

Oral presentation | 17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials : 17.2 Graphene

📅 Wed. Sep 18, 2024 1:30 PM - 4:30 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 4:30 AM - 7:30 AM UTC 🏢 A37 (TOKI MESSE 3F)

[18p-A37-1~11] 17.2 Graphene

Kenzo Maehashi(TUAT)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[18p-A37-1]

Heteroatom doping into single-layer graphene by high-energy ion irradiation

○Shiro Entani¹, Mitsunori Honda², Masaki Mizuguchi³, Hideo Watanabe⁴, Takeshi Ohshima^{1,5}, Makoto Kohda^{5,1} (1.QST, 2.JAEA, 3.Natoya Univ., 4.Kyushu Univ., 5.Tohoku Univ.)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[18p-A37-2]

Evaluation of crystal orientation of low-pressure CVD grown graphene on m-plane sapphire substrate

○Shigeya Naritsuka¹, Yuta Yanase¹, Takahiro Maruyama¹ (1.Meijo Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[18p-A37-3]

Catalyst-free directly graphene growth on Si substrate by using of HPPS plasma

○Yuto Ooishi¹, Masanori Shinohara², Fumihiko Maeda³, Takashi Matsumoto⁴ (1.Grad. Sch. Eng. Fukuoka Univ., 2.Fukuoka Univ., 3.Fukuoka Inst. of Technol., 4.Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[18p-A37-4]

CVD Growth of Graphene on silver foil using Ar and H₂ mixture gas

○(M1)Hikaru Iwatani¹, Fumihiko Maeda¹ (1.Fukuoka Inst. of Tech.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[18p-A37-5]

Strong Nb-C interaction in graphene grown by thermal decomposition of NbC

○Yuanzhi Ni¹, Takahiro Ito², Wataru Norimatsu³ (1.Nagoya Univ., 2.NUSR., 3.Waseda Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[18p-A37-6]

Structure Control and Analysis of Graphene by Photoemission-assisted Townsend Discharge Plasma

○(B)Akito Fukuda¹, Haruhiro Naito¹, Hiroya Noda^{1,2}, Mahiro Koga¹, Tsubasa Demura¹, Hikaru Nishiyama¹, Masanori Shinohara³, Kazutoshi Takahashi⁴, Susumu Takabayashi¹ (1.NIT, Ariake College, 2.Kyushu Univ., 3.Fukuoka Univ., 4.Saga Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[18p-A37-7]

Analysis of screening effect and Fermi level control in optical absorption of multilayer graphene

○Takuo Mizuno¹, Taiki Inoue¹, Yuta Nishina², Yoshihiro Kobayashi¹ (1.Osaka Univ., 2.Okayama Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[18p-A37-8]

Evaluation of Spatial Distribution of Career Doping in Graphene Using Raman Microscope and Machine Learning

○Riku Gotoh^{1,2}, Asako Yoshinari^{1,2}, Takuya Iwasaki², Seiya Suzuki^{2,3,4}, Yasunobu Ando⁶, Tarojiro Matsumura⁵, Masato Kotsugi¹, Naoka Nagamura^{1,2,4} (1.Tokyo Univ. of Science, 2.NIMS, 3.JAEA, 4.JST PRESTO, 5.AIST, 6.Tokyo Inst. of Tech)

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[18p-A37-9]

Modulation of Quantum Tunneling effect of Isotope Hydrogen ion through Graphene

○Satoshi Yasuda¹, Masahiro Yano¹, Tomo-o Terasawa¹, Wilson Dino², Katsuyuki Fukutani³ (1.JAEA, 2.Osaka Univ., 3.Univ. of Tokyo)

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[18p-A37-10]

Electronic properties of bilayer graphene with asymmetric tensile strain

Mina Maruyama¹, Nadia Sultana¹, Yanlin Gao¹, Osusumu Okada¹ (1.Univ. of Tsukuba.)

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[18p-A37-11]

Unconventional thermal conductivity of zigzag graphene nano-meshes

○Takamoto Yokosawa¹, Tomohiro Matsui¹ (1.ARL Anritsu)

高エネルギーイオン照射法によるグラフェンへの異種原子ドーピング

Heteroatom doping into single-layer graphene by high-energy ion irradiation

量子科学技術研究開発機構¹, 日本原子力研究開発機構², 名古屋大学³, 九州大学⁴, 東北大学⁵

○圓谷 志郎¹, 本田 充紀², 水口 将輝³, 渡邊 英雄⁴, 大島 武^{1,5}, 好田 誠^{1,5}

QST¹, JAEA², Nagoya Univ.³, Kyushu Univ.⁴, Tohoku Univ.⁵ °Shiro Entani¹, Mitsunori Honda²,

Masaki Mizuguchi³, Hideo Watanabe⁴, Takeshi Ohshima^{1,5}, Makoto Kohda^{1,5}

E-mail: Entani.shiro@qst.go.jp

グラフェンはスピン散乱の要因であるスピン-軌道相互作用が小さく、無機半導体を超えるキャリア移動度を示すことから、エレクトロニクスやスピントロニクスへの応用が期待されている。このようなグラフェンをはじめとした二次元層状物質への欠陥導入や異種原子ドーピングなどのナノ構造制御により、電子状態や物理的性質の制御が可能になることが有望視されている。私たちは二次元層状物質と異種原子との接合領域に化学結合エネルギーをはるかに超える高エネルギーの重イオンビームを照射し、同入射イオンからのエネルギー付与によって化学結合の組み換えを生じさせる新しい二次元材料の創製を試みている[1,2]。本研究では、KCl/グラフェンのヘテロ構造への高エネルギー重イオンビーム照射によるグラフェンへの塩素ドーピングを行った。

SiO₂ 基板上に作製したグラフェン表面上に 100nm の KCl を製膜した。真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーの Ni イオン (3.0 MeV Ni⁺, 照射量 10¹³-10¹⁵ ions/cm²) を照射することで、大面積かつ 1 原子層の塩化グラフェン薄膜を作製した。イオン照射によるグラフェンの電子状態や原子構造の変化を顕微ラマン分光や XPS, XAFS などにより評価した。イオン照射は、QST 高崎のイオン照射施設 (TIARA) および九州大学応用力学研究所において実施した。Cl K 端 XAFS および XPS は KEK PF-BL27A において測定した。

図 1(a)-(c)に 10¹⁵ ions/cm² イオン照射後の KCl/グラフェン (照射後に KCl 層は除去) の EXAFS スペクトルを示す。理論計算で得られた曲線と実験結果が比較的一致していることから、図 1(d)の構造が妥当であることが示唆された。XANES, XPS の結果も合わせて考えると、イオン照射に伴いグラフェンの炭素の結合が sp² C=C から sp³ C-C へと変化した塩素がドーピングされたことが分かった。

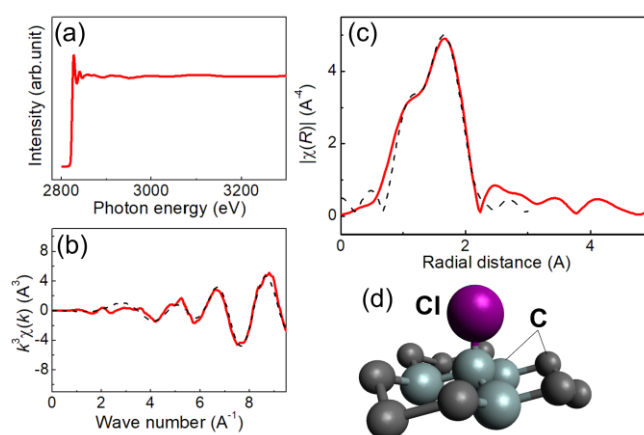


Fig.1. (a) Cl K-edge EXAFS, (b) k^3 -weighted $\chi(k)$ and (c) Fourier transformation spectra of 10¹⁵ ions/cm²-irradiated KCl/graphene/SiO₂. The simulated curves (dotted line) are also indicated. (d) The model of the atomic structure of Cl-doped graphene using the simulation.

[1] S. Entani, et al., RSC Adv. 6, 68525 (2016). [2] S. Entani, et al., Nanotech. 31, 125705 (2020).

m 面サファイア基板上に減圧 CVD 成長したグラフェンの配向性評価

Evaluation of crystal orientation of low-pressure CVD grown graphene on m-plane sapphire substrate

名城大理工¹ ○成塚 重弥¹, 柳瀬 優太¹, 丸山 隆浩¹

Meijo Univ.¹, °Shigeya Naritsuka¹, Yuta Yanase¹, Takahiro Maruyama¹,

E-mail: narit@meijo-u.ac.jp

はじめに：グラフェンは六員環構造からなる炭素の二次元材料であり、優れた電氣的・機械的特性を有するため様々な分野への応用が検討されている。グラフェンの作製方法として、サファイア基板上へのグラフェンの CVD による直接成長が、問題の多いプロセスである転写を用いることなくデバイスが作製できる手段として注目されている[1]。さらに、m 面サファイア基板を用いた場合は、優れた電気特性も得られることが報告されている[2]。本研究では、m 面サファイア基板上へ CVD 成長したグラフェンの配向性について調べたので報告する。

実験：減圧 CVD 成長により、m 面サファイア基板上にグラフェンを成長した。成長温度は 1200°C、成長時間は 150min とし、炭素原料としては 3-ヘキサンを用いた。グラフェンの配向性は X 線 in-plane 回折測定により評価した。

結果：グラフェン(20)回折ならびにサファイア(22-40)回折に関する in-plane ϕ スキャン測定の結果を図 1 に示す。図より、m 面サファイア基板上で減圧 CVD 成長によるグラフェンは良好に配向していることがわかる。それぞれのピークの関係より、配向関係は、グラフェン(20) // サファイア(22-40)となっていることが分かる。また、グラフェンの(20)回折ピークは 60° 毎に現れ、6 回対称構造を持つ 6 員環によりグラフェンが構成されていることを反映することが分かる。一方、図 2 に、スプリング 8 の高輝度 X 線放射光を用いて測定したグラフェン(20)回折ピーク付近の in-plane 回折測定プロファイルを示す。図の点が測定データであり、実線がローレンツ関数によるフィッティング結果をあらわす。フィッティングにより、回折ピークの FWHM は 0.012° と求められ、極めて配向良くグラフェンが m 面サファイア基板上にファンデルワールエピタキシーしていることが分かった。

[1] Yuki Ueda et al., Appl. Phys. Lett. 115, 013103 (2019). [2] Yoshikazu Kawai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62, 085503 (2023).

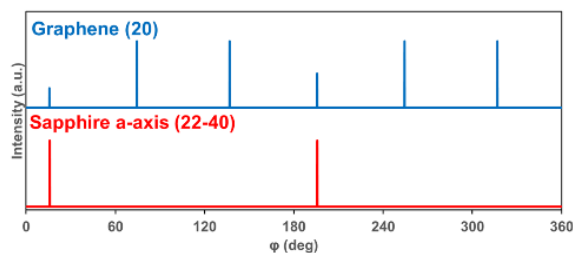


図 1 X 線 in-plane 回折測定 (ϕ スキャン)

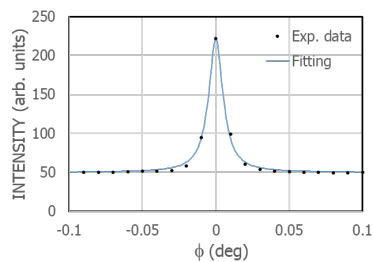


図 2 X 線 in-plane 回折測定

HPPS プラズマによるシリコン基板上への 触媒フリー直接グラフェン成長

Catalyst-free directly graphene growth on Si substrate by using of HPPS plasma

福岡大院工¹, 福岡大工², 福工大³, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)⁴

○(M2)大石 侑叶¹, 篠原 正典², 前田 文彦³, 松本 貴士⁴

Fukuoka Univ.¹, Fukuoka Inst. of Technol.², Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.³,

○Yuto Oishi¹, Masanori Shinohara¹, Fumihiko Maeda², Takashi Matsumoto³

E-mail: shinohara@fukuoka-u.ac.jp

グラフェンは特異な物性から半導体分野での配線(LSI)材料として応用が期待されている。Si 基板の配線として使うグラフェンは触媒フリーでの成長が求められる。本研究では低温成長の可能性が高いプラズマを用いた成長法に注目し、プラズマ源として高密度プラズマが生成可能な大電力パルススパッタリング(HPPS)のプラズマを採用した。

チャンバーを 1×10^{-4} Pa 程度に真空引きした後、チャンバー内にスチレン(C_8H_8)と水素を導入して圧力を 1.3 Pa に設定し、チャンバー内に設置したカーボントーゲットに 850 V のパルス状の直流電圧(500 Hz の繰り返し周波数で 20 μ s 間)を供給してプラズマを生成した。基板加熱は Si 基板に電流を直接流して加熱する通電加熱を採用し、基板温度はパイロメータでモニターした。スチレンはベンゼン環に 2 重結合が突き出した構造をしており、2 個の分子をうまく組み合わせられれば、3 つのベンゼン環を形成できる可能性があるため、原料に用いた。成膜後、レーザラマン分光および電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて評価を行った。

800 $^{\circ}$ C と 600 $^{\circ}$ C の基板温度で成長させた膜において、ラマンスペクトルからグラフェンやカーボンナノウォール(CNWs)で観測される D, G, 2D バンドが確認できた。次に FE-SEM を用いて膜表面の観察を行った結果は図 1 に示すように、800 $^{\circ}$ C の基板温度のサンプルでは CNWs の成長が観測され、600 $^{\circ}$ C のものは滑らかな膜表面であることが観測できた。後者を TEM により断面観察をしたところ、図 2 のように、自然酸化膜上に多層グラフェン(Multi-Layer Graphene (MLG))が成長していることを確認できた。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費(23K03770)、福岡大学の研究助成(GR2305)の援助を得て実施された。

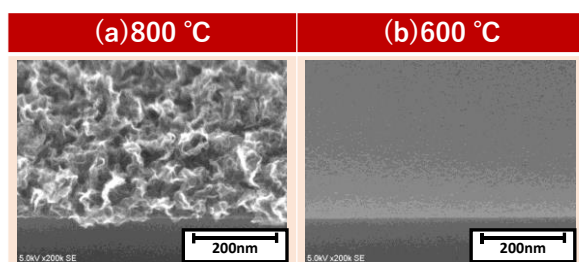


Fig. 1: SEM images of film surface grown at 800 degree C (a) and that at 600 degree C (b).

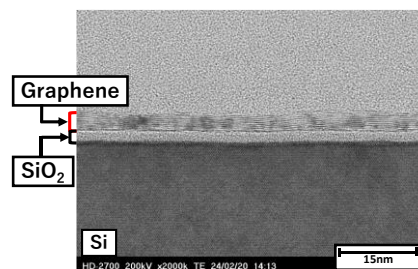


Fig. 2: TEM image of the sample of Fig. 1(b)

Ar-H₂ 混合ガスを用いた CVD 法による Ag 箔上へのグラフェン CVD 成長

CVD Growth of Graphene on silver foil using Ar and H₂ mixture gas

福工大工 ○(M1) 岩谷 光, 前田 文彦

Fukuoka Inst. of Tech., ○(M1) Hikaru Iwatani, Fumihiko Maeda

E-mail: mam24101@bene.fit.ac.jp

銀は有望な材料としてバイオセンサへの応用が進められているが、表面の硫化によって特性が著しく低下することが課題である。そのため、原子層厚で化学的に安定な薄膜で表面を保護する目的で銀表面にグラフェンを成長する研究が進められている [1, 2] が、マスフローによって精度良く供給制御できるガス材料を用いた CVD 成長の報告はほとんど無い。そこで、エタノールを用いた CVD 法によるグラフェン成長の研究を開始し、これまで銀表面へのグラフェン成長が可能である [3] ことを示すとともに、銀の高い蒸気圧が高品質化を阻害していることを明らかにした。今回は、樟脳を用いた CVD 成長 [4] で有効であるとの報告があったことから、高品質化の指針を得るため、キャリアガスとして Ar 水素混合ガスを用いることでグラフェン成長に水素添加が与える影響を検証した。

実験には、厚さ 30 μm の銀箔を用いた。キャリアガスとしては、Ar または Ar と水素 (3%) の混合ガスを用い (200sccm)、成長温度に到達後一定時間アニールした後、エタノール (1sccm) を供給した。成長温度は 900°C で成長 5 分、圧力 25Torr とした。さらにこの条件から成長温度、真空度、成長時間、冷却方法などの条件を変え、最適な条件を探索した。

キャリアガスが Ar の場合と Ar・水素の混合ガスの場合について、成長後の典型的な銀箔表面の光学顕微鏡像をそれぞれ Fig. 1 (a), (b) に示す。Ar を用いた場合は表面が比較的平らであるが、Ar・水素混合ガスを用いた場合では表面に一方向に異方性のある多数の凹部が観測された。Fig. 1(b) で凹部が観測されたこの結果は、銀表面の水素化が起こっているが、表面が化学的に不均一であるため水素化が不十分な部分から銀の脱離が起こって凹部となったと考えられる。そこで、エタノール供給前のアニール時間を 3 分から 30 分とし、冷却時の圧力を 500°C まで維持したところ、この凹部が減少した。この 3 つの条件で成長した後に測定したラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。水素を導入することで、グラフェン由来の D, G, 2D バンドの全体の強度が増え、凹部の減少によりさらに 2D/G バンド比が改善した。以上の結果は、水素の供給が銀表面を改質して蒸発を抑制したことを示唆しており、キャリアガスへの水素添加がグラフェンの高品質化に有効であることを示している。

参考文献: [1] B. Kiraly et al., Nature Commun. 4, 2804 (2013). [2] S. Grandthyll, et al., Phys. Stat. Solidi B 252, 1695 (2015). [3] 岩谷, 前田, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P01-23 (2023). [4] M. E. Ayhan, Phys. Stat. Solidi (RPL) 7, 201308159 (2013).

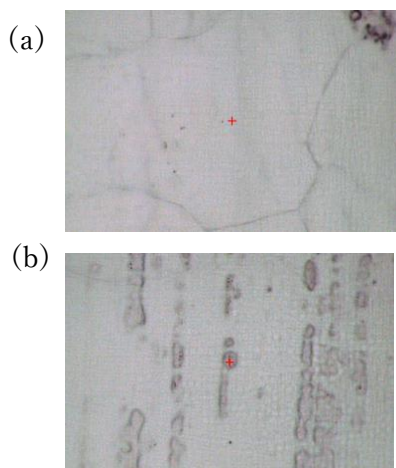


Fig. 1 Optical microscope images the growth using Ar(a) and Ar+H₂(b).

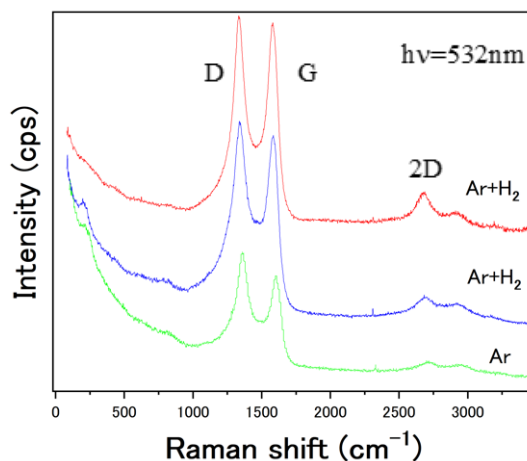


Fig. 2 Raman spectra captured after CVD growth.

NbC の熱分解により作製したグラフェンにおける強い Nb-C 相互作用

Strong Nb-C interaction in graphene grown by thermal decomposition of NbC

名大院工¹, 名大 SR セ², 早大基幹理工³, O倪 遠致¹, 伊藤 孝寛², 乗松 航³

Nagoya Univ.¹, NUSR.², Waseda Univ.³, °Yuanzhi Ni¹, Takahiro Ito², Wataru Norimatsu³

E-mail: ni.yuanzhi.w6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】グラフェンは、炭素原子が蜂の巣格子状に配列した二次元物質であり、逆空間の K 点においてディラックコーンと呼ばれる線形バンドを持つ。一方、本研究で注目した NbC も、 Γ -X 線上にディラックコーンが存在するディラック半金属である。それに加えて NbC は、約 11 K 以下で超伝導を示すことが報告されている[1]。立方晶 NaCl 構造を有する NbC の(111) 表面は、三回対称性を有し 3.16 Å の Nb-Nb 原子間距離を持つ。そのため、格子定数 3.08 Å の 4H-SiC 単結晶基板上にグラフェン/NbC/SiC ヘテロエピタキシャル構造を作製できると期待される。そこで本研究では、SiC 基板上 NbC 薄膜の熱分解によりグラフェン/NbC/SiC ヘテロ構造を作製し、その表面の電子状態を調べた。

【実験方法】NbC 薄膜作製は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法により基板温度 1000°Cで行った。NbC 薄膜作製用の基板として、5×5 mm² の on-axis 4H-SiC(000 $\bar{1}$)単結晶を用いた。得られた NbC 薄膜を Ar 中 1750°Cで 10 分間加熱し、表面へのグラフェン作製を行った。作製した試料に対して、原子間力顕微鏡(AFM)観察、ラマン分光測定、X 線光電子分光(XPS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および角度分解光電子分光(ARPES)測定を行った。電子状態を詳細に理解するために、ABINIT プログラムを用いた第一原理バンド計算を行った。

【結果】Figure 1 に、グラフェン/NbC/SiC 試料の高分解能 TEM 像を示す。NbC 薄膜上に、3 層程度のグラフェンが観察された。挿入した電子回折図形から、NbC と SiC の方位関係は $[\bar{1}01]_{\text{NbC}}//[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ および $(111)_{\text{NbC}}//(000\bar{1})_{\text{SiC}}$ であることが分かった。Figure 2(a)に、グラフェンの K 点近傍で得られた ARPES 像を示す。図中に緑および赤矢印で示すように、それぞれ約 0.4 eV および約 -3.0 eV のディラックエネルギーを持つディラックコーンが観測された。フェルミエネルギーに対してディラックエネルギーが低エネルギー側に位置していることは、グラフェンが電子ドーピングされていることを意味している。過去に報告されている最も高濃度電子ドーピングされたグラフェンのディラックエネルギーは約 -1.6 eV (これは電子密度約 $5.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に対応する) である[2]ことから、NbC 上グラフェンは電子密度がこれよりさらに高いことが示唆される。Figure 2(b)には、2 層グラフェン/NbC ヘテロ構造に対する第一原理バンド計算の結果を示している。図から、-0.3 eV および -2.3 eV のディラックエネルギーを持つ線形バンドが観察され、実験結果を定性的によく再現していることが分かった。-2.3 eV のバンドの波動関数を解析した結果、グラフェン中の電子が NbC 最表面と強い相互作用を持つことが分かった。

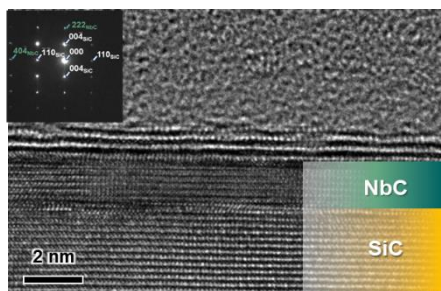


Fig. 1 TEM image and electron diffraction pattern of the graphene/NbC/SiC heterostructure.

[1] D. Yan, et al. Phys. Rev. B 102, 205117 (2020).

[2] Philip. R, et al. Phys. Rev. Lett 125,176403(2020).

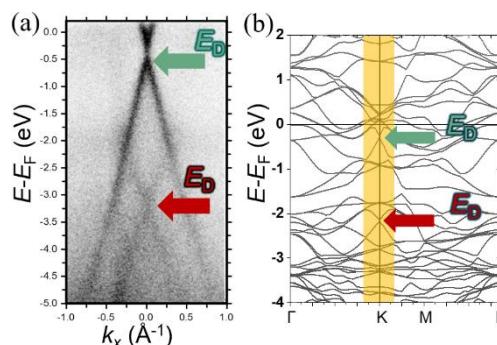


Fig. 2 (a) ARPES image and (b) DFT band structure of graphene/NbC/SiC heterostructure.

光電子制御タウンゼント放電プラズマによるグラフェンの構造制御と解析

Structure Control and Analysis of Graphene

by Photoemission-assisted Townsend Discharge Plasma

有明高専¹, 九大², 福岡大³, 佐賀大シンクロ⁴ [○](B4)福田 旺土¹, (B3)内藤 陽大¹, (B3)野田 浩矢^{1,2}, (B2)古賀 万尋¹, (B2)出村 翼¹, (B2)西山 輝¹, 篠原 正典³, 高橋 和敏⁴, 鷹林 将¹NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, Saga Univ.⁴, [○]Akito Fukuda¹, Haruhiro Naito¹, Hiroya Noda^{1,2}, Mahiro Koga¹, Tsubasa Demura¹, Hikaru Nishiyama¹, Masanori Shinohara³, Kazutoshi Takahashi⁴, Susumu Takabayashi^{1*}

*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

グラフェンは、 sp^2 炭素のネットワークによる二次元単層物質である。高キャリア移動度やガスバリア性などの特異的な物性が注目されてきている。これら特性の評価と解析、さらなる改良、または新規物性を開拓するためには、その原子単位の修飾ならびに解析が求められる。しかしながら、単層物質であることから、既存の修飾法はグラフェンの特性を逆に劣化させたり、また構造全体を破壊したりする恐れがある。我々は独自の光電子制御タウンゼント放電プラズマ(PATD)を用いて、低エネルギーイオン照射によるグラフェンの構造制御を検討してきた。PATD は基板へ紫外光を照射して光電効果により放出される光電子をトリガーとして開始されるため、紫外光照射部位にのみ発生させることができる。PATD は従来の暗流と呼ばれているタウンゼント放電の約 10,000 倍の電流値が得られるため、運動エネルギーを抑制したイオン照射が可能となる。このようにして、グラフェン構造を原子単位で操作することが可能となる。

Figure に、Ar ガス流量 100 sccm かつ圧力 800 Pa 雰囲気中の PATD により処理したグラフェン/SiO₂ のラマンスペクトルを示す。Figure (a)は処理前のスペクトルを示す。D バンドに比較して G バンドが大きく現れていることがわかる。これに 0.1 mC 分だけ PATD 処理を行うと、Figure (b)に示すようにわずかに D バンドが成長した。Figure (c)に示す 1 mC 分の照射では、D バンドは大きく成長し、かつ G バンド傍に D'バンドも新たに現れた。PATD 制御により、グラフェンの微細な構造制御が可能であることが示唆される。当日は本試料の光電子スペクトル解析も交えて、PATD 処理のグラフェン構造への影響について議論する。

謝辞: 本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: S. Ogawa et al., J. Phys. Chem. Lett. **11**, 9159 (2020); S. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110122 (2013); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

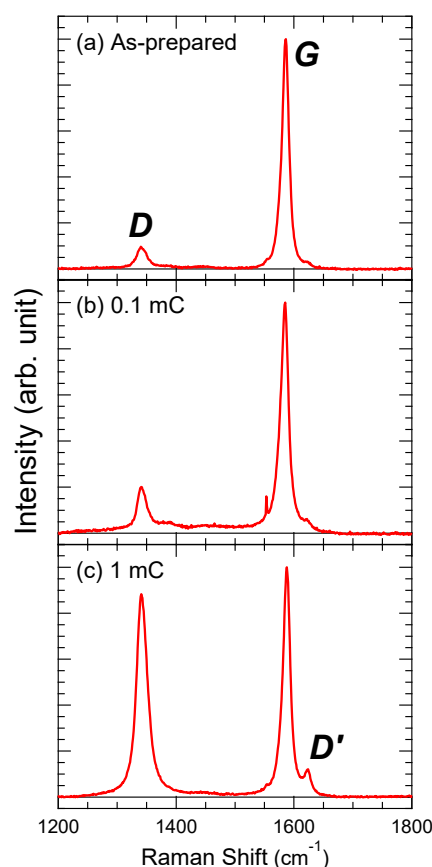


Figure. Raman spectra of graphene: (a) as-prepared, after PATD treatments with (b) 0.1 mC and (c) 1 mC at 300 V and 800 Pa in a 100-sccm Ar flow.

多層グラフェンの光吸収スペクトルにおける 遮蔽効果の解析とフェルミ準位制御

Analysis of screening effect and Fermi level control in optical absorption of multilayer graphene

阪大院工¹, 岡山大² ○水野琢央¹, 井ノ上泰輝¹, 仁科勇太², 小林慶裕¹

Osaka Univ.¹, Okayama Univ.², ○T. Mizuno¹, T. Inoue¹, Y. Nishina², Y. Kobayashi¹

E-mail: mizuno@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】単層グラフェンは、線形分散の電子状態を持ち、理想的には広帯域で一定の吸光度を示す[1]。光デバイスへの応用が期待されるが、単層では吸光度が弱いことが課題となる。さらに実際の単層グラフェンでは、基板や電荷不純物からのドーピングによりフェルミ準位 E_F がディラック点からシフトし、バンド間遷移が阻害され、理想的な光吸収とは異なることも課題となる。そこで、我々は単層の線形分散を維持し、高い吸光度である乱層グラフェン[2]のフェルミ準位制御によりこれら2つの課題解決を進めている。前回の本講演会[3]で、数層では報告例[4]のある乱層グラフェンの遮蔽効果により多層膜中で不均一なフェルミ準位が光学特性に影響することを示した。本研究では、バンド間遷移とDrude理論によるバンド内遷移のモデルに基づき、層間の遮蔽効果を考慮して多層グラフェンの吸収スペクトルからフェルミ準位を詳細に解析した。その結果、多層グラフェンの遮蔽効果と積層構造が光吸収へ与える影響を明かにした。

【実験】スピコートで溶融石英基板上に塗布した酸化グラフェン分散液を熱処理し、乱層グラフェン薄膜を形成した。膜厚はスピコート回数によって制御した。イオンゲルを誘電膜としたサイドゲート型の電界効果トランジスタ(FET)によりグラフェン薄膜のフェルミ準位を制御した。グラフェンの層数 N は光吸収率[1]から算出し、積層構造はラマン分光法(励起波長532 nm)を用いて解析した。吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光法で測定した。層間の遮蔽効果により自由キャリア密度は表面層のキャリア密度 n_1 から指数関数的に減衰すると仮定し、 i 層目のキャリア密度を $n_i = n_1 \exp\{0.34(i-1)/\lambda\}$ 、 i 層目のフェルミ準位 $E_F(i)$ を $E_F(i) = \hbar v_F \sqrt{\pi n_i}$ とした。遮蔽長 λ は表面層からフェルミ準位が約40%減衰するまでの距離であり、 $E_F(1)$ 、 λ とバンド内遷移に寄与する散乱率 Γ をフィッティングパラメータとして吸収スペクトルを解析した。

【結果】図(a)に乱層グラフェンの各電圧での吸収スペクトルとそのフィッティングにより求めた $E_F(1)$ のゲート電圧依存性を示す。 $E_F(1)$ は1.6 Vで最小となりFETのゲート特性評価から求めた電荷中性点のゲート電圧 V_g と一致する。しかし、電荷中性点でフェルミ準位が0 eVとならないのは、表面層からフェルミ準位を制御しており、強い遮蔽効果により基板からのドーピングを制御できていないためと考えられる。図(b)(c)に電圧を印加せずに測定した異なる層数の多層グラフェンにおける吸収スペクトルとそのフィッティング結果を示す。45層グラフェン(図(b))では解析で得られる遮蔽長が長く($\lambda=0.81$ nm)、観測されたスペクトルは光子エネルギーに強く依存する。それに対し、11層グラフェン(図(c))では遮蔽長が短く($\lambda=0.41$ nm)、スペクトルは光子エネルギーにほとんど依存しない。このことから光吸収スペクトルは遮蔽効果に強い影響を受けることが分かる。様々な層数の多層グラフェンから図(b)と同様の方法で解析した遮蔽長とラマン分光で得られた積層構造との関係を図(d)に示す。層数増加に伴い乱層率は低下しており、部分的にAB積層化していると考えられる。また、乱層率増加に伴い遮蔽長が減少していることから、乱層グラフェンはAB積層グラフェンよりも遮蔽効果が強いことがわかる。以上の結果は、フェルミ準位制御が単層だけではなく、乱層グラフェンで広帯域かつ均一な吸収を得るために有効な手段であることを示している。

謝辞: 本研究の一部は科研費、阪大フォトリクスセンターの支援により実施した。

[1] K. Fai et al., Phys. Rev. Lett. **101**(2008)196405. [2] S. Latil et al., Phys. Rev. B **76**(2007)201402. [3] 水野他, 2024年春季応用物理学会 22p-P07-32 [4] J. Kim et al., Phys. Rev. Applied **13**(2020) 014066

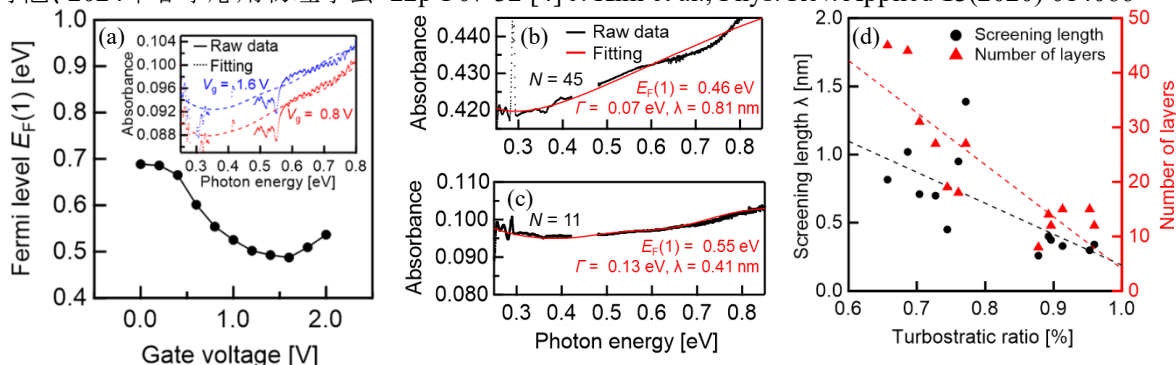


Fig. (a) Gate voltage dependence of absorption spectra and $E_F(1)$. (b)(c) Fitting of absorption spectra from random stacking graphene. (d) Stacking structure dependence of λ and N in multilayer graphene.

顕微ラマン分光と機械学習によるグラフェンの キャリアドーピング空間分布評価

Evaluation of Spatial Distribution of Career Doping in Graphene Using Raman Microscope and Machine Learning

東理大¹, NIMS², JAEA³, JST さきがけ⁴, AIST⁵, 東工大⁶ ◯後藤陸^{1,2}, 吉成朝子^{1,2},
岩崎拓哉², 鈴木誠也^{2,3,4}, 安藤康伸⁶, 松村太郎次郎⁵, 小嗣真人¹, 永村直佳^{1,2,4}
Tokyo Univ. of Science.¹, NIMS.², JAEA³, JST PRESTO⁴, AIST⁵, Tokyo Inst. of Tech.⁶
◯Riku Gotoh^{1,2}, Asako Yoshinari^{1,2}, Takuya Iwasaki², Seiya Suzuki^{3,4}, Yasunobu Ando^{5,6},
Tarojiro Matsumura⁵, Masato Kotsugi¹, Naoka Nagamura^{1,2,4}
E-mail: 8223531@ed.tus.ac.jp

グラフェンに代表される二次元原子層材料は半導体デバイスの材料として近年注目を集めている。しかし原子層デバイスでは、層数や表面吸着物、原子層チャンネルと電極・基板との界面状態が、デバイス特性に顕著に影響する。このような原子層環境の計測には、スペクトル形状の空間分布から豊富な物性情報が得られる顕微分光が有用である。顕微ラマン分光法は原子層観測に広く活用されているが、局所変化を捉える為に高空間分解能で測定すると、スペクトル本数が増大し、ピークフィッティング解析に膨大な時間を要する。我々は、ラマンマッピングデータからの効率的な情報抽出を目的として、機械学習ピークフィッティングパッケージ”EMPeaks”^[1,2]のラマン分光データへの応用を進めている。今回は高空間分解能のピーク強度分布解析からレファレンスフリー層数同定について報告した^[3]。本研究では、高空間分解能のピークシフト分布解析からドーピング量の空間分布解析を実施した。

グラフェン電界効果トランジスタ構造中のグラフェンチャンネル/金属電極の接触界面近傍 (Fig.1(a))の顕微ラマン観測を行ったところ、電極から離れるにつれて $1\ \mu\text{m}$ 程度にわたってグラフェン G バンドのピーク位置が高波数側にシフトしていた (Fig.1(b))。これは、放射光顕微 XPS 観測でも報告された^[4]、電極からグラフェンへのホールドーピングによって生じる電荷移動領域^[5]の存在を示唆している。

当日は、EMPeaks の解析アルゴリズムや具体的な材料評価の応用例についても紹介する予定である。

【参考文献】 [1] T. Matsumura, *et al.*, Sci. Tech. Adv. Mat., **20**, 733 (2019).

[2] EMPeaks(PyPI) : <https://pypi.org/project/EMPeaks/> [3] 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 [17a-PB02-5] [4] N. Nagamura *et al.* Appl. Phys. Lett. **102**, 241604 (2013)., Carbon **152**, 680 (2019). [5] K. Nagashio *et al.* Japan. J. Appl. Phys. **50**, 070108 (2011).

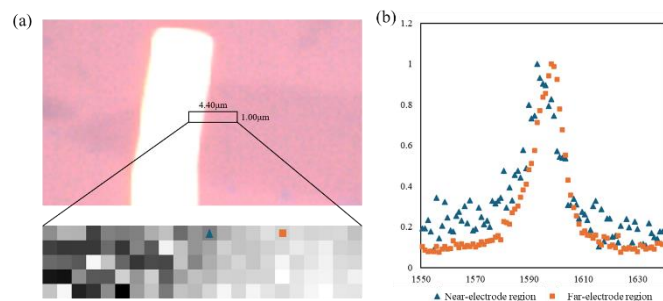


Fig.1 (a) Optical microscope image (top) and Raman mapping image of G-band peak position(down) in a Graphene device structure. (b) Pin-point spectra of G-band Raman spectra.

グラフェンを介した水素同位体イオンの量子トンネル効果の変調

Modulation of Quantum Tunneling effect of Isotope Hydrogen ion through Graphene

原子力機構¹, 阪大², 東大³ ○保田 諭¹, 矢野雅大¹, 寺澤知潮¹, W. A. Diño², 福谷克之^{1,3}

JAEA¹, Osaka Univ.², Univ. of Tokyo³ ○Satoshi Yasuda¹, Masahiro Yano¹, Tomo-o Terasawa¹, W. A.

Diño², Katsuyuki Fukutani^{1,3}

E-mail: yasuda.satoshi@jaea.go.jp

【序論】重水素(D)は、半導体・有機 EL の高耐久化、光ファイバーの伝搬性能の向上、重水素標識医薬品の開発、核融合の燃料に必須の材料である。重水素は水素と重水素を分離するプロセスを経て製造されるが、その製造コストは高く、すべて輸入に頼っているのが現状である。このため、低コストでの重水素の精製法を確立することは重要な課題となっている。我々はこれまでに、Pd 薄膜とグラフェンのヘテロ構造からなる電極を構築し、電気化学反応によって水素同位体の分離性能を検証してきた。その結果、水素同位体イオンが 1 原子層のグラフェンを量子トンネル効果により透過することやイオンの質量差により同位体の分離能が発現するのを明らかにした。¹ この水素同位体の分離能を制御し最大限に利用するためには、量子トンネル効果に影響を与える制御因子を特定し、それらが分離能に与える効果を詳細に検証することが重要となる。本研究では、印加電圧の極性に注目し、これらが分離能に与える影響について検証を行った。

【実験】電極には、グラフェン(Gr)上に Pd 膜(10nm)を蒸着した PdGr と Pt ナノ微粒子がカーボン材料に担持した Pt/C を用いた。これら電極を高分子電解質膜である Nafion 膜に貼り付けることで電気化学反応系を構築した。この反応系のアノードに H₂ と D₂ の混合ガスを供給すると、水素酸化反応により H⁺ と D⁺ イオンが生成する。これらイオンはグラフェンにより“ふるい”にかけられ、カソードで水素発生反応により分子に再変換され放出される。このガスを質量ガス分析により評価し、印加電圧の極性が H/D 分離能に与える影響について評価を行った(Fig. 1(a))。

【結果】PdGr 電極をアノードとカソードに用いた時に観察された H/D 分離能を Fig. 1(b)に示す。PdGr 電極がアノードの場合、図 1(a)に示す通り、Pd から放出されたイオンがグラフェンを透過して Nafion 膜に流れるが、この場合では高い分離能が発現するのが観察された。一方で、イオンの流れが逆になるカソードの場合では分離能は大きく下がることが明らかになった。この違いは、イオンが移動する透過ポテンシャルの形状や、印加される実効的な電圧の大きさが関与していることを示唆する。以上、印加電圧の極性が量子トンネル効果由来の分離能に影響を与えることを示した。

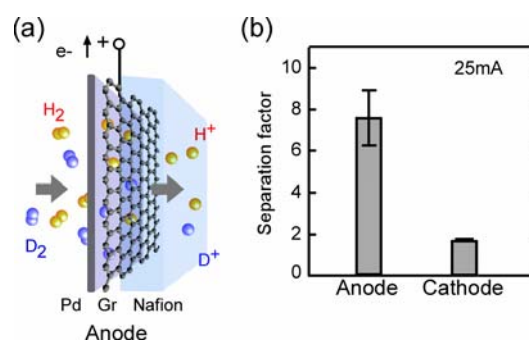


Fig.1 (a) Schematic illustration of PdGr anode and (b) H/D separation factor at PdGr anode and PdGr cathode, respectively.

¹⁾ S. Yasuda et al., ACS Nano, 16, 14362 (2022).

層間で非対称な引っ張り歪みを有する 2 層グラフェンの電子物性

Electronic properties of bilayer graphene with asymmetric tensile strain

筑波大数理 丸山 実那, Nadia Sultana, 高 燕林, °岡田 晋

Univ. Tsukuba, Mina Maruyama, Nadia Sultana, Yanlin Gao, °Susumu Okada

E-mail: sokada@comas-tsukuba.jp

グラフェンやグラフェン薄膜の電子物性は、外部電場や電荷注入に強く依存することが知られている。例えば、AB 積層 2 層グラフェンでは鉛直電場印加による金属半導体転移が誘起される。また、ABC 積層グラフェン薄膜では、磁場による表面強磁性状態が実現される[1]。電場によるこれらの電子状態変調に対して、電場によるグラフェンの構造変調も報告されている。グラフェンの格子系はホール注入に対して脆弱であるのに対して、電子注入に対してはロバストである[2]。このことは、グラフェン薄膜へ電界効果によりホールを注入すると、層毎で異なる格子定数の実現が期待される。そこで本発表では、このような広義ヘテロ構造の安定性と電子物性の解明を目指し、密度汎関数理論を用いて上下層で異なる格子定数を有する 2 層グラフェンの構造と電子状態の解析を行なった。

ここでは、平衡な格子定数を有するグラフェン上に、格子定数が 5~7.6%伸長されたグラフェンが吸着された 2 層グラフェンに注目した。構造最適化を行ったところ、近接炭素原子間距離は層間の原子配向の影響をほとんど受けないことが明らかになった。他方、格子が伸長されたグラフェンにおいては、電子に対する閉じ込めポテンシャルが平衡グラフェンに比べて浅くなることから、層間における電荷の再分布とディラック点の上下層でのズレが生じる。興味深いことに、グラフェン面内におけるキャリアの分布は、層間の原子配列に強く依存することが明らかになった。すなわち、AA 積層領域においてキャリア分布が極めて小さく、AB ならびに他の積層領域において多くのキャリア分布が誘起される (Fig. 1)。



Fig. 1 Isosurfaces of accumulated and depleted charge density by forming bilayer graphene with 17x17 (top layer) and 18x18 (bottom layer) supercells. Yellow and green surfaces indicate the region where electrons decrease and increase, respectively.

参考文献

- [1] N. Sultana, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 075001 (2023).
- [2] N. Sultana, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Appl. Phys. Express **17**, 035001 (2024).

ジグザグ グラフェン ナノメッシュの特異な熱伝導率

Unconventional thermal conductivity of zigzag graphene nano-meshes

アンリツ株式会社 先端技術研究所 ○横澤 峻元, 松井 朋裕

Advanced Research Laboratory, Anritsu corporation, °Takamoto Yokosawa and Tomohiro Matsui

E-mail: Takamoto.Yokosawa@anritsu.com

グラフェンのジグザグ(zz)端ではハニカム対称性が破れていることで、バレー間散乱が抑制されたり局在電子状態が現れる。そのため zz 端で終端されたナノスケール構造では、ナノ構造化と zES を反映した新規物性の発現が期待される。本研究では zz グラフェンナノリボン(zGNR)や、そのネットワーク構造である zz グラフェンナノメッシュ (zGNM) のフォノン物性として、熱伝導率(κ)を測定した。水素プラズマエッチング[1,2]で微細加工することで、原子スケールで整い[3]、かつ sp^2 結合で終端された[4] zz 端が得られる。グラフェンには SiO_2 上の多層劈開グラフェンを用い、 κ はラマン顕微分光によるグラフェン G-band 波数のレーザーパワー依存性から求めた。

前回までに、 SiO_2 基板に保持された(supported) zGNM [5]や基板から浮かせた(suspended) zGNM [6] の κ のリボン幅(W)依存性を報告した。今回は zGNM に関する知見を増やすと同時に、素子構造の κ への寄与を探るため、zGNR を並べた zGNR-array (zGNRA) の κ も評価した。各素子についてグラフェンの厚さを 2~4 層と 5~10 層で分類した κ の W 依存性を図に示す。zGNM の κ は zGNRA よりも 2-3 倍以上大きいですが、これは zGNM の κ も zGNRA と同様の幅 W の一次元的な熱輸送経路を仮定して計算したためと考えられる。なお単層では理想的な zz 端を得られないため評価していない。

今回の測定の結果、supported zGNM では試料の厚さに依らず κ は W に反比例するが、suspended zGNM の場合、4 層以下の厚さでは κ は W に反比例する傾向があるものの、5-10 層の厚さでは W に依存しないことが分かった。一方、zGNRA では基板の有無に依らず、 κ は W に依らない。ここで、いずれの場合にも先行研究[7]で議論されているようなリボンの狭幅化に伴う κ の減少が観測されないことは特筆に値する。今回の測定から、これは基板の効果[8]や素子の構造よりも zz 端であることの寄与が大きいと考えられる。加えて 4 層以下ではメッシュ構造にすることで κ が増強している可能性がある。

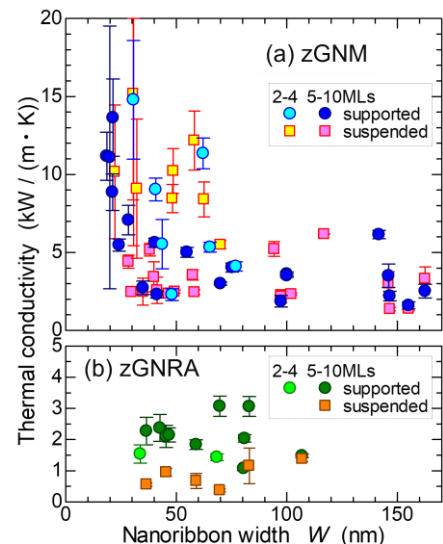


Figure 1: W dependence of κ obtained for (a) zGNM and (b) zGNRA. The κ of the zGNM less than 4 MLs thick is inversely proportional to W , while that of the zGNRA seems be independent of W , although the number of suspended zGNRA less than 4 MLs is limited.

[1] T. Matsui *et al.*, J. Phys. Chem. C, **123**, 22665 (2019). [2] T. Yokosawa, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **20**, 139 (2022). [3] A. E. B. Amend *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **16**, 72 (2018). [4] T. Ochi *et al.*, Carbon, **203**, 727 (2023). [5] 横澤 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-PA01-24 (2023). [6] 横澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-C501-4 (2023). [7] M. H. Bae *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1734 (2013). [8] A.D. Liao *et al.*, Phys. Rev. Lett., **106**, 256801 (2011).