

修士学位論文要約（令和3年3月）

## プラズマ CVD によるグラフェンナノリボン量子ドットの開発

瀬尾 瑞樹

指導教員：金子 俊郎， 研究指導教員：加藤 俊顕

## Development of Graphene Nanoribbon-Based Quantum Dot with Plasma CVD

Mizuki SEO

Supervisor: Toshiro KANEKO, Research Advisor: Toshiaki KATO

Graphene nanoribbons (GNRs) have the unique electronic properties of graphene together with a clear transport gap that arises from quantum confinement and edge effects. This makes them an attractive candidate material for the quantum devices. However, the quantum transport properties of GNRs have not yet been studied in detail. It is very important to fully understand the detailed features of GNRs quantum properties for future applications of quantum computers. In this study, we have investigated the effect of shape of GNRs (short GNRs and kinked GNRs) on their quantum features. For short GNRs, we succeeded in synthesizing very short GNRs of less than 100 nm directly on the conventional SiO<sub>2</sub>/Si substrate through the optimization of growth condition with machine learning (Bayesian optimization). For kinked GNRs, very sharp excited states have been observed at low (4.2 K) temperature condition. These results denote that kinked GNRs include huge potential for the future application of GNRs-based quantum devices.

## 1. はじめに

グラフェンを1次元リボン構造にしたグラフェンナノリボン(GNR)は高いキャリア移動度や有限のバンドギャップ等の優れた特性を有することから高性能量子デバイス応用の観点で大きな期待を集めている。GNR 量子デバイスの実現にはナノスケールの構造制御性、高い品質、かつ大規模集積化が可能な手法が求められている。しかし、上記を満たす最適なGNRの合成手法はこれまで世界中で確立されていなかった。このような背景のもと本研究グループではNi ナノバーと呼ばれる金属触媒を用いた独自のプラズマ CVD プロセスの開発に成功した<sup>1,2)</sup>。本手法は高度集積化が可能なボトムアッププロセスであるため、GNR量子デバイスの実現に大きな可能性を有している。一方で、本手法で合成したGNRの量子特性や量子構造の起源には未だに解明されていない。そこで、本研究ではプラズマCVD合成GNR量子ドットの高効率合成、及び量子コンピュータ応用の第一ステップである励起準位観測に取り組んだ。

## 2. 機械学習を用いた GNR 量子ドットの高効率合成条件最適化

GNR量子ドットの合成には、様々な合成条件を最適化する必要がある。そこで、本研究では複雑情報の高効率最適化に定評のある機械学習(ベイズ最適化)を用いてGNRの合成条件の高効率最適化を行った。量子ドット形成の有無を決める獲得関数として、室温のオフ電流( $I_{off}$ )を用い、 $I_{off}$ ができるだけ低くなる合成条件

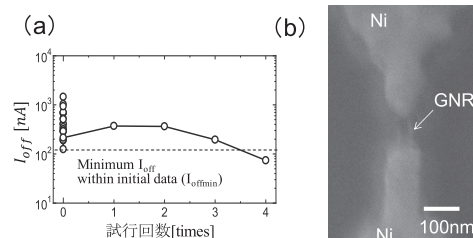


図1 (a)機械学習による合成条件最適化において得られた  $I_{off}$  と試行回数のプロット、及び (b) 狭小 GNR ( $L = 80$  nm) の SEM 画像。

の探索を行った。その結果、わずか4回の探索で初期条件として用いた GNR のオフ電流よりも低い値の GNR が合成できた(図1(a))。1000 通り以上の合成条件候補から、僅か4回で有効な合成条件を見つけることができたことから、ベイズ最適化を用いた合成条件探索は、GNR 量子ドット合成の最適化に有用であることが判明した。最適化した条件で合成した Ni ナノバー長( $L$ )が 80 nm の際の典型的な SEM 画像を図1(b)に示す。SEM(Scanning Electron Microscope)画像の白い部分は Ni が残留している部分であり、白い枠で覆われている黒い部分が GNR である。ここから非常に短い GNR を Ni 電極内に直接成長できていることが分かる。また、設計した Ni ナノバーの  $L$  とほぼ同じ長さの狭小 GNR が合成されていることから、GNR サイズの制御も可能であることが示唆された。

### 3. 狭小 GNR 量子ドットの量子輸送特性評価

上述の通り、 $L$ が短い条件では小さなGNR(狭小GNR)が電極間に一様に合成されることが分かった。そこで、この試料における量子輸送特性評価を行った。低温測定は全て東北大学 電気通信研究所 大塚研究室にて行った。極低温下(4.2 K)で測定した  $L = 100 \text{ nm}$  の狭小 GNR のソースドレイン電流( $I_{ds}$ )に対するゲート電圧( $V_g$ )とソースドレイン電圧( $V_{ds}$ )の依存性を図2に示す。典型的な量子特性として知られるクーロンダイヤモンド特性が観測されたことが分かる。これにより狭小 GNR が量子ドットとして振舞うことが判明した。

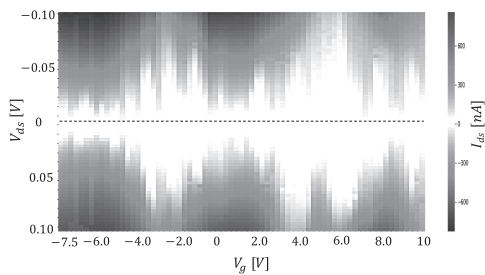


図2  $L = 100 \text{ nm}$  の狭小 GNR において観測されたクーロンダイヤモンド特性。

次に、狭小 GNR 量子ドットにおける詳細な励起準位の測定結果を図3(a)に示す。図2同様明確なクーロンダイヤモンドは観測されたが、周期が不規則で綺麗なダイヤモンドではないことから、多重量子ドットになっていることが分かる。一方で、クーロンダイヤモンドのエッジ周辺に輝線領域がいくつも観測された。図3(b)にエッジ周辺の拡大画像を示す。クーロンダイヤモンドのエッジに並行して輝線領域が観測されていることが確認できる。クーロンダイヤモンドの周辺に特異的な構造が点在し、エネルギースケールが既報の文献値と一致したことから、この輝線領域は励起準位である可能性が示唆された。

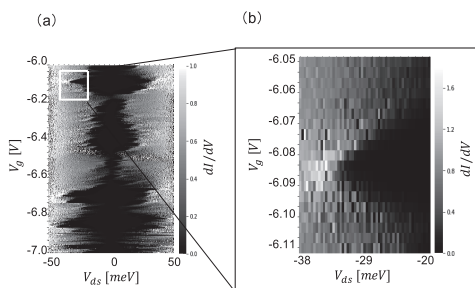


図3 (a)狭小 GNR 量子ドットにおける励起準位の観測結果、及び(b)クーロンダイヤモンド周辺の拡大画像。

### 4. 局所構造 GNR 量子ドットの量子輸送特性評価

より明確な励起準位を観測する別のアプローチとして、GNR において自発的に形成されることがこれまでの研究で明らかとなっている局所構造に着目した。比較的長いナノバーから合成されるGNRは、ナノバーからの析出過程で切れかけのポイント(ブレイクポイント)が形成される。このブレイクポイントにおいては、狭小GNRよりさらに細い局所構造が形成される。そこで、この局所構造 GNR 量子ドットを合成し、励起準位の観測を行った結果を図4に示す。Ni ナノバー長を最適化して合成を行うことで、クーロンダイヤモンド周辺に非常に明確な励起準位の観測に成功した。さらに、本特性から算出される量子ドットサイズが数  $\text{nm}^2$  オーダーであることが判明し、この量子特性の起源がGNR中に形成された局所構造である可能性が示唆された。

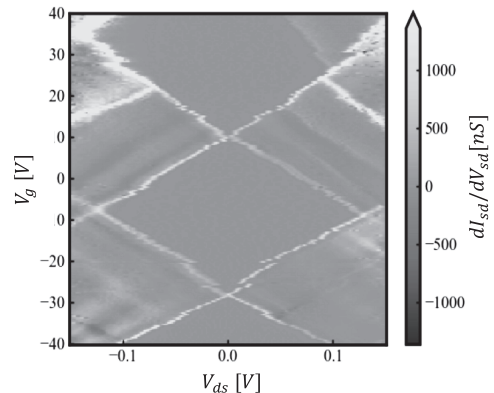


図4 局所構造 GNR 量子ドットにおける励起準位の観測結果。

### 5. まとめ

プラズマCVDによるGNR量子デバイスの開発に向けて研究を行い、局所構造GNR量子ドットにおいてクーロンダイヤモンド周辺に極めて明瞭な励起準位を観測することに成功した。また、Ni ナノバー長を最適化し、局所構造 GNR において非常に小さな単独の量子ドットが形成されたことが励起準位観測に繋がった可能性が示唆された。以上の結果は、次世代の原子層材料を用いた量子デバイス応用への非常に重要な成果と言える。

### 文献

- 1) T. Kato and R. Hatakeyama, *Nature Nanotechnology*, **7** (2012) 651.
- 2) H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa and T. Kato, *Nature Communications*, **7** (2016) 11797.