

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710155

研究課題名（和文）原子間力顕微鏡リソグラフィー法によるグラフェンのバンドギャップ制御に関する研究

研究課題名（英文）Band Gap Engineering in Monolayer Graphene Using Atomic Force Microscopy-Based Lithography Technique

研究代表者

増渕 覚（MASUBUCHI SATORU）

東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構・特任助教

研究者番号：50596195

研究成果の概要（和文）：

本研究では、AFM リソグラフィー法を利用してグラフェン中にバンドギャップを導入する技術の確立に取り組んだ。金属電極を有するグラフェン試料において、素子中央部を局所的に酸化することで、グラフェン/酸化グラフェン/グラフェン面内接合素子を作製した。電子輸送特性を評価したところ、非線形な電流-電圧曲線とともに $V_{SD} = 3\text{ V}$ 程度の電流抑制領域が確認され、酸化グラフェンを精製することによるバンドギャップ形成に成功した。一方、後者については、グラフェンを局所的に絶縁化することで幅 10nm の超微細グラフェン細線素子を作製した。作製した細線素子にはトランスポートギャップが形成され、ゲート電圧印加により電流のスイッチング動作が実現し、AFM陽極酸化法により超微細グラフェン細線素子の作成が可能であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this work was to develop a method for engineering band gap in monolayer graphene using atomic force microscopy (AFM) based local anodic oxidation (LAO) lithography. First, we fabricated graphene/graphene oxide/graphene (G/GO/G) lateral junction by employing AFM-based LAO lithography technique. The current-voltage ($I-V$) characteristics of G/GO/G showed strong nonlinearity, where the current was completely suppressed at around $V=0\text{ V}$ and increased above a critical threshold voltage of $V=3\text{ V}$. This observation demonstrated transport gap formation in graphene oxide using AFM-based LAO lithography. Secondary, we fabricated graphene nanoribbon device with channel width of 10 nm using AFM-based LAO. The conductance of graphene nanoribbon was completely suppressed at the charge neutrality point, indicating the formation of transport gap. This observation demonstrated fabrication of the ultra-narrow graphene nanoribbon structure by employing high-resolution feature of AFM-based LAO lithography.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：マイクロ・ナノデバイス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：グラフェン・原子間力顕微鏡・陽極酸化法

1. 研究開始当初の背景

グラフェンは、有効質量ゼロの相対論的粒子（ディラックフェルミオン）が電気伝導を

担い、室温において高いキャリア移動度($\mu = 200,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)を示すなどエレクトロニクス材料として優れた特性を示す。しかしその

バンド構造にはエネルギーギャップが存在しないため、グラフェンを用いて電子回路の基本構成要素であるスイッチング素子が作製できないという問題を有していた。

2. 研究の目的

本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) リソグラフィ法を利用し、①幅 5 nm 以下の超微細グラフェン細線作製、および②酸化グラフェンの局所生成による、グラフェンのバンドギャップ制御を目指した。

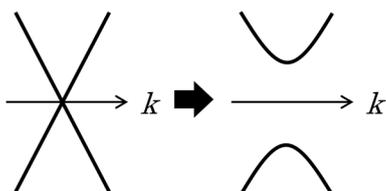


図1. グラフェンのバンドギャップ制御

3. 研究の方法

グラフェンにバンドギャップを形成させる手法には、(i)グラフェン細線構造を作製し量子閉じ込め効果を利用する手法 (図2) と、(ii)グラフェンを酸化し酸化グラフェンを作製する手法 (図3) がある。前者の手法は、電子をドブロイ波長以下の領域に閉じ込め、量子閉じ込め効果を利用してエネルギーギャップを生じさせる手法で、エネルギーギャップは細線幅の減少とともに増大する。一方で後者の手法は、グラフェンに酸素を付加することで、グラフェンの電気伝導を担う π 電子の数を減少させエネルギーギャップを形成させる手法で、酸化度の増大とともにエネルギーギャップが増大する。

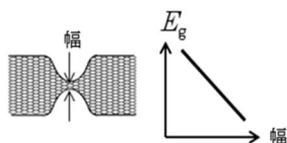


図2. グラフェン細線によるバンドギャップ形成

図3. 酸化グラフェン生成によるバンドギャップ形成

4. 研究成果

本研究ではまず、(1) 酸化グラフェン生成によるバンドギャップ制御を行った後に、(2) 超微細グラフェン細線作製に取り組んだ。

(1) 酸化グラフェン生成によるバンドギャップ制御

シリコン基板上に単層グラフェンを作製し、AFMカンチレバーを接触させ、カンチレバーに負電圧 (V_{tip}) を印加し、陽極酸化反応によりグラフェンを酸化した (図4)。カンチレバーを空間掃引することにより、酸化グラフェン微細構造を作製した。酸化された領域は、グラフェンに比べて高い表面摩擦係数を有するため、AFM摩擦像により観察することができる (図5)。

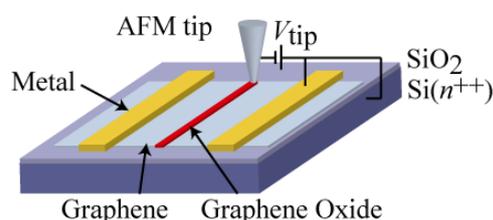


図4. 実験系模式図

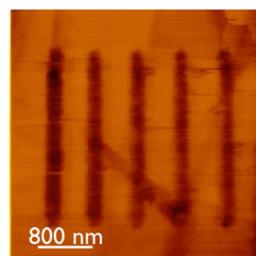


図5. 酸化領域のAFM摩擦像。図中黒色縦線が酸化領域に対応する。

酸化領域の電子輸送特性を調べるために、金属電極を有するグラフェン素子において、素子の中央部を陽極酸化し、グラフェン/酸化グラフェン/グラフェン面内接合素子を作製した (図4)。酸化グラフェンはバンドギャップを有する半導体であるため、作製した素子は金属/半導体/金属-面内接合素子として動作することが期待される。

素子の電流-電圧曲線を測定したところ、非線形な電流-電圧曲線が観測され、 $\Delta V_{sd} = 4$ V 程度の電流抑制領域が観測された (図6)。この結果は、作製した素子が、金属/半導体/金属接合素子として動作していることを示している。輸送特性の温度依存性を測定し、酸化グラフェン/グラフェン接合界面にお

いて、ショットキーバリアーが形成されていることを見出した。

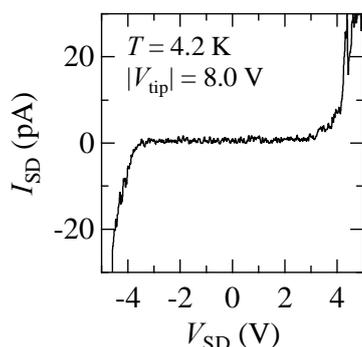


図6. 電流-電圧特性

さらに、カンチレバーへの印加電圧 V_{tip} を減少させると、電流抑制領域の幅 ΔV_{sd} が、 V_{tip} とともに系統的に減少した。この結果は、酸化グラフェンの酸化度が減少し、酸化グラフェン中のエネルギーギャップが減少したことを示している。グラフェンの酸化度が変化していることは、ラマン分光法によるG・Dバンドスペクトルの解析、およびオージェ電子分光法によっても確認した。

ここまでの研究によって、AFMリソグラフィ法を利用してグラフェンを陽極酸化することで、グラフェンの任意領域を、任意の酸化度に酸化することに成功した。さらに、電気伝導特性測定によって、酸化領域のエネルギーギャップが酸化度とともに系統的に変化することを確認した。既存の実験手法（酸素プラズマ法・化学的酸化法）では、グラフェン中の任意領域を、任意の酸化度で酸化することは不可能であったためこのような構造は作製不可能であった。既存の手法では実現できない新奇構造がAFM陽極酸化法により実現できることを意味し、酸化グラフェン/グラフェン接合系を利用したエレクトロニクス素子の実現可能性を示す結果である。

(2) 超微細グラフェン細線作製

シリコン基板上に単層グラフェンを作製し、陽極酸化反応により酸化グラフェンを作製しグラフェンを局所的に絶縁化することでグラフェン細線素子を作製した。金属電極を有するグラフェン素子にて、図7の矢印の方向から陽極酸化リソグラフィを行うことにより幅10 nmのナノリボン素子を作製した。図中央部にグラフェンナノリボンが形成されている。グラフェンナノリボン領域は、より幅の大きなグラフェンを介して電気伝導測定用金属電極に接続されている。ナノリ

ボン領域のコンダクタンスが試料のコンダクタンスを支配する。

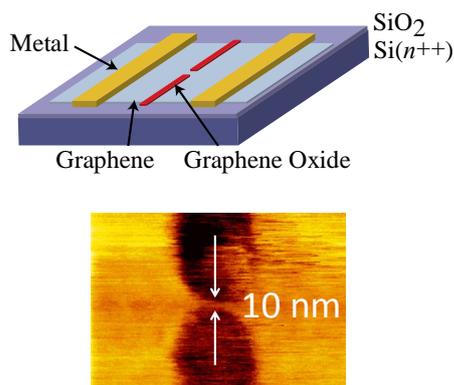


図7. グラフェンナノリボン素子模式図

$T = 4.2$ Kにおいて、コンダクタンスのバックゲート電圧依存性を測定したところ、ゲート電圧 $V_g = 0$ Vにてコンダクタンスがゼロに抑制される領域（トランスポートギャップ）が観測された。トランスポートギャップが観測されるメカニズムについて詳しく調べるために、電流が最も抑制されているゲート電圧 $V_g = 0$ V 付近において微分コンダクタンスのソースドレイン電圧依存性・ゲート電圧依存性を測定したところ、ダイヤモンド状にコンダクタンスが抑制される領域が複数観測された。このようにダイヤモンド領域が観測されることは、グラフェンナノリボン素子中において電子が局在し、電子の局在効果がトランスポートギャップ形成に寄与していることを意味する。

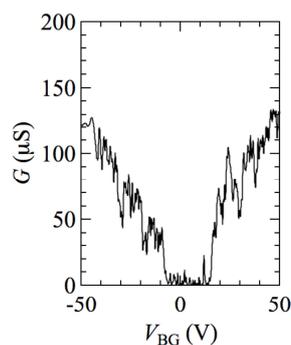


図8. コンダクタンスのバックゲート電圧依存性。

この結果は一般的なグラフェンナノリボン素子作製手法である酸素プラズマエッチングにより作製したグラフェンナノリボン素子において報告されている結果と定性的に一致している。酸素プラズマエッチング法・陽極酸化法いずれの作製手法を利用して作製したグラフェンナノリボンも、共通のメ

カニズムでトランスポートギャップが形成されていることを示している。しかし、10 nm 程度の超微細グラフェン細線素子が容易に作製できる点、原子レベルの微細加工が可能である点は、AFM陽極酸化法によって、酸素プラズマエッチング法では作製できなかった、微細構造ナノリボン素子が作製できる可能性を示しており、今後の研究によって発展が望まれる結果となった。

本研究では、AFM リソグラフィ法を利用してグラフェン中にバンドギャップを導入する技術の確立に取り組んだ。AFM陽極酸化法により、酸化グラフェンを局所的に生成する手法と、グラフェン細線構造を作製する、2種類のバンドギャップ形成法を実現した。前者については、金属電極を有するグラフェン試料において、素子中央部を局所的に酸化することで、グラフェン/酸化グラフェン/グラフェン面内接合素子を作製した。電子輸送特性を評価したところ、非線形な電流-電圧曲線とともに $\Delta V_{SD} = 3 \text{ V}$ 程度の電流抑制領域が確認され、バンドギャップ形成に成功した。一方、後者については、グラフェンを局所的に絶縁化することで幅10nmの超微細グラフェン細線素子を作製した。作製した細線素子には、トランスポートギャップが形成され、ゲート電圧印加により電流のスイッチング動作が実現した。

本研究成果は陽極酸化法を利用して酸化グラフェンナノ構造デバイスが実現可能であることを示した初めての結果であり、グラフェンの加工手法として新たな可能性を示したものである。微細加工精度の観点からもより分解能の高いAFM装置を利用することにより、室温動作が可能なグラフェン単電子トランジスタ素子や、端構造が完全に制御されたグラフェンナノリボンの実現など、様々な素子の創出が期待される。AFMを利用してグラフェンを微細加工する技術は大きな将来性を秘めた重要な手法であると言える。原子間力顕微鏡を利用した陽極酸化法によるグラフェンナノ構造の作製技術のさらなる発展を目指したい。

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9件)

1. R. Moriya, E. Ikenaga, S. Masubuchi, and T. Machida “Cross-sectional transmission electron microscopy analysis of nanogap electrode fabricated by atomic force microscope local oxidation”, Jpn. J. Appl. Phys.,

査読有, 52, 055201, 2013 (in print).

2. S. Masubuchi, M. Arai, and T. Machida, “AFM-based local tunable oxidation of graphene”, Nano Letters, 査読有, 11, 4542 (2011), doi: /10.1021/nl201448q.
3. R. Moriya, H. Kobayashi, K. Shibata, S. Masubuchi, K. Hirakawa, S. Ishida, Y. Arakawa, and T. Machida, “Fabrication of single-electron transistor composed of a self-assembled quantum dot and nanogap electrode by atomic force microscope local oxidation”, Appl. Phys. Express, 査読有, 3, 035001 (2010), doi: 10.1143/APEX.3.035001.

[学会発表] (計5件)

1. S. Masubuchi, M. Arai, and T. Machida, “AFM-based Local Anodic Oxidation of Graphene”, American Physical Society, March Meeting, Boston, USA, Feb. 26-Mar. 3, 2012 (Oral).
2. 増淵 覚、荒井美穂、野瀬健二、光田好孝、町田友樹、“原子間力顕微鏡によるグラフェンの局所陽極酸化”、第25回ダイヤモンドシンポジウム、産業技術総合研究所 2011年12月8日
3. S. Masubuchi and T. Machida, “Atomic Force Microscopy Based Local Anodic Oxidation of Graphene”, UK-Japan Workshop and Graphene Roadmap Consultation Graphene Synthesis and Characterisation for applications, Lake District, UK, 15-18 November (2011).
4. 増淵 覚、荒井美穂、大貫雅広、町田友樹、“原子間力顕微鏡によるグラフェンの局所陽極酸化”、第72回応用物理学会学術講演会、山形大学、2011年9月1日
5. S. Masubuchi, M. Arai, and T. Machida, “AFM-based Local Tunable Oxidation of Graphene”, International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Matsue, Japan, 16-20 May, 2011 (Oral)

[その他]

ホームページ等

<http://qhe.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増淵 覚 (MASUBUCHI SATORU)

東京大学・ナノ量子情報エレクトロニクス研究機構・特任助教

研究者番号: 50596195