

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286021

研究課題名(和文) 歪み誘起ゲージ場を用いたグラフェンのエネルギーギャップの生成と制御

研究課題名(英文) Opening a transport gap in graphene induced by strain-induced gauge fields

研究代表者

神田 晶申 (KANDA, Akinobu)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：30281637

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,200,000円

研究成果の概要(和文)：炭素原子の2次元結晶であるグラフェンには、格子歪みによって伝導電子がベクトルポテンシャルを感じるという特別な性質がある。これをうまく使うとグラフェンに大きな伝導ギャップを誘起できるという理論予測があり、格子ひずみは高性能グラフェントランジスタ実現のための基盤技術となる可能性がある。本研究では、制御性良くグラフェンに格子ひずみを導入し、その電気伝導を評価するための様々な試料作製方法を開発した。その結果、局所1軸格子ひずみ、周期的1軸ひずみ(ひずみ超格子)による伝導ギャップの生成を電気伝導によって観測することに初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Graphene, two dimensional crystal of carbon atoms, has a special property that conduction electrons feel (pseudo) vector potentials in graphene under lattice strain. Theories tell that tailored strain produces a transport gap, so that the strain engineering is attractive for the realization of high-performance graphene transistors. In this research, we have developed several techniques which allow us to investigate electron transport in graphene field effect devices with tailored strain. We have confirmed formation of transport gaps in graphene with two types of strain configurations, (1) uniaxial local strain and (2) periodic uniaxial strain (strain superlattice), for the first time.

研究分野：物性物理学

キーワード：ナノ材料 グラフェン 電界効果トランジスタ 格子ひずみ

1. 研究開始当初の背景

(1) グラフェンは、完全 2 次元物質であり、シリコンに比べて移動度が桁違いに大きいので、高速電子デバイスの材料として利用できる可能性がある。しかしグラフェンはもともと金属伝導を示すので、電子デバイス応用のためには、伝導ギャップ(バンドギャップ)を形成する必要がある。伝導ギャップ形成の手法として、単層グラフェンのナノリボン化、2 層グラフェンへの垂直電界印加が主に研究されているが、前者は移動度の大幅な低減を伴い、後者はギャップの大きさの理論値が実用には不十分であるという根本的な問題があるので、伝導ギャップの実用化への目処はいまだ立っていない。

(2) グラフェンには、格子ひずみによって実効的なゲージ場(ベクトルポテンシャル・スカラーポテンシャル)が生じるという特殊な性質がある。局所 1 軸ひずみ、周期ひずみによるゲージ場を使って伝導ギャップを形成する方法の理論がそれぞれ 2009 年、2010 年に提案されている。これらの手法は、原理的に移動度低下を伴わず、十分な大きさのギャップが得られるので、グラフェンの電子デバイス応用への切り札となる可能性がある。

(3) 本研究開始当初は、ひずみによる伝導ギャップ形成の検証実験は全く行われていなかった。これは、グラフェンに対して制御性良く局所ひずみを導入することと、電界効果トランジスタ構造を形成することの両立が困難であったからである。(通常試料作製プロセスでは、電極形成時に局所ひずみが緩和することが我々の研究でわかっている。) 2011 年に我々は、グラフェンとシリコン基板の間にレジストでできたナノ構造を挿入することによって、グラフェンに制御性良くひずみを導入し、同時に、電極を形成する手法を開発した。この手法を用いて形成した、空間変化するひずみを持つグラフェンの電気伝導率のゲート電圧依存性は、最小電気伝導率の近傍で一定となる特異な振る舞いを示した。しかし、伝導ギャップの証拠となる、電気伝導率の温度依存性は見られなかった。この特異な振る舞いの詳細を調べてその原因を検討し、伝導ギャップの確認につなげることが、研究開始当時の目論見である。

2. 研究の目的

(1) 我々が 2011 年に開発した手法を用いて作製した、ひずみグラフェン電界効果トランジスタで観測された特異な振る舞いとひずみとの関連を明らかにし、伝導ギャップを形成するために必要な条件を明らかにする。

(2) (1)で得られた知見を元に、ひずみによる伝導ギャップを実現するためのデバイス作製手法を開発し、実験で検証する。

(3) ひずみによる伝導ギャップの実現に必要なとなる周辺技術・ひずみ評価技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 実験では、様々な方法でひずみを導入したグラフェン電界トランジスタ構造を作製し、顕微ラマン分光によってひずみを評価するとともに、電気伝導測定を行った。

(2) グラフェンは、キッシュグラファイトの劈開によって得た。基板には、高ドーピングシリコン基板(表面酸化膜厚 285 nm)を用い、基板をバックゲートとして用いてグラフェンにゲート電圧を印加した。電極は、Cr(5 nm)/Au(100 nm)を用いている。

(3) グラフェンなどの加工には、電子線リソグラフィ、酸素あるいは酸素とフロンの混合ガスによる反応性プラズマエッチングを用いた。

(4) 電気伝導の測定には、プローブシステム(室温)希釈冷凍機のクライオスタット(室温~4 K)を用いた。低バイアス(10 mV 以下)の電流電圧特性と試料寸法から、コンダクタンス(電極間の平均値)を算出した。

4. 研究成果

(1) 我々が 2011 年に開発した、グラフェンと基板の間にレジストでできた任意形状のナノ構造を挿入するという手法を用いて、グラフェンの電流経路を垂直に横切るように棒状のレジストナノ構造(ナノロッド)を配置した。顕微ラマン分光では、ナノロッドから離れるにつれて 2D バンドのピーク波数の減少が大きくなったことから、ナノロッドから離れると伸張ひずみが大きくなることが示唆された(図 1 (a))。電気伝導率のゲート電圧依存性(σ -V_g 特性)では、電気伝導率が最小になる点よりも高ゲート電圧側で傾き(絶対値)が小さくなる非対称の V 字型カーブが見られた(図 1 (b))。最小点より高ゲート電圧側と低ゲート電圧側の電界効果移動度の比 μ_{FE}^e / μ_{FE}^h は 0 ~ 0.5 (14 試料、平均 0.22、標準偏差 0.14) となった。これは、ナノロッドのないグラフェンでは、 μ_{FE}^e / μ_{FE}^h が 0.6 ~ 1.0 (7 試料、平均 0.78、標準偏差 0.09) となり、ほぼ対称な V 字カーブが見られるのとは対照的である(図 2)。この非対称な σ -V_g 特性の原因として、(a)ナノロッド挿入によるゲート

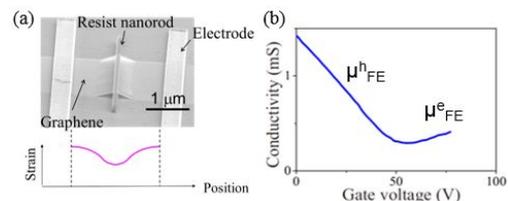


図 1: (a) ナノロッドを配置した試料の SEM 写真とひずみの空間分布の概略図。(b) σ -V_g 特性の例。

キャパシタンスの空間変化、(b) ナノロッド形成時の過剰な電子線照射、(c) 格子ひずみの3つの候補が挙げられる。原因を明らかにするために、以下の3種類の実験を行った。

単一グラフェン上に、ナノロッドを含む試料、含まない試料の両方を作製し、 σ -Vg 特性を比較した。その結果、グラフェン全面が基板に密着している後者においても非対称な σ -Vg 特性が観測され、 μ_{FE}^e / μ_{FE}^h は前者よりもやや大きい $0.25 \sim 0.7$ (8 試料、平均 0.49 、標準偏差 0.17) が得られた(図2)。また、ゲートキャパシタンスの空間変化を考慮した数値計算結果との比較も行うことで、非対称な σ -Vg 特性は、ゲートキャパシタンスの空間変化のみでは説明できないことを示した。

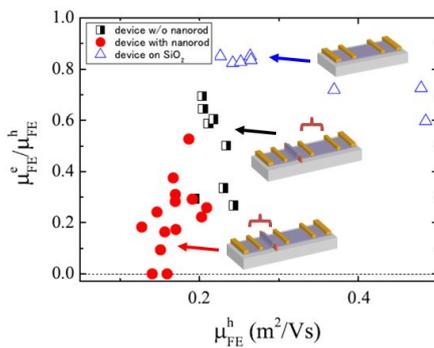


図2：3種類の試料構造における、移動度の比 μ_{FE}^e / μ_{FE}^h の μ_{FE}^h 依存性。

単一グラフェン上に、隣接した複数の試料を作製し、一部の試料に過剰な電子線照射を行ったのち、 σ -Vg 特性を比較した(図3)。その結果、電子線照射によって移動度は大幅に低くなるものの、 σ -Vg 特性の非対称性 (μ_{FE}^e / μ_{FE}^h) や電荷中性点の変化は変わらないことが明らかになった。これは、非対称な σ -Vg 特性は、過剰な電子線照射とは無関係であることを示す。

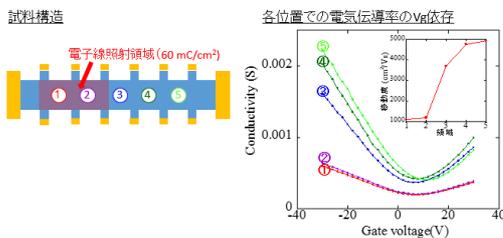


図3：過剰な電子線照射が σ -Vg 特性に与える影響。

レジストナノ構造を持ち、ひずみの大きさや空間分布の異なる2つの試料について、 σ -Vg 特性を比較した(図4(a,b))。その結果、ひずみの空間変化が大きい試料で非対称性の大きな σ -Vg 特性 ($\mu_{FE}^e / \mu_{FE}^h = 0$) が得られた。さらに、ひずみによって誘起されるスカラーポテンシャルを考慮した数値計算を行い、ひずみの空間変化が大きい場合に非対称な σ -Vg 特性が現れることを示した(図4(c))。

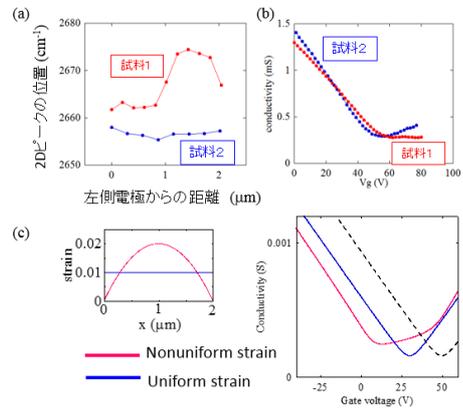


図4：ひずみの空間変化が大きいグラフェン(試料1)と小さいグラフェン(試料2)のラマン2Dピーク位置の空間変化(a)と σ -Vg 特性(b)。(c) ひずみ誘起スカラーポテンシャルを考慮した電気伝導率の数値計算結果。赤：非一様ひずみ、青：一様ひずみ。

以上の実験結果、数値計算結果から、 σ -Vg 特性の非対称性は局所ひずみによって誘起されたスカラーポテンシャルに起因している可能性が高いことがわかった。また、理論で予測されている伝導ギャップが見られないのは、擬似磁場によるサイクロトロン運動の途中でキャリアが散乱されるからだと考えられる。擬似磁場の大きさはひずみの空間変化量に比例することから、伝導ギャップを実現するためには、(a) ひずみの空間変化量の増大、(b) 平均自由行程の増大、が必要であることが判明した。

(2) 電子の平均自由行程が短くなる原因として、レジストナノ構造を形成する際のグラフェンへの電子線照射があげられる。実際、顕微ラマン分光によって、電子線照射領域から約1ミクロン離れたところまで欠陥が生成することがわかった。そこで、レジストナノ構造作製時の電子線照射がグラフェンの電気伝導に影響を与えないような歪み導入法を2種類考案し(図5、6)、実際にグラフェン試料を作製して、電気伝導特性を評価した。その結果、依然として、電子の平均自由行程内での歪みの空間変化量が小さいことが示唆された。

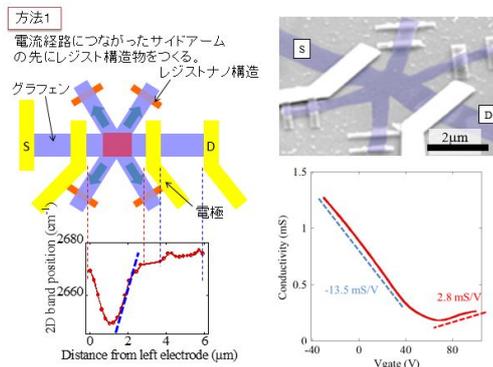


図5：電子線照射の影響を除去した試料作製方法(方法1)。

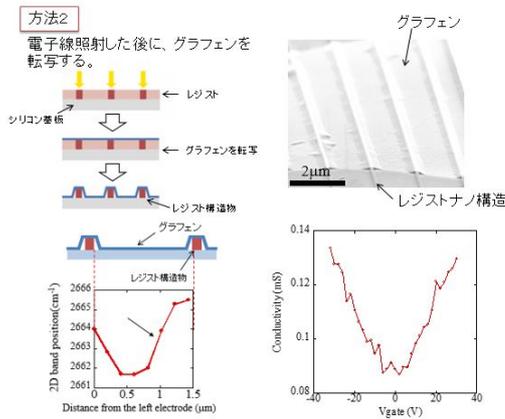


図6：電子線照射の影響を除去した試料作製方法（方法2）

(3) 電子線照射がグラフェンの電気伝導に与える影響を、ラマン分光、電気伝導測定によって評価した。実験では、同一のグラフェン試料に対して電子線照射を断続的に行い、各電子線照射の直後にラマン分光と電気伝導測定を行った。その結果、電子線照射の総量の増加に伴い、ラマンDバンドとGバンドの強度比 I_D/I_G が大きくなること、その一方で平均自由行程 l_{mfp} が短くなることわかった（図7）。これらの結果から、 I_D/I_G と l_{mfp} の関係式

$$\frac{I_D}{I_G} \approx (10nm)^4 \frac{|n|}{l_{mfp}^2}$$

を得た。この関係式を用いると、ラマン分光測定の結果から平均自由行程や移動度を予測することが可能となる。

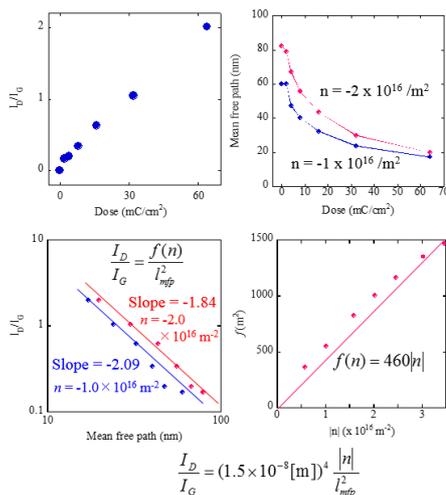


図7：電子線照射がラマンスペクトル、電気伝導に与える影響。

(4) グラフェンの格子ひずみ量を評価するための最も有効な方法はラマン分光である。ラマンスペクトルに現れるGバンド、2Dバンドのピーク波数はひずみによって変化する。ただし、G、2Dバンドのピークシフトは電荷ドープによっても引き起こされるので、ひず

み量を正確に評価するためには、両者の影響を分離することが必要となる。2013年に発表された先行論文では、G、2Dバンドのピークシフト量の比が、格子ひずみと電荷ドープで異なることが報告されている。ただし、用いられている励起レーザー波長は我々の波長(532 nm)とは異なるため、先行研究の結果をそのまま我々の実験に適用できるとは限らない。そこで、我々のラマン分光装置を用いて同様の実験を行い、1) ひずみ、電荷ドープが無い場合のG、2Dバンドのピーク波数、2) 格子ひずみによるG、2Dバンドのピークシフト量の比、を導出した。これにより、532 nmの励起波長において格子ひずみ量を正確に評価することが可能となった。

(5) グラフェンを六方晶窒化ボロン(hBN)で挟み込むと平均自由行程が増加することが知られている。そこで、我々は、4枚のhBN薄膜（うち2枚は微細加工済み）とグラフェンの積層構造（図8(a)）を作ることによってグラフェンに局所1軸ひずみを導入し、その電気伝導を測定した。ひずみの導入はラマン分光によって確認した（図8(b)）。局所ひずみを含む電流経路と含まない電流経路の電気伝導を比較すると（図8(c)）後者では、金属的な電気伝導が見られたのに対し、前者では、熱活性化型の温度依存性をもつ半導体的な電気伝導が観測された。ギャップの値(3.2 meV)はひずみ量(0.13%)から求めた値とコンシステントであることから、局所1軸ひずみに起因する伝導ギャップをはじめて観測したと結論できる。

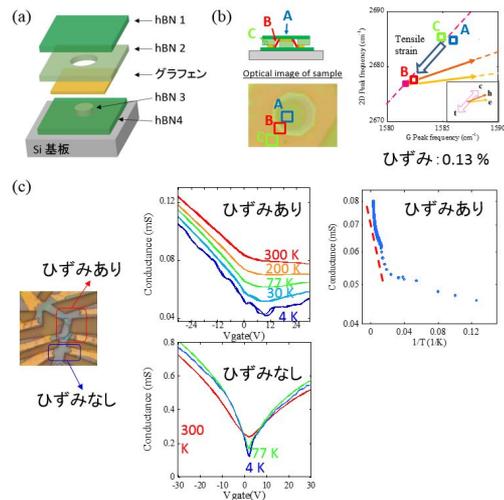


図8：hBNとグラフェンの積層構造による局所1軸ひずみ導入と伝導ギャップの観測。(a) 試料構造、(b) ラマン分光、(c) 電気伝導。

(6) 周期的なひずみ（ひずみ超格子）によるバンドギャップ生成に関しては、これまでに、周期凹凸構造のある基板に載せたグラフェンに対する局所トンネル分光でバンドギャップを観測したとの報告はあるが、電界効果トランジスタ構造において、ゲート挿引によ

ってバンドギャップを確認するのは困難であると考えられてきた。これは、電極形成プロセスでひずみが緩和されるためである。我々は、試料作製プロセスを工夫し、周期1軸ひずみのあるグラフェンの電界効果トランジスタ構造を作製することに成功した。ひずみの導入はラマン分光によって確認した。最小コンダクタンスの温度依存性では熱活性化型の振る舞いが観測され、低温の電流電圧特性では原点周辺で高抵抗領域があらわれた(図9)。それぞれから見積もった伝導ギャップの値はほぼ一致し、約2 meVであった。このように、周期1軸ひずみによる伝導ギャップの観測にはじめて成功した。

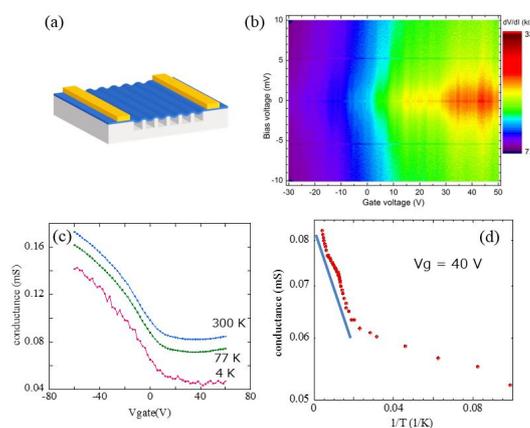


図9:1軸ひずみ超格子によるバンドギャップの観測。(a) 試料の模式図、(b) 4 Kにおける微分抵抗のバイアス電圧、ゲート電圧依存、(c) σ - V_g 特性、(d) 最小電気伝導率の温度依存。

(7) グラフェンと基板の間に棒状のレジストナノ構造(ナノロッド)を挿入すると、ナノロッドからの距離が大きくなるほどラマン2Dバンドのシフト量が大きくなり、グラフェンのひずみが増大しているように見えることを(1)で説明した。これは、ナノロッドの直上でひずみが最大になるという直感的な予想や数値計算結果とは反するとの指摘を多く受けた。また、2Dバンドのシフトは基板からの電荷ドーピングに起因している可能性もある。そこで、グラフェンと基板の間に2本のナノロッドを挿入した場合の、ひずみの空間分布をラマン分光(Gバンドと2Dバンドのシフト量の比)によって調べた。その結果、1)ナノ柱構造の間隔が大きくなるほど、2本の柱の中間部のひずみ量が大きくなること(図10(a))、2)ナノ柱構造から遠ざかるほどひずみ量が增大すること(図10(b))、3)柱直上、柱周辺のひずみ量は柱の間隔には依

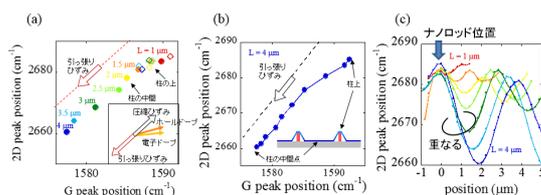


図10: レジストナノロッドによって導入されたひずみのラマン分光による評価。

しないこと(図10(c))を明らかにした。

(8) グラフェンにおけるひずみ誘起局所磁場の大きさは、ひずみの空間変化量に依存する。ひずみの空間変化を集中化させるためには、幅が非一様なグラフェンに張力を加えることが有効であると考え、様々な形状を持つグラフェンに張力を印加した場合のベクトルポテンシャルの空間分布を数値計算によって求め、最適形状を検討した。また、幅の変化したグラフェンの架橋構造を作製し、多探針ナノプローバを用いてグラフェンに張力を印加することを試みた。絶縁体を全面に蒸着した探針を用いた場合には、宙に浮いたグラフェン領域を押すことができたがすぐにグラフェン膜が破れた。そこで、図11のように、探針の先端に棒状の金属を取り付けた。この場合には、広範囲で架橋部分を押すことができた。

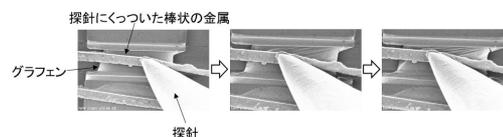


図11: 多探針ナノプローバによるグラフェンへのひずみ印加。

(9) 単一のグラフェン膜において、様々な物理量の格子ひずみ量依存性を調べるために、Si基板のナノギャップ上にグラフェンを転写し、 piezoelectric actuatorを用いてギャップの大きさを変化させることを計画している。これまでに、Si基板のナノギャップ構造を作製し、ギャップの大きさを piezoelectric actuatorによって制御することに成功した(図12)。

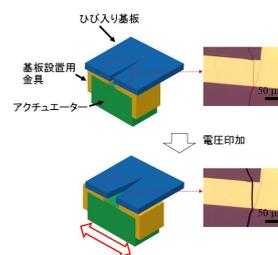


図12: Si基板のギャップの制御。

<引用文献>

V. M. Pereira and A. H. C. Neto, Phys. Rev. Lett., 103, 2009, 046801-1-4.
 F. Guinea, M. I. Katsnelson, and A. K. Geim, Nat. Phys. 6, 2010, 30-33.
 H. Tomori et al., Appl. Phys. Express, 4, 2011, 075102-1-3.
 J. E. Lee et al., Nat. Commun. 3, 1024-1-8 (2013).

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)

Kenta Katakura, Hikari Tomori, Youiti Ootuka and Akinobu Kanda, Surface morphology of multilayer graphene synthesized directly on silicon dioxide, 査読有, 10, 2013, p.p. 1628-1631, DOI 10.1002/pssc.201300285

[学会発表](計45件)

H. Tomori, R. Hiraide, Y. Ootuka, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Kanda, Introducing lattice strain to graphene encapsulated in hBN, APS March Meeting 2016, Mar. 17, 2016, Baltimore, (USA)

友利ひかり, 平出璃音可, 大塚洋一, 林正彦, 吉岡英生, 渡辺賢司, 谷口尚, 神田晶申, BN上グラフェンへの局所1軸ひずみ導入法の開発, 日本物理学会2015年秋季大会, 2015年9月16日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)

平出璃音可, 友利ひかり, 大塚洋一, 神田晶申, レジストナノ構造への転写によってひずみを導入したグラフェンの電気伝導, 日本物理学会2015年秋季大会, 2015年9月16日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府吹田市)

R. Hiraide, H. Tomori, Y. Ootuka, and A. Kanda, Formation of Graphene with Controlled Uniaxial Local Strain and Its Electron Transport, 21st International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems, July 30, 2015, 仙台国際センター(宮城県仙台市)

Hikari Tomori, Rineka Hiraide, Hirokazu Tanaka, Yu Ito, Kenta Katakura, Youiti Ootuka, Akinobu Kanda, Electron transport in graphene with one-dimensional local strain, Graphene Week 2015, June 22, 2015, Manchester (UK)

[図書](計2件)

神田晶申, 超伝導層状カルコゲナイド/グラフェン接合、『カルコゲナイド系層状物質の最新研究』(上野啓司、安藤淳、島田敏宏編)第6章、シーエムシー出版(印刷中)

A. Kanda, H. Tomori, Experimental approaches to graphene electron transport for device applications, in

“Physics and Chemistry of Graphene: Nanographene to Graphene, 2nd edition” (edited by T. Enoki, T. Ando), Pan Stanford Publishing, in press.

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://lt.px.tsukuba.ac.jp/staff/kanda/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

神田 晶申(KANDA, Akinobu)
筑波大学・数理物質系・准教授
研究者番号: 30281637

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

吾郷 浩樹(AGO, Hiroki)
九州大学・先端物質科学研究所・准教授
研究者番号: 10356355

大塚 洋一(OOTUKA, Youiti)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号: 50126009