

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間： 2007 ~ 2008
 課題番号：19540337
 研究課題名(和文) 単層グラフェン量子ホール状態の集団励起モードの観測
 研究課題名(英文) Quest for collective excitation mode in quantum Hall states of single-layer graphene
 研究代表者
 新井敏一 (ARAI TOSHIKAZU)
 京都大学・低温物質科学研究センター・助教
 研究者番号：80333318

研究成果の概要：

グラフェン電子のエッジ状態とサイズ効果を調べる目的に適したナノグラフェン試料の作成に成功した。幅約 100 nm のグラフェンナノリボンおよび大きさ約 100 nm のグラフェンナノフレイクが得られた。これらの厚さは 1 nm 程度であり、単層ナノグラフェンであると考えられる。

予備実験として、ヘリウム液面電子を使ってエッジ電子の振動励起であるエッジマグネトプラズモン共鳴スペクトルを測定した。横方向の閉じこめポテンシャルが弱いときに新しい振動モードが観測されたと思われる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：半導体 グラフェン 2次元電子 エッジ状態 ナノグラフェン グラフェンナノリボン

1. 研究開始当初の背景

グラファイトは sp^2 混成軌道の炭素原子が互いに 120° の角度をなして八木の巣状に結合し、できた平面構造が何層も重なる構造をもつ。グラファイトから 1 層だけを取り出したものを単層グラフェンとよぶ。単層グラフェンは 2 次元のゼロギャップ半導体であり、エネルギーバンドのスペクトルはブリリアンゾーンのエッジを中心に波数に比例する。電荷キャリアは非等価なふたつの副格子に起因する内部自由度を持ち、その運動は相対論的量子力学におけるディラック方程式と同じ形で記述され、静止質量ゼロのディラック粒子のようにふるまう。(2+1)次元ゲージ場

理論で記述される系が身近な物質で実現していることから、物理的にもきわめて興味深い。近年、単層グラフェンのディラック粒子的ふるまいが実験で確かめられ、半導体ヘテロ界面の 2 次元電子とは大きく異なる特徴的な物性が世界中でにわかに注目されている。

2. 研究の目的

現在までのところ単層グラフェンの研究は理論が先行しており、実験は直流伝導度測定の結果のみが報告されている。中でもホール伝導度のプラトーが通常の 4 倍のステップで現れ、半整数の充填率で量子化される整数量子ホール効果が見られたのは興味深い。

当初の研究目的は、単層グラフェンの整数量子ホール状態において、電子間相互作用によってスピン自由度の対称性が自発的に破れて実現すると予測される量子ホール強磁性状態を観測し、そこからの磁氣的集団励起状態について実験的に調べることが目的であった。

しかしながら、結晶配向性のよい大きな単層グラフェン試料を、核磁気共鳴測定を行うために ^{13}C でエンリッチしたカーボン材料から作成することがきわめて困難であることがわかり、研究の方針を修正することを余儀なくされた。

有限サイズに閉じこめられた 2 次元電子系の端(エッジ)近傍の電子は、しばしば重要な役割を果たす。その一例として、量子ホール状態においてその電気伝導のすべてを担っているのがエッジ電子であることはよく知られている。

我々は、グラフェン 2 次元電子のエッジ状態を調べる目的でナノスケールのグラフェン試料(ナノグラフェン)を作成することにした。ナノスケールにする理由は、両端のエッジ状態が互いに干渉しあうほど試料を小さくすることでエッジ電子が主役となる新しい物性が期待できるからである。

エッジ状態が強く関与する 2 次元電子系の集団励起にエッジマグネトプラズモン(EMP)という振動モードがある。これは、2 次元電子系に垂直な磁場をかけ、エッジ近傍に電子密度の揺らぎをおこすと、電子密度波がエッジを回るように伝播する集団振動励起である。ナノグラフェン試料で EMP を観測するための予備実験として、ヘリウム液面電子を使って EMP 共鳴実験を行った。ヘリウム液面電子は電場でエッジ近傍の電子密度分布を制御しやすく、エッジ状態と共鳴スペクトルの関係を調べるには都合のよい試料である。

3. 研究の方法

(1) ナノグラフェン試料の作成

X.Li らの方法(Science 319, 1229 (2008))を参考にしてナノスケールの板状グラフェン試料(グラフェンナノフレーク GNF)およびリボン状試料(グラフェンナノリボン GNR)を作成した。

材料には膨張黒鉛(Grafguard 社 160- 50NC)を使用した。これを還元雰囲気中で 1000 に急加熱すると体積にして約 400 倍に膨張する(図 1)。



図 1: 膨張黒鉛を急加熱して膨張させる

これによりグラファイトの劈開がおこり、その中にはナノグラフェンが含まれている。ナノグラフェンを抽出するため、膨張させた試料を PmPV とよばれる高分子を溶かしたジクロロエタン(DCE)に加えて超音波で分散させる(図 2)。

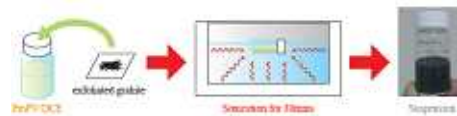


図 2: PmPV/DCE 溶液に膨張させた黒鉛を加えて超音波で分散させる。

遠心分離した後、上澄み液を取り出すと、その中にナノグラフェンが PmPV 分子に捕らえられたものが得られる(図 3)。

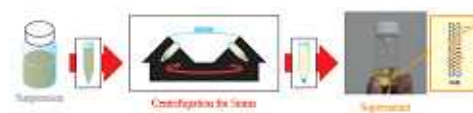


図 3: PmPV/DCE 溶液に膨張させた試料を分散させる。遠心分離後、上澄み液を取り出す。

上澄み液に、シリコンウエファを浸してナノグラフェンを基板上に吸着させた後、乾燥させる(図 4)。



図 4: PmPV/DCE 上澄み液からナノグラフェンを基板上に取り出す。

基板は、表面が厚さ 300 nm の SiO_2 皮膜で覆われた Si 板を使った。 SiO_2 皮膜は、光学顕微鏡で観察する際に色の違いでグラフェンを識別するために重要である。基板表面には後の観察のために 500 μm 間隔でマークを蒸着しておいた。この基板は物質・材料研究機構(NIMS)の支援を受けて作成してもらった。取り出した基板を洗浄・熱処理した後、光学顕微鏡(OM)および原子間力顕微鏡(AFM)で観察する。

(2) ヘリウム液面 2 次元電子のエッジマグネトプラズモン共鳴

試料容器の略図を図 5 に示す。試料容器は希釈冷凍機で最低温度 50 mK まで冷却できる。試料容器内には上下電極が設置されており、これらのちょうど中間に液面がくるように液体ヘリウムを入れる。上下電極間には電子を液面に押さえつける方向の電場をかけて電子系を安定化する。ガードリングには負の電圧をかけて電子が横方向に逃げるのを防

く。試料容器全体に超伝導マグネットで液面垂直方向の磁場を最大 5 T かける。上電極はピエゾ振動子に接続されており、上下電極間の電場を微小振動させると、これが振動容量電気量計として働き、液面電子密度を測ることができる。

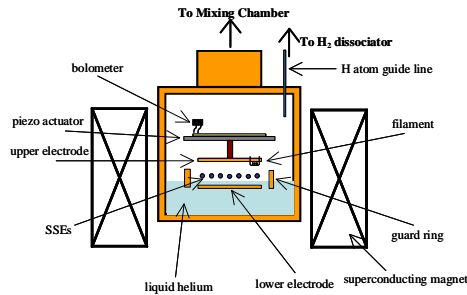


図 5: ヘリウム液面電子 EMP 共鳴実験試料容器

下電極は図 6 のように 5 分割されている。下電極と液面電子系は、容量的につながっており、電極 A に交流電圧を与えると電子系のエッジ近傍の密度がゆらぎ、EMP が励起される。EMP の信号は、電極 C に流れ込む電流として検出される。

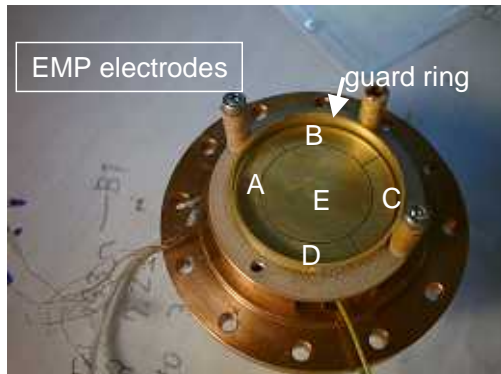


図 6: 下電極とガードリング

図 7 のように、ガードリングに与える負の直流電圧 (V_G) でエッジ近傍の電子密度分布を制御することができる。 V_G が小さいときには電子密度はエッジ付近で緩やかに変化する。 V_G を強くすると電子系が横方向に強く閉じこめられるようになるので、密度の変化が急になる。

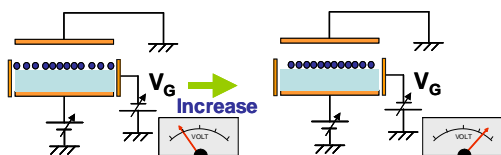


図 7: ガードリングに与える電圧と平衡電子密度分布

V_G を変えながら EMP スペクトルを測定し、エ

ッジ近傍の密度分布とスペクトルの関係を調べた。

4. 研究成果

(1) ナノグラフェンの試料作成

上述の方法で SiO_2/Si 基板に貼り付けた試料を OM と AFM で観察した(図 8)。

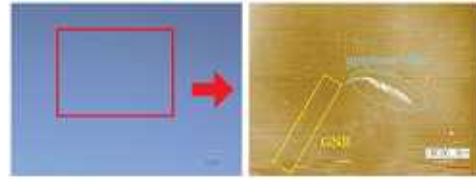


図 8: グラフェンナノリボンを貼り付けた基板の光学顕微鏡像(左)と原子間力顕微鏡像(右)

観察された GNR は非常に幅がせまく、100 nm 程度である。電子物性を調べるには都合のよい試料であるが、OM では細すぎて見えないことがわかった。すぐ横のやや大きめのグラフェンシートは OM でも観察できているが、この程度の大きさが OM の限界である。したがって、AFM だけで基板上のナノグラフェンを探す必要がある。

図 8 からわかるように、得られた GNR のエッジは、観察精度の範囲ではギザギザした構造が見られない。原子スケールでなめらかな構造をもつ GNR である。

グラフェンのエッジ構造には大きく分けてジグザグエッジとアームチェアーエッジ(図 9)があり、これら構造によるエッジの電子状態の大きな違いが理論で指摘されている。我々の GNR のエッジがどのような構造をしているのか、今後 STM などですらに詳しく調べてみようと考えている。

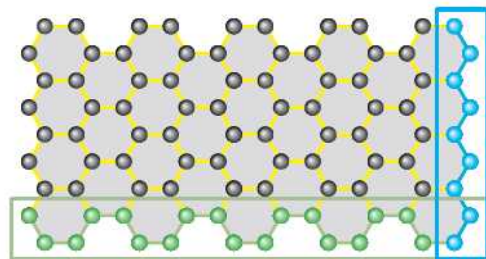


図 9: グラフェンのジグザグエッジ(縦)とアームチェアーエッジ(横)

GNR の収率がもともと低い上に観察を最初から AFM で行う必要があったので、収率を上げる条件を見つけるまでに多くの労力を要した。最近はかなり高い確率で GNR を見つけることができるようになってきた。

図 10 のように、狭い範囲にも複数の GNR が見つかる程度にまで収率を上げることに成功した。

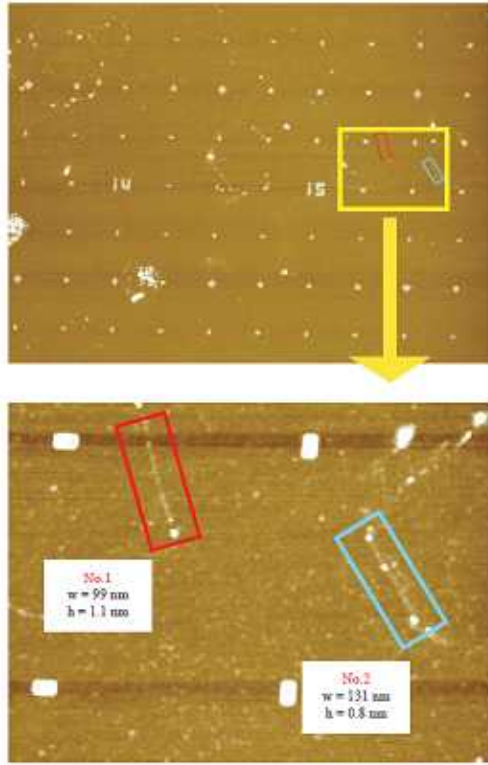


図 10: GNR の AFM 像。狭い範囲に複数の GNR が確認できる。マーク間隔は 5 μm である。

我々の GNR の高さはどれも 1 nm 程度であり、単層 GNR であることが期待される。これらの電気伝導測定を行うために、NIMS に依頼して電子線描画技術を使って電極をとりつける作業が進行中である。

一方、GNR の幅はほとんどが 100 nm 程度に集中しており、より幅の狭い GNR を作るための条件を見つけることが今後の課題である。その過程において、PmPV/DCE 溶液に加えたグラフィイトを分散させる超音波のパワーを大きくしてみた。

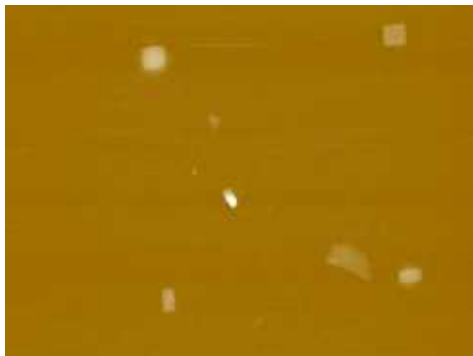


図 11: GNR の AFM 像。大きさは 100 1000 nm、厚さは 1 nm 程度。

その結果、GNR が見つからなくなりましたが、図 11 のような大きさ 1 μm 以下、小

さいものは 100 nm 以下の GNR がたくさん観察された。これらも電子の閉じこめ効果によるバンド構造の変化が期待できる楽しい試料である。

(2) ヘリウム液面 2 次元電子のエッジマグネットプラズモン共鳴

温度 100 mK、磁場 3 T、電子密度 $2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ において周波数挿引による CW 法で EMP 共鳴スペクトルを測定した。典型的な信号が図 12 である。

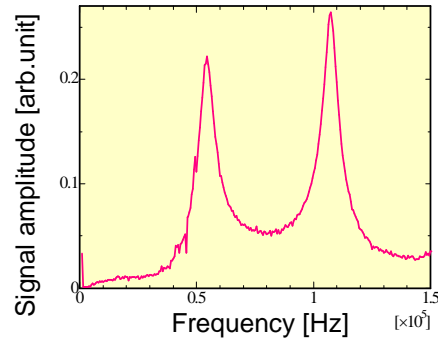


図 12: 典型的な液面電子 EMP スペクトル。温度 100 mK、磁場 3 T、電子密度 $2 \times 10^{12} \text{ m}^{-2}$ 。

図 7 のように、ガードリングに与える負の電圧 V_G で液面電子の横方向の閉じこめポテンシャルをコントロールできる。図 13 は、 V_G を変化させながら測定した EMP 信号の共鳴周波数と線幅である。

Volkov and Mikhailov (VM) による EMP の単純なモデルによると、閉じこめが強くエッジ近傍の電子密度の変化が急な場合ほど共鳴周波数が高く、線幅が狭くなることが知られている。測定された共鳴周波数は VM 理論の予想通り閉じこめを弱くすると低い方にシフトしている。一方、共鳴線幅は $V_G = -10$ - -4 V の範囲では VM の予想通り閉じこめが緩いとき小さい値となっているが、さらに閉じこめを弱くすると一転上昇に転じた。これは VM の単純なモデルでは説明のできないことである。

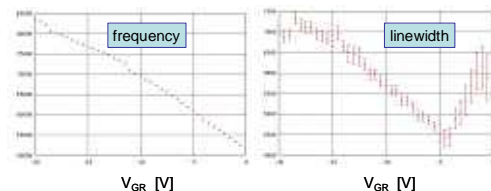


図 13: EMP 共鳴周波数(左)と共鳴線幅(右)の V_G 依存性。

これは、閉じこめが弱い場合に VM 理論とは振動モードが異なる新しいタイプの EMP 振動が観測されているものと考えている。VM 理論では、電子系のエッジは形を変えずに密度の

波が伝播するものとして取り扱っている。閉じこめが非常に弱い場合はエッジの変形が可能となり、Monarkha が理論で指摘している boundary displacement wave、すなわちエッジの形が波として伝播するモードにスイッチしたものと考えられる。このことを確認する目的で現在詳しく調べている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

1. "Conductivity Measurement of Helium Surface Electron in the Coexistence of Adsorbed 2D Atomic Hydrogen Gas", J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 032129 (2009), T. Arai, S. Yamanaka, H. Yayama, A. Fukuda, and A. Sawada
2. "Anomalous Magneto-transport in the Layer Imbalanced $\nu=1$ Bilayer Quantum Hall State", J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 022068 (2009), Y. Ogasawara, A. Fukuda, K. Iwata, T. Sekikawa, T. Arai, N. Kumada, Y. Hirayama, Z. F. Ezawa, and A. Sawada
3. "Activation Study of the Pseudospin in the $\nu=1$ Bilayer Quantum Hall Effect", J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 022012 (2009), A. Fukuda, D. Terasawa, M. Morino, K. Iwata, S. Kozumi, Y. Ogasawara, T. Arai, N. Kumada, Y. Hirayama, Z. F. Ezawa, and A. Sawada
4. "Electron attachment to atomic hydrogen on the surface of liquid ^4He ", Low Temp. Phys. **34**, pp.397-403 (2008)/ Fiz. Niz. Temp. **34**, pp.496-503 (2008), T. Arai, H. Yayama, K. Kono
5. "Activation study of the bilayer $\nu=1/3$ quantum Hall state", Physica E **40** pp. 1261-1263 (2008), A. Fukuda, K. Iwata, T. Sekikawa, T. Arai, N. Kumada, Y. Hirayama, Z.F. Ezawa, and A. Sawada
6. "Charge Transport in Quasi-One-Dimensional Electron System on Liquid Helium", J. Phys. Soc. Jpn. **76** Suppl.A, pp. 196-197 (2008), R. Kobayashi, I.B. Berkutov, S. Yamanaka, T. Arai, and H. Yayama

[学会発表](計22件)

1. "ヘリウム液面電子のエッジマグネトプラズモン共鳴測定：電子密度分布の効果", 2009年3月28日, 日本物理学会第64回年次大会, 立教学院池袋キャンパス, 新井敏一, 磯山総一郎, 山中修司, 西中川良平, 矢山英樹, 福田昭, 澤田安樹
2. "ヘリウム液面電子におけるエッジマ

グネトプラズモン共鳴線幅の異常なふるまい", 2009年3月13日, 京都大学低温物質科学研究センター 第7回研究交流会, 京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール, 新井敏一, 山中修司, 磯山総一郎, 西中川良平, 矢山英樹, 福田昭, 澤田安樹

3. "グラフェンナノリボンの試料作成", 京都大学低温物質科学研究センター 第7回研究交流会, 2009年3月13日, 京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール, 西中川良平, 新井敏一, 寺嶋孝仁, 福田昭, 澤田安樹
4. "Quest for the Josephson-like Phenomenon in the Bilayer Quantum Hall State by Microwave Irradiation", 2008年12月20日, 科学研究費補助金特定領域研究「スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理」研究成果報告会 2008年, 奈良県新公会堂, S. Tsuda, Y. Ogasawara, A. Fukuda, K. Iwata, T. Arai, and A. Sawada
5. "Electron density profile dependence of edge-magnetoplasmon in surface-state electrons in liquid helium", 2008年12月20日, 科学研究費補助金特定領域研究「スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理」研究成果報告会 2008年, 奈良県新公会堂, S. Isoyama, S. Yamanaka, R. Nishinakagawa, A. Fukuda, T. Arai, H. Yayama, and A. Sawada
6. "Novel Quantum Phases in the Bilayer Quantum Hall States", 2008年12月20日, 科学研究費補助金特定領域研究「スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理」研究成果報告会 2008年, 奈良県新公会堂, A. Fukuda, D. Terasawa, M. Morino, K. Iwata, S. Kozumi, T. Arai, and A. Sawada
7. "Preparation of Smooth Edge Graphene Nanoribbon Samples", 2008年12月20日, 科学研究費補助金特定領域研究「スーパークリーン物質で実現する新しい量子相の物理」研究成果報告会 2008年, 奈良県新公会堂, R. Nishinakagawa, T. Arai, T. Terashima, A. Fukuda, and A. Sawada
8. "ヘリウム液面電子におけるエッジマグネトプラズモンの振動モード切り替わり", 2008年9月22日, 日本物理学会 2008年秋季大会, 岩手大学上田キャンパス, 新井敏一, 山中修司, 矢山英樹, 福田昭, 澤田安樹
9. "2層系量子ホール状態における磁気抵抗のマイクロ波応答", 2008年9月20日, 日本物理学会 2008年秋季大会, 岩

- 手大学上田キャンパス, 小笠原良晃, 福田昭, 津田是文, 岩田一樹, 新井敏一, 関川貴史, 熊田倫雄, 平山祥郎, 江澤潤一, 澤田安樹
10. "Conductivity Measurement of Helium Surface Electron in the Coexistence of Adsorbed 2D Atomic Hydrogen Gas", 2008年8月11日, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands, T. Arai, S. Yamanaka, H. Yayama, A. Fukuda, and A. Sawada
 11. "Anomalous Magnetotransport in the Layer Imbalanced $\nu=1$ Bilayer Quantum Hall State", 2008年8月7日, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands, Y. Ogasawara, A. Fukuda, K. Iwata, T. Sekikawa, T. Arai, N. Kumada, Y. Hirayama, Z. F. Ezawa, and A. Sawada
 12. "Activation Study of the Pseudospin in the $\nu=1$ Bilayer Quantum Hall Effect", 2008年8月7日, 25th International Conference on Low Temperature Physics (LT25), RAI Conference Center, Amsterdam, Netherlands, A. Fukuda, D. Terasawa, M. Morino, K. Iwata, S. Kozumi, Y. Ogasawara, T. Arai, N. Kumada, Y. Hirayama, Z. F. Ezawa, and A. Sawada
 13. "Crossover of edge excitation modes of a helium surface electron", 2008年4月8日, International Workshop on Electrons on Helium: Towards Single Electron Manipulation, RIKEN, Wako-shi, Japan, Toshikazu Arai
 14. "電子密度差のある2層系 $\nu=1$ 量子ホール状態における2層独立化と磁気抵抗異常", 2008年3月23日, 日本物理学会第63回年次大会, 近畿大学本部(東大阪)キャンパス, 小笠原良晃, 福田昭, 岩田一樹, 関川貴史, 新井敏一, 江澤潤一, 熊田倫雄, 平山祥郎, 澤田安樹
 15. "光学顕微鏡, 原子間力顕微鏡によるグラフェンの探索", 2008年2月23日, 京都大学低温物質科学研究センター 第6回研究交流会, 京都大学百周年時計台記念館国際交流ホールII, 西中川良平, 新井敏一, 寺嶋孝仁, 福田昭, 澤田安樹
 16. "Influence of the Edge Profile on Edge Magnetoplasmon Spectrum of Helium Surface State Electrons", 2007年10月30日, International Symposium on Physics of New Quantum Phase in Superclean Materials (PSM2007), Nagaragawa convention center, Gifu, Japan, S. Yamanaka, T. Arai, H. Yayama, A. Fukuda, and A. Sawada
 17. "Elementary Excitations in the $\nu=1/3$ Bilayer Fractional Quantum Hall State", 2007年10月30日, International Symposium on Physics of New Quantum Phase in Superclean Materials (PSM2007), Nagaragawa convention center, Gifu, Japan, A. Fukuda, K. Iwata, T. Sekikawa, T. Arai, and A. Sawada
 18. "Magnetoresistance Anomalies in the Layer Imbalanced $\nu_r=1$ Bilayer Quantum Hall State", 2007年10月30日, International Symposium on Physics of New Quantum Phase in Superclean Materials (PSM2007), Nagaragawa convention center, Gifu, Japan, Y. Ogasawara, A. Fukuda, K. Iwata, T. Sekikawa, T. Arai, and A. Sawada
- 〔図書〕(計1件)
1. 「分子エレクトロニクスの話」化学同人, 齋藤軍治 編著, p.109 「(トピックス9) グラフェン」, 新井敏一
6. 研究組織
- (1)研究代表者
新井敏一 (ARAI TOSHIKAZU)
京都大学・低温物質科学研究センター・助教
研究者番号: 80333318
- (3)連携研究者
福田昭 (FUKUDA AKIRA)
兵庫医科大学・物理学教室・准教授
研究者番号: 70360633
- 澤田安樹 (SAWADA ANJU)
京都大学・低温物質科学研究センター・教授
研究者番号: 90115577
- 西中川良平 (NISHINAKAGAWA RYOHEI)
京都大学大学院・理学研究科・大学院生
研究者番号:
- 山中修司 (YAMANAKA SHUJI)
京都大学大学院・理学研究科・大学院生
研究者番号:
- 磯山総一郎 (ISOYAMA SOICHIRO)
京都大学大学院・理学研究科・大学院生
研究者番号: