

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540429

研究課題名(和文) CVD合成されたグラフェンのサイクロトロン共鳴に関する研究

研究課題名(英文) Cyclotron resonance on CVD synthesized graphene

研究代表者

竹端 寛治 (Takehana, Kanji)

独立行政法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：50354361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：CVD法により合成された大面積単層グラフェンについてサイクロトロン共鳴に関する研究を行った。その結果、グラフェンのバンド速度は支持基板により大きく異なることを見出した。この結果はこれまでの多体効果を考慮した理論では説明できず、基板との相関に起因するグラフェンの歪みや基板との接着などに起因する可能性がある。また、最低ランダウ準位間遷移 $0 \rightarrow +1$ ($-1 \rightarrow 0$)の吸収線は2成分からなり磁場とともに吸収強度比が変化する振る舞いが観測された。

既存の強磁場中分光装置の改良に関しては検出器部分をサンプル直下に設置するための検出器ユニットを製作し、低温強磁場中での動作確認を行い、15Tまでの磁場中で遠赤外光検出に成功した。

研究成果の概要(英文)：Cyclotron resonance (CR) has been investigated on single-layer large-area graphene which was synthesized by chemical vapor deposition (CVD). As the experimental results, I found significant substrate dependence of the band velocity of the graphene. It could not be explained by the theoretical study using the many-body correction. It might be caused by other condition of the sample such as strains and/or fitness between the graphene and the substrate. I found that the CR peak of the lowest LL transition of $0 \rightarrow +1$ ($-1 \rightarrow 0$) consist of two components and that the ratio of the intensities of these two peaks changes with applied magnetic fields.

In order to improve the present magneto-optical spectrometer in infrared region, I developed new detector unit which is installed just below the sample at the magnet center. I confirmed the detection of the infrared light using the detector unit up to $B = 15$ T.

研究分野：数理系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性II

キーワード：分子性固体・有機導体 グラフェン サイクロトロン共鳴

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

グラフェンの電子状態は2次元電子的でありエネルギー分散が線形になるディラック電子が実現し、磁場中では B に比例する特徴的なランダウ準位に分裂する。サイクロトロン共鳴測定はランダウ準位間遷移を直接観測する強力な研究手段であり先行研究として劈開単層グラフェンおよびSiC上多層グラフェンに関する研究が行われていた。共に

B に比例する特徴的な共鳴吸収が観測されているが、特に劈開単層グラフェンに関してはバンド速度のずれやフィリングファクタ依存など多層グラフェンとは異なる振る舞いが報告されている。劈開単層グラフェン試料は数十 μm 程度と小さくサイクロトロン共鳴測定が困難なため研究例は少なく詳細については明らかになっていない。バンド速度のずれに対しては多体効果に起因するとする理論的研究も行われている。

2. 研究の目的

(1) 劈開単層グラフェン試料は試料のサイズの制約があり詳細な測定が困難であるため、研究開始当初には成長技術が確立しつつあったCVD成長による大面積グラフェン試料を用いることで高精度なサイクロトロン共鳴測定を行い、劈開単層グラフェン試料で観測された特異な振る舞いに関して詳細を明らかにし、そのメカニズムの解明を目指す。

(2) グラフェン試料に関するより高精度なサイクロトロン共鳴測定を行うため既存の強磁場下赤外線領域磁気光学分光装置の改良を行い測定の高精度化を目指す。即ち既存の分光測定装置では試料に印加する磁場や温度変化の影響を避けるため光検出器部分は強磁場マグネット外部に設置するが、検出光の減衰を大幅に軽減させる目的で光検出器をサンプル直下に設置する改良を行うことで高精度な赤外線領域磁気光学分光測定を目指す。

3. 研究の方法

(1) 研究代表者が開発し物質・材料研究機構強磁場施設内に既設の強磁場下赤外線領域磁気光学分光装置を用い、海外共同研究者 K.-S. An 博士 (Korea Research Institute of Chemical Technology・韓国) らがCVD法により合成した大面積単層グラフェンに関して詳細なサイクロトロン共鳴測定を行う。本研究では支持基板がグラフェンの電子状態に与える影響について調べるため、数種類の異なる支持基板上に転写されたグラフェン試料を製作し、それぞれに関して詳細なサイクロトロン共鳴測定を行う。

(2) より高精度なサイクロトロン共鳴測定

を目指して既存の強磁場下赤外線領域磁気光学分光装置の特に検出器部分の改良を行う。その目的を達成するため極低温強磁場中で動作可能な赤外線領域に検出感度を持つ光検出器ユニットを製作し、磁場中心付近のサンプル直下に設置する。光検出器ユニットを設置し低温および強磁場中における光検出動作確認を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究で用いたグラフェン試料は銅箔上にCVD成長されたものをPMMAにより保護した後、基板の銅箔をエッチングすることで銅箔から剥がし、任意の支持基板上に転写したものをを用いた。グラフェンの電子状態に与える支持基板の影響を調べるため、Si(001)基板、GaAs(001)基板、ガラス基板、サファイヤ基板など数種類の基板上に転写された数mm角程度の大面積単層グラフェン試料を用意し、15Tまでの強磁場下における

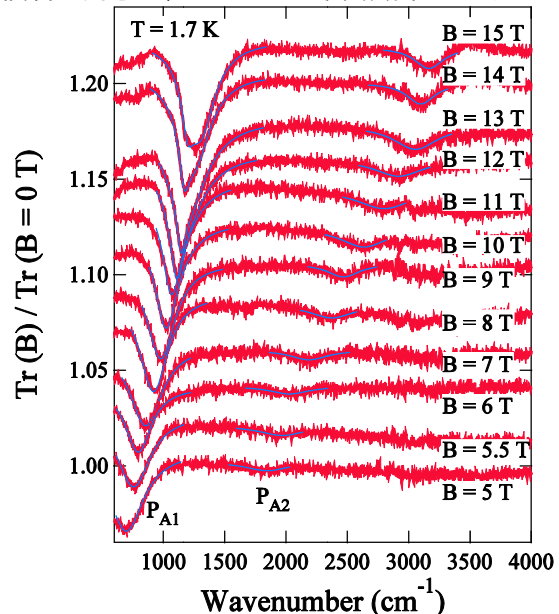


図1 GaAs(001)基板上グラフェンサンプルの規格化された磁気光学分光スペクトル赤外線領域磁気光学分光測定を行った。

図1にGaAs(001)基板上のグラフェン試料に関するゼロ磁場のスペクトルで規格化された磁気光学分光スペクトル($\text{Tr}(B)/\text{Tr}(B=0\text{T})$)を示す。 $B = 5\text{ T}$ のスペクトル上の 800 cm^{-1} 付近、および 1800 cm^{-1} 付近にサイクロトロン共鳴による吸収線(図1中 P_{A1} および P_{A2})が明瞭に観測され、磁場の増加と共にそれぞれ強磁場側にシフトする。吸収線のピークエネルギーは B に比例しておりディラック電子に特徴的なサイクロトロン共鳴である。 P_{A1} はランダウ準位間遷移0

+1 (または-1 0) P_{A2} は-1 +2 (-2 +1) によるものである。

ガラス基板上のグラフェン試料に関する規格化された磁気光学分光スペクトル ($Tr(B)/Tr(B=0T)$) を図2に示す。GaAs 基板上のグラフェン試料の P_{A1} に相当するサイクロトロン共鳴は 1500cm^{-1} 以下にガラス基板による吸収帯があるため観測できていない。 $B=5\text{T}$ のスペクトル上の 1600cm^{-1} 付近、および 2100cm^{-1} 付近にランダウ準位間遷移-1 +2(-2 +1) および-2 +3(-3 +2) によるサイクロトロン共鳴吸収線が明瞭に観測され、磁場の増加と共に B に比例して高エネルギー側へシフトする。

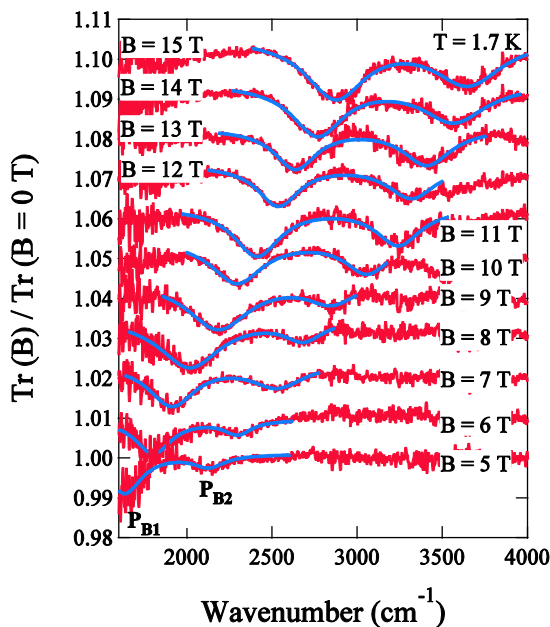


図2 ガラス基板上グラフェンサンプルの規格化された磁気光学分光スペクトル

図3に異なる支持基板上グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴のピーク位置の磁場依存性を示す。横軸は B である。すべてのピークが B に比例しており、ディラック電子に特徴的な振る舞いを示している。バンド速度はそれぞれのピーク位置の B 依存性から求められ、それぞれの試料、およびランダウレベル間遷移のバンド速度を図3に示す。その結果、GaAs 基板上グラフェン試料におけるバンド速度とガラス基板上グラフェンのそれが大きく異なることがわかった。このことは基板を含む外部環境がグラフェンの電子状態に大きく影響を与えることを示している。また、GaAs 基板上グラフェン試料においては異なるランダウレベル間遷移では異なるバンド速度が観測されている。このバンド速度のずれに関しては Si/SiO_2 基板上劈開グラフェンに関する先行研究において報告

されており、多体効果に起因するとする理論で説明されている。本研究の結果、バンド速度のずれは支持基板との相関により引き起こされることを示している。多体効果を取り入れた理論では支持基板の誘電率にバンド速度のずれが影響されるが本研究の結果を説明できない。詳細なメカニズムに関しては本研究の結果のみでは解明できないが支持基板の熱膨張率の相違によるグラフェンの歪みや基板表面との接着などに起因する可能性が考えられ、理論的研究などさらなる研究が必要である。

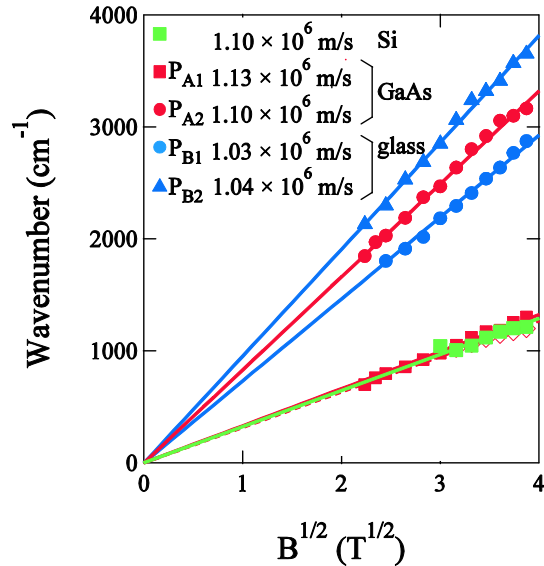


図3 異なる支持基板上グラフェンのサイクロトロン共鳴エネルギーの磁場依存

ランダウ準位間遷移 $0 +1(-1 0)$ に相当する P_{A1} は非対称である一方、他の吸収線は対称な線形である。解析の結果、 P_{A1} は2本の吸収線から成り、磁場の増加と共にその吸収強度比が変化していることがわかった。このことはサイクロトロン共鳴にフィリングファクター依存性があることを示唆している。この結果は Si/SiO_2 上剥離グラフェンの結果とよくあっている。今後はゲート電圧印加によるサイクロトロン共鳴測定の詳細なフィリングファクター依存性を測定する予定である。

(2) 上述の CVD 成長グラフェン試料に関する強磁場中サイクロトロン共鳴測定は研究代表者が開発した既設の磁気光学分光測定装置を用いて行われたものであるが、より高精度な強磁場下赤外線領域分光測定を目指して既存の磁気光学分光装置の光検出器部分の改良を行った。即ち遠赤外線領域から中赤外線領域で光検出感度があるボロメータを集光する集光コーンおよびロード抵抗などと共に極低温強磁場中で使用可能な光検出器ユニットとして組み込み、それを測定

プローブのサンプル部分の直下に設置する。作製された光検出器ユニットは装置の制約上、磁場中心より5 cm程度下部に設置され、 $T = 1.7$ K付近の低温および $B = 15$ Tまでの磁場中での動作確認を行った。冷却は既存のガスフロー型クライオスタットを用い、光検出器からの信号はマグネット外部の室温部分に設置されたプリアンプで増幅した。動作確認においては、光源は200GHzガン発信器を用いた。その結果、1.7 Kにおいて光検出を確認し、かつ $B = 15$ Tまでの磁場中でも光検出を確認した。しかし、既存の磁気光学分光装置の光検出器に比べ、特に磁場中での動作時にノイズが激しく既存分光装置に代替が困難であることがわかった。ガスフロー型クライオスタットやその他真空ポンプ等に起因する微弱振動により強磁場下に置かれた光検出器ユニット内などで電気ノイズが発生する可能性があり既存クライオスタットを用いている現状ではノイズの軽減は困難である。対策として光検出器ユニットの設置場所を磁場が小さくなるよう十分に下方に変更する、またプリアンプを光検出ユニット直近に設置などが考えられるが既存の強磁場設備の大幅な改造が必要なため今後の課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

K. Takehana, Y. Imanaka, T. Takamasu, Y. Kim, K.-S. An, Substrate dependence of cyclotron resonance on large-area CVD grapheme, Current Applied Physics, 査読有, Vol.14, No.1, 2014, pp.119-122 DOI:10.1016/j.cap.2013.11.010

〔学会発表〕(計 3件)

竹端寛治、今中康貴、高増正、Y. Kim、K.-S. An、CVD グラフェンにおける Log T 抵抗増大、東京大学物性研究所短期研究会「極限強磁場科学」、2013年10月31日-11月1日(東京大学物性研究所、柏市)
K. Takehana, Y. Imanaka, T. Takamasu, Y. Kim, K.-S. An, Cyclotron resonance and magneto-transport measurement on

CVD grapheme, The 16th International Symposium on the Physics of Semiconductor, 2013年7月2-5日、(Jeju, 韓国)

竹端寛治、今中康貴、三井正、高増正、渡辺英一郎、大里啓孝、津谷大樹、Y. Kim、K.-S. An、B. H. Hong、日本物理学会2012年秋季大会、2012年9月18-21日(横浜国立大学、横浜市)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)
なし

取得状況(計 0件)
なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹端 寛治 (TAKEHANA, Kanji)
物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員
研究者番号：50354361

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

高増 正 (TAKAMASU, Tadashi)
物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・グループリーダー
研究者番号：60212015

今中 康貴 (IMANAKA, Yasutaka)
物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・グループリーダー
研究者番号：70354371

三井 正 (MITSUI, Tadashi)
物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主任研究員
研究者番号：90343863