

「電子・光子等の機能制御」
平成10年度採択研究代表者

青柳 克信

(東京工業大学 教授)

「量子相関機能のダイナミクス制御」

1. 研究実施の概要

本研究では、電子や励起子などの量子状態を自由に操作することを目的とし、それを用いた新しいナノエレクトロニクスの可能性を探索する。そのために、これまでの伝統的な半導体材料のみならずカーボンナノチューブなどの新しい材料も取り上げ、デバイスプロセスの開発から基礎物性の解明、機能実証まで行う。現在取り上げているデバイス構造としては量子ドットに特化し、シリコン、InGaAs、GaAs、GaN、カーボンナノチューブを用いて量子ドットを形成している。これまでの大きな成果として、InGaAs単一量子ドットで励起子状態のラビ振動を観測でき、カーボンナノチューブで2重結合量子ドットを形成することに成功したこと、また、その電磁波応答からサブミリ波からテラヘルツ領域でも動作する高感度検出器としての可能性を示すことができたこと、室温で動作するカーボンナノチューブ単電子トランジスタの作製に成功したこと、シリコンで共鳴トンネル構造を作製することに成功したこと、などを挙げることができる。現在は、これまでの成果をもとにして、これらの量子ドットで励起子のみならず、電荷状態やスピンを利用してさらにコヒーレントな量子状態制御をプロジェクト内に実証すべく努力している。これにより、量子ドットを用いたコヒーレントナノエレクトロニクスに対して最適なデバイス構造・デバイスプロセスを明らかにする。

2. 研究実施内容

1) カーボンナノチューブ量子ドットの形成と特性

(a) 制御性のよいカーボンナノチューブ量子ドット形成手法の開発

これまで、単層および多層カーボンナノチューブに対して金属電極を形成することにより量子ドット構造が実現できることを示してきた。それによると、量子ドットとして重要なエネルギースケールである単電子帯電エネルギーやゼロ次元離散準位間隔が、数meVから数十meVに達することがわかり、従来のリソグラフィで作製される典型的な半導体量子ドットに比べて2桁から3桁大きくなることがわかった。このことは、量子ドットデバイスとして的高温動作が期待できるだけでなく、サブミリからテラヘルツ領域で動作する新しいデバイスの可能性を示唆している。しかしながら、現在の最大の問題点はトンネル

障壁の信頼性が小さいことによるデバイスの不安定性である。そこで、本年度はこれまでのデバイス特性を向上させるために、人工的にトンネル構造をカーボンナノチューブ中に作製することを試み、物性測定やデバイス機能実証に耐えうる安定したデバイスプロセスの開発を行った。具体的には、イオンビームを局所的に照射しトンネル障壁を形成できることを示したことと、金属とナノチューブ間にいくつかの種類金属酸化物を挿入し、トンネル障壁の安定性を試みた。その結果これまでのデバイスよりも信頼性がかなり向上し、これからの詳細な物性測定やデバイス機能の実証に耐えうるデバイスの形成が可能になった。

また、半導体ナノチューブの場合には、ゲート電圧によってソースドレイン電流が変調されるFET特性が観測された。このデバイスを低温に持ってゆくと、量子ドットとして振る舞うことがわかった。ただし、単一量子ドットではなく多重量子ドットとして振る舞い、半導体中での散乱ポテンシャルの役割が理論で予測されているように金属とは異なることを示唆している。また、この場合、金属電極と半導体ナノチューブ間にショットキー障壁が形成されているものと思われる。

(b) 超微細カーボンナノチューブ単電子トランジスタの試作

本年は、1) 微細構造の基本要素となるカーボンナノチューブの位置。方向制御成長の高度化を行った。2) オーミック抵抗を低減することでドレイン電流を従来の1000倍高い10マイクロアンペアのオーダーにおいて、室温でクーロンダイヤモンド特性を得ることに成功した。3) クーロン振動特性の温度依存性と透過電子顕微鏡の観察によりカーボンナノチューブのバンドギャップを0.28eVと見積もれた。以上について以下に詳述する。

カーボンナノチューブの位置/方向を制御する方法として前年度は触媒をパターンニングする方法を提案したが、この方法では~10%程度のカーボンナノチューブが所望の方向に成長するに過ぎなかった。今年度、パターンニングした2つの触媒間に電解を印可する手法を提案した。これにより所望の方向に成長するカーボンナノチューブの割合が~20%程度にまで改善された。さらにカーボンナノチューブと酸化シリコン基板との間のファンデルワールス力の影響を弱めるために、触媒と基板間に酸化シリコンでスペーサー層を設け、カーボンナノチューブを中空に成長させることにより、所望の方向に成長するカーボンナノチューブの割合を~50%程度にまで高めることができた。

前年度、カーボンナノチューブをチャンネルにした室温動作単一電子トランジスタを作成する際、オーミック電極を形成後、カーボンナノチューブに欠陥を導入する化学プロセスを行った。この際、オーミック電極にも欠陥が導入され、オーミック抵抗が高くなり、ドレイン電流がナノアンペアのオーダーであった。またオーミック金属としてチタン/金を用いていたが、チタンがカーボンナノチューブに吸着した酸素により酸化され抵抗を高くする問題があった。今年度、これらの問題を解決する方法として、カーボンナノチューブ成長直後に欠陥を導入する化学プロセスを行い、その後オーミック電極を形成するようにプロセスの順番を入れ替えた。これによりオーミック電極に欠陥が挿入されることを避けることができた。さらにオーミック金属として酸化されない白金/金に置き換えた。これ

らにより、ドレイン電流が1000倍向上し、マイクロアンペアのオーダーにすることが可能になった。室温におけるクーロンダイヤモンド特性の信号／雑音10000を達成できた。このクーロンダイヤモンドの温度特性を測定し、クーロン振動の温度依存性からカーボンナノチューブのエネルギーギャップが見積もられ、これは透過電子顕微鏡のカーボンナノチューブの直径から見積もった値0.28eVとほぼ一致した。

以上のように、本年度は欠陥導入カーボンナノチューブをチャンネルに用いた単一電子トランジスタの大幅な特性向上に成功した。またカーボンナノチューブ自身の成長制御、特性評価にも成功した。

2) ガリウムヒ素系量子ドットの光学特性と緩和過程

半導体量子ドット中の励起子を量子ビットとして量子計算を行うことを目的として、半導体量子ドットの電子構造およびそのダイナミクスの研究を行なっている。本年度は主として顕微分光法を用いて研究を行った。すなわち、AlGaAsバッファ層の上に作られたGaAs自己形成ドットをAlGaAsのキャップで包んだ試料からの発光スペクトルを励起領域を変えながら測定した。絞る以前は程度の幅の広い発光スペクトルが、励起スポットを0.5 μ m程度に絞って励起した場合には個々の量子ドットからの発光を反映してスペクトルは鋭い発光ピークの集合に変化した。特に、低エネルギー側では個々の鋭いピークが1つ1つ明確に分離して観測できた。これらの個々のピークは単一量子ドットからの発光であることが判明した。このことはAlGaAsキャップ層で覆われた時でもGaAs量子ドットがちゃんと存在していることを示している。さらに、この量子ドットからの発光線のスペクトル幅は強い温度依存性があり、温度の上昇とともに広がっていくことが判明した。この広がりにより、量子ドット中の励起緩和過程に関する情報が得られると期待している。

また、励起強度を上げて、励起子密度を増加させていくと励起子間の多体効果効果により、励起子構造は微細構造を示すようになる。励起子密度の変化によりその構造が変化していく様子を時間的に追い、多体効果の詳細を明らかにした。

3) 新材料・新プロセスを用いた量子ドットの形成と特性

(a) 選択成長を用いた縦型GaN量子ドット作製技術による単一電子トランジスタの作製

GaNのようなワイドバンドギャップを有する窒化物半導体材料による量子ドット構造は、GaN/AlNにおける伝導帯の不連続量も2 eVと大きいため、電子を強く閉じこめることが可能であるため、量子相関素子等の量子演算素子の実現に期待される。直径5nmのGaN量子ドットの基底準位と励起準位の差は125meVと大きいため、量子ドット内の単一電子の赤外線を用いた強制振動が可能であり、このような原理に基づく量子相関素子の形成にはGaN量子ドットを用いた単一電子トランジスタの実現が重要であるため、量子ドットおよび素子の作製法を検討した。SiO₂によりマスクを施したAlGaN基板の上に、MBE選択成長法を用いてGaN/AlNヘテロナノ構造中にGaN量子ドットを形成させた。量子ドットの直径は100nm、高さは5nm、またAlNのバリア層厚は1nmであった。ソースおよびドレイン電極を基板の裏面および量子ドットの上にとり、ゲート電極としてはSiO₂マスク中にあらかじめ埋め込んだものを用い、縦型の単一電子トランジスタを作製した。6 Kにおいて共鳴トンネル現象に

起因する、明瞭な負性微分抵抗を観測した。本トランジスタにおいて電荷安定図を作成したところソースドレイン電圧が0の近傍において周期的なクーロンダイヤモンドを確認できた。6 meVの帯電エネルギーから求めたドットの自己容量は60aFであり本量子ドットのサイズから求められた値とよく一致する。さらに、斜め蒸着法によりトランジスタの各電極を一括形成させる手法をデバイス作製プロセスに適用した結果、赤外線で作動するような200meVと大きなゼロ電子準位間エネルギーを確認した。本量子ドット形成法と本デバイスは将来の量子論理素子実現に有用である。

(b) 弗化物系材料による可変高障壁共鳴トンネル構造

電子の閉じこめのためのエネルギー障壁が高く、かつ、組成によって障壁高さを可変できる弗化物系材料による量子井戸構造の成長、共鳴トンネル特性による評価を実施した。具体的には、Si基板上にCaF₂とCdF₂の混晶であるCa_xCd_{1-x}F₂をヘテロエピタキシャル成長した。平成14年度に得られた成果は以下である。

- CdF₂の成長にはSi基板との化学反応性に基づく成長不安定現象が課題であったが、これに対し、CaF₂を10%以下の低率で混合したCd-rich混晶を用いるとこの不安定現象が効果的に抑圧され、なおかつ、低い伝導端のエネルギーレベルが維持できるので、井戸層を混晶化した量子井戸構造が可能であることがわかった。
- 障壁層にCa_xCd_{1-x}F₂を用いた共鳴トンネル構造の評価から、組成xを下げるに従ってトンネルダイオードのピーク電流増大が観測され、トンネル抵抗の制御ができることを示した。
- 既に明らかにしていた内部光電子放出法による高組成比領域 (x>0.5) におけるCa_xCd_{1-x}F₂の伝導帯端のエネルギー障壁の評価結果に合わせ、今回、井戸層にCd-rich混晶を用いた共鳴トンネルダイオードの電気的特性から低組成比領域 (x<0.3) の伝導帯端のエネルギー位置を評価した。これによって、全組成領域で伝導帯のエネルギーレベルが組成に線形に依存して変化する(ベガード則) 関係があることが明らかとなった。可変範囲は、Siの伝導帯を基準として、-0.6eVから+2.6eVである。

(c) 電子ビーム位置制御法による量子ドット形成

CaF₂薄膜表面を集束電子ビームで局所表面改質して、形成位置を完全制御した量子ドットを形成させる技術が電子ビーム位置制御法である。これまで、本方法の原理実証と超微細構造形成のポテンシャルは示してきたが、プロセスとしては、非常に多い電子線照射による炭素性堆積物を介在させる方法しか実現しておらず、高品質ドットの形成には問題があった。これに対し、水素ラジカルを併用した表面制御を導入して、少ない電子照射量と汚染のない状況でのドット形成の可能性を調べた。

その結果、電子ビームによる表面改質の後に水素ラジカルで改質表面を修飾すると、その後の熱処理工程で改質状態を維持する耐熱温度の上昇が確認された。この効果は、本方法で電子ビーム照射とドット成長を個別装置で行うex-situプロセスでドットの選択成長における高い選択性を確保するのに重要である。

一方、水素ラジカルは、CaF₂結晶表面のステップなどの電子線照射とは無関係の表面構

造もドット形成サイトとして活性化してしまう現象も明らかとなった。この効果の抑制が今後の課題である。この課題が克服されれば、現実的なex-situプロセスで汚染の少ない高品質ドットアレイの形成が実現可能と考えられる。

(d) Siを用いた共鳴トンネルトランジスタ構造の作製

量子相関機能をSi/SiO₂系デバイスで検証・実現することを目指し、以下の項目について研究を行った。

d-1: 多重連結型SiドットFETの作製とSET (単電子)、SHT (単正孔) 電流振動の観測

横方向に多重連結されたSi量子ドットFETを作製し、電子と正孔の両者に対するクーロンブロッケイド効果を観測した。デバイスの作製は次の手順で行った。埋め込みSiO₂層 (以下BOX層と略す) 上に約10nm厚さの単結晶Si層が乗ったSOI基板に対し、nano-LOCOSと名づけた自律選択酸化を施すことによって連結Siドット (直径10-20nm、高さ5nm) を形成した。ドットとドットの境界くびれ部 (厚さ約5nm) はトンネル障壁として働く。この連結ドット集合体を0.5μm x 1.0μmの細線状にパターンニングし、両端にAlショットキー電極を形成してソース・ドレイン電極とした。チャネル部には、ほぼ10個 x 20個のドットが並んでいる。なお、表面側にはゲートは設けず、下地n⁺-Si基板をゲート電極として機能させた。

V_{sd}=約10mV、測定温度15Kで電気特性を測定したところ、ゲート電圧-30から-20Vの範囲 (キャリアは正孔)、および20から30Vの範囲 (キャリアは電子) で明瞭なコンダクタンス振動が見られ、ショットキーS/D特有のambipolarのクーロンブロッケイド特性が得られた。同一デバイスでの電子と正孔の両者に対するクーロンブロッケイドの観測は、これまで報告例がない。電子 (正孔) がパーコレーションパスに沿ってドット間をホッピング伝導していることを示している。ごく最近、このコンダクタンス振動が可視光照射によって大きく変調されることがわかり、量子相関の実験に向けて一歩踏み出すことができた。

d-2: Si/SiO₂共鳴トンネルダイオード (RTD)におけるホットエレクトロン効果

13年度にSi/SiO₂系RTDで負性微分コンダクタンス (NDC) を初めて観測したが、14年度は、入射側SiO₂障壁を通してSi井戸層に飛び込んでくる電子の運動エネルギーをパラメータとして変化させてI-V特性を調べた。その結果、電子が入射側障壁をダイレクトトンネル (DT) でSi井戸に入射する場合 (すなわち約2.5eV以下の低運動エネルギー領域) は、通常の共鳴トンネル効果によるNDC (ヒステリシスなし) が観測されるが、FNトンネルで電子が飛び込んでくる場合 (約3eV以上の高運動エネルギー領域) では、電子の井戸内蓄積に由来するヒステリシスをもつ大きな電流ピーク (NDC) が観測されることを見出した。この原因は、Si井戸層に飛び込んだ電子が薄い井戸層を走行する間にインパクトイオン化により効率よくサブピコ秒以内にエネルギーを散逸して井戸内に蓄積され、それが井戸ポテンシャルを引き上げることによるものであり、同じ電流ピークであっても共鳴トンネルとはまったく異なる物理に由来する。インパクトイオン化散乱の確率は、電子の運動エネルギーに対して指数関数的に増大し、このことが高運動エネルギー領域で電子蓄積効果が突然顕著になる理由である。また、Si井戸層の厚さ揺らぎに伴う電子の局所閉じ込め効果

も同時に効いている可能性がある。これらは、次の段階でRTDをドット化して、量子相関の実験に進める際の必要な知見となる。

3. 研究実施体制

理研グループ

- ① 研究分担グループ長：青柳克信（理化学研究所ナノサイエンス研究技術開発・支援チームチームリーダー）
- ② 研究項目：量子ドットの形成と量子操作
 - ・カーボンナノチューブ量子ドット形成技術の開発
 - ・カーボンナノチューブ量子ドットのスピン偏極とスピン量子操作
 - ・カーボンナノチューブ2重結合量子ドットにおける電荷状態の量子操作
 - ・ガリウムヒ素2次元電子ガスを用いたアンチドットにおけるスピン量子操作
 - ・シリコン共鳴トンネル構造の作製と量子ドットへの応用
 - ・ガリウムヒ素量子ドットにおける緩和過程の解明

東工大グループ

- ① 研究分担グループ長：筒井一生（東京工業大学大学院総合理工学研究科・助教授）
- ② 研究項目：新材料・新プロセスを用いた量子ドット形成技術の開発
 - ・GaN系半導体を用いた量子ドットの形成
 - ・フッ化物系材料を用いた2重トンネル障壁構造の形成
 - ・電子ビーム誘起位置制御量子ドット形成プロセスの開発

静岡大グループ

- ① 研究分担グループ長：天明二郎（静岡大学電子工学研究所・教授）
- ② 研究項目：化合物半導体量子ドットの作製と励起子を用いた量子操作

産総研グループ

- ① 研究分担グループ長：松本和彦（産業技術総合研究所・総括研究官）
- ② 研究項目：超微細カーボンナノチューブ量子ドットの形成
 - ・位置制御ナノチューブ成長技術の開発
 - ・超微細単電子トランジスタの作製

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

（1）論文（原著論文）発表

- N. Aoki, D. Oonishi, Y. Iwase, Y. Ochiai, K. Ishibashi, Y. Aoyagi and J. P. Bird: “Influence of interdot coupling on electron-wave interference in an open quantum-dot array”, Appl. Phys. Lett. 80, 2970-2972 (2002)
- A. Shailos, C. Prasad, M. Elhassan, J. P. Bird, R. Akis, D. K. Ferry, L. H. Lin, N. Aoki, Y. Ochiai, K. Ishibashi and Y. Aoyagi, “Non-weak-localization signature in the average conductance of open quantum dot arrays”, Physica E

12, 630-633 (2002)

- K. Ishibashi, M. Suzuki, T. Ida and Y. Aoyagi, "Classical microwave response of coupled quantum dots in single-wall carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 80 (22) 4238-4240 (2002)
- N. Aoki, L. H. Lin, D. Oonishi, M. Kida, Y. Iwase, K. Ishibashi, Y. Aoyagi, J. P. Bird, D. K. Ferry, J. Oswald, Y. Ochiai, "A drastic change of the effective g-factor in nanostructure system: Zeeman attenuator", *Physica B* 314, 235-238 (2002)
- M. Suzuki, K. Ishibashi, T. Toratani, D. Tsuya, and Y. Aoyagi: "Tunnel barrier formation using Argon ion irradiation and single quantum dots in multi-wall carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 81, 2273-2275 (2002)
- K. Ishibashi, M. Suzuki, S. Moriyama, T. Ida, Y. Aoyagi: "Single and Coupled Quantum Dots in Single-Wall Carbon Nanotubes", *Superlattices and Microstructures*, 31, 141-149 (2002)
- J. P. Bird, A. Shailos, M. Elhassan, C. Prasad, K. M. Indlekofer, L. Shifren, R. Akis, D. K. Ferry, . H. Lin, N. Aoki, Y. Ochiai, K. Ishibashi and Y. Aoyagi: "Can Kondo-loke behavior occur in open quantum dots ?", *Microelectronic Engineering*, 63, 277-286 (2002)
- N. Aoki, D. Onishi, Y. Iwase, K. Ishibashi, Y. Aoyagi and Y. Ochiai: "Low temperature conductance fluctuations in double-dot system", *Microelectronic Engineering*, 63, 57-61 (2002)
- Oswald J, Ochiai Y, Aoki N, Lin LH, Ishibashi K, Aoyagi Y, Bird JP, Ferry DK: "Numerical simulations of magneto transport in dot array systems at high magnetic fields", *Microelectronic Engineering*, 63, 91-95 (2002)
- K. Ishibashi, M. Suzuki, K. Toratani, T. Ida and Y. Aoyagi, "Low temperature transport in single and coupled quantum dots in single-wall carbon nanotubes", *Physica E16*, 35-41 (2002)
- H. Gotoh, H. Kamada, H. Ando and J. Temmyo, "Exciton spin relaxation properties in zero dimensional semiconductor quantum dots", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2002).
- H. Gotoh, H. Kamada, T. Saitoh, H. Ando, and J. Temmyo, "Electric-field-induced anisotropy of excitonic optical properties in semiconductor quantum dots", *J. Appl. Phys.*, (2002).
- T. Komori, T. Ishikawa, T. Kuroda, J. Yoshino, F. Minami, S. Koshihara, "Carrier-density dependence of magnetic and magneto-optical properties of (Ga,Mn)As ", *Phys. Rev. B*67, (2003) 115203.
- T. Kuroda, S. Sanguinetti, M. Gurioli, K. Watanabe, F. Minami, N. Koguchi,

- “Picosecond nonlinear relaxation of photoinjected carriers in a single GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As quantum dot”, Phys. Rev. B 66 (2002) 121302.
- S. Sanguinetti, K. Watanabe, T. Kuroda, F. Minami, Y. Gotoh and N. Koguchi, “Effects of post-growth annealing on the optical properties of self-assembled GaAs/AlGaAs quantum dots”; J. Crystal Growth 242 (2002) 321.
 - S. Sanguinetti, K. Watanabe, N. Koguchi, T. Kuroda, F. Minami, “Role of the wetting layer in the carrier relaxation in quantum dot”, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 613.
 - S. Seto, K. Suzuki, T. Kuroda, F. Minami, “Exciton emissions of ZnTe/GaAs films grown by hot-wall epitaxy”, Phys. Stat. Sol. (b). 229 (2002) 587.
 - T. Kuroda, F. Minami, S. Seto, “Strong excitation effect of excitonic magnetic polarons in CdMnTe”, Phys. Stat. Sol. (b). 229 (2002) 757.
 - H. Kitano, F. Minami, T. Sawada, S. Yamaguchi, K. Ohtaka, “Light Pulse Propagation in Three-Dimensional Photonic Crystals”, MRS Proceedings 708 (2002) K1.3
 - Y. Ishikawa, M. Kumezawa, Ratno Nuryadi and M. Tabe: “Effect of patterning on thermal agglomeration of ultrathin silicon-on-insulator layer”, Appl. Surf. Sci. vol. 190, pp. 11 - 15 (2002).
 - K. Sawada, M. Tabe, Y. Ishikawa and M. Ishida: “Field Electron Emission Device Using Silicon Nano-Protrusions”, J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 20, pp. 787-790 (2002).
 - 田部道晴、澤田和明、ラトノ・ヌルヤディ、杉木幹生、石川靖彦、石田誠: “シリコンナノ構造からの電子の電界放出 (招待論文)”, 電子情報通信学会和文論文誌C Vol. J85-C, pp. 803-809 (2002).
 - Motoki Maeda, Hiroshi Kambayashi, So Watanabe and Kazuo Tsutsui, “Heteroepitaxy of Cd-rich Ca_xCd_{1-x}F₂ Alloy on Si Substrates and Its Application to Resonant Tunneling Diodes”, Jpn. J. Appl. Phys., vol.42, No. 4B, pp. 2453 - 2457 (2003)
 - Hiroshi Kambayashi, Takuji Gotoh, Hiroshi Maeda and Kazuo Tsutsui, “Growth Characteristics of Ca_xCd_{1-x}F₂ Films on Si Substrates Using CaF₂ Buffer Layer”, J. of Crystal Growth, vol. 237-239, 2061-2064 (2002)
 - Yoshitaka Gotoh, Kazuhiko Matsumoto, Tatsuro Maeda, “Room Temperature Coulomb Diamond Characteristic of Single Electron Transistor made by AFM Nano-Oxidation Process”, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41, Part 1, No. 4B, p. 2578-2582 (2002)

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1件（研究期間累積件数：2件）