

## 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：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390074

研究課題名(和文) 平坦なグラファイト表面における無磁場下でのランダウ準位の発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Origin of the Landau levels generation at the flat graphite surfaces without external magnetic fields

研究代表者

近藤 剛弘 (Kondo, Takahiro)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：70373305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究目的であった平坦なグラファイト表面における無磁場下でのランダウ準位の発生メカニズムについて新しい実験結果を得て解明に至りました。具体的には、窒素原子をドーピングしたグラファイトの原子レベルで平坦な表面において、無磁場下にもかかわらず約100テスラもの超高磁場を2層グラフェンに垂直に印加した場合に相当するランダウ準位が出現すること、及びこれがドメインモデルというモデルで理解できることを明らかにしました。

研究成果の概要(英文)：Under perpendicular external magnetic fields, two-dimensional carriers exhibit Landau levels (LLs). However, it has recently been reported that LLs have been observed on graphene and graphite surfaces without external magnetic fields being applied. These anomalous LLs have been ascribed primarily to a strain of graphene sheets, leading to in-plane hopping modulation of electrons. Here, we have observed the LLs of massive Dirac fermions on atomically flat areas of a nitrogen-doped graphite surface in the absence of external magnetic fields. The corresponding magnetic fields were estimated to be as much as approximately 100 T. The generation of the LLs at the area with negligible strain can be explained by inequivalent hopping of electrons that takes place at the perimeter of high-potential domains surrounded by positively charged substituted graphitic-nitrogen atoms.

研究分野：表面界面物性

キーワード：グラファイト グラフェン ランダウ準位 走査トンネル分光 擬磁場

## 1. 研究開始当初の背景

グラファイトは $\pi$ 共役系と呼ばれる2次元電子状態を構築しており、この $\pi$ 共役系の並び方や乱れ具合によって材料の物性が大きく変化することが明らかとなっています。実際、我々はこれまでグラファイト表面への白金原子の堆積[1]、炭素欠損の導入[2]、窒素ドーパントの導入[3]、カリウム原子のドーピング[4]が、それぞれグラファイト表面のフェルミエネルギー近傍の電子状態を変調部位から数ナノメートルにわたる広範囲にわたって大きく変化させることを、走査トンネル顕微鏡を用いて明らかにしてきました。

このうち、カリウム原子をドーブした系においては、無磁場下にもかかわらず約250テスラもの超高磁場をグラフェン(グラファイトシート1枚)に垂直にかけた場合に相当するランダウ準位が出現することを見出しました。この現象は特異な方向を持ったグラファイト格子の歪が擬磁場の起源だとする既存の理論[5]だけでは説明ができず、我々はドーパントカリウムが表面に作り出した8~10ナノメートルの未充填ドメイン境界において炭素原子のオンサイトポテンシャルにポテンシャル勾配とポテンシャル等高線ができるため擬磁場が発生するとしたドメインモデルを新たに提案しました[4,6]。しかしながら擬磁場の大きさや、広がりポテンシャル勾配との相間など、提案モデルを立証する計測結果は十分ではない部分も多く、具体的な無磁場下でのランダウ準位の発現メカニズムは未解明のままとなっています。

ランダウ準位は磁場の大きさによって準位間のエネルギーを変化させることができるため、もし擬磁場の大きさを均一に制御することができれば、無磁場下においてグラファイトの電子状態を意図するランダウ準位に落とし込み、且つフェルミ面位置を制御することにより、意図する大きさのバンドギャップを形成させることが可能となります。また、ランダウ準位のような局在化した電子準位は、気相中の分子との結合に寄与できる特異なエネルギーの電子準位と捉えることができ、電子の局在化によって新たな分子吸着特性がグラファイト表面に現れる可能性があります。即ち、ドーピングによって意図する強さの分子吸着特性を持つ活性点電子準位を形成させることが可能となります。いずれもグラファイトに新たな物性や反応性を付加することを意味しています。さらに、もし擬磁場の広がりを制御することもできれば、同じグラファイト表面上に多機能を有したデバイスや触媒を直接作りこむことも可能となります。これは既存のキャリアドーピングの概念を越える新しい電子状態変調方法といえます。これらを実現するためには平坦なグラファイト表面におけるランダウ準位の発現メカニズムを解明することが必要不可欠です。

## 2. 研究の目的

平坦なグラファイト表面における無磁場下でのランダウ準位の発現メカニズムを解明することが本研究の目的です。

## 3. 研究の方法

オンサイトポテンシャルを変調したグラファイトとして、ドーブ量を変化させた窒素ドーブグラファイトをイオン衝撃法によって複数調製し、それぞれの表面の局所電子状態を走査トンネル顕微鏡及び走査トンネル分光法によって解析し、グラファイト面の平坦性やオンサイトポテンシャルの勾配がどのように擬磁場形成と関連しているかを調べます。

## 4. 研究成果

我々は、窒素をドーブしたグラファイト表面の原子構造を走査トンネル顕微鏡(STM)によって観察し、局所的な電子状態を走査トンネル分光(STS)により計測しました。この結果、原子レベルで平坦であることがSTMではっきりと示された表面部分(図1a,c)において、外部磁場を印可していないにもかかわらず、2層グラフェンに垂直に約100テスラもの磁場を印可した場合の応答に相当するランダウ準位が現れていることがわかりました(図1b,d)。また、表面の広い範囲でSTS測定を行った結果、約300か所で類似の複数のピークを持つSTSスペクトルが得られる一方で、他の約1,500か所では過去に観察された、局在化した1つの電子準位ピークのみを持つ場合や、放物線形状のスペクトルやV字型のスペクトルなどが観察され、表面の電子状態が不均一であることもわかりました。

観察された2層グラフェンのランダウ準位は既存の歪が誘起する擬磁場[5]のモデルでは説明できないため、我々が過去に提唱したドメインモデルと呼ばれる無磁場下でのランダウ準位発生メカニズム[4,6]で検討をしてみました。まず、走査トンネル顕微鏡の広範囲の詳細な画像解析を行い、窒素が0.04at%(表面炭素原子の個数に対して0.04%)ドーブされていることを明らかにしました。次に、様々な濃度の窒素ドーブグラファイトを同じ調製方法で作成してX線光電子分光により解析を行い、0.04at%の窒素濃度の場合には、ドーブされている窒素の約90%が正に帯電しているグラファイト型窒素[3]と呼ばれる窒素種であることを明らかにしました(図2)。そして、このグラファイト型窒素の周辺の炭素原子が感じるポテンシャルを第一原理電子状態計算法による計算によって調べました。この結果、グラファイト型窒素近傍でポテンシャルに大きな違いが認められ(図3)、炭素のポテンシャルが窒素に近いほど低くなるような勾配が形成していることがわかりました。すなわち、ドメイン境界に沿ったポテンシャル等高線とドメイン中央に向いたポテンシャル勾配とがそれぞれ形成され、

表面にはポテンシャルドメインが存在していることが示されました (図 4). 電子はこのドメインに沿って動き、あたかも磁場中でのサイクロトロン運動のように動きが制御されてランダウ準位が形成したというモデル (ドメインモデル) で、今回の測定結果が理解できることが示されました.

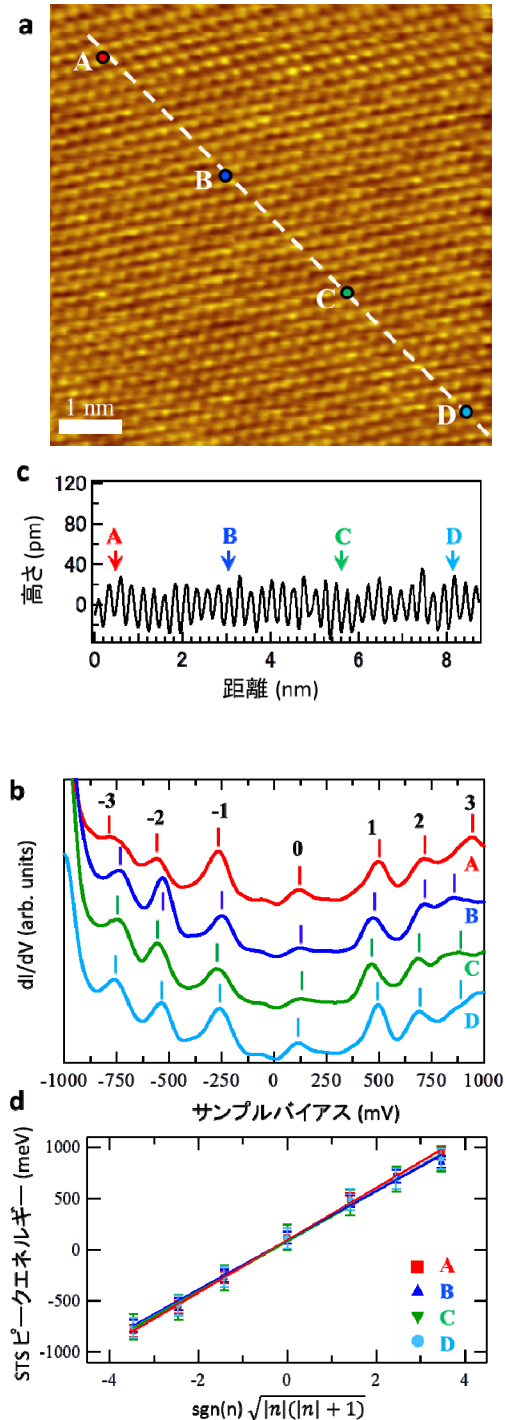


図1 a, 窒素ドーピンググラファイト表面の STM 像. b, STM 像中の A~D の各点上で測定した STS スペクトル. 通常のグラファイトには表れないピークが複数存在しており, それぞれ 0~±3 でラベル付したピーク位置が 2 層グラフェンに垂直に約 100 テスラの外部磁場を印可した際に出現するランダウ準位のエネルギー位置と一

致することがわかりました. c, STM 像中の破線のラインプロファイル. 原子の凹凸以外に歪に由来する凹凸が存在しておらず原子レベルで平坦であることを示しています. d, STS スペクトルのピーク位置 (縦軸) を 2 層グラフェンのランダウ準位 (横軸) と照らし合わせた図 (横軸の n がピークにラベル付した 0~±3 の値に対応します).

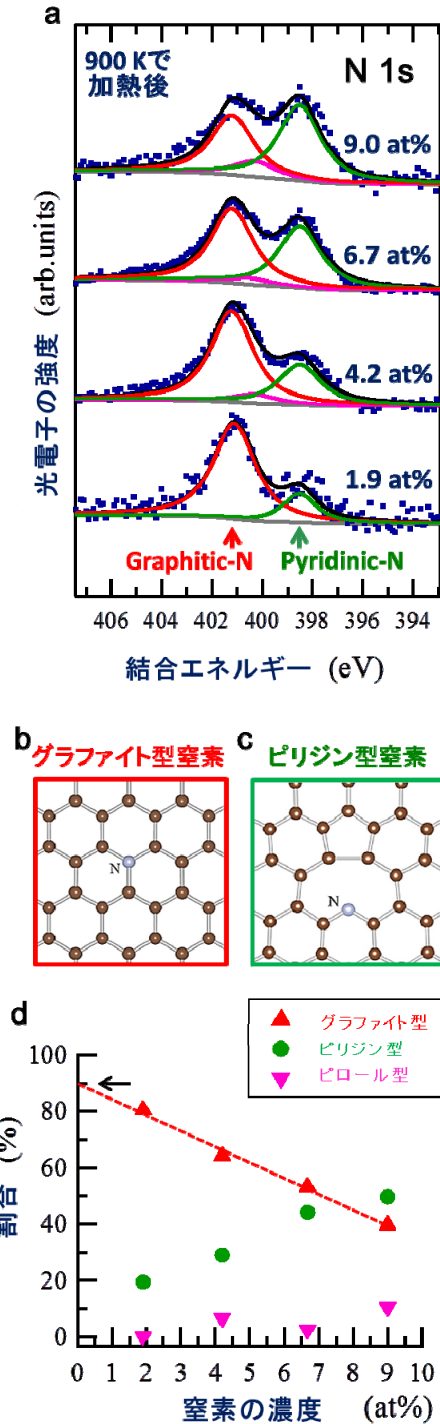


図2 a, 様々な窒素濃度の窒素ドーピンググラファイト表面の X 線光電子分光スペクトル. b, グラファイト型窒素 (Graphitic-N) の模式図. c, ピリジン型窒素 (Pyridinic-N) の模式図. d, 各窒素濃度の窒素ドーピンググラファイト表面に含まれる窒素種の相対的な割合.

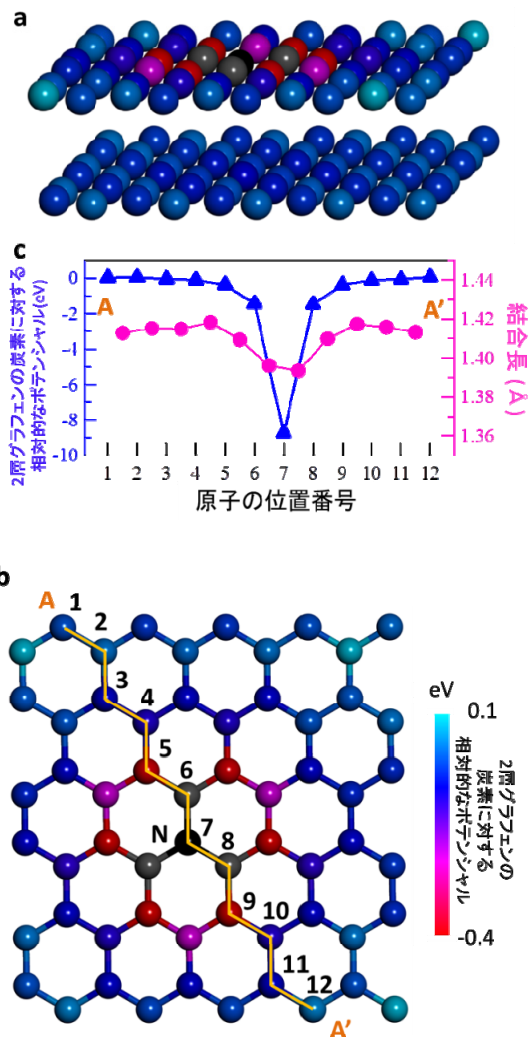


図 3 a, 第一原理計算で調べた 2 層グラフェンモデル. 上の層の黒い部分が窒素原子で残りは炭素原子. b, 各原子のオンサイトポテンシャル. a, 図 b の AA' 間における各原子のオンサイトポテンシャル(左軸, 青三角)と各原子間の結合長(右軸, ピンク丸).

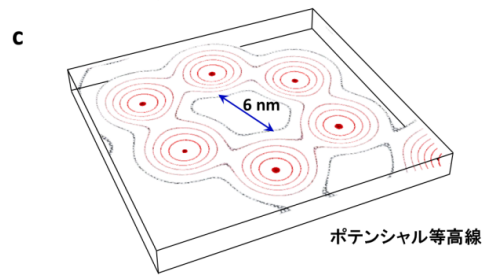
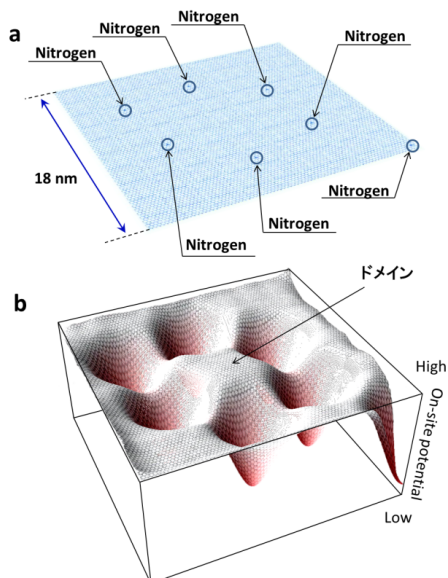


図 4 a, 窒素ドーピンググラファイトのモデル図. すべてグラファイト型窒素がドーピングされている場合を考える. b,c, 炭素のポテンシャル勾配によって表面に形成されるドメインの概念図とポテンシャル等高線の概念図.

### References

- [1] T. Kondo, J. Nakamura, et al. Phys. Rev. B **80** (2009) 233408.
- [2] T. Kondo, J. Nakamura, et al., Phys. Rev. B **82** (2010) 153414.
- [3] T. Kondo, J. Nakamura, et al., Phys. Rev. B **86** (2012) 035436.
- [4] D. H. Guo, T. Kondo, J. Nakamura, et al., Nat. Comm. **3** (2012) 1068)
- [5] F. Guinea et al., Nature Physics **6** (2010) 33.
- [6] 近藤剛弘, 郭東輝, 中村潤児, 物理学会誌 **68** (2013) 371.

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) Takahiro Kondo, Donghui Guo, Taishi Shikano, Tetsuya Suzuki, Masataka Sakurai, Susumu Okada and Junji Nakamura : Observation of Landau levels on nitrogen-doped flat graphite surfaces without external magnetic fields, Scientific Reports 5 巻, 16412-1~16412-8, 2015
- 2) 近藤剛弘, 郭東輝, 中村潤児 : カリウムをドーピングしたグラファイトに無磁場下で出現するランダウ準位, 物理学会誌, 68 巻, 371~377, 2013

[学会発表] (計 7 件)

- 1) 近藤剛弘 : 走査トンネル顕微鏡を用いたグラファイトに形成する局在化した電子準位に関する研究, 日本物理学会第 71 回年次大会 (2016 年), 東北学院大学, 2016.3.19 (受賞記念招待講演)
- 2) Takahiro Kondo, Donghui Guo, Taishi Shikano, Tetsuya Suzuki, Susumu Okada, Junji Nakamura : STS observation of Landau levels of bilayer-graphene at the nitrogen-doped HOPG under the zero magnetic fields, 30th European Conference on Surface Science (ECOSS30), Antalya (Turkey), 2014.9.4
- 3) 近藤剛弘 : ドーピングをしたグラファ

イトに出現する特異な電子状態と物性,  
岡山大学異分野融合研究育成事業シン  
ポジウム, 岡山大学 (岡山), 2014.8.19  
(招待講演)

- 4) T. Kondo, D. Guo, T. Shikano, T. Suzuki, M. Sakurai, J. Nakamura : STS Observation of Landau Levels on the Flat Area of Nitrogen-doped HOPG Surface under the Zero Magnetic Fields, American Vacuum Society, AVS 60th International Symposium, Long Beach Convention Center (USA), 2013.10.30
- 5) Takahiro Kondo, Donghui Guo, Taishi Sikano, Tetsuya Suzuki, Masataka Sakurai, Junji Nakamura : Observation of Landau levels at the atomically flat surface of nitrogen-doped HOPG surface under the zero magnetic fields, Recent Progress in Graphene Research (RPGR) 2013, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, 2013.9.11
- 6) Takahiro Kondo : STS Observation of Landau Levels in Modified Graphite under Zero External Magnetic Field, 3rd German-Japan Nanoworkshop, University of Tsukuba (Japan), 2013.9.3 (招待講演)
- 7) Takahiro Kondo, Donghui Guo, Takahiro Machida, Taishi Sikano, Tetsuya Suzuki, Masataka Sakurai, Keigo Iwatake, Susumu Okada, Junji Nakamura : Observation of Landau levels in modified graphite under zero external magnetic field, The 16th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (ISPSA-XVI), Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju (Korea), 2013.7.5 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

プレスリリース :

筑波大学 HP | お知らせ・情報 | 注目の研究

<http://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201511091900.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

近藤剛弘 (KONDO, Takahiro)  
筑波大学・数理物質系・准教授  
研究者番号 : 70373305

### (2) 連携研究者

中村潤児 (NAKAMURA, Junji)  
筑波大学・数理物質系・教授  
研究者番号 : 40227905