

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	液滴法による堆積グラフェンの形状評価および機械剥離法による層数不均一グラフェンの電気伝導測定
Title(English)	
著者(和文)	高木優香
Author(English)	Yuka Takagi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10831号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 博之,中辻 寛,合田 義弘,北本 仁孝,東 康男
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10831号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

液滴法による堆積グラフェンの形状評価
および
機械剥離法による層数不均一グラフェンの
電気伝導測定

総合理工学研究科 材料物理学専攻

高木 優香

目次

1 章 研究背景	1
1.1 単層グラフェンの構造および電子状態	2
1.1.1 単層グラフェンの構造	2
1.1.2 単層グラフェンの電子状態	3
1.1.3 K 点近傍の電子の有効質量	12
1.1.4 グラフェンの電子状態密度	17
1.1.5 グラフェンのベリ一位相	18
1.1.6 グラフェンの弱局在	21
1.2 2 層グラフェンの構造および電子状態	25
1.2.1 2 層グラフェンの電子状態	25
1.2.2 K 点近傍の電子の有効質量	33
1.2.3 2 層グラフェンの K 点まわりのベリ一位相	35
1.3 多層グラフェンの構造と電子状態	38
1.4 ラマン分光法	40
1.4.1 ラマン散乱の基礎理論	40
1.4.2 結晶の対称性とラマン散乱	43
1.4.3 グラフェンのラマンスペクトル	45
1.5 グラフェン製デバイス	52
1.5.1 従来のグラフェン製デバイス	52
1.5.2 液滴法により作製されたグラフェンデバイス	57
1.6 液滴法以外のグラフェンの作製方法	62
1.6.1 機械剥離法	62
1.6.2. CVD	62
1.6.3. SiC 熱分解	64

1.6.4 液滴法によるグラフェンの作製	65
1.7 重なりおよび折り畳み構造をもつグラフェンの先行研究	67
1.8 研究目的	72
 2 章 液滴法によるグラフェンの堆積方法および観察手法	73
2.1 グラフェン溶液の滴下	73
2.2 表面観察手法	76
2.2.1 レーザ顕微鏡による観察	76
2.2.2 SEM による観察	78
2.2.3 原子間力顕微鏡 AFM による観察	87
2.2.4 AFM キャリブレーション	95
2.3 ラマン分光	97
2.4 超音波処理装置	97
2.5 遠心分離装置	98
 3 章 グラフェン製電界効果トランジスタの作製および評価方法	100
3.1 基板洗浄	102
3.2 アドレスパターン作製	103
3.3 グラフェンの作製	108
3.4 電極パターン作製	115
3.5 グラフェン製電界効果トランジスタの評価	135

4 章 液滴法結果により基板上に堆積したグラフェンのサイズおよび形状評価	136
4.1 HOPG 基板上におけるグラフェン溶液の蒸発	136
4.2 液滴内部における堆積物	139
4.2.1 光学顕微鏡と SEM における観察の比較	139
4.2.2 ブロック状堆積物のラマンスペクトル	142
4.2.3 ブロック状グラフェンとシート状グラフェンの観察	144
4.2.4 シート状堆積物の観察	146
4.3 超音波の効果	154
4.3.1 ブロック状およびシート状グラフェンに対する超音波の効果	154
4.3.2 超音波処理による液温の影響	164
4.4 遠心分離の効果	166
4.4.1 ブロック状およびシート状グラフェンに対する遠心分離の効果	166
Appendix 1 超音波に期待される効果	169
Appendix 2 凝集グラフェンの遠心力による沈降について	175
Appendix 3 ブロック状グラフェンの形状評価の詳細	181
5 章 グラフェン製電界効果トランジスタの電気伝導測定	190
5.1 測定対象とした数層グラフェンの構造	190
5.2 機械剥離法で得られる層数不均一数層グラフェンのサイズおよび形状	194
5.3 層数不均一数層グラフェンに対するデバイス作製	197
5.4 層数不均一数層グラフェン FET の電気伝導測定	201
6 章 結論	224
参考文献	226
著者文献および学会発表	238
謝辞	239

1 章 研究背景

はじめに

グラフェンは 2010 年に A.Geim および K.Novoselov の 2 名にノーベル物理学賞が授与されたことにより急速に注目された物質である。しかし、グラフェン自体は昔から知られている物質であるグラファイトの基本単位として認識されていて、電子物性に関する研究も 1940 年代から理論的な研究が行われている[1]。その後、グラフェンに関する研究は継続的に行われてきた。

まず、グラファイトを劈開することにより 1 層のグラフェンを取り出す試みが、70 年代初頭より行われている[2]。Mizushima らは 30 層程度までのサンプルについて調べているが、最終的に 1 層のグラフェンには至っていなかった。当時は走査プローブ顕微鏡や電子ビームリソグラフィなどの技術がなく、物性の実験や評価・加工に限界があったと考えられる。しかし、この報告において、光学的な方法で層数を計測し、電子輸送物性についても系統的に調べられている点で、グラフェンに関する実験的研究において先駆的なものであったと言える。その後、80 年代になると、グラファイト層間化合物 (Graphite Intercalation Compound:GIC) の研究が進展した[3]。また、グラフェンの端に関する研究は現在のグラフェン科学の中心になっているトピックの 1 つである。これらの研究は 90 年代に発展してきた[4-6]。グラフェンに対して、物理と化学の両面からアプローチを行い特異な物性が明らかになってきた。さらに 90 年代には、カーボンナノチューブの研究が大きく発展した影響を受け、グラフェンも注目されるようになった。特に、グラフェンの量子輸送現象に関する計算[7]、後のグラフェンにおける半整数量子ホール効果の観測に先立つ研究がなされた。

このようにグラフェンの研究は、決してここ近年に発展してきたものではない。しかし、マクロなグラフェン 1 層をサンプルとして取り出し、実験的にその物性を調べたノーベル賞をもたらした仕事はまさにブレークスルーである。

1.1 単層グラフェンの構造および電子状態

1.1.1 単層グラフェンの構造

グラフェンは炭素原子が六角形のハニカム構造に配列した格子構造をもっている。その六角形の1辺の長さ、最近接原子間距離は $1.42\text{\AA}$ である。1つずつの原子は3つの近接原子と平面上に共有結合をつくり、互いの結合角は 120° となっている。この共有結合は、 σ 結合と π 結合により構成されており、 σ 結合は sp^2 結合といい炭素原子の $2s, 2p_x, 2p_y$ 軌道を混成している。炭素の場合、 sp^2 結合の他にも sp^3 結合があり、それぞれ4本の σ 結合手をもつ。

グラフェンのユニットセルは図 1.1 のようにとることができる。ユニットセルを構成する基本格子ベクトルは xy 座標で $\mathbf{a}_1 = (\sqrt{3}a/2, a/2)$ および $\mathbf{a}_2 = (\sqrt{3}a/2, -a/2)$ で与えられる。格子定数 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ は $2.46\text{\AA}$ である。

1つのユニットセルには、2つの炭素原子 A と B がある。任意のユニットセルの A、B 原子を基本格子ベクトル分平行移動すると、隣のユニットセルの A、B 原子にそれぞれ移動する。ここで、A 原子のみもしくは B 原子のみで構成する格子を副格子と呼ぶ。グラフェンのハニカム構造において、A と B 2つの副格子がある。A 原子のまわりの3つの原子は B 原子であり、B 原子のまわりの原子は A 原子である。

A 原子と B 原子は2回対称軸(C_2)をもち、A 原子と B 原子を結ぶハニカム構造の辺の中心をとおり、原子面に垂直な軸の周りに 180° 回転すると、格子の A 原子と B 原子を入れ替えることが可能である。

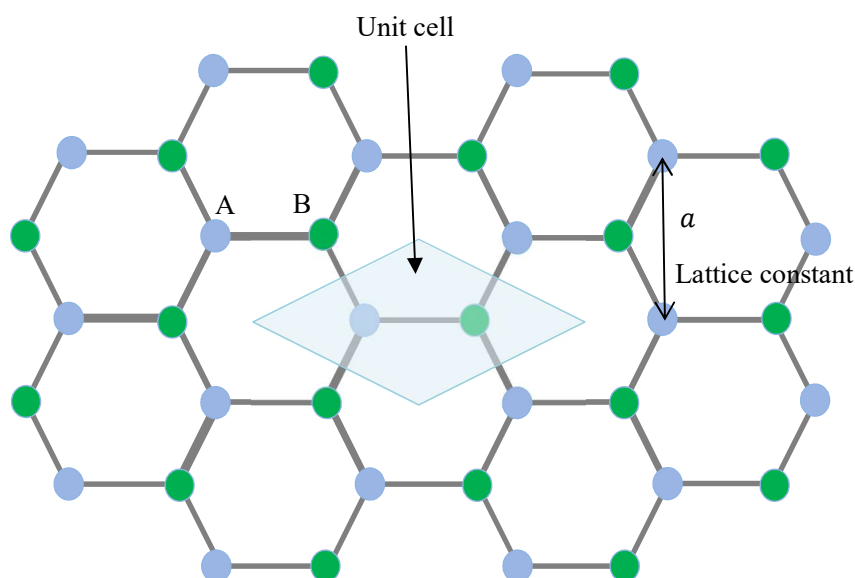


Figure 1.1 Structure of graphene

1.1.2 単層グラフェンの電子状態

グラフェンは炭素同士が同一平面上で互いに 120° ずれた方向に向いた 3 つの sp^2 混成軌道を介して化学結合することによりハニカム格子を組んだ構造をもっている (図 1.2)

グラファイトはこのグラフェンが多数積層したものである。 sp^2 炭素では混成に寄与しない p_z 軌道 (π 軌道) が 1 つ存在し、この p_z 軌道が sp^2 混成軌道により結合した隣接炭素原子の p_z 軌道と相互作用することにより、平面的に非局在化した電子軌道 (π 共役系) を形成する。 sp^2 炭素が並進対称性を保って無限に並んでいるグラフェンは、この隣接炭素原子との $3eV$ 程度の大きさの相互作用の結果、有限のエネルギー幅の中に空間的に無限に広がった波動関数をもつ多数の状態 (ブロッホ状態) を含んだバンド構造を形成する。具体的には波動関数の値がゼロになり、符号が入れ替わる面を 1 つもつという p 軌道の性質を受け継いだ価電子バンド (π バンド) と伝導バンド (π^* バンド) がフェルミエネルギー E_F 付近において形成される。また、 π 、 π^* バンドに属する電子は特に π 電子と呼ばれる。

したがって、フェルミエネルギー付近におけるグラフェンの電子構造は sp^2 混成した炭素原子の p_z 軌道 (π 軌道) を用いて記述される。つまり、ある炭素原子に束縛された状態 (p_z 軌道) にある電子が相互作用によって隣合う炭素原子上の束縛状態に一定の確率で遷移するモデル、すなわちタイトバインディングモデルで記述される。

実際に、グラフェンのエネルギーバンド分散をタイトバインディングにより求める。グラフェンは炭素原子がハニカム構造を形成し規則正しく配列しており、ユニットセルを図 1.2 のようにとることができる。ユニットセルをつくる基本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1$ および $\mathbf{a}_2$ とする。ユニットセルには独立な炭素原子、A と B が含まれており、原子 A に対して最近接となる原子 B とを結ぶベクトルを $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ とする。

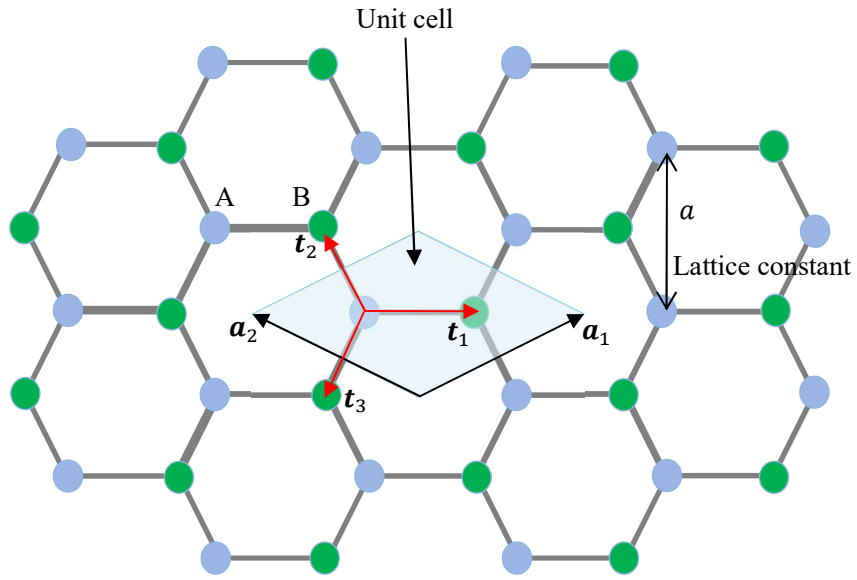


Figure 1.2 Structure of graphene and definition of $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$.

グラフェンにおける各炭素原子最外殻軌道を $\phi(\mathbf{r})$ とおき、グラフェンにおける価電子はこの最外殻軌道から供給されるものとする。このとき、グラフェンの価電子の波動関数は、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \quad (1.1.1)$$

と表す。 $\mathbf{R}_A$ および $\mathbf{R}_B$ は、それぞれAサイトおよびBサイトにいる炭素原子の位置を示している。また、 $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A}$ および $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B}$ は、この波動関数がブロッホの定理を満たすために現れる。この波動関数は、シュレディンガー方程式、

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.1.2)$$

を満たすので、(1.1.2)式に(1.1.1)式を代入して、

$$\begin{aligned} & C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ &= C_A \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \end{aligned} \quad (1.1.3)$$

(1.1.3)式の左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA})$ をかけて、

$$\begin{aligned} & \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\ &= C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle \\ & \quad + C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

以下のようにおくことにする。

$$\begin{aligned} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle &= \alpha \delta_{A,AA} \\ \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle &= \alpha' \delta_{B,BB} \\ \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle &= \beta \quad \text{AA と B が最近接} \\ &= 0 \quad \text{それ以外} \\ \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle &= \beta \quad \text{BB と A が最近接} \\ &= 0 \quad \text{それ以外} \\ \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \rangle &= \delta_{1,2} \end{aligned} \quad (1.1.5)$$

よって、(1.1.4)式は、

$$\begin{aligned}
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A \exp(i\mathbf{k} \mathbf{R}_{AA}) \alpha \\
&+ C_B \{ \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_1)) \beta + \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_2)) \beta \\
&\quad + \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_3)) \beta \} \\
&= C_A \exp(i\mathbf{k} \mathbf{R}_{AA}) \alpha + C_B \exp(i\mathbf{k} \mathbf{R}_{AA}) \Gamma(\mathbf{k}) \beta \\
&= \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A \varepsilon(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \mathbf{R}_{AA})
\end{aligned} \tag{1.1.6}$$

となる。

よって、

$$C_A(\alpha - \varepsilon(\mathbf{k})) + C_B \Gamma(\mathbf{k}) \beta = 0 \tag{1.1.7}$$

ここで、

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k} \mathbf{t}_1) + \exp(i\mathbf{k} \mathbf{t}_2) + \exp(i\mathbf{k} \mathbf{t}_3) \tag{1.1.8}$$

とした。

同様に、

(1.1.3)式の左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB})$ をかけて、 $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$ を計算すると、

$$C_A \Gamma^*(\mathbf{k}) \beta + C_B (\alpha' - \varepsilon(\mathbf{k})) = 0 \tag{1.1.9}$$

となる。 $C_A, C_B \neq 0$ のとき、

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k}) \beta \\ \Gamma^*(\mathbf{k}) \beta & \alpha' - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \tag{1.1.10}$$

となるはずなので、これを解いて、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\alpha + \alpha'}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha - \alpha'}{2}\right)^2 + \beta^2 |\Gamma(\mathbf{k})|^2} \quad (1.1.11)$$

となる。

特に、グラフェンでは A サイト、B サイトとも同様な炭素原子が占有しているので、 $\alpha = \alpha'$ であり、(1.1.11)式は、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha \pm \beta |\Gamma(\mathbf{k})| \quad (1.1.12)$$

となる。

バンド分散関係、(1.1.12)式により、実際のグラフェンのバンドを描く。まず、グラフェンのユニットセルをつくる基本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1$ および $\mathbf{a}_2$ と、最近接原子を結ぶベクトル $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ について、2次元座標で表すと、

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= (a, 0) \\ \mathbf{a}_2 &= \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right) \end{aligned} \quad (1.1.13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \\ \mathbf{t}_2 &= \frac{a}{\sqrt{3}} (0, 1) \\ \mathbf{t}_3 &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.1.14)$$

となる。また、基本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1$ および $\mathbf{a}_2$ に対する逆格子ベクトルは、

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{|\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_3|}$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}}\right) \end{aligned} \quad (1.1.15)$$

となる。

この逆格子ベクトルにより、グラフェンのブリルアンゾーンを描く。

$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1, -\mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$ の線分の垂直二等分線に囲まれた領域（図 1.3）のようになる。

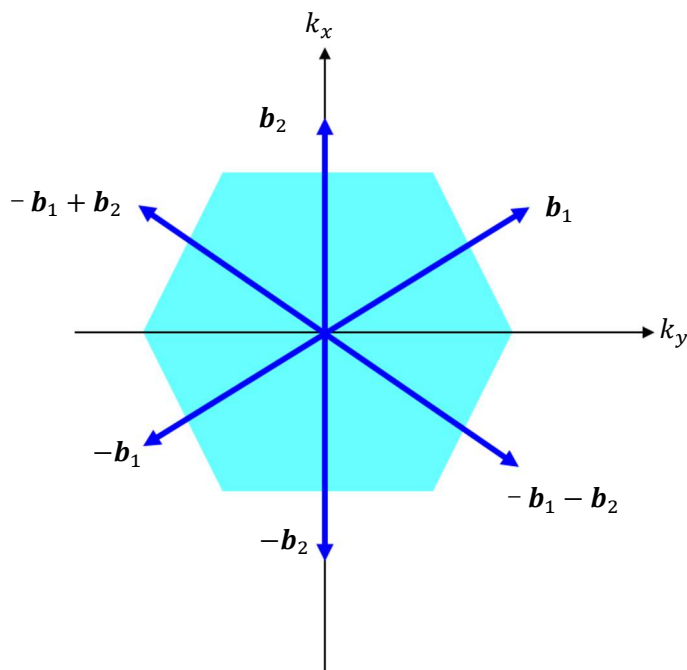


Figure 1.3 Area surrounded by Perpendicular bisector of $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1, -\mathbf{b}_2, -\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2$

よって、グラフェンのブリルアンゾーンは図 1.4 のように求まる。

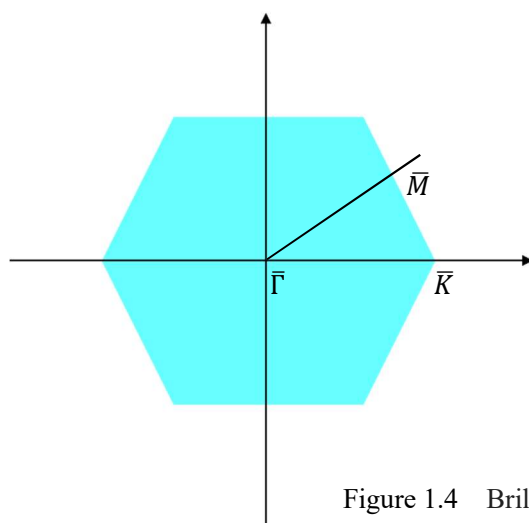


Figure 1.4 Brillouin zone of graphene

(1.1.8)式と(1.1.14)式を(1.1.12)式に代入すると、

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\mathbf{k}) &= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\
&\quad \left. + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} \right| \\
&= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\
&\quad \left. + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} \right|
\end{aligned} \tag{1.1.16}$$

この式に、 $\bar{\Gamma}: (k_x = 0, k_y = 0)$, $\bar{M}: (k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = \frac{\pi}{\sqrt{3}a})$, $\bar{K}: (k_x = \frac{4\pi}{3a}, k_y = 0)$ を代入すると、 $\bar{\Gamma}$ 点、 $\bar{M}$ 点、 $\bar{K}$ におけるバンドのエネルギーはそれぞれ、

$$\varepsilon(\bar{\Gamma}) = \alpha \pm 3\beta \tag{1.1.17}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\bar{K}) &= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} \frac{\pi}{a} - \frac{a}{2\sqrt{3}} \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right\} \right. \\
&\quad \left. + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} \frac{\pi}{a} - \frac{a}{2\sqrt{3}} \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right) \right\} \right| \\
&= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \frac{\pi}{3} \right\} + \exp \left\{ i \frac{\pi}{3} \right\} + \exp \left\{ -i \frac{2\pi}{3} \right\} \right| \\
&= \alpha \pm \beta \left| \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} i \right| \\
&= \alpha \pm \beta
\end{aligned} \tag{1.1.18}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon(\bar{M}) &= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} \frac{4\pi}{3a} \right) \right\} + 1 + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} \frac{4\pi}{3a} \right) \right\} \right| \\
&= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \frac{2\pi}{3} \right\} + 1 + \exp \left\{ -i \frac{2\pi}{3} \right\} \right| \\
&= \alpha \pm \beta \cdot 0 \\
&= \alpha
\end{aligned} \tag{1.1.19}$$

となる。

これらのバンドエネルギーの間を 2 本のバンド $\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha \pm \beta|\Gamma(\mathbf{k})|$ が結ぶように、グラフェンのバンド分散を図 1.5 のように Mathematica を用いて図示することができた。

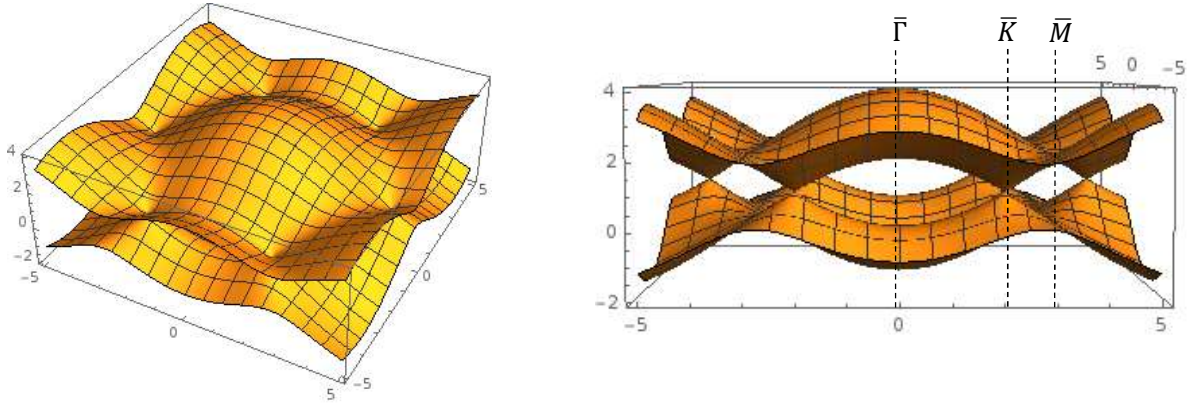


Figure 1.5 Energy dispersion of graphene

グラフェンはユニットセルに 2 個の電子が存在するため、ここで得られた 2 本のバンドのうちの 1 本は占有されている。つまり、 $\alpha - 3\beta \leq E \leq \alpha$ の範囲にあるバンドが占有状態となり、フェルミエネルギーは $E_F = \alpha$ で与えられる。グラフェンの場合、このフェルミエネルギーにおいて非占有状態のバンドと K 点で接するので、K 点バンドが縮退している。

この K 点で接するバンドは π バンドと π^* バンドと呼ばれている。これらのバンドが接する点をディラック点とよぶ。ディラック点付近のエネルギー分散関係 $E(\mathbf{k})$ は、 $\mathbf{k}$ に比例する関数でありディラック点を頂点として上下 2 つの円錐形が接する形をしている。この形をディラックコーンという。

ここで、一般の物質とグラフェンにおけるエネルギーの表式について考える。一般の物質について、慣性系 L' が慣性系 L に対して速度 $\mathbf{v}$ で運動しているとする。静止質量 m の粒子が L' 系に対して静止していたとき、速度 $\mathbf{v}$ 方向に x 軸をとると、 L' 系から L 系への運動量およびエネルギーのローレンツ変換は、 c は光速、 $\mathbf{p}$ は運動量として、

$$p_x = \gamma \left(p'_x + \frac{v}{c^2} E' \right) \quad (1.1.20)$$

となり、

$$\frac{E}{c} = \gamma \left(\frac{E'}{c} + \frac{v}{c} p'_x \right)$$

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c} \right)^2}} \quad (1.1.21)$$

粒子は L' に対して静止しているので、 $p'_x = 0, E' = mc^2$ において、 $p_x = \gamma mv$, $E = \gamma mc^2$ が得られる。座標軸を一般化すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= \gamma m \mathbf{v}, \\ E &= \gamma mc^2 \end{aligned} \quad (1.1.22)$$

となり、

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{p^2}{p^2 + m^2 c^2}$$

$$\gamma = \frac{1}{mc} \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad (1.1.23)$$

よって、 $E = \gamma mc^2$ より

$$E = c \sqrt{p^2 + m^2 c^2} \quad (1.1.24)$$

グラフェンのフェルミ速度は光の速度 $c = 3 \times 10^8$ m/s より遅いが、 10^6 m/s (秒速 1000 km, 光速の 1/300) と質量のある電子の速度に比べてかなり大きな値をもち無視できない。質量 $m \rightarrow 0$ とおくと、 $E = pc = \hbar kc$ となり、 k に比例するエネルギー分散となる。

1.1.3 K 点近傍の電子の有効質量

グラフェンはフェルミ準位($\varepsilon = \alpha$)近傍では、K 点および K' 点においてディラックコーンをもつバンド分散になる。このディラック点におけるグラフェンの電子状態を有効質量近似により求める。

まず、K 点は以下のように $\mathbf{k}$ 空間内の座標で与えられる。

$$\bar{\mathbf{K}}: \left(k_x = \frac{4\pi}{3a}, k_y = 0 \right) \quad (1.1.25)$$

いま $\mathbf{k}$ ベクトルは、この K 点に近傍にあるとして、

$$\mathbf{k} = \left(\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x, \delta k_y \right) \quad (1.1.26)$$

とする。この $\mathbf{k}$ について、式(1.1.12)および(1.1.16)より $\beta|\Gamma(\mathbf{k})|$ は、

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha \pm \beta|\Gamma(\mathbf{k})| \quad (1.1.12)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{k}) &= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} \right| \\ &= \alpha \pm \beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} \right| \end{aligned} \quad (1.1.16)$$

$$\begin{aligned} \beta\Gamma(\mathbf{k}) &= -\beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\ &\quad \left. + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} \right| \end{aligned} \quad (1.1.27)$$

なので、(1.1.27)式に(1.1.26)を代入して、

$$\begin{aligned}
\beta|\Gamma(\mathbf{k})| &= -\beta \left[\exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} \left(\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x \right) - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right\} \right. \\
&+ \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \delta k_y \right\} + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} \left(\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x \right) - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right\} \left. \right] \\
&= -\beta \left[\exp \left(i \frac{2\pi}{3} + i \frac{a}{2} \delta k_x - i \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right. \\
&+ \exp \left(i \frac{a}{\sqrt{3}} \delta k_y \right) + \exp \left(-i \frac{2\pi}{3} - i \frac{a}{2} \delta k_x - i \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \left. \right] \\
&\cong -\beta \left[e^{i\frac{2\pi}{3}} \left(1 + i \frac{a}{2} \delta k_x \right) \left(1 - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) + \left(1 + i \frac{a}{\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right. \\
&\quad \left. + e^{-i\frac{2\pi}{3}} \left(1 - i \frac{a}{2} \delta k_x \right) \left(1 - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right] \\
&\cong -\beta \left[e^{i\frac{2\pi}{3}} \left(1 + i \frac{a}{2} \delta k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) + \left(1 + i \frac{a}{\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right. \\
&\quad \left. + e^{-i\frac{2\pi}{3}} \left(1 - i \frac{a}{2} \delta k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right]
\end{aligned} \tag{1.1.28}$$

ここで、

$$e^{i\frac{2\pi}{3}} = -\frac{1}{2} + i \frac{\sqrt{3}}{2} \tag{1.1.29}$$

なので、

$$\begin{aligned}
\beta|\Gamma(\mathbf{k})| &= \frac{\sqrt{3}}{2} \beta \alpha (\delta k_x - i \delta k_y) \\
&\equiv \gamma (\delta k_x - i \delta k_y)
\end{aligned} \tag{1.1.30}$$

となる。よって、K 点近傍において、(1.1.10)式より

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k})\beta \\ \Gamma^*(\mathbf{k})\beta & \alpha' - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \tag{1.1.10}$$

なので、簡単のため $\alpha = 0$ として、ディラック点を原点とすると、

$$\det \begin{bmatrix} -\varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k})\beta \\ \Gamma^*(\mathbf{k})\beta & -\varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \quad (1.1.31)$$

となる。この式は A 格子および B 格子の 2 つの副格子からの寄与があるために 2 行 2 列で書ける。そこで、波動関数を K 点近傍の電子状態へ A 副格子からの寄与 $\Psi_A^K(\mathbf{r})$ と、B 副格子からの寄与 $\Psi_B^K(\mathbf{r})$ に分けて考えると、(1.1.27)式の $\Gamma(\mathbf{k})$ に(1.1.26)式を代入して有効質量近似を用いる。つまり、以下の式を(1.1.26)に代入すると、

$$\delta k_x = -i \frac{\partial}{\partial x}, \quad \delta k_y = -i \frac{\partial}{\partial y} \quad (1.1.32)$$

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 0 & \gamma(\delta k_x - i\delta k_y) \\ \gamma(\delta k_x + i\delta k_y) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \\ &= -i\gamma \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \\ &= \varepsilon(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.1.33)$$

となる。これは K 点まわりの電子状態で、この他に K' 点まわりの電子状態も同様の寄与をすると考えて、K' 点まわりの電子状態を求める。K' 点の座標は、

$$\overline{K'}: \left(k_x = -\frac{4\pi}{3a}, k_y = 0 \right) \quad (1.1.34)$$

なので、ベクトル $\mathbf{k}$ は、この K' 点に近傍にあるとして、

$$\mathbf{k} = \left(-\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x, \delta k_y \right) \quad (1.1.35)$$

これを以下の(1.1.27)式に代入して

$$\begin{aligned}\beta\Gamma(\mathbf{k}) = & -\beta \left| \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \right. \\ & \left. + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} \right| \end{aligned} \quad (1.1.27)$$

$$\begin{aligned}\beta|\Gamma(\mathbf{k})| = & -\beta \left[\exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} \left(-\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x \right) - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right\} \right. \\ & \left. + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \delta k_y \right\} + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} \left(-\frac{4\pi}{3a} + \delta k_x \right) - \frac{a}{2\sqrt{3}} \delta k_y \right) \right\} \right] \end{aligned} \quad (1.1.36)$$

K 点のときと同様に計算して、

$$\begin{aligned}\beta|\Gamma(\mathbf{k})| &= \frac{\sqrt{3}}{2} \beta \alpha (-\delta k_x - i \delta k_y) \\ &\equiv \gamma (-\delta k_x - i \delta k_y) \end{aligned} \quad (1.1.37)$$

よって、波動関数を K' 点まわりの電子状態への A 副格子からの寄与 $\Psi_A^{K'}(\mathbf{r})$ と B 副格子からの寄与 $\Psi_B^{K'}(\mathbf{r})$ に分けて考え、(1.1.31)式の $\Gamma(\mathbf{k})$ に(1.1.37)式を代入して有効質量近似を用いると、

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} 0 & \gamma(-\delta k_x - i \delta k_y) \\ \gamma(-\delta k_x + i \delta k_y) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \\ &= i\gamma \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \\ &= \varepsilon(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.1.38)$$

よって、ディラック点近傍の電子状態は、K 点および K' 点について、 $\Psi_A^K(\mathbf{r})$, $\Psi_B^K(\mathbf{r})$, $\Psi_A^{K'}(\mathbf{r})$, $\Psi_B^{K'}(\mathbf{r})$ の 4 成分の寄与があるので、これらをまとめて書くと、

$$\begin{aligned}
& -i\gamma \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \\
& = \varepsilon(\mathbf{k}) \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.1.39}$$

この式は、スピン量子数 1/2 の自由粒子に対するディラック方程式において、

$$[\Psi_A^K(\mathbf{r}), \Psi_B^K(\mathbf{r}), \Psi_A^{K'}(\mathbf{r}), \Psi_B^{K'}(\mathbf{r})] = [u_1, u_2, u_3, u_4] \tag{1.1.40}$$

とした場合に得られる質量 $m = 0$ 、光速 $c = \frac{\gamma}{\hbar} = \frac{\sqrt{3}\beta a}{2\hbar}$ とおいたものと同じ形となっている。

グラフェンのディラック点近傍でのバンド分散は $\varepsilon(\mathbf{k}) = \alpha \pm \beta|\Gamma(\mathbf{k})|$ で、エネルギーの原点をディラック点から測っているため、 $\alpha = 0$ 、 $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \delta\mathbf{k}$ として、(1.1.33)式より

$$\begin{aligned}
\beta|\Gamma(\mathbf{k})| &= |\gamma(-\delta k_x - i\delta k_y)| \\
&= |\gamma\delta k|
\end{aligned} \tag{1.1.41}$$

なので、この分散関係から求まる電子の群速度 v_g は、

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\delta\mathbf{k})}{\partial \delta\mathbf{k}} = \frac{\gamma}{\hbar} \tag{1.1.42}$$

となる。よって、(1.1.39)式で求めたグラフェンのディラック点近傍の電子状態を記述する方程式は、光速 c を群速度 v_g に置き換えた場合の質量 $m = 0$ の粒子に対するディラック方程式と同じになる。

1.1.4 グラフェンの電子状態密度

グラフェンは2次元系なので、電子状態は $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ の関数として記述される。ディラックコーン近傍のエネルギー E の等エネルギー面は半径 $k = |\mathbf{k}|$ の円になる。この等エネルギー面の面積は πk^2 である。また、この2次元逆格子空間内の逆格子点は周期境界条件により、 k_x 方向、 k_y 方向に $2\pi/L$ (L はサンプルのサイズ)間隔で存在しているので、この等エネルギー面に含まれる状態数は、スピンおよびK点とK'点にディラックコーンがあることを考慮して、

$$N = 2 \times 2 \times \frac{\pi k^2}{(2\pi/L)^2} = \frac{k^2}{\pi} L^2 \quad (1.1.43)$$

となる。したがって、グラフェンの電子密度 n は、

$$n = \frac{N}{L^2} = \frac{k^2}{\pi} \quad (1.1.44)$$

である。エネルギー分散関係より、 $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar v_g k$ なので、

$$n = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\varepsilon}{\hbar v_g} \right)^2 \quad (1.1.45)$$

である。この電子密度 n より、電子状態密度 D は、

$$D(\varepsilon) = \frac{\partial n}{\partial \varepsilon} = \frac{2\varepsilon}{\pi(\hbar v_g)^2} \propto \varepsilon \quad (1.1.46)$$

となり、エネルギー ε に比例する。

1.1.5 グラフェンのベリ一位相

まず K 点まわりのディラック方程式の解を求める。 K 点周りのディラック方程式は、

$$-i\hbar v_g \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} \quad (1.1.47)$$

となる。上式は、自由に運動する電子に対するディラック方程式なので、平面波に擬スピ°ンに対応する 2 列の関数をかけた

$$\begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix}, \mathbf{k} = (k_x, k_y), \mathbf{r} = (x, y) \quad (1.1.48)$$

という形の解を求めるのと同じことである。(1.1.48)式を(1.1.47)に代入して整理すると、

$$\begin{pmatrix} -\varepsilon & \hbar v_g(k_x - ik_y) \\ \hbar v_g(k_x + ik_y) & -\varepsilon \end{pmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0 \quad (1.1.49)$$

よって、

$$\varepsilon^2 - \hbar^2 v_g^2 (k_x^2 + k_y^2) = 0 \quad (1.1.50)$$

となり、 K 点周りのディラック方程式に対する波動関数の固有エネルギーは、

$$\varepsilon = \pm \hbar v_g |\mathbf{k}| \quad (1.1.51)$$

となる。

これに対応する擬スピ°ンの固有関数は、固有エネルギーの式の符号が+のときは式(1.1.49)より、

$$-\varepsilon u + \hbar v_g(k_x - ik_y)v = 0 \quad (1.1.52)$$

$\varepsilon = +\hbar v_g |\mathbf{k}|$ なので、

$$-\hbar v_g |\mathbf{k}|u + \hbar v_g (k_x - ik_y)v = 0 \quad (1.1.53)$$

よって、

$$u = \frac{k_x - ik_y}{|\mathbf{k}|} v = e^{-i\theta(\mathbf{k})} v \quad (1.1.54)$$

であり、 $\begin{bmatrix} e^{-i\theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{bmatrix}$ という形をしているので、これを規格化して $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix}$ と書ける。

同様に、固有エネルギーが－のときは、

$$\hbar v_g |\mathbf{k}|u + \hbar v_g (k_x - ik_y)v = 0 \quad (1.1.55)$$

であり、

$$u = -\frac{k_x - ik_y}{|\mathbf{k}|} v = e^{-i\theta(\mathbf{k})} v \quad (1.1.56)$$

なので、擬スピンは、 $\begin{bmatrix} -e^{-i\theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{bmatrix}$ という形であり、規格化して、 $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 \\ e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix}$ となる。

以上により求めた $\mathbf{K}$ 点間周りの波動関数を使い $\mathbf{K}$ 点周りを一周する経路について、ベリー一位相を求める。いま、ディラック点の上または下のエネルギー分散に対応する波動関数をまとめて $\pm$ で表すと、

$$\begin{bmatrix} \Psi_A^K(\mathbf{r}) \\ \Psi_B^K(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \pm 1 \\ e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \chi_{\pm}(\mathbf{k}) \quad (1.1.57)$$

となる。ベリー一位相 γ は、

$$\begin{aligned}
\gamma &= \oint d\mathbf{k} i \langle \chi_{\pm}(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | \chi_{\pm}(\mathbf{k}) \rangle \\
&= \oint d\mathbf{k} i \begin{bmatrix} \frac{\pm 1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \nabla_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} \frac{\pm 1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \\
&= \oint d\mathbf{k} i \begin{bmatrix} \frac{\pm 1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} i (\nabla_{\mathbf{k}} \theta(\mathbf{k})) e^{i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \quad (1.1.58) \\
&= \oint d\mathbf{k} i \frac{1}{2} i \nabla_{\mathbf{k}} \theta(\mathbf{k}) \\
&= -\frac{1}{2} \oint d\theta(\mathbf{k}) \\
&= -\frac{1}{2} \times 2\pi = -\pi
\end{aligned}$$

である。同様に、 $\mathbf{K}'$ 点周りについても計算すると、ベリー位相は π になる。

以上の計算より、グラフェンでベリー位相 π が現れるのは、その低エネルギー励起スペクトルが $\mathbf{K}$ 点、 $\mathbf{K}'$ 点近傍において擬スピンの自由度 $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ が本質的な自由度となっている。

また、グラフェンはこのベリー位相 π をもつことに起因して反弱局在効果が現れる。この効果により、グラフェンの電気伝導性は非常に大きくなる。

1.1.6 グラフェンの弱局在

電気伝導測定を行う際、サンプル中には不純物などの存在のために伝導電子は散乱される。ドルーデモデルにより電子の緩和時間を τ とすると、そのコンダクタンスは、

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.1.59)$$

と書ける。これは3次元の場合であるが、グラフェンのように2次元の場合は式(1)の n を2次元の密度にすれば成り立つ。ここで、 e^2/h は Ω^{-1} の次元をもつので、 d 次元のコンダクタンス σ は以下のように書ける。

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} g L^{2-d} \quad (1.1.60)$$

ここで、 g は無次元化したコンダクタンス、 L は試料のサイズである。試料のサイズ（1辺の長さ）を L_1 から $L_2 = \nu L_1$ と大きくすると、無次元化したコンダクタンスは、 g_1 から g_2 へ変化する。但し、 g_2 の値は元々の g_1 とサイズ変化の倍率 ν で決まるはずなので、

$$\frac{g_2}{g_1} = f(g_1, \nu) \quad (1.1.61)$$

式(1.1.61)の $\log$ をとって、 $\log \nu$ でわり、 $\nu \rightarrow 1$ の極限をとると、

$$\begin{aligned} \lim_{\nu \rightarrow 1} \frac{\log(g_2/g_1)}{\log \nu} &= \lim_{L_2 \rightarrow L_1} \frac{\log g_2 - \log g_1}{\log L_2 - \log L_1} \\ &= \left. \frac{d \log g}{d \log L} \right|_{L=L_1} \end{aligned} \quad (1.1.62)$$

これは g_1 のみの決まる関数のはずなので、添え字を取ると、

$$\frac{d \log g}{d \log L} = \beta(g) \quad (1.1.63)$$

となりスケーリングの式を得る。この式は、一般化されたコンダクタンス g は、試料サイズ L を変えると変わることの意味しており、試料の端から端まで受ける散乱の回数が L に伴っ

て変わることを示している。しかしながら、経験的には試料のサイズが変わってもコンダクタンスは不変である。これは、通常我々が扱う試料サイズ L は散乱体の分布によって決まる局在長 ξ よりも十分短いためである。つまり、 $L \ll \xi$ のため、そのように見えているのである。この ξ に対する L のサイズに対する効果について、 $L \ll \xi$ では、経験的に σ は一定である。すなわち、式(1.1.60)において、 $g \propto L^{d-2}$ と考えられるので、

$$\beta(g) = \frac{d \log g}{d \log L} = d - 2 \quad (1.1.64)$$

を得る。つまり、この場合コンダクタンスが非常に大きく $g \rightarrow \infty$ である。

一方、試料サイズが局在長より十分大きい $L \gg \xi$ では、コンダクタンス g はサイズとともに減少し、 $g \rightarrow 0$ へ漸近していくと考えられる。これは、散乱によって電子の波動関数が局在長 ξ により減衰していくためであり、波動関数の自乗により与えられる物理量 g は $g \propto e^{-2\xi}$ を式(1.1.63)に代入して、

$$\beta(g) = \log(g) + \text{const.} \quad (1.1.65)$$

となる。

関数 $\beta(g)$ は g の連続関数なので、 g が ∞ と 0 の間を式(1.1.64), (1.1.65)をスムーズに繋ぐような変化を示すと考えられる。1次元($d = 1$), 2次元($d = 2$), では全領域で $\beta < 0$ になる。これは、式(1.1.63)から $L \rightarrow \infty$ では1次元、2次元系では必ず g は減少し、電子はすべて局在状態となる。 L は電子の局在長 ξ との比較における相対的な大きさであるため、有限の大きさの系であっても低温下で ξ が小さくなれば、電子は金属的な振る舞いから局在による絶縁体的な挙動へと移り変わっていくアンダーソン局在と呼ばれる現象が現れる。

アンダーソン局在について、不純物などによりポテンシャルの乱れがあまり大きくない領域(g が比較的大きい領域)である。 $g \rightarrow \infty$ では式(1.1.65)のように、 $\beta(g) = d - 2$ であるが、 g が比較的大きい領域では、 $\beta(g)$ を $1/g$ で展開することによって、 $g \rightarrow \infty$ の $\beta(g) = d - 2$ に対する補正項を $1/g$ の1次のオーダーで、

$$\beta(g) = d - 2 - \frac{\alpha}{g} + o\left(\left(\frac{1}{g}\right)^2\right) \quad (1.1.66)$$

と表すことができる。

式(1.1.66)について、グラフェンの場合について述べる。 $d = 2$ とおき、これを式(1.1.63)に代入して、 $L = L_0$ で $g = g_0$ の境界条件のもとで、これを解くと、

$$g(L) = g_0 - \alpha \log \frac{L}{L_0} \quad (1.1.67)$$

となる。よって、式(1.1.60)で与えられた 2 次元のコンダクタンス σ_{2D} は、

$$\sigma_{2D} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} g L^{2-d} \Big|_{d=2} = \frac{e^2}{2\pi\hbar} g \quad (1.1.68)$$

と書けて、

$$\sigma_{2D}(L) = \sigma_0 - \tilde{\alpha} \log \frac{L}{L_0} \quad (1.1.69)$$

となる。式(1.1.69)は 2 次元のコンダクタンスであり、初等的なドルーデモデルに対して、散乱による電子の局在効果は補正項として効いてくる。このように、電子の局在効果をドルーデモデルに対する補正として取り扱う場合のことを弱局在といい、この局在効果は単なる電子散乱によるものではなく、散乱に伴う電子の波動関数の干渉効果が関わっている。

次にこの干渉効果について説明する。図 1.6 は試料中に×で示された不純物等の散乱中心がランダムに分布しており、電子はこれらに散乱されながら運動する。図 1.6(a)は A 地点から出発した電子が散乱を繰り返して B 地点に到達する 2 つの経路を示す。また、図 1.6(b)では A 地点から出発した電子が散乱を繰り返して再び A 地点に戻る経路を示している。

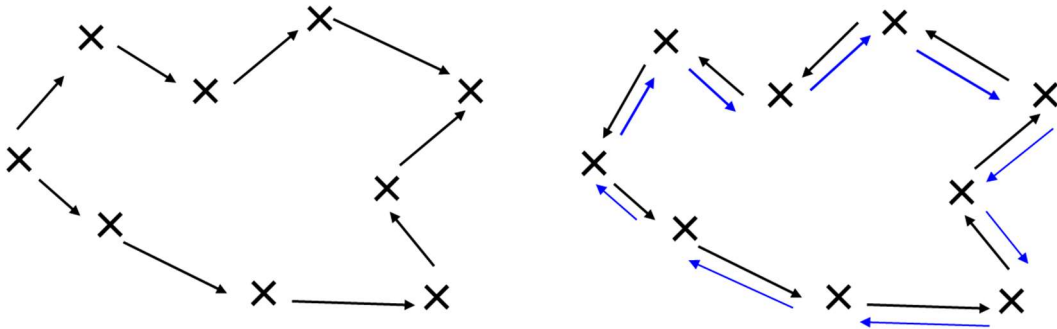


Figure 1.6 Scattering center of impurity

この場合、経路を右回りで辿っても、左回りで辿っても A 地点に辿りつけるものとする。また、これらの経路をたどる際には経路に応じて位相が変化していくものとする。すると、図 1.6(b)で上側の経路をたどって B 地点に到達した電子は B 地点において、 $\Psi_B^1 = \Psi_A e^{i\theta_1}$ のような波動関数をもつ。一方下側の経路をたどって B 地点に到達した電子は $\Psi_B^2 = \Psi_A e^{i\theta_2}$ の波動関数をもつ。B 地点ではこの 2 つの波動関数の重ね合せ $\Psi_B = \Psi_B^1 + \Psi_B^2$ となるため、この場合の電子の存在確率は、

$$\begin{aligned} \langle \Psi_B | \Psi_B \rangle &= |\Psi_B^1|^2 + |\Psi_B^2|^2 + 2|\Psi_A|^2 \cos(\theta_2 - \theta_1) \\ &= |\Psi_B^1|^2 + |\Psi_B^2|^2 + 2|\Psi_A|^2 \cos(\Delta\theta) \end{aligned} \quad (1.1.70)$$

となる。A→B に至る経路は実際には無数にあるので、2 つの異なる経路を通った電子同士の間量子干渉における位相差 $\Delta\theta$ は、経路ごとにさまざまな値を取る。これらは結果的に互いに打ち消し合い、量子干渉光は消える。

しかし、図 1.6(b)にあるように A 地点から出発し A 地点に戻る場合は、同じ経路を右回りに辿る経路と左回りに辿る経路が存在する。この系が時間反転対称性をもてば、右回りと左回りの経路は時間反転に対して全く同じ結果をもつので、位相差 $\Delta\theta = 0$ となる。したがって、A 地点出発してもとに戻る経路では常に量子干渉項の位相差 $\Delta\theta$ はゼロとなり、これを A 地点から出発して A 地点に再び戻ってくる無数の経路について足しあげても、干渉項はキャンセルせずに残ることになる。これは、量子干渉により、散乱を繰り返して原点に再び戻る確率すなわち電子が局在する確率が大きくなることを意味する。量子力学的な干渉を考えずに、電子が単にランダムに散乱して拡散するようすはランダムウォークモデルとして知られている。したがって、形が時間反転対称性をもつ場合は、量子干渉による電子の局在は古典的なランダムウォークに対応するコンダクタンス σ_0 に対して、負の量子補正項を与える。これは、電子が局在し電流が流れにくくなることを意味している。

以上の議論は時間反転対称性を考慮した散乱の場合であるが、グラフェンにおいては擬スピンについても考慮する必要がある。グラフェンの電子状態における A、B の副格子は、擬スピンと考えることが出来、経路をたどって一周まわり元に戻るときには、波動関数にベリ一位相 π がついてくる。この π 位相がずれることから、グラフェンの場合は、上記とは異なり波動関数は弱め合うように干渉する。したがって、局在効果は抑制され反局在効果が現れる。これは、コンダクタンス σ_0 に対して正の補正項を与える、つまり電子が流れやすくなる。

1.2 2層グラフェンの構造および電子状態

1.2.1 2層グラフェンの電子状態

AB 積層の 2 層グラフェンの電子状態をタイトバインディングで求める。図 1.7 のように AB 積層した 2 層グラフェンの構造は、上側のグラフェンにおいて $\tilde{A}$, $\tilde{B}$ 副格子、下側のグラフェンにおいて A , B 副格子で構成されているとする。上側の $\tilde{A}$ サイトの原子が下側の B サイト原子の真上になり、上側の $\tilde{B}$ サイトの原子は下側のハニカムの中央に位置しているため、その下には原子が無い状態になっている。よって、2 層グラフェンのユニットセルは正六角形になり、その中に 4 個の原子が含まれている。

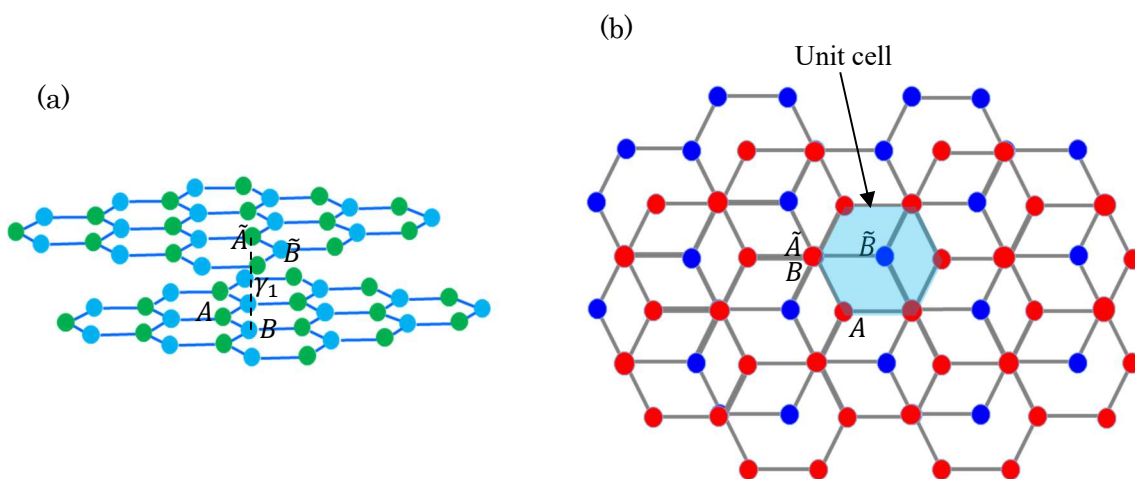


Figure 1.7 Structure of AB-stacked bilayer graphene: (a) side view (b) top view

そのため、タイトバインディングの計算を行うには下式のように 4 成分の波動関数を用いる。

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = & C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ & + C_{\tilde{A}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{A}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{A}}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) + C_{\tilde{B}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{B}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{B}}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}})\end{aligned}\tag{1.2.1}$$

$\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_{\tilde{A}}, \mathbf{R}_{\tilde{B}}$ は、それぞれ A サイト、B サイト、 $\tilde{A}$ サイトおよび $\tilde{B}$ サイトにいる炭素原子の位置を示している。また、 $e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A}, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B}, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{A}}}, e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{B}}}$ は、この波動関数がブロッホの定理を満たすために現れる。この波動関数は、シュレディンガー方程式、

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon(\mathbf{k})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\tag{1.2.2}$$

を満たすので、(1.2.2)式に(1.2.1)式を代入して、

$$\begin{aligned}& C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ & + C_{\tilde{A}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{A}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{A}}} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) + C_{\tilde{B}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{B}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{B}}} H\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}}) \\ & = C_A \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_A} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) + C_B \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_B} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \\ & + C_{\tilde{A}} \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{A}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{A}}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) + C_{\tilde{B}} \varepsilon(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{B}}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_{\tilde{B}}} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}})\end{aligned}\tag{1.2.3}$$

(1.2.3)式の左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA})$ をかけて、

$$\begin{aligned}
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \psi_k(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A \sum_{\mathbf{R}_A} e^{ik\mathbf{R}_A} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle \\
&+ C_B \sum_{\mathbf{R}_B} e^{ik\mathbf{R}_B} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \\
&+ C_{\tilde{A}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{A}}} e^{ik\mathbf{R}_{\tilde{A}}} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) \rangle \\
&+ C_{\tilde{B}} \sum_{\mathbf{R}_{\tilde{B}}} e^{ik\mathbf{R}_{\tilde{B}}} \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}}) \rangle
\end{aligned} \tag{1.2.4}$$

上下のグラフェンの層内において、以下のような重なり積分が現れるので、

$$\begin{aligned}
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle = \alpha \delta_{A,AA} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle = \alpha' \delta_{B,BB} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle = \beta \quad \text{AA と B が最近接} \\
& \quad = 0 \quad \text{それ以外} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle = \beta \quad \text{BB と A が最近接} \\
& \quad = 0 \quad \text{それ以外} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \rangle = \delta_{1,2} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}\tilde{A}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) \rangle = \alpha \delta_{\tilde{A},\tilde{A}\tilde{A}} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}\tilde{B}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}}) \rangle = \alpha' \delta_{\tilde{B},\tilde{B}\tilde{B}} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}\tilde{A}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}}) \rangle = \beta \quad \tilde{A}\tilde{A} \text{ と } \tilde{B} \text{ が最近接} \\
& \quad = 0 \quad \text{それ以外} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}\tilde{B}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) \rangle = \beta \quad \tilde{B}\tilde{B} \text{ と } \tilde{A} \text{ が最近接} \\
& \quad = 0 \quad \text{それ以外} \\
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{2}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{1}}) \rangle = \delta_{\tilde{1},\tilde{2}}
\end{aligned} \tag{1.2.5}$$

よって、(1.2.4)式は、

$$\begin{aligned}
& \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{AA}) \alpha \\
&+ C_B \{ \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_1)) \beta + \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_2)) \beta \\
&\quad + \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_{AA} + \mathbf{t}_3)) \beta \} \\
&= C_A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{AA}) \alpha + C_B \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{AA}) \Gamma(\mathbf{k}) \beta \\
&= \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{AA}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle \\
&= C_A \varepsilon(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{AA})
\end{aligned} \tag{1.2.6}$$

となる。

よって、

$$C_A(\alpha - \varepsilon(\mathbf{k})) + C_B \Gamma(\mathbf{k}) \beta = 0 \tag{1.2.7}$$

ここで、

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_1) + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_2) + \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}_3) \tag{1.2.8}$$

とした。同様に、

(1.2.3)式の左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB})$ をかけて、 $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{BB}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$ を計算すると、

$$C_A \Gamma^*(\mathbf{k}) \beta + C_B (\alpha' - \varepsilon(\mathbf{k})) = 0 \tag{1.2.9}$$

となる。さらに、同様にして(1.2.3)式の左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}\tilde{A}})$ をかけて $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}\tilde{A}}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}\tilde{A}}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$ を計算し、

左から $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}\tilde{B}})$ をかけて $\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}\tilde{B}}) | H | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{B}\tilde{B}}) | \varepsilon(\mathbf{k}) | \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle$ を計算すると、

$$C_{\tilde{A}}(\alpha - \varepsilon(\mathbf{k})) + C_{\tilde{B}} \Gamma(\mathbf{k}) \beta = 0 \tag{1.2.10}$$

および、

$$C_{\tilde{A}} \Gamma^*(\mathbf{k}) \beta + C_{\tilde{B}} (\alpha' - \varepsilon(\mathbf{k})) = 0 \tag{1.2.11}$$

となる。

(1.2.7), (1.2.9), (1.2.10), (1.2.11)式より、 $C_A, C_B, C_{\tilde{A}}, C_{\tilde{B}} \neq 0$ のとき、

$$\det \begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k})\beta \\ \Gamma^*(\mathbf{k})\beta & \alpha' - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} = 0 \quad (1.2.12)$$

となり、解くべき方程式は単層グラフェンのときと同じになる。
ここで、

$$\Gamma(\mathbf{k}) = \exp(i \mathbf{k} \mathbf{t}_1) + \exp(i \mathbf{k} \mathbf{t}_2) + \exp(i \mathbf{k} \mathbf{t}_3) \quad (1.2.13)$$

とにおいて、最近接原子を結ぶベクトル $\mathbf{t}_1$, $\mathbf{t}_2$, $\mathbf{t}_3$ について、

$$\begin{aligned} \mathbf{t}_1 &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \\ \mathbf{t}_2 &= \frac{a}{\sqrt{3}} (0, 1) \\ \mathbf{t}_3 &= \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.2.14)$$

なので、

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{k}) &= \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \\ &\quad + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} k_x - \frac{1}{2} k_y \right) \right\} \\ &= \exp \left\{ i \left(\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} + \exp \left\{ i \frac{a}{\sqrt{3}} k_y \right\} \\ &\quad + \exp \left\{ i \left(-\frac{a}{2} k_x - \frac{a}{2\sqrt{3}} k_y \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.2.15)$$

となる。2層グラフェンの場合、上下のグラフェンの層間において上側の $\tilde{A}$ サイト原子と下側の B サイト原子における以下の重なり積分が加わるので、

$$\langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{A}}) | H | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle = \gamma_1 \delta_{\tilde{A}B} \quad (1.2.16)$$

エネルギー固有値は、

$$\begin{bmatrix} \alpha - \varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k})\beta & 0 & 0 \\ \Gamma^*(\mathbf{k})\beta & \alpha' - \varepsilon(\mathbf{k}) & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1^* & \alpha - \varepsilon(\mathbf{k}) & \Gamma(\mathbf{k})\beta \\ 0 & 0 & \Gamma^*(\mathbf{k})\beta & \alpha' - \varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_{\bar{A}} \\ C_{\bar{B}} \end{bmatrix} = 0 \quad (1.2.17)$$

ここで、エネルギー α を基準に測るとすると、 $\alpha = 0$ であり、また低エネルギースペクトルは単層グラフェンのK点、K'点

$$\bar{K}: (k_x = \frac{4\pi}{3a}, k_y = 0) \quad (1.2.18)$$

$$\bar{K}: (k_x = -\frac{4\pi}{3a}, k_y = 0) \quad (1.2.19)$$

で発生するので、K点から測ったベクトル $\mathbf{k}$ ベクトルを $(\delta k_x, \delta k_y)$ として、(1.2.17)式はK点まわりでは、

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon(\mathbf{k}) & \gamma(\delta k_x - i\delta k_y) & 0 & 0 \\ \gamma(\delta k_x + i\delta k_y) & -\varepsilon(\mathbf{k}) & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1^* & -\varepsilon(\mathbf{k}) & \gamma(\delta k_x - i\delta k_y) \\ 0 & 0 & \gamma(\delta k_x + i\delta k_y) & -\varepsilon(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_{\bar{A}} \\ C_{\bar{B}} \end{bmatrix} = 0 \quad (1.2.20)$$

ここで、 $\gamma = \frac{\sqrt{3}}{2}\beta a$ であり、 a は格子定数である。(1.2.20)式を簡単にするため、以下のようにおく。

$$\begin{aligned} \pi^\dagger &\equiv \gamma(\delta k_x - i\delta k_y) \\ \pi &\equiv \gamma(\delta k_x + i\delta k_y) \\ \pi^\dagger \pi &= \gamma^2 \{(\delta k_x)^2 + (\delta k_y)^2\} \equiv \gamma^2 (\delta k)^2 \end{aligned} \quad (1.2.21)$$

とおくと、

$$\begin{aligned}
& \begin{vmatrix} -\varepsilon & \pi^\dagger & 0 & 0 \\ \pi & -\varepsilon & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1^* & -\varepsilon & \pi^\dagger \\ 0 & 0 & \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} = -\varepsilon \begin{vmatrix} -\varepsilon & \gamma_1 & 0 \\ \gamma_1^* & -\varepsilon & \pi^\dagger \\ 0 & \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} - \pi \begin{vmatrix} \pi^\dagger & 0 & 0 \\ \gamma_1^* & -\varepsilon & \pi^\dagger \\ 0 & \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} \\
& = (-\varepsilon)^2 \begin{vmatrix} -\varepsilon & \pi^\dagger \\ \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} + \varepsilon \gamma_1^* \begin{vmatrix} \gamma_1 & 0 \\ \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} - \pi \pi^\dagger \begin{vmatrix} -\varepsilon & \pi^\dagger \\ \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} + \pi \gamma_1^* \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ \pi & -\varepsilon \end{vmatrix} \\
& = \varepsilon^2 (\varepsilon^2 - \pi^\dagger \pi) + \varepsilon \gamma_1^* (-\gamma_1 \varepsilon) - \pi \pi^\dagger (\varepsilon^2 - \pi^\dagger \pi) \\
& = (\varepsilon^2 - \pi^\dagger \pi)^2 - \varepsilon^2 \gamma_1^2 \\
& = (\varepsilon^2 - \gamma^2 (\delta k)^2)^2 - \varepsilon^2 \gamma_1^2 \\
& = (\varepsilon^2 + \varepsilon \gamma_1 - \gamma^2 (\delta k)^2)(\varepsilon^2 - \varepsilon \gamma_1 - \gamma^2 (\delta k)^2) \\
& = 0
\end{aligned} \tag{1.2.22}$$

これを解くと、

$$\begin{aligned}
\varepsilon &= \begin{cases} \frac{-\gamma_1 \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 4\gamma^2 (\delta k)^2}}{2} \\ \frac{\gamma_1 \pm \sqrt{\gamma_1^2 + 4\gamma^2 (\delta k)^2}}{2} \end{cases} \\
&= \pm \frac{\gamma_1}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma_1}{2}\right)^2 + \gamma^2 (\delta k)^2}
\end{aligned} \tag{1.2.23}$$

となる。

2層グラフェンの電子構造は層間相互作用の影響により単層グラフェンとは大きく異なっている。隣接した2層の上下に並んだ最近接炭素原子における p_z 軌道間の共鳴積分は γ_1 で表され、実際の値はおよそ 0.4eV 程度である[8]。層間相互作用として、この γ_1 を取り入れたタイトバインディングモデルを用いて得られた2層グラフェンのバンド構造は、図 1.9 のようになる。

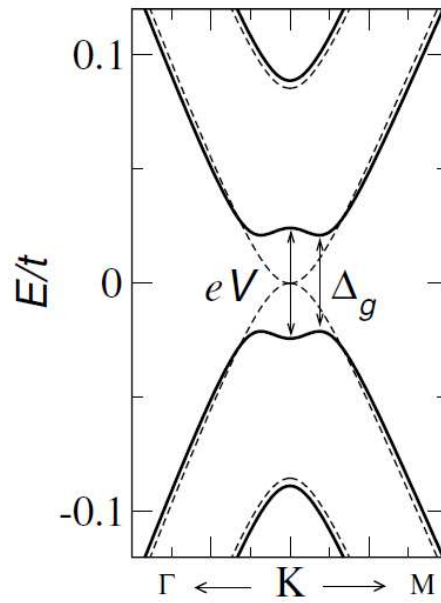


Figure 1.8 Energy dispersion of bilayer graphene [8]

電子とホールで一組ずつ計 4 本のバンドからなり、そのうちの一組は、単層の電子構造と同様に K 点で価電子バンドと伝導バンドが接している。また、もう一組は K 点において、それぞれ γ_1 のエネルギー分だけ離れた位置にバンドの頂点と底が現れる。したがって、全体として K 点に関して対称な電子構造をもつが、いずれも波数の 2 乗に比例するバンドとなっている。つまり、2 層グラフェンの電子構造はゼロギャップ半導体ではあるものの、線形なバンド分散は失われている。

1.2.2 K 点近傍の電子の有効質量

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial (\delta k)^2} = \pm \gamma^2 \left\{ \left(\frac{\gamma_1}{2} \right)^2 + \gamma^2 (\delta k)^2 \right\}^{-1/2} \\ \mp \gamma^4 (\delta k)^4 \left\{ \left(\frac{\gamma_1}{2} \right)^2 + \gamma^2 (\delta k)^2 \right\}^{-3/2} \end{aligned} \quad (1.2.24)$$

より、 $\delta k \rightarrow 0$ で、

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial (\delta k)^2} = \pm \frac{2\gamma^2}{\hbar^2 \gamma_1} \quad (1.2.25)$$

よって、

$$m^* = \pm \frac{\hbar^2 \gamma_1}{2\gamma^2} \quad (1.2.26)$$

である。

2 層グラフェンのバンド分散関係は、層間相互作用がない場合にはそれぞれディラック点で 2 本の直線が交差した線形分散をもった上下 2 枚のグラフェンが、層間相互作用によって K 点で $\pm \gamma_1$ で分割したバンドと層間相互作用を感じずに基本的には単層グラフェンのように K 点で交差するバンドで出来ているように見ることが出来る。この見方によれば、分割したバンドは AB 積層した 2 層グラフェンのユニットセル中で上下重なっている $\tilde{A}$ 原子と B 原子の軌道から構成されていて、一方 K 点において重なっている低エネルギーの 2 本のバンドは、上下で重なっていない A 原子と $\tilde{B}$ 原子の軌道で構成されているとみなすことが出来る。したがって、2 層グラフェンの低エネルギー励起を記述するモデルとして、 A 原子と $\tilde{B}$ 原子の軌道に基づいて、2 行 2 列のものを扱うのが便利である。

具体的に K 点における有効質量が $m^* = \pm \frac{\hbar^2 \gamma_1}{2\gamma^2}$ であることから、エネルギーは、

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\hbar^2 (\delta k)^2}{2m^*} \\ &= \frac{\hbar^2 (\delta k_x - i\delta k_y)^2 (\delta k_x + i\delta k_y)^2}{2m^*} \\ &= \frac{(\delta p_x - i\delta p_y)^2 (\delta p_x + i\delta p_y)^2}{2m^*} \end{aligned} \quad (1.2.27)$$

となる。このときのハミルトニアンは、

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2m^*} \begin{bmatrix} 0 & (\delta p_x - i\delta p_y)^2 \\ (\delta p_x + i\delta p_y)^2 & 0 \end{bmatrix} \\
&= \frac{\gamma^2}{\hbar^2 \gamma_1} \begin{bmatrix} 0 & \hbar^2 (\delta k_x - i\delta k_y)^2 \\ \hbar^2 (\delta k_x + i\delta k_y)^2 & 0 \end{bmatrix} \\
&= \frac{1}{\gamma_1} \begin{bmatrix} 0 & \gamma^2 (\delta k_x - i\delta k_y)^2 \\ \gamma^2 (\delta k_x + i\delta k_y)^2 & 0 \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} 0 & \gamma (\delta k_x - i\delta k_y)^2 \frac{1}{\gamma_1} \gamma (\delta k_x - i\delta k_y)^2 \\ \gamma (\delta k_x + i\delta k_y)^2 \frac{1}{\gamma_1} \gamma (\delta k_x + i\delta k_y)^2 & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{1.2.28}$$

となる。

(1.2.28)式にけるゼロでない要素は、 $\tilde{B} \rightarrow A$ および $A \rightarrow \tilde{B}$ 間の行列要素に対応している。上側の $\tilde{B}$ から下側の A に移るためには、 $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A} \rightarrow B \rightarrow A$ の経路をたどる必要がある。一方同じ層内における $B \rightarrow A$ サイト間の飛び移りは、 $\gamma(\delta k_x - i\delta k_y)$ の要素をハミルトニアンに導入するため、この経路では $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ に対応した $\gamma(\delta k_x - i\delta k_y)$ 、次に $\tilde{A} \rightarrow B$ に対応した $1/\gamma_1$ 、最後に $B \rightarrow A$ に対応した $\gamma(\delta k_x - i\delta k_y)$ が左から順にかかり、その結果 $\tilde{B} \rightarrow A$ 間の行列要素に対応する要素について、

$$\gamma(\delta k_x - i\delta k_y) \frac{1}{\gamma_1} \gamma(\delta k_x - i\delta k_y) \tag{1.2.29}$$

が現れたと解釈することができる。同様に、 $A \rightarrow \tilde{B}$ 間では、 $A \rightarrow B$ に対応した $\gamma(\delta k_x + i\delta k_y)$ 、 $B \rightarrow \tilde{A}$ に対応した $1/\gamma_1$ 、最後に $\tilde{A} \rightarrow \tilde{B}$ に対応した $\gamma(\delta k_x + i\delta k_y)$ が順にかかり、

$$\gamma(\delta k_x + i\delta k_y) \frac{1}{\gamma_1} \gamma(\delta k_x + i\delta k_y) \tag{1.2.30}$$

が現れたと考えることができる。

1.2.3 2層グラフェンのK点まわりのベリ一位相

まず、(1.2.28)式の有効ハミルトニアン固有解を求める。(1.2.28)式で以下のようにおくと、

$$\begin{aligned}\delta k_x &\rightarrow \frac{\partial}{\partial x} = \partial_x \\ \delta k_y &\rightarrow \frac{\partial}{\partial y} = \partial_y\end{aligned}\tag{1.2.31}$$

解くべき方程式は、

$$\frac{\gamma^2}{\gamma_1} \begin{bmatrix} 0 & (\partial_x - i\partial_y)^2 \\ (\partial_x + i\partial_y)^2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{bmatrix}\tag{1.2.32}$$

自由に運動する電子に対するディラック方程式なので、上式は平面波解に擬スピンに対応する2列の関数をかけた以下の式についての解を求めればよいので、

$$\begin{bmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{bmatrix} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix}, \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y), \mathbf{r} = (x, y)\tag{1.2.33}$$

(1.2.33)式を(1.2.32)式に代入して整理すると、

$$\begin{bmatrix} -\varepsilon & \frac{\gamma^2}{\gamma_1} (ik_x + k_y)^2 \\ \frac{\gamma^2}{\gamma_1} (ik_x + k_y)^2 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = 0\tag{1.2.34}$$

よって、

$$\varepsilon^2 - \left(\frac{\gamma^2}{\gamma_1}\right)^2 (k_x^2 + k_y^2)^2 = 0\tag{1.2.35}$$

より、エネルギー固有値は、

$$\varepsilon = \pm \left(\frac{\gamma^2}{\gamma_1}\right) (k_x^2 + k_y^2) = \pm \frac{1}{2m^*} p^2\tag{1.2.36}$$

となる。これに対応する固有ベクトルはエネルギーの符号が正のときは、

$$-\left(\frac{\gamma^2}{\gamma_1}\right) (k_x^2 + k_y^2)u + \left(\frac{\gamma^2}{\gamma_1}\right) (ik_x^2 + k_y^2)v = 0 \quad (1.2.37)$$

より、

$$\begin{aligned} u &= \frac{(ik_x + k_y)^2}{k^2} v \\ &= -\left(\frac{k_x - ik_y}{k}\right)^2 v \\ &= -e^{-2i\theta(\mathbf{k})} v \end{aligned} \quad (1.2.38)$$

なので、 $\begin{bmatrix} -e^{-2i\theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{bmatrix}$ の形をしていて、これを規格化して $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -1 \\ e^{2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix}$ となる。

また、固有エネルギーが負の場合には、

$$\begin{aligned} u &= \left(\frac{k_x - ik_y}{k}\right)^2 v \\ &= e^{-2i\theta(\mathbf{k})} v \end{aligned} \quad (1.2.39)$$

なので、 $\begin{bmatrix} e^{-2i\theta(\mathbf{k})} \\ 1 \end{bmatrix}$ の形をしていて、これを規格化して $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 \\ e^{2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix}$ となる。

よって、以上をまとめると、2層グラフェンのK点まわりの波動関数は、

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}) \\ \Psi_B(\mathbf{r}) \end{bmatrix} &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \mp 1 \\ e^{2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \\ &= e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \chi_{\mp}(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (1.2.40)$$

となる。上式を用いて、K点まわりのベリー一位相 γ を求めると、

$$\begin{aligned} \gamma &= \oint d\mathbf{k} i \langle \chi_{\mp}(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | \chi_{\mp}(\mathbf{k}) \rangle \\ &= \oint d\mathbf{k} i \begin{bmatrix} \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \nabla_{\mathbf{k}} \begin{bmatrix} \frac{\mp 1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} e^{2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.2.41)$$

$$\begin{aligned}
&= \oint d\mathbf{k} i \begin{bmatrix} \pm 1 & 1 \\ \sqrt{2} & \sqrt{2} e^{-2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} i (\nabla_{\mathbf{k}} 2\theta(\mathbf{k})) e^{2i\theta(\mathbf{k})} \end{bmatrix} \\
&= \oint d\mathbf{k} i \frac{1}{2} i \nabla_{\mathbf{k}} 2\theta(\mathbf{k}) \\
&= - \oint d\theta(\mathbf{k}) \\
&= -2\pi
\end{aligned}$$

となる。同様に $\mathbf{K}'$ 点まわりのベリー一位相も 2π になる。

この結果より、2 層グラフェンの場合は、 $\mathbf{K}$ 点および $\mathbf{K}'$ 点まわりのベリー一位相が 2π であるため、反弱局在効果は現れない。また、エネルギー分散が単層グラフェンのように線形ではなく、有効質量 m^* による放物形になっている。そのため、2 層グラフェンでは単層グラフェンのように非常に大きなキャリア移動度を期待することはできない。

1.3 多層グラフェンの構造と電子状態

グラフェンは1枚の原子層であるため、2層や3層に重ねることができる。3種類の積層を図1.8に示した。

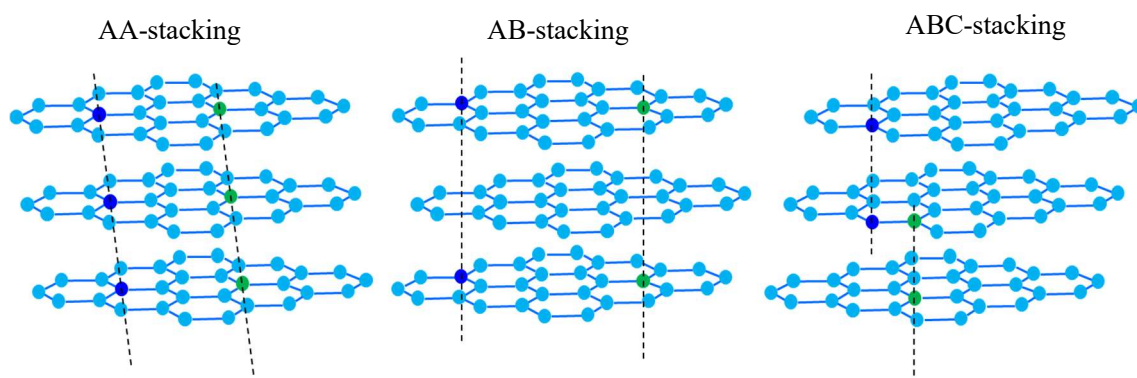


Figure 1.9 Stacking of graphene: (a) AA-stacking, (b) AB-stacking, (c) ABC-stacking

原子層の層間の長さは $3.35 \text{ \AA}$ で、面内の C-C ボンドの長さ $a_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$ に比べてはるかに大きい。したがって、層を剥がしたり、層をずらすことができる。

2層の場合、層を水平面において上方から見た場合6角形の模様が完全に重なる形をAA積層と呼ぶ。AA積層はエネルギー的に不安定であることが分かっている。安定な積層構造は、上の層の6角形の中心の真下に隣の層の原子が重なるように重なるAB積層構造である。グラフェンのユニットセルには、A、B2つの原子があるが、AB積層の場合には上の層のA原子の真下には下の層のA原子があり、B原子の真下は下の層の6角形の中心になる。3層以上になると、上の層のAB積層の2層の上に、3層目が1層目と同じ配列であるものも、やはりAB積層と呼ぶ。この場合A原子はz軸方向に一直列に並んでいる。B原子はz軸方向に2層ごとにとびとびに存在する。

3層目の6角形の中心が、2層目のA原子の下に来る場合もある。この場合には、2層目のB原子の下はB原子になる。この構造をABC積層と呼ぶ。ABC積層は(AとB)および(BとC)はAB積層である構造となっているが、AとCが同じ位置ではない構造である。この違いをラマン分光で測定したという報告があり、電子状態が層間の相互作用で比較的大きく変化することを利用してMバンド(1750 cm^{-1} 付近)の特定の光エネルギーに対するスペクトルの形状の違いやX線を用いた構造解析で判定する。この積層はAB積層とあまりエネルギー的に変わらないので、天然のグラファイトの中にも10%程度存在する。この

ABC 積層のグラファイトを Rhombohedral graphite と呼び、ABCBC...のように積層する。層の重なりかたがずれた構造を乱層 (turbostratic) 構造と呼ぶ。特に 2 層の場合、ある原子を中心に 2 層がある角度回転した、ねじれ構造の 2 層グラフェンを人工的につくることができる。ねじれ構造のユニットセルは、ナノチューブのように (n, m) で指定するユニットセルを定義できる。最近の研究によると、ねじれ構造によって電子状態が変調されることが提案されている。実際のグラフェンやグラファイトの結晶は多結晶であり、100 nm から $1\mu\text{m}$ の大きさの結晶が集まった形になっている。

次に、多層グラフェンのバンド分散について述べる。

3 層以上のグラフェンの電子構造については、これらの単層グラフェンと 2 層グラフェンの電子構造を用いて理解することができる。具体的には偶数 $(2M)$ 層グラフェンでは 2 層グラフェンと同様な構造のバンドが $4M$ 本現れ、奇数 $(2M+1)$ 層グラフェンでは、 $4M$ 本の 2 層型バンドに加えて 2 本の単層型バンド (計 $4M+2$ 本のバンド) が現れる。つまり、多層グラフェンの電子構造あるいはそれに付随する物理量は、各部分バンドそれぞれの寄与の単純な和として表され、これによって層数依存性を系統的に理解できる。以上の議論は波動関数として p_z 軌道のみを成分として考慮しており、ディラック点付近のみでこの近似が成り立つ。ディラック点を大きく離れると、 s 軌道の寄与が効いてくるようになり、これらの混成軌道をもとに波動関数を考える必要がある。一方、グラフェンの面外振動や基板の凹凸によってグラフェン上の原子が完全な平面から外れてきた場合も s 軌道、あるいは p_x, p_y 軌道の寄与が含まれていることになる。

1.4 ラマン分光法

1.4.1 ラマン散乱の基礎理論

任意の電磁波はマクスウェル方程式の周期解として平面波の重ね合わせで表すことができる。

$$E = E_0 \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}r)\} \quad (1.4.1)$$

$$H = H_0 \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}r)\} \quad (1.4.2)$$

ここで、 E および H は観測時間 t において観測位置 r に電磁波がつくる電場と磁場を示し、 E_0 および H_0 は振幅、 ω は角周波数、 $\mathbf{k}$ は波数ベクトルである。マクスウェル方程式より E および H は互いに独立ではなく、式(1.4.1)、(1.4.2)より、 $\mathbf{k}$ と E_0 を与えることにより一意に決定される。よって、以後 E のみを考慮する。また E_0 を振幅 E_0 と偏光ベクトル $\mathbf{e}$ の積で表す。

$$\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e} \quad (1.4.3)$$

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{pmatrix} \quad (1.4.4)$$

結晶における光の散乱は、モード $\mathbf{k}_i$ および $\mathbf{e}_i$ の電磁波が結晶中の分子との相互作用により、異なるモード $\mathbf{k}_s$ および $\mathbf{e}_s$ の電磁波に変換されるプロセスである。結晶に光が入射すると、この励起光により結晶中に励起された電場 E_i は、

$$E_i = e_i E_{i0} \exp\{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i r)\} \quad (1.4.5)$$

と書ける。結晶に電場がかかると、結晶中の電子分布がごくわずかに変化するため、結晶内に双極子モーメントが誘起され分極が生じる。分極は電場が十分に小さいときは電場に比例し、分極 $\mathbf{P}$ は

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_i \quad (1.4.6)$$

と表すことができる。ここで、 α は分極テンソルと呼ばれ以下のように書ける。

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.4.7)$$

この電子分極テンソル $\boldsymbol{\alpha}$ は一般には原子の瞬間的な位置に依存している、いま、原子の振動を基準振動で表すと、基準振動による結晶内 μ 番目の原子の変位を基準座標 u_μ および振幅 A_μ を用いて表すと、

$$u_\mu = A_\mu \exp\{\pm i(\omega_\mu t - \mathbf{k}_\mu \mathbf{r})\} \quad (1.4.8)$$

となり、 α の各成分 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho\sigma = x, y, z$)は、 u_μ により、以下のように展開することができ、

$$\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\rho\sigma}^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma,\mu}^0 u_\mu + \frac{1}{2} \sum_{\mu} \alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 u_\mu u_{\mu'} + \dots \quad (1.4.9)$$

となる。ここで、 $\alpha_{\rho\sigma}^0$ は平衡状態における電子分極率テンソルの各成分の値であり、

$$\alpha_{\rho\sigma}^0 = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu} \right)_0 \quad (1.4.10)$$

$$\alpha_{\rho\sigma,\mu\mu'}^0 = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial u_\mu \partial u_{\mu'}} \right)_0 \quad (1.4.11)$$

で与えられる。 $()_0$ は原子の平衡位置における値を示す。式(1.4.9)を式(1.4.6)に代入すると、分極 $\mathbf{P}$ は、

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \boldsymbol{\alpha}^0 \mathbf{e}_i E_{i0} \exp\{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \mathbf{r})\} \\ &+ \sum_{\mu} \boldsymbol{\alpha}_{\mu}^0 \mathbf{e}_i A_{\mu} E_{i0} \exp[i\{(\omega_i \pm \omega_{\mu})t - (\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_{\mu})\mathbf{r}\}] \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (1.4.12)$$

と書ける。このとき散乱光による電場 E_s は、分極 $\mathbf{P}$ によって生じ以下のように書くと、

$$E_s = e_s E_{s0} \exp\{i(\omega_s t - \mathbf{k}_s \mathbf{r})\} \quad (1.4.13)$$

式(1.4.12)の各項から散乱光の周波数成分(ω_s)および波数成分($\mathbf{k}_s$)の中に励起光の成分以外の周波数成分($\omega_{\mu}, \omega_{\mu'}, \dots$)および波数成分($\mathbf{k}_{\mu}, \mathbf{k}_{\mu'}, \dots$)が含まれる。これをまとめて書くと、

$$\text{第 1 項からの散乱光 : } \omega_s = \omega_i, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \quad (1.4.14)$$

$$\text{第 2 項からの散乱光 : } \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_\mu \quad (1.4.15)$$

$$\text{第 3 項からの散乱光 : } \omega_s = \omega_i \pm \omega_\mu \pm \omega_{\mu'}, \quad \mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_\mu \pm \mathbf{k}_{\mu'} \quad (1.4.16)$$

式(1.4.14)はレイリー散乱である。式(1.4.15)は励起光に 1 個のフォノンが作用した散乱光を示す。また、式(1.4.16)は 2 個のフォノンが介在した 2 次のラマン散乱である。さらに、1 次のラマン散乱のうち、フォノンにより低エネルギー側にシフトした周波数成分 $\omega_i - \omega_\mu$ をもつ散乱光がストークス光、高エネルギー側にシフトした周波数成分 $\omega_i + \omega_\mu$ をもつ散乱光がアンチストークス光である。

1.4.2 結晶の対称性とラマン散乱

結晶の対称性は空間群によって記述される。空間群とは、結晶における規則構造の構成単位自身における対称操作と、構成単位を空間的に移動させて他の構成単位に重ね合わせる対称操作を組み合わせで構成された群である。後者を並進群といい結晶の周期性に基づく並進対称に由来する並進対称操作を構成する群であり、前者は並進群を不変部分群としたときの空間群の因子群である。これは点群といい、結晶の基本的構成単位であるブラベー格子の対称性を反映する群である。結晶におけるラマン散乱の選択則は、これらの対称性に起因している。

結晶内の番目の原子の変位による電子分極率テンソル α は、式(1.4.8)と式(1.4.9)により、

$$\alpha = \alpha^0 + \sum_{\mu} \alpha_{\mu}^0 A_{\mu} \exp\{\pm i(\omega_{\mu}t - \mathbf{k}_{\mu}\mathbf{r})\} + \dots \quad (1.4.17)$$

で与えられる。この式は、結晶内を周期運動する分極率の時間変化を表している。ここで、式(1.4.17)における第 1 項目の α^0 は原子の平衡位置における分極率テンソルである、これはラマン散乱には寄与していない。第 2 項目以降は励起光とフォノンにより励起された分極率テンソルで、ラマン散乱に寄与する。このラマン散乱に寄与する第 2 項目以降について、結晶の対称性を考慮すると、例えば第 2 項においては、原子の基準振動モードを示す $\exp\{\pm i(\omega_{\mu}t - \mathbf{k}_{\mu}\mathbf{r})\}$ という周期性を与える部分に、周期性に基づく結晶の並進対称性が反映されていて、結晶の原子の平衡位置におけるフォノンにより励起された分極率テンソルを示す α_{μ}^0 のテンソル部分に、ブラベー格子のもつ対称性が反映している。したがって、ラマン散乱が結晶の対称性によってその選択則をもつことを示している。さらに、ラマン散乱の選択則を与えるテンソル α_{μ}^0 、 $\alpha_{\mu\mu}^0$ 、は結晶の対称性およびその結晶のもつ基準振動の対称性によって決定される。

ラマン散乱が観測されるためには、以下の微分分極率テンソルのいずれかの成分がゼロでないことが必要である。

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\mu}^0}{\partial u_{\mu}}\right) \neq 0, \quad (\rho\sigma = x, y, z) \quad (1.4.18)$$

また、赤外スペクトルとラマンスペクトルの違いは、赤外分光法は、測定対象の物質に赤外線を照射し、透過（もしくは反射）光を分光することによりスペクトルを得る。一方、ラマン分光法では、対象とする物質に光（励起光 ν_0 ）を照射し、散乱光の振動数と入射光の振動数の差に対して散乱光強度を測定することでラマンスペクトルを得る。ラマン分光において赤外スペクトルと同様に物質の振動スペクトルが現れるが、赤外吸収は、分子振

動に伴って双極子が増加する場合に生じ、ラマン散乱は分子の振動により分極率が増加する場合に観測される。各スペクトルピークの相対強度も両者で異なる。ラマンスペクトルでは観測される（ラマン活性）振動モードが、赤外スペクトルでは観測されない、又逆に赤外スペクトルでは観測される（赤外活性）振動モードが、ラマンスペクトルでは観測されない場合がある。その意味ではラマンスペクトルは赤外スペクトルと相補的である。

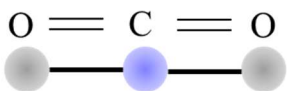
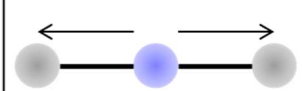
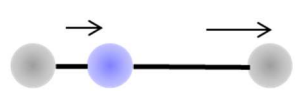
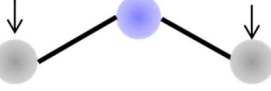
具体的には、対称性をもつ分子において、ラマン活性な振動は対称心に対する反転操作に対して対称な振動であり、赤外活性な振動は反対称な振動となっている。赤外とラマンの両方に不活性なこともあるが、両方に活性になることはない。このそれぞれの活性について、単純な構造をもった二酸化炭素（CO₂）で両者の違いを述べる。表 1.1 に振動モードと赤外/ラマンの活性/不活性を示す。表 1.1 に示すように対称伸縮振動 $\nu_1(1334\text{cm}^{-1})$ はラマン活性で、非対称伸縮振動 $\nu_3(2349\text{cm}^{-1})$ と変角振動 $\nu_2(667\text{cm}^{-1})$ は、赤外活性となる。

また、ラマン散乱の強度 I は、入射光および散乱光と以下の関係にある。

$$I \propto |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2 \tag{1.4.19}$$

$\mathbf{R}$ はラマンテンソルであり、ラマン散乱の選択則を示している。

Table 1.1 Infrared and Raman Vibration of CO₂

			
Vibrational mode			
Infrared	Inactive	Active	Active
Raman	Active	Inactive	Inactive
Wave number	$\nu_1=1334\text{ cm}^{-1}$	$\nu_3=2349\text{ cm}^{-1}$	$\nu_2=667\text{ cm}^{-1}$

1.4.3 グラフェンのラマンスペクトル

グラフェンのラマンスペクトルは SiO_2/Si 基板上において多くの報告がある[9-13]。また、グラフェンのフォノン分散曲線とその状態密度は図 1.10 のように示されている。ここで、典型的なグラフェンのラマンスペクトルを図 1.11 に示す。グラフェンのラマンスペクトルにおけるピークは、G ピーク、D ピーク、G' ピークがあり、それぞれ 1580cm^{-1} 付近、 2700cm^{-1} 付近、 1350cm^{-1} 付近に観測される。G ピークは、 sp^2 結合による炭素原子同士の結合の伸縮に対応した振動であり、グラフェン面内の歪み等、構造変化に敏感である。D ピークは、 Γ 点に状態がないにもかかわらず観測されるスペクトルであり、二重共鳴ラマン効果により生じる欠陥由来のピークである。G' ピークは D ピークの倍音であり、そのため 2D ピークと呼ばれることもある。また、 3250cm^{-1} 付近に G ピークの倍音が観測される。さらに、 1600cm^{-1} 付近にもピークが観測される場合があり、これは結晶のサイズが極端に小さい場合に観測される[14]。

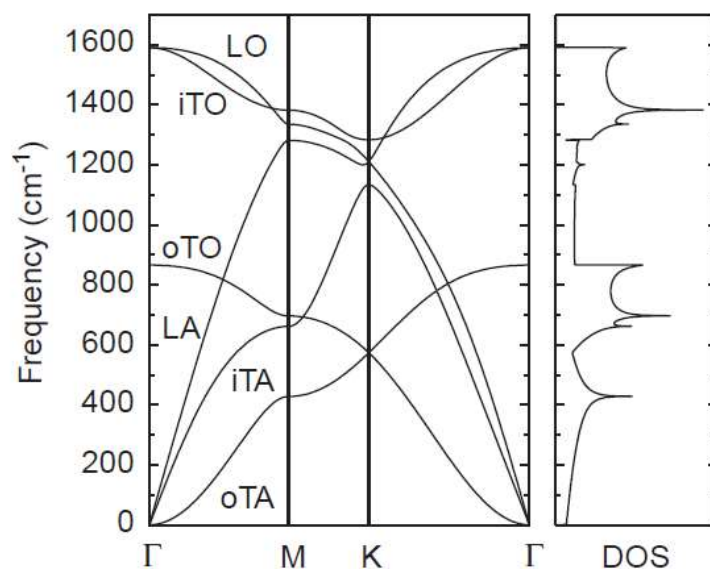


Figure 1. 10

Phonon dispersion and phonon density of states of 2D graphite [12]

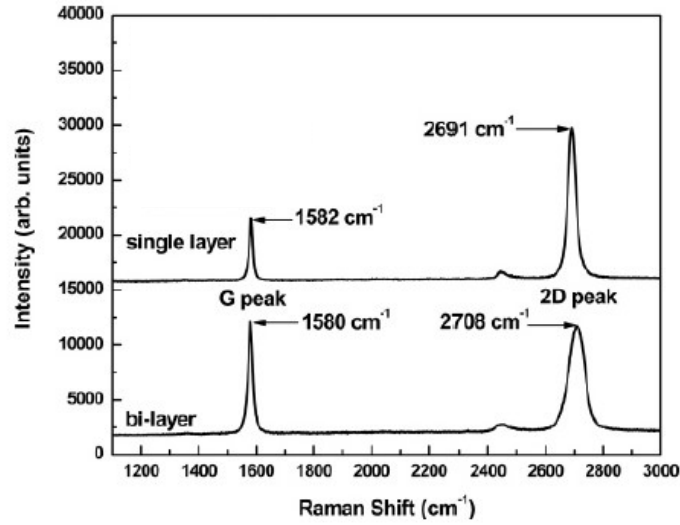


Figure 1.11

Raman spectra from the single- and bilayer graphene [13]

I_D/I_G のピーク強度比から、試料の結晶サイズを評価することができ[15]、結晶サイズ $L_a[\text{nm}]$ は I_D/I_G と励起光源の波長 λ_i より、

$$L_a = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_i^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1.4.20)$$

と求めることができる[15]。これらの信号は、炭素の 6 員環に起因するので、グラファイトやカーボンナノチューブにおいても観測されるピークである[16-19]。

さらに、グラフェンのラマンスペクトルには、層数依存性があり、G ピークと 2D ピークの強度比によりグラフェンの層数を評価することが可能である。単層グラフェンの場合、G ピークの強度に比べ、2D ピークの強度が大きく観測される。2 層グラフェンでは、2D ピーク強度が減少する。また、2D ピークの形状についても、2 重共鳴現象に由来した層数依存性を示す[10,11,20]。図 1.12 はその一例であり、これはバンド構造が層数により変化するために生じる。このように、グラフェンは層数により 2D ピーク形状や強度比が変化するため、ラマン分光測定はグラフェンの層数同定に対して非常に有用な手法である。

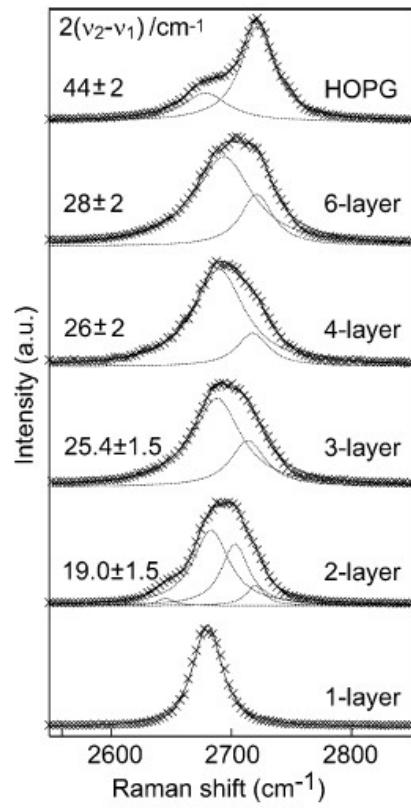


Figure 1.12 The number of layers dependence at G' peak [11]

グラフェンの D ピークおよび 2D ピークは 2 重共鳴ラマン散乱過程と考えられている。光の吸収に共鳴してラマン強度が大きくなるのが共鳴ラマン効果である。この共鳴条件は、同じエネルギー準位に対して、入射光で共鳴する場合と散乱光で共鳴する場合の 2 つの場合がある。

図 1.13 に共鳴ラマンの 2 つの共鳴条件を示した。図中の交差する直線は K 点まわりのエネルギー分散を表しており、●は実準位でありエネルギー分散上に中間状態がある場合を示す。これが共鳴状態に対応する。入射光共鳴(a1)の場合、光が励起状態に吸収（共鳴）し、フォノンを放出しフォノンのエネルギー E_{ph} だけエネルギーが小さくなった光を放出する。これがラマン散乱に対応する。ここで、仮想準位を○で示す。散乱のように短時間で発生する過程においては、固有状態としての励起状態は必ずしも必要ではない。

一方、散乱光共鳴の場合(a2)、光を吸収しフォノンを放出し励起状態に遷移して、共鳴による光を放出する。入射光共鳴に比較して散乱光共鳴の共鳴エネルギーはストークス（アンチストークス）シフトの場合、フォノンのエネルギーだけ大きく（小さく）なる。したがって、レーザ光によりストークス光とアンチストークス光の共鳴ラマンスペクトルが同時に観察された場合は、入射光共鳴である。どちらか片方のみしか観測されない場合は、散乱光共鳴である。入射光共鳴と散乱光共鳴の共鳴エネルギーの差はフォノンのエネルギーなので、ストークス光とアンチストークス光の 2 つの場合における共鳴エネルギーの差は等しくなる。一般に、非共鳴のラマン分光では、アンチストークス光の散乱光強度はストークス光の強度よりも小さい。これはフォノンが励起されている確率、 $\exp(-E_{ph}/k_B T)$ 分だけアンチストークス光の方が小さくなることに起因している。よって、非共鳴ラマン分光で、さらに低温の場合、アンチストークス光はほとんど観測されない。しかし、共鳴ラマン分光の場合は必ずしも同様ではなく、アンチストークス光の方がより共鳴条件に近い場合は、アンチストークス光の強度の方がストークス光の強度よりも大きくなることもある。

以上ではフォノンとの散乱が 1 回の場合つまり一次のラマン過程である。固体の一次のラマン過程は電子とホールとの再結合により発光過程を与えるため、入射光の電子の波数 k の状態に再び戻る必要がある。したがって、寄与するフォノンの波数 q は、ほぼ 0 である。したがって、ブリルアンゾーンの中心 Γ 点におけるフォノンだけがラマン分光によって観測される。しかし、光の散乱が 2 回以上起きる高次のラマン過程では、 $q = 0$ を満たす必要がなく、散乱する q ベクトルの和が 0 であればよいので、高次のラマン過程では、 $q \neq 0$ のフォノンを観測することができる。

この例として、同じフォノンを 2 回放出（吸収）する倍音モード、2 つの異なるフォノンを放出する結合モードがある。それぞれ E_{ph} , $E_{ph1} + E_{ph2}$ のラマンシフトがある。この場合、フォノンの波数は、 q と $-q$ をとればよい。一般に、1 つの光量子に対して、1 個のフォノンを放出するラマン散乱断面積つまり散乱の確率は小さい。したがって、2 回放出する確率は、その積になるため、非常に小さくなるはずである。しかし、 $q \neq 0$ および 2 重共鳴効果によ

り、共鳴ラマン強度として 2 次のラマン過程が 1 次のラマンに匹敵する強度をもつことがあり、その代表的な例が D バンド(1350cm^{-1})とその倍音モードである $2D(G')$ バンド(2700cm^{-1})である。図 1.13 に D バンドに対する 2 重共鳴ラマンの 4 つの過程を示した。この 4 つの過程は以下(1)から(4)のプロセスをたどる。

また、実線の矢印は電子がフォノンにより散乱された非弾性散乱を示し、破線は弾性散乱を示す。図 1.13(a)は、1 次の共鳴ラマン散乱、(b)は 1 つのフォノンと相互作用する 2 次の共鳴ラマン散乱、(c)は 2 つのフォノンと相互作用する 2 次の共鳴ラマン散乱である。D ピークは、図 1.13(b)の散乱過程であり、以下(1)から(4)のプロセスをたどる。

- (1) 励起光により価電子帯の波数 k の電子が伝導帯に励起される。
- (2) フォノンによる非弾性散乱を受け電子の波数が $k + q$ となる。
- (3) 欠陥による弾性散乱を受け、電子の波数が $-q$ で k に戻る。
- (4) 波数 k で価電子帯のホールと再結合することにより、散乱光を放出する。

ただし、散乱する場合、フォノンを出す場合と弾性散乱がそれぞれ 1 回ずつ計 2 回起きる場合について考えている。弾性散乱は、欠陥の多いサンプルで D ピークが大きくなることから主に結晶欠陥に起因していると考えられる[12,15,16]。また、1 つの連続するプロセスにおいて共鳴状態が 2 つ起これば、共鳴による効果が 2 重になるため強度が一次のラマン散乱と同程度になるのが 2 重共鳴ラマンである。このためには、 $k + q$ では常に共鳴する必要がある (図 1.13(b))。2 つ目の共鳴条件として、入射共鳴(b1,b2)と散乱共鳴(b3,b4)で 2 とおりある。さらに、弾性散乱が先(b2,b4)もしくは後(b1,b3)で 2 とおりあるので、計 4 通りある。倍音モード $2D(G')$ バンドの場合には q と $-q$ でフォノン散乱が起きるので図 1.13 の(b1)と(b4)のみ可能である。

このグラフィットにおける 2 重共鳴ラマン分光で特徴的なのは、入射する光のエネルギーを増加させると k の状態が K 点から離れて 2 重共鳴ラマンに必要な q が大きくなることである。よって、レーザのエネルギーを変えると、異なる q のフォノンを観測することになり、フォノンに分散関係がある場合には、ラマンシフトの周波数がレーザのエネルギーに依存する。D バンドの場合、実験でレーザを 1eV 増加させると、 53cm^{-1} ラマン波長が異なることが知られている[21,22]。

最初に光が吸収される k ベクトルは K 点まわりのエネルギー上にある。フォノンのエネルギーは、光のエネルギーと比較して小さいので、散乱後の $k + q$ ベクトルも概ね同じエネルギー上にあると考えられる。ただし、この同じエネルギー上というのは K 点と K'点にあって、散乱するフォノンの q の値として同じ K 点もしくは K'点上を散乱する谷内散乱のほか、別の K 点つまり、 $K \rightarrow K'$ もしくは $K' \rightarrow K$ の谷間散乱がある[22]。これに対応する q ベクトルを Γ 点から測ると、谷内散乱は Γ 点付近、谷間散乱は K 点付近のフォノンになる。D バンドの周波数にフォノン分散関係がある場合は、谷間散乱なので K 点付近のフォノンが D バンドに関与する。

グラファイトや関連の炭素材料において存在が知られていた弱いピークを同定し図 1.10 を得ることに成功している。K 点から測って $q = 0$ または $2k$ の関係[22,23]において観測されるピークをプロットすると全てグラファイトのフォノン分散関係上にあることがわかった[22]。すなわち、ラマン分光によりフォノン分散関係が求められるようになった。炭素材料で観測されるラマンピークの同定の結果を表 1.2 に示した。

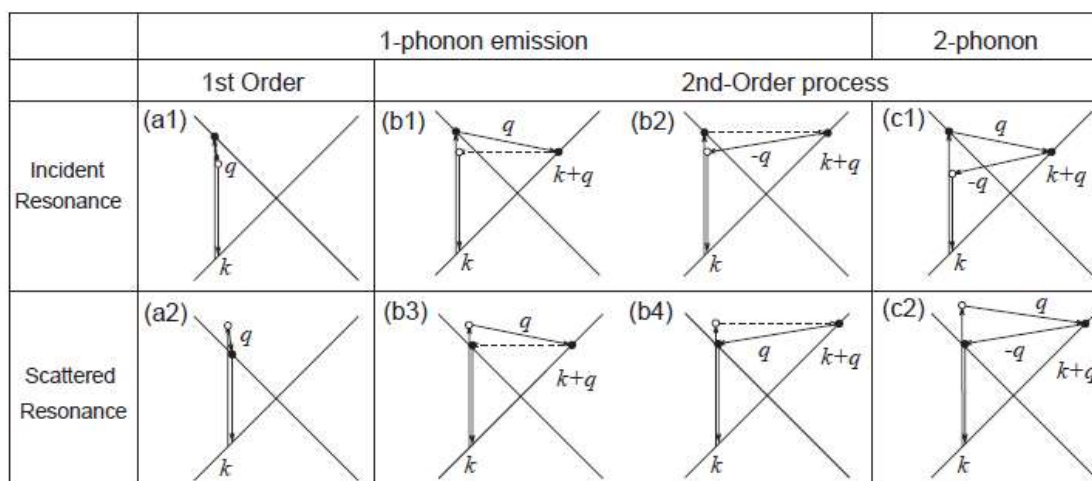


Figure 1.13

(a) First-order and (b) one-phonon second-order, (c) two-phonon second-order, resonance Raman spectral processes.[12]

Table 1.2 Properties of the various Raman features in graphite and SWNT

Name ^b	ω (cm ⁻¹)	Res. ^c	$d\omega/dE_L$ ^d	Notes ^e
iTA	288	DR1	129	iTA mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
LA	453	DR1	216	LA mode, intravalley scattering ($q = 2k$)
RBM	$248/d_t$	SR	0	Nanotube only, vibration of radius
IFM ⁻	750	DR2	-220	Combination mode oTO-LA ($q = 2k$) ^h
oTO	860	DR1	0	IR-active mode in graphite
IFM ⁺	960	DR2	180	Combination mode oTO + LA ($q = 2k$) ^h
D	1350	DR1	53	LO or iTO mode, intervalley scattering ($q = 2k$)
LO	1450	DR1	0	LO mode, intervalley scattering ($q = 0$)
BWF ^f	1550	SR	0	Plasmon mode, only metallic carbons
<i>G</i>	1582	SR	0	Raman active mode of graphite ^g
<i>M</i> ⁻	1732	DR2	-26	overtone of oTO mode ($q = 2k$)
<i>M</i> ⁺	1755	DR2	0	overtone of oTO mode ($q = 0$)
iTOLA	1950	DR2	230	combination mode of iTO and LA
<i>G'</i>	2700	DR2	106	overtone of D mode
2LO	2900	DR2	0	overtone of LO mode
2G	3180	DR2	0	overtone of <i>G</i> mode

1.5 グラフェン製デバイス

1.5.1 従来のグラフェン製デバイス

現在のエレクトロニクスを支えるシリコンベースのデバイスは微細化の限界を迎えつつあり、性能の向上が頭打ちになってきている。そのため、シリコンに変わる新たな材料を使用した FET の作製が強く求められている[24]。このシリコンに代わる材料として特異な電気特性をもつグラフェンが注目されている。カーボンナノチューブ(CNT)も、その電子構造を生かし期待されているが、グラフェンは2次元材料であることから現状の MOSFET を作製するプロセスを適用しやすいという点で、CNT よりも有用性を見込まれている。

非常に大きなキャリア移動度と 10^8 A/cm^2 オーダの大電流に耐え得るため[25,26]、応用性にも優れている。今日、最も移動度が高く性能の良いデバイスとして HEMT が挙げられるが、この技術はコストがかかること、さらにシリコン程幅広く使用することができない。一方グラフェンの場合は、CMOS 技術を適用することができ汎用性に優れている。さらに、グラフェンをチャネルに使用することにより、極めて薄いチャネルをもつ CMOS 構造を実現することが期待されている。したがって、グラフェンのもつ特異な電子構造および現在の半導体プロセス技術を組み合わせた新たなエレクトロニクスデバイスの作製に注目が集まっている。

最初に作製されたグラフェン製 FET は、図 1.14 であり 300nm の SiO_2 をもった高ドーパの Si 基板上のグラフェンにバックゲートで電界を制御するものであった[27]。

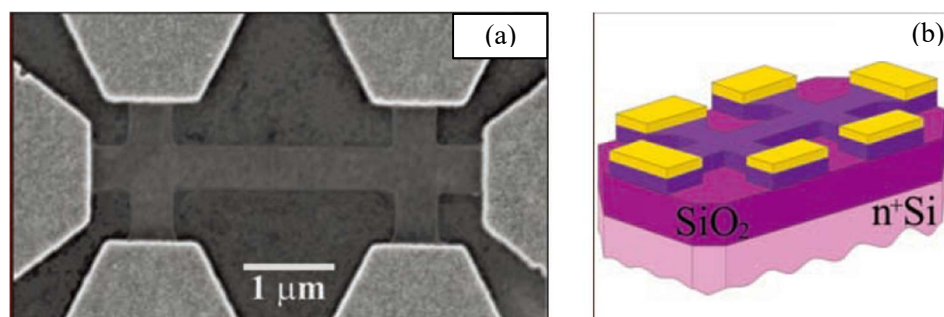


Figure 1.14 Graphene device: (a) Scanning electron microscope image of one of our experimental devices prepared from FLG. (b) Schematic view of the device in (a) [27]

それ以来多くの成果が報告されている。物理的な現象では、興味深い物理現象が観測されている。たとえば量子ホール効果は巨視的なグラフェン試料作製が成功した後の比較的初

期に報告されたグラフェンの電子物性であるが、いまだに魅力的な研究対象となっているようである。量子ホール効果はこれまで低温かつ強磁場下でなければ現れなかったが、グラフェンの場合は比較的弱い磁場下で室温において図 1.15 のように観測された。このようにグラフェンが今までよりも容易に量子ホール効果を示すのはキャリア移動度が大きい物質であることに起因している。図 1.14 のホールバーデバイスにおいて観測された移動度は $10000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と報告されている。

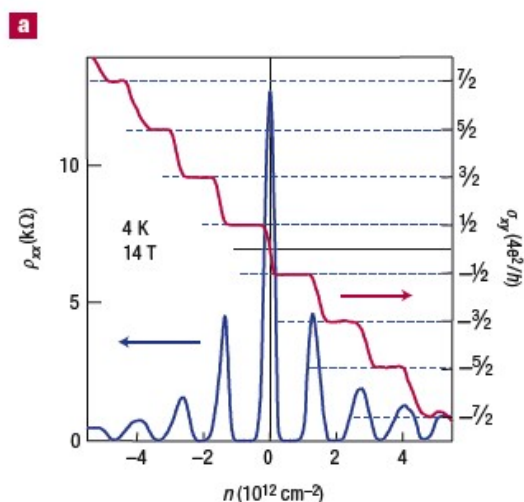


Figure 1.15 Quantum Hall effects of graphene as massless Dirac fermions [28]

このように、グラフェンの特異な電子構造による興味深い物理現象が実際に観測された。その一方でグラフェン製 FET を作製し、その実用化に向けた研究も数多く報告されている。グラフェンにおける電子輸送は、ゲート電圧に依存してアンバイポラリティを示すことが発見され[27,28]、ホールと電子の両方が伝導に寄与していることが示された[27-29] (図 1.16)。

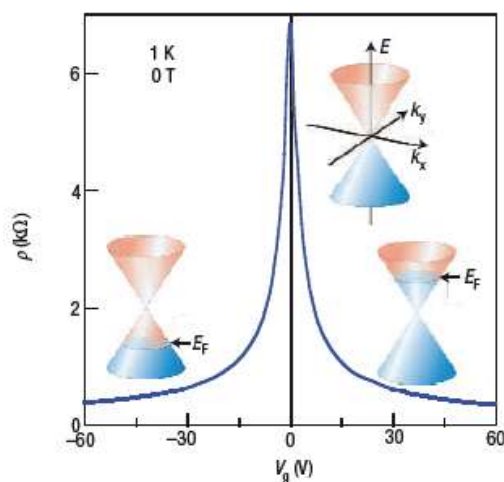


Figure 1.16 Ambipolarity electric field effect in single-layer graphene [30]

図 1.14 に示した報告[27]以来、グラフェンデバイスでは機械剥離により作製されたグラフェンを SiO_2/Si 基板に保持して作製されてきたが、 SiO_2/Si 基板上ではチャージトラップやキャリア散乱の影響により、グラフェンに期待される移動度が観測されていない。

後に、この影響を避けるための技術が提案された。まず、グラフェンをフリースタンディングで用いる架橋構造が作製された[30]。架橋構造のイメージを図 1.17 に示した。このときに得られた移動度は、4.2K において $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、これまで作製されたデバイスのトップデータであった。

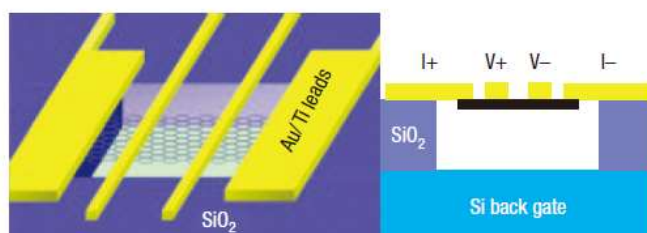


Figure 1.17 Schematic representation of the structure of the Suspended Graphene devices: top view (left panel), side view (right panel). The electrodes are shown in yellow and the SiO_2 in blue [30].

しかし、グラフェンをデバイスとして応用するには基板上に保持することが欠かせない。現在では、h-BN 上にグラフェンを転写する方法が開発され、開発時の移動度は $140,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった[31]。h-BN は、グラフェンと同様、劈開法により原子レベルで平坦な面を作製することができ、格子定数がグラフェンとほぼ変わらず格子不整合が 2%以下、荷電不純物濃度が極めて低い、 SiO_2 と比べて高い光学フォノンエネルギーをもつという理由から基板由来のキャリアの散乱が抑制される。その結果、キャリアの平均自由行程が大きくなり、キャリア不純物による散乱を受けずに伝導するバルスティック伝導が実現され、その伝導による電気伝導特性が観測される。作製したグラフェンをさらに清浄に保った状態で h-BN に転写する方法も提案され、室温において $125,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、さらに 4.2K においては $275,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という移動度が観測され、フリースタンディンググラフェンよるデバイスよりも大きな移動度が観測された[32]。しかしながら h-BN を用いたデバイスは図 1.18 に示すように、h-BN 上にグラフェンをのせることに高度な技術を要する。

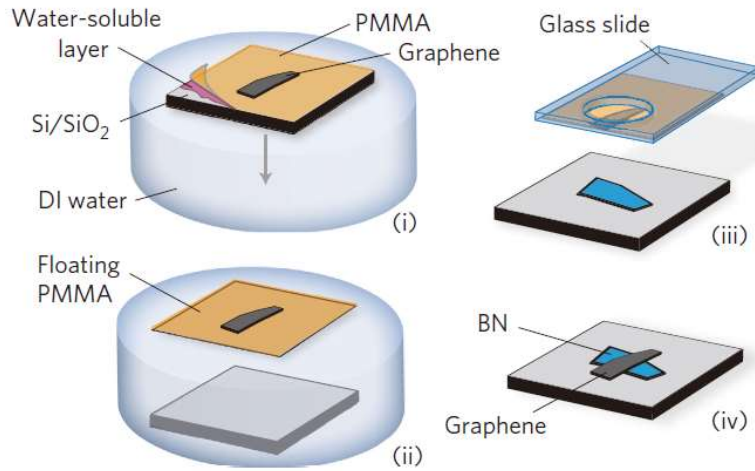


Figure 1.18 Schematic illustration of the transfer process used to fabricate graphene-on-BN devices [31]

現在では h-BN を利用した方法でグラフェンデバイスを作製することが一般的であるが、しかしながら、グラフェンデバイスにはバンドギャップをもたないという問題点がある。そのためデバイスとして求められるオンオフ比を得ることが困難となっている。バンドギャップを開ける方法はいくつか提案されており、図 1.19 に示した 2 層グラフェンデバイス [28,33,34,41]、図 1.20 に示したグラフェンナノリボンデバイス[34,42]が挙げられる。その他にも、グラフェンを曲げる、もしくは変形することによる構造の歪み[28,35-37]およびカーボンナノチューブ[38]を取り入れた方法が提案されている。また、ドーピングや欠陥の存在によりバンドが開くという結果も報告されている[39,40]。

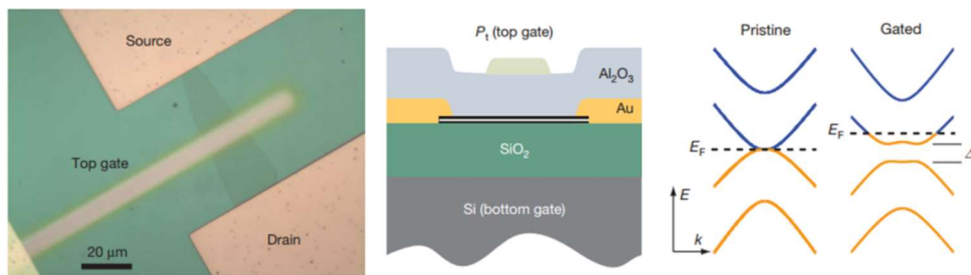


Figure 1.19 (a) Optical microscopy image of the bilayer device (top view). (b) , Illustration of a cross-sectional side view of the gated device. (c), Left, the electronic structure of a pristine bilayer has zero bandgap. (k denotes the wavevector.) Right, upon gating, the displacement fields induces a non-zero bandgap Δ and a shift of the Fermi energy E_F [41].

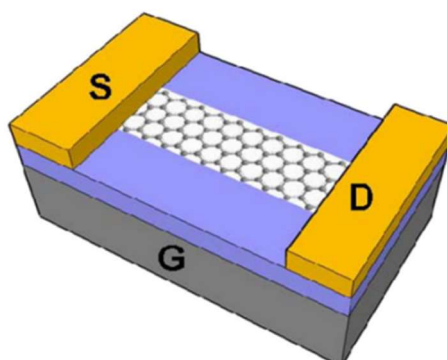


Figure 1.20 Schematics of graphene nanoribbon FET [42].

しかしながら、現状までのドーピングによる方法は偶然性に頼ったものであり制御可能なものとはなっていない[43]。また、カーボンナノチューブは以前からギャップを開ける方法として提案されているが、そのギャップは境界条件の選び方、つまりカイラルインデックスに依存している[38,44,45]。一方、2層グラフェンの場合、電場を印加しなければギャップを開けることができない[46,47]。グラフェンの構造に歪みを与える方法もバンドギャップを作る方法として知られているが、どの方法においてもグラフェンに期待される移動度を発揮してはいない[28,35-37]。グラフェンナノリボンの場合は、 $200\text{-}1500\text{ cm}^2/\text{Vs}$ まで低下する。その低下はグラフェンナノリボンを作製する際に生じる構造欠陥によるものと指摘されている。ギャップを作製しようとするとも移動度が小さくなるため、デバイスの速度を上げることとは同時に達成することが現状では困難なものとなっている。

次に2つめの問題点について述べる。h-BNを利用したグラフェンデバイスなど多くのグラフェンデバイスが提案されているが、それらのデバイス作製は実験室レベルの研究には最適であるが、実用化には適していない。グラフェンデバイスの実用化に向けて、簡便な方法で一度に大量に作製する方法が求められている。この解決策として液滴法によりグラフェンデバイスを作製する方法が提案されている。この方法は、インクジェット方式によりグラフェン製 FET を大量につくる方法として期待されている。

1.5.2 液滴法により作製されたグラフェンデバイス

液滴法によるデバイス応用について、元来フレキシブルなプラスチックエレクトロニクスの大面積での作製には欠かせない方法であった。この方法で作製されるデバイスの範囲は広く、トランジスタ[48-52]、太陽光発電用デバイス[53]、有機 LED[48,52,54]、ディスプレイ[53]などが挙げられる。このように、液滴法は多目的に使用することができ、大量生産可能な方法として見込まれている。特に、必要な分だけ作製可能という、作製する量の調整が滴下数で容易にコントロール可能であることも応用性が高いものとして期待されている。この方法を用いることによって、従来よりも薄膜トランジスタの作製において時間短縮が可能となったとも報告されている[44,55,56]。しかしながら、それらのデバイスの移動度は $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に留まっており[55]、シリコン製のデバイスとは比較にならないほど性能が低い。この性能の改善を図るために、ポリシリコンを用いた例[57]をはじめ、亜鉛酸化物のナノ粒子[58]および CNT[59-64]の使用が試みられている。液滴法で作製されるデバイスのイメージとして、単層 CNT(SWCNT)における液滴法で作製されたデバイスを図 1.22 に示した。このデバイスは、 SiO_2/Si 基板に Au 電極をリソグラフィにより作製し、電極間に SWCNT が無数に分散した液滴を滴下してデバイスを作製している。しかしながら、金属のナノ粒子によるインクは、純水やアセトン、IPA、NMP など一般的によく用いられる溶媒において分散しにくい、化学修飾などにより分散性を向上させる研究もなされている[52,65]。さらに、液滴法で作製された CNT の薄膜トランジスタの移動度は $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であり、オンオフ比は 1000 程度であると報告されている[64]。

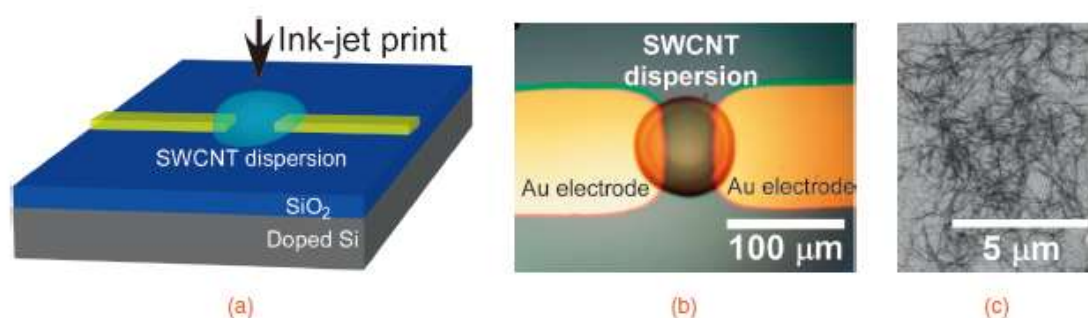


Figure 1.18 (a) Schematic representation of ink-jet printed SWCNT TFT. (b) Optical micrograph of SWCNT droplet before drying. (c) SEM image of SWCNT film on Au substrate [61].

このように液滴法によるデバイス作製に対する多くの研究が報告されている。グラフェンにおいてもその極めて高い移動度を生かすことが期待され電子デバイスへの応用に関してインクジェット方式による液滴法が期待されてきた。

このようにして、グラフェン分散溶液の研究が発展し、それとともに液滴法を用いたグラフェンデバイスの作製が報告された[66-70]。滴下方法も各種提案されており、例えばスプレーで滴下する方法では広い面積へ滴下しガスセンサーへの応用について報告された例もある[66]。またコーヒーリング効果を利用したリソグラフィを使用して電極を作製する新たな方法も提案されている[68]。

一般的には、インクジェット方式によりグラフェン分散溶液を滴下してデバイスを作製する。グラフェン溶液中に無数に分散しているグラフェンを基板上に滴下させ、その無数のグラフェンの集合体をチャネルとして Cr/Au の電極をつけた結果が報告されている。その模式図とチャネルにおける光学顕微鏡写真および AFM 像を図 1.19 に示した。チャネルにおいてグラフェンが無数に集合しているようすが観察されているが、個々の形状や数密度についての詳細は分かっていない。また、実際にこのデバイスにおける移動度は $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度でありグラフェンに期待される移動度よりも非常に低い結果となっている[67]。

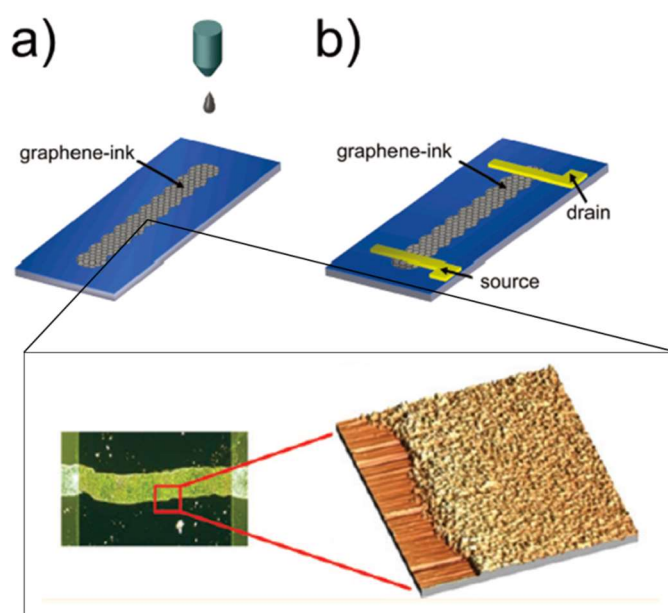


Figure 1.19 (a) Ink on Si/SiO₂. (b) Cr/Au pads define the source and drain contacts [67].

さらに、液滴法で基板上に堆積させた数層グラフェンについてデバイスを作製した例も報告されている[69]。この方法では、溶液中にポリマーを混合させることにより分散を安定させてから滴下し、センチメートルサイズのフィルムを作製しこれをチャネルとして用いる。

滴下数により平均的な厚みを制御しているので滴下数をLという単位で示した(図1.24(a))。このフィルムの詳細は図1.24(b)に示したようにさまざまな形状のグラフェンが重なったり折り畳まれたりしている様子であり、場所によって層数の異なるフィルムが作製されている。しかしながら、そのフィルムにおける個々の形状やサイズは不明であり、基板における数密度なども明らかになっていない。ただし、平均的に15層のグラフェンが構成するチャンネルで作製したトランジスタは電界効果により変調され、その移動度は $0.12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と報告されている。

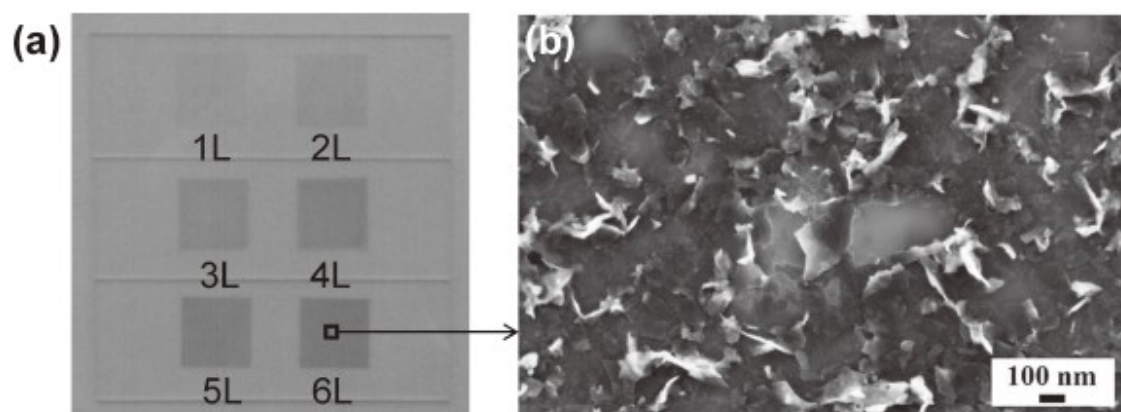


Figure 1.24 Inkjet printed graphene transparent conductive films. a) Photograph of the printed films with various printing layers (from 1 to 6 layers). b) An SEM image of the 6-layer (6L) film. [69]

また、近年チャンネルだけでなく電極にもグラフェンや多層グラフェンを使用してオールカーボンデバイスを作製する研究が進行している[70-75]。オールカーボンデバイスとは、先に述べたようにチャンネル部分にのみグラフェンを使用する方法ではなく、電極もすべてグラフェンで作製する方法である。これを試みた実際の例としては、ソース、ドレイン電極に3層グラフェンを使用し、1層から3層までそれぞれのグラフェンをチャンネルとして3種類のデバイスが提案されている[74]。さらに、酸化グラフェンに直接レーザ描画を行うことで、直接回路パターンを作製し、グラフェン製の回路を作製する方法も報告されている。この方法では、低エネルギーのレーザでパターニングする際に酸化グラフェンが還元されるので結果的にグラフェン製の回路が作製されている[73]。また、グラフェンだけでなく他の炭素材料と組み合わせて、絶縁体として酸化グラフェンを使用し、電極を単層グラフェンで作製する方法[71]や還元グラフェンを電極として使用しチャンネルをCNTにしたデバイスも作製されている[72]。また、グラフェン上にグラファイトの量子ドットを作製し、炭素

製の導電ペーストにより電極を作製して光検出器を作製した例も報告されている[75]。このように、グラフェンを使用して全て炭素材料でデバイスを作製する方法がさまざまな方法で提案されている。しかしながら、これらの方法は実験室レベルの研究に留まっており、実用化に向けた作製方法には至っていない。

しかしながら、このように全てカーボン材料で作製されたデバイスのうち、実用化を考慮した方法として、液滴法を利用した方法が提案された[70]。実際のデバイスは、酸化グラフェン溶液を滴下し白色光で還元させる。この還元グラフェンが無数に含まれた溶液を基板上に滴下すると、溶媒が蒸発するプロセスにおいてグラフェンによるコーヒーリングが形成される。このコーヒーリングの形状をそのまま利用して電極もチャネルもグラフェンで作製した方法である(図 1.25(a))。このようにして作製したデバイスについて電気特性評価を行っており、 I_D - V_D カーブ(図 1.25(b))および I_D - V_G カーブ(図 1.25(c))が観測されている。このデバイスの移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり、オンオフ比は平均で 2 程度であり単層グラフェンに期待される値よりも非常に小さい結果となっている[70]。チャネルにおけるグラフェンの形状やサイズ、数密度が電気伝導に大きく起因していると考えられるが、この場合も図 1.24(b)で示したのと同様に、チャネル部分における個々の形状やサイズは不明であり、基板における数密度なども明らかになっていない。

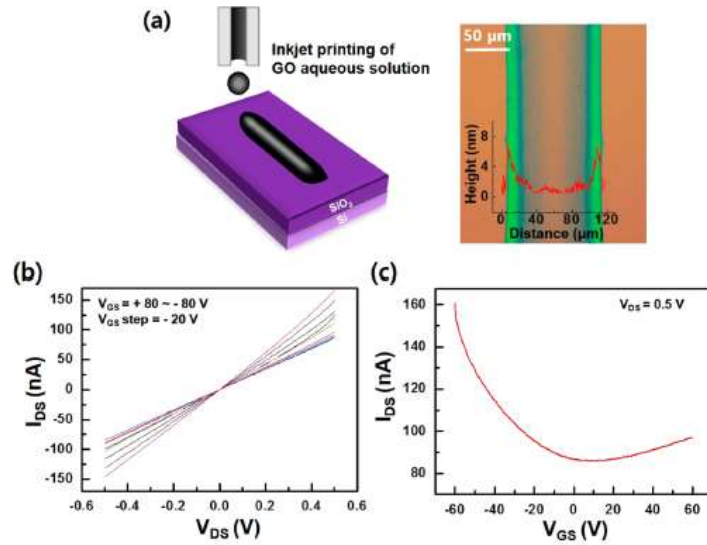


Figure 1.25 (a) Schematic and OM image of inkjet printed coffee-ring rGO transistor (inset: AFM height profile). (b) Output (V_{DS} - I_{DS}) and (c) transfer (V_{GS} - I_{DS}) curves of the inkjet printed coffee-ring rGO transistor (channel length: 110 μm ; width: 620 μm ; channel thickness: 1.2 nm). [70]

このような液滴法によるグラフェンデバイスの性能はチャネルの電気伝導特性から移動度が低いものとなっている。グラフェンはキャリア移動度の高さから Si の代替材料として注目されているが、液滴法のように無数のグラフェンを基板上に堆積させてグラフェンの膜を作製する方法におけるグラフェンデバイスのアプリケーションとしてはアモルファス Si の代替になるのではないかと考えている。

アモルファス Si とは、結晶構造が非晶質であり Si 原子が無秩序な配列状態を指す。このアモルファス Si を用いて薄膜トランジスタのチャネル領域を構成したのが、アモルファス Si 薄膜トランジスタである。キャリア移動度はおよそ $0.4\text{-}1\text{cm}^2/\text{Vs}$ が一般的である[76]。この薄膜トランジスタは半導体の MOS FET と同様に、ゲート、ソース、ドレインの 3 端子で構成されており、作製方法は 350°C 程度プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 技術を用いている。

このように作製されていてアモルファス Si の薄膜トランジスタの代替として、液滴法により作製したグラフェン膜を使用できることを期待する。上述のとおり現状では液滴法で作製したグラフェンのチャネルは単層グラフェン 1 枚に期待される移動度を有しておらず、その移動度は $10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$ オーダであり、アモルファス Si 薄膜トランジスタとは大きく変わらない。

現在、量産されている液晶パネルの多くは、駆動素子にアモルファス Si を使用した薄膜トランジスタである[77]。アモルファス Si の薄膜トランジスタを使って駆動する液晶パネルの用途は、携帯電話やデジタルカメラなどの小型ディスプレイから 30 型を超える大型液晶テレビまで幅広くある。

液滴法によるグラフェン FET を用いることにより、室温、大気圧中における作製が可能でありインクジェット方式において大面積に滴下することも期待でき、現状のアモルファス Si 薄膜トランジスタよりも簡便な作製法の確立を見込める。また、溶液を用いることにより、各種基板上に作製でき、またガイド等を作製すれば形も自在である。

ただし、移動度は同程度であっても、アモルファス Si の優位な点はスイッチング特性に優れていることである。この特性については、現在の液滴法によるグラフェン FET においては課題となっている。そのためには、液滴法で作製したグラフェンチャネルにおける電気伝導とグラフェンの形状や構造との関係を明らかにする必要があると考える。

1.6 液滴法以外のグラフェンの作製方法

1.6.1 機械剥離法

機械剥離法は層状のグラファイトをテープで剥離していく最もシンプルな方法である[27,28,78-82]。通常グラファイトとして HOPG が使用されている[36]。実際の作製法は、HOPG の小片をテープに付けて、繰り返しテープで剥離していくことにより徐々に HOPG の層が剥離される[79]。こうして、HOPG は非常に薄い薄膜となり、剥離されたものの一部において単層および数層グラフェンが得られる。単層グラフェンであることは光学顕微鏡の干渉色[81]におよびラマン分光[28]により確認することができる。この方法で作製されたグラフェンの移動度は $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と報告されていて[34]、高品質なグラフェンを作製することができる。機械剥離法は室温および大気中で、さらに短時間のうちに作製可能であるため、研究室レベルの実験においては非常に有用な方法である。しかしながら、作製されるグラフェンは数 $10 \text{ }\mu\text{m}$ 程度であることが多く、大面積なものを作製するには困難である。機械剥離法により作製されるグラフェンを図 1.26[82]に示す。

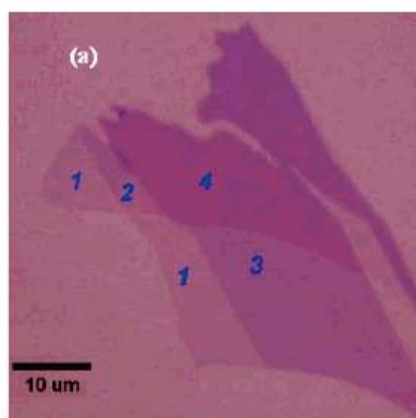


Figure 1.26 Optical image of graphene with one, two, three, and four layers [82].

1.6.2. CVD

CVD 法は容易に大量生産を可能とするため、産業においても有用な手法である[64]。H₂ および CH₄ のハイドロカーボンガスを高温、高真空下で化学反応させることによりグラフェンを作製する。その化学反応の触媒として銅やニッケルなどの金属基板が使用されている。実際には、これらの金属は化学結合の分解を促進するため[28,36,78]、炭素原子がハニ

カム構造配列しグラフェンが作製される。よって、より大きな金属基板を使用すれば、より大きなグラフェンの作製を可能とする方法である。金属基板として最も多用されているのは多結晶銅の薄膜であり、銅の薄膜に作製されたグラフェンは他の基板に転写しやすいためである。銅薄膜状に作製されたグラフェンの典型例を図 1.27 に示す。この方法はグラフェンの作製法の中でも大面積化には最も優れた方法である。しかしながら、移動度は機械剥離法には及ばず $2,700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。この原因として、SEM や TEM による観察の結果グレインバウンダリが形成され、さらに欠陥や表面の汚れがあるためであると指摘されている[83,84]。

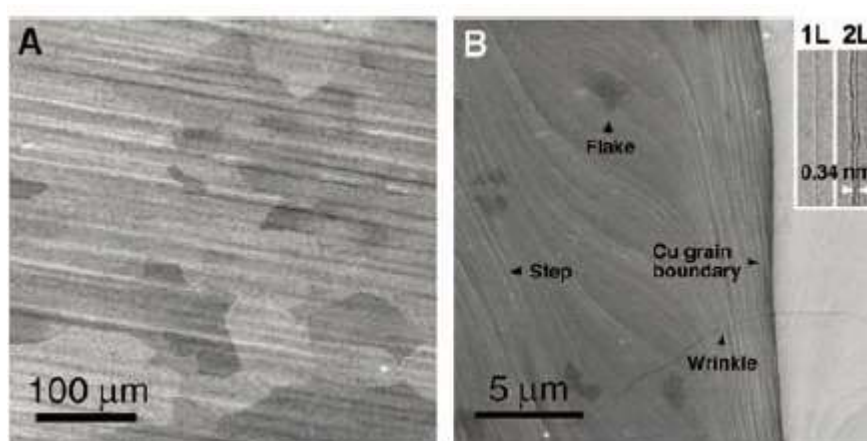


Figure 1.27 (A) SEM image of graphene on a copper foil with a growth time of 30 min. (B) High-resolution SEM image showing a Cu grain boundary and steps, two- and three-layer graphene flakes, and graphene wrinkles. Inset in (B) shows TEM images of folded graphene edges. 1L, one layer; 2L, two layers.

1.6.3. SiC 熱分解

Si ウエハに SiC をコーティングした基板を高温および高真空においてアニールし Si 原子と C 原子を個々に分解させることによりグラフェンを作製する[28,78,85]。温度が 1000K を超えると、Si 原子は基板表面から蒸発し、C 原子のみが残る。それらの C 原子によって基板上にグラフェンが形成される[36]。この方法は高温下で行うため、基板上に残った C 原子も頻繁に飛んでしまうため、欠陥の多いグラフェンとなる傾向にある。さらに、その欠陥部分に酸素や水素が付着するため汚染しやすい[36]。その品質をラマン分光で測定すると、G ピークおよび G' ピークが観測されるが、G ピークが高周波側にシフトしていることからドーピングされていることが示されている[86]。また、移動度は室温において $5,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であり[34]、概ね機械剥離グラフェンと CVD グラフェンの中間程度の値であることが報告されている[27,34]。この方法は、グラフェンの大面積化が期待されるが、高温および高真空を必要とするため、機械剥離法と比較すると簡便ではない。また、品質も機械剥離グラフェンよりも低い傾向である。典型的な例を図 1.28 に示す。

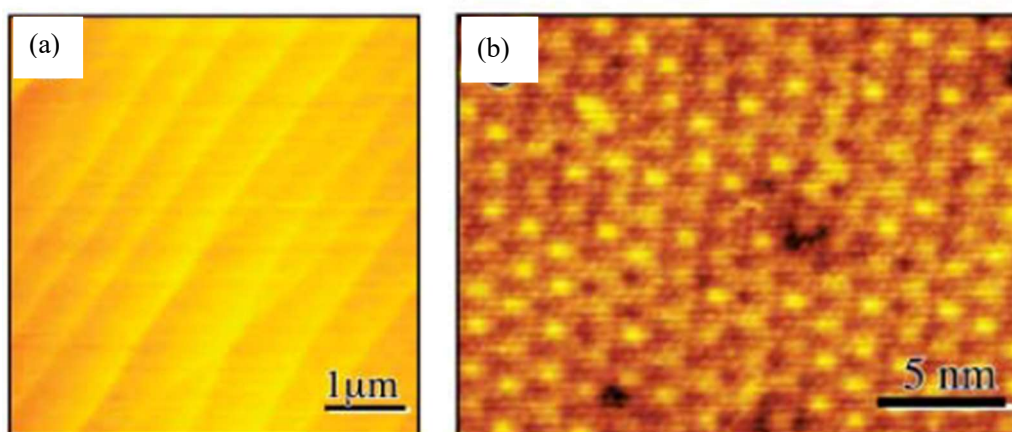


Figure 1.28 (a) AFM image of graphitized 4H-SiC, showing extended terraces. (b) STM image of one monolayer of EG on SiC(0001) [85].

1.6.4 液滴法によるグラフェンの作製

液滴法は Hernandez [87]らによって報告されたグラファイトを溶液中で劈開する方法に端を発している。彼らはバルクグラファイトを劈開することにより、N-methylpyrrolidone (NMP), γ -butyrolactone (GBL), and 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMEU)の溶媒中で5層以下の数層グラフェンを作製した。その結果、NMP 溶媒中でバルクグラファイトから作製された単層グラフェンの収率は~1wt%であった。この収率は超音波や遠心分離などの処理を行っても残っているバルクグラファイトをさらに処理し続けることによって、7-12wt%まで増加させることを可能とした。それらの結果から、グラフェン溶液に適した溶媒は、グラフェンと溶媒の表面エネルギーのバランスで決定されることを示している。また、より優れた溶媒は表面張力が、40-50 mJ m⁻²の範囲にあるものが最も適していることを示した。

NMP、N,N-dimethylformamide (DMF)および dimethyl sulfoxide (DMSO) などの有機溶媒は劈開の効率を改善する。特に、1 mg mL⁻¹程度の高濃度のグラフェン分散溶液は、以下のような有機塩 Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈, KNaC₄H₄O₆, Na₂C₄H₄O₆ and Na₃C₆H₅O₇を溶媒に添加することによって容易に作製することが出来る[88]と報告されている。また、フッ化物系の有機分子、hexafluorobenzene (C₆F₆), octafluorotoluene (C₆F₅CF₃), pentafluorobenzonitrile (C₆F₅CN), および pentafluoropyridine (C₅F₅N)などは、DMF 溶媒中において、溶媒に可溶のグラフェンをグラファイトから作製されることを示した[89]。中でも、C₆F₅CN は高い可溶性を示し、その濃度は 0.1 mg mL⁻¹(2%)であった。さらに、最もシンプルな溶媒である水も、サーファクタント[90,91]やアルコール[92]を添加することにより、グラファイトを溶液中で劈開する方法によるグラフェン分散溶液の溶媒として適していると報告されている。サーファクタントとして、sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS)を水に添加した溶媒は溶液中での劈開を効率よく進行させ、溶液中での単層および数層グラフェンの濃度が 0.002 - 0.05 mg mL⁻¹となる結果を示した。また、別のサーファクタント Carboxymethyl cellulose (CMC)を水に添加した場合、作製されたグラフェンのうち 79%程度が 10 層以下、6%程度が単層であることを示し、全体での収率としては 4%程度であった。さらに、水にアルコールを混合させた溶媒を用いた結果が報告されている[92]。その溶媒では、溶液中におけるグラフェンの収率が 10%程度で得られ、作製されたグラフェンのうち 86%程度が 10 層以下、8%程度が単層であった。特にこの溶媒は、基板上にグラフェンを作製するための方法としてシンプルであり、また低毒性、低沸点、低コスト、および簡便性という有効性がある。これらの液中剥離の方法において、溶媒や溶液の選び方に関わらず、超音波処理および遠心分離処理が必要とされる。このようなグラフェン溶液を滴下する液滴法では、室温・大気中および各種基板上にグラフェンを作製することが可能である。これらの利点は、グラフェン溶液の液滴を用いてインクジェット方式によりナノパターンニングを行う応用性へ期待されている。

溶媒中のグラフェンはコロイド粒子とみなされ、ブラウン運動による拡散や流れにより絶えず運動している。その運動の結果、コロイド粒子は一般にまわりの環境条件に応じて互いに凝集して凝集体を形成する、もしくは反発しあって分散して存在している。

特に、グラフェンの場合はファンデルワールス力が強く影響する。元来グラフェンは、それ自身 1 枚 1 枚が積層してファンデルワールス結晶であるグラファイトを構成するように、ファンデルワールス力が強い物質である。よって、溶媒中において分散している個々のグラフェンも再度積層するように吸着しあい凝集する[93]。しかし、その積層がグラファイトと同じく AB 積層構造になるかどうかは分かっていない。2 枚のグラフェン同士の場合、最終的に AB 積層になることが理論的に予測されているが[94]、溶媒中に無数に存在する個々のグラフェン間においてどのような積層になるか実験的な事実はいまだに得られていない。このように、溶媒中において個々のグラフェンは互いに吸着し凝集しやすい傾向にある。

また、グラフェンのように 2 次元の平坦なシート状の物質は圧縮力により、その表面積と自由体積を保つ形状をとるように 3 次元的に凝集しやすい構造(紙を丸めたような構造)であることが知られている[95-97]。これは、2 次元のシートが液滴の中に閉じ込められると溶媒の蒸発とともに圧縮される効果があり凝集した構造になることが報告されている[98]。これらの凝集構造形状や温度依存性も理論的に計算されている[99]。このような報告により、溶媒中における個々のグラフェンがシート状の構造を維持しにくいことが予測される。したがって、それぞれのグラフェンが 3 次元的に凝集する、もしくはランダムに重なりあっていると考えられる。

液滴法を用いたグラフェンデバイスのチャネルにおいても、シート状だけでなく 3 次元的に凝集したグラフェンが存在すると考えられ、そのために単層グラフェンに期待される電気伝導性が得られていないと予想されるが、実際にチャネルにおけるグラフェンの何が起因して電気伝導が低くなっているか、その詳細は分かっていない。

液滴法で作製されたチャネル部分の電気伝導を明らかにするためには、平坦なシート状グラフェンだけではなく、重なりや折り畳み構造をもったグラフェンの電気伝導性を明らかにする必要がある。

1.7 重なりおよび折り畳み構造をもつグラフェンの先行研究

液滴法で作製したグラフェン製デバイスのチャンネルにおける電気伝導について検討する際には、平坦なシート状のグラフェンではなく折り畳み構造やランダムに積層したグラフェンについての考慮が必要である。これまでの平坦なシート状ではないグラフェンに関する従来の報告について述べる。

図 1.12 のように、折り畳み構造をもったグラフェンの安定な構造が報告されている[98]。回折パターンにより AB 積層とのずれの角度を実験的に調べた結果と折り畳み構造のシミュレーションを行い、その結果、アームチェア(0°)およびジグザグ (30°) の方向で折り畳まれる傾向にあることが報告されている[100]。

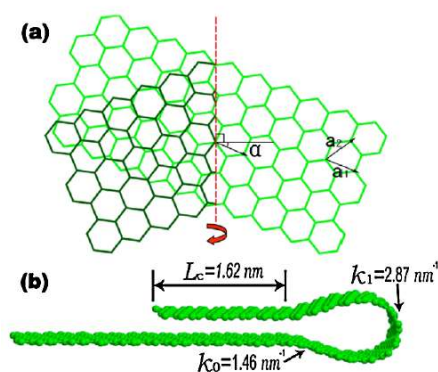


Figure 1.12 (a) The schematic of folding a graphene sheet with 22.5° folding angle α . (b) The shape of the folded edge determined by minimization of energy[100].

また、グラフェンはシート状の物質であるため、機械剥離や CVD および液滴法でグラフェンを作製すると折り畳み構造やしわが形成されることがある。折り畳み構造やしわの部分に着目した研究も報告されていて、多重に折り畳まれた部分について AFM や TEM で観察し、その厚さからどのように折りたたまれているのか考えられる構造モデルが提案されている (図 1.13) [101]。

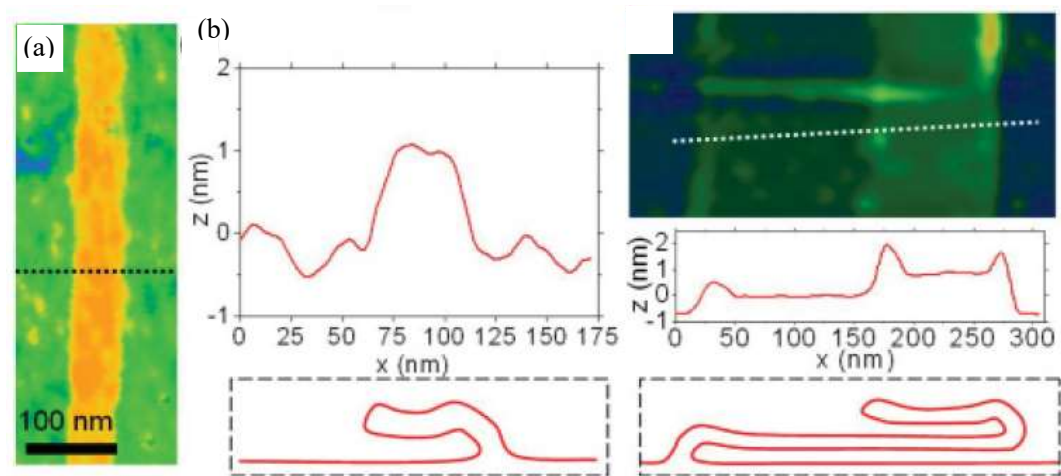


Figure 1.13 (a) AFM scan of graphene (b) Top: The height profile of the folding structure along the dotted line in c. Bottom: Proposed folding structure (double folding) from the AFM data. (c) Top: AFM scan of multiple folding structure in graphene. The white dotted line is used for the height profile scan. Middle: The height profile of the folding structure. The height difference (0.7 nm) of observed steps is consistent with the thickness of double layer graphene. Bottom: Proposed folding structure (quadruple folding) from the AFM data. [101]

さらに、単層グラフェンの一部が折り畳まれた構造の部分をラマン分光で観測してみると、単層とも2層グラフェンとも異なるスペクトルが測定されたという報告がある(図 1.14) [102]。通常2層グラフェンの場合 G/G' の強度比は概ね1になるのであるが、折り畳み構造の部分では、その強度比が3-4になるとされている。さらに、単層グラフェンと比較すると G' バンドが 12 cm^{-1} ブルーシフトする。そのような構造におけるフェルミ速度は単層グラフェンよりも5.6%速度が減少すると見積もられている。このように、平坦なシート状でないグラフェンについて、その形状に対する評価にも注目が集まり形状に依存して物性が変化することが指摘されている。

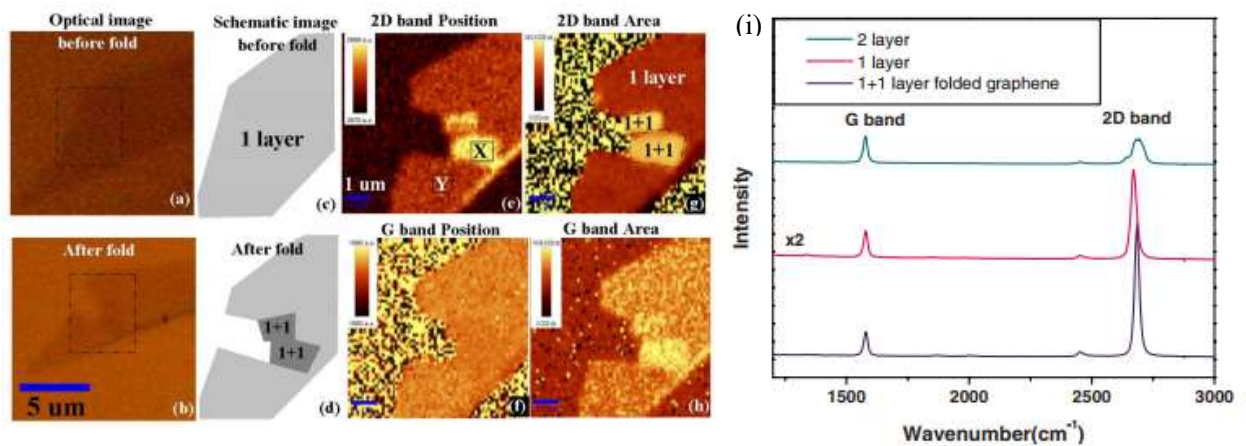


Figure 1.14 (a) and (b) show the optical image of SLG before and after fold. (c) and (d) give the schematic image of SLG before and after fold. (e) and (f) respective shows Raman image obtaining from the 2D and G band positions. (g) and (h) individually show Raman image by extracting the area of 2D and G band. (i) The Raman spectrum of BLG, SLG, and 1+1 layer folded graphene. The spectra are normalized to have similar G band intensity [102].

また、酸化グラフェンを還元して得られたグラフェンについて、1つのグラフェン片において1層の部分と2層の部分がある場所に注目し、それぞれ1層部分と2層部分でFETを作製しI-Vカーブや、特にこの研究では電流の温度特性が観測されている[103] (図 1.15)。この報告では、1層部分と2層部分における境界部を含んだ電気特性は明らかにされていないが、単層部分の電流値の温度特性は $T^{-1/3}$ に比例し、広域ホッピングにより説明できると報告されている。さらに、これらの報告のようにグラフェンシートの一部が折り畳みやしわ構造をもつものだけでなく、スクロールしたグラフェンについてもデバイスが作製され、その電気特性が測定されている (図 1.16) [104,105]。

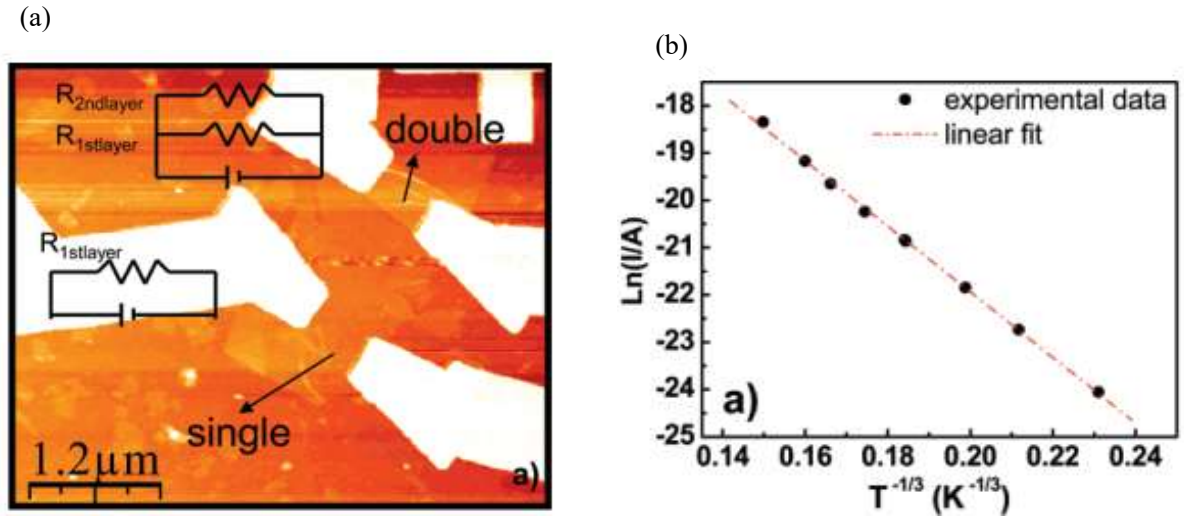


Figure 1.15 (a) AFM image of a chemically reduced GO layer with electrical contact pairs attached to a mono- and bilayer region. The inset shows the simple electronic circuit used for data evaluation. (b) Semilogarithmic plot of current (I) versus $T^{-1/3}$ of a fully reduced GO monolayer ($V_{\text{bias}} = 0.2 \text{ V}$) [103].

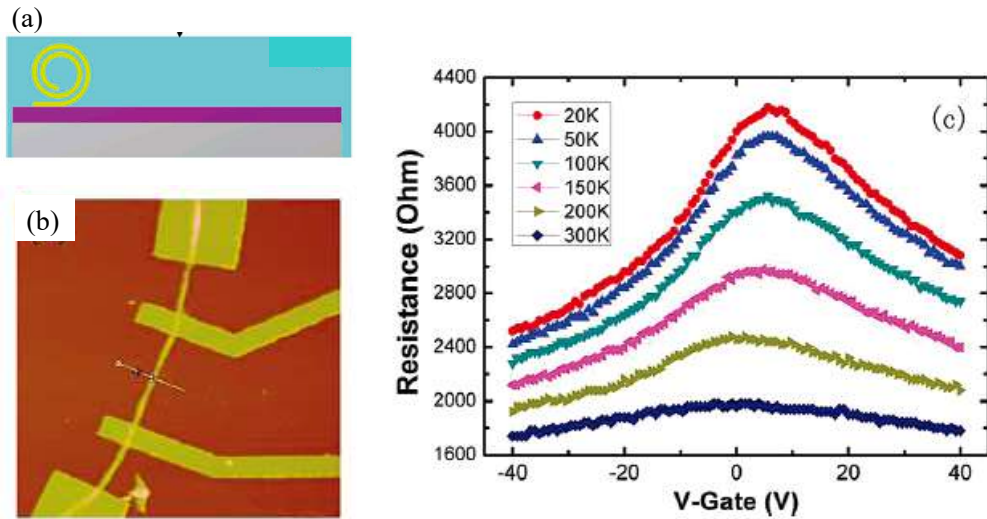


Figure 1.16 (a) Schematic representation of the formation of Carbon nano scroll (CNS). (b) AFM image of a four-point-contacted CNS. (c) Temperature- and gate-dependent resistance of the CNS [104].

このように、グラフェンの電気特性や電子状態については、単層および数層だけでなく折り畳みやしわなど特殊な構造をもったグラフェンに関しても多くの議論がなされてきた。しかし、場所毎に層数の異なるグラフェンの電気伝導についてはその詳細は明らかになっていない。このようなグラフェンは、液滴法のチャネルにおけるグラフェンの堆積を再現すると考えられる。よって、場所毎に層数の異なるグラフェンに対する電気伝導の観測は、液滴法により作製されたデバイスのチャネルにおける電気伝導の低さを明らかにするために必要である。

1.8 研究目的

液滴法で作製される多数のグラフェンで構成されるグラフェン製電界効果トランジスタの電気伝導が低いことが液滴法により作製したグラフェンデバイスの実用化に向けて解決が求められている。

電気伝導が低い原因は、単層のシート状グラフェンが隙間なく整列してチャネル部分を構成するのではなく、単層もしくは数層のグラフェンおよび 3 次元的に凝集したグラフェンなどさまざまな形状のものが含まれ、さらにそれらが折り畳みや重なった構造をもちランダムに積層していることが予測される。折り畳みや重なった構造をもつグラフェンの電気伝導については過去に報告があるが、場所によって層数の異なる構造、つまり層数不均一構造をもつグラフェンに関する電気伝導の詳細は明らかになっていない。

本研究では、まずチャネル部分に堆積する個々のグラフェンのサイズ、形状、基板上における数密度を詳細に調べ明らかにする。さらに、1つのグラフェン片の中で、場所によって層数が異なる層数不均一構造をもつものを対象として電気特性を評価することによって、液滴法で作製されるグラフェン製電界効果トランジスタのチャネル部分を再現し、その電気伝導が小さい原因を明らかにする。

2 章 液滴法によるグラフェンの堆積方法および観察手法

2.1 グラフェン溶液の滴下

本実験ではグラフェン溶液を HOPG 基板に滴下してグラフェンを基板上に堆積させた。使用したグラフェン溶液 (ALLIANCE Biosystems) は、エタノール 70%、水 30%の混合溶媒にグラフェンが濃度 1mg/L で分散したものである(図 2.1)。水とエタノールは、毒性がなく、低沸点、安価であり、使用しやすいという利点がある[90]。溶液に分散しているグラフェンは、エタノールとアルゴンガスを用いたプラズマ CVD 法で作製されている[103]。仕様上、溶液中のグラフェンは単層であり、その平均サイズは 500 nm、サイズの分布は 150 nm から 3000 nm である。

基板には HOPG 基板 (ZYA Quality, Mosaic Spread 0.3- 0.5 degree, NT-MDT 社製) を用いた。HOPG は、室温・大気中において、劈開するだけで原子分解でクリーンな表面が容易に得られるために使用した。さらに通常グラフェンをデバイスとして作製する際には SiO_2/Si 基板を用いるが、本実験では SEM による観察においてチャージアップを避けるため導電性基板が必要であったため HOPG を使用した。

溶液中でグラフェンが沈殿している可能性があるため、この溶液を上下逆さにして 60 秒程度小瓶に入れた状態で、振って攪拌した。その後、0.01 mL を注射針 (テルモ ノンベベル針) で採取し HOPG 基板上に大気中、室温で図 2.2 のように滴下した。



Figure 2.1: Graphene solution

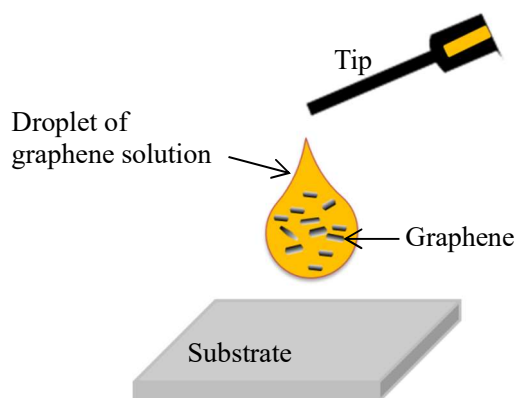


Figure 2.2: Schematic diagram of droplet of graphene solution

本実験で使用したグラフェン溶液の滴下量を 0.01 mL とした理由について述べる。
濃度 1mg/L のグラフェン溶液を基板上に滴下する量について、単層のグラフェンが HOPG 基板表面を隙間なく覆う量を見積もった。その方法を以下に示す。

グラフェン溶液の密度の計算を、グラフェンの面密度を求めることにより、1 mg/L の濃度において溶液中に存在するグラフェンの個数を面積で見積もった。その面積を基板の面積と比較して滴下の量を決めた。

グラフェン格子の炭素原子は A と B の 2 種類あり図 2.3 に示すようにユニットセルを取ることが出来る。まずグラフェンの面密度を求めるため、ユニットセルの面積を求める。ここで、グラフェンの格子定数は $2.46 \text{ \AA}$ である。

$$2.46 \text{ \AA} \times 2.46 \text{ \AA} \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 5.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \quad (2.1.1)$$

ユニットセルの中の原子は 2 個なので面密度は、

$$\frac{2}{5.2 \times 10^{-20}} = 3.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \quad (2.1.2)$$

である。

次に、グラフェン溶液中における炭素原子の数密度を求める。炭素原子は 1 mol で 12g、また 1 mol に含まれる原子の個数は 6.0×10^{23} 個であることから、本実験で使用したグラフェン溶液の濃度が 1 mg/L なので、グラフェン 1 mg に含まれる炭素原子の個数は、

$$\frac{6.0 \times 10^{23}}{12000} = 5.0 \times 10^{19} \text{ 個} \quad (2.1.3)$$

本実験では、グラフェン溶液の濃度は 1 mg/L であるので、炭素原子の個数で表した溶液の濃度は、 $5.0 \times 10^{19} / \text{L}$ である。

この数の炭素原子で構成されるグラフェンの面積を見積もると、式(2.1.2)および(2.1.3)より、

$$\frac{5.0 \times 10^{19}}{3.8 \times 10^{19}} = 1.3 \text{ m}^2 / \text{L} \quad (2.1.4)$$

滴下する溶液の量を、0.01 mL とした場合、含まれるグラフェンを面積で表すと、 13 mm^2

である。本実験で使用する HOPG 基板は、 $3.5\text{ mm} \times 3.5\text{ mm} = 12.25\text{ mm}^2$ なので、グラフェンが基板上において均一に分布した場合 0.01 mL で HOPG 基板の全面を覆う。したがって、本実験では基板全体が単層グラフェンで覆われる量である 0.01 mL を滴下することにした。

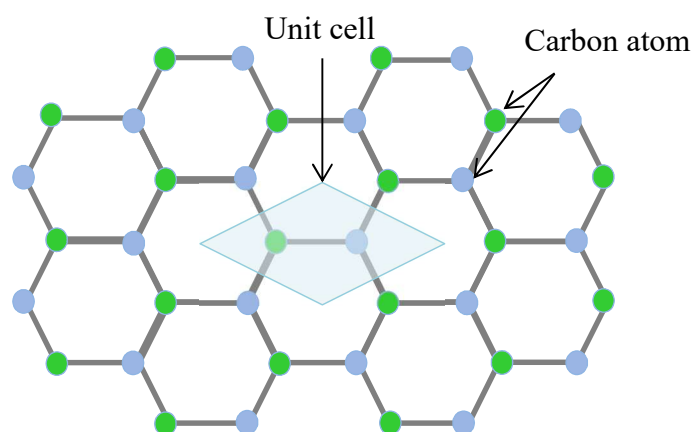


Figure2.3 Atomic structure of graphene

Graphene is carbon atoms arranged in honeycomb structure in a sheet.

2.2 表面観察手法

グラフェン溶液 0.01 mL を HOPG 基板上に滴下すると、その溶液は基板の全面に広がり、溶媒は室温・大気中において 30 秒程度で完全に蒸発した。液滴が蒸発する様子はデジタルカメラで記録した。溶媒が蒸発した後に、基板上に堆積したグラフェンのサイズ、形状、および数密度を、レーザ光学顕微鏡で $600\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m}$ から $150\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ まで、FE-SEM で $150\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ から $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ まで、AFM で $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ までシームレスに観察した。観察範囲の模式図を図 2.4 に示した。

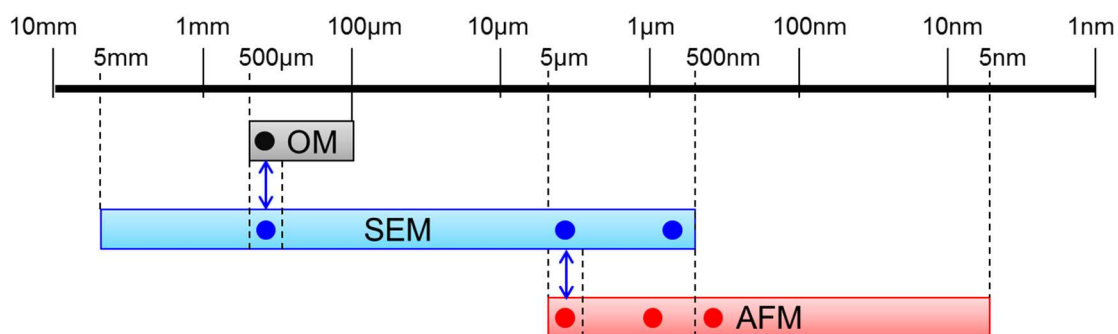


Figure2.4 Range of observation by OM, SEM and AFM

以下、それぞれの観察手法について原理および実際の実験条件を記載する。

2.2.1 レーザ顕微鏡による観察

(1) レーザ顕微鏡の原理

レーザ顕微鏡は共焦点顕微鏡であり、光源（半導体レーザ）から出たレーザは、スキャン光学系を通り対物レンズの焦点位置で集光され、焦点（スポット）を結ぶ。この焦点位置に対象物を置き、対象物上（焦点位置）で反射されたレーザが再び焦点（スポット）を結ぶ位置にピンホールと受光素子（フォトダイオード）を配置する。その光学配置を図 2.5 に示す。対象物上でレーザがスポットを結ぶ位置にレンズが来ると、対象物面で反射した光はピンホール上でスポットを結び、受光素子に入射する光量は最大になる。一方、レンズが焦点位置から外れた位置にあると反射した光はピンホール上でスポットを結ばない

め、受光素子に入射できる光はごく一部となり、受光素子に入射する光量は極端に少なくなる。そこで、受光素子の受光量を見ることにより、対象物が焦点位置にあることを知ることが出来る。

共焦点光学系の特徴として、照明が点光源であるためにサンプルに隣接する横方向からの迷光が生じない。また、焦点位置の情報のみが検出器に入るため深さ方向に分解能が生じ、光学的断層像を得ることができる。これは通常の光学顕微鏡では実現することが出来ないことである。このように、共焦点光学系を使用することにより、通常の光学顕微鏡と比較してコントラストや分解能が向上する。

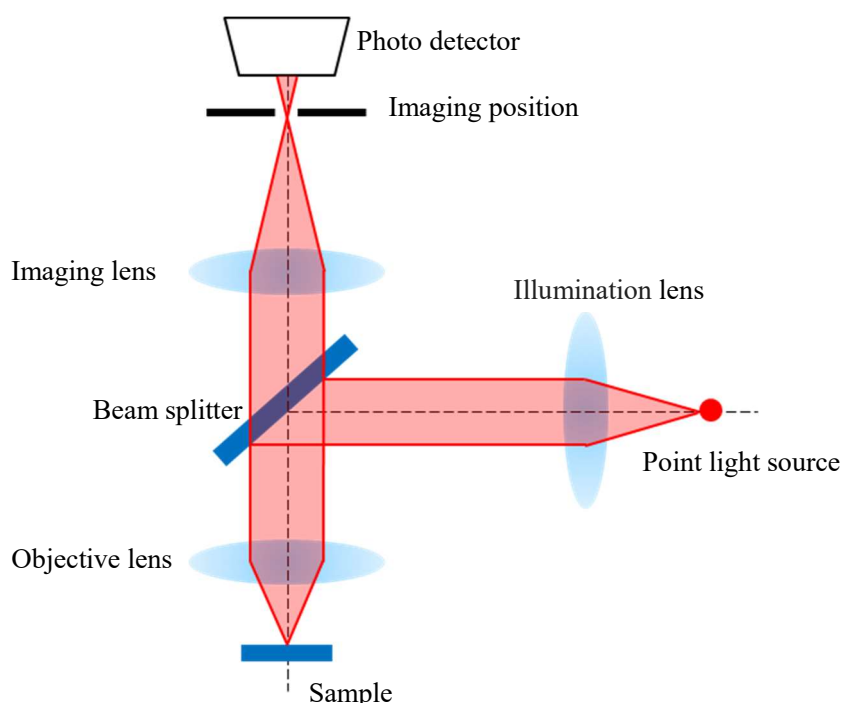


Figure2.5 Confocal optical system

(2) 本実験で使用したレーザ顕微鏡

本実験ではレーザ光学顕微鏡として KEYENCE VK-8550 を用いた。本顕微鏡の光源は波長 685 nm の半導体レーザであり、その分解能は 600 nm 程度である。この顕微鏡を用いて、 $400\mu\text{m}\times 600\mu\text{m}-100\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ の範囲で観察した。特に、 $400\mu\text{m}\times 600\mu\text{m}$ のエリアを、基板を横断するように観察することにより基板上に堆積したグラフェンの分布および数密度を調べた。図 2.6 に VK-8550 のシステム概要図を示した。なお、観察した画面は固定したデジタルカメラで撮影し観察像を記録した。

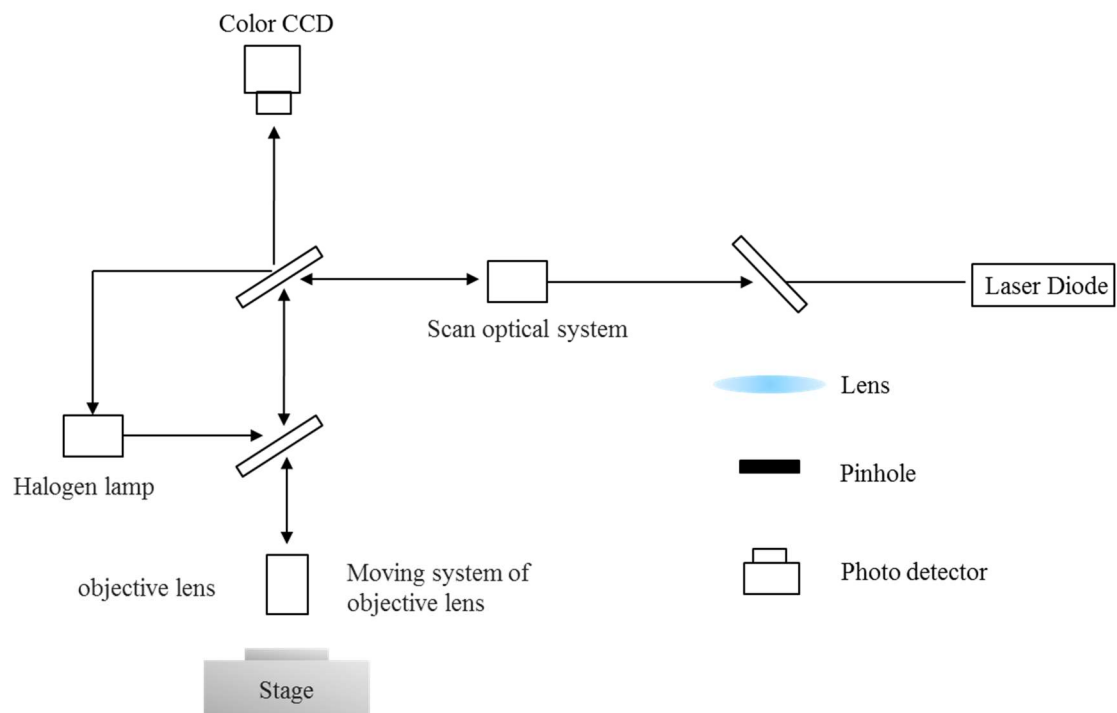


Figure2.6 System configuration diagram of VK-8550

2.2.2 SEM による観察

(1)SEM の原理

SEM は、電子ビームをサンプルに照射することにより発生する 2 次電子を検出し表面を観察する手法である。サンプルに照射された電子は、照射される加速電圧に応じたエネルギーをもち、そのエネルギーでサンプル内を進行する（図 2.7）。これを飛程と呼ぶ。加速電圧が高い程、飛程が長くなる。

サンプルに照射された電子（一次電子）は、サンプル内を進行する過程でサンプルを構成する原子との衝突を繰り返し散乱することにより進行方向が変化するなどエネルギーを失う非弾性散乱が起こる。この非弾性散乱により、照射された電子が失うエネルギーを、サンプルを構成する原子の原子核のまわりにある電子が得ることによって放出される電子が 2 次電子である（図 2.8）。2 次電子は 1 次電子の飛程上で非弾性散乱が起きるたびに発生するが、2 次電子のエネルギーは極めて小さいため、サンプル表面から 5-10 nm 以内で発生したものしかサンプルから飛び出してくることはない。したがって、表面近傍の観察に適している。特に、2 次電子はサンプルの斜面やエッジ部における発生が多くなる。斜面においては、図 2.9 に示すように 2 次電子の脱出可能深さ内での 1 次電子の飛程が長くなるため、

2 次電子の発生量が増加する。さらに、図 2.10 のように、斜面では試料表面と反対側に向かって発生した 2 次電子はサンプルを脱出することが出来ないのに対し、エッジ部では脱出可能である。よって、エッジ部では斜面よりもさらに 2 次電子の発生量が増加する。このように、2 次電子発生量が表面形状を反映し増減することからサンプル表面の形状を観察するのに適している。特に、2 次電子効率は、入射線の試料面に対する入射角 θ に大きく依存し、 $\delta \propto 1/\cos \theta$ の関係がある。これを図 2.11 に示した。この図から、一定のエネルギーの入射電子に対して、最大侵入深さ r は一定であり、入射電子は $r \cos \theta$ の関係でより表面近くで 2 次電子が発生する確率が増える。一方、2 次電子を捕集する検出器の方向はサンプル表面に垂直においたとき、もっとも収率がよくなる。したがって、もっとも収率のよいサンプルの傾き角は入射線の方向と検出器の幾何学的な配置つまり入射角 θ で決まる。

また、走査像で得られるコントラストは、検出器の位置に照明をおいて入射電子線の方向から観測しているような明暗を生じさせる。図 2.12 に示したように、電場で 2 次電子が曲げられるような場合は、方向性のない照明で照らされているように陰影の少ない像になる。一方、後方散乱電子のようにエネルギーが高く、電場の影響を受けずに直線的な軌道で検出器により捕集される場合は陰影の激しい像になる。

次に SEM の分解能について述べる。SEM の分解能は、単に入射線のビームスポット径だけでは決定できない。つぎの 3 つの要素を考慮する必要がある。

1. 入射ビームスポット径と電子流
2. 検出する信号の SN 比と電子流
3. サンプルにおける電子の拡散と検出する粒子の脱出深さ

1 から 3 のそれぞれの要素について以下に説明する。

1. 入射ビームスポット径と電子流

入射スポット径をレンズで縮小していくと、その電子流は著しく減少する。電子流が小さくなると検出できる信号の SN 比は低下し、コントラストとして分解できなくなる。したがって、入射線のビーム系と電子流との間の関係が重要である。熱電子カソードから放出される電子の最も細く絞られる部分であるクロスオーバの電流密度 j は、

$$j = j_0(eV/kT + 1)\sin^2 \alpha_0 \quad (1)$$

となる。

ここで、 V は加速電圧、 T はカソード温度、 α_0 はクロスオーバの半開口角、 j_0 は定数である。 k はボルツマン定数である。 α_0 が小さく、 $eV \ll kT$ のときは、(1)式は、

$$j = j_0 eV \alpha_0^2 / kT \quad (2)$$

と近似される。

この式をクロスオーバの輝度 β_0 で表すと、

$$\beta_0 = j / \pi \alpha_0^2 \quad (3)$$

の関係を用いることにより、

$$\beta_0 = j_0 eV / kT \cdot 1/\pi \quad (4)$$

となる。このクロスオーバについて、図 2.13 のように第 1, 第 2, 第 3 レンズにより、それぞれ $1/M_1$, $1/M_2$, $1/M_3$ に縮小されるとする。レンズ系に収差のない場合は、レンズに絞りの必要がなく、電子銃で作られたクロスオーバの輝度 β_0 は縮小された電子線束でも保存されて等しくなる。したがって、電子線束の輝度は、

$$i / \pi (d_3/2)^2 \cdot \pi \alpha_3 = \beta_0 = 0.4i / d_3^2 \cdot \alpha_3^2 \quad (5)$$

と表される。ここで、 i は電子線束の電子流、 α_3 は最終的なビームの半開口角、 d は電子線束の大きさである。ここで、 $\alpha_3 = M_1 \cdot M_2 \cdot M_3 \cdot \alpha_0$ の関係があり、最終レンズの半開口角 α_3 はすべてのレンズの中で最大の開口角をもっている。したがって、最終レンズに α_3 の絞りを用いたとすると、電子銃でつくられたクロスオーバの中で有効に使われる電流は、 $\alpha_0 = \alpha_3 / M_1 M_2 M_3$ の開口角に入るものだけで、その他の広がったビームはすべて絞り遮られる。また、レンズも最終レンズをもっとも収差の少ないレンズにしなければならない。

(5)式は一般式として、

$$\beta_0 = 0.4i / d^2 \cdot \alpha^2 \quad (6)$$

と書ける。したがって、電子線束の電子流はスポット径を小さくすれば d^2 に比例して減少する。

レンズ系に収差のある場合は最終レンズの収差をもっとも問題となる。最終レンズの半開口角を α とし、球面収差係数を C_s 、色収差係数を C_c 用いる電子線の波長を λ とすると、電子線束の大きさ d はレンズの収差による広がり considering、

$$d^2 = (C_s \alpha^3)^2 + \{C_c \cdot \alpha \cdot (\Delta V / V)\} + \{(1.22\lambda) / \alpha\}^2 + 0.4i / \beta \alpha^2 \quad (7)$$

と書ける。ここで第 1 項は球面収差、第 2 項は色収差、第 3 項は回折収差によるスポットの広がりを示し、最後の項は無収差のレンズで幾何学的に縮小されたスポット径である。(7) 式の d を最小にする開口角 α_{opt} が最適値として求まる。

図 2.14 は β の異なるいくつかの代表的なカソードについて、最適な開口角を用いたときに得られる電子流 i とスポット径 d との関係を示したもので、Broers により求められた[106]。この図より、電界放射形電子銃では直径が $1000\text{\AA}$ 以下の電子線束をつくるのに有効で、 $10\text{\AA}$ 程度の電子線束が 10^{-11}A で得られる。

2. 走査層の SN 比とプローブ電流 i との関係

プローブ電流 i が小さくなると、それにともなって検出される 2 次電子信号は減少し、走査像の SN 比が問題となる。SN 比がある程度以上なければ信号として区別することができないためである。信号 n に対して検出器、増幅器からのノイズが全くないとしても、 $\Delta n = \sqrt{n}$ に対応する統計的なノイズは無視することが出来ない。人間の目でコントラストとして識別できる限界は経験的に、 $\Delta S \geq 5\Delta n$ とされている。したがって、 $\Delta S/S \geq 5\Delta n/n$ の関係が得られる。 $\Delta S/S$ は、信号の変化の割合を示し、画像上でのコントラストとなる。一方、1 画素あたり検出される 2 次電子の数 n は、

$$n = k(\delta, \gamma) \frac{ti}{N^2 e} \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 k は定数、2 次電子の発生効率 δ や検出率 γ などに依存する因子である。 t は 1 画素を走査する時間、 i は電子線束の電子流、 N は 1 画面を走査する走査線の数、 e は電子の電荷である。したがって、 $\Delta S/S \geq 5\Delta n/n$ の関係に式(1.8)を代入し、 $k = 0.1$, $t = 100 \text{ sec}$, $N = 1000$ とすると、 $\Delta S/S \geq 0.4 \times 10^{-6}/\sqrt{i}$ となり、 $\Delta S/S = 10\%$ のコントラストを識別するには、 $i = 10^{-1} \text{ A}$ を必要とする。

SEM では通常 $i = 10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ A}$ の電子銃を用いて像を得ている。この大きさの電子流を得るためのスポット径は、式(1.7)より求められる。

スポット径をなるべく小さくして、その電子電流を増やすためには β の増大、 C_s の減少、 V の増大などが考えられるが、 β の増大は同じ電子流でスポット径をなるべく小さくしたい場合には、もっとも有効で大まかにいうと、 $d \propto \beta^{-3/8} \cdot C_s^{1/4}$ の関係があり、 β を 250 倍程度増幅させると、スポット径は約 1 桁下がることになる。

3. サンプルにおける電子の拡散と検出する粒子の脱出深さ

分解能を決める因子には入射線のスポット径やその電子電流以外に 1 次電子のサンプル内での拡散の影響と、それによって励起される 2 次電子の脱出深さなどを考慮しなければならない。これは検出される信号がサンプル内でどの程度の広がりのところから放出されるのかという問題であり、分解能を決める上で欠かすことが出来ない。

サンプル内に入った電子はサンプル内の原子と弾性または非弾性散乱など多重散乱し、一部は後方散乱電子としてサンプル外に出るものもあり、残りはそのエネルギーを失って、サンプルからアースへと流れる。その間に、入射電子は特性 X 線、連続 X 線、2 次電子、光、オージェ電子を放出する。これらのうち、2 次電子の放出量を観測するのが SEM であり、2 次電子の深さ方向の発生領域は概ね平均自由工程によって決まり、その分布は表面に近いほど大きい。

(2) 本実験で使用した SEM

本実験では、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) として HITACHI S-4800 を用いた。SEM により HOPG 基板上に堆積したグラフェンの個々の形状を高分解で観察し、さらに空間的な分布を観察した。観察時の加速電圧は 10kV、引出電圧は 3.5kV であった。SEM により観察した範囲は、 $100\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}-1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ であった。サンプルの固定には導電テープを使用した。サンプル交換用のチャンバは $\times 10^{-4}\text{ Pa}$ のオーダ、電子ビームを照射するチャンバにはイオンポンプが設置されていて、 $\times 10^{-6}\text{ Pa}$ のオーダで観察を行った。

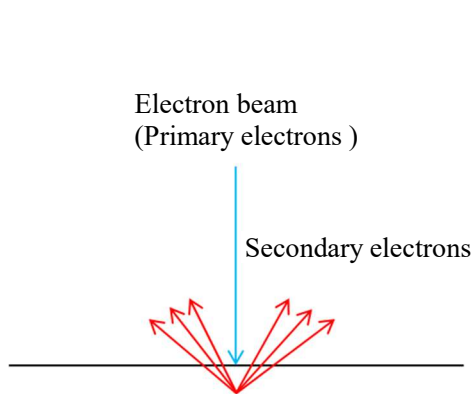


Figure2.7 Schematic diagram of primary electrons and secondary electrons

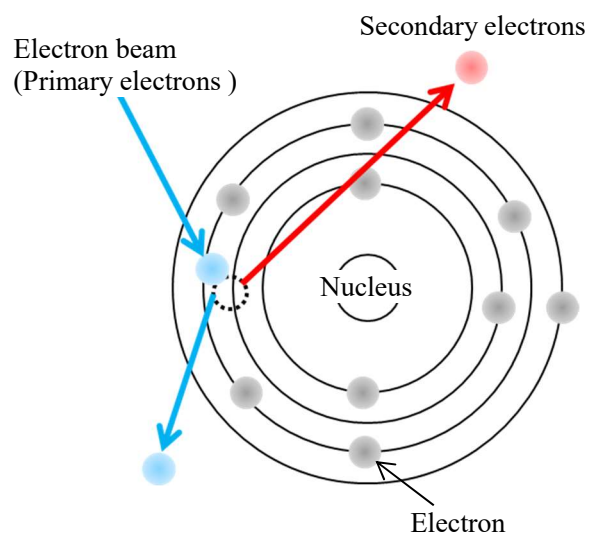


Figure2.8 Generation of the secondary electron

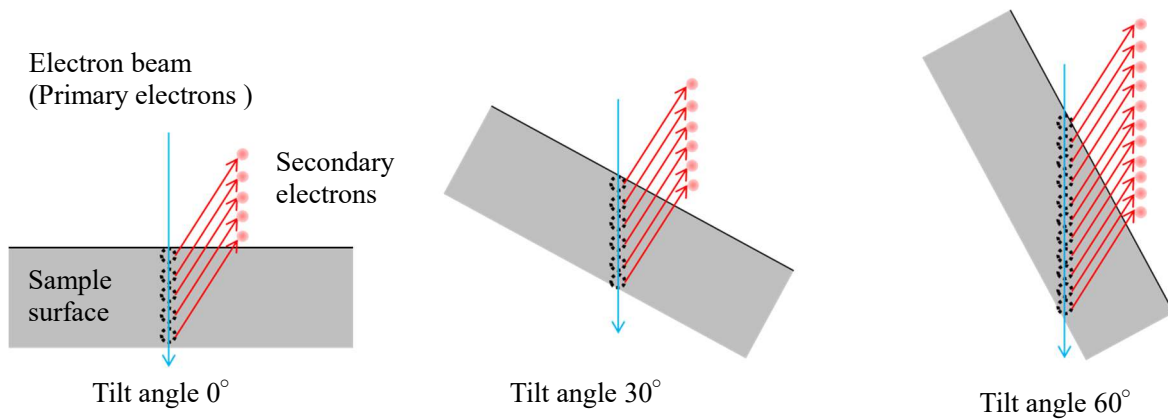


Figure2.9 Effect of tilt angle on secondary electrons

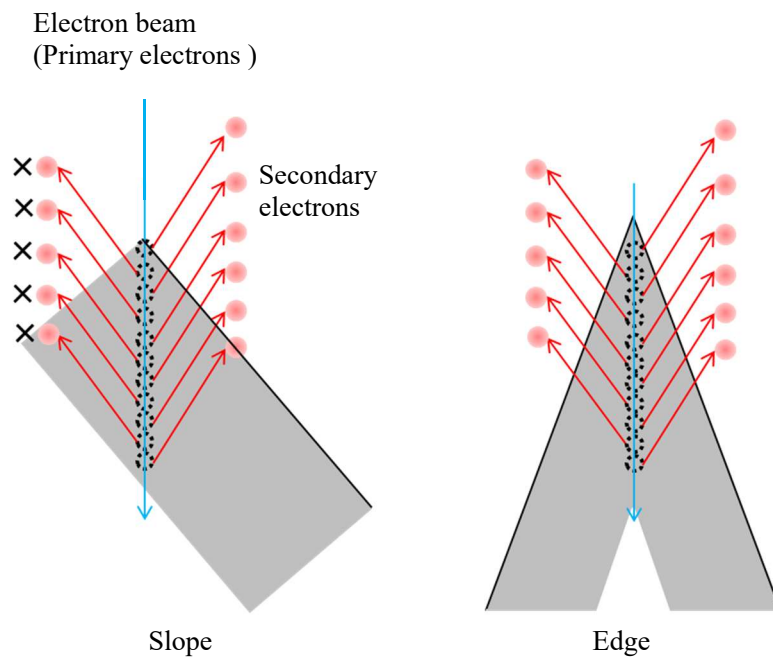


Figure2.10 Effect of slope and edge on secondary electrons

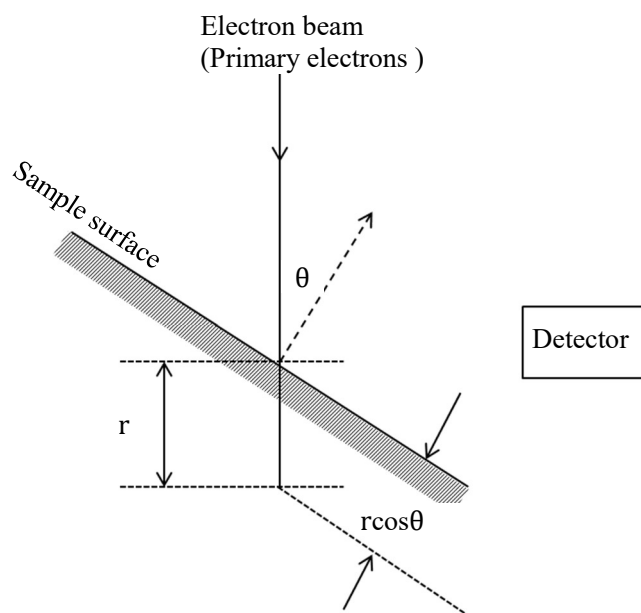


Figure2.11 Incident angle dependence on Secondary electron efficiency

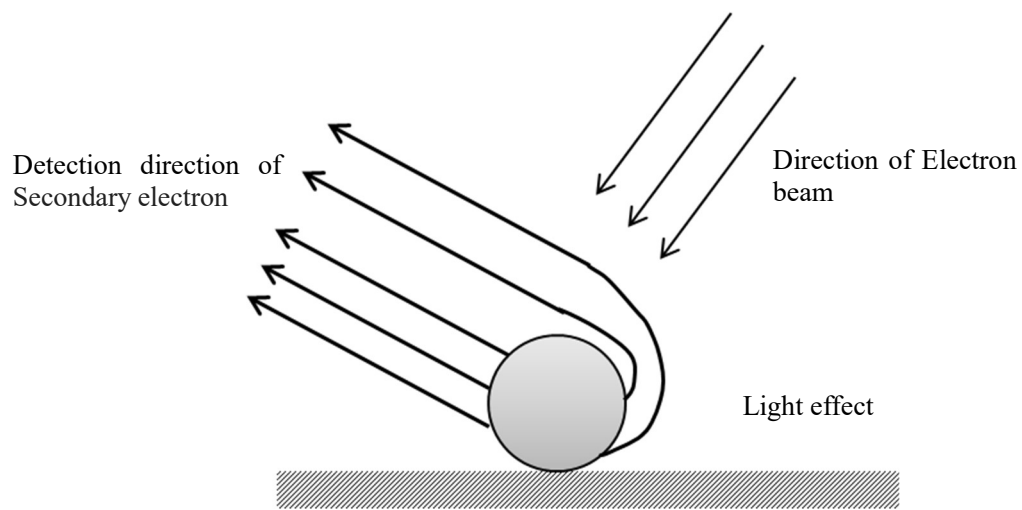


Figure2.12 Detection of secondary electrons

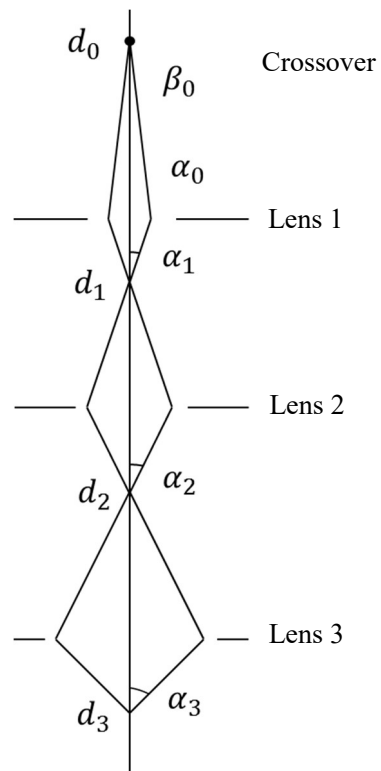


Figure2.13 Lens effect

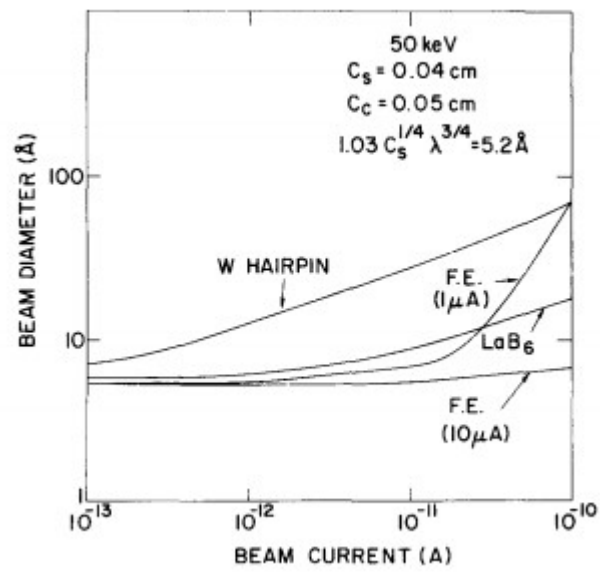


Figure 2.14 Beam diameter versus beam current [4]

2.2.3 原子間力顕微鏡 AFM による観察

(1) AFM の原理

AFM は伝導体だけでなく絶縁体の表面も観察できる顕微鏡として開発された。テコ先端の突起とサンプル表面の間に働く原子間力をテコの撓みとして検出する力学的方法に基づいた顕微鏡である。テコの撓み検出は光学的手法で行われる。

テコの変位測定方法は、図 2.15 の AFM モデル図に示すように、AFM ではテコ先端とサンプル表面の力学的相互作用により、テコが変形する。AFM では、このテコの変形を検出することにより、相互作用を計測するので、テコの変位検出計は非常に重要である。AFM テコの変形を高感度に、しかも比較的簡便に測定できる方法として、図 2.16 に示したようなレーザ光を用いた 2 つの異なる測定法が使われている。レーザ光をテコ背面に斜めから入射して、テコの変位によるレーザ光の反射角の変化を、4 分割の光ダイオードに入射する光強度の相対変化として検出するので光テコ AFM と呼ばれる。光テコ AFM で検出できるテコの変位としては、テコ先端の z 方向の撓みとテコ先端の x 方向のねじれがある。前者は、図 2.16 中の 4 分割光ダイオードに入射する光強度の $(1+4)/(2+3)$ の出力変化として、後者は $(3+4)/(1+2)$ の出力変化として検出できる。市販装置には光テコ方式の AFM が多用されており、撓み測定は原子間力の（表面の凹凸）測定、ねじれ測定は水平力（摩擦力）測定と呼ばれている。

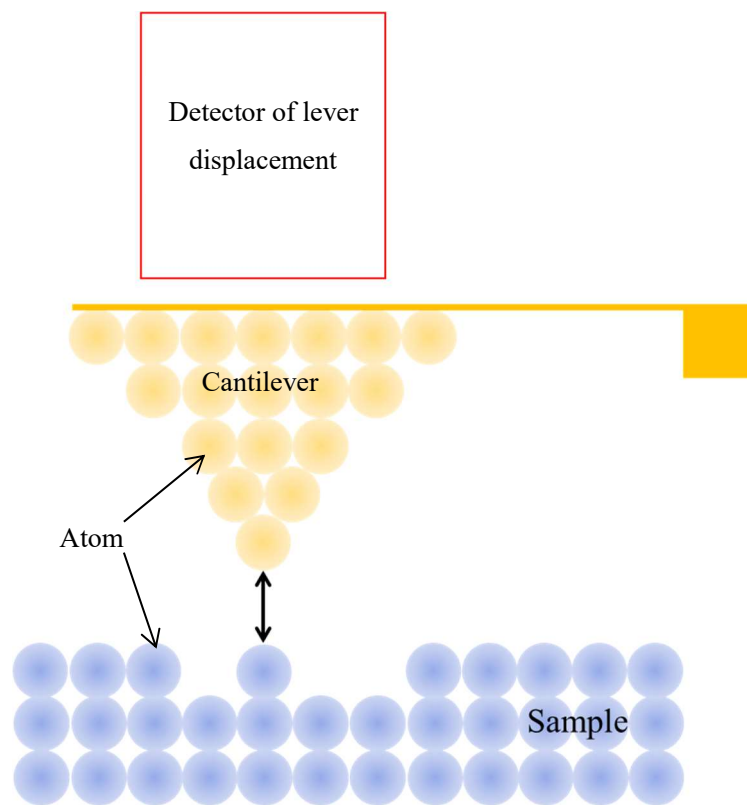


Figure2.15 lever displacement detecting mechanism

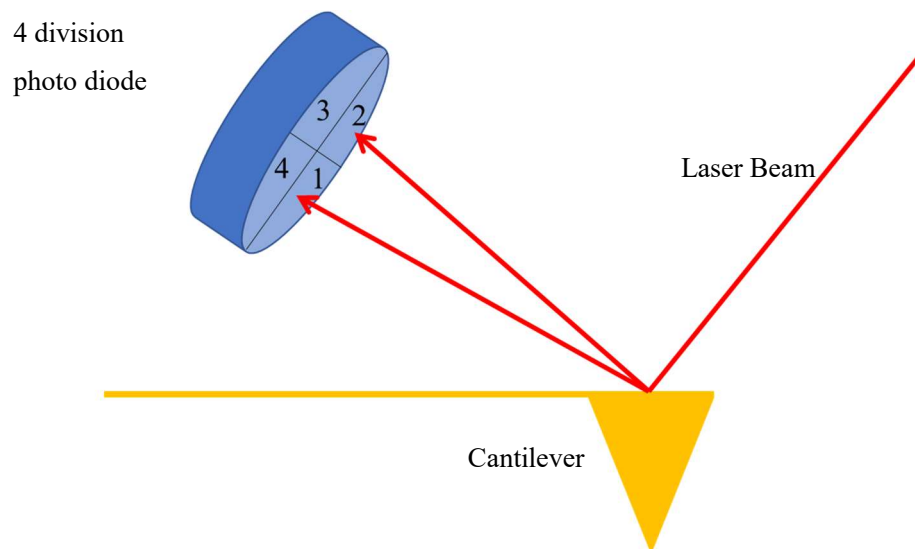


Figure2.16 Schematic diagram of 4 division photo diode

AFM テコの変形の原因は、テコ先端の突起に働く力であるが、一般に力 $\mathbf{F}$ はベクトル量であり、力の各成分(F_x, F_y, F_z)とテコの垂直変位や撓みやねじれなどの変形との相関を考える必要がある。図 2.17 に示したように、(a)垂直方向の力成分 F_z で、テコの突起背面は「垂直変位」と「撓み（角度変化）」を起こす。(b)テコの長い方向の力成分 F_y では、テコの突起背面は垂直変位を起こさず「撓み」のみを起こす。(c)テコの長い方向と直交する方向の力成分 F_x では、テコの突起背面はねじれのみを起こす。したがって、光干渉 AFM の出力は垂直方向の力成分 F_z のみに比例し、 V （垂直変位） $=aF_z$ となる。他方、光 AFM の撓み出力は、 V （撓み） $=bF_z + cF_y$ となり、ねじれ出力は V （ねじれ） $=dF_x$ となる。 a, b, c, d は、実験的に校正する必要がある量で、テコに働く力の検出感度を示す定数である。

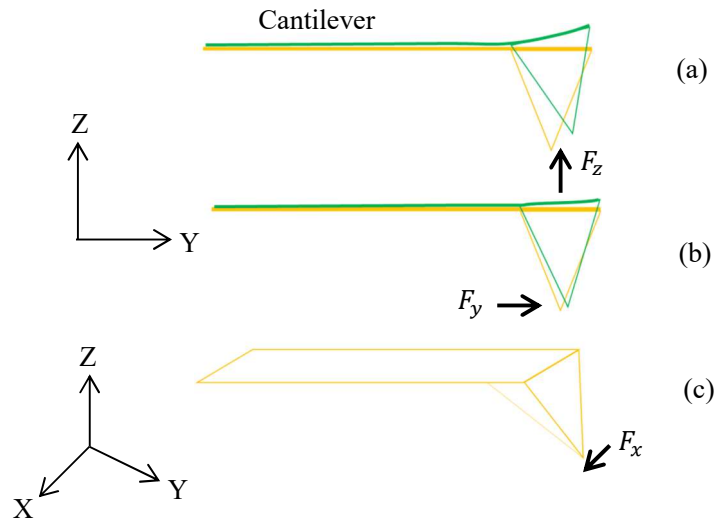


Figure2.17 Deformation of AFM cantilever

接触状態で斥力を測定する通常の接触 AFM（コンタクトモード AFM）では、非接触の状態からサンプル表面をテコ両端に近づけて、接触状態を実現する。この前後の探針－サンプル間距離の関数としてテコ先端に働く力を表示したのが、図 2.18 のフォースカーブである。サンプル表面をテコ先端に(1)→(2)→(3)→(4)と近づけていって、それから逆に(4)→(5)→(6)→(7)と離していったときのフォースカーブの各点、(1)から(7)でのテコとサンプル表面の状態を示したのが図 2.19 である。

- (1) テコはサンプルから離れている。
- (2) テコ先端がサンプル表面にジャンプして吸着した直後である。
- (3) 引力が斥力に変わる寸前でテコ全体にかかる力は合計するとゼロになる。
- (4) 斥力が働いている。
- (5) 斥力が引力に変わる寸前でテコ全体にかかる力は合計するとゼロになる。
- (6) テコ先端がサンプル表面からジャンプして離れる直前である。
- (7) テコはサンプル表面から離れている。

サンプル表面をテコ先端に近づけていくとテコ先端がサンプル表面にジャンプする、もしくは、サンプル表面をテコ先端から離していったときにテコ先端がサンプル表面からジャンプして離れる理由について説明する。これはカンチレバー先端の原子とサンプル表面の原子の間に働く原子間力に起因する。

図 2.20 より、(a)は 2 個の原子の間に働くレナード・ジョーンズポテンシャル $\phi(Z) = 4\epsilon[(\sigma/Z)^{12} - (\sigma/Z)^6]$ の原子間距離依存性で、12 乗の項が斥力ポテンシャルで 6 乗の項がファンデルワールスポテンシャルと呼ばれる引力ポテンシャルである。テコとサンプルは、数多くの原子から出来ているので、本来はすべての原子間に働くポテンシャルの和を計算する必要があるが、ここでは簡単のために、テコ先端と試料表面間に働くポテンシャルをこのポテンシャルで代用する。この場合、テコ先端とサンプル表面間に働く力は $F = -d\phi(Z)/dZ$ で与えられ、図 2.21 の $F_l(Z)$ に示す距離依存性を示す。図 2.21 に示すように Z_0 をテコの根本とサンプル表面との距離とする。ただし、簡単のために、テコとサンプルは平行になっていることを仮定している。サンプル表面をテコ先端に近づけていくと Z_0 は小さくなる。非接触の状態では、引力の方が斥力よりも強いので、テコ先端は図 2.19 の(2)のように下向きに δZ だけ撓む。テコのパネによる復元力はバネ定数を k とすると、 $F_t = -k\delta Z = k(Z - Z_0)$ なので、このバネの復元力はサンプルからテコ先端に働く引力と釣り合っているとすると、 $F_l(Z) = F_t = k(Z - Z_0)$ を与える $Z = Z_c$ が 2 つの力が釣り合う平衡点となる。したがって、図 2.21 で実線の $F_t = k(Z - Z_0)$ と破線 $F_l(Z)$ が交差した点($Z = Z_c$)が力の釣り合い点で、 Z_0 と Z_c の差 $\delta Z = Z_0 - Z_c$ がテコの Z 方向の変形量を与える。 $F_t = k(Z - Z_0)$ を与える Z_0 が小さくなり、 Z_c が Z_j になると、バネの復元力とサンプルからテコ先端に働く引力の Z 依存性が接するようになる。さらに Z_0 が小さくなると、矢印で示したように、力の釣り合い点が Z_j

から Z_0 にジャンプする。これが、テコ先端がサンプル表面にジャンプする理由である。また、逆にサンプル表面をテコ先端から離していくと、同じく逆方向の矢印で示したようにジャンプが起こる。このジャンプを防ぐためには、バネの復元力とサンプルからテコ先端に働く引力の Z 依存性が接しないようにすることが必要である。具体的な方法としては、 $dF_l(Z)/dZ$ よりもバネ定数 k の値を大きくする必要がある。図 2.21 より、 $dF_l(Z)/dZ$ の最大値は $5 \text{ nN}/0.1 \text{ nm}=50 \text{ N/m}$ 程度なので、バネ定数は最低でも 10 N/m 以上にしないと確実にジャンプが起こる。実際は、テコとサンプルは数多くの原子から出来ているので、本来はすべての原子間に働くポテンシャルの和を計算する必要がある、この和を計算すると引力の絶対値は大きくなるがサンプルからテコ先端に働く引力の距離依存性そのものは弱くなるので、 $dF_l(Z)/dZ$ の最大値も 10 N/m 程度に小さくなる。

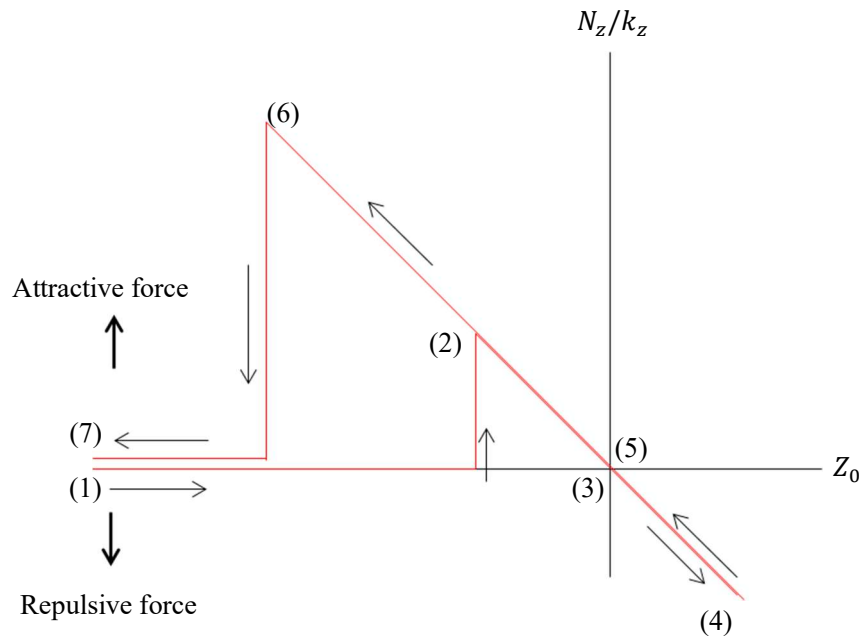


Figure2.18 Typical force curve

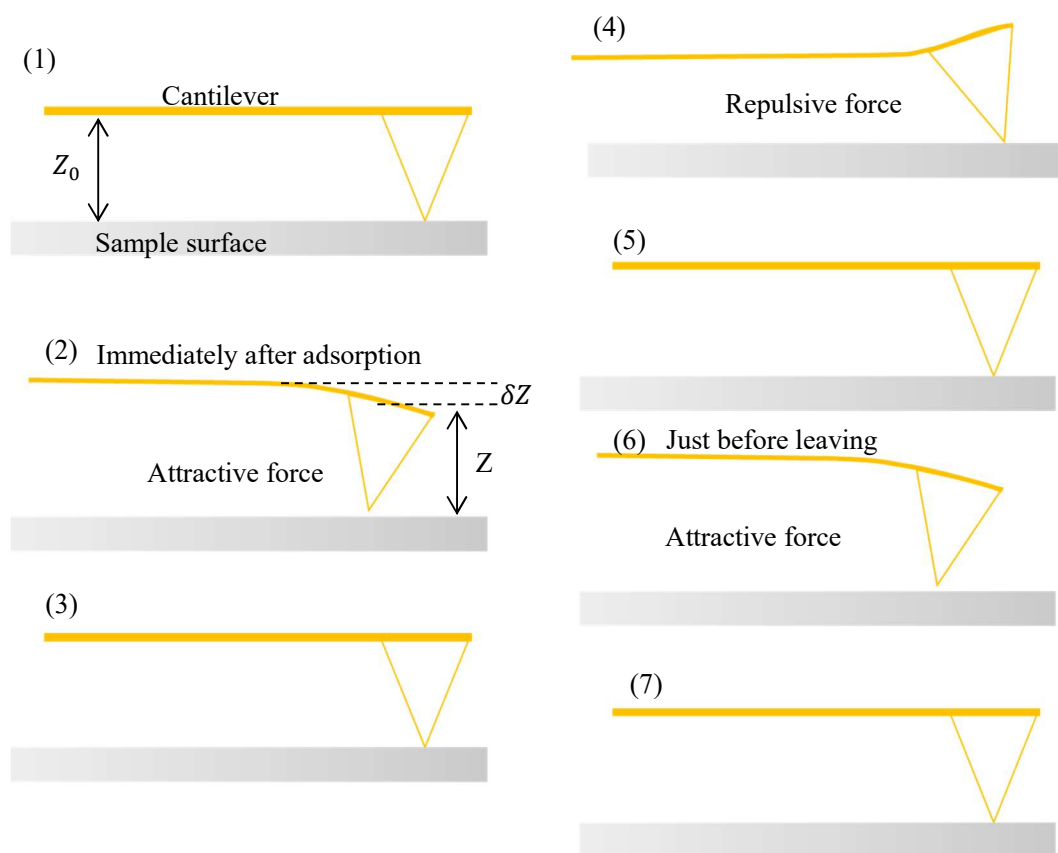


Figure2.19 Motion of a cantilever at the sample surface

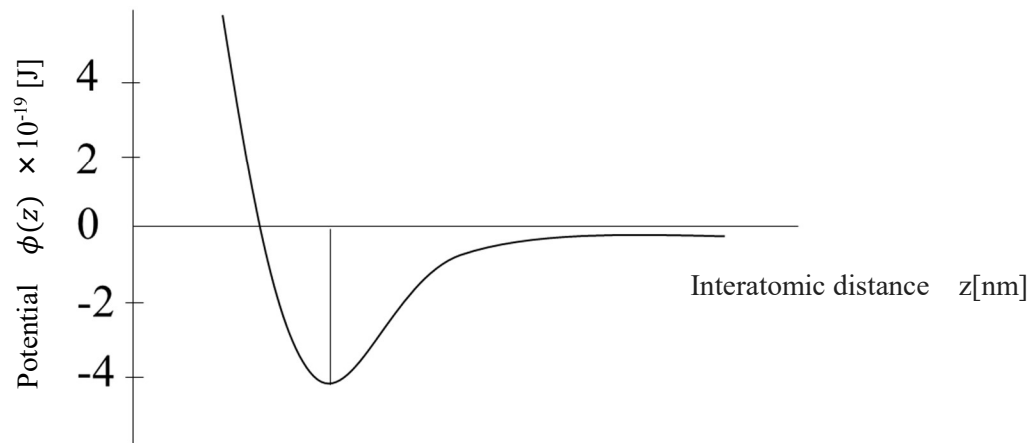


Figure2.20 Lennard-Jones potential $\phi(Z)$

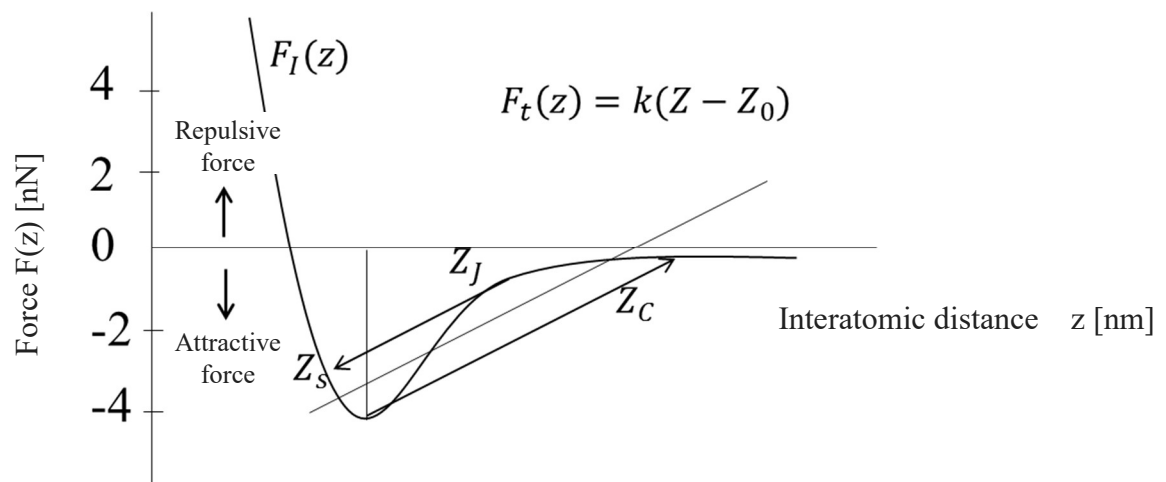


Figure2.21 Interatomic distance dependence of restoring force $F_t(Z)$

(2) 本実験で使用した AFM

本実験では、JEOL SPM 4320 におけるコンタクトモード AFM を用いた。観察は室温、大気中で行った。この AFM のシステム構成図を図 2.17 に示した。液滴法により HOPG 基板上に堆積したグラフェンを観察するため、この AFM を用いて $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m} - 5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ の範囲で観察した。観察における典型的なコンタクトフォースはフォースカーブの計測により 2 nN であった。得られた AFM 像から高さを計測しグラフェンの層数を判定した。さらに、原子分解での観察を行った。

使用したカンチレバーは、窒化シリコン製のカンチレバー OMCR-TR400PSA を用いた。このカンチレバーの先端には 2 種類のチップが付いていて、長さ $100\text{ }\mu\text{m}$ と $200\text{ }\mu\text{m}$ 、でありそれぞれバネ定数が 0.08 N/m と 0.02 N/m である。本実験では、最終的に $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ の原子分解まで観察することを考慮し、低速で個々の原子を詳細に観察するためにバネ定数の小さいチップを使用した。不要な方のチップはカッターナイフで切り落とした。

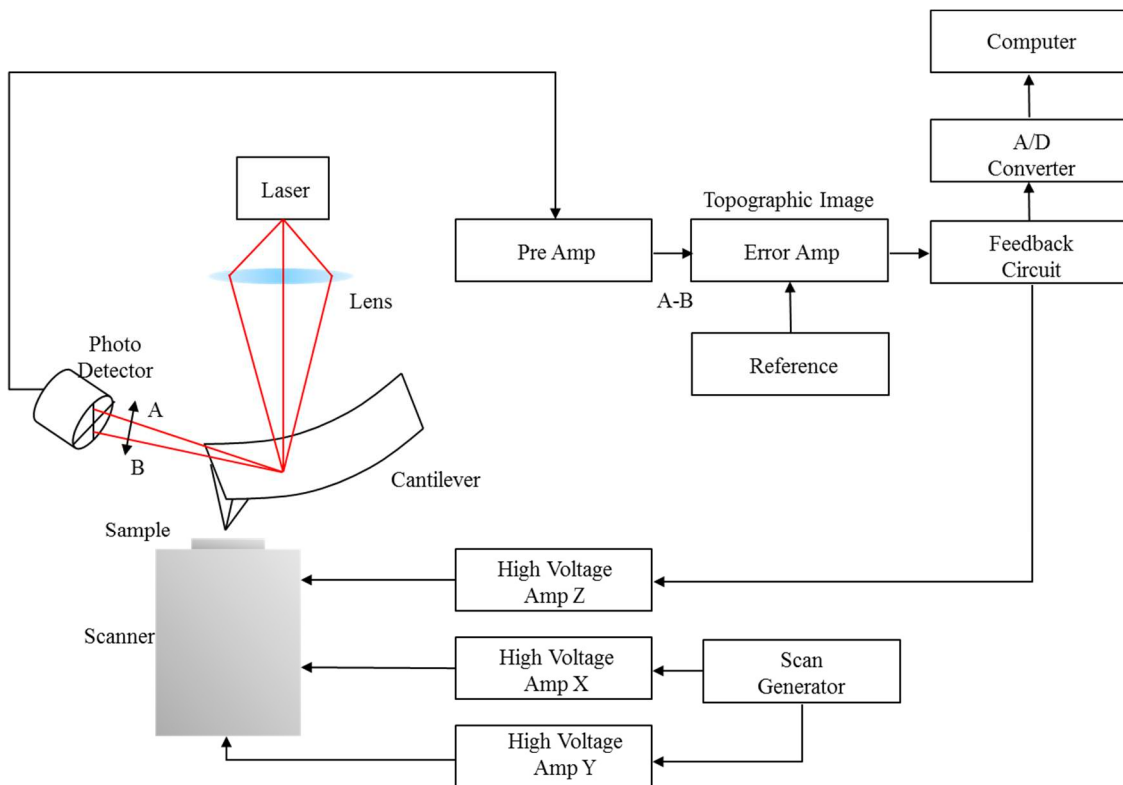


Figure2.22 System configuration diagram of SPM 4320

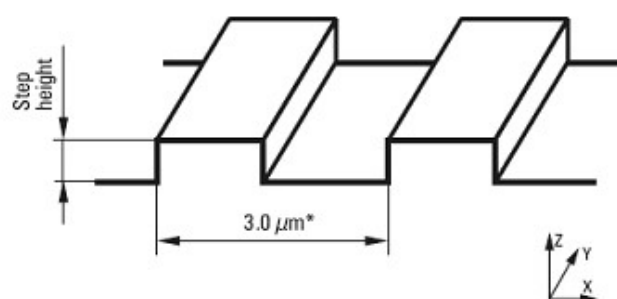
2.2.4 AFM キャリブレーション

使用する SPM の AFM を使用するためキャリブレーションを行った。校正基板は、JEOL より借りた TGZ01（MIKROMASCH 製）を用いた。TGZ01 の仕様を図 2.23 に示した。この基板を AFM でスキャンした（図 2.24）。この高さを付属の解析ソフトにより高さを計測した。そのプロファイルを図 2.25 に示した。

6 か所のステップから、その高さの平均を求めた。

平均の高さは、20.3 nm であった。よって、キャリブレーションの値は 1.01 であった。本装置における測定において実際の値を求めるためには以下の式に測定値を代入して得られた。

$$\text{Nominal 値} \times 1.01 = \text{実際の値}$$



Grating type	Step height	Range, nm	Accuracy
TGZ01	20 nm	18 - 26	± 1 nm

Figure2.23 Specification of TGZ01 as substrate for calibration

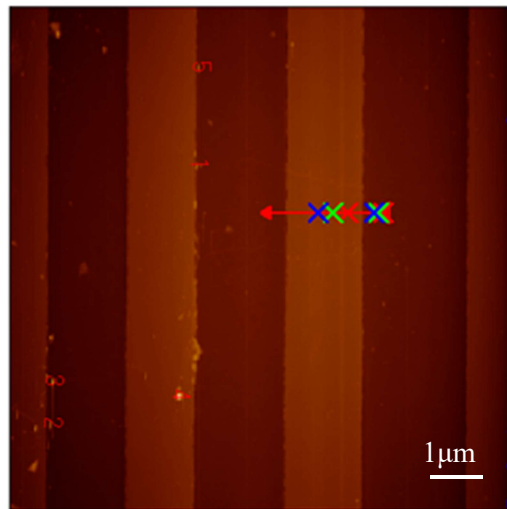


Figure2.24 AFM image of TGZ01 as substrate for calibration

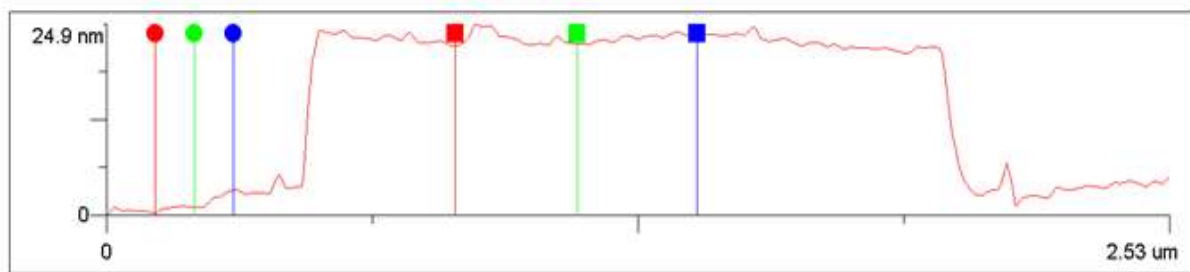


Figure2.25 Height profile of TGZ01 as substrate for calibration

2.3 ラマン分光

ラマン分光の原理は、1 章 1.4 で述べたとおりである。本実験では、ラマンスペクトルを測定して物質の同定および分子構造の情報を得るために使用した。さらに、ラマン分光は、室温および大気中において試料を非破壊で分析できる。グラフェン溶液を滴下し、基板上に堆積したグラフェンの同定や品質についてラマン分光を用いて評価した。

実際に使用したラマン分光装置は、ナノフォトン製 Raman-11 (×100 対物レンズ、NA0.9) である。ラマンの励起波長は 532 nm、レーザのスポット径は 700 nm である。特にグラフェンのラマンスペクトルの代表的なものとして、G バンド、D バンド、G' バンドがあり、これらに注目して分析を行った。これらのバンドの特徴は 1 章 1.4 に述べたとおりである。

2.4 超音波処理装置

液体中に粒子が分散した溶液に超音波を照射したときに期待される効果について述べる。超音波を照射することによる効果は多数あるが、その中でも本研究では、超音波によるキャビテーション効果、揺動効果、分散効果に着目して超音波を利用した。以下それぞれの効果について説明する。

キャビテーションとは気泡の発生を意味するものであるが、「超音波によるキャビテーション作用」もしくは「キャビテーションの効果」といった使い方をするときには、気泡の発生だけを示すのではなく、発生・成長・圧壊という気泡のダイナミックな動きにともなう衝撃波、あるいはマイクロジェット発生などを含む。キャビテーション気泡が圧壊するとき、気泡中心に向かう液体の流れは、気泡の収縮が限界に達すると行き場を失い突然停止し、その反動として気泡の周囲に向かって衝撃波が発生する。衝撃波の到達距離は気泡の大きさの 10 倍程度と考えられている。一方、気泡のそばに器壁が存在するなど圧壊が非対称の場合は、マイクロジェットが器壁に向かって発生する。このような衝撃波やマイクロジェットの発生が超音波による強い物理的効果の作用機構であり、溶液中に分散している粒子の分解・分離を促す。

また超音波により媒質微小部分が振動するため揺動効果が期待される。これは溶液中の粒子の分散を促し、カーボンナノチューブの分散溶液においても利用されている効果である。カーボンナノチューブはお互いにかみあった凝集体として得られることが多く、ナノスケールの効果を得るためには的確な分散が必要である。

本研究では、溶液中で凝集しやすいグラフェンに対して、その凝集体を分散させる試みとして上記の効果を期待して超音波を用いた。実際には、3 次元的に凝集したブロック状グラフェンを分散させるために超音波処理装置 CHO-ONPA-KOGYO 製 CS226 (26kHz、最大

200W) を使用した。実験は、室温において、20 W から 100 W の範囲でセットして超音波処理を行った。超音波処理を行う時間は、300 秒間および 120 分間とした。

2.5 遠心分離装置

まず、遠心分離の原理について説明する。液体に分散している粒子について、一定時間静置しておくで重力によって沈降分離が起きる。質量の大きいものは速く、細かく軽いものはゆっくりと沈降し、粒子の質量の順に分離する。しかし、重力では沈降しなかった微細な粒子も強制的に沈降させたい場合は、回転による遠心力を利用する。この粒子に働く遠心力が拡散力より大きくなったとき、今まで沈降しなかった微細な粒子も沈降する。この原理を種々の物質の分離に応用したものが遠心分離装置である。

遠心力は、質量 m [g]の粒子を回転半径 r [cm]、回転角速度 ω [rad/s]で回転させると、遠心加速度 $r\omega^2$ が発生し、その粒子には遠心力 f が働く。この遠心力は次式で示され、

$$f = m r \omega^2 \quad (2.5.1)$$

一般に遠心分離を行う場合は、遠心加速度の単位として地球の重力加速度との比で表した相対遠心加速度(RCF: Relative Centrifuge Force)を用いる。相対遠心加速度は、通常“G”または“×g”を付けて表される。

粒子が回転軸を中心に 1 分間当たり N [rpm]回転しているとき、 $\omega = 2\pi N/60$ [rad/s]、地球の重力加速度 $=980.665$ [cm/s²]なので、RCF は、

$$\text{RCF} = \frac{\text{遠心加速度}}{\text{地球の重力加速度}} = r \left(\frac{2\pi N}{60} \right)^2 \frac{1}{980.665} \quad (2.5.2)$$

となり、これを整理すると次式で示すことができる。

$$\text{RCF} = 1118 \times r \times N^2 \times 10^{-8} (\times g) \quad (2.5.3)$$

遠心分離を行うとき、単に「遠心加速度」というときは、通常この「相対遠心加速度」を示している。

本実験では、3 次元的に凝集したブロック状グラフェンを出来るだけ除去するため遠心分離装置 KUBOTA 製 KUBOTA 3700 を使用した。温度は室温に設定して行った。遠心チューブはコンカル管を使用し、ロータとして AF-5004CA を使用した。遠心チューブに入れた

グラフェン溶液量は 5 mL であり、遠心分離をかける際はバランスとして同じ量の水を入れた遠心チューブを対角線方向にセットした。実験は 13000 rpm で 20 分間実施した。

3 章 グラフェン製電界効果トランジスタの作製および評価方法

グラフェン溶液による液滴法で作製したチャネル部分では、さまざまな層数および形状のグラフェンが無数に存在している。そのチャネル部分の電気伝導特性が低いと報告されているがその原因を調べるため個々のグラフェン片の電気伝導を評価する。

液滴法で作製されるグラフェンによるチャネルでは、場所によって層数の異なるグラフェンが堆積していることが予測される。そのようなチャネルをシンプルに再現した系として単独のグラフェン片の中で場所によって層数の異なるものに着目した。

場所毎に層数の異なるグラフェンを作製するため、機械剥離法でグラフェンを作製し、 SiO_2/Si 基板上に転写し、そのグラフェン片に Ti/Au のソースおよびドレイン電極を作製した。ゲート電極には Si ウエハそのものを使用しバックゲートとした。 Si ウエハ上の 300 nm の SiO_2 酸化膜を絶縁膜として使用した。

このようなグラフェン製電界効果トランジスタを作製するための各プロセスについて以下に述べる。プロセスの順は表 3.1 の通りである。

Table 3.1 Fabrication process of graphene field effect transistor

プロセス	内容
基板洗浄	アセトン 超音波
	エタノール 超音波
	純水リンス
	窒素ブロー
	スピンコータ 乾燥
アドレスパターン作製	AZ5214E 塗布
	120℃ プリベーク
	露光(アドレスパターン)
	現像 NMD-3
	純水リンス
	窒素ブロー
	120℃ ポストベーク
	BHFエッチング
	純水リンス
	窒素ブロー
	アセトン浸漬
	純水リンス
	窒素ブロー
	120℃ ベーク
グラフェン作製・転写	テープによりHOPG劈開
	基板へ転写
グラフェンの選定	光学顕微鏡観察によりグラフェンの選定 (層数・アドレスを確認)
電極パターン作製	AZ5214E 塗布
	120℃ プリベーク
	露光(電極パターン)
	PEB
	全面露光
	現像 NMD-3
	純水リンス
	窒素ブロー
	光学顕微鏡により電極パターンの確認
	120℃ ポストベーク
	真空蒸着 Ti: 50nm, Au: 100nm
	リフトオフ ST-120
	純水リンス
	デバイスを作製した基板をカバーガラスに接着
	基板の一部を削りAgペースト塗布 (バックゲート電極作製)
測定	伝達特性・出力特性測定(100K-300K)

3.1 基板洗浄

基板は4インチの300 nmの酸化膜付p型Siウエハ($\leq 0.05 \Omega \text{ cm}$)であり、このウエハを10 mm×10 mmにダイシングした。

ダイシング後、超音波洗浄を行った。まず、基板はアセトン中で20分間超音波洗浄を行い有機物の除去を行った。超音波処理の時間は、光学顕微鏡により確認して黒い点状のゴミが付着していないことを目安に決めた。

次に、エタノール中で親水性の不純物を除去するため超音波洗浄を20分行った。その後純水でリンスし、窒素ブローアにより乾燥させた。この後にレジストを塗布していくが、レジストを塗布する際は基板表面の水分付着により密着性が悪くなることが懸念されるので、窒素ブローアでの乾燥の後に、スピncォータMIKASA SPINCORTER 1H-D7で4000 rpmで1分間乾燥させた。

実際は、このような基板洗浄の直後にレジストを塗布してアドレスパターンのリソグラフィを行った。

3.2 アドレスパターン作製

機械剥離したグラフェンを基板に転写させると、基板にはあらゆる層数や形状をもった単層、数層、多層グラフェンが作製される。また、このようなグラフェン片は、基板上にランダムに作製される。よって、デバイスとして使用したいグラフェン片の位置を特定しやすくするために、基板にアドレスパターンを作製した。

実際のアドレスパターンの作製方法について述べる。アドレスパターンをリソグラフィで作製するために、まずはアドレスパターン用のマスクを作製する。用いるマスクブランクスは CLEAN SURFACE TECHNOLOGY 社製の CBL2506BU であり、サイズは縦横の長さが (63.1 ± 0.2) mm、厚みが (1.5 ± 0.1) mm でありソーダライムガラスに酸化クロム $300 \text{ \AA}$ が塗布されているマスクである。このマスクブランクスにパターンを作製するため、図脳 Rapid14 を使用し CAD で設計図を作製した。作製した CAD を図 3.1 に示した。図 3.1 のようにアドレスパターンには、数字とマークを作製することにした。その際のレーザ描画条件を表 3.2 のように求めた後、作製したいマスクをネオアーク（株）製 DDB-201-NHT よりレーザ描画で作製した。この描画条件の他に、数字とマークが共存した CAD パターンを作製する際には、数字もマークも同じ描画速度で行わないと、描画パターンにズレやぶれたような形跡が残りきれいに描画できないことが分かった。

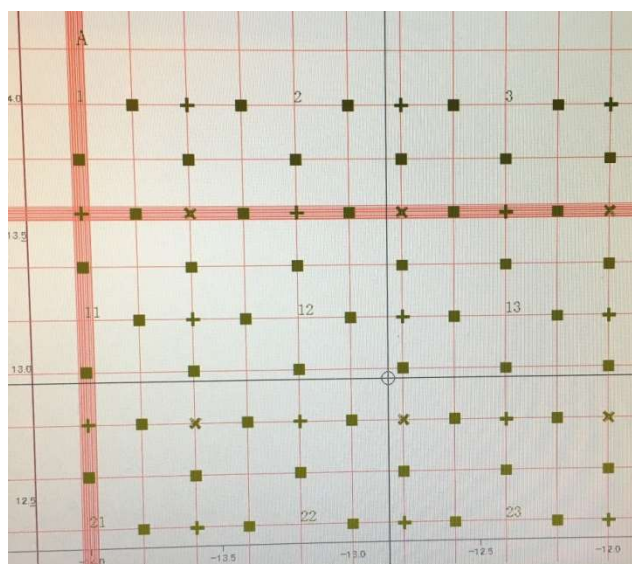


Figure 3.1 CAD design of address pattern

Table 3.2 Drawing conditions of address pattern

アドレスパターンの描画条件	
出力電圧	1.8V
描画速度	1500um/s
描画加速度	2000 um/s ²
フォーカスオフセット	-0.8V
点照射時間	0 msec
文字高さ（文字の大きさ）	60um

具体的には、マスクブランクスにフォトレジスト AZ5214E を 500 rpm 5sec → 4000 rpm 50sec でスピニングにより塗布し、ネオアーク（株）製 DDB-201-NHT を用いてレーザ描画を行った。このマスクのサイズは縦横の長さが(63.1±0.2) mm、厚みが(1.5±0.1) mm であり、レーザ描画装置の真空チャックでは固定が甘いことがわかったので、真空チャックに加えて弱粘着の両面テープをマスクの描画しない側（裏面）の 4 辺に付けて着実に固定をした。

レーザ描画後は、現像液 NMD-3(TMAH 2.34%溶液)により現像を行う。現像液に浸漬する時間は現像不足の無い時間をあらかじめ調べておくことにより以下の時間を設定して行った。現像液に 180sec 浸漬後、純粋リンスを 60sec 行いエアブローにより乾燥させた。パターンが設計通りに作製されたかどうかは、光学顕微鏡により確認した。

次に、レーザ描画によるリソグラフィにより、設計した通りのマスクを作製するため、マスクブランクス表面に塗布してある酸化クロムをクロムエッチング溶液により溶かした。ここで、このマスクを利用して基板上にアドレスを作製しようとする、マスクは描画のときとは裏と表を返して使用する、基板上には数字が鏡面反転してしまう。そのため、レーザ描画で作製したマスクからマスクブランクスヘミカサ（株）製マスクアライナ MA-10 を使用することによりリソグラフィを行い、基板上で文字が鏡面反転しないマスクを作製した。このアライナは密着露光方式であり、水銀ランプを用いて i365nm 線により露光する。露光量は測定毎に計測し平均的には 7-7.5mW/cm² である。ここまでのプロセスによって、図 3.2 に示すようなアドレスパターン用のマスクを作製した。

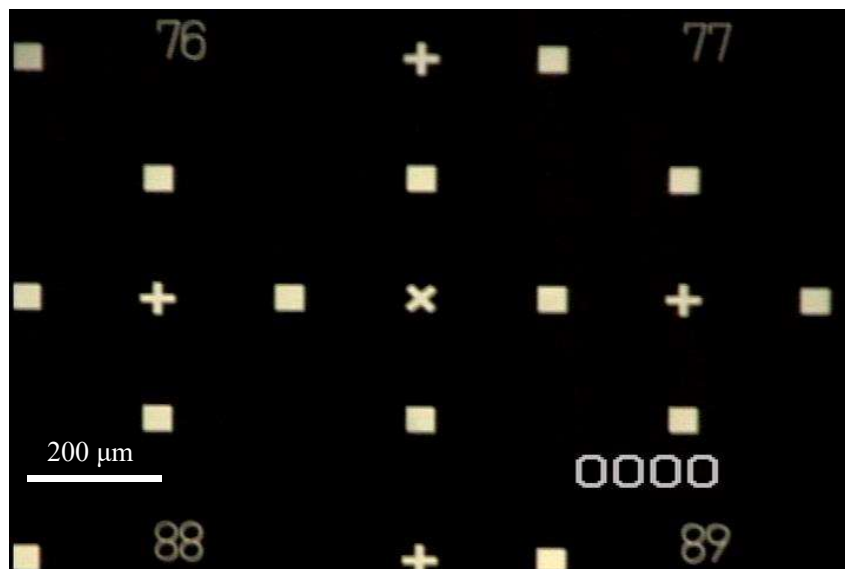


Figure 3.2 Photo mask of address pattern

図 3.2 のマスクを用いて基板へアドレスパターンを作製した。アドレスパターンの中心が分かるよう目印をつけておいたので、その目印をマスクアライナの顕微鏡の視野の中心にセットし、基板の中央部とアラインしてリソグラフィを行った。アドレスパターン作製の露光条件は、フォトレジスト AZ5214E を用いてポジで露光を行うため、露光時間は 7 秒から 8 秒程度とし、実験時の水銀ランプのパワーにより時間を変更した。アライナの露光の後は、NMD-3 に 180sec 浸漬し現像、60sec の純粋リンスを行った。作製したアドレスパターンおよび電極パターンは光学顕微鏡によって設計通りに作製されたかどうかを確認した。典型例を図 3.3 に示した。

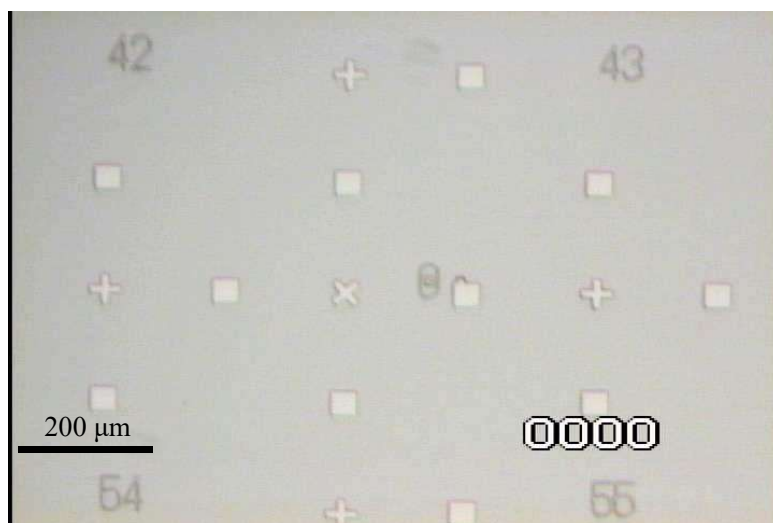


Figure 3.3 Development of address pattern

現像後、BHF に浸漬し表面の 300nm の酸化膜を 80nm 程度エッチングすることにより、アドレスパターンを基板上に作製した。一般的には、アドレスパターンも金属蒸着で作製されているが、本研究ではリフトオフプロセスを減らし、プロセスをシンプルにするために、酸化膜エッチングにより作製することとした。また、BHF エッチングのエッチングレートはあらかじめ 80nm/min 程度と計測しており、100nm 程度酸化膜を溶かすのに 1 分程度浸漬した。その後、純粋リンスおよびアセトン浸漬によるレジスト除去を行い図 3.4 のようなアドレスパターンを基板上に作製した。この基板に実際に機械剥離した数層グラフェンを転写させたときの光学顕微鏡観察の結果を図 3.5 に示した。

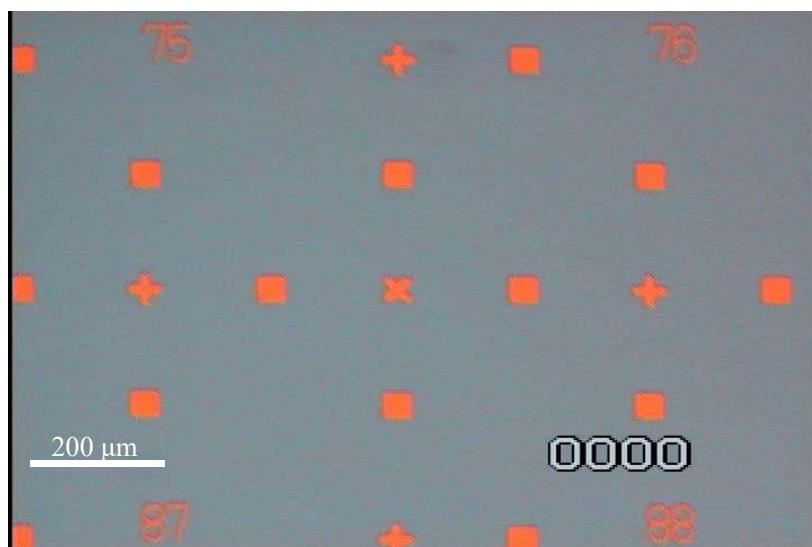


Figure 3.4 Substrate with address pattern

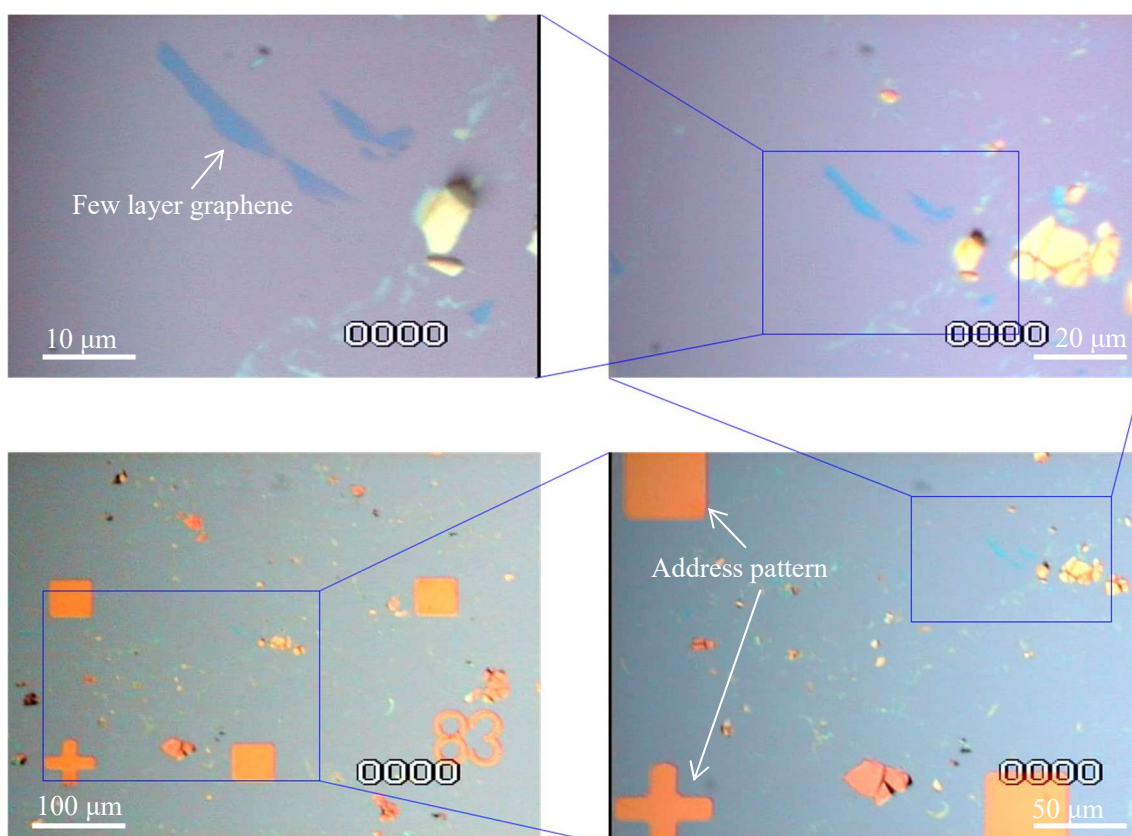


Figure 3.5 Few layer graphene on a substrate with address pattern

3.3 グラフェンの作製

テープにより剥離された単層もしくは数層グラフェンを基板に転写する。この方法は大気中で行うため、表面への不純物付着や汚染などが懸念されるが、これまでの過去の報告やラマン分光による結果を参照すると比較的良好な物性が得られているため、この方法でデバイスを作製した研究が多数報告されている。本研究では、HOPG をメンディングテープにより機械剥離し、 SiO_2/Si 基板上に転写した。

グラフェンは、可視光による光吸収が、 π バンドから π^* バンドにおいて生じるが、このとき、グラフェン 1 層あたり 2.3% の光が吸収されることが知られている[107]。したがって、2 層なら 4.6%、3 層 なら 6.9% になる。光の吸収が原子層の層数に比例するので、原子層の数を光学顕微鏡のもとで濃淡として観測できる。さらに、基板の酸化膜厚さによって、干渉色のコントラストが異なることが報告されている[108]。酸化膜の厚みが 90 nm, 200 nm, 300 nm において波長ごとのコントラストが図 3.6 のように示されている。この結果から、可視光による干渉色は酸化膜が 90nm もしくは 300nm が強いコントラストが出るのが分かる。

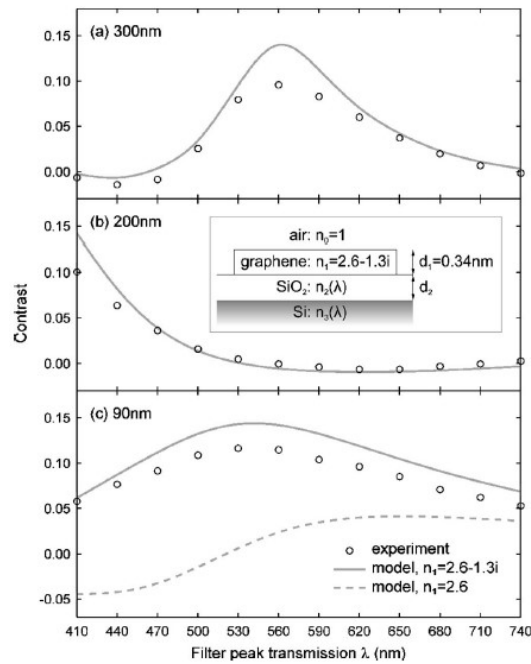


Figure 3.6 Contrast as a function of wavelength for three different thicknesses of SiO_2 . Circles are the experimental data; curves the calculations. Inset: the geometry used in analysis [108].

さらに、酸化膜の厚みと波長との関係も図 3.7 のとおりに示されている。この結果から酸化膜の厚みによって干渉色が見やすい波長が異なっている。特に、先に比較した 90 nm と 300 nm の場合、90 nm では波長 500–550 nm 付近の光で観察するのが見やすく、一方 300 nm の場合は波長 550–600 nm 付近の光で観察するのが適している。さらに、コントラストの強度は 90 nm の方が強いことがわかる。したがって、酸化膜の厚みは大きく 90 nm もしくは 300 nm が適していると考えられ、本研究では酸化膜を BHF にエッチングするプロセスを踏まえ、コントラストは少し低下するが 300 nm の酸化膜付 Si ウエハ($\leq 0.05 \Omega \text{ cm}$)を用いた。

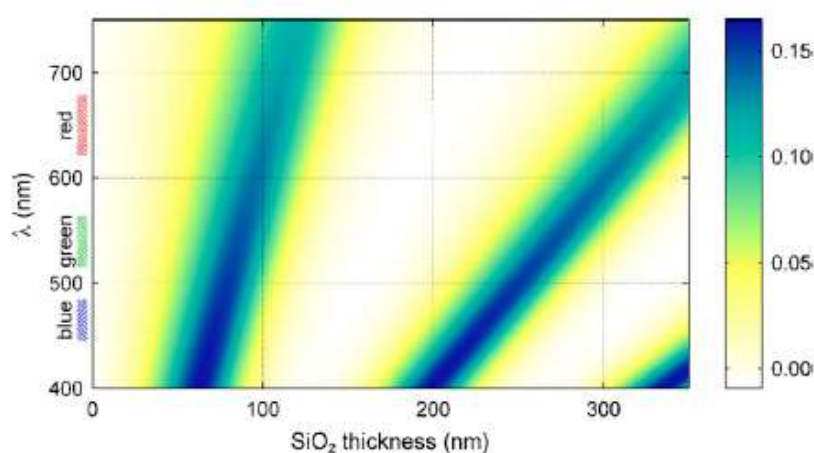


Figure 3.7 Color plot of the contrast as a function of wavelength and SiO_2 thickness. The color scale on the right shows the expected contrast [106].

実験で使用した光学顕微鏡は、クリーンルーム内に設置してある OLYMPUS 製 BX-60 を使用した。この光学顕微鏡に、色温度変換フィルタ U-LBD-2 を用いて、光源の光を太陽光に変換した。通常の光源は、赤い波長の成分が多く青い波長成分が少ない。しかし、300 nm の SiO_2 膜上に転写したグラフェンでは、550 nm 付近の光で干渉色が強くコントラストが出るため、本フィルタを用いて、光源からの光を 550 nm 付近の成分を多くもつ光へ変換した。実際に、この顕微鏡で作製したグラフェンを観察した結果を図 3.8 に示す。

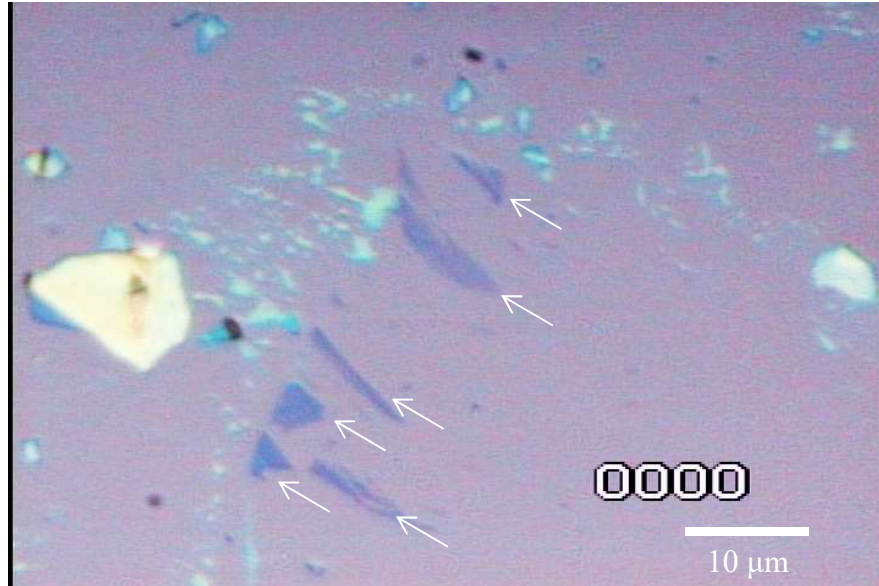


Figure 3.8 graphene fabricated by exfoliation on SiO₂/Si

うすい紫色のコントラストのフレーク（図 3.8 の白い矢印）を、数層グラフェンとして全て数えた。典型的な数層グラフェンのサイズは 10 μm 程度で細長いものが多いようすが、得られた数層グラフェン 312 個についてその長辺のサイズおよびタテヨコ比を調べた。その結果をそれぞれ図 3.9 と図 3.10 に示す。このような統計的な観察によって、機械剥離で作製できるグラフェンのサイズ、形状を把握しデバイス作製に対する電極のサイズを見積もることが可能となる。また 5 μm サイズ程度のものが多いが、比較的大きい 10 μm 以上の大きいものをターゲットにデバイス作製することにした。

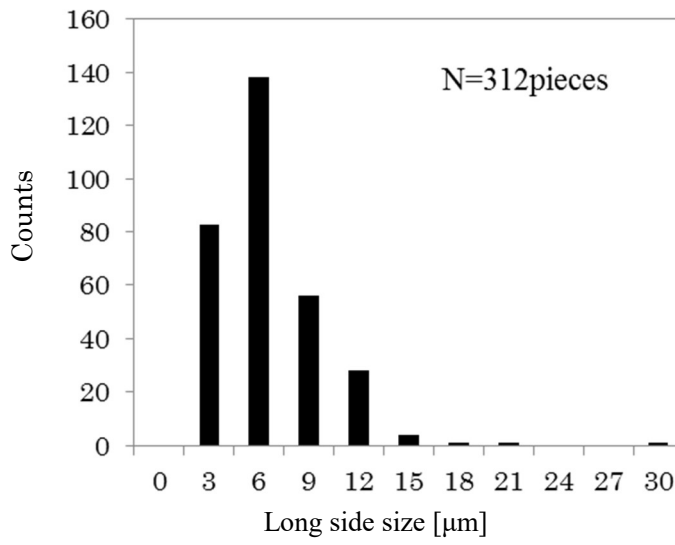


Figure 3.9 Histogram for long side size of graphene

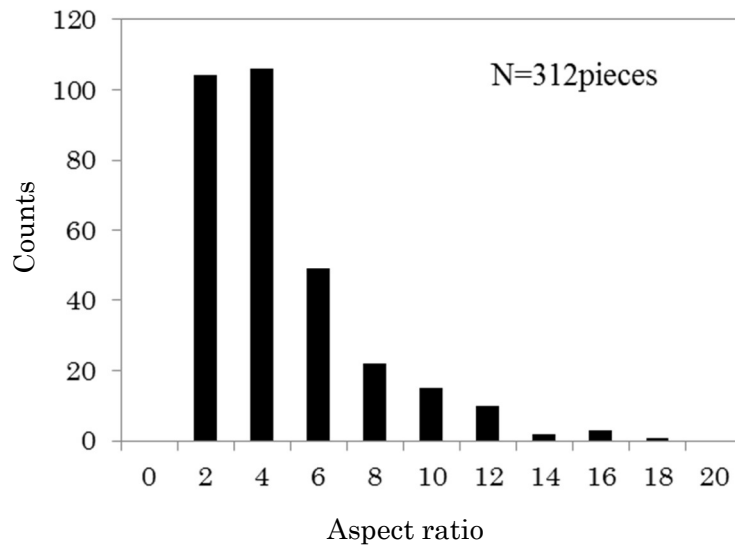


Figure 3.10 Histogram for aspect ratio of graphene

また、ここで使用している光学顕微鏡において層数を知るために、ラマン分光を行い光学顕微鏡におけるコントラストと層数の関係を調べた。この関係を調べておくことにより、ラマン分光を行わず光学顕微鏡のみにおいてより簡便に層数を知ることができるようになる。図 3.11(a)は光学顕微鏡で得られたグラフェン片である。このグラフェン片は場所ごとに水色に見える部分や薄い紫に見える部分があり、これは層数の違いにより干渉色が異なっているためである。図 3.11 (a)の丸く点線で囲んだ部分はコントラストが低く、他の場所と比較して最も層数が小さいと考えられ、その部分に着目してラマン分光を行った。ラマン分光装置の光学顕微鏡で観察した結果が図 3.11 (b)である。図 3.11 (a)の点線で囲んだ部分を図 3.11 (b) においても示している。

まず、注目したグラフェン片における G'/G 比をマッピングした。図 3.11 (c)で示したように、層数が小さいものほど G'/G 比が大きくなる (図 3.11 (d))。光学顕微鏡においてコントラストが低く層数が小さいと判断した点線で囲んだ場所は、実際にラマンマッピングにおいても赤く観察され G'/G が大きいことが分かる。

ラマンマッピングにおいて、赤およびオレンジ色に観察された層数が小さいと予測される部分のラマンスペクトルを図 3.11 (e)に示した。

図 3.11 (e)において、マッピングにおける赤い部分が紫色のスペクトルを示した。これは G'/G 比が 1 程度なので 2 層グラフェンであることが分かった。また、マッピングのオレンジ色の部分は、 G'/G 比が 0.6 程度なので、3-4 層グラフェンであることが分かった。

したがって、光学顕微鏡におけるコントラストと層数の関係が得られた。この関係を基準にして光学顕微鏡観察をして、図 3.11 (a)で得られた 2 層グラフェンのコントラストよりも小さいコントラストのものが単層グラフェンであると考えられる。光学顕微鏡において得られた単層グラフェンを図 3.12(a)に示し、比較のため(b)にラマン分光により測定した 2 層グラフェンをもつグラフェン片を示した。図 3.9 および図 3.10 で示した 213 個のグラフェン片のうち、23 個が単層グラフェンであり、単層グラフェンは得られた数層グラフェンのうちの約 0.1%程度であった。

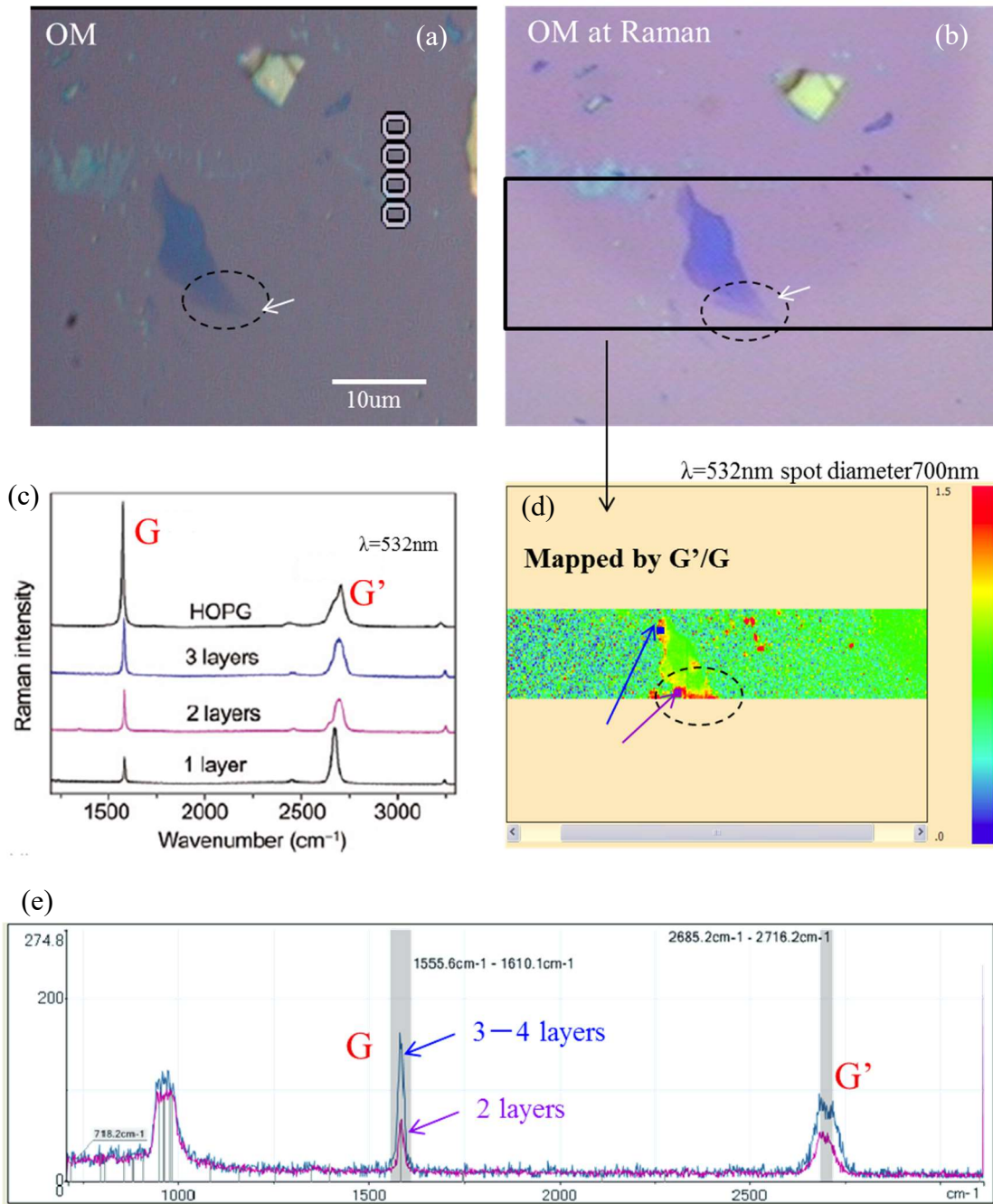


Figure 3.11 Raman spectroscopy of graphene: (a) Optical microscopic image, (b) Optical microscopic image using Raman spectroscopy apparatus, (c) Typical Raman spectra of graphene [109], (d) Raman mapping of G'/G ratio for graphene shown by (b), (e) Raman spectra of graphene shown by (b)

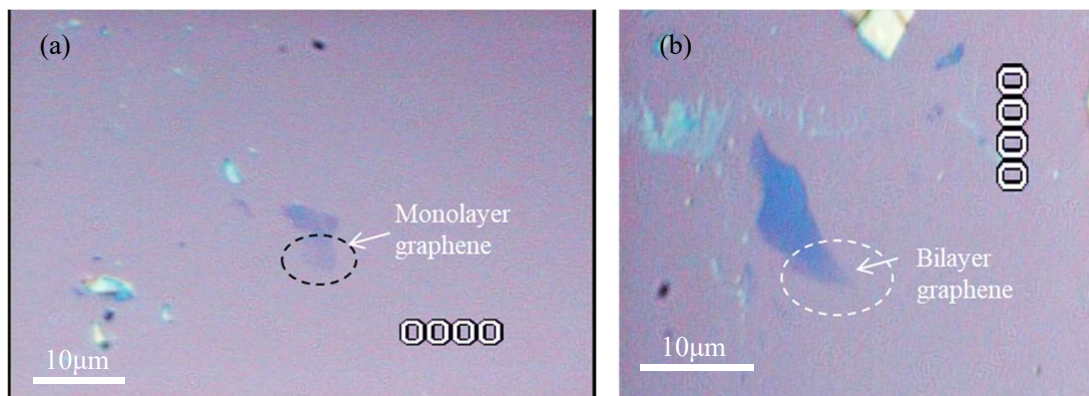


Figure 3.12 Optical microscopic images: (a) Monolayer graphene, (b) 2ML Graphene observed by Raman spectroscopy

3.4 電極パターン作製

機械剥離法で作製したグラフェンに電極をリソグラフィによって作製する。作製されたグラフェンは長辺が $10\ \mu\text{m}$ から $20\ \mu\text{m}$ 程度のものを使用するため、電極の幅は $3\text{--}4\ \mu\text{m}$ 程度とすることが求められた。このような電極用のマスクを作製するため、まずはレーザ描画における線幅の条件を求めた。

マスクブランクスで条件を求める前にまずは Si ウエハを用いて本レーザ描画装置の条件を求めた。CAD 上の設計の際に線分を引く間隔（ピッチ幅）を $3.5\ \mu\text{m}$ にして以下 4 パターンの条件で描画される線幅を調べた。

- (1) 描画速度 $500\ \mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\ \text{V}$ — $2.0\ \text{V}$ まで $0.1\ \text{V}$ ずつ変化
- (2) 描画速度 $1000\ \mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\ \text{V}$ — $2.0\ \text{V}$ まで $0.1\ \text{V}$ ずつ変化
- (3) 出力電圧 $2.0\ \text{V}$ 固定、描画速度を 500 — $2500\ \mu\text{m/s}$ まで、 $500\ \mu\text{m/s}$ ずつ変化
- (4) 出力電圧 $1.8\ \text{V}$ 固定、描画速度を 500 — $2500\ \mu\text{m/s}$ まで、 $500\ \mu\text{m/s}$ ずつ変化

これらの条件を整理し図示したものを図 3.13 に示す。また、実際に描画されたパターンを光学顕微鏡で観察した結果を図 3.14 から図 3.17 に示す。観察された特徴は以下図と共に記述した。この観察結果から線幅を計測して、スキャンスピードおよび出力電圧との関係をそれぞれ図 3.18 および図 3.19 に示した。まず、図 3.18 より出力電圧を増加させると、線幅は単調に増加した。また、スキャンスピードが小さい方が線幅が大きくなった。さらに図 3.19 から、スキャンスピードを増加させると線幅は減少する傾向であった。出力電圧が大きい方が同じスキャンスピードでも線幅が大きくなった。

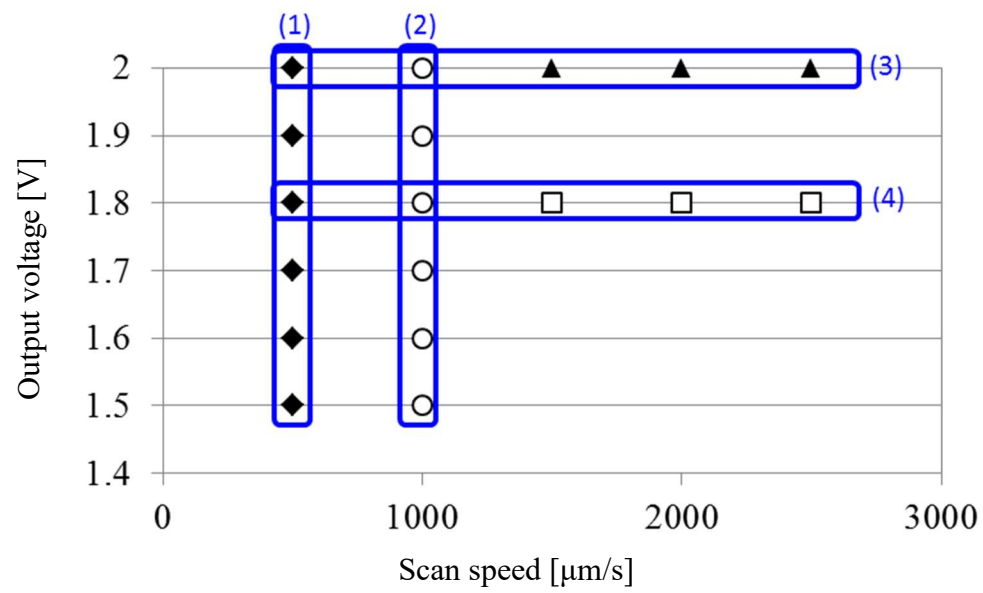


Figure 3.13 Conditions of laser drawing

(1) 描画速度 $500\mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\text{V} - 2.0\text{V}$ まで 0.1V ずつ変化

- $1.5\text{V} \sim 1.6\text{V}$ は、点線状に描画された。
- $1.7\text{V} \sim 1.9\text{V}$ は線状に描画された。
- 1.9V では、ピッチが線幅より狭くなった。
- 2.0V では線同士がくっついて、線状に描画されなかった。

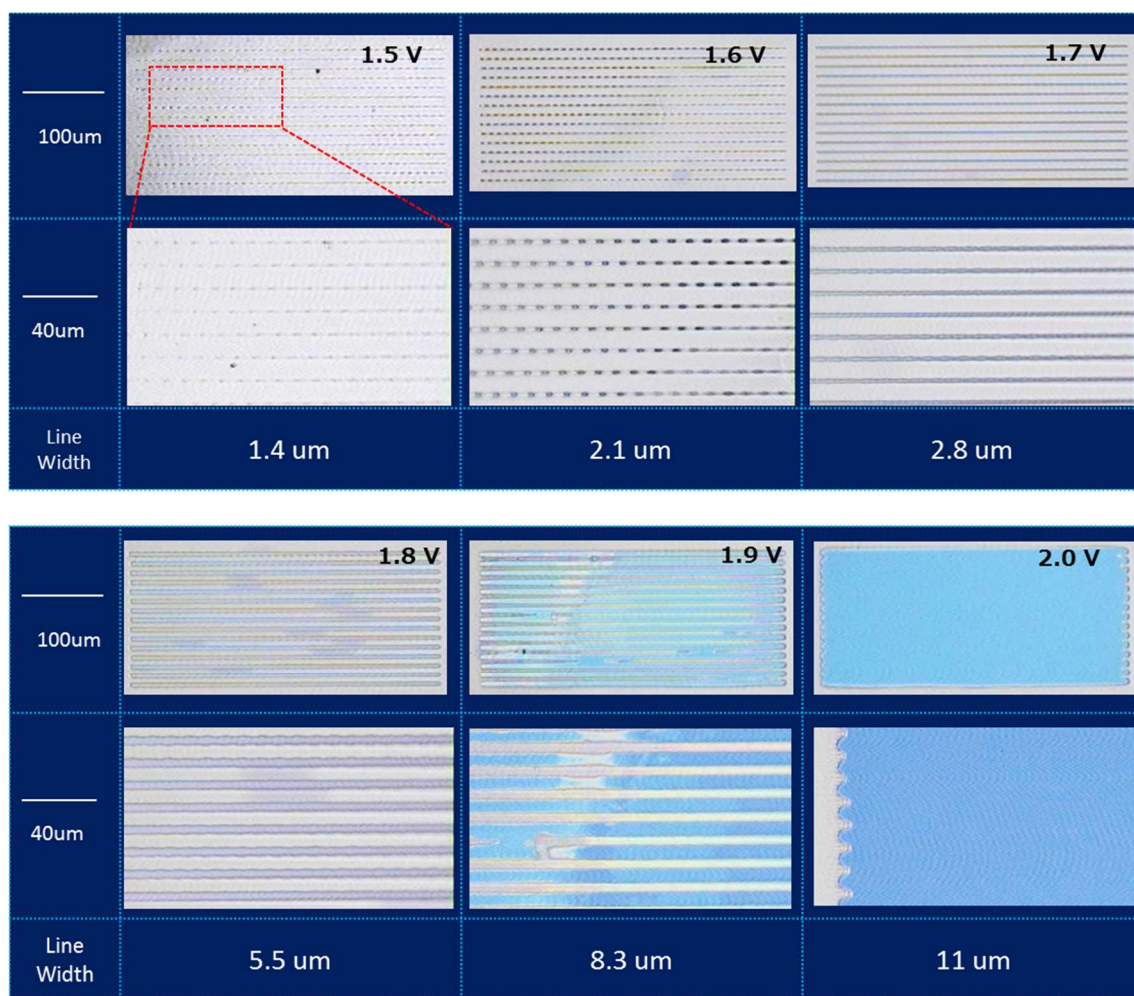


Figure 3.14 Drawing pattern under the condition of (1)

(2) 描画速度 $1000\mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\text{V} - 2.0\text{V}$ まで 0.1V ずつ変化

- 1.5V では、ほとんど描画されなかった。
- $1.6\text{V} \sim 1.7\text{V}$ では点線状に描画された。
- $1.8\text{V} \sim 2.0\text{V}$ は線状に描画された。
- 2.0V では、ピッチが線幅より狭くなった。

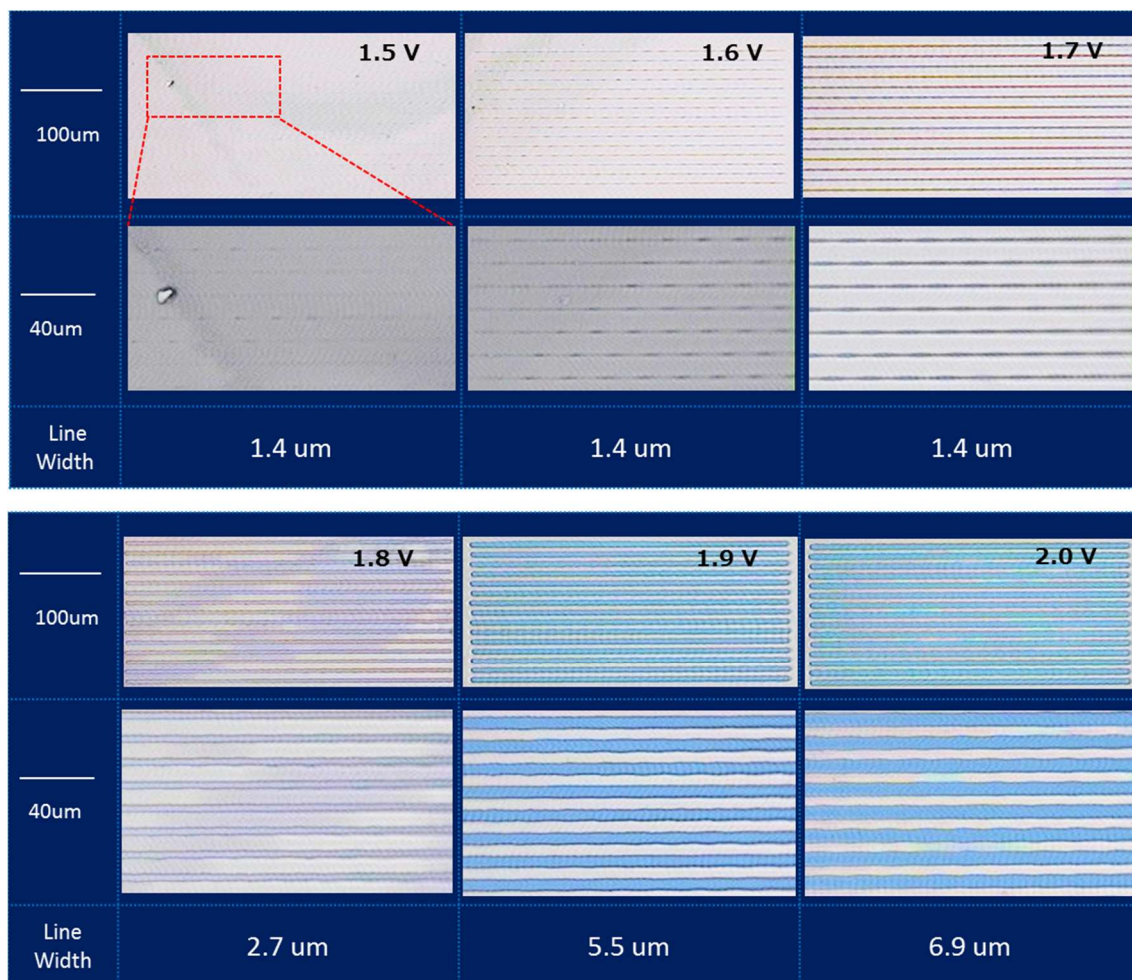


Figure 3.15 Drawing pattern under the condition of (2)

(3) 出力電圧 2.0V 固定、描画速度を 500—2500 $\mu\text{m/s}$ まで、500 $\mu\text{m/s}$ ずつ変化

- 500 $\mu\text{m/s}$ では線同士がくっついて、線状に描画されなかった。

- 1000—2500 $\mu\text{m/s}$ では線分が描画された。

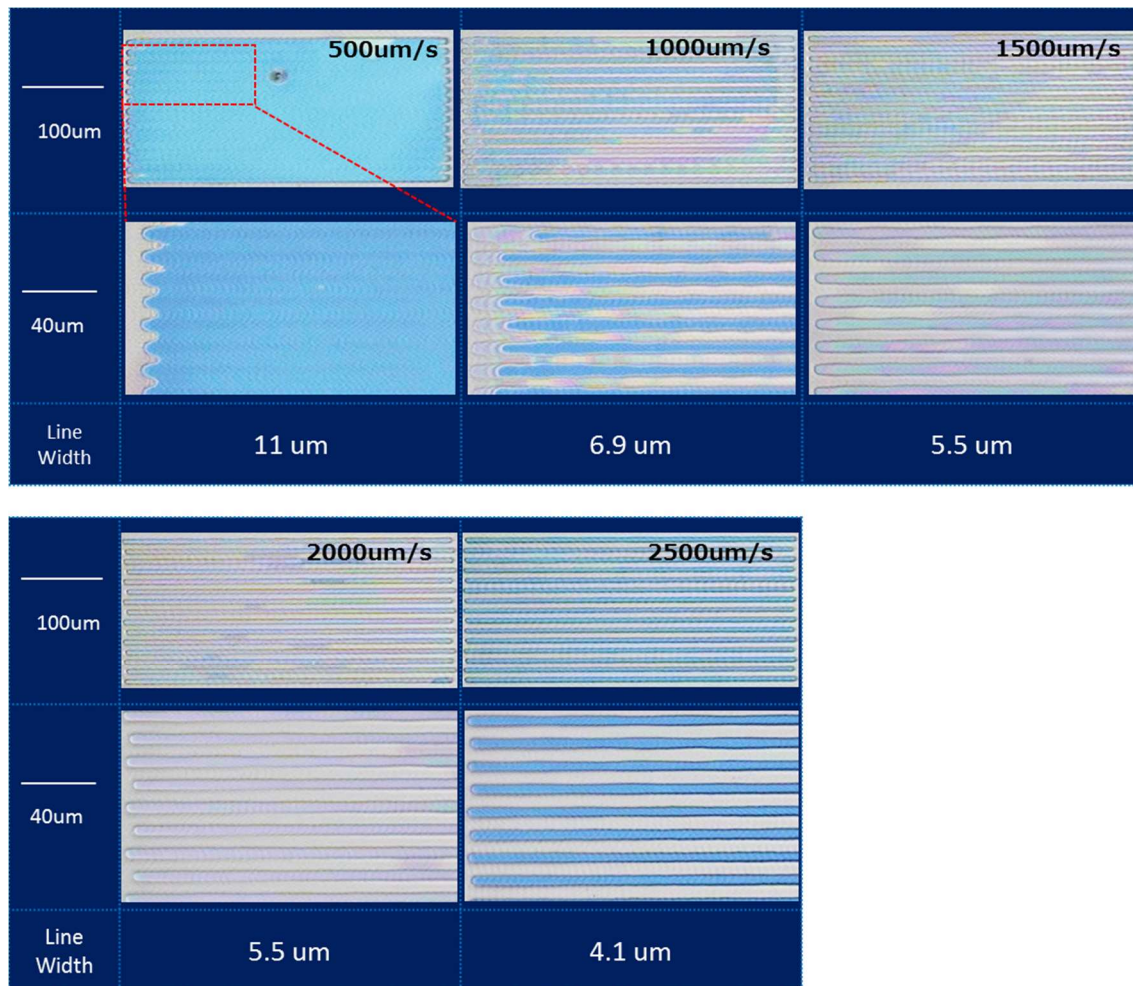


Figure 3.16 Drawing pattern under the condition of (3)

(4) 出力電圧 1.8V 固定、描画速度を 500—2500 $\mu\text{m/s}$ まで、500 $\mu\text{m/s}$ ずつ変化

- 500 $\mu\text{m/s}$ から 1500 $\mu\text{m/s}$ まで線幅は減少した。
- 1000 $\mu\text{m/s}$ のときは、線状に描画されなかった。
- 1500 $\mu\text{m/s}$ から 2500 $\mu\text{m/s}$ まで線幅は一定であった。

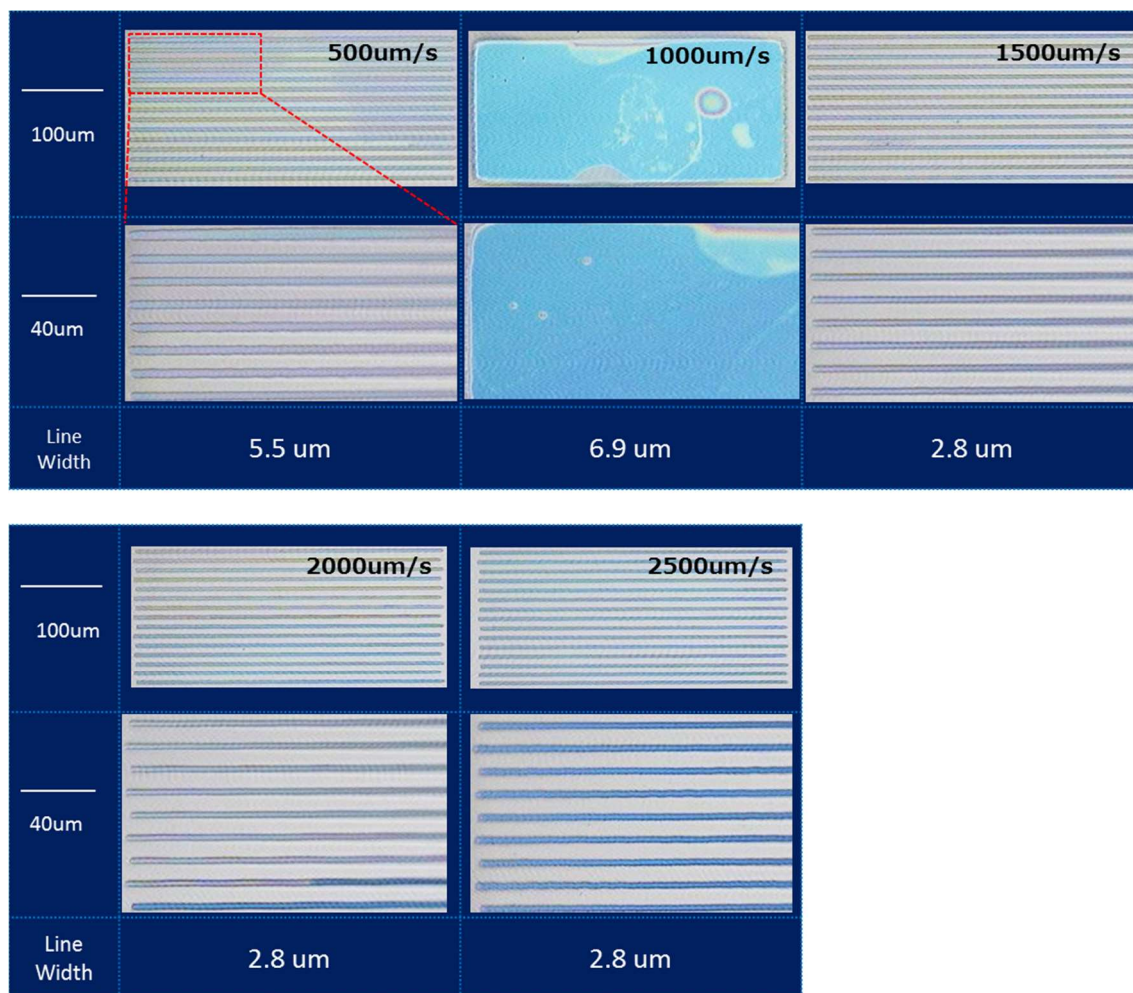


Figure 3.17 Drawing pattern under the condition of (4)

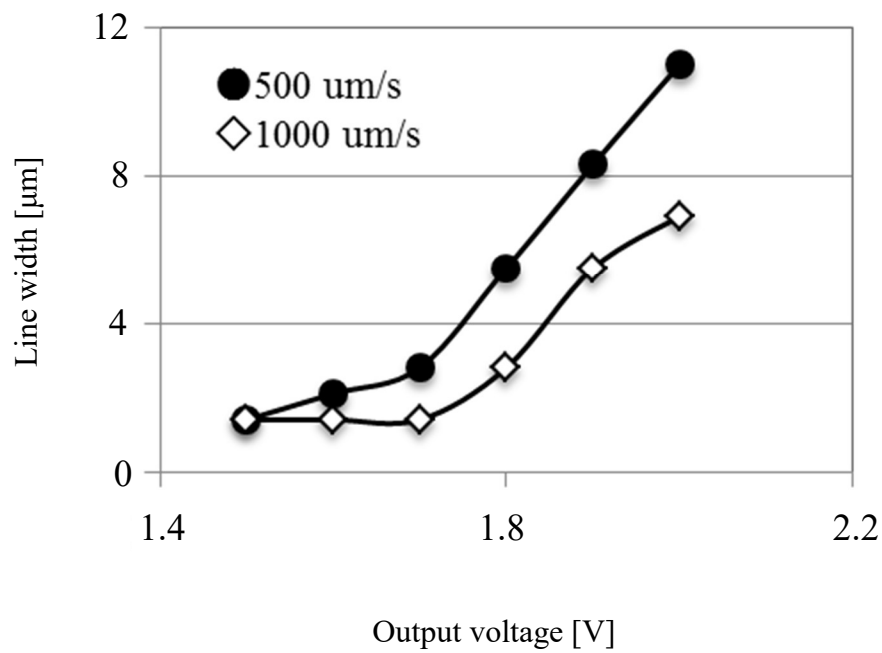


Figure 3.18 Dependence of output voltage on line width

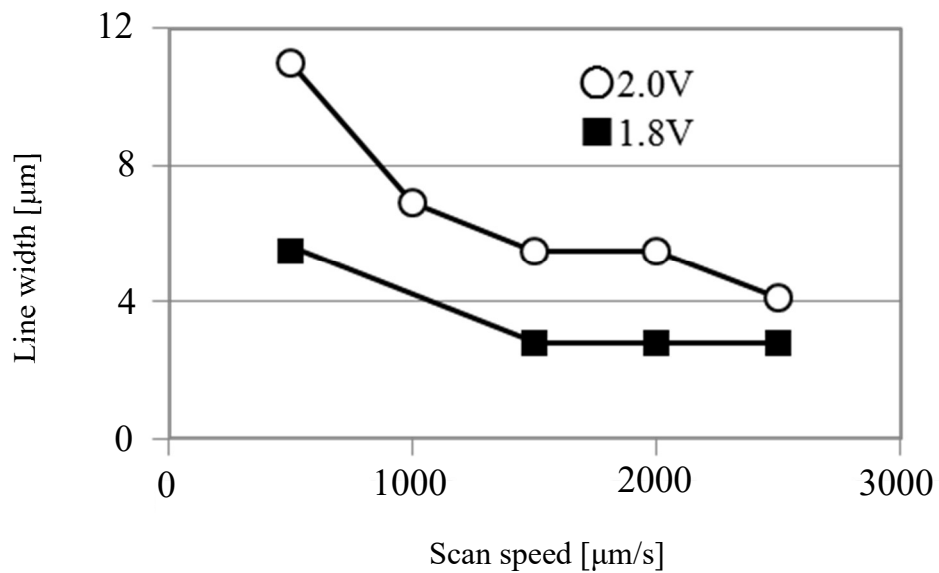


Figure 3.19 Dependence of scan speed on line width

Si ウエハ上へのレーザ描画により、レーザ描画の描画速度と線幅の関係、および出力電圧と描画速度の関係を理解した。その上で、実際にマスクブランクスにレーザ描画を行うことにした。フォトマスクの表面は酸化クロムなので Si ウエハよりも反射率が小さい。そのためレーザ描画の条件に違いが出るのが予想されたため、マスクブランクスにおいても図 3.13 に示した Si ウエハと同様の条件で描画を行い、設計通りの線幅にする条件を調べた。その結果について以下に述べる。描画されたパターンを光学顕微鏡で観察した結果を図 3.20 から図 3.23 に示す。観察された特徴は以下図と共に記述した。この観察結果から線幅を計測して、出力電圧およびスキャンスピードとの関係をそれぞれ図 3.24 および図 3.25 に示した。まず、図 3.24 より出力電圧を増加させると、線幅は単調に増加した。また、スキャンスピードが小さい方が線幅が大きくなった。さらに図 3.25 から、スキャンスピードを増加させると線幅は減少する傾向であった。出力電圧が大きい方が同じスキャンスピードでも線幅が大きくなった。これらの結果から、線幅の出力電圧およびスキャンスピードとの関係は Si ウエハ上で描画したときの傾向と一致した。

さらに、線幅の値の違いについて、フォトマスクおよび Si ウエハにおいて描画したときと比較した。その結果を図 3.26 および図 3.27 に示した。図 3.26 より、出力電圧 1.5 V から 2.0 V の範囲でスキャンスピードを 500 $\mu\text{m/s}$ および 1000 $\mu\text{m/s}$ の条件にした場合、フォトマスクに描画される線幅の方が小さくなることが分かった。また、図 3.27 の結果から、スキャンスピードを 1500 $\mu\text{m/s}$ 以上にすると出力電圧 2.0 V ではフォトマスクの線幅の方が小さくなるが、出力電圧を 1.8 V にするとその傾向は見られなかった。

(1) 描画速度 $500\mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\text{V} - 2.0\text{V}$ まで 0.1V ずつ変化

- 1.5V では、ほとんど描画されなかった。
- $1.6\text{V} \sim 1.7\text{V}$ では点線状に描画された。
- $1.8\text{V} \sim 2.0\text{V}$ はきれいに線状に描画された。

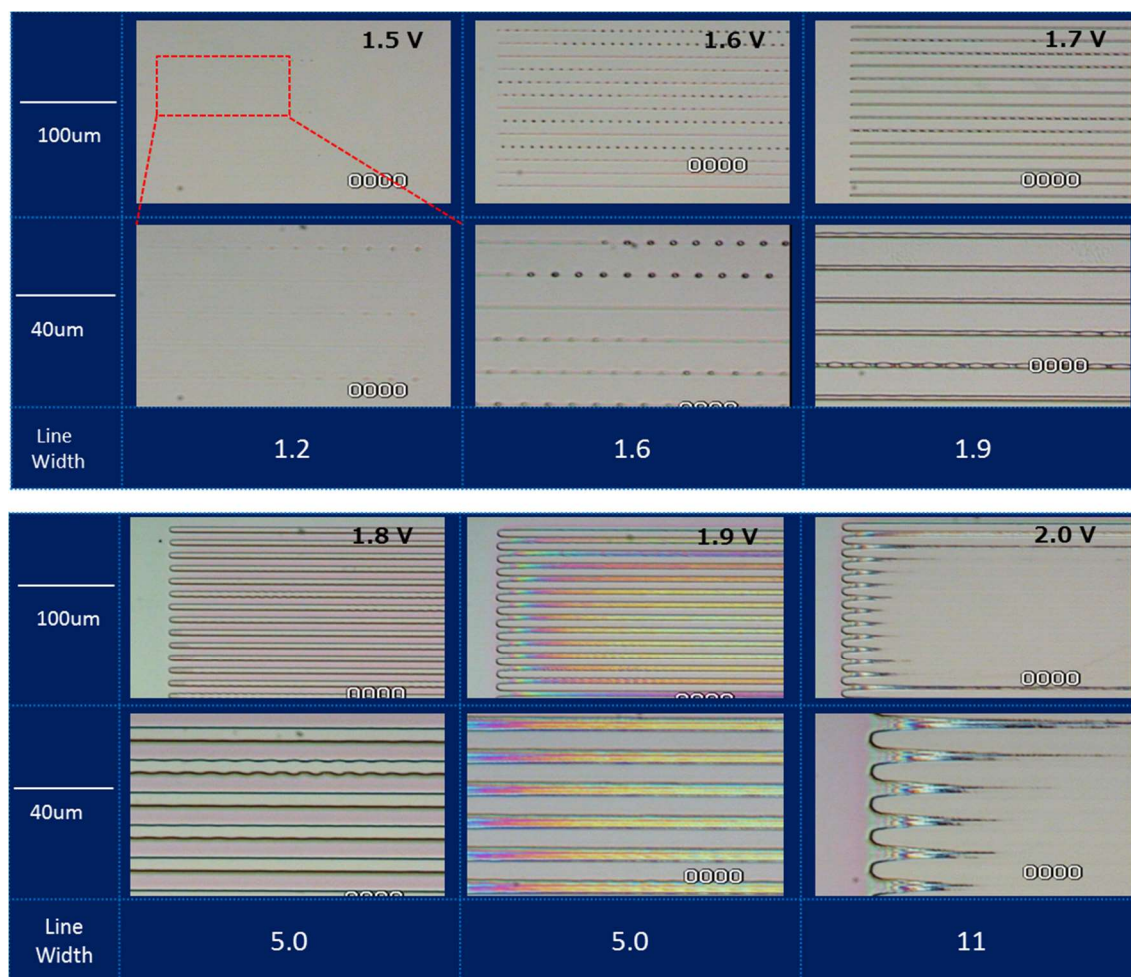


Figure 3.20 Drawing pattern under the condition of (1)

(2) 描画速度 $1000\mu\text{m/s}$ 固定、出力電圧を $1.5\text{V} - 2.0\text{V}$ まで 0.1V ずつ変化

- 1.5V 、 1.6V ではほとんど描画されなかった。
- 1.7V では点線状に描画された。
- $1.8\text{V} \sim 2.0\text{V}$ はきれいに線状に描画された。

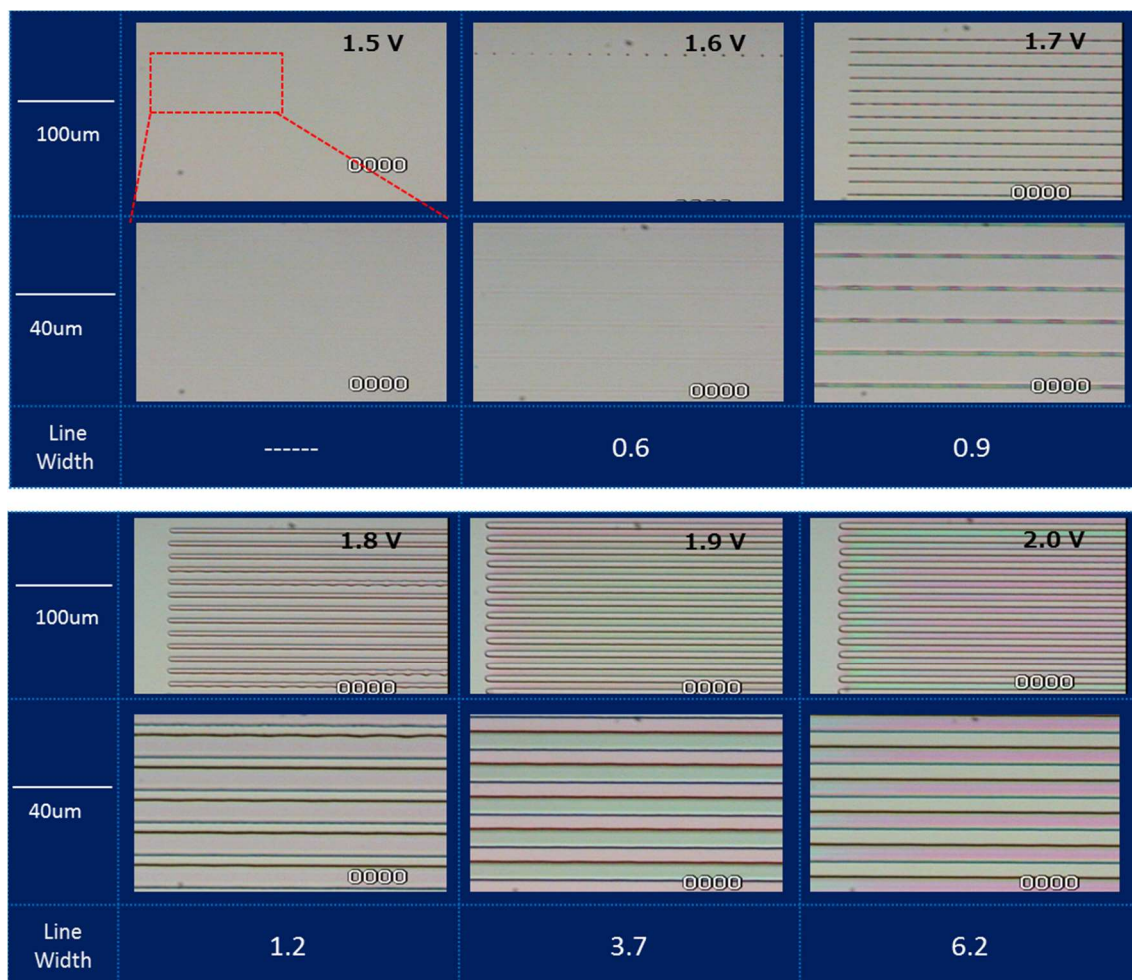


Figure 3.21 Drawing pattern under the condition of (2)

(3) 出力電圧 2.0V 固定、描画速度を 500—2500 $\mu\text{m/s}$ まで、500 $\mu\text{m/s}$ ずつ変化

- 500 $\mu\text{m/s}$ では線同士がくっついて、線状に描画されなかった。
- 1000—2500 $\mu\text{m/s}$ では線分が描画されたが、1000 $\mu\text{m/s}$ では波打った形状であった。

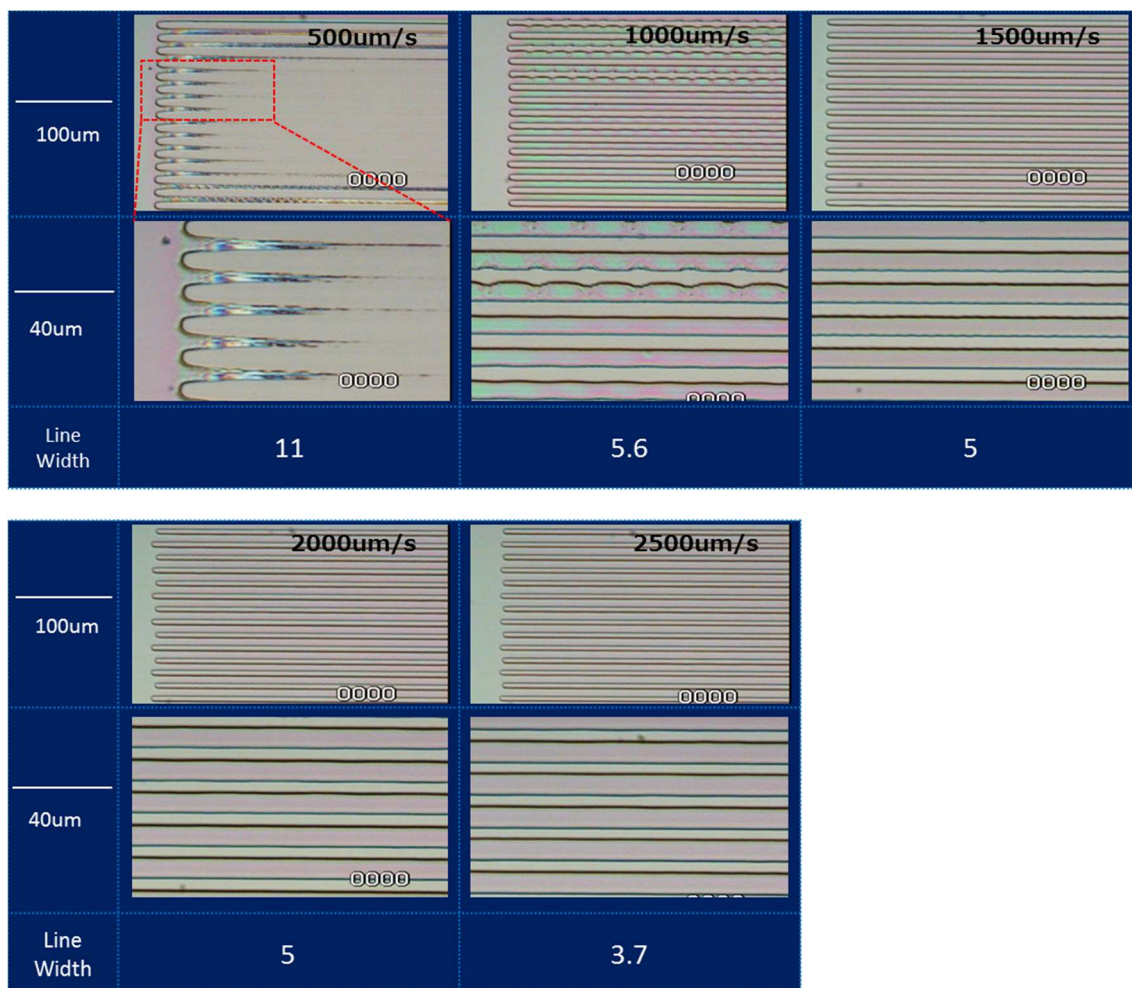


Figure 3.22 Drawing pattern under the condition of (3)

- (4) 出力電圧 1.8V 固定、描画速度を 500—2500 $\mu\text{m/s}$ まで、500 $\mu\text{m/s}$ ずつ変化
- 500 $\mu\text{m/s}$ から 2500 $\mu\text{m/s}$ まで線幅は減少する傾向であった。
 - 1000 $\mu\text{m/s}$ のときは、線状に描画されなかった。Si ウエハで実験したときも、この条件では線分が描画されなかった。

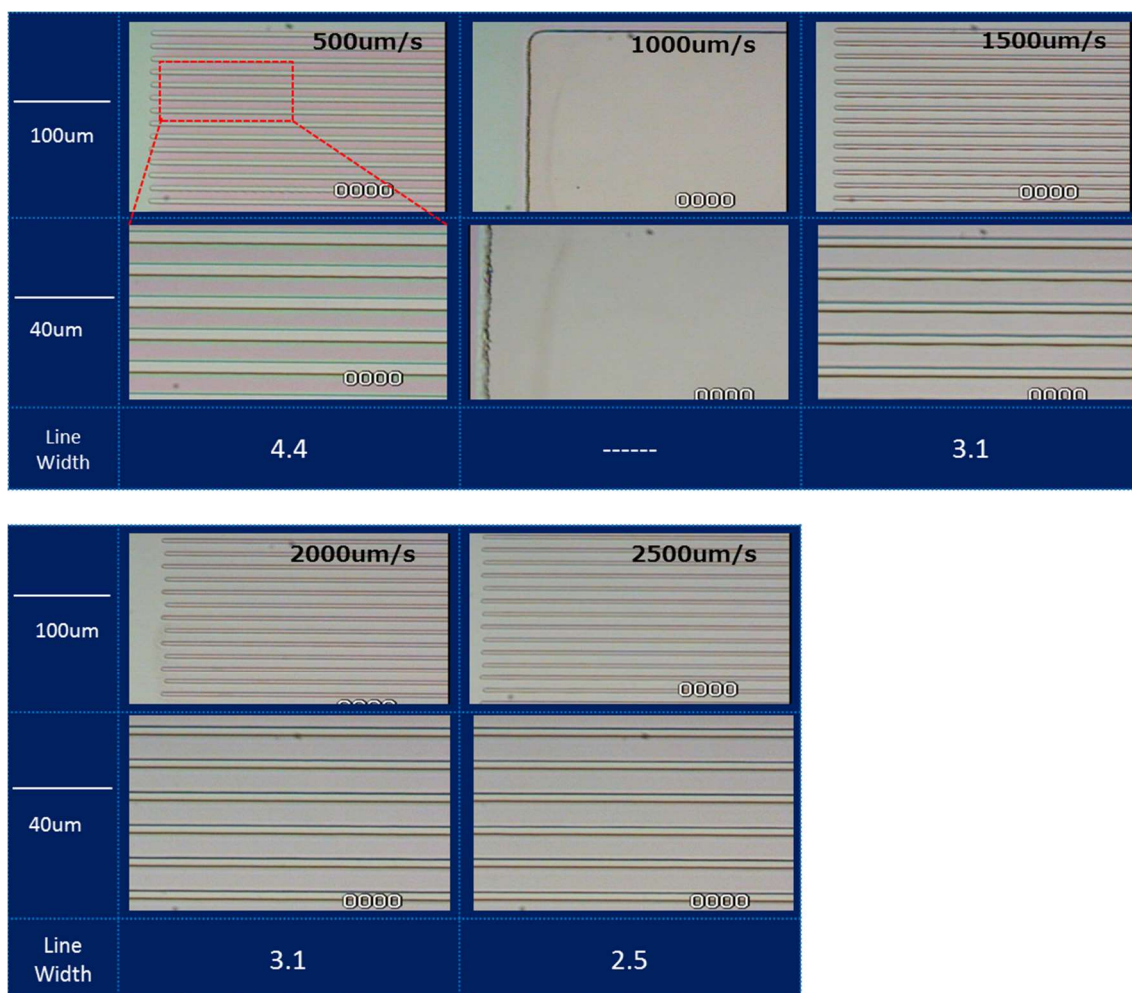


Figure 3.23 Drawing pattern under the condition of (4)

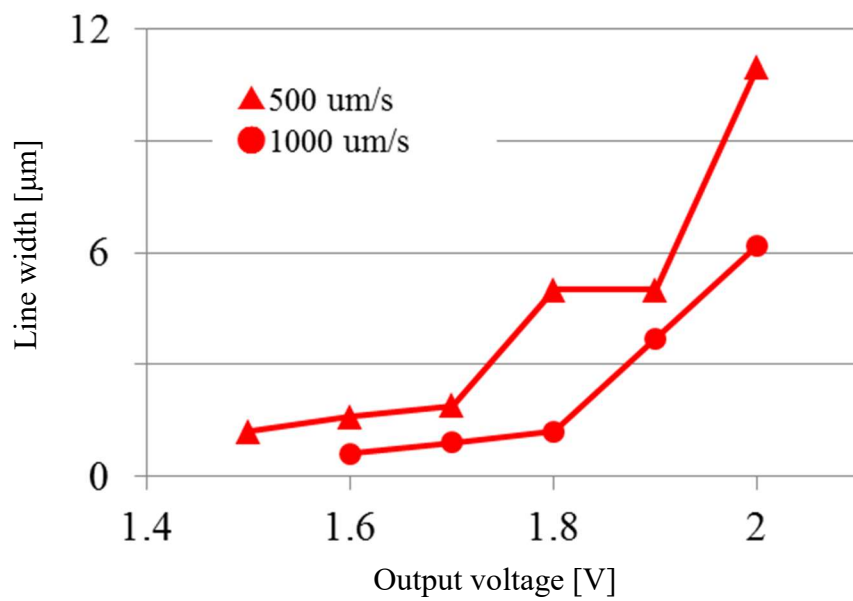


Figure3.24 Dependence of output voltage on line width

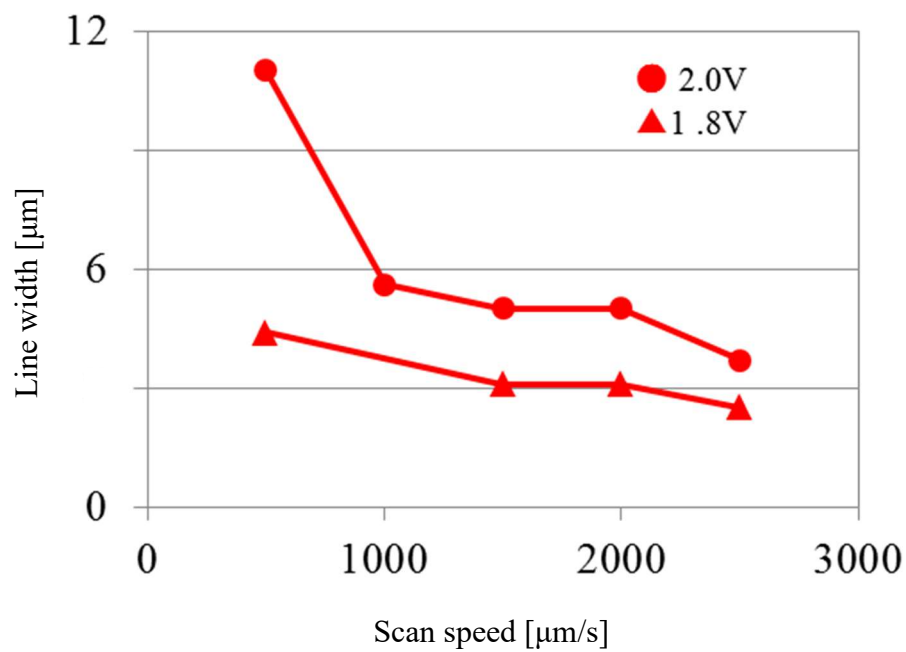


Figure 3.25 Dependence of scan speed on line width

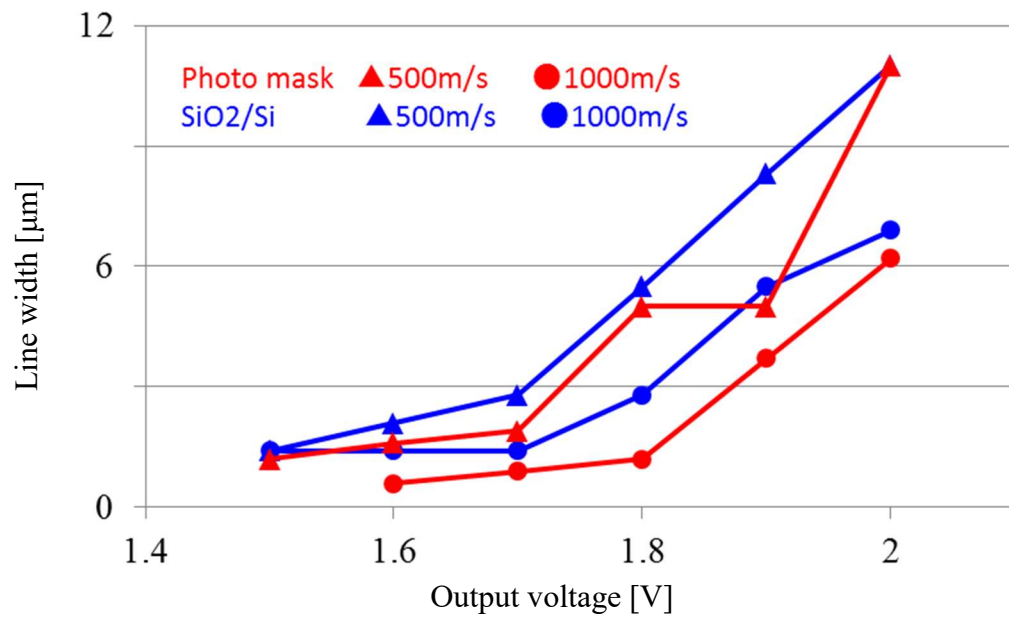


Figure 3.26 Comparison of photo mask and SiO₂/Si for the line width varying output voltage

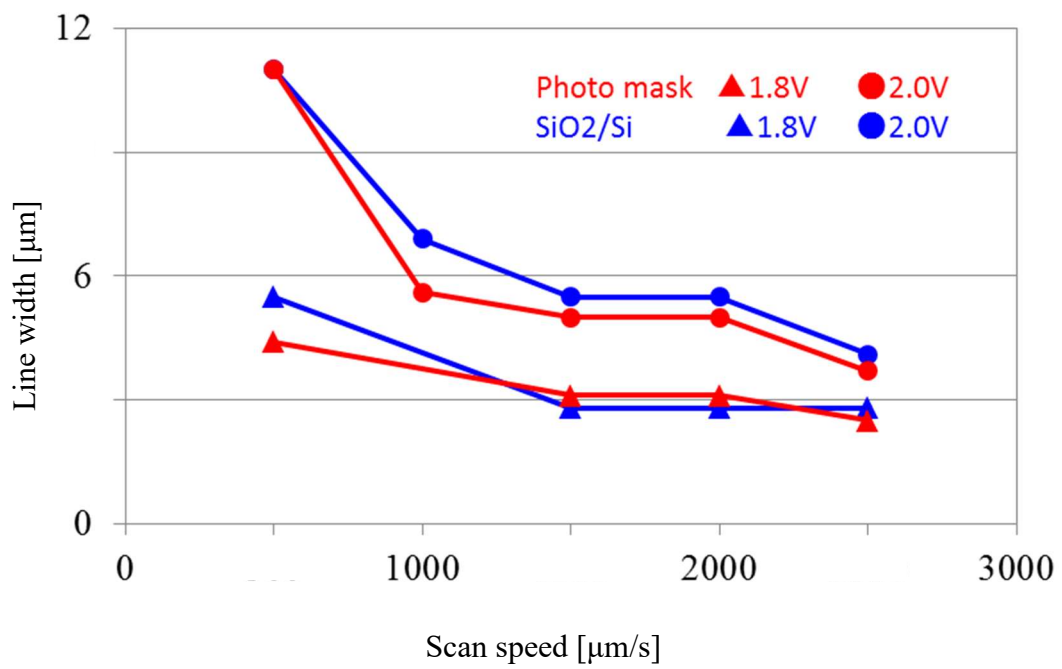


Figure 3.27 Comparison of photo mask and SiO₂/Si for the line width varying scan speed

このようにレーザ描画条件を得たことにより、CAD で設計したパターンに対して、所望の幅で電極を作製することが可能となった。特に本実験において幅数 μm の電極を作製するための条件は表 3.3 のように求められた。

Table 3.3 Drawing conditions of electrode pattern

電極の描画条件	
出力電圧	1.8V
描画速度	2000 $\mu\text{m}/\text{s}$
描画加速度	2000 $\mu\text{m}/\text{s}^2$
フォーカスオフセット	-0.8V
点照射時間	0 msec
文字高さ（文字の大きさ）	60 μm

実際に作製したマスクを図 3.28 および図 3.29 に示した。図 3.28 は 6 本の電極を平行に作製してある。これは 10–20 μm のサイズのグラフェンに対してマスクアライナにより図 3.29 のマスクを被せて電極パターンをリソグラフィする際に、マスクとのアライメントが少しずれたとしてもグラフェンが電極間に配置されるようにするためである。なぜなら、マスクアライナの光学顕微鏡の分解能は 5 μm 程度であり、10–20 μm のサイズのグラフェンは観察しにくい。また、層数を確認するための光学顕微鏡とは異なり光源も通常のランプであるため、干渉色のコントラストも得られないので層が薄くなればなるほど観察できなくなる。実際、層数が小さく観察できない場合は、転写によって作製したまわりにある分厚いグラフェンが地図のようになりある程度の場所を予想して、電極用マスクを被せて電極パターンを作製した。

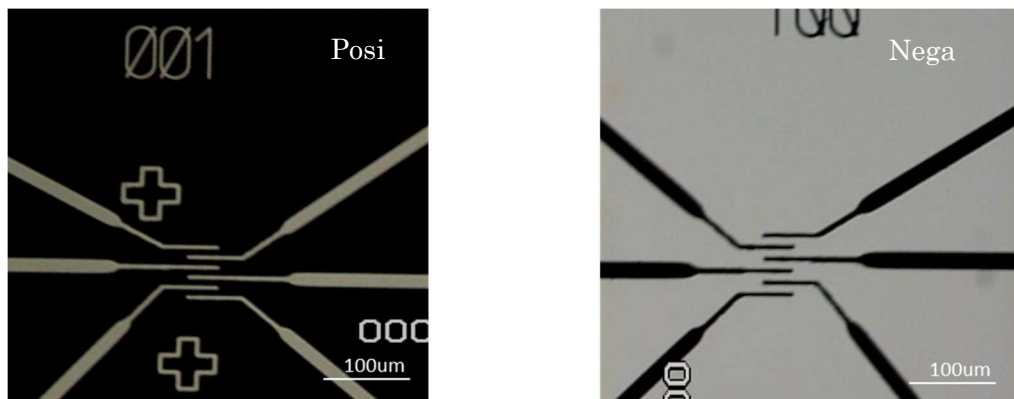


Figure 3.28 Photo masks of Multi-terminal electrodes

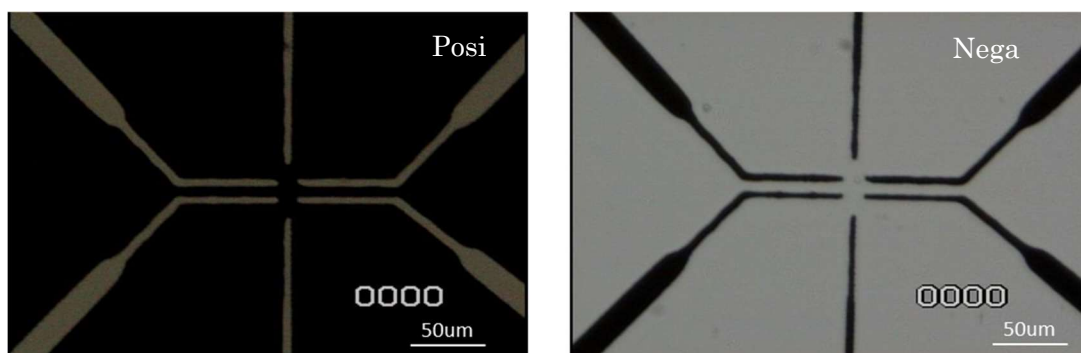


Figure 3.29 Photo masks of hall bar

電極用マスクを作製した後は、基板上のグラフェンに対してリソグラフィにより電極パターンを作製した。具体的な方法は、フォトリソレジスト AZ5214E をネガで使用して電極パターンをリソグラフィにより作製した。このフォトリソレジストはネガで使用すると現像パターンが逆テーパーになることが知られていて、電極用の金属蒸着の後に行うリフトオフプロセスを考慮して使用した。ネガパターンの場合の露光はポジのときとは異なり、13-15 秒露光させた後、120°Cで 2 分間ベーク（PEB）する。その後全面露光を 20 秒間行った。現像は、NMD-3 に 180sec 浸漬し現像、60sec の純粋リンスを行った。作製したアドレスパターンおよび電極パターンは光学顕微鏡によって設計通りに作製されたかどうかを確認した。典型例を図 3.30 に示した。

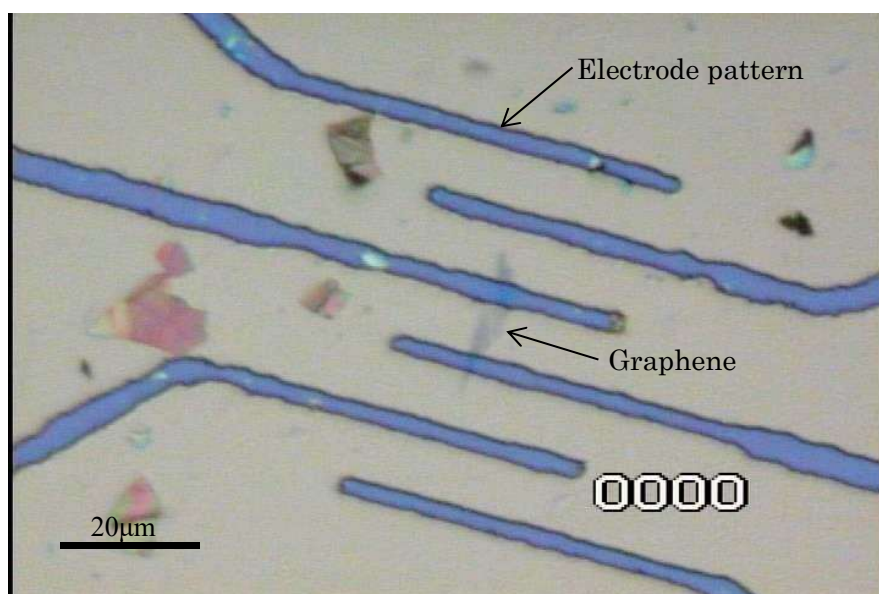


Figure 3.30 Electrode pattern fabricated by photo lithography

リソグラフィにより作製した電極パターンに、金属 Ti/Au を真空蒸着することによって電極を作製した。SiO₂ 上に Au 電極を作製する際の密着層として Ti を用いた。

本実験では、サンヨー電子（株）製 SVC-700TM を用いて蒸着を行った。真空排気をロータリーポンプおよびターボ分子ポンプにより行い、到達真空度 $5-6 \times 10^{-4}$ Pa の圧力において成膜を行った。蒸着源と基板との距離は 200 mm で、グラフェン製トランジスタを作製した基板とともに、カバーガラスとともに蒸着した。カバーガラスは膜厚測定に用いるため、カバーガラスの中央部にカプトンテープを貼ってパターンを作製しておき、蒸着後テープをはずし Veeco 製 dektak150 により計測をした。

蒸着材料は Ti 0.015 ± 0.003 g (99.5%, $\phi 1.0$ mm) および Au 0.04 ± 0.003 g (99.95%, $\phi 0.50$ mm) であり、タングステンボートを使用した。蒸着材料の質量は、電子天秤(METTLER TOLEDO (株)製 AG245 を使用し計測した。

成膜は Ti を行った後すぐに Au 膜を作製した。それぞれの蒸着材料に対して、電流値を 65 ± 5 A (Ti) , 70 ± 5 A (Au)とした。それぞれ 5 秒間脱ガスをした後シャッターを開いて 90 秒間成膜した。このときチャンバを外から冷却水により冷やしたが、基板温度のコントロールはしていない。成膜後は 10 分間自然冷却を行った。

カバーガラスの裏面を観察することにより、Au 膜の下の Ti 膜が作製されているかどうか確認した。また、それぞれの膜厚は、Ti が 30–50 nm, Au が 100–120 nm であった。

蒸着後は、80°Cのホットプレートで加熱した ST-120 剥離液に 40 分から 1 時間浸漬してリフトオフを行った。その後、80°Cのホットプレートで加熱した純水でリンスし、グラフェンが飛ばされないよう弱く窒素ブローを行い乾燥させた。所定のグラフェンに電極が作製されたかどうかを光学顕微鏡において観察した。リフトオフ後の典型例を図 3.31 に示した。

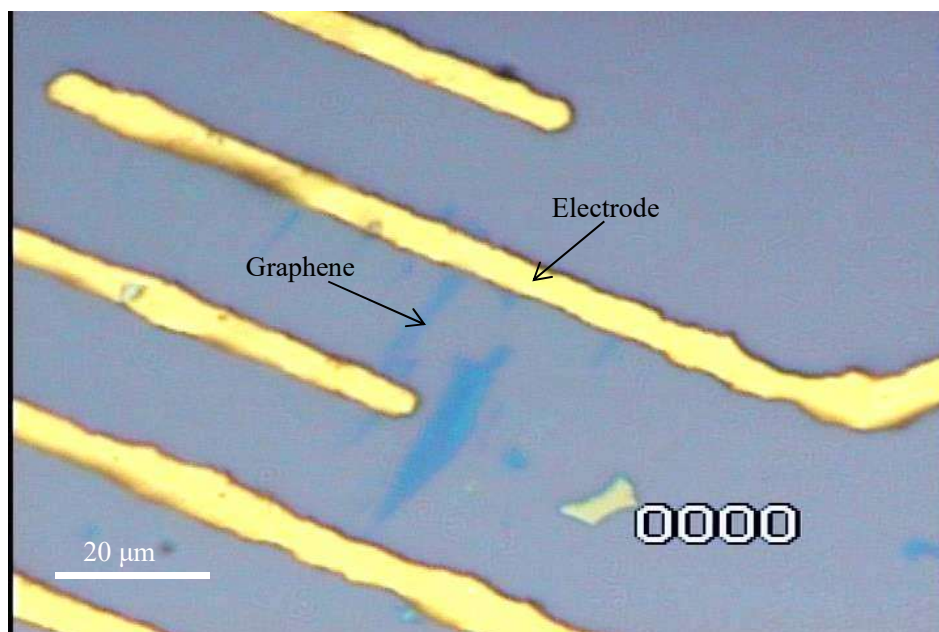


Figure 3.31 graphene with electrode

さらにバックゲート電極の作製について述べる。バックゲートは以上のプロセスまで完了した後、測定の前直前に以下の方法により作製した。

バックゲートは測定の際に、基板を測定機のサンプル台と絶縁しておくために以下のよう
に作製した。まず、電極パターンまで作製した基板の裏面にカバーガラスを Ag ペースト
により貼りつけた。さらに、図 3.32 に示したように、基板の一部をアドレスパターンのない
部分を選び、ダイヤモンドカッターで削った。その部分に Ag ペーストを少量塗布し、こ
の Ag ペーストの部分ゲート電極とした。

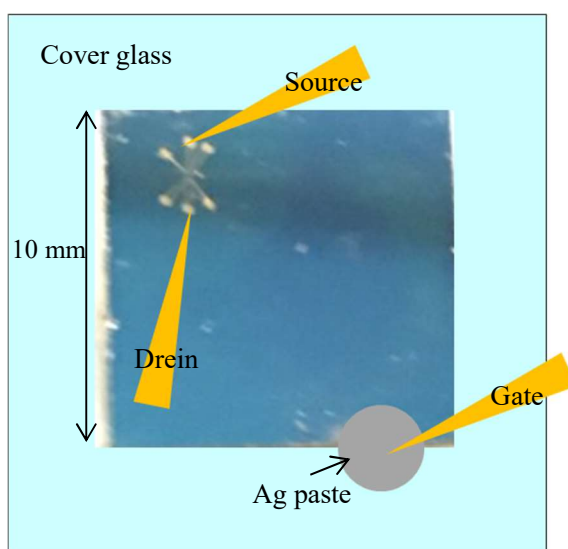


Figure 3.32 graphene device mounted gate electrode

3.5 グラフェン製電界効果トランジスタの評価

電気特性測定

作製したグラフェン製電界効果トランジスタの伝達特性および出力特性についてプローブシステムを用いて計測した。探針はタングステン製のものを使用した。測定時の真空度は $\times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度であった。まず2端子測定により電極とグラフェンが接続されていることを確認した後、ゲート電圧を-40V から 40V まで変化させた。また、温度はコレット工業(株)のサーモコントローラ MC-1000R を用いて 100K から 300K まで 50K ずつ変化させた。そのときの特性を半導体デバイスアナライザ Agilent Technology B 1500R で解析した。

ラマン分光

作製したグラフェン製電界効果トランジスタについて、1.4 で述べたようにグラフェンの層数および品質を評価するためラマン分光を行った。なお、ラマンレーザによりグラフェンが損傷されることを避けるため、電気測定の後に行った。

AFM 観察

作製したグラフェン製電界効果トランジスタについて、光学顕微鏡では観察されないサイズの小さい不純物および汚染など程度を確認するため AFM により観察した。主に、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ のスキャンサイズで、グラフェンに接する電極付近を観察した。

4 章 液滴法結果により基板上に堆積したグラフェンのサイズ

および形状評価

本章ではグラフェン溶液を基板上に滴下することにより堆積したグラフェンのサイズ、形状、数密度について述べる。堆積したグラフェンの形状は2種類あり、3次元的にグラフェンが凝集したブロック状グラフェンおよびシート状のグラフェンであることが分かった。これらのうち、ブロック状グラフェンを減少させ、シート状グラフェンを増やすために超音波処理および遠心分離処理を実施した。その結果、ブロック状グラフェンの数密度は20%減少し、シート状グラフェンの数密度は10倍増加した。

4.1 HOPG 基板上におけるグラフェン溶液の蒸発

図 4.1 (a)は室温、大気中において HOPG 基板上に滴下したグラフェン溶液の液滴である。この液滴は、正方形の HOPG 基板を覆うように広がった。グラフェン溶液の溶媒は、エタノールと水の混合溶媒であり室温において 30 秒程度で完全に蒸発した。蒸発後、基板上には液滴のエッジ部に沿ってリング状の跡が形成された (図 4.1(b))。このような跡が形成される要因はコーヒーリング効果と呼ばれている[110]。表面張力によって液滴が基板表面を覆うように広がり、液滴の体積は蒸発とともに減少した (図 4.1(c)-I)。それに伴い、液滴の内部ではエッジに向かう方向に対流が引き起こされる。結果として、液滴の中に分散しているグラフェンは液滴のエッジへと運ばれ、リング状の跡を形成するように蓄積した (図 4.1(c)-II)。

蒸発後の液滴の内部とエッジ部を光学顕微鏡(LOM)で観察した結果を図 1 (d),(e)に示す。図 4.1(b), (d)および(e)は、液滴を 10 滴滴下したときの結果である。液滴を 1 滴おとしてもリング状の跡は形成されるが、グラフェンの数密度が小さいため光学顕微鏡において、はっきりとしたパターンが観察できない。そのため、滴下数を増やすと滴下する度に基板に沿うように同じ場所にリング状の跡が形成されることを利用して、10 滴滴下してリング状の跡をはっきりと強調させて観察した。使用した光学顕微鏡の分解能が 600 nm 程度であるため、600 nm 以上の堆積物が、図 4.1(d),(e)に示したように光学顕微鏡では粒状の黒い物体として観察された。これら 2つの光学顕微鏡像により、堆積物の密集した部分がリング状の跡を形成していることが分かった。実際に 1 滴、5 滴、10 滴滴下後、蒸発させた表面における堆積物の数密度の空間分布を基板上横断して計測した。この結果を図 4.1(f)に示した。右側と左側にあるピークは、液滴のエッジ部において堆積物が密集している部分に対応し

ている。また、液滴の内部における数密度は、ほぼ均一であった。さらに、滴下数の増加に伴い、堆積物の数密度はエッジ部および内部ともに増加した。

この液滴の内部の領域における堆積物は均一に分布するため、堆積物がすべてシート状の形状をもった単層のグラフェンであり、それが液滴内部で均一に分布させることが可能であれば、インクジェット方式等を用いた液滴法による電界効果トランジスタ (FET) のチャンネルにグラフェンを用いたデバイス作製[70]など、様々な応用に適している。したがって、この液滴内部における堆積物に注目し、それらに対してサイズ、形状、数密度を詳細に調べた。その際、基板上に滴下したグラフェン溶液は1滴とした。

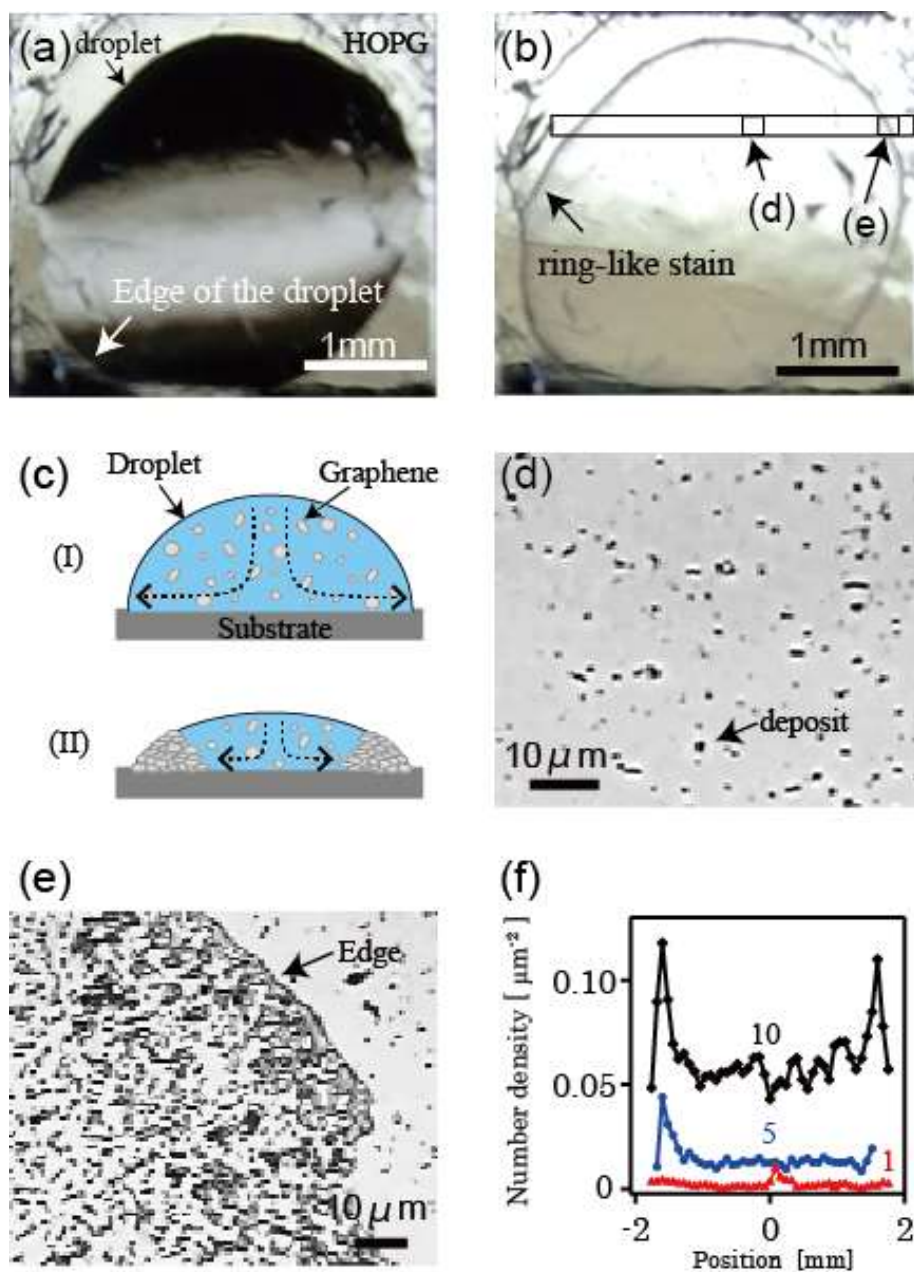


Figure 4.1 (a) Digital photograph of a graphene solution droplet on an HOPG substrate. (b) Digital photograph of the deposits on the HOPG substrate after evaporation of the droplet. (c) Schematic of the formation mechanism of the ring-like stain. (d) and (e) Magnified LOM images of deposits in areas (d) and (e) shown in (b), respectively. (f) The number density of the deposits observed in the rectangular area in (b) as a function of horizontal position. Red, blue, and black curves show results for one, five, and 10 liquid droplets, respectively. Images in (b), (d) and (e) show results for 10 droplets to enhance the contrast between the edge and inner region.

4.2. 液滴内部における堆積物

4.2.1 光学顕微鏡と SEM における観察の比較

グラフェン溶液 1 滴の中に含まれる単層グラフェンの数は、2.2 節において示したように、溶液の濃度から 5.2×10^7 個であると見積られる。この溶液を 1 滴滴下し蒸発した後の液滴内部を光学顕微鏡で観察した。その結果を図 4.2 (a)に示した。基板上の堆積物はランダムに分布した。 $400 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ の観察エリアを、基板を横断するように繋ぎ合わせて基板の端から端までの分布を観察した。この観察を基板上 3 か所で行い液滴内部における密度を求めた。その結果、その数密度は 2500 mm^{-2} であった。光学顕微鏡と同じイメージングサイズで同じサンプルを SEM により観察した結果が図 4.2 (b)である。

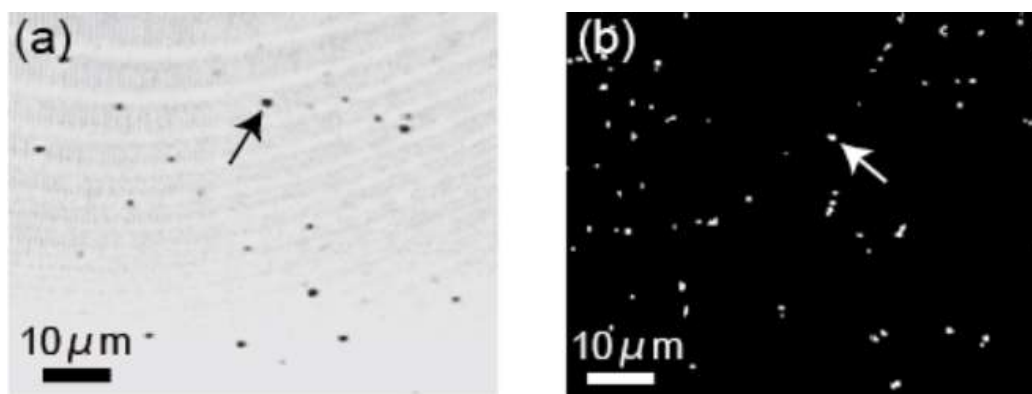


Figure 4.2 (a) LOM image of the deposits (arrow) in the inner region of the droplet. (b) Low magnification SEM image of the deposits (arrow) inside the droplet. The image size is the same as in (a).

SEM において堆積物は白い粒状の物体として観察されることが分かった。堆積物の分布も光学顕微鏡による観察結果と同様にランダムであった。しかしながら、その数密度は光学顕微鏡で得られた値よりも 3 倍程大きく 7000 mm^{-2} であった。この数密度の不一致について調べるために、図 4.3 に示すように、同じサンプルのさらに同じエリアを光学顕微鏡および SEM により観察し比較した。それぞれの画像の左端にある大きなサークル状のものを目印として、光学顕微鏡で見える堆積物と SEM で見える堆積物を比較して A から Y まで番号を付けている。このように比較すると、図 4.4 に示すように光学顕微鏡では観察されな

いが、SEM では観察される堆積物があった。これは、光学顕微鏡と SEM の分解能の相違に起因しており、具体的な観察可能領域は観察した際の低倍率の SEM では 200 nm 以上、一方、光学顕微鏡では 600 nm 以上であるためである。

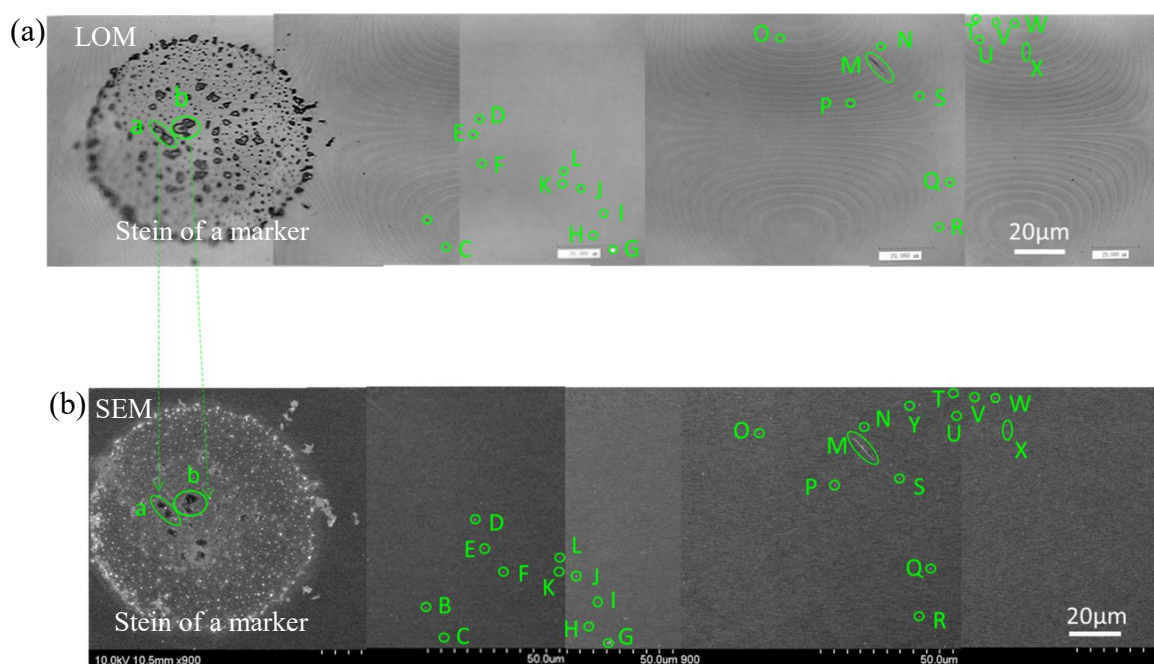


Figure 4.3 LOM image (a) and low magnification SEM image (b) of the deposits in the same region of the substrate.

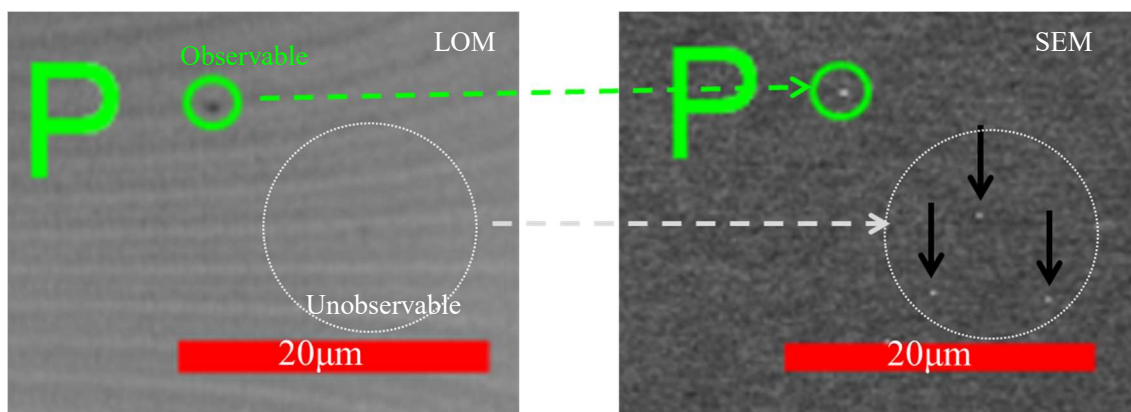


Figure 4.4 Difference of resolution between LOM image (a) and low magnification SEM image (b).

低倍率のSEMにおいて観察された白い堆積物について、倍率を上げて観察した。高分解SEMでは50 nm以上の堆積物が観察可能であり、その数密度は 30000 mm^{-2} に増加した。この高分解SEM観察により、光学顕微鏡およびSEMで観察されていた堆積物の典型的なものを図4.5に示す。図4.5より、白い堆積物は紙を丸めたようにシワの入った構造をもつブロック状の形状をもつことが明らかになった。

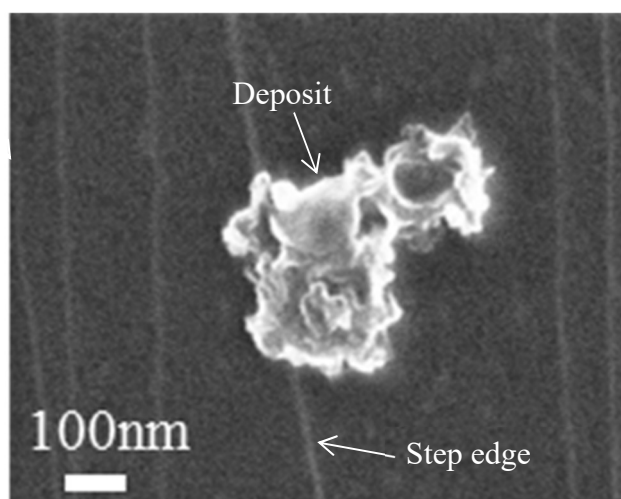


Figure 4.5 High-magnification SEM image of a deposit (arrow) and the step edge on the HOPG substrate (arrow).

4.2.2 ブロック状堆積物のラマンスペクトル

ブロック状の堆積物について、グラフェンで構成される凝集体であることの証拠を得るためにラマン分光測定を行った。そのラマンスペクトルを図 4.6 に示した。ブロック状の堆積物においては、G ピーク (1580 cm^{-1})、G' ピーク (2700 cm^{-1}) とさらに D ピーク (1337 cm^{-1}) が観測された。この G, G' および D にピークをもつことは、単層もしくは数層グラフェンの特徴である。したがって、ブロック状の堆積物は単層もしくは数層グラフェンによって構成されていることが分かった。以後、単層、数層および多層のグラフェンを総称してグラフェンフィルムと記述する。

比較のため HOPG 基板のラマンスペクトルも同時に示している。HOPG 基板のスペクトルは、 1580 cm^{-1} と 2700 cm^{-1} においてピークをもち、これらは G ピークおよび G' ピークとして知られている[109,111]。ブロック状の堆積物のスペクトルにおいては、D ピークが目立って現れているが、このピークはグラフェンのエッジや格子欠陥から生じるものとして知られている。本実験においても、格子欠陥やエッジが存在していることを示唆している。特に、ブロック状の堆積物の多くは、ラマンレーザのスポットサイズ ($\sim 700\text{ nm}$) より小さく、堆積物の輪郭 (エッジの部分) からの信号が含まれている可能性は高い。

さらに、ブロック状の堆積物のラマンスペクトルについて、G ピークの半値全幅 ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) は酸化グラフェン ($\sim 100\text{ cm}^{-1}$) [112]やアモルファスカーボン ($\sim 250\text{ cm}^{-1}$) [9,111]よりも狭いため、ブロック状の堆積物は酸化グラフェンやアモルファスカーボンではないことが明らかとなった。

また、G ピークと G' ピークの強度比 (~ 1.3) であり、G' ピークの半値全幅は $\sim 70\text{ cm}^{-1}$ であった。これらの値を単層グラフェンと比較した。単層グラフェンの場合、G ピークと G' ピークの強度比は ~ 0.4 であり、その半値全幅は $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ 程度である[9,109,111]。G' ピークの強度が G ピークの強度より大きいこと、さらに半値全幅が単層の場合よりも広いためブロック状のグラフェンは単層グラフェンで構成されたものではないと判断した。また、G' ピークが単層の場合よりも広がっているのは、G' ピークが 2 つ以上の成分をもつことに起因しているためであると報告されている[9,109,111]。このような結果から、ブロック状の堆積物は、グラフェンフィルムが 3 次的に凝集した構造をもつことが分かった。したがって、以後、このような堆積物のことをブロック状グラフェンと呼ぶことにする。

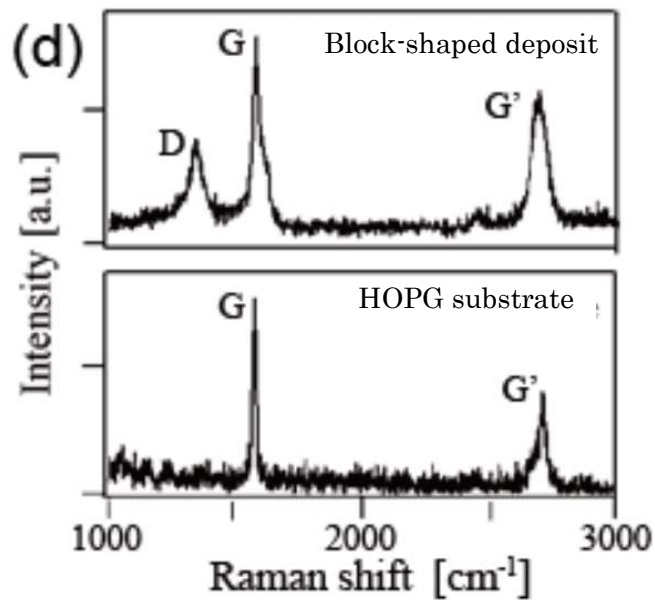


Figure 4.6 Raman spectra of the block-shaped deposit (upper) and the substrate (lower). The intensity of the spectra is normalized by the peak height of the G band.

4.2.3 ブロック状グラフェンとシート状グラフェンの観察

光学顕微鏡および SEM により観察された堆積物は全てブロック状グラフェンであった。本実験で使用了グラフェン溶液には単層グラフェンも含まれていることが推測されるため、単層のシート状のグラフェンも基板上に堆積していることが期待される。

本実験では HOPG 基板上にグラフェンを堆積させているので、SEM を用いた場合、観察したいサンプルと基板において 2 次電子の放出に違いがないためコントラストが低くなり区別するのが困難と考えられる。さらに、シート状グラフェンは図 4.5 に示したようにブロック状の形状をもつグラフェンと比較してエッジ部など凹凸が少ない平坦なものであると予測されるため SEM では観察出来ない可能性もある。その模式図を図 4.7 に示した。このような理由を踏まえ、シート状のグラフェンの観察には AFM を用いた。図 4.7 に示すように、AFM では探針が走査することにより観察するので、シート状のグラフェンも観察可能であると判断した。但し、ブロック状のグラフェンは、そのエッジ部の多い形状ゆえに探針を走査して観察する手法だと探針が引っかかるなど、うまく走査できない可能性がある。

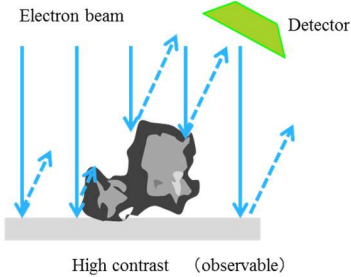
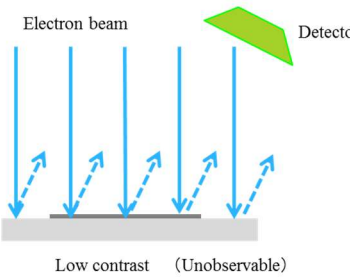
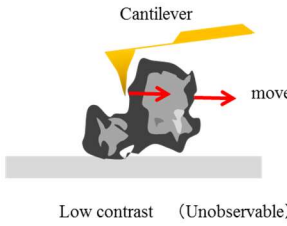
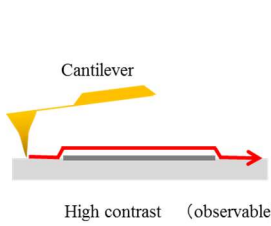
	Block-shaped graphene (rough surface)	Sheet-like graphene (smooth surface)
SEM	 High contrast (observable)	 Low contrast (Unobservable)
AFM	 Low contrast (Unobservable)	 High contrast (observable)

Figure 4.7 Observation of block-shaped graphene and sheet-like graphene using SEM and AFM

4.2.4 シート状堆積物の観察

4.2.3に示したようにSEMではブロック状グラフェンが観察可能であるがシート状グラフェンについては観察出来ないことが予測される。そのため、シート状の堆積物はAFMにより観察した。その結果を図 4.8 に示した。このシート状の堆積物のサイズは平均 500 nm 高さは 1.4 nm 程度であった。さらに、図 4.9 に示すように AFM により原子分解で観察することによって、シート状の堆積物は 6 角形の格子をもち、その格子定数が 0.25 nm であることから、シート状の構造をもったグラフェンであることが分かった。 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像 60 枚により、その数密度は 1300 nm^{-2} であった。シート状グラフェンの形状において、平坦もしくは折りたたみ構造が観察された。

過去にバルクのグラファイトを溶液中で超音波により分解してグラフェンを作製した報告がある[85,86,88,90]。その溶液を滴下して得られたグラフェンを TEM で観察すると、やはり折り畳み構造をもつグラフェンが含まれていた。本論文の実験に用いた溶液はバルクグラファイトの分解から得られたグラフェン溶液ではなく、単層グラフェンそのものを溶液中に分散させたものである。単層グラフェンは溶液中で凝集体を形成しやすいため[91]、図 4.8 で得られたグラフェンは凝集しきれなかったものが単独のシートとして堆積した可能性が高い。本研究では、バルクグラファイトではなく、溶液中における凝集した塊とシート状グラフェンの形状やサイズ、数密度に着目した。

また、グラフェン溶液を滴下する前の HOPG 基板の表面を AFM により観察した。 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像 200 枚を調べたところ、一部において図 4.10 のように基板よりも低い部分と高い部分が接している構造が観察された。基板より高い部分に注目すると、一見シート状のグラフェンに見える。しかしながら、基板より高い部分を低い部分へ折り返すと基板の一部に戻ることが分かった。よって、このような構造が観察された場合はシート状グラフェンとしてカウントするのではなく、基板の一部がめくれていると判断した。基板のめくれは劈開の状態や探針の状態によって形成されるものと推測する。

このように基板表面の構造を明らかにした後に、グラフェン溶液を滴下した。図 4.8 に示したシート状グラフェンは滴下してはじめて観察された構造であり、かつ上記の理由から基板のめくれでもない。このようにして、シート状グラフェンがグラフェン溶液由来であること明確にした。

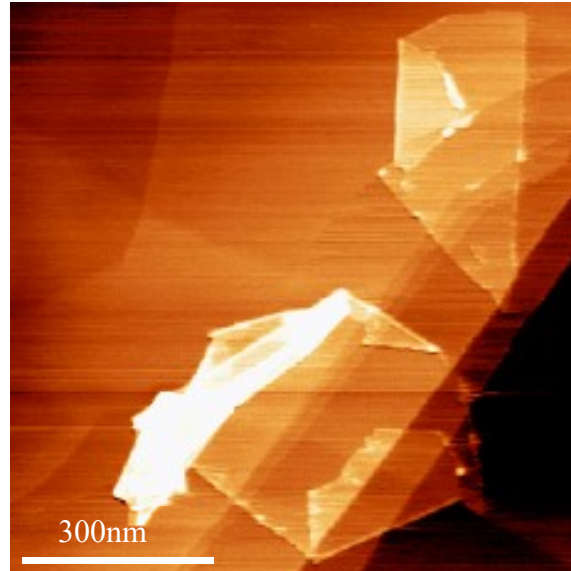


Figure 4.8 AFM image of sheet-like graphene.

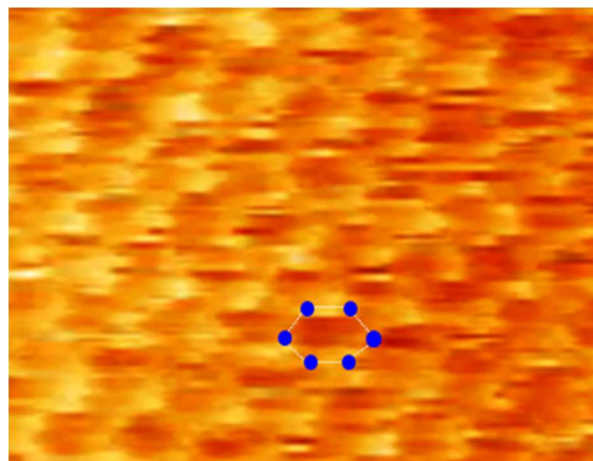


Figure 4.9 Atomic structure of graphene. The blue dots indicate the position of carbon atoms in the lattice.

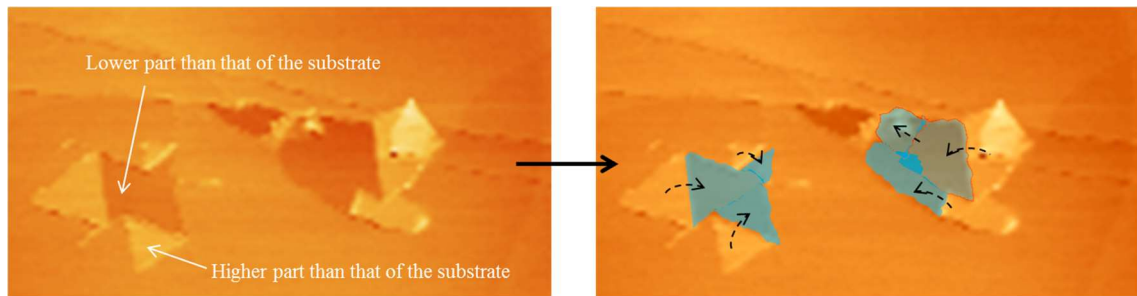


Figure 4.10 AFM image of a part of the substrate surface. A part of the surface layer of the substrate was turned by exfoliation or AFM tip.

さらに、AFM 画像において、シート状グラフェンだけでなく図 4.11 に示すような紐状物体およびスモールオブジェクトが観察された。一方で、SEM で観察されたブロック状グラフェンは観察されなかった。

AFM で観察された紐状物体について典型的なものの高さとは幅は、それぞれ 79 nm および 300 nm であった。そのプロファイルを図 4.11 のインセットに示した。その紐状物体の長さは 1 μm 以下であり、その幅は SEM で観察したブロック状グラフェン (図 4.5) と同程度であった。幅の平均的なサイズは 100 nm 程度であり、サイズ分布は 20–400 nm であった。さらに、平均の高さは 10 nm 程度であり、その高さ分布は 2–100 nm であった。これらの結果を SEM による観察結果と比較し、その幅のサイズ分布が似ていることから、その紐状物体は、AFM の探針によってブロック状グラフェンを引きずることによって形成されたと推測された。コンタクトモード AFM においてラスタースキャンを行うと、水平方向に沿うスキャンを行う度に、AFM 探針がブロック状グラフェンの最上部を引っ掻き、それに伴いそのブロック状グラフェンは AFM 画面上、下方へと徐々に押されるためにこのような形状になることが予測される。このプロセスが繰り返されることによって、AFM 画像の下方方向へ向かう紐状の痕跡が形成される。図 4.11 に示したように、その紐状物体は、紐の途中で水平方向に引き裂かれる特徴が観察された。

紐状物体が観察されている典型的な像を図 4.12 (a) に示した。同じ場所を再度スキャンした結果が図 4.12 (b) であり、この画像では紐状物体が消失している。一方、(a)で観察した場所について、白い点線で示した部分から再度スキャンをした結果を図 4.12 (c)に示した。すると、(c)では、青い点線部のところから紐状物体が観察された。この青い線は(b)の青い点線部分と対応しており、つまり最初のスキャンの終点を示した線である。よって、(c)では、(a)の終点部分から紐状が観察された。これらの結果から、ブロック状グラフェンはラスタースキャンにより画像の最下部であるスキャンの終点まで引きずられたと考えられた。

さらに、5 μm ×5 μm の AFM による観察において、シート状グラフェンおよびブロック状グラフェン (紐状) に加えて、白い小さな粒状の物体が観察され、スモールオブジェクトと呼ぶことにした (図 4.11)。スモールオブジェクトについて、平均的な幅は 35 nm であり、高さは 5 nm 程度であった。またそれらのサイズの分布としては、それぞれ 20–45 nm、および 1.5–20 nm であった。平均的なタテヨコ比 (幅/高さ) ~ 7 と求められ、それはブロック状グラフェンのタテヨコ比 (~ 10) と同程度であり、シート状グラフェンの ~ 100 よりも小さい値であった。このスモールオブジェクトは、一部はコンタクトモードにおける AFM 探針により、ブロック状グラフェンの場合と同様に引きずられた。それは、シート状グラフェンに比べて基板への吸着力が弱いためであると考えられた。したがって、このスモールオブジェクトは、小さなブロック状グラフェンであると特定された。このような AFM における詳細な観察により、紐状およびスモールオブジェクトを含めたトータルでのブロック状グラフェンの数密度は 64000 mm^{-2} と計測された。

また、紐状とスモールオブジェクトの引きずられる形態には相違があることを述べる。

その相違はサイズの違いが原因と考えている。スモールオブジェクトについては、スキャン方向（AFM 画像の水平方向）に沿って連続的に AFM 探針に押し続けられ、最終的に画像の端に追いやられる。よって、その探針はスキャンの際にスモールオブジェクトを乗り越えることがないので、AFM 画像においてもその痕跡が残ることはない。このプロセスは物体のサイズや探針のコンディションに依存して偶然起きる現象であった。一方、紐状の場合、大きな物体の最上部を探針が引っ掻き、スキャンにおいて AFM 探針がその大きな物体を乗り越える間、少しずつその物体を下方へ押していく。このプロセスがスキャンライン毎に繰り返されることによって、その物体はラスタースキャンの方向（AFM 画像の垂直方向）に画像の最下部まで押され、その大きな物体の最上部が痕跡として画像化されている。

AFM 観察の結果、紐状とスモールオブジェクトを含んだブロック状グラフェンのトータルの数密度は 64000 mm^{-2} 、一方シート状グラフェンの数密度は 1300 mm^{-2} であった。また、平均の高さはブロック状が概ね 10 nm 程度であり、その高さ分布は $2\text{-}100 \text{ nm}$ であった。また、シート状は平均で 1 nm であった。

滴下したグラフェン溶液 0.01 mL に含まれるグラフェンがすべて単層であった場合、その個数は、グラフェン溶液中の単層グラフェンの大きさは平均 500 nm であることから、グラフェンが 1 辺 500 nm の正方形の面積をもつと仮定したときのグラフェンの個数を見積もった。よって、 1 枚の単層グラフェンの面積は、 $2.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^2$ である。グラフェンの面密度は、2.2 の式(2.2.2)より単位を mm に変えると $3.8 \times 10^{13} \text{ mm}^{-2}$ であることから、単層グラフェン 1 枚に含まれる炭素原子の数は、

$$2.5 \times 10^{-7} \times 3.8 \times 10^{13} = 9.5 \times 10^6 \text{ 個} \quad (4.2.1)$$

式(2.2.3)より、炭素原子の個数で表した溶液の濃度は、 $5.0 \times 10^{19} \text{ 個/L}$ であるため、単層グラフェン個数で表した溶液の濃度は、

$$\frac{5.0 \times 10^{19}}{9.5 \times 10^6} = 5.3 \times 10^{12} \text{ 個/L} \quad (4.2.2)$$

である。本実験で滴下したグラフェン溶液は 0.01 mL なので、液滴に含まれる単層グラフェンの個数は、 5.3×10^7 個である。

次に、液滴のエッジの部分に堆積物が蓄積する効果（コーヒーリング効果）についても考慮にいと、液滴のエッジの幅は図 4.1(f) の結果より $200 \mu\text{m}$ 程度であった。液滴の直径が 3 mm のとき、エッジ部のみの面積は、 $200 \mu\text{m} \times \text{円周}$ で近似して 1.88 mm^2 と求まる。この模式図を図 4.13 に示す。このエッジ部における数密度と液滴内部の数密度の比は平均で 1.6 倍程であった。エッジ部を除いた液滴内部の面積は直径 2.6 mm の円であるため、 5.31

mm²である。

液滴内にあるグラフェンがすべて単層であった場合、上述のとおり 5.3×10^7 個のグラフェンが液滴内に存在する単層グラフェンの総数である。この数の単層グラフェンが、コーヒーリングを形成するように、エッジと液滴内部で 1.6 倍の数密度の比をもって堆積したとすると、液滴内部の数密度を a とおいて、

$$5.31 \times a + 1.88 \times (1.6a) = 5.3 \times 10^7 \text{個} \quad (4.2.3)$$

と書ける。この式より

$$a = 6.4 \times 10^6 \text{個/mm}^2 \quad (4.2.4)$$

と求まる。よって、コーヒーリング効果を考慮し、かつ液滴内のグラフェンがすべて単層であった場合の数密度は、 $6.4 \times 10^6/\text{mm}^2$ である。この値を実際に計測したブロック状グラフェンのトータルの数密度 64000 mm^{-2} 、シート状グラフェンの数密度は 1300 mm^{-2} と比較した。ブロック状グラフェンはシート状グラフェンの 50 倍の数密度をもち、つまり堆積物の大半がブロック状である。そのため、単層グラフェンのみのときの数密度 $6.4 \times 10^6/\text{mm}^2$ ブロック状グラフェンの数密度 64000 mm^{-2} から 100 個の単層グラフェンが 1 つの塊となってブロック状グラフェンを形成していると見積った。また、一部凝集しきれなかったシート状グラフェンがそのまま存在しブロック状の 50 分の 1 程度の数密度でシート状グラフェンが存在したと予想される。

このように、溶液中もしくは基板上で堆積した際に、シート状のグラフェンは、ブロック状の凝集体を形成するために大幅に減少することが予測される。それだけでなく、液滴のエッジの部分に堆積物が蓄積する効果があるため、液滴内部における堆積物の数密度は大きく減少する。これらの 2 つの要因によって、液滴に含まれるシート状グラフェンがすべて単層であると仮定して計算した場合、実験で使用した滴下量の溶液の中には十分な量の単層グラフェンが存在している（2 章 2.1 参照）にも関わらず、堆積物の数密度は稀薄になり液滴内部におけるシート状グラフェンに対するブロック状グラフェンの比は非常に低くなる。

また、ブロック状グラフェンは高分解 SEM で観察したように（図 4.5）紙を丸めたように 3 次元的に凝集した形状であるため、積層構造もグラファイトのような AB 積層に限らず、ランダムに積層されている可能性も示唆された。

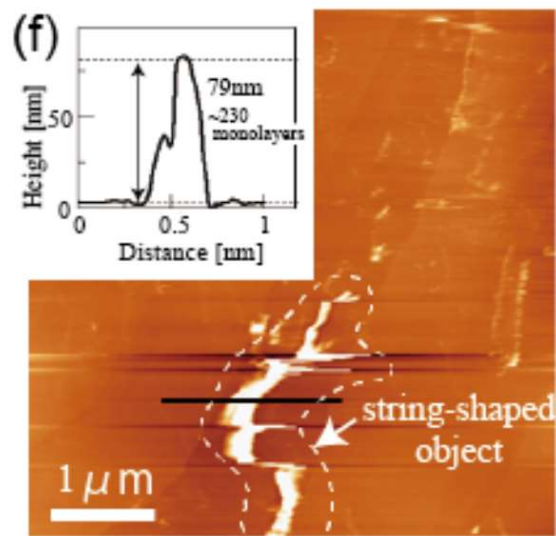


Figure 4.11 AFM image of the string-shaped objects (broken line). The height profile along the black line is shown in the inset.

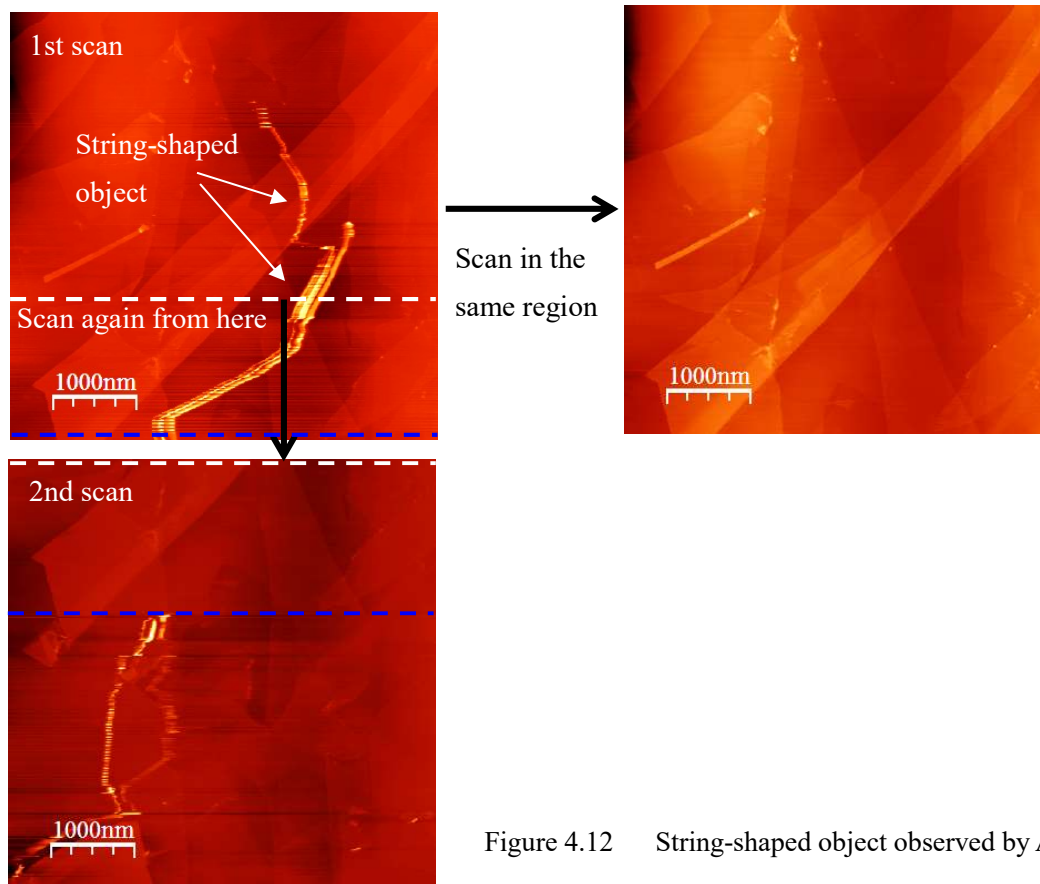


Figure 4.12 String-shaped object observed by AFM

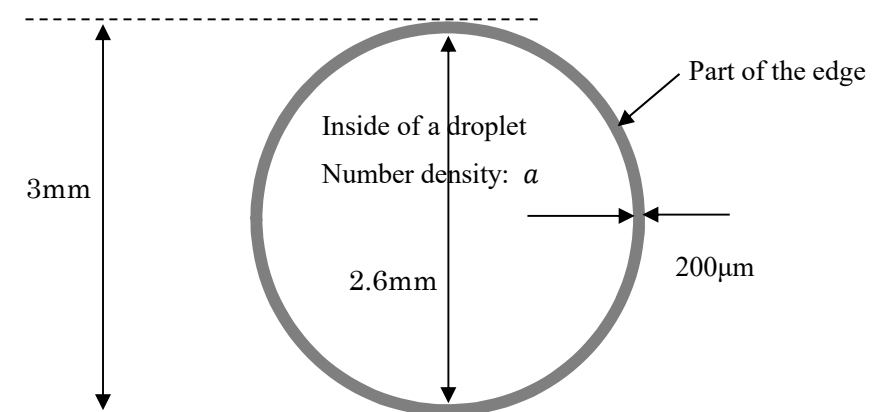


Figure 4.13 Schematic diagram of deposits on a substrate

4.3 超音波の効果

4.3.1 ブロック状およびシート状グラフェンに対する超音波の効果

ブロック状グラフェンにおいて観察される凝集が溶液中で生じるのか、もしくは堆積後に生じるのかを調べるため、グラフェン溶液に超音波をかけて分散を促進させた。液滴法を用いて FET を作製する際、ブロック状グラフェンの数密度を減少させシート状グラフェンの数密度を増加させる必要があるが、超音波により分散を促進させることにより、これを実現できることが期待される。超音波によるキャビテーションバブルの発生[113]により、堆積物を小片に分解することが期待されるためである。実際に過去の報告においてジェットキャビテーションをバルクグラファイトに作用させることにより数層のグラフェンが作製されている。さらに、有機溶媒中においてバルクグラファイトに超音波を照射することにより得られたグラフェンのサイズが減少するという報告[114]が示されている。したがって、本研究では、3 次元的に凝集したブロック状のグラフェンについて、バルクグラファイトよりも分解が容易であると考え、溶液中超音波をかけたときの小片化についてその効果を考察した。

図 4.14 (a)-(c)は、グラフェン溶液を 1 滴滴下した際の基板上の堆積物を SEM の低倍率により観察した結果である。(a)は、超音波をかけず何も処理をしていない溶液（超音波照射なし）を滴下した場合である。(b)および(c)は、それぞれ超音波処理を 300 秒間、120 分間行った場合の結果である。これら 3 つの場合において、ブロック状グラフェンは白い粒状の物体として観察された。さらに、ブロック状グラフェンの数密度は、それぞれの場合において、 7000 mm^{-2} （超音波照射なし）、 $19,000 \text{ mm}^{-2}$ （300 秒）、 $8,700 \text{ mm}^{-2}$ （120 分）であった。その結果、数密度は超音波処理を 300 秒行くと増加するが、さらに 120 分行くと減少した。

数密度における最初の増加は、溶液中において大きな凝集体が超音波によって小片化して分解されるためと考えられる。この溶液中に溶けることができない大きな凝集体は、超音波なしの溶液中において沈殿している。超音波により、まずこの大きな凝集体が溶液にとけるサイズまで小片化が進行し分解する。よって、図 4.14 (b)に示したように、超音波を 300 秒照射した場合は堆積物の数密度が増加した。この小片化の分解プロセスは 120 分間超音波を照射することによりさらに進行する。しかしながら、低倍率 SEM における観察結果、図 4.14 (c)においてその数密度は減少した。これは、凝集体の多くが SEM の低倍率観察における分解能（ $\sim 200 \text{ nm}$ ）以下のサイズまで減少したためである。

このダウンサイジングの結果について、分解能が $\sim 50 \text{ nm}$ である SEM の高倍率においても観察した。その数密度は、 $30,000 \text{ mm}^{-2}$ （超音波照射なし）、 $47,000 \text{ mm}^{-2}$ （300 秒）、 $46,000 \text{ mm}^{-2}$ （120 分）であり、高分解のため低倍率観察の結果よりも数密度は増加した。ダウンサイジングが高倍率観察においても確認されるのかどうかについて、この SEM 高倍率の観察結

果を、堆積物のサイズを 200nm 以上と 200 nm 以下に分類して、超音波処理時間に対する数密度の変化を考察した。この結果を図 4.14 の下欄に示した。200 nm 以上を黒い棒グラフ、200 nm 以下を白い棒グラフで表した。このグラフにより、200 nm 以上の堆積物は 300 秒間の超音波照射により増加した。しかしながら、超音波処理を 120 分間行くとその数密度は減少した。この結果は先に示した低倍率 SEM 観察と一致した。一方、200 nm 以下の堆積物は、120 分間の超音波処理により著しく増加した。したがって、大きな堆積物は 120 分間の超音波処理によって、より小さな小片へと分解されることが示された。

さらに、SEM の高倍率観察により定量的に計測した。超音波処理 300 秒間と 120 分間における堆積物の平均サイズは、250 nm から 150 nm と 0.6 倍に減少したこと。本研究では超音波処理により 3 次元的に凝集したブロック状グラフェンからシート状グラフェンを取り出す試みを行っているが、この結果を同様の手法によりバルクグラファイトから数層および単層グラフェンを取り出した過去の報告[114]と比較した。彼らは、超音波処理時間を 120 秒間から 240 分に増加させ、平均サイズが 0.4 倍に減少したと報告しており、本研究の結果 (0.6 倍) と同じオーダーであった。

これらの結果に加えて、超音波のパワー20 W だけでなくキャビテーションの効果が大きくなることを期待して 100 W のときのブロック状グラフェンの平均サイズと数密度の変化を超音波処理時間に対する依存性として観測した (図 4.15 (a), (b))。その結果、パワー20 W および100 W とともに、超音波処理時間の増加に伴い平均サイズは 420 nm から 250 nm (20 W) もしくは 230 nm (100 W) へ 0.5-0.6 倍減少した。また、数密度は $1.5 \times 10^5 \text{ mm}^{-2}$ から $4.5 \times 10^5 \text{ mm}^{-2}$ (20 W) もしくは $6.2 \times 10^5 \text{ mm}^{-2}$ (100 W) となり 3-4 倍増加した。

さらに、ファンデルワールス力により結合した他の層状物質[115,116]およびグラフェンナノリボン[37]においても超音波により小片化し分解したとの報告がされている。したがって、これらの考察を踏まえ、単層ずつの剥離、もしくは凝集体の塊が小さく分解するように堆積物の小片化は進行すると考えられ、それは超音波による効果であると結論付けた。

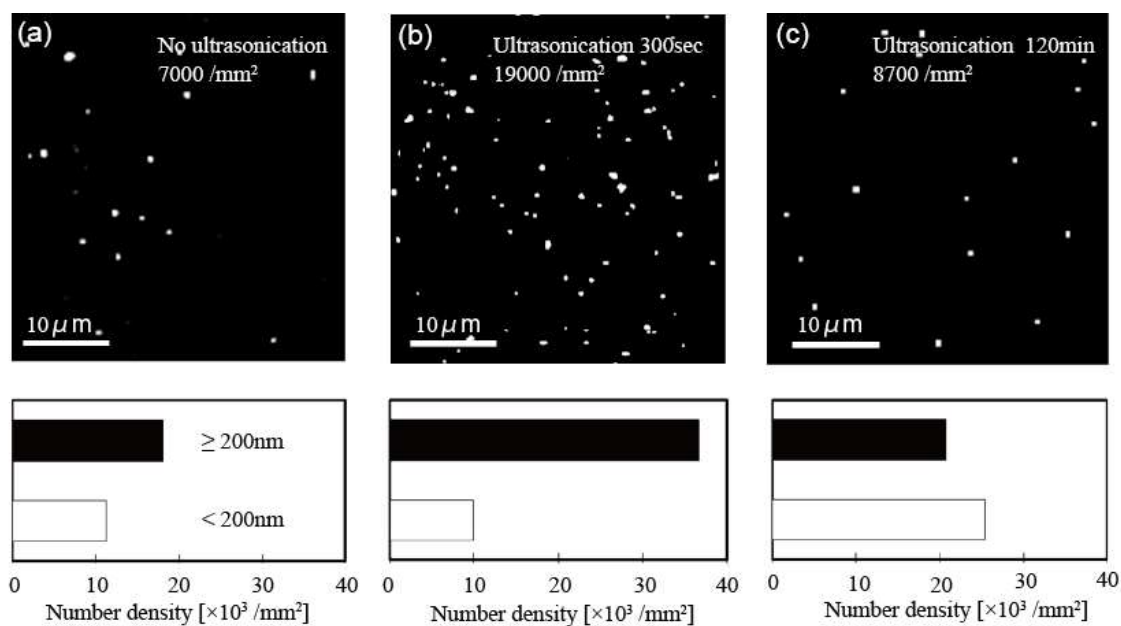


Figure 4.14 Low-magnification SEM images of the block-shaped graphene obtained from one droplet of (a) the pristine solution, and solutions ultrasonicated for (b) 300 s and (c) 120 min. The bar charts show the number density of the block-shaped graphene larger (black) and smaller (white) than 200 nm in the high-magnification SEM observations.

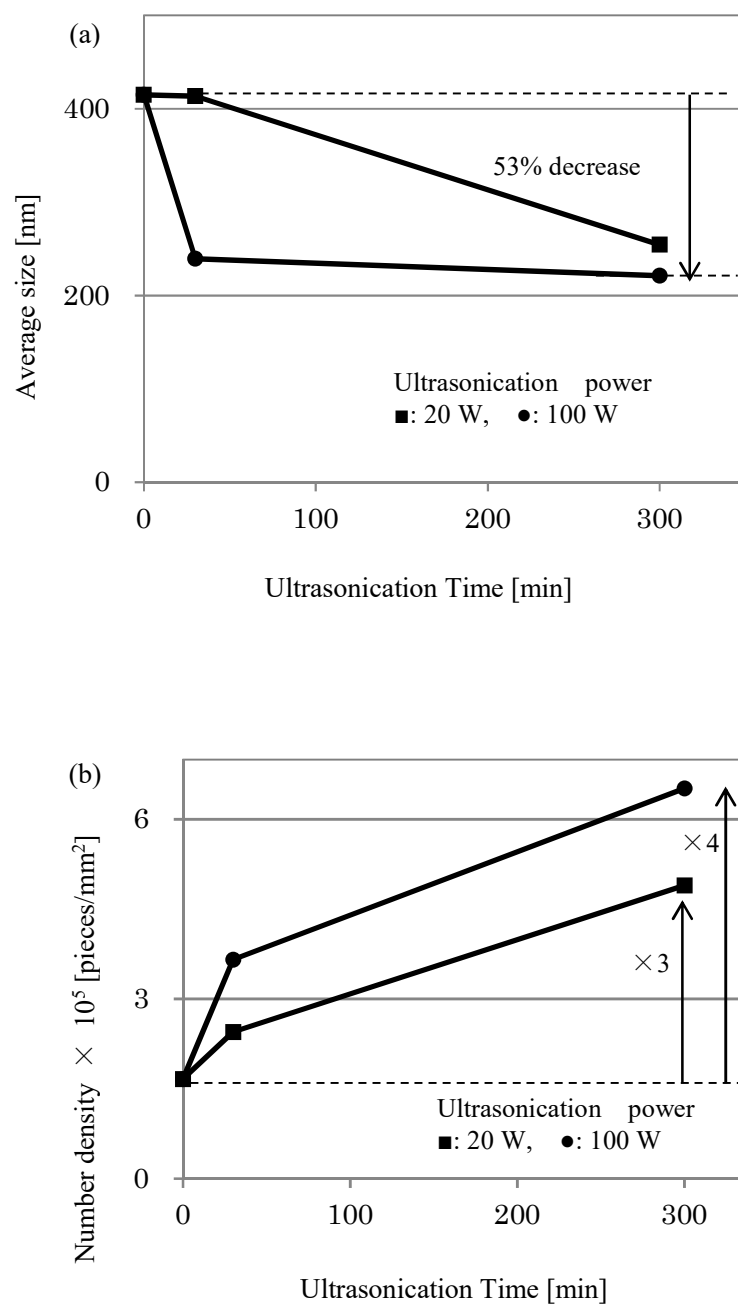


Figure 4.15 (a) Average size of block-shaped graphene as function of ultrasonication time. (b) Number density of block-shaped graphene as function of ultrasonication time.

超音波の効果がシート状グラフェンにも影響を与える可能性があるため、AFM により観察した。超音波を 120 秒間照射後のシート状グラフェン薄膜の AFM 像を図 4.16 に示した。一部のグラフェンフィルムは図 4.16 (a)のように、フラットな形状をもつが観察されたシート状グラフェンの 70%程度は、図 4.16 (b)および(c)に示したように、折り畳み構造をもつものや積層構造をもっていた。これらの特徴的な構造は超音波処理の前後で変わらず観察された。また、図 4.8 で述べたが、図 4.16 (b)のインセットに示したように、シート状グラフェンの 6 角形の格子が観察された。

これらのシート状グラフェンの基板からの高さを AFM により測定した。各層数に対する個数のヒストグラムを図 4.17 に示した。その結果 1 層から 6 層までのシートグラフェンが得られ、超音波処理を行う前では観察されなかった単層のシート状グラフェンが得られた。層数の求め方について、シート状グラフェンは第 1 層目以上の層間距離においては、 $0.34 \pm 0.06 \text{ nm}$ であった。この値はグラファイトの層間距離の理論値(0.34 nm)[37,117]と一致している。さらに、図 4.16 (b)および(c)には、単層グラフェンを示したが、その基板からの高さは図のプロファイルに示したように平均的に 0.47 nm であった。基板から 1 層目までの層間距離が、1 層目以上の層間距離よりも僅かに大きいのは、大気中かつ室温における観察において堆積物と基板の間に水分子が入り込んでいたためである[118-120]。図 4.16 (a)は 3 層グラフェンであり、その高さは 1.05 nm ($0.47 + 0.34 \times 2 \text{ nm}$)であった。

$5 \times 5 \mu\text{m}^2$ の AFM 画像 60 枚を取得し、シート状グラフェンの数密度を計測した。その数密度は、超音波処理を 120 分間行ったことにより約 10 倍($14,000 \text{ mm}^{-2}$)増加した。したがって、溶液に超音波処理を行うことにより大きな凝集体の小片化が進行し分解することによりシート状グラフェンが生成された。しかしながら、小さなブロック状グラフェンも同様に増加するため、結果としてシート状グラフェンの数密度は依然としてブロック状グラフェンの数密度($95,000 \text{ mm}^{-2}$)の 10 分の 1 程度であった。

超音波の効果により、シート状グラフェンの数密度が増加したので、それぞれのシート状グラフェンについて、シワや折り畳み構造および折り畳み角度について AFM 観察により評価した結果を図 4.18 と図 4.19 に示す。図 4.18(a)は 5 層のシート状グラフェンであり、その一部（緑線）の高さのプロファイルを図 4.18(b)に示す。(a)において、折り畳みもしくはシワに近い構造をもつように観察される部分では、シート部分よりも白く観察されプロファイルにおいても高さが高いことが確かめられた。このプロファイルからシート部分は 5 層のグラフェンであり、シワの部分では 8 層分の高さを持つことが分かった。これらの構造を再現する 1 つのモデルとして図 4.18(c)の構造を考えている。(c)では、5 層のシート状グラフェンのうち 4 層がシワをつくるように折り畳まれ 8 層分の高さをもっているのではないかと予想したものである。また、図 4.19(a)は 3 層のシート状グラフェンであり、その一部の高さのプロファイルを図 4.19(b)に示す。(a)において折り畳み構造をもつ部分、青線・赤線・緑線の部分に対応した高さの数値を(b)において示している。それぞれ 3 層（青線）、9 層（赤線）、3 層（緑線）の高さをもっている。また、折り畳みの角度にも注目した、(a)に

示したように、折り畳み部分で 30° 、 60° 、 90° の角度をもっていた。特に、 30° の部分においては図 4.19(c)に示したように、アームチェアエッジとジグザグエッジでつくる角度と等しいことも考慮したが、実際の原子構造までは分かっていない。

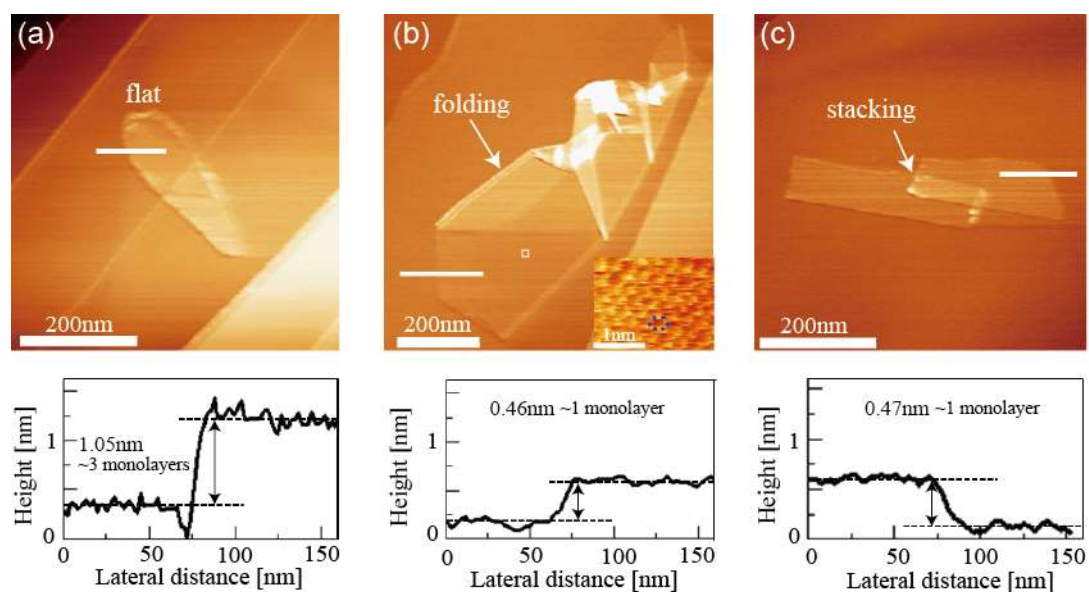


Figure 4.16 AFM images of the sheet-like graphene films observed after 120 min ultrasonication. (a) Flat few-layer graphene, (b) folded monolayer graphene, and (c) stacked monolayer graphene. The line profiles along the white line in each image are also shown. The AFM image of the atomic structure of sheet-like graphene is observed in the rectangular area in (b), as shown in the inset in (b). The blue dots indicate the position of carbon atoms in the lattice.

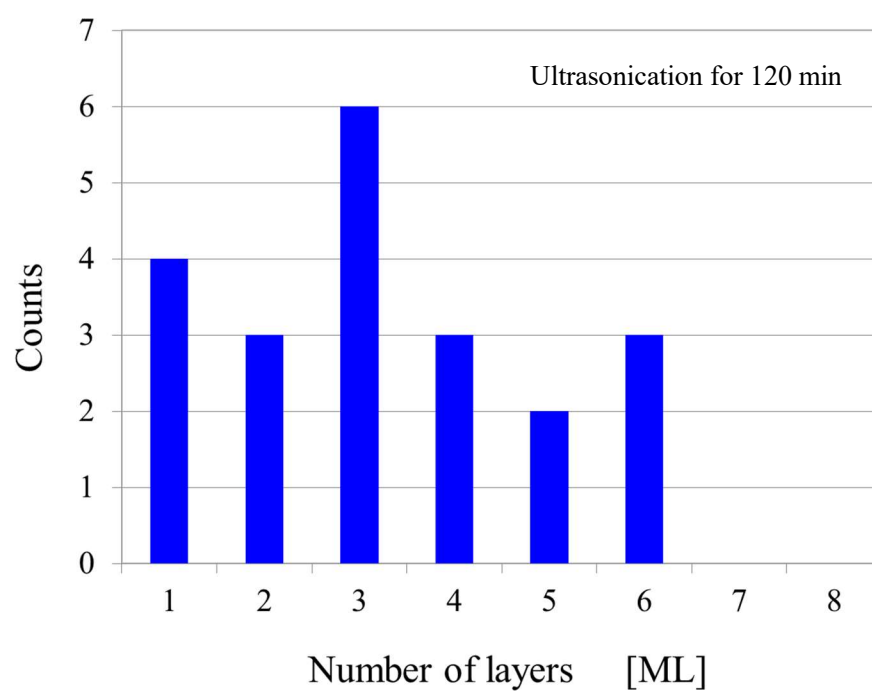


Figure 4.17 Histogram of number of layers after ultrasonication for 120 min.

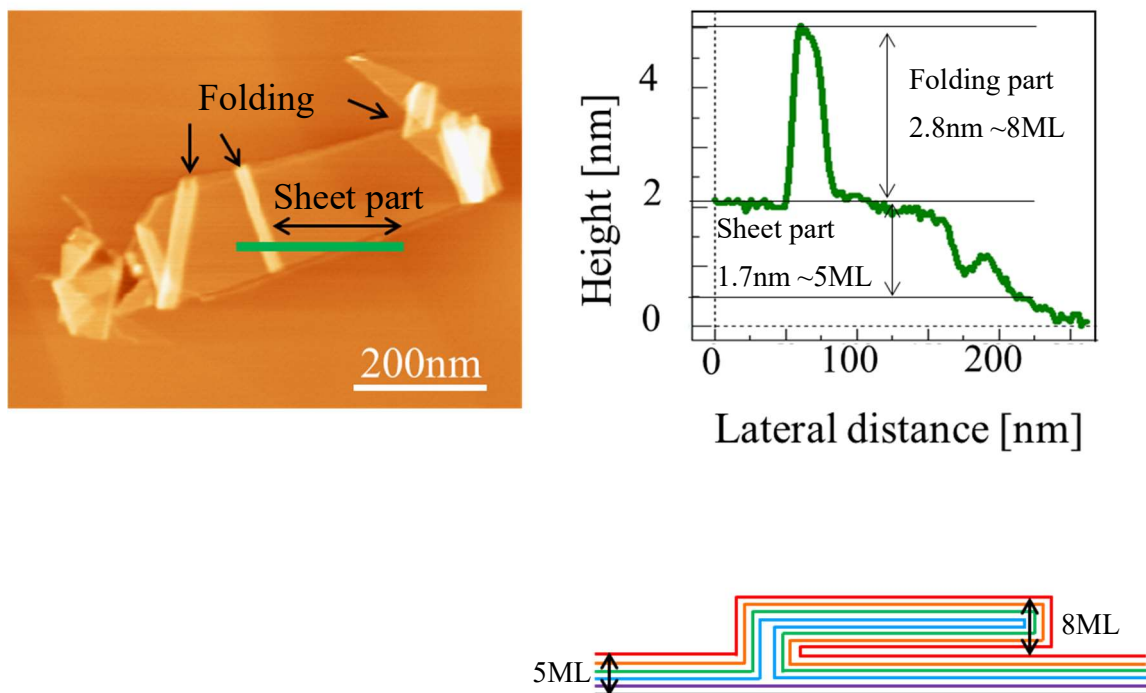


Figure 4.18 (a) AFM image of folded sheet-like graphene, (b) Height profile of green line as shown in (a), (c) Model of the shape as shown in (b)

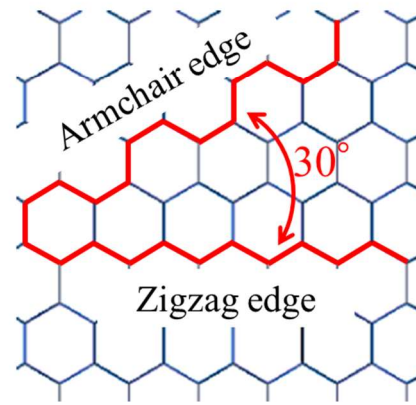
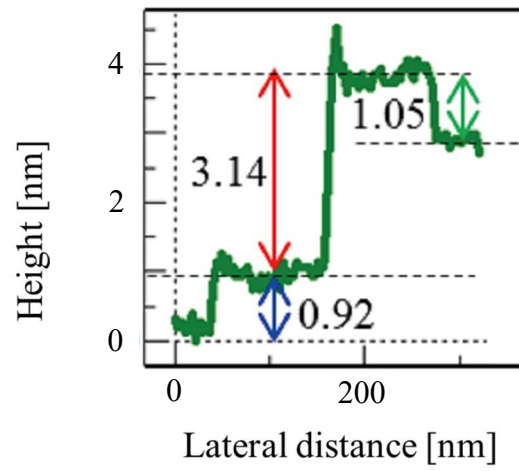
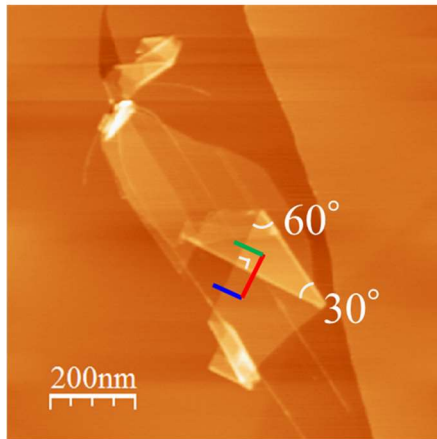


Figure 4.19 (a) AFM image of folded sheet-like graphene, (b) Height profile of blue, red and green lines as shown in (a), (c) Model of the angle between armchair edge and zigzag edge

4.3.2 超音波処理による液温の影響

超音波のキャビテーションの効果により、ブロック状グラフェンの小片化が起こり、さらに分散性が向上しシート状グラフェンの数密度が増加することを 3.3.1 で述べた。このように分散性が向上したことは、純粋に超音波のキャビテーションの効果によるもので、超音波による液温の変化によるものではないことを述べる。

グラフェン溶液の液温はグラフェンの溶液中での分散性に関わる重要な側面であるので、実験で照射した時間の範囲での液温および超音波発生装置の浴槽内の水の温度変化を観測した。その結果を図 4.20 に示した。実験で使ったグラフェン溶液は小瓶にいった 10 mL であり、浴槽内の水は 1.5 L であった。超音波のパワーは 20 W であった。また、温度の計測は従来の水銀温度計を用いた。その結果、120 分間の超音波照射により、28 C（室温）から 30 C と 2C 上昇した。

純水を 120 分間超音波で照射すると 7-8 C 温度上昇するとの報告[121]がある。この報告と比較して、本実験における超音波照射による温度上昇は小さいものであることが分かった。また、アセトン溶媒にグラフェンを分散させた場合、35 C 温度が異なった場合グラフェンの分散性が変化したとの報告[122]がある。これらの過去の報告と比較して、本実験での温度変化は小さく、グラフェンの分散性への影響は無視できるものと考えた。

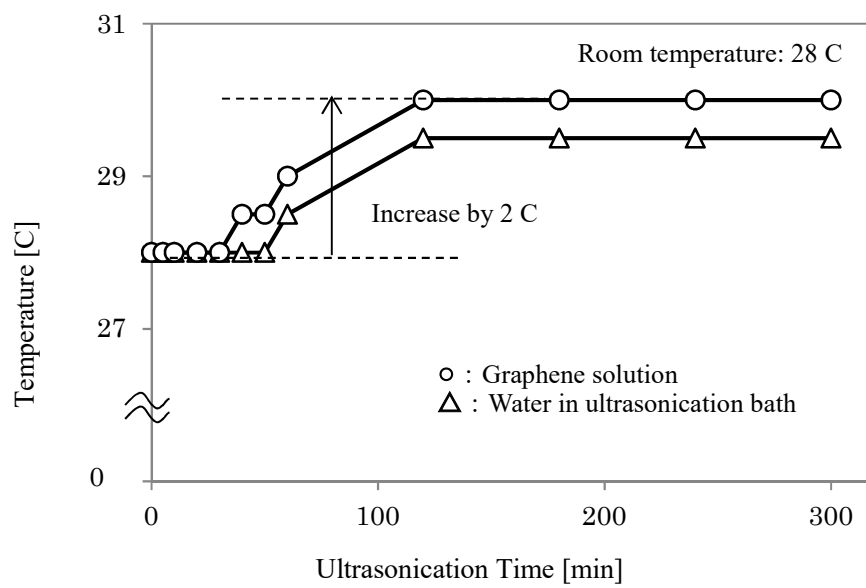


Figure 4.20 Temperature of graphene solution and water in the ultrasonication bath as a function of ultrasonication time at room temperature 28 C.

4.4 遠心分離の効果

4.4.1 ブロック状およびシート状グラフェンに対する遠心分離の効果

シート状グラフェン、理想的には単層グラフェンのみを得られれば良いのであるが、超音波処理を行ってもブロック状グラフェンが多数存在していた。ブロック状グラフェンを取り除くため、超音波処理後さらに遠心分離を用いた。グラフェン溶液に超音波処理を 120 分間行った後、13,000 rpm で 20 分間の遠心分離を施した。図 4.21 (a)および(b)は、基板上の堆積物を SEM の低倍率で観察した結果であり、120 分間超音波処理を行った場合が(a)、120 分間の超音波処理後さらに遠心分離を行った結果が(b)である。それぞれの図のインセットに SEM 高倍率像を示し、堆積物の具体的な形状を示した。その結果、遠心分離を行った前後で堆積物の形状に大きな変化はなかった。また、ブロック状グラフェンの数密度は、遠心分離を行ったことにより約 20%減少した。具体的な数密度は、SEM 低倍率（高倍率）像により計測され、8700 (46,000)から 6700 (34,000) mm⁻²と計測された。図 4.21 (b)のインセットで示したように、遠心分離を行った後も SEM 低倍率で観察した結果より、その堆積物がブロック状グラフェンであることが分かった。よって、遠心分離による数密度の減少は、大きくかつ重いブロック状グラフェンが選択的に除去されていると考えられた。

大きいブロック状グラフェンを選択的に除去したため、もっとも高分解である AFM により観察し、紐状およびスモールオブジェクトを含めたブロック状グラフェンの高さとの散布図を図 4.21 (c)に示した。青い□と赤い○は、それぞれ遠心分離の前後を示している。この散布図より、遠心分離後高さが 25 nm 以上のものが除去されていることが確認された。バルクグラファイトからグラフェンを作製したグループの過去の報告[123]において、層状物質において水流が層ごとに剥離する効果があることが示されており、本研究におけるブロック状グラフェンにおいても同様の効果による剥離さらには、小片化(<25 nm)が進行した。

図 4.21 (d)および(e)は、AFM によって観察したシート状グラフェンである。それぞれインセットに示した高さのプロファイルにより 6 層グラフェンおよび単層グラフェンと計測した。得られたすべてのシート状グラフェンについて高さを計測したところ、その層数の範囲は 1 層から 7 層までの範囲にあった（図 4.22）。得られた層数は超音波を 120 分間かけたときと比較して大きな変化はなかった。

本研究では 3 次元的に凝集したブロック状グラフェンからシート状グラフェンを取り出したが、シート状グラフェンの層数は、バルクグラファイトから超音波および遠心分離処理を行いグラフェンを作製した Hernandez らのグループの 1 層から 13 層[87]、Khan らの 1 層から 6 層[124]という報告と一致した。彼らの報告では、超音波により分解しきれずに残ったバルクグラファイトを遠心分離により取り除くことによって、1 層から 10 層程度までのシート状グラフェンを作製している。一方、本研究では凝集したブロック状グラフェン

について、超音波で分解しきれずに残ったものを遠心分離で除去した。

よって、超音波および遠心分離により処理を行った場合は、バルクグラファイトだけでなく凝集グラフェンから生じたシート状グラフェンであっても1層から10層程度までの厚みをもつものを作製することが出来た。また、その層数の範囲が数10層や数100層ではなく10層程度までのシート状グラフェンであった。

また、得られたシート状グラフェンの形状は、一部はフラットであったが(図 4.21 (e))、大部分は折り畳み構造や積層構造(図 4.21 (d))をもっていた。これらのシート状グラフェンの特徴は、遠心分離をかける前(図 4.16)と比較して大きな変化はなく、遠心分離はシート状グラフェンの形状には影響しないことが分かった。さらに、シート状グラフェンの数密度には大きな変化はなく、遠心分離ではブロック状グラフェンのみを効果的に除去することが可能であることが分かった。

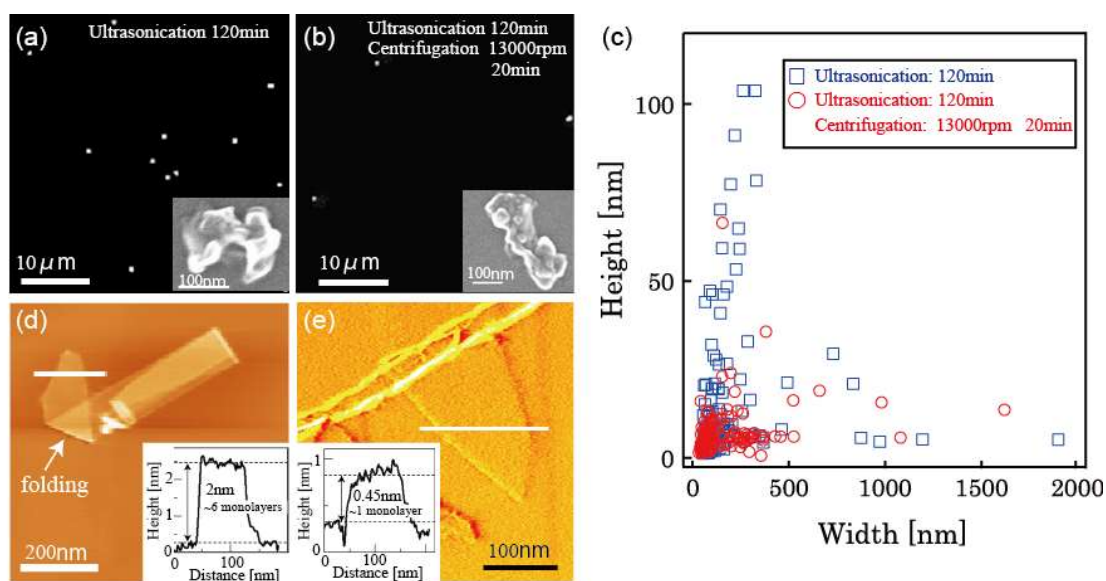


Figure 4.21 (a) and (b) Block-shaped graphene observed by low-magnification SEM for solutions (a) ultrasonicated for 120 min and (b) ultrasonicated and centrifuged. The white dot in each image is magnified and shown in the inset. (c) Scatter plot of the width and height of the strings and small objects in AFM images for 120 min ultrasonicated (blue squares) and subsequent centrifuged (red circles) solutions, respectively. (d) and (e) AFM images of sheet-like graphene observed after centrifugation. (d) Folded graphene and (e) differential image of flat graphene. The line profile along the white line in each image is shown in the inset. The thickness is estimated to be six monolayers and one monolayer in (d) and (e), respectively.

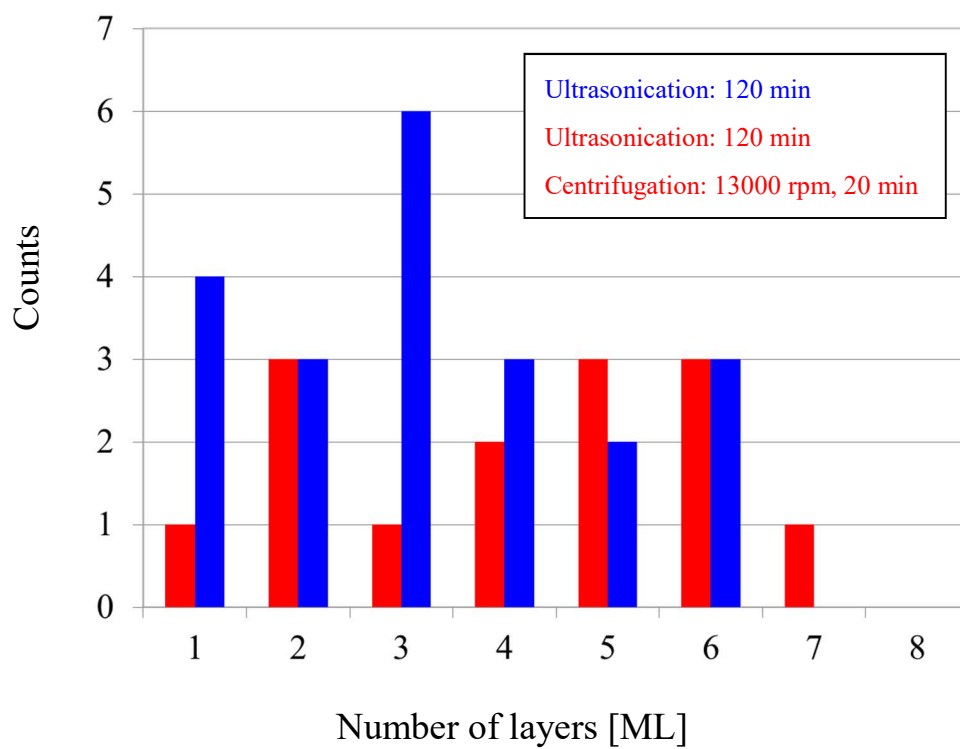


Figure 4.22 Histogram of number of layers: (blue) ultrasonication for 120 min, (red) ultrasonication for 120 min subsequent centrifugation 13000 rpm for 20 min

Appendix 1 超音波に期待される効果

1. キャビテーション

キャビテーションとは、言葉としてはキャビティー、つまり空洞や中空を液体中につくすることを意味する。キャビテーションは液体を引き裂く力（流れ、音波）やエネルギーの付与（光、粒子線）などいくつかの機構によって起こることが知られているが、ここでは流れ（流体力学的）と音（音響）によるキャビテーションについて説明する。なお、実際の気泡内部は中空ではなく、水蒸気や空気などの気体で満たされている。

流体力学的キャビテーションは、液体の流れの中で起きる圧力変動が原因となる。流速と圧力はベルヌーイの定理により結び付けられ、流速の速いところでは圧力の低下が起こり、ある閾値を超すと液体は引き裂かれてキャビテーションが発生する。一方、ソノプロセスにおいて重要な音響キャビテーションは、音波による圧力振動がキャビテーション発生の原動力となる。比較的大きな圧力変動が必要であることから、通常はエネルギー密度を高くすることが容易な超音波が用いられる。周期的に振動する音波による圧力変動は気泡の発生、成長を促し超音波照射は効率的なキャビテーション発生を可能にする。

キャビテーションとは気泡の発生を意味するものであるが、「超音波によるキャビテーション作用」もしくは「キャビテーションの効果」といった使い方をするときには、気泡の発生だけを示すのではなく、発生・成長・圧壊という気泡のダイナミックな動きにともなう OH ラジカルや衝撃波、あるいはマイクロジェット発生などを含む現象すべてを指す。

2. 気泡の発生

気泡の発生には、ある閾値以上の力が働くことが必要であると述べた。水の引っ張り強度は 1000 気圧であると考えられており、このことは超音波によるキャビテーション発生には 1000 気圧以上の音圧が必要であることを示す。しかしながら、実際のキャビテーションの発生には 1 気圧程度の音圧の超音波で十分であることが多く、閾値を大きく低下させる要因が働いていると考えられる。

要因の 1 つは、小さな気泡の存在である。小さな気泡は界面張力により空気の飽和した水にも溶けてしまう。数ミクロン程度の気泡では瞬時に溶解していく。よって、気泡が安定に存在するためには有機物等の不純物によって安定化されていると考えられる。純水な水を作製することは極めて難しく、多数の気泡が存在している。

もう一つの要因としては、水中に存在する微細なごみ（固体微粒子）の表面や、容器壁などに形成されるキズやくぼみに捕捉された気体の存在が考えられる。このようなくぼみに存在するガスは、一度水中に放出されて気泡を形成するというよりも、水中からの気泡の安定した析出場所となり、キャビテーション気泡の発生点として機能する（図 2-1）。

気泡は大きな気泡の分裂からも発生する。小さな気泡は成長して大きくなるのだが、超音波にさらされた大きな気泡は、球対称な振動をするばかりでなく、ファラデー波と呼ば

れる表面波が立ち、さらには活発に運動しながら小さな気泡を吐き出し続けるようになる。あるいは、気泡が一気に潰れて細かな気泡に分裂することも起きる。このような発生－成長－分裂というサイクルの存在により、多数の気泡が超音波を照射した溶液中では発生しているものと考えられる。

3. 気泡の成長

キャビテーションにより発生した小さな気泡は、そのままではすぐに液体中に溶けてしまう。空気の飽和した水に対しても空気の小さな気泡は溶けていく。これは、気泡の内部が次式で表されるように、周りの液体よりも高い圧力となっており、気泡内部のガスが速やかに液体に溶解していくためである。

$$P = P_0 + \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{A1.1})$$

ここで、 P は気泡内の圧力、 P_0 は気泡を取り巻く液体の圧力、 σ は表面張力、 R は気泡の半径である。気泡半径が小さくなるほど気泡内部の圧力は大きくなり、例えば直径 $1\mu\text{m}$ の大きさの泡内部は周囲の液体よりも 3 気圧高い圧力になっている。

よって、生成して間もない小さな気泡が溶解消滅することなく存在、成長するためには、溶解する前に、気泡同士が衝突・合体することが必要になる。溶解消滅せずに残った気泡は、不均等拡散と呼ばれる機構により成長する。その様子を図 2-4 に示す。不均等拡散は、以下のような面積効果によって説明される。振動する気泡について考える。超音波が正の圧力として作用する半周期において、気泡は収縮するとともに気泡内のガスは気泡外の液体へと拡散流出する。一方、負の半周期において、気泡は膨張するとともに気泡を取り巻く液体からガスが気泡内部へと拡散流入する。膨張期にある気泡の表面積は圧縮期にあるときの表面積よりも大きく、ガスの移動量は表面積に比例するため、1 周期を通してみると気泡内に流入するガス量が流出量を上回ることになる。

気泡振動によるガスの移動量は、さらに殻効果と呼ばれる次のメカニズムにより増加する。気泡を取り巻く液体の殻について考える。気泡が膨張したときには殻は薄くなり、殻部分の濃度勾配は増加することから液体から気泡内部への気体拡散は活発になる。一方、気泡が収縮したときには、この殻の厚さは増すので、殻として想定している部分の濃度勾配は小さくなり、気泡内部から液体へガスの拡散速度は減少する。すなわち、面積効果と殻効果の 2 つの効果によって振動する気泡は成長する。

成長や合体により大きくなった気泡は、浮力によって液表面まで移動して消滅する。水溶液中において、 $100\mu\text{m}$ 程度の気泡は毎秒 1.5cm の速度で上昇する。また、液体中に超音波の定在波が形成されると、目視で確認できる程度の大きな気泡は定在波によって捕捉され、超音波に同期して振動しながら長時間液体中にとどまっていることもできる。気泡と

定在波の関係は Bjerknes 力により説明することができる。結論として、小さな気泡は音圧の腹の部分に寄せ集められ、大きな気泡は音圧の節の部分に集められる。

さらに、ある大きさをもった気泡について、適した強度の超音波にさらされると、圧壊と呼ばれる急激な収縮運動が起こり、ナノ秒よりも短い時間であるが、気泡内部は数千度、数百気圧以上の極限環境となる。

4. 気泡の圧壊

気泡に音圧振幅 P_A の音波が作用する場合を考える。

$$P = P_0 + P_A \cos \omega t \quad (\text{A1.2})$$

ここで、 P_0 は静水圧、 ω は音波の角周波数である。このとき気泡は次の Rayleigh-Plesset の式に従って振動する。

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho} \left[\left(P_0 + \frac{2\sigma}{R} \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} - \frac{2\sigma}{R} - P \right] \quad (\text{A1.3})$$

R は気泡半径、 ρ は液体の密度、 σ は気泡の表面張力、 γ は気体の比熱比である。この式について、気泡壁の変位 ζ_b を $R = R_0 + \zeta_b$ とおくと上式は、

$$m \frac{d^2 \zeta_b}{dt^2} + b \frac{d\zeta_b}{dt} + k_s \zeta_b = -4\pi R_0^2 P_A \cos \omega t \quad (\text{A1.4})$$

と近似され、右辺で表される音波により強制振動されている調和振動子とみなすことができる。ここで、有効質量 m は $4\pi R_0^3 \rho$ であり、有効バネ定数 k_s は $12\pi\gamma R_0 P_0$ 、減衰関する定数 b は、主に粘性、音の放出、熱的作用の 3 つの効果からなることが知られている。エネルギー的に考えると、音場から加えられたエネルギーは、気泡振動に伴うこれらの減衰効果をとおして系から失われていく。また、気泡の振動においても、共鳴現象が存在し周波数で決まる共鳴半径 R_r において気泡は活発に振動する。

水中の気泡について定数を代入すると、超音波の周波数 f Hz のとき

$$f_r R_r \approx 3 \quad (\text{A1.5})$$

と近似される。 R_r は m 単位であり、例えば 30kHz の超音波に対して共鳴する気泡の半径は

100 μm 程度である。ただし、小さな気泡や 1MHz 以上の周波数においては表面張力を考慮する必要がある。

Rayleigh-Plesset の式を検討してみると、音圧や気泡半径の組み合わせによってもさまざまな現象が予測される。例えば、共鳴半径よりもかなり小さな気泡 $R_0 \ll R_r$ においては、超音波の音圧振幅 P_A が P_0 よりも大きくなると、音圧が負のときには気泡はもとの大きさの何倍にも成長し、音圧が正になると気泡は急速な激しい収縮反応を起こす。このとき、気泡内部は数千度の高温、数百気圧を超える高压となる。このような現象を気泡の圧壊という。例えば、大きさ 5 μm の気泡は音圧 1.3 気圧の超音波により、50 μm 以上の大きさまで膨張し、音圧が正に変わると気泡は一気に収縮を始め圧壊に至る。

5. キャビテーション気泡から発生する音、衝撃波、ジェット、流れ

気泡の振動あるいは圧壊に伴って様々な現象が発生する。まず、音の発生について、振動する気泡はそれ自体が音を発生する。気泡が球対称に振動している低い音圧においては、外部から加えられる音波と尾内周波数の球面波の音源となる。一方、音圧が高い場合もしくは共鳴周波数に近づくと気泡の振動は非線形性が強くなり、駆動周波数以外の音波を発生するようになる。すなわち、超音波の周波数が f のとき、 $f/2$, $f/3$, $f/4$, ..., f/n といった分調波や、 $2f$, $3f$, $4f$, ..., nf といった高調波などが観測される。また、ピークを持たないホワイトノイズが上昇するといったことも起きる。このような現象はキャビテーションの発生を検出するため、またキャビテーション現象の活性度を定量的に把握するために利用されている。

キャビテーション気泡が圧壊するときには、気泡中心に向かう液体の流れは、気泡の収縮が限界に達すると行き場を失い突然停止し、その反動として気泡の周囲に向かって衝撃波が発生する。衝撃波の到達距離は気泡の大きさの 10 倍程度と考えられている。

一方、気泡のそばに器壁が存在するなど圧壊が非対称の場合は、マイクロジェットが器壁に向かって発生する。このような衝撃波やマイクロジェットの発生が超音波使用時の腐食現象（エロージョン）の原因と考えられている。同時に、これらの現象は超音波による強い物理的効果の作用機構でもあり、キャビテーション現象をいかに制御するかが重要となる。

さらに、揺動する気泡の周りにはマイクロストリーミングと呼ばれる流れが発生する。この現象は圧壊を必要としないので、比較的弱い超音波においても効果的であり、超音波のエネルギーが気泡により集中されて周りの液体を活発に動かしている、と見ることができる。すなわち、気泡は効率的なエネルギー変換器として作用する。このような流れ現象は、結晶の溶解や析出をさかんにし、電気化学反応における電極表面の拡散層を極端に薄くすることを可能とする。

6. 超音波の揺動効果

超音波の物理的・機械的作用について、キャビテーションの他に揺動効果がある。超音波により媒質微小部分が振動する速度、加速度は粒子速度、粒子加速度と呼ばれる。振幅 A 、角振動数 ω 、音響インピーダンス ρc （密度 ρ と音速 c の積）の間には最大粒子速度 $v_{max} = \omega A$ 、最大粒子速度 $\alpha_{max} = \omega^2 A$ といった関係がある。さらに、音の強さ I [W/cm^2]との関係は、

$$A\omega = \sqrt{\frac{2I}{\rho c}} \quad (\text{A1.6})$$

と表され、同じ音の強さであれば速度は同じであり、振幅は低周波ほど、加速度は高周波ほど大きくなる。具体的に $1\text{W}/\text{cm}^2$ のとき（音圧としては 1.7 気圧に相当）、

・ 20kHz の場合

$$A = 1\mu\text{m}, v_{max} = 0.13 \text{ m/s}, \alpha_{max} = 1.6 \times 10^4 \text{ ms}^{-2} = 1600G$$

・ 200kHz の場合

$$A = 0.1\mu\text{m}, v_{max} = 0.13 \text{ m/s}, \alpha_{max} = 1.6 \times 10^5 \text{ ms}^{-2} = 16000G$$

・ 2MHz の場合

$$A = 0.01\mu\text{m}, v_{max} = 0.13 \text{ m/s}, \alpha_{max} = 1.6 \times 10^6 \text{ ms}^{-2} = 160000G$$

となる。ここで、 G は重力加速度である。このように、高い周波数の超音波を使用すれば極めて大きな加速度を得ることができる点が注目される。流れの速さという点からは、必ずしも十分ではないが、例えば低周波で使用されるホーン型振動子では、振動振幅を増幅することが可能であり、数 $10 \mu\text{m}$

程度の振幅を得ることも可能である。また、このような強力音場では、キャビテーションも活発であり、圧壊気泡からの衝撃波やマイクロジェット、あるいは微小渦流が重要な働きをする特徴的な反応場を形成する。

以上は、超音波で形成される媒質の速度に関するものであるが、よりミクロな視点から考えると、直接影響するパラメータは、粒子と溶液相対速度である。超音波照射溶液中に分散している微粒子は相対速度に比例した粘性力を受ける。粒子が重いほどその振幅は小さくなり、適当な周波数では大きな粒子は静止し小さな粒子は媒質とともに運動するなど、粒径により異なった動きをするようになる。この様子は、次式で示される Brandt-Hiedemann の式で表される。

$$\frac{A_p}{A_l} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\pi \rho f d^2 / 9 \mu)^2}} \quad (\text{A1.7})$$

ここで、 A_p は粒子の振幅、 A_l は媒質の振幅、 f は周波数、 ρ は粒子の密度、 d は粒子の直径、 μ は液体の粘度である。よって、超音波を適当に選ぶことによって、ミクロンオーダーの粒子の分散状態、あるいは微粒子と溶液の運動状態を制御することができる。

Appendix 2 凝集グラフェンの遠心力による沈降について

沈降の理論について、溶液中の粒子の遠心力による沈降について、沈降速度、沈降係数、沈降時間、K ファクタの関係から議論することが出来る。

沈降速度および沈降係数

ある溶液中を粒子が遠心加速度 $r\omega^2$ を受けて沈降するとき、この粒子が完全球形である場合、粒子を沈降させる力 f_1 は、下式で表せる。

$$\begin{aligned} f_1 &= (\text{粒子の堆積}) \times (\text{相対密度}) \times (\text{遠心加速度}) \\ &= \frac{1}{6} \pi d^3 (\sigma - \rho) r \omega^2 \end{aligned} \quad (\text{A2.1})$$

ここで、 d ：粒子の直径[cm]、 σ ：粒子の密度[g/cm³]、 ρ ：溶液の密度[g/cm³]である。
また、溶液中を沈降する粒子には、沈降方向と逆方向に摩擦力が働く。粒子を完全球形と仮定すると、Stokes の法則により摩擦力 f_2 は、次の式で表せる。

$$f_2 = 3\pi d \eta v \quad (\text{A2.2})$$

ここで、 d ：粒子の直径[cm]、 η ：溶液の粘度[g・cm⁻¹・s⁻¹]、 v ：粒子の移動速度[cm/s]である。遠心力場を粒子が一定速度で沈降する場合には、 f_1 と f_2 は釣り合っていると考えることができるので、

$$\frac{1}{6} \pi d^3 (\sigma - \rho) r \omega^2 = 3\pi d \eta v \quad (\text{A2.3})$$

となり、これを整理すると沈降速度 v は、

$$v = \frac{d^2 (\sigma - \rho)}{18 \eta} r \omega^2 \quad (\text{A2.4})$$

よって、溶液が変わらなければ、粒子の沈降速度は遠心加速度 $r\omega^2$ に比例することが分かる。この比例定数を s とすると、沈降速度は、

$$v = s r \omega^2 \quad (\text{A2.5})$$

但し、

$$s = \frac{d^2 (\sigma - \rho)}{18 \eta} \quad (\text{A2.6})$$

比例定数 s は沈降係数と呼ばれ、秒[s]の単位で表される。一般には、 10^{13} 倍した値 S としてスベドベリ単位(Svedberg unit)で表して用いる。すなわち、沈降係数 s と S 値は

$$s = S \times 10^{-13} \quad (\text{A2.7})$$

という関係にある。この S 値を用いると沈降速度は、

$$v = S \cdot r \omega^2 \cdot 10^{-13} \quad (\text{A2.8})$$

$$S = \frac{d^2 (\sigma - \rho)}{18 \eta} \times 10^{13} \quad (\text{A2.9})$$

となる。

S 値は粒子の沈降のしやすさを示す尺度である。 S 値は粒子の直径の 2 乗および粒子の密度 σ と溶液の密度 ρ の差に比例し、溶液の粘度 η に反比例することが分かる。このように、試料の S 値は周囲にある溶液によって変化するが、通常は 20°C の水中を沈降していく場合の値を用いる。また、 S 値と移動方向との関係は以下ようになる。

1. $S > 0$ の場合、粒子は沈降する。(粒子密度 σ が溶液密度 ρ より大きい)
2. $S < 0$ の場合、粒子は浮上する。(粒子密度 σ が溶液密度 ρ より小さい)
3. $S = 0$ の場合、粒子は移動しない。(粒子密度 σ と溶液密度 ρ が等しい)

沈降時間・Kファクタ

沈降時間は、粒子が遠心チューブの液面の位置（＝最小回転半径 R_{min} ）から遠心チューブの底の位置（＝最大回転半径 R_{max} ）まで沈降するのにかかる時間 T として計算することができる。沈降速度 v は、時間の変化に対する回転半径の変化、すなわち、 $v = dr/dt$ で表せるので、

$$\frac{dr}{dt} = S \cdot r \omega^2 \cdot 10^{-13} \quad (\text{A2.10})$$

これを R_{min} から R_{max} まで積分して整理すると、以下のように沈降時間 T が求められる。

$$T [\text{sec}] = \frac{\ln(R_{\max}) - \ln(R_{\min})}{S \cdot r \omega^2} 10^{13} \quad (\text{A2.11})$$

$$T [\text{hr}] = \frac{\ln(R_{\max}) - \ln(R_{\min})}{S \cdot r \omega^2} \frac{10^{13}}{3600} \quad (\text{A2.12})$$

ここで、 $R_{\max}$:遠心チューブの最大回転半径[cm]、 $R_{\min}$:遠心チューブの最小回転半径[cm]、 T : $R_{\min}$ から $R_{\max}$ までの沈降時間である。
また、 K を以下のように定める。

$$K = \frac{\ln(R_{\max}) - \ln(R_{\min})}{r \omega^2} \frac{10^{13}}{3600} \quad (\text{A2.13})$$

よって、

$$T [\text{hr}] = \frac{K}{S} \quad (\text{A2.14})$$

K は K ファクタと呼ばれる値で、1 S の粒子が $R_{\min}$ から $R_{\max}$ まで沈降するために要する時間を表す。(11)式を整理することにより、 K ファクタは次式で表せる。

$$K = \frac{2.53 \times 10^{11}}{N^2} \ln \left(\frac{R_{\max}}{R_{\min}} \right) \quad (\text{A2.15})$$

KUBOTA 3700 において AF-5004R ロータを使用して遠心分離を行った。

このロータを使用した場合の最大回転半径 $R_{\max}$ は 8.5 cm, 最小回転半径 $R_{\min}$ は 6 cm である。
本実験では、回転数 $N = 13,000$ rpm を用いたため、回転角速度 ω は、

$$\omega = 2\pi N/60 \quad (A2.16)$$

より、最大遠心力は 16063g 、最小遠心力は 11338g であった。

沈降させる重力が抵抗となる力と釣り合い沈降速度が一定になったときの速度を終末速度と呼ぶ。終末速度Vは、

$$V = \frac{d^2 (\sigma - \rho)}{18 \eta} \quad (A2.17)$$

と表される。これに下表の値を代入することにより、 $V = 9.43 \times 10^{-6} \text{cm/s}$ と求められた。

粒子の沈降速度 ストークスの式		
終末速度	V	$9.4 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$
粒子径	d	0.00005 cm
粒子の密度	σ	2.2 g/cm ³
流体の密度	ρ	0.789 g/cm ³
重力加速度	g	980.7 cm/s ²
流体の粘度	η	0.02037 g/cm・s

また、沈降のしやすさの指標であるS値を下表の値を用いて、(A2.9)式に代入することにより、 $S = 9.62 \times 10^4 > 0$ となり、本実験のブロック状グラフェンは沈降しやすいことが分かった。

S 値		
粒子の密度	σ	2.2 g/cm ³
流体の密度	ρ	0.789 g/cm ³
流体の粘度	η	0.02037 g/cm・s
粒子径	d	0.00005 cm
S 値	S	96206

さらに、Kファクタも同様に下表の値を代入し、K = 522 [hr]と求められた。

沈降時間 K ファクタ		
最大回転半径	R_{max}	8.5 cm
最小回転半径	R_{min}	6 cm
回転角速度	ω	1361 rad/s
K ファクタ	K	522

よって、求めた S 値と K ファクタより沈降時間 T は、T = 0.0054 hr = 19 secであることが分かった。

また粒子まわりの流れの性質、粒子の沈降速度を考慮する際には、粒子レイノズル数という無次元量が重要な値となる。この値は流れの中の障害物に関するレイノズル数 R_e であり、慣性力と粘性力の比で定義されている。

$$R_e = \frac{Vd}{\eta/\rho} \quad (\text{A2.18})$$

下表の値を代入して粒子レイノズル数を求めると、 $R_e = 1.83 \times 10^{-8}$ とであった。

粒子レイノズル数		
終末速度	V	$9.4 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$
粒子径	d	0.00005 cm
流体の粘度	η	$0.02037 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$
流体の密度	ρ	0.789 g/cm^3
粒子レイノズル数	R_e	1.8×10^{-8}

Appendix 3 ブロック状グラフェンの形状評価の詳細

ブロック状グラフェンのような入り組んだ複雑な形状をもつ粒子に対する評価について、粉体という側面で考えた。

1. 粒子径

粒子の大きさは粒子状物質を扱う上で最も基本的な性質である。しかし、その値は「大きさ」の定義や測定法により異なる。大きさの定義に先立ち、「粒子径」や「粒径」「粒度」といった粒子の大きさに関係した用語の意味を明確にしておく。まず、粒度は必ずしも長さの次元を有さない粒子の大きさの一般的な表現である。幾何学的な大きさでもある表面積、体積、あるいは、重さ、さらに、ふるいの目開きや沈降速度も一種の粒度になる。これに対して、粒子径は粒子の大きさの一次元的な表現である。粒子の一次元的な幾何量は粒子径であり、また、体積などの幾何量、あるいは、沈降速度や光散乱強度などの物理量をそれと同じ大きさの幾何量や物理量を有する球の直径に変換したのも粒子径である（図 4A.1）。

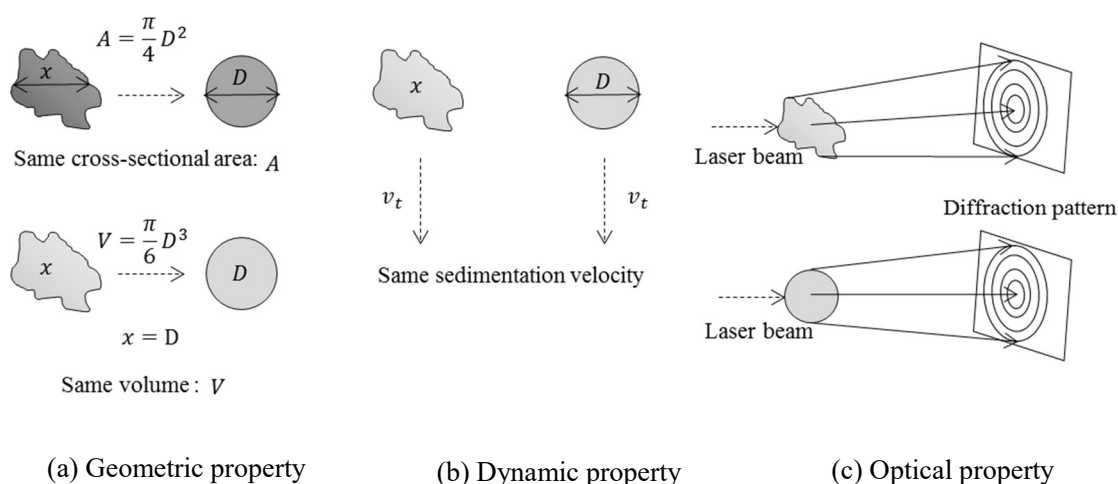


Figure 4A.1 Meaning of a particle size

そこで、大きさを表す用語として粒子径を用いることにする。また、直径や半径は数学的な定義に従って使用される。

任意の粒子が有する幾何量あるいは物理量を y とすると、直径 D である球の幾何量や物理量が y と等しいとき、

$$y = f(D) \quad (\text{A3.1})$$

この粒子の粒子径 x は次式で示される。

$$x \equiv D = f^{-1}(y) \quad (\text{A3.2})$$

これはいわゆる相当径であり、幾何量や物理量の測定によって主に 3 種類の粒子径が定義され、それらは (1) 幾何学的粒子径、(2) 動力的粒子径、(3) 光学的粒子径と呼ばれる。

本実験において使用した粒子径は (1) 幾何学的粒子径である。図 4A.2 のように水平面に安定な状態で静止した粒子に外接する直方体 (2 次元投影像では長方形) の辺長(L, B, T)で与えられるものを 3 軸径と呼び、本実験においてもこの考え方にに基づき、辺長および厚さに注目した。水平面への投影像に外接する矩形のうちもっとも短い軸を有するものの短軸を幅 B とし、その長軸を長さ L と定義する。そして、この矩形を底面とする外接直方体の高さを厚み T と定義する。また最長の長軸を有する矩形に基づく長さ L' 、幅 B' が定義できる。1 粒子に対してはそれらの平均 (3 軸平均径、2 軸平均径) を粒子径として定義できる。3 軸径の幾何平均および調和平均はそれぞれ等しい体積および等しい比表面積を有する立方体の一辺に対応する。

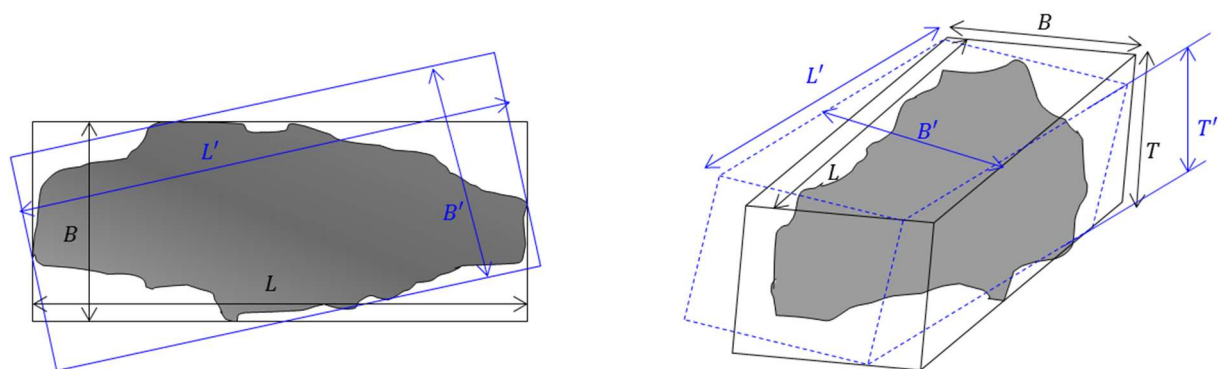


Figure 4A.2 Particle triaxial system

粒子あるいはその 2 次元画像を等価な球や円に置き換え、その直径を粒子径とすることもできる。外接球相当径、内設円相当径などのほか、粒子の体積 V 、表面積 S 、投影面積 A 、周囲長 P などと等しい球あるいは円の直径をもって与えられる相当径、例えば、体積球相当径や面積円相当径は一般によく用いられている。

図 4A.3 のように、視野内にある粒子群に対し予め定められた一定方向から測定した長さを定方向径という。粒子群がランダムに配向しているならば、一定方向での計測は粒子を統計的にランダムな方向から計測していることになるため、統計的径とも呼ばれる。図のように、粒子を挟む一定方向の平行 2 直線の間隔をフェレー(Feret)径 x_F といい、投影面積を 2 等分する一定方向の線分長をマーチン(Martin)径 x_M という。また、最長の差渡し長さを定方向最大径(Krummbein 径) x_K という。定方向粒子径は測定する方向、言い換えると、粒子の配向に依存するため、任意の粒子に対してその平均値を代表値とすることもできる。このような 3 種類の粒子径について実験で得られたブロック状グラフェンの粒子径を図 4A.4 に示したように、フェレー(Feret)径 x_F は垂直方向、マーチン(Martin)径 x_M および定方向最大径(Krummbein 径) x_K は水平方向と定め計測した。計測に用いた図は SEM の高倍率像である。それぞれの粒子径の計測結果を図 4A.5 に示した。ブロック状グラフェンについて、粒子径の計測方法の違いによりそのヒストグラムにも違いがあった。このような計測法を用いることにより、それぞれの粒子径のブロック状グラフェンは基板上でランダムに配向しており、統計的な径の分布を知ることが出来た。さらに、ブロック状グラフェンのそれぞれの径の平均を求めると、フェレー径 x_F が 370 nm、マーチン径 x_M が 267 nm、定方向最大径 x_K が 340 nm であった。

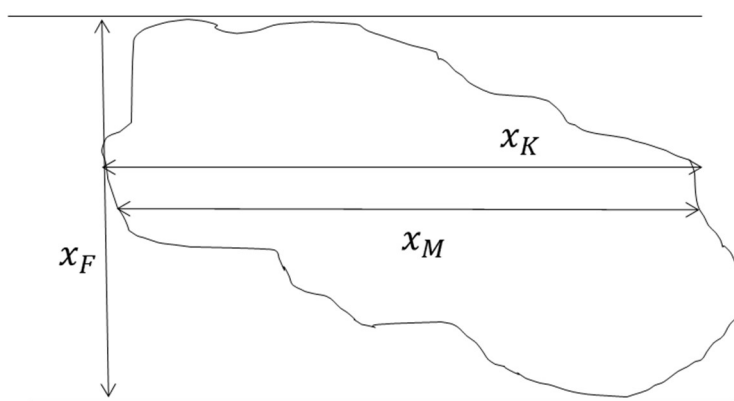


Figure 4A.3 Unidirectional particle diameter

x_F : Feret diameter, x_M : Martin diameter, x_K : Krummbein diameter

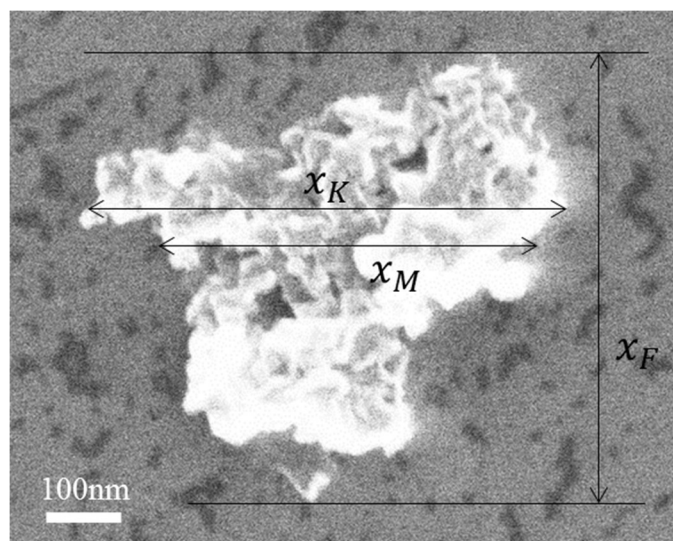


Figure 4A.4 Unidirectional particle diameter of block-shaped graphene observed by high magnification SEM

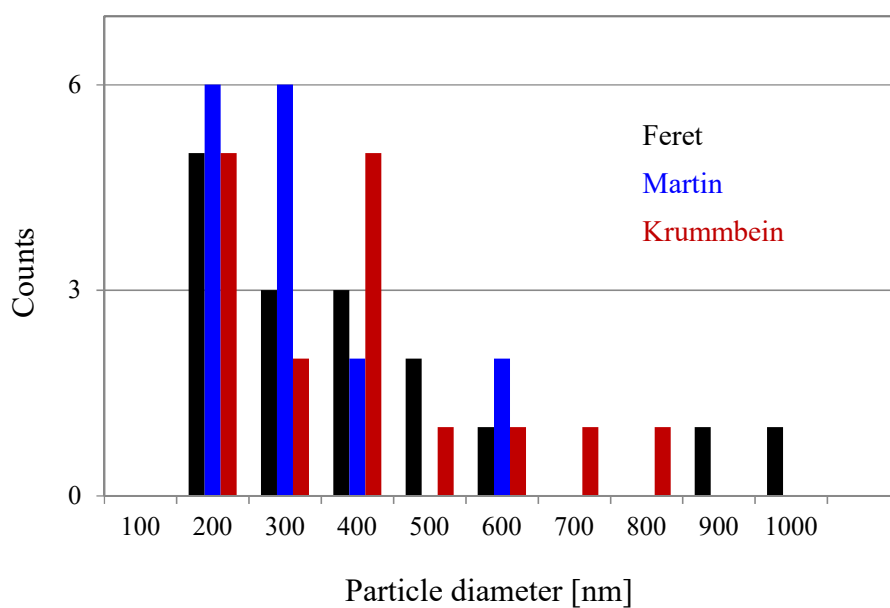


Figure 4A.5 Histogram of particle diameter of block-shaped graphene measured by Feret, Martin and Krummbein diameter.

2. 粒子形状

ブロック状グラフェンの形状は極めて複雑な不定形な物体である。不定形である粒子形状を表現するには定性的ではあるが、視覚的イメージを用意に与えることができる用語表現が便利なることもある。その反面、このような用語の明確な区別は困難でもある。例えば、板状と片状とはどこで区別するのか、など多くの場合、人間の視覚的判断に委ねざるを得ない。

粒子形状は、3次元あるいは2次元幾何学量から定量的に評価され、また、規則形状の物理特性との比較によっても評価される。このような粒子形状の定量的な表現に用いられるパラメータを形状記述子と呼ぶ。形状記述子には粒子を球とみなしたときの立体幾何学的諸量あるいは物理特性に対する補正係数である形状係数や幾何量の比から求められる形状指数、またフーリエ解析から得られるフーリエ記述子がある。

形状記述子の要件として最低限以下3点が挙げられる。

- (1) 回転不変：粒子がいかなる方向に配向しても記述子の値が変わらない。
- (2) スケール不変：粒子増を拡大、縮小しても記述子の値が変わらない。
- (3) 鏡像不変：鏡像関係にある粒子像の記述子は変わらない。

ということである。さらに、現状として必ずしも満たされていないが、次の2点も挙げられる。

- (4) 独立性：記述子が幾つかの要素で構成される（たとえば一次結合）場合、各要素は互いに独立である。
- (5) 特異性：形状と記述子の集合は1対1に対応する。

形状記述子は非常に数が多いので、できるだけシンプルに少ない数のパラメータで記述されることが望ましい。

次に、幾何学的形状係数について述べる。粒子の k 次元の幾何量 G_k は代表粒子径 x_β により次のように一般的に表示される。

$$G_k = \phi_k x_\beta^k \quad (\text{A3.3})$$

この係数 ϕ_k を幾何学的形状係数と呼ぶ。代表粒子径を等体積球相当径 $x_V (= 6V/\pi)^{1/3}$ とすると、 $\phi_3 = \pi/6$ であり、また等表面積球相当径 $x_S = \sqrt{S/\pi}$ とすると、 $\phi_2 = \pi$ である。

粒子群の形状が相似である場合、その体積と表面積の平均は各々、次式で与えられる。

$$\bar{V} = \phi_3 M_{3,0} \quad (\text{A3.4})$$

$$\bar{S} = \phi_2 M_{2,0} \quad (\text{A3.5})$$

ここで $M_{k,0}$ は x_β の個数分布 $q_0(x_\beta)$ の k 次モーメントである。したがって、体積規準の比表面積 S_V は体積平均径 $\bar{x}_{VS} = \bar{x}_{1,2}$ により次のように与えられる。

$$S_V = \frac{\bar{S}}{\bar{V}} = \frac{\phi_2 M_{2,0}}{\phi_3 M_{3,0}} = \frac{\phi_{23}}{M_{1,2}} = \frac{\phi_{23}}{\bar{x}_{VS}} \quad (\text{A3.6})$$

ここで、 $\phi_{23} = \phi_2/\phi_3$ を比表面積形状係数といい、球と立方体では $\phi_{23} = 6$ である。直径 x の球の比表面積は $S_V = 6/x$ であるので、一般的な粒子に対して補正係数 ϕ_c を導入すると $S_V = 6/(\phi_c x)$ になる。このとき、 ϕ_c をカーマンの形状係数と呼び、 $\phi_c = 6/\phi_{23}$ で与えられる。

しかし、本実験で得られたブロック状グラフェンは互いに相似ではなくそれぞれランダムな形状をもっていた。そこで、巨視的な形状記述子について考えた。粒子の巨視的な形状である均整度や異方性に関わるパラメータであり、長短度、扁平度やその比等がある。3軸径（最長径 L , 幅 B , 厚さ T ）の比や等価な慣性楕円の軸比で与えられる。均整な等方性粒子ではこれらの記述子は1に近い値となる。

異方性と関係する記述子として代表径の比で与えられる指数がある。ワーデルの球形度 φ_s 、円形度 φ_c は体積の等しい球の表面積 S_s あるいは面積の等しい円の周囲長 P_c と粒子のそれら S, P との比として、次のように定義される。

$$\varphi_s = \frac{S_s}{S} = \left(\frac{x_V}{x_S} \right)^2 \quad (\text{A3.7})$$

$$\varphi_c = \frac{P_c}{P} = \frac{x_H}{x_P} \quad (\text{A3.8})$$

定義から明らかなように、この記述子は巨視的な形状異方性を表すだけでなく、表面や投影輪郭の凹凸にも関係している。球、あるいは円に近い粒子では1に近い値をとる。

また、 φ_s は3次元の記述子であるが、近似的に投影像の外接最小円の直径 x_{cmin} により x_H/x_{cmin} で与えられる（図 4A.6）。その他、相当径の取り方に応じていくつかの記述子が定義できる。

$$\begin{aligned}
\varphi_{HF} &= \frac{x_H}{\overline{x_F}} \\
\varphi_{RH} &= \frac{\overline{x_R}}{x_H} \\
x_{RP} &= \frac{\overline{x_R}}{x_p}
\end{aligned} \tag{A3.10}$$

ここで、 $\overline{x_F}$, $\overline{x_R}$ はフェレー径および展開径の平均値である。また、 x_H は面積円相当径 (Heywood 径) といい、 $\sqrt{4A/\pi}$ で表すことができる。ここで、 A は粒子投影面積である。さらに、 x_p は周長円相当径であり P/π で表す。 P は周長である。このような統計的な粒子径の変動係数 σ_F, σ_R も形状の異方性に関係している。ここで、ブロック状グラフェンについて、近似的なワーデルの球形度を求めた。その結果を図 4A.7 に示した。球形度は 0.6 から 1 に分布していることが分かった。さらに平均の球形度を求めると 0.7 であった。

また、中間的な形状の記述子について述べる。

粒子の巨視的な凹凸の程度やかさばり具合を表現する記述子である。かさばり具合を表す空間充足度は、粒子に外接する空間のうち、実際に粒子が占める割合で規準の幾何量や外接形状の取り方によりいくつかの記述子が定義される。充足度やかさ指数、慣性かさばり度、充足度がある。

内接する最大縁と外接する最小円との幾何量の比は表面の凹凸に関係し、表のような指数が与えられている。密集度や凹度、凸度がある (図 4A.8)。また、平均フェレー径と周囲長相当径の比 $\varphi_{FP} (= \overline{x_F}/x_p)$ は表面に凹部をもたない形状では 1 であり、表面状態の評価に用いることが可能である。さらに、先に定義された球形度や円形度を表面形状の複雑さから見直したものがハウスナーの表面指数で、円形度 φ_c の逆数として与えられる。体積の等しい形状、あるいは、断面積の等しい形状の表面積や周囲長を比較すると球や円が最も小さく、より複雑な表面状態を有する形状ほど大きな表面指数をとる。また、丸み度は粒子投影輪郭の凸部を円弧としてその曲率半径 ρ_i の平均と最大内接円半径 R_{max} の比で定義される (図 4A.9)。

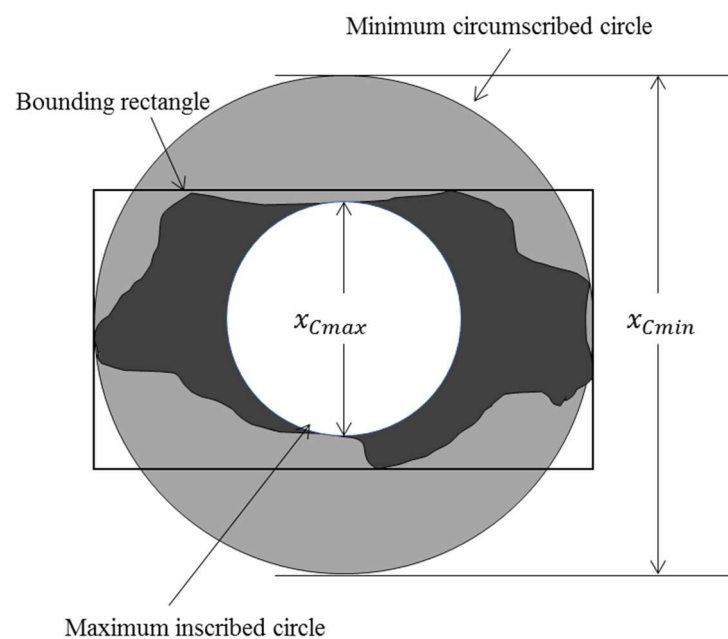


Figure 4A.6 Diameter of the inscribed and circumscribed circles

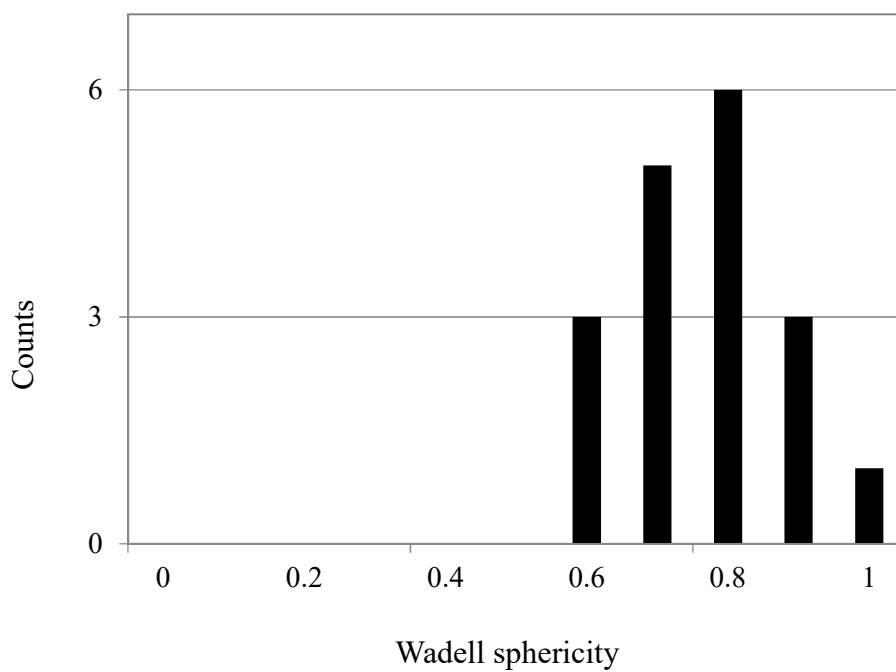


Figure 4A.7 Histogram of Wadell sphericity of block-shaped graphene

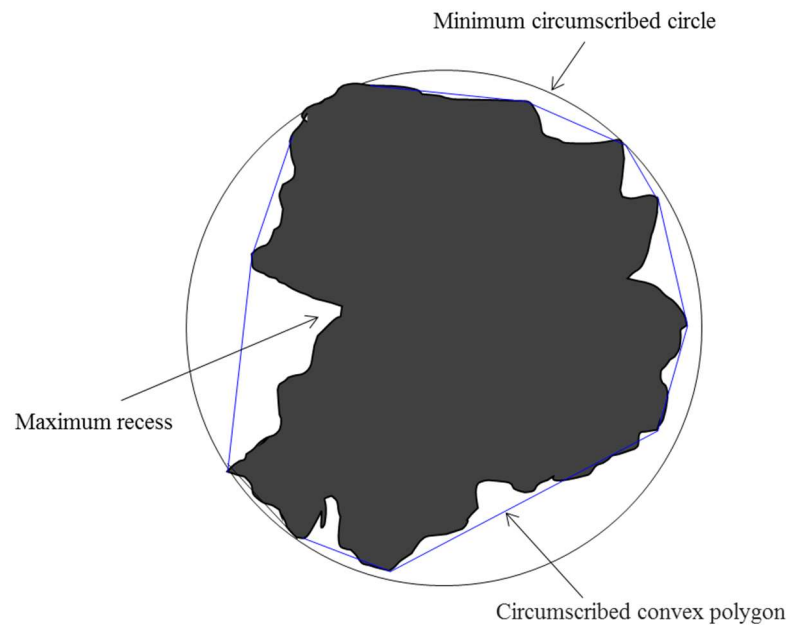


Figure 4A.8 Circumscribed convex figure

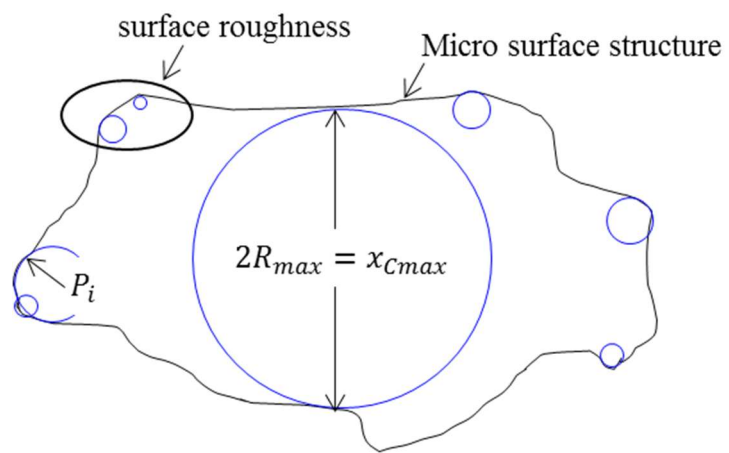


Figure 4A.9 Surface structure and roundness

5 章 グラフェン製電界効果トランジスタの電気伝導測定

5.1 測定対象とした数層グラフェンの構造

液滴法により基板に堆積したグラフェンは、重なりや折り畳み構造および 3 次元的に凝集した構造をもつことが 4 章の結果により明らかとなった。液滴法で作製されるチャンネルでは、それらさまざまな形状や層数をもったグラフェンがランダムに積層していることが予想される。そのため、その液滴法で作製されるチャンネルを構成するグラフェンは、場所毎によって層数の異なる図 5.1 のような構造をしていると考えられる。

これまでの報告では図 5.2 に示すように、さまざまな形状のグラフェンが無数に堆積した部分に対する電気伝導は測定されてきたが、これはブロック状およびシート状が混合した状態となっており、どのような構造が電気伝導に起因しているのか明らかになっていなかった。そのため、個々の構造に対応した電気伝導を測定する必要がある。よって、本研究では単独のシート状グラフェンに着目し電気伝導を測定することにした。

また、シート状グラフェンは、図 5.3 に示したように折り畳みや重なり構造をもち、図 5.3 のプロファイルに示したように単独のシート内において部分的に層数が異なっている。単独のシート内におけるこれらの特徴を表 5.1 にまとめた。

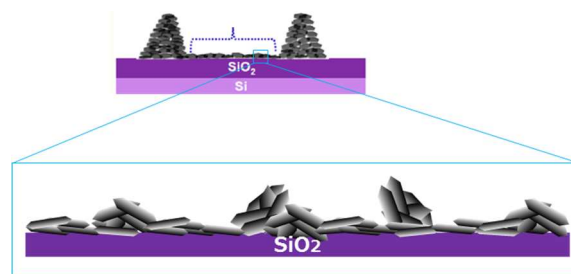


Figure 5.1 Channel fabricated by graphene deposits using liquid droplet method

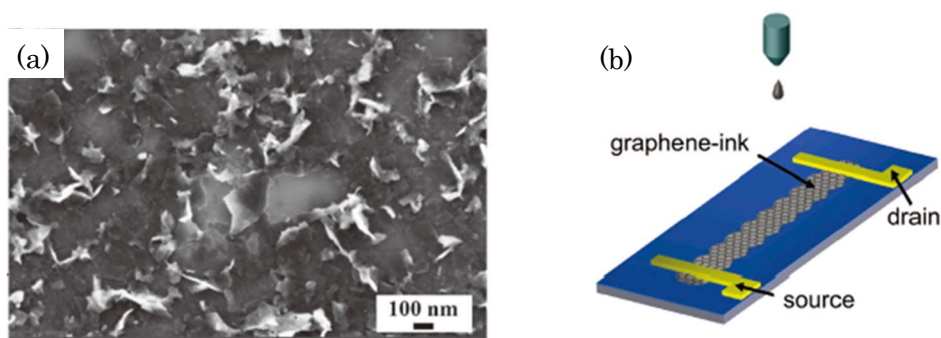


Figure 5.2 (a) Graphene deposits [69], (b) Channel of graphene deposits [67]

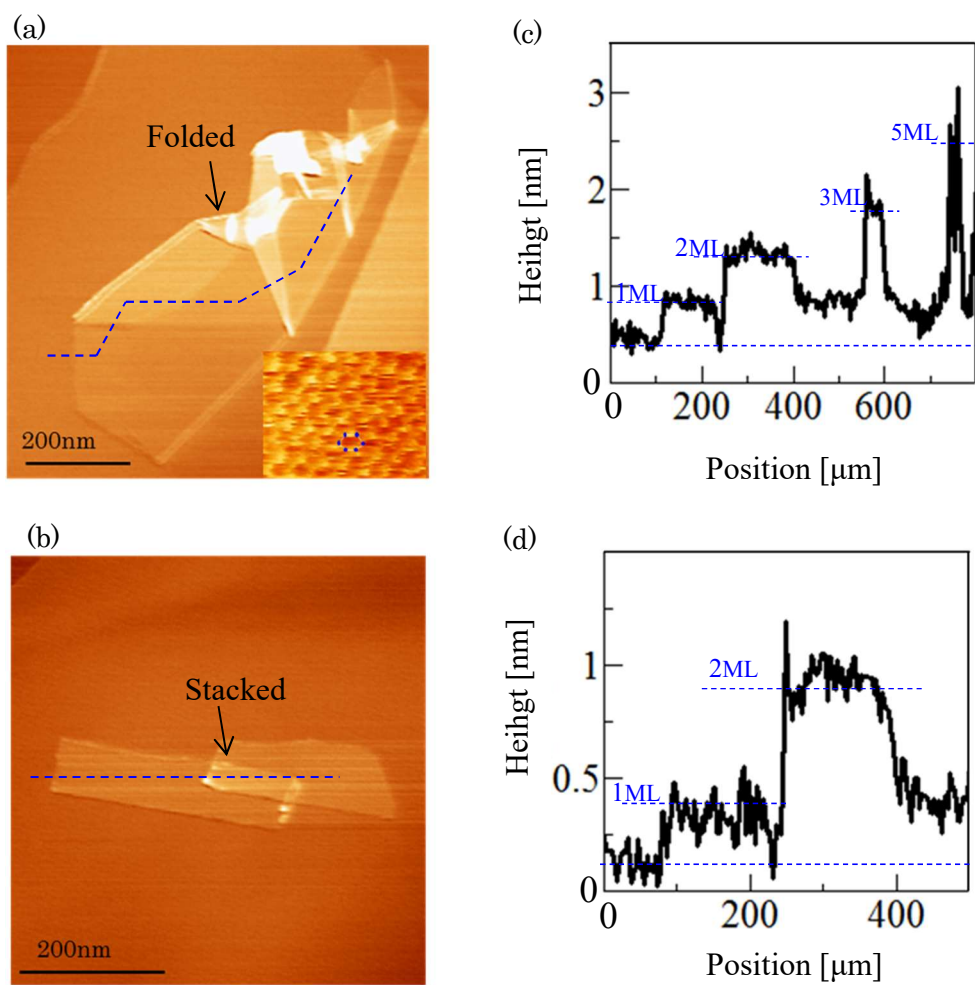


Figure 5.3 (a)-(b) Sheet-like graphene deposited by liquid droplet method, (c)-(d) height profile along dotted line of (a) and (b) respectively

Table 5.1 Size and structures of sheet-like graphene deposited by liquid droplet method

特徴	液滴法で得られるシート状の数層グラフェン
サイズ	300nm－1μm
層数	1ML－7ML
折り畳み	あり
重なり	あり
層数の均一性	不均一

これらの構造のうち、重なり構造をもち層数が不均一な数層グラフェンに対する電気伝導に着目した。電気伝導測定を行うには FET デバイスを作製する必要があるが、その実現のためには半導体プロセス技術を駆使しなければならない。そのプロセスに適用可能なサイズが必要であったため、同様の構造を機械剥離によりグラフェン片を作製することにより再現した。機械剥離グラフェンの典型例および単独シート内の層数を図 5.4 に示す。機械剥離グラフェンのサイズおよび形状の特徴を表 5.2 にまとめた。

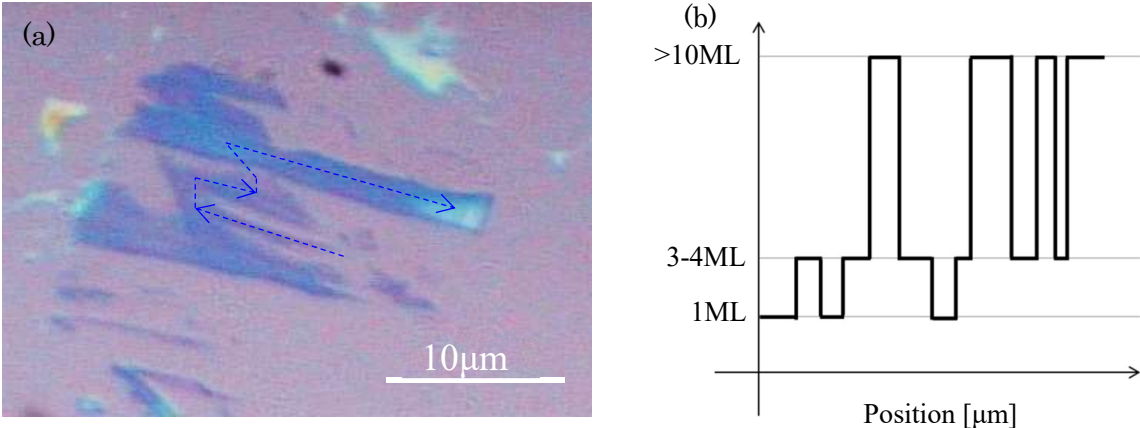


Figure 5.4 (a) Sheet-like graphene fabricated by mechanical exfoliation, (b) height profile along dotted line of (a)

Table 5.2 Size and structures of sheet-like graphene fabricated by mechanical exfoliation

特徴	液滴法で得られるシート状の数層グラフェン
サイズ	5μm－50μm
層数	1ML－10ML 以上
折り畳み	なし
重なり	あり
層数の均一性	不均一

図 5.1 に示したチャネルにおいて理想的にはシート状グラフェンのみで構成されていることが望ましい。しかし、シート状グラフェンのみで構成されたとしても各々のグラフェンが重なることが容易に想定され、図 5.5 のような構造が形成されることが予測される。このような構造を形成した場合、2つの構造に着目する必要がある。1つは局所的な構造に注目し各グラフェンの境界における電気伝導を調べる必要がある。もう 1 つは、全体の構造

に注目し部分的に層数の異なる、つまり層数が不均一となっているシート状グラフェンにおける構造と電気伝導の関係についても測定しなければならない。本研究では、2つ目の部分的に層数の異なる数層グラフェンに対して電気伝導測定を行った。このような構造においては、層数が不均一となっている部分において電子が散乱されることによる電気伝導の低下が予測されるため実際に測定を試みた。

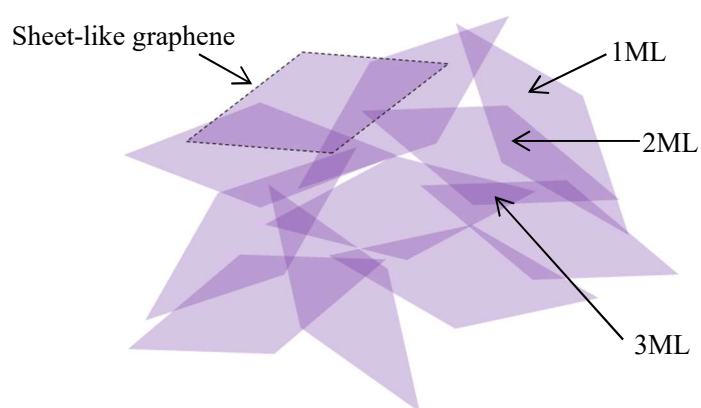


Figure 5.5 Model of deposited sheet-like graphene. The structure involved uneven number of layer partially.

5.2 機械剥離法で得られる層数不均一数層グラフェンのサイズおよび形状

グラフェンは HOPG を機械剥離法によりテープで繰り返し劈開した後、そのテープに付着しているグラフェンを SiO_2/Si 基板上に転写することにより作製した。

これらのグラフェンを光学顕微鏡により観察した。観察の結果、作製した機械剥離グラフェンの長辺のサイズに対するヒストグラムを図 5.6 に示す。5 μm サイズ程度のもが多いが、比較的大きい 10 μm 以上の大きいものも作製されるので、なるべく大きなものをターゲットにデバイス作製した。また、タテヨコ比について図 5.7 に示す。タテヨコ比は 2–4 程度のもが多く、平均で 4 であった。つまり細長い長方形に近い形状のグラフェンが機械剥離により作製された。

このように作製したグラフェンの層数は光学顕微鏡における干渉色の濃淡により層数を判断することが可能であり、これはグラフェン 1 層あたり 2.3%の光が吸収されることに由来している。したがって、2 層なら 4.6%、3 層なら 6.9%になり、光の吸収が原子層の層数に比例することが知られている。実際に光学顕微鏡の干渉色とラマンスペクトルを比較した結果を図 5.8 に示す。また、層数とラマンスペクトルの関係は図 5.9 を参照した[109]。図 5.9 の G/G' の強度比から層数を求めた。図 5.8(a)の水色の干渉色の部分は G/G' が 2 であり 10 層以上であった。図 5.8(b)-(i)は濃い紫色で観察された。この部分の G/G' は 1.5 であり 3–4 層であった。さらに図 5.8(b)-(ii)は(i)よりも薄い紫色で観察され、 G/G' が 1 であり 2 層であることがわかった。上記に述べたように干渉色の濃淡は層数に比例するのでこの 2 層の干渉色よりも薄い紫色が単層グラフェンであると考えられ、光学顕微鏡で得られた単層グラフェンを図 5.8(c)に示した。このように光学顕微鏡の干渉色は、グラフェンの層数を示している。

また、これらのスペクトルにおいて、D ピークはほとんど観測されなかった。そのため、用いたグラフェンは欠陥の少ないグラフェンであることが分かった。

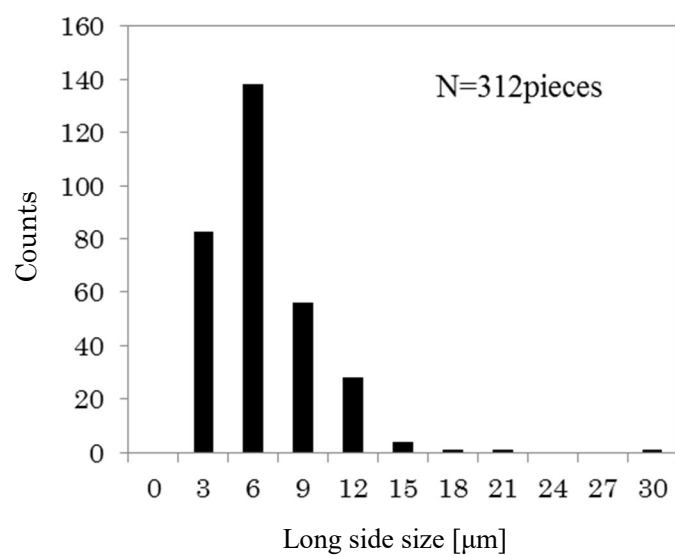


Figure 5.6 Histogram for long side size of graphene

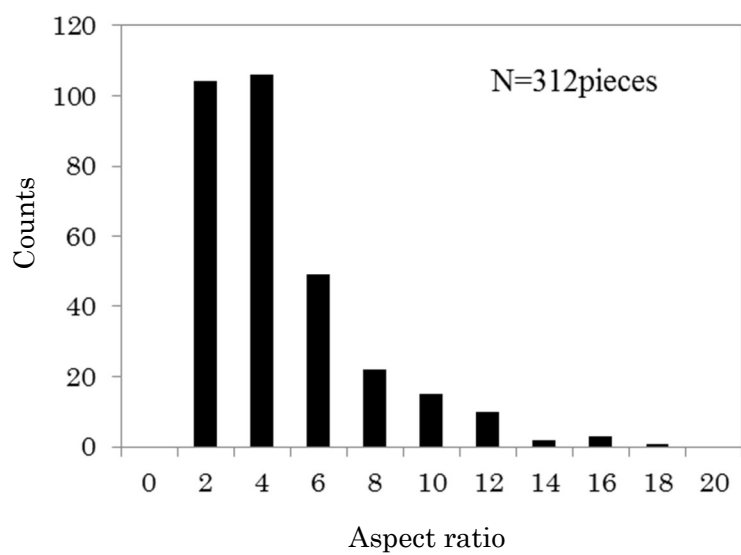
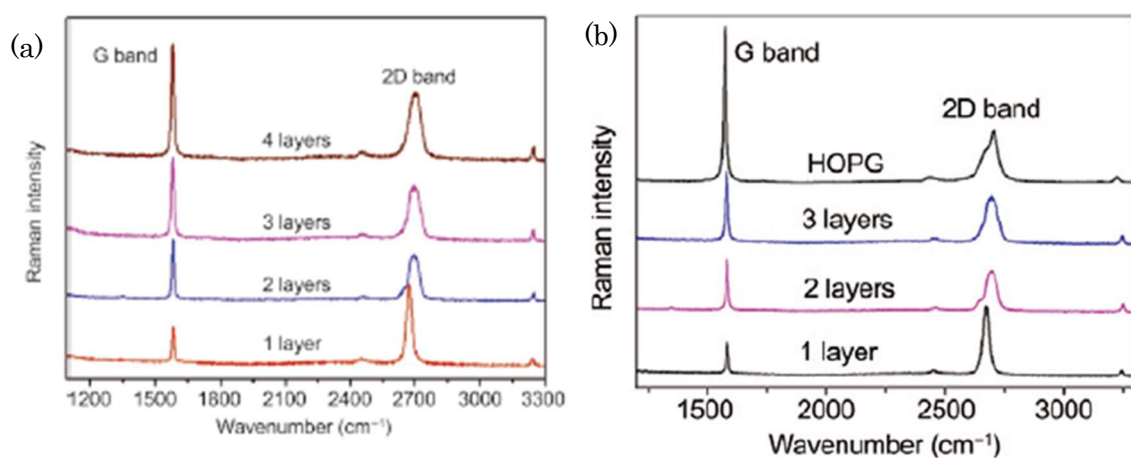
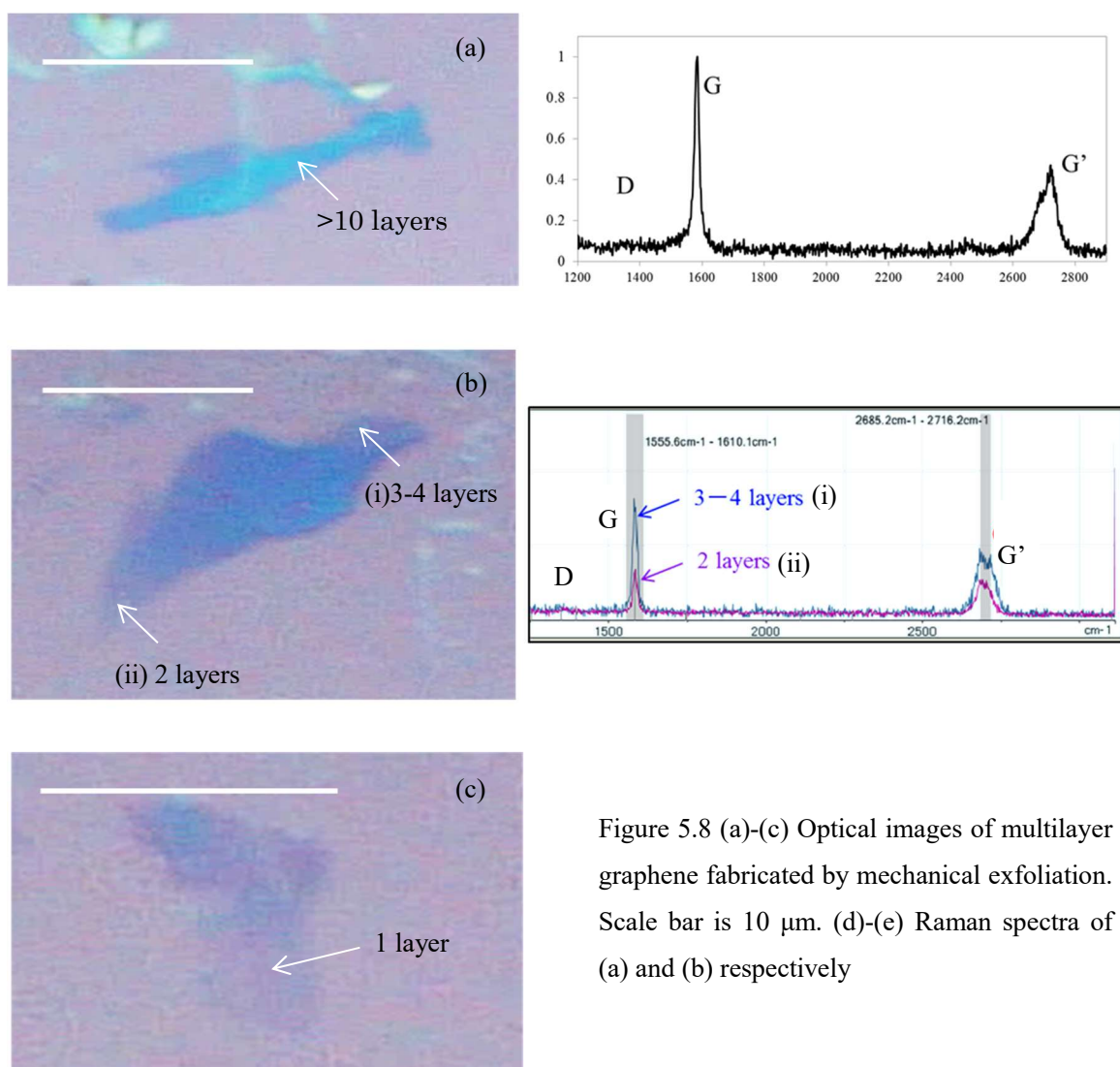


Figure 5.7 Histogram for aspect ratio of graphene



5.3 層数不均一数層グラフェンに対するデバイス作製

層数不均一数層グラフェンにリソグラフィにより電極パターンを作製した。その結果を図 5.10 に示す。

まず、電気特性を測定するために、機械剥離グラフェンに電極をつける必要がある。光学顕微鏡で見つけたグラフェンの場所を、基板に作製したアドレスにより識別した。そして、そのアドレスをマスクアライナの顕微鏡で探して目的のグラフェンの場所を特定した。そのグラフェンに作製した電極パターン用マスクを密着露光させることにより電極パターンを作製した。マスクアライナの分解能は $5\ \mu\text{m}$ 程度であるため電極パターンを所望の位置に合わせるのが困難であり、多少ずれてもグラフェンに電極が作製できるよう 6 本の電極を一度に作製できるマスクとなっている。

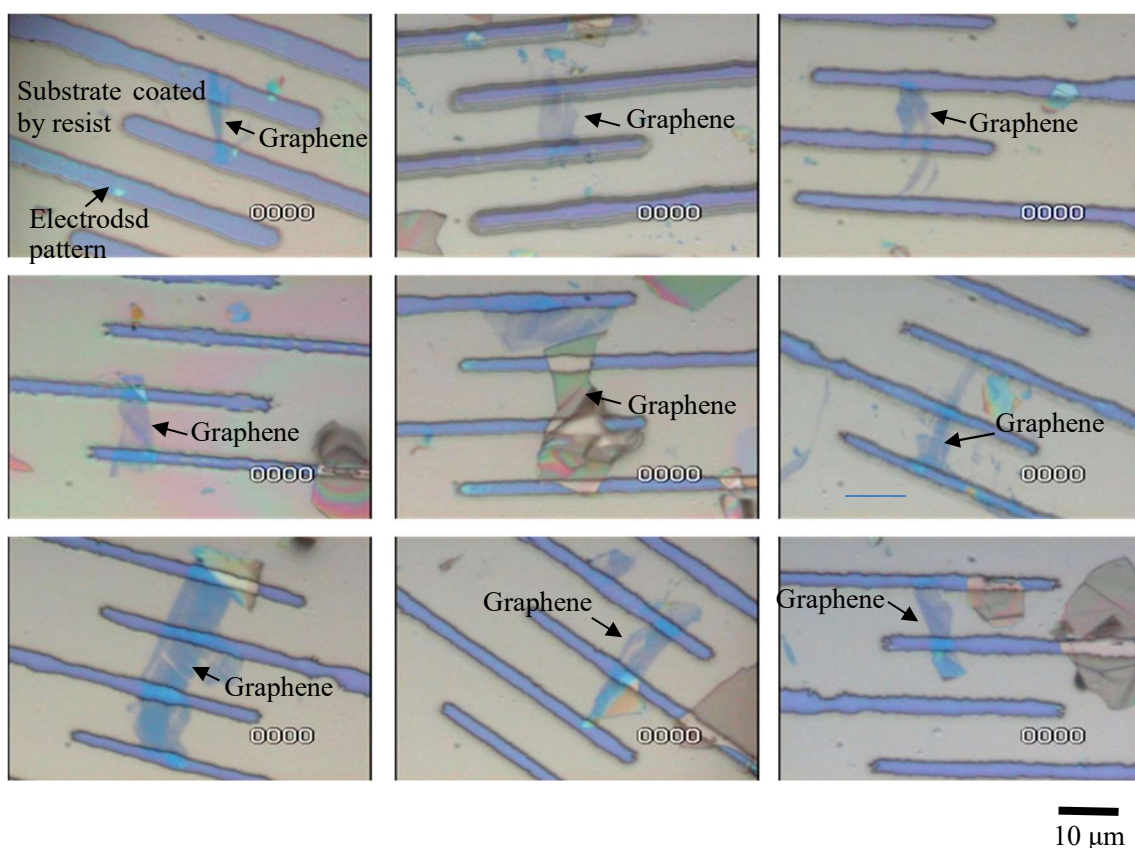


Figure 5.10 Optical images of graphene with electrode pattern prepared by lithography. “Graphene” indicates various layers graphene involved mono-, few- and multi-layers.

次に、これらの電極パターンに真空蒸着により Ti/Au の電極をつけた。しかし、図 5.11 のように、リフトオフプロセスの際、蒸着膜がきれいに剥離されないため所望の電極パターンを作製できないこともあった。これは、リソグラフィで用いたフォトリソレジスト AZ5214E は、ネガで使用するにより逆テーパー型のパターンが作製され比較的リフトオフしやすい形状になることが知られているが、図 5.11 の結果より、必ずしも逆テーパーになるわけではないことを原因と考えている。つまり、他のほとんどのレジストと同様にテーパー型になりやすいことが推測される。

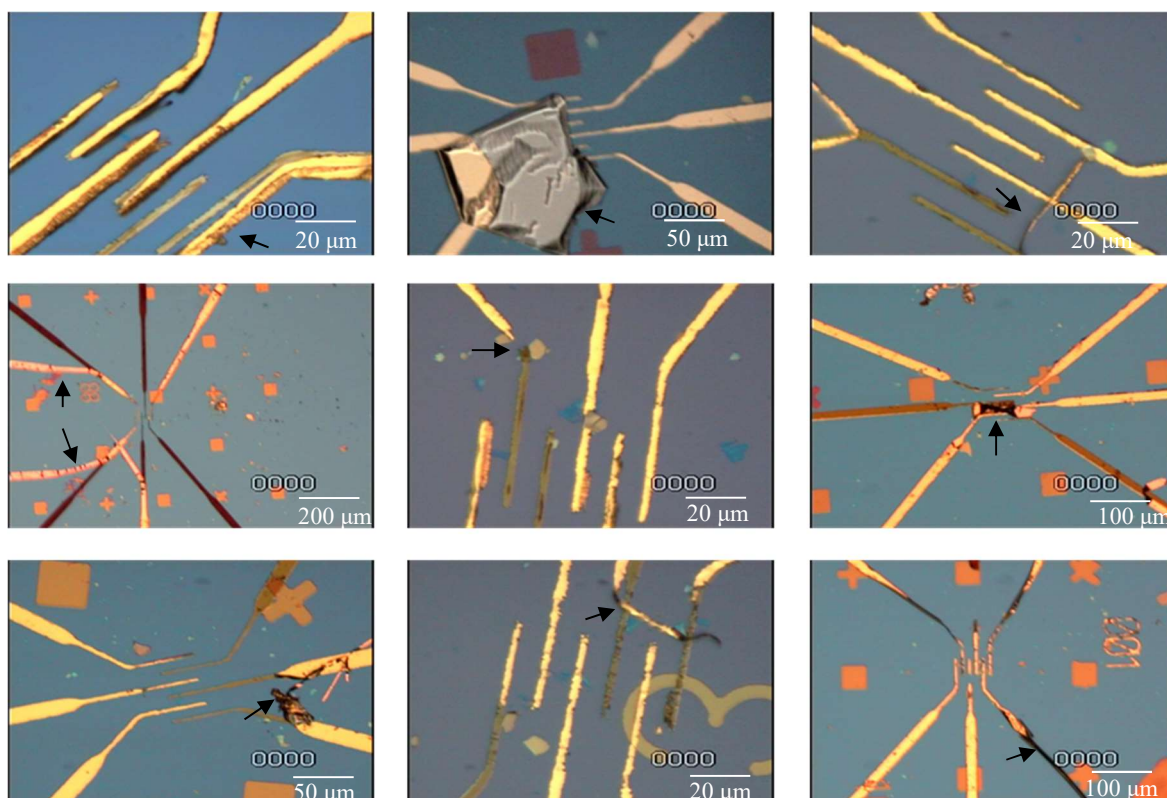


Figure 5.11 Optical images of failures of lift off process for electrode fabrication

このようにリフトオフプロセスには困難な点があったが、きれいにリフトオフされたものもあり、その結果を図 5.12 に示す。

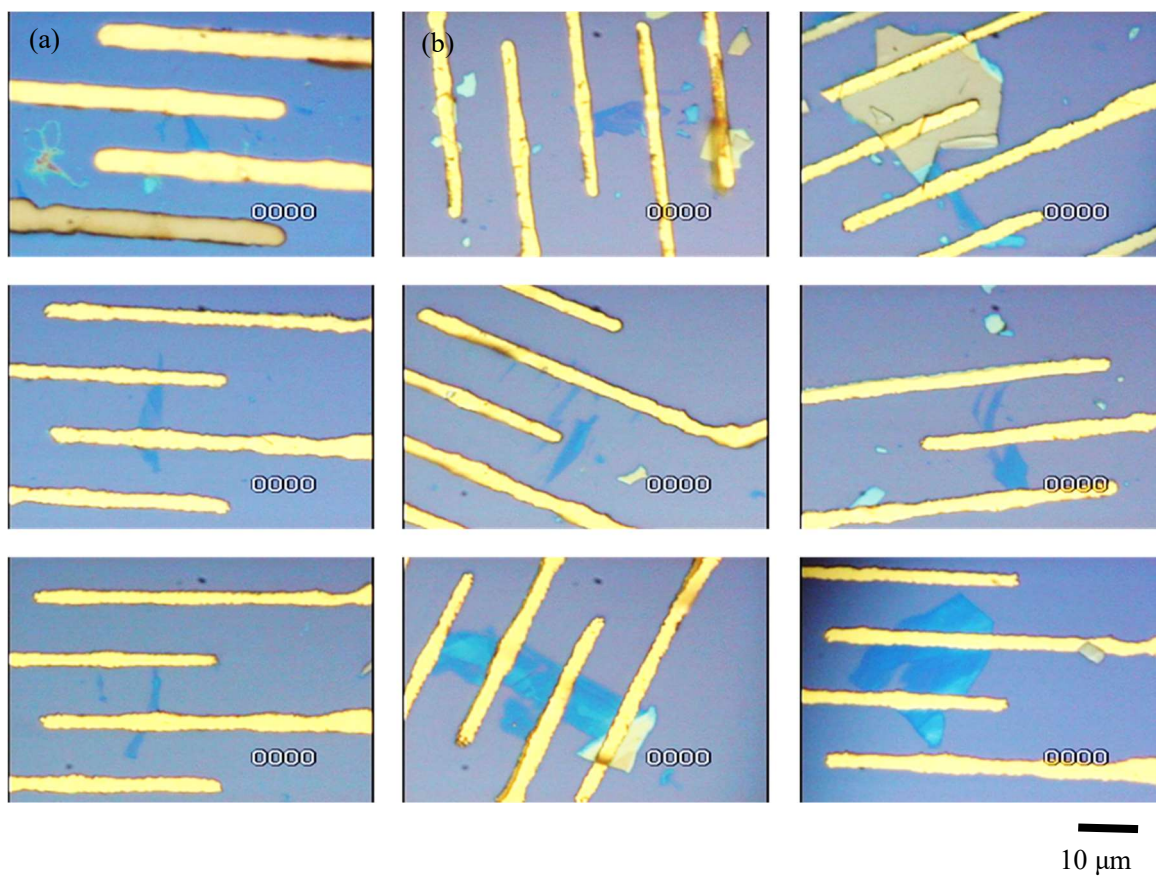


Figure 5.12 Optical images of Ti/Au electrodes

このようにしてグラフェン FET を作製した。図 5.12(a)および(b)について電気伝導測定を行った。図 5.12(a)および(b)について、光学顕微鏡によりズームして観察した結果を図 5.13(a),(b)に示す。それぞれ、これらの結果から単独のグラフェン内において場所によって干渉色が異なっている。つまり場所によって層数がことなっている。また、(b)の方が薄い紫の干渉色の部分が多いので薄いグラフェン部分が含まれている。これらの干渉色から図 5.8 と同様にして層数を判断し、その結果を見やすくするため 図 5.13 の四角で囲んだ部分について、干渉色ごとに色を分け(a)および(b)のグラフェンの模式図を図 5.14 に示した。各干渉色を模した色で示し、その層数を示した。

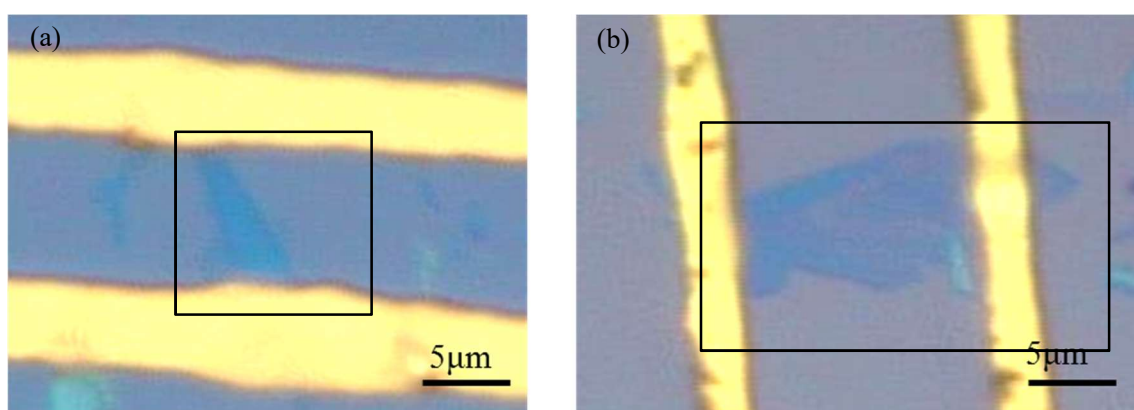


Figure 5.13 Optical images of graphene FET shown by Fig.5.12 (a) and (b)

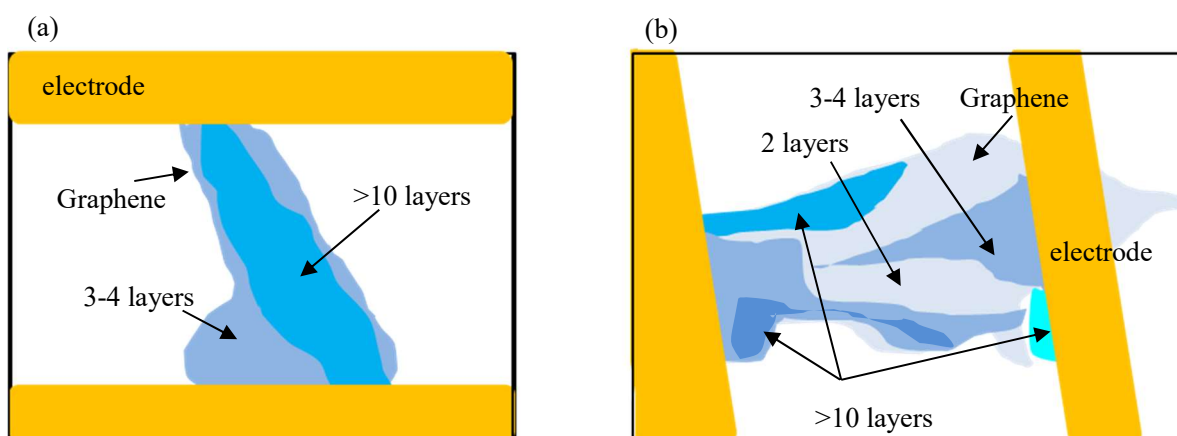


Figure 5.14 Model of graphene FET shown by Fig.5.9 (a) and (b)

5.4 層数不均一数層グラフェン FET の電気伝導測定

図 5.14(a)および(b)で示したように、部分的に層数が異なり、形状も長方形等のきれいな形状ではない構造のグラフェンに対して FET を作製した。それぞれの FET (a) と (b) について電気伝導特性を測定した結果を述べる。

まず(a)のデバイスについて、ゲート電圧を-40V から 40V まで変化させたときの I_d - V_d 特性を測定した。測定温度は 100K から 300K まで 50K ずつ変化させた。その結果が図 5.15 である。このときドレイン電圧は-200mV とした。

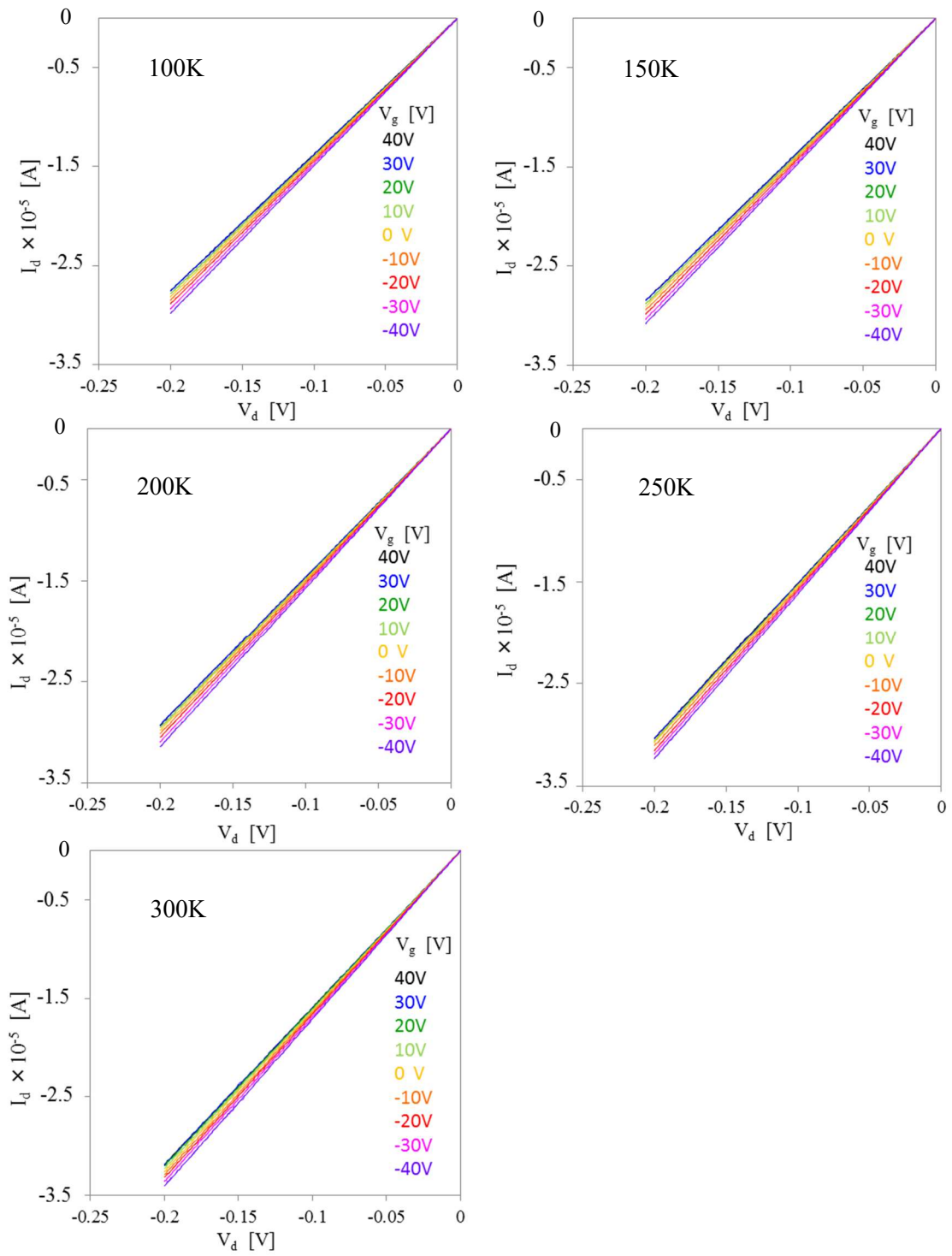


Figure 5.15 Transport characteristics from -40 V to 40 V at 100 K, 150 K, 200 K, 250 K and 300 K

その結果、各温度においてゲート電圧を-40V から 40V においてドレイン電圧に対して I_d は線形に変化した。

この結果について、まず一般的な MOSFET と比較した。MOSFET であれば I_d は V_d を増加させると飽和が観測されるが、グラフェン FET の場合飽和は観測されなかった。これは、MOSFET であればゲート電圧によって I_d の電流量が制御される。しかしながら、グラフェン FET ではゲート電圧で制御しているのはフェルミエネルギーの位置であるため、 I_d の増減はキャリア密度の増減に依存すると考えられる。ゲート電圧を増加させてもフェルミの位置が連続的に変化し、そのときのキャリア密度に依存した I_d が流れるので飽和領域が観測されなかったと考えられる。

図 5.15 について、単層のグラフェンにおける I_d - V_d を測定した過去の報告[123]と比較した。過去の報告における結果を図 5.16 に示す。過去の報告においても I_d - V_d 特性は線形になっており、飽和領域が観察されていない。本研究の I_d - V_d 特性もグラフェン FET として動作していることが推測された。

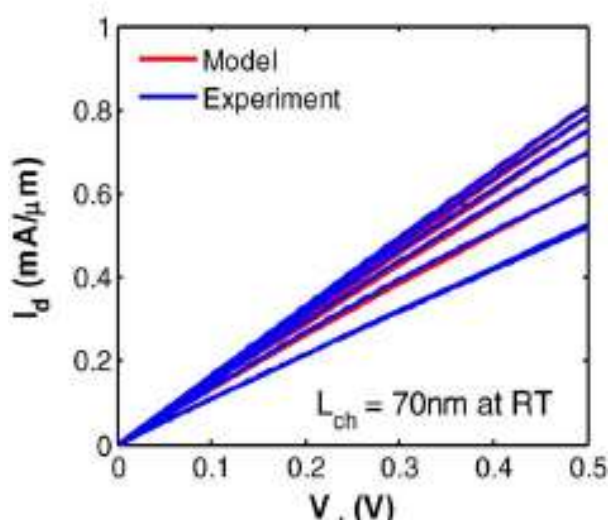


Figure 5.16 Experimental output characteristics and simulations for a 70 nm device at room temperature. Back-gate voltage V_g is swept 25 V from the Dirac point with a step of 5 V. [125]

また、図 5.15 の傾きからシート電気伝導率を求めた。それぞれの温度におけるゲート電圧に対するシート電気伝導率を図 5.17 に示す。その結果各温度で-40V から 40V ヘシート電気伝導率は単調に減少した。試料 A においては、シート電気伝導率が極小となる電荷中性点が観測されなかった。本来のグラフェンであれば、ゲート電圧が 0V のときシート電気伝導

率が極小値をもち、つまり抵抗率は極大値をとる（図 5.18）[28]。このようなアンバイポーラリティ特性はグラフェンの電子輸送の特徴の 1 つとして挙げられる。この結果と比較すると、電荷中性点であるディラック点が 50V 以上正電圧側にシフトしていることが予測される。さらに、温度の上昇とともにシート電気伝導率は増加する傾向が現れた。

また、作製したグラフェン FET の周辺を AFM により観察すると図 5.19 のように観察され、電極および基板において多数の白い粒状の物体が観察された。図 5.19(a)では電極周辺を観察した結果であり、この領域を広く観察するために図 5.19(b)のように図 5.19(a)と連続した領域を観察した。これらの結果から、1 μm 程度の白い物体および 100nm-300nm 程度の細かな白い水玉のような物体が観察された。図 5.19(a),(b)付近を高倍率にして観察した結果が図 5.19(c)であり、細かい白い物体は円形であるが、1 μm 程度の白い物体は円形ではなかった。この高倍率に観察した画像か、この細かな白い物体の数密度は 20 μm^{-2} 程度であった。さらに、SiO₂/Si 基板上の FET が作製されていない領域についても観察した（図 5.19(d)）。基板上においても 100nm-300nm 程度の細かい水玉が観察され、そのほかに 500nm 程度の白い物体も観察された。このように、作製したグラフェン FET の周辺には、観察されたような物体が付着していた。これらの物体は、大気中の水分もしくは FET を作製するプロセスにおける有機物等の残留物等、主にレジストであると考えられる。作製したグラフェン FET の周辺ではこのような不純物が多く存在しており、グラフェンにもこのような不純物が付着している可能性が高い。

これらの結果について、電荷中性点のシフトと不純物の影響に対する結果が図 5.20 のように報告されている[25]。これは、アニーリングをした前後における表面の AFM 観察と電気伝導度のゲート電圧依存性を観測した結果である。アニーリング前では図 5.20(a)のように表面に白い点状の物体が数密度 260 μm^{-2} 程度で観測され、電気伝導度にも電荷中性点は現れていない（図 5.20(c)）。しかし、アニーリングを行い図 5.20(b)のように表面を清浄にすると、白い点状の物体の数密度は 53 μm^{-2} 程度となりアニーリング前の 5 分の 1 程度まで減少した。さらに、図 5.20(c)のように電荷中性点が現れ、本来のグラフェンがもつアンバイポーラリティが観測されるようになっている。

したがって、作製したグラフェン FET においても、不純物の影響により電荷中性点が正電圧側へ 50V 以上シフトしたと考えられる。図 5.19(c)から得られた不純物の数密度は、20 μm^{-2} 程度であり過去の報告のアニーリング後よりも小さい値であったが、本研究では 50V 以上のシフトが観測された。この理由について 2 つの可能性があると考えている。1 つは不純物の種類が過去報告とは異なっていること。もう一つは、過去の報告で観察されている不純物は 30-50nm 程度のサイズであった。一方、本研究で観察した不純物は 100nm-300nm 程度であった。このサイズの違いから、本研究では過去の報告よりも 100 倍広い範囲を観察しており、過去の報告における細かいものは観察されていない可能性がある。

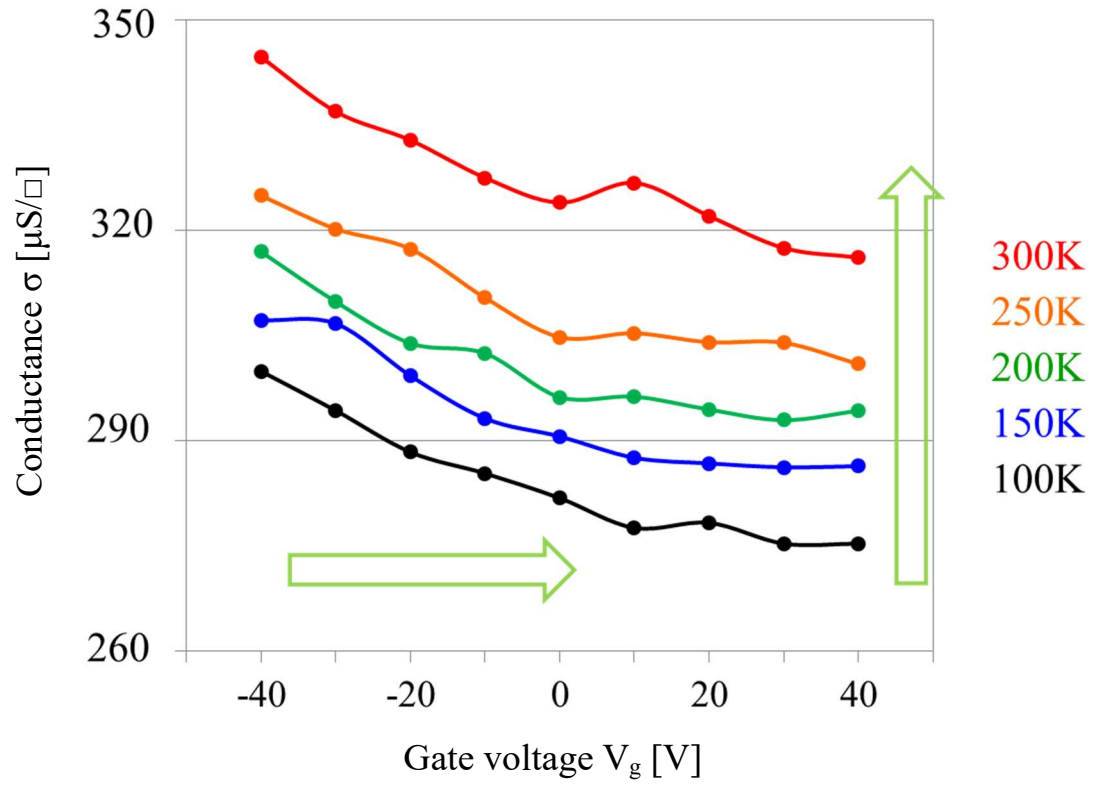


Figure 5.17 Gradients of transport characteristics from -40 V to 40 V at 100 K, 150 K, 200 K, 250 K and 300 K

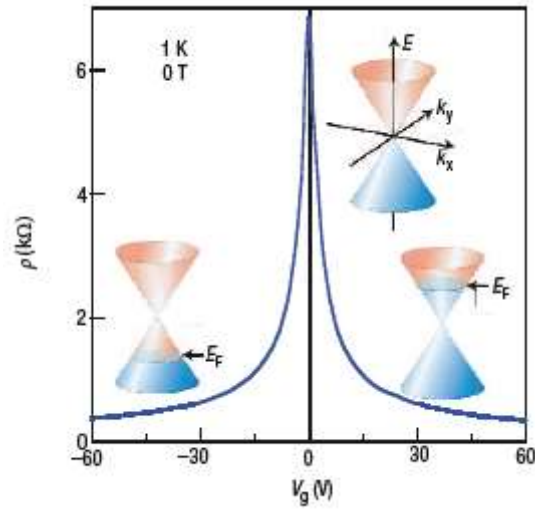


Figure 5.18 Ambipolar electric field effect in single-layer graphene [28].

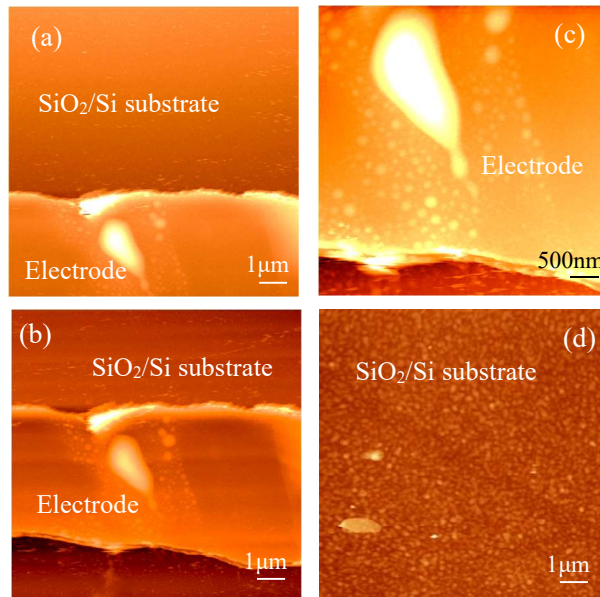


Figure 5.19 AFM images: (a) electrode and substrate, (b) Shift the position of (a), (c) High magnification of (a), (d) SiO₂/Si substrate with graphene FET

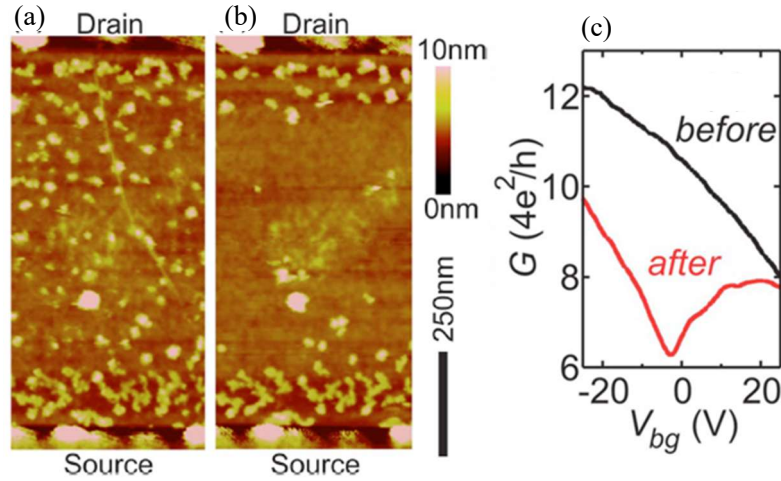


Figure 5.20 AFM images (a) before and (b) after annealing. (c) Conductance G as a function of backgate bias V_{bg} before and after the annealing [25].

さらに、2つ目のデバイス FET(b) である図 5.13(b)の電気特性を測定した。これは図 5.14 に示したように、FET (a)よりも層数の小さい部分を含んだものである。まず出力特性 I_d - V_d 特性を図 5.21 に示す。その結果は各温度でゲート電圧を-40V から 40V においてドレイン電圧に対して I_d は線形に変化した。デバイス(a)の場合 (図 5.15) と同様の結果となり、通常の MOSFET のような飽和領域は観測されなかった。

また、図 5.21 の傾きからシート電気伝導率を求めた。まず室温におけるゲート電圧に対するシート電気伝導率を図 5.22 に示す。その結果、-40V から 40V へシート電気伝導率は減少した後増加した。-40V から 0V までの傾き $\Delta(\sigma/V_g)$ は、-0.15 であり、0V から 40V までの傾き $\Delta(\sigma/V_g)$ は 0.15 であった。このように極小値をもつ特性は、図 5.18 に示した本来の単層グラフェンがもつアンバイポラリティが現れたものであり、このような特性 SiO_2/Si 基板上において室温および磁場がゼロの条件でも現れることが過去の報告で図 5.23 のように示されている [126]。さらに、ゲート電圧に対する電気伝導率の増加量は、室温および SiO_2/Si 基板上では、図 5.23 のようにゲート電圧に対してほぼ線形となることが報告されており、本研究で得られた結果との一致していることからグラフェンの特性を反映したものと考え

ている。ちなみに、20 nm 程度の幅のグラフェンナノリボンを 15 K 以下にすると電気伝導率はゲート電圧に対して桁で変化することが報告されている[127]。

また、極小点である電荷中性点は+2V シフトしていた。電荷中性点におけるシート電気伝導率は 113 $\mu\text{S}/\square$ であり、この値は単層グラフェンの最小コンダクタンス $\sigma = 2e^2/h = 77.8 \mu\text{S}$ (= 12.8 k Ω) [128] と大きく変わらない値であった。また、フェルミ準位の電子の平均自由工程が平均原子間距離より小さくなることはないという最小伝導度の判定基準であるヨッフエ・レーゲル条件 $\sigma_{2D} = e^2/2\pi h = 38.7 \mu\text{S}$ (= 25.8 k Ω) との比較においても、大きく変わらなかった。また FET(a) の 300 K の最小伝導度と比較した。FET (a) ではアンバイポラリティは観測されなかったが最小となる+40 V のときの値と比較してみると、その値は FET(b) のほうが小さく、FET(a) の 1/3 程度の電気伝導率であった。この電気伝導率の違いについて、今回対象としたグラフェンの構造と対応させて考えた。FET (a) ではグラフェンの面積のうち 7 割程度が 10 層以上の層数をもつ。一方 FET(b) においては 2-4 層のグラフェンが 7 割程度の面積を占めている。平均的に層数が FET(b) の方が 1/3 程度となっているため、電気伝導率も 1/3 となっていることが推測された。

さらに、各温度におけるシート電気伝導率を求めた。その結果を図 5.24 に示す。各温度においてアンバイポラリティが観測され、電荷中性点は温度の増加とともに正電圧から 0 V へシフトした(図 5.25)。本研究の FET(b) におけるシフト量の平均は 4.3 V であり、このシフト量は図 5.17 の 50 V 以上のシフトよりも小さかった。電荷中性点のシフトが FET (a) よりも減少した原因としては、FET (a) よりも不純物が少ないことが挙げられる。FET (a) の場合にと大気中の水分量には大きな差はないので、主にレジストの残留物が不純物として影響していると推測される。

また、FET(b) における各温度における電荷中性点のシフトに注目した。図 5.25 に示すように電荷中性点は、温度の増加とともに正電圧から 0 V 側へシフトした。特に 200 K から急に負電圧側へシフトした。図 5.26 は最小電気伝導率を与えるゲート電圧の温度依存性を示した過去の報告である[126]。200 K よりも高温で大きく変化していることが観測されており、このような傾向がほぼすべての試料で観測されたことが述べられている。最小電気伝導率を与えるゲート電圧は、グラフェンにある荷電不純物などによるキャリアを中和するために必要なゲート電圧である。例えば、グラフェン状にカリウムなどのドナーが吸着した場合、グラフェンは n 型にドーピングされる。それを中和するために、バックゲートによってホールを注入するため、図 5.27 のように最小電気伝導率を与えるゲート電圧は負電圧側へシフトする[129]。

200 K 付近で急に負電圧側へシフトした原因について、基板の中の荷電不純物が増加した、あるいは基板表面上の付着物が増加（もしくは減少）したとは考えにくいことを踏まえると、これは 100 K から徐々に温度を上げていく際に、200 K 付近になると低温実験装置の壁面から吸着していた分子が蒸発した可能性と考えられる。グラフェン面からのガスの蒸発

および他から蒸発したガス分子グラフェン状に付着することで荷電不純物の量が増加し電気伝導性にも影響を与えたものと考えた。

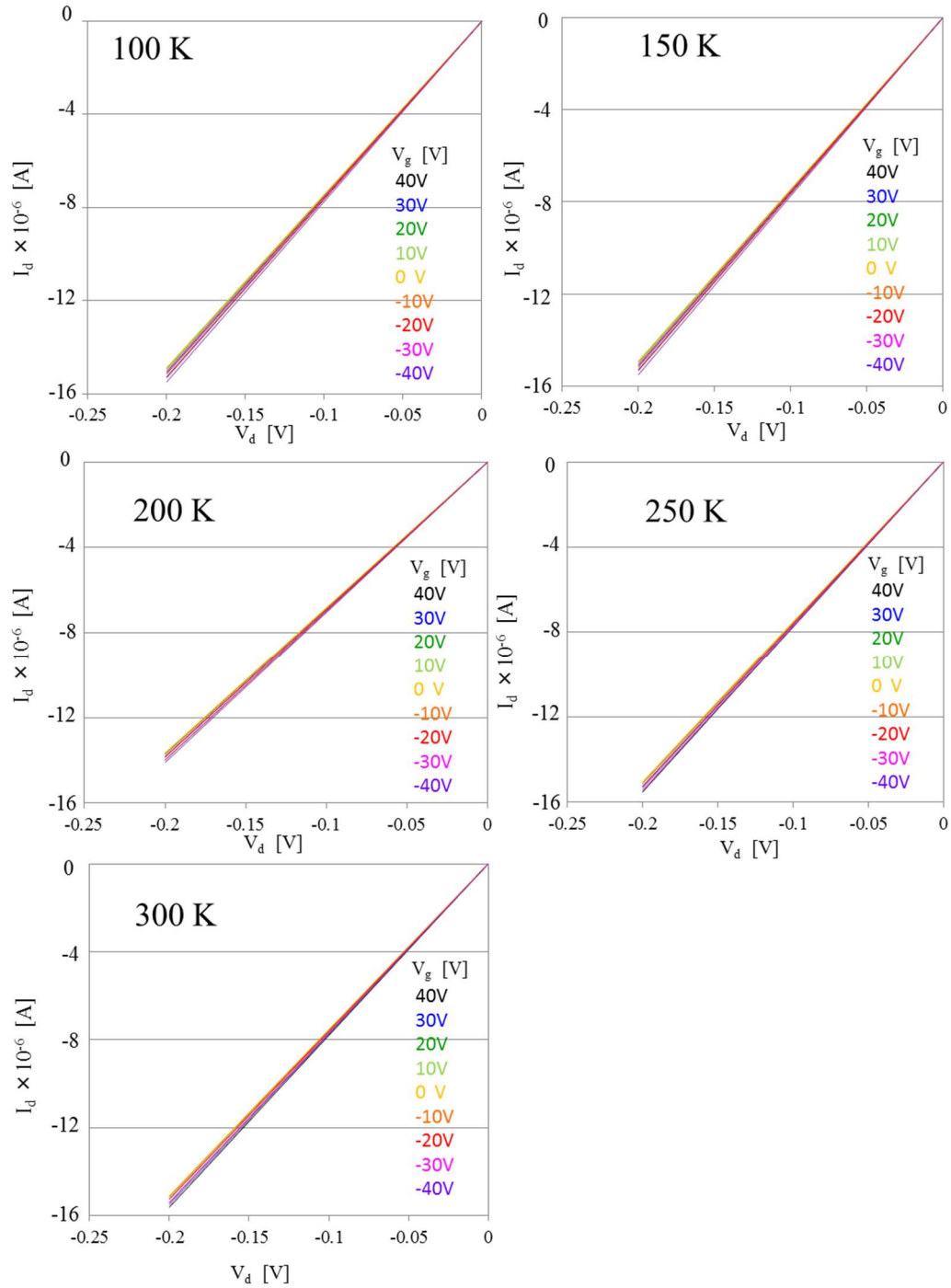


Figure 5.21 Transport characteristics from -40 V to 40 V at 100 K, 150 K, 200 K, 250 K and 300 K

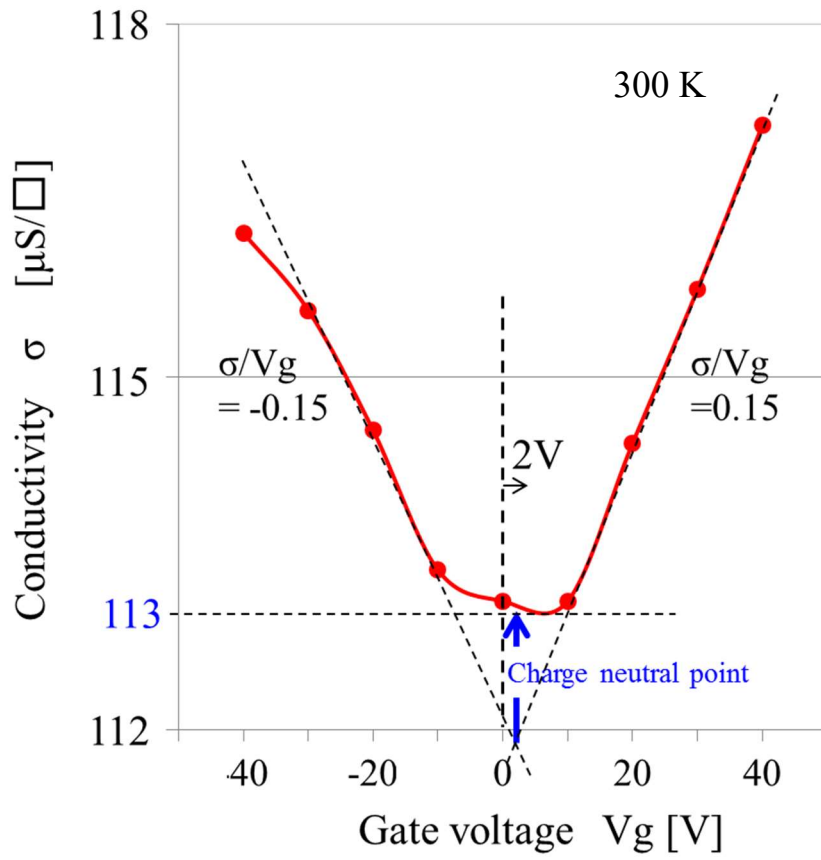


Figure 5.22 Gate voltage dependence of sheet conductivity from -40 V to 40 V at 300 K

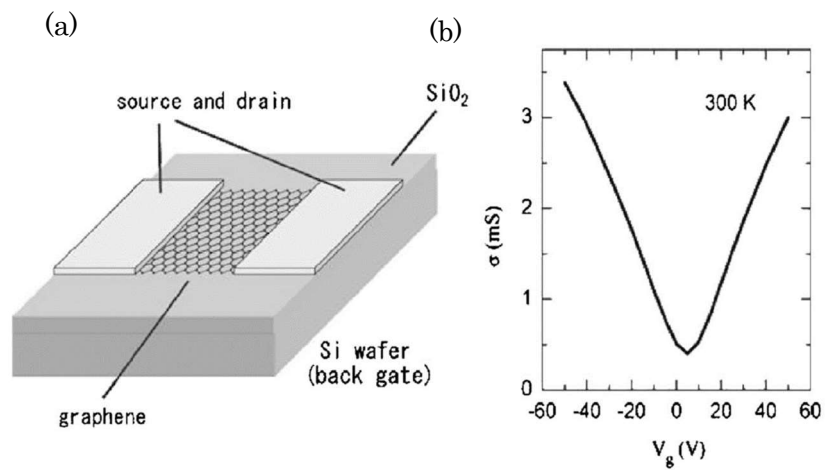


Figure 5.23 (a) Typical device structure (b) Gate voltage dependence of conductance at 300 K and zero magnetic field [126]

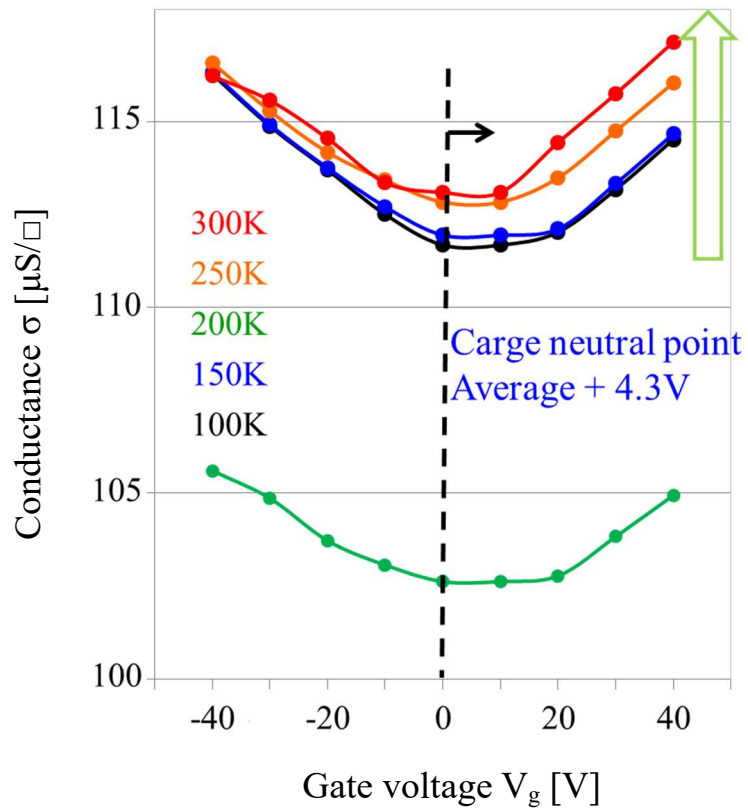


Figure 5.24 Gate voltage dependence of sheet conductivity from -40 V to 40 V at 100 K, 150 K, 200 K, 250 K and 300 K

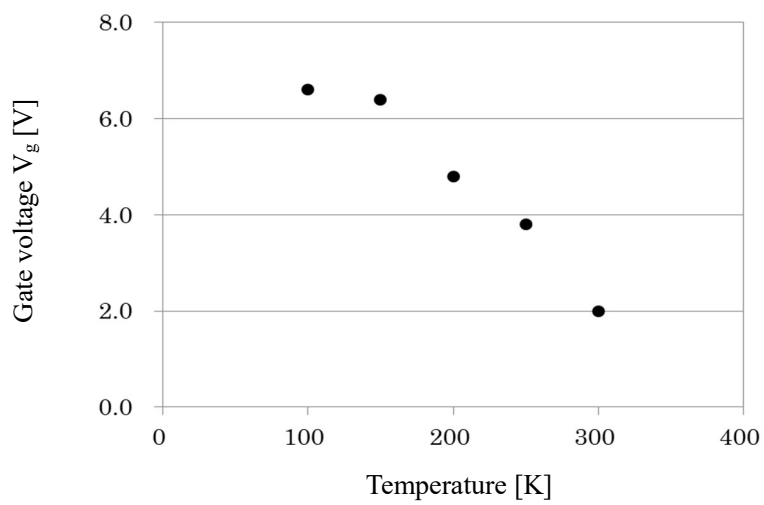


Figure 5.25 Shift of charge neutral point

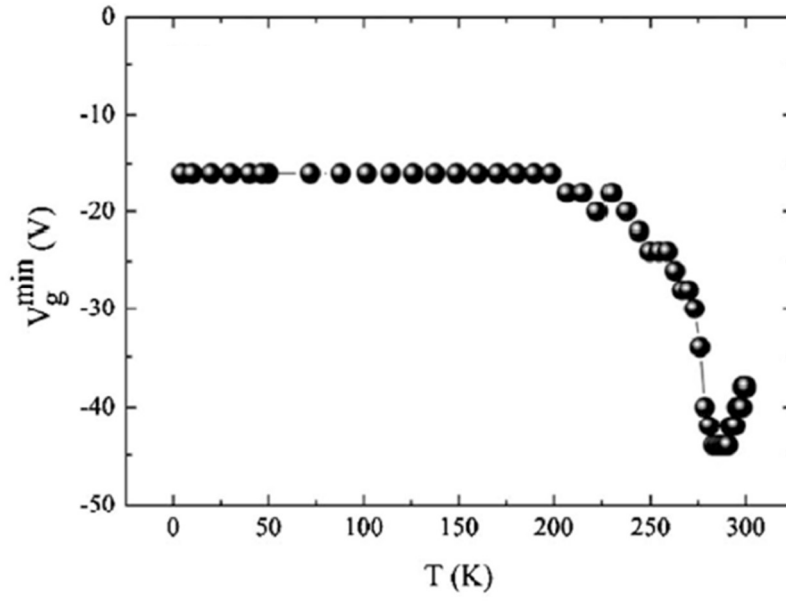


Figure 5.26 Temperature dependence of the charge neutrality [126]

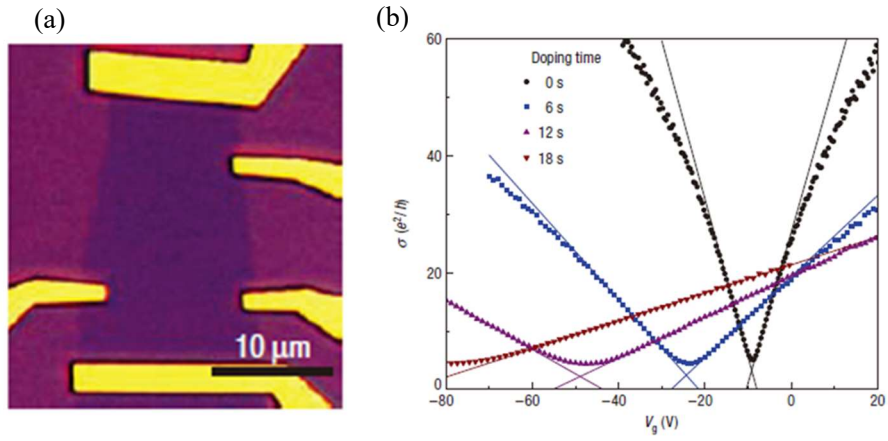


Figure 5.26 (a) Optical micrograph of the device, (b) The conductivity (σ) versus gate voltage (V_g) curves for the pristine sample and three different doping concentrations taken at 20 K in UHV[129].

このような FET(a)と(b)について、シート抵抗率の温度依存性を求めた。図 5.23 および図 5.24 に示す。この結果、2つの FET ともに、温度の増加にともないシート抵抗率が減少した。数層グラフェンは通常金属的であるはずであるが、作製したデバイスは2つとも非金属的であった。

今回の電気伝導について、不純物の多い FET であったことを考慮して還元グラフェンに対する電気伝導特性を調べた過去の報告[103]を参考にした。図 5.29(a)に示した 1 層と 2 層で構成された酸化グラフェンに対して、このグラフェンを還元した場合の電気伝導度と温度の特性が図 5.29(b)のように得られている。この温度特性は $(1/T)^{1/3}$ に比例しており、2次元の広域ホッピング(Variable Range Hopping : VRH)であると述べられている。

2次元系の広域ホッピングでは、式(5.1)になることが分かっている。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)^{1/3} \quad (5.1)$$

この式により $\ln \sigma$ と $(1/T)^{1/3}$ は1次の関数になるはずである。図 5.30 にゲート電圧 0 V のときの FET(a)の結果を示す。得られたプロットから、100 K から 200 K まで、250 K から 300 K までの2つに分けてフィッティングを行った。2つに分けた温度領域において線形のフィッティングを行い、その結果 σ_0 および ΔE は表 5.3 に示す値となった。

Table 5.3 σ_0 and ΔE obtained by 2D VRH for graphene FET (a)

T [K]	σ_0 [$\mu\text{S}/\square$]	ΔE [meV]
100K-200K	360	0.12
250K-300K	860	24

また、2つ目の FET(b)では、200 K のみ他の 4 点と大きく異なったため 200K を除いた結果から解析を行うことにした。2次元の VRH のフィッティングの結果を図 5.31 に示す。FET(a)と同様に、100 K から 200 K まで、250 K から 300 K までの2つの温度領域にわけて σ_0 および ΔE を求めた。その結果を表 5.4 に示す。

Table 5.4 σ_0 and ΔE obtained by 2D VRH for graphene FET (b)

T [K]	σ_0 [$\mu\text{S}/\square$]	ΔE [meV]
100K-200K	110	5.9×10^{-5}
250K-300K	120	1.3×10^{-3}

今回作製したデバイスでは先に示したように、不純物の存在が認められるため、不純物により形成される局在準位間での広域ホッピングが起こることが可能性として挙げられる。

さらに、得られた活性化エネルギー ΔE と対応する温度について、過去の報告と比較し値の妥当性を検討した。過去の報告についてのまとめを表 5.5 に示す。

Table 5.5 ΔE and T_0 of graphene VRH shown by previous reports

Condition	ΔE [meV]	T_0 [K]
Hydrogenated, $V_g = 0$ V, [130]	24	284
Hydrogenated, $V_g = 0$ V, [131]	24	280
Hydrogenated, $V_g = 3$ V, [131]	16	187
Hydrogenated, $V_g = 9$ V, [131]	9.2	107
Fluorinated, $V_g = 0$ V, [132]	39	450
Fluorinated, $V_g = 0$ V, [133]	23	270
Fluorinated, $n = 0.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [133]	11	130
Fluorinated, $n = 1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [133]	2.8	33
Fluorinated, $n = 2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ [133]	0.43	5
reduced GO monolayer [103]	8.6×10^{-8}	1×10^{-6}

過去の報告[126]では、20 μm サイズのグラフェンデバイスについて、図 5.32(a)に示すアンバイポラリティを観測している。そのグラフェンに対して水素を付加させた後にも、図 5.32(b)のようにアンバイポラリティが観測されている。しかしながら、電荷中性点は正電圧側にシフトしていた。このようなグラフェンと水素付加したグラフェンについて、温度の抵抗率依存性を図 5.33 のように観測している。水素付加したグラフェンは 5K から 300K まで、 $(1/T)^{1/3}$ でフィットした直線にのることが示されている。一方グラフェンの方は、 $(1/T)^{1/3}$ のフィットにはのらないことが示されている。

広域ホッピングが観測された原因は明確にすることは困難であったが、過去の報告と比較することにより、本研究と同様の 100 K から 300 K でも広域ホッピングが起こる可能性があることは予想される。しかしながら、本研究の場合 $(1/T)^{1/3}$ でフィットすると、200K 以上においては傾きが異なっていた。これは図 5.26 で示したように低温実験装置からのガス分子の吸着により電気伝導性が変化したものと考えられる。

表 5.5 に示した過去の報告における ΔE について、全て同じ条件で比較したわけではないが、今回得られた値との比較を行った。還元グラフェンを除くと、得られた値は 0.43 から 39 meV 程度であった。2 オーダ程度のバラつきがあると考え、FET(a)における ΔE は広域ホッピングとして妥当な値であると言える。過去の報告からも水素やフッ素を付加した

ピュアではないグラフェンに近い値が FET(a)では得られた。

また、今回の解析で参考にした還元グラフェンの ΔE は表 5.5 に示したとおり、 8.6×10^{-8} meV という値であった。 ΔE が他の値よりも小さく、より金属的であった。このグラフェンは酸化グラフェンを還元したピュアなグラフェンに近い場合であると考えられる。FET(b)は、この還元グラフェンに近い値を示すことが分かった。FET(a)の $\Delta E = 0.12$ meV は、表 5.5 における 0.43 meV と最も近い値を示し、そのときの T_0 は 5 K であった。さらに FET(b)の $\Delta E = 5.9 \times 10^{-5}$ meV は、還元グラフェンにおける 8.6×10^{-8} meV と最も近い値を示し、そのときの T_0 は 1×10^{-6} K であった。したがって、低温側 100 K から 200 K を広域ホッピングと考えている。また 250 K 以上の結果については現状分からなかった。

さらに、FET(a)はピュアなグラフェンではなく不純物等で汚れていた可能性が挙げられる。また、FET(b)の方がより金属的であり清浄なピュアなグラフェンに近いものであったことが推測される。これは、アンバイポーラリティが観測されたこととも矛盾のないものと考えられる。

さらに、求められた ΔE を用いて局在長を見積もった。局在長を ξ とすると 2 次元の広域ホッピングにおける場合、 $\xi = \sqrt{\frac{3^3}{\pi g(\epsilon) \Delta E}}$ で与えられている。状態密度 $g(\epsilon) = \frac{2|E|}{\pi \hbar^2 v_F^2}$ の値を $|E| = 0.1$ eV, 1 eV, 10 eV のように桁で変化した場合において計算した。また v_F は 10^6 m/s を用いた。FET(a)では $\Delta E = 0.12$ meV, FET(b)では $\Delta E = 5.9 \times 10^{-5}$ meV であったのでこの値を用いて局在長 ξ を求めた結果を表 5.6 に示す。

Table 5.6 ξ of FET(a) and FET(b)

E [eV]	$g(\epsilon)$ [eV $^{-1}$ m $^{-2}$]	ξ of FET (a) [nm] ($\Delta E = 0.12$ meV)	ξ of FET (b) [nm] ($\Delta E = 5.9 \times 10^{-5}$ meV)
0.1	1.5×10^{17}	690	31000
1	1.5×10^{18}	220	9900
10	1.5×10^{19}	69	3100

図 5.19 に示したとおり本研究のデバイスでは不純物が多かった。そのため荷電不純物などに散乱が起きていると考えられるため、拡散的な伝導であったと考えられる。FET を作製したサンプルのサイズが概ね 10 μ m 程度であるので、局在長は 10 μ m 以下であると予測される。よって、FET(b)の 0.1 eV や 1 eV のときの値についての妥当性は低い。FET(a)と(b)を比較して、同じ状態密度であった場合、 ΔE が小さい方が局在長が 100 倍程度大きくなり、より金属的な状態であると考えられる。図 5.19 で得られた不純物の間隔が 150 nm 程度であったため、これらの不純物による局在が形成されていたとすると、FET(a)の $E = 1$ eV での値が他の値よりも比較的近いものとなった。

今回観測された広域ホッピングは、グラフェンが形成するエネルギーバンドにおいて局在した準位間を空間的にホッピングする伝導機構であることが予測される。

ここまでゲート電圧が 0 V のときの値について考察を行ったが、-40 V から 40 V までの各ゲート電圧に対する ΔE および σ_0 の値も求めたので、それぞれ図 5.34 と図 5.35 に示す。図 5.34 において、各ゲート電圧において FET(a)よりも FET(b)のほうが 10^{-4} 程度小さかった。それぞれの FET において、-10 V から 10 V の間は他のゲート電圧のときの ΔE の値よりも変化が大きかったが、その原因については分かっていない。また、図 3.35 より、各ゲート電圧のときの σ_0 の値は FET(a)および FET(b)ともに、ゲート電圧を変化させてもほぼ一定値であった。FET(a)と FET(b)を比較すると、FET(b)の方が小さかった。よって、FET(b)の方が FET(a)よりもホッピングしやすいが、しかし σ_0 の値も FET(b)の方が 2.5 倍程小さく電気伝導性が低いことが分かった。

最後にソースドレイン間のリーク電流を図 5.36 に示した。リーク電流の値は 10^{-13} A のオーダーであり、グラフェン FET の電流値 10^{-6} A オーダーと比較すると無視できる程度に小さかった。よって、今回作製したグラフェン FET は、性能は低いのであるが FET として動作していることは確認できた。

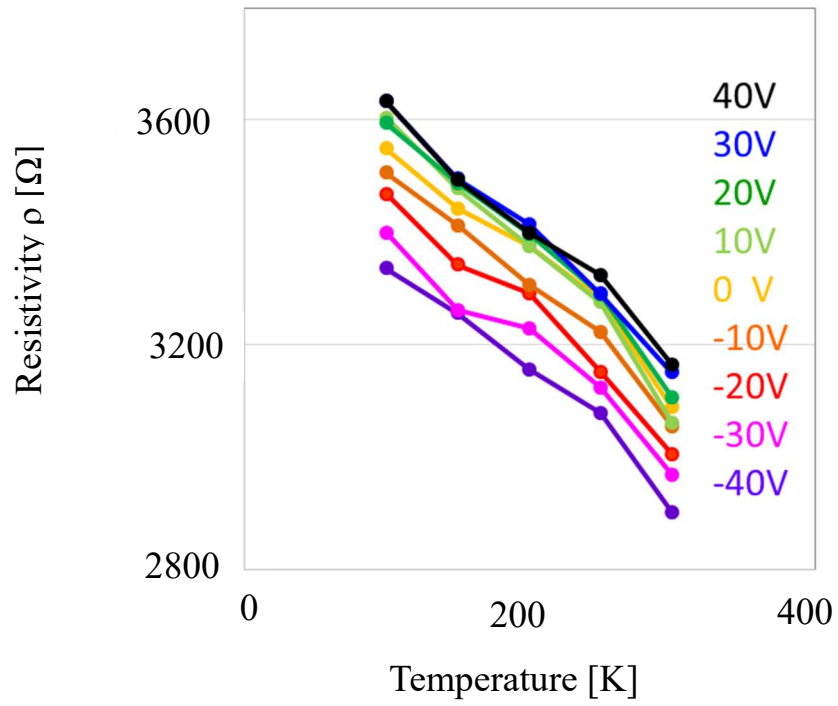


Figure 5.27 Temperature dependence of resistivity for graphene FET (a)

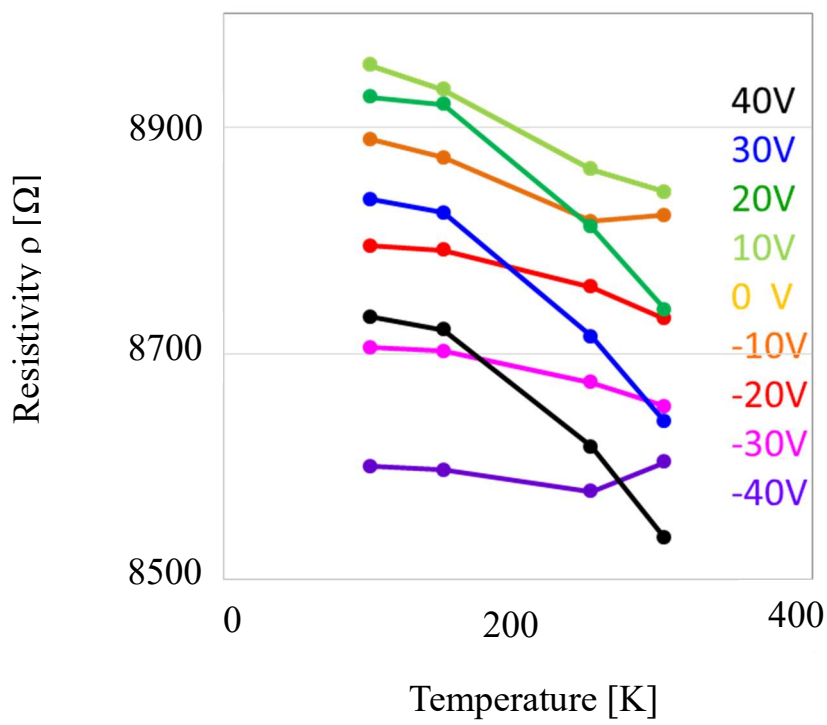


Figure 5.28 Temperature dependence of resistivity for graphene FET (b)

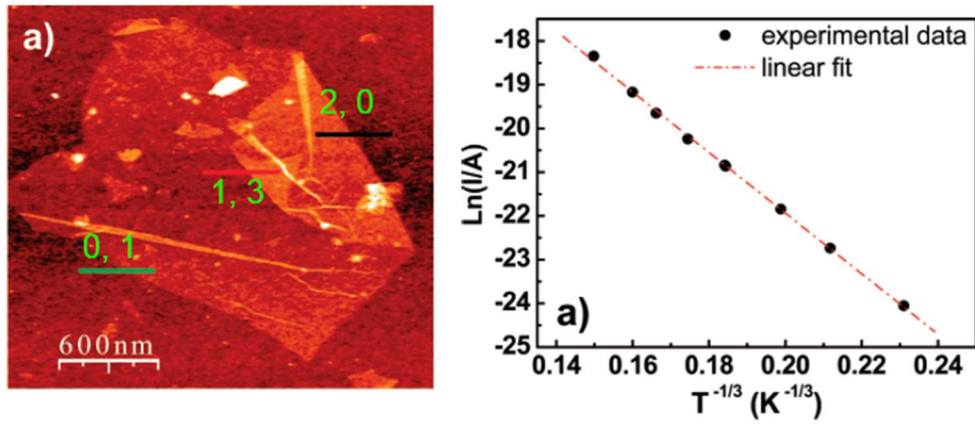


Figure 5.29 (a) AFM image of a GO monolayer deposited on a SiO₂ substrate, showing a back-folded edge. (b) Semilogarithmic plot of current I versus $T^{-1/3}$ of a fully reduced GO monolayer ($V_{\text{bias}} = 0.2 \text{ V}$) [103].

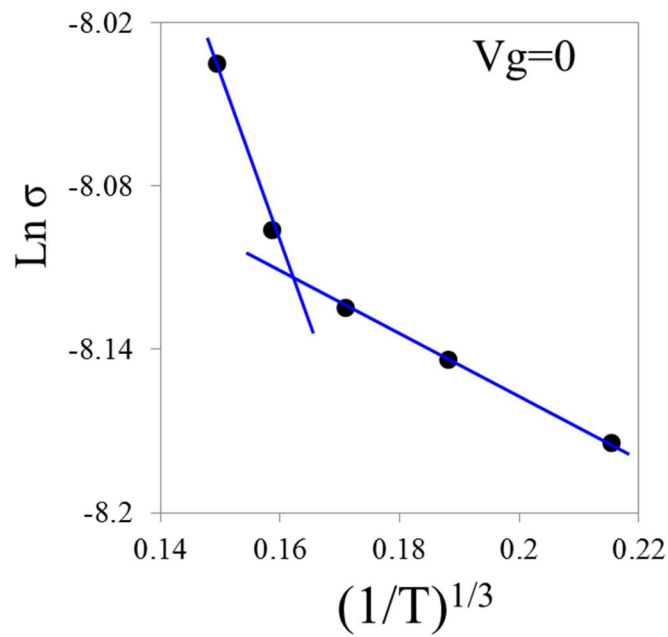


Figure 5.30 Variable range hopping for 2-dimension of graphene FET (a)

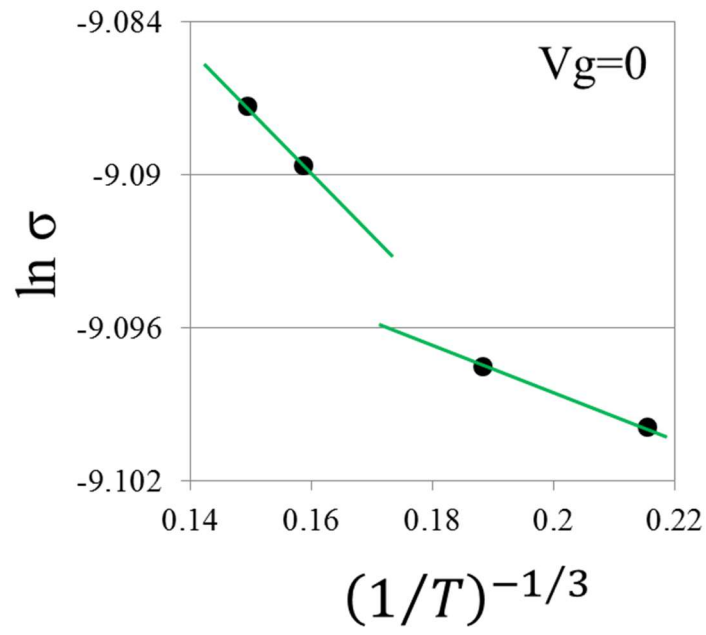


Figure 5.31 Variable range hopping for 2-dimension for graphene FET (b) without 200K

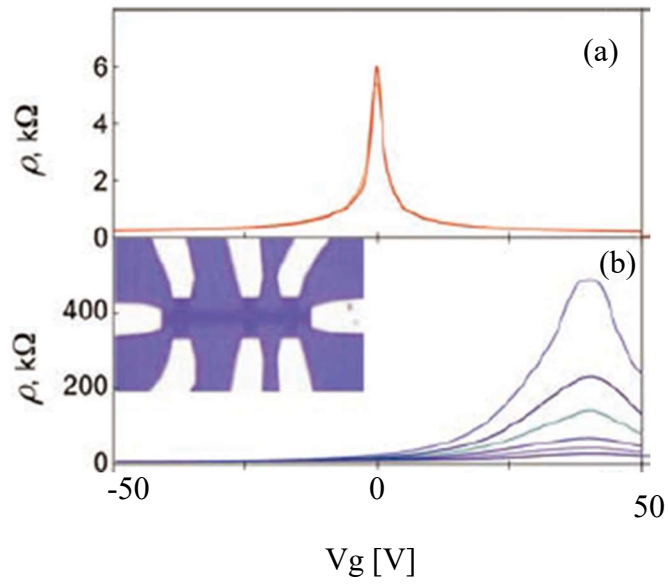


Figure 5.32 Gate voltage dependence of resistivity for pristine graphene (a) and hydrogenated graphene (b) [130]

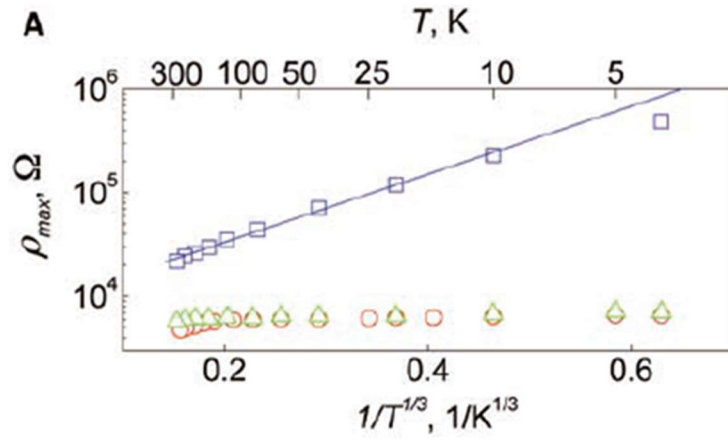


Figure 5.33 $(1/T)^{1/3}$ dependence of resistivity for pristine graphene (red circles) and hydrogenated graphene (blue squares) [130]

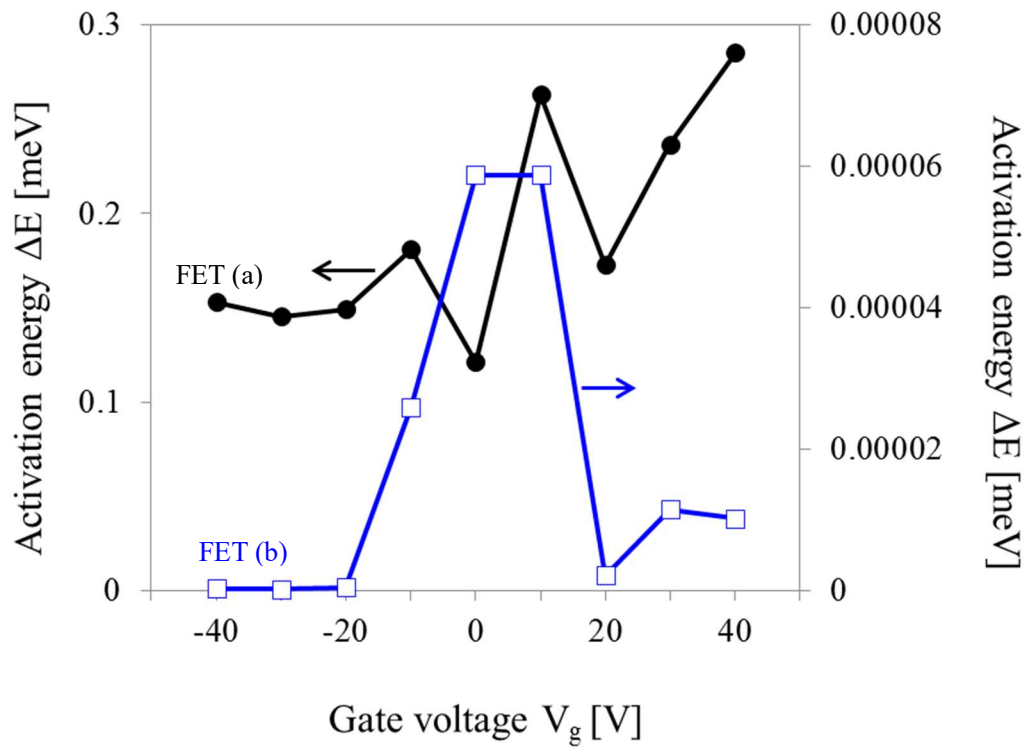


Figure 5.34 Activation energy ΔE as a function of gate voltage on FET (a) and FET (b)

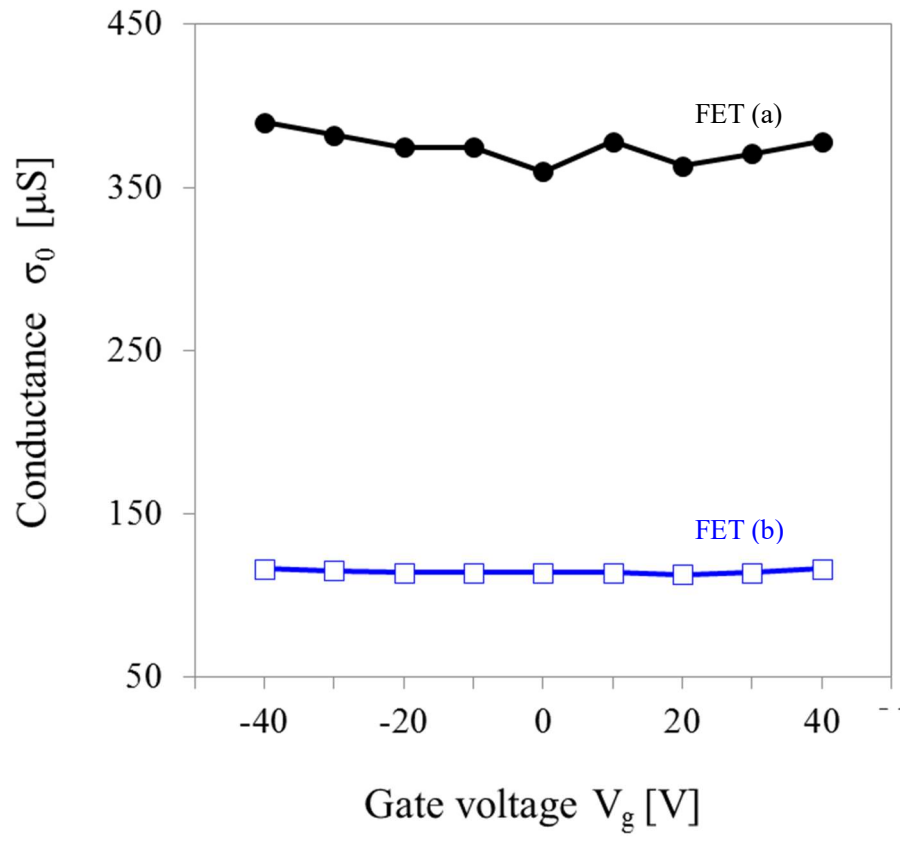


Figure 5.35 Conductance σ_0 as a function of gate voltage on FET (a) and FET (b)

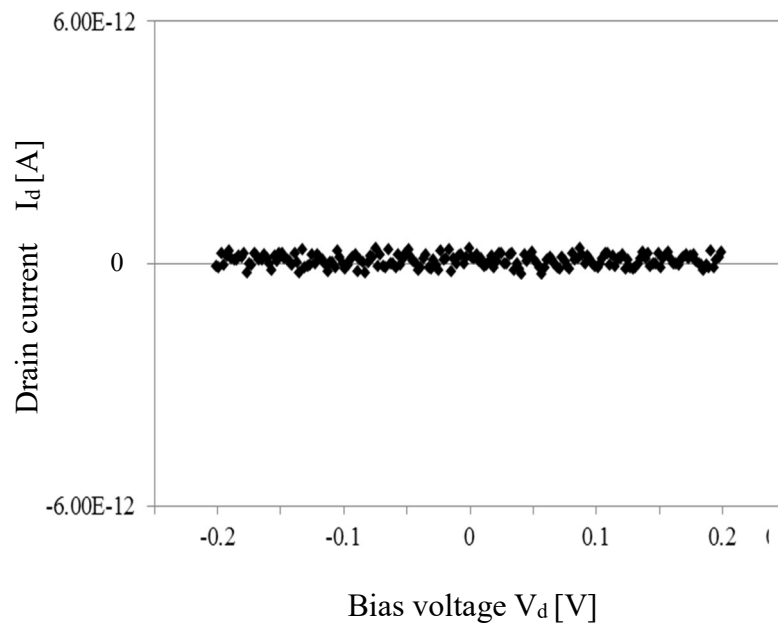


Figure 5.36 Leak current between source and drain electrodes

6 章 結論

本研究では、液滴法により作製したグラフェン製 FET についてチャンネルにおけるグラフェンの形状評価および電気伝導を評価した。

まずチャンネルを構成するグラフェンの形状評価について、グラフェン溶液を用いた液滴法により HOPG 基板上に作製された堆積物のサイズ・形状・数密度を観察した。その液滴は、大気中および室温において、ごく短時間のうちに蒸発し、堆積物によってコーヒーリング状のシミを形成した。液滴のエッジ部分において堆積物は集積するが、液滴の内部においては、その堆積物は集積することなくエッジと比べて数密度は低くなり基板上で均一に分布した。基板全体を単層グラフェンで覆うのに十分な量の液滴（1 滴）を基板上に滴下し、リング状に形成されたエリアの内部の堆積物について、レーザ光学顕微鏡、SEM、AFM を駆使することにより明らかにした。

レーザ光学顕微鏡および SEM により観察された堆積物はブロック状グラフェンであった。ラマン分光による測定によって、そのブロック状グラフェンはグラフェン薄膜が 3 次元的に凝集しているものであることが分かった。また、AFM によりシート状グラフェンが観察された。大部分のシート状グラフェンは折り畳み構造および積層構造をもつという特徴が明らかになった。何も処理をしていない溶液を滴下した場合、シート状グラフェンの数密度は、ブロック状グラフェンよりも 50 倍程度小さかった。このようにシート状グラフェンの数密度が小さいのは、ブロック状グラフェンはグラフェン薄膜が溶液中において凝集して形成されていることに起因した。

また、溶液に超音波を照射することによって、ブロック状グラフェンは小片へと分解した。サイズが大きく溶液中に溶けない凝集体の小片化により、最初 200 nm 以上の幅をもったブロック状グラフェンは明らかに増加した。しかしながら、さらに超音波を照射することによって、ブロック状グラフェンの小片化は進行した。また、シート状グラフェンの数密度は、超音波を照射することによって約 10 倍増加した。超音波を 120 分間照射した場合、それぞれグラフェンの数密度の比（シート状グラフェン/ブロック状グラフェン）は 1/10 程度であった。

さらに、遠心分離を行うことによって、高さ 25 nm 以上のブロック状グラフェンを除去された。その結果、より小さなブロック状グラフェンは依然として存在したが、数密度としては 20%減少させることができた。

また、液滴法で作製されたブロック状グラフェンの溶液中における遠心力による沈降の性質を求めた。また、ブロック状グラフェンのように、複雑な形状をもつ粒子の評価の方法について理解した。

ここまでの結果により、チャンネルを構成するグラフェンの形状および基板上における数密度から空間的な分布を明らかにしたので、チャンネルにおける電気伝導について評価した。

チャンネルにおいては、液滴法により作製された無数のグラフェンが存在していて、それらのグラフェンはさまざまな層数のブロック状およびシート状のものが含まれている。そのため、このチャンネルは部分的に層数の異なる数層グラフェンにより構成されていることが予想される。この部分的に層数の数層グラフェンを、機械剥離法で作製することにより再現し、電界効果トランジスタを作製し電気伝導特性を測定した。2 つの FET(a)および(b)について電気特性評価を行った。

その結果、2 つの FET とともに I_d - V_d 特性は線形になりゲート変調されていることを確認した。また、それらの電気伝導率のゲート電圧依存性を検証し、FET(a)はアンバイポラリティ特性が観察されなかったが、FET(b)ではアンバイポラリティ特性が観察された。この特性の違いは、レジストの残留物による可能性が高いことを示し FET(b)の方が清浄であった可能性について議論した。

また、作製したそれぞれの FET では、ゲート電圧で変調される電気伝導率が過去に報告されているグラフェンデバイスよりも小さく、電気伝導特性が本来のグラフェンデバイスとは異なっている可能性があった。

そのため、電気伝導率の温度依存性を 100 K から 300 K の範囲で測定し、さらに詳しく電気伝導特性を測定した。その結果から抵抗率の温度依存性を解析し、温度の増大とともに抵抗率は減少した。これは、数層および多層グラフェンから予想される金属的なふるまいではなく、非金属的なふるまいであることを示している。これらの結果について、過去に還元グラフェンなどピュアなグラフェンではないものを使用した場合の電気伝導特性が 2 次元の広域ホッピングになると述べられている。本研究においてもレジストの残留物等の不純物が存在している可能性は十分に考えられたため、広域ホッピングでの電気伝導について検証した。その結果、活性化エネルギーは、FET(a)では $\Delta E = 0.12$ meV, FET(b)では $\Delta E = 5.9 \times 10^{-5}$ meV と求まった。これらの値を過去の報告と比較することにより低温側の 100 K から 200 K において広域ホッピングの可能性が観測された。これらの ΔE から局在長を計算した。 ΔE の小さい FET(b)では、同じ状態密度を想定した場合局在長は 100 倍程大きいことがわかった。これらの結果から、FET(b)のほうがより清浄なグラフェンに近く金属的であることが分かった。これは、FET(b)でアンバイポラリティが観測された結果とも一致するものであった。

また 200 K 以上ではガス分子の吸着などの影響から電気伝導の機構が変化する可能性が挙げられるが、その電気伝導の様式は不明であった。観測された広域ホッピングの原因としては、作製した FET 周辺の不純物により元の数層グラフェンに対するフェルミエネルギー付近で局在準位が形成され、その局在した準位間を空間的にホッピングするという伝導機構であることが推測された。

また、部分的に層数のことなるグラフェンについて電気伝導測定を行ったが、その構造と電気伝導の関係については明らかにすることができなかった。

参考文献

1. P. R. Wallace, The Band Theory of Graphite, Phys. Rev., 71 (1947) 622
2. S. Mizushima, Y. Fujibayashi and K. Shiki, Electric Resistivity and Hall Coefficient of Very Thin Graphite Crystal, J. Phys. Soc. Japan, 30 (1971) 299
3. T. Inoshita, K. Nakano and H. Kamimura, Electronic Structure of Potassium-Graphite Intercalation Compound C₈K, J. Phys. Soc. Japan, 43 (1977) 1237
4. S. E. Stein and R. L. Brown, π -Electron Properties of Large Condensed Polyaromatic Hydrocarbons, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 3721
5. K. Yoshizawa and K. Okahara, Molecular Orbital Study of Pyrolytic Carbons Based on Small Cluster Models, Carbon 32 (1994) 1517
6. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge, J. Phys. Soc. Jpn., 65 (1996) 1920
7. N. H. Shon and T. Ando, Quantum Transport in Two-Dimensional Graphite System, J. Phys. Soc. Jpn., 67 (1998) 2421
8. E.V. Castro et. al., Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 216802
9. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, PRL 97, 187401 (2006)
10. L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, and M. A. Pimenta, Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering, Phys. Rev. B 76, (2007) 201401

11. D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, and L. Wirtz, Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene, *Nano Lett.*, 7, (2007) 238-242.
12. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Phys Rep* 409 (2005) 47–99
13. I. Calizo, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers, *Nano Lett.*, 7, (2007) 2645-2649.
14. S. Reich and C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, (2004) 2271–2288
15. L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 88, (2006) 163106
16. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 1276–1291
17. R. J. Nemanich and S. A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B* 20, (1979) 392
18. C. Thomsen, S. Reich and J. Maultzsch, Resonant Raman spectroscopy of nanotubes, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 362, (2004) 2337–2359.
19. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, and P.C. Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, *Nano Lett.*, 6, (2006) 2667-2673.
20. C. Thomsen and S. Reich, Electronic transition energy E_{ii} for an isolated „n,m... single-wall carbon nanotube obtained by anti-Stokes/Stokes resonant Raman intensity ratio, *Phys. Rev. B*, 63, (2001) 241404

21. C. Thomsen and S. Reich, Double Resonant Raman Scattering in Graphite, *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 5214-5217
22. R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 027401
23. L. G. Cancado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Grueneis, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 035415
24. G. Bourianoff et. al., Nanoelectronics Research for Beyond CMOS Information Processing, *Proc IEEE* 98 (2010) 1986
25. J. Moser, et. al., Current-induced cleaning of graphene, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 163513
26. R. Murali, et. al., Breakdown current density of graphene nanoribbons, *Appl. Phys. Lett.* 94, (2009) 243114
27. K. S. Novoselov, et. al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306 (2004) 666
28. A. K. Geim, et. al., The rise of graphene, *Nature materials* 6 (2007) 183
29. V. Fal'ko, Quantum information on chicken wire, *Nature*, 3 (2007) 151
30. X. Du, et. al., Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature nanotech.*, 3 (2008) 491
31. C. R. Dean, et. al., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature nanotechnology* 5 (2010) 722
32. P. J. Zomer, et. al., A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride, *Appl. Phys. Lett.* 99, 232104 (2011)

33. E. McCann, Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene, *Phys. Rev. B* 74, (2006) 161403
34. F.Schwierz, Graphene transistors, *Nature technology* 5 (2010) 487
35. K. S. Kim, et. al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (2009) 706
36. Y.Iyechika, Application of Graphene to High-Speed Transistors: Expectations and Challenges, *Quariry Rev* 37 (2010) 76
37. X. Li, et. al., Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors, *Science* 319 (2008) 1229
38. P. Avouris, et. al., Carbon-based electronics, *Nature technology* 2 (2007) 605
39. C. Coletti, et. al., Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping, *Phys. Rev.B* 81(2010) 235401
40. H. Terrones, et. al., The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons, *Rep. Prog. Phys.* 75 (2012) 062501
41. Y. Zhang, et. al., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature*, 459 (2009) 821
42. X. Wang, et. al., Room-Temperature All-Semiconducting Sub-10-nm Graphene Nanoribbon Field-Effect Transistors, *Phys. Rev. Lett.*, 100, 206803 (2008)
43. K. Yan, et. al., Modulation-doped growth of mosaic graphene with single-crystalline p–n junctions for efficient photocurrent generation, *Nature comm.*, 2286 (2012) 1
44. S. J. Tans, et. al., Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 393 (1998) 49
45. R. Martel, et. al., Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 73, 2447 (1998)

46. H. Min, et. al., Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers, *Phys. Rev.B* 75,(2007)155115
47. J. B. Oostinga, et. al., Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices, *Nature materials*, 7 (2008) 151
48. S. R. Forrest, et. al., The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, 428 (2004) 911
49. H. Sirringhaus, et. al., High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits, *Science*, 290 (2000) 2123
50. Y. Sun, et. al., Gigahertz operation in flexible transistors on plastic substrates, *Appl. Phys. Lett.* 88, 183509 (2006)
51. M. C. Mcalpine, et. al., High-Performance Nanowire Electronics and Photonics and Nanoscale Patterning on Flexible Plastic Substrates, *PROCEEDINGS OF THE IEEE* 93 (2005) 1357
52. M. Singh, et. al., Inkjet Printing—Process and Its Applications, *Adv. Mater.* 2010, 22, 673
53. P. Peumans, et. al., Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small molecular-weight organic thin films, *Nature*, 425 (2003) 158
54. P. Servati, et. al., Functional Pixel Circuits for Elastic AMOLED Displays, *PROCEEDINGS OF THE IEEE* 93 (2005) 1257
55. T. Sekitani, et. al., Organic Nonvolatile Memory Transistors for Flexible Sensor Arrays, *Science* 326 (2009) 1516
56. J. E. Yoo, et. al., Directly patternable, highly conducting polymers for broad applications in organic electronics, *PNAS* 107 (2010) 5712
57. T. Shimoda, et. al., Solution-processed silicon films and transistors, *Nature* 440 (2006) 783
58. Y. Noh, et. al., Ink-jet printed ZnO nanowire field effect transistors, *Appl. Phys. Lett.* 91, 043109 (2007)

59. P. Beecher, et. al., Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors, *Journal of Applied Physics* 102, 043710 (2007)
60. G. Hsieh, et. al., High performance nanocomposite thin film transistors with bilayer carbon nanotubepolythiophene active channel by ink-jet printing, *Journal of Applied Physics* 106, 123706 (2009)
61. T. Takenobu, et. al., Ink-Jet Printing of Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Plastic Substrates, *Appl. Phys. Express* 2 (2009) 025005
62. H. Okimoto, et. al., Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing, *Adv. Mater.* 2010, 22, 3981
63. H. Okimoto, et. al., Ink-Jet Printing of a Single-Walled Carbon Nanotube Thin Film Transistor, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 06FF03
64. M. Ha, et. al., Printed, Sub-3V Digital Circuits on Plastic from Aqueous Carbon Nanotube Inks, *ACS nano*, 4 (2010) 4388
65. N. A. Luechinger, et. al., Graphene-stabilized copper nanoparticles as an air-stable substitute for silver and gold in low-cost ink-jet printable electronics, *Nanotechnology* 19 (2008) 445201
66. A. Varea, et. al., Electrospray as a suitable technique for manufacturing carbon-based devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 315301
67. F. Torrisi, et. al., Inkjet-Printed Graphene Electronics, *ACS nano*, 6 (2012) 2992
68. L. Zhang, et. al., Inkjet Printing High-Resolution, Large-Area Graphene Patterns by Coffee-Ring Lithography, *Adv. Mater.* 2012, 24, 436–440
69. J. Li, et. al., Efficient Inkjet Printing of Graphene, *Adv. Mater.* 2013, 25, 3985
70. D. S. Eom, et. al., Coffee-Ring Structure from Dried Graphene Derivative Solutions: A Facile One-Step Fabrication Route for All Graphene-Based Transistors, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 27081–27090

71. S. Lee, et. al., All Graphene-Based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates, *Nano Lett.* 2012, 12, 3472–3476
72. X. Huang, et. al., Graphene-Based Electrodes, *Adv. Mater.* 2012, 24, 5979–6004
73. V.Strong, et. al., Patterning and Electronic Tuning of Laser Scribed Graphene for Flexible All-Carbon Devices, *ACS nano* 6 (2012) 1395
74. W. S. Lim, et. al., Atomic layer etching of graphene for full graphene device fabrication, *Carbon* 50 (2012) 429
75. S. Cheng, et. al., All Carbon-Based Photodetectors: An eminent integration of graphite quantum dots and two dimensional graphene, *Sci. Rep* 3: 2694
76. M. J. Powell, The Physics of Amorphous-Silicon Thin-Film Transistors *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 36 (1989) 2753
77. A. Nathan, et. al., Amorphous Silicon Thin Film Transistor Circuit Integration for Organic LED Displays on Glass and Plastic *IEEE JOURNAL OF SOLID-STATE CIRCUITS*, 39 (2004) 1477
78. A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects, *Science* 324 (2009) 1530
79. A K Geim, Graphene prehistory, *Phys. Scr.* T146 (2012) 014003
80. J. Martin, et. al., Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor, *Nature Physics* 4 (2008) 144
81. K. S. Novoselov, et. al., Two-dimensional atomic crystals, *PNAS* 102 (2005) 10451
82. Z. H. Ni, et. al., Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy, *Nano Lett.*, 7 (2007) 2758
83. G. Hlawacek, et. al., Imaging ultra thin layers with helium ion microscopy: Utilizing the channeling contrast mechanism, *J. Nanotechnol.* 2012, 3, 507–512.

84. H. S. Song, et. al., Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition, *Sci.Rep.* 2:337
85. C. Berger, et. al., Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene, *Science*, 312 (2006) 1191
86. A. Das, et. al., Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nature nanotechnol.* 3 (2008) 210
87. Y. Hernandez, et. al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nature nanotechnol.* 3 (2008) 563
88. W. Du, et. al., Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene, *Chem. Phys. Lett.*, 568–569 (2013) 198–201
89. A. B. Bourlinos, et. al., Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes, *small* 2009, 5, 1841–1845
90. M. Lotya, et. al., Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions, *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 3611–3620
91. M. Yi, et. al., Morphology and structure of mono- and few-layer graphene produced by jet cavitation, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 123112 (2011)
92. M. Yi, et. al., A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *J Nanopart Res* (2012) 14:1003
93. D. Li, et. al., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature technol.* 3 (2008) 101
94. C. Shih, et. al., Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation, *J. AM. CHEM. SOC.* 2010, 132, 14638–14648
95. C. Chang, et. al., How graphene crumples are stabilized? *RSC Advances*, 2013, 3, 2720

96. F. Guo, et. al., Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials, *Carbon* 66 (2014) 476
97. J. Luo, et. al., Compression and Aggregation-Resistant Particles of Crumpled Soft Sheets, *ACS nano* 5 (2011) 8943
98. D. Parviz, et. al., Tailored Crumpling and Unfolding of Spray-Dried Pristine Graphene and Graphene Oxide Sheets, *small* 2015, 11, 2661–2668
99. M. Becton, et. al., Mechanics of graphyne crumpling, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2014, 16, 18233
100. J. Zhang, et. al., Free Folding of Suspended Graphene Sheets by Random Mechanical Stimulation, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 166805 (2010)
101. K. Kim, et. al., Multiply folded graphene, *Phys. Rev.B* 83 (2011) 245433
102. Z. Ni, et. al., Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy, *Phys. Rev.B* 77 (2008) 235403
103. C. Gomez-Navarro, et. al., Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett.*, 7 (2007) 3499
104. G. Cheng, et. al., Carbon scrolls from chemical vapor deposition grown graphene, *Carbon* 76 (2014) 257
105. A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 2012–2016.
106. A.N. Broers, High-resolution thermionic cathode scanning transmission electron microscope, *Appl. Phys. Lett.*, 22 (1973) 610-612
107. R. R. Nair, et. al., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* 320 (2008) 1308
108. P. Blake, et. al., Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 063124

109. Z. Ni, et. al., Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene, *Nano Res* (2008) 1: 273–291
110. R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 389 (1997) 827–829.
111. A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, 2010
112. K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41.
113. 1. S. Liang, M. Yi, Z. Shen, L. Liu, X. Zhang, S. Ma, One-step green synthesis of graphene nanomesh by fluid-based method, *RSC Adv.* 4 (2014) 16127.
114. A.V. Alaferdov, A. Gholamipour-Shirazi, M.A. Canesqui, Y.A. Danilov, S.A. Moshkalev, Size-controlled synthesis of graphite nanoflakes and multi-layer graphene by liquid phase exfoliation of natural graphite, *Carbon* 69 (2014) 525–535.
115. W. Qiao, S. Yan, X. He, X. Song, Z. Li, X. Zhang, W. Zhong, Y. Du, Effects of ultrasonic cavitation intensity on the efficient liquid-exfoliation of MoS₂ nanosheets, *RSC Adv.* 4 (2014) 50981.
116. J.T. Han, J.I. Jang, H. Kim, J.Y. Hwang, H.K. Yoo, J.S. Woo, S. Choi, H.Y. Kim, H.J. Jeong, S.Y. Jeong, K.J. Baeg, K. Cho, G.W. Lee, Extremely Efficient Liquid Exfoliation and Dispersion of Layered Materials by Unusual Acoustic Cavitation, *srep05133*, (2014)
117. V. Baskin, L. Meyer, Lattice constants of graphite at low temperatures, *Phys. Rev.* 100 (1955) 544.
118. D.D.L. Chung, Review graphite, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 1475–1489.
119. 1. A.L. Sumner, E.J. Menke, Y. Dubowski, J.T. Newberg, R.M. Penner, J.C. Hemminger, L.M. Wingen, T. Brauer, B.J. Finlayson-Pitts, The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 604–613.

120. 1. P. Cao, K. Xu, J.O. Varghese, J.R. Heath, The microscopic structure of adsorbed water on hydrophobic surfaces under ambient conditions, *Nano Lett.* 11 (2011) 5581–5586.
121. 1. I. Zaman, T.T. Phan, H.C. Kuan, Q. Meng, L. T. B. La, L. Luong, O. Youssf, J. Ma, Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength, *Polymer*, 52 (2011) 1603-1611.
122. 1. P. He, C. Zhou, S. Tian, J. Sun, S. Yang, G. Ding, X. Xieab and M. Jiangab, Urea-assisted aqueous exfoliation of graphite for obtaining high-quality graphene *Chem. comm.*, 51 (2015) 4651-4654
123. 1. X. Chen, J.F. Dobsonb, C.L. Raston, Vortex fluidic exfoliation of graphite and boron nitride, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3703–3705.
124. 1. U. Khan, A. O’Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, J.N. Coleman, Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation, *Carbon* 50 (2012) 470–475.
125. Y. Wu, et. al., Graphene Electronics: Materials, Devices, and Circuits, *Proceedings of the IEEE*, 101 (2013) 1620
126. A. Kanda, et. al., Present Status and Possibilities of Graphene Electron Transport, *J. Vac. Soc. Jpn.* 53, (2010) 85
127. M. Y. Han, et. al., Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 206805 (2007)
128. N. Tombros, et. al., Quantized conductance of a suspended graphene nanoconstriction, *Nature phys.*, 7 (2011) 697
129. J.H. Chen, et. al., Charged-impurity scattering in graphene, *Nature Phys.*, 4 (2008) 377
130. D. C. Elias, et. al., Control of Graphene’s Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane *Science* 323 (2009) 610
131. B. R. Matis, et.al., Giant negative magnetoresistance and a transition from strong to weak localization in hydrogenated graphene *Phys. Rev. B*, 85, 195437 (2012)

132. F. Withers, et. al., Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors *Phys. Rev. B*, 82, 073403 (2010)
133. X. Hong, et. al., Colossal negative magnetoresistance in dilute fluorinated graphene *Phys. Rev. B*, 83, 085410 (2011)

著者文献および学会発表

1. 誌上発表

① [国際誌 査読有り 筆頭]

1) “Size, Shape, and Number Density of Deposits in the Graphene Solution Liquid Droplet Method”, 高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之,
Materials Today Communications ELSEVIER, 13, pp65-71, 2017 年

2. 口頭発表・ポスター発表

① [国際 筆頭または登壇者]

1) “Fabrication of Monolayer Graphene Using a Liquid Droplet Method”,
高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之,
The 15th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces
(Hiroshima, Japan), (2015.11)

② [国内 筆頭または登壇者]

- 1) 「液滴法によるグラフェンの作製；遠心分離の効果」,
高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之,
日本物理学会 2016 年秋季大会, 金沢, 2016. 9
- 2) 「液滴法により作製した単層および多層グラフェンの光学顕微鏡・SEM・AFM 観察」,
高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之,
日本表面科学会 第一回関東支部講演大会, 東京, 2016. 4
- 3) 「液滴法を用いた単原子層グラフェン作製における超音波の効果」,
高木優香, 山崎詩郎, 中辻寛, 平山博之,
日本物理学会第 71 回年次大会, 仙台, 2016. 3
- 4) 「液滴を用いた単原子層グラフェンの作製」,
高木優香, 中辻寛、平山博之,
日本物理学会 2015 年秋季大会, 大阪, 2015. 9

③ [国内 その他]

- 1) 「アンモニアボラン分子蒸着による銅表面上での六方晶窒化ホウ素の合成」,
山上剛史、高木優香、山崎詩郎、中辻寛、平山博之,
日本物理学会 2017 年秋季大会 2017. 09. 21-09. 24@岩手大学

謝辞

本研究を進めるにあたり、日々ご指導頂きました平山博之教授、中辻寛准教授、山崎詩郎助教に心より感謝申し上げます。研究において何もかも至らない自分に、1つ1つご丁寧にご指導およびご助言を頂き、そして忍耐強く見守って頂きましたおかげ様で、ここまで歩いて来られました。日々励まして頂きましたこと、本当にありがとうございます。先生方にご指導頂いたことを糧に今後も精一杯頑張らなければならないと思います。

また、レーザ顕微鏡をお借りしました中村一隆准教授、SEMをお借りしました若井史博教授、篠田豊先生、さらにラマン分光装置をお借りしました原正彦教授、矢野隆章助教には大変助けて頂きました。深く感謝申し上げます。

本研究では、デバイスを作製するためメカノマイクロプロセス部門のクリーンルームを使用しました。デバイス作製においては、松谷晃宏先生、西岡國生先生、佐藤美那先生、吉川先生、遠西先生から頂きましたご指導およびご協力により遂行することができました。ありがとうございます。そして、作製したデバイスの特性を測定するにあたり、東康男准教授に大変お世話になりました。東先生に装置をお借りさせて頂かなければ、本研究をまとめることができませんでした。お忙しい中、度々お時間を頂き測定させて頂きましたこと、深く感謝申し上げます。

デバイス作製においては NIMS における 5 日間の研修で経験させて頂いたことが大変学びとなりました。そのときの経験があったからこそ本研究を進めることができました。1つ1つ丁寧にご指導くださった津谷先生、渡辺先生に心より感謝申し上げます。

そして、平山研究室、中辻研究室の学生の皆様には大変お世話になりました。歳が離れているにも関わらず、友達のように接してくれて元気を頂き現在も励まされております。いつもありがとうございます。このように研究をまとめられたのも、研究室での生活等皆様に助けて頂いたおかげ様です。

最後に、支え続けてくださる家族と祖父母に心より深く感謝致します。