

博士論文概要

論文題目

ナノグラフェンのフォノンに関する研究

Study on Phonons of Nanographene

申請者

氏名

田中

崇之

Takayuki

Tanaka

専攻・研究指導
(課程内のみ)

物理学及応用物理学専攻

表面物性研究

2004年 1月

第 1 章 はじめに

炭素は多くの異なる原子構造を持ち，その機能の多様性から幅広い用途に応用されてきた．最近では結合が切れて端を多く持つ炭がリチウム電池の負極材料に応用され，またグラフェンシートを円筒状に巻いたカーボンナノチューブは電界放出型ディスプレイに用いられつつある．グラフェンと呼ばれるグラファイトの単原子層のシートは，このような炭素の構造体の基本となる物質であり，その物性の解明は炭素材料の創成や新たな応用につながる．

グラフェンや六方晶系窒化硼素 (h -BN) のエピタキシャル多層膜を始めて作製し，振動分光の手法で研究を行った (5 章)．またグラフェンや h -BN のサーファクタント効果を利用して，金属原子を基板との界面に挿入し，単原子層膜・基板間の界面結合を評価し，常温では存在しない fcc の薄膜を作製した (6 章)．

また端のあるグラフェンや h -BN のナノ構造体のフォノン構造を調べ，これまで理論的な予測しかなかったエッジフォノンの存在を実証した (3-4 章)．

第 2 章 実験装置・測定原理

本研究に用いた手法であるオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy, AES)，低速電子回折法 (Low Energy Electron Diffraction, LEED)，高分解能電子損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy; HREELS) について，実験装置とその測定原理を記述する．

第 3 章 カーボンナノリボンとそのエッジフォノン

炭素の固体には，グラファイト，ダイヤモンドのほかに，活性炭が古くから知られている．活性炭は優れた吸着・脱離特性を持っているため幅広く使われてきたが，最近，リチウム二次イオン電池の負極材料などにも利用されつつある．活性炭は，大きさがナノメートル程度のグラフェン微結晶が乱雑に集積した構造体であるが，こうしたナノ構造体のひとつひとつがどのような特性をもっているかについて，原子レベルの説明が存在しなかった．ナノ構造体の特性をよく理解するには，原子構造のよく規定された試料を調べることが必要である．

グラフェンナノリボンは，元々，幅がナノスケールで端があるグラフェンのナノ構造体のモデルとして，理論的に研究されていたものである．理論によると以下の性質が予測されている．

- (1) 幅がナノスケールであることを反映し，多くの量子化された電子状態やフォノンモードが現れる．
- (2) 端の形状によっては端の炭素原子に局在した状態 (電子のエッジ状態，エッジフォノン) が現れることがある．ジグザグ型ナノリボンでは電子のエッジ状態が出現し，アームチェア型ナノリボンではエッジフォノンが出現する．

我々は幅が約 1.3 nm で，端の形状がアームチェア型であるナノリボンの作製に

成功し、そのフォノン構造を決定した。

ナノリボンの典型的なHREELSのスペクトルでは、通常のグラフェンのスペクトルで孤立した数本のピークが出現するのとは異なり、連続的なフォノンバンドがみられる。これはナノリボンのナノスケール幅で、フォノンのエネルギーが量子化していることを意味する。

理論的な予測では、アームチェア型ナノリボンではエッジフォノンが出現し、反対にジグザグ型ナノリボンにはエッジフォノンは現れない。端で結合が切れている効果や下地の影響を考慮してフォノンの状態密度を計算した。面外振動モードや面内振動モードの量子化されたフォノンバンドが観測されたほか、明瞭なエッジフォノンのピークが現れている。

またナノリボンのフォノンの理論的な分散曲線を計算し、実験的に観測したフォノンバンドやエッジフォノンと比較した。

第4章 ナノグラフェンとそのエッジフォノン

最近、走査型トンネル電子顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope, STM) により Pt (111) 基板上に、内角のよく規定された六角形構造のナノグラフェンが観察されている。ナノグラフェンはナノリボンと同様多くの端を持つが、その終端構造やエッジ状態の有無についてはまだよくわかっていない。

内角の角度からナノグラフェンの端の形状はジグザグ型、あるいはアームチェア型に規定されていることを意味し、そのエッジフォノンや終端原子の振動を検出することにより、ナノグラフェンの理解を深めることができる。

ナノグラフェンのフォノン構造はナノリボンと同様、ナノスケールの大きさを反映し、量子化されている。ナノグラフェンの大きさはベンゼンの吸着量により変えることができる。水素を端に吸着させた場合、ピーク信号の角度依存性を測定することにより、ナノグラフェンの端にほぼ水平に水素が結合していることを示した。

第5章 h -BN・グラフェンヘテロエピタキシャル多層膜のフォノン構造

単原子層のグラフェンや h -BN の上にさらにグラフェンや h -BN をヘテロエピタキシャル成長させた。単原子層のグラフェンや h -BN が基板 Ni(111)面との間に比較的強い界面結合を持っていることが最近明らかになってきた。今回、そのフォノンスペクトルの測定から、単原子層薄膜と基板の間の界面結合に生じた変化を調べた。

5.1 グラフェン/ h -BN /Ni(111)

単原子層 h -BN の上にグラフェン膜を成長させた時のフォノンの変化を HREELS によって計測した。グラフェン膜成長に伴い、単原子層 h -BN 膜と基板間の比較的強い界面結合が弱まり、次第にバルクの h -BN に近づいていることを

観察した。

新たに成長したグラフェン膜は、スペクトル中に現れるプラズモンの損失信号からバルクのグラファイトに近いことを示した。

グラフェン/*h*-BN/Ni(111)では、*h*-BN膜とNi(111)基板間の界面結合の弱化を観測した。このような現象は*h*-BN/Ni(111)の上にさらに吸着分子や*h*-BN膜を付けた場合にも観察されている。

5.2 *h*-BN/グラフェン/Ni(111)

5.1とは逆の順序でグラフェンの上に*h*-BN多層膜を積層させた。

h-BN多層膜のフォノンスペクトルは典型的な Fuchs-Kliwer フォノン (FK フォノン) の特徴を示している。FK フォンは酸化マグネシウム (MgO) や酸化アルミニウム (Al₂O₃) などの絶縁体のイオン結晶の表面で観察されるもので、絶縁体結晶であるバルク *h*-BN に近い *h*-BN 膜が成長した事を示している。

また *h*-BN の成長初期に、端の結合が切断されていることを示すエッジフォノンを検出した。これは大きさがナノスケールの *h*-BN ナノ構造体が作製されたことを示している。グラフェンや *h*-BN のナノ構造体やエッジフォノンの研究については第3-4章以降で詳しく述べる。

単原子層 *h*-BN と比べ、グラフェン・基板間の界面結合はより安定であり、グラフェン・基板間の界面結合の弱化は観察されなかった。

第6章 インターカレーション

グラフェンは様々な試料の表面を均質な膜として広く覆うことができる。グラフェンは酸素などの分子の吸着や化学反応を妨げ、金属原子のみを透過するフィルターとして働き、挿入された金属薄膜を加熱し結晶化した後でも、安定であることが示されている。金属薄膜が挿入された後のグラフェンのフォノン分散がベルリン自由大学の Farias らによって計測され、そのデータを我々が力定数モデルで解析し、第3章で述べたようなグラフェン膜とNi基板の間の強い結合が弱化し、バルク的なグラファイトに近づいていることを示した。

同様のフィルター効果が単原子層 *h*-BN 膜にもあることも明らかにし、常温では存在しない fcc-Fe を挿入することに成功した。HREELS で測定したところ *h*-BN 膜と fcc-Fe との結合は Ni(111) との結合と同程度の強い結合を持っていることを示した。またその fcc-Fe を約5原子層挿入した試料のフォノン状態密度を核共鳴非弾性散乱法 (Nuclear Resonant Inelastic Scattering Method, NRISM) により SPring8 で計測した。この fcc-Fe 膜は、これまで知られている準安定な fcc-Fe 粒子に比べて格子定数が 1.8% 小さく、その格子の平均振動数が 2.8% 増加していることを示した。

第7章で以上の内容をまとめ、また今後の重要な研究について提言を行った。

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
論文	“Hetero-epitaxial film of Monolayer Graphene / Monolayer h-BN on Ni (111)”, <i>Surface Review Letters</i> , 10, No. 5 (Oct) 2003, 721-725 <u>T. Tanaka</u> , A. Itoh, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima
論文	“Hetero-epitaxial System of h-BN / Monolayer Graphene on Ni (111)”, <i>Surface Review Letters</i> 10, No. 4 (Aug) 2003, 697-703 <u>T. Tanaka</u> , A. Itoh, K. Yamashita, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima
論文	“Carbon nano-ribbons and their edge phonons” <i>Solid State Communications</i> , 123 (2002) 33-36 <u>T. Tanaka</u> , A. Tajima, R. Moriizumi, M. Hosoda, R. Ohno, E. Rokuta, C. Oshima, and S.Otani
論文	(投稿中) “Phonon density of states of γ -Fe compressed by interfacial tension” <u>T. Tanaka</u> , A. Tajima, R. Moriizumi, C. Oshima,, S. Kitao, M. Seto, and Y. Tsunoda.
論文	“Modification of the surface phonon dispersion of a graphite monolayer adsorbed on Ni(111) caused by intercalation of Yb, Cu and Ag”, <i>Surface Science</i> 454-456 (2000) 437-441 D. Farias, K.H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, <u>T. Tanaka</u> , C. Oshima
論文	“A Hetero-epitaxial-double-atomic-layer system of monolayer graphene / monolayer h-BN on Ni(111)” <i>Solid State Communications</i> 116 (2000) 37-40 C. Oshima, A. Itoh, E. Rokuta, <u>T. Tanaka</u> , K. Yamashita, and T. Sakurai
論文	“A Hetero-epitaxial-multi-atomic-layer system of graphene and h-BN”, <i>Surface Review and Letters</i> 7 (2000) 521-525 C. Oshima, <u>T. Tanaka</u> , A. Itoh, E. Rokuta, K. Yamashita, and T. Sakurai
論文	“Vibrational spectra of the monolayer films of hexagonal boron nitride and graphite faceted Ni(755)”, <i>Surface Science</i> 427-428 (1999) 97-101 E. Rokuta, Y. Hasegawa, A. Itoh, K. Yamashita, <u>T. Tanaka</u> , S. Otani, and C. Oshima

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
講演	<p>(国際学会)“Edge vibrations of nanographene with hydrogen edge termination”, 11th Workshop on Surface Dymnatics アメリカ合衆国メラメック州立公園, 2003年10月2-5日 <u>T. Tanaka</u>, A. Tajima, R. Moriizumi, H. Yanagisawa, and C. Oshima</p>
講演	<p>(国際学会)“Atomic Vibrations of Alkali metal atoms adsorbed ON carbon nano-ribbons” Vibration at Surfaces 10 フランス, セント・マロ 2001年6月 <u>T. Tanaka</u>, A. Tajima, R. Moriizumi, H. Yanagisawa, M. Hosoda, R. Ohno, H. Tanaka, and C. Oshima</p>
講演	<p>(国際学会)“Vibrational Spectra of two systems: Monolayer hexagonal boron nitride / fcc-Iron /Ni(111) and Hexagonal boron nitride / monolayer graphene / Ni(111)” International Conference on Microbeam Analysis Societies, 2000 アメリカ合衆国ハワイ州, 2000年7月10日 <u>T. Tanaka</u>, A. Itoh, K. Yamashita, A. Tajima, E. Rokuta, and C. Oshima (Student Award 受賞)</p>
講演	<p>“ナノグラフェンのフォノン” 田中崇之, 柳沢啓史, 石田康親, 松江雅敏, 大島忠平 第51回応用物理学会関係連合講演会(春季) 東京都八王子市, 東京工科大学, 2004年3月</p>
講演	<p>界面応力を受けた鉄のフォノン状態密度 <u>田中崇之</u>, 森泉竜一, 柳沢啓史, 石田康親, 大島忠平, 瀬戸 誠, 角田頼彦, 第21回吸着分子の分光学的研究セミナー 宮城県仙台市 秋保リゾート・ホテル・クレセント 2002年12月6-7日</p>
講演	<p>“NbC(111)の表面フォノン” <u>田中崇之</u>, 森泉竜一, 柳沢啓史, 石田康親, 大島忠平 第63回応用物理学会学術講演会(秋季) 新潟県新潟市 新潟大学, 2002年9月</p>
講演	<p>“<i>h</i>-BN/Fe/Ni(111)のフォノン” <u>田中崇之</u>, 田島 敦, 森泉竜一, 角田頼彦, 瀬戸 誠, 稲見俊哉, 依田芳卓, 大島忠平 第48回応用物理学会関係連合講演会(春季) 東京都千代田区 明治大学, 2001年3月</p>

研 究 業 績

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月日、 連名者
講演	“ グラファイトナノリボンのフォノン ” ナノグラファイトセミナー 東京都 東京工業大学，2001年2月 <u>田中崇之</u>
講演	“ カーボンナノリボン ” (ポスター発表) 第19回吸着分子の分光学的研究セミナー 石川県能美郡辰口町，北陸先端科学技術大学院大学，2000年12月9日 <u>田中崇之</u> ，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平
講演	“ グラフェンナノリボンのフォノン ” 第61回応用物理学会(秋季) 北海道札幌市，北海道工業大学，2000年9月7日 <u>田中崇之</u> ，田島敦，森泉竜一，大島忠平
講演	“ グラファイトナノリボンのフォノン ” ナノグラファイトセミナー 東京都新宿区，早稲田大学，2000年7月31日 <u>田中崇之</u> ，田島敦，森泉竜一，大島忠平
講演	“ <i>h</i> -BN/Graphite/Ni(111)のフォノンの研究 ” 第18回吸着分子の分光学的研究セミナー 北海道小樽市，1999年12月 <u>田中崇之</u> ，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平
講演	“ <i>h</i> -BN/Graphite/Ni(111)の HREELS によるフォノンの研究 ” 第60回応用物理学会(秋季) 兵庫県神戸市，甲南大学，1999年9月 <u>田中崇之</u> ，伊藤淳，山下清隆，田島敦，六田英治，大島忠平
著書	(解説)「表面フォノン」,(解説)「HREELS」 「新訂版 表面科学の基礎と応用」NTS 2004年6月田中崇之，大島忠平
著書	(解説)「グラフェン」「ナノテクノロジー大事典」p.150-160 工業調査会 2003年12月田中崇之，大島忠平，六田英治