

グラファイト系炭素材料の特異な性質を発見
～平坦な表面に無磁場下で現れるランダウ準位～

研究成果のポイント

1. 電子に磁場を印可した際に生成するランダウ準位^{注1}と呼ばれる特異な電子状態が、窒素原子をドーピングしたグラファイト表面において無磁場下でも現れることを、詳細な計測から明らかにしました。
2. これまでに報告されていない新しい起源で生成する、無磁場下でのランダウ準位の存在が初めて明らかとなりました。
3. グラフェンなどのグラファイト系炭素材料の特異な性質が新たに見出されたことを意味しており、バンドギャップ制御などの電子状態制御を利用した、電子材料や触媒・電池など環境材料への新たな応用展開が期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系 近藤剛弘准教授、中村潤児教授らは、同、郭東輝(Donghui Guo) 研究員、岡田晋教授らと共同で、窒素原子をドーピングしたグラファイトの原子レベルで平坦な表面において、無磁場下にもかかわらず約100テスラもの超高磁場^{注2}を2層グラフェン^{注3}に垂直に印加した場合に相当するランダウ準位(図1)が出現することを、詳細な計測から明らかにしました。

これまで無磁場下で生成するランダウ準位の起源としては、歪(ひずみ)が引き起こす擬磁場が議論されてきましたが、今回歪の無い原子レベルで平坦な表面でランダウ準位が観測され、歪以外の起源で生成するランダウ準位の存在が初めて明らかとなりました。我々が過去に提唱したドメインモデルと呼ばれる無磁場下でのランダウ準位発生メカニズムを支持する結果となり、電子デバイスや触媒の新しい材料として期待されているグラフェンなどのグラファイト系炭素材料の特異な性質が新たに見出されました。

本研究の成果は、2015年11月9日付「*Scientific Reports*」で公開されました。

研究の背景

一般に磁場中の荷電粒子は速度と垂直なローレンツ力を受けるために円運動(サイクロトロン運動)をします。量子力学ではこの円運動が量子化され、ランダウ準位という離散的なエネルギー準位に電子状態が分裂します。反磁性材料に外部磁場を印可した場合は、この外部磁場を打ち消す方向にサイクロトロン運動が起こりランダウ準位が形成することが知られています(図1a,c)。一方、単層グラフェンや2層グラフェンに外部磁場を印可した場合、通常の反磁性材料とは異なる法則に従ったランダウ準位が形成することが知られています(図1b,d,e)。この結果、通常は室温での観測が困難な、量子ホール効果と呼ばれる電気抵抗標準を決定することに用いられている現象が、グラフェンの場合は室温でも観測されるなど、様々な興味深い特性が数多く報告されており注目されています[1,2]。

最近、このグラフェンのランダウ準位が外部磁場を印可していないにもかかわらず出現することが、我々のグループを含めて複数のグループから報告されています[3-6]。これまで、このような無磁場下で出現するランダウ準位は、主に歪が誘起する擬磁場(実際には外部から磁場をかけていないのにかかっているように見える磁場)[7]によって理解されてきました。今回、歪が無い平坦な表面でもランダウ準位が生成することが我々の研究から新たに見出されました。

研究内容と成果

我々は、窒素をドーピングしたグラファイト表面の原子構造を走査トンネル顕微鏡(STM)^{注4}によって観察し、局所的な電子状態を走査トンネル分光(STS)^{注5}により計測しました。この結果、原子レベルで平坦であることがSTMではっきりと示された表面部分(図2a,c)において、外部磁場を印可していないにもかかわらず、2層グラフェンに垂直に約100テスラもの磁場を印可した場合の応答に相当するランダウ準位が現れていることがわかりました(図2b,d)。また、表面の広い範囲でSTS測定を行った結果、約300か所で類似の複数のピークを持つSTSスペクトルが得られる一方で、他の約1,500か所では過去に観察された、局在化した1つの電子準位ピークのみを持つ場合[8]や、放物線形状のスペクトルやV字型のスペクトルなどが観察され、表面の電子状態が不均一であることもわかりました。

観察された2層グラフェンのランダウ準位は既存の歪が誘起する擬磁場[7]のモデルでは説明できないため、我々が過去に提唱したドメインモデルと呼ばれる無磁場下でのランダウ準位発生メカニズム[4, 6]で検討をしてみました。まず、走査トンネル顕微鏡の広範囲の詳細な画像解析を行い、窒素が0.04at%(表面炭素原子の個数に対して0.04%)ドーピングされていることを明らかにしました。次に、様々な濃度の窒素ドーピンググラファイトを同じ調製方法で作成してX線光電子分光^{注6}により解析を行い、0.04at%の窒素濃度の場合には、ドーピングされている窒素の約90%が正に帯電しているグラファイト型窒素[8]と呼ばれる窒素種であることを明らかにしました(図3)。そして、このグラファイト型窒素の周辺の炭素原子が感じるポテンシャルを第一原理電子状態計算法^{注7}による計算によって調べました。この結果、グラファイト型窒素近傍でポテンシャルに大きな違いが認められ(図4)、炭素のポテンシャルが窒素に近いほど低くなるような勾配が形成していることがわかりました。すなわち、ドメイン境界に沿ったポテンシャル等高線とドメイン中央に向けたポテンシャル勾配とがそれぞれ形成され、表面にはポテンシャルドメインが存在していることが示されました(図5)。電子はこのドメインに沿って動き、あたかも磁場中でのサイクロロン運動のように動きが制御されてランダウ準位が形成したというモデル(ドメインモデル)で、今回の測定結果が理解できることが示されました。

今後の展開

グラフェンなどのグラファイト系炭素材料は、電気伝導性を有し、軽量で優れた強度をもっているため様々な分野で次世代材料として期待されています。今回、炭素材料の新たな物性が発見されたことにより、バンドギャップの制御などの電子状態制御を利用した電子材料や触媒・電池など環境材料への新しい応用が期待されます。

参考図

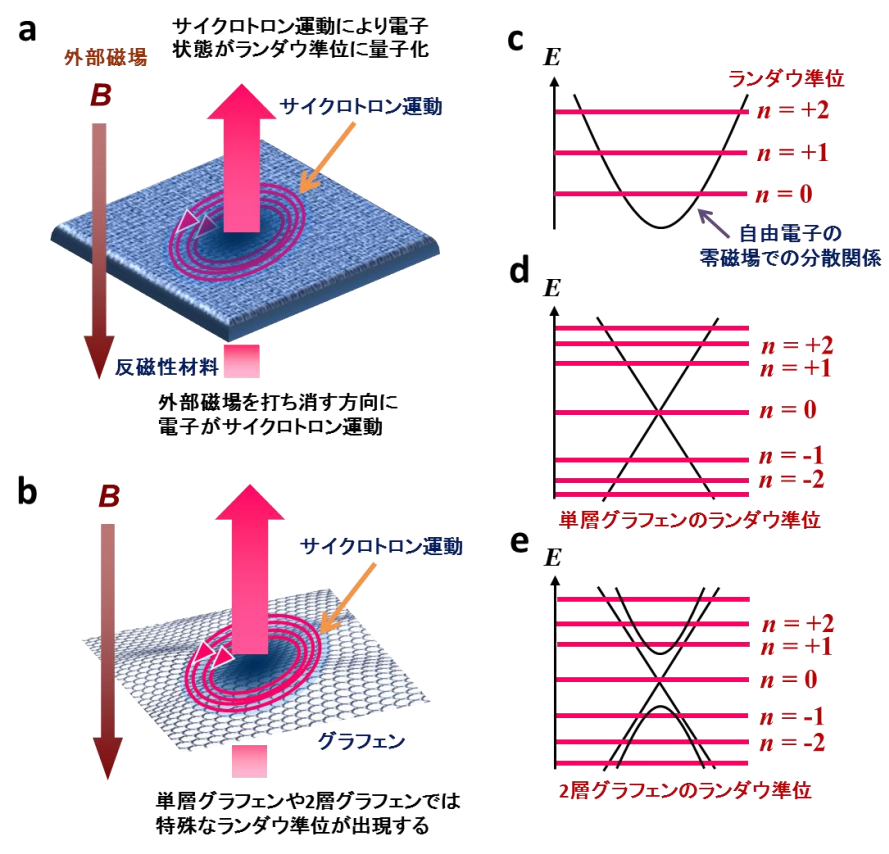


図1 a, b, 反磁性材料とグラフェンそれぞれに垂直に磁場を印加した際に現れるランダウ準位の概念図。c, 自由電子の零磁場での分散関係(黒線)とランダウ準位(赤線)の概念図。d, e, 単層グラフェンと2層グラフェンそれぞれのバンド図(黒線)とランダウ準位(赤線)の概念図。

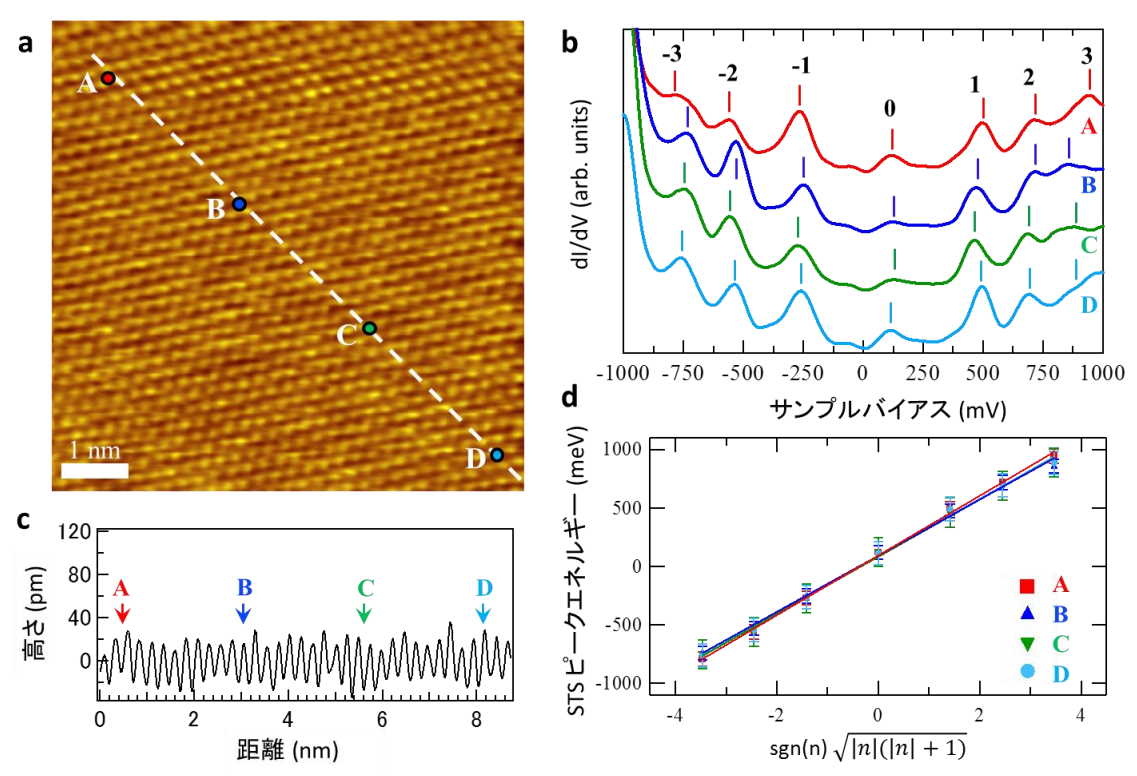


図2 a, 窒素ドーピンググラファイト表面のSTM像。b, STM像中のA~Dの各点上で測定したSTSスペクトル。通常のグラファイトには表れないピークが複数存在しており、それぞれ0~±3でラベル付したピーク位置が2層グラフェ

に垂直に約 100 テスラの外部磁場を印可した際に出現するランダウ準位のエネルギー位置と一致することがわかりました。c, STM 像中の破線のラインプロファイル。原子の凹凸以外に歪に由来する凹凸が存在しておらず原子レベルで平坦であることを示しています。d, STS スペクトルのピーク位置(縦軸)を 2 層グラフェンのランダウ準位(横軸)と照らし合わせた図(横軸の n がピークにラベル付した $0 \sim \pm 3$ の値に対応します)。

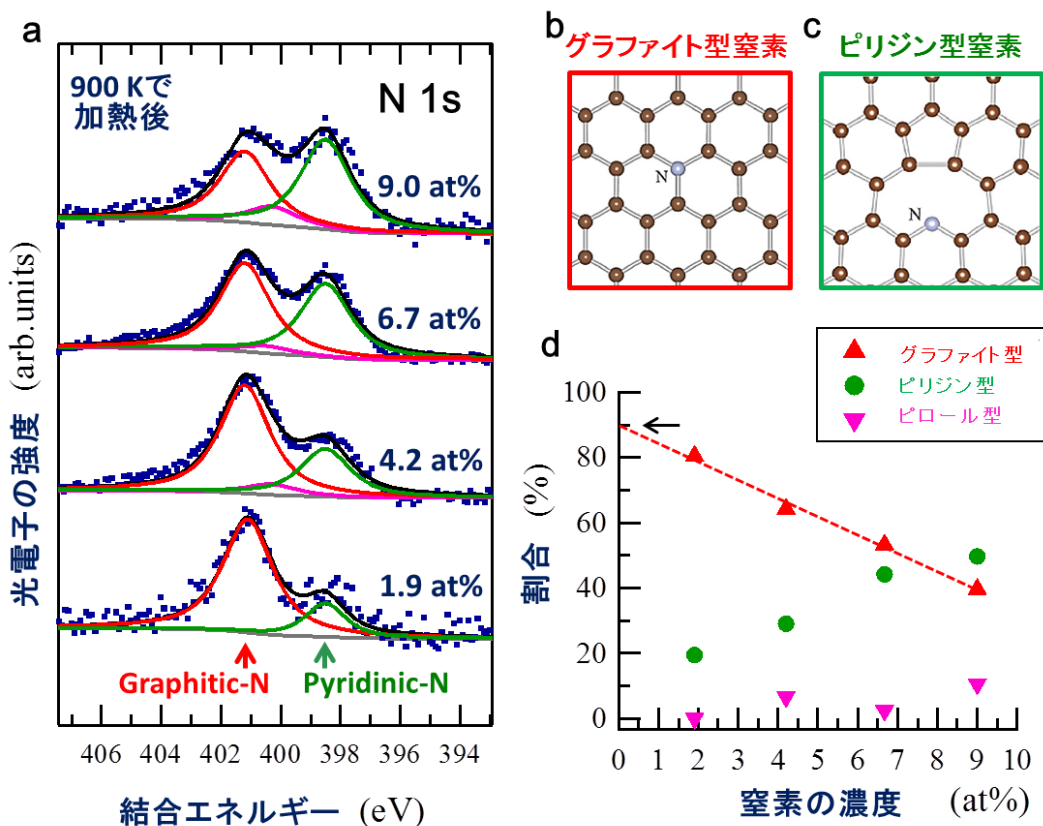


図 3 a, 様々な窒素濃度の窒素ドーピンググラファイト表面の XPS スペクトル。b, グラファイト型窒素(Graphitic-N)の模式図。c, ピリジン型窒素(Pyridinic-N)の模式図。d, 各窒素濃度の窒素ドーピンググラファイト表面に含まれる窒素種の相対的な割合。

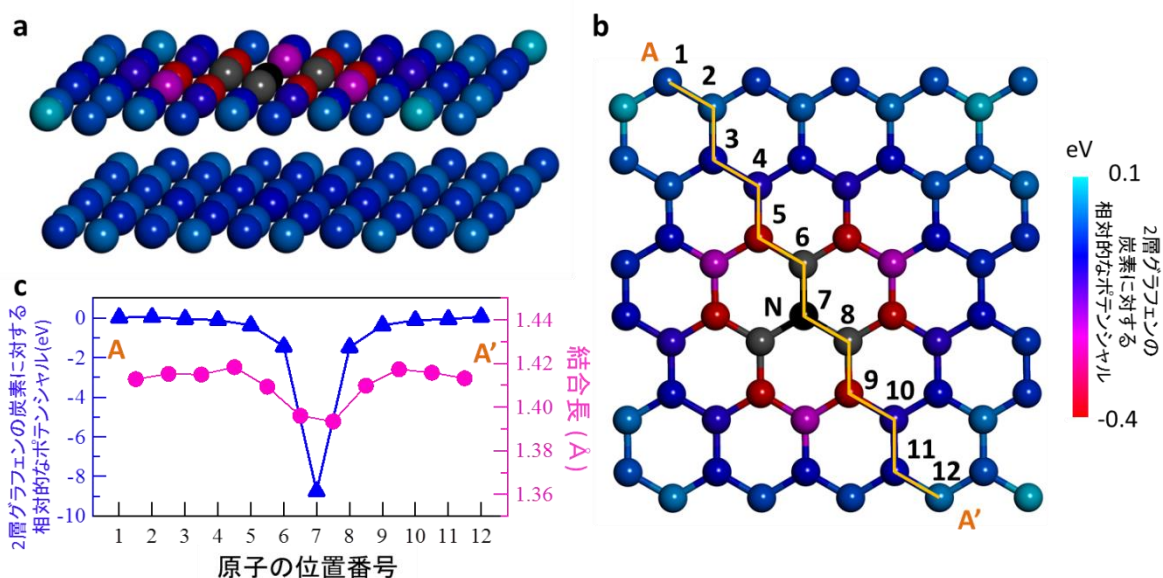


図 4 a, 第一原理計算で調べた 2 層グラフェンモデル。上の層の黒い部分が窒素原子で残りは炭素原子。b, 各原子のオンサイトポテンシャル。a, 図 b の AA' 間における各原子のオンサイトポテンシャル(左軸, 青三角)と各原子間の結合長(右軸, ピンク丸)。

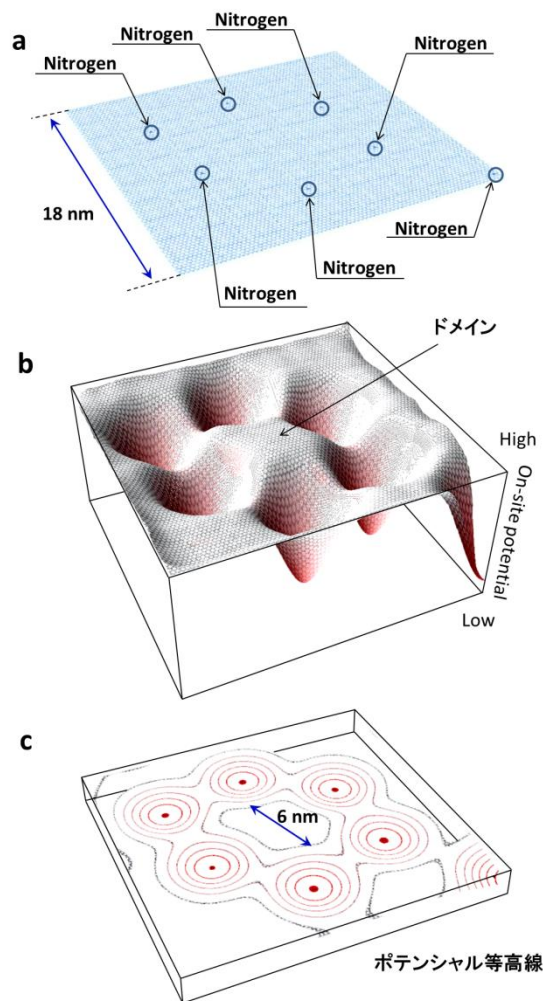


図 5 a, 窒素ドーピンググラファイトのモデル図。すべてグラファイト型窒素がドーピングされている場合を考える。b,c, 炭素のポテンシャル勾配によって表面に形成されるドメインの概念図とポテンシャル等高線の概念図。

用語解説

注1) ランダウ準位

磁場の中で荷電粒子がサイクロトロン運動(円運動)するときに取り得る、不連続(離散的)なエネルギーの準位のこと。図 1 に示すように単層グラフェンや 2 層グラフェンの場合は特異なランダウ準位が生成することが知られている。

注2) 超高磁場

例えばタンパク質などの生体高分子の立体構造解析に使用される核磁気共鳴(NMR)装置の場合は、2015 年 4 月 17 日現在で世界最高磁場が物質・材料研究機構(NIMS)の装置で出すことができる 24.0 テスラであることが知られています[9]。

注3) 2 層グラフェン

鉛筆の芯にも使われる黒鉛やグラファイトの単原子層部分からなる2次元のシート状物質グラフェンが 2 層重なった状態で存在している物質。各層の炭素原子は蜂の巣状に六角形のネットワーク構造を形成している。

注4) 走査トンネル顕微鏡 (STM)

先端を尖がらせた金属針(探針)を、試料表面をなぞるように走査して、その表面の形状を原子レベルの空間分解能で観測する顕微鏡。探針と試料間に流れるトンネル電流を検出し、その電流値を探針と試料間の距離に変換させ画像化する。

注5) 走査トンネル分光(STS)

STM で見ている試料の所望の場所に探針を固定し、局所的な電子状態を調べる手法。フェルミ準位より上の被占有状態(伝導体)と下の占有状態(価電子帯)の両方を計測することができる。

注6) X線光電子分光(XPS)

試料表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析する計測。

注7) 第一原理電子状態計算法

物質中の電子の状態を、量子力学の基本法則に基づいて精密に求める計算手法。

参考文献

- [1] Novoselov, K. S. et al., *Science* **315**, 1379 (2007).
- [2] Neto, A. H. C. et al., *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [3] Levy, N. S. et al. *Science* **329**, 544 -547 (2010).
- [4] Guo, D. Kondo, T. Machida, T. Iwatake, K. Okada, S. & Nakamura, J. *Nat. Commun.* **3**, 1068 (2012).
- [5] Lu, J. Neto, A. H. C. & Loh, K. P. *Nat. Commun.* **3**, 823 (2012).
- [6] 近藤剛弘, 郭東輝, 中村潤児, *物理学会誌* **68**, 371 (2013).
- [7] Levy, N. S. et al. *Science* **329**, 544 (2010).
- [8] Kondo, T. Casolo, S. Suzuki, T. Shikano, T. Sakurai, M. Harada, Y. Saito, M. Oshima, M. Trioni, M. I. Tantardini, G. F. & Nakamura. J. *Phys. Rev. B* **86**, 035436 (2012).
- [9] Hashi. K, et al., *J. Mag Res.* **256**, 30 (2015).

掲載論文

- 【題名】 Observation of Landau levels on nitrogen-doped flat graphite surfaces without external magnetic fields
(平坦な窒素ドーピンググラファイト表面に無磁場下で出現するランダウ準位の観測)
- 【著者名】 Takahiro Kondo, Donghui Guo, Taishi Shikano, Tetsuya Suzuki, Masataka Sakurai, Susumu Okada, and Junji Nakamura
- 【掲載誌】 Scientific Reports **5** (2015) 16412, 1–8. (DOI: 10.1038/srep16412)

問い合わせ先

中村 潤児(なかむら じゅんじ)
筑波大学 数理物質系 教授

近藤 剛弘(こんどう たかひろ)
筑波大学 数理物質系 准教授