

科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401
研究種目：特定領域研究
研究期間：2007～2011
課題番号：19054016
研究課題名（和文） 機能性カーボンナノチューブを用いた量子ナノデバイスの開発

研究課題名（英文） Quantum nanodevices with functional carbon nanotubes

研究代表者

石橋 幸治 (ISHIBASHI KOJI)
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
研究者番号：30211048

研究成果の概要（和文）：

半導体微細加工技術を利用して、量子ドットをベースとした簡単な集積ナノデバイスを作成する技術を開発した。配向成長と他基板への転写技術を開発し、それを用いた2つの量子ドットが容量的に結合した電荷検出システムを実現した。一方、分子とのヘテロ接合を利用したナノチューブ独自の量子ドット作製技術を開発し、走査トンネル顕微鏡を用いて電子状態を明らかにするとともに、光とのコヒーレントな相互作用を観測した。また、この手法を応用してナノチューブを用いて化学的に結合した単一リングを作製し、その電子状態を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Using the conventional semiconductor nanofabrication techniques, we have developed techniques to fabricate simple integrated quantum dot devices. With the aligned growth technique and the print-transfer technique, we have fabricated capacitively coupled double quantum dots that demonstrate the charge detection. On the other hand, we have developed techniques to form carbon nanotube/molecule heterostructures. As examples, we have fabricated quantum dots which showed coherent interaction with light. Another example is an individual ring with both nanotube ends bonded chemically, and its electronic structures are studied by the scanning tunneling spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	0	2,600,000
2008年度	32,900,000	0	32,900,000
2009年度	35,100,000	0	35,100,000
2010年度	29,300,000	0	29,300,000
2011年度	10,900,000	0	10,900,000
総計	110,800,000	0	110,800,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：カーボンナノチューブ、量子ドット、配向成長、コヒーレント相互作用、ラビ分裂、リング、結合量子ドット

1. 研究開始当初の背景

| 研究開始当時は、1本のカーボンナノチューブ

ブの測定がすでに行われており、我々のグループでも、人工原子の形成など、カーボンナノチューブ量子ドットの量子デバイスとしての資質の良さを示す結果が得られていた。すなわち、カーボンナノチューブの1次元構造および超微細性により、単電子デバイスや量子コンピューティングデバイス（特にスピン型量子ビット）などの量子ナノデバイス **Building Block** としては理想的であることがわかってきていた。しかし、同時に、それまで用いられていた伝導的な半導体微細加工技術を直接カーボンナノチューブに適用する手法では、デバイスプロセスの信頼性や再現性に克服すべき大きな課題があることもわかってきた。半導体エレクトロニクスの世界では、シリコントランジスタの微細化が限界を迎えつつあり、さらにエレクトロニクスの発展を進めるためにも新機能デバイスの開発が真剣に求められている。量子ナノデバイスはその一つの可能性であり、カーボンナノチューブはそれを実現するための材料として最適であると考えられた。

2. 研究の目的

上記のような研究背景のもと、カーボンナノチューブの量子ナノデバイスへの応用に向けた課題を解決することが本研究の目的である。課題は数多くあるが、ここで重要と考えられる以下の3つの事項を取り上げることとした。すなわち、1) 半導体微細加工技術をどこまで押し進めることができるか？それによって量子ナノデバイスの集積化は可能か？集積化の課題は、カーボンナノチューブデバイスにとって、常につきまとう問題である。また、単電子デバイスに関してはどこまで高温動作が可能かという問題もある。そこで、本研究では、簡単な量子ドットを用いた簡単な集積デバイスを実証するとともに、高温化を実現するためのデバイスプロセスを開発することを目的として、2) さらに、長期的な視野に立ったとき、カーボンナノチューブのデバイスプロセスは単なる既存の半導体微細加工技術の適用には限界があるため、化学的な手法を用いて分子とのヘテロ接合を利用するボトムアップ的デバイスプロセスを量子ドット作製に適用することを試みた。作製した量子ドットに対して単ドットの光学特性と電子構造を調べることを目的とした。3) カーボンナノチューブの1次元性は、その両端を超伝導電極で挟んだ系において大変興味深い。このような系は、超伝導・常伝導・超伝導 (SNS) において常伝導体が1次元的であるという点で大変興味深い。

3. 研究の方法

1) 集積化・高温動作へ向けたデバイスプロ

セスの開発

これまで、単一のカーボンナノチューブを用いて量子ドットを作製には、ナノチューブに電極をのせることにより電極間が1個の量子ドットを形成していた。この場合、ソース・ドレイン電極とナノチューブが接するところにトンネル障壁が形成されるため、大きな電極面積で構成される容量は大きくなると思われる。そこで、その部分の容量をより小さくするために、単層カーボンナノチューブ中に100eV程度の低加速イオンビームを照射してトンネル障壁を形成することを試みた。これにより、トンネル障壁は微細なナノチューブが対向した形状になることから、その容量は小さくなることが期待できる。

量子ドットデバイスの集積化への道筋を示すために、規則的に並んだ量子ドットを作製することが考えられる。このために、サファイア基板上にナノチューブが配向成長することを用い、さらにそれをデバイス作製が可能な基板へ転写する技術を開発した。そして、簡単な2個の量子ドットを集積した電荷検出システムを実証した。この場合、2個の量子ドット（単電子トランジスタ）を1ミクロン程度の間隔を置いて並べて作製し、2つのドット間を絶縁体を介して金属を用いて結合させた。1個の量子ドットの電子数の変化を容量的に結合したもう一つの単電子トランジスタで検出する。

2) ナノチューブ・分子ヘテロ構造の作製とその電子状態、光学特性

カーボンナノチューブのユニークな特徴の一つは、ナノチューブ表面（特にエッジ）を容易に化学修飾できることである。このことを利用してナノチューブのエッジにカルボキシル基を介してコラーゲンモデルペプチド分子を化学結合させる。すなわち、1本のカーボンナノチューブの両端をエステル結合を用いて分子で終端する。このような構造は電子を閉じこめる量子ドットとなることが期待される。その電子構造を、走査トンネル顕微鏡を用いたトンネル分光を行い、状態密度の長さ方向の分布を測定する。

カーボンナノチューブが半導体の場合、発光がみられる。量子ドットからの発光の場合、電子ホール対（励起子）はある限られた空間に束縛されるため、バルクとは異なった光学特性が観測されると期待される。本研究では走査トンネル顕微鏡の短針からの電子注入による単一量子ドットの発光を確認した上で、発光の励起スペクトルを調べた。励起強度が弱い場合と強い場合の発光特性を調べた。前者の場合は、時間遅れを持たせた2つのレーザーパルス照射して発光観測することにより励起子のコヒーレンスを調べた。

ナノチューブと分子のヘテロ接合を利用したナノ構造のもう一つの例として、1本の

ナノチューブの両端をエステル結合でつないだリング構造を作製した。ナノチューブがリング構造を形成することにより、大きなストレスが誘起されるために、ナノチューブの電子状態が大きく変わることが考えられる。この電子状態の変化を走査トンネル顕微鏡の電流電圧特性を測定することにより調べた。

3) 超伝導電極を持つカーボンナノチューブの電気伝導

1本のカーボンナノチューブの両端に間隔約200nmを隔ててアルミニウム電極を形成する。アルミニウムはカーボンナノチューブと“ぬれ”が悪いので、接触をよくするためにプラチナを数ナノメートル蒸着した後にアルミニウムを蒸着する。これを希釈冷凍機に設置し、100mK程度の低温で超伝導に関わる電気伝導特性を測定する。

4. 研究成果

1) 集積化・高温動作へ向けたデバイスプロセスの開発

高温動作を実現するため、100eVの加速エネルギーでドーズ量 $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$ のアルゴンイオンビームを照射しトンネル障壁を形成した。量子ドットを形成する2つのトンネル障壁の間隔は、300nmである。このデバイスのクーロン振動は、図1に示すように、150K程度まで観測することができた。通常の電極をつけただけデバイスでは、10K程度でクーロン振動が観測されなくなることを考えると、この手法によりかなりの高温動作が可能となった。ただし、通常的手法で作製した単電子トランジスタでは、帯電エネルギーのほかにトンネル障壁が十分に高くないという問題も高温化を妨げていることを付け加えておく。本研究で開発した方法では、トンネル障壁も十分高く高温動作が可能となっている。

量子ドットの集積化の可能性を示すため

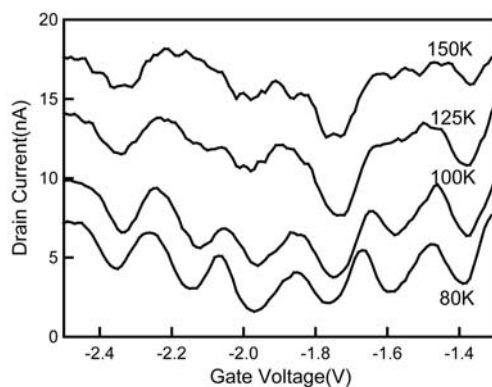


図1: アルゴンイオン照射法で作製した単電子トランジスタのクーロン振動

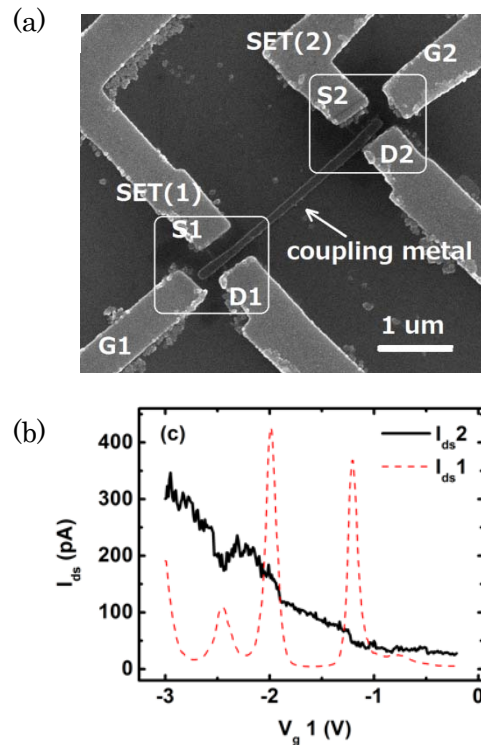


図2: 電荷検出系の(a) 電子顕微鏡写真と

(b) その動作

に、図2(a)のような金属で2つのドットが容量的に結合した電荷検出システムを作製した。その結果は図2(b)に示すように、電荷計(ドット2: I_{ds2})の電流は、ドット1の電子数が増えるたびに不連続的に変化していることがわかる。このことから、金属(coupling metal)で結合した2つの集積ドットシステムにおいて、1つのドットの電子数の変化をもう一つのドットが検出していることを示している。電子数の1個単位での検出は、量子ドットデバイスのもっとも基本的な読み出し技術である。

2) ナノチューブ・分子ヘテロ構造の作製とその電子状態、光学特性

図3(a)に1本のカーボンナノチューブの両端に分子をつけた構造の走査トンネル顕微鏡(STM)写真を示す。このカーボンナノチューブ量子ドットの長さ方向の状態密度(DOS)を走査トンネル分光により測定した結果を図3(b)に示す。図からわかるように量子ドットの電子状態は放物線的なポテンシャルに閉じこめられた自由電子的であるといえる。この構造では、分子はエステル結合でついているが、分子をアミノ結合でつけた場合には、電子状態は2つのポテンシャル井戸に閉じこめられたような電子状態となる。このように、本手法には、ナノチューブ量子ドットの電子状態を分子とその結合方

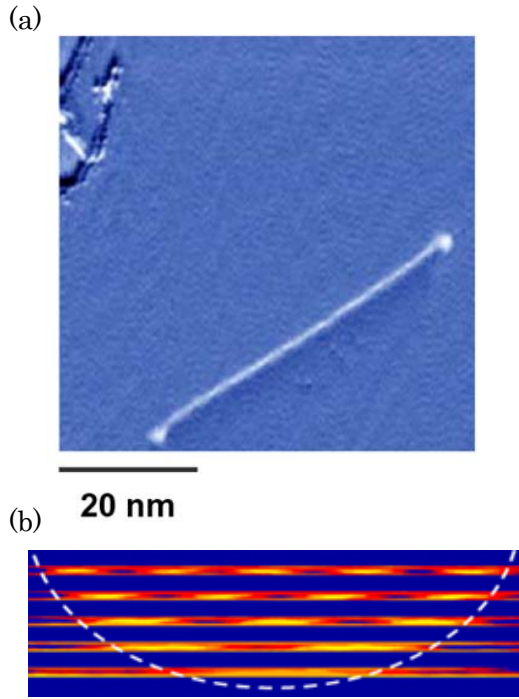


図3：(a)分子で終端したカーボンナノチューブと(b)基底状態、励起状態の状態密度分布

法によって制御できる自由度がある。

この量子ドットは半導体なので光励起でルミネッセンスを観測した。フォトルミネッセンスの励起エネルギー依存性を測定したところ、離散的な閉じこめ準位を反映したスペクトルの構造を観測した。基底状態の励起のみが可能なエネルギーに励起光の波長を合わせ、励起エネルギーを増加させてゆくと発光スペクトルの分裂が観測された。この分裂は励起光強度の平方根に比例して増加することから、この分裂はラビ分裂であるといえる。ラビ分裂の効果は、励起光強度が一定の場合、図4のような交差反発として観測さ

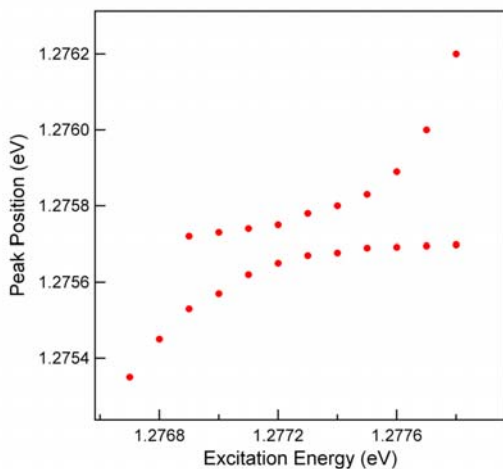


図4：発光エネルギーの励起エネルギー依存性

れる。

励起強度が弱い場合、時間遅れを与えた励起パルスで照射し、発光を調べた。単一パルスを与えた場合、同位相のパルスを与えた場合、逆位相でパルスを与えた場合を比較した。図5にその結果を示す。単一パルスよりも2つのパルスで照射した場合の方が発光強度強くなることは当然であるが、逆位相で照射した場合には発光が消滅している。このことは、第1パルスで励起された励起子の波と第2パルスで励起された波の間に位相関係が保たれており、同位相した場合には強めあう干渉が生じ、逆位相で照射した場合には弱めあう干渉が生じていることによる。すなわち、励起子発光はこの時間スケールでコヒーレンスを保っており、パルスの位相関係によりその発光をコヒーレントに制御できることを実証した。なお、図ではパルス間隔が10ps程度であるが、パルス間隔を1ns程度にしても同様の現象が観測されており、ナノチューブ量子ドットのコヒーレンス時間は1ns以上あることを示している。この値は化合物半導体量子ドットや量子井戸の値に比べて、1桁から2桁程度大きな値であり、ナノチューブの低次元性が重要な役割を果たしていると思われる。

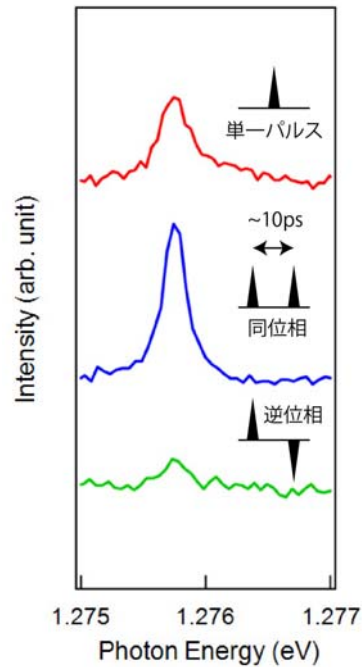


図5：時間遅れのあるパルス励起の場合の発光特性

3) 超伝導電極を持つカーボンナノチューブの電気伝導

アルミニウムを電極としてもつ1本のカーボンナノチューブの微分コンダクタンスをゲート電圧と試料の両端の電圧の関数として測定した。その結果を図6(a)(b)に示す。(a)は大きな電圧領域で、(b)は電圧の小さな

ところを示す。大きな電圧領域では、菱形上のパターンが観測されるが、これは、電子波が電極間で反射して形成されるファブリーペロー干渉パターンである。(b)に示す電圧が超伝導ギャップより小さな領域(サブギャップ領域)では、電圧がゼロの領域でコンダクタンスが大きくなる超伝導電流の効果が周期的に観測される。周期的に観測されるのは、電子波の波長が干渉条件を満たす共鳴状態の時に超伝導電流の効果が現れ、非共鳴時にはその効果が現れないことを示している。その場合でも、サブギャップ領域にはコンダクタンスの大きな領域が観測されており、これは、多重アンドレーエフ反射の効果である。

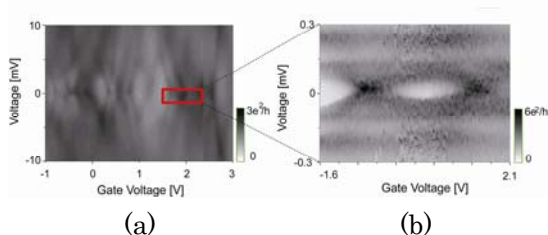


図6：微分コンダクタンスのゲート電圧、電圧依存性 (a)大きな電圧領域 (b)サブギャップ領域

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6件)

1. Takahiro Morimoto, Akihiro Kuno, Shota Yajima, Koji Ishibashi, Koji Tsuchiya, and Hirofumi Yajima, "Effective energy gaps of double-wall carbon nanotubes with field effect transistors ambipolar characteristics", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 043107 (3 pages) (2012) (査読あり)
2. Xiaojun Wei, Nobuyuki Aoki, Tatsuro Yahagi, Kenji Maeda, Jonathan P. Bird, Koji Ishibashi, and Yuichi Ochiai: Analysis of Operation Mechanism of Field Effect Transistor Composed of Network of High-Quality Single Wall Carbon Nanotubes by Scanning Gate Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** p. 04DN05-1-4 (2012) (査読あり)
3. Maki Shimizu, Hikota Akimoto, and Koji Ishibashi, "Electronic transport of single-wall carbon nanotubes with superconducting contacts", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 035102 (6 pages) (2011) (査読あり)
4. H. Tabata, M. Shimizu, and K. Ishibashi, "Fabrication of single electron transistors using transfer-printed aligned single walled carbon nanotubes arrays", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 113107, (2009) (査読あり)
5. Takahiro Mori, Shunsuke Sato, Kazuo Omura, Shota Yajima, Yasuhiro Tsuruoka, Yohji Achiba, and Koji Ishibashi, "Formation of single electron transistors in single-walled carbon nanotubes with low energy Ar ion irradiation technique", *J. Vac. Sci. Technol.*, **B27**, 795-798 (2009) (査読あり)
6. Takahiro Mori, Kazuo Omura, Shunsuke Sato, Masaki Suzuki, Katsumi Uchida, Hirofumi Yajima, and Koji Ishibashi, "Improved temperature characteristics of single-wall carbon nanotube single electron transistors using CMC dispersant", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 263511 (2007) (査読あり)

[学会発表] (計14件)

1. Xin Zhou and Koji Ishibashi, "Fabrication of carbon nanotube integrated charge sensor based on transferred carbon nanotube array", 37th International Conference on Micro and Nano Engineering, Berlin, Germany, 19-23th, September, 2011
2. K. Ishibashi, A. Hida, S. Moriyama, T. Fuse and T. Yamaguchi (Keynote Lecture), "Carbon nanotubes and graphenes for building blocks of nanodevices", 11th Edition of the "Trends in NanoTechnology" International Conference (TNT2010), Braga, Portugal, September 06-10, 2010
3. K. Ishibashi, A. Hida, S. Y. Huang, T. Nishio (invited), "Carbon nanotubes and semiconductor nanowires for building blocks of quantum nanodevices", International Workshop on Physics of Micro and Nano Scale Systems, Ystad, Sweden, June 20-24, 2010
4. K. Ishibashi, A. Hida, H. Tabata (invited), "Quantum dots in carbon nanotube and their molecular scale nanostructures", International Symposium on Quantum Nanostructures and Spin-related Phenomena (QNSP2010), Tokyo, Japan, March 9-11, 2010
5. K. Ishibashi, H. Hida, H. Tabata, Y. Kawano, and T. Yamaguchi (invited), "Carbon nanotube quantum dots and molecular scale nanostructures", RIKEN/LUND/HARVARD Joint Symposium on Nanoengineering and Functional Materials, Wako, Japan, 16,17, Nov. 2009
6. M. Shimizu, R. Negishi, H. Akimoto, K. Ishibashi, "Carbon Nanotube Quantum Dot made by Molecular Lithography Technique", 35th International conference on Micro &

- Nano engineering (MNE2009), Ghent, Belgium, 28 Spt.-1 Oct. 2009
7. K. Ishibashi, A. Hida, H. Tabata, Y. Kawano and T. Yamaguchi (invited), "Carbon nanotubes for building blocks of nanoelectronic devices", International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009 (ISPDI2009), Beijing, China, 17-19, June, 2009
 8. K. Ishibashi, A. Hida, H. Tabata, M. Shimizu, Y. Kawano and T. Yamaguchi, "Carbon nanotubes for building blocks of quantum nanodevices", International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), Matsushima, Miyagi, Japan, June 9-12, 2009
 9. T. Mori, Y. Tsuruoka, Y. Achiba and K. Ishibashi, "Ar ion partial irradiation method to form tunnel barriers on single wall carbon nanotube", International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), Matsushima, Miyagi, Japan, June 9-12, 2009
 10. A. Hida, T. Suzuki, and K. Ishibashi, "Microscopic structures and electronic states of single wall carbon nanotube ring", International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), Matsushima, Miyagi, Japan, June 9-12, 2009
 11. H. Tabata, M. Shimizu and K. Ishibashi, "Fabrication of single electron transistor using transfer-printed carbon nanotube arrays", International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE2009), Matsushima, Miyagi, Japan, June 9-12, 2009
 12. K. Ishibashi, A. Hida, H. Tabata, Y. Kawano and T. Yamaguchi (invited), "Carbon nanotube quantum dots and nanostructures", Frontiers in Nanoscale Science and Technology (FNST2009), Harvard University, Boston, USA, May 29-31, 2009
 13. K. Ishibashi, S. Y. Huang, A. Hida, H. Tabata Y. Kawano, and T. Yamaguchi (invited), "Quantum dots in carbon nanotubes and Si nanowires", International School and Workshop on Nanoscience and Nanotechnology (n&n2008), Frascati, Italy, 22-23, October, 2008
 14. K. Ishibashi, S. Moriyama, D. Tsuya, T. Fuse, Y. Kawano, and T. Yamaguchi, "Carbon nanotube quantum dots for building blocks of nanodevices", International Carbon Nanotube Conference

in NU, Nagoya, Japan, February 14-15, 2008

〔図書〕 (計 4 件)

1. Koji Ishibashi: "Nanoelectronics" (pp451-480) in "Nanofabrication Handbook" edited by Stefano Cabrini and Satoshi Kawata (CRC Press, Florida, 2012)
2. 石橋幸治、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 編「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」(分担執筆)、5.2 CNT の電気伝導 (コロナ社 2011 年)
3. 青柳克信、石橋幸治、高柳英明、中ノ勇人、平山祥郎 共著「基礎からわかるナノデバイス」(コロナ社 2011 年)
4. 石橋幸治:「ナノカーボンハンドブック」(遠藤守信/飯島澄男監修、エヌティーエス 2007 年 7 月) 分担執筆 (3 章 3 節 2 項 3 . CNT によるナノデバイス 327-334)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石橋 幸治 (ISHIBASHI KOJI)
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
研究者番号: 3 0 2 1 1 0 4 8

(2) 研究分担者

落合 勇一 (OCHIAI YUICHI)
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授
研究者番号: 6 0 1 1 1 3 6 6

(3) 連携研究者

なし