唆している。これまでの知見から、前者は原子状水素で、後者は水素イオンであると考

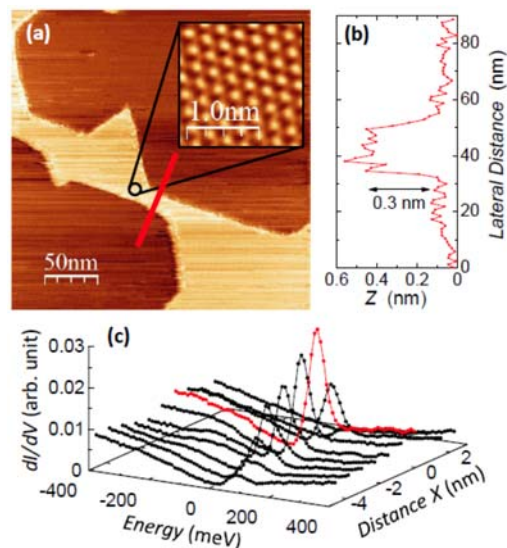


図 2: (a) 水素プラズマで異方性エッチングしたグラファイト表面の STM 像。幅 25 nm 程度のナノリボンが形成されているのがわかる。挿入図の原子配列から、リボンの端がジグザグ方向を向いていることが分かる。(b) (a)中の赤線に沿ったライン・プロファイル。ステップ高はグラファイトの単原子層の厚みと一致している。(c) ナノリボンの端近傍で取得したトンネル分光。ジグザグ端の位置($x = 0$)では、ゼロエネルギー近傍に鋭いピークが現れる(赤いスペクトル)。このピーク構造は、端からテラス方向に向かって数 nm に渡り徐々に減衰するが、反対方向には端を通り過ぎると急速に減衰する。

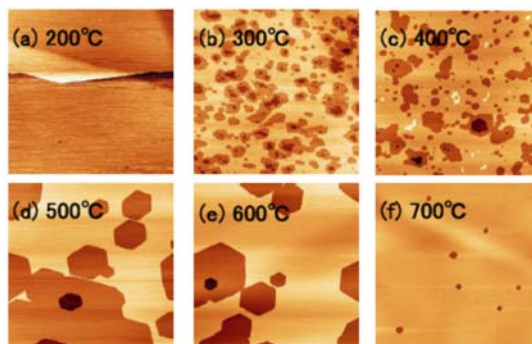


図 3: 様々な温度で水素プラズマ・エッチングしたグラファイト表面の STM 像。図は全て $1 \mu m \times 1 \mu m$ 。高温で水素プラズマに曝すことで、単原子層深さのナノピットが作成されるが、その形状は 450 °C 以下では不定形、500 °C 以上では六角形となる。

えられる。一方、 P_{RF} を大きくして原子状水素の密度を高くすると反応核の数が増え、同時に深さ方向の反応性も増すことが分かった。ただ、水素イオンの密度も同様に増えるので、最大ナノピット系 D_{max} はそれほど変わらない。また、 t を長くすると、最表面のグラフェン面積が単調減少して D_{max} は概ね直線的に増加するが、次のグラフェン層のナノピット形成までには、一定のタイムラグがあることが分かった。

このように、水素プラズマによる異方性エッチングの制御を STM を使って原子レベルで評価した実験は本研究が初めてである。

(4) ジグザグ・ナノリボンの状態密度

上述のようにして作成したジグザグ六角形ナノピットで挟まれた領域には、図 2(a) に示すように、ジグザグ構造を端に持つナノリボンを得ることができる。これまで原子スケールで制御された端構造をもつナノリボンを得ることは困難であったが、水素プラズマによるエッチングによって、様々な長さ、幅のジグザグ・ナノリボンを得ることが可能になった。このナノリボンはグラファイト上に多数得ることができるので、測定の実験性を上げることも容易である。

本研究では、こうして得られたジグザグ・ナノリボンの電子状態を測定した。図 4 は幅 18 nm のジグザグ・ナノリボンを横切って測定した電子状態密度である。リボン端では zz -ES が観測されるが、そのエネルギーは約 20 mV 異なっている。一方、リボン内ではフェルミエネルギー周辺の状態密度が落ち込んでいる様子が観測された。これはグラフェン層へのギャップ誘起を示唆している。ナノリボン端における zz -ES のスピン偏極の可能性や、リボン幅に対するエネルギー・ギャップ依存性は今後の研究課題である。

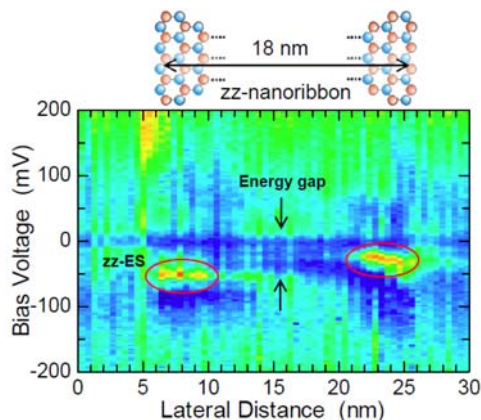


図 4: グラファイト表面上のジグザグ六角形ナノピットで挟まれた領域に得られた 18 nm 幅のジグザグ・ナノリボンを垂直に横切るライン上で得られた状態密度 ($T = 4.7$ K)。リボンの端ではジグザグ端状態が得られるが(赤丸)、リボン内部ではフェルミエネルギー近傍で約 60 mV のエネルギー幅に渡って状態密度が落ち込んでいる。

(5) ジグザグ端状態と量子ホール端状態

通常の量子ホール系では、磁場中ランダウ準位(LL)のエネルギーは試料の端近傍でシフトして量子ホール端状態(QH-ES)を形成する。しかし、グラフェンの最低ランダウ準位(LL0)は電荷中性点に位置するので、試料の端までゼロエネルギーに止まると予想される。ところがジグザグ端の場合、 zz -ES がゼロエネルギーに存在するので、端ごく近傍での LL0 との関係は必ずしも自明ではない。理論研究によれば、LL0 状態は、アームチェア端に近づくとも電荷密度が単調減少するが、ジグザグ端の場合一旦減少した後、再び増加して zz -ES となること、それらの空間変化は磁気長で規格化されることなどが予測されている。そこで、水素プラズマエッチング法でグラファイト表面に作成した六角形ナノピットのジグザグ端の近傍で低温磁場中の STS 観測を行い、この問題を実験的に調べた。

図 5(a) で示したジグザグ端を横切るライン上でトンネル分光測定した局所状態密度を図 5(c) に示す。グラファイトの場合の最低ランダウ準位は LL0,-1 とふたつのランダウ指数が縮退しているが、これは図中 30 meV 付近に観測されており、その電荷密度は、端に向かって減衰した後、再び増加している様子が観測された。一方、それ以外の LL には端近傍での状態密度の再増加は見られず、指数が大きい程、より短い長さスケールで端に向かって減衰している。その結果、図中に点線で示したような扇形のコントラストが得られる。複数の磁場下で測定したところ、理論予測と同様、これらの減衰長は磁気長で規格化できることが確認された。ただし、この場合、 zz -ES (図中赤丸) が -25 mV と LL0,-1 とは異なるエネルギーに位置している。本来同じゼロエネルギーを持つはずの zz -ES と LL0,-1 が異なるエネルギーに現れること、それでもなお、LL0,-1 は端に向けて reentrant な振る舞いを示すことの原因は今のと

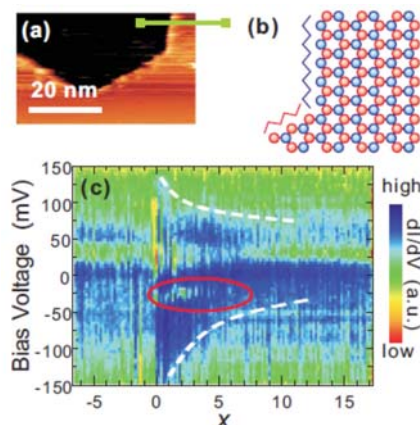


図 5: グラファイト表面に作成したナノピットのジグザグ端の STM 像(a)と、その原子配列(b) ($T = 4.7$ K, $B = 4$ T)。(c)ジグザグ端を垂直に横断する直線((a)の緑線: x軸)上で測定した局所状態密度のカラーマップ。赤丸は zz -ES で、ランダウ準位(右側の明るい横縞)は白い破線領域より端に近づくとも減衰する。横軸はエッジの位置をゼロとした。

ころ不明である。本研究はグラファイト上のグラフェン層での測定であり、下地グラフェンとの相互作用が結果にどのように関係しているかは、今後の研究課題である。

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)

[学会発表] (計 17 件)

- ① 松井朋裕、STS Studies of Zigzag Edge State and Quantum-Hall Edge States at Graphite Surfaces, Physics of bulk-edge correspondence and its universality (BEC+U) – From solid state physics to cold atoms, 2015 年 9 月 27-29 日、筑波大学東京キャンパス文京校舎 (東京都文京区).
- ② 松井朋裕、STS studies of graphite and graphene exposed to Kr atoms, The Fudan-Todai-Yonsei Joint Workshop 2015, 2015 年 1 月 31 日、ソウル (韓国).
- ③ 松井朋裕、J. R. Bindel、中山和貴、日比野浩、福山寛、STM/S and Electronic Transport Studies of Kr atoms adsorbed on Graphene, 2014 年 11 月 2-6 日、島根県立産業交流会館 (島根県松江市).
- ④ 松井朋裕、Intercalation of Kr atoms into Graphene on SiC(0001), Trends in Nano-Technology (TNT2013), 2013 年 9 月 9-13 日、セビージャ(スペイン).
- ⑤ 松井朋裕、中山和貴、福山寛、Transport Properties of Graphene Decorated with Oxygen Molecules, Trends in Nano-Technology (TNT2013), 2013 年 9 月 9-13 日、セビージャ(スペイン).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 朋裕 (MATSUI, Tomohiro)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号 : 40466793