

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」
平成 14 年度採択研究代表者

石橋 幸治

(独立行政法人理化学研究所 石橋極微デバイス工学研究室 主任研究員)

「カーボンナノチューブを用いた量子ナノデバイスプロセスの開発」

1. 研究実施の概要

先端リソグラフィ技術では作製が困難なナノスケールのサイズを持つカーボンナノチューブやフラーレンを用いて、単電子デバイスや量子コンピューティングデバイスなど、トランジスタとは相補的な新機能ナノデバイスの作製プロセスを開発し、その動作を実証することを目的とする。これまで、単層カーボンナノチューブを用いて単電子トランジスタ、単電子インバータ、単電子 XOR ゲートなどの基本的な単電子デバイスを作製するプロセスを開発し 10K 程度までの温度での動作実証に成功した。同時に、高温動作の問題点が量子ドットのサイズにあるのではなく、トンネル障壁の高さが十分高くないことに原因があることがわかり、新たなトンネル障壁形成技術の開発に取りかかっている。カーボンナノチューブ量子ドットは、4電子で閉殻する電子殻構造を持つ1次元人工原子として振る舞うことを初めて観測し、人工原子としての離散準位間隔が周波数に換算してテラヘルツ領域にあること、さらに磁場を印加することにより準位が分裂するゼーマン効果の直接観測に初めて成功した。ゼーマン分裂した量子準位のエネルギー緩和時間が少なく見積もってもマイクロ秒以上はあることがわかり、これらのことから、カーボンナノチューブ人工原子はスピン型量子ビットや超高感度テラヘルツ検出器として大変有望な候補であることを見出した。また、カーボンナノチューブデバイスの電荷状態やスピン状態を1電子レベルで読み出すことを目的として GaAs/AlGaAs2次元電子ガスシステムを融合したデバイスの開発に着手した。予備実験として、2次元電子ガス基板上にカーボンナノチューブ量子ドットを作製し、2次元電子ガスをゲートとして単電子トランジスタ動作をさせることに成功した。さらに、2次元電子ガス基板上に形成した量子ポイントコンタクトを用いて、ゲート動作のオンオフができることを実証した。

カーボンナノチューブ量子ドットは人工原子として振る舞うことがわかり、単電子デバイスや電荷型・スピン型量子コンピューティングデバイスとしてすばらしい資質を持っていることを明らかにすることができた。しかし、課題はやはりデバイスプロセスのさらなる信頼性と再現性の向上である。これを解決するために、特に高真空下での高品質ナノチューブ成長技術の開発とそのデバイスプロセスの開発を引き続き行うとともに、特に、量子コンピューティングデバイスとしてのダイナミックな動作を実証することを目指してゆきたい。

2. 研究実施内容

本研究の目的は、先端リソグラフィ技術では作製が困難な数ナノメートル級の真の新機能ナノデバイスを開発し、微細化を続けるトランジスタとは相補的な機能を持たせることにより、新しいナノエレクトロニクスの可能性を探索することである。数ナノメートル級の真のナノデバイス Building Block として、直径が数ナノメートルのカーボンナノチューブやフラーレンに着目し、これをデバイス化するデバイスプロセスを開発するとともに、量子ドット構造を基本としたナノデバイスとして単電子デバイスや量子コンピューティングデバイスなどを開発する。以下に具体的な研究課題について述べる。

1) 単電子トランジスタと単電子デバイス

1-1. トンネル障壁の評価

1本の単層カーボンナノチューブに数百ナノメートルの間隔において金属電極を蒸着すると、電極間が1つの量子ドットになる。この場合、電極直下のカーボンナノチューブは電氣的に絶縁状態にあると思われ、トンネル障壁は金属電極の端とカーボンナノチューブの間に形成されていると思われる。通常、このようにして作製した量子ドットは10~20meV の1電子帯電エネルギーを持ち、数十ケルビンまでの温度で単一電子動作が期待できるにもかかわらず、実際には10K程度までしか単電子動作を観測することができない。この原因を調べるために、トンネル障壁の高さを見積もった。低温ではクーロンブロッケードが起り、電流はゲート電圧に対して振動するため、クーロンブロッケードが破れた電流ピークのところにゲート電圧を固定し、電流の温度依存性を調べたところ、10K程度以上の温度では活性化型の温度依存性を示し、それ以下の温度では電流値はトンネルによりほぼ一定であった。活性化型の温度依存性から、トンネル障壁高さは約 5meV であることがわかり、単一電子効果が見える温度範囲はトンネル障壁高さで決まっていることがわかった。

1-2. 単電子デバイスの作製と動作実証

単電子デバイスの1つとして、すでに局所イオンビーム照射法を用いてトンネル障壁を形成し、これを用いて多層カーボンナノチューブに単電子トランジスタを作製する方法を開発しており、単電子トランジスタを2つ直列に接続した単電子インバータの作製と動作実証に成功している。今回は、電極を蒸着しただけで単電子トランジスタが形成できる単層カーボンナノチューブを用い単電子インバータを作製し、十分な電圧振幅を有する単電子インバータの動作の実証に成功した。しかし、電圧ゲインは1よりもわずかに小さく、インバータとしての特性を改善する必要がある。さらに、ゲート電圧に対して電流が周期的に振動するという単電子トランジスタの特長を生かして、ドットに対してゲート電極を2つ持つ単電子 XOR ゲートデバイスを単層カーボンナノチューブで作製し、その動作を実証することに成功した。単電子トランジスタとしての理想的な動作は10K程度までしか可能でないが、XOR 動作は40K程度まで観測することができた。これらの成果により、単電子エレクトロニクスの基本デバイスであるインバータと XOR が実現できたことになり、今後はこれらの個別デバイスを集積する技術の開発が課題となる。

2)カーボンナノチューブ人工原子とスピン型量子ビット

2-1. 電子殻構造

量子ドットは微少な閉じこめポテンシャルに電子が閉じこめられているという意味で、人工の原子とすることができる。しかし、人工原子といえるには、自然の原子の特徴である電子殻構造や磁場による量子準位のゼーマン分裂、フント則などが観測される必要がある。カーボンナノチューブの長さ方向にも電子を閉じこめると、カーボンナノチューブ量子ドットは1次元人工原子と見ることができる。理論的にはカーボンナノチューブの伝導帯には2つのバンドがあり、スピンの縮退を考慮すると4電子で電子殻が閉殻する。すなわち、4電子殻構造が期待される。このことを確認するために、カーボンナノチューブ単電子トランジスタのクーロン振動をミリケルビンという極低温で測定したところ、本来ならば一定の周期を持つクーロン振動ピークが4電子ごとにピーク間隔が広がっていることが確認された。このことは、1電子を追加する addition energy が4電子ごとに大きな値をとることを示しており、カーボンナノチューブ量子ドットが4電子殻構造を有していることを意味している。

2-2. 磁場中での Shell Filling

4電子殻に電子がゼロ個から4個までどのように電子が充電されていくのか(Shell Filling)を調べるために、クーロンピーク位置の磁場依存性を測定した。低磁場では、電子はスピンの向きを交互に変えながらエネルギーの低い準位から順番に占有していくのに対し、高磁場ではゼーマン分裂エネルギーが大きくなり、スピンの向きをそろえて電子が占有する高スピン状態($S=1$)が実現することがわかった。詳細なことになるが、中間磁場領域では2つのバンドがゲート電圧に対して異なる応答を示すために、ゲートをスイープしている途中で量子ドットの中でスピントリップが起こることを見出した。

2-3. エネルギースペクトルと相互作用する2電子系の観測

カーボンナノチューブ人工原子のエネルギースペクトルの磁場依存性を直接観測するために、大きなソールドレイン電圧を印加した状態でのクーロン振動を磁場を様々な値に変えて測定した。電子殻に電子を1個占有させた場合には、簡単な量子準位のゼーマン分裂の様子が直接観測された。この結果から、カーボンナノチューブの g 因子は 2.0 であることがわかった。このことは、半導体では多体効果により複雑な値をとりえるが、カーボンナノチューブでは自由電子に近い値であることがわかった。電子殻に電子を2個入れた場合は、相互作用する2電子系の簡単なモデルを実現できることがわかった。すなわち、相互作用する2電子系の量子状態であるスピン1重項・3重項状態をエネルギースペクトル測定で直接観測することができ、ゼロ磁場で1重項の方が3重項に比べて交換相互作用分だけエネルギーが高くなっていることを直接観測した。これらの結果は、カーボンナノチューブ量子ドットが大変シンプルな人工原子として振る舞うことを示している。

3) カーボンナノチューブ・GaAs/AlGaAs2次元電子ガスハイブリッド構造の作製

カーボンナノチューブに作製した量子ナノデバイスの電荷やスピンの情報は電子1個レベルで検出(読みとり)する必要がある。そのために、電荷の高精度検出に関してすでに実績のあるGaAs/AlGaAs2次元電子ガス系を利用し、量子ポイントコンタクトを用いてカーボンナノチューブ量子ドットの電荷やスピン状態を読みとることを試みる。その第1段階として、GaAs/AlGaAs2次元電

子ガス基板の上にカーボンナノチューブ単電子トランジスタを作製し、2次元電子ガスをゲートとして単電子動作をさせることに成功した。また、2次元電子ガス基板の上に作製した量子ポイントコンタクトを制御することにより(閉じたり開いたりする)、2次元電子ガスの量子ドットへのゲート動作をオンオフすることができることを示した。このことは、電荷型量子ゲートにおいて、ドット間の容量的結合を制御する手法として有効である。

4) フラーレンの電子線重合に関する研究

フルーレン薄膜に電子線を照射すると、もともと絶縁的であったフルーレン薄膜が重合し金属的な性質を示すことを見出している。この現象をフルーレンによる金属配線パターン形成に応用する可能性を探索している。本研究では高電子分光法により主に電子構造についての変化を追求してきたが、今年度は電気伝導度を実際に測定することも試みた。以下に具体的な研究成果をまとめる。

4-1. ピーナッツ型フルーレンポリマーの電子輸送特性

3kV の電子ビーム照射で生成するピーナッツ型ナノカーボンの電子輸送特性の温度依存性(400-9K)を調べた結果、400-90Kまでは熱的機構が支配し、その活性化エネルギーは0.06 eVと非常に低くカーボンナノチューブ並みであることがわかった。また、90K以下では、電子輸送特性の機構がホッピング伝導機構に変化することを見出した。このことは、電子構造が90K前後で転移したことを示唆するものであり、パイエルス転移を示す擬1次元物質とも密接に関係し、興味深い。

4-2. ピーナッツ型フルーレンポリマーの in situ 高分解能光電子分光

分子研 UVSOR 施設にある世界最高性能のエネルギー分解能を有する光電子分光によるフェルミ端近傍でのピーナッツ型フルーレンポリマーの価電子構造を調べた。今回、膜厚が100nm程度であったが、室温においてもチャージアップによるフェルミ端でのシフトがあることがわかった。チャージアップの影響がない条件下(350 K)において、ピーナッツ型フルーレンポリマーの状態密度がフェルミ端を横切り金属的であることを確認し、また、そのスペクトル形状が擬1次元物質の金属相でのスペクトル形状に良く似ていることも得られた。

4-3. ナノ構造創製技術の構築とナノ物性測定

Au(111)表面上にC₆₀分子を吸着させ、STM探針から電界放射による電子線(70 eV)を照射したところ、重合反応により明るく見えるSTM像が1次的に何本もの筋状に形成されていることを観測することができた。電子線照射により重合反応は3次的にランダムに起こるのではなく、1次元に制限されているという興味ある結果が得られた。

4-4. ピーナッツ型フルーレンポリマーのバンドギャップ次元依存性

1次元ピーナッツ型フルーレンポリマーを1次元、2次元、3次元パッキングさせ、第一原理計算によるこれらのバンドギャップを計算した結果、3次元パッキング構造(擬1次元構造)のみがギャップの無い金属的性質をもつことがわかった。

3. 研究実施体制

(1) デバイスプロセスグループ

①研究分担グループ長：石橋 幸治（理化学研究所、主任研究員）

②研究項目：

1. 高品質、位置制御カーボンナノチューブ成長・デバイスプロセス技術の開発
2. カーボンナノチューブ・単一分子複合デバイスプロセスの開発
3. カーボンナノチューブ・GaAs/AlGaAs2次元電子ガス複合デバイスプロセスの開発
4. カーボンナノチューブ2重量子ドットの単一電子輸送現象の解明と電荷型量子ビットへの応用
5. カーボンナノチューブ単一量子ドットの単一電子輸送現象の解明とスピン型量子ビットへの応用
6. カーボンナノチューブ量子ドットのテラヘルツ応答

(2)フラーレン重合グループ

①研究分担グループ長：尾上 順（東京工業大学原子炉工学研究所、助教授）

②研究項目：

1. ピーナッツ型C₆₀ポリマーの電子輸送特性評価およびデバイス応用
2. ピーナッツ型C₆₀ポリマーの光電子分光研究
3. ピーナッツ型C₆₀ポリマーの電子状態計算
4. STMチップによる電子線重合フラーレンポリマーの創製
5. 低次元ピーナッツ型C₆₀ポリマー構造の創製と局在量子物性探索

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

- S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi: "Importance of electron-electron interactions and Zeeman splitting in single-wall carbon nanotube quantum dots", *Physica E* **26**, 473-476 (2005)
- D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, "Fabrication of a single-electron inverter in single-wall carbon nanotubes", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1588-1591 (2005)
- D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, "Quantum dots and their tunnel barrier in semiconducting single-wall carbon nanotubes with a p-type behavior", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 2596-2599 (2005)
- S. Moriyama, T. Fuse, M. Suzuki, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, "Four-electron shell structures and an interacting two-electron system in carbon nanotube quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 186806 (2005). selected for the May 23, 2005 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*
- Y. Ishiwata, H. Maki, D. Tsuya, M. Suzuki, and K. Ishibashi, "Large spin injection into single- and multi-walled carbon nanotubes", *Physica Status Solidi (c)* **2**, 3137-3140 (2005)

- Hideyuki Maki, Yoichi Ishiwata, Masaki Suzuki and Koji Ishibashi, “Electronic Transport of a Carbon Nanotube Quantum dot in Different Coupling Regime”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6A, 4269-4271 (2005)
- S. Moriyama, T. Fuse, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, “Excitation spectroscopy of two-electron shell structures in carbon nanotube quantum dots in magnetic fields”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 073103 (2005), selected for the August 22, 2005 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*
- D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, “Characterization and estimation of tunnel barrier height in metallic single-wall carbon nanotube quantum dots”, *Microelectronic Engineering*, **82**, 196-200 (2005)
- D. Tsuya, M. Suzuki, Y. Aoyagi, K. Ishibashi: "Exclusive-OR gate using a two-input single-electron transistor in single-wall carbon nanotubes" *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153101 (2005), selected for the October 17, 2005 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*
- T. Tsukamoto , S. Moriyama, D. Tsuya, M. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Aoyagi, K. Ishibashi, "Carbon nanotube quantum dots fabricated on a GaAs/AlGaAs two-dimensional electron gas substrate", *J. Appl. Phys.*, **98**, 076106 (2005), selected for the October 17, 2005 issue of *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*
- S. Ueda, Y. Noguchi, T. Ishii, J. Onoe, and K. Ohno: "Calculation of energy bands for peanuts-shaped fused fullerene polymers", *J. Metastable & Nanocrystalline Materials* **24-25**, 249-252 (2005).
- T.A. Beu, J. Onoe, and A. Hida: “First-principle calculations of the electronic structure of one-dimensional C₆₀ polymers”, *Phys. Rev. B* **72**, 155416 (2005).
- J. Onoe: “Electronic properties of a peanut-shaped C60 polymer”, *Nanostructured and Advanced Materials (NATO ASI Proceedings)*, Springer, p.359 (2005).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 3 件)