

平成 22 年 6 月 25 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20686008  
 研究課題名 (和文) 低次元グラファイトの 3 次元的ナノ構造制御技術の開発と量子輸送現象の研究  
 研究課題名 (英文) Control of 3-dimensional nanostructures and quantum transport in low-dimensional graphite crystals  
 研究代表者  
 森山 悟士 (MORIYAMA SATOSHI)  
 独立行政法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 独立研究者  
 研究者番号：00415324

研究成果の概要 (和文)：本研究は、原子層一層からなる 2 次元グラファイト、またそれが円筒状に丸まったカーボンナノチューブ等の低次元グラファイト材料の構造を 3 次元的に制御した中で量子輸送現象を調べ、新機能の発現、量子効果ナノデバイス実現の可能性を探索した。まず、単層 2 次元グラファイトであるグラフェンに対してコンタクトを取り、ナノ微細加工プロセスを用いて試料の形状をトップダウン加工によってナノレベルで構造を制御する手法を確立した。そして作製した量子効果ナノデバイスである、グラフェン 2 重結合量子ドット素子の単一電子輸送特性を詳細に調べ、量子ドット中の電子を 1 個単位で制御する単一電子デバイス動作の実証と、ドット間の静電的、および量子力学的なトンネル結合の外部ゲート電極による制御等に成功した。本研究によって実現された、新カーボン材料による集積化ナノデバイス作製の基礎技術の開発と物理現象の解明は、ナノカーボン量子デバイスの分野において重要な基幹研究であり、今後の量子デバイス開発の進展につながると考えられる。

研究成果の概要 (英文)：We investigated the fabrication of nanostructures and its quantum transport in low-dimensional graphite crystals such as two-dimensional graphene and one-dimensional carbon nanotube structures toward future quantum nanodevices with novel functions. In this research, we established the nanofabrication process to control the structure of low-dimensional graphite crystals, and fabricated a coupled quantum dot device comprising two lateral quantum dots by applying a nanofabrication process to the graphene. Our experimental results indicate that the number of electrons in a quantum dot, the coupling state between the electrons, and other properties can be controlled artificially using external voltages in the fabricated quantum devices. Because this research shows the potential for development of integrated nanodevices using a new carbon material, it is expected to contribute to progress in the development of nano quantum devices.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	13,800,000	4,140,000	17,940,000
2009 年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
年度			
年度			
年度			
総計	19,500,000	5,850,000	25,350,000

研究分野：ナノ量子デバイス

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：グラフェン、ナノ微細加工、量子ドット、2重結合量子ドット、単一電子輸送

### 1. 研究開始当初の背景

近年、炭素原子層一層からなる2次元グラファイト（グラフェン）の量子輸送特性が調べられ、基礎物性探究、およびデバイス応用の観点から、この材料が非常に注目されている。グラフェンは  $sp^2$  結合した炭素原子がハニカム状に並んだ、単原子層からなる2次元構造である。2005年にマンチェスター大学のグループが、絶縁基板にある単層グラフェンに対して金属電極を取り付け、その電子輸送特性を測る実験結果が発表され、グラフェンのバンド構造に起因する両極性伝導と、室温で従来の半導体デバイスに匹敵する移動度、そして有効質量0のディラックフェルミオンにおける特異な量子ホール効果の発現等が示された（K. S. Novoselov *et al.*, Nature 438, 197 (2005)等）。その後、特に新規量子デバイスの観点からこの材料は注目され、超伝導電流の観測（H. B. Heersche *et al.*, Nature 446, 56 (2007)）や、スピン注入（N. Tombros *et al.*, Nature 448, 571 (2007)）等、ヨーロッパ・アメリカを中心にデバイスの基礎研究が活発に進められてきている。これら新規低次元系カーボン材料が新しい量子エレクトロニクス材料として注目されるのは、カーボン系ナノ材料そのものが自然界で形成されたボトムアップ型物質であるため、デバイスの電子輸送において、ナノ微細加工プロセスによる構造的な揺らぎが最小限に抑えられること、さらに構成原子のほとんど（～99%）が核スピンの  $^{12}\text{C}$  であることから長い電子スピンコヒーレンスが理論的に予測されていることに起因する。

### 2. 研究の目的

我々は、これまで同じ炭素系材料であるカーボンナノチューブ（CNT）の量子輸送現象を調べ、1次元人工原子としての特性と量子コンピュータの基本素子である量子ビットへの可能性を示してきた。（S. Moriyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. 94, 186806 (2005), Appl. Phys. Lett. 87, 073103 (2005) 等）。CNTはこのグラフェンを丸めたものであるから、その特性は非常に近く、グラフェンを微細加工技術によって、トップダウン法でナノ量子構造を作製すれば集積化された量子効果デバイスの実現が可能である。その観点から、平成19年度より物質・材料研究機構において、低次元系グラファイト材料を用

いた量子デバイスの作製に関する研究をスタートさせた。そして新たに基板上グラフェンの層数決定の測定技術を確立し、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に数十  $\mu\text{m}$  サイズの単層および数層からなるグラフェン試料を形成し、そのラマン分光測定に成功した。そこで本研究ではこれらの基礎成果を基にして、原子層一層からなる2次元グラファイト、またそれが円筒状に丸まったカーボンナノチューブ等の低次元グラファイト材料の構造を、3次元的に制御した中で量子輸送現象を調べる素子の作製を目指した。即ち、低次元グラファイト材料をナノレベルで加工し、シートの幾何学的構造を制御することによって、量子輸送現象における新機能の発現、量子効果ナノデバイス実現の可能性を探索することを目的とした。

### 3. 研究の方法

低次元グラファイト材料であるグラフェンは、3次元層状結晶であるグラファイトから機械的剥離法によって劈開して取り出し、絶縁基板上に数十  $\mu\text{m}$  サイズの単層から数層で構成されるグラフェン試料を貼り付けることができる。グラフェンを貼り付ける下地の基板である  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板の  $\text{SiO}_2$  の膜厚を調整（300 nm もしくは 90 nm においてコントラストが明瞭になる）することによって、1 nm 程度の厚さである単原子層～数原子層のグラファイトを光の干渉効果によって識別することができる。実験では、さらに正確に層数を識別するために、顕微ラマン分光を素子作製プロセスに組み込み、グラフェンの層数を厳密に識別した。そしてグラフェンシートに対して、電子線ビームリソグラフィと反応性イオンエッチング技術を用いてシートを直接加工することにより、ナノ構造素子を作製した。作製したグラフェンナノデバイス素子は、低ノイズで単一電子輸送測定を可能とするよう改良した温度可変の He 冷凍機および希釈冷凍機を用いて、4 K、1.5 K および 30 mK の環境下で電子輸送測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) ナノデバイス作製

図 1(a) に実際に基板上に取り出して作製した典型的なグラフェン試料の光学顕微鏡像を示す。光の干渉効果によって1層から3層までのグラフェンを識別することができ

る。しかし、層間の段差がないようなグラフェン試料では厳密に1層、2層、3層のグラフェンを識別することは難しい。原子間力顕微鏡を用いたグラファイト膜厚の測定が最も正確であるが、測定に長い時間が必要となり、電子デバイス作製のプロセスに組み込むには適さない。さらに、 $\text{SiO}_2$  界面とグラフェン1層の間の距離はおよそ0.5-1 nm程になり、グラファイト間の層間距離0.34 nmよりも大きいため、原子間力顕微鏡を用いても層間の段差が無ければ、層数を求めることは非常に困難である。そこで非常に強力なツールとなるのがラマン分光測定である。グラファイトにおけるラマン分光の研究は長い積み重ねがあり、データも確立しているため、グラフェンのラマン分光はそれを基に非破壊的に調べることができる。図1(b)に1, 2, 3層およびバルクのグラファイト

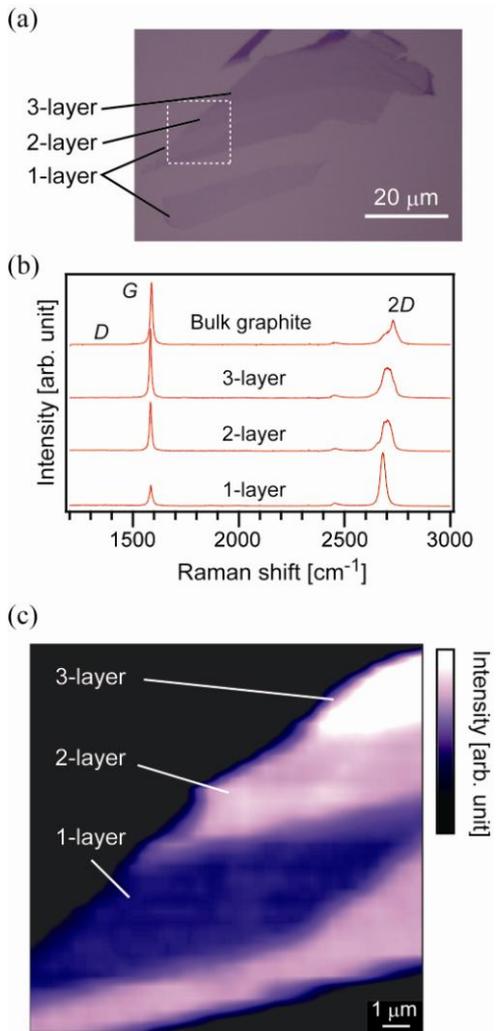


図1. (a)  $\text{SiO}_2$  (300 nm)/Si 基板の上に貼り付けられたグラフェンの光学顕微鏡像。(b) グラフェンのラマンスペクトル。(c) (a)の点線部分で囲まれた部分のGバンドピーク強度のマッピング。

ト結晶のマイクロラマン分光のデータを示す。2Dバンドと呼ばれるピークにおいて、層数に依存したピーク構造の変化が明瞭に観測され、またGバンドの強度が層数に比例して増大することが見てとれる。図1(c)はこのGバンドの強度を図1(a)の点線で囲まれた領域でマッピングしたもので、その強度から層数を識別することに成功した。その結果、今回作製した素子は三層からなる半金属のグラフェンシートであることがわかった。

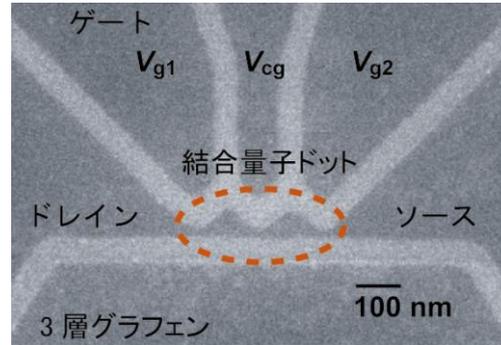


図2. グラフェン結合量子ドット素子構造の電子顕微鏡写真。濃い灰色の部分 nano 微細加工プロセスによってグラフェンシートを切り取った部分である。

このグラフェンシート上に、電子線レジスト(ZEP520)を塗布し、電子線ビームリソグラフィによって nano 構造のパターンを作製する。そして電子線レジストを保護膜として、反応性イオンエッチング技術を用いてシートを直接加工することにより、デザインしたグラフェン nano 構造を作製することができる。今回、2つの量子ドットが近接した2重結合量子ドット素子構造を作製した。図2に作製したグラフェン2重結合量子ドット素子の電子顕微鏡写真を示す。量子ドットは三角形の形状をしておりそれぞれの面積はドット1:  $S_1 \approx 0.004 \mu\text{m}^2$ , ドット2:  $S_2 \approx 0.005 \mu\text{m}^2$  である。また、ドットと電極の間をつなぐ微小部分が量子ポイントコンタクトとなり、その幅は15 nm, 長さは20 nm である。量子サイズ効果によって、微小部分にトンネルバリアが形成される。そしてそれぞれの量子ドットを独立に制御するゲート電極( $V_{g1}$ ,  $V_{cg}$ ,  $V_{g2}$ )もグラフェンシートを用いており、上部の量子ドットに非常に近い所に作製した。またグラフェンとのオーミック接合はCr/Au電極を蒸着して作製した。

## (2) 量子輸送特性

高ドープのpタイプSi基板をバックゲート電極( $V_{bg}$ )として用い、4 Kにおいて電子輸送特性を測定した結果、 $V_{bg} \sim 4 \text{ V}$  近傍で電流値が最小になり、その前後で電流が増加する両極性の伝導が観測された。またスムーズな電流カーブの中に振動が観測された。さら

に温度を下げた 1.5 K における電子輸送特性では、4 V 近傍において両極性の電流カーブのバックグラウンドに重畳して単一電子輸送特性を示すクーロン振動が広い範囲に渡って観測された。ここでは、単層グラフェンのナノ構造で見られるような電流の完全な抑制は観測されず、試料の三層グラフェンが金属的な 2 次元電子系であることを示唆している。この後、 $V_{bg}$  は 4V に固定して、2 重結合量子ドットの電荷状態の形成を試みた。

図 3 に  $V_{cg}$  を 9V に固定して、 $V_{g1}$  と  $V_{g2}$  を関数としてコンダクタンスを測定し、2 重結合量子ドットの charge stability diagram (電荷安定図) の測定を行った結果を示す。2 重結合量子ドットの形成を示すハニカム構造の電荷安定図が明瞭に観測された。補助線である白い点線の頂点においてコンダクタンス ( $dI/dV_{g1}$ ) が増大しており、六角形の内部では電流が完全に抑制されたクーロンブロッケイド状態にある。これは、2 つのゲート電圧  $V_{g1}$ ,  $V_{g2}$  がそれぞれドット 1, ドット 2 と容量的に結合しており、2 重結合量子ドットの電荷状態を外部電圧によって制御できていることを示している。また六角形の内部のゲート電圧領域ではクーロンブロッケイド状態で、電子数は一定(ドット 1, ドット 2 の電子数) =  $(n, m)$  で固定されている。直列結合した 2 重結合量子ドットの電子輸送では、六角形の頂点において 3 つの電荷状態 (例えば  $(n, m)$ ,  $(n+1, m)$ ,  $(n, m+1)$ ) の状態が縮退しており、共鳴的に電子がトンネルする。また、2 つのドットのうち、どちらかのドットのエネルギー準位が隣接するソースもしくはドレイン電極の化学ポテンシャルと一致した場合、非共鳴的なトンネル過程を通して電流が流れるコトンネリング現象が起こる。そしてこれは、電荷安定図にお

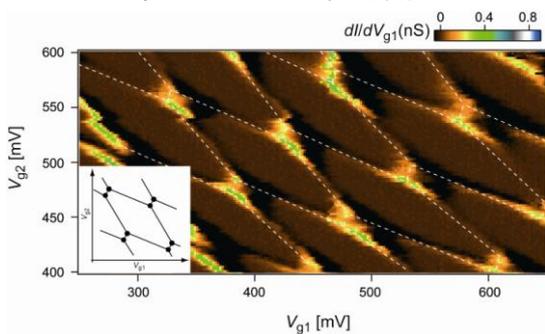


図 3. 2 重結合量子ドットの単一電荷制御を示す電荷安定図。黒色の部分では電流が流れず、白色の部分でのみ電流が流れていることを示す。それぞれのドット内の電子数  $(n, m)$  が白い点線で示す一つの六角形のゲート電圧領域内では一定に保たれており、隣接する別の六角形の領域にゲート電圧を設定するとドット内の電子数が 1 個単位で変化する。

いて六角形の辺に沿ってコンダクタンスが生じることによって観測される。図 3 では、六角形の辺ではコンダクタンスが観測されず、コトンネリング電流が抑制されていることがわかる。しかし、六角形の頂点近傍においてコンダクタンスは辺に沿ってわずかに広がっている。2 つのドット間の結合が完全に静電結合によって支配されている場合、六角形の頂点でのみ電流が流れることになる。一方、量子力学的なトンネル結合の効果が無視できない場合、コンダクタンスは辺に沿って広がることになる。したがって、本素子の実験結果は、2 重ドットが弱い量子力学的なトンネル結合と共に、主に静電的に結合した系であることを示している。そして得られた 2 重結合量子ドットの電荷安定図から、系を特徴づけるパラメータを実験的に求め、ドット 1(2)の帯電エネルギー  $E_{C1(2)}$  および結合エネルギー  $E_{cm}$  はそれぞれ、 $E_{C1} \sim 6$  meV,  $E_{C2} \sim 3$  meV,  $E_{cm} \sim 0.9$  meV と求まった。作製したドットのサイズから、孤立した 2 次元金属ディスクのモデルで計算される帯電エネルギーはおおよそ 20 meV であり、実験から得られた値よりやや大きい。しかし、この差はドット間の結合および、ソース・ドレイン電極との結合の影響によって説明できる範囲である。さらに量子ドット間の結合の強さをゲート電圧によって調整することも確認し、結合量子ドットとしてのデバイス動作の実証に成功した。本研究期間において動作は単一電荷状態の制御までであるが、グラフェン材料を用いて、量子デバイスの集積化可能性を示したことの意義は大きい。そして、すべてカーボン原子で形成されているグラフェン材料では、電子スピンのコヒーレンスが長くなると理論的に予測されており、今回制御することに成功した電子一個の電荷状態のみならず、今後は単一電子スピン状態の生成と制御も目指して研究を進めていく予定である。

量子ドットは単電子エレクトロニクスや量子コンピュータの基本素子である量子ビットなどを動作させるための基本構造であるため、様々な材料で研究が行われている。特にエレクトロニクスとしてのデバイス化を考えた場合、単体基本素子の実証だけではなく、量子ドット素子を多数集積化した大規模な量子回路を実現できなければならない。そのような中、今回作製されたグラフェン結合量子ドット素子は最も基本的な集積化ナノデバイスであり、本研究によって新カーボン材料による集積化ナノデバイス開発の可能性が示されたことから、グラフェン材料を用いた単電子エレクトロニクスや、量子コンピュータなどの、いわゆる Beyond CMOS と呼ばれる新機能ナノエレクトロニクスのデバイス開発の進展につながると期待

される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① 森山悟土, 石橋幸治: “グラフェンで作る結合量子ドット素子”, パリティ, 掲載予定。(丸善, 2010). (査読有り)
- ② S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “Coupled quantum dots in a graphene-based two-dimensional semimetal”, Nano Letters, 9, 2891-2896 (2009). (査読有り)
- ③ S. Moriyama, J. Martinek, G. Ilnicki, T. Fuse, and K. Ishibashi: “Inelastic cotunneling mediated singlet-triplet transition in carbon nanotubes”, Physical Review B 80, 033408 (2009), selected for the August 3, 2009 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology. (査読有り)
- ④ G. Ilnicki, S. Moriyama, J. Martinek, T. Fuse, and K. Ishibashi: “Cotunneling transport at singlet-triplet transition in carbon nanotube quantum dots”, ACTA PHYSICA POLONICA A, 115, 299-302 (2009). (査読有り)
- ⑤ T. Yamaguchi, T. Tsukamoto, S. Moriyama, M. Suzuki, and K. Ishibashi: “Effect of quantum Hall state of substrate on single-electron transport of carbon nanotube quantum dots”, Japanese Journal of Applied Physics, 48, 015001 (2009), selected for the February 23, 2009 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology. (査読有り)
- ⑥ K. Ishibashi, S. Moriyama, T. Fuse, Y. Kawano, S. Toyokawa, T. Yamaguchi, “Artificial atom and quantum terahertz response in carbon nanotube quantum dots”, Journal of Physics: Condensed Matter, 20, 454203 (2008). (査読有り)
- ⑦ 石橋幸治, 森山悟土, 布施智子, 河野行雄, 豊川聖子, 山口智弘: “カーボンナノチューブ人工原子と量子テラヘルツ応答”, 真空, Vol. 51, No. 7, 445-452 (2008). (査読有り)

[学会発表] (計14件)

- ① 森山悟土, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也: “グラフェンナノ構造の単一電子輸送特性”, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 3/20-3/23, 2010.
- ② S. Moriyama: “Quantum-dot devices in a graphene-based two-dimensional system”, MANA International Symposium 2010, Tsukuba, Japan, 3-5, March, 2010.
- ③ 森山悟土, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也, 清水麻希, 森 貴洋, 山口智弘, 石橋幸治: “グラフェン結合量子ドットにおけるクーロンブロッケイド効果の観測”, 日本物理学会2009年秋季大会, 熊本, 9/25-9/28, 2009.
- ④ 森山悟土, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 宇治進也, 清水麻希, 森 貴洋, 山口智弘, 石橋幸治: “グラフェン2重結合量子ドットの作製と単一電子輸送特性の観測”, 2009年秋季第70回応用物理学会学術講演会, 富山, 9/8-9/11, 2009.
- ⑤ 森山悟土 (招待講演): “グラフェン等の新規カーボンナノ材料を用いた量子デバイス”, 九州大学先端物質化学研究所講演会「有機光電子機能性材料・デバイス研究の新展開」, 福岡, 8/20, 2009.
- ⑥ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “Double quantum-dot devices in triple-layer graphene”, MSS-14, The 14th International Conference on Modulated Semiconductor structures, Hyogo, Japan, 19-24, July, 2009.
- ⑦ 森山悟土 (招待講演): “ナノカーボン材料の電気伝導と量子コヒーレンス—量子情報処理デバイスに向けて—”, 次世代スーパーコンピュータプロジェクト ナノ分野グランドチャレンジ研究開発 ナノ統合拠点物性科学 WG 連続研究会「ナノ構造体の電気伝導」, 東京, 6/30, 2009.
- ⑧ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, T. Mori, T. Yamaguchi, and K. Ishibashi: “A graphene-based double quantum dot device”, FNST2009, Frontiers in Nanoscale Science and Technology Workshop, Boston, USA, 29-31, May, 2009.
- ⑨ 森山悟土, 津谷大樹, 渡辺英一郎, 森 貴洋, 山口智弘, 石橋幸治, 宇治進也: “グ

ラフェン量子ドットの単一電子輸送特性”，日本物理学会 2009 年第 64 回年次大会，東京，3/27-30，2009.

⑩ S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji: “A graphene-based double quantum-dot system”, MANA International Symposium 2009, Tsukuba, Japan, 25-27, February, 2009.

⑪ 森山悟士，津谷大樹，渡辺英一郎：“ナノ微細加工技術を用いたグラフェン単電子デバイスの開発”，つくば 4 機関連携ワークショップ「イノベーションつくば 2008」，茨城，12/2，2008.

⑫ S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Uji: “Raman spectroscopy and phonon dispersions in graphene and graphene layers”, MNE 2008, 34th International Conference on Micro and Nano Engineering, Athens, Greece, 15-18, September, 2008.

⑬ S. Uji, S. Moriyama, M. Kimata, J. Yamada, D. Graf, J.S. Brooks (invited): “Thermodynamic properties of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  in high magnetic fields up to 35 T”, International Symposium on Molecular Conductors 2008, Okazaki, Japan, 23-25, July, 2008.

⑭ C. Ilnicki, S. Moriyama, J. Martinek, T. Fuse, K. Ishibashi: “Cotunneling transport at singlet-triplet transition in carbon nanotube quantum dots”, The European Conference PHYSICS OF MAGNETISM 2008, Poznan, Poland, 24-27, June, 2008.

[その他]

①グラフェン 2 重結合量子ドットに関する研究成果に関してプレス発表を行った。

“炭素原子層 1 層のシートを使って結合量子ドット素子を実現—新カーボン材料による集積化ナノ量子デバイス開発へ道—”，2009 年 7 月 10 日

<http://www.nims.go.jp/news/press/2009/07/p200907100.html>

②グラフェン 2 重結合量子ドットに関する研究成果は，日刊工業新聞(2009 年 7/31 付)，日経産業新聞(2009 年 7/24 付)，化学工業日報(2009 年 7/13 付，7/22 付社説)等で紹介された。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森山 悟士 (MORIYAMA SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

独立研究者

研究者番号：00415324