

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：38005

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654152

研究課題名(和文)パリスティック電気伝導を利用した新しい核磁気共鳴法の開発と極微量分子の計測

研究課題名(英文)The development of a new nuclear magnetic resonance method using ballistic conductance and the detection of a small amount of molecules

研究代表者

根間 裕史(Nema, Hirofumi)

沖縄科学技術大学院大学・数理理論物理学ユニット・研究員

研究者番号：30580055

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：単層グラファイト薄膜の表面に吸着した物質の核磁気共鳴に挑戦することが本研究の目的である。その足がかりとするため、薄膜の表面に吸着された酸素による電気伝導度の変化を測定した。また、その変化の温度依存性を調べた。しかし、表面の清浄さが十分ではなく、検出感度が低かった。微細加工プロセスを修正し、異なる熱処理法(水素・アルゴン雰囲気中での熱処理、薄膜に通電した熱処理等)を試したが、残念ながら劇的に清浄になることはなかった。今後も研究を継続し、走査型プローブ顕微鏡や近接場光学顕微鏡で表面の汚染物に関する詳しい情報を収集する。

研究成果の概要(英文)：We try NMR on a monolayer of graphite film. As an early stage, we detected a change in conductance caused by oxygen adsorption onto the film surface. We investigated the temperature dependence of the change in conductance. But the detection sensitivity of our system turned out to be low since the film surface was not clean enough. We modified the micro fabrication process and tried several annealing methods (annealing in the mixture of hydrogen and argon, current annealing etc.) for preparing clean surface but remarkable improvement was not obtained. We continue this research and make measurements with a scanning probe microscope and a scanning near field optical microscope for the information on surface contamination.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 生物物理・化学物理

キーワード：グラファイト 薄膜 表面・界面物性

1. 研究開始当初の背景

(1) グラファイトの単原子層の薄膜が注目されていた。この薄膜はグラフェンと呼ばれ、有効質量がゼロの2次元電子系として、基礎研究の対象とされていた。量子ホール効果が室温で観測されるなど、従来の物質にない性質が見出されていた。また、高い移動度を示すことから次世代のデバイス材料の候補とされ、応用上も有望な特性を秘めていた。

(2) グラフェンの電気伝導度が、表面に吸着された分子に対し敏感に反応するという報告がなされていた。その報告では、分子1個の吸着まで計測できる感度が確認されている。これは、欠陥や電荷の熱揺らぎに起因するノイズが少ないためである。この計測の弱点として、どういった分子が吸着されているのかの識別が難しいことが挙げられる。

(3) 分子を識別する方法の1つとして、核磁気共鳴 (NMR) 法が考えられる。NMR は核種によって共鳴周波数が異なるので、分子に含まれる核種を容易に同定できる。しかし、コイルで検出を行う通常の NMR では、グラフェンのような一枚の薄膜に吸着した微量な分子を測定する感度を得るのは厳しい。

2. 研究の目的

グラフェンの電気伝導度による吸着分子の検出法を NMR 法と上手く融合させることができないか試みる。これにより、吸着分子の存在を高感度で検出できると同時に、どういった分子が吸着されているかを識別できる可能性がある。ヒ化ガリウムの2次元電子系で抵抗検出 NMR が行われているが、これと類似したものがグラフェンで可能か模索する。

3. 研究の方法

(1) 測定システムの作製

今回の試みを実行するには、小規模の低温と磁場の環境が要る。液体ヘリウムの温度程度を得る冷凍設備と電磁石は既にあったので、これに取り付けるインサートを新たに作製する。また、インサートの試料室に吸着分子を導入するガス制御系を作製する。

(2) 電界効果トランジスタ (FET) の作製

グラフェンの電気伝導度を測るには、FET 構造に微細加工する必要がある。申請者の所属していた研究室においても、グラフェンの FET が作製できる段階になっていたので、作製工程を踏襲する。

(3) 計測および高感度化

作製した FET をインサートの試料室に取り付け、グラフェンで NMR が可能か実際に試してみる。首尾よく NMR の観測が実現できた場合、吸着分子の量を減らしていき、感度を高めることができるか工夫をする。また、

グラフェンの層数の変化、(熱処理 (アニール) 条件を変えることによる) 移動度の変化で計測がどのような影響を受けるかを調べる。

4. 研究成果

測定システムと FET は作り上げることができた。しかし、実際に計測を試してみても、NMR を観測することはできなかった。そこで、電気伝導度の変化によって吸着分子を検出することに一先ず集中し、吸着分子を酸素 (O₂) にしたデータを得ることができた。残念ながら国内外の他のグループの感度には至らなかったが、研究を継続していく上で基盤となるノウハウが得られた。感度が低い原因として、グラフェン表面の汚染物質が考えられる。そのため、表面の観察を走査型トンネル顕微鏡 (STM) や近接場光学顕微鏡 (SNOM) を用いて低温・超高真空中で今後行う予定である。その準備として、室温・大気中での STM 観察と SNOM 用の赤外線検出器および検出器の特性評価プローブの作製をしたので、O₂ 吸着のデータと併せて下記に詳述する。

(1) グラフェン表面に吸着した O₂ の検出
試料のグラフェンは、スコッチテープでグラファイトを劈開し、基板 (SiO₂/Si) 上転写したものをを用いた。FET 構造への加工は、基板上のグラフェンに電子線リソグラフィ装置と真空蒸着装置を用いて電極 (Au/Cr) 付けをして行った。ここでは、表 1 のように膜厚とアニール法が異なる 2 つの試料に関する測定を載せる。測定は、O₂ を吸着分子とした。O₂ の吸着によりグラフェンにはキャリアがドーピングされることが既知であり、FET の性能を評価するのに都合がよい。

試料	I	II
膜厚	2 層	1 層
アニール法	電流アニール	水素・アルゴン雰囲気中でのアニール

表 1 試料

① 試料 I での酸素検出

FET のソース - ドレイン間抵抗 (R_{sd}) のゲート電圧 (V_g) 依存性を測定したものが図 1 のアニール前の曲線である。曲線には、ゲートヒステリシスがあることがわかる。

電極付けの際に用いるレジストによるグラフェン表面の汚染が懸念される。このレジストの除去等のためにアニールを行ったが、試料 I では電流アニールにした。このアニール法は、真空中でグラフェンに通電し、自己発熱を利用する手法である。今回は、グラフェンの入った真空の試料室を液体窒素に浸し

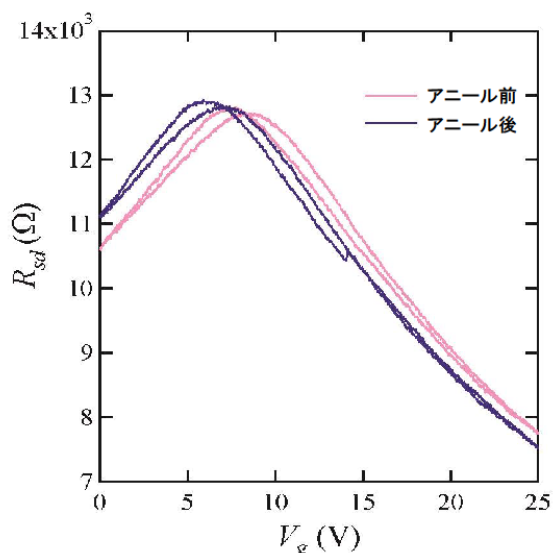


図1 試料 I での電流アニールの効果

ながら、交流電流で 0.3 mA まで行った。その結果が図1で、アニール前に比べアニール後の曲線はピークが 0 V 側にシフトしている。このピークの示す電荷中性点は、理想的に清浄な試料の場合 0 V に位置する。そのため、今回のアニールには一定の効果があったといえる。

その他の試料でも交流電流によるアニールを行い、試料が破壊されやすい傾向がみられた。別の方法として、直流電流によるアニールも試した。こちらの方は、相対的に試料が破壊されることは少なかった。

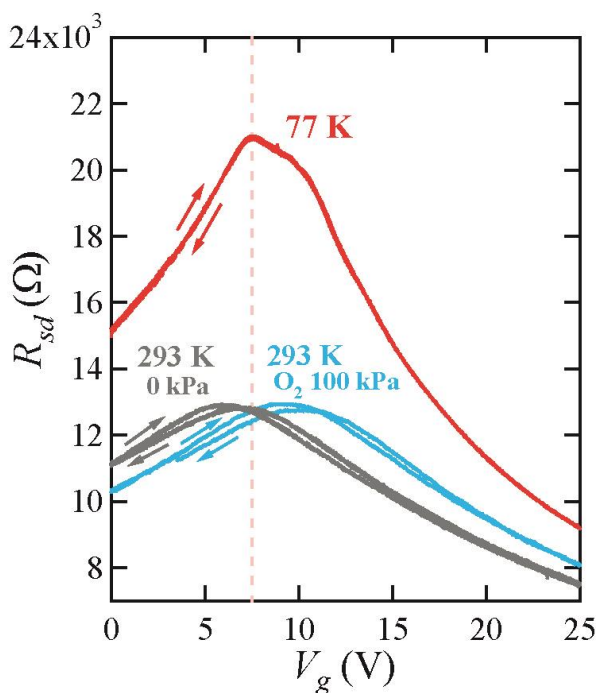


図2 試料 I での酸素吸着の効果

アニールの後、試料容器を室温に戻し、容器内に酸素 100kPa を導入した。導入直後から R_{sd} - V_g 曲線はシフトし始め、13.5 時間後には図 2 中の水色の曲線に達した。これは、吸着 O_2 によりグラフェンにホールがドーピングされたためである。しかし、シフト量が他のグループよりも少なかった。アニールを行ったものの、表面の清浄さに問題が残ったと考えられる。続いて、 O_2 の入った試料容器全体を液体窒素に浸し冷却した。この冷却により、 R_{sd} - V_g 曲線は赤色の曲線に変化した。電荷中性点の電圧値 (V_{CNP}) が下がり、抵抗値が全体的に上昇した。室温で見られていたゲートヒステリシスは消失した。

② 試料 II での酸素検出

アニール方法を変えた試料で測定を行った。この試料は膜厚が 1 層で、水素とアルゴンガス雰囲気中でアニールをした。アニール時のガス流量は、両方のガス共に 1.5 L/min. である。電極付けの微細加工の前に 300 °C で 3 時間行った。これに加え、電極付け後に 300°C で 1 時間行った。

こうして用意した試料 II で、 R_{sd} の V_g 依存性を測定したものが図 3 の紫の曲線である。曲線の側の矢印はゲートの掃引方向を示している。この試料でもゲートヒステリシスが観測された。試料容器に O_2 ガスを導入すると、ホールドーピングによる曲線のシフトが見られ、14.2 時間後には水色の曲線まで変化した。曲線の抵抗値が全体的に低下する振る舞いが観測された。これは、試料 I では見られな

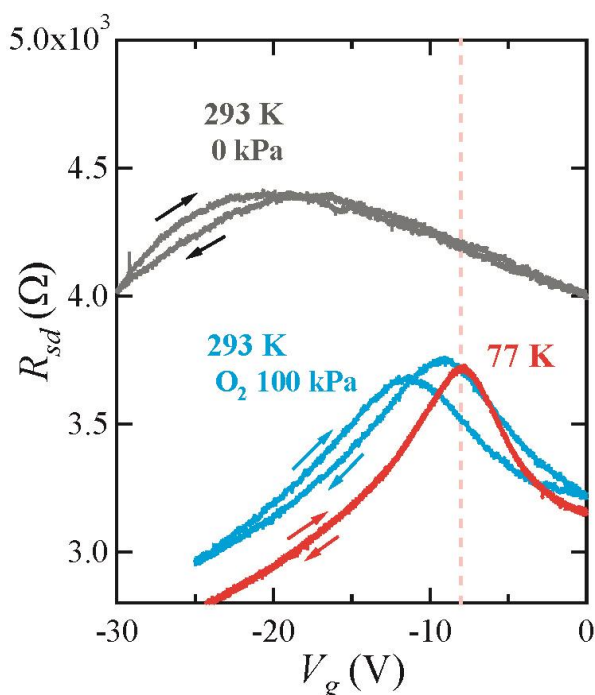


図3 試料 II の酸素吸着の効果

かった振る舞いである。液体窒素温度 (77 K) に冷却すると、 $R_{sd}-V_g$ は赤の曲線へと変化を示した。試料 I と同様にゲートヒステリシスが消失した。 V_{CNP} は試料 I とは異なり、微増した。

(2) グラフェンの表面観察の準備

表面の汚染物質の詳しい情報を得るために実施する低温・超高真空中での STM 及び SNOM 観察は、納入された装置が本格的に稼働できるまでもう少し時間を要する。そこで、下記のような準備を行った。

① 常温・大気中での STM

銅の基板にあるグラフェンの STM イメージングを、室温・大気中で行った。このグラフェンは、化学気相蒸着法 (CVD) で作製されたものである。CVD による試料は面積が大きいので、STM 探針のアプローチが容易で、はじめての測定に適している。図 4 のように、原子像が得られた。

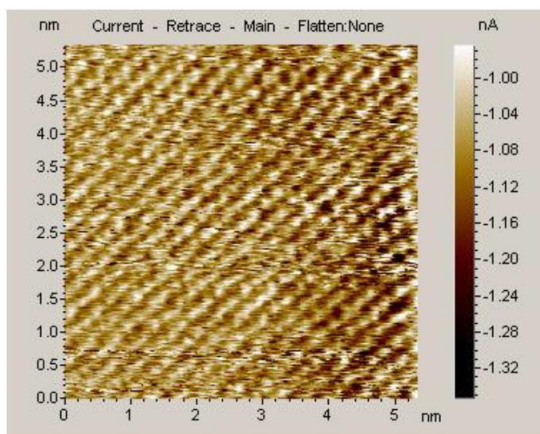


図4 グラフェンの STM 像

② SNOM による測定の準備

SNOM では、赤外分光による撮像と ラマン分光による撮像を考えている。赤外分光では、ヒ化ガリウムでできた二重量子井戸構造を利用した赤外線フォトトランジスタを用いる。このトランジスタは高感度で、これを用いることで外部から赤外線なしに試料自身から生じる赤外線の近接場顕微鏡像が得られたとの報告がある。残念ながら、まだ市販がされていないので、作製することにした。微細加工が完了した後の写真が図 5 である。図中の S、D はそれぞれソースとドレインを指す。S-D 間には光カプラーが備えられており、ここで赤外線を捉える仕組みになっている。

この赤外線フォトトランジスタは、低温でのみ動作する。そのため、動作確認には専用の低温評価プローブが必要で、図 6 のようなものを作製した。拡大図は、本プローブ下端の内部の写真で、フォトトランジスタを取り

付ける箇所である。トランジスタ直上には赤外光導入用のパイプを設置した。これを用いて、トランジスタの赤外線に対する応答を調べることができる。

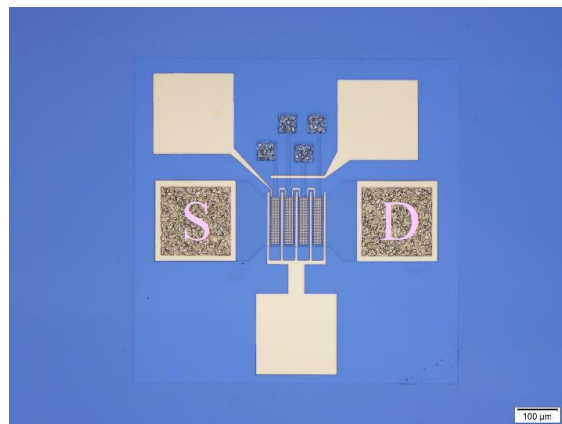


図5 赤外線フォトトランジスタ

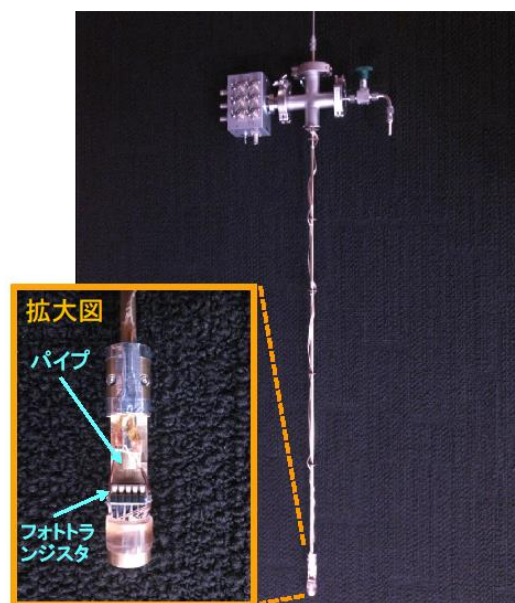


図6 赤外線フォトトランジスタの低温特性を評価するプローブ

以上のように表面観察の準備は順調に進みつつあり、今後、低温・超高真空中での観察を通じてグラフェン表面の汚染物質の詳細を明らかにする。これにより、電気伝導度の変化による吸着分子検出の高感度化に結び付ける。そして、NMR に再挑戦する。

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

根間 裕史 (Nema Hirofumi)

研究者番号: 30580055

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: