

平成24年10月9日  
筑波大学

カリウムをドーピングしたグラファイトにおいて無磁場下で発生する

グラフェンのランダウ準位を観測

(グラフェンを使った新しいデバイスの基盤技術開発に貢献)

### 【概要】

国立大学法人筑波大学【学長 山田信博】数理物質系物質工学域の中村潤児教授、近藤剛弘講師のグループは、カリウム原子を部分的にグラファイトの内部にインターカレーション<sup>注1)</sup>した試料において、無磁場下にもかかわらず約250テスラもの超高磁場をグラフェン<sup>注2)</sup>に垂直にかけた場合に相当するランダウ準位(図1)<sup>注3)</sup>が出現することを発見しました。さらに、物理学系の岡田晋准教授と共同でランダウ準位発現メカニズムに対する新しいモデルを提出しました。グラフェンは新しい炭素材料として注目されていますが、ありふれた炭素であるグラファイトにアルカリをドーピングすることによってグラフェンと同様の電子的性質を示すことがわかり、グラファイト $\pi$ 電子系の新しい性質を見出しました。電子デバイスや触媒材料への応用が期待されます。本研究成果は、2012年9月18日(18:00 GMT, 英国時間)に英国科学雑誌「Nature Communications」のオンライン速報版で公開されました。

### 【内容説明】

グラファイトにカリウム原子がインターカレーションした試料はグラファイト層間化合物と呼ばれ、超伝導や特異な化学的特性を示すなど興味深い特徴を持つために古くから研究されていましたが原子レベルでの顕微鏡観察や分光計測はこれまでほとんど行われてきませんでした。

本研究グループでは、走査トンネル顕微鏡<sup>注4)</sup>を用いた走査トンネル分光計測<sup>注5)</sup>によって、カリウム原子を部分的にインターカレーションしたグラファイト試料表面を原子分解能で丹念に観測した結果、カリウム原子がインターカレーションしていない部分がつくる8~10ナノメートルのドメイン領域の境界部分において、無磁場下にもかかわらず約250テスラもの超高磁場をグラフェ

ンに垂直にかけた場合に相当するランダウ準位が出現することを見出しました（図2）。

この結果は、カリウムがグラファイトに部分的にインターカレーションすることで、グラフェンの層間の相互作用が大きく減少し、グラフェンが剥離された状態と同じようなグラフェン一枚の状態が表面上に形成したことを意味しています。また、カリウムの部分的なインターカレーションが、ランダウ準位の出現をもたらすような擬磁場（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）をもたらす起源となっていることを意味しています。この擬磁場の起源を解明するために、第一原理電子状態計算法<sup>注5)</sup>による計算をしました。その結果、カリウム原子がインターカレーションしていない部分がつくる8～10ナノメートルのドメイン領域の境界部分の炭素原子が感じるポテンシャルに大きな違いが認められ（図3）、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いたポテンシャル勾配とがそれぞれ形成されるものと考えられます（図4）。すなわち、電子の動きが磁場中での動きのように制御されるという新しい擬磁場発生モデルを提案しました。

グラフェンは高い移動度を持つことから次世代の電界効果トランジスタ材料として期待されていますが、単にカリウムをドーピングしたグラファイトにおいてグラフェンの性質が発現したことが驚きです。

現在、電気伝導性を有し、軽量で優れた強度をもつ炭素材料が次世代材料として期待されています。炭素材料の新たな物性が発見されたことにより、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。

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の受託研究として行われました。

【参考図】

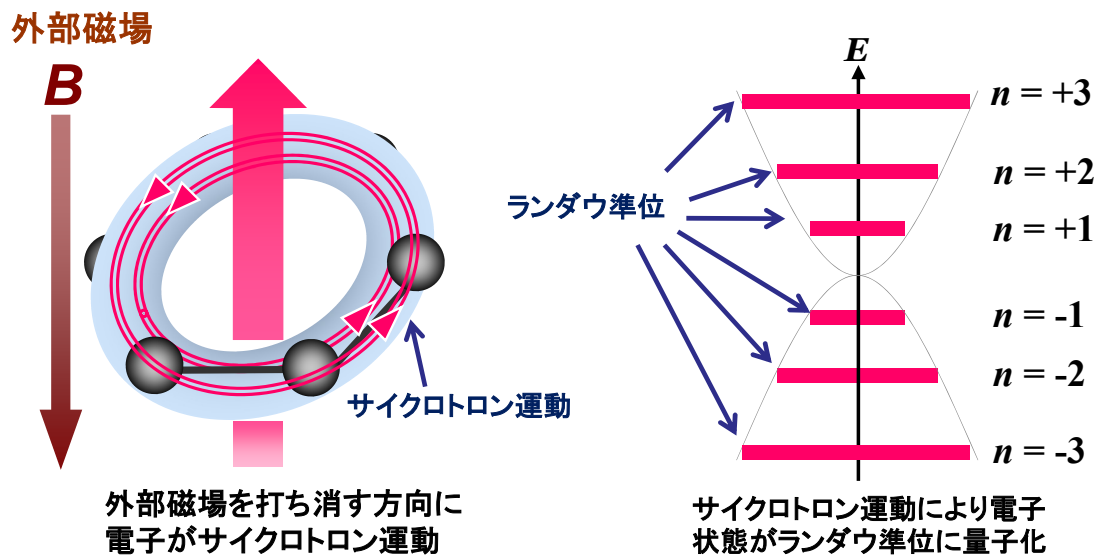


図1 ランダウ準位<sup>注3)</sup>の概念図

グラファイトのような層状の固体に対して層に垂直に磁場を印加すると、固体中の電子が磁場を打ち消す方向にサイクロトロン運動をする（左図）。このときに電子が取り得る、不連続（離散的）なエネルギー準位がランダウ準位である（右図）。

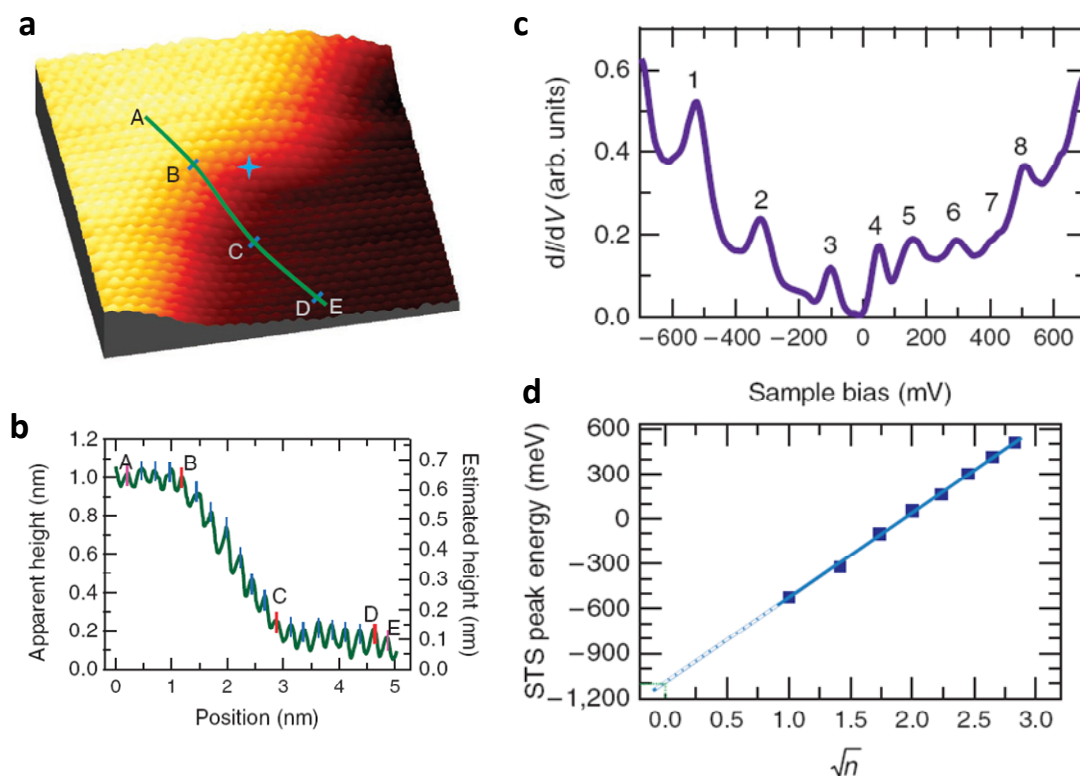


図2 カリウム原子がインターカレーションしたグラファイト試料のSTMとSTS  
**a** : 原子分解能STM像。明るい部分がカリウムがインターカレートした領域で暗い部分がインターカレートしていない領域。**b** : STM像のA-E間ラインプロファイル。細かい凹凸は $\beta$ 炭素と呼ばれる炭素原子の凹凸に対応しており、B-Cのところで大きなスロープがあることが分かる。**c** : STM像の水色十字点部分で取得したSTSスペクトル。通常のグラファイトでは出現しない8つのピークが見られる。**d** : STSの8つのピークを解析した結果。縦軸がピークエネルギーで横軸がピーク番号の平方根となっている。この比例関係が、STSスペクトルにおけるピークがグラフェンに特有のランダウ準位であることを示している。

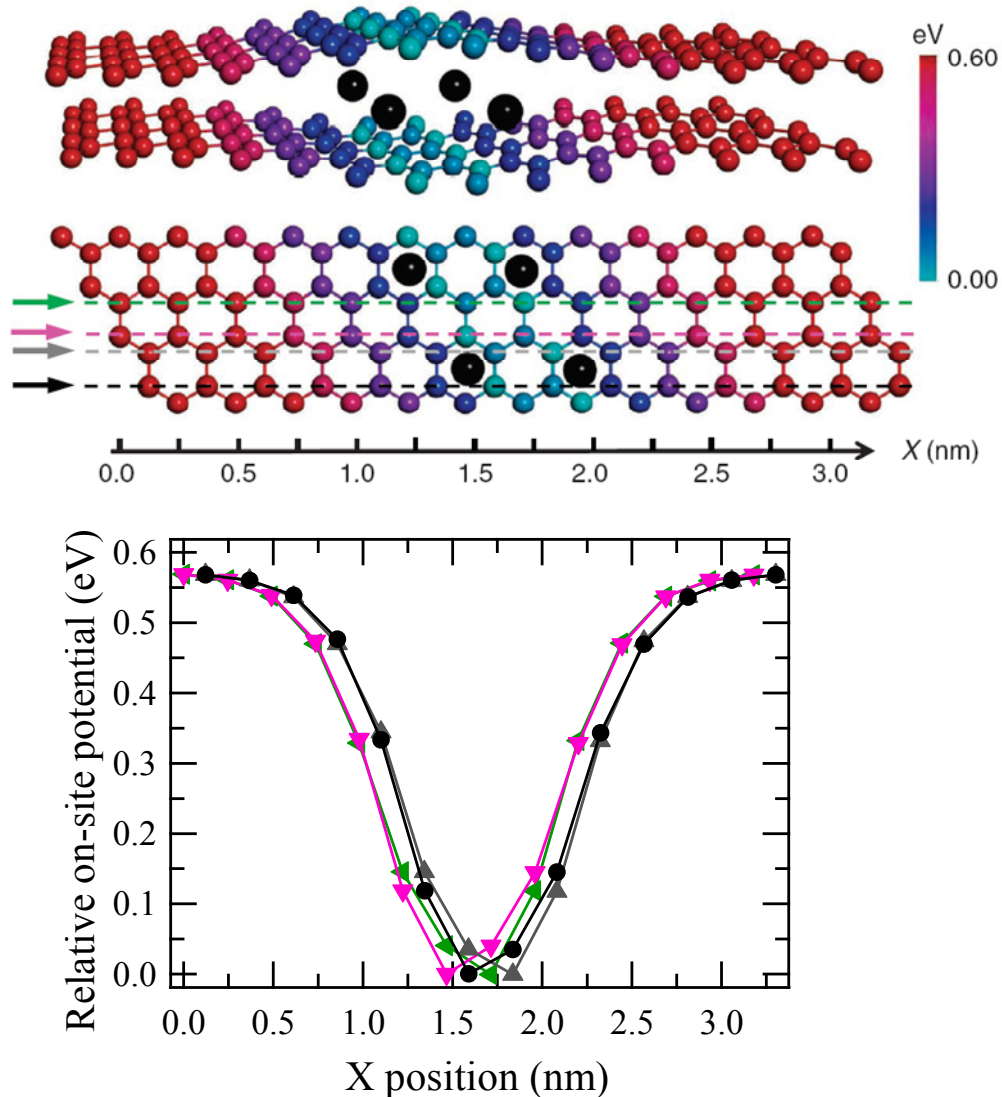


図3 第一原理電子状態計算手法を用いて計算したカリウム原子がインターカレーションしたグラファイト試料のポテンシャル分布

カリウム原子がグラファイトの層間にインターカレートした部分は膨らみ、ポテンシャルが下がる（上図）。炭素原子のポテンシャルは最大で約0.6電子ボルト（eV）ほどの差があり徐々に変化していることが示された（下図）。

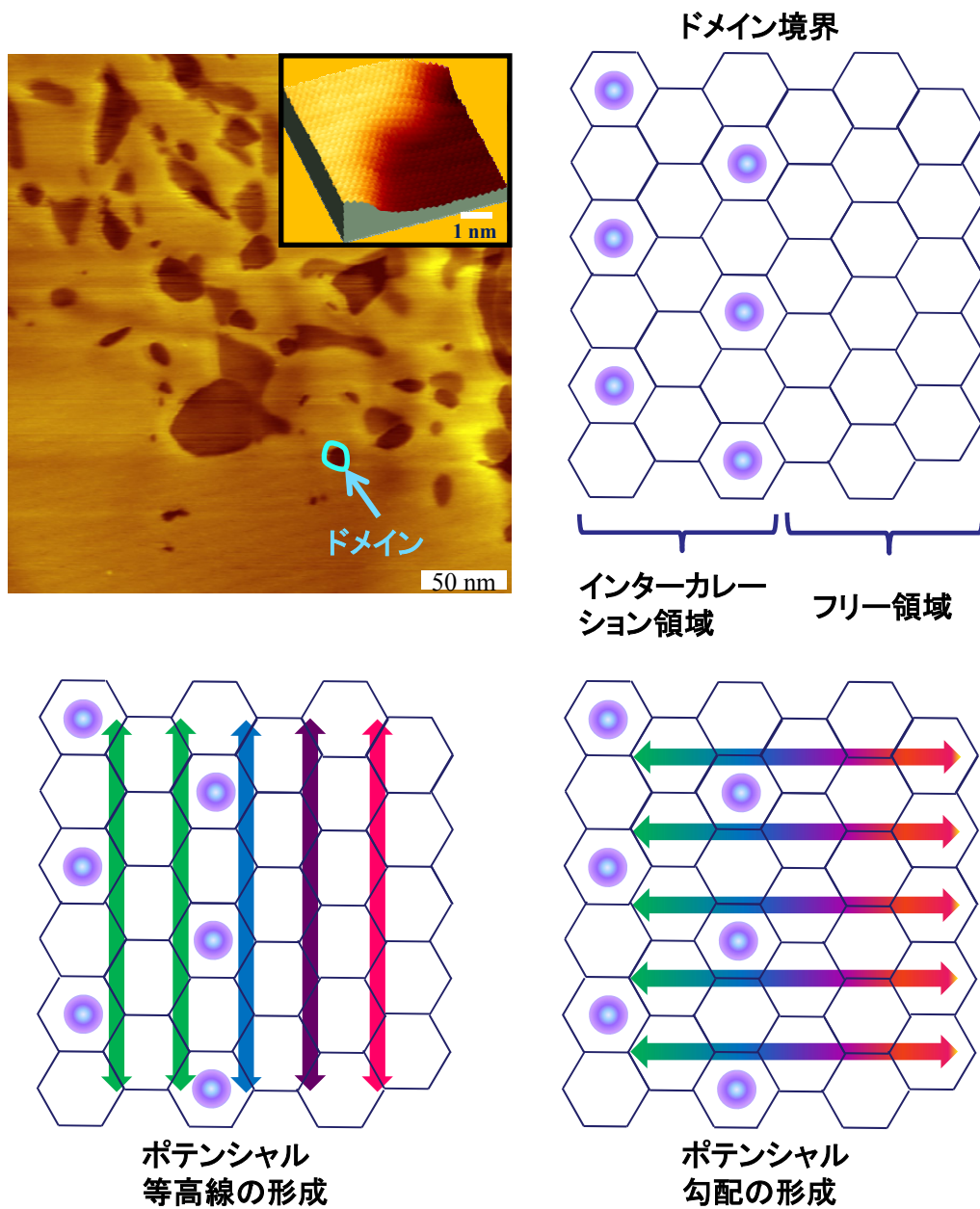


図4 新しく提案した擬磁場発生を説明するドメインモデル

グラファイトの層間にガリウム原子がインターカレートした領域とフリーな領域との境界では、炭素のポテンシャルに勾配があるため、境界に沿ってポテンシャル等高線が形成され、ドメインの中央に向けてポテンシャルの勾配が形成される。このため、電子がポテンシャル等高線に沿った動きをすることとなり磁場中での動きのように電子の運動が制御されたと考えられる。

## 【用語解説】

### 注1) インターカレーション

分子または分子集団が他の2つの分子または分子集団の間に入り込む可逆反応のこと。グラファイトへのインターカレーションの場合は、炭素の結合によって構成される正六角形平面の2次元シート構造の特定の一面に他の物質層が入り込む現象をいう。

### 注2) グラフェン

グラフェンは、鉛筆の芯にも使われる黒鉛やグラファイトの単層部分からなる2次元のシート状物質で、炭素原子が蜂の巣状に六角形のネットワークを形成している。

### 注3) 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）。

### 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) 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方法を第一原理電子状態計算法という。

### 【論文情報】

掲載誌：Nature Communications

論文タイトル：Observation of Landau levels in potassium-intercalated graphite under a zero magnetic field

(カリウムがインターカレートしたグラファイトにおいてゼロ磁場下で出現するランダウ準位の観察)

著者：Donghui Guo (第一著者)，近藤 剛弘 (第一著者と同等)，町田 考洋，岩竹 啓吾，岡田 晋，中村 潤児

### 【問い合わせ先】

中村 潤児 (ナカムラ ジュンジ)

筑波大学 数理物質系 物質工学域 教授

Tel&Fax: 029-853-5279

e-mail: nakamura@ims.tsukuba.ac.jp

[http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura\\_lab/index.html](http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/index.html)