

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月17日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360147

研究課題名（和文）グラフェンを用いた集積化量子ドット素子の開発と電子輸送ダイナミクスに関する研究

研究課題名（英文） Integrated quantum-dot devices and single-electron dynamics in graphene

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・MANA 独立研究者
研究者番号：00415324

研究成果の概要（和文）：本研究では、従来型のグラフェン量子ドット素子構造とは異なる、新しい構造のグラフェン量子ドット素子の提案とナノ微細加工プロセス技術の開発を行った。グラフェンを用いたナノ構造素子は、電子線リソグラフィ技術とプラズマエッチングエッチング技術を組み合わせることによって作製することができるが、その特性は、材料の質、基板、そして試料端の化学的性質に大きく依存する。我々は、試料端の影響を少なくし、グラフェン特有の電子構造を測定するための新しいナノデバイス構造を提案し、実際に試料を作製した。実験結果および理論的解析から、金属電極/グラフェン界面において形成されるポテンシャルと試料に対して一様垂直に印加される磁場によってグラフェン中の電子（ディラック電子）が閉軌道を形成し、量子閉じ込め状態が発現することを見出した。

研究成果の概要（英文）： Graphene nanostructures can be fabricated by carving out of graphene by using electron-beam lithography and reactive plasma etching process. The performance of such nanostructured devices, however, is expected to depend strongly on the sample quality, influence of the substrate, and the chemical nature of sample edges. Therefore, we propose and show one of the possible alternative device structures to probe the graphene nanostructures that the influence of the sample edges can be reduced and Dirac cones can be maintained. Low temperature electron-transport results revealed the evolution of the Coulomb blockade effect and quantum confinement, which are induced by both a uniform perpendicular magnetic field to the graphene sheets and an electrostatic surface-potential by the metal/graphene junction. These experimental results and theoretical analysis indicate that a Dirac-type particle is confined in our mesoscopic grapheme system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：グラフェン, 単電子素子, 量子ドット, 量子デバイス, ナノ微細加工

1. 研究開始当初の背景

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。この特異なハニカム構造によって、電気伝導で重要なフェルミエネルギー近傍でのバンド構造は線形なバンド分散を持つ。現在、グラフェン電子デバイスの作製とその量子輸送特性が詳細に調べられ、特に新規量子デバイスの観点からこの材料は注目され、グラフェン特有のトンネル輸送現象(Klein tunneling)や超伝導電流の観測、単一電子輸送現象、スピン注入等、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。

我々はこれまで、極微細炭素系材料であるカーボンナノチューブを用いて量子ドット構造を作製し、電子殻構造を持つ量子ドット、すなわち 1 次元人工原子としての特性を調べ、人工原子中の単一電子スピン状態の形成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。カーボンナノチューブ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。今まで蓄積した微細加工技術と単電子デバイス測定技術を礎に、さらに新たなグラフェン加工プロセス技術を開発して集積化した量子ナノデバイスシステムを実現しようという観点から、「グラフェンを用いた量子デバイスの作製」に関する研究をスタートした。そして、絶縁基板上に数十 μm サイズの単層から数層で構成されるグラフェン試料を取出し、ラマン分光測定法を用いたグラフェンの層数の識別とナノ構造素子作製プロセスを確立した。さらに最近、量子ドットを 2 個連結した 2 重結合量子ドット構造を作製してその電子輸送特性を調べ、単一電荷状態制御とドット間結合の制御に世界で初めて成功した。しかし、このようなナノ構造素子は、材料であるグラフェン自身の質、基板との相互作用の影響、そして試料の端の化学的性質に大きく依存する。特に電極部分と量子ドット部分を 1 枚グラフェンシートから切り取った構造では、ナノ構造と大きなグラフェンシートを繋ぐ極微小部分(constriction)が電子輸送に大きく影響することが研究を通してわかってきた。

2. 研究の目的

本研究では、2 次元ナノカーボン電子系である単一原子層グラファイト (グラフェン) を量子ナノデバイス構築材料として利用するデバイスプロセス技術を開発し、単一電子輸送現象とそのダイナミクスを探求する。

その中で、研究背景で述べたような電子輸送を律速する問題を解決し、グラフェン特有の電子構造が維持されたままの電子輸送特性を発現させるために、試料端の影響を少なくし、極微小部分に相当する構造を排除した新しいデバイス構造を提案し、実際に試料を作製、動作実証を試みた。

3. 研究の方法

新構造素子はクリーンルーム環境下における超微細加工技術・リフトオフプロセスを用いて作製した。基板材料である SiO_2/Si 基板にグラフェンを取り付けた後に、その位置を確定し、さらに、電子線リソグラフィと反応性イオンエッチング技術を組み合わせた超微細加工技術を用いてグラフェンシートを直接加工することによって、新構造デバイス素子 (グラフェンナノディスク構造) を作製した。その後、ギャップ間 200 nm の微小ギャップ電極を電子線ビームリソグラフィと真空蒸着技術を用いて作製し、グラフェンナノディスクに対してコンタクトをとった。作製した素子は、測定用チップキャリアにボンディングして装着し、 ^3He 冷凍機を用いて低ノイズ環境下でその量子輸送現象を調べた。

4. 研究成果

図 1 に作製した新構造量子ドット素子の電子顕微鏡写真を示す。図の濃い灰色部分で白い点線内に囲まれた部分が、完全に孤立した単層グラフェンシート (グラフェンナノディスク) であり、電子線リソグラフィ技術と反応性イオンエッチングプロセスを用いてより大きなグラフェンシートを削り取って作製した。ディスクの直径はおよそ 550 nm である。このグラフェンナノディスクに対して、金属電極が上部に取り付けられており、電極間の距離はおよそ 200 nm である。

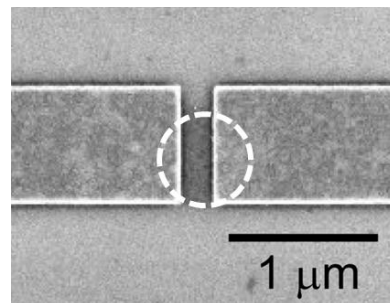


図 1: 作製した新構造量子ドット素子の電子顕微鏡写真。白い点線内部が微細加工した単層グラフェン。

作製した新構造素子を ^3He 冷凍機で、0.23 K-1.7K の温度範囲において量子輸送現象を

調べた。最初に、これら量子ドット素子と同一基板・同一薄膜上に作製したホールバー素子の電子輸送測定 (図 2) から、単層グラフェン特有の量子ホール効果を観測し、またキャリア移動度 $2,500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、平均自由行程が約 30 nm であることを見積もった。

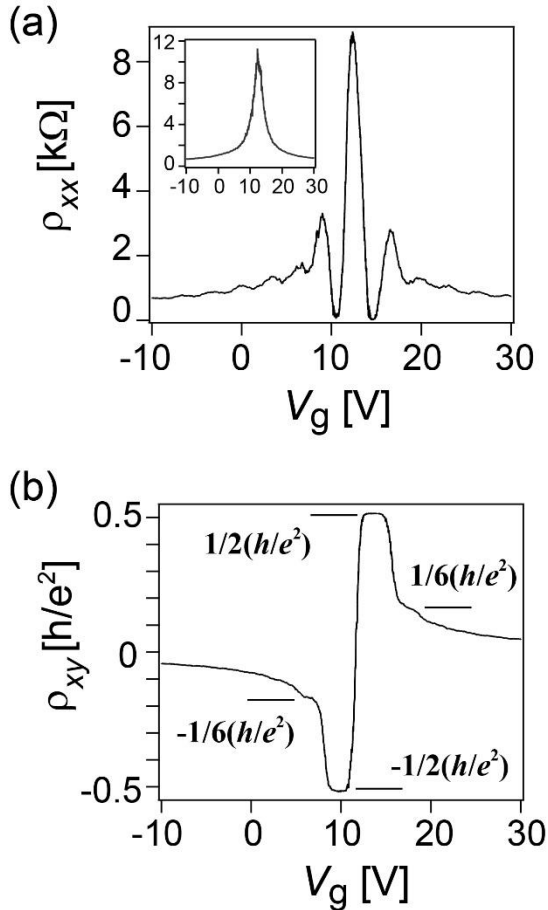


図 2: 新構造量子ドット素子と同一基板・同一薄膜上に作製したホールバー素子の電子輸送特性。(a) $T = 1.6 \text{ K}$, $B = 8 \text{ T}$ (Inset: $B = 0 \text{ T}$)における縦抵抗(ρ_{xx})のゲート電圧依存性。(b) $T = 1.6 \text{ K}$, $B = 8 \text{ T}$ におけるホール抵抗のゲート電圧依存性。単層グラフェン特有のプラトーが観測されている。

次に量子ドット素子の電子輸送を調べたところ、いくつかの試料では複数のドットを介したマルチドットの伝導を示す非周期的なクーロン振動が観測された。これはグラフェン上の荷電不純物に起因する電子・ホールだまり (electron-hole puddle) の影響であり、これらが量子ドットとして機能していると考えられる。しかし、質の高い試料では極低温においてもグラフェン特有の $I-V_g$ 特性を保持した電子輸送特性が観測された。図 3 に $B = 0 \text{ T}$ における $I-V_g$ 特性および、基板に対して垂直に磁場 $B = 7.5 \text{ T}$ を印加した場合

の $I-V_g$ 特性 (オフセット: 10 pA) を示す。 $B = 0 \text{ T}$ において $V_g = V_{\text{Dirac}} \sim 4 \text{ V}$ 付近に電流の極小値がある、グラフェン特有の $I-V_g$ 特性が観測された。磁場を印加すると、 $V_g < V_{\text{Dirac}}$ のホール伝導領域において明瞭な電流のピークが発現し、一定磁場下での $dI/dV_{\text{sd}}(V_{\text{sd}}, V_g)$ 測定からこれが単一電子輸送特性を示していることを確認した。

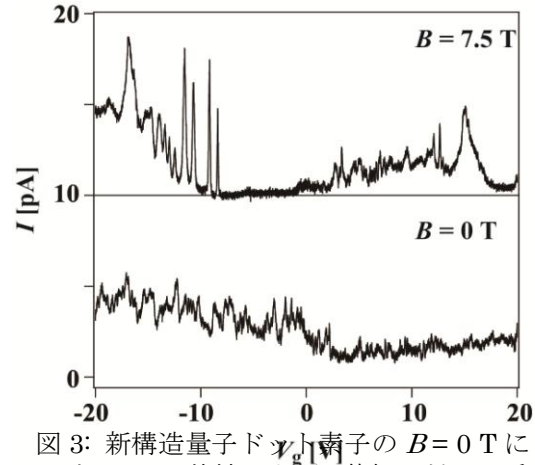


図 3: 新構造量子ドット素子の $B = 0 \text{ T}$ における $I-V_g$ 特性および、基板に対して垂直に磁場 $B = 7.5 \text{ T}$ を印加した場合の $I-V_g$ 特性 (オフセット: 10 pA)。 $T = 1.7 \text{ K}$ 、バイアス電圧は 0.1 mV 。

これはデバイス内の電子軌道が、金属電極/グラフェン界面において形成されるポテンシャルと一様垂直に印加される磁場において閉軌道を形成し、量子閉じ込め効果が発現することにより量子ドット的な状態を形成し、単一電子輸送を発現したと考えられる。

今後、磁場誘起量子閉じ込め現象の詳細な解析、および、より質の高い試料を安定的に作製するためのプロセス改良を行う。具体的には、基板からの影響を無くすための宙吊り構造等、素子構造の改造を行なうことによって、量子ドット素子の機能性向上を目指す。

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 6 件)

1. S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, and D. Tsuya: “Coulomb blockade behavior in nanostructured graphene with direct contacts”, *Materials Express*, **3**, 92-96 (2013). (査読有り)

2. 森山悟士: “【注目の新素材】 グラフェンのポテンシャルと応用可能性”, 研究開発リーダー, Vol.8 No.8, 20-22, 技術情報協会 (2011). (査読無し)

3. H. Tomori, A. Kanda, H. Goto, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya: "Introducing non-uniform strain to graphene using nanopillars made of electron beam resist", *Applied Physics Express*, **4**, 075102 (2011). (査読有り)

4. S. Uji, M. Kimata, S. Moriyama, J. Yamada, D. Graf, and J.S. Brooks: "Density-of-State oscillation of quasiparticle excitation in the spin density wave phase of $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ", *Physical Review Letters*, **105**, 267201 (2010). (査読有り)

5. 森山悟士, 石橋幸治: "グラフェンで作る結合量子ドット素子", 物理科学雑誌『パリティ』, Vol. 25 No.10, 40-44, 丸善 (2010). (査読有り)

6. S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi: "Fabrication of quantum-dot devices in graphene", *Science and Technology of Advanced Materials*, **11**, 054601 (2010). (査読有り)

[学会発表] (計 32 件)

1. 兼村瑠威, 森 貴洋, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 森山悟士, 前田辰郎, 内田紀行, 宮田典幸, 安田哲二, 田中正俊, 安藤淳: "2次元層状 MoS_2 トランジスタ形成プロセスの検討", 2013 年第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川, 3/27-3/30, 2013.

2. Pandey Rakesh Kumar, Hossain Md. Delwar, 森山悟士, 樋口昌芳: "Tailoring the structure of phenanthroline based organic-metallic hybrid polymers for humidity sensitive conductivity", 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀, 3/22-3/25, 2013.

3. Hu Chin-Wei, 森山悟士, 樋口昌芳: "Electrochromic properties of organic-metallic hybrid polymers bearing two metal ion species", 日本化学会第 93 春季年会, 滋賀, 3/22-3/25, 2013.

4. S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya: "Field-induced quantum dots in graphene mesoscopic structures", MANA International Symposium 2013, Tsukuba, Japan, February 27 - March 1, 2013.

5. S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya (Late News paper): "Transport spectroscopy of Field-induced quantum

confinement in graphene", SSDM 2012, 2012 International conference on Solid State Devices and Materials, Kyoto, Japan, 25-27, September, 2012.

6. Pandey Rakesh Kumar, 森山悟士, 樋口昌芳: "High proton conductivity in bis(terpyridyl) benzene based metallo-supramolecular polymers", 第 61 回高分子討論会, 愛知, 9/19-9/21, 2012.

7. 森山悟士, 守田佳史, 渡辺英一郎, 津谷大樹: "グラフェンメゾスコピック構造における磁場を用いた単一ディラック電子制御", 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛, 9/11-9/14, 2012.

8. 森山悟士: "グラフェンメゾスコピック構造に形成される磁場誘起量子ドット素子", 第 2 回半導体量子効果と量子情報の夏季研修会, 栃木, 9/5-9/7, 2012.

9. S. Moriyama, Y. Morita, K. Ishibashi, E. Watanabe, D. Tsuya (invited): "Graphene nanostructures for building blocks of quantum-dot based nanodevices", CIMTEC 2012, 4th International Conference on Smart Materials, Structures and Systems, Montecatini Terme, Italy, 10-14, June, 2012.

10. Pandey Rakesh Kumar, 森山悟士, 樋口昌芳: "Electrical conductivity measurements on organic-metallic hybrid polymer thin films", 第 61 回高分子学会年次大会, 神奈川, 5/29-5/31, 2012.

11. 森山悟士 (招待講演): "グラフェンを用いた電子デバイスの開発と応用", Electronic Journal 第 1088 回 Technical Seminar, 「グラフェンの量産技術とその応用」, 東京, 4/24, 2012.

12. 森山悟士 (招待講演): "グラフェンの基礎物性と応用可能性～最新動向", 情報機構化学・電気系セミナー, 東京, 4/17, 2012.

13. Pandey Rakesh Kumar, 森山悟士, 樋口昌芳: "Electrochemical properties of organic-metallic hybrid polymer films", 日本化学会第 92 春季大会, 神奈川, 3/25-3/28, 2012.

14. 森山悟士, 守田佳史, 渡辺英一郎, 津谷大樹: "グラフェンナノ構造における磁場誘起量子閉じ込めと電子輸送特性", 日本物理学会第 67 回年次大会, 兵庫, 3/24-3/27, 2012.

15. S. Moriyama, Y. Morita, E. Watanabe, D. Tsuya: "Field-induced single-electron transport in graphene nanostructures", MANA International Symposium 2012, Tsukuba, Japan, February 29 - March 2, 2012.

16. H. Tomori, H. Goto, Y. Nukui, Y. Toyota, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya and A. Kanda: "Inducing nonuniform strain to graphene using dielectric nanopillars: Toward strain engineering", MRS2011, Materials Research Society 2011 Fall meeting, Boston, USA, November 28 - December 2, 2011.

17. S. Moriyama: "Fabrication of quantum dots and nanostructures in graphene", Osaka University - MANA/NIMS Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design, Osaka, Japan, 7, October, 2011.

18. H. Tomori, H. Goto, Y. Nukui, Y. Toyota, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, S. Moriyama, E. Watanabe, D. Tsuya and A. Kanda: "Introducing nonuniform strain to graphene: Toward strain engineering", SSDM2011, International Conference on Solid State Devices and Materials, Aichi, Japan, 28-30, September, 2011.

19. 友利ひかり, 後藤秀徳, 豊田行紀, 大塚洋一, 塚越一仁, 森山悟土, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 神田晶申: "非一様歪みのあるグラフェンの形成と電気伝導測定", 日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山, 9/21-9/24, 2011.

20. 友利ひかり, 後藤秀徳, 豊田行紀, 大塚洋一, 塚越一仁, 森山悟土, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 神田晶申: "バンドギャップ形成を目指したグラフェンへの非一様歪みの導入方法の開発", 2011 年秋季第 72 回応用物理学会 学術講演会, 山形, 8/29-9/2, 2011.

21. 森山悟土, 渡辺英一郎, 津谷大樹, 守田佳史: "グラフェンナノ構造素子の単一電子スペクトロスコピー", 平成 23 年度 飯綱・サイエンスサマー道場 「材料の世界を一変させるスピン物性の新展開」, 長野, 8/17-8/19, 2011.

22. 友利ひかり, 後藤秀徳, 豊田行紀, 大塚洋一, 神田晶申, 塚越一仁, 森山悟土, 渡辺英一郎, 津谷大樹: "グラフェンへの非一様歪

みの導入と電気伝導測定: グラフェンのバンドギャップエンジニアリングを目指して", 平成 23 年度 飯綱・サイエンスサマー道場 「材料の世界を一変させるスピン物性の新展開」, 長野, 8/17-8/19, 2011.

23. 森山悟土 (招待講演): "2011 グラフェンの基礎と応用", Electronic Journal 第 843 回 Technical Seminar, 東京, 7/26, 2011.

24. Yang Min, 森山悟土, 樋口昌芳: "Selective modification of graphene and graphite", 第 60 回高分子学会年次大会, 大阪, 5/25-5/27, 2011.

25. 楊 敏, 森山悟土, 樋口昌芳: "グラファイト及びグラフェンの化学修飾", 日本化学会 第 91 春季年会, 神奈川, 3/26-3/29, 2011.

26. S. Moriyama: "Quantum transport in graphene nanostructures", MANA International Symposium 2011, Tsukuba, Japan, 2-4, March, 2011.

27. S. Moriyama, D. Tsuya, E. Watanabe, S. Uji, M. Shimizu, and K. Ishibashi (invited): "Quantum dots and nanostructures in graphene", ISNTT2011, International Symposium on Nanoscale Transport and Technology, Kanagawa, Japan, 11-14, January, 2011.

28. 森山悟土 (招待講演): "グラフェンを用いた電子デバイスの開発と応用", Electronic Journal 第 637 回 Technical Seminar, 「グラフェンの量産技術と応用」, 東京, 12/15, 2010.

29. 森山悟土: "グラフェンで作る量子効果デバイス", 第 10 回 NIMS フォーラム, 東京, 10/20, 2010.

30. Yang Min, 森山悟土, 樋口昌芳: "Chemical Modification of Graphite and Graphene", 第 59 回高分子討論会, 北海道, 9/15-9/17, 2010.

31. K. Ishibashi, A. Hida, S. Moriyama, T. Fuse and T. Yamaguchi (Keynote Lecture): "Carbon nanotubes and graphenes for building blocks of nanodevices", 11th Edition of the "Trends in NanoTechnology" International Conference (TNT2010), Braga, Portugal, 6-10, September, 2010.

32. 森山悟土 (招待講演): "グラフェンの基礎と応用", Electronic Journal 第 530 回

Technical Seminar, 東京, 7/8, 2010.

〔図書〕 (計 2 件)

1. 森山悟士 (分担執筆) : “グラフェンの微細加工プロセスと単電子素子の作製”, 『2013 ナノカーボン技術大全』, 第 5 編 5 章 (pp.97-101), 株式会社電子ジャーナル (2012).

2. 森山悟士 (分担執筆) : “炭素原子 1 層のシートを用いた結合量子ドット素子作製における制御技術”, 『量子ドットエレクトロニクスの最前線』, 第 1 編 2 章 5 節 (pp.123-133), 株式会社エヌ・ティー・エス (2011).

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ニクス研究拠点・MANA 独立研究者
研究者番号 : 00415324

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし