

グラフェンのエッジ状態と電子物性： -ナノリボンとアンチドット格子-

青山学院大学理工学部 春山純志

Correlation of graphene edges with electronic transport: Nanoribbons and Antidot lattices

Aoyama Gakuin University Junji Haruyama

[背景と目的]

グラフェンは多様な電子状態・量子物性現象を示すが、多くの理論報告はあるものの実験例が少ないのがそのエッジ（端）の電子状態とそれに起因した物性現象である。グラフェンがカーボンナノチューブ(CNT)と構造上大きく違う点も、二次元系であるため必ずエッジを持つ点である。エッジには主に arm chair 型と zigzag 型の二種類の原子配列が存在するが、特に後者ではフラットバンドが発生した結果電子が強く局在し高い状態密度が存在、エッジ終端方法にも依存しながらその電子スピンは強く偏極することが多くの理論で予言されてきた[1]。しかしこれを実証した報告はなく、グラファイトに関連したいくつかの系で報告があるだけであった。本講演ではグラフェンエッジを研究する系として①CNTを酸化開口・3段階熱処理で形成したグラフェンナノリボン(GNR：長手方向両端にエッジを持つ一次元短冊状物質)[2]、②多孔質アルミナ膜をマスクとして形成したアンチドット格子グラフェン(ADLG：蜂の巣状のナノ細孔(アンチドット)格子。アンチドット周囲にエッジが存在)[3]、において観察された物性現象を報告する。低欠陥を達成するために、両者ともリソグラフィを用いずに形成したことが特徴である。

前者はエネルギーバンドギャップ(E_g)制御に関する報告である。半金属であるグラフェンに E_g を導入するための一つの手段は、様々な理由で E_g が発生する GNR を形成することである。しかしリソグラフィで形成された従来の GNR-FET は欠陥が多く、真の E_g が観察出来なかった。そこで本実験では CNT を自然開口した GNR にさらに3段階熱処理を加えて低欠陥 GNR を実現したもので、arm chair 型エッジに相関を持つ。後者は従来化合物半導体二次元電子ガス系でしばしば行われていた実験で、印加磁場下でサイクロトロン運動する電子とアンチドットの直径/間隔比との相関に依存しながら様々な興味深い電子相関現象が報告されて来た[4]。またアンチドット間が GNR として働けば GNR の二次元集積構造になり磁化を発生する。本実験ではこれらとアンチドットエッジ局在電子との電子相関現象を探索したもので、zigzag 型エッジに関連を持つ。

[実験と結果]

①低欠陥 GNR[2]

まず多層 CNT を KMnO_4 溶液に浸す事で酸化自然開口し GNR を形成した。さらにこの GNR を効率良くシリコン基板上に開き FET 形成用に配置するために、GNR を含む液滴をドライヤーなどの送風により基板上を回転させる方法(エアブロー法)を開発した。これにより、GNR-FET 形成の歩留まりが飛躍的に向上した。また、この GNR の最大の欠点は CNT 開口時の酸化が除去し難く、電気伝導度が低いことであった。そこで伝導度を上げるために、上記シリコン基板上への GNR 配置直後の高温(800度)・高真空(10^{-6} Torr)・長時間アニール、FET の EB マーク形成直前の高温・水素雰囲気アニール、電極形成直前の低温アニールという3段階アニール法を開発した。

作成した GNR の低欠陥はラマン分光や HRTEM 観察、単一電子スペクトロスコピーにより確認した。これらは過去のリソグラフィで形成された欠陥有り GNR と全く異なる結果であった。図 1 (a)挿入図に形成した GNR の AFM 像一例を、図 1 (a)にバックゲート電圧(V_{BG})に対する微分伝導度の Transport gap、(b)にそれから算出した Transport gap energy Δ_m と伝導度の温度依存性におけるアレニウスプロットから求めた活性化エネルギー E_a を示す。Transport gap が過去の欠陥有り GNR に比べ約 1/10 と小さい事、 Δ_m と E_a が近い値を示す事は低欠陥の強い証拠であり、この E_a が欠陥の無い GNR 本来の E_g であることを示唆する。同じ幅(約 75nm)の従来の欠陥 GNR と比べて約 7 倍も大きい $E_g \sim 55\text{meV}$ が得られたことわかった。この結果は arm chair 型エッジに挟まれた一次元空間への電子閉じ込め効果により理解可能である。

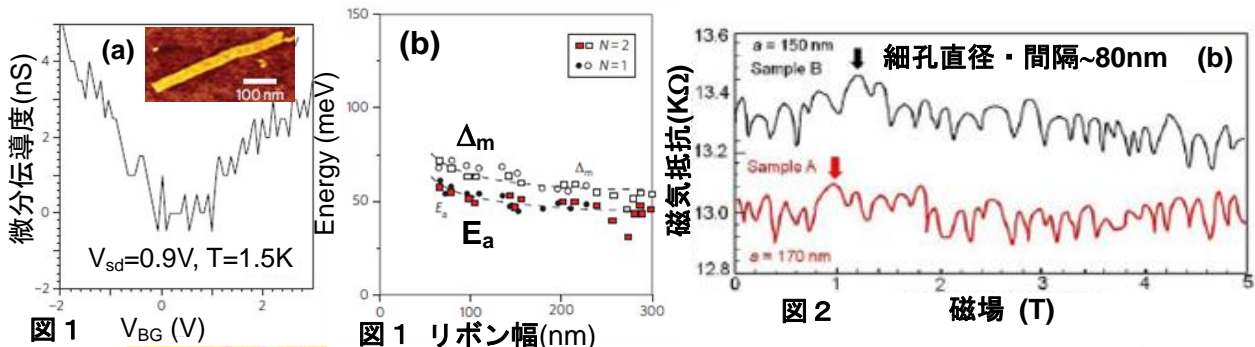


図 1 V_{BG} (V)

図 1 リボン幅(nm)

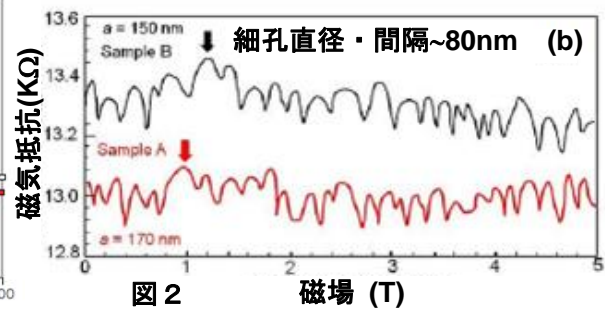


図 2 磁場 (T)

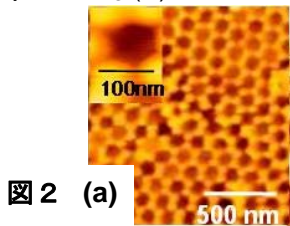


図 2 (a)

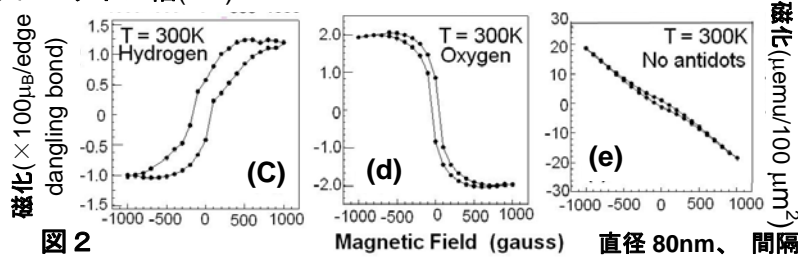


図 2

直径 80nm、間隔 20nm

②低欠陥 ADLG[3]

図 2 (a)に ADLG の AFM 像一例を、図 2 (b)に磁気抵抗(MR)振動、(c)-(e)に室温磁化特性の観察結果を示す。MR 振動は、低磁場(< 2.5T)では従来半導体二次元電子系でも観測された振動周期約 200mT の Aharonov-Bohm 型振動が、高磁場(> 2.5T)ではこの系特有でアンチドットエッジの局在電子に起因した周期約 260mT の磁気振動が確認された。後者は STM でアンチドットエッジに観察された高電子状態密度とも一致し、このアンチドットエッジが zigzag 型で局在電子が存在する可能性を示唆する。磁化特性では、エッジを水素終端した ADLG(c)のみで室温強磁性が発現し、酸化によりこれが消滅することがわかる(b)。系はシンプルであり磁性不純物が介在する余地は全くないので、これはアンチドットエッジに起因すると結論出来る。図 2 (c)(d)の Y 軸は zigzag 型エッジの dangling bond のみが磁化を持つとして規格化したものでこの場合飽和磁化値は理論の 100 倍近い値になるが、エッジから 7nm の距離にある全炭素原子が磁化を持つとした場合理論と良く一致する。従来理論により、zigzag 型エッジ GNR の片側を一個の水素原子でもう一方を二個の水素で終端した場合全波数領域でフラットバンドが形成され電子は局在し、各炭素原子サイト間のスピン干渉から Hund 則を満たすようにスピンの配置された結果、強磁性が最も安定であることが指摘されて来た。上述したように GNR の集合体での本結果は、シンプルな系でこれを初めて実証したものと言える。本系でこのような zigzag エッジに起因した諸現象が出現する理由の一つは、六角形のアンチドットとその蜂の巣格子状の配置にあると考えられるがさらに調査が必要である。

【今後の課題】

GNR では今後単層 CNT を開口し、幅が 10- 50 nm 程度の試料を測定する予定である。また、ADLG では、MR 振動系ではアンチドット直径/間隔比を小さくし分数量子ホール効果との相関を、強磁性系ではアンチドット直径・間隔と強磁性強度との相関を研究したい。特に後者は、レアメタルフリーの磁性体や、フラットバンドを変調しスピン軌道相互作用を助長することでスピンホール効果に基づくスピントロニクス素子の開発に繋がることが大いに期待される。

【謝辞】 本研究はライス大学 Smalley Institute・James Tour 教授グループ、東京大学物性研・家、勝本研究室、同物理学科・福山寛研究室、物理工学科・樽茶研究室、及び本学学生との共同研究であり、また、科学研究費補助金、及び日中韓フォーサイト事業のご支援の下で行われました。

参考文献

1. K. Nakada et al, *Phys. Rev. B* **54**, 17954–17961 (1996); K. Kusakabe et al., *Phys. Rev. B* **67**, 092406 (2003).
2. T. Shimizu, J. Haruyama et al., *Nature Nanotech.* Advance online publication (19th December 2010).
3. T.Shimizu et al., Published on *Phys. Rev. Lett.* (Feb. 2011); K.Tada et al., Submitted to *Nature*
4. M. Kato, E. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, *Phys. Rev. B* **77**, 155318 (2008).

来春物理学会シンポジウム 領域7 @新潟

3月27日午後

「グラフェン物性の新展開」

座長：押山・青木先生(東京大学)

- (1) 安藤 恒也 (東工大 院理工物性) はじめに
- (2) 榎 敏明 (東工大 院理工化学)
ナノグラフェンとそのエッジの幾何学構造に依存した電子状態・磁性
- (3) 春山 純志 (青学 大理工)
グラフェンナノリボンとナノ細孔グラフェン: エッジと電子物性
- (4) 福山 寛 (東大 院理)
走査トンネル分光法で探るグラフェンとグラファイト表面の電子状態
- (5) 若林 克法 (物材機構MANA)
グラフェンナノリボン・エッジ電子物性の理論

- (6) 樽茶 清悟 (東大工)
3層グラフェンの電気伝導とバンド構造
- (7) 長田 俊人 (東大 物性研)
グラフェン接合系における量子ホール端伝導
- (8) 越野 幹人 (東北 大理)
グラフェンの量子物性ーディラック点における特異な物理