

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630125

研究課題名(和文)新規2次元ダイヤモンドシート膜による超低消費電力デバイスの創製

研究課題名(英文)Ultra-low power consumption devices utilizing new two-dimensional diamond film

研究代表者

波多野 睦子(Hatano, Mutsuko)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00417007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低消費電力デバイス、特にスピントロニクスデバイスへと応用をターゲットとして、新規な2次元カーボン膜であるダイヤモンドシートを創製し、その特異なキャリア輸送機構を解明し、新機能デバイスの可能性を明らかにすることを目的とする。作製プロセスの構築、FETを用いた磁気抵抗効果によるスピン緩和時間の評価、非局所抵抗測定によるスピンホール効果を検証した。さらにスピンホール効果によるスピン蓄積を、ダイヤモンド中のNVセンタの磁気センサによりナノスケールで検出する方法を提案した。本研究により、学術的に新規な物理、さらにはスピントロニクスとセンサの融合によるデバイスの新たな可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We realize the spin state control of graphene to obtain ultra-low power / functional devices. Graphene is employed as the platforms of spin state control because of small spin-orbit interaction. The key for the spin state control is the introduction of paramagnetic impurities. The fluorine impurity controlled the charge and spin current in graphene and we call diamond-sheet. Magnetotransport measurements suggests that spin relaxation time could be controllable by one order of magnitude by gate voltages. We have also tried to observe spin Hall effect using non-local resistance measurement of Hallbar device. We found the possibility of the existence of spin Hall effect in diamond-sheet. Further evidence should be provided in the future by using highly sensitive magnetic sensor consists of NV centers in diamond.

研究分野：工学

キーワード：電子・電気材料

### 1. 研究開始当初の背景

IoT 社会での機器の消費電力量の急増は世界全体の課題であり、機器を構成する電子デバイスの省エネが必須である。本研究で創製するグラフェンをベースとしたダイヤモンドシート FET が実現すれば、グラフェンの高移動度を維持しつつゲートによりバンドギャップを変調できるため、低電圧動作が可能になる。さらにダイヤモンドシートは、内因的なスピン-軌道相互作用が小さいことから長いスピン緩和時間を持つためスピン流輸送のチャネルとして適しており、低消費電力の新機能デバイス実現が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究は、低消費電力デバイス、特にスピントロニクスデバイスへと応用をターゲットとして、新規な 2 次元カーボン膜であるダイヤモンドシートを創製し、その特異なキャリア輸送機構を解明し、低電力・新機能デバイスの可能性を明らかにすることを目的とする。目的の達成に向け、制御性が高いフッ化グラフェンの作製プロセスの構築、膜の構造やバンドギャップなどの電気、光物性を解析、FET の試作、FET を用いた 磁気抵抗効果によるスピン緩和時間の評価、非局所抵抗測定によるスピンホール効果を検証した。さらに、ダイヤモンドシートのスピンホール効果によるスピン蓄積をダイヤモンド中の NV センタにより検出する方法を提案した。本研究により、学術的に新規な物理、さらにはスピントロニクスとセンサの融合によるデバイスの新たな可能性を示すことができた。

### 3. 研究の方法

図 1 にグラフェンとダイヤモンドシートの構造および第一原理計算による電子構造を示す。グラフェンは  $sp^2$  結合でありバンドギャップは有さない(図 1 左)。一方、ダイヤモンドシート(図 1 右)は  $sp^3$  結合で非線形なバンド構造となり、バンドギャップ ( $> 2eV$ )

が誘起される。 $sp^3$  結合性の度合いはフッ素の修飾基の量により可変であり、精密な修飾技術によりバンドギャップの連続的な制御が可能になると期待できる。

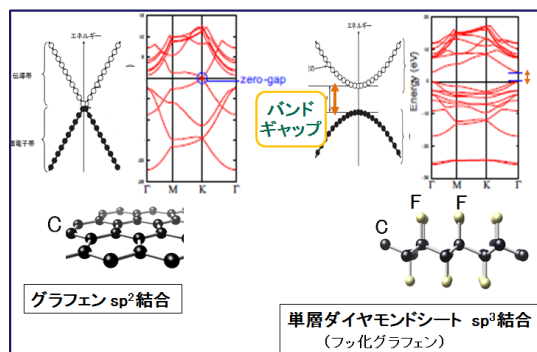


図 1 単層ダイヤモンドシートの電子状態密度(計算結果)と構造

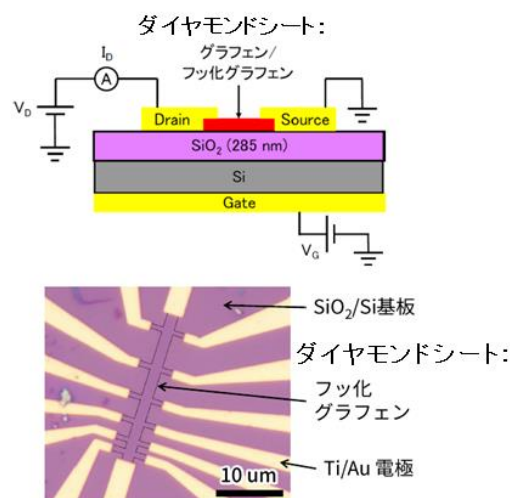


図 2 ダイヤモンドシート FET 断面構造と平面写真

図 2 に作製したダイヤモンドシート FET の断面構造と平面写真を示す。SiO<sub>2</sub> (285 nm)/Si 基板上に機械剥離法によって作製したグラフェンに対し、Ar/F<sub>2</sub> プラズマ中に曝すことによってフッ化処理を行った。プラズマダメージを抑制し、かつフッ素密度の制御性を向上に関して、独自の方法を開発した。得られたフッ化グラフェンを EB リソグラフィ・酸素プラズマエッチングにより形成後、EB リソグラフィ・EB 蒸着により Ti/Au 電極を作製し、FET が得られた。

### 4. 研究成果

図 3 は、ゲート電圧に対するチャネルの抵抗率の温度依存性を示す。左図はフッ化時間が短いサンプルであり、グラフェンとしての

性能が支配的であるため、温度依存性は小さく金属的である。一方で、フッ化時間が長くなり、 $sp^3$  結合の割合が多くなると（右図）、温度の減少にともない抵抗率が上昇している。これは絶縁体に対応する挙動であり、2次元の可変領域ホッピングでよく説明できる。興味深いことに、高フッ化グラフェンではディラック点以外に局所的に抵抗率が高くなる点が正孔領域に存在している。この非対称性はフッ素原子による共鳴散乱が原因であると考えられる。吸着したフッ素原子はディラック点から少し離れたところに不純物準位を形成し、エネルギー依存のキャリア散乱を起こす。その結果、電子 - 正孔領域に非対称性が生じると考えられる。

図4は、キャリア密度（ゲート電圧）を固定したときの、各温度における電気伝導度の磁場依存性である。この磁気伝導度は、グラフェンにおける理論式 (E. McCann, *et al.* PRL **97** 146805 (2006).) に良く当てはまる（図中破線）。このフィッティングにより、位相コヒーレンス時間を求めることができる。求めた位相コヒーレンス時間の、各キャリア密度での温度依存性を図5に示した。図の曲線は、

$$\tau_{\phi}^{-1} = aT + bT^2 + \tau_{sf}^{-1}$$

という温度依存性を仮定してフィッティングしたものである。この式において温度に依存する項は電子-電子相互作用による緩和だと考えられるが、温度が小さくなるにつれてある上限値 ( $\tau_{sf}$ ) に向けて飽和する傾向が見られる。この上限は、スピン緩和によって決まっている可能性が高いと考えられている

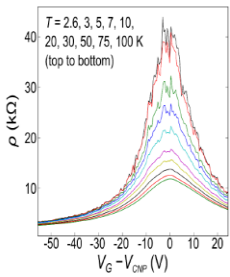
(A. A. Kozikov, *et al.* PRB **86** 045436 (2012). X. Hong, *et al.* PRL **108** 226602 (2012).)。さらに、この上限値がキャリア密度に依存して1桁程度変化することから、ゲート電圧によりスピン緩和が制御できる可能性を示している。図6に、電子、正孔にそれぞれに対する位相コヒーレンス時間のゲート電圧（キャリア濃度）依存性を示す。

図8が、測定した非局所抵抗のゲート電圧依存性である。破線で示したのは、抵抗率と試料の構造から見積もったオーミック抵抗（電流の分布によって発生する通常の抵抗）である。ホール伝導側（電荷中性点より右側）では最大でオーミック抵抗の5倍以上の大きな非局所抵抗が見られた。これに対し、電子伝導側（電荷中性点の左側）ではオーミック抵抗よりも小さい値をとる部分も存在する。スピンホール効果が存在する場合には、図7のように電流と垂直方向にスピンホール効果によるスピンの発生し、さらにそのスピンの逆スピンホール効果で電流に変換され、電荷の蓄積が起こることによって、オーミック抵抗よりも大きな非局所抵抗が発生するというメカニズムが提案されている5)。この実験で得られた結果はこのようなスピンホール効果による寄与を含んでいる可能性が大きい。不純物での resonant skew scattering によるスピンホール効果を用いれば、グラフェンのみを用いてスピン流を生成し、グラフェンだけのスピントロニクスデバイスを実現できる可能性がある。

これを検証する方法として、ダイヤモンド中の NV センタからなる磁気センサを用いる方法を提案した。すなわちダイヤモンドシートのスピンホール効果によるスピン蓄積を NV センタにより検出する。このような実験の模式図を、図9に示す。ダイヤモンド基板上にダイヤモンドシートを直接形成できるため、磁気感度が高い NV センタにより、ナノスケールでスピンの挙動を観察することが可能となる。これが実現すれば、今まで光や電荷により検出されてきたスピン蓄積という現象を、局所磁場によって直接的に検出することになり、スピントロニクスに大きく貢献できる。

フッ素密度小

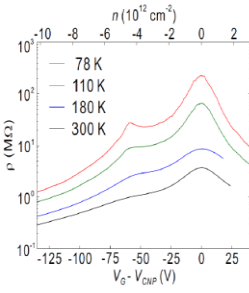
30秒フッ化 (F/C ~ 0.02%)



● 金属的な伝導

フッ素密度大<sup>a)</sup>

30分フッ化



● ホッピング伝導

図3 ダイヤモンドシート FET の電気伝導特性

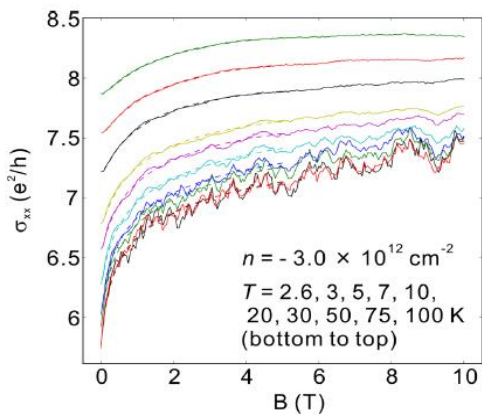


図4 各温度におけるダイヤモンドシートの磁気伝導度

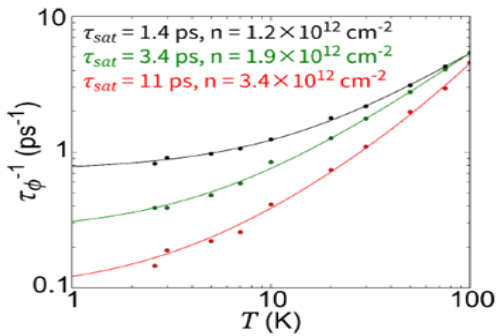


図5 各キャリア密度における位相コヒーレンス時間の温度依存性

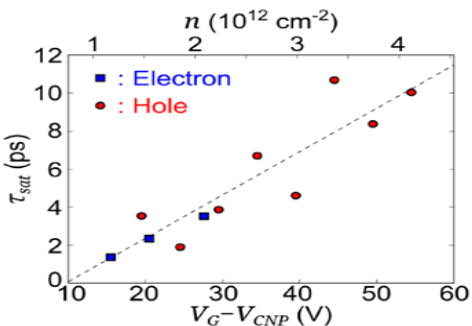


図6 位相コヒーレンス時間のキャリア依存性

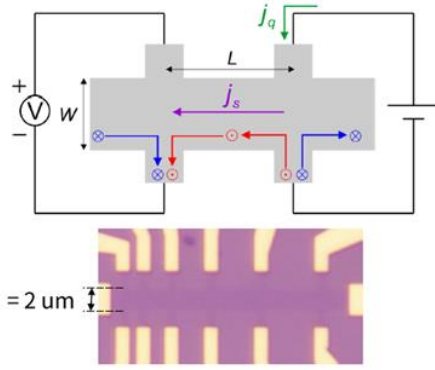


図7 非局所抵抗測定の概略図

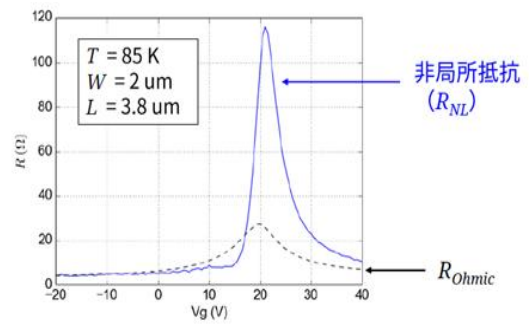


図8 非局所抵抗測定の結果

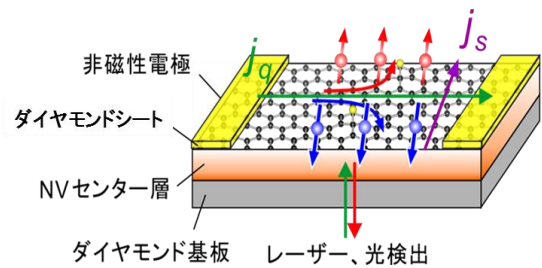


図9 ダイヤモンド NV センタによるダイヤモンドシート中のスピン蓄積検出 (提案)

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 5 件)

- ① K. Tahara, H. Ozawa, T. Iwasaki, N. Mizuochi, M. Hatano “ Quantifying selective alignment of ensemble nitrogen-vacancy centers in (111) diamond” Applied Physics Letters, 査読有, Vol.107, 2015, pp.193110.1-4, Doi:10.1063/1.4935709
- ② S. Furuyama, K. Tahara, T. Iwasaki, M. Shimizu, J. Yaita, M. Kondo, T. Kodera,

M. Hatano “Improvement of fluorescence intensity of nitrogen vacancy centers in self-formed diamond microstructures” Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 107, 2015, pp. 163012-1-4, Doi:org/10.1063/1.4933103

- ③ T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. Jahnke, L. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi, M. Hatano, “Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond” Scientific Reports, 査読有, Vol. 5, 2015, pp. 12882, Doi:10.1038/srep12882
- ④ S. Furuyama, K. Tahara, A. Matsutani, T. Iwasaki, M. Hatano, “Fluorinated graphene FETs controlled by Ionic Liquid Gate”, IEEE Display Technology, 査読有, Vol. 10, 2014, pp. 962 - 965, Doi: 10.1109/JDT.2014.2332636
- ⑤ T. Kawamura, H. Uchiyama, S. Saito, H. Wakana, T. Mine, M. Hatano, “Analysis of subthreshold slope of fully depleted amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors” Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 106, 2015, pp. 013504-1~4 Doi:10.1063/1.4905469

[学会発表] (計 4 件)

- ① M. Hatano, T. Iwasaki, S. Yamasaki “Diamond Semiconductor Devices for Next Generation Power Electronics and Quantum Sensing Applications” 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2015 年 11 月 30 日, Boston (USA), (Invited Speaker)
- ② M. Hatano, T. Iwasaki, S. Yamasaki, “Diamond Electronic for Power Devices and Sensing Applications” SSDM2015, 2015 年 9 月 29 日, Sapporo (Japan) (Invited Speaker)
- ③ K. Tahara, T. Iwasaki, A. Matsutani, M. Hatano, “Characteristics of Fluorinated Graphene Field Effect Transistors” The Third International Education Forum on Environment and Energy Science (ACEEES), 2014 年 12 月 13 日, Perth (Australia)
- ④ 田原康佐, 岩崎孝之, 松谷晃宏, 波多野睦子, “フッ化グラフェン中のスピン緩

和” 第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, 2014 年 11 月 20 日, 東京電機大学東京千住キャンパス(東京都足立区)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]  
○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

波多野 睦子 (Hatano Mutsuko)  
東京工業大学 大学院理工学研究科 教授  
研究者番号 : 00417007

##### (2) 研究分担者

##### (3) 連携研究者

岩崎 孝之 (IWASAKI Takayuki)  
東京工業大学 大学院理工学研究科 助教  
研究者番号 : 80454031

松谷 晃宏 (MATSUTANI Akihiro)  
東京工業大学 技術部 技術職員  
研究者番号 : 90397047