

# 博士論文（要約）

論文題目      グラフェンナノ構造の作製と  
光検出素子への応用

氏名            荒井 美穂

グラフェンは炭素原子が蜂の巣状に結合した単原子層膜であり、2004年に初めて作製された新規材料である。線形的な分散関係を有し、伝導を担う準粒子が有効質量ゼロの相対論的粒子であるという特異な電子物性を持つ。グラフェンは光速の1/300という極めて高いフェルミ速度を有する単原子層膜であることから、グラフェン量子ドットでは半導体材料より高温での単電子トランジスタ動作が期待できる。さらに超微細相互作用が弱いことからコヒーレント時間の長いスピン量子ビット、また量子ホール効果と合わせることによって超高感度光検出器などの応用が期待される。

本研究では、グラフェン量子ドットにおける高温動作単電子トランジスタ、スピン量子ビット、単一光子検出器といった応用デバイスの実現に向けた基礎として、グラフェンナノ構造の作製と電気伝導特性の観測を行った。具体的には結合量子ドットの作製、h-BN基板を用いたグラフェン量子ドットの高移動度化、さらにグラフェンナノデバイス作製のリソグラフィ技術の開発を行った。また、高温・広波長領域で動作する光検出器の作製および光検出実験を行った。

#### グラフェンナノデバイスの作製および電気伝導特性の観測実験

グラフェンはバンドギャップが存在しないため、従来の半導体において用いられるゲート電圧印加による電子の閉じ込めができない。グラフェン量子ドットを作製するためには、幅100 nm以下に狭窄化したグラフェンナノリボン（GNR）による伝導ギャップ形成が必要となる。電子線リソグラフィ（EBL）と酸素プラズマエッチングを用いて幅100 nm程度のGNRを作製した。ディラック点付近でコンダクタンスがゼロとなる伝導ギャップを観測した。次にGNRを利用したグラフェン単一量子ドットを作製し、単電子トランジスタ動作を観測した。

さらに、直列・並列二重量子ドットといった複雑な量子ドット構造の作製および伝導特性を観測した。直列二重量子ドットにおける電気伝導測定では、二つの量子ドット間における静電的結合の制御に成功した。また、並列二重量子ドットにおける電気伝導特性では、二つの量子ドット間における静電的結合を制御し、伝導チャンネル上に存在しない量子ドットにおける電子数変化によって、他方の量子ドットにおける化学ポテンシャルの変化に伴うクーロン振動のピークシフト、すなわち単電子スイッチングを観測した。量子ドットにおける電子数変化に伴う単電子スイッチングの観測は、グラフェン並列二重量子ドットを利用した単一光子検出器実現に向けた基礎技術である。

#### h-BN 基板を用いた高移動度グラフェン量子ドットに向けた実験

ここ数年グラフェン量子ドットの研究は、クーロン振動およびクーロンダイヤモンドといった量子ドットにおいては基礎と言える伝導特性の観測にとどまっている。グラフェン量子ドットの研究が進まない大きな原因として高品質のグラフェン量子ドット作製が実現されていない点にある。移動度低下の原因として主に基板からの影響とエッジラフネスの影響が考えられている。一方、バルクグラフェンにおいて基板を従来の SiO<sub>2</sub>/Si 基板から h-BN 基板にすることで、移動度の向上や電荷不均一の減少が報告されている。SiO<sub>2</sub>/Si 基板と比較して h-BN 基板は電荷不純物、

ダングリンボンドが存在せず原子層レベルでフラットな基板である。h-BN 基板を利用した高移動度グラフェン量子ドットを実現するための準備実験として、(i) h-BN 基板上 GNR、(ii)h-BN/2 層グラフェン/h-BN 積層構造、の 2 種類の素子構造および原理による伝導ギャップ制御を目指した。

#### (i)GNR/h-BNにおけるトランスポートギャップの観測

転写法技術を用いてh-BN基板上にGNRを作製した。ディラック点付近でコンダクタンスがゼロとなる伝導ギャップを観測した。この結果は、SiO<sub>2</sub>/Si基板上と同様にGNRを使用したh-BN基板上グラフェン量子ドットを作製することが可能であることを示している。

#### (ii) h-BN/2層グラフェン/h-BN積層構造におけるトランスポートギャップの観測

2層グラフェンは垂直に電界を印加することでバンドギャップが形成されるため、従来の二次元電子系と同様にゲート電圧印加による量子ドットの作製が可能となる。h-BN基板上に作製し、なおかつエッチングを使用しないので基板からの影響とエッジラフネスの問題を同時に解決できる方法となる。しかし、SiO<sub>2</sub>基板上における2層グラフェンのバンドギャップ制御実験では、バンドギャップが形成されているにもかかわらずコンダクタンスが抑制されない問題が生じていた。これは不純物等によってバンドギャップ内に局在準位が形成され、局在準位間を電子がホッピングする伝導が生じてしまっているためである。

転写法技術を用いて h-BN/2 層グラフェン/h-BN 積層構造を作製した。垂直に印加する電界が増加するに伴い、ディラック点における抵抗値が増大した。これは電界の印加によってバンドギャップが形成され、電界の変調によってバンドギャップの大きさが制御できていることを示している。抵抗値は数 K の測定において 10MΩに達し、同程度の電界を印加した SiO<sub>2</sub> 基板上 2 層グラフェンの抵抗値と比較して 2 桁程度上昇している。この結果はゲート電圧印加によってグラフェン量子ドットが比較的高温で形成可能であることを示している。

### 中赤外光検出素子の開発

グラフェンは検出するのが困難とされる赤外からTHz光の検出器として有用視されている。そこで、本研究では(i)GNRにおけるボロメトリック効果、(ii)バルクグラフェン量子ホール系におけるサイクロトロン共鳴、の2種類の系および原理を利用した中赤外光検出の実験を行った。

#### (i)グラフェンナノリボンにおけるボロメトリック効果

原子一層分という小さな体積とディラックポイント近傍で状態密度がゼロに近づくことから、グラフェンは非常に小さな比熱を有する。これらに加え電子-フォノン相互作用が弱いことから、グラフェンは高速・広波長領域ボロメータに利用できると期待されている。グラフェン/アルミニウム超伝導トンネル結合を利用したボロメータ素子、2層グラフェンのバンドギャップを利用したボロメータ素子などが報告されている。しかし、前者は100 mKという極低温環境が必要であり、後者はダブルゲート構造が必要である。GNRの伝導特性は温度依存性が顕著であるため、クーロ

ン振動を利用したボロメータとしての利用が可能である。先行研究と比較して、より高温で、よりシンプルな構造のボロメータ素子作製が期待できる。

SiO<sub>2</sub>/Si基板上にGNRを作製し、光応答の観測を行った。照射する光の強度が増加するに伴い、伝導ギャップ内で観測されるクーロン振動の半値幅が単調に増加した。また、クーロン振動の温度依存性を測定したところ、温度の増加とともにクーロン振動の半値幅が単調に増加した。これは、GNRにおける光応答のメカニズムがボロメトリック効果によるものであることを示している。また光応答の実験結果から熱抵抗を求め、応答速度と雑音等価電力を見積もった。作製したGNRボロメータが光検出用に最適化を行っていないにもかかわらず、ピコ秒という速い応答速度、また市販のボロメータよりノイズが低いという性能を潜在していることを示した。

#### (ii)バルクグラフェンにおけるサイクロトロン共鳴

二次元電子系に強磁場を印加した際に形成されるランダウ準位のエネルギー間隔は中赤外～THz帯の光のエネルギーに対応する。そのため、強磁場下の半導体二次元電子系は高感度な赤外光検出器として盛んに研究されている。グラフェンも強磁場を印加することでランダウ準位が形成されるため、サイクロトロン共鳴による赤外光検出が可能である。半導体二次元電子系と比較して、①高温でも量子ホール効果が観測されること、②ランダウ準位が等間隔ではないこと、③電子のランダウ準位とホールのランダウ準位の間での光学遷移が可能であることから、高温かつ広波長帯域における高感度光検出が期待される。SiO<sub>2</sub>/Si基板上グラフェンにおいてサイクロトロン共鳴の実験が行われているが、半導体二次元電子系で観測されるような光起電力効果はいまだ観測されていない。基板をh-BN基板に変えることでグラフェンの移動度が向上し、グラフェンにおけるサイクロトロン共鳴についての知見が深まるとともに、グラフェン量子ドットを用いた単一光子検出器実現への基礎技術が確立できる。

転写技術を用いてh-BN基板上にホールバー素子を作製し、光応答の観測を行った。二つの異なる起源から生じる光応答を観測した。一つは光起電力効果による量子ホール状態で観測されるもの、ボロメトリック効果による量子ホール遷移領域で観測されるものである。光起電力効果による光応答は今まで観測されていなかった応答であり、基板にh-BNを用いたことでグラフェンの移動度が向上したため観測されたと考えられる。また、光起電力効果による光応答は200 Kという比較的高温においても観測され、より実用的な温度領域における光検出が期待される。

#### AFMリソグラフィーによるグラフェンナノデバイスの作製

原子間力顕微鏡（AFM）を利用した局所酸化法による微細加工は、半導体二次元電子系や金属においてエッチング加工より微細化に優れていることが示されている。グラフェンは基板表面に作製され、なおかつ単原子層膜であるため、基板表面から100 nm下にある二次元電子系や厚さ数nm以下では伝導が得られない金属薄膜よりも、走査顕微鏡によるリソグラフィーと相性がよく、高い分解能が得られると期待される。グラフェンにおけるAFM局所酸化によるリソグラフィーの知見を深めることで、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た手法より分解能

の高いリソグラフィー手法を確立できる。

AFM 局所酸化を用いて、様々なカンチレバー電圧を印加して酸化グラフェンを作製した。オージェ電子分光と電気伝導特性によって、酸化グラフェンにおける酸化量がカンチレバー印加電圧を変調させることで制御されていることを示した。さらに AFM 局所酸化を用いて、幅 10 nm という非常に細い GNR の作製に成功した。この構造は AFM リソグラフィーによって作製されたグラフェンナノ構造の中で最も微小な構造である。従来の EBL を使用した方法より分解能が高いリソグラフィー手法として、AFM 局所酸化法によるナノ構造作製技術を確立した。