

研究報告書

「グラフェン量子ドットを用いた新機能素子の実現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 町田 友樹

1. 研究のねらい

グラフェンは炭素原子が蜂の巣格子状に配列された単原子層膜であり、2004年に劈開法により初めて実現された。グラフェン中のキャリアはディラックフェルミオンと呼ばれる相対論的粒子として振る舞うため、極めて特異な物性を示すとともに、既存の材料系では不可能な素子応用が実現できる可能性があり、基礎・応用の両面で重要な新規材料系である。

本研究では、グラフェンナノ構造の物性制御による新機能素子の実現を目的として、①グラフェンナノ構造作製手法の確立、②グラフェンナノ構造におけるバリスティック(弾道的)伝導の観測、③グラフェンナノ構造へのスピン注入、④グラフェンナノ構造を用いた超高感度光検出器の実現に向けて研究を行った。

①ナノ構造の作製では、グラフェンに対する新しいリソグラフィー手法として、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた局所酸化法を行った。グラフェンは基板表面に形成された単原子層膜であるため、分解能の点でAFM局所酸化法に最も理想的な系であり、一般的な電子線リソグラフィー法では作製できないような微小ナノ構造の実現を目指した。②バリスティック伝導の観測では、h-BNをグラフェンの下地とすることでキャリア移動度を大幅に向上させ、室温における巨視的な平均自由行程を実現した。キャリアの伝導がバリスティックになることによる特異なキャリア伝導現象や、ディラックフェルミオンの特殊性に起因する物理現象の観測を試みた。③スピン注入の実現では、(a)ALD(Atomic Layer Deposition)法により堆積した Al_2O_3 /PTCAトンネルバリア、(b)ホイスラー合金電極、(c)六方晶窒化ホウ素(h-BN)トンネルバリアという3種類の手法を用いて、グラフェンへの安定・高効率なトンネルスピン注入手法の確立を目指した。④超高感度光検出では、ディラックフェルミオンが磁場中で形成する特異なランダウ準位を利用し、サイクロトロン吸収による光起電力効果の観測を行った。半導体では同種の光検出は極低温(10 mK - 4.2 K)のみでしか実現できないため、実用温度領域である77 K以上での高感度光検出と検出可能波長域の拡大を目指した。

2. 研究成果

(1)概要

グラフェンナノ構造の作製およびh-BN上へのグラフェン転写という2つの重要な素子作製要素技術を確立し、単電子トンネリング、バリスティック伝導などの量子輸送現象を観測し、さらにサイクロトロン吸収による高感度光検出、独自のトンネルバリア構造を利用したスピン注入手法を実現した。技術的な側面では、AFMを用いた局所酸化手法を確立し、グラフェン及び酸化グラフェンナノ構造の作製を行った。また、高移動度グラフェン/h-BNを作製し、通常のグラフェン/ SiO_2 の10倍以上のキャリア移動度を実現した。量子輸送現象の側面では、バリスティック伝導現象としてキャリア集束効果および磁気整合効果を観測した。

ディラックフェルミオンのサイクロトン半径と伝導チャンネル幅の整合による磁気抵抗効果を観測し、グラフェン固有の磁気整合係数の存在を見出した。新機能素子応用の側面では、ディラックフェルミオンが磁場中で形成するランダウ準位間のサイクロトン共鳴を利用することにより、高感度中赤外光検出を実現した。200 K程度まで光起電力効果が観測可能であり、実用温度領域である77 K以上での高感度光検出を実現した。また、グラフェンへの高効率スピン注入を実現するため、(i)ALDにより堆積した Al_2O_3 /PTCAトンネルバリア、(ii) h-BNトンネルバリア、(iii)ホイスラー合金電極、を利用した3種類のスピン注入手法を実現した。さらにグラフェンにおけるスピン緩和メカニズム解明に向けて、コヒーレントな(弱局在)領域におけるスピン緩和を調べ、スピン緩和との相関を議論した。

(2) 詳細

研究テーマ A「グラフェンナノ構造の作製」

(a) 電子線リソグラフィー法によるナノ構造作製と伝導特性評価

メカニカル劈開法により作製した単層グラフェンに対して、電子線リソグラフィーと酸素プラズマエッチングを用いて、グラフェンナノ構造の作製を行った。グラフェンナノリボンにおける伝導ギャップの形成、グラフェン量子ドットにおけるクーロンブロック効果と単電子トンネリング、直列二重量子ドットにおける電荷安定度ダイアグラムの測定と量子ドット間結合の制御、並列二重量子ドットにおける単電子スイッチング効果を観測した。

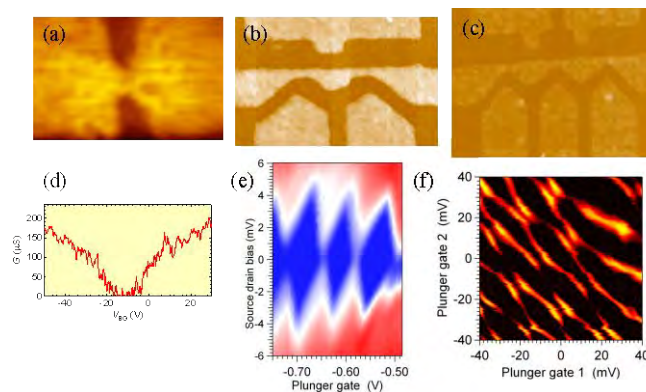


図1 グラフェンナノ構造と伝導特性。(a)ナノリボン。(b)単一量子ドット。(c)直列二重量子ドット。(d)伝導ギャップ形成。(e)クーロンダイヤモンド。(f)電荷安定度ダイアグラム。

(b) 原子間力顕微鏡(AFM)局所酸化法によるグラフェンナノ構造の作製

メカニカル劈開法により作製した単層グラフェンに対して、AFMを用いた局所酸化法により、グラフェンナノ構造の作製を行った。AFMカンチレバーに電圧を印加して掃引することにより、カンチレバー近傍のグラフェンを酸化(絶縁化)することで、グラフェンナノ構造の作製が可能になる。グラフェンのリソグラフィー加工では電子線描画法とプラズマエッチングの組み合わせが一般的であるが、AFMの利用により、より微細な構造を電子線レジストを使用せずに作製することに成功した。酸化条件の最適化により最小チャンネル幅10 nmのグラフェンナノリボンの作製を実現した。グラフェンナノリボンにおけるトランスポートギャップの形成および単電子トンネリングを観測した。さらにカンチレバー電圧の調整により、酸化グラフェン領域のト

ランスポルトギャップが制御可能であることを示した。局所的なバンドギャップエンジニアリングに対応する。

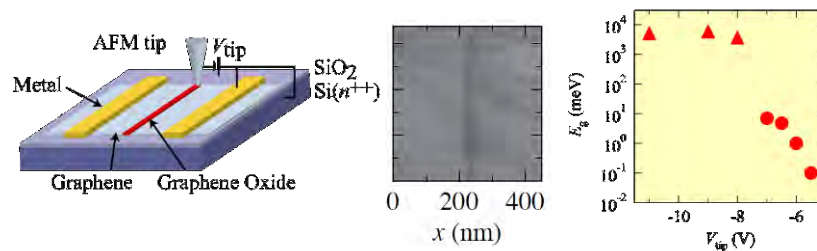


図2 AFM局所酸化法によるグラフェンナノ構造の作製。(a)局所酸化法。(b)グラフェン/酸化グラフェン/グラフェン接合。(c)伝導ギャップ制御。

研究テーマ B「グラフェンにおけるバリスティック伝導の観測」

グラフェンをh-BN結晶上へ転写することによってキャリア移動度を大幅に向上させ、バリスティック伝導に起因する磁気整合効果を観測した。シリコン基板との相互作用を抑制することにより $100,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上のキャリア移動度が得られ、平均自由行程は室温においても $1 \mu\text{m}$ 程度に達した。さらに伝導度の温度依存性からグラフェン中の散乱機構の解析を行い、不純物散乱と基板の光学フォノンによる散乱の抑制により平均自由行程が増大していることを明らかにした。

十字型細線構造において、バリスティック伝導に起因するキャリア収束効果を観測した。磁場の反転、キャリア種類の反転により系統的に非局所電圧が生じる様子が観測された。多重反射による信号も得られ、グラフェン端における鏡面散乱度を定量的に評価した。

伝導チャンネルにおけるバリスティック伝導とチャンネル端における拡散的散乱の結果として、サイクロトロン半径と伝導チャンネル幅の整合に起因する特異な磁気抵抗効果が観測された。グラフェンにおける整合係数として $\alpha = W / R_c = 0.95$ が得られ、半導体二次元電子系の場合 ($\alpha = 0.55$) とは異なる値を取り、グラフェンに固有な端散乱の存在を示唆している。

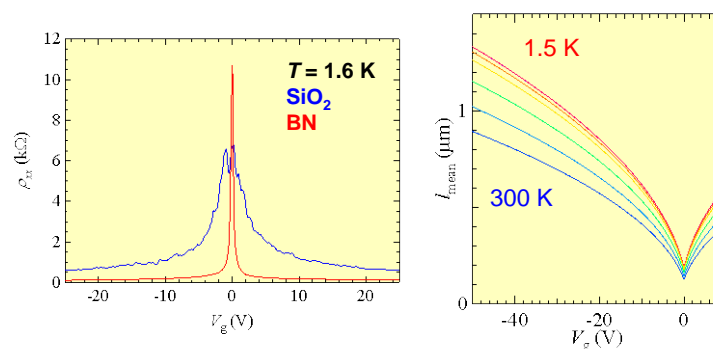


図3 高移動度グラフェン/h-BNとグラフェン/SiO₂の電気伝導特性の比較。伝導度より導出したキャリアの平均自由行程。

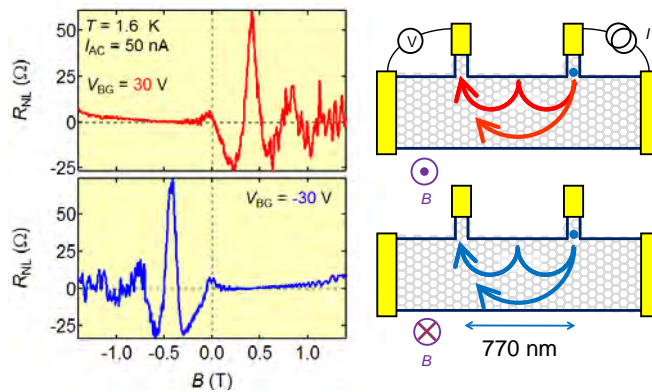


図4 高移動度グラフェン/h-BNにおけるバリステック伝導。キャリア収束効果により非局所電圧が生じる。

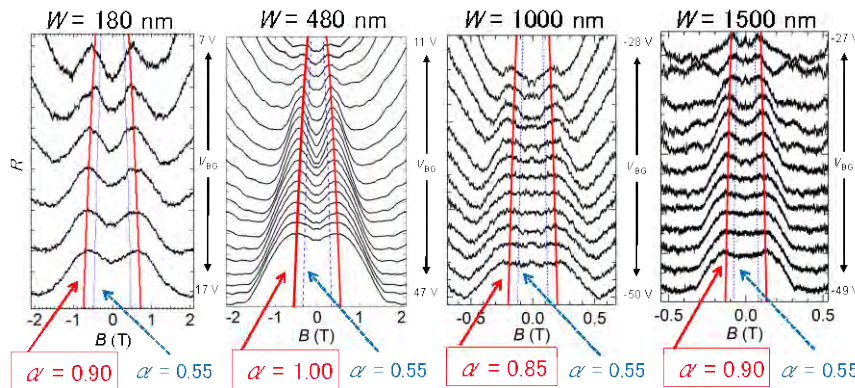


図5 高移動度グラフェン/h-BNにおけるバリステック伝導。ディラックフェルミオンのサイクロトロン半径と伝導チャンネル幅の整合により磁気抵抗効果が生じる。

研究テーマ C「グラフェンにおける高感度光検出の実現」

グラフェン/h-BNホールバー型素子に対して波長 10 μm の中赤外光を照射することにより、2 種類の光応答が観測された。一方の光応答信号は量子ホール状態間遷移領域で観測され、低温、大バイアス電流の条件下で支配的である。もう一方の光応答信号は量子ホール状態で観測され、高温、小バイアス電流の条件下で支配的である。前者の信号強度はバイアス電流に比例し、広い磁場範囲の量子ホール状態間遷移領域で観測され、ポロメトリック効果によるものである。後者の信号強度はバイアス電流に依存せず、電流値ゼロでも観測される。サイクロトロン共鳴に対応する磁場でのみ共鳴的に観測されるため、サイクロトロン吸収に起因する光起電力効果である。両者の温度依存性は顕著に異なり、ポロメトリック効果による光応答が低温のみで観測されるのに対し、サイクロトロン吸収に起因する光起電力効果は 200 K 程度の比較的高温域まで観測可能である。素子応用の観点からは 77 K 以上の実用温度域における超高感度光検出の実現が望まれており、グラフェン高感度光検出器への応用可能性を示している。グラフェンナリボンにおけるポロメトリック効果を用いた光検出も実現している。

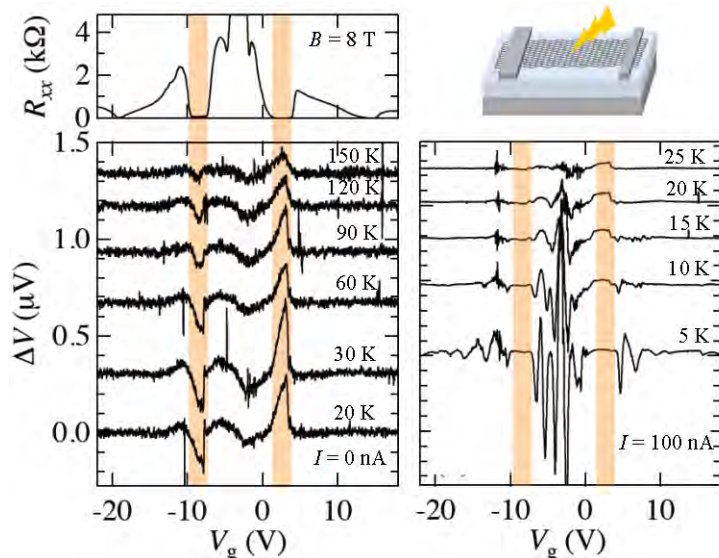


図6 高移動度グラフェン/h-BNにおける光応答。量子ホール状態におけるサイクロトロン吸収に起因する光起電力効果(左図)と量子ホール状態間遷移領域におけるボロメトリック効果に起因する光抵抗効果(右図)。

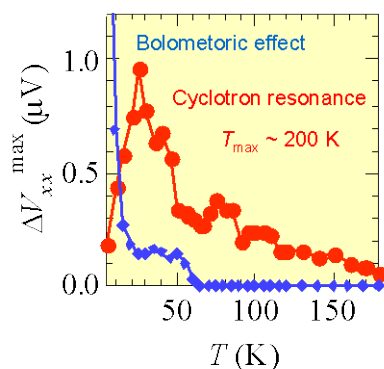


図7 高移動度グラフェン/h-BNにおける光応答の温度依存性。

研究テーマD「グラフェンへのスピン注入とスピン伝導制御」

グラフェンはスピン伝導のための理想的なチャンネル材料として期待されている。高効率の安定したスピン注入には強磁性電極/グラフェン界面におけるトンネルバリア制御が重要であり、新規なトンネルバリア作製法として、PTCA (perylene tetracarboxylic acid)自己形成単分子膜とALD (atomic layer deposition)法を用いたAl₂O₃堆積の組み合わせによるトンネルバリア導入を行った。トンネル抵抗の制御が可能になり、明瞭な磁気抵抗効果が観測され、グラフェンへのトンネルスピン注入を実現した。Hanle効果によりスピン緩和時間を実験的に決定し、スピン緩和のメカニズム解明を進めた。さらに、低温におけるスピン緩和とキャリアの局在の相関を明らかにした。

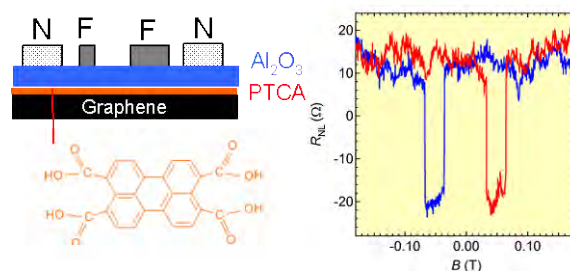
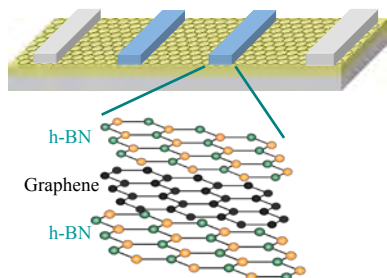


図8 ALD- Al_2O_3 /PTCAトンネルバリアを有するグラフェンスピバルブ素子におけるトンネルスピ注入。

より高品質なトンネルバリア実現のため、h-BN/グラフェン/h-BN 構造を作製し、単原子層 h-BN をトンネルバリアとして用いることにより、磁気抵抗効果の観測に成功した。h-BN/グラフェン/h-BN サンドイッチ型構造を利用することにより、グラフェンのキャリア移動度を極めて高い状態に保持したまま、原子層数制御したトンネルバリアを用いたトンネルスピ注入が可能となった。

さらに別のスピ注入手法として、ホイスラー合金 CoFeSi をグラフェンへ接合してスピ注入を行い、スピ伝導の観測に成功した。ホイスラー合金の高いスピ偏極率を利用することにより磁気抵抗効果が拡大され、さらに長距離に渡るスピ伝導の観測が可能となった。ホイスラー合金を用いたグラフェンへのスピ注入は初めての実現である。



グラフェンにおける高効率・安定なトンネルスピン注入手法を確立したことを利用して、グラフェンナノ構造へのスピン注入とスピン伝導制御に向けて展開する。スピン緩和メカニズムの解明およびスピン緩和時間の延長も試みる。単一量子ドットスピンバルブ素子におけるスピン伝導を制御し、スピン FET 実現へのステップとする。

4. 自己評価

電子線リソグラフィ法によるグラフェンナノリボン、量子ドット、直列二重量子ドット、並列二重量子ドットの作製に成功するとともに、AFM 局所酸化を用いたグラフェンナノ構造の作製手法を確立した。酸化グラフェンの酸化度制御も実現し、様々な設計のグラフェンナノ構造を自在に作製することが可能となり、「グラフェンナノ構造の作製」のねらいはほぼ実現した。

h-BN 上グラフェンの作製による超高キャリア移動度の実現は、当初の計画に含めていなかったテーマであるが、キャリア移動度の向上は提案したいずれの素子の実現にも必要不可欠であるとともに、基礎・応用の両面で極めて重要な要素であり、本技術を確立することが出来たことは、今後の発展に向けた重要なステップである。この技術を活用することでバリスティック伝導の観測、磁気整合効果、Fabry-Perrot 干渉、Klein トンネリングの観測へ展開することができた。この点では、当初のねらい以上の成果が上げられた。

グラフェン/h-BN におけるサイクロトロン共鳴に起因する光起電力効果の観測はこれまでに報告されている半導体およびグラフェンにおける光伝導とは異なる現象であり、物理的な新規性があるとともに、200 K において高感度中赤外光検出を実現しており、「高感度光検出器の実現」の点で大きな進展である。一方、グラフェン量子ドットにおける単一光子検出は実現に至らなかったが、単一光子検出に必要な量子ホール端状態-バルク状態間非平衡分布がサイドゲート付きホールバー素子において観測できている。また、並列二重量子ドットを用いた単一光子検出に必要な単電子スイッチング効果も実現できており、いずれの原理の利用によっても、今後の展開で単一光子検出の実現が期待できる。

ALDにより堆積した Al_2O_3 /PTCAトンネルバリアによるグラフェンへのスピン注入、単層h-BNトンネルバリアによるスピン注入、ホイスラー合金からのスピン注入、という3つの新しい手法でグラフェンへのトンネルスピン注入を実現したことは、「グラフェンスピン伝導」の点で最も基盤となる基礎技術要素を確立したことになり、グラフェンナノ構造におけるスピン伝導制御への道筋が拓けた。

5. 研究総括の見解

町田研究者は、ナノ加工したグラフェンドットを使った様々な機能デバイスの研究に取り組みました。まず、グラフェンナノ構造の作製および h-BN 上へのグラフェン転写という2つの重要な素子作製技術を確立し、これを用いて単電子トンネリング、バリスティック伝導などの量子輸送現象を観測しました。さらにサイクロトロン吸収による高感度光検出に成功したほか、独自のトンネルバリア構造を利用したスピン注入を実現しました。

技術的な側面では、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた局所酸化手法を確立し、グラフェン及び酸化グラフェンナノ構造の作製を行いました。また、高移動度グラフェンをh-BN基板上に

作製し、SiO₂基板上のグラフェンの10倍以上のキャリア移動度を実現しました。

量子輸送現象については、磁界下でキャリアが集束する効果および磁気整合効果を観測することができ、グラフェン中でバリスティック伝導が起きていることを実証しました。伝導チャンネルにおけるバリスティック伝導とチャンネル端における拡散的散乱の結果として、サイクロトロン半径と伝導チャンネル幅の整合に起因する特異な磁気抵抗効果を見だし、グラフェンにおける整合係数は半導体二次元電子系の場合とは異なる値を取り、グラフェンに固有な端散乱があることを見いだしました。

新機能素子応用については、ディラックフェルミオンが磁場中で形成するランダウ準位間のサイクロトロン共鳴を利用することにより、実用温度領域である77 K以上での高感度光検出を実現しました。

また、グラフェンへの高効率スピン注入を実現するため、(1)ALDにより堆積したAl₂O₃/PTCAトンネルバリア、(2)ホイスラー合金電極、(3)2原子層h-BNトンネルバリアという3種類のトンネルスピン注入手法を実現しました。これによって、トンネル抵抗の制御が可能になり、明瞭な磁気抵抗効果が観測され、グラフェンへのトンネルスピン注入を実現しました。またスピン緩和のメカニズム解明のため磁場によって抵抗が変調される効果(Hanle効果)の観測に成功し、スピン緩和時間を実験的に決定しました。このような結果は、BN上に作製しなければ見られなかったもので、すばらしい成果だと思います。

町田研究者は、当初の計画をほぼ実現しただけでなく、一部は計画以上の成果を得ることができたという点で大いに評価されます。しかし、これだけ多くの研究成果が出ているにもかかわらず、第一著者論文、学会発表、特許がやや少ないので、早いうちにきちんとまとめたものを発表されることを期待します。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. S. Masubuchi, K. Iguchi, T. Yamaguchi, M. Onuki, M. Arai, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, “Boundary scattering in ballistic graphene”, Phys. Rev. Lett. **109**, 036601-1-5 (2012).
2. T. Yamaguchi, S. Masubuchi, K. Iguchi, R. Moriya, T. Machida, “Tunnel spin injection into graphene using Al₂O₃ barrier grown by atomic layer deposition on functionalized graphene surface”, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 849-852 (2012).
3. S. Masubuchi, M. Arai, and T. Machida, “Atomic force microscopy based local tunable oxidation of graphene”, Nano Letters **11**, 4542-4546 (2011).
4. M. Arai, S. Masubuchi, T. Yamaguchi, and T. Machida, “Observation of single electron switching in graphene parallel double quantum dots”, J. Phys. Conf. Ser. **334**, 012041-1-4 (2011).
5. S. Masubuchi, K. Suga, K. Kindo, S. Takeyama, and T. Machida, “Observation of quantum Hall effect in mono- and bi-layer graphene using pulse magnet”, J. Phys. Conf. Ser. **334**, 012037-1-4 (2011).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)