

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2013～2015  
課題番号：25790002  
研究課題名(和文) グラフェンエッジ状態の精密エッジ化学

研究課題名(英文) Chemistry of graphene edges

## 研究代表者

藤井 慎太郎 (Fujii, Shintaro)

東京工業大学・理工学研究科・流動研究員

研究者番号：70422558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン端ではエッジの存在により、エッジ状態と呼ばれる特異な電子状態が存在することが知られている。しかしエッジ境界における原子レベルでの電子状態評価が困難であるため、エッジ状態の実験的評価が望まれている。本研究では、原子レベルで整ったグラフェン端構造を作製し、プローブ顕微鏡を駆使して原子レベルでの物性評価と第一原理計算に基づいたシミュレーションを行うことで、二水素化エッジ構造など様々な化学修飾グラフェン端の実験的同定にはじめて成功した。その結果、従来の電系の幾何学的自由度のみならず、化学的自由度を含めた、化学修飾による多様なエッジ電子状態に基づいた精密エッジ化学実現への道筋を見出した。

研究成果の概要(英文)：Chemistry of graphene edges significantly affects their electronic properties. Despite a large number of experimental and theoretical studies dealing with the geometrical shape-dependent electronic properties of graphene edges, experimental characterization of their chemistry is clearly lacking. This is mostly due to the difficulties in preparing chemically-modified graphene edges in a controlled manner and in identifying the exact chemistry of the graphene edge on the atomic scale. In this study, we performed scanning probe microscopic and first-principles characterization of graphene edges with different edge geometries and chemistry. Using the results of atomic scale electronic characterization and theoretical simulation, we revealed that atomic-scale details of the chemical composition have a strong impact on the electronic properties of graphene edges, i.e., the presence or absence of non-bonding states and the degree of resonance stability.

研究分野：表面科学

キーワード：グラフェン 電子物性 プローブ顕微鏡 密度汎関数法 化学修飾

## 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、炭素原子が結合された六角形格子構造の1原子厚の膜であるが、機械的強度が強く、面内電荷移動度が高いことから、透明電極代替材料などの次世代のエレクトロニクス材料として期待を集めている。また、炭素原子だけから構成される材料であるため、希少元素を含む材料を代替する新規環境調和型材料としても非常に有望な研究ターゲットである。グラフェンのサイズがナノメートルオーダーまで小さくなると、有限サイズの電子ネットワークのトポロジーがその電子・磁気物性に多大な影響を与えること、とりわけグラフェンがある特定の結晶方向（ジグザグ方向）に沿って切り出された場合には、エッジ状態と呼ばれる、特異な非結合電子状態がエッジ境界に発現することが示唆されている（図1）。エッジ状態はゼロエネルギーに大きな状態密度を示し、化学・磁氣的活性源となる。ナノグラフェンの特異なエッジ状態について、数多くの理論研究があるにもかかわらず、実験的な評価例は極めて少ない。原子レベルで整ったエッジ構造の作製・評価が困難であるためである。これまで主に有機合成を用いたボトムアップ法や、半導体加工技術を用いたリソグラフィー法によりジグザグ端を有するナノグラフェンの作製が試みられてきたが、未だ達成されていない。

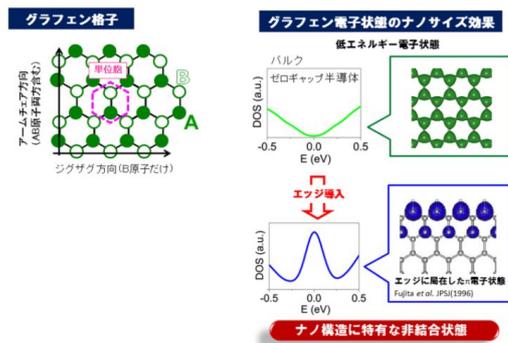


図1:(左)グラフェン格子と(右)グラフェン電子状態のナノサイズ効果(ジグザグ端の導入前後)

## 2. 研究の目的

グラフェンでは端の存在により、エッジ状態と呼ばれる特異な電子状態が存在することが知られているが、(1)高い化学的反応性によりエッジ状態がすぐに失活してしまう可能性や(2)その微小なナノ構造の作製・評価自体が困難であるため、エッジ状態の実験的証拠は極めて少ない。エッジ状態は炭素材料の触媒機能や磁気機能および劣化過程と深く関連しており、その実験的解明ができれば大きなインパクトが期待できる。本研究

ではグラフェンエッジの原子レベルでの化学修飾法の確立し、プローブを駆使してその電子物性を調査することで、グラフェン端の精密エッジ化学を確立する。

## 3. 研究の方法

本研究ではグラファイト材料の水素化エッチング、酸化エッチング、電気化学反応、原子マニピュレーション法などを用いて原子レベルで整ったグラフェン端構造を作製し、プローブ顕微鏡技術を駆使してグラフェンエッジ状態の精密な電子物性を解明する。また、密度汎関数を基礎とした、電子状態シミュレーションにより、理論的な理解を得る。

## 4. 研究成果

酸化グラフェンを還元することで、酸素で修飾された面内欠陥構造を作製した。プローブ顕微鏡マニピュレーションにより、欠陥周りの局在電子状態(エッジ状態)がON/OFFスイッチング現象を示した。密度汎関数法に基づいた電子状態計算の結果を踏まえ、欠陥内酸素原子の結合様式の変化、すなわち酸化ジグザグ端周りの電子ネットワークのトポロジー変化に鋭敏に反応して局在電子状態(エッジ状態)のスイッチングが起こることが分かった。このことにより、グラフェン端の幾何学構造だけでなく、その化学修飾状態に特徴的な電子状態の実験的な解明に成功した(図2) [ACS NANO 2013]。

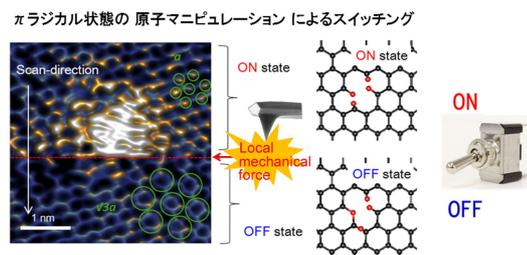


図2:原子マニピュレーションによる酸化欠陥構造の可逆的化学反应とエッジ状態のスイッチング。

超高真空中でイオンビームにより予め作製したグラフェン点欠陥を、高温で原子状水素にさらすことで、パッチ状に分散した水素化ジグザグ終端ナノホール構造を新たに作製した。その結果、ナノホール内に原子レベルでシャープな端境界を有する水素化端に成功し、エッジ状態の発現を確認するとともに、トンネル分光測定により磁気秩序形成に由来するスピンギャップの形成を確認した(図3)。加えて、従来の一水素化端とは対照的に、これまで実験的に例のない強磁性的磁気秩

序発現が期待される二水素化端を作製できることを見出した。また、ナノグラフェンのエッジ状態が、幾何学構造だけでなく、原子レベルの化学修飾状態に鋭敏に応答すること、すなわち部分的二水素化によりエッジ状態が失活し、量子干渉効果に由来する非磁性の定在波状態を発現することを明らかにした [PRB2013, FD2014]。また、エッジ選択的電気化学酸化により作製された酸化端では、化学修飾効果により熱力学的に安定な酸化ジグザグ端の形成およびエッジ状態の発現を報告している。このように、従来の研究では検討されていない多様なエッジ電子状態の精密エッジ化学について理論および実験の両面から基礎データを集め、実証した [Ohtsuka and Fujii *et al.* ACSNANO2013]。

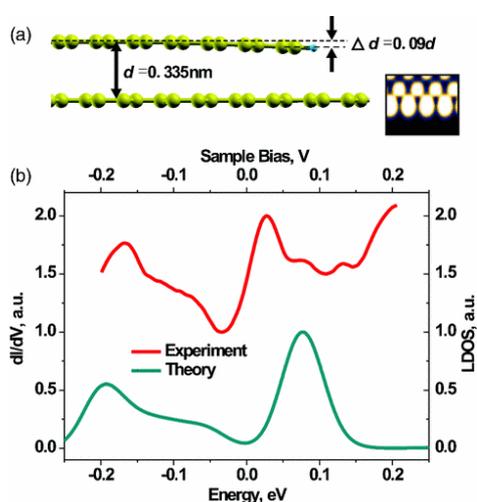


図 3：トンネル分光測定により磁気秩序形成に由来するスピンギャップの形成。(上)理論モデルとSTM像(下)水素化端における、 $E_F$  周りの局所状態密度。

以上、原子レベルで整ったナノグラフェン端構造や欠陥構造を作製し、プローブ顕微鏡を使った原子レベルでの物性評価と第一原理計算に基づいたシミュレーションを行うことで、これまで実現不可能と考えられていた二水素化エッジ構造など様々な化学修飾グラフェン端の実験的同定にはじめて成功した。その結果として、従来のグラフェン電系の幾何学的自由度のみならず、化学的自由度を含めた、化学修飾による多様なエッジ電子状態に基づいた精密エッジ化学実現への道筋を見出した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. **S. Fujii**,\* M. Ziatdinov, M. Ohtsuka, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Enoki,\* "Role of edge geometry and chemistry in the

electronic properties of graphene nanostructures" **Faraday Discuss.**, (査読有), 173, 173–199, (2014), DOI: 10.1039/C4FD00073K.

2. M. Ziatdinov,\* **S. Fujii**,\* K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, T. Enoki,\* "Direct imaging of monovacancy-hydrogen complexes in single graphitic layer" **Phys. Rev. B**, (査読有), 89, (2014), DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155405
3. **S. Fujii**,\* T. Enoki,\* "Rearrangement of pi-Electron Network and Switching of Edge-Localized pi State in Reduced Graphene Oxide" **ACS NANO**, (査読有), 7, (2013), 11190–11199, DOI: 10.1021/nn404937z.
4. **S. Fujii**,\* T. Enoki,\* "Nanographene and graphene edge: electronic structure and nanofabrication" **Accounts of Chemical Research**, (査読有), 46, (2013), 2202–2210, DOI: 10.1021/ar300120y.
5. M. Ohtsuka, **S. Fujii**,\* M. Kiguchi, T. Enoki,\* "Electronic state of oxidized nanographene edge with atomically sharp zigzag boundaries" **ACS NANO**, (査読有), 7, (2013), 6868–6874, DOI: 10.1021/nn402047a.
6. M. Ziatdinov,\* **S. Fujii**,\* K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, T. Enoki,\* "Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination" **Phys. Rev. B**, (査読有), 87, (2013), 115427, DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115427.

〔学会発表〕(計 3 件)

1. **藤井慎太郎**, 日本表面科学会研究会：原子膜研究の最前線 “ナノグラフェンの化学と電子物性” 東京工業大学 2014年7月25日。
2. **藤井慎太郎**, 産業科学研究所ナノテクノロジーセンター「若手セミナー」 “グラフェン欠陥構造の電子状態” 大阪大学 産業科学研究所 2014年2月27日 - 28日。
3. **藤井慎太郎**, 酸化グラフェンミニシンポジウム “酸化グラフェンの電子状態” 熊本大学 2014年1月31日。

〔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  
藤井 慎太郎 (Fujii, Shintaro)

東京工業大学・大学院理工学研究科・  
流動研究員

研究者番号：70422558

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし