

Title	その場TEM観察による架橋されたグラフェンナノリボン 電気伝導の構造依存性
Author(s)	LIU, CHUNMENG
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17013">http://hdl.handle.net/10119/17013</a>
Rights	
Description	Supervisor:大島 義文, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	LIU, Chunmeng		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 504 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 24 日		
論文題目	Structure-Dependent Electrical Conductance of Suspended Graphene Nanoribbon by In-situ Transmission Electron Microscopy Observation		
論文審査委員	主査	大島 義文	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		富取 正彦	同 教授
		水田 博	同 教授
		高村 由起子	同 教授
		西口 克彦	NTT 物性科学基礎研究所 特別研究員

### 論文の内容の要旨

In this thesis, the structure-dependent electronic properties of suspended graphene nanoribbons (GNRs) are investigated by in situ transmission electron microscopy (TEM) observation to obtain structural information and simultaneous current-voltage (I-V) curve measurements.

The suspended GNR devices are fabricated with the width from ca. 100 to 800 nm. After careful cleaning by current annealing, the suspended ribbon sculpt by convergent electron beam followed by a high bias annealing. During the thinning process, the measured I-V curves indicate that the electrical conductivity of ribbon change from metallic to semiconducting behavior, with the reduction of GNR width. When the width become very narrow (usually  $< 4$  nm), the energy gap start to be opened. A transport gap of 300 and 700 meV is estimated for 1.5 nm wide AGNR and ZGNR, respectively. Most of important, the I-V curves for the zigzag edge GNRs (ZGNRs) are obviously different from those for the armchair edge GNRs (AGNRs) and mixture of both zigzag and armchair edges GNRs (MGNRs) as follows. (1) The ZGNRs showed a sharp increase at the threshold voltage in differential conductance-voltage curves. (2) The band gaps measured for ZGNRs were smaller than the band gaps calculated using the GW approximation. (3) The threshold voltage increased with the GNR length. These features support the previously simulated current-driven magnetic-insulator and nonmagnetic-metal nonequilibrium phase transitions by the application of a bias voltage.

In addition, we also carefully observe the restructure of monolayer and few layer GNRs under different applied bias voltage. When a stable 1.0 V bias voltage is applied on monolayer GNR, it only affect the edge structure; the rough and curve edge restructure into straight and smooth edge, without changing the width of ribbon. However, when the bias voltage is increased, it not only affect edge structure, but also width and layer number of GNR. Under a high bias voltage, the thickness and width of ribbon shrinks sharply with the edge restructure at the same time. Moreover, we found that the conductance improve by

structure recrystallization during reconstruction process, even with the decrease of ribbon width.

In conclusion, our ability to fabricate ultra-narrow GNRs with controlled width, layer number and edge structure opens a door systematic investigation the structure dependent electrical property of GNR. The unique I-V characterization of narrow and short ZGNR represents the potential for further nanosized switching devices.

Keywords: structure-dependent electronic properties, suspended graphene nanoribbons, in-situ TEM observation, nonequilibrium phase transitions, restructure

## 論文審査の結果の要旨

グラフェンは、極めて高い電子移動度や機械的強度を有することから、電子デバイスやセンサーなどへの応用が期待されており、様々な特性が調べられている。電子デバイスに用いるグラフェンリボンは、電子状態がエッジ構造に依存することが理論的に予想されている。エッジ構造には、主にジグザグエッジとアームチェアの 2 種類があり、前者は両エッジ間に現れる反強磁性的な振る舞いによってエネルギーギャップが開いた状態にあるが、後者は量子閉じ込め効果によってギャップが開くと考えられている。一方、実験では、シリコン酸化物基板表面に作製したグラフェンリボンのエネルギーギャップが測定されているが、この理論予想と一致していなかった。この不一致の原因として、基板の影響が考えられている。

本研究では、宙吊りとなったグラフェンナリボンのエッジ構造とその電気伝導特性の関係を明らかにすることを目的とした。そのため、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてエッジ構造を観察しながら、その電気伝導を計測できる装置を開発し、測定を行った。

宙吊りとなったグラフェンナリボンを電極間に担持できる構造を有するシリコンチップを設計し、作製した。およそ  $2\ \mu\text{m}$  の細い電極に FIB によってギャップ空間を作製し、グラフェンは、このギャップに架橋するように転写した後、リソグラフィーを用いて幅 100nm から 800nm 程度のリボン状に加工した。得られたグラフェンリボンは、電極との接触界面の高い抵抗と吸着分子による高い抵抗から数十から 100k $\Omega$  の高い抵抗を示した。そこで、電流によるアニールによって、接触界面抵抗をできるだけ下げた後、リボンに吸着した分子を蒸発することによって清浄なグラフェンリボンを得ることができた。

この結果、幅 3.7~1.9 nm のジグザグエッジとアームチェアエッジが混在するリボンと、幅 1.7~1.2 nm のジグザグエッジをもつリボンの I-V 測定に成功した。ジグザグエッジの場合、微分コンダクタンス値がしきい値電圧で急激に増加する振る舞いを示すこと、また、このしきい値電圧が GNR の長さとともに増加することを見出した。従来、ジグザグエッジをもつリボンは、片方のエッジ状態がアップスピンをもつと反対側はダウンスピンをもつため、反強磁性相が強く現れ、リボン幅にかかわらず比較的大きなエネルギーギャップになることが予想されていた。得られた特徴は、これでは説明できない。一方、非平衡状態の第一原理計算から、グラフェンリボンにトンネル電流が流れると磁気秩序をもつ絶縁相が磁性秩序のない金属相へ相転移することが予想されており、この実験結果がこの考えで説明できることを示した。

以上、本論文は、ジグザグエッジをもつグラフェンナリボンの電気伝導特性が磁気秩序をもつ絶縁相から磁性秩序のない金属相への相転移によって説明できることを明らかにしたものであり、学術的に

貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。