

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04985

研究課題名(和文) 歪み場STMを用いたグラフェンの歪みと電子状態計測

研究課題名(英文) Characterization of electronic structure of strained graphene by using strain field STM

研究代表者

鷺坂 恵介 (SAGISAKA, Keisuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主幹研究員

研究者番号：70421401

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：近年、新たな電子材料として脚光を浴びているグラフェンに対して、歪みによる電子物性制御を実現するために、超高真空および低温環境下の走査型トンネル顕微鏡中で試料に応力/ひずみ印加可能な方法と機構の検討を実験的に行った。金属あるいはPET基板上の単層グラフェンに対して曲げ変形による応力/歪み印加を行った結果、0.4%程度の歪みが確認されたが、電子状態を制御するためにはさらに大きな歪み発生可能な方法が必要であることが判明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

炭素原子からなる原子層状のグラフェンは次世代の高速電子デバイス用の材料として注目を浴びているが、実際にデバイスに実装するためにはその電子的特性を改良する必要がある。その方法の一つに歪みを印加することが提案されている。そこで、歪みとグラフェンの電子特性の関係を評価可能にする技術開発として、走査型トンネル顕微鏡中で動作する歪み印加機構を製作し評価を行った。その結果、歪み量を制御しながら電子特性の評価が可能であることを示した。また、電子特性制御にはさらに大きな歪みを誘起する仕組みが必要であることも判明した。

研究成果の概要(英文)：To resolve the band gap issue of graphene, strain application has been proposed. This study was conducted to develop a method to apply strain in graphene and to characterize in situ its electronic properties exploiting an ultrahigh-low temperature scanning tunneling microscope. We adapted a quartz indenter in a sample holder to bend a single layer graphene sheet placed on a PET substrate. As a result, we concluded that this method enables only a strain application of up to 0.4% in the graphene sheet, which is not large enough to induce variations in electronic property. Other methods to obtain larger strain are required.

研究分野：表面物理

キーワード：グラフェン 走査型トンネル顕微鏡 応力 歪み

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料に歪みを導入すると、その物質に固有な格子定数の変化が引き金となり、電子状態、バンド構造、材料強度などの物性変化が起こる。言い換えれば制御された歪みの導入は材料に新たな機能性を発現させる手段として重要な役割を持つ。例えば、歪みを利用して電気特性の改良を行ったよく知られる材料として、LSI に用いられる歪みシリコンが挙げられる。近年、新たな電子材料として脚光を浴びているグラフェンの電子物性を歪みにより制御する「歪みエンジニアリング」が理論的に提案されているが¹⁾、同時に、よく制御された歪みをグラフェンに印加し、その電子物性を評価する技術が必要となる。

グラフェンの電子物性における歪みの効果はカリフォルニア大学の Crommie グループによって実験的に最初に示されている。Pt(111)上に偶発的に成長したグラフェンナノバブル上で測定されたトンネル分光スペクトルには、ランダウ量子化に起因する状態密度の振動が確認され、これにより歪みグラフェンには擬似的に高磁場が印加された状態と同様であり、その擬似的磁場強度は現存のマグネットでは達成できない 300T を超えると見積もられた²⁾。同様に、歪みによって誘起されたランダウ量子化が、アルカリ金属原子を層間に挿入したグラファイトにおいても観察されることが、筑波大の中村グループにより報告されている³⁾。グラフェンはその優れた電氣的・機械的特性から電子デバイスへの応用が期待されているが、その電子状態はディラックコーンの頂点が向かい合うギャップレス構造のために、そのままでは配線材料にしか応用ができない。そのため、電子デバイスの心臓部であるトランジスターへ適応させるために、ドーピングや多層化によりバンドギャップを人為的に作製する努力がなされている。一方、室温で量子ホール効果を示すという素晴らしい性質があるが、高磁場の印加が必要となる。そのため、高磁場を必要とせず、離散化したエネルギー準位を利用できる歪みグラフェンは、グラフェン電子デバイスを実現する有力なアイデアである。しかし、これまで歪みグラフェンはナノバブルやリップル構造のように偶然に出来た試料が研究されているに過ぎない。

2. 研究の目的

グラフェンの電子状態評価には走査型トンネル顕微鏡 (STM) が有効である。本研究では、超高真空・低温環境下に設置された STM 中で曲げ変形による応力/歪み印加を可能にする機構を製作し、その性能を実験的に評価する。これにより歪み場を制御しながら、材料表面の電子状態評価技術を確立していく。

3. 研究の方法

応力印加ホルダーの動作確認：マイカ基板にエピタキシャル成長させた Au(111) および 30 μm の厚さまで研磨した Si 基板を利用した。超高真空 (UHV) 中でこれらの試料表面の清浄化後、応力印加の前後で表面形状を STM で確認した。

グラフェンへの応力印加実験：Au(111)/マイカ基板にカーボン蒸着あるいはエチレンガスを用いた CVD 法によりグラフェンの作製を行った。または、PET (ポリエチレンテレフタレート) 基板に転写されたグラフェンを利用した。基板ごと裏面から石英製の圧子を押し付けて変形させることにより表面に一軸引張り歪みを発生させ、表面構造や電子状態の STM 計測を行った (図 1)。

4. 研究成果

応力印加ホルダーの動作確認：図 2 に Au(111)/マイカ試料の裏面に圧子を押し込む前後で観察された STM 像を示す。応力印加前は金のステップとテラス構造が確認できた [図 2(a)]。図 2(b) は 78 K まで冷却された試料に応力印加を行った場合の STM 像である。〈110〉方向に沿い数百 nm 直線的に続くステップが出現していることがわかる。このようなステップは、清浄化プロセスのアニールでは通常形成されず、応力印加によって表面近傍ですべりによる塑性変形が起こった結果、最表面ではステップとして観察されている。一方、室温で同様の応力印加を行うと、〈110〉方向に沿ったステップで囲まれた 3 回対称のテラス形状に表面の再構成が起きている。しかもテラスの角はとれて丸くなっている。室温ではすべり変形が起こった後、表面エネルギーを低下させるために、表面原子の拡散が起こり、テラス形状が変化すると推察される。UHV 環境下の清浄表面は、金のアドアトムがある程度表面を拡散し、ゆっくりと (数時間のスケールで) ス

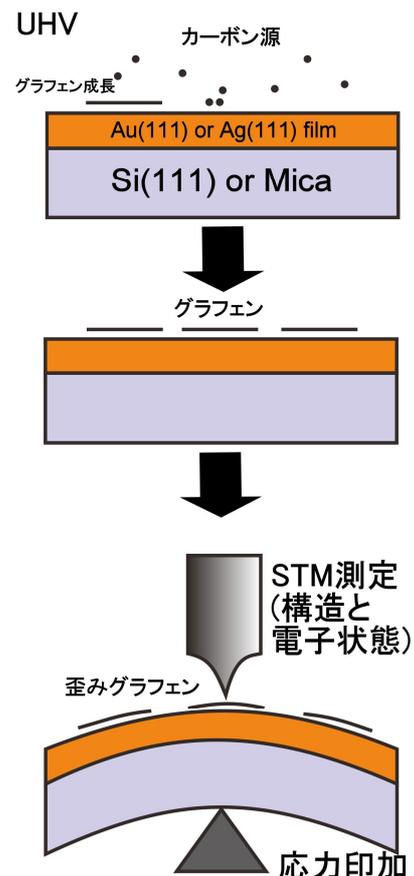


図 1 実験方法

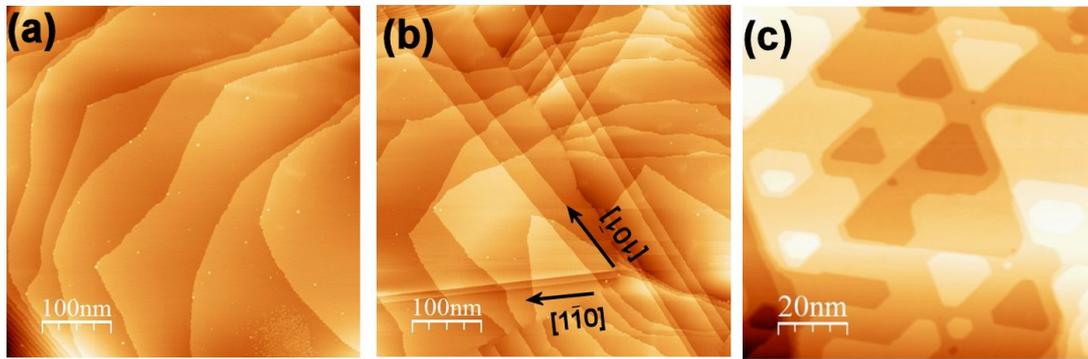


図 2 Au(111)/Mica 試料を用いた応力印加ホルダーの動作試験. (a) 応力印加前, (b) 78 K で応力印加後, (c) 室温で応力印加後の STM 像. 試料バイアス: +1.0 V, トンネル電流: 50 pA.

テップ形状が揺らいでいることが報告されているが⁴⁾、応力下での原子拡散と表面再構成は非常に興味深い。また、Au(111)表面ではバルク構造に比べて、余剰原子が作り出すヘリングボーン構造がよく知られるが、応力印加によってそれが消失することはなかった。以上の試験結果から、室温と低温の両方において、試料に応力が実現されていることがわかり、製作した応力印加機構が正常に動作することを確認できた。その一方で、試料に印加した応力または歪み量を定量することが困難であることがわかった。試料ホルダーにロードセルや歪みゲージを組み込み、応力または歪みを直接的に評価する方法や、ラマン分光によるフォノンバンドのシフトや光干渉計による歪み測定による間接的な評価方法を今後の検討していく。

グラフェンへの応力印加実験：同ホルダーを用いて、PET 上の単層グラフェンへの応力印加を試みた。図 3 は応力印加後のグラフェンの STM 像である。グラフェンの原子分解能観察が成功した一方で、トンネル分光による明確な電子状態の変化は検出されなかった。この原因を探るために、グラフェンに誘起される歪み量をラマン分光で評価した。図 4(a) に示す応力印加試料ホルダーの製作を行った。STM 用の応力印加ホルダーとは異なり、試料裏面から圧子を押して試料変形させる方式ではなく、試料の両端の設置距離を変えることで、試料中央部を変形させ表面歪みを発生させている。図 4(b) に示すように、基板を変形させてラマン分光測定を行ったところ、 2680cm^{-1} 付近に見られる 2D ピークのシフト量から、単層グラフェン内に誘起される歪み量は最大で 0.4% と判明した。ランダウ量子化が発現するグラフェン中の歪み量は 4%~10% が必要と報告されているが⁵⁾、これに比べると基板変形で得られる歪み量は一桁程度少ない。基板変形で見られる歪み量が少ない原因として、グラフェンと基板の相互作用が小さすぎるために、歪み導入時にグラフェンと基板の間で滑りが起こることや、局所的にグラフェンの断裂が起こることが考えられる。

シリコン基板への応力印加実験：さらに、曲げ変形と歪み導入量の関係を調べるために、CMP により厚さ $30\ \mu\text{m}$ まで薄膜化したシリコンウェハについてもラマン分光のデータに基づき検討を行った。その結果、曲げ変形によってシリコン基板に導入された最大歪み量は 0.13 % と予想よりも非常に小さな結果となった。この歪み量を与える応力値に換算すると 239 MPa に相当し、これ以上の応力印加では試料が破断してしまった。化学研磨したシリコンウェハの破壊強度は 4~8 GPa であるので⁶⁾、その 1/10 以下の応力で破壊が起こった原因は不明である。TiN 膜をつけたシリコンウェハの破壊強度が 1/10 以下になると報告されているので、シリコンウェハの薄膜化により酸化膜の割合が多くなり破壊強度が低下した可能性も考えられる。

圧痕形成による歪み印加の検討：以上の結果から、グラフェンの電子状態を制御するための歪み導入法として、曲げ変形による方法は不十分であることが判明した。そこで、さらに大きな歪みを導入する代替案として、基板への圧痕形成について検討を開始した。ピッカーズ硬さ試験に用いられる圧子をシリコン基板に押し当てて $10\ \mu\text{m}$ 程度の寸法の圧痕を形成すると、その周囲 ($5\ \mu\text{m}$ 程度) で 3% 程度の歪みが得られることが報告されている⁷⁾。UHV 中で試料表面に圧痕を形成する機構を製作し、さらに STM 探針直下で $10\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの圧痕を探し出し、探針アプローチを可能にする顕微 STM 装置の構築を行った。予備実験の結果、シリコン基板に圧痕形

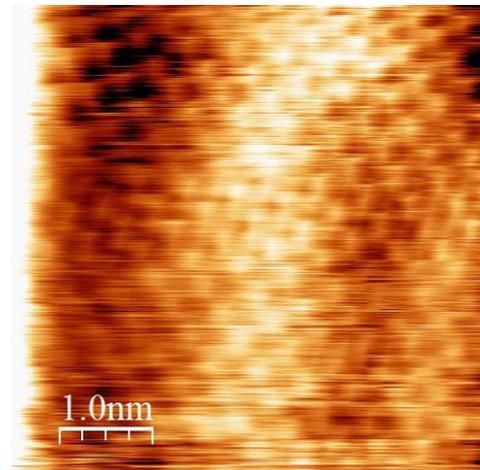


図 3 PET 上の単層グラフェンに応力印加後の STM 像. 試料バイアス: +0.1 V, トンネル電流: 50 pA, 試料温度: 78 K.

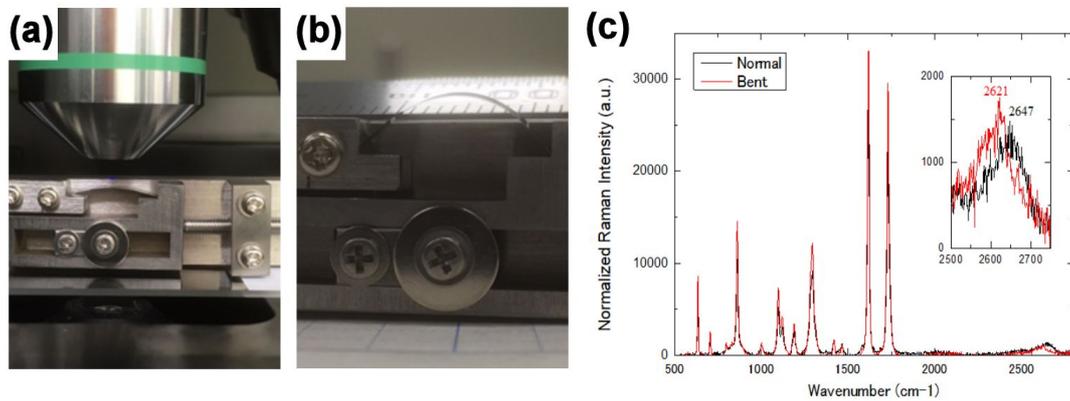


図 4 ラマン分光法による曲げ試験. (a) ラマン分光装置用に製作された応力印加試料ホルダー, (b) PET 上のグラフェンの曲げ変形による応力印加, (c) 応力印加によって誘起されたグラフェンのラマンスペクトルの変化. 挿入図は 2D バンドのシフト.

成を行い、その近傍に探針アプローチを成功した。圧痕周辺の清浄なシリコンダイマーの原子分解能 STM 像が得られ、さらにトンネル分光でシリコンダイマーの電子状態が変化することも確認できた。このような電子状態の変化は、圧痕による歪みが原因と考えられ、グラフェンへの歪み導入法として有望である。その一方、サブマイクロメートルスケールの局所的な歪み量の定量は挑戦的かつ今後の課題である。この解決策として、STM 探針直下でのラマン分光測定が可能な装置の構築を進めている。今後、圧痕形成法をグラフェン試料へと展開し、グラフェンへの歪み研究を行っていく予定である。

<引用文献>

- Guinea *et al.* "Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering" *Nat. Phys.* **6**, 30 (2010).
- Levy *et al.* "Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles" *Science* **329**, 544-547 (2010).
- Guo *et al.* "Observation of Landau levels in potassium-intercalated graphite under a zero magnetic field" *Nat. Commun.* **3**, 1068 (2012).
- R. C. Jaklevic and L. Elie "Scanning-Tunneling-Microscope Observation of Surface Diffusion on an Atomic Scale: Au on Au(111)" *Phys. Rev. Lett.* **60**, 120 (1988).
- Guinea *et al.* "Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering" *Nat. Phys.* **6**, 30 (2010).
- Johnsson *et al.* "Fracture testing of silicon microelements in situ in a scanning electron microscope" *J. Appl. Phys.* **63**, 4799 (1988).
- Wang *et al.* "Informatics-Aided Raman Microscopy for Nanometric 3D Stress Characterization" *J. Phys. Chem. C* **122**, 7187 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hongxuan Guo, Jianhua Gao, Nobuyuki Ishida, Keisuke Sagisaka, Daisuke Fujita	4. 巻 153
2. 論文標題 Growth of quadrilateral graphene flakes with a sulfur atomic template on the surface of Ni (110)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 116-119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.carbon.2019.06.102	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 鷺坂 恵介
2. 発表標題 走査型プローブ顕微鏡による半導体点欠陥の観察
3. 学会等名 第23回結晶工学セミナー ワイドギャップ半導体結晶の評価技術（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋 隆
2. 発表標題 STM観察とDFT計算によるインジウム原子層超伝導体の結晶構造決定
3. 学会等名 第26回渦糸物理国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鷺坂 恵介, 奈良 純, 藤田 大介
2. 発表標題 Ni (110)-c(2x2)S表面におけるグラフェンの成長
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 友謙, 石田 暢之, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 窒化ガリウム (GaN)表面のSTM観察
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋 隆
2. 発表標題 Si(111)- 7×3 -In 表面における静電遮蔽効果のSTM 観測
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 YOSHIZAWA, Shunsuke, SAGISAKA, Keisuke, FUJITA, Daisuke, UCHIHASHI, Takashi
2. 発表標題 Visualizing the Uniaxial Incommensurate Structure of Si(111)-(7×3)-In by using Scanning Tunneling Microscopy
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋 隆
2. 発表標題 Si(111)-(7×3)-In 表面における一軸性格子不整合の実空間観測
3. 学会等名 日本表面科学会プローブ顕微鏡研究会合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉澤 俊介, 鷺坂 恵介, 藤田 大介, 内橋 隆
2. 発表標題 傾斜シリコン基板上に成長したインジウム原子層の超伝導
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村 友謙, 石田 暢之, 鷺坂 恵介
2. 発表標題 KPFMによる窒化ガリウムpn接合の観察
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鷺坂恵介, Oscar Custance, 藤田大介
2. 発表標題 応力印加SPMの開発
3. 学会等名 NIMS MI・計測 合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 NARA, Jun, SAGISAKA, Keisuke, FUJITA, Daisuke
2. 発表標題 Theoretical study on surface structures of S/Ni(110)
3. 学会等名 21st International Vacuum Congress (IVC21) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鷺坂 恵介, 艸分 倫子, 青柳良英, 大野真也
2. 発表標題 -FeSi ₂ /Si(001)表面のトンネル分光測定
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 The Surface Science Society of Japan	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 853
3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----