

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05159

研究課題名(和文) グラフェンのジグザグ六角形ナノピットと点欠陥の局所電子状態とグラフェンの物性制御

研究課題名(英文) Study of the electronic properties of zigzag hexagonal nanopits and point defects on graphene on an atomic scale, and control of the electronic properties of graphene

研究代表者

松井 朋裕 (MATSUI, TOMOHIRO)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40466793

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：水素プラズマを用いたエッチングによって、グラファイト表面やグラフェンに六角形ナノピットを自在に作成する技術を確立した。このときナノピットの端は原子スケールで清浄なジグザグ端であることも分かった。このジグザグ端を用いて、端に局在した状態とグラフェンに特有のゼロ指数ランダウ準位の関係を明らかにするとともに、ジグザグ端で挟まれたナノリボンでは端状態がスピン偏極することを明瞭に示すことに成功した。またジグザグ端ではバレー間散乱が抑制されるため、電気伝導度には不定形ナノピットを有するグラフェンに観測されるような弱局在効果が現れないことが分かった。

研究成果の概要(英文)：A technique to create hexagonal nanopits with atomically precise zigzag edges on graphite surfaces and graphene by hydrogen-plasma etching was developed through this research project. The study of the local density of states around such zigzag edges on an atomic scale prevails the relation between two states at the Dirac point, i.e., the electronic state localized around zigzag edges and the 0th Landau level in the bulk. Moreover, the spin polarized state which is expected around zigzag edges of a graphene nano-ribbon was successfully shown unambiguously. Such atomic scale properties were also confirmed in the electronic transport properties of ultra-thin graphites with either circular or hexagonal nanopits. Weak localization due to the defects or the irregular edges did not appear for samples with hexagonal nanopits because the inter-valley scattering is suppressed at zigzag edges.

研究分野：低次元量子物性

キーワード：グラフェン グラファイト ジグザグ端状態 スピン偏極ジグザグ端状態 走査トンネル顕微/分光法
電気伝導度測定

1. 研究開始当初の背景

炭素原子がハニカム構造をなした 2 次元シートであるグラフェンは、電荷中性点であるディラック点で交わる線形なエネルギー分散を示すため、その準粒子は質量ゼロのディラック・フェルミオンとして振る舞う。同時に、機械的に丈夫かつ柔軟であることに加えて高い移動度を示すので、基礎物理の観点のみならず、将来のデバイス応用の観点からも注目を集める物質である。

しかしグラフェンはバンドギャップを持たないため、高い消光比を持たないというデバイス応用に向けては本質的な欠点を抱えている。バンドギャップを誘起する方法のひとつとして、素子をナノスケールまで小さくすることで量子的な閉じ込めを利用する方法が提案され、これまでもグラフェンをリボン状に加工することで、リボン幅に反比例したエネルギーギャップが開くことが報告されている。ただし、グラフェンをナノスケールまで小さくすると、バルクとしての性質よりも、その端状態や欠陥の寄与が重要になるため、定性的には理論的な考察と矛盾しないが、定量的には研究毎に異なる結果が報告されていた。実際、グラフェンの均一度を上げ欠陥などの散乱体の効果を極力小さくする工夫がなされてきたが、端の原子構造の制御は容易ではなかった。しかし、欠陥や端の物性を理解し制御することができれば、デバイスとしてのグラフェンの物性制御も期待できる。

一方、グラフェン上の局在状態に磁性が誘起される可能性が理論的に提案され、その直接観測が様々な試みられている。グラフェン上の点欠陥にはゼロエネルギーの局在状態ができるため、わずかな電子間相互作用でスピン偏極する。グラフェンはハニカム構造に由来して、A、B ふたつの等価な副格子をもつが、その点欠陥は、A サイトと B サイトで向きが異なるスピン 1/2 の磁性不純物として振舞うと考えられている。点欠陥の集合体とも言えるナノピットでは、その端構造が重要となる。すなわち、グラフェンはジグザグ型とアームチェア型の 2 種類の端構造をもつが、このうちジグザグ端では副格子の対称性が破れているため、点欠陥と同様、ゼロエネルギーの局在状態 (zz-ES) をもつ。ジグザグ端で挟まれたナノリボン (z-GNR) のように、ふたつのジグザグ端が十分近くに存在している場合、それぞれの局在状態は端内では強磁性的に、端間では反強磁性的にスピン偏極すると考えられている。これは炭素という非磁性物質からなるグラフェンに磁性を誘起できる点で、基礎物理の観点から興味深いだけでなく、スピントロニクスへの応用を見据えても重要な物性である。

これまでに点欠陥を含むグラフェン試料について、近藤効果を示唆する電気伝導特性も報告されているが、これは電子間相互作用に起因するとの指摘もあり、十分な理解には至っていない。一方、孤立したジグザグ端における zz-ES は申請者らのグループによるグラファイト上の走査トンネル顕微/分光 (STM/S) 測定から明らかになっていたが、ジグザグ端は原子レベルでは完全に

整っていない上、終端の状態や空間分布が不明であるなど、不十分な点も多くあった。しかし原子レベルで整ったジグザグ端を高密度で作成し、z-GNR を得ることは現実には非常に難しく、スピン偏極状態の観測はおろか、zz-ES の追実験すら、ごく限られていた。

2. 研究の目的

本研究は、点欠陥や端といった欠陥を、その構造や密度を制御して作成し、それらの局所的な電子状態を STM/S を用いて明らかにしつつ、欠陥を導入したことによるグラフェンデバイスの電気伝導特性の変化を系統的に調べることを目的とした。研究の過程においては、理論的に予言される z-GNR におけるスピン偏極したジグザグ端状態の直接観測も重要な目的のひとつである。

3. 研究の方法

欠陥の構造や電子状態を原子スケールの空間分解能で明らかにするためには、申請者らが独自に開発した超低温走査トンネル顕微鏡 (ULT-STM) を用いた。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 に至る超低温、13 T までの高磁場、 10^{-8} Pa 以下の超高真空という多重極限環境下での測定が可能な STM 装置である。このとき試料にはグラフェンの母物質であるグラファイトを用いた。グラファイト表面は化学的に不活性であるので、超高真空中で清浄表面を容易に得られることに加えて、基板全域に渡って導電性があるので STM/S への適用が容易だからである。

一方、電気伝導度測定のためにはグラファイトを SiO_2 基板上に劈開剥離して得られる“劈開グラフェン”を用いた。この場合、 SiO_2 が絶縁体であるので STM/S 測定には不向きであるが、結晶性の高いグラフェンを基板からの電氣的な影響がない形で得ることができる。また電気伝導度測定のための端子付けにはインジウム細線を直接溶かし付ける方法を用いた。これは顕微鏡下でインジウム細線をグラフェンに直接接着する方法で、通常の微細加工に必要な溶剤を使用しないので、試料表面を作成したときのままに保つことができる。これは不明な欠陥を導入しないためにも有効な手段である。

グラファイトおよびグラフェン上への欠陥の作成には、当初は Ar イオンスパッタあるいは酸素雰囲気中の加熱によるグラフェンの酸化エッチングの後に、水素プラズマでその端を整形することを計画していた。しかし本研究によって、水素プラズマエッチングだけでも欠陥の形状を円形あるいは六角形にコントロールしつつ、それらの密度や大きさも制御して作成する技術を確立した。そこで本研究では水素プラズマを用いた表面エッチングによって、欠陥をグラファイト表面、グラフェン上に導入した。

4. 研究成果

(1) グラファイト表面の水素プラズマエッチング

炭素と水素の化学反応はジグザグ型とアームチェア型で異なるため、高温にしたグラフェン、グラファイトを水素プラズマに曝すことで欠陥を六角形状のナノピットに整形できることが知られていた。このとき六角形は各辺が 120° で交わるので、各辺は全てジグザグ型あるいはアームチェア型と考えられる。先行研究では、STM で観測されるナノピットの外側の原子配列やラマン分光から、端はジグザグ方向を向いていると考えられていたが、その原子スケールの構造や電子状態は明らかになっていなかった。端ではハニカム構造が壊れて5員環や7員環に再構成している可能性もあるし、端を終端する原子/分子でも物性は大きく変わらう。

図1に申請者が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像を示す。このように、500 以上の高温では、かなり直線性の高いジグザグ端で囲まれた、一辺が数10~数100 nmの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た。選択的にジグザグ端を得る異方性エッチング反応は、水素プラズマに曝露する温度が500 のとき最も活発で、それより低温ではエッチングは等方的になり、逆に700 以上の高温では反応は進まない。こうした反応は水素プラズマの発光領域外で起こっているため、ラジカルな原子状水素が欠陥を作成し、等方的あるいは異方的なエッチングに寄与していると考えられるが、その詳細なメカニズムは分かっていない。

エッチング時の温度が400 と500 の間で、その反応性が等方的から異方的に不連続に変化するのに対して、チャンパー内の水素圧力を変化させた場合は、反応性は連続的に変化する。すなわち、低圧では欠陥形成が強く、不定形のナノピットが多数作成されるのに対して、圧力を増すと同時に六角形ナノピットが支配的になる。しかし更に高圧では、六角形ナノピットの最大径 D_{max} は小さくなり、エッチングは起こらなくなる。一方、プラズマを発生させる高周波の出力を大きくして原子状水素の密度を高くすると、 D_{max} はそれほど変わらないが、反応核の数が増

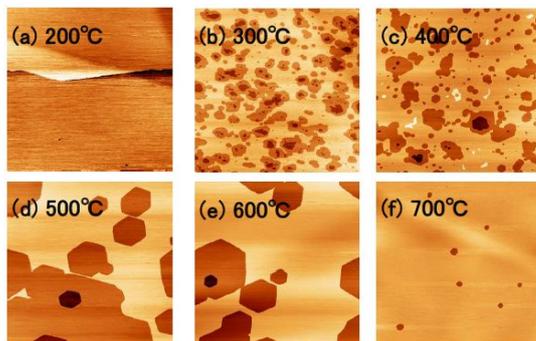


図1: 様々な温度で水素プラズマエッチングしたグラファイト表面のSTM像。図は全て $1 \mu\text{m}$ 四方。

えるため深さ方向の反応性も増してしまう。水素プラズマに曝露する時間を長くすると、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。これは炭素と水素の化学反応がいくつかの段階を踏んで起こっていることを示唆している。このように、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はじめてである。

(2) 水素プラズマエッチングで得られるジグザグ端の評価

水素プラズマによるエッチングで作成したジグザグ端直上と端から十分に離れたテラス上の2箇所計測したトンネル分光データを図2に比較する。縦軸の微分トンネルコンダクタンス (dI/dV) は試料の局所状態密度(LDOS)に比例する量である。端直上では、zz-ESに対応して明瞭なピークが観測されている。このピーク強度は端から離れるに従い距離の指数関数で急減する。その減衰長($\lambda = 1.6 \pm 0.7 \text{ nm}$)は、申請者が自然に存在する単原子層ステップのジグザグ端で観測した ($\lambda = 1.2 \pm 0.2 \text{ nm}$)と同程度であった。さらに、ピークの両脇のエネルギー帯に明瞭な電子状態の落ち込み(ギャップ構造)が観測された。このようなギャップ構造は、2種類の副格子のアンバランスが大きい場所ほど、つまりジグザグ端が純粋であるほど顕著に現れることが理論計算から知られていたが、実験的に観測されたのはこれが初めてである。このように、水素プラズマエッチングによって、これまでになく高品質なジグザグ端を六角形ナノピットの端に得ることが分かった。

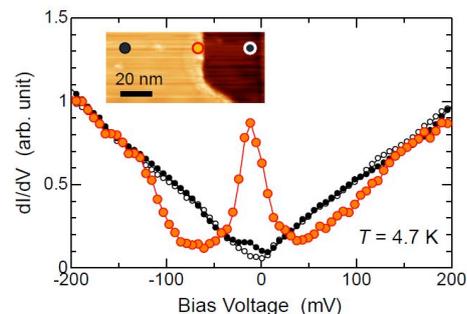


図2: 水素プラズマエッチングで作成したジグザグ端近傍のトンネル分光。

(3) ジグザグ端状態と最低ランダウ準位の相関

通常量子ホール系では、磁場中ランダウ準位(LL)のエネルギーは試料の端近傍で大きくシフトしてバンチし、量子ホール端状態(QH-ES)を形成して、そこに1次元的なエッジ電流が流れる。グラフェンの場合、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。しかし、ジグザグ端では、zz-ESがゼロエネルギーに存在し、端のごく近傍での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き電荷密度が単調減少するのに対して、ジグザグ端では一旦減少したあと再び増加して zz-ES となること、それらの空間分布が磁気長で規格化されることなどが予測されている。本研究では、水素プラズマエッチングにより作成したジグザグ端近傍で低温磁場中の STS 測定を行い、この問題を実験的に調べた。

ジグザグ端を横切るライン上(図 3(a))でトンネル分光測定した LDOS を図 3(c)にカラーマッピングした。グラファイトの場合の最低ランダウ準位は LL0, -1 で、図中 30 mV 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分かる。一方、それ以外の LL には再増加は見られず、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。理論的に予測されるように、これらの減衰長は磁気長でよく規格化できることを実験的にはじめて確認した。

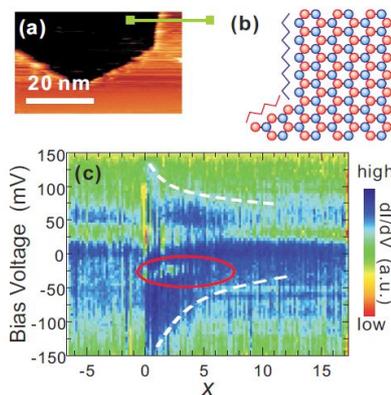


図 3: グラファイト表面に作成した六角形ナノピットのジグザグ端の STM 像(a)と、その原子配列(b)。 (c) ジグザグ端を垂直に横断する直線 (a)中の実線)上で測定した微分トンネルコンダクタンスのカラーマップ。

(4) ジグザグ・ナリボンにおけるスピン偏極状態の直接観測

孤立したジグザグ端における zz-ES はディラック点近傍での LDOS のシングルピークとして観測されるが、z-GNR の場合、スピン偏極によって分裂すると考えられる。そのとき、伝導帯側のバンド分散は小さく、価電子帯側では大きいと理論計算されており、これを反映して、スピン分裂した LDOS にはシャープなピークが伝導帯側に、鈍ったピークが荷電子帯側に現れると考えられる。これまで z-GNR のスピン偏極エッジ状態の観測を目指した実験は少なからずあるが、端の原子レベルでの直線性不足、端終端の詳細が不明、データの再現性などの点で、決定的な結果はまだ得られていなかった。

本研究では、水素プラズマエッチングで作成した 2 つのジグザグ六角形ナノピット間に、良質な z-GNR が多数作成されることに着目し、そこでエッジ状態のスピン分裂の観測を試みた。この試

料は、バルクグラファイト表面を基板にもつ z-GNR と考えることができる。すなわち、z-GNR の片方のジグザグ端は下層グラフェンの炭素原子の直上に位置する A サイトのみからなり、もう一方のジグザグ端は下層グラフェンのハニカムの中央に位置する B サイトのみからなる。

図 4 は幅 9.9 nm の z-GNR 試料を横切る方向に STS 測定したラインプロファイル(a)と、 dI/dV のカラーマップ(b)である。原子列を特定できる STM 画像から、(a)(b)図の左(右)側の端が A(B) サイトであることが同定できる。カラーマップから明らかなように、孤立した単一ジグザグ端におけるシングルピーク構造とは異なり、z-GNR ではナリボンの端近傍に局在した LDOS のダブルピーク構造が観測される。ピーク間のエネルギー差は、A サイト端が 46 meV、B サイト端が 56 meV と B サイト端の方が大きく、理論予想と定性的に一致する。ただし、どちらの端も荷電子帯のピークの方が伝導帯それよりもピーク幅が狭く、これは理論予想とは逆である。本研究では、スピン偏極したジグザグ端で期待される状態密度ピークの分裂を始めて明瞭に観測できたものと考えている。

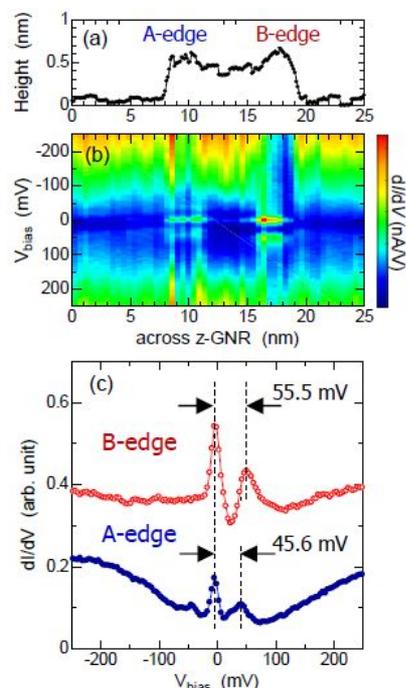


図 4: 幅 9.9 nm の z-GNR を垂直に横切るラインプロファイル(a)と、それに沿って取得した dI/dV のカラーマップ(b)。左(右)側のジグザグ端は A(B) サイトからなる。(c) A サイト端、B サイト端における dI/dV 。

(5) 劈開多層グラフェンの水素プラズマエッチングと電気伝導度測定

バルクのグラファイト表面で確立した水素プラズマエッチングの手法を使って、微小劈開多層グラフェン試料に対してもジグザグ六角形ナノピットを形成できるか、また層数や外形の整形も可能かどうかなどを調べた。図 5(a)は水素ガス圧力が低い条件(LP: $P_{H_2} < 15$ Pa)でエッチングした、

図(b)は(a)の試料をさらに中圧の条件(MP: $15 < P_{H_2} < 150$ Pa)でエッチングした多層グラフェン表面の原子間力顕微鏡(AFM)像である。グラファイト表面とはほぼ同様に、前者では5~6層深さの不定形ナノピットすなわち欠陥が多数形成され(LP試料)、後者では2層程度の深さで300 nm程度の大きな六角形ナノピットが形成される(LP+MP試料)ことが確認された。

図5(c)は、この2種類の試料に対するDバンド近傍のラマン分光の測定結果である。LP試料ではバレー間散乱に起因するDバンドピークが強く現れているが、LP+MP試料ではそれが大きく抑制されている。これはLP+MP試料で形成された六角形ナノピットが主にジグザグ端からなる証拠である。

図5(d)は、エッチング前の清浄試料、LP試料、LP+MP試料の電気抵抗率変化の温度依存性である。清浄試料とLP+MP試料の温度依存性はごく小さいのに対して、多数の不定形ナノピットをもつLP試料は大きな温度依存性を示し、 $T < 100$ Kではほぼ温度の対数に比例している。この対数依存性は2次元の弱局在現象に見られるものであるが、不定形ピットの端での強いバレー間散乱が局在の原因であろう。本研究の期間中には間に合わなかったが、今後の磁気抵抗の測定を通じて、そのメカニズムを明らかにできるであろう。

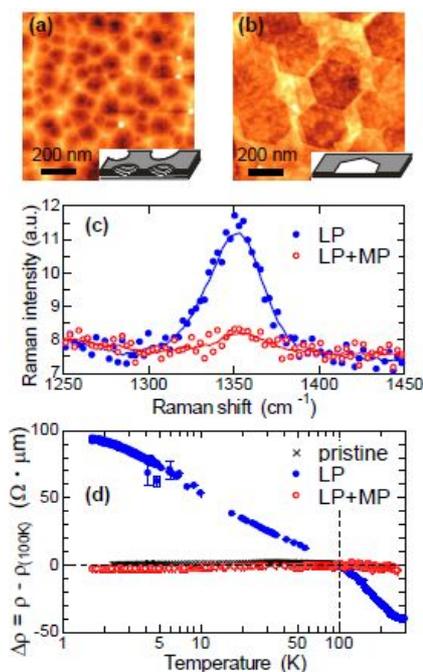


図5: 劈開グラフェン試料のAFM像。(a) LP試料(約2.5 nm厚)、(b) LP+MP試料(約2.7 nm厚)。(c) LP試料とLP+MP試料のDバンド近傍のラマン分光測定結果。(d)清浄試料、LP試料、LP+MP試料の電気抵抗率の温度変化

(6) MF-ULT-SPMの立ち上げ

本研究で用いたULT-STMは超高真空環境を破ることなく試料や探針を交換できるため、ほ

とんど全ての導電性物質におうようできるユニークかつ強力な実験装置である。しかしSTMでは絶縁体試料を対象とすることができないため、例えばSiO₂基板上に作成した劈開グラフェンへの応用は困難であった。また、試料全体の電気伝導特性は別の実験装置で測定する必要があり、同一試料に対して同一環境下で、STMによる原子スケールの局所情報とマクロな伝導特性を直接比較することはできなかった。そこで申請者が独自に開発した多機能の走査プローブ顕微鏡(multi-functional scanning probe microscope; MF-SPM)をULT-STMに組み込み、超低温MF-SPMとして再立ち上げた。このMF-SPMは、STMに加えて、AFM、電気伝導度の同時測定が可能な装置であり広い研究分野への応用が可能である。

(7) カーボンナノチューブの朝永Luttinger液体状態の観測

グラフェンそのものの物性研究と並行して、グラフェンを円筒状に丸めた擬一次元物質であるカーボンナノチューブ(CNT)のランダムネットワークであるbuckypaperについて、その電気伝導特性を調べた。CNTでは1次元電子系特有の朝永-Luttinger液体(TLL)の振る舞いが予測され、実際、その実験例も幾つか報告されているが、CNT1本の長さは数μmと短く、その低温の伝導度測定にはメソスコピック系特有の試料依存性や帯電効果の補正などの問題が常につきまとう。また、電極端子が系に及ぼす影響(エンドコンタクトかバルクコンタクト)の制御も困難である。Buckypaperを用いることで、統計平均としてのCNTの伝導特性を調べることができる。本研究では、99%以上金属型の単層CNTと、その内部に⁶⁰C分子を導入後熱分解して作成した2層CNTのネットワーク試料について実験結果を比較した。

その結果、ゼロ磁場下の電気抵抗率の温度依存性は、単層CNTネットワークの場合、3次元可変長ホッピング(3D-VRH)モデルで比較的良好に表される一方、2層CNTネットワークは $2 \leq T \leq 100$ Kの広い温度範囲で冪指数の値も含めてTLL理論計算とよく一致する冪型の温度依存性($\rho \propto T^{-1}$, $\rho = 0.233 \pm 0.009$)に従うことを見出した。これは2層CNTネットワーク試料では接合抵抗が単層系よりかなり小さく、バルクコンタクトが実現していることを示唆している。

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2件)

Andre E. B. Amend, 松井朋裕、佐藤秀樹、福山寛、STs Studies of Zigzag Edges Produced by Hydrogen Plasma Etching、e-Journal of Surface Science and Technology、査読有、16巻、2018、72-75。DOI: 10.1380/ejssnt.2018.72

中村祥子、宮藤大輔、藤井武則、松井朋裕、福山寛、Low temperature transport properties of pyrolytic graphite sheet, Cryogenics, 査読有、86 巻、2017、118-122. DOI: 10.1016/j.cryogenics.2017.08.004

[学会発表](計 15 件)

松井朋裕、グラフェン・ナノリボンにおけるジグザグ端状態のSTM/S観測、日本物理学会 第73回年次大会(2018).

Andre E. B. Amend、Scanning Tunneling Spectroscopy Study of Graphene Zigzag Nano-ribbon、第9回低温センター研究交流会(2018).

喜田和馬、劈開グラフェンへのジグザグナノピット形成とその伝導度測定、日本物理学会 2017年秋季大会(2017).

松井朋裕、STS Studies of Zigzag Edge State and Quantum Hall Edge State at Graphite Surfaces, The 8th International Symposium on Surface Science (2017).

Andre E. B. Amend、STS Studies of Graphite Edges Produced by Hydrogen-plasma Etching, The 8th International Symposium on Surface Science (2017).

喜田和馬、Hydrogen-plasma Etching of Graphite and Multi-layer Graphene, The 8th International Symposium on Surface Science (2017).

松井朋裕、Hexagonal Nanopits with Zigzag Edges on Graphite Surfaces, Tsinghua University-The University of Tokyo Joint Symposium on Multidiscipline (2017).

Andre E. B. Amend、STS Studies of Graphene Edges Produced by Hydrogen-plasma Etching, 第8回低温センター研究交流会 (2017).

Andre E. B. Amend、STS Studies of Graphene Edges Produced by Hydrogen-plasma Etching, 日本物理学会 第72回年次大会 (2017).

松井朋裕、グラフェンにおける量子ホール端状態と磁場中ジグザグ端状態のSTS観測、日本物理学会 第71回年次大会 (2016).

松井朋裕、STS Studies of Zigzag Edge State and Quantum-Hall Edge States at Graphite Surfaces, Tsinghua-UTokyo

Workshop on Recent topic in Material Physics, Science and Engineering (2016).

佐藤秀樹、グラファイト表面における量子ホール端状態と磁場中ジグザグ端状態のSTS観測、第7回低温センター研究交流会 (2016).

中山和貴、金属型単層・2層カーボンナノチューブの低温電気伝導特性、第7回低温センター研究交流会 (2016).

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 - From solid state physics to cold atoms (2015).

中山和貴、1次元硫黄鎖を内包するカーボンナノチューブの低温伝導特性、日本物理学会 2015年秋季大会 (2015).

[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]

なし

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(理学部)・助教

研究者番号: 40466793

(2) 研究分担者

福山 寛 (FUKUYAMA, Hiroshi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号: 00181298

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし