

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 C

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21540319

研究課題名（和文） グラフェンのエッジ状態が担う基礎物性の研究

研究課題名（英文） Study of fundamental properties arising from graphene edge states

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（和文）： 細長い形状のグラフェン（グラフェンナノリボン、GNR）試料を作成し、ラマン分光分析を行った。複数の試料に対して測定を行ったところ、試料によって異なる 2 種類の特徴的なスペクトルが現れることがわかった。これはエッジの原子構造の違いによるものであり、とくに D バンドピークの現れない試料はジグザグエッジが長距離にわたって続く GNR であると考えられる。

研究成果の概要（英文）： Graphene samples of long and narrow shape (graphene nanoribbons: GNR) were prepared and inspected by Raman spectroscopy. The Raman spectra were classified into two groups, depending on individual samples. The difference in the spectrum is caused by the difference in the edge structures. It is remarkable that the GNR samples whose D band peak is absent are GNRs with long zigzag edge structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,133,000

研究分野：低温物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：グラフェン、ディラックフェルミオン、エッジ状態、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  $120^\circ$  の角度をなしてハチの巣状に結合し、できた平面構造が何層も重なる構造をもつ(図 1)。グラファイトから 1 層または数層だけを取り出したものをグラフェンとよぶ。グラフェン中の 2 次元電子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る。この特異な電子構造のため、半導体ヘテロ接合界面などに形成される通常の 2 次元電子とは大きく異なる物性が期待

されている。

2 次元電子系の端(エッジ) はしばしばきわめて重要な役割を演じる。例えば、量子ホール状態ではエッジチャンネルとよばれるエッジ状態が電気伝導のすべてを担っている。グラフェン 2 次元電子のエッジ状態はその物性にどのような寄与をするのだろうか? グラフェンのエッジには図 2 のようにジグザグ型とアームチェア型とよばれる 2 種類の典型的な構造がある。この構造の違いがエッジの電子状態の違いを生み、異なる物性をひきお

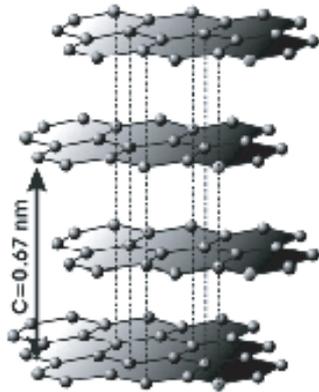


図 1: グラファイトの構造

こす。例として、ジグザグエッジには局在した電子状態が予言され、実際 STM でそれが観測されている。

試料のサイズを制限してリボン状にすると、両側のエッジ状態が互いに干渉しあってグラフェンに新奇な物性が発現すると期待される。グラフェンの形状を加工するには、エッチングや収束イオンビームで不要な部分を削り取る方法がよく使われるが、こういった方法だとエッジが原子スケールで見ると荒れた構造になってしまう。一方、X. Li たちは化学的な手法を用いてエッジが原子スケールでなめらかな構造のリボン状グラフェン（グラフェンナノリボン: GNR）試料の作成に成功した (X. Li *et al.*, Science 319, 1229 (2008) )。



図 2: グラフェンのエッジ構造

## 2. 研究の目的

本研究は、原子スケールでなめらかなエッジ構造をもつ GNR 試料を作成し、エッジの原

子構造や試料のサイズが GNR の電子物性などのように影響するかを調べることを目的とする。

## 3. 研究の方法

GNR 試料は X. Li たちの方法にならない作成した。膨張黒鉛を急熱によって劈開し、リボン状の試料を PmPV /ジクロロエタン溶液で抽出した。PmPV とは、poly (m-phenylene vinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) というポリマーで、試料溶液中に分散している大小さまざまなグラファイト断片の中から単層ないし数層のリボン状グラフェンだけを選択的にとらえて溶液中にとどまる性質をもつ。PmPV にとらえられなかった大きな断片は遠心分離で取り除く。GNR を基板上に貼りつけるため、PmPV にとらえられた GNR を含む溶液をあらかじめ作成しておいたアドレスマーク入りシリコン基板上に滴下した。熱処理によって PmPV を取り除き、洗浄・乾燥の後顕微鏡観察を行った。基板上に貼りついた GNR 試料は幅が 100 nm 以下ときわめて細いものであったため、光学顕微鏡では観察できず、走査型電子顕微鏡 (SEM) および原子間力顕微鏡画像 (AFM) を用いた。

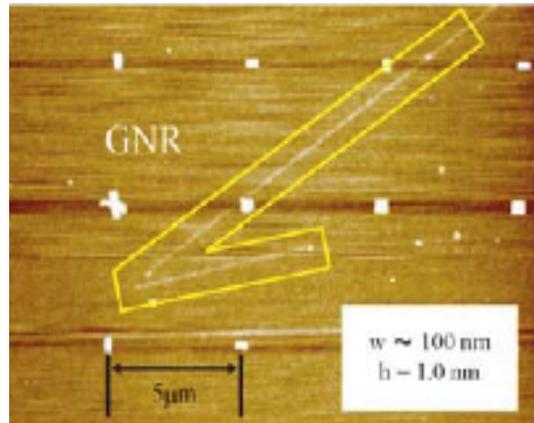


図 3: 作成したグラフェンナノリボンの原子間力顕微鏡画像

GNR 試料の AFM 画像を図 3 に示す。図 3 のアドレスマーク間隔は 5  $\mu\text{m}$  である。試料の幅は約 100 nm、AFM で測定された高さは 1 nm、図では一部しか見えていないがリボンの長さは約 30  $\mu\text{m}$  であり、まっすぐに伸びている。SEM や AFM の最高解像度で観察しても、エッジの構造に粗さは認められなかったことから、私たちの試料は原子スケールで滑らかなエッジ構造をもつきわめて良質なものであることが確認できた。長さや幅の異なる試料を複数作成し、ラマン分光分析を行った。ラマン測定に関しては、京都大学・エネルギー理工学研究所・松田一成教授にご協力いただいた。

#### 4. 研究成果

ラマンスペクトルを測定した試料のうち約半数は図4(b)下段に示すようにDバンドのピークが観測されなかった。GNRのラマンスペクトルで、Dバンドピークが出ていないものこれまでに報告例がない。参考のために上段に他グループのエッチングで作成されたGNRのラマンスペクトルを示す(D. Bischoff *et al.*, *J. App. Phys.* **109**, 073710 (2011)). Dバンドピークがはっきりと観測されている。我々の残り半数の試料も同様のDバンドピークが観測された。

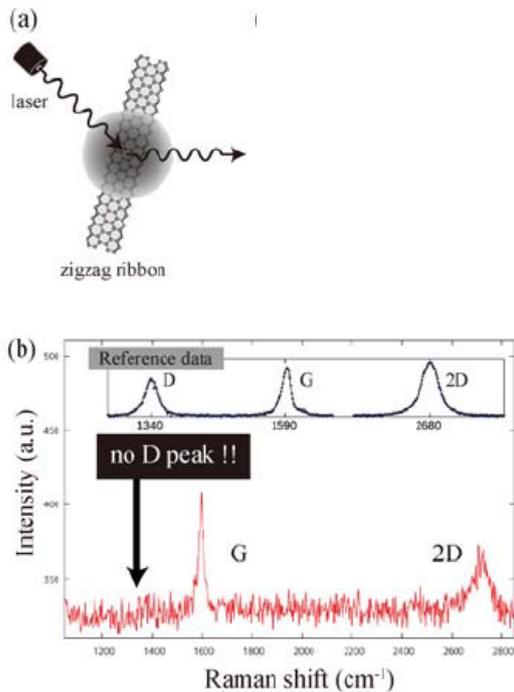


図 4: (a) グラフェンナノリボンのラマン分光。レーザースポットはリボンの幅より大きい。(b) 観測されたラマンスペクトル(下)。他グループのスペクトル(上)と比較すると、Dバンドのピークが現れていないことがわかる。

Dバンドは2重共鳴によるピークで、炭素結晶構造の乱れに起因するものである。したがってシート状のグラフェンであれば本来Dバンドピークは観測されない。GNR試料では、エッジでの電子散乱の寄与が大きいため、Dバンドピークが現れるのが普通である。それにもかかわらず私たちの約半数もの試料がDバンドピークをもたない結果となったのはどのように理解すればよいだろうか。ジグザグエッジにおける散乱はDバンドの共鳴に寄与しないことが分かっている(L. G. Cançado *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 247401 (2004))。分光に使ったレーザーのスポットサイズ(1  $\mu\text{m}$ )はGNR試料の幅と比べて大

きく、ラマンスペクトルはエッジの影響を必ず受けているにもかかわらずDバンドが現れないということは、試料のエッジがジグザグ構造であることを示している。以上より、我々の試料の約半数はジグザグエッジをもつGNRであると結論される。残り半数の試料はアームチェアエッジまたはジグザグとアームチェアが混ざり合ったランダムエッジ構造のGNRだと考えられる。

本研究により原子スケールでなめらかなジグザグエッジ構造をもつGNR試料を作成することができたことが確認できた。今後、電子輸送特性などの測定を通じてエッジ構造の違いによる特徴的な物性が明らかになることが期待される。

#### 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 6 件)

1. T. Arai, S. Yamanaka, H. Yayama, A. Sawada, and A. Fukuda, "Linewidth Broadening in Edge-magnetoplasmon Resonance of Helium Surface State Electrons", *J. Phys.: Conference Series*, 査読あり, 掲載予定
2. A. Fukuda, D. Terasawa, T. Morikawa, Y. D. Zheng, T. Arai, Z. F. Ezawa, and A. Sawada, "Activated transport in the  $\nu = 1$  bilayer quantum Hall states with small tunneling energy  $\Delta_{\text{SAS}} = 1 \text{ K}$ ", *J. Phys.: Conference Series*, 査読あり, 掲載予定
3. A. Fukuda, T. Sekikawa, K. Iwata, Y. Ogasawara, T. Arai, Z. F. Ezawa, and A. Sawada, "Activation energy gap of the layer-imbalanced bilayer  $\nu = 1/3$  quantum Hall states", 査読あり, *Physica E* 42 pp.1046-1049 (2010)
4. T. Arai, S. Yamanaka, H. Yayama, A. Fukuda, and A. Sawada, "Conductivity Measurement of Helium Surface Electron in the Coexistence of Adsorbed 2D Atomic Hydrogen Gas", 査読あり, *J. Phys.: Conference Series* 150 032129 (2009)

[学会発表] (計 34 件)

1. 西中川良平, 新井敏一, 寺嶋孝仁, 澤田安樹, 松田一成, "Raman spectroscopy on the zigzag graphene nanoribbon", 京都大学グローバルCOEプログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」全

- 体シンポジウム, 2012年2月14日, 京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール
2. 西中川良平, 新井敏一, 寺嶋孝仁, 澤田安樹, 松田一成, “ジグザグ端グラフェンナノリボンのラマン分光”, 第10回京都大学 低温物質科学研究センター研究交流会, 2012年3月9日, 京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール
  3. T. Arai, S. Yamanaka, H. Yayama, A. Sawada, and A. Fukuda, “Linewidth Broadening in Edge-magnetoplasmon Resonance of Helium Surface State Electrons”, 2011年8月16日, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing International Convention Center, Beijing, China
  4. A. Fukuda, D. Terasawa, T. Morikawa, Y. D. Zheng, T. Arai, Z. F. Ezawa, and A. Sawada, “Activated transport in the  $\nu = 1$  bilayer quantum Hall states with small tunneling energy  $\Delta_{\text{SAS}} = 1 \text{ K}$ ”, 2011年8月16日, 26th International Conference on Low Temperature Physics (LT26), Beijing International Convention Center, Beijing, China
  5. 西中川良平, 新井敏一, 寺嶋孝仁, 福田昭, 澤田安樹, “化学的手法によるグラフェンナノリボン試料作成と評価”, 2010年3月20日, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山大学津島キャンパス

〔図書〕(計 0 件)

〔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◇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

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

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

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

寺嶋孝仁 (TERASHIMA Takahito)  
京都大学・低温物質科学研究センター・教授

研究者番号：40252506

福田昭 (FUKUDA Akira)  
兵庫医科大学・医学部・准教授  
研究者番号：70360633