

機関番号：11301  
 研究種目：研究活動スタート支援  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21840009  
 研究課題名（和文） 超高分解能角度分解光電子分光によるグラフェンのバンド構造制御の研究  
 研究課題名（英文） Band structure controlling of graphene studied by ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy  
 研究代表者  
 菅原 克明 (KATSUAKI SUGAWARA)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
 研究者番号：70547306

## 研究成果の概要（和文）：

近年、様々な興味深い物理特性を示すグラフェン(単層グラファイト)の研究が盛んに行われている。しかしながら、その微細電子構造や積層数の変化に伴う電子構造について未だ明らかされていない。そこで、SiC上に育成されたグラフェンの電子構造を明らかにする目的で高分解能角度分解光電子分光を行った。その結果、単層・2層グラフェンともに理想的な電子構造とは異なること構造であることを明らかにするとともに、その原因がSiCとグラフェン間に存在するバッファ層であることが示唆される。

## 研究成果の概要（英文）：

Recently, monolayer graphite (graphene) have attracted much attention because it shows various interesting physical properties. However, the detailed electronic responsible for the anomalous physical properties in graphene depended the number of layers has not been well understood yet. To elucidate the anomalous physical properties of graphene, we have performed high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) of monolayer and bilayer graphene on SiC(0001). We clearly observed the band structure deviated from ideal graphene on both monolayer and bilayer graphene growth on SiC(0001). These experimental results are explained in terms of the buffer layer.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,090,000	327,000	1,417,000
2010年度	990,000	297,000	1,287,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,080,000	624,000	2,704,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：物性実験、ナノ材料、表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

近年、炭素原子のみで構成されたグラフェン(単層グラファイト)において、キャリアの有効質量がゼロであるとともに特異な量子

現象が報告された結果、グラフェンのみならずグラファイト(多層グラフェン)も新たなデバイスとして応用が期待され、世界中で爆発的に研究が行われている。ただし、グラフ

エンをデバイスへ応用させるためには、グラフェンのバンド構造、特にフェルミ準位近傍の微細電子構造を実験的に解明する必要がある。また、グラフェンの電子構造の研究のみならず、バンド構造におけるバンド間ギャップの生成等のバンド構造制御に関する研究もまた未だ進んでいない。その原因は単層グラフェンの作成の困難さとその電子構造の実験的な理解の不十分さにある。これまで興味深い物理現象が報告された際のグラフェンの作成方法は、グラファイトを何度も剥がし、一部分残った単層グラフェンを測定してきた。しかしながら、この作成方法は必ずしも単層が作成されるわけではなく、グラフェンの積層数を制御する方法は確立していない。さらに、何層積層されているのかを瞬時に判断することが非常に難しく、デバイスへの応用に不適當な手法と認識されている。ゆえに、剥がして作成する方法とは異なる手法を確立することができれば、角度分解光電子分光法を用いることによって、グラフェンの電子構造の統一的な理解が可能と考えられるとともに、グラフェンのデバイス応用の可能性も考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、デバイスへの応用が期待されているグラフェン(単層グラファイト)を従来の剥離法とは異なるエピタキシャル成長法(ワイドギャップ半導体 SiC の熱分解法)を用いて薄膜作成を行い、バンド構造を直接観測することが可能な角度分解光電子分光を用いて、SiC 上に育成した単層・2層グラフェンのフェルミ準位近傍微細電子構造の解明を行うとともに、アルカリ金属を用いた電子構造制御を目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究で使用するグラフェンの作成は半導体 SiC 基板を Ar ガス雰囲気中で加熱する熱分解法によって作成する。この手法を用いることにより、剥がして作成されるグラフェンよりも大面積のグラフェンの作成が可能である。さらに、積層数の制御は SiC の加熱処理の精密な温度制御によって行う事ができる。しかしながら、グラフェンの積層数は目視で判断することは不可能なため、角度分解光電子分光によるバンド分散形状から判断する必要がある。よって、作成した試料を大気に曝す事がないよう、独自に建設したグラフェン作成用試料作成装置と光電子分光装置を連結させる(図 1)。また、SiC 上に作成されたグラフェンと SiC 間の影響を取り除くために、SiC 上に水素原子を蒸着させることにより、SiC 基板表面の水素終端化を行う。作成されたグラフェンを用いて、電子構造を直接決定できる角度分解光電子分光によ

てグラフェンの微細電子構造の研究を行った。

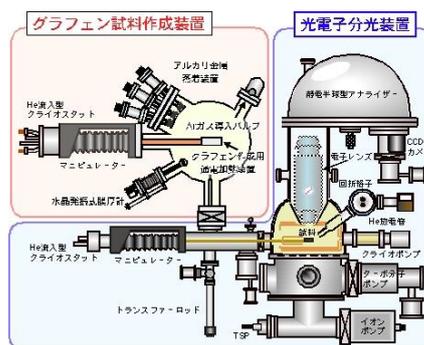


図 1 : グラフェン試料作成装置と高分解能角度分解光電子分光装置の模式図

## 4. 研究成果

まず、良質なグラフェンの育成が可能なるグラフェン試料育成装置の建設・改良を行った(図 1)。グラフェン試料育成装置は高真空または高圧でグラフェンを育成することができる装置となっており、真空度は  $1.0 \times 10^{-8}$  Torr である。また、Ar ガスを用いることで装置内を約 0.2MPa の高圧環境を実現できる。さらに、この装置を改良することによって、アルカリ金属等の他原子を超高真空中で蒸着ができるような装置となるよう設計がなされている。この装置を用いることによって、高圧下で育成された単層または2層グラフェンを作成する事に成功した。また、原子間力顕微鏡を用いることによって、非常に幅の広いグラフェンが育成されていることを確認した。作成した単層・2層グラフェンの電子構造を明らかにするために、角度分解光電子分光を行った。その結果、SiC 上に作成された単層グラフェンは理想的なグラフェンに近い線形分散的なディラック電子状態を形成していることを超高分解能角度分解光電子分光装置に

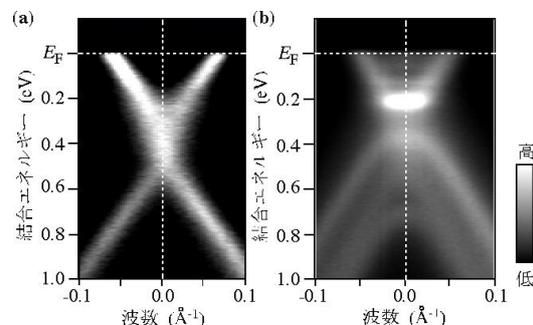


図 2 : K 点周辺で測定した (a) 単層グラフェンと (b) 2層グラフェンの角度分解光電子スペクトルの強度プロット。

よって明らかにした (図 2)。しかしながら、SiC 上のグラフェンは理想的なグラフェンでは予想されないバンド間ギャップと基板からの電子ドーピング効果を単層・2層グラフェンともに形成している事を明らかにした。これまで、育成されたグラフェンと SiC 基板間にグラフェンに類似した結晶構造を持つバッファ層も形成することが知られている。このバッファ層構造は一部の炭素が SiC と共有結合を形成しているため、グラフェンで現れるディラックは形成されないことが理論的に報告されている。したがって、このバッファ層構造の存在が本来予想されるグラフェンの電子構造に変調を与えている可能性が考えられる。

そこで、SiC 上で育成されたグラフェンへのバッファ層の影響を明らかにするために、バッファ層のグラフェン化を試みた。バッファ層をグラフェン化する方法の一つに、SiC 表面に水素原子を蒸着させ、水素終端化する方法がある。そこで、水素終端化を行うための真空槽を建設し、SiC 上の水素終端化を試みた。その結果、SiC 上で育成されたバッファ層をもつグラフェンがバッファ層を持たない 2 層グラフェンに変化することを光電子分光によって明らかするとともに、電子ドーピング効果のない、より理想的な電子構造をもつことを明らかにした (図 3(a))。この結果から、これまで観測されていた電子ドーピングの効果は、バッファ層からの影響である事を本研究によって突き止めた。ただし、この結果から 2 層グラフェンにバンド間ギャップがあるか明確に示す事が出来なかった。そこで、作成された 2 層グラフェンにアルカリ金属のカリウムを蒸着することによって、バンド間ギャップの制御に成功し、300meV 以上の大きなバンド間ギャップを形成する事を明らかにする (図 3(b)) とともに、カリウムを蒸着していない 2 層グラフェンでも僅かながらのバンド間ギャップを形成していることを、バンド間ギャップと K 蒸着量依存性から見出した。この結果

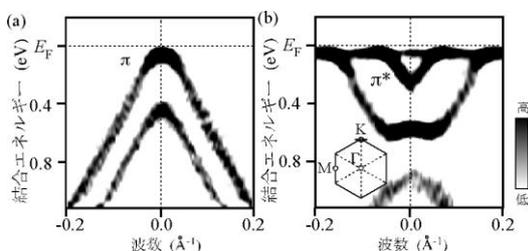


図 3 : K 点周辺で測定した (a) 水素終端した 2 層グラフェンと (b) K を蒸着させた 2 層グラフェンの角度分解光電子スペクトルの強度プロット。

から SiC 上に育成された 2 層グラフェンもまたナローギャップ半導体の性質を持つ可能性を示している。

今後、SiC 上に育成されたグラフェンのバンド構造制御を、他原子吸着法または異なる方法で電子構造の制御を行い、デバイス応用に向けた研究を進める必要がある。さらに積層数に依存したディラック粒子の形成が近年報告されており、水素終端グラフェンの積層数制御からディラック粒子形成過程を明らかにする必要がある。また、グラフェンは他原子を層間に挿入することが可能であるため (グラファイト層間化合物)、グラフェンの積層数を制御した 2 層グラフェン層間化合物の育成を試み、Li イオンバッテリーの負極材への応用研究を展開して行きたいと考えている。

## 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 5 件)

- ① K. Sugawara, T. Sato, K. Kanetani, T. Takahashi, Semiconductor-Metal Transition and Band-Gap Tuning in Quasi-Free-Standing Epitaxial Bilayer Graphene on SiC, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 80, 2011, 024705
- ② 菅原克明, 佐藤宇史, 高橋隆, C<sub>6</sub>Ca の層間電子超伝導, 日本物理学会誌, 査読有, 第 65 巻, 第 4 号, 2010, 256

[学会発表] (計 11 件)

- ① K. Sugawara, Electronic structure of graphene/SiC(0001) studied by high-resolution angle-resolved photoemission spectroscopy, Graphene Tokyo 2009, 2009 年, 7 月 25 日, 東京大学
- ② K. Sugawara, Electronic structure of C<sub>6</sub>Ca studied by ultrahigh-resolution angle-resolved photoemission, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2009 年 9 月 8 日, 京王プラザホテル
- ③ 菅原克明, グラフェンの高品質化と高分解能 ARPES, 日本物理学会 秋季大会, 2009 年 9 月 27 日, 熊本大学
- ④ 菅原克明, SiC 表面に作成したグラフェンの高分解能 ARPES, 物性研究所短期研究会, 2009 年, 10 月 24 日, 東京大学物性研究所
- ⑤ 菅原克明, SiC 上のグラフェンの高分解能 ARPES, 第 2 回九大グラフェン研究会, 2010 年 1 月 29 日, 九州大学
- ⑥ 菅原克明, Li ドープグラフェン/SiC の高分解能 ARPES, 日本物理学会 第 65 回年次

- 大会、2010年3月21日、岡山大学
- ⑦ 菅原克明、SiC上グラフェンの光電子分光ARPES、日本物理学会 第65回年次大会、2010年3月22日、岡山大学
  - ⑧ K. Sugawara、ARPES studies of monolayer bilayer graphene on SiC、graphene workshop in Tsukuba 2011、2010年3月22日、NIMS
  - ⑨ K. Sugawara、Electronic structure of Li-doped graphene on SiC(0001) studied by high-resolution ARPES、Recent Advances in Graphene and Related Materials、2010年8月3日、Hotel Novotel Singapore Clarke Quay, Singapore
  - ⑩ 菅原克明、水素終端したSiC上の2層グラフェンの高分解能ARPES、日本物理学会 秋季大会、2010年9月23日、大阪府立大学
  - ⑪ 菅原克明、Kドーピングした2層グラフェン/H-SiCの高分解能ARPES、日本物理学会 第66回年次大会、2011年3月28日、新潟大学

[図書] (計1件)

菅原克明、佐藤宇史、高橋隆、シーエムシー出版、グラフェンの機能と応用展望、2009、102-109

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅原 克明 (KATSUAKI SUGAWARA)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：70547306