

学位論文題名

Fabrication of Single-Layer Graphene and Characterization of the Electron Transport Properties

(グラフェン単層膜の作製と電子輸送特性評価)

学位論文内容の要旨

ナノテクノロジーの中で、いままでにない優れた性質から現在最も注目されている材料が、ナノ炭素材料、いわゆるナノカーボンである。1970年代にはナノカーボンの一つであるカーボンナノチューブ(CNT)の存在が予見されていたが、実際に確認するまでには至らなかったが、1985年、星間物質の研究過程で、炭素原子60個からなるサッカーボール状の全く新しい構造のフラーレンが発見され、これがきっかけとなって世界中の科学者が炭素材料について改めて注目するようになってきている。ナノカーボン材料は、極めて広範囲な応用分野を有していて、例えば、携帯電話やノートパソコンの高性能化に欠かせない燃料電池の部品、次世代ディスプレイの一つであるFEDの電子放出源、広範な用途が考えられる各種導電性樹脂、航空宇宙分野やスポーツ用品などに使われている複合材の強化など、非常に多くの分野でその応用が期待されている。また、電子材料としても注目されており、近年勢力的に研究されてきた。CNTは炭素の六員環ネットワークが同軸管状になったものだが、直径と螺旋度(カイラリティー)と呼ばれる六員環の軸に対する配列方向によって、金属から半導体まで性質が変化するという性質を持っている。また、移動度も従来の半導体材料と比較して1桁前後も大きい値をもつ。これは絶縁膜以外の構造をすべてCNTとした高速・低消費電力の集積回路の作製の可能性を秘めている。しかし現在のところ、特定の場所に、特定の直径・カイラリティーを持つCNTだけを合成する方法は得られていない。これらの方法が確立されなければ、CNTの半導体材料としての応用は非常に困難であるといわざるを得ない。このCNTの半導体材料としての特徴的な性質を利用しつつ、問題点を回避する新しい材料としてグラフェンが非常に注目を集めている。グラフェンはCNTと同様に、炭素の六員環ネットワークで形成された材料だが、大きく異なる点として円筒状では無く面状に配列したものである。このグラフェンは、2004年A. Geim および P. Kim の報告以来、2次元構造を持つ新たな材料として世界中で研究が盛んに行われている。このグラフェンは、初め Geim らがグラファイトからテープで引き剥がすという方法で作り出すことに成功した。グラフェンの結晶構造にはほとんど欠陥がないうえ、常温でも化学的に安定している材料である。その移動度が非常に高く、室温において移動度が $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるという驚くべき報告がある。また、特殊なバンド構造を持ち、ブリルアンゾーン付近において伝導帯と価電子帯が線形に交わっている。この交差している点はディラックポイントと呼ばれており、この点では理論上キャリア密度はゼロである。この特性により、グラフェンはバンドギャップがないゼロギャップ半導体と呼ばれている。また、線形の分散を持っているため、グラフェン中のキャリアの運動はディラック方程式に従う。これにより、相対論的物理学でしか説明できない物理現象の模擬実験ができる可能性がでてきた。これまで天体物理学か素粒子物理

学の独壇場にあった研究が、グラフェンの発見によって、相対論的量子力学に基づく予測を実験室の卓上装置で検証と期待されている。しかしながら、大面積のグラフェン作製方法が確立されておらず、現在その作製方法から研究が行われている。本研究では、グラフェンの作製とその特異な電気・電子輸送特性を測定することを目的としている。

本論文は第1章から第5章までで構成されている。

第1章では本研究の背景、目的について述べたうえで、本論文の構成を記した。第2章では、グラフェンについての基本物理特性について概観した。

第3章では、SiC 上グラフェンの作製と電子輸送特性についてまとめた。作製方法は SiC を高真空中で熱処理することで表面の Si が離脱し、グラフェンができるというものである。半絶縁性 4H-SiC 基板を用いてグラフェンの形成条件を調査した結果を示す。SiC 熱処理法において、不活性ガスの導入とアイドリング温度、アイドリング時間、炭化前の背圧などの組み合わせでグラフェンの層数が制御可能となり、単層のグラフェンの作製に成功した。低エネルギー電子顕微鏡で観察により、ほぼ一面 1 層のグラフェンが形成され 10% ほどは 2 層グラフェンが混ざっていることを確認した。このサンプルを用いてホール測定用デバイスを作製し、測定を行った。その結果、温度 $T = 1.5 \text{ K}$ 、ゲート電圧 $V_g = -5 \text{ V}$ の時、移動度 $\mu = 4,800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、シートキャリア密度 $n_s = 8.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ という非常に高い値であった。また、シュブニコフ・ド・ハース振動の結果をよりランダブロット作製した。これにより収束点が $1/2$ であることから、このサンプルが単層のグラフェンであるということを磁場測定においても確認できた。

第4章では、グラファイトをテープなどで剥離し、 SiO_2/Si 基板に貼り付けるという方法で作製したグラフェンの電子輸送特性の評価についてまとめた。また、作製したグラフェンを用いてグラフェンにおけるクライントンネリング現象の観測を試みた。キャリア密度の変化に対してコンダクタンスの振動を確認することができた。この振動についてシミュレーションを行った結果これらはクライントンネリングに由来するものであることがわかった。グラフェンのもう一つの特徴である負の屈折率の検証実験について述べた。グラフェン pn 接合の境界において負の屈折は理論上観測が可能であるという論文が報告されており、このことについて実験的に検証を試みた。検証方法はトップ・バックゲートによりグラフェン pn 接合を形成し、キャリア密度の変化によりどの方向に屈折するか測定した。その結果、pn 側で出力電圧の振動を観測した。この振動の要因としては、p バンドから n バンドへのキャリアの遷移によるものが考えられるが、光学フォノンエネルギーでは、バックゲートから見積もられた振動周期とは一致しなかった。

以上より、SiC 上単原子層グラフェンの作製方法の確率と電子輸送特性について報告した。その他、剥離法によるグラフェンにおけるクライントンネリングと負の屈折の可能性を示した。これら結論は第5章にまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 陽 完 治

副 査 教 授 末 宗 幾 夫

副 査 教 授 末 岡 和 久

学 位 論 文 題 名

Fabrication of Single-Layer Graphene and Characterization of the Electron Transport Properties

(グラフェン単層膜の作製と電子輸送特性評価)

ナノテクノロジーの中で、いままでにない優れた性質から現在注目されているナノ炭素材料であるグラフェンは、2004年 A. Geim および P. Kim の報告以来、2次元構造を持つ新たな材料として世界中で研究が盛んに行われている。このグラフェンは、初め Geim らがグラファイトからテープで引き剥がすという方法で作りに成功した。グラフェンの結晶構造にはほとんど欠陥がないうえ、常温でも化学的に安定している材料である。その移動度が非常に高く、室温において移動度が $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という報告がある。また、特殊なバンド構造を持ち、ブリルアンゾーン付近において伝導帯と価電子帯が線形に交わる線形の分散を持っているため、グラフェン中のキャリアの運動はディラック方程式に従う。これらの性質により、ポスト CMOS の新デバイスとしての期待ばかりでなく相対論的量子力学に基づく予測を実験室の卓上装置で検証できるという物理的な興味からも期待されている。しかしながら、大面積のグラフェン作製方法が確立されておらず、現在その作製方法から研究が行われている。本研究では、エピタキシャルグラフェン単層膜の作製とその特異な電気・電子輸送特性の評価をおこなった。

博士論文は第1章から第5章までで構成されている。第1章では本研究の背景、目的について述べたうえで、本論文の構成を、第2章では、グラフェンについての基本物理特性について概観している。グラフェンの結晶構造からバンド構造の計算、有効質量近似を用いてグラフェン内の電子の運動はニュートリノに対する2行2列の Weyl 方程式に記述することを示し、第3章では、SiC 上グラフェンの作製と電子輸送特性について記述してある。SiC 熱処理法において、不活性ガスの導入とアイドリング温度、アイドリング時間、炭化前の背圧などの組み合わせでグラフェンの層数が制御可能となり、単層のグラフェンの作製に成功した。低エネルギー電子顕微鏡で観察やラマン分光測定により、ほぼ一面1層のグラフェンが形成されていることを確認している。このサンプルを用いてホール測定用デバイスを作製し、エピタキシャルグラフェンとしては最高値の移動度 $4,800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を得ている。さらに、電子輸送特性の評価によりそのシュブニコフドハース振動から単一層であることも確認され、弱局在特性のフィッティングによりエピタキシャルグラフェンの高品質性を確認している。第4章では、グラファイトをテープなどで剥離し、SiO₂/Si 基板に貼り付けるという方法で作製したグラフェンの電子輸送特性の評価についてまとめ、作製したグラフェンを用いて相対論的運動力学模倣実験としてグラフェンにおけるクライントンネリング現象の観測を試みた。クライントンネリングに由来するものであることを検証し、グラフェンのもう一つの特徴である負の屈折率の検証実験についてもその検証実験をおこなっている。その結果、pn 側で出力電圧

の振動を観測した。この正負の屈折が交互に現れる振動の要因は未確定であるが、電子波の多重散乱の効果を反映していることが予想される。最終的な負の屈折の実験的な検証は、同一構造をの試料に単電子プローブを用いて行う計画をしている。この検証により将来スーパーレンズなどの新技術の可能性も開けてくることが期待される。

以上より、SiC 上単原子層グラフェンの作製方法の確立のナノテクノロジー分野に対する貢献は大なるものがあり、さらに剥離法によるグラフェンを用いたクライントンネリングと負の屈折の可能性を示した意欲的な実験結果もこの技術の将来性を示している。よって小西敬太君の本学位論文は博士(工学)に値するものと認める。