

グラフェン～ナノスケールデバイスへ向けて～

松井朋裕 Tomohiro Matsui

[要旨]

炭素原子ひとつ分の厚さのシートであるグラフェンは、その卓越した電気的、光学的、そして機械的特性のため産学両面から注目を集め、実用化へ向けてさまざまな分野で研究が進められている。一般的にデバイスをナノスケールに向けて微細化するとき、端や基板との摩擦など、大きなスケールでは見過ごされてきた効果が重要なとなる。グラフェンの場合、ジグザグ型とアームチェア型という2種類の端構造をもつが、それぞれで電子状態は異なっており、超小型グラフェンデバイス開発には端構造の制御と物性理解は欠かせない。本稿では、グラフェンについて概説するとともに、ジグザグ端の加工とその特徴的な電子状態について解説する。

1 グラフェン

グラフェンは炭素原子がハニカム格子状に共有結合した結晶であり(図1(a))、厚さが原子ひとつ分という考え得る最も薄い2次元物質である。従来の半導体2次元電子系は異種材料間界面のポテンシャルに電子を束縛させることで形成するため、熱励起が抑制される極低温で、表面から数百nm深いところに形成されるのに対して、グラフェンは室温でも安定な2次元物質であり、それが外界に露出して得られる点が特筆すべき特徴である。鉛筆の芯としてよく知られるグラファイトは、グラフェンが積層したものである。共有結合から成るハニカム格子は機械的に強く、かつ、しなやかなことに加えて、結晶中への不純物の混入を容易には許さないので非常に高い結晶性が得られる。そのためグラフェン中の電子は散乱されることなく長距離を進むことが可能で、シリコンの100倍にも達する移動度を示し、熱伝導度は銀の10倍以上にのぼる。

グラフェンの特筆すべきもうひとつの特徴は、ディラック点と呼ばれる電荷中性点で交わる線形なエネルギー分散(ディラック・コーン)をもつことである(図1(b))。そのためグラフェン中の伝導を担う準粒子(ディラック・フェルミオン)は質量を持たず、かつ相対論的效果を内包する。また、ゲート電圧による電界効果でフェルミ・エネルギー(E_F)を制御することで伝導度を大きく操作することができる(図1(b))。ディラック点では電子状態密度がゼロになるため E_F がディラック点近傍にあるときには抵抗は発散的に大きくなる。ディラック・コーンには自然なバンドギャップがないので電気デバイスとしては、そのままでは高い消光比を得られない。一方、紫外から赤外までの広いスペクトルの光を吸収できるため、フォトニクス応用には魅力的な性質といえる。

ここでディラック・コーンの起源はハニカム格子が右向き三角格子(A副格子)と左向き三角格子(B副格子)の重ね合わせで成り

立つバイパータイトと呼ばれる性質に起因する(図1(a))。従って、これら副格子の対称性を破ることでギャップを誘起できる期待がある。あるいはグラフェンをナノスケールまで小さくすることで量子干渉により電子を閉じ込めギャップを誘起する方法が議論されている。

本稿では、1章、2章でグラフェンとその種類について、3章でグラフェンの研究動向とデバイス応用について概説した後、ナノスケールデバイス作製には避けて通れないグラフェンの端状態について4章で解説する。

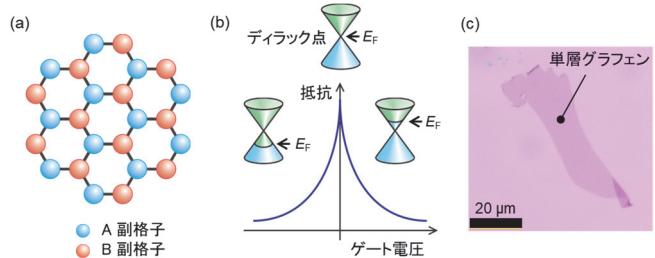


図1 (a) グラフェンのハニカム格子構造。向きの異なるふたつの三角格子(A副格子とB副格子)の重ね合わせとして構成されている。(b) グラフェンのディラック・コーンと抵抗のゲート電圧依存性の模式図。上下ふたつのコーンの交点をディラック点(電荷中性点)と呼ぶ。ゲート電圧によって E_F を変化させることで、グラフェンの抵抗も変化する。(c) SiO₂ 基板上に作製した劈開グラフェンの光学顕微鏡像。右下部分ではグラフェンが折れ曲がっている。

2 グラフェンの種類

ひと言でグラフェンといっても、作製方法によって複数の種類があることには注意が必要である。大きくは、劈開グラフェン(図1(c))、SiCグラフェン、CVDグラフェン、そして酸化グラフェン(の還元)の4種類に分類される。前者3つはシート状のグラフェンであるのに對して、酸化グラフェンはパウダー状であるのが一般的で、水やいくつかの極性溶媒に分散しやすく、ペースト状にして利用されることが多い。

劈開グラフェン(図 1(c))は、グラファイトを母物質としてそれを剥離劈開して得られる。2005 年にはじめてグラフェンの実験的作成に成功したのもこの方法である^{1), 2)}。この場合、グラフェンは基板上の任意の位置に作成されるので、グラファイトを基板上に劈開した後それを探さなくてはならず、得られるグラフェンも高々数百 μm 大きさが限られるものの、結晶性に優れた極めて理想に近いグラフェンを得ることができる。

一方、“炭化物”であるグラフェンは、有機物など炭素を含む物質を加熱した際に不可避的に生成されるものもある。SiC グラフェンや CVD グラフェンはこのメカニズムを利用した作製方法ともいえる。すなわち、SiC グラフェンはシリコン(Si)と炭素(C)の層状結晶である SiC を高温で加熱することでシリコン原子を蒸発させ炭素原子を表面に析出させる方法であり、CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相法) グラフェンはメタン(CH₄)を加熱することで、金属基板上に炭素膜としてのグラフェンを作製する方法である。前者は母物質である SiC の単結晶子サイズに応じて大面積かつ比較的均一なグラフェンが得られる半面、グラフェンと SiC の間にはシリコン原子と強く結合した炭素層が存在しグラフェンは基板と強く相關している。それに対して CVD グラフェンは SiC よりもさらに大面積のグラフェンを作成することができる上、基板との結合は弱いので、基板から引き剥がして分離することも比較的容易である。しかし、炭素を“降り積もらせる”ようにして作製するため、グラフェンの均一性は必ずしも高くはない。

このようにグラフェンにはいくつかの種類があり、用途に応じて使い分けることが重要である。基礎研究や開発段階では劈開グラフェンを用い、産業的な利用のためには大面積が得られる CVD グラフェンやインクジェットで吹き付けることが可能な酸化グラフェンを用いるのが一般的傾向である。

3 グラフェンのデバイス応用

グラフェンはそれ自体で卓越した特性を示すだけでなく、外界に露出しているために直接加工でき、その物性すら操作することができる。そのため、あらゆる分野への応用が可能であり、研究フィールドは無限といつても過言ではない。高い電気伝導度をもつため、デバイスにした際には消費電力を抑えることが可能であり、かつ炭素という身近な元素からなるため比較的安価に入手できることも産業応用には追い風である。実際、グラフェン市場は指數関数的に成長している³⁾。

グラフェンは可視光に対しておよそ 98% の透過率をもつため、そ

の電気伝導度の高さと透明性を利用してタッチパネルや透明アンテナなどの透明導電体としての応用は、グラフェン開発の初期から注目されてきた。タッチパネル応用としては、高感度、低消費電力、かつ見やすく色再現性の高い携帯電話向けディスプレイが開発されている。

高い移動度と 2 次元系としての性質のため、半導体産業へのグラフェンの導入は特に盛んである。電界効果型トランジスタ(FET; Field Effect Transistor)にグラフェンを用いることで、THz に及ぶ動作速度をもつトランジスタの実現も報告されている。また FET 型グラフェンデバイスではガスセンサー・バイオセンサーとしての利用も注目されている。これは、ごく微量のガスやウイルスの吸着をグラフェン物性の変化として測定する。情報の伝達を電子(エレクトロン)が担う“エレクトロニクス”に対して、電子の持つスピンがそれを担う次世代デバイス“スピントロニクス”的な材料としても注目されている。これはグラフェン中ではスピンがその情報(位相)を保ったまま長距離移動できる性質を活かしたもので、電子の流れを伴わないため理論上は消費電力ゼロのデバイスを実現できる。後述するスピノ偏極ジグザグ端もその有力候補材料である。

グラフェンは炭素という軽元素で構成されると同時に、シリコンなどの半導体材料よりも 1 衍大きなヤング率(剛性)を示すため、マイクロメートルサイズの電気機械素子(MEMS; Micro Electro Mechanical Systems)としては従来よりも高い振動応答性を示すと期待される。グラフェンの MEMS 利用^{注1}は FET 型デバイスと比べて未だ限定的ではあるが、携帯電話をはじめ現代社会に必要不可欠な MEMS へのグラフェン応用は今後拡大していくと考えられる。グラフェン MEMS の研究開発はマイクロメートルサイズの域を出ないが、今後ナノスケール素子の加工が可能になれば、NEMS(Nano Electro Mechanical Systems)としてさらに高性能かつ、低消費電力のデバイス開発につながるはずである。

ここで、グラフェンが外界に露出して得られることの裏返しとして、外界の影響を受けやすいという点は注意が必要である。なかでもグラフェンを保持している基板の影響は無視できない。グラフェンは極めて薄いが故、基板表面の凹凸や、基板結晶とグラフェン結晶との整合性、グラフェン-基板間に潜り込んだ水分や不純物の影響を受けその移動度も容易に変化する。多くの場合、基板には SiO₂ が用いられるが、期待されるような移動度が得られないことが少なくない。六方晶窒化ホウ素(h-BN)はグラフェンと類似した結晶構造をもつためグラフェンとの整合性が高く、基礎研究においてはグラフェンの基板として用いられることが多い。

グラフェン研究を発端として、その他にもさまざまな原子層厚さのシートが提案、開発され、そこで発現する新たな物性の研究と利用が広がっている。さらにグラフェンやそうした原子層物質を物理的に重ねることで(ファン・デア・ワールス・ヘテロ構造)、さらに新奇な物性の開拓と産業応用が進んでいる。

注1: グラフェンは原子レベルで薄いため、グラフェンを使用したマイクロメートルサイズの MEMS をナノメートルスケールの素子:NEMS と表現する傾向があるが、本稿では素子の大きさがマイクロメートルスケールかナノメートルスケールかで MEMS と NEMS を使い分ける。

4 グラフェンの端状態

4.1 ジグザグ端状態

MEMS や電気デバイスは将来的により小型化していくと考えられるが、ナノスケールに迫るデバイスでは、従来のマクロスケールのデバイスでは無視されていた効果が顕わになる。例えば、面積に対する端の寄与が大きくなるため、端の効果を正しく評価することが重要である。特にグラフェンの場合、そのハニカム構造を反映してジグザグ型(図2(a))とアームチェア型(図2(b))という2種類の端構造をもつ。ジグザグ端近傍ではA副格子とB副格子の対称性が破れている(ふたつの副格子の数にアンバランスが生じている)のに対して、アームチェア端では対称性は保存されている。そのため、ふたつの端構造は全く異なる電子状態を示すことが知られている。図2に図示するようなジグザグ端(a)、アームチェア端(b)で挟まれたナノリボン(グラフェン・ナノリボン;GNR)を考えると、アームチェア GNR (A-GNR)の電子状態はグラフェンバルクと本質的に同等であるのに対して^{注2}、ジグザグ GNR (z-GNR)ではディラック点にフラットなバンドが形成される⁴⁾。これは端に局在した電子状態(ジグザグ端状態)が現れることを示している。ここで、z-GNR では一方のジグザグ端(図2(a)上側)では A 副格子のみが、もう一方の端(図2(a)下側)では B 副格子のみが現れる点は注意が必要である。

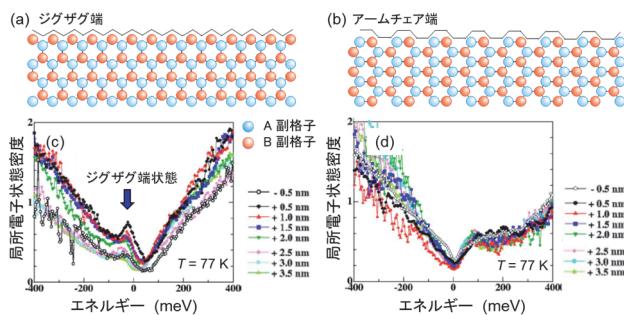


図2 (a) ジグザグ端 GNR の模式図。
 (b) アームチェア端 GNR の模式図。
 (c), (d) それぞれの端からの各距離でのトンネル分光測定から得られた局所電子状態密度⁵⁾。ジグザグ端近傍(c)では E_F に対応するゼロ・エネルギー近傍にジグザグ端状態に起因するピークが観測される。

ジグザグ端状態の存在は、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope;STM)を用いた原子スケールの電子状態測定から確認することができる。図2はグラファイト表面上にみつかった(c)ジグザグ端、(d)アームチェア端³⁾周辺で得られた局所電子状態密度である⁴⁾。アームチェア端近傍では局所電子状態密度に空間変化は見られないが(図2(d))、ジグザグ端では端に近付くほどに $E = 0$ (これは E_F に対応している)付近にピーク構造が現れており、ジグザグ端状態を明瞭に示している(図2(c))。

注2: 正確にはリボン幅に応じて金属的や半導体的になる。

注3: 正確にはジグザグ型あるいはアームチェア型が“支配的”な端。

4.2 ジグザグ端の作製

アームチェア端の方がエネルギー的に安定なため、ジグザグ端の作製は一般的に容易ではない。しかしグラフェンやグラファイトは高温下で水素プラズマに曝されることでエッチングされ、ジグザグ端を選択的に作製できる⁶⁾。図3(a)(b)に水素プラズマエッティング装置、水素分子のプラズマ発光の様子を示す。こうして水素プラズマでエッティングされたグラファイト表面の STM 像を図3(c)に示す。表面には六角形の穴(ナノピット)が多数形成されている様子が分かる。これらナノピットはいずれも単原子層分の深さ($\sim 0.3 \text{ nm}$)であり、辺がジグザグ構造をしていることが STM による原子スケールでの観測から確認できる。

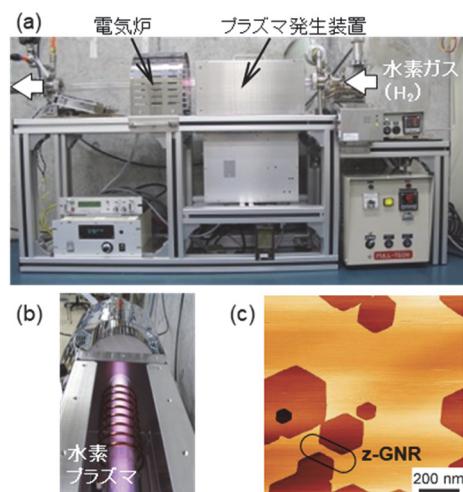


図3 (a) 水素プラズマエッティング装置の写真。写真右から左へ水素ガスを流す。グラフェン、グラファイト試料は電気炉内に設置し、その上流に設置してあるコイルに印加した高周波(13.56 MHz)で水素分子をプラズマ化する。
 (b) 水素プラズマ発光の様子。
 (c) 水素プラズマエッティングしたグラファイト表面の STM 像⁶⁾。ジグザグ構造の端をもつ単原子層深さ(0.36 nm)の六角形ナノピットが形成される。ナノピットに挟まれた領域に z-GNR が得られる。

グラフェンの加工方法はいくつか提案されているが、切り裂くなどの物理的な手法では端の構造を原子ケールで制御することはほぼ不可能である。加えて、先に考察したようなジグザグ端状態は、グラフェンのハニカム構造を端まで維持するために、端は水素原子ひとつで終端されている必要がある。その点、水素プラズマエッティングという化学的手法ならば、端は原子スケールで制御できるうえ、水素で終端されている期待が高い。実験的検証はまだないものの、理論的な化学ポテンシャルの比較からは、単一の水素原子で終端されていると考えられている⁷⁾。

ここで水素プラズマには大きく分けてふたつの作用がある。ひとつはグラフェンやグラファイトに欠陥を作る作用、もうひとつはその欠陥を六角形に拡げる作用である。もしも事前に欠陥の位置を決定しておくことができたならば、六角形ナノピットを自在に配列できると期待される。電子線照射や酸素プラズマエッティングによってグラフェンに格子状に欠陥を作製し、それを水素プラズマでエッティングしてジグザグ六角形に拡げることで、z-GNR やそのネットワークを自在に作製することが可能であろう。GNR を梁状に宙に浮かし共振器とすることで、NEMS としての活用が期待される。ナノスケールにすることで誘起されるエネルギーギャップを利用した電気デバイス、後述するスピン偏極状態を利用したスピントロニクス材料としても注目に値する。

4.3 ジグザグ端状態の最新研究

$E = E_F$ に局在電子状態が存在する場合、ごく小さな電子相関でも電子スピンが偏極し、強磁性状態(フラットバンド強磁性)が得られることが予言されている(ストーナーの定理)。グラフェンのジグザグ端はその好例といえる。単一のジグザグ端ではスピン偏極は安定しないが、z-GNR では異なる副格子のジグザグ端で挟まれてることを受けて(図 2(a))スピン偏極が安定化すると期待されている。このとき各ジグザグ端内では強磁性的、ジグザグ端間では反強磁性的に相互作用し、z-GNR 全体の磁性はゼロとなる。このようにスピン偏極したジグザグ端(スピン偏極ジグザグ端状態)では、ジグザグ端状態は分裂し電子状態密度にはふたつのピーク(ダブルピーク)構造が現れると考えられる。ピークの間隔はスピン偏極の強さに依存し、リボンの幅が狭くなるほど大きくなるであろう。自発的にスピン偏極した z-GNR はジグザグ端をスピン輸送に利用することで有望なスピントロニクス材料としても期待される。

ジグザグ端の作製が困難であるためスピン偏極状態の実証は永久グラフェン研究の課題のひとつであったが、水素プラズマエッキン

グで作製された z-GNR に対する走査トンネル顕微/分光(STM/S)測定によりスピン偏極状態を強く示唆する結果が得られた⁸⁾。図 4(a)に、グラファイト表面を水素プラズマエッティングして作製した z-GNR のジグザグ端上で測定した局所電子状態密度を示す。グラファイトではグラフェンが少しずつ平行移動して積層しているため、グラフェンにおける副格子の対称性は破れており、グラフェンの A(B)副格子に対応して下層に原子が存在する(しない)トップ(ホール)サイトをもつ。局所電子状態密度には、リボン状ではないつまり対向するジグザグ端を持たないジグザグ端上で測定されるシングルピーク構造(図 2(a))と異なり、z-GNR ではダブルピーク構造が観測される。トップサイトでは下層炭素原子との相関のためダブルピークの間隔($\Delta_{pp}^{(top)}$)はホールサイトのそれ($\Delta_{pp}^{(hollow)}$)よりも小さくなる。さらに図 4(b)に示すように Δ_{pp} は z-GNR の幅に反比例することが分かった。これは z-GNR の幅を狭くし、相対するジグザグ端を接近させることで、ジグザグ端上のスピン偏極が安定化していることを示唆している。

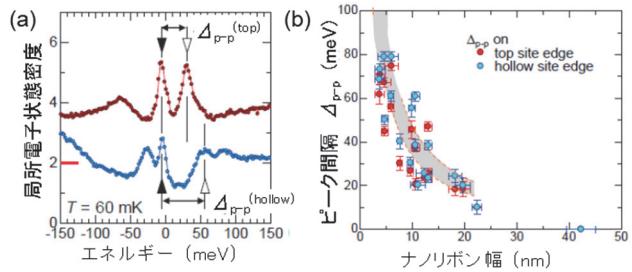


図 4 (a) グラファイト上に作製した z-GNR のジグザグ端上で測定した局所電子状態密度。赤(青)丸はトップ(ホール)サイト端での測定結果に対応する。ダブルピークの位置を▼▽で示す。
(b) 局所電子状態密度のダブルピーク間隔(Δ_{pp})のナノリボン幅依存性。リボンが細いほど Δ_{pp} は大きくなる⁷⁾。

5まとめ

本稿ではグラフェンについて概説した後、ナノスケールのグラフェンデバイス実現へ向けて重要となるグラフェンの端構造とその電子状態について紹介した。グラフェンの応用先は多岐に渡り、ほとんどすべてのデバイス、あるいはその構成要素をグラフェンで置き換えることも不可能ではない。同時に、それを実現させるためには乗り越えるべき課題も少なくない。特にナノスケールデバイス開発のためには、グラフェンのナノスケールでの加工技術、そしてジグザグ端状態のようにナノスケールで顕在化する効果の理解と制御が必要不可欠である。本稿で紹介した水素プラズマエッティングによるグラフェン加工と、STM に代表される走査プローブ法による物性評価では、こうした課題を乗り越えられる期待が高い。

参考文献

- 1) K. S. Novoselov *et al.*, Nature **438**, 197-200 (2005).
- 2) Y. Zhang *et al.*, Nature **438**, 201-204 (2005).
- 3) T. Reiss *et al.*, Nature Nanotechnol. **14**, 907-910 (2019).
- 4) M. Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920-1923 (1996).
- 5) Y. Niimi, TM *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 085421 (2006).
- 6) T. Matsui *et al.*, J. Phys. Chem. C **123**, 22665-22673 (2019).
- 7) X. Zhang *et al.*, ACS Nano **7**, 198-202 (2013).
- 8) T. Matsui *et al.*, *to be published*.

執筆者



松井 朋裕
先端技術研究所

公知