

## 自己組織化単分子膜上グラフェンにおけるキャリア誘起機構

(東京工業大学大学院 理工学研究科)

○横田一道、高井和之、榎敏明

**【序】** グラファイトの単原子層であるグラフェンは、その特異な電子構造に起因する物性から現在盛んに研究されており、更に、次世代の電子材料としても注目されている。多くの場合、グラフェンの作製や物性測定においてグラフェンは支持基板上に固定されており、基板との相互作用が存在する。このグラフェン—基板間の相互作用は、グラフェンの固体デバイスへと応用する上においても、その特性に大きく影響すると考えられる。我々はグラフェン—基板間の電氣的相互作用に着目し、自己組織化単分子膜(SAM)による基板修飾によって、グラフェンのキャリア数制御を試みた。このとき、グラフェン上に誘起されるキャリアは単分子膜分子の官能基によって系統的に変化し、それらの結果をもとに、単分子膜基板修飾によるグラフェンへのキャリア誘起機構についての議論を行う。

**【実験】** サンプルは以下の手順によって作製した。親水化処理を行った  $\text{SiO}_2$  基板上[図 1.(a)]にシランカップリング剤[ $\text{R}-(\text{OR}')_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ ]を用いることにより、 $\text{F}_{13}$ -SAM ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4$ )、 $\text{C}_8$ -SAM ( $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ )、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM ( $\text{R} = \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ )、及び  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM ( $\text{R} = \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )を形成した[図 1.(b)]。次いで、SAM 未修飾  $\text{SiO}_2$  基板及び SAM 修飾  $\text{SiO}_2$  基板上に、HOPG からのへき開法によってグラフェンを転写し SAM 上グラフェン(graphene/SAM)を得た[図 1.(c)]。

実験ではまず、接触角測定、原子間力顕微鏡(AFM)観察、及び X 線光電子分光(XPS)測定によって、SAM の形成を確認した。続いて、それぞれの SAM 修飾基板上にグラフェンを転写し、大気中にてラマン分光測定を行った。

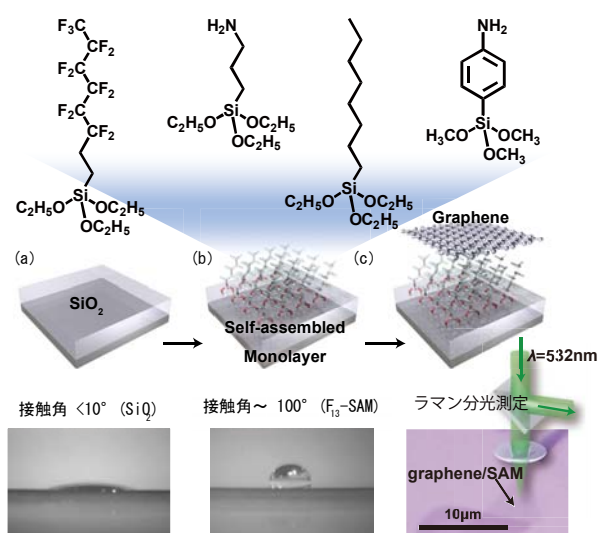


図 1. サンプル作製スキーム、 $\text{SiO}_2$  基板上 SAM の形成による接触角変化、及び SAM 上グラフェン (graphene/SAM) の光学顕微鏡像。

**【結果と考察】** XPS 測定での各 SAM の  $\text{C}1\text{s}$  ピークにおいては、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM と  $\text{F}_{13}$ -SAM には  $\text{C}_8$ -SAM からの高束縛エネルギー側への化学シフトが、 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM には低束縛エネルギー側への化学シフトが観測された。これらは、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM と  $\text{F}_{13}$ -SAM では N 原子及び F 原子の誘起効果によって、 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM では  $=\text{NH}_2^+$  基の共鳴効果によって、SAM

分子内に電荷の偏りが生じたことによると考えられ、シランカップリング剤分子種に対応した電気双極子の形成が示唆された。

SiO<sub>2</sub> 基板上グラフェンでは、G-バンド、2D-バンドが、それぞれ 1580 cm<sup>-1</sup> と 2669 cm<sup>-1</sup> に観測された。C<sub>8</sub>-SAM 上グラフェンでは、これらのバンドは 1584 cm<sup>-1</sup> と 2674 cm<sup>-1</sup> に現れ、若干の高波数シフトが見られたのに対し、NH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SAM 及び F<sub>13</sub>-SAM 上のグラフェンでは、SiO<sub>2</sub> 上グラフェンと比較して、G-バンドに 17 cm<sup>-1</sup> 及び 14 cm<sup>-1</sup> の、また 2D-バンドに 16 cm<sup>-1</sup> 及び 12 cm<sup>-1</sup> の大きな高波数シフトが観測された。一方、NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SAM 上グラフェンの G-バンドと 2D-バンドは、SiO<sub>2</sub> 上グラフェンのものに対して、それぞれ 13 cm<sup>-1</sup> 及び 10 cm<sup>-1</sup> の低波数シフトを示した。

これらのラマンスペクトルにおける G-バンドの高波数シフトに対して、2D-バンド位置は線形的に変化し、G-バンドの半値幅は急激な減衰を示した。これらは、非断熱過程でのグラフェンの振電相互作用によって生じたものと考えられ<sup>[1],[2]</sup>、解析の結果、F<sub>13</sub>-SAM 上グラフェンには、キャリア密度が 10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup> に達する巨大なホールドーピングが生じており、NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SAM 上グラフェンでは、大気中吸着分子によるホールドーピングを補償する程の電子キャリアが誘起されていることが分かった。これは、XPS から予測された電気双極子モーメントの傾向と対応しているとともに、電界効果トランジスタの伝達特性から見積られた SiO<sub>2</sub> 上グラフェンでの分子吸着によるホールドーピングに比べて、一桁以上大きなキャリア量であった。更に DFT 計算からは、これらのキャリア変調が SAM 分子の双極子モーメントに由来する静電位を通して引き起こされたものであり、グラフェン特有の線形バンド分散が保持されている事が分かった。

以上の結果は、様々な双極子モーメントを有する SAM の分子設計に基づき、グラフェンの特異な電子構造を崩すことなく、そのキャリア数制御を大きく変調することが可能であることを、実験的・理論計算的に示したものである。よって、このグラフェン—基板間の電氣的相互作用の利用が、固体基板上でのグラフェンの電子状態制御の有望な手法であると考えられる。

以上、グラフェン—基板間の電氣的相互作用の利用が、固体基板上でのグラフェンの電子状態制御の有望な手法であると考えられる。

[参考文献]

[1] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Nat. Mater.* 6, 198-201 (2007)  
 [2] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* 3, 210-215 (2008)

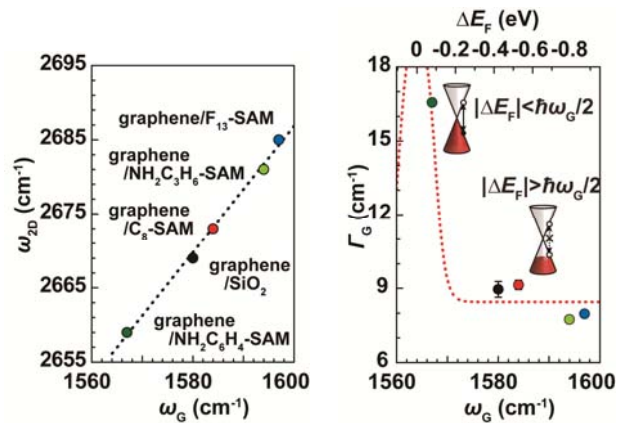


図 2. ラマン分光測定による、SAM 膜上グラフェンの G-バンド及び 2D-バンドのピーク位置、及び G-バンド半値幅