

# 微傾斜 SiC(0001) 表面上のグラフェンナノリボンの電子状態

所属 物性研究所 ナノスケール物性研究部門 発表者 飯盛拓嗣  
iimori@issp.u-tokyo.ac.jp

## グラフェンの電子構造

炭素は、地球上に幅広く存在するが、大気圧で規則構造をとる固体として存在するものの中には、その結合の仕方によってダイヤモンドのように無色透明なもの、黒鉛のように黒いものが存在している。このうち、ダイヤモンドでは炭素原子は隣接する炭素原子に対して4方向に立体的に強い結合種を持つ  $sp^3$  結合をしているが、黒鉛では、隣接する3個の炭素原子に対して平面的に強く結合する  $sp^2$  結合をしている (図1)。黒鉛では、この2次元的なシート状の構造が幾重にも重なっているが、シート同士の結合は比較的弱い物理結合をしている。このシートから数枚だけ取り出したものが、グラフェンと呼ばれる(1枚だけ取り出したものを単層グラフェンと呼ぶ)。

グラフェンは、Fermi エネルギー近傍では、その電子状態が相対論的量子力学で現れる Dirac 方程式で近似的に記述される。そのため、エネルギー ( $E$ ) と運動量 ( $p$ ) の関係は通常の2次 ( $E \propto p^2$ ) ではなく線形分散 ( $E \propto p$ ) になり、電子のバンドが Dirac コーンと呼ばれる2つの円錐が頂点でつながった状態になる (Dirac コーンの円錐の頂点を Dirac 点と呼ぶ)。また、Dirac 電子系に特徴的な特性として、理想的なグラフェンでは運動量が反転する散乱が禁止されて、電子運動の抵抗が理想的に低くなる。このような性質からグラフェンは電子デバイスとしての応用が期待されているが、電子デバイスに必要な On/Off 状態を作るためには、Dirac コーンの間ギャップが存在することが望ましい。

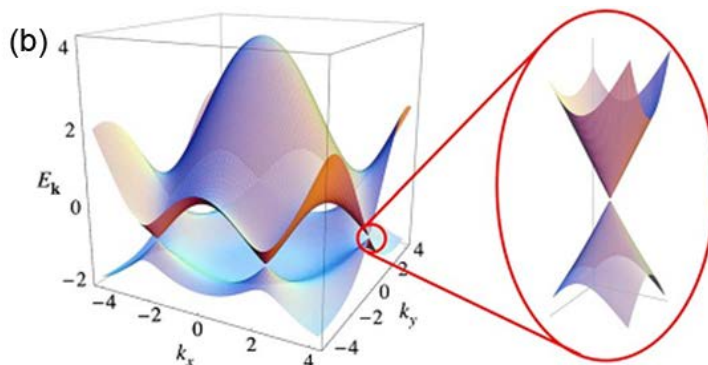
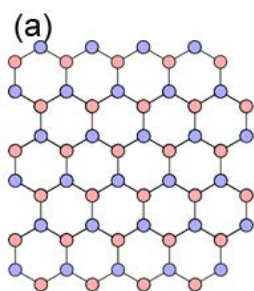


図2 グラフェンの原子構造と電子状態。(a)は原子配置を示し、対称性から単位格子中に2種類の原子が含まれる。(b)は グラフェンのバンド図、特に Dirac コーン近傍を

## グラフェン・ナノリボン

グラフェンの電子状態に有限のギャップを生成するためには、グラフェンを有限サイズにする方法が知られており、リソグラフで切り出す方法[2]、グラフェンに不純物を吸着する方法がある[3]。一方、グラフェンの切り出した

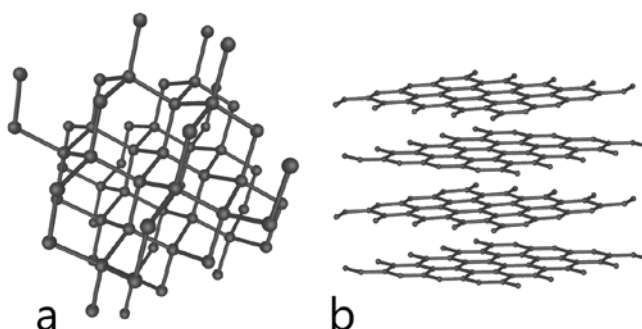


図1 2種類の固体炭素構造。(a)はダイヤモンド、(b)は黒鉛の原子構造模型。

端の構造には2種類あり、アームチェア型とジグザグ型が存在し、ジグザグ型のグラフェンエッジには Fermi エネルギーでエッジ状態が存在するが、アームチェア型のエッジでは、端の効果により、バンドにギャップが存在することが理論的に予測されている[4]。そこで、このアームチェア型のエッジを持つようにグラフェンをナノメートル程度の幅のグラフェンの細いリボンを作れば、ギャップの開いた電子状態を実現できると考えた。このようなりボン状のグラフェン構造をグラフェン・ナノリボン(GNR)と呼ぶ。

SiC 基板は、高温に加熱することにより Si のみを蒸発させ、表面に炭素のみを残留させることによって、グラフェンを作成可能であることが知られている(熱分解法)。しかしながらこの方法では、基板にはステップを超えて連続的なグラフェンのシートが形

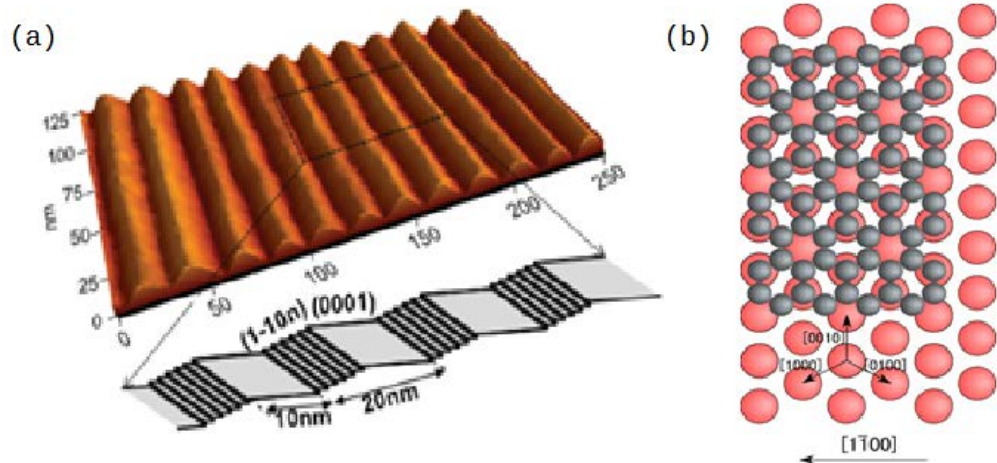


図3 (a) SiC(1000)微傾斜基板のAFM像とその模式図。(b) テラス上のグラフェンのステップ近傍の原子構造を示す。

成することが知られており、GNRを作成することはできない。一方、微傾斜した SiC(0001) 基板に、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法により炭素を蒸着させて、グラフェンを成長させることにより、テラス幅に従った GNR を形成することが可能である。この研究では、テラスの幅が 10nm 程度の微傾斜 SiC 基板上に規則的に GNR を形成して、超高真空(UHV)下でその電子状態を角度分解光電子分光法(ARPES)を用いて調べた。基板は[1 -1 0 0]方向に傾斜しているため、そのテラス上に形成されたグラフェンは、基板表面との相互作用によりステップに平行なりボンのエッジがアームチェア構造をしている。

## 実験の概要と結果

九州大学・田中研究室で SiC(1000)微傾斜基板に MBE 法により GNR を作成した試料を使用した。大気中を搬送した試料は、光電子分光装置の備えた超高真空チャンパーに挿入後、450°Cで30分間アニールすることにより、清浄化を行った。GNR 試料の作成方法は以下の通りである。

1. UHV で基板を清浄化して、基板を 1050°C に加熱しながら Si を蒸着し  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  構造を確認する。
2. 基板を加熱しながら、炭素源から C を蒸着し、 $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  構造を持つ炭素膜構造を作成する。
3. 基板最外層の Si と炭素膜の化学結合を切るために、基板を 600°C にして水素挿入処理[5]を行う。

作製した GNR 試料は、田中研究室で、原子力顕微鏡 (AFM) 観察やラマン分光スペクトルから、10nm 程度の幅を持ち、アームチェア端を持つ GNR がテラス上に作成できていると考えられる。

今回、測定は Dirac 点近傍の ARPES スペクトルを高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー・ビームライン 13(PF-BL13)と実験室光源を使用して物性研究所の小森研究室で行った。PF での測定では  $h\nu=40\text{eV}$  の放射光を用い、実験室での測定では  $h\nu=21.2\text{eV}$  の He 光源を用いた。その結果を図 4 に示す。図 4 (a) が放射光による

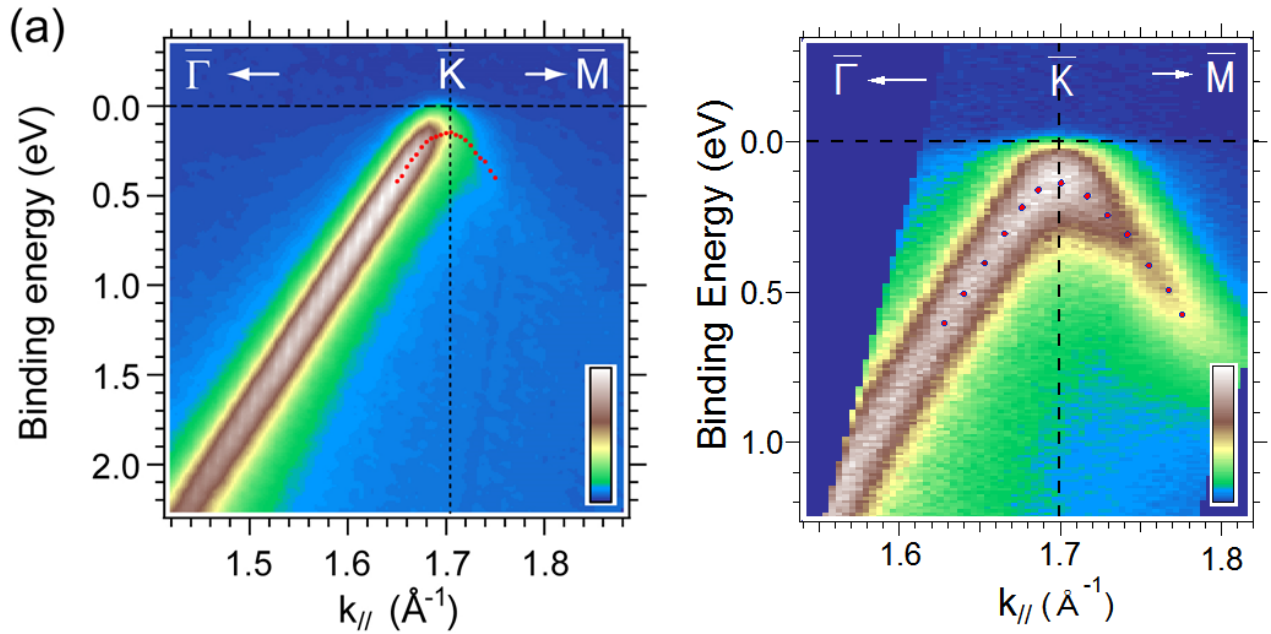


図4 SiC 基板上の 10nm-GNR の ARPES スペクトル。(a)は放射光光源を用い、(b)は実験室光源を用いた測定結果をしめす。

スペクトルで、図4 (b)は実験室光源によるスペクトルである。横軸が光電子の波数の表面平行成分で、縦軸が Fermi エネルギーから測定した光電子結合エネルギーであり、光電子強度をプロットしている。図4 (a)に見られるようにグラフェンの  $\pi$  電子状態が観測されているが、放射光源の偏光性による励起される光電子の終状態が限定され、折り返しているはずの Dirac 点より外側では光電子強度が弱くなる。そのため、光電子スペクトルからは Dirac コーンの頂点は確認が難しいが、より詳しく各波数でスペクトルをプロットすることにより、光電子強度が弱い K 点より外側では、スペクトルが最大点を持つことがわかり、その最大エネルギーと Fermi エネルギーとの間隔は 0.14eV である。グラフェンは基板との結合が弱く、基板とグラフェンの間では電荷移動が起こっていないと考えられ、Fermi エネルギーより上側でも  $\pi^*$  バンドに対しても同程度ギャップが開いていると考えられ、全体では約 0.3eV のバンドギャップが開いていると考えられる。図4 (b)では、He 光源が無偏光であるため、K 点での明瞭な折り返しが観測される。このスペクトルでも 0.14eV のギャップが Fermi エネルギーに対して観測された。この結果は、放射光による ARPES 測定結果と一致しており、10nm-GNR が約 0.3eV のエネルギーギャップを持っていると考えられる。この結果は、アームチェア型エッジを持つ GNR で予測されているエネルギーギャップの値 0.4eV [6]とも矛盾していない。

## まとめ

微傾斜した SiC 基板の上に作成した周期的に並んだ 10nm-GNR の  $\pi$  電子状態を角度分解光電子分光を 2 種類の光源を用いて測定した。その結果、放射光光源および He 光源で Fermi エネルギーから 0.14eV 下に  $\pi$  電子状態の頂点が観測され、約 0.3eV のエネルギーギャップが予測された。

## 参考文献

1. A. H. Castro Neto et al., Rev. of Mod. Phys. 81, 109 (2009).
2. M. Y. Han et al., PRL 98 206805 (2007).

3. R. Balog et al., *Nature Mat.* 9 315 (2010).
4. K. Nakada et al., *PRB* 54 17954 (1996).
5. C. Riedl et al., *PRL* 103 246804 (2009).
6. L. Yang et al., *PRL* 99, 186801 (2007).