

1・2次元グラフェンナノ構造の形成に関する研究

今村, 均

<https://hdl.handle.net/2324/7329468>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名 : 今村 均

論 文 名 : 1・2次元グラフェンナノ構造の形成に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

2次元物質であるグラフェンは炭素原子のハニカム構造を有し、K点において直線的な電子の分散関係（ディラックコーン）を示すことから特異な電子物性が現れる．特に非常に大きなキャリア移動度は、次世代電子デバイス応用に向け有用な特徴である．しかしながら、ディラック点にはギャップがないことから、デバイス応用に際しバンドギャップを形成する試みが数多くなされてきた．ナノリボン化や1次元歪み導入が代表的な例である．

さらに、バンドギャップ形成のみならずグラフェンは2次元物質であることから、構造制御の自由度が大きく新奇な電子状態の発現が期待できる．例えば、ツイスト2層グラフェン(TBG)が挙げられる．面内回転角度（ツイスト角度）を変化させると電子状態が大きく変化し、特にマジックアングル(1.05°)においてフラットバンドが生じ、その結果超伝導が発現することが知られている．電子状態の大きな変化の起因は、モアレ超格子ポテンシャルの付与とエネルギー安定なAB積層領域の拡大による周期的な局所歪みの導入であると考えられているが、実験的には十分な検証がなされていない．この局所歪み（勾配）は電子場にベクトルポテンシャルを付与し、擬似的な磁場（擬磁場）として作用するため、電子状態制御のパラメータとして注目されている．また、最近、Cu基板に化学気相成長（CVD）した単層グラフェンに周期的な「しわ（リップル）」が形成され、電子状態密度の離散化が観察されている．1次元周期歪み勾配（擬磁場）が起因であるとされており、実磁場とは異なる擬磁場による量子閉じ込め効果の可能性がある．

以上のようにこれまでに1・2次元グラフェンナノ構造において新奇な電子物性が多数報告され、擬磁場による電子状態の変調が1つの可能性として説明されているが、実験的な検証は未だ進んでいない．報告されているTBGやリップルはサンプルサイズや領域が小さいことから（ $< \sim 100 \mu\text{m}$ ）、観察には走査型トンネル顕微鏡/分光（STM/STS）が用いられており、非常に局所的な測定に限られる．現象の解析にはマクロレベルの情報は不可欠であり、マクロプローブ（mmサイズ）測定である低速電子線回折（LEED）、角度分解光電子分光（ARPES）等による測定が必須である．従って、サンプルはプローブサイズより大面積である必要がある．そこで本研究では、まずマクロプローブ測定に足る大面積グラフェンナノ構造を形成する手法を確立し、その後TBG、リップルグラフェンの構造と電子状態を明らかにすることを目的とした．

本論文は8章から構成されている．以下に各章の概要を示す．

第1章では、グラフェンの基本構造と電子物性について解説し、本研究の位置づけと目的を述べた．

第2章では、グラフェンナノ構造と電子物性についてこれまでの研究をまとめ、特にTBGとリップルグラフェンについてこれまでの研究を中心に述べた．

第3章では、本研究で使用した実験装置や評価・解析手法について述べた．大面積グラフェン成

長に使用した CVD 法，剥離・転写法について説明した．また，評価・解析手法として，原子間力顕微鏡 (AFM)，ラマン分光分析，(スポット分析型 (SPA-)) LEED，STM/STS，光電子分光 (XPS)，ARPES について説明した．

第 4 章では，大面積単層グラフェン成長のための新しい CVD 法について述べた．4H-SiC(0001) 基板上への C_2H_4 ガスを用いた CVD 成長において微量酸素の添加により，大面積で剥離容易な単層エピタキシャルグラフェンが形成できることを見出した．SiC 基板とグラフェン界面に SiOC からなるエピタキシャル原子層膜 (3x3 構造) が形成され，剥離が非常に容易となることを示した．この手法は TBG，リップルグラフェンの形成に有効である．

第 5 章では，開発した酸素添加 CVD 法による SiC 基板上の単層グラフェンを用いて，基板同士の高真空中直接転写によりツイスト角度 3, 4° の大面積 TBG を作製した結果を示した．大気中での剥離を経ずに直接 TBG を形成する新たな手法である．LEED，ARPES による評価が可能となり，回折スポットからツイスト角度の精密測定を行い，電子状態を実験的に明らかにした．更に測定により得られたツイスト角度における電子状態計算 (タイトバインディング法) と ARPES の結果を比較し，電子状態の層間距離 (層間相互作用) 依存性を明らかにした．

第 6 章では，高真空中直接転写では作製困難な低ツイスト角度 (0.68°) の TBG を Cu 蒸着膜を用いた剥離・転写法により作製・評価した結果を示した．マジックアングル (1.05°) 以下のツイスト角度では，局所格子緩和により誘起される歪みが電子状態に大きく影響を与えることが理論的に示されており，低ツイスト角度域において実験的に格子緩和を観察することは大きな意義がある．作製した大面積 TBG の ARPES による電子状態観察と SPA-LEED による構造解析，更に擬磁場を考慮したタイトバインディング計算との比較から，面内格子緩和と層間距離の局所揺らぎを示唆する結果を初めて得た．

第 7 章では，大面積リップル構造の作製のために，ステップバンチングさせた 4H-SiC(1-100) (m 面) 基板の 1 次元凹凸構造 (周期: 13 nm) に着目し，グラフェンの転写・密着によりリップルグラフェンの形成を試みた．LEED，STM 観察によりグラフェンは SiC-m 面の凹凸構造に沿った 13 nm 周期のリップル構造を形成していることがわかった．また，STS の dI/dV スペクトル (局所状態密度) には整数倍に離散化したピークが観察され，実磁場によるランダウ量子化とは異なる擬磁場によるキャリア閉じ込めである可能性が示唆された．このような大面積リップルグラフェンの形成および電子状態の観察はこれまでに報告されていない．

第 8 章では本研究で示した結果をまとめ，今後の展望について述べた．