

波長可変型テラヘルツ光検出素子開発に向けた四層グラフェンにおけるサイクロトン共鳴吸収の研究

Cyclotron resonance absorption in quadra-layer graphene for the development of wavelength-tunable terahertz photodetectors

研究代表者 東京大学生産技術研究所 特任助教 小野寺桃子

Momoko Onodera

In this study, we aimed to fabricate quadra-layer graphene devices for the cyclotron resonance absorption measurement. At the first stage of the experiment, however, we found that it was difficult to prepare quadra-layer graphene flakes by mechanical exfoliation using tape. Therefore, we changed our plan and fabricated twisted bilayer graphene (tBLG) samples with twist angle θ below 2° . Transport measurements at low temperatures were first conducted to derive the twist angle of the samples. Next, mid-infrared light was irradiated to the sample, and resulting photovoltage was measured under perpendicular magnetic field up to 15 T. We measured three samples of $\theta = 1.1, 1.3,$ and 2° , and only 2.0° sample shows photo absorption at high magnetic fields due to cyclotron resonance. The observed cyclotron signals can be utilized to define the structure of Landau levels in the tBLG sample. In addition to the above measurements, we conducted experiments to optimize the yield of mechanical exfoliation and transfer of exfoliated flakes.

要旨

グラフェンのランダウ準位間隔はテラヘルツ光エネルギー帯に相当するため、グラフェンはテラヘルツ光の発光・感光素子としての利用が期待されている。本研究では電場応答性の高い四層グラフェンにおけるサイクロトン共鳴吸収観測を目指して実験を行った。当初の計画では四層グラフェンを用いる予定であったが、劈開法による四層グラフェンの作製に苦戦したため、代わりにツイスト積層二層グラフェン素子を作製しサイクロトン共鳴吸収測定を行った。得られたシグナルは非常に興味深い特徴を示している。また、今後の実験で四層グラフェン素子作製を実現するために、原子層作製法の最適化及び転写法の開発にも取り組んだ。

1. まえがき

炭素原子が六角平面構造に連なった単原子層であるグラフェンは、強磁場中でのランダウ準位間隔がテラヘルツ光に相当することからテラヘルツ波長域の発光・光吸収素子としての応用が期待されている。^[1-2] 過去に単層グラフェンおよび二層グラフェンにおけるサイクロトン共鳴吸収実験が行われテラヘルツ光に応答することが確かめられているが、これらの系では対応する波長の可変性が乏しいという課題がある。本研究ではグラフェンにおけるテラヘル

ツ光吸収の波長可変性及び電場応答性の向上を目指し、四層グラフェン (four-layer graphene, 4LG) およびツイスト積層二層二層グラフェン (twisted double bilayer graphene, tdBLG) におけるサイクロトン共鳴吸収の電場制を目的に実験を行った。

グラフェンは粘着テープを用いたメカニカル劈開法により作製される。本研究において四層グラフェンデバイス作製のためにメカニカル劈開法によりグラファイトの劈開を行ったが、デバイスに必要な面積かつ均一な四層グラフェンを作製することが非常に困難であった。そこで、より作製が容易である単層グラフェンを用いてツイスト積層二層グラフェン (twisted bilayer graphene, tBLG) デバイスを作製する方針に変更した。ツイスト積層二層グラフェンの複数のデバイスにおいてサイクロトン共鳴観測を行った。また、メカニカル劈開法により四層グラフェン作製が困難であるという問題を解決するため、メカニカル劈開法の収率向上を目指した実験にも取り組んだ。さらには、デバイス作製の収率も高めるための転写法の開発にも取り組んだ。以下でこれらの実験について報告する。

2. ツイスト二層グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴

2.1 デバイス作製

ツイスト積層二層グラフェン (twisted bilayer graphene, tBLG) デバイスを複数作製した。グラフェンと六方晶窒化ホウ素 (h-BN) をメカニカルへき開法によって SiO₂/Si 基板上に作製した。それらの原子層をスタンプ法によって積層し、h-BN/tBLG/h-BN/グラファイト積層構造とした。積層構造を電子線描画とプラズマエッチングによって成型し、電子線描画及び金属蒸着によって金属電極を取り付けた。作製したデバイスの中で測定を行うことができたものは3つである。今回の tBLG デバイスはいずれもグラファイトゲートを取り付けているが、これは tBLG の品質を向上させるために必須となっている。グラファイトゲートを下に敷くことによって SiO₂ 基板の荷電不純物の影響をスクリーニングでき、特に極低温ではデバイスの品質が飛躍的に向上する。一方でグラファイトゲートを付けるとデバイス構造が若干複雑になり、デバイスの成功確率が低下するという負の側面もある。今回多数作製したサンプルの中でも、グラファイトゲートにリークが生じたためにゲート電圧を十分に印加できず測定を諦めた例が多数あった。

2.2 測定結果

作製したデバイスを極低温 (4 K 程度) に冷却し、電気伝導特性評価を行った。通常のグラフェンにおいてはゼロバイアス点において状態密度がゼロとなる点 (ディラック点) が存在するため、ゼロバイアス近傍で縦抵抗値がピークをとる。これに対して tBLG においてはモアレポテンシャルの影響により通常のグラフェンのディラック点に加えて電子・正孔側それぞれにサブギャップ (サブディラック点) が出現する。そのため、縦抵抗値は電子側サブディラック点、ディラック点、正孔側サブディラック点、の3点においてピークをとる。このサブディラック点の位置は角度がゼロに近づくほどディラック点に近く、角度が大きいほどディラック点から離れていく。よって縦抵抗値測定によってサブディラック点の位置が分かれば、そこから積層角度を求めること

ができる。今回の3つのデバイスにおいては、電気伝導特性評価によりそれぞれの積層角度は $\theta = 1.1$ 度, 1.3 度, 2.0 度であることがわかった。これらの求められた積層角度は積層時に狙った積層核と同一或いは 0.2 度程度小さくなっている。狙った角度と実際の積層角度が一致しない原因として、積層時或いは積層後の何らかのタイミングで積層角度が安定点に向かって若干動いてしまうことが考えられる。この角度ずれを無くす方法は現状では不明であるが、おおよそ 0.2 度程度狙った角度よりも小さくなる傾向がある。このため、あえて狙った角度よりも 0.2 度大きい角度で積層する方が狙った角度に積層できる確率が高まると考えられる。

電気伝導特性評価を行ったのち、tBLG における光吸収測定を行った。照射する光は波長可変型 CO₂ レーザーからの中赤外光であり、波長は $9.2\text{--}10.5$ μm 程度である。レーザー光は光ファイバーを通してサンプル全体に照射される。デバイスに光が照射されグラフェンが光を吸収すると光起電力を発生させるため、デバイスに生じる起電力を測定すれば光吸収が生じていることを観測できる。

まず1つ目のデバイス ($\theta = 1.1$ 度) の測定結果を述べる。ゼロ磁場においてバックゲート電圧 V_g を掃引し光起電力測定を行ったところ、サブディラック点において非常に大きな光起電力シグナルを観測した。これディラック点よりもサブディラック点におけるバンドギャップが大きいことに由来しているのではないかと考えている。次に超伝導マグネットを用いてデバイスに面直磁場を $B = 15$ T まで印加し同様に光起電力測定を行った。

グラフェンに面直磁場を印加すると電子状態が量子化され、ランダウ準位が形成される。この状態で光が照射されると、光のエネルギーとランダウ準位間隔が一致した場合に光が吸収される。これをサイクロトロン共鳴と呼ぶ。サイクロトロン共鳴が起こるためには遷移則と呼ばれるルールを満たす必要がある。グラフェンにおける遷移則は $\Delta |N| = \pm 1$ である。ここで N はランダウインデックスと呼ばれるものであり、量子化されたランダウ準位につけられる番号である。ランダウインデックスはゼロバイアス点の準位を $N = 0$ とし、電子側は低エネルギーの側から順に $N = +1, +2, +3, \dots$ となり、逆にホー

ル側は $N = -1, -2, -3, \dots$ とつけられるのが一般的である。グラフェンにおけるランダウ準位はグラフェンの層数によって異なるが、数層グラフェンにおいてはランダウ準位感覚は中赤外からテラヘルツ光領域に相当している。そのため、グラフェンは中赤外からテラヘルツ光の発光・光吸収素子への応用が期待されている材料になっている。我々もこれまで多数のグラフェン系において中赤外光応答実験を行ってきたが、いずれの系において今回とほぼ同様の実験条件（照射波長 $9.2\text{--}10.5\ \mu\text{m}$ 、最大印加磁場 $B = 15\ \text{T}$ ）においてサイクロトロン共鳴シグナル観測に成功してきた。

しかしながら今回の $\theta = 1.1$ 度 tBLG においては、サイクロトロン共鳴に由来するシグナルが全く観測されなかった。この要因としては、 $\theta = 1.1$ 度付近ではバンド構造が急激に変化しているため、ランダウ準位間隔が通常のグラフェン系とは全く異なってしまっていることが考えられる。具体的に準位間隔がいくらであるかは実験・計算ともにデータが乏しく未だ明らかではないが、この角度付近ではランダウ準位感覚が非常に狭くなっていることを示す理論計算はいくつか存在する。従ってサイクロトロン共鳴吸収を観測するためには、よりエネルギーの低い波長の光を照射することが必要となる。残念ながらこの実験を行った時点では照射できる光源として波長可変型 CO_2 レーザー（波長 $9.2\text{--}10.5\ \mu\text{m}$ 程度）しか選択肢がなく、いずれの波長においてもサイクロトロン共鳴吸収は観測されなかった。このデバイスは測定可能な状態で保管しており、今後照射できる波長範囲を広げた実験設備を構築し将来的に再測定を行いたいと考えている。

次に2つ目のデバイス（ $\theta = 1.3$ 度）の測定結果を述べる。ゼロ磁場においてバックゲート電圧 V_g を掃引し光起電力測定を行ったところ、ホール側のサブディラック点において非常に大きな光起電力シグナルを観測した。続いて磁場を印加し同様に光起電力測定を行ったが、このサンプルにおいても明確なサイクロトロン共鳴吸収は観測されなかった。先述のデバイス（ $\theta = 1.1$ 度）に比べるとランダウ準位間隔は広がっていると予想されるものの、 $\theta = 1.3$ 度であってもランダウ準位間隔は中赤外光エネルギーとはかけ離れていると考えられる。このサン

プルに関する将来的に波長の異なる光を照射した再測定を行いたい。

最後に、3つ目のデバイス（ $\theta = 2.0$ 度）の測定結果を述べる。このデバイスにおいてもゼロ磁場においてホール側のサブディラック点で非常に大きな光起電力シグナルを観測した。続いて磁場を印加し光起電力測定を行った。このデバイスにおいては明確なサイクロトロン共鳴吸収によるシグナルが観測された（図1）。 $\theta = 2.0$ 度になるとランダウ準位間隔が通常のグラフェン系と同程度になっていると考えられる。今回の tBLG におけるサイクロトロン共鳴シグナルは、以下のような特徴を持っている。

①共鳴磁場が特有である

今回の tBLG 試料において観測されたサイクロトロン共鳴吸収シグナルの磁場位置（共鳴磁場）は、これまで我々が測定してきたグラフェン系のどれとも異なる特有の値になっている。単層グラフェンや AB 積層二層グラフェンの共鳴磁場とはずれているため、tBLG 特有のランダウ準位構造を反映しているものと考えられる。tBLG のランダウ準位は、大まかにいうと低磁場では単層グラフェンのな順位になっており強磁場では AB 積層二層グラフェンのな順位に変化するという形状になっている。ただし積層角度によって順位がどのように変化するかは具体的な数値計算によらなければ理解することは難しい。今後は数値計算を得意とする外部の研究グループと協力してこれらの共鳴磁場がどの遷移に対応しているのかを明らかにしていきたい。

②サブディラック点においても共鳴が見えている

これまで我々はモアレポテンシャルが導入されたグラフェン系として今回の tBLG のほかに h-BN と積層角度が一致した単層グラフェン及び h-BN と積層角度が一致した二層グラフェンのサイクロトロン共鳴吸収測定実験も行っている。それらと比較して明らかに今回の試料が異なる点が、サブディラック点においても共鳴が見えているという点である。共鳴磁場はメインのディラック点における共鳴磁場とほぼ同一であり、シグナル強度も同程度であった。サブディラック点において共鳴が見える可能性はあると考えられるが、なぜ共鳴磁場がメインのディラック

ク点とサブディラック点において同一であるのかは不明である。今回の角度においてたまたま共鳴磁場の一致が起こったのかどうかは他の角度の試料を作製してみないとわからない。ただサブディラック点におけるサイクロトロン共鳴はこれまで世界でも全く報告はなく、この実験が初の観測となる。今後数値計算と合わせてこの現象を解明していきたい。

③スプリットしたディップ構造がある

最も強く表れている共鳴シグナルの低磁場側に、非常に強い逆符号のシグナルが観測された。このシグナルはディラック点の左右にスプリットして、2つの大きな起電力ピークを形成している。このシグナルは照射光の波長依存性があるため、サイクロトロン共鳴吸収に由来する何かのシグナルであると予想されるが、何であるかは未知である。

以上のように、この tBLG 試料では非常に興味深いサイクロトロン共鳴吸収シグナルの観測に成功した。今後は数値計算と合わせて解析を進めていきたい。

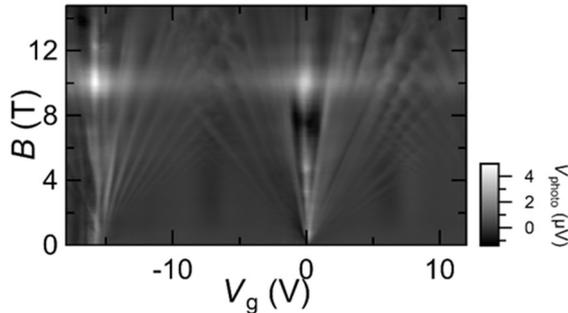


図1 $\theta = 2.0$ 度の tBLG デバイスにおける中赤外光応答測定結果。横軸はバックゲート電圧 V_g であり、キャリア濃度に比例する。縦軸は面直磁場 B である。このマッピングにおいて色が明るい部分が光起電力が生じている部分になっている。最も大きなシグナルは $B = 10$ T 付近で観測されていることがわかる。

3. テープによるメカニカル劈開法の最適化

原子層の作製法として世界中で広く用いられている方法が、粘着テープを用いたメカニカル劈開法である。これはテープ上に二次元結晶を載せ、テープ同士を貼り合わせることで結晶を分割していき SiO_2/Si 基板上に結晶面を貼り合わせたのちにテープを剥がして原子層を得るという方法である。この方法はグラフェンが発見された当初から用いられているが、その原子層の出来具合はランダム性によって決まっているところが大きい。一体どのような条件が原子層の出来具合に影響を与えているのかは定かでない。影響を与える要因として考えられる要因は複数ある。例えば、温度、湿度、テープの種類、テープの剥離速度、 SiO_2 基板表面の状態、などである。様々な要因が劈開結果に影響を及ぼしていると考えられ、それらの要因の全てについて検討するのは非常に難しい。影響し得るパラメータの多さゆえに、劈開法の条件について詳しく調べた研究はこれまでほとんど存在していない。

一方で、メカニカル劈開法による原子層作製の収率向上はあらゆる研究の土台となる重要なテーマである。劈開法により所望の原子層が作製し得るかどうかに、作製し得るデバイスが制約を受ける。例えば本研究においても、当初は四層グラフェンデバイスを作製する予定であったが、十分な面積かつきれいな状態の四層グラフェンを作製することが困難であったため、より作製が容易な単層グラフェンを使用する方向に変更した。劈開のしやすさは二次元結晶の種類によっても異なる。 MoS_2 や WSe_2 をはじめとする遷移金属ダイカルコゲナイドはグラフェンよりも単層の劈開が難しい。最近単層の遷移金属ダイカルコゲナイドをツイスト積層したデバイスの研究が盛んに行われており、大面積の単層遷移金属ダイカルコゲナイドの需要は非常に高まっている。これらの問題を解決するためには、メカニカル劈開法の収率を向上させる方法を開発することが非常に重要である。

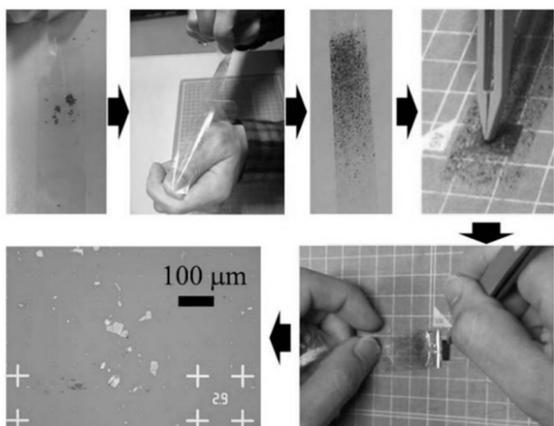


図2 メカニカル劈開法の概要。粘着テープ上に二次元結晶を載せ、数回張り合わせることで結晶を劈開する。劈開面をSiO₂基板上に載せ、ピンセットで優しくこすりつける。テープをゆっくりと引きはがすと、基板にランダムに原子層が残る。この中から所望の原子層を探してデバイス作製に用いる。参考文献(3)より引用。

メカニカル劈開法に影響し得る多数の要因のうち、最も重要な部分はテープの種類ではないかと考えた。そこで市販されている様々なテープや粘着シートを購入し劈開を行った。さらに、一般的には手に入りづらい特殊なテープ(例えば工業用UVテープや熱剥離型テープなど)のサンプルを企業から取り寄せ、取り寄せたすべてのテープでグラフェンを劈開し出来具合を調べるという実験を行った。その結果明らかにグラフェンの面積が増大するテープを見つけることができた。このテープを用いて作製できたグラフェンの最大面積は約200 μm四方であり、これは申請者の属する研究室において作製できたグラフェンの最高記録を大幅に上回るものであった。テープによってここまで結果が大きく異なることは非常に驚きであった。

このテープの何の要素が効いているのかを調べるため、さらに検討を行った。テープは基材と粘着剤からなっており、基材の厚みと硬さ、及び糊の厚みと硬さや成分がテープの性能を決めている。しかしながら市販のテープの範囲ではこれらの要素を一つずつ変化させて検討することができない。そこで自分でテープを作製することを考えた。具体的には基材となるプラスチックフィルムを用意し、そこに糊を塗布する。これによって基材の厚みを一定にして糊の厚みだけを変化させるなど、1つずつパラメータを変えて検証することができる。既に初期的な実

験として自分で糊の塗布を行い劈開を試す実験を開始している。

市販のテープは市場のニーズに合わせて製作されるため、性能の範囲は限定されている。グラフェン劈開に最適なテープ条件は既製品とは異なる可能性は高い。テープ条件の最適化を通してメカニカル劈開法のメカニズムについての理解を進めるとともに原子層の面積を最大化するテープ条件を解明していきたい。

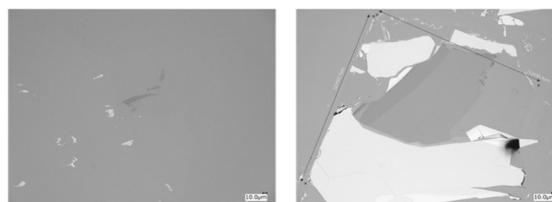


図3 従来用いていたテープで作製したグラフェン(左)と今回発見したテープで作製したグラフェン(右)の比較。今回発見したテープでは、優位にグラフェン面積が増大した。

4. PVCによる転写法の開発

最近我々は塩化ビニール(polyvinyl chloride, PVC)を用いた原子層転写法に着目している。過去にPVCを主成分とする食品用ラップを用いて原子層の持ち上げ及びリリースが高確率で実現できることを見出している。PVCの利点の一つは、原子層をSiO₂基板から持ち上げて積層し別の基板に落とす際に、PVCを溶かさずに原子層のみを落とせることである。これまでに原子層転写に使用されてきた高分子ポリマーの代表例としては、ポリカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、などが挙げられるが、これらのポリマーはいずれも高温加熱すると溶解する。従って原子層を基板に落とす際には高温にてポリマーごと原子層を基板に落とし、その後構造を有機溶媒に浸漬してポリマーを除去する工程が必要となる。このような、有機溶媒への浸漬を必要とする原子層リリース法をウェットリリースと呼んでいる。一方でPVCは、高温でも形状が安定しており、容易には溶解しない。従ってPVCと原子層の粘着力が十分に弱まる温度においてもPVCは溶解せず、原子層のみを基板に落とすことが可能である。この場合、原子層を有機溶媒に

浸漬する必要がない。このような原子層リリース法をドライリリースと呼んでいる。一般的にはウェットリリースよりもドライリリースのほうが原子層に付着するポリマー残渣や表面清浄性の面において好ましい。原子層を基板から持ち上げることができ、かつドライリリースができるのは、現状ではPVCが唯一である。このような背景から、我々はPVC転写法は従来の転写法を凌駕する画期的な転写法になり得ると考え、開発に力を入れている。

また、PVC転写法のメリットはドライリリースができることだけではない。PVCと原子層の吸着力が非常に強いことも、非常に大きなアドバンテージである。PVCを用いると、あらゆる種類の二次元材料をSiO₂基板から持ち上げることができ、その持ち上げ確率は非常に高い。グラフェン、h-BNにとどまらず、MoS₂やWSe₂といった遷移金属ダイカルコゲナイドも持ち上げることが可能である。他のポリマーでは持ち上げにくい材料も持ち上げることができる。

しかしながら、「持ち上げやすいかどうか」ということは、作業する人の主観によって表されることが殆どである。原子層の持ち上げやすさを示すパラメータは確立していない。というのも、そもそも何の要因によって原子層がポリマーで持ち上がっているのかがわかっていないからである。ポリマーと原子層が何らかの力によって吸着しSiO₂基板から持ち上げられるわけであるが、その吸着力の強さを実測することは容易ではない。原子層は原子数層レベルの極薄材料であるため、原子層とポリマー間に働く力は非常に小さいと予想され、測定にはかなりの高精度の測定技術が必要となる。また、原子層は表面が原子レベルでフラットであることから、これまでに培われてきた一般的な粘着の科学の範囲では説明できない部分が多い。

このように原子層とポリマーとの吸着力に関しては未解明な部分が多いが、最低限、吸着力を定量的に評価できる手法を確立することは重要である。定量評価法があれば、ポリマー間で原子層への吸着力を相対的に比較可能となり、どのポリマーが原子層転写に向いているのかを客観的に議論できる。

そこで我々は、PVCが原子層に吸着する力を定量評価するための手法を考案し、実験を行った。^[1] 原子層とポリマーとの接着という観点から、原子層は

2つの領域に分けることができる。原子層表面と原子層エッジである。原子層表面は原子レベルでフラットであるため、ポリマーと原子層との吸着力は弱いと考えられる。それに対し、原子層エッジは凹凸があり、反応性が高く、高分子との吸着力は強いと考えられる。一般的な粘着の議論では、粗い面ほど高分子に接着しやすいと考えられている（アンカー効果）ことから、エッジへの吸着は表面への吸着よりも強いと考えられる。この表面とエッジの粘着力の違いを明らかにするために、表面・エッジへのPVC吸着力を区別して評価できる実験を行った。具体的には、PVCと原子層の接着面積を変化させて原子層持ち上げ試験を行い、エッジ・表面の割合がどのくらい値を上回った場合に原子層が持ち上げられるのかを評価した。その結果、エッジのほうが表面よりもPVCとの接着力が強く、エッジとPVCが吸着することが原子層持ち上げに重要であることが分かった。これはエッジへのアンカー効果によって説明ができる。しかし、それ以上に驚きであるのは、PVCが原子層表面のみに接触した状態であっても原子層が持ち上がることである。つまり、原子層表面は原子レベルでフラットであるにもかかわらず、PVCが原子層表面に吸着力を示していることになる。PVCが他のポリマーよりも原子層への吸着が強いのは、このような原子層表面への吸着が強いことが一因であると考えられる。原子層表面とPVCとの吸着は何によって生じているのかは定かではない。現状の我々の予想としては、静電気力が関与しているのではないかと考えている。PVCは塩素原子が入っており、非常に強い負の極性を持っている。従ってPVC表面は強く帯電しやすい傾向があり、原子層が引っ張られると考えられる。従来良く用いられるポリカーボネートやポリアクリル酸メチルといった高分子はほぼ炭素や水素といった無極性分子から構成されているため、PVCに比較すると表面の耐電性は圧倒的に低いと予想される。

以上見てきたように、我々はポリマーと原子層の吸着力を定量的に比較する手法を考案するとともに、PVCが原子層表面にも吸着しているという驚きの事実を発見した。本研究成果は論文として発表している（発表論文[1]）。

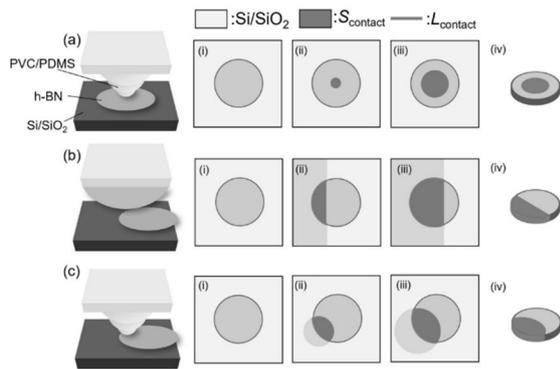


図4 PVCと原子層の接着力評価実験の模式図。丸く形成したh-BNに対してPVCを接触させ、接触面積を変化させた場合に持ち上げの可否がどう変化するかを調査した。発表論文[1]より引用。

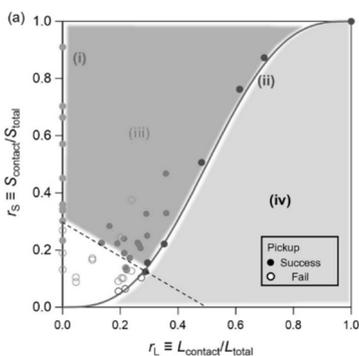


図5 PVCと原子層の接着力評価実験結果のプロット。横軸を原子層エッジへの吸着割合、縦軸を原子層表面への吸着割合とし原子層持ち上げ可否をプロットしている。その結果、原子層が持ち上がる条件領域を見出すことができた。発表論文[1]より引用。

ここまで説明してきたPVCと原子層の吸着力評価実験においては、市販のPVC製食品用ラップを用いて実験を行ってきた。ラップを用いるのは非常に手軽ではあるが、ラップは可塑剤のほか防曇剤やその他の添加物を含んでおり、原子層表面への付着物が不明である。また、表面は原子層レベルでフラットであるとはいえない。

そこで自分でPVC粉末と可塑剤を混ぜ合わせPVC膜を作製する実験を行った。PVCレジンに可塑剤としてジオクチルフタレート(DOP)を加え、そこに溶媒としてシクロヘキサノンを加えて溶解した。このPVC液をガラススライド上に滴下し、別のガラススライドで撫でて平坦な膜にし、ホットプレート上で80度で10分程度加温し固化した。さらに溶媒を完全にとばすため、1晩真空オーブンで60度で加熱し

た。

PVC膜の可塑剤量及び膜厚を変化させて原子層の持ち上げ及びリリースを行ったところ、可塑剤量の増加及び膜厚の増加に伴って持ち上げ・リリース温度が低下する傾向が見られた。可塑剤の変化よりも膜厚の変化のほうが持ち上げ温度に与える影響は大きかった。この結果は非常に予想外のものである。可塑剤添加によってPVCのガラス転移温度 T_g が低下することは既知の事実であるが、膜厚が増加した場合の T_g の低下は自明ではない。なぜ膜厚が増えると持ち上げ温度が低下するのかのメカニズムは不明である。

膜厚の変化による持ち上げ温度の差を利用すると、原子層を厚いPVC膜から薄いPVC膜へと移動させることができる。薄いPVC膜の持ち上げ温度において厚いPVC膜はリリース温度となる温度条件にすると、原子層が高確率で薄い膜→厚い膜に移動することが確認された。この現象を用いると原子層積層構造を上下ひっくり返すことができる。従来のスタンプ法では最上層はある程度厚みをもつ層となるため薄い層を露出させることができなかつたが、このひっくり返しを用いれば単層グラフェンなどの薄膜を上部に露出させることができ、作製できるデバイスの幅を広げることができる。この一連の結果について論文を発表した(発表論文[2])。

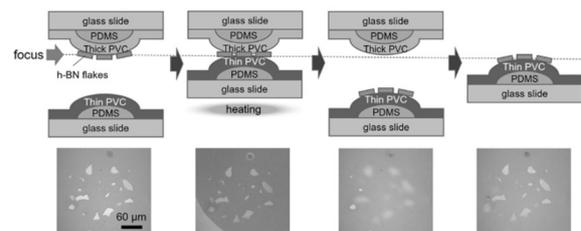


図6 PVC膜からPVC膜への原子層の移動法。膜厚の厚いPVC膜から薄いPVC膜へと原子層を移すことができる。これを用いると、積層構造の上下を反転させることができる。発表論文[2]より引用。

発表論文

[1] Yusai Wakafuji, Momoko Onodera, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, "Evaluation of polyvinyl chloride adhesion to 2D crystal flakes", npj 2D Materials and

Applications **6**, 44 (2022).

- [2] Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, “All-dry flip-over stacking of van der Waals junctions of 2D materials using polyvinyl chloride”, Scientific Reports **12**, 21963 (2022).

口頭発表, 受賞等

- [1] Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, “All-dry flip-over stacking of 2D crystal flakes using polyvinyl chloride”, 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2022), Tokushima, Japan (November 2022).
- [2] Momoko Onodera, Yusai Wakafuji, Taketo Hashimoto, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Yijin Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, “Polyvinyl chloride: versatile transfer polymer for 2D materials”, 第1回ナノカーボン研究会, 熱海 (2022年8月).
- [3] 小野寺桃子, 瀬尾優太, 増淵寛, 守谷頼, 渡邊賢司, 谷口尚, 越野幹人, 町田友樹, “ツイスト積層二層グラフェンにおけるサイクロトン共鳴吸収の観測”, 第82回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催 (2021年9月).

参考文献

- (1) Momoko Onodera, Kei Kinoshita, Rai Moriya, Satoru Masubuchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, Cyclotron Resonance Study of Monolayer Graphene under Double Moiré Potentials Nano Letters **20**, 4566 (2020).
- (2) Momoko Onodera, Miho Arai, Satoru Masubuchi, Kei Kinoshita, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida, “Electrical Control of Cyclotron Resonance in Dual-Gated Trilayer Graphene”, Nano Letters **19**, 8097 (2019).
- (3) Momoko Onodera, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Tomoki Machida, “Assembly of van der Waals heterostructures: exfoliation, searching, and stacking of 2D materials”, Japanese Journal of Applied Physics **59**, 010101 (2020).