

論文の内容の要旨

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で超高感度光検出器などの応用が期待される。

本研究では、グラフェンナノ構造の作製と単一光子検出への応用を目指した研究を行った。まずグラフェンナノ構造の基礎であるグラフェンナノリボンの作製技術の開発とボロメトリック効果による光検出実験を行った。次に、中赤光～THzの単一光子検出を目指した結合量子ドットの作製、サイクロトロン共鳴による光検出、グラフェン量子ドットの高移動度化を行った。

グラフェンナノリボンの作製とボロメトリック効果による光検出

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程度のグラフ

エンナノリボンを作製した。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。伝導ギャップの観測は、グラフェンナノリボンを使うことによりグラフェン量子ドットの作製が可能となることを示している。

グラフェンは比熱が非常に小さく、また原子層膜でありながら可視光から赤外光という広い波長領域で2%程度の光の吸収率を持つ。このため広い検出波長領域で高速応答するボロメータとしての利用が期待される。グラフェンナノリボンは電気伝導の温度依存性が顕著でありボロメータとして使用することが可能である。EBLと酸素プラズマエッチングを用いて幅100 nm程度のグラフェンナノリボンを作製し、伝導ギャップ領域においてクーロン振動を観測した。CO₂レーザからの中赤外光（波長10.7 μm）をグラフェンナノリボンに照射したところ、レーザ強度の増大に対してクーロン振動の半値幅の単調増加を観測した。電子温度上昇に対しても同様なクーロン振動の半値幅の単調増加が観測され、光照射によるクーロン振動ピークの半値幅変化は、光吸収によって電子温度が上昇するボロメトリックな効果であると考えられる。グラフェンナノリボンボロメータという新しい素子構造でのグラフェン光検出を実験的に示したことになる。グラフェンナノリボンボロメータ素子は既存のグラフェン/超伝導接合や2層グラフェンを利用したボロメータよりも構造が単純であること、より高温での動作が可能であることが利点である。

グラフェン量子ドットの高温動作に向けて、素子のサイズをより微小化（10 nm程度）する必要がある。電子線リソグラフィとプラズマエッチングによるグラフェンナノ構造作製方法では30 nm程度が最小限界であり、より分解能の高いプロセスが求められる。グラフェンは基板表面に存在している単原子層膜であるため、半導体二次元電子系および金属薄膜の原子間力顕微鏡（AFM）を使った陽極酸化によるナノ構造作製よりも高い分解能が得られると期待される。そこでAFM陽極酸化によってグラフェンナノリボンを作製し、その電気伝導特性を測定した。AFM陽極酸化を用いて作製した酸化グラフェンにおける電気伝導特性がカンチレバー印加電圧増加に伴い絶縁性が高まることを確認した。伝導度が完全に抑制できる酸化条件を用いて幅40 nm、30 nm、10 nmのグラフェンナノリボンを作製したところ、ディラック点付近で伝導ギャップが明瞭に観測された。幅10 nmのグラフェンナノリボンはAFMリソグラフィ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手法として、AFM局所酸化法によるナノ構造作製法を確立したことを示している。

単一光子検出器実現に向けた量子ドットの作製

中赤外光～THz帯の波長域において、より優れた感度を有する光検出器の実現が望まれている。半導体並列二重量子ドットを用いることで、THz帯の単一光子検出が実現されているが、100 mKという極低温環境が必要であることや検出可能波長領域が狭いことが欠点である。グラフェンを用いることにより高温で、なおかつ中赤外～THz帯の広い波長領域での単一光子検出が期待される。そこで単一光子検出の基礎実験として、並列二重量子ドットの

作製と電気伝導特性の測定を行った。伝導チャンネル上にない量子ドットの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が変化することによるクーロン振動ピークのシフト、即ち単電子スイッチングを観測した。従って、単一光子吸収に伴う量子ドットの電子数変化を単電子スイッチングにより検出可能であることを示している。

半導体単一量子ドットにおいて、強磁場中でのサイクロトロン吸収を用いたTHz帯単一光子検出が実現されている。しかし、極低温のみでの動作、狭い波長域という欠点を有していた。グラフェンにおけるディラックフェルミオンのランダウ準位のエネルギー間隔は非等間隔であるため、中赤外～THz帯の広い波長領域で単一光子検出が期待される。その実現には、(i)バルク領域でサイクロトロン吸収に伴う伝導度変化を観測すること、(ii)量子ドットを作製して、量子ホールリング状態ーコア状態間の単電子移動に伴う単電子スイッチングを観測することが必要である。

(i)h-BN基板上バルクグラフェンにおけるサイクロトロン共鳴実験を行った。h-BNを基板として用いることによりキャリア移動度が大幅に向上している。グラフェン/h-BN素子の作製には原子層転写技術を駆使している。量子ホール状態において光起電力効果を観測した。光応答信号は光の波長に共鳴した磁場で観測されており、サイクロトロン共鳴による光応答を観測したことを示している。バルクグラフェンにおいて量子ホール効果を利用した共鳴的な光検出が実現できたことは、量子ドット+磁場を利用した単一光子検出が期待されることを示している。この光応答信号は200 Kという高温域でも観測されており、より実用的な温度領域における単一光子検出が期待される。

(ii)量子ドットに磁場を印加すると、量子ホール遷移領域では電子分布が量子ホールエッジ（リング）状態とバルク（コア）状態に分離する。単一量子ドット+磁場による単一光子検出を実現するためには、分離したリング状態とコア状態が形成されなければならない。その実現に向けた1つの可能性は、h-BN上グラフェンナノリボンの利用である。キャリア移動度の向上により、エッジーバルク状態間で電子散乱が抑制され、リングとコアに分離すると期待される。そこでグラフェン量子ドットの移動度向上に向けて、グラフェンナノ構造の基礎的部分であるグラフェンナノリボンをh-BN上に作製し電気伝導特性を測定した。ディラック点付近でコンダクタンスがゼロになる伝導ギャップを観測した。この結果はh-BN上でもグラフェン量子ドットの作製が可能であることを示しており、高移動度量子ドットの作製が期待される。

もう1つの可能性は、h-BN/2層グラフェン/h-BN積層構造の利用である。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。その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。エッチング加工で発生するエッジラフネスが削減できるとともに、電子閉じ込めポテンシャルの形状を井戸型から調和振動型にすることができ、エッジーバルク間の電子散乱が抑制されると期待できる。一方、SiO₂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。そこで基板とゲート絶縁膜の両者にh-BNを使ったh-BN/2層グラフェン/h-BN積層構造を作製し、高移動度2層グラフェンにおけるバンドギャップ制御の実験を行った。2層グラフェンに印加する電界を増加するにつれて、ディラック点における抵抗値が増加した。これは電界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100 M Ω に達し、同じ強度の電界を印加したSiO₂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。

以上本研究によって、グラフェンによる中赤外～THz帯の単一光子検出器への実現の可能性を拓いた。本研究はそれのみに留まらず、グラフェンナノ構造作製技術、高移動度化および電気伝導特性の探索に深く貢献するものである。