

氏名(本籍地)	友利 ひかり (沖縄県)				
学位の種類	博士 (理学)				
学位記番号	博 甲 第 6796 号				
学位授与年月日	平成26年 3月25日				
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当				
審査研究科	数理物質科学研究科				
学位論文題目	Effect of local lattice strain and electron beam irradiation on electrical transport properties of graphene (グラフェンの電気伝導特性における局所格子歪みと電子線照射の影響)				
主査	査	筑波大学 教授	理学博士	大塚 洋一	
副査	査	筑波大学 教授	工学博士	初貝 安弘	
副査	査	筑波大学准教授	博士(理学)	神田 晶申	
副査	査	筑波大学准教授	博士(理学)	野村 晋太郎	
副査	査	秋田大学准教授	博士(理学)	林 正彦	

論 文 の 要 旨

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状に並んだグラファイトの1層分からなる2次元物質である。グラフェンは熱力学的に不安定で、理論モデル上の産物であると従来考えられてきたが、2004年に基板上に準安定な状態で形成する方法が発見されてから単体の電気伝導測定が可能となり、一気に研究が広まった。グラフェンは、低エネルギー(フェルミ準位近傍)で2つの円錐の頂点同士をつなぎ合わせた線形の分散関係(ディラックコーン)を持つ。その結果、グラフェン中のキャリア(伝導を担う電子やホール)はディラック方程式に従う質量ゼロの粒子として振舞うため、グラフェンは基礎科学の分野で大きな関心を集めている。また、その移動度はシリコンをはるかに凌駕し、電界による電気伝導の変調が大きいので、次世代電子デバイス材料としての応用研究も活発に行われている。

グラフェンには、格子歪みが加わるとキャリアに実効的にベクトルポテンシャルが働くという特異な性質がある。このベクトルポテンシャルはK点とK'点で互いに逆向きであり、その大きさに対応した距離だけ波数空間でディラックコーンをシフトさせる。グラフェンの格子歪みの空間分布をうまく調整することで、グラフェンを半導体化させるなどの電子状態の制御ができることが理論的に予測されているが、現時点では、その実験的検証はまだ行われていない。その第一の原因は、グラフェンの格子歪みの空間分布(位置・大きさ)の制御が困難であることである。そこで本研究では、グラフェンに制御性良く局所歪みを導入する手法を開発し、格子歪みが電気伝導に与える影響を実験的に解明することを目的とした。また、格子歪みの研究に関連した研究として、電子線照射が電気伝導に与える影響についても調べた。

格子歪み導入方法の開発では、修士課程の研究途上で見出した、「電子線レジストが過剰な電子線照射によって固化する」という性質に注目した。この性質を利用して、グラフェンと基板との間に任意の形状・サイズのレジストナノ構造を作り、このレジスト凸構造で支持された中空グラフェンを作製した。さらにこの

後、水の表面張力を利用して中空グラフェンを基板に密着させることによってグラフェンに格子歪みを導入した。歪みの確認には、顕微ラマン分光によるラマンスペクトル変化と、独自手法である走査電子顕微鏡(SEM)画像の解析を利用した。特に前者では歪みの空間分布のマッピングに成功した。これによって、レジストナノ構造によって、局所格子歪みの制御が可能であることを示した。

格子歪みが電気伝導に与える影響を調べる研究では、歪みパターンとして、試料端による非理想的な効果が少ないと期待される局所 1 次元歪み構造を採用した。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を配置したグラフェンでは、レジストナノ構造から遠ざかるにつれて格子歪みが大きくなる 1 次元歪みが形成されていることを顕微ラマン分光で確認した。このような試料について、室温で、電気伝導の 4 端子測定を行った。電気伝導率のバックゲート電圧依存性(σ -Vg 特性)では、電気伝導率が最小になる点(電荷中性点)よりも高ゲート電圧側で傾きが大幅に小さくなる非対称のV字型カーブが観測されることを見いだした。電子とホール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、歪みのないグラフェンでは、 σ -Vg 特性が電荷中性点に対してほぼ対称のV字型のカーブを示し、電子とホール電界効果移動度の比 μ_{FE^e}/μ_{FE^h} が 0.6~1.0(7 試料、平均 0.78、標準偏差 0.09)の値を示すのとは対照的である。

この非対称な σ -Vg 特性の原因として、①レジストナノ構造挿入によるゲートキャパシタンスの空間変化、②過剰な電子線照射、③格子歪みの 3 つの候補が挙げられる。原因を実験的に明らかにするために、以下の3種類の実験を行った。

(1) 単一グラフェン上に、レジストナノ構造を持つ試料と持たない試料の両方を作製し、 σ -Vg 特性を比較した。その結果、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 0.25~0.7(8 試料、平均 0.49、標準偏差 0.17)となった。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。

(2) 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。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})や電荷中性点は電子線照射によって大きな影響を受け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関係ないことを示唆する。

(3) レジストナノ構造を持ち、歪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。その結果、歪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。

以上の実験結果から、 σ -Vg 特性の非対称性が格子歪みによって引き起こされている可能性が高いことがわかった。また、実験(3)の結果を伝導ギャップの理論予測と比較したところ、漏れ電流のある伝導ギャップ形成が示唆された。漏れ電流の原因としては、電子の平均自由行程内における歪みの空間変化量が不足していることが挙げられる。特に、実験(2)から、電子線照射によって平均自由行程や移動度が大幅に小さくなり、その影響は電子線照射領域から1ミクロンの範囲まで及ぶことが分かっている。このことを考慮して、平均自由行程を短くする要因である電子線照射の影響を排除した2種類の新しい格子歪み導入方法を開発した。

電子線照射が電気伝導に与える影響を調べる研究では、ラマン分光と電気伝導測定を併用し、ラマン

スペクトルと電気伝導を特徴づけるパラメタとを関連付けることを目的とした。実験では、同一のグラフェン試料に対して逐次的に電子線照射とラマン分光測定、電気伝導測定を繰り返した。その結果、電子線照射の総量の増加に伴い、電気抵抗が増大すると共にラマン D バンドの強度が確認された。これらはいずれも電子線照射によってグラフェン中のキャリア散乱が増大することを意味する。さらに解析によって、ラマンDバンドとGバンドの強度比 I_D/I_G とキャリアの平均自由行程 l_{mfp} の間に以下の関係式を得た。

$$\frac{I_D}{I_G} = a^4 \frac{|n|}{l_{mfp}^2}$$

ここで、 n はキャリア密度であり、定数 a は2つの試料に対して 12 nm、15 nm という近い値をとった。

このように本研究ではグラフェンに対して人工的な局所歪みを与える新規な方法を考案すると共に、導入された歪みの空間分布を計測した。さらに局所歪みおよび電子線照射が電気伝導に与える影響を調べた。これらの成果はグラフェンにおけるピエゾ抵抗効果の研究に貢献するものである。

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文は、グラフェンの電気伝導特性に対する局所格子歪み・電子線照射の影響に関する実験的研究をまとめたものである。グラフェンの局所格子歪み効果は基礎物理として興味深く、応用面でも重要な理論研究がなされているにもかかわらず、実験研究はほとんど行われてこなかった。これは、グラフェンに制御性良く局所格子歪みを導入することが困難であるからであった。著者らは、独創的な発想によりグラフェンに制御性良く格子歪みを導入する手法を世界ではじめて開発した。著者らの手法はグラフェンの歪みサイエンス・歪みエンジニアリングの発展のブレークスルーとなる可能性があり、この成果は高く評価できる。

歪みのあるグラフェンの電気伝導に関する研究では、多数の試料の測定結果から、局所 1 次元歪みによって電子とホールに対する電界効果移動度に差が出ることを見いだした。その詳細な原因の究明、および理論で予測されている歪みによるグラフェンの半導体化にはさらなる研究が必要であるが、本研究成果は、その基礎として当該研究分野への寄与が大きく、高く評価されるべきものである。

また、電子線照射が電気伝導に与える影響を調べる研究では、ラマンスペクトルと電気伝導を関連付けるパラメタとの関係式を初めて見いだした。この関係式から電子の散乱機構についての知見が得られると期待され、今後の当該分野の発展に大きく貢献するものである。

以上のように、本研究は当該研究分野に大きく貢献するものであり、本論文は、博士論文として高く評価されるものと判断する。

[最終試験結果]

平成26年2月20日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。