STM/STS によるグラフェン端の電子状態の観測

榎 敏明・小林陽介[†]・福井賢一

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 ☎ 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1/W4-1

(2008 年 1 月 7 日受理)

STM/STS Observations of Graphene Edges

Toshiaki ENOKI, Yosuke KOBAYASHI[†] and Ken-ichi FUKUIDepartment of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
W4-1/2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

(Received January 7, 2008)

The electronic structure of nanographene having open edges around its circumference crucially depends on its edge shape. The circumference of an arbitrary shaped nanographene sheet is described in terms of a combination of zigzag and armchair edges. According to theoretical suggestions, nanographene has a nonbonding π -electron state (edge state) localized in zigzag edges. This is reminiscent of the nonbonding π -electron state appearing in non-Kekulé-type aromatic molecules. The localized spins of the edge states can give rises to unconventional magnetism in nanographene, such as carbon-only ferromagnetism, magnetic switching phenomenon, spin glass state, etc. STM/STS investigations of well defined graphene edges which are hydrogen terminated in ultra-high vacuum condition confirm the presence of edge states around zigzag edges, in good agreement with theoretical works. The feature of the edge state depends on the detailed edge shape. The edge state in a short zigzag edge embedded between armchair edges becomes less localized due to the state mixing with the adjacent armchair edges. The electrons in the edge state in a finite-length zigzag edge are subjected to electron confinement effect.

KEYWORDS : graphene, STM/STS, electronic structure, edge state, nanographene

1. は じ め に

フラーレンや炭素ナノチューブの発見は、伝統的なグラファイトの研究分野に、ナノサイエンス、ナノテクノロジーへの展開の重要性を指し示すものとなった。これに加えて、一枚のグラファイトシート（グラフェン）を簡単に作ることができることを示した 2004 年の K. S. Novoselov, A. K. Geim らの発見¹⁾は、我々に、ナノサイエンス/ナノテクノロジーの中での炭素系物質の重要性を再認識させる結果となった。グラフェンは Dirac フェルミオンからなるゼロギャップ半導体の固体物理の問題として、従来の物質に存在しない電子的挙動に興味を持

たれるとともに、電子デバイスの観点から、電場効果トランジスタ等を含め多様な研究が精力的に展開されている²⁻¹⁰⁾。

このような π 電子系をもつナノ炭素の仲間にはフラーレン、炭素ナノチューブほか、ナノグラフェンが存在する。ナノグラフェンはナノサイズのグラフェンであり、化学の見方をするとベンゼン、ナフタレン、アントラセンから始まる縮合多環系芳香族化合物と同じ仲間となる。しかしながら、無限平板であるグラフェンとは本質的に異なる問題が存在し、これは端の存在によっている¹¹⁻¹⁴⁾。すなわちフラーレン、炭素ナノチューブ、グラフェンは端の存在しない閉じた π 電子系を有するか、端が電子構造に大きな影響をしない物質であり、これに対してナノグラフェンは端の存在する開いた π 電子系である。任意形状のナノグラフェンの端は Fig. 1 (a), (b) に示すようなアームチェア端とジグザグ端の適当な

E-mail : tenoki@chem.titech.ac.jp

[†] 現所属 ☎ 227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター

Fig. 1. Graphene edges ; (a) armchair edge, (b) zigzag edge, and (c) zigzag edge with its all edge-carbon atoms bonded to one additional carbon atom that participates in the π -conjugated system. (b) and (c) are called “Fujita edge” and “Klein edge”, respectively. Each carbon atom is terminated by hydrogen atom or other atom and has no dangling bond.

割合の組み合わせで記述される。今までの理論^{11~23)}と実験^{24~30)}の結果によれば、アームチェア端での電子状態は無限平板のグラフェンと同じく、結合 π 電子状態と反結合 π^* 電子状態がフェルミ準位で接したゼロギャップ半導体の特徴を有するが、ジグザグ端では、これらに加えて、端の炭素原子に局在した非結合 π 電子状態（エッジ状態という）がフェルミ準位に生じる。このようなエッジ状態は half-filled であることから局在スピンを有し、バルクなグラファイトやグラフェンが典型的な反磁性物質であることは対照的である。したがって、局在スピンを有するナノグラフェンでは、炭素のみからなる磁性体や強磁性体、さらには、この磁性を用いたスピントロニクス応用への発展に重要な貢献をすることが期待される。今までの研究からは、スピングラス状態²⁷⁾、気体吸着に伴う特異な磁気スイッチ効果^{31~33)}、エッジ状態スピンをプローブとした He センサー効果^{34~35)}、磁気抵抗への酸素吸着効果^{36, 37)}等の興味ある現象が見出されている。

理論的に予言されたエッジ状態の存在とその端形状依存性の詳細を実験的に明らかにすることは、このようなナノグラフェンの特異な磁気挙動^{27~37)}の解明、さらにはナノグラフェンのスピントロニクス素子への発展には重要な問題である。本稿では、このような観点に立ち、端形状に依存したグラフェンの端の電子状態について走査トンネル顕微鏡を用いた筆者らの実験の紹介をする。

2. 理論的な予言とエッジ状態の磁性

ベンゼン環の縮合でできる縮合多環系炭化水素の電子状態は、ベンゼンを例にとってみると明らかなように、

Fig. 2. (a) Simple Kekulé molecules, (b) phenalenyl-free radical, (c) triangulene free-radical, (d) 1H,4H,5H-Tribenzo [bc, hi, no] coronene-1,4,5-triyl free-radical. (b), (c), and (d) are classified into non-Kekulé molecules. The carbon sites, which are directly bonded to a site belonging a subgroup (starred), belong to another subgroup (unstarred).

結合 π 電子準位と反結合 π^* 電子準位から形成され、 π 電子の共鳴構造のため、 π - π^* 電子準位間には大きな HOMO-LUMO ギャップが存在する。このような電子構造は縮合多環系炭化水素の他の分子でも共通のものであり、ナフタレン、アントラセン…とベンゼン環の数を 2, 3…と増やしてゆくと HOMO-LUMO ギャップは次第に減少し、無限個のベンゼン環からなるグラフェンでは HOMO-LUMO ギャップは消滅して、ゼロギャップ半導体となる。これらの一群の Kekulé 分子と呼ばれる分子は閉殻構造を取り、Fig. 2 (a) に示すように非磁性物質である。

しかしながら、このような縮合多環系炭化水素分子の中には非 Kekulé 分子と呼ばれる例外も存在し、 π 電子状態、 π^* 電子状態のみでは記述できない電子構造をもつ。この最も簡単な分子は Fig. 2 (b) に示すベンゼン環三つが三角形に縮合したフェナレニルラジカルであり、 π 電子状態、 π^* 電子状態に加えて、フェルミ準位に非結合 π 電子準位が一つ存在し、開殻構造をとる。この非結合準位は half-filled の状態であることから $S = 1/2$ のスピンの磁性を有する。さらに、6 個、10 個のベンゼン環を三角形に縮合すると、それぞれ 2 個、3 個の非結合 π 電子準位が生じ、Hund 則のため、 $S = 1$, $3/2$ の磁性状態をとる。このような非結合 π 電子状態の存在は Lieb の定理³⁸⁾によって理解される。一般に、縮合多環系炭化水素分子の炭素サイトは、炭素一つおきに * 印をつけることによって、* 印付と * 印無しの二つのグループに分類される。Lieb の定理によれば、非結合 π 電子準位の数 N_b は * 印付き炭素と * 印無し炭素の原子

Fig. 3. The spatial distribution of the local densities of states (LDOS) of the HOMO level for nanographene sheets with their edges having (a) armchair and (b) zigzag structures. (Ref. 11)

の数の差 ($N_b = |N_{\text{starred}} - N_{\text{unstarred}}|$) に等しい。したがって, Fig. 2 (a) で示される分子は全て非磁性であり, (b), (c), (d) の分子は $S = 1/2, 1, 3/2$ をとることになる。また, 非結合 π 電子状態は分子を構成する端の炭素に主に局在しており, 非結合 π 電子状態の存在する非 Kekulé 分子³⁹⁾は化学的に不安定である。

このような電子状態はナノサイズ分子 (ナノグラフェンに相当する) になっても基本的に同じであり, ジグザグ端に存在するエッジ状態は非 Kekulé 小分子と同様な起源の非結合 π 電子状態である。この典型的な実例を Fig. 3 に示す¹¹⁾。Fig. 3 (a) の分子はアームチェア端から構成されたナノグラフェンであり, 完全に電子で占有された HOMO 準位の状態は分子一様に広がり, エッジ状態は存在しない。これと対照的にジグザグ端で構成されたナノグラフェン Fig. 3 (b) では, 端に局在したエッジ状態が存在し, この状態は half-filled の占有となる。このようなエッジ状態の存在は, ナノグラフェンリボンでも同様であり^{13, 14)}, ジグザグ端からできたナノグラフェンリボンには端に局在したエッジ状態が存在し, 電子物性, 磁性に大きな影響のあることが理論的に示唆されている^{15~18)}。さらに, エッジ状態の形成とその特徴は端の化学修飾によっても大きく変化することが知られおり, 一方の端を 1 水素化, 反対側の端を 2 水素化したナノグラフェンリボンではエッジ状態はリボン全体に広がり, $N_b > 0$ の結果として全ての構成炭素原子がスピン分極を有する強磁性体となることが理論的に予言されている^{20~22)}。

3. STM/STS によるエッジ状態とその端構造依存性の観測

ナノグラフェンは 2 節で理論的に示唆されたように端の形状に大きく依存した電子状態をとり, エッジ状態の存在はナノグラフェンの電子構造の特徴を見る上で重要な問題とある。ここでは, STM/STS を用いた実験によ

Fig. 4. (color online). (a) Atomically resolved UHV STM images ($5.6 \times 5.6 \text{ nm}^2$) of a homogeneous armchair edge in constant-height mode with bias voltage $V_s = 0.02 \text{ V}$ and current $I = 0.7 \text{ nA}$. For clarity of edge structures, a model of the honeycomb lattice is drawn on the image. (b) A dI/dV_s curve from STS measurements taken at the edge in (a). (Ref. 40)

り, グラフェン端形状に依存した電子状態を高配向熱分解グラファイトのステップエッジでの電子状態の観察をもとに見てゆこう^{40~42)}。

大気中で扱ったグラフェン端は空気中での酸化により, 酸素を含む官能基で覆われていてきちんとした端形状はとっていない。実際, 大気中 STM で観察される未処理のグラフェン端を観察すると大きな無秩序な形状がみられる。端の形状と電子状態の相関を正確に明らかにするためには, 超高真空中で, このような端に存在する官能基を取り除き, 水素原子で端炭素原子を終端することにより, よく定義された端をつくることが重要である。また, 端の官能基を取り除いただけの条件では σ ダングリングボンドが存在し, 本研究で注目する π 電子に由来するエッジ状態の観察を困難にする。本研究では官能基の除去を超高真空中, 800°C 加熱により行い, 水素終端は引き続く原子状水素暴露により行った。水素終端条件は Si(100) 表面の 1 水素化と同じ条件を用いた。

Fig. 4 はこのような水素で終端したアームチェア端の構造と電子状態の例である。Fig. 4 (a) から明らかなように, アームチェア端付近の Fermi 準位近傍の局所電子状態 (LDOS) は, グラフェン面内部から端まで一様に分布し, 端に局在した大きな局所状態密度を有するエッ

ジ状態が存在しない。また、このことを反映して、Fig. 4 (b) に示す STS スペクトルには、エネルギーに線形に依存した結合 π 電子状態と反結合 π^* 電子状態が Fermi 準位で接したゼロギャップ半導体の特徴が現れる。このようにエッジ状態の存在しないアームチェア端は、多くのグラフェン端の STM 観察から明らかのように、一般的に欠陥が少なく長距離にわたって安定に存在する。このことは Fermi 準位に大きな局所状態密度をもつエッジ状態が存在しないためであり、理論結果で示されるアームチェア端がエネルギー的に安定であることと対応してくる。一方、ジグザグ端は、非 Kekulé 分子が不安定であるのと同様に、エネルギー的に不安定であり、STM 観察結果から、一般的に短く、また、欠陥構造を含みやすい。したがってある程度以上の長さをもつジグザグ端を見つけることは難しい。

Fig. 5 はジグザグ端とアームチェア端からなるグラフェン端の STM/STS の観察結果である。Fig. 5 (a) の STM 格子像から明らかなように、ジグザグ端には Fermi 準位においてエッジ状態の大きな局所状態密度に起源をもつ輝点群が観測される。一方、アームチェア端ではエッジ状態の大きな局所状態密度は観測されない。また、ジグザグ端の STS スペクトルには Fermi 準位にエッジ状態の状態密度のピークが観測される。このような結果は、ジグザグ端の電子状態がエッジ状態の存在により大

きく特徴づけられることを示唆しており、理論的な予言が実験的に証明された。

エッジ状態の電子構造は端の幾何学構造、グラフェンシート間相互作用、あるいは端の終端構造により大きな影響を受け、一枚のナノグラフェンシートの場合と異なり、これらの影響により多様な特徴が発現される。このような影響を、STM の実験結果を tight-binding 法による理論計算との比較をしながら見てゆこう。

第一の問題はグラフェンシート間相互作用の問題である。グラフェンシート-グラフェンシート間相互作用はシート内の相互作用の約 1/10 と見積もられ、グラフェンが積層するとエッジ状態の挙動に影響が生じる。グラフェンシートが AB 積層をするとグラフェンシート内の炭素には α 炭素原子と β 炭素原子の二種類が生じる。STM の観察結果からは、そのようなシート間相互作用により、エッジ状態の局所状態密度の大きさ、空間分布に大きな影響が生じることが見出された。Fig. 6 は STM 観察結果に基づいて計算した局所状態密度の端炭素原子からグラフェン内部に向かっての変化を示したものである。図から明らかなように、 α 炭素にあるエッジ状態は大きな局所状態密度をもち、局所状態密度はグラフェンシート内部に向かって急速に減衰することが明らかとなった。一方、 β 炭素の場合には、局所状態密度は α 炭素の場合に比べて小さく、エッジ状態は内部に向かってゆっくり減衰することが見出された。

端の局所構造の詳細によって変化するエッジ状態も重要な問題である。最も単純な水素終端構造は端炭素原子

Fig. 5. (color online). (a) An atomically-resolved UHV STM image of zigzag and armchair edges ($9 \times 9 \text{ nm}^2$) observed in constant-height mode with bias voltage $V_s = 0.02 \text{ V}$ and current $I = 0.7 \text{ nA}$. (b) The dI/dV_s curve from STS data at a zigzag edge. (Ref. 40)

Fig. 6. (color online). Plots of the calculated LDOS as a function of α -site (β -site) carbon atoms from the α -site (β -site) edge carbon atoms to the interior of the sheet. Solid lines are the guides for the eyes. (Ref. 41)

Fig. 7. (color online). (a) STM image ($3.8 \times 3.8 \text{ nm}^2$) of a zigzag edge consisting of seven edge carbon atoms (marked by circles). The arrow indicates a very small LDOS at the center of the zigzag edge. (b) 2D mapping of the LDOS at a zigzag edge whose shape is the same as that in (a). (Ref. 41)

を一つの水素原子で終端することによりできる。このような終端構造は Fig. 1 (b) で示されるジグザグ端 (Fujita 端) となり、2 水素化すると一部の π 結合が失われ、Fig. 1 (c) に示す π 共役ネットワークになる。このような端を Klein 端という。このような 1 水素化、2 水素化の終端構造の違いもエッジ状態の局所状態密度分布に影響することが STM 観察から示唆される。

有限の長さのジグザグ端の電子閉じ込め問題は、このような多様なエッジ状態のなかでも興味ある問題である。有限長端の興味ある実例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 (a) の STM 格子像から明らかなように、観測されたグラフェン端は 7 個の端炭素原子からなるジグザグ端であり、両端はアームチェア端で取り囲まれている。単純なジグザグ端ではエッジ状態の局所状態密度は全ての端炭素原子で一样で同じ値を持たなければならないが、それに反して、実験結果では、エッジ状態の局所状態密度は中央の端炭素原子ではきわめて小さくなっている。この様子をアームチェア端に囲まれた 7 個の炭素原子からなるジグザグ端構造での理論計算で再現してみると Fig. 7 (b) のようになり、7 個の炭素原子のうち中央の原子のみ小さな局所状態密度をもつことがわかる。この結果は、奇数個の炭素原子からなるジグザグ端では、中央の原子がエッジ状態の波動関数の節となり、局所状態密度が小さくなったこととして理解される。したがって、このような特異な局所状態密度の分布は、有限長のジグザグ端では電子閉じ込め効果が発現していることの実験的な証拠である。

4. お わ り に

ナノグラフェンは端の存在するナノサイズのグラフェンとして興味ある π 電子系ナノ炭素の仲間であり、そ

の電子構造は端の幾何学構造により大きく依存する。ジグザグ端では非結合 π 電子状態であるエッジ状態が生じ、この状態の持つ局在スピンにより、ナノグラフェンは、バルクなグラファイトやグラフェンが非磁性であるのと対照的に強いスピン磁性を発現する。本研究ではこのようなエッジ状態の端構造との相関をトンネル顕微鏡観察により明らかにした。ナノグラフェンは原理的にはグラフェンを切り出すことにより作製することができる。ジグザグ方向に切り出すとエッジ状態を発生し、一方、アームチェア方向に切るとエッジ状態を発生しない。また、端の化学修飾により多様なエッジ状態が形成される。炭素ナノチューブやフラーレンに比べて、はるかに加工性の優れたナノグラフェンを、将来、原子分解能での電子線リソグラフィで切り出し、化学修飾により、多様なエレクトロニクス、スピントロニクス素子を開拓することもナノテクノロジーの展望の中で位置づけられるものと思われる。

謝 辞

本研究は、科学研究費基盤研究 S (No. 15105005) および特定領域研究配列ナノ空間を利用した新物質科学 (No. 19051006) により行われた。本研究で議論を頂きました阪大草部浩一准教授に感謝いたします。

文 献

- 1) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva and A.A. Firsov : Science **306**, 666 (2004).
- 2) Y. Zheng and T. Ando : Phys. Rev. B **65**, 245420 (2002).
- 3) K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos and A.A. Firsov : Nature **438**, 197 (2005).
- 4) Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer and P. Kim : Nature **438**, 201 (2005).
- 5) C.L. Kane and E.J. Mele : Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).
- 6) T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg : Science **313**, 951 (2006).
- 7) Y. Zhang, Z. Jiang, J.P. Small, M.S. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J.D. Chudow, J.A. Jaszczak, H.L. Stormer and P. Kim : Phys. Rev. Lett. **96**, 136806 (2006).
- 8) K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim and A.K. Geim : Science **315**, 1379 (2007).
- 9) J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth and S. Roth : Nature **446**, 60 (2007).
- 10) P.G. Silvestrov and K.B. Efetov : Phys. Rev. Lett. **98**, 0106802 (2007).
- 11) S.E. Stein and R.L. Brown : J. Am. Chem. Soc. **109**, 3721 (1987).

- 12) K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Sato, K. Tanaka and T. Yamabe : Carbon **32**, 1517 (1994).
- 13) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe : J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996).
- 14) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. Dresselhaus : Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996).
- 15) K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki and M. Sigrist : Phys. Rev. B **59**, 8271 (1999).
- 16) M. Kastler, J. Schmidt, W. Pisila, D. Sebastiani and K. Müllen : J. Am. Chem. Soc. **128**, 9526 (2006).
- 17) D. Jiang and B.G. Sumpter : J. Chem. Phys. **126**, 134701 (2007).
- 18) K. Wakabayashi, Y. Takane and M. Sigrist : Phys. Rev. Lett. **99**, 036601 (2007).
- 19) D.J. Klein : Chem. Phys. Lett. **217**, 261 (1994).
- 20) D.J. Klein and L. Bytautas : J. Phys. Chem. A **103**, 5196 (1999).
- 21) K. Kusakabe and M. Maruyama : Phys. Rev. B **67**, 092406 (2003).
- 22) M. Maruyama and K. Kusakabe : J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 656 (2004).
- 23) L. Pisani, J.A. Chan, B. Montanari and N.M. Harrison : Phys. Rev. B **75**, 064418 (2007).
- 24) T. Enoki and Y. Kobayashi : J. Mater. Chem. **15**, 3999 (2005).
- 25) T. Enoki and K. Takai : "Carbon-based Magnetism : An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-based Compounds and Materials", ed. by F. Palacio and T. Makorova (Elsevier Science, 2006) p. 397.
- 26) Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, X.X. Bi, M.S. Dresselhaus and M. Endo : J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 754 (2000).
- 27) Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki and M. Endo : Phys. Rev. Lett. **84**, 1744 (2000).
- 28) P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk and M. Lösche : Phys. Rev. B **66**, 024429 (2002).
- 29) P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. -H. Han and T. Butz : Phys. Rev. Lett. **91**, 227201 (2003).
- 30) P.O. Lehtinen, A.S. Foster, Y. Ma, A.V. Krashennnikov and R.M. Nieminen : Phys. Rev. Lett. **93**, 187202 (2004).
- 31) H. Sato, N. Kawatsu, T. Enoki, M. Endo, R. Kobori, S. Maruyama and K. Kaneko : Solid State Commun. **125**, 641 (2003).
- 32) K. Harigaya and T. Enoki : Chem. Phys. Lett. **351**, 128 (2002).
- 33) H. Sato, N. Kawatsu, T. Enoki, M. Endo, R. Kobori, S. Maruyama and K. Kaneko : Carbon **45**, 214 (2006).
- 34) A. Nakayama, K. Suzuki, T. Enoki, C. Ishii, K. Kaneko, M. Endo and N. Shindo : Solid State Commun. **93**, 323 (1995).
- 35) K. Sugihara, A. Nakayama and T. Enoki : J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 2614 (1995).
- 36) K. Sugihara, K. Takahara, K. Takai and T. Enoki : Phys. Rev. B **75**, 205422 (2007).
- 37) K. Takahara, K. Takai, T. Enoki and K. Sugihara : Phys. Rev. B **76**, 0354422 (2007).
- 38) E. Lieb : Phys. Rev. Lett. **217**, 1201 (1989).
- 39) K. Nakasuji and T. Kubo : Bull. Chem. Soc. Jpn. **77**, 1791 (2007).
- 40) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe and Y. Kaburagi : Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005).
- 41) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki and K. Kusakabe : Phys. Rev. B **73**, 125415 (2006).
- 42) 小林陽介, 福井賢一, 草部浩一, 榎 敏明 : 炭素 **228**, 166 (2007).