

## 3層グラフェンにおける積層パターンの作り分けに成功 ～グラフェンデバイス応用へ新たな道～

### 【概要】

東北大学材料科学高等研究所 (AIMR) の菅原 克明助教、高橋 隆教授、同理学研究科の佐藤 宇史教授、名古屋大学大学院工学研究科の乗松 航助教、同未来材料・システム研究所の楠 美智子教授らの研究グループは、炭素原子が蜂の巣状に結合した原子シート (グラフェン) が3枚積層した3層グラフェンにおいて、2種類存在する積層パターン (ABA および ABC 構造、図1参照) の作り分けに初めて成功しました。電子状態の精密な測定から、ABA 構造をもつ3層グラフェンでは、質量ゼロの超高速電子 (ディラック電子<sup>注1</sup>) が存在する一方、ABC 構造ではディラック電子は存在せず、有限の質量を持つ自由電子<sup>注2</sup> 的な電子状態が実現されていることを見出しました。この結果は、3枚重なったグラフェンの積層パターンを変化させて、異なる電気的特性を持つグラフェンを作り分けられることを示しています。今回の成果は、グラフェンの積層構造を制御した高機能ナノデバイスの開発に大きく貢献するものです。

本成果は、平成30年2月9日に英国科学誌 Nature 系の専門誌 NPG Asia Materials のオンライン速報版で公開されました。

## 【研究の背景】

鉛筆の芯に使われている黒鉛（グラファイト）は、蜂の巣状に炭素原子が結合した原子シートが何枚にも積層した層状構造物質です。この炭素原子層の積層パターンには、ABA 積層と ABC 積層の 2 種類があることが知られています（図 1）。地層中に存在する天然グラファイトでは ABA 積層に ABC 積層がわずかに混じっており、その存在比から過去の地層活動を推定する地球科学研究に利用されています。一方、熱分解などで作製された人工グラファイトは、ほとんどが ABA 積層であることが知られています。2010 年に、ガイムとノボセルフによって、この炭素原子 1 層（グラフェン）が、他の物質をはるかに上回る優れた特性を持つことが見出され、彼らにノーベル賞が授与されました。グラフェンの優れた特性の中で最も注目されるものは、1 層グラフェンがディラック電子と呼ばれる見かけ上、質量ゼロの超高速電子を持っていることで、超高速電子デバイスや超高速コンピューターへの応用研究が、現在、精力的に進められています。この炭素 1 原子層（単層グラフェン）を 2 枚 3 枚と積層した場合、2 層では AB 積層となりますが、3 層積層の場合は ABA と ABC 積層の 2 つの可能性があることがわかります（図 1 参照）。さらに、この ABA 積層と ABC 積層で、その電子的性質が大きく異なることが理論的に予測され、3 層グラフェンを用いた多様なグラフェンデバイスの可能性が提案されています。しかしながら、これまでの方法（例えば、化学気相成長法など）では、ABA 構造 3 層グラフェンを作ることはできても、ABC 構造を作製することは困難であり、その電子的性質は未解明のままで、3 層グラフェンを用いた先端機能デバイス開発の大きな障害となっていました。

## 【研究の内容】

今回、東北大学と名古屋大学の共同研究グループは、炭化硅素（SiC）半導体結晶を高温で加熱することで結晶上に自立グラフェンを作製し、温度・圧力などの作製条件を制御することで、これまで困難とされてきた ABA または ABC 積層をもつ 3 層グラフェンを選択的に作り分けることに成功しました。また、それらの電子状態を角度分解光電子分光法<sup>注3</sup>（図 2）によって調べた結果、ABA 積層 3 層グラフェンは、質量ゼロの超高速電子（ディラック電子）の存在を示す直線的な電子バンド構造<sup>注4</sup>を示す一方、ABC 積層 3 層グラフェンでは、ディラック電子は存在せず、放物線的なバンド構造をもつ自由電子的な電子状態が実現されていることを見出しました（図 3）。観測された電子状態は理論計算の予測とも合致し、3 層グラフェンがその積層構造の違いにより、大きく異なる電子状態を持つことが確立されました。

## 【今後の展望】

本研究は、これまで困難とされていた ABA および ABC 3 層グラフェンの選択的作製に初めて成功したものです。今後、本方法を用いて ABA および ABC グラフェンをデバイス中で作り分け、ディラック電子を自在に制御したグラフェンナノデバイスの開発が期待されます。

本成果は、科研費基盤研究 (A) 「スピン ARPES による機能性薄膜ハイブリッドの創出」(研究代表者: 高橋 隆)、新学術領域「原子層科学」(領域代表者: 齋藤理一郎) および「トポロジーが紡ぐ物質科学のフロンティア」(領域代表者: 川上則雄)、学際研究重点プログラム「原子層超薄膜における革新的電子機能物性の創発」(研究代表者: 高橋 隆) などの援助によって得られました。

## 【用語解説】

### 注 1) ディラック電子

英国の物理学者ポール・ディラックが提唱した相対論的效果を取り入れた波動方程式によって記述される電子のこと。光子のように質量がゼロであるため、物質中を高速で運動する。

### 注 2) 自由電子

物質中を自由に移動することができる電子。ディラック電子とは異なり、周りの格子振動などの影響によって有限の質量 (有効質量) が生じ、電子の移動速度が大きく変化する。

### 注 3) 角度分解光電子分光

物質の表面に紫外線や X 線を照射し、外部光電効果により表面から放出された電子のエネルギーや運動量を測定することで、物質の電子状態を測定する実験手法。

### 注 4) 電子バンド構造

固体中における電子の運動量とエネルギーの関係を示すもの。固体中の電子は、真空中の自由電子と異なり、とびとびのエネルギー状態 (これバンドと呼ぶ) を取ります。「直線的なバンド構造」とは、運動量とエネルギーが直線的な比例関係にあることを言います。

【参考図】

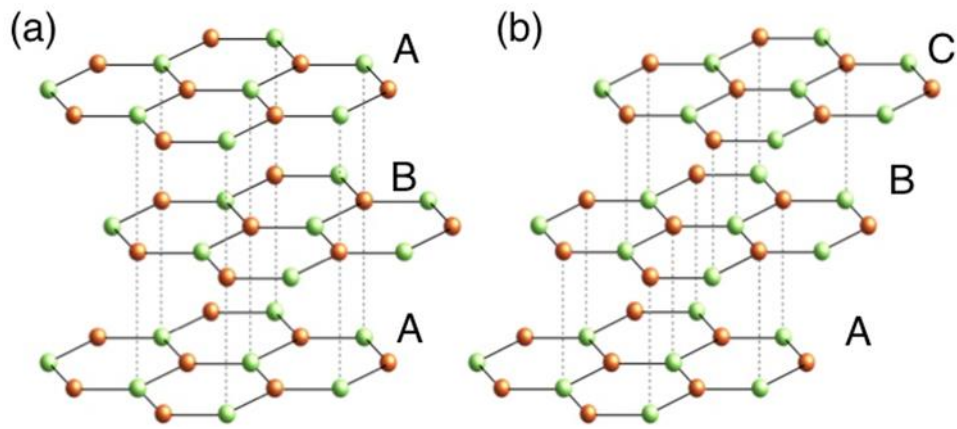


図 1 : 3層グラフェンの積層構造の模式図。(a) ABA 積層構造、(b) ABC 積層構造

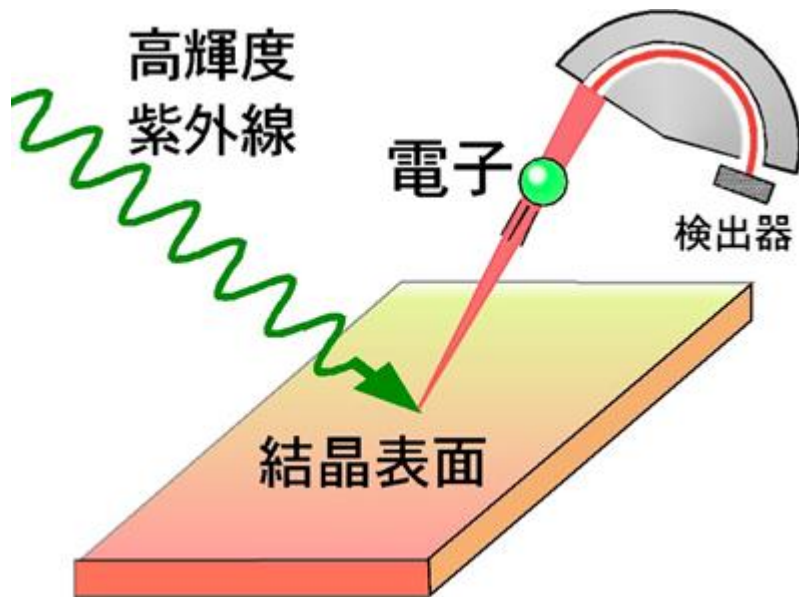


図 2 : 角度分解光電子分光の概念図。物質に紫外線や X 線を照射し、放出された光電子のエネルギーと運動量を測定することで、物質の電子状態を測定する実験法。

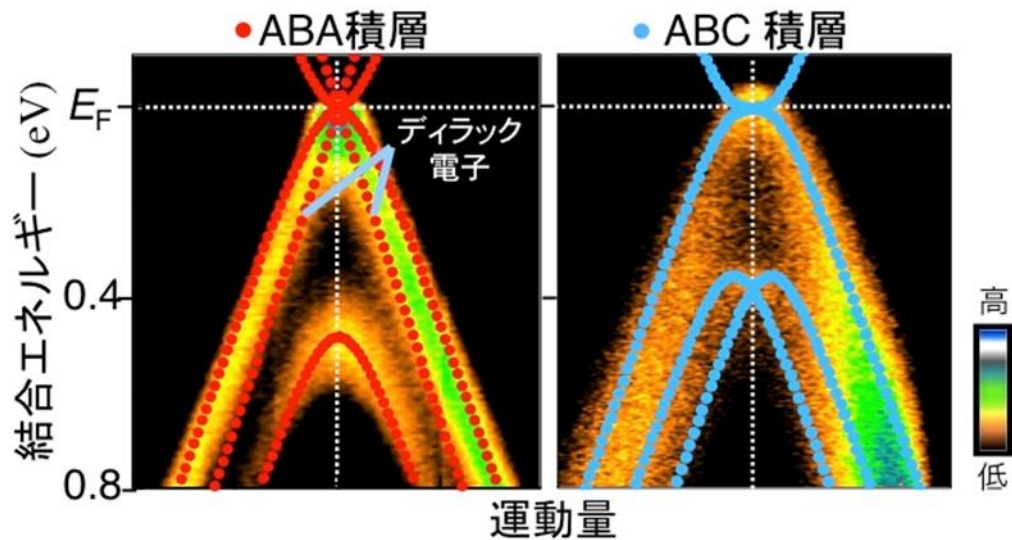


図3：角度分解光電子分光で決定した（左図）ABA 積層と（右図）ABC 積層3層グラフェンの電子状態と理論計算（赤および青の点線）との比較。ABA 積層では、質量ゼロのディラック電子の存在を示す直線的な電子バンドが観測される一方、ABC グラフェンではディラック電子バンドは観測されず、自由電子的な放物線電子バンドが観測される。

**【論文情報】**

K. Sugawara, N. Yamamura, K. Matsuda, W. Norimatsu, M. Kusunoki, T. Sato, and T. Takahashi, “Selective fabrication of free-standing ABA and ABC trilayer graphene with/without Dirac-cone energy bands”, NPG Asia Materials (2018)10, e268, DOI : 10.1038/am.2017.238

**【発表雑誌】**

NPG Asia Materials オンライン速報版、2018年2月9日公開（英国時間）