

石橋極微デバイス工学研究室 Advanced Device Laboratory

主任研究員 石橋 幸治
ISHIBASHI, Koji

当研究室では、将来のナノエレクトロニクスを目指してナノメートル領域の極微構造の作製技術の開発、新奇物性の探索とその新機能デバイスへの応用という観点から研究を進めている。ナノエレクトロニクスでは電子以外にも、光子やスピンさらにはさまざまな素励起を情報媒体として用い、さらにその量子状態や相互作用を多様性を持って制御することにより、さまざまな新機能が発現する。また、材料の観点からは、従来の伝統的な半導体だけにとらわれず、カーボンナノチューブやフラーレン、さらには分子性半導体なども視野へ入れ、機能発現に適した材料を選び、そのデバイス化のための独自のナノデバイスプロセスを開発する。具体的なナノデバイスとして、単電子デバイス、量子コンピューティングデバイスや分光機能を持つ超高感度テラヘルツ波検出デバイスなどを取り上げ、そのキーとなるナノデバイスを量子ドットなどで実現することを目指す。

1. ナノメートルスケール極微デバイスプロセスの開発（石橋、塩川、山口、鈴木、*³島崎、*⁵岩崎、*³橋場）

カーボンナノチューブは、単層の場合数ナノメートル、多層の場合でも数十ナノメートルの超微細な直径を有することから、リソグラフィ技術では作製が困難なナノ構造の **Building Block** として有効である。本研究では、カーボンナノチューブをナノデバイス応用するためのデバイスプロセスの研究を行っている。現在、具体的なナノ構造として、量子ドット構造に着目している。これまで開発してきたデバイス作製技術の基本は、溶液に分散した単層カーボンナノチューブを基板に分散し、それに必要な電極を形成するという手法であった。昨年まで、この方法に改良を加えることにより1本のナノチューブからなるデバイスを作製することに成功したものの、まだまだデバイスプロセスの信頼性・再現性という観点からは十分であるとは言えない。そこで、アルコールを用いた気相成長（CVD）を用いて、デバイス化に適したカーボンナノチューブの作製技術の開発を行った。

（1）アルコール CVD を用いたカーボンナノチューブ量子ナノデバイス作製プロセスの開発

カーボンナノチューブを用いた将来の集積化量子ナノデバイスを考えた場合、カーボンナノチューブを任意の位置から成長させ（CVD 成長）、それを量子ナノデバイスへ加工するプロセスの開発が必要である。そこで、CVD 成長のための触媒をパターン化し、それを用いてアルコール CVD 法で単層カーボンナノチューブを成長させ、電極を形成して量子ナノデバイス作製プロセスを開発した。この際、低温で電気伝導を示すためには、CVD 成長後のアニールプロセスが必要であることがわかった。

（2）真空一貫高真空アルコール CVD 装置の開発

通常、アルコールやメタンガスをを用いた CVD では 1kPa 程度の圧力で CVD を行う。この場合、ナノチューブの成長過程の時間変化は不明であり、従って、成長過程を制御することは不可能である。そこで、成長過程の制御の可能性を目指して、触媒の作製と成長を真空一貫で行い、しかも通常の CVD の圧力よりもはるかに高い真空（0.1Pa 以下）で単層ナノチューブを成長するプロセスを開発した。この結果、0.05Pa でもナノチューブの成長を確認し、圧力が低下すると成長温度も低温化できることがわかった。

（3）有機分子結晶のナノデバイスプロセスの開発

有機分子結晶では、一般に電子間の相関が強く、それに基づいた様々な新規な物性が発現する。これらの材料では、バルク結晶において超伝導、磁性、電荷・スピン密度波などの物性が研究されている。我々は、ナノデバイス材料として、従来の半導体やカーボンナノチューブのような電子間の相関があまり顕著に表れない材料に加え、劇的な相転移を示す有機分子結晶をナノデバイス化するプロセスの開発を始めた。基本的には、バルク結晶を成長し、その後超音波洗浄を用いてミクロン程度の微結晶に砕き、その1個に半導体微細加工プロセスを用いて、金属電極をつけ電気伝導を測ることができるようになるようにするプロセスである。表面を酸化したシリコン基板上に有機分子結晶をばらまき、電子ビーム露光を用いて電極をつけるプロセスを試みているが、有機分子が基板上にのらない、電子ビーム露光で有機分子結晶が壊れるなどの問題が生じている。

2. カーボンナノチューブの新規物性探索（石橋、山口、張、*³森山、*³津谷、*³布施、内田、*³清水）

（1）カーボンナノチューブ量子ドットと電磁波の相互作用に関する研究

一本の単層カーボンナノチューブの両端に電極をつけることにより、電極間の単層カーボンナノチューブが1個の量子ドットとして働く。量子ドットの特徴的なエネルギーが、サブミリ波からテラヘルツ波にあるため、それらの未開拓な電磁波との強い相互作用を期待することができる。また、2重結合量子ドットにすれば、ゲート電圧を変えることによりこのエネルギースケールをマイクロ波領域まで広げることができる。本研究では、このような量子ドットと電磁波との相互作用を理解すること研究目標の一つとしている。液体ヘリウム温度に冷却したカーボンナノチューブ量子ドットにテラヘルツ波を照射し、テラヘルツ光子の吸収による新しいピークを観測することに世界で初めて成功した。このことは、カーボンナノチューブ量子ドットがテラヘルツ波と量子的に相互作用しており、超高感度検出器へと応用できる可能性を示している。もう一つの応答は、カーボンナノチューブ量子ドットのクーロンピークが THz は照射によりシフトすることである。このことは、表面酸化したシリコン基板の SiO₂/Si 界面のトラップ準位が THz 波の照射により活性化し、その電荷状態が変わったことを、超高感度電ロメータとして働いている量子ドットがそれを検知したためにクーロンピークがシフトしたものと思われる。

3. カーボンナノチューブをもちいたナノデバイスの開発に関する研究（石橋、山口、森山、津谷、布施）

（1）単電子デバイス

単電子デバイスでは1電子帯電エネルギーが大きいことだけが要求されるので、微細な構造を有するカーボンナノチューブをその **Building Block** として利用することはごく自然な選択である。様々な単電子デバイスの中で、単電子ロジックはブル代

数ロジックをインバータをベースとしたロジックで行うオーソドックスな論理デバイスである。その最も基礎となる単電子インバータを単層カーボンナノチューブで作製し、液体ヘリウム温度で動作させることに成功した。CMOS型単電子インバータでは、クーロン振動のオンオフを相補的なスイッチとして用いるが、周期的なゲート特性を有する単電子インバータのユニークな特性を生かして単電子XORゲートデバイスを構成することができる。すなわち、量子ドットに対して2つのゲートを持つ構造そのものがXORゲートとして働く。このようなデバイスを実際に作製し、約10Kの温度まで動作を確認している。

また、単電子デバイスや量子コンピューティングデバイスを考えた場合、量子ドットに蓄えられた量子情報を読み取る必要がある。量子情報としては、電荷やスピンが考えられるが後者の場合はスピントロックのメカニズムを用いてスピン情報を電荷情報に変換することができる。そこで、カーボンナノチューブ量子ドット中の単一電荷を検出するために、GaAs/AlGaAs 2次元電子ガス内に形成した量子ポイントコンタクトでカーボンナノチューブ量子ドットの電荷状態を検出することを目的とし、GaAs/AlGaAs 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安定して作製する技術を確認した。この際、カーボンナノチューブを半導体上に作製するため、電荷移動がおこると考えられ、カーボンナノチューブに電流が流れなくなることを見出した。このことは、基板上に絶縁体を堆積することにより回避できることを明らかにした。

(2) 量子コンピューティングデバイス

量子ドットを量子ビットに応用することを考えた場合に、量子ドットが人工原子の振る舞いをするのは重要である。この場合、量子ドットは電子殻構造を示すので、電子殻に1個電子を入れる量子ドットの総スピンの1/2となり、スピン型量子ビットを形成することができる。カーボンナノチューブは1次元の量子ドット（細長い量子ドット）と考えられるので、そこに閉じこめられた電子は1次元箱形ポテンシャルに閉じこめられた電子系と見ることができる。したがって、離散化量子準位間隔が電子間相互作用エネルギーに比べて大きく、量子数によらず縮退度は一定（スピン縮退）であるため、電子数にかかわらず電子殻構造を形成しやすと考えられる。このことは、2次元調和振動型ポテンシャルに閉じこめられると考えられる半導体量子ドットとは、対照的である。このような性質はカーボンナノチューブに特有なことではなく、1次元の性質を持つ半導体ナノワイヤでも同様であると思われる。実際に、カーボンナノチューブ人工原子でスピンのコヒーレント操作を試みたが、成功には至らなかった。最も大きな原因として、印可する電磁波とカーボンナノチューブ量子ドットの結合が小さいためであると思われる。

天然に存在するカーボンは核スピンを有しないものがほとんどであるが、逆に、 ^{13}C は核スピン1/2を有するため、核スピン量子ビットとして利用することができる。そこで、 ^{13}C からなるアルコールを用いて核スピンを持つカーボンナノチューブを成長する技術を確認した。この核スピンの評価をラマン散乱法と核磁気共鳴法を用いて行った。

*1 基礎科学特別研究員, *2 訪問研究員, *3 研修生

In this laboratory, we are working on fabricating nanoscale-structures that are not realized with conventional lithography techniques, exploring new physical properties in the structures, and trying to apply them to functional nanodevices. For this purpose, we are interested in carbon nanotubes that have extremely small diameters as building blocks of nanostructures as well as conventional semiconductor materials. A basic structure of our interest is a quantum dot, where electrons are confined in an artificial potential. In the structure, a single electron charging effect (Coulomb blockade effect) and a zero-dimensional confinement effect are important. With these unique effects, we study single electron transport at low temperatures and try to apply the unique effects to functional devices such as single electron devices, quantum computing devices and ultra-sensitive THz detectors with new functions.

1. Device fabrication processes in nanoscale

(1) Nanodevice fabrication process with alcohol CVD

To fabricate an integrated nanodevice system, it is important to grow single-wall carbon nanotubes in a desired direction and at a desired direction. For that purpose, the chemical vapor deposition technique is useful. We have developed the nanodevice fabrication process including the CVD growth.

(2) Single-wall carbon nanotube CVD in ultra-low pressure

The standard CVD growth of single-wall carbon nanotubes is made at around 10kPa with metal catalyst particles deposited in a separate way. To explore the more controlled growth, we have built a ultra-high vacuum chamber where we can feed alcohol gas with pressure below 0.1Pa. Also, the catalyst deposition can be made without breaking vacuum. We have succeeded in growing single-wall carbon nanotubes even at a pressure of 0.05Pa, and found that the growth temperature was decreased as the pressure was decreased.

(3) Fabrication process of individual nanoscale molecular crystals with electrical contacts

We are also interested in nanoscale devices with molecular crystals where electrons are highly correlated and show phase transitions, such as superconductivity, charge density wave and spin density wave. Nanoscale blocks from the materials are fabricated, and the device process to make electrical contacts to the block is being developed for transport measurements. We are facing various difficulties at the moment, such as tiny blocks of the molecular crystal, is easily destroyed when electron beam lithography is made to fabricate local electrodes to them.

2. Study of basic physics in carbon nanotubes

(1) Interaction of carbon nanotube quantum dots with electromagnetic wave

Single quantum dots can be fabricated in individual single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) by depositing metallic contacts on top of them. The energy scales associated with the dot can be in a range from submillimeter to terahertz, which should be contrasted with those values in a conventional semiconductor quantum dot. This fact makes us to expect strong interactions of SWCNT quantum dots with electromagnetic wave in these frequencies. We have succeeded in quantum response of the carbon nanotube quantum dots, which means that electrons in a dot absorb THz photon to tunnel out of the dot (Photon assisted tunneling). Another type of response is shift of Coulomb peaks when THz wave is irradiated. This is turned out to be because trap states near the carbon nanotube quantum dot may be charged due to the activation by the THz wave, and the change in the charge state is detected by the quantum dot as a ultra-sensitive electrometer.

3. Demonstration of nanodevices with carbon nanotubes

(1) Development of single electron devices with carbon nanotubes

Single electron devices are one of the possible devices for future nanoelectronics, because they may operate with very low power consumption, and can be made in really small dimensions. The use of the carbon nanotube is a natural choice to realize these devices. We have demonstrated the CMOS-type single electron inverter and the XOR gate device fabricated in single-wall carbon nanotubes, which were operated up to around 10K. But, the operation temperature is not limited by the charging energy, but is limited by the height of the tunnel barrier.

In single electron circuits and quantum computing circuits, the information may be stored in quantum dots as a charge or a spin, and to read out the information is important. The single spin may be transferred into a charge using spin blockade mechanism. Therefore, to detect single charge in carbon nanotube (CNT) quantum dots is necessary. To do this, we combine CNT quantum dots with a quantum point contact (QPC) fabricated in a GaAs/AlGaAs 2 dimensional electron gas. We have succeeded in fabricating CNT quantum dots on a GaAs/AlGaAs substrate, and we observed Coulomb oscillation due to a gate on a GaAs/AlGaAs substrate.

(2) Towards quantum computing devices with carbon nanotubes

For application of quantum dots to quantum computing devices, it is important that the quantum dot shows an artificial atom behavior, where shell structures are clearly formed. In this case, a spin quantum bit (qubit) is realized when one electron is put in a shell. The carbon nanotube quantum dot has an advantage for this due to the one-dimensional nature of the quantum dot, where quantum level spacing is much larger than the electron-electron interaction energy. Therefore, a simple shell filling is realized. This feature may be generally satisfied in electrons confined in one-dimensional hard wall potential, not specific to carbon nanotubes, but be realized in general one-dimensional structures. Semiconductor nanowire may be also useful for this purpose. In fact, we have tried to manipulate a single electron in the dot with microwave, but were not successful. This may be due to the fact that the coupling between an electron spin and electromagnetic wave was not efficient enough to rotate the spin.

The natural carbon does not contain nuclear spins. This means that we can make carbon nanotubes with host atoms which have nuclear spin. To this purpose, we have grown carbon nanotubes with ethanol with ^{13}C which has nuclear spins, and estimated their characteristics with Raman spectroscopy and NMR method.

Staff

Head

Dr. Koji ISHIBASHI

Members

Dr. Takao SHIOKAWA

Dr. Tomohiro YAMAGUCHI

Dr. Yukio KAWANO

Dr. Satoshi MORIYAMA*¹

Dr. Takahiro MORI*²

*1 Special Postdoctoral Researcher *2 Contract Researcher

Visiting Members

Dr. Masaki SUZUKI (JST)

Dr. Huang Shao Yun (JST)

Mr. Takeo UCHIDA (JST)

Dr. Sohachi IWAI

Mr. Masaru MIHARA

Prof. Bao Ping ZHANG (Xiamen Univ. China)

Prof. Peter HADLEY (Technical Univ. Graz, Austria)

Mr. Kim Yang DO (Hanyang Univ. Korea)

Dr. Yoshiko ITO

Dr. Yoichi ISHIWATA (Saga Univ.)

Dr. Hideyuki MAKI (Keio Univ.)

Dr. Akira HIDA (Tokyo Inst. Technol.)

Prof. Yuichi OCHIAI (Chiba Univ.)

Prof. Hideki HASEGAWA (Hokkaido Univ.)

Dr. Hiroshi OHTA (NICT)

Ms. Tomoko FUSE (Tokyo Inst. Technol.)

Trainees

Mr. Ken IWASAKI (Tokyo Univ. Sci.)

Ms. Maki SHIMIZU (Tokyo Univ. Sci.)

Mr. Ryo HASHIBA (Chiba Univ.)

Mr. Mitsutoshi MAKIHATA (Tokyo Inst. Technol.)
Ms. Seiko TOYOKAWA (Tokyo Univ. Sci.)
Mr. Syunsuke SATO (Tokyo Univ. Sci.)
Mr. Hiroshi YOSHIDA (Tokyo Univ. Sci.)
Mr. Nobuyuki YAMAZAKI (Chiba Univ.)
Mr. Masahiro ASAKURA (Tokyo Univ. Sci.)
Mr. Kazuo Omura (Tokyo Univ. Sci.)
Ms. Amneet Gulati (Rice Univ. USA)