

## 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：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22655063

研究課題名（和文） 人工一次元 $\pi$ 電子系の創出とその電子状態の完全制御研究課題名（英文） **Creation of artificial one-dimensional  $\pi$ -electron systems and perfect control of their electronic structures**

研究代表者

南任 真史 (NANTOH MASASHI)

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：90300889

研究成果の概要（和文）：直線的な単原子ステップが平行かつ均一に走る単結晶の微傾斜面上に、炭化水素分子を吸着・拡散させ、ステップでトラップすることで一次的に配列し、基板を加熱して脱水素化を図り、炭素の一次元構造を形成した。供給する分子の種類や量、基板の材質や面方位、加熱温度や温度勾配などの諸条件を変えることで、その構造を制御することに成功した。基板として Pt(997) 面や Ni(755) 面、Si(111) や Si(100) の 1.5° off 面などを、炭化水素分子としてプロピレンやベンゼンなどを用いることで、zigzag 端や armchair 端を持つグラフェンのナノリボンやその他の一次元構造が形成されることが確認され、現在、それらの電子構造の観察を進めている。

研究成果の概要（英文）： One-dimensional structures of carbon have been fabricated by self-organization of dosed hydrocarbon molecules on vicinal surfaces of single crystals, where parallel straight steps are arranged periodically, after the annealing process causing dehydrogenation. We succeeded in controlling their structures by changing species or quantities of molecules to supply, substrate materials and their facets, and the annealing temperature and its gradient. Pt(997), Ni(755), and 1.5° off surfaces of Si(111) and Si(100) are used for the substrates, and graphene nano-ribbons with zigzag or armchair edges and other one-dimensional structures are formed by dosing benzene or propylene molecules. Now, we examine their electronic structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	0	2,100,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	300,000	3,400,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：自己組織化、表面・界面物性、ナノ材料、物性実験、 $\pi$ 共役電子系

## 1. 研究開始当初の背景

「固体をどんどん引き延ばして細くしていくと、究極的には太さが原子スケールのワイヤーになる。仮にそのようなものを作ることが出来たとしたら、それは、もとの固体と同じ物であろうか？」このような問は、物性研究者ならずとも、誰もが抱く素朴な疑問であろう。一次元系の物理は、古くて新しい問題である。系のシンプルさ故に厳密解が得られ易い一次元系については、古くは50年代から理論的な研究が盛んに行われ、スピン・電荷分離、Anderson 局在、コンダクタンスの量子化、電荷密度波、スピン密度波、平坦バンド強磁性など、様々な物理現象の発現が予測されてきた。一方、実際に人為的に一次元系を作り出すことは技術的には難しく、長い間実現しなかったが、90年代も後半になり、ようやく可能になってきた。人工的に作り出した一次元系に、実際に起こっている物理現象を観測しようとする試みは、まだ始まったばかりである。

もともと実現不可能で仮想的な問題だった一次元系の物理は、ナノテクノロジーの進歩と共に急激に微細化の進む電子デバイスにおいて、現実の問題になりつつある。配線部分のパターンをどんどん細くしていった時、その幅がある値より小さくなると性質ガラッと変わり、もはやデバイスとして正常に機能しなくなる可能性がある。常磁性と線形な電気特性を示すはずの配線部分が、磁気モーメントを持ったり、絶縁体になったり、あるいは非線形な電気特性を示すようになる、そんなことが実際に起こり得るのである。このことは逆に平凡な物質が、低次元化によりまったく新しい機能材料へと変貌を遂げる可能性があることも示唆しており、有用な特性が得られるなら、現代の錬金術の到来をも予感させる。こうした意味において、現在、人工一次元系の形成とその物性に関する知見を得て蓄積していくことは、科学技術の発展にとって非常に重要である。

近年、 $sp^2$ 炭素原子がハニカム格子状に共有結合した平面シート、グラフェンの物理的性質への関心が高まっている。理論的な研究によれば、原子スケールの幅を持つリボン状のグラフェンは、エッジの方向に依存して電子状態が変化し、armchair 端を有するグラフェンナノリボンではバンドギャップが開くことが予測されている。シリコンの100倍という大きな移動度を有するグラフェンは、電子デバイスの高速化、省電力化を実現する次世代のデバイス材料として大きな期待が寄せられているが、ギャップレスの電子構造が実用化の大きな障害となっており、ナノリボン化はその解決に糸口を与える可能性がある。一方、zigzag 端を持つグラフェンナノリ

ボンでは、フェルミ準位近傍にエッジ状態に起因する平坦なバンドが現れ、長距離型の不純物ポテンシャルに対して、局在を起こさずに完全伝導を示すことが指摘されている。もしこれが真実であれば、細線化すると一次元の Anderson 局在が問題になる金属材料に代わって、極微細化された電子デバイスの配線材料として有力な候補になり得る。このようにグラフェンをナノリボン化して特異な物性を引き出し実用化するためには、構造の制御が不可欠であるが、これまで、グラフェンナノリボンの形成、幅やエッジ構造の制御、その物性測定などは十分に行われていない。我々はこれまで、貴金属単結晶の微傾斜面に3d遷移金属を微量蒸着して自己組織化的に単原子ワイヤーやストライプ構造を形成し、その物理的性質を調べてきた。同じ手法はグラフェンの一次元化や新たな一次元炭素物質の創出にも適用出来ると考え、本研究を着想するに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、直線的な単原子ステップが平行かつ均一に走る単結晶の微傾斜面上に、微量吸着させた炭化水素分子を拡散させ、ステップでトラップすることで一次的に配列し、基板を加熱して脱水素化を図り、ナノメートルスケールの幅を持ったグラフェンナノリボンや一次元炭素物質を形成する。供給する分子の種類や量、基板の材質や面方位、加熱温度やその温度勾配などの諸条件を変えることでその構造を制御し、一次元 $\pi$ 電子系の電子構造をコントロールする。更に、ホウ素や窒素の置換によりキャリアをドーピングして、電子バンドのフィリングを調整することで、最終的には電子物性や磁性を制御することを目指す。人工的な一次元構造についてその電子構造とフィリングの両方を制御して電子状態を完全に制御する試みは前例がなく、物性の制御に成功すればそのインパクトは絶大である。

第一のターゲットであるグラフェンナノリボンについては、基板上にFET構造などを作成し、実際にその特性を測定することを狙っていく。これまでグラフェンの電子物性に関する研究の殆どは、へき開したグラファイトをシリコンウエハに押し付けることで転写し、単層シートの部分を光学的な手法で探し出してFET構造を形成して測定しており、そのままデバイスなどへ実用化することは難しい。本研究の手法が確立されれば、構造や物性を制御したうえで基板上に均質かつ配向性良くナノリボンを展開出来るため、リソグラフィ技術によるデバイス化が可能であり、将来的なグラフェンの電子機能材料

としての実用化に向け大きく前進すると考えられる。

電子構造を制御したグラフェンナノリボンをマクロな領域に均一に形成することが、本研究における最も重要なポイントであり、まずは金属の微傾斜面上に、zigzag 端を持つナノリボンと armchair 端を持つナノリボンを作り分ける技術の確立を目指す。次に、将来のデバイス応用を考えた場合、基板には半導体を用いる必要がある。最適な半導体基板材料の探索と、その上へのグラフェンナノリボン形成技術の確立が、目下のところグラフェンのデバイス応用実現が可能かどうかの鍵を握っており、本研究においても最も難しいところである。

更に本研究の手法は、これまでの、組成比だけを変える新物質探索や、積層する層の数や比を変える超格子なども異なる、まったく新しい物質探索法として有用である可能性がある。特に、サイズの大きい炭化水素分子を吸着させて配列し、脱水素化により結合することが出来れば、巨大一次元分子とも呼べるようなものを形成することが可能であり、形成された物質は大気中でも安定であると考えられる。超伝導や強磁性など有用な物性を示すものを創り出すことが出来れば、新たな物質群の発見に繋がる可能性も秘めている。

### 3. 研究の方法

単原子ステップが等間隔かつ均一に並ぶ単結晶の微傾斜面をテンプレートに用いて、アセチレン、エチレン、プロピレン、ベンゼンなどの炭化水素分子を吸着させてから基板を加熱して脱水素化し、自己組織的にグラフェンナノリボンや新たな一次元炭素物質を創り出す。その構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) で、その電子状態を紫外光電子分光 (UPS) や角度分解型光電子分光 (ARPES) で、また、その磁性を磁気光学的 Kerr 効果 (MOKE) などで観測する。構造の制御や置換によるキャリアドープなどにより、電子状態や磁性などの物性がどのように変化するか、様々な試料について観察してデータベースを構築し、最終的には諸条件をコントロールすることで電子状態や物性を制御し、新しい機能材料を創成することを目指す。

本研究の手法の最大の特徴は、一次元系と垂直な方向には原子スケールで構造制御しながら、一次元系と平行な方向にはマクロなスケールで均質な構造を展開出来ることである。この均質性ゆえに、STM など局所的な手段を用いて構造を原子スケールで観察して全体の構造を評価することが可能で、また、ARPES や MOKE のようなマクロな手法を適用することで、電子状態や磁性について詳細に調

べることが出来る。これにより、現象を理解するために必要な物理情報が全て得られることになり、形成した一次元系で起こっている物理現象を正確に捉えることが出来る。このため、構造の制御が再現性よく行えるようになれば、物性を評価して構造制御にフィードバックをかけることで、電子構造の制御とキャリアドープにより電子状態を完全に制御することや、最終的には、物性をコントロールして新しい機能材料を生み出すことも可能になると考えられる。

グラフェンナノリボンの物性制御の鍵を握るのは、エッジに起因する電子状態であることが理論的研究から強く示唆されているが、二次元の単層シートでは、全体に占めるエッジ状態からの寄与が小さいため、マクロスコピックな手法でその性質を捉えることは難しい。本研究の手法を用いれば、高い密度でエッジが並んだ表面が得られ、また、その方向も揃えることが出来るため、ARPES や MOKE などマクロな測定手段により、電子構造や磁性を詳細に調べることが可能である。グラフェンナノリボンでは zigzag 端に起因するバンドによりパウリ常磁性が引き起こされると考えられているが、実際にそのようなバンド分散と磁性が確認されれば、純粋な  $\pi$  電子系から低次元化により磁性材料を作ることが可能であることを証明したことになり意義深い。また、前述のように、極微細化された電子デバイスの配線材料としての有用性も示されることになり、エレクトロニクス技術が近い将来必ずぶつかる大きな壁の突破口になるかもしれない。また、ギャップレスの電子構造が大きな障害となっている単層グラフェンのスイッチングデバイスへの応用は、アームチェア端を持つグラフェンナノリボンを再現性良く作製することが出来るようになり、ARPES などでバンドギャップの導入が実際に観測されれば、問題が解決して実現されると考えられる。

さらにこの手法では、フタロシアニンやポルフィリンのようなサイズの大きい複雑な分子を吸着させることにより、C、B、N に金属も加えたバリエーション豊かな構造を持つ物質系を創出できる可能性があり、低次元を有する新物質の探索手段としても期待出来る。一次元性の強い物質系では、フェルミ準位近傍の状態密度にピークを持つ傾向があるので、キャリアドープによりフェルミ準位をピークの位置に整合することが出来れば、高い転移温度を示す超伝導体 that 得られる可能性などもあり、その興味は尽きない。これまでに、金属表面に炭化水素分子を吸着させてその配列や構造を STM や低速電子線回折 (LEED) などで観察した実験は無数に報告例があるので、そうしたもののの中から、本研究に適した面白そうな系を抽出し、一次元構造

の形成を試みていく。

#### 4. 研究成果

まず初めに、用いる微傾斜基板と炭化水素分子の組み合わせを変えることにより、エッジ構造の異なるグラフェンナノリボンを作り分ける技術の確立を試みた。具体的には、基板にはグラフェンと整合性が良く相互作用の強い Ni(755)面と不整合で結合の弱い Pt(997)面、炭化水素分子にはベンゼンとプロピレンを用いて実験を行った。Ni(111)面や Pt(111)面では CVD 法による単層グラフェンの成長例が多数報告されており、ベンゼンやプロピレンは、アセチレンやエチレンなどと比較して少ない曝露量で単層グラフェンの形成が可能なが知られている。

分子を室温で吸着させた後、比較的穏やかな条件で基板を加熱して脱水素化を図ったところ、それぞれの組み合わせで、ステップと同じ幅を持ったナノリボン状の構造がマクロな領域に均一に形成された。Pt(997)面上の STM 測定では、プロピレンを用いた場合にはモアレパターンが観察されたことから非整合の zigzag 端を持ったグラフェンナノリボンが、ベンゼンを用いた場合にはモアレパターンは観測されないことから、整合性の良い  $2 \times 2$  構造に対応する、armchair 端を持ったグラフェンナノリボンが形成されたものと考えられる。Ni(755)面上ではモアレパターンは観測されないことから、吸着させる分子によらず、整合性の良い zigzag 端を持つグラフェンナノリボンのみが形成されるものと考えられる。これらの結果は、基板と分子の組み合わせを変えることで、異なるエッジ構造を持つグラフェンナノリボンの作り分けが、原理的に可能であることを示している。非常に形状の揃ったグラフェンナノリボンが得られ、また、そのエッジの構造を制御することに初めて成功したという意味で、大変意義深い結果が得られたと考えている。

次に、形成されたグラフェンナノリボンの電子構造が、実際に計算から予測されているようなものであるかを明らかにするために、ナノリボン形成前の Ni(755)と Pt(997)の清浄表面と、ナノリボン形成後の表面について、ARPES 測定を行って比較した。清浄表面の測定では、それぞれ Ni3d 及び Pt5d のバンド分散が再現性よく観測された。一方、ナノリボン形成後の表面の測定では、観測されたバンド分散に清浄表面での結果との差異が見られなかった。これは用いた紫外光源の HeI $\alpha$  に対する C2s や C2p の photoionization cross section が、Ni3d や Pt5d に比べて小さいため十分なシグナル強度が得られなかったためと考えられる。グラフェンナノリボンの電子構造を直接観察するためには、cross

section の小さい Au などを基板に用いるか、炭素の cross section の大きい高いエネルギーの放射光などを励起源に用いて測定する必要があると考えられ、現在、実験の方法を検討している。

デバイス応用を考えた場合には、非金属の基板上にグラフェンを形成する必要がある。そこで、より応用に近づけるために、半導体基板上で同様にグラフェンナノリボンを形成する技術の確立を目指した研究も同時進行的に行っている。Si の基板表面を処理して安定な微傾斜面を出し、その上にグラフェンナノリボンを形成することを試みた。

Si(100)の  $1.5^\circ$  off 基板を超高真空中で通電加熱して表面の SiO<sub>2</sub> 層を除去し、原子スケールで平坦な清浄表面を形成したところ、ステップの形状は電流の方向に強く依存し、電流の方向がステップに対して垂直な場合にはステップがジグザグに、平行な場合には比較的真っ直ぐなステップが得られた。表面には  $2 \times 1$  構造の dimer 列がステップに直行する面と、平行な面とが交互に現れた。大部分は dimer 列がステップに直行する面であったが、ステップ端付近には平行な面も残り、また、ステップは完全に直線にはならなかった。得られた微傾斜面にベンゼンを吸着させると、 $2 \times 1$  構造の on-top サイトに分子 1 個が結合し、基板を加熱して脱水素化を図ると、dimer 列と同じ方向に結合して伸びる一次元構造が形成された。

一方、Si(111)の  $1.5^\circ$  off 基板を用いて同様の表面処理を行ったところ、ステップが直線的且つ平行に走る理想的な微傾斜面が得られ、表面にプロピレンを吸着させたところ、 $7 \times 7$  構造の on-top サイトに分子 1 個が結合し、基板をアニールして脱水素化を図ったところ、比較的均一なリボン状の構造が形成された。現在、形成された構造がグラフェンであるかどうかを、ラマン分光測定や XPS 測定などによって確認しているところである。

これらの結果から、Si(100)より Si(111)の微傾斜基板の方がデバイス応用を目的としたグラフェンナノリボンの形成に適していると考えられる。Si(111)面上で形成された構造がグラフェンナノリボンである場合には、そのまま FET 構造を形成して、スイッチング特性を評価していく。別の一次元炭素物質が形成されている場合には、基板と分子の結合が強すぎる可能性がある。この場合には、Si(111)微傾斜面の清浄表面に、Au や Al などの金属を 1 ML 蒸着して  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を形成し、結合を弱めてから分子を吸着させて、加熱・脱水素化を行うなどの方法を試すことを考えている。

これまでのところ、比較的当初の構想に沿った結果が得られており、今後、デバイスの作成とその評価、グラフェンナノリボン以外

の新奇な一次元炭素物質の創出などを目指して、実験を進め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2件)

1. “Metal-insulator Transition Sustained by Cr-doping in  $V_2O_5$  Nanocrystals”, Y. Ishiwata, T. Shiraishi, N. Ito, S. Suehiro, T. Kida, H. Ishii, Y. Tezuka, Y. Inagaki, T. Kawae, H. Oosato, E. Watanabe, D. Tsuya, M. Nantoh, and K. Ishibashi, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 043103/1-3.
2. “Nanoscale Structural Variation Observed on the Vicinal SrTiO<sub>3</sub>(001) Surface”, S. Shiraki, M. Nantoh, S. Katano, and M. Kawai, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 231901/1-3.

[学会発表] (計1件)

「金属単結晶微傾斜面に形成したカーボンナノワイヤー」、南任真史、加藤浩之、川合真紀、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪、9 月 (2010).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

南任 真史 (NANTOH MASASHI)

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：90300889

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし