

# 非平衡系原子・電子構造に対する同時計測技術の開拓による数層 グラフェン特異物性の起源解明に関する研究

## - 多層グラフェンナノリボン構造のキャリア伝導を例に -

Study of the unique properties of few layer graphene by the hybrid  
measurement for atomic and electrical structures  
in non-equilibrium system

## - Carrier transport properties of the multilayer graphene nanoribbon structure as an example -

研究代表者 東洋大学理工学部電気電子情報工学科 教授 根岸 良太<sup>\*</sup>

Ryota Negishi

The electrical transport properties of a turbostratic multilayer graphene nanoribbon (GNR) with various number of layers (1-8 layers) were investigated using a field effect transistor with a single GNR channel. In the turbostratic multilayer GNR with 5 layers or less, the carrier mobility and  $I_{on}/I_{off}$  ratio in the FETs were improved by slightly increasing the conductance with increasing the number of layers, meaning that the excellent semiconducting characteristic. The improvement of the carrier transport properties promotes by the turbostratic stacking structure. In the turbostratic multilayer GNR with 6 layers or more, although the  $I_{on}/I_{off}$  ratio degraded, the conductance extremely improved with increasing the number of layers. This indicates that the turbostratic multilayer GNR with thicker number of layers becomes the significantly lower resistivity wire as a metallic characteristic. We revealed that the crossover point of the physical properties between the semiconducting and metallic characteristics is determined by the strength to screen the surrounding environment effects such as charged impurity on the substrate. Our comprehensive investigation provides a design guidance for the various electrical device applications of GNR materials.

### 要旨

ナノスケール幅の1次元構造であるグラフェンナノリボン (GNR) は, バンドギャップの形成や量子伝導など2次元的なグラフェンでは観察されない特異な物性を示すことから, 次世代の電子デバイス材料として注目されている. 本論文では, 乱層積層した多層グラフェンナノリボン (GNR) をチャネルとした電界効果型トランジスタ (FET) のキャリア輸送特性と層数との相関について調査した. 5層以下の乱層積層した多層GNRでは, 層数の増加に伴いFETのキャリア移動度と  $I_{on}/I_{off}$  比とが向上する. この半導体的特性の向上は, 乱層効果による伝導率の増加によって促進される. 6層以上の多層GNRでは,  $I_{on}/I_{off}$  比は低下するが, 層数を増やすことで伝導率がさらに増加し, 低抵抗な金属的ワイヤーとして振舞う. この半導体特性と金属特性との境界点は, 基板上に存在する不純物電荷からの電界に起因したGNRを取り巻く環境効果の強さによって決定されることを見出した.

### 1. まえがき

タイトバンディング近似を用いた理論計算により, 疑似1次元単層グラフェンナノリボン (GNR) がフェルミ準位で有限のバンドギャップを示すことが予測されて以来<sup>(1)</sup>, その半導体的特性や電子の閉じ込め効果による量子伝導などGNRの異常なキャリア伝導機構が, 実験的に明らかにされてきた<sup>(2-4)</sup>.

GNRのエッジ構造と幅は, その電子バンド構造<sup>(5)</sup>, よび光学的特性<sup>(6)</sup>に重要な役割を果たしている. 例えば, GNRの幅が大きくなるとバンドギャップエネルギーは小さくなる<sup>(7)</sup>. そのため, 精密な構造制御のために, 電子線リソグラフィによる加工<sup>(8)</sup>, グラフェンの化学的切断またはエッチングによる加工<sup>(9)</sup>, およびボトムアップ的な前駆体モノマーを用いた化学合成<sup>(10)</sup>など様々な単層GNRの形成法が開拓されている. とりわけ, 単層または二層のカーボンナノチューブ (CNT) をアンジップして得られる単層GNRの合成では, 幅が狭く, 滑らかなエッジ構造が得られる利点を持つため注目を集めている<sup>(11)</sup>.

<sup>\*</sup> 大阪大学大学院工学研究科 ナノマテリアル領域 助教

多層GNRの合成では、多層CNTのアンジップ法<sup>(1, 2)</sup>、金属触媒としてのニッケルナノバー上にプラズマを利用した化学的気相成長 (CVD) 法<sup>(1, 3)</sup>が報告されている。

単層GNRチャネルとした電界効果トランジスタ (FET) では、高い $I_{on}/I_{off}$  比 ( $10^5 - 10^6$ ) を有する半導体的な特性と  $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  を超えるキャリア移動度が達成され、スイッチングデバイスとしての動作が実証されている<sup>(1, 4)</sup>。一方で、多層GNRをチャネルとした素子では、低い抵抗率を有する金属的特性を示し、GNR材料による配線応用が期待されている<sup>(1, 5)</sup>。このように、GNR材料では、半導体や金属的伝導特性など全く異なる物性が観察される。理論上の理想系におけるエッジ構造やGNR幅を除いて、実際のGNRデバイスの半導体や金属特性を制御するための明確な設計指針が示されていない。デバイス構造に組み込まれたGNR材料の伝導特性を決定する支配要因は何か？半導体と金属特性は、それぞれ単層/二層のGNR<sup>(4)</sup>と多層のGNR<sup>(1, 6)</sup>で主に観察される傾向にある。本稿では、層数の異なる多層GNR-FETの伝導特性の解析から、半導体と金属特性の支配要因を解明したので報告する<sup>[1]</sup>。

## 2. 実験方法

### 2.1 多層GNRの合成方法

単層GNRを固体成長核とした化学気相成長 (CVD) 法により、単層GNR上に多層構造を成長させた<sup>(1, 7-19)</sup>。成長核として使用したGNR (以降、*pristine* GNRと呼ぶ) は、二重CNT (東京応化工業株式会社)<sup>(20)</sup>をアンジップして合成した。合成した*pristine* GNRを $\text{SiO}_2$  (300 nm) / Si 基板上に分散させた後、大気圧下  $350^\circ\text{C}$  で 20 分間加熱することで、溶液中のGNRを安定化させるための界面活性剤 (m-フェニレンビニレン-co-2, 5-ジオクトキシ-p-フェニレンビニレン (PmPV)) を除去した。本研究で用いたCVD装置は、3つのゾーンで別々に温度を調整できるため、炭素源ガス (エタノール) の熱分解反応と熱分解した炭素によるグラフェン層の成長条件をそれぞれ独立して制御することができる<sup>(21, 22)</sup>。本研究で使用した温度は、熱分解が  $900^\circ\text{C}$ 、グラフェン層成長が  $720 \sim 744^\circ\text{C}$  である。

### 2.2 多層GNRの構造およびキャリア伝導解析

合成したGNRの構造解析は、ダイナミックフォースモードを用いた原子間力顕微鏡 (AFM: HITACHI AFM5100N) 観察と、励起波長  $532 \text{ nm}$  のレーザによりラマン分光測定 (Horiba HR800UV) で行った。GNR-FETデバイスは、フォトリソグラフィ工程で作製した。電気伝導測定は、単一のGNRチャネルのみを持つFETデバイスに対して行った。キャリア移動度は、FETのゲート電圧 ( $V_g$ ) とソース・ドレイン電流 ( $I_{sd}$ ) から、標準的な次式を用いて評価した。

$$\mu = \left( \frac{L_{ch}}{W_{ch}} \right) \left( \frac{1}{V_{sd}} \right) \left( \frac{1}{C_g} \right) \left( \frac{dI_{sd}}{dV_g} \right)$$

$W_{ch}$ ,  $L_{ch}$  と  $C_g$  は、チャネル幅、長さおよびゲート容量である。ゲート容量は、 $C_g = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_i) / d$  で与えられる。 $\epsilon_0$  と  $\epsilon_i$  は、真空および絶縁膜 ( $\text{SiO}_2$ ) の誘電率、 $d$  は絶縁膜の膜厚 ( $300 \text{ nm}$ ) である。

### 2.3 シミュレーションによるキャリア伝導解析

乱層積層した多層GNRの電子移動度は、フォノン散乱と基板から誘起される荷電不純物の散乱を考慮した半古典モンテカルロ法を用いて計算した<sup>(2, 3)</sup>。GNRシート間の層間相互作用から乱層積層構造を模倣するために、波数空間のK1およびK2点でのギャップレスなエネルギー分散をバンド構造として用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 合成した多層グラフェンの構造解析

図1a, bは、*pristine* GNRと成長したGNRの同じ場所で観察したAFM像である。また、図1cは、L-L' とM-M' およびN-N' 線に沿った高さ分布を示している。成長前の*pristine* GNRの高さは  $1 \text{ nm}$  である。この値は出発材料として用いたDWCNTの直径 ( $3 \sim 15 \text{ nm}$ ) よりも小さく、またバルクのグラファイトの層間距離 ( $0.34 \text{ nm}$ ) よりもわずかに大きい。  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上のグラフェンの高さは基板との相互作用が非常に弱いために  $0.6 \sim 0.8 \text{ nm}$  であることを考慮すると、この結果はDWCNTからアンジップすることで、単層または二層のGNRが効率的に合成されることを意味する。CVD成長後、GNRの高さは約  $1 \text{ nm}$  増加しており、*pristine* GNRテンプレート上に2~3層のグラフェン

ンが形成されていることを示している。

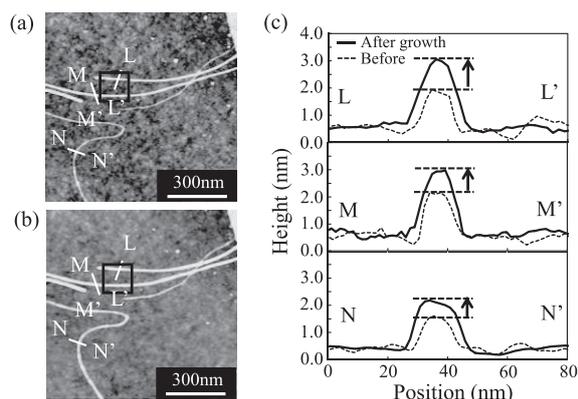


図1 (a) 成長前と (b) 成長後のGNRのAFM像と (c) 高さ分布. (Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

2Dバンド領域のラマンスペクトルは多層グラフェン系における層数や積層構造の違いを見分けるための評価手法となる。図2は、Pristineおよび成長させた層数の異なるGNRから観測された2Dバンド領域のラマンスペクトルを示している。GNRの層数は、AFM観察により決定した。点線の円は実験値、細い実線はフィッティング曲線を示す。Pristine GNRから観測したスペクトルは、単一のローレンツ型のピークを示し、Pristine GNRは単層構造であることがわかる。成長した多層グラフェンは、主にABなどの秩序ある積層構造と乱層した積層構造に分類される。秩序積層を持つ多層グラフェンでは、2Dバンドスペクトルにおけるピーク形状は、 $\sim 2680$ と $\sim 2720$   $\text{cm}^{-1}$ にある2つのローレンツピークによって分解される。一方、グラフェン層の積層が回転している乱層積層した多層グラフェンから観測されたピーク形状は単一のローレンツ型を示し、単層グラフェンと同様である。そのため、多層グラフェンの乱層積層率 ( $R'$ ) は、次式を用いてラマンスペクトルのフィッティングカーブ解析から評価することができる。

$$R' = 1 - R = 1 - \frac{I_{G'3DA}}{I_{G'3DB} + I_{G'2D}}$$

ここで、2Dバンド領域の $\sim 2680$ 、 $\sim 2700$ 、 $\sim 2720$   $\text{cm}^{-1}$ のピークを  $I_{G'3DA}$ 、 $I_{G'3DB}$ および  $I_{G'2D}$ と表す。Pristine GNRと3層

および9層の多層GNRでは、それぞれ100%、71%と68%と高い乱層積層率を示す。

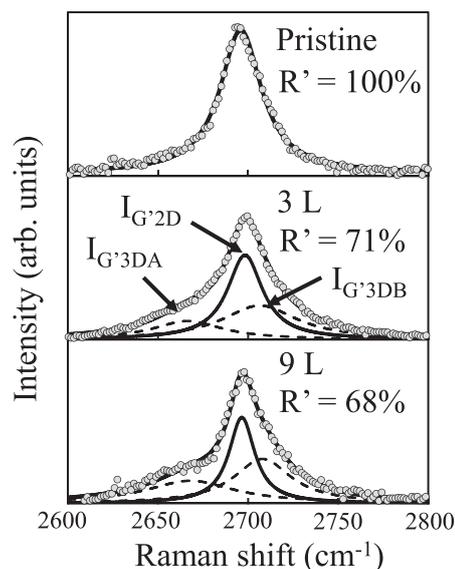


図2成長前と成長後のGNRの2Dバンド領域のラマンスペクトルとフィッティング解析. (Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

### 3. 2 多層GNR-FETの伝導特性

図3は、成長前のpristine GNRと様々な層数に成長させた多層GNR-FETの伝導特性 (伝導率  $\nu$  s ゲート電圧) を示している。伝導率 ( $\sigma$ ) は、シート抵抗 ( $R_s$ ) の逆数として次の式で定義される。

$$\sigma = \frac{1}{R_s} = \left( \frac{I_{sd}}{V_{sd}} \right) \left( \frac{L_{ch}}{W_{ch}} \right)$$

ここで  $I_{sd}$  と  $V_{sd}$  は、それぞれソース・ドレイン電極間の電流値と電圧値である。  $W_{ch}$  と  $L_{ch}$  は、それぞれ単一GNRチャネルの長さと同幅である。低温では、OFF状態領域としての伝導率の最小値 ( $\sigma_{min}$ ) が、電流値の検出限界値 ( $\sim 10$  pA) に達し、半導体特性が観測される。OFF状態の領域で伝導率が強く抑制されているのは、乱れた系におけるトランスポートギャップの形成に起因しているものと考えられる<sup>(24)</sup>。一方室温では、6層以上の多層GNRの伝導特性は、温度にわずかに依存し、 $I_{on}/I_{off}$  比が低下している。これは、成長した多層GNRにおける伝導率の抑制効果が、測定温度の上昇に伴って著しく低下していることを意味している。

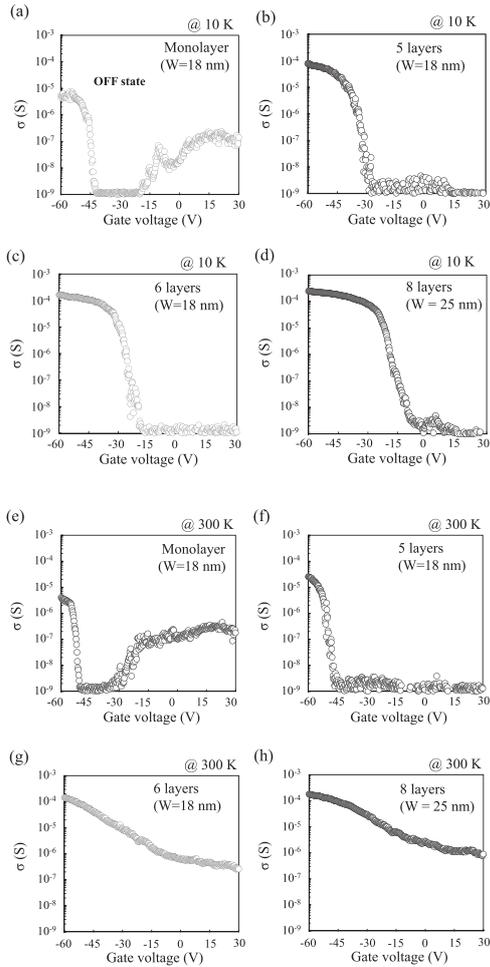


図3 (a, e) 単層GNR-FETと (b-d, f-h) 多層GNR-FETの10 Kおよび300 Kでの伝達特性. (Reprinted from R. Negishi et al., (17). Copyright 2021 by Springer Nature).

次に、ON状態領域での最大伝導率 ( $\sigma_{max}$ ) 値に対応するシート抵抗値に注目する。図4 (a) は、シート抵抗値と層数との関係を示したものであり、層数の増加に伴いシート抵抗値が減少していることが分かる。図4 (b) に示すように、弱いファンデルワールス力で結合したグラフェン層間の伝導率は無視できるとして、各層の平面方向の抵抗値をソース・ドレイン電極間に並列に接続した単純な抵抗モデルで考える。この場合、 $n$ 層からなる多層GNRのシート抵抗 ( $R_{total}$ ) は、次のように表される。

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n}$$

ここで  $R_n$  および  $R_1$  は、第  $n$  番目の層と第1番目 ( $p$

ristine) GNRのシート抵抗値である。各層のGNRのシート抵抗値が、pristine GNRのシート抵抗値と等しいと仮定すると、計算から得られる層数に対するシート抵抗値の変化は、図4 (a) の実線で示されるような曲線になる。しかしながら、実際に観測された抵抗値は、計算で得られた曲線から外れ、矢印で示すように低い抵抗値を示す。層数の増加に伴って伝導率が大幅に向上するという同様の挙動は、乱層積層した多層グラフェンでも観察されている<sup>(18, 19)</sup>。この伝導率の向上は、 $SiO_2/Si$  基板上的の不純物電荷に対する多層化の遮蔽効果により、キャリアの散乱が減少したためと考えられる。多層グラフェンと多層GNRとの注目すべき違いは、層数の増加に伴うシート抵抗値の減少率である。多層グラフェンでは、7層グラフェンのシート抵抗値は、単層グラフェンのシート抵抗値に比べて $\sim 0.7$ 倍になる<sup>(18)</sup>。一方で多層GNRのシート抵抗値は、単層のGNRよりに対して $\sim 0.3$ 倍となり (図4 (a))、減少率が大きいことがわかる。グラフェンとGNRのシート抵抗値の減少率の違いは、構造的な次元性の違いに起因すると考えられる。多層構造のGNR-FETでは、一次元構造のためチャンネル幅が極めて狭いため、 $SiO_2/Si$  基板上に存在する電荷不純物によるキャリア散乱の影響が大きい。その結果、2次元系としての多層グラフェンよりも、多層GNRにおける遮蔽効果による伝導率の向上がより顕著であると考えられる。

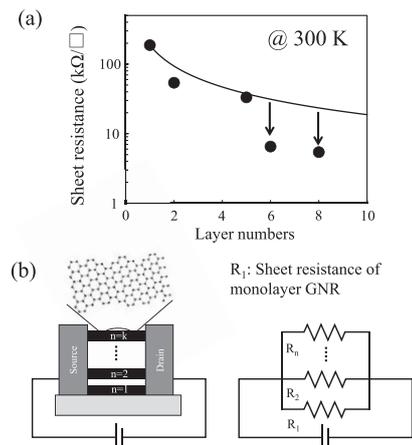


図4 (a) ON状態で評価したGNRのシート抵抗の層数依存性と (b) 多層GNRチャンネルの抵抗モデル. (Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

図5は、多層GNR-FETのキャリア移動度の層数に対する変化を示している。丸印は実験データ、破線はアイガイドである。Pristine GNRから観測されたキャリア移動度は、これまでの報告値とよく一致している<sup>(14)</sup>。層数の増加に伴い、キャリア移動度が大幅に向上していることに注目したい。通常、最安定構造であるAB積層構造で構成された数層グラフェンから観測されるキャリア移動度は、ディラック点付近のバンド構造が放物線状の分散に漸近するため、層数の増加とともに減少することが知られている<sup>(25, 26)</sup>。しかしながら、乱層積層構造の数層グラフェンでは、層間相互作用が弱いためにバンド構造が線形分散を保持しており、キャリア移動度が単層グラフェンよりも高くなることが報告されている<sup>(27)</sup>。したがって、乱層積層した多層膜GNRにおける層数に応じた異常なキャリア輸送特性は、線形分散の保持と遮蔽効果に伴う相互コンダクタンスの向上に起因するものと考えられる。

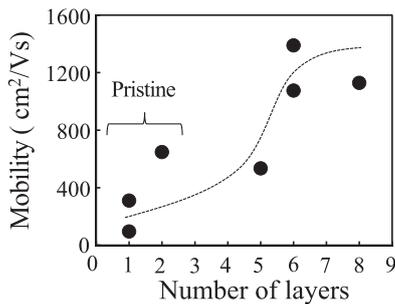


図5 GNR-FETの室温でのキャリア移動度と層数の関係 (Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

#### 4. 考察

OFF電流状態に対応した伝導率の最小値 ( $\sigma_{\min}$ ) を示すゲート電圧領域におけるGNRのキャリア輸送メカニズムについて議論する。図3に示すように、6層以上の多層GNR-FETの $\sigma_{\min}$ は、測定温度に依存している。図6に、 $\ln(\sigma_{\min})$ を $T^{-1}$ の関数としたアレニウスプロットを示す。6層および8層の成長した多層GNR-FETから測定された $\ln(\sigma_{\min})$ の温度依存性は、次式で示す2次元のバリアブルレンジホッピング(2D-VRH)伝導と熱活性型(TA)伝導との和<sup>(28)</sup>によって説明できる。

$$\sigma_{\min}(T) = \sigma_{\text{VRH}}(T) + \sigma_{\text{TA}}(T)$$

2次元のVRH伝導は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{VRH}} \propto \exp(B/T^{1/3})$$

Bはホッピングパラメーターである。VRH伝導のキャリアは、連続的なバンド構造を経由せずに、大きなエネルギーギャップ間で、ある局在化した状態から別の状態へと熱的にジャンプする。この伝導機構は、多くの欠陥を持つ還元型グラフェン酸化物材料で頻繁に観察される<sup>(29)</sup>。熱活性型の伝導 ( $\sigma_{\text{TA}}(T)$ ) は、次式で表される。

$$\sigma_{\text{VRH}}(T) \propto \exp(-E_a/k_B T)$$

ここで、 $E_a$ と $k_B$ はそれぞれ熱活性化エネルギーとボルツマン定数である。TA伝導とは、キャリアが連続した電子バンド構造を介して熱励起エネルギーの助けを受けながら流れる伝導機構を指す。図6の縦の破線で示すように、40~100Kを堺に測定温度を上昇させると、6層および8層の多層GNRの伝導機構は、2D-VRH伝導からTA伝導へと変化することが分かる。このことは、測定温度の上昇に伴いVRH伝導に起因したキャリア輸送の抑制効果が大幅に減少していることを意味している。一方、Pristine GNR-FETおよび5層以下の多層GNR-FETの $\sigma_{\min}$ は、室温でも検出限界値を下回っている(図3)。室温でもキャリア輸送が強く抑制されていることから、これら試料の伝導機構は2D-VRH伝導が支配的であることが分かる。

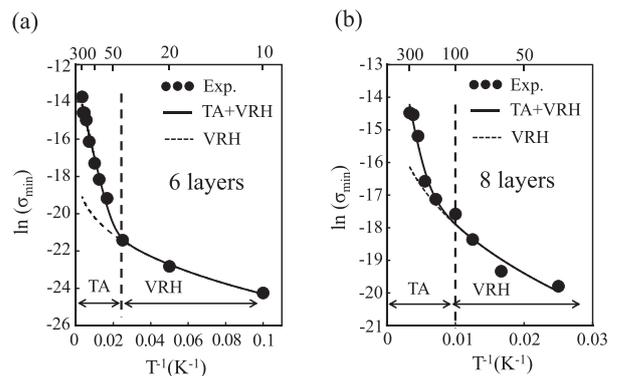


図6 (a) 6層と (b) 8層のGNR-FETの伝導率最小値 ( $\sigma_{\min}$ ) と温度の関係。点線はVRHモデル、実線はVRH+TAモデルによるフィッティング曲線。(Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

6層および8層の多層GNR-FETにおけるキ

キャリア輸送の抑制効果の低減要因について考える。キャリア輸送の抑制効果は、局所的なポテンシャル変調による量子閉じ込めやエッジ効果に起因したトランスポートギャップによって引き起こされる<sup>(1, 30)</sup>。この抑制効果は、キャリア濃度が最小値となるディラック点で非常に大きくなる。その結果、単層GNR-FETの伝導率は、ディラック点でゼロを示すことがある<sup>(31)</sup>。理論計算によるとバンドギャップエネルギーが室温よりも大きくなるためには、エッジ構造にも因るがGNRの幅が5 nm以下であることが必要である<sup>(32)</sup>。しかしながら、実験的には幅が5 nm以上のGNR-FETでもトランスポートギャップが観測されている<sup>(31, 33)</sup>。さらに、同じ幅でも層数が異なると、この抑制効果の強さが大きく異なることが観察された。このことは、GNR系における電子の閉じ込めに起因したトランスポートギャップの実験的な観測値は、GNRの幅やエッジ構造だけで決まるわけではないことを意味している。通常、SiO<sub>2</sub>/Siデバイス基板の表面には、多くの帯電した不純物(〜10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>)が存在する。この不純物電荷の量は、典型的なグラフェンのキャリア密度(〜10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>)よりも多いため、デバイス基板上に転写したグラフェンの伝導度やキャリア移動度は、不純物電荷による散乱により著しく低下する<sup>(34, 35)</sup>。同様の状況が、GNR系にも当てはまる。GNRでは、不純物電荷により幅の狭いチャンネルを遮断するように局所的ポテンシャル障壁が形成されるため、僅かな不純物電荷でも大きなトランスポートギャップが誘起される。

ここで、乱層積層した多層GNRのキャリア輸送特性に対する不純物電荷の影響について議論する。図7に、SiO<sub>2</sub>基板上に配置させた(a)単層(b)8層GNRの表面ポテンシャルのコントラスト像、および(c)層数に対する電子移動度の理論計算結果を示す。計算は、トーマス・フェルミ近似を用いたセルフコンシステント法により、不純物電荷密度を2 × 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup>として行った。単層GNRの表面電位は、帯電した不純物によって強く変調されていることが分かる(図7(a))。このことは、電荷中性点付近の局在状態である電子-正孔パドルが、電荷不純物のポテンシャル障壁によって形成されていることを示している<sup>(36)</sup>。この場合のキャリア輸送特性は、

局在状態を介した2D-VRH伝導が支配的となる。一方、最上層では基板上的電荷による電界が多層GNRの層間で遮蔽されるため、荷電不純物による表面電位の変調が劇的に低減する。そのため多層GNRの最上層では、不純物電荷によるバンド構造の変調がほとんど起きないため、図6で示すように、キャリア輸送は局在状態のない連続したバンド構造を介したTA伝導に支配される。同様の遮蔽効果は、多層グラフェンでも観察されている<sup>(25, 37)</sup>。その結果、図4(a)で示すように、乱層積層した多層膜GNR-FETでは、効率的な遮蔽効果によって伝導率が大幅に向上していることが分かる。

図7(c)は、4層(四角)と8層(丸)の乱層積層した多層膜GNR-FETの各層におけるキャリア移動度の計算結果を示している。層数の増加に伴い、遮蔽効果の増強によりキャリア移動度が向上する。移動度の向上は、4層目から6層目付近で顕著になる。この傾向は、図5に示した実験結果とよく一致している。多層グラフェンの遮蔽長は1 nm程度であることが報告されており<sup>(37, 38)</sup>、シミュレーションの破線で示すように、膜厚が1 nmを超えたあたりから不純物電荷の影響は消失し、移動度はフォノン散乱のみを考慮したモデルの値に漸近している。

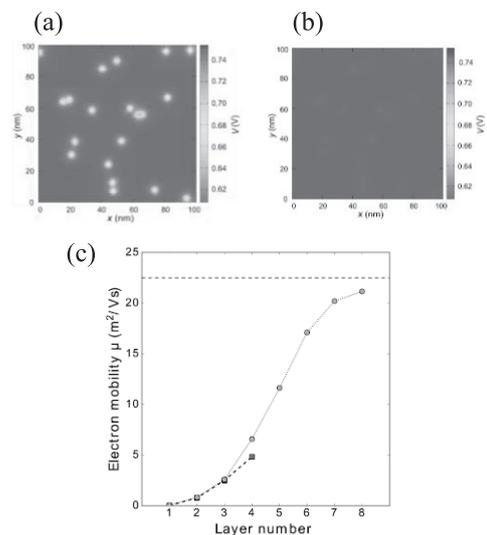


図7 セルフコンシステント法により計算された(a)最下層と(b)最上層(8層)GNRの表面ポテンシャルのコントラスト像。(c)移動度と層数の関係。点線は、フォノン散乱のみを考慮した場合の移動度。(Reprinted from R. Negishi et al., (17). Copyright 2021 by Springer Nature).

図8に, *pristine* 単層GNR-FETおよび多層GNR-FETの伝導率最大値の温度依存性 ( $\sigma_{\max}(T)$ ) を示す。ここで  $\sigma_{\max}(T)$  は, 室温で測定した  $\sigma_{\max}(300\text{K})$  で規格化されている。*pristine* 単層GNR-FET (図8 (a)) では,  $\sigma_{\max}(T)$  は測定温度に依存しない。単層グラフェンの伝導率は測定温度に依存しないことが報告されている<sup>(3,4)</sup>。これは基板上の不純物電荷の数が, ディラック点周辺の熱励起キャリア数よりも多いためである。同様の状況は, GNR系にも当てはまる。その結果, 図3で示すように不純物電荷による局所的ポテンシャル障壁によってキャリアの輸送が強く抑制されるため, *pristine* GNR-FETの伝導率は低い値を示すことになる。多層GNR-FET (図8 (b)) では, 測定温度が下がるにつれて  $\sigma_{\max}$  が大幅に向上する。この  $\sigma_{\max}$  の向上は, フォノン散乱の低減によってもたらされる。つまり不純物電荷によるキャリア散乱は, 多層化の遮蔽効果によって大幅に低減するため, キャリア散乱の要因はフォノン散乱が支配的となる。これにより, 図4および図5で示すように, 多層GNR-FETでは単層GNR-FETと比較して, 伝導率とキャリア移動度が極端に向上する。

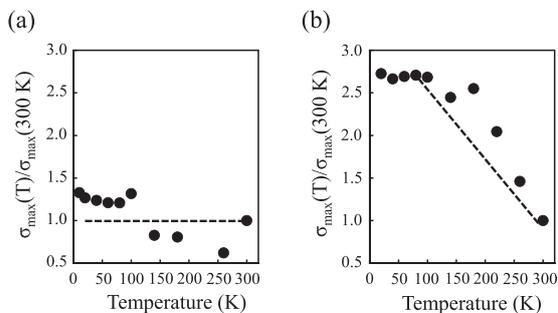


図8 (a) 単層GNR-FETと (b) 6層GNR-FETの伝導率最大値の温度依存性。 (Reprinted from R. Negishi et al., (1). Copyright 2021 by Springer Nature).

図9は, 室温で測定したGNR-FETの素子特性の概要をまとめたものである。5層目付近をクロスオーバーポイントとして, 素子特性が大きく変化していることが分かる。5層以下の単層/多層GNR-FETでは, 基板上の不純物電荷によるキャリア輸送の強い抑制効果により, 伝導率ゼロ状態のト

ランスポートギャップが室温でも観察される。さらに, 乱層積層したGNR層の増加に伴い, FETの  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  比とキャリア移動度が向上する。その結果, 乱層積層した多層GNRの伝導特性は, 優れた半導体特性を示す。多層GNRが6層以上になると, 多層化による効率的な遮蔽効果により, 基板上の不純物電荷に起因したキャリア散乱が劇的に低減する。その結果, 多層グラフェンの伝導特性は, トランスポートギャップのない, 著しく高い伝導率を示す金属的な性質になる。

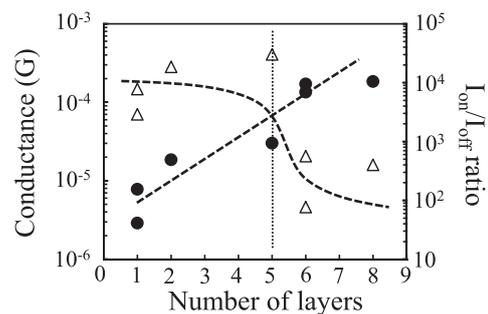


図9 室温におけるGNR-FETの伝導特性における層数依存性の概要。 (Reprinted from R. Negishi et al., (17). Copyright 2021 by Springer Nature).

## 5. まとめ

本研究では, 疑似1次元構造であるGNR-FETの伝導特性を実験的に明らかにし, シミュレーションとの相補的な解析からキャリア輸送メカニズムを調査した。5層以下の多層GNR-FETでは, 局在したポテンシャル障壁による伝導度の抑制と乱層積層の効果により, 優れた半導体特性が観測される。層数が6層を超えると, 基板上の不純物電荷を遮蔽する効果により, キャリア散乱が低減し, ON状態領域の伝導率が極端に向上する。以上の結果から, 電荷を帯びた不純物などの周囲の環境に対する遮蔽効果の強さを調節することで, チャネル幅の狭いGNR系における半導体および金属的特性を制御できると結論づける。

## 謝辞

本研究は, 小林慶裕教授 (大阪大学), 森伸也教授 (大阪大学), 田中啓文教授 (九州工業大学) との共同で行われたものであり, 深く感謝いたします。本研究の

一部は日本学術振興会の科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 (No. 16K13639) および科学研究費補助金・新学術領域研究 (No. 15H05867, 17H05336, 17H02745, 19H04545), JAIST ナノテクノロジープラットフォーム事業, 「低炭素研究ネットワーク」京大ナノテクノロジーハブ拠点の助成を受けたものです。最後に, 本研究期間中に本学への異動があり, マツダ財団様によるご支援により恙なく研究室を立ち上げることができました。心より感謝申し上げます。

## 発表論文

- [1] R. Negishi, K. Yamamoto, H. Tanaka, S. A. Mojtahedzadeh, N. Mori, and Y. Kobayashi, "Crossover point of the field effect transistor and interconnect applications in turbostratic multilayer graphene nanoribbon channel," *Sci. Rep.*, vol. 11 (2021) 10206. 2021年5月13日
- [2] Y. Yao, R. Negishi, Daisuke Takajo, Makoto Takamura, Yoshitaka Taniyasu and Yoshihiro Kobayashi, "Scanning probe analysis of twisted graphene grown on a graphene/silicon carbide template" *Nanotechnology*, vol. 33 (2022) 155603. 2022年4月9日

## 口頭発表、受賞等

根岸 良太 (招待講演) "乱層構造を持つ多層グラフェンナノリボンの合成およびキャリア輸送現象" シリコン材料・デバイス研究会(オンライン、2021年11月11~12日)

## 参考文献

- (1) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 24, pp. 17954-17961, 1996.
- (2) G. Li *et al.*, "A modular synthetic approach for band-gap engineering of armchair graphene nanoribbons," *Nat. Commun.*, vol. 9, pp.1678, 2018.
- (3) M. Slota *et al.*, "Magnetic edge states and coherent manipulation of graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 557, no. 7707, pp. 691-695, 2018.
- (4) X. R. Wang *et al.*, "Graphene nanoribbons with smooth edges behave as quantum wires," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 9, pp.563-567, 2011.

- (5) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, and K. Kusakabe, "Peculiar localized state at zigzag graphite edge," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 65, no. 7, pp.1920-1923, Jul 1996.
- (6) H. Hsu and L. E. Reichl, "Selection rule for the optical absorption of graphene nanoribbons," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 4, pp.045418, 2007.
- (7) K. Nakada, M. Fujita, K. Wakabayashi, and K. Kusakabe, "Localized electronic states on graphite edge," *Czech. J. Phys.*, vol. 46, pp.2429-2430, 1996.
- (8) B. Sommer *et al.*, "Electron-beam induced nano-etching of suspended graphene," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp.7781, 2015.
- (9) S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, and A. T. C. Johnson, "Crystallographic etching of few-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, pp.1912-1915, 2008.
- (10) J. M. Cai *et al.*, "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 466, no. 7305, pp.470-473, 2010.
- (11) L. Y. Jiao, L. Zhang, X. R. Wang, G. Diankov, and H. J. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp.877-880, 2009.
- (12) S. R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, and R. B. Mathur, "The production of multi-layer graphene nanoribbons from thermally reduced unzipped multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 13, pp.4170-4178, 2011.
- (13) H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, and T. Kato, "Wafer-scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon arrays," *Nat. Commun.*, vol. 7, pp.11797, 2016.
- (14) X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee, and H. J. Dai, "Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors," *Science*, vol. 319, no. 5867, pp.1229-1232, 2008.
- (15) S. G. Hamedani and M. H. Moaiyeri, "Comparative Analysis of the Crosstalk Effects in Multilayer Graphene Nanoribbon and MWCNT Interconnects in Sub-10 nm Technologies," *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, vol. 62, no. 2, pp.561-570, 2020.
- (16) J. K. Jiang *et al.*, "Intercalation Doped Multilayer-Graphene-Nanoribbons for Next-Generation Interconnects," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 3, pp.1482-

- 1488, 2017.
- (17) R. Negishi *et al.*, "Synthesis of very narrow multilayer graphene nanoribbon with turbostratic stacking," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 20, pp.051304, 2017.
  - (18) R. Negishi *et al.*, "Turbostratic Stacking Effect in Multilayer Graphene on the Electrical Transport Properties," *Phys. Status Solidi B*, pp.1900437, 2019.
  - (19) C. P. Wei, R. Negishi, Y. Ogawa, M. Akabori, Y. Taniyasu, and Y. Kobayashi, "Turbostratic multilayer graphene synthesis on CVD graphene template toward improving electrical performance," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp.SIIB04, 2019.
  - (20) H. Tanaka *et al.*, "Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp.123441, 2015.
  - (21) R. Negishi, H. Hirano, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, and Y. Kobayashi, "Thickness Control of Graphene Overlayer via Layer-by-Layer Growth on Graphene Templates by Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 6, pp.06GE04, 2011.
  - (22) R. Negishi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, and Y. Kobayashi, "Carrier Transport Properties of the Field Effect Transistors with Graphene Channel Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6, pp.06FD03, 2012.
  - (23) H. Hirai, H. Tsuchiya, Y. Kamakura, N. Mori, and M. Ogawa, "Electron mobility calculation for graphene on substrates," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 8, pp.4893650, 2014.
  - (24) E. R. Mucciolo, A. H. C. Neto, and C. H. Lewenkopf, "Conductance quantization and transport gaps in disordered graphene nanoribbons," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 7, pp.075407, 2009.
  - (25) K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "Systematic Investigation of the Intrinsic Channel Properties and Contact Resistance of Monolayer and Multilayer Graphene Field-Effect Transistor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 5, pp.051304, 2010.
  - (26) S. V. Morozov *et al.*, "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 1, pp.016602, 2008.
  - (27) K. Uemura, T. Ikuta, and K. Maehashi, "Turbostratic stacked CVD graphene for high-performance devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp.030311, 2018.
  - (28) R. Negishi, M. Akabori, T. Ito, Y. Watanabe, and Y. Kobayashi, "Band-like transport in highly crystalline graphene films from defective graphene oxides," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp.28936, 2016.
  - (29) G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 5, pp.270-274, 2008.
  - (30) L. A. Ponomarenko *et al.*, "Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots," *Science*, vol. 320, no. 5874, pp.356-358, 2008.
  - (31) M. Y. Han, J. C. Brant, and P. Kim, "Electron Transport in Disordered Graphene Nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 5, pp.056801, 2010.
  - (32) Y. W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Energy gaps in graphene nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 21, pp.216803, 2006.
  - (33) M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, and P. Kim, "Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 20, pp.206805, 2007.
  - (34) K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, "Electrical transport properties of graphene on SiO<sub>2</sub> with specific surface structures," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, pp.024513, 2011.
  - (35) S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma, "A self-consistent theory for graphene transport," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 104, no. 47, pp.18392-18397, 2007.
  - (36) F. Molitor, C. Stampfer, J. Guttinger, A. Jacobsen, T. Ihn, and K. Ensslin, "Energy and transport gaps in etched graphene nanoribbons," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp.034002, 2010.
  - (37) H. Miyazaki *et al.*, "Inter-layer screening length to electric field in thin graphite film," *Appl. Phys. Express*, vol. 1, no. 3, pp.034007, 2008.
  - (38) F. Guinea, "Charge distribution and screening in layered graphene systems," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 23, pp.235433, 2007.