

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540363

研究課題名(和文) 微細構造振動子を用いたグラフェンの面内歪み制御の研究

研究課題名(英文) Strain engineering in suspended graphene by sonic wave

研究代表者

内田 和人 (UCHIDA, KAZUHITO)

東京大学・物性研究所・その他

研究者番号：20422438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気あるいはヘリウムガス等の気体雰囲気中において、表面に微細な構造をもつ振動体を薄膜に近接することにより、表面構造と同様の幾何学的パターンをもつ歪みが薄膜に誘起されることが確かめられた。この技術は、機械的接触なしに原子層あるいは薄膜表面の歪みを空間的(幾何学的)および動的(強度、周波数)に制御できる可能性を示すものであり、歪みを利用した電子デバイスの開発や薄膜試料の性能評価等に極めて有効であると思われる。また、二層グラフェン試料を作製し、電荷中性点近傍での電気伝導測定を行ったが、歪みの電子系への影響については現象の再現性が良くなく、より良質の架橋グラフェン試料による実験が課題として残された。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new technique that could introduce in-plane strain into two-dimensional (2D) materials such as graphene materials with no mechanical contact. In this method, both piezo-actuator with surface fine structure and 2D material are closely positioned parallel, the geometric pattern of the fine structure transfers to the sample as geometric strain pattern by vibration of piezo-actuator in the atmosphere because of the generation of compressive waves between them. It means that the strain of 2D materials should be controllable geometrically and dynamically with no mechanical contact. This method provides a fundamental tool for strain-engineering of graphene-based electronic devices.

研究分野：物性物理学

キーワード：グラフェン ディラック電子系 超薄膜 マイクロ・ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

(1)炭素原子のハミカム構造であるグラフェンのバンド構造は、ディラックコーンと呼ばれる伝導帯、価電子帯ともに線形のエネルギー分散を持つゼロギャップの半導体である。そして、グラフェン中の電子やホールは、質量ゼロの相対論的粒子であるディラックフェルミオンを記述するディラック方程式に従い、ランダウ準位の特異性、クライントンネリング、巨大反磁性など、理論と実験の両面から極めて興味深い性質を有することが予想され、実証されている。なかでも磁場中で形成されるゼロモード ($n=0$) ランダウ準位は、グラフェンがカイラル対称性を持つことから帰結されるトポロジカルな安定性により保証されており、ある程度の系の乱れは許容されることが予想される。また、高移動度、パリスティック伝導、優れた熱伝導特性など、魅力ある電子輸送・熱輸送特性を持ち、さらにはヤング率が高いなど優れた機械的特性も併せ持っていることなどから、電子デバイス等への応用が期待されている。

(2)一方、炭素原子の sp^2 結合のみからなる理想的な 2 次元物質としてのグラフェンは、低次元であるがゆえに揺らぎの影響が大きく、安定的には存在しえないと当初思われていた。この不安定性を補償すると考えられているのが、グラフェン表面に生じているリップル(さざ波状のうねり)である。そして、最近の研究において、このリップルがグラフェンの電子状態に密接に関わり、また、グラフェンの質(移動度等)を左右する重要な因子となっていることが明らかになりつつある。一方、電子デバイスへの応用を考える場合、グラフェンのバンドギャップをいかに開くかという課題は避けて通れない。グラフェンナノリボン等のキャリアの閉じ込め効果を利用する方法や、二層グラフェンに電界を加える方法など、精力的な研究が行われている。なかでも、グラフェンに非一様な(効率的には三回対称性を持つ)歪みを加えることにより、ゲージ場を通して疑似的な磁場を発生させ、ランダウ量子化によりエネルギーギャップが開くとの理論的予想が出され[1]、基礎研究とデバイス応用の両面において、大変興味トピックとなっている。実際、Pt(111)面上のエピタキシャル成長により自然形成された三角錐型のグラフェンナノバブルについて、内部歪みの評価とSTMによる解析により、300 T(テスラ)を超える疑似磁場が生じているとの報告がなされている[2]。

(3)以上のことから、グラフェンに加える歪みを制御することにより電子状態および伝導特性を変化させる技術は、電子デバイスへの応用を考える場合、キーテクノロジーのひとつとなり得る。しかしながら、現状では、グラフェン試料に対して、機械的な接触を伴

う歪み発生技術しか存在せず、グラフェン本来の特性を生かし切れていないばかりか、非一様歪み等の幾何学的な歪みのパターンを制御できる技術は未だに確立されていない。

2. 研究の目的

(1)機械的な接触を伴うことなく、単層あるいは数層グラフェンに対して、加える歪みの空間的(幾何学的)パターン及び動的パターン(強度、振動数)を制御する技術を開発する。さらに、グラフェンの電子状態とリップルとの関係、歪みによるバンドギャップ生成の有無、さらにはゲージ場を通して導かれる非一様歪みによる疑似的磁場発生の可能性等を、歪み制御されたグラフェンの電気伝導測定から考察する。

(2)具体的には、まず圧電素子の表面にサブミクロンサイズの微細構造体を結合した微細構造振動子を作製し、空气中、あるいは窒素、ヘリウム等の気体雰囲気中において、架橋グラフェン(電極間を架橋したように浮いている free standing な炭素膜)上に近接配置し、振動させる。気体の平均自由行程が微細構造の特徴的な長さよりも短い場合、振動子から発生するサブミクロンスケールの周期的に変調された音場(応力場)が、振動子と架橋グラフェンとの間にできる疎密波を介してグラフェンに応力を伝え、結果としてグラフェンを強制振動させ周期的に歪ませるはずであり、本研究の技術的な核心部分となる(図1)。まずはこの近距離音場を用いた歪み発生法を実証することが最優先の課題である。

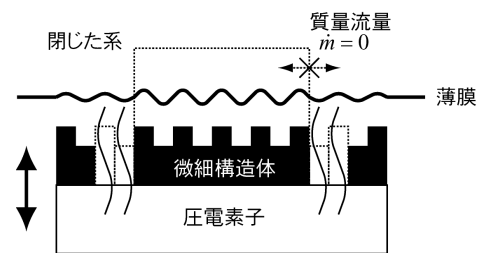


図1 近距離音場を用いた歪み制御の原理

3. 研究の方法

(1)最初に、薄膜への機械的な接触なしに歪みを制御する近距離音場による歪み制御装置を開発する。本研究における歪み発生法では、サブミクロンスケールの周期的な歪みを発生させるために、同様のサブミクロンスケールの微細構造体が必要であり、それに圧電素子を接着し、振動させる。微細構造体としては、シリコン基板上にリソグラフィー技術を用いて作製した櫛状基板(線幅0.5ミクロン、深さ2ミクロン)や格子状基板(格子間隔0.5ミクロン、深さ2ミクロン)等を用いる。圧電素子は一般に入力電圧に対して素子

の伸びが徐々に変化する、いわゆるヒステリシス特性があるが、本研究ではサブミクロン以下の高い位置精度が必須となることから、位置センサーにより入力電圧を補正するクローズドループ制御された圧電素子を使用する。圧電素子に結合された微細構造体（微細構造振動子）と架橋グラフェンは、高精度で面平行を保ちつつミクロンオーダーで近接配置する必要があるため、圧電素子によるxyzステージ機構を設ける。さらに、グラフェンのハニカム格子と微細構造体の構造との幾何学的整合性をチェックするため、回転機構を付加する。微細構造体とグラフェンとの面間隔の調整には、両者の間に金箔を挿入し、接触具合を電氣的に検出し、調整する。

(2)架橋グラフェン試料の作製は、まずマダガスカル産天然グラファイト（純度99.99%）を用い、テープによる機械的剥離法で酸化膜付きシリコン基板にグラフェン膜を転写する。シリコン基板にはあらかじめ、櫛形の電極構造を作製しており、グラフェン膜を転写するだけで、電極を橋渡ししたグラフェン膜の電気抵抗を測定できるようになる。これは、グラフェン試料直上に微細構造体を近接させなければならず、その周辺をできるだけ平坦にするためと、グラフェン薄膜を架橋化するための方法である。グラフェン膜の評価は光学顕微鏡と顕微ラマン分光測定装置の両方より行う。最後にグラフェン下部の酸化膜を緩衝フッ酸により除去し、架橋グラフェン試料を作製する。

(3)音波による歪みを制御しつつ、電気抵抗測定を行う必要があり、音波を発生するための圧電コントローラへの入力信号発生器、電気抵抗を測定するための電流源、デジタルオシロスコープ等、音波発生とその下での電気抵抗測定を一元的に制御するプログラムの開発を行う。これにより、微細構造体の振動の周波数と振幅を制御しつつ、振動する微細構造体に近接したグラフェン薄膜の電気抵抗の時間変化を、誘起される歪みの変化とともに同時計測することが可能となる。

4. 研究成果

(1)まず、近距離音場を用いた歪み発生を実証すべく、歪みゲージを用いた実験を行った。サブミリスケールの櫛状構造体（プラスチックボード）を圧電素子に接着し、歪みゲージに近接させる。圧電素子を振動させることにより歪みゲージに歪みが誘起されれば、出力信号として観測できることになる（図2）。その結果、1-500Hzの周波数範囲において、振動子の振動に極めて良く追従した出力信号を確認できた。なお、最高周波数は歪みゲージ測定器の周波数限界に依っている。図3に電圧10Vで、10-100Hzまで圧電素子の入力信号の周波数を段階的に変えた場合、また図4に周波数10Hzで、1-10Vまで入力電

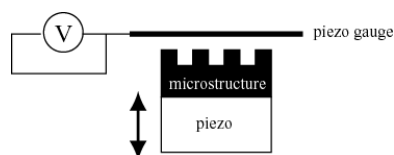


図2 歪みゲージを用いた実験の模式図

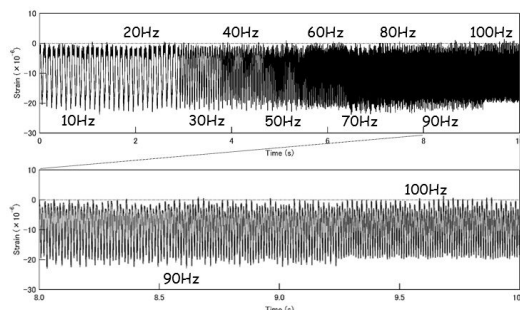


図3 歪みゲージからの出力の周波数依存性

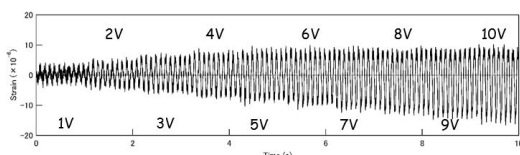


図4 歪みゲージからの出力の電圧依存性

圧を段階的に変えた場合の歪みゲージの出力信号の様子を示している。ただし、歪みゲージはあくまでゲージに加わる歪みの総量が出力されるので、櫛状構造体の微細構造を反映した歪みが加わっているかどうかは、判断できない。

(2)そこで、シャボン膜による実験を行った。サンプルステージ上の窓（約10ミリアン）にシャボン膜を張り、サブミリアンオーダーの櫛状構造体（プラスチックボード）を距離10ミクロン程度に近接させ、斜め上から照射され

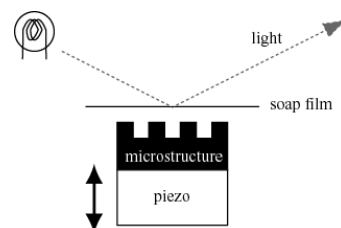


図5 シャボン膜を用いた実験の模式図



図6 シャボン膜からの反射像

た光がシャボン膜に反射する様子をビデオ撮影する(図5)。このとき、構造体の振動が疎密波となりシャボン膜を振動させれば、膜が歪むことにより光の経路が変化し、反射光の強度が振動するはずである。実験の結果、1-20Hzの周波数範囲で、圧電素子の振動と同期して反射光が振動する様子が鮮やかに記録され、本研究の核心部分である振動子からの近距離音場による歪みの発生が確認された。また、シャボン膜上に通常現れる特有の模様(図6)が櫛状構造体の方向に対して、常に垂直方向に歪む現象を観察した。これは、微細構造体の異方性を反映した異方的な歪みがシャボン膜に誘起されたことを示している。観測した周波数領域が最高20Hzと低いのは、使用したビデオのフレームレートにより、それ以上の高周波記録が不可能なためである。なお、この実験において、シャボン膜と櫛状構造体であるプラスチックボードとの間に静電気力が働いていないことは、事前に確認済みである。

(3)最後に酸化シリコン絶縁膜付きのシリコン基板上に形成された櫛形電極にグラフェン薄膜を機械的剥離法により直接転写し、フッ酸処理することにより酸化膜を除去する方法で、架橋グラフェンの作製を試みた。図7に、今回作製した櫛形電極構造(電極間隔40ミクロン、電極幅10ミクロン)とその電気伝導測定時の配線図を示している。光学顕微鏡と顕微ラマン分光測定装置によるスペクトル観察から、二層グラフェンが櫛状電極をまたぐように転写されていることを確認した。その後、櫛状電極の両端電極パッド部分を金線と銀ペーストで配線し、ゲート電圧依存性を測定した。直後の状態では、確かなゲート電圧依存性を示していなかったが、アセトンを滴下し、エア噴射したところ、明確な電荷中性点が現れた(図8)。さらに、この試料をフッ酸処理することで、ゲート電圧依存性が劇的に改善され、電荷中性点も0V付近にシフトしたことから、易動度の大幅な向上を確認した(図9)。ただし、バックゲートに電圧が印加されているのは-2カ

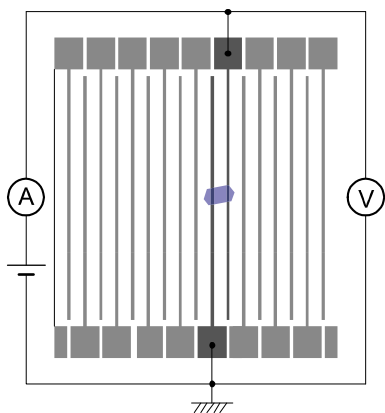


図7 櫛形電極と電気伝導測定時の配線図

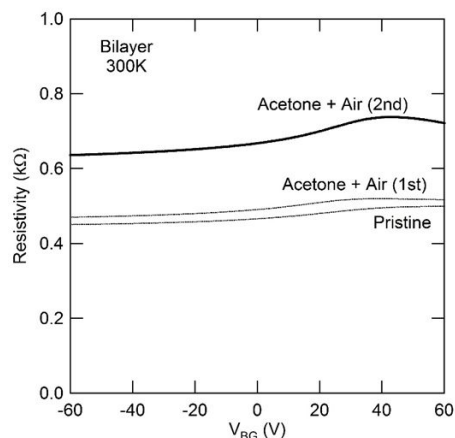


図8 二層グラフェンのゲート電圧依存性 (アセトン洗浄の影響)

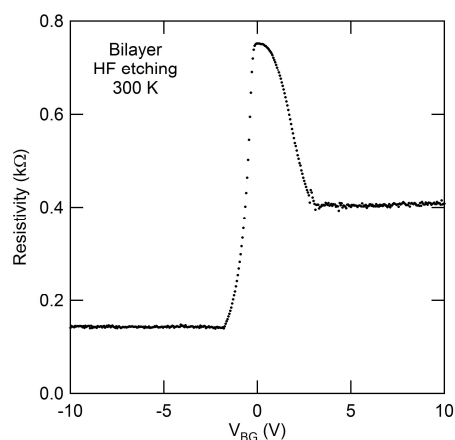


図9 二層グラフェンのゲート電圧依存性 (フッ酸によるエッチング処理)

ら3Vの範囲であり、それ以外は、電流リークにより正しく測定できていない。これは、フッ酸処理により絶縁層のSiO₂がほぼ消失していることに起因すると考えられる。ただし、光学顕微鏡による観察では、グラフェン直下の絶縁層はかなりの部分残っており、どこでリークが起こっているのかは定かではない。また、現時点でこの易動度の向上がグラフェンの一部が架橋化された効果なのか、表面の不純物が除去された効果なのか、わかっていない。しかしながら、二層グラフェンにおいて、室温でこのような鋭いゲート電圧依存性が測定されたことは、櫛形電極にグラフェンを転写したのちの試料作製の容易さと、室温での測定ということ考えると、驚くべきことと思われる。この二層グラフェン試料を用いて、近距離音波による歪み制御実験を試みた。周期2ミクロン、深さ1ミクロンの櫛状微細構造体(シリコン)を試料直上(サブミクロン間隔)に配置し、微細構造体とグラフェン試料の間に金箔(厚み0.1ミクロン)を挿入し、電気的な導通をモニターすることで、両者を近接配置することができ

る。その結果、電荷中性点近傍で微小ながら振動に追従して電気抵抗が変化する現象が観察された。しかしながら、再現性が良くなく、この現象が歪みによる効果かどうか、さらなる実験が必要である。現時点では、グラフェンが完全に架橋化されておらず、今後、より完全な架橋グラフェンの作製へ向けて、櫛形電極構造の設計を見直す必要があると考えている。

(4)本研究は、圧電素子の表面にサブミクロンサイズの微細構造体を結合させた構造体を架橋グラフェン上に近接配置し、気体雰囲気中において振動させることによりグラフェンに歪みを誘起しようとするものであり、技術的目標はほぼ達成されたと言える。このことは、機械的な接触なしに、グラフェン関連物質や単原子層膜等の2次元物質について、歪みの幾何学的および動的パターンが制御可能なことを意味しており、“strain engineering”への新たなアプローチとして、大いに意義があると思われる。また、歪みによるグラフェンの電子系への影響については、二層グラフェンについて測定を行ったものの、現時点でデータの再現性が良くなく、架橋化されたより良質のグラフェン試料の作製が今後の課題として残された。

<引用文献>

F. Guinea et al., Nature Physics **6**, 30 (2010).

N. Levy et al., Science **329**, 544 (2010).

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)

[学会発表](計4件)

内田和人、佐藤光幸、長田俊人、微細構造振動子による近距離音場を用いたグラフェンの面内歪み制御、日本物理学会、2014.9.8、中部大学春日井キャンパス(愛知県春日井市)

佐藤光幸、森彩花、内田和人、鴻池貴子、長田俊人、強磁場下での多層ディラック電子系の表面状態、日本物理学会、2013.9.26、徳島大学常三島キャンパス(徳島県徳島市)

[その他]

ホームページ

<http://uchikazu.com/>

<http://osada.iissp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

内田 和人 (UCHIDA KAZUHITO)

東京大学・物性研究所・技術専門職員

研究者番号：20422438

(2)研究分担者

長田 俊人 (OSADA TOSHIHITO)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：00192526