

「ナノと物性」研究領域 領域活動・評価報告書

-平成 16 年度終了研究課題-

研究総括 神谷 武志

1. 研究領域の概要

この研究領域は、原子・分子レベルで制御された物質、それらの集合体、異種材料の融合、さらに組成や構造をナノメートルレベルで制御・加工した材料、すなわち「ナノ材料」に関する研究を対象とする。

具体的には、機能材料として従来のバルク材にない特異な能力を発揮することが期待される究極の人工物質であるナノ材料が、今後、情報、医療、エネルギー等、あらゆる産業分野を支える技術となる状況を踏まえ、新規ないし高度な機能発現を目指した材料設計、合成・形成の方法、またはナノ物性評価やデバイス試作に関する研究が含まれる。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「ナノと物性」領域に設けた選考委員 8 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、基本的には募集要項に公表した選考基準に沿って行ったが、特に以下の点に留意した。

テーマ選択に関しては、

本領域は非常に広い分野をカバーしており、それぞれの分野できらりと光る、すなわち強いインパクトを与えるものであれば分野を問わない、また分野間のバランスも特に考慮しない。

ナノに関してはかなり前から研究が進められており、ある程度の基礎は出来ているので、その基礎に立脚してどのような花(社会貢献)が開かせられるかという部分にも注目する。

また、研究者個人に関しては、

独立して、自分の考えで研究を進められること。

自ら手を下し、研究に専念できること。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー 8 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	125 名	21 名	10 名

5. 研究実施期間

平成 13 年 12 月～平成 17 年 3 月

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:29回

研究総括の研究実施場所訪問について:

研究実施期間中に全研究者を訪問し、研究環境の整備や研究進捗状況の確認、組織の責任者への協力依頼を行った。

7. 評価の手続き

個人研究者からの報告・自己評価を基に、研究総括が評価を行った。これに先立って平成17年1月に実施した研究報告会(さがけライブ2005)に基づいて領域アドバイザーが行った研究者評価レポートを参考にした。

(評価の流れ)

平成16年9月	渡辺研究者研究期間終了(SORSTへ移行)
平成17年1月	研究報告会開催
平成17年3月	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成17年3月	研究期間終了
平成17年4月	研究総括による評価

8. 評価項目

- (1) 研究開始時点の研究構想を基準とした研究の達成度;
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況;
- (3) 学術賞、学会招待講演、新聞記事等外部からの評価状況;
- (4) 得られた研究成果の科学技術への貢献(基礎、応用を含む。外部からの評価に至らなくとも独創性の高い着手は評価)。

9. 研究結果

原子・分子レベルで制御された物質、それらの集合体、異種材料の複合、さらにはそれらを用いた新構造をナノメートルレベルで制御した材料を対象に種々の機能発現の可能性を探索する先駆的な研究を求めて「ナノと物性」領域の提案募集をおこない、多数の応募から厳しい選考を経て第1期10名の研究者が選ばれた。3年に亘って実施した研究結果を点描する。

半導体、有機高分子、強相関無機酸化物などのナノ構造を制御して極限的な情報処理、記憶等のブレークスルーを探索することを目標に掲げた研究が7件で最も多く、そのうちには電子スピンの制御をめざす「スピントロニクス」関連の研究が4件含まれている。さらにナノ構造の多孔性炭素の合成によってメタンなどのエネルギー源物質を吸蔵する試み(王研究者)、無機・有機・生体物質の複合系を作って生体活性素材として医療に提供しようとする試み(古園研究者)など、現実社会へのより直接的な貢献を目標とする研究や、電子線回折と走査トンネル顕微法の複合化による新しいナノ構造評価手法の開拓を目指す研究(水野研究者)が加わり、ナノサイエンスの広がりを示す布陣となった。

ナノサイエンス研究の共通の特徴は、新しい材料作成プロセス、新しい物性測定・解析、新しい物性応用の3つの観点からの研究が相互に深く関係しながら進行してゆくものであり、一人の研究者がすべてを担うことは困難である。個々の研究者はそのいずれかを主眼として研究を進めるとともに、他のアプローチの研究者と緊密な協力関係を築くことが求められる。特にさがけ研究では在来的な手法の連続的な改善を主体とした研究よりも、先駆性を示すことを強く期待し、数回にわたる領域研究会の討論で強調してきた。最終報告書をまとめる段階で振り返ると、その願いはかなりの程度達成されたと考える。それぞれの研究者が注力したオリジナルなポイントを短

文で表現すると：

市田研究者はカーボンナノチューブのフェムト秒域時間分解スペクトルから金属特性、半導体特性を持つ部分を明確に分離し、後者で大きな 3 次非線形光学定数を持つことを確認した。カーボンナノチューブの光学評価として最もオーソドックスな方法でデータを蓄積し、炭素系ナノ構造研究者から高く評価された。

戸田研究者は半導体量子ドット中エキシトンでの電子格子相互作用や電荷密度波の相転移の光学評価など、フェムト秒パルスを探プローブとして半導体のミクロスコピックな構造を解明する方法論を一貫して追求し、興味ある成果を得ており、計測法に関する特許を出願している。

渡辺研究者は、高速かつ機能性の高い共鳴トンネル効果素子を再現性良く作成するという課題に取り組み、Si(111)面に CaF_2 をエピタキシャル成長させたときに発生する高密度の結晶欠陥を抑制するために基板結晶を SiO_2 膜で覆った後に直径 100nm 以下のナノ領域の窓をあけ、選択成長させた。ローカルエピタキシー法と名付けた本方法で作成した素子はその特性の均一性や耐圧性に顕著な改善が見られ、その特性は Esaki-Tsu の理論モデルと良い一致を示しており、制御性がほぼ確立したといえる。

古賀研究者は、半導体 2 次元電子ガスにおけるスピン軌道相互作用を用いたスピン制御の基礎研究をおこなった。一般にスピン固有状態はコヒーレンス時間が長いことから、これを利用した量子情報デバイスの実現が期待されるが、その制御性については判っていないことが多い。スピンの依存したエネルギーシフトを生み出す Rashba スピン軌道相互作用項の定量的理解を目指し、2 次元電子ガス密度を精密に制御した実験で相互作用係数を正確に評価できた。この現象を利用して構築可能なスピン電子デバイスを考案し、特許出願した。さらに、微細加工によって作成できる正方形リング構造スピン干渉計デバイスを考案し、右回りと左回りの電子流間の位相差を外部磁場で制御し、アハラノフ・ボーム効果を観測することに成功した。

菅原研究者は、強磁性半導体を用いたスピントランジスタ新構造を考案し、またそれらによる不揮発性メモリー回路方式を提案した。その基礎として IV 族元素を主成分とする GeMn, SiMn 化合物半導体の結晶成長を行い、強磁性相の存在を確認した。スピントランジスタはスピン偏極した電子を注入して動作させ、またゲートによる制御が可能のため、一般のトランジスタよりも機能性、制御性が優れている。新回路方式では同一機能を実現するトランジスタ数を少なくすることが可能であり、装置の小型化、高性能化、省エネルギー化につながる可能性がある。

竹内研究者は量子情報デバイス実現の可能性を持つ半導体量子ドット中スピン状態制御の研究を行った。垂直方法に整列した 2 個の量子ドットを含む GaAs 試料に時間分解ポンプローブ分光法を適用し、相互作用が理論的に予想される反強磁性相互作用で、その強さが 3meV 以上であること、などの新知見を得ている。本研究論文に対して 2004 年度 JJAP 論文賞が授与された。

田中研究者は遷移金属酸化物が強い電子間相関のために外部摂動によって特性変化する強磁性について研究した。原子層レベルの超薄膜化によって現象が強められると期待され、高密度磁気記憶デバイスの可能性がある。レーザーアブレーション法でチタン酸ストロンチウム単結晶基板の上に $(\text{La,Ba})\text{MnO}_3$ をエピタキシー成長させ、これをチャンネル層とする電界効果トランジスタ (FET) 構造試料を作成し、ゲート電圧に対して室温付近でもキュリー温度が変化することと発見した。さらに、磁気光学効果(磁気円二色性)の測定を行い、バイアス電界が磁気特性を変化させていることを直接に確認した。

王研究者は、カーボンのナノメートルスケールでの多孔質構造の作成法を研究した。世界のエネルギー問題を解決する選択肢の一つであるメタンガス等の高密度吸蔵法への適用を目標としている。グラファイトを出発物質としてグラファイト酸化物を作り、さらにシリカネットワークを架橋対とするグラファイト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite = NPGC)を作った。さらに層間有機ポリマー修飾、炭化、シリカ溶出の手順を踏むことによってメタン吸蔵に不利なシリカ成分を取り除く方法を確立し、極薄層構造体をピラーとするナノポーラス層状炭素(Carbon-Pillared Layered

Carbon=CPLC)が生成された。基礎測定をもとにメタン吸蔵能力を推定すると活性炭やゼオライトを上回る性能に達していた。多くの作成プロセスを試みたが、変更する毎に各種の微視的な評価を行って上記の作成法へと絞り込んだ一貫性の高い研究であり、性能値のみならず途中で得られた知見も貴重である。

古菌研究者は、これまで性能が不十分であった患者の体外から体内へ貫通する経皮デバイス用材料の開発を目標に複合ナノ構造の試作に取り組んだ。基盤技術は(a)ハイドロキシアパタイト(Hap)微結晶の粒径制御、(b)界面共有結合による絹繊維とHapとの複合化、(c)複合体と細胞の複合化、である。これにより経皮デバイスを試作し、動物インプラント実験を行ったところ、6ヶ月以上の有効な生体接着性が得られている。その発展研究はJST成果活用プラザ大阪のプログラムに採択されており、関係者の期待が高い。

水野研究者は、20世紀後半に出現した原子レベル観察手段である低速電子線回折と走査トンネル電子顕微鏡とを融合させた測定系の開発を目標とした。特に粒子線を照射したシリコン清浄表面の振る舞いは複雑であり、両者とも重要である。本研究はこの目的を正面から取り上げ、3年余の研究期間で一応のシステム開発を終え、回折パターンの観測に成功している。新しい装置内部の界分布は予想以上に複雑であり、電子ビームの精密な制御のために解析、試作、評価を何度も繰り返すことが必要であった。平行して既存の電子回折装置を用いてシリコン表面の相変化を詳細に調べ、新規な知見を得ることに成功した。前人未到の装置開発には予想外の事態が数多く発生するものであり、必ずしも研究が遅延しているとは見ることができない。

全体として、歴史に残る大展開を示した研究とは断言できないが、過半の研究者は今後大樹に育つ可能性のある若木を育てることに成功しており、今後の展開が期待できる。

10. 評価者

研究総括 神谷 武志 独立行政法人 大学評価・学位授与機構 学位審査研究部 教授
領域アドバイザー氏名(五十音順)

青柳 克信	東京工業大学大学院総合理工学研究科物理情報システム創造 専攻 教授 理化学研究所ナノサイエンス研究プログラム推進本部 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
荒川 泰彦	東京大学先端科学技術研究センター 教授 生産技術研究所 教授
小倉 睦郎	独立行政法人 産業技術総合研究所光技術研究部門 量子ナノ構造グループ グループリーダー
片岡 一則*1	東京大学大学院 工学系研究科マテリアル工学専攻 教授
川畑 有郷	学習院大学理学部物理学科 教授
神原 秀記	株式会社 日立製作所中央研究所 フェロー
曽根 純一	日本電気株式会社基礎・環境研究所 所長
樽茶 清悟	東京大学大学院工学系研究科 教授 SORST人工原子・分子の量子スピン情報 総括責任者
横山 浩	独立行政法人産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門 研究部門長 SORST液晶ナノシステム 総括責任者

*1 平成 15 年 7 月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	1	69	70
口頭	158	112	270
その他	21	2	23
合計	180	183	363

平成 17 年 3 月現在

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
30	23	53

(3) 受賞等

・王正明

(財)エレキテル尾崎財団源内賞奨励賞 (H15)

・古賀貴亮

NTT物性科学基礎研究所所長表彰業績賞 (H16)

・竹内淳

第 26 回応用物理学会論文賞 JJAP 論文賞 (H16)

・田中秀和

日本応用磁気学会 学術奨励賞 (内山賞) (H16)

Korean Physical Society, Best Poster presentation award (H16)

粉体工学会春期研究発表会 講演奨励賞 (H16)

第 15 回応用物理学会 講演奨励賞 (H15)

日本応用磁気学会 第 27 回学術講演会優秀講演賞 (H15)

・渡辺正裕

丸文研究奨励賞受賞 (H14)

(4) 招待講演

国際 6 件

国内 14 件

別紙

「ナノと物性」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
市田 正夫 (兼任)	カーボンナノチューブの非線形および磁気光学特性の研究 (甲南大学理工学部)	甲南大学理工学部 講師 (同上)	47
王 正明 (兼任)	ナノプロセッシング技術による高性能ガス吸蔵体の創製 ((独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門)	(独)産業技術総合研究所環境管理技術研究部門 研究員 ((独)産業技術総合研究所海洋資源環境部門 研究員)	36
古賀 貴亮 (兼任)	半導体ナノ構造体中に現れる新スピン物性の制御と応用 (北海道大学大学院)	北海道大学大学院 助教授 (NTT 物性科学基礎研究所リサーチアソシエイト)	45
菅原 聡 (兼任)	エピタキシャル強磁性トンネル接合を用いた強磁性体/半導体融合デバイス (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 助手 (日本学術振興会 リサーチアソシエイト)	42
竹内 淳 (兼任)	量子ドット中のキャリアスピン操作 (早稲田大学理工学部)	早稲田大学理工学部 教授 (同上 助教授)	39
田中 秀和 (兼任)	ナノスケール機能調和人工格子による強相関電子デバイスの創製 (大阪大学産業科学研究所)	大阪大学産業科学研究所 助教授 (同上 助手)	35
戸田 泰則 (兼任)	時空間制御光を用いた単一量子ドットの量子状態制御 (北海道大学大学院工学研究科)	北海道大学大学院工学研究科 助教授 (同上)	46
古菌 勉 (兼任)	無機ナノ粒子・有機・細胞三元複合体による生体活性材料の開発 (厚生労働省国立循環器病センター研究所)	厚生労働省国立循環器病センター研究所 室長 (同上)	37
水野 清義 (兼任)	ナノ新材料開発のための表面微小構造解析法による原子位置決定 (九州大学大学院総合理工学府)	九州大学大学院総合理工学府 助教授 (同上)	41
渡辺 正裕 (兼任)	超ヘテロ・ナノ結晶の創製と光・電子新機能 (東京工業大学大学院総合理工学研究科)	東京工業大学大学院総合理工学研究科 助教授 (同上)	41

研究課題別評価

1 研究課題名:カーボンナノチューブの非線形および磁気光学特性の研究

2 研究者氏名:市田正夫

3 研究の狙い:

単層カーボンナノチューブは炭素原子だけで作られた自然形成の量子細線で、一次元の電子構造を持ち、またその構造によって金属あるいは半導体的なバンド構造を有している。最近、ナノチューブ特有の「電子的」「構造的」機能を生かして、次世代ナノエレクトロニクスデバイスに応用しようとする研究が盛んに行われてきている。超高速光通信を目指した次世代の光デバイスへの応用もその一例である。その実現のためには「光で光を制御する」ことが必要となり、光学材料が巨大かつ高速に応答する非線形感受率を持つことが重要となる。一方、カーボンナノチューブはその特異な構造から、従来の半導体とは異なる新奇な磁気光学現象が現れる可能性がある。本研究では、カーボンナノチューブの非線形光学応答を調べ、その起源やその時間挙動を解明し、カーボンナノチューブベースの光デバイスとしての応用への指針を与えることを目的とした。また、カーボンナノチューブの磁気光学スペクトルを測定して、この系特有の磁気光学特性を明らかにする。

4 研究成果:

(1) 単層カーボンナノチューブの非線形光学応答

フェムト秒光パルスを用いた単層カーボンナノチューブのポンプ・プローブ分光の結果を図1に示す。図1(a)は平均直径1.22nmの単層カーボンナノチューブの吸収スペクトルであり、0.8eV、1.4eV、および2.0eV付近に幅の広い吸収帯A、B、Cが現れている。破線と点線はそれぞれ試料と同じ平均直径を持つ半導体および金属チューブの吸収スペクトルを測定したものであり、実験結果を比較すると、吸収帯AおよびBは半導体チューブ、吸収帯Cは金属チューブの光学遷移に対応することがわかる。図1(b)はフェムト秒紫外光(3.1eV)パルス励起直後の吸収スペクトルの変化分をあらわす差分スペクトルである。吸収帯A、B、Cのすべてに吸収減少(非線形吸収)が見られる。この非線形吸収の起源を明らかにするために、半導体および金属チューブの吸収変化の時間発展を調べた。

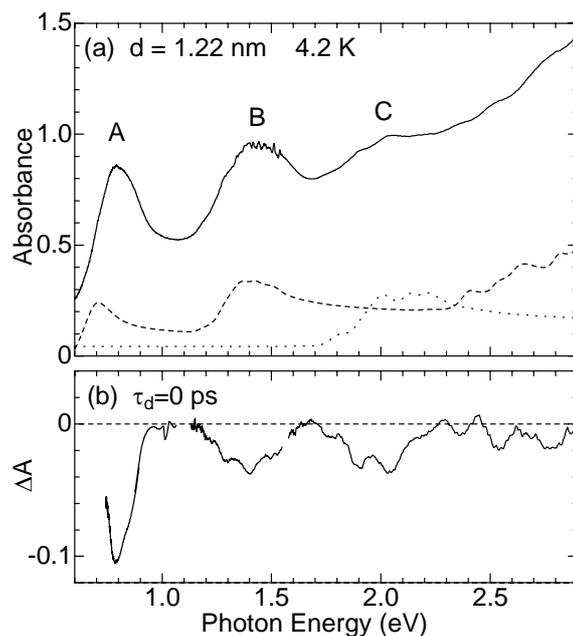


図1 (a): 単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル. (b): 光励起後の吸収スペクトルの変化分.

図2は金属チューブによる吸収帯C付近の差分吸収スペクトルの時間発展である。光励起とともに吸収帯Cは大きく吸収減少する。これが時間とともに回復してき4ps程度でほぼ回復する。この過程で初期には見られなかった吸収の増加が吸収帯の低及び高エネルギー側で観測される。これらの時間変化を2成分の指数関数で解析したところ、およそ0.2psで緩和する成分と1.5ps程度で緩和する2つの成分があることが分かった。このことは、緩和過程に異なる2つの機構があることを示唆している。また、図2に見られる吸収変化は、時間初期($\tau_d=0$ ps)では吸収飽和型だったものが、その後、温度上昇を示唆するブロードニング的なものになっている。これらの振る舞いは、以下のように金属チューブ内の電子分布の変化で説明される。すなわち、光励起により、金属チューブ中には多くの電子が励起され、励起直後にはそれらが非平衡分布を作る。この非平衡分布は、その後、主に電子-電子散乱により、電子温度が定義できる擬フェルミ分布へと「緩和」する。この過程が吸収変化に現れた0.2psの成分と考えられる。このような過程は一般の金属では速い。例えば、ナノチューブの母体であるグラファイトでは0.05ps(50fs)である。このことは、ナノチューブの一次元性が緩和ダイナミクスにも現れていると考えられる。擬フェルミ分布を形成した電子系の温度は、格子温度より「高温」になっているが、電子-格子相互作用により、そのエネルギーがフォノン系に移されることにより冷却される。この過程が、1.5ps程度の遅い緩和に現れたと解釈できる。

図3は半導体チューブによる吸収帯AおよびBの差分吸収スペクトルの時間発展である。光励起後A,B共に吸収減少をおこし、金属チューブと同様に約4psでほぼ回復している。しかし、金属チューブの吸収帯Cで見られた吸収変化と異なり、半導体チューブの吸収帯A,Bでは、吸収減少のみが観測され、吸収増加は観測されない。このことは、ここで見られた吸収変化が、半導体チューブの価電子帯と伝導帯に光励起によりキャリアが生成され、それによって、光学遷移がブロックされることによって吸収が減少する吸収飽和に起因していることを示している。ここでの吸収変化の減衰挙動を指数関数で解析したところ、減衰時定数は、光子エネルギーに依存した。吸収帯AよりもBのほうが減衰時定数は短く、また、高エネルギー側ほど短い。試料中には直径の異なるナノチューブが分布し、それが試料の幅の広い吸収帯を作っている。吸収帯の高エネルギー側は直径の細いチューブが、低エネルギー側は太いチューブが対応している。したがって、ここで見られた減衰時定数の光子エネルギー依存性はチューブ直径依存性と考えることができる。

図4に吸収変化の減衰時定数の逆数、すなわち緩和レートとチューブ直径の関係を示す。緩和

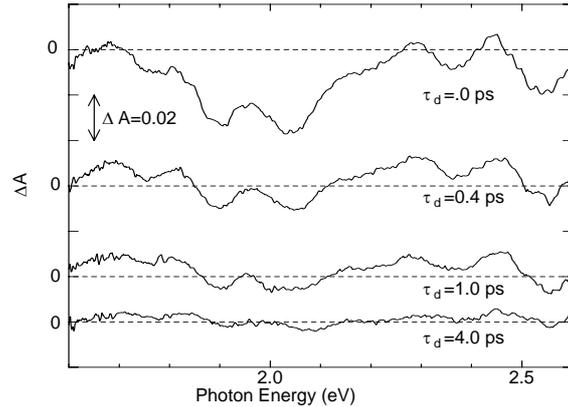


図2：金属チューブによる吸収帯C付近の差分吸収スペクトルの時間発展。

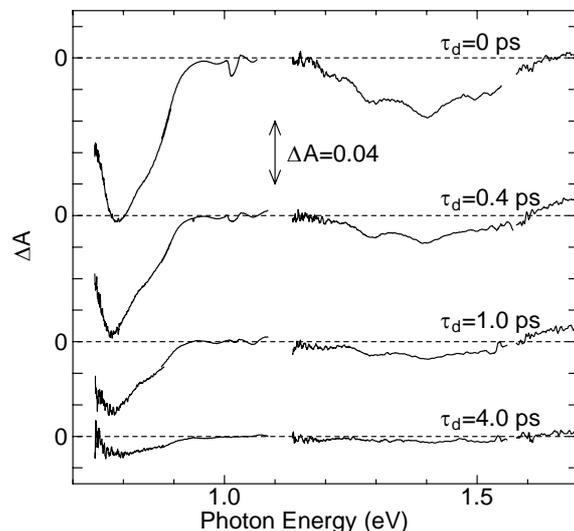


図3：吸収帯AおよびB付近の差分吸収スペクトルの時間発展。

レートはチューブ直径に依存し、細いチューブほど高いレートで緩和している。この試料では、発光が見られないこと、また緩和が 1ps 程度と速いことを考えると、この緩和は輻射遷移によるものとは考えにくく、また、マルチフォノン散乱やオージェ過程、チューブ間のキャリア移動ではここで見られた緩和レートの直径依存性は説明出来ない。そこで、ここで見られた緩和ダイナミクスは、チューブ内に存在する欠陥によるキャリアの捕獲で支配されていると考えた。図 4 の挿入図は、ストーンウェルズ(SW)型欠陥と呼ばれる 2 つの 5 員環と 7 員環のペアからなる構造欠陥の模式図とその生成エネルギーのチューブ直径依存性である。直径の小さなチューブほど欠陥の生成エネルギーは小さくなっており、欠陥がしやすいことを示している。すなわち、直径の小さな細いチューブほどこの様な欠陥が高い密度で存在していると考えられる。この様な欠陥はチューブの成長時に生成されると思われる。図 4 の実線は、キャリアが捕獲される欠陥が SW 型欠陥だとして、その欠陥密度を計算したものである。緩和レートの直径依存性は欠陥密度の直径依存性と良く対応している。すなわち、半導体チューブでは、光励起状態の緩和ダイナミクスは主に、非輻射遷移過程であり、それは構造欠陥(SW 型欠陥)による光励起キャリアの捕獲によって支配していることがわかった。

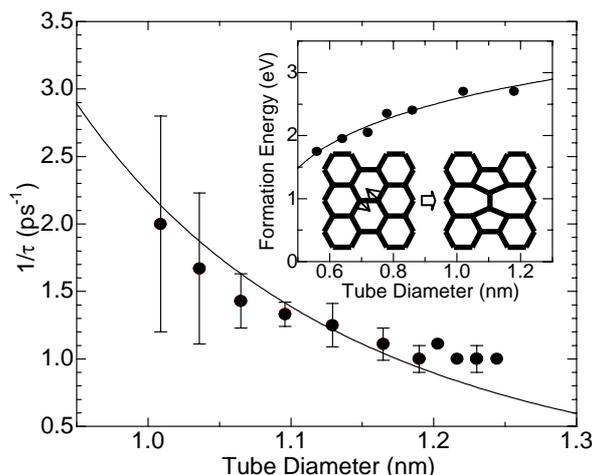


図 4: 吸収帯 A の緩和時定数の逆数(緩和レート)のチューブ直径依存性. 挿入図は SW 欠陥の模式図とその生成エネルギーの直径依存性.

(2) 単層カーボンナノチューブの磁気光学効果

一般に作られる単層カーボンナノチューブ薄膜試料は、ナノチューブがランダムな向きを向いている。カーボンナノチューブは非常に異方性が高いために、光学スペクトルの磁場効果を測定するためには、試料中でチューブの向きが揃った配向試料が必要となる。ポリマー中にナノチューブを分散させ、それを一軸に伸張することにより、ポリマー中でナノチューブが配向した試料を得ることができた。図 5(a)は、その配向試料の吸収スペクトルである。この試料の平均チューブ直径は 1.22nm であった。この試料に配向方向に平行に 10T の磁場を印加したところ、破線で示されるスペクトルのように吸収が変化した。図 5(b)はその変化分をあらわす差分吸収スペクトルである。吸収帯のピーク近傍で吸収が減少し、低エネルギー側で吸収が増加している。また、ここで現れた吸収変化は、10T までの範囲で、ほぼ磁場の強度に比例していた。一方、配向に垂直な方向に磁場を印加させた場合には、この様な吸収

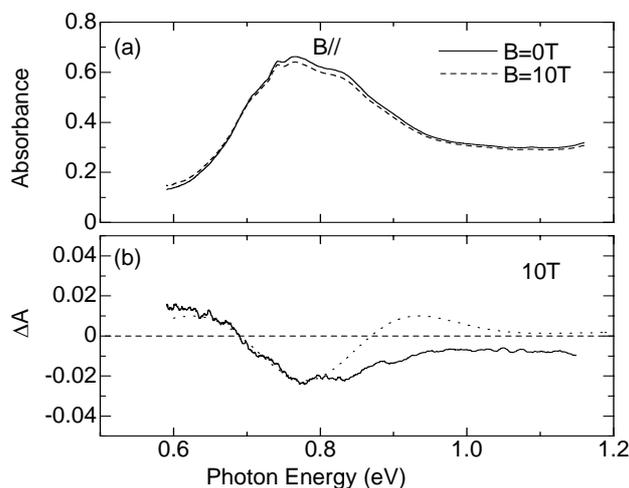


図 5 (a): ポリマー中で配向させた平均直径 1.22nm の単層カーボンナノチューブの吸収スペクトル. 破線は 10T の磁場を配向方向に平行に印加した時の吸収スペクトル. (b): 磁場による吸収変化.

変化は観測されなかった。従って、この吸収変化は、磁場によってナノチューブの電子構造が変化したこと起因している。

チューブに平行な磁場が印加された場合、磁束がチューブ断面を貫くことにより、アハラノフ・ボーム効果によって、チューブの電子構造が変化することが理論的に予測されている。図 6 は、チューブに磁束が入ることによって生じるアハラノフ・ボーム (AB) 効果を考慮した吸収スペクトルを計算したものである。磁場が無い場合 ($B=0\text{T}$: 実線) のスペクトルで見えていた吸収ピークが、破線のように磁場 ($B=10\text{T}$) によって高エネルギー側と低エネルギー側の 2 つに分裂している。この時、分裂エネルギーは、 $\pm 6\text{meV}$ であった。一方、実験で観測された吸収変化を吸収帯の分裂で解析した場合、図 5(b) の点線のような吸収変化を引き起こすためには、 $\pm 30\text{meV}$ 程度の分裂が必要であった。これは、AB 効果のみを考えた計算結果に比べると大きい変化である。ナノチューブでは、電子の周回方向の運動が量子化され、その量子数が角運動量子数になっている。この「軌道角運動量」によるゼーマン効果が磁気光学効果として現れている可能性がある。図 6 の点線は AB 効果に加えてゼーマン効果を考慮して計算したスペクトルである。(16,0) チューブでは、この遷移が持つ角運動量子数は $m=11$ であり、一般的な半導体中の電子が持つ軌道角運動量に比べると大きい。これが、AB 効果と共に実験に見られた大きな吸収変化の原因になっていると考えられる。

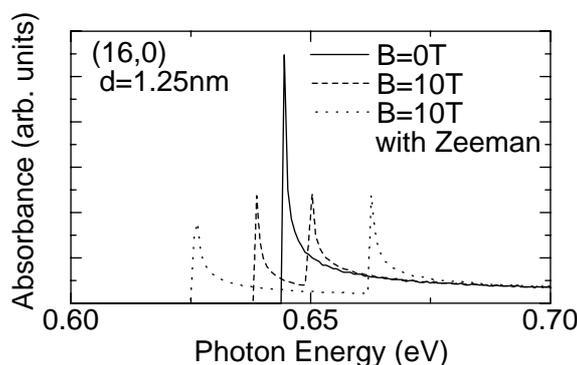


図 6: (16,0) の構造を持つ単層カーボンナノチューブ (直径 1.25nm) の吸収スペクトルの計算結果。実線は $B=0\text{T}$ 、破線は $B=10\text{T}$ で AB 効果を点線は AB 効果とゼーマン効果を考慮したもの。

(3) ミセル化した単層カーボンナノチューブの発光

通常の薄膜試料では発光は観測されない。しかし、界面活性剤によりミセル化した単層カーボンナノチューブでは、半導体チューブの第一遷移に対応した共鳴発光が観測される。図 7 は、ミセル化した単層カーボンナノチューブをポリマー (ポリビニルアルコール: PVA) 中に分散させたものの発光スペクトルである。幾つかの発光ピークが観測されるが、これらは、それぞれ単一の構造 (カイラリティー) を持ったチューブからの発光である。これらの発光帯は温度の低下とともに、高エネルギー側にシフトし、発光線幅は狭くなっていく。各温度で発光スペクトルの形状を解析したところ、どの温度でもガウス型関数の重ね合わせとしてスペクトル形状は良く再現された。このことは、同じ構造を持つチューブでも、個々には異なる遷移エネルギーを持っていて、それが、分布していることを示唆している。一方、発光ピークの温度依存性からは、キャリアとラジアルブリージングモードの振動モードとの相互作用の存在が明らかになった。また、時間分解発光測定を行ったところ、発光の時間減衰挙動は

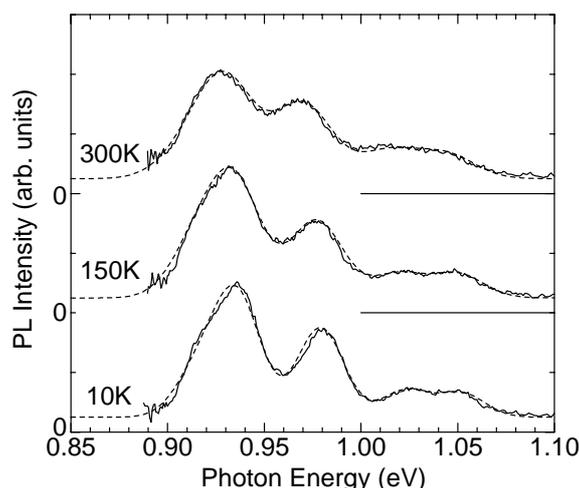


図 7: ミセル化した単層カーボンナノチューブの発光スペクトルの温度依存性。

色々な寿命を持った指数型緩和が重なり合っていることを仮定した「拡張指数型減衰関数」でよく再現されることがわかった。このことは、発光スペクトル形状がガウス型関数であることに対応して、同一の構造を持つチューブでも個々には異なる寿命を持っていることを示している。これらの原因として、チューブ中に構造欠陥が存在し、それが個々のチューブで異なった遷移エネルギーや寿命を与えていると解釈出来る。そのような欠陥としては、前述の SW 欠陥が考えられる。

5 自己評価:

研究開始時の目標は 1) 単層カーボンナノチューブの緩和ダイナミクスを明らかにすること, 2) 非線形光学応答を調べて光デバイス材料として評価すること, 3) 磁気光学効果を明らかにして赤外磁気光学材料としての可能性を探求すること, の 3 点であった。上述の成果のとおり, 研究期間で, 1) については, ほぼ達成出来たと考える。しかしながら, 2) については, 非線形応答の起源についての知見は得られたものの, その直径依存性や共鳴効果など, 達成出来ていない課題が残った。3) については, 磁気光学スペクトルの測定から, 単層カーボンナノチューブの磁場効果を見出すことはでき, その起源についてもある程度理解出来たものの, 直径依存性や, 磁場下での発光の振る舞いなど, 今後の課題も残った。一方, 当初目標としていなかったが, 単層カーボンナノチューブの発光についての研究から, 緩和ダイナミクスを補足する情報が得られたと考えている。今後, 残った問題点や課題について, 引き続き研究を行うつもりである。

6 研究総括の見解:

電気的特性, 機械的特性, 電子放射特性などの面でカーボンナノチューブは注目を集めているが, 光学特性, 特に非線形光学特性に注目してフェムト秒分光の手法を用いて系統的な研究を行っている。光学的性質の制御性を高めるためにカーボンナノチューブを基板上に延伸して塗布する方法を採用し, 配向性を高めた。時間分解スペクトルから金属特性, 半導体特性を持つ部分を明確に分離し, 後者において大きな 3 次非線形光学定数を持つことを確認している。さらに磁気光学特性についても知見を得ている。研究成果は 2 篇の原著論文 2 つの主要国際会議発表 2 件の特許出願に結実している。これらの成果は同物質の光学分野への応用に直接結びつくものとは言えないものの, カーボンナノチューブの光学評価として最もオーソドックスな方法でデータを蓄積しており, 炭素系ナノ構造に携わる研究者から高く評価されている。最近出版された総説集「カーボンナノチューブの基礎と応用」の光学特性の部分を分担執筆しているのはその表れとみなせる。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断します。

7 主な論文等:

(1) 論文

1) "Temperature dependence of time-resolved luminescence spectra for 1D excitons in single-walled carbon nanotubes in micelles", M. Ichida, I. Umezumi, H. Kataura, M. Kimura, S. Suzuki, Y. Achiba, and H. Ando, *J. Lumin.*, 112, 287-290, 2005.

2) "Magneto-optical properties of aligned single-walled carbon nanotubes", M. Ichida, H. Wakida, H. Kataura, Y. Achiba, and H. Ando, *Proc. of 27th International Conference on the Physics of Semiconductors (H5.012)*, in press.

3) "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes", M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 73, 3479-3483, 2004.

4) "Anisotropic optical properties of mechanically aligned single-walled carbon nanotubes in polymer", M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, *Appl. Phys. A*, 78, 1117-1120, 2004.

5) "Ultrafast relaxation dynamics of photoexcited carriers in single-walled carbon

nanotubes", M. Ichida, Y. Hamanaka, H. Kataura, Y. Achiba, and A. Nakamura, Proc. 26th Int. Conf. Phys. Semicond, IoP Conf. 171, M4_3, 2002.

(2) 特許出願

出願中 2件

(3) 招待講演

1) 応用物理学会領域内招待講演(2004 年秋)

2) 物理学会シンポジウム招待(2005 年春)

(4) 著作

1) 「カーボンナノチューブの基礎と応用」 斎藤理一郎・篠原久典共編, 第 7 章, 培風館, 2004

2) 「カーボンナノチューブ -進む材料開発技術と今後の用途展開」, 第 2 章, 情報機構, 2002

研究課題別評価

1 研究課題名：ナノプロセッシング技術による高性能ガス吸蔵体の創製

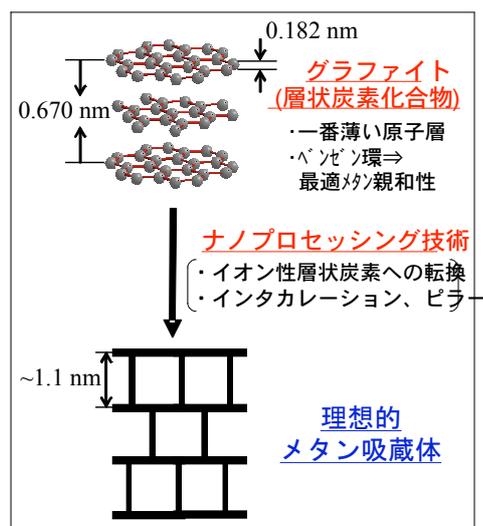
2 氏名：王 正明

3 研究の狙い：

種々のポアサイズ及び幾何構造を有する多孔質固体はガス吸蔵剤、吸着剤、触媒担体／触媒等として広く応用されている。これらの中の代表的なものとして、疎水性表面を持つ活性炭、活性炭素繊維等と、親水性に優れているゼオライト、シリカ等が周知されている。特に、ガス貯蔵剤としての多孔質固体は好適なポアの幾何構造及び表面特性が要求される。本研究は、地球上で膨大な蓄積量の一次エネルギー源で、二十一世紀のエネルギー利用及び環境問題に深く関わっているメタンガスの貯蔵をターゲットにしている。メタンガスは臨界温度が -82.5°C であり、室温より遥かに低く、室温において固体にも液体にもならず、流体という状態を取る。このようなガスは物理化学の分野では超臨界ガスと呼ばれている。超臨界ガスは水のような蒸気とは異なり、簡単に表面ないし多孔質固体に凝縮されて吸着・貯蔵されることができない。貯蔵量を高めるためには、理想的なポア構造と表面特性を与えて最適な固体—ガス相互作用をもたらすような吸蔵剤が要求されている。

メタン吸蔵体について様々な研究がなされてきた。例えば、モンテカルロシミュレーション等の理論計算の結果によると、ゼオライトなどの持つ円筒状のポアよりマイクログラファイトを壁とするスリット状ポアの方がメタン貯蔵に有利である。メタン分子がマイクロポア(ポアサイズが 2 nm 以下のポア、 $1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)内で両側の壁分子からファンデルワールス力を受けて著しく増強された吸引ポテンシャル(マイクロポア場という)により吸着が促進されるため、貯蔵体としてはマイクロポア的な多孔体であることが必須とされている。また、一枚のグラファイト層を壁とし、二分子層のメタンが充填できる大きさのポア構造がメタン貯蔵に最適とされている。一方、現存する吸着剤に対しても様々な研究がなされてきた。その中で、活性炭のメタン吸蔵量が一番大きいことが知られている。しかし、従来の活性炭やゼオライトのような吸着剤はハードでラフなプロセスで製造されており、メタンの理論最高充填率を満足するポア幾何構造形成の制御ができていない。実際の吸着剤はメタン吸蔵に殆ど寄与しないマクロポアやメソポア等の無駄なスペースを大量に含んでいることや結晶壁が厚いこと等の欠点があるので、活性炭やゼオライト等では吸蔵容量が制限される。

このように、壁の極めて薄いナノ構造体が空間的にガス吸着・貯蔵に有利にもかかわらず、その合成技術に関して系統的に研究されていない。本研究は、スキーム1の研究構想で示されるように、グラファイトのような壁の薄い炭素系層状化合物を前駆体として用い、インターカレーションやソフト化学的テンプレート法などのナノプロセッシング技術を駆使して、エネルギー資源の面において有用なメタン等の燃料ガスを配列吸着するのに好適な規



スキーム 1 研究構想

則的構造を有する吸蔵体を合成することを目標とする。このような吸蔵体は、空間をガス吸蔵に最大限生かすことができるため、海底メタンハイドレートの資源化において、メタンなどを輸送船で経済的に貯蔵・輸送することが可能となり、また、メタン、水素などを燃料とする自動車等に応用が期待され、これからのエネルギー問題の解決に貢献できる。

4 研究成果：

(1) インタカレーション・ピラー化手法によるグラファイトの多孔質化

粘土・層状金属酸化物を多孔質化させるためにインタカレーション・ピラー化の手法が一般的に用いられているが、中性壁を持つグラファイトにはこのような手法を単純には応用できなかった。従来、グラファイトの層間に金属、ハロゲン族ガス等の蒸気がある条件下でインタカレーションをしてステージ構造を持つ黒鉛層間化合物を生成することが知られているが、これらの構造物質は層間にインタカレート種を密に詰め込んだサンドイッチ構造を取っているため、ガス貯蔵できるような多孔質ではない。そこで、本研究ではグラファイトを液相酸化により粘土と同様な膨潤性を持つイオン性炭素層状化合物（グラファイト酸化物、GO と表す）へ転換させ、これにソフト化学的な手法を適用して炭素層間にシリカ架橋体を挿入させた後、更に炭化等の手法により層を再びグラフェン状に戻すという独自な方法を考案した。図 1 に示すように、グラファイト酸化物に「分散・層間予備拡張-加水分解法」を適用することにより、シリカネットワーク構造を架橋体とするグラファ

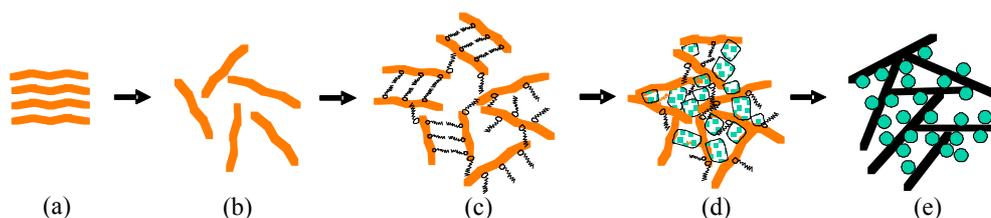


図 1 NPGCの作成手順

(a) GO、(b) アルカリ中に分散したGO、(c) 界面活性剤で層間拡張されたGO、
(d) GO層間に有機シリカ源の加水分解、(e) 550°Cでの炭化物

イト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite, NPGC と名付ける)を創製することに成功した。即ち、この複合体は、以下に示すコロイド・界面化学/ソフト化学的な手法と炭素化プロセス等を複合した手順で合成した：①グラファイト酸化物を弱アルカリ性溶液中に分散して単層に剥離したグラファイト酸化物ナノシートの安定コロイド系を作成した。②次に、長鎖界面活性剤を加え、界面活性剤のインタカレーションにより層間を予備拡張したグラファイト酸化物を固相状態で得た。③予備拡張した層間にテトラエトキシシラン (TEOS)を導入し、加水分解させ、シリカのネットワーク構造を作った。④さらに、不活性雰囲気下で加熱処理し炭素の層構造を保持しながら多孔化した。図 2 の高分解能透過型電子顕微鏡像で見られるように、550°Cで炭化処理して得た多孔性複合体には一枚あるいは数枚の層の間に小さな粒子が形成され、ネットワーク構造の形成が確認される。ラマン分光法(図 3)、X線光電子分光法(図 4)及び固体核磁気共鳴法(図 5)により、これらの層及び粒子が、それぞれ乱れ構造を持つ微小グラフェン構造体およびシリカ(SiO₂)粒子であることを確かめた。図 6 に示した 77 K における窒素吸着等温線を解析して得た複合多孔体の比表面積は 1100 m²/g であった。また、図 6 に示すようにメソポア (ポア半径 : 2 nm) を持つ

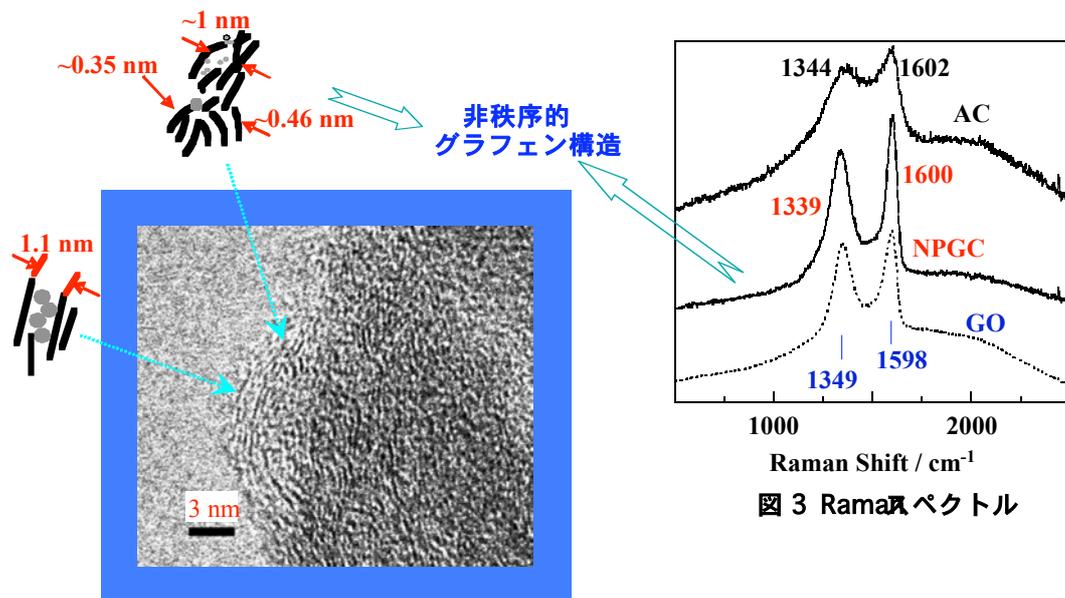


図 2 NPGCのTEM像

図 3 Ramanスペクトル

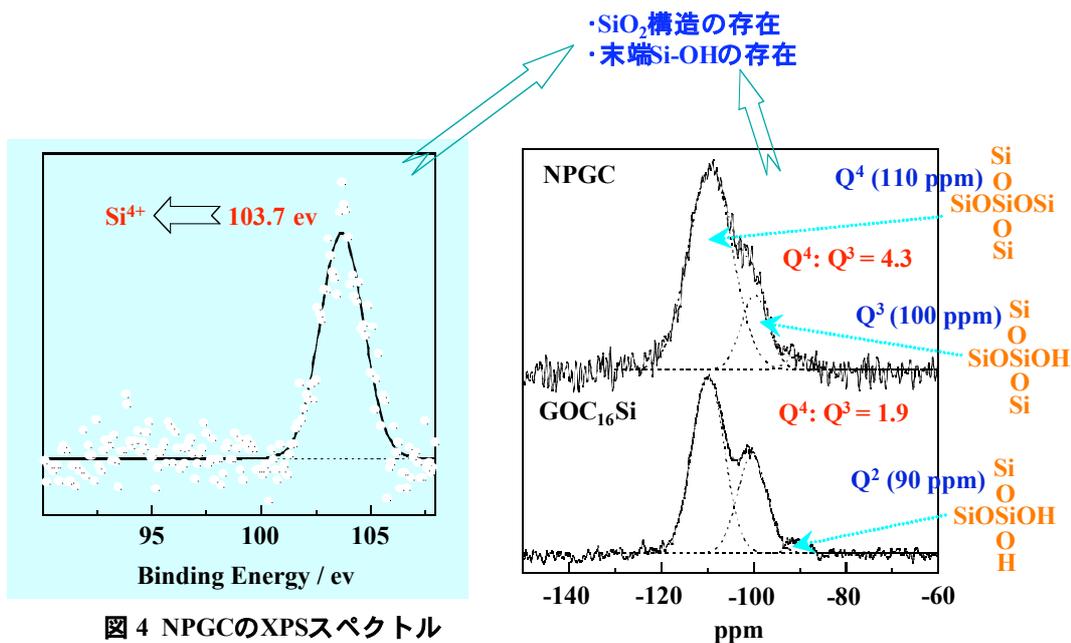


図 4 NPGCのXPSスペクトル

図 5 ²⁹Si MAS/NMR スペクトル

一方で、平均ポアサイズが 1.1 nm であり、よりブロードな細孔径分布のマイクロポアも同時に含有している。更に、この多孔性複合体の水に対する親和性は親水的なシリカゲルと疎水的な活性炭の中間にあり、特殊吸着剤や触媒として利用が期待される。

(2) グラファイト様複合体の合成条件の探索

上述の多孔性複合体はメタン貯蔵にフィットするようなポアサイズを持つマイクロポアを含有する一方、大部分のポアがメソポア性質であるため、ゼオライト類と類似なメタン吸着量しかを示さなかった。メタン吸着性能のさらなる向上を図るため、規則層状構造からなるポア構造を創出する必要があった。そこで理想構造を持つ吸蔵体を創出するための知見を得るために、グラファイト様複合体の合成条件としてグラファイト酸化物の分散条件、層間予備拡張に用いた界面活性剤の種類と濃度、加水分解の条件などを詳細に検討し、この方法による多孔化メカニズムを解明した。

まず、グラファイト酸化物への異なる鎖長のアルキルトリメチルアンモニウム(C₈-C₁₈)イオンのインタカレーション特性を検討した。図7に層間拡張したグラファイト酸化物のX線回折パターンを示す。層間距離が界面活性剤の鎖長に比例して増加する一方、分子間疎水性相互作用がより小さい、短い鎖長を持つ界面活性剤は層間に取り込まれる量が大変少ない。これはグラファイト酸化物の高い層表面電荷密度を反映したもので、通常の粘土(層状シリケートなど)と異なる性質であった。更に、異なる鎖長の界面活性剤で合成した複合体の多孔性は図8に示した窒素吸着等温線からわかるように、界面活性剤の鎖長と単純に比例せず、最適鎖長が存在することが分かった。これは、複合体の多孔性がグラファイト酸化物の拡張された層間距離の大きさに関係する一方、拡張された層間の疎水性となんらかの関係を持つことを示唆した。後者の関係は、図9に示すような、複合体の比表面積とグラファイト酸化物の層間に含有する界面活性剤の量の関係からもわかる。また、層間の乾燥状態と多孔性の関係を合わせて検討すると、複合体の比表面積が層間に取り込まれるSiO₂の量と比例することが分かった(図9)。従って、適当な長さの鎖長と濃度を持つ界面活性剤を用いることで、層間距離を拡張できる一方で、層間を完全に疎水化させず、TEOS加水分解に必要な親水性空間もある程度残しておくことが比表面積の高い複合体を生成するのに必要であることを示唆した。一方、層間予備拡張に用いる前段階のグラファイト酸化物の分散条件(図1(b))、その後段階のTEOS加水分解条件(図1(d))を検討した結果、それぞれ最適な条件が存在することが分かった。以上を総合して、図10に示すようなコロイド界面化学的な要素が複合体の多孔性を決定することが説明できる。

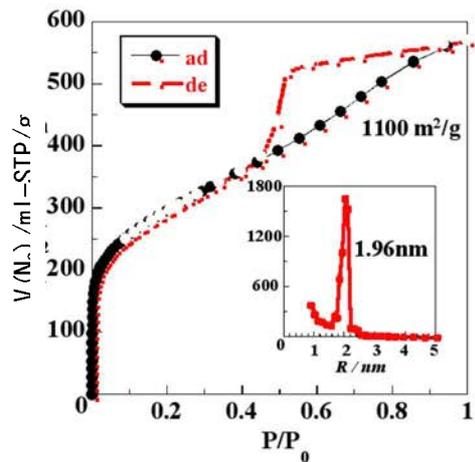


図6 NPGCの77Kにおける窒素吸着等温線及びポアサイズ分布

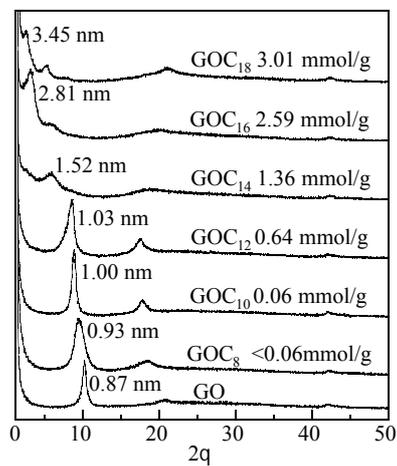


図7 GOとGOC₈₋₁₈のXRDパターン

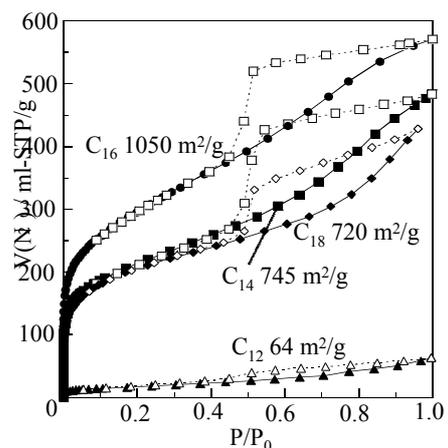


図8 77Kにおける窒素吸着等温線

TEOS の使用量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が増大するに従って、層間距離が次第に増加し、22 以上になると回折ピークがブロードになった。これは過剰量の TEOS 液体中において TEOS 分子が層間に取り込むと同時にグラファイト酸化物の層が容易に剥離してしまったことを示唆している。メカノケミカル法で TEOS を挿入したサンプルを長時間空气中に放置しても、一部の TEOS が層間から蒸発することによる重量減少があるものの、層状規則構造は保持されていることが確認されている。図 13 に示す拡散反射赤外分光法の測定結果から、層間に固定化される TEOS の部分が加水分解してシリカネットワーク構造を成していることが分かった。また、TEOS の仕込み量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が小さい時に形成されたシリカネットワーク構造が限定的な場所にあり、周囲にカーボンに囲まれ、カーボンの層と十分な複合構造を取っているのに対し、TEOS の仕込み量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が大きいときにはシリカネットワーク構造がより発達していることが分かった。図 14 に示した通り、この方法により得られた複合体の中に一定重量割合(最大約 55%)のシリカを取組むことができ、高い比表面積を持つものを作ることができた。

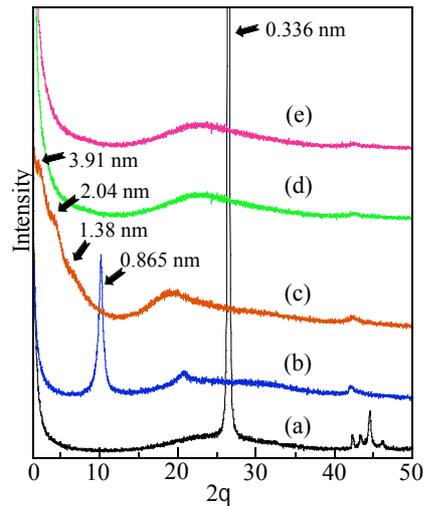


図 12 (a)graphite、(b)GO、(c)GOC₁₆、(d)GOC₁₆S、(e)複合体の XRD パターン

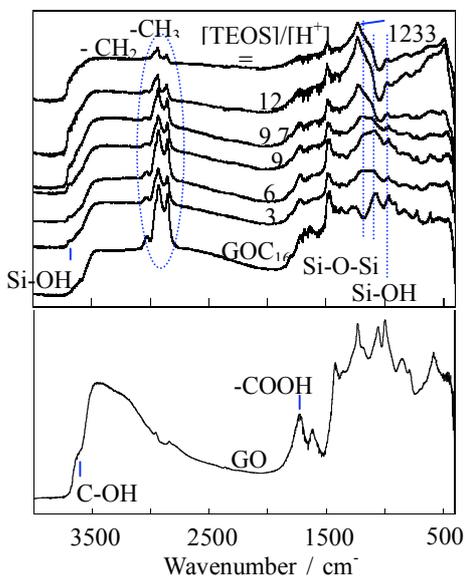


図 13 拡散反射赤外吸収スペクトル

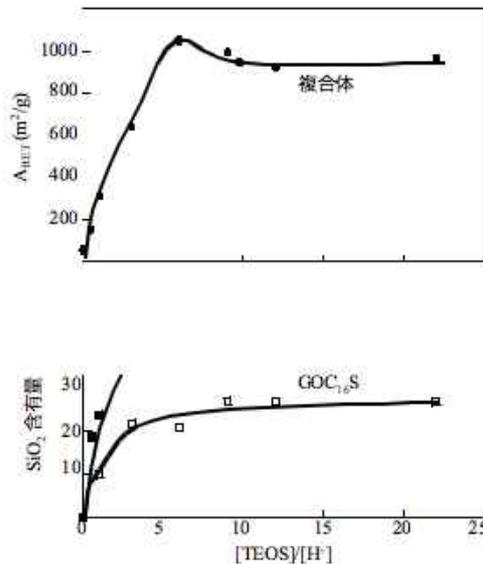


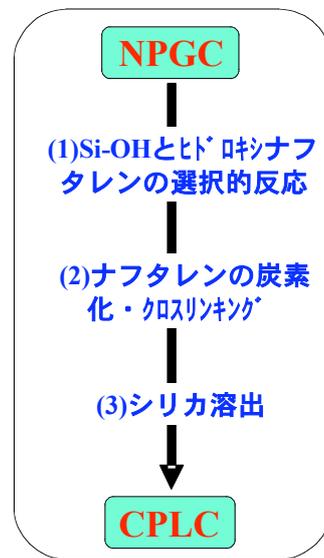
図 14 TEOS 仕込み量と SiO₂ 含有量、比表面積の関係

試み b)では、アルキルトリメチルアンモニウム塩以外の層間予備拡張剤として、酸塩基反応が可能な長鎖アミン類、水素結合で相互作用する長鎖アルコール類を用いた。これらの

拡張剤は大変にグラファイト酸化物の層間にインタカレーションして、規則層状構造を形成するが、有機溶媒を用いて挿入反応を行うために、アルキルトリメチルアンモニウム塩を用いる場合に比べ、層空間がより疎水性になり、最終生成物の複合体はそれほど高い多孔性を示さなかった。このような問題を解決するため、現在、水相からジアミン類をインタカレーションすることやグラファイト酸化物の層と化学結合できるような拡張剤を用いる試みを進行している。

(4)炭素ピラーを持つ新規ナノポーラス層状炭素化合物の開発

メタンなどの有機燃料ガスに対する貯蔵能力を向上するため、上述のようなポア構造の制御を行うだけでなく、表面特性の制御も必要になる。本研究は NPGC を鋳型に、層間有機ポリマー修飾-炭化-シリカ溶出の手順により、炭素の層状ポア構造を保ちながらメタン貯蔵に不利な親水性のシリカ成分を取り除く方法論を確立した。ここで、炭素の層状ポア構造を保つため、厚みの薄い添加炭素を架橋体として NPGC のシリカ粒子の周りに形成させる方法を採用した。合成手順はスキーム 2 に示す。NPGC は炭素層間にシリカのネットワークが架橋体を形成している構造を取るため、架橋体粒子の末端シラノール基と選択的エステル化反応によってヒドロキシナフタレンを架橋体表面に付着させ、未反応のヒドロキシナフタレンを溶媒洗浄し、高温においてヒドロキシナフタレン間で縮合反応を起こし、架橋体粒子の表面だけを覆う極めて薄い炭素層の膜を作る。次いで、シリカを強酸或いはアルカリで溶出して、層の極めて薄い炭素の構造体をピラーとする新規ナノポーラス層状炭素(Carbon-Pillared Layered Carbon, CPLC と表す)を合成する。図 15 に鋳型の NPGC 及びそこから得られたCPLCの走査型電子顕微鏡像を示す。



スキーム 2 CPLC の合成手順

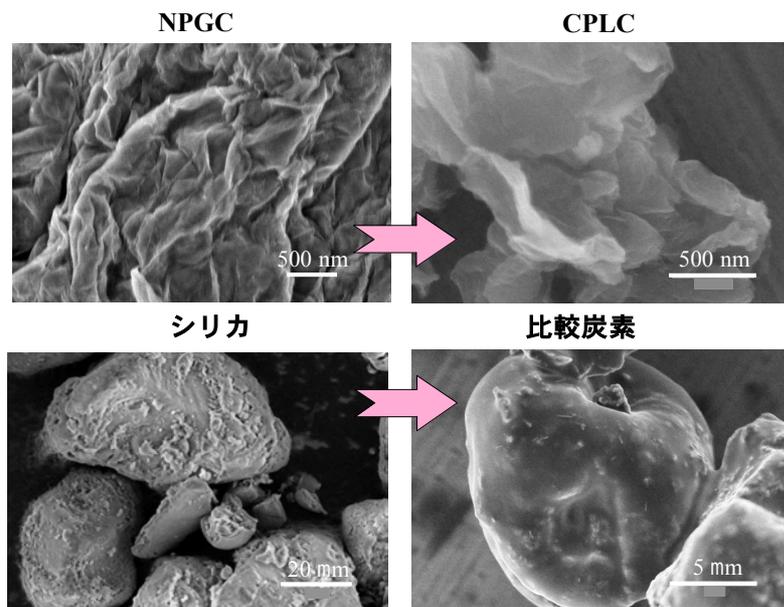


図 15 FE-SEM 像

一方、比較のために市販の多孔質シリカゲルのみを鋳型とし、同様な手順で得られた炭素(比較炭素)の走査電顕像も図 15 に示す。比較炭素が鋳型のシリカゲルの粒子形状をインプリントしているのに対し、CPLC は鋳型の NPGC と同様な板状形状をしている。炭素の層状構造が基本的な構造単位を成しているためにこのようなモフォロジーをもたらしたと考えることができる。図 16 に CPLC、NPGC、比較炭素とポリマー処理なし炭素(ヒドロキシナフタレン処理なしでシリカを溶解して得た炭素)の低温窒素吸着等温線を比較している。CPLC の窒素吸着量が鋳型 NPGC よりも高く、比較炭素のそれは CPLC の半分にすぎない。一方、ポリマー処理なし炭素は殆ど非孔質である。従って、添加炭素が架橋体の役割を果たし、NPGC の多孔性をもたらしたものと結論できる。

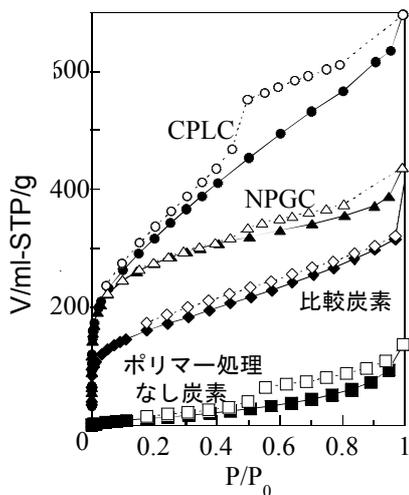


図 16 77K における窒素吸着等温線

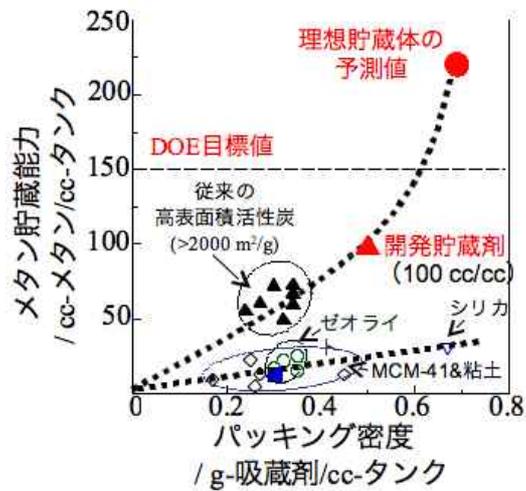


図 17 メタン貯蔵能力の比

また、CPLC は最高で $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超える比表面積を有しており、メソポーラス性質を持っているが、他の無駄なポアスペースがないため、通常の粉末多孔質炭素と比べてパッキング密度が大きい。実用的な観点からこの多孔体のメタン貯蔵量を、外表面を除いた理想系で評価すると、 $100\text{cc}/\text{cc}$ 前後となり、図 17 に示した通り、粉末状態で比較する場合市販の高比表面積活性炭($>2000\text{m}^2/\text{g}$)、ゼオライト、粘土などより優れていることが分かった。

5 自己評価：

本研究は理論計算で決められた理想的なガス吸蔵体を目指して、ナノプロセッシング技術を駆使して一枚の原子層を持つグラファイトを前駆体にグラファイト様多孔質複合体を創製するための方法論を始めて確立し、合成条件から成孔化メカニズムを解明し、規則層状構造を作り出すための方針と見込みを得ることができた。また、有機燃料ガスとの表面親和性を向上するため、親水性成分の代わりに薄い層の炭素架橋体を添加することによる層状炭素化合物の多孔化にも成功した。現在得られた炭素ピラーを持つ多孔質層状炭素化合物のメタン貯蔵能力は合理的なレベルに達しており、市販の粉末状高表面積活性炭($>2000\text{m}^2/\text{g}$)、ゼオライト、粘土等よりも優れている。

このように本研究によって、独自の手法による実用的燃料ガス吸蔵体を創出するための設計法を確立し、それを実証することができた。本研究の成果は多数の特許出願を果たしており、将来に於ける実用化の土台を構築できた。また、国際一級誌に学術論文として多数掲載され、招待講演及び受賞を受けられるなど学会からも高く評価されている。

6 研究総括の見解：

世界のエネルギー問題を解決する選択肢の一つにメタンガス等の高密度吸蔵法の開発がある。本研究はカーボンのナノメートルスケールでの多孔質構造の作成法を開発することを目標に、グラファイトを出発物質としてグラファイト酸化物を作り、さらにシリカネットワークを架橋対とするグラファイト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite = NPGC)を作った。さらに層間有機ポリマー修飾、炭化、シリカ溶出の手順を踏むことによってメタン吸蔵に不利なシリカ成分を取り除く方法を確立した。この結果層の極めて薄い炭素の構造体をピラーとするナノポーラス層状炭素 (Carbon-Pillared Layered Carbon=CPLC) が生成された。基礎測定をもとにメタン吸蔵能力を推定すると活性炭やゼオライトを上回る性能に達していた。開発したプロセスは当初に予想していた方法とは異なり、また、多孔質構造の規則性はまだ完全なものとはいえないが、プロセスを変更する毎に各種の微視的な評価を行って上記の作成法へと絞り込んだ一貫性の高い研究であり、性能値のみならず途中で得られた知見も貴重である。研究成果は 5 件の原著論文、6 件の特許にまとめられ、招待講演、学術奨励賞の対象となっている。全体として期待を上回る成果と判断します。

7 主な論文等：

(1) 論文

- ①A Novel Nanoporous Graphitic Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, M. Xue, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Commun.*, 1696-1697 (2002).
- ②Intercalation of Organic Ammonium Ions into Layered Graphite Oxide, Z. Liu, Z. -M. Wang, K. Ooi, *Langmuir*, 18, 4926-4932 (2002)
- ③Surfactant-Mediated Synthesis of a Novel Nanoporous Carbon-Silica Composite, Z. -M. Wang, K. Hoshinoo, K. Shishibori, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, 15, 2926-2935 (2003).
- ④ Synthesis and Adsorption Characteristics of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, Y-H. Chu, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Adsorption*, in press.
- ⑤Synthesis of Nanoporous Graphite-Derived Carbon-Silica Composites by a Mechanochemical Intercalation Approach, Y-H. Chu, Z. -M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Langmuir*, 21, 2545-2551(2005).

(2)特許

出願件数 5 件

①発明者：王正明,星野尾恭美子, 大井健太

発明の名称：新規メソポーラス炭素構造体の製造法

出願人：独立行政法人 科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2004-210583(平成 16 年 7 月 29 日)

出願番号（出願日）：特願 2002-381293(平成 14 年 12 月 27 日)

②発明者：王正明, 松尾 吉晃, 大井健太

発明の名称：グラファイト酸化物の層間拡張方法、及びそれを用いる含炭素多孔体複合材料の合成

出願人：独立行政法人 科学技術振興機構、独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2004-217450（平成 16 年 8 月 5 日）

出願番号（出願日）：特願 2003-4964（平成 15 年 1 月 10 日）

③発明者：王正明, 星野尾恭美子, 山岸美貴

発明の名称：新規な炭素系の炭化水素の吸蔵体及びその製造法

出願人：独立行政法人産業技術総合研究所

公開番号（公開日）：特開 2005-47737（平成 17 年 2 月 24 日）

出願番号（出願日）：特願 2003-205003（平成 15 年 7 月 31 日）

他に出願中 2 件

(3)学会発表

国際学会 7 件、国内学会 11 件、招待講演（国内）1 件

(4)受賞

(財)エレキテル尾崎財団源内賞奨励賞、王 正明、2003

研究課題別評価

1 研究課題名：半導体ナノ構造体中に現れる新スピン物性の制御と応用

2 研究者氏名：古賀貴亮

3 研究の狙い：

電子は、電荷の自由度と共にスピンの自由度をもっています。これまでのエレクトロニクスでは、半導体中で電子の電荷自由度のみを利用して様々なデバイスを実現してきました。本研究では、これまでのエレクトロニクスでは利用されてこなかったスピンの自由度を利用した新しいデバイスを開発することを最終目標としました。私が本研究で特に注目したのが、半導体中の伝導電子スピンのゲートによる制御です。半導体中の電子スピン操作の方法としては、多くの研究では、希薄磁性半導体等の利用など、材料の磁氣的性質を用いるアプローチが行われていますが、本研究では、材料の磁氣的性質を利用せず、(ゲート電圧により制御可能な)電場により、非磁性半導体中の電子スピンを制御するというのが独創的な点です。このように、電子スピンを、磁場ではなく電場により制御できることは以前より提案されていましたが、本研究での理論、実験的研究を通して、そのような現象をより一層明確にし、定量的理解を深めることを目指しました。

電場によるスピン操作の具体的な方法は、Rashba 効果という現象を利用します。Rashba 効果というのは、半導体量子井戸のポテンシャル形状を非対称にすることによって、量子井戸中の2次元電子系にスピン軌道相互作用が働き、その結果、電子のエネルギー分散関係がスピン分離を起こす現象です。この現象以外に、電子エネルギーのスピン分離を起こさせる機構として系の結晶反転非対称性に起因する Dresselhaus のスピン軌道相互作用があるのですが、ここでは、その説明は省略します。Rashba 効果の結果、例えば、図1 (a) に示すような非対称なポテンシャル形状をもった量子井戸に閉じ込められた2次元電子ガスのエネルギー分散関係は、図2 (b) に示すようなスピン分離を起こします。有効質量近似を用いると、電子のエネルギー分散関係は、

$$E = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \pm ak_{\parallel} \quad (1)$$

のように与えられます。ここで、 k_{\parallel} は量子井戸面内での電子の波数、 a は Rashba スピン軌道相互作用係数で、+、-の符号は、それぞれ、スピン上向き、スピン下向きの電子の分散関係を表します。実際の量子井戸中の電子のスピンは、量子井戸の面に平行、且つ、電子の波数ベクトル k に垂直な方向を向いています。また、Rashba のスピン分離エネルギー D_R [図2 (b) 参照] は、 $2ak_{\parallel}$ で与えられ、通常、フェルミ面上で定義されます。本研究で用いたサンプルの中で、ポテンシャルの形状が非対称な $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 量子井戸での、フェルミ・エネルギー E_F 、 a 、 D_R の典型的な値は、それぞれ、数十から百 meV、 $1-5 \times 10^{-12}\text{eVm}$ 、数 meV 程度です。一方、図1 (b) に示すような対称なポテンシャル形状を持つ量子井戸の場合、理想的には a の値を零にすることができ、

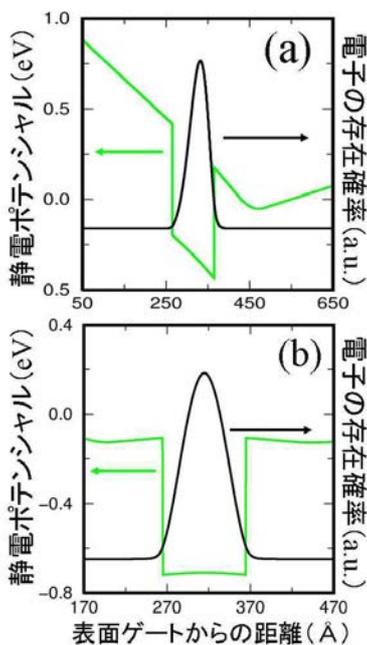


図1：量子井戸のポテンシャル形状
(a) 非対称な量子井戸
(b) 対称な量子井戸

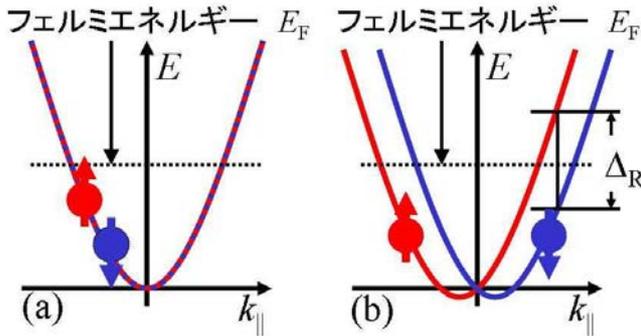


図2：2次元量子井戸での電子のエネルギー分散関係。(a) スピン縮退している場合。(b) Rashba 効果により、スピン縮退が解けた場合。

その場合、図2(a)に示すように電子のエネルギー分散関係はスピン縮退します。実際の半導体量子井戸のサンプルにおいては、サンプルの表面に蒸着した金属ゲート電極と量子井戸の間にかかる電圧(ゲート電圧)により、量子井戸ポテンシャルの形状、ひいてはaの値が制御できると考えられます。これまで、a値を求める実験的手法として、シュブニコフ・ド・ハース(SdH)振動のうねりの解析が主に用いられて

てきましたが、この方法では(1)正確に零磁場でのスピン分離の値が求められない、(2)解析方法にあいまいさが残る、(3)うねりの観察のされ方にかかなりの任意性が存在する、等の理由によって、研究者の間では、この方法が零磁場スピン分離を測定する最良の方法であるとのコンセンサスは得られておらず、Rashba 効果の定量的理解はあまり進んでいません。本研究では、後に述べるように、低温、低磁場での磁気抵抗測定に観察される電子の反弱局在現象の解析を通し、a値を見積もります。また、その結果が、後で提案される正方形ループ配列でのスピン干渉実験の結果と矛盾がないことを確かめます。

本研究でのねらいを大きく2つに分けると、1. Rashba 効果の定量的理解、と 2. Rashba 効果を使ったスピン・デバイスの開発です。1の定量的理解に関しては、k·p 摂動法に基づいた理論結果であるa値に関する次式を検証します。

$$a = \left\langle Y \left| \frac{\hbar^2 E_p}{6m_0} \left[\frac{1}{E_F - E_{G_7}(z)} - \frac{1}{E_F - E_{G_8}(z)} \right] \right| Y \right\rangle \quad (2)$$

ここで、Yは量子井戸に垂直方向の電子の波動関数、 E_p はk(p インターラクション・パラメータ)、 E_{G_8} 、 E_{G_7} は、それぞれ、ブリルアン・ゾーン内G点での、価電子帯、スピン分離帯のエネルギーです。また、Yに関しては、簡単のため、1電子、1バンドモデルのポアソン・シュレディンガー両方程式の自己無撞着解を採用しました。Rashba 効果の定量的理解の第一歩は、この式の与えるa値と実験によるa値を様々な量子井戸構造において比較し、(2)式の

妥当性、適用限界についての知見を得ることです。また、上述2のデバイス開発のためにも1の定量的理解がある程度必要な一方、Rashba 効果の完全な定量的理解を待たずに、デバイス開発を(先回りして)進めることによって Rashba 効果の定量

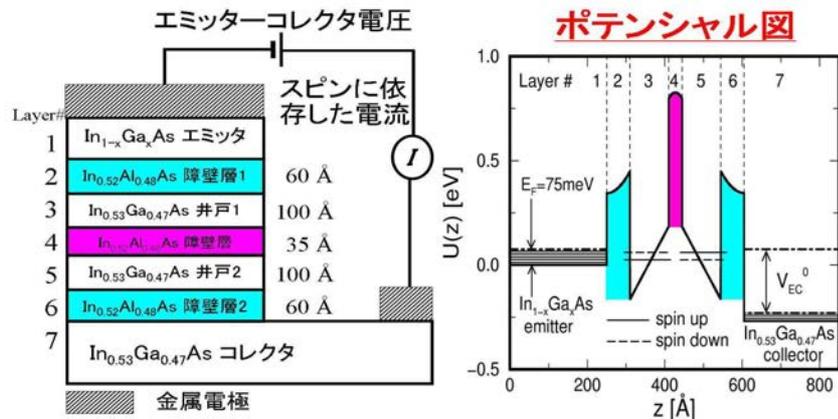


図3：3重障壁非磁性共鳴トンネル・スピン・フィルターの構造図(左)とポテンシャル図(右)。図の水色の層はn型に、桃色の層はp型にドーピングしてある。ドーピング濃度はそれぞれ、 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ と $1.37 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。

的理解が進むという副効果もあります。

具体的な研究の遂行に当たっては、次のような3つの研究サブ・テーマを設定しました：①100%スピン偏極非磁性スピン・フィルターの提案と実験的検証、②スピン制御用ヘテロ構造設計手法の確立、③量子人工ナノ構造中でのスピン輸送現象、スピン干渉現象、歳差運動の研究。以下に、それぞれの研究サブ・テーマでの研究のねらいを要約します。

①100%スピン偏極非磁性スピン・フィルターの提案と実験的検証

本研究で提案した「100%スピン偏極非磁性スピン・フィルター」の概略図を図3に示します。この提案では、Rashba 効果の大きい材料系で、適切にバンド・エンジニアリングを施した3重障壁共鳴トンネル・ダイオード (RTD) を作製することにより、フィルター効率ほぼ100%の非磁性半導体スピン・フィルターが実現可能であることが示されました (図4参照)

[T. Koga et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 126601 (2002)]. 本研究では、この提案の実験的検証を目指しましたが、提案したポテンシャル形状 (図3に示した“山”型のもの) を実現するには、RTD の障壁層への高濃度のドーピングが必要など、技術的な困難が伴い、実験的検証には課題を残しました。その一方で、本スピン・フィルターを改良して、ある特定の方向にスピン偏極した電子のみを取り出せるようにしたデバイスや、組成変調を利用してスピン・フィルターを実現する方法を発明し、特許審査請求中です [特開 2004-165426、特開 2004-165438]。

②スピン制御用ヘテロ構造設計手法の確立

本サブ・テーマでは、様々なスピン制御用ヘテロ構造の設計、作製を通して、(2) 式の妥当性、適用範囲についての知見を得ることをねらいとしました。具体的には(001)InP 基板に格子整合した $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ ヘテロ構造系を取り上げ、次の3セットの実験を行いました。なお、実験に使用したサンプルは

全て有機金属化学蒸着法 (MOCVD 法) により成長しました。

(1) 量子井戸層の上下にキャリア供給層を設け (図7参照)、それぞれでの不純物濃度を調節することにより量子井戸のポテンシャル形状を制御し、その結果、a値がどう変化するか調べた。(サンプルセット1)

(2) 上述の量子井戸近傍のキャリア供給層での不純物濃度は固定し、基板/バッファ層境界に存在する不純物量を調整することにより、量子井戸近傍のドーピング・プロファイルによらずに、量子井戸中のポテンシャル形状を制御し、その結果、a値がどう変化するか調べた。(サンプルセット2)

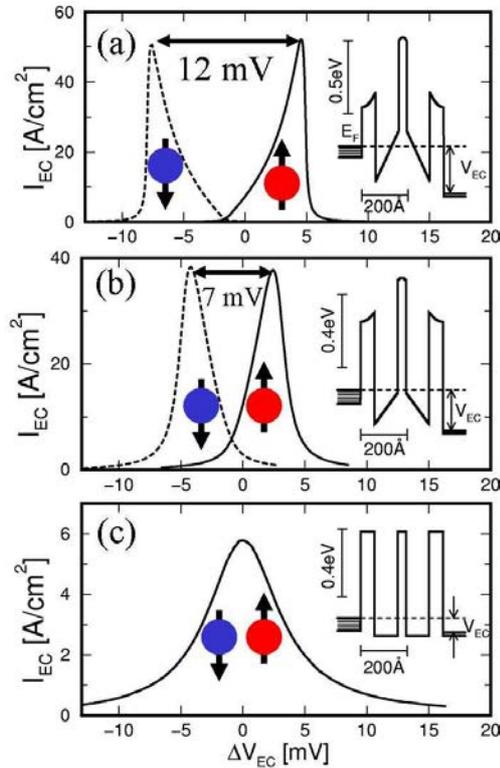


図4：3重障壁非磁性共鳴トンネル・スピン・フィルターの I - V 特性。(a)、(b)、(c) はそれぞれ、インセットに示すようなポテンシャル形状を仮定した場合の I - V 特性の計算結果。(c) のような平坦なポテンシャル形状では、Rashba 効果がなくなり、 I - V 特性にスピン分離が起きない。

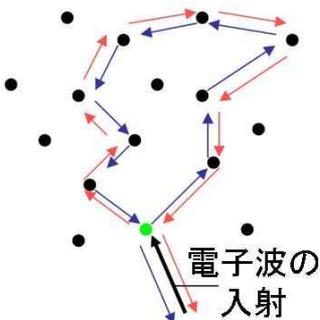


図5：ランダムな不純物による電子波局在の様子。

(3) $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 量子井戸の障壁層の片側に薄い InP 層を導入し、 $\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ 界面にみられる特異な価電子帯構造が a 値にどのような影響を与えるかを調べた。(サンプルセット3)

本サブ・テーマでは、一貫して、 a 値を実験的に見積もる手法として、電子の反弱局在現象の測定、解析を用いました。電子の反弱局在現象は、2つの連続した任意のスピンの回転操作が非可換な性質を持っていることが原因で、電子の弱局在効果が抑えられるという現象です。まず、電子の弱局在効果とは、図5に示すように、導体(ここでは半導体量子井戸)中に存在するランダムな不純物イオンの間で電子波が散乱を繰り返し、閉じたパス(経路)を形成し、そこに電子が局在するという現象です。この電子局在の機構は、次の2段階で説明できます。(1) 例えば、図5に青色矢印で示したような電子波の閉じたパスが、たまたま形成されたとします。その場合、今、問題としている電子系では、ハミルトニアンが時間反転対称性をもっているため、青色のパスと時間反転対称の関係にある赤色のパスが、青色のパスが存在する確率と全く同じ確率で存在します。

(2) 電子は波としての性質を持っているので、青色のパスを通った電子波と赤色のパスを通った電子波は両者の終点(図5での緑色の点)で量子干渉を起こしますが、その際、それぞれのパスで電子スピンの回転が伴わなければ、両電子波(波動関数)は必ず強め合う干渉を起こします。これによって、後方散乱確率が増大し、電子の弱局在が起きます。ところで、この電子の弱局在は、量子井戸に垂直な磁場を印加することにより部分的に壊れます。その理由は、印加磁場を発生させるベクトル・ポテンシャルに起因した位相が電子波動関数に付け加わるのですが、青色のパスと赤色のパスの間で、その符号が逆になるからです。これらの結果、注目する量子井戸が弱局在の領域にあるときは、図6に黒線で示すように、低温(典型的には 0.3K 以下)での磁気抵抗が磁場 $B=0$ で極大を取ることが知られています。これに対して、電子の反弱局在効果が始まるのは、上で考慮したパスを電子波が通る際にスピンの回転(或いは反転)が伴う場合です。このスピンの回転(反転)を起こす機構は、スピン軌道相互作用が一般的です。反弱局在効果は、実験的には、図6に赤線で示すように低温での磁気抵抗が $B=0$ で極小をとることに現れます。

本研究では、量子井戸の低温での磁気抵抗に見られる電子の反弱局在効果を、Rashba効果によるスピン分離を仮定したモデル [S. V. Iordanskii *et al.*, JETP Lett. **60**, 206 (1994)] を使って解析することにより a 値を見積りました。

③量子人工ナノ構造中でのスピン輸送現象、スピン干渉現象、歳差運動の研究

本サブ・テーマでは、Rashba効果の存在する半導体量子井戸中でスピンの歳差運動が起こり、その結果、電子波のスピン干渉が起きることを、人工ナノ構造を使って実験的に検証することを目的としました。また、得られたスピン干渉の結果が、上記反弱局在解析で求めた a 値と矛盾しないことを確かめました。実際には、次節で述べる通り、電子波のスピン干渉効果を確認するための正方形型スピン干渉計の理論提案を行った後、それに基づいた原理検証実験を行いました。

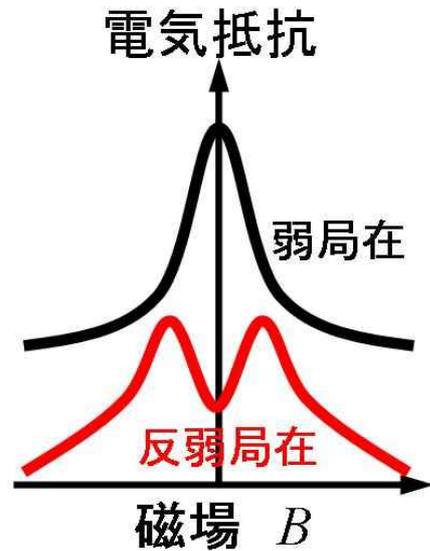


図6：低温での磁気抵抗に表れる、

4 研究成果 :

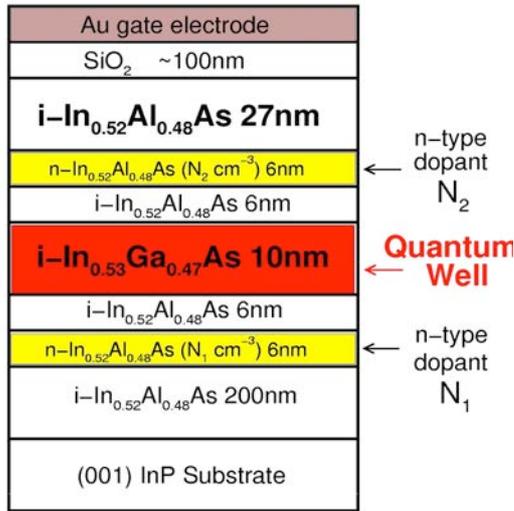


図7：サンプルセット1の量子井戸構造。
(001)InP 基板のすぐ上の層が $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ バッファ層である。

表1：サンプルセット1におけるドーパント濃度

ウェハ名	$N_1 [\text{cm}^{-3}]$	$N_2 [\text{cm}^{-3}]$
Sample1	4×10^{18}	0
Sample2	3×10^{18}	1×10^{18}
Sample3	2×10^{18}	2×10^{18}
Sample4	1×10^{18}	3×10^{18}

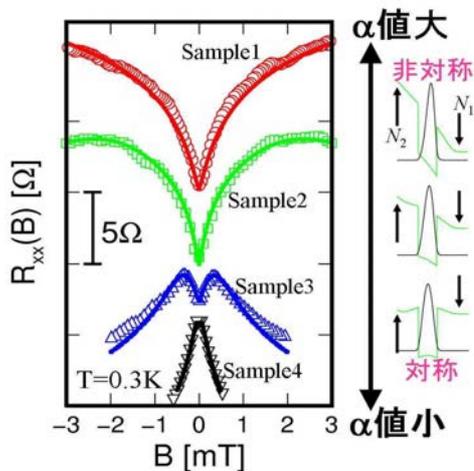


図8：サンプルセット1で観察された、弱局在→反弱局在転移。各エピ・ウェハで、素子のキャリア濃度 $7.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度、電気抵抗 1.2-1.6kΩ程度になるようにゲート電圧を調節して測定。

①100%スピン偏極非磁性スピン・フィルターの提案と実験的検証

本サブ・テーマでの研究成果は、前述の3重障壁共鳴トンネル・スピン・フィルターを改良して、ある特定の方向にスピン偏極した電子のみを取り出せるようにしたデバイス（完全偏極スピン・フィルター）や、組成変調を利用してスピン・フィルターを実現する方法を発明し、特許審査請求中です [特開 2004-165426、特開 2004-165438]。前述の非磁性半導体スピン・フィルターでは、フィルター後の電子のスピンは、電子の進む方向（波数ベクトルの方向）に垂直、且つ、ヘテロ界面に平行な方向に偏極していますが、フィルター後の電子には様々な方向の波数ベクトルを持ったものが含まれているので、それらの電子は、ある特定の軸に対しては、ネットではスピン偏極していません。そこで、「完全偏極スピン・フィルター」では、電子線リソグラフィ法等で作製した人工ナノ構造を使って特定の波数ベクトルを持った電子のみを取り出すことによって、ある特定の軸に対してネットではスピン偏極した電子を取り出す方法を発明しました。これが、実現すれば、スピン偏極電流源として、スピンFETや、スピン量子ビットの書き込みデバイス等への応用の道が開かれます。また、組成変調を利用したスピン・フィルターでは、障壁層に不純物をドーピングすることなくスピン・フィルターを実現する方法を発明しました。

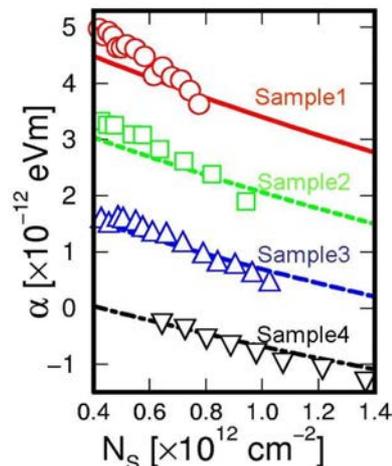


図9：サンプルセット1の各エピ・ウェハについて反弱局在解析から求められた α 値（各シンボル）と（2）式を使った理論計算値（各曲線）との比較。

②スピン制御用ヘテロ構造設計手法の確立

上述のサンプルセット1の構造を図7に示します。ウェハは4枚成長し、それぞれのドーピング濃度は表1に示す通りです。本サンプルセットでは、量子井戸ポテンシャルの非対称性を制御することによる弱局在一反弱局在転移が、世界で初めて観察されました(図8) [Koga *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, 046801 (2002)]。また、解析の結果得られた α 値は、 k - p 法に基づいた理論値 [(2)式] と定量的な一致を示しました(図9)。このことにより、これらのエピ・ウェハでは、量子井戸ポテンシャルの形状が、設計どおりに正確に制御されているということが出来ます。

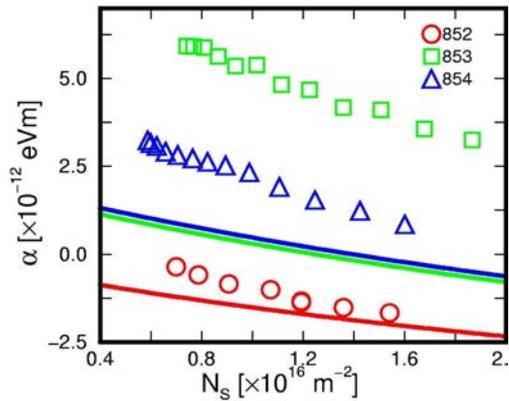


図10: サンプルセット2の各エピ・ウェハについて反弱局在解析から求められた α 値(各シンボル)と(2)式を使った理論計算値(各シンボルと同色の曲線)との比較。

が α 値に反映されるはずですが、図10に示す通り、これらのウェハ(852、854)については、反弱局在解析から求めた α 値は(2)式による計算値と定性的に一致しました。実験値と計算値の定量的な食い違いの原因として考えられるのは、結晶成長中に意図せずに取り込まれたバックグラウンド・インピュリティーの存在で、バッファ層に 10^{17}cm^{-3} 程度のn型の不純物があると仮定すると、 α の理論値と計算値は非常によい一致を示しましたが、これは、バックグラウンド・インピュリティーの存在を無視することのできたサンプルセット1の結果とは矛盾します。ウェハ853に関しては、 α の実験値は定性的にも計算値と一致せず、その原因究明は今後の課題です。

表2: サンプルセット2におけるドーパント濃度

ウェハ名	$N_1 [\text{cm}^{-3}]$	$N_2 [\text{cm}^{-3}]$	Chem. Pot. [#]
852	1×10^{18}	3×10^{18}	価電子帯端
853	2.5×10^{18}	1.5×10^{18}	価電子帯端
854	1×10^{18}	3×10^{18}	伝導帯端

[#]基板/バッファ層界面でのフェルミエネルギーの位置。

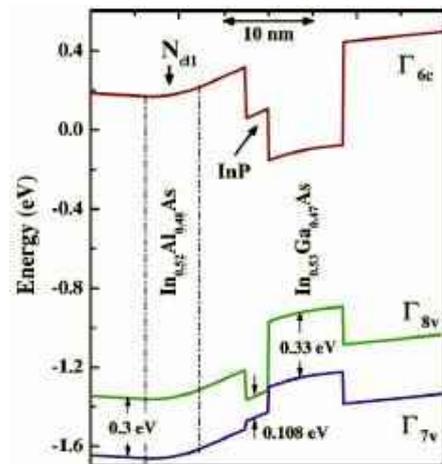


図11: $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}/\text{InP}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ ヘテロ構造のバンド・アライメント図。

表3：サンプルセット3の層構造とドーパント濃度
[一番下が(001)InP 基板の上に成長したバッファ層]

ウェハ名⇒	No.1	No.2	No.3	No.4
<i>i</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As	250	360	250	370
<i>n</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As ^(a)	60	-	60	-
<i>i</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As	50	-	60	-
<i>i</i> -InP	25	25	-	-
<i>i</i> -In _{0.53} Ga _{0.47} As	85	85	100	100
<i>i</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As	-	60	-	60
<i>n</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As ^(b)	-	60	-	60
<i>i</i> -In _{0.52} Al _{0.48} As	2120	2000	2120	2000

(a) $N_{d1}=2.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, (b) $N_{d2}=2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$.

このサンプルセットに関しても、エピウェハ No.2、No.3 では、 α の実験値と理論値の間である程度の一致が見られるのですが、エピウェハ No.1、No.4 に関しては、 α の実験値と理論値は定量的には一致していません。ただ、エピウェハ No.1 と No.3、No.2 と No.4 の実験結果をそれぞれ比較してみると、No.1 と No.3 の比較では、InP 層の挿入によって α 値が上昇する現象、エピウェハ No.2 と No.4 の比較では、InP 層の挿入によって α 値が減少する現象が観察されます。これは、(2)式による理論予測と一致する現象なのですが、その上昇幅や減少幅は、定量的には理論計算値とは一致しませんでした。

③量子人工ナノ構造中のスピン輸送現象、スピン干渉現象、歳差運動の研究

本研究サブ・テーマでは、まず、半導体ナノ構造中で起きると予想されるスピン

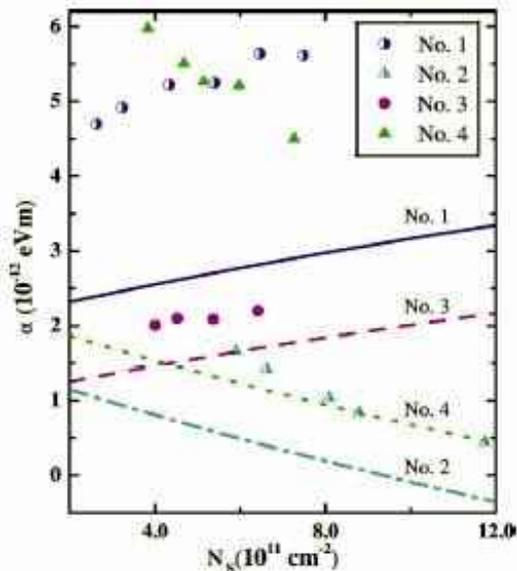


図12：サンプルセット3の各エピ・ウェハについて反弱局在解析から求められた α 値(各シンボル)と(2)式を使った理論計算値(各シンボルと同色の曲線)との比較。

サンプルセット3では、InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As 界面にみられる特異な価電子帯構造(図11)が α 値にどのような影響を与えるかを調べるために、ドーピング・プロファイルを一定に保ったまま、In_{0.53}Ga_{0.47}As 量子井戸の障壁層の片側が InP である量子井戸と、両側とも In_{0.52}Al_{0.48}As である量子井戸とを作製し、それぞれのエピ・ウェハでの α 値を弱局在解析から調べました。これらの実験に用いたエピ・ウェハの層構造を表3にまとめます。得られた実験結果と(2)式を用いた理論計算の結果を図12に示します。

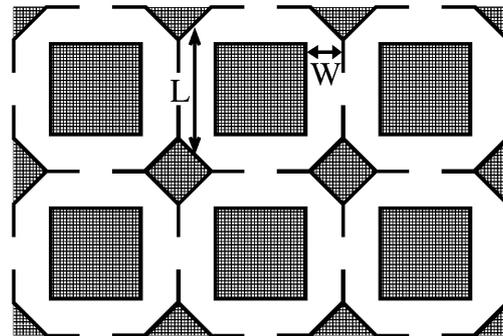


図13：スピン干渉現象測定のための人工ナノ構造。

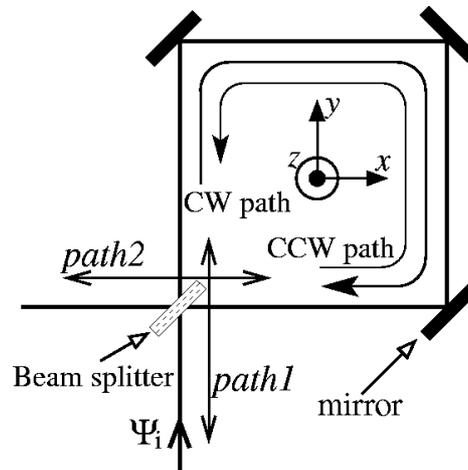


図14：正方形スピン干渉計の模式図。

干渉の効果について考察しました。想定するナノ構造は、図13に示したもので、2次元量子井戸構造を持った半導体エピウェハ上に作製します。ここで、白い部分には2次元電子ガスが存在し、メッシュや黒い部分は、電子線リソグラフィ等によって、2次元電子ガスが存在できなくした部分を表します。白い部分のチャンネル幅 (W) は $0.5 \mu\text{m}$ 程度、長さ (L) は $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度で、低温での電子の平均自由行程を l とすると、 $W < l$, $L \sim l$ が成り立ちます。このような構造の中で起きるスピン干渉効果を考察するための単純化したモデルを図14に示し、これを正方形型スピン干渉計と呼びます。このモデルでは、波動関数 Y_i の電子が、経路 path1 に沿って、スピン干渉計に入射します。波動関数 Y_i は、ビーム・スプリッター (Beam splitter) によって、 Y^{CW} と Y^{CCW} (部分波) に分けられ、それぞれは3つの鏡 (mirror) で定められた正方形の経路を、時計回りと反時計回りで進みます。これらの部分波は、再びビーム・スプリッターを通過してスピン干渉計の外に出るのですが、その際に部分波間での量子干渉が起きます。その結果、電子が path1 に出てくる確率 (電子が path1 から入射して path1 へ戻される確率なので、これを後方散乱確率と呼びます) は、

$$P_{\text{back}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4} (\cos^4 q + 4 \cos q \sin^2 q + \cos 2q) \cos f \equiv \frac{1}{2} + A(q) \cos f \quad (3)$$

で与えられることが簡単な計算からわかります [論文2]。ここで、 f は、ベクトル・ポテンシャルに起因する波動関数の位相で、図14の z 方向にかけられた磁場 B を使って、 $f = 2eBL^2/\hbar$ で与えられます。 q は、正方形ループ角辺を電子が通る時に起きる、Rashba 効果によるスピン歳差運動の回転角で、 $q = 2am^*L/\hbar^2$ で与えられます。実際の実験では、このような電子波の干渉効果は、図15(b)のような、真中に図13に示すようなナノ構造 [図15(a)の電子顕微鏡写真も併せて参照] が作りこんであるホール・バーの縦抵抗 R_{xx} に反映されます。例えば、(3) 式の $\cos f$ は、縦抵抗 R_{xx} が磁場 B の関数として振動するというを示しています。これは、アハラノフ・ボーム (AB) 効果の一種として知られる、

Al'tshuler-Aronov-Spivak (AAS) 振動です。(3) 式は、さらに、観察される AAS 振動の振幅は、 $A(q)$ によって、変調されることを示しています。これが、スピン干渉の効果で、 $A(q)$ の値を詳細に調べてみると、 $q = 0.4245\pi, 0.822\pi, 1.178\pi, 1.5755\pi$ で、 $A(q) = 0$ になることがわかります。つまり、実験により、AAS 振動をゲート電圧の関数として測定すると、これらの q 値を与えるゲート電圧で、観測される AAS 振動の振幅が零となるはずですが、また、逆に、そのような現象を確認できれば、それらのゲート電圧での α 値が、 $\alpha = q^2/2m^*L$ によって (q に上の値を代入) 求まることになります。

正方形型スピン干渉実験は、上記サブ・テーマ②でのサンプルセット1を用い、フォトリソグラフィ法及び電子線リソグラフィ法により、図15に示すような Hall bar 素子を作製することによって行いました。ここでナノ構造が、単一の正方形ループではなく多数のループが配

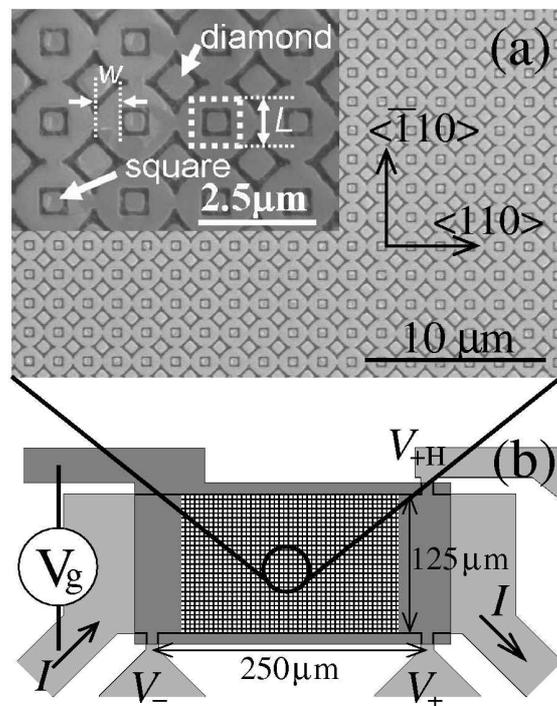


図15：正方形型スピン干渉計の原理検証実

列状に並んだものであるのは、通常の AB 効果（磁気抵抗が e/h の周期で振動）や普遍的コンダクタンス揺らぎの効果を経験的に平均化して、AAS 振動をより明瞭に観察するための工夫です。また、この素子には、Hall bar 全体を覆うようなゲート電極が蒸着されており、その下の 2 次元電子ガスの濃度と Rashba パラメータ α の値をゲート電圧により制御できます。図 16 に、このような素子の低温 (0.3 K) での磁気抵抗測定の結果の一例をプロットします。ここでは、sample2 のウェハを用い、正方形ループのサイズが $L=1.5\text{mm}$, $W=0.5\text{mm}$ の素子を用いました。ゲート電圧 (V_g) を 0.0V から、4.0V まで上げていくに連れて、AAS 振動の振幅が変化する様子が明瞭に観察されました。図 16 で、 $V_g=0.3, 0.9, 3.1\text{V}$ 付近で AAS 振動の位相が π 変化している（つまり、 $A(q)$ の符号が反転している）ことがわかり、詳細な検討の結果、これらのゲート電圧での q 値は、それぞれ、 1.178p 、 0.822p 、 0.4245p に対応していることがわかりました。よって、 $a=q_{-2}^2/2m^*L$ の関係式から、これらのゲート電圧での α の値が求まることになります。

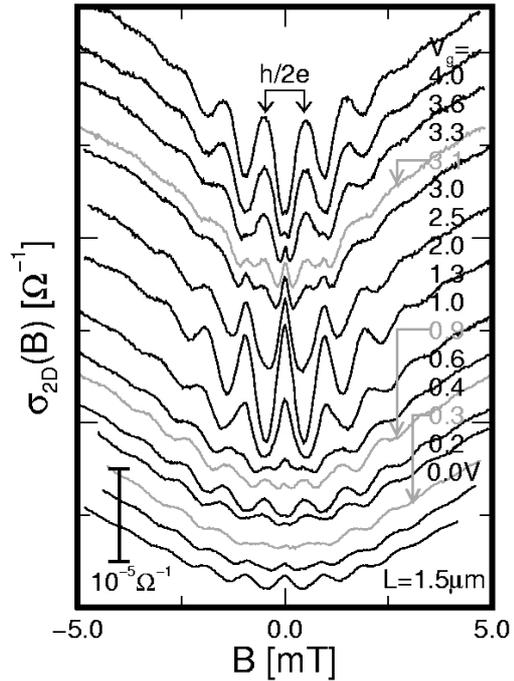


図 16 : 観察された AAS 振動のゲート電圧依存。測定に用いた素子は、エビウェハ sample2 (サンプルセット 1) を使用し、 $L=1.5\text{mm}$, $W=0.5\text{mm}$ の条件で作製された。(測定結果は、比較しやすくするため、上下にシフトしてある。)

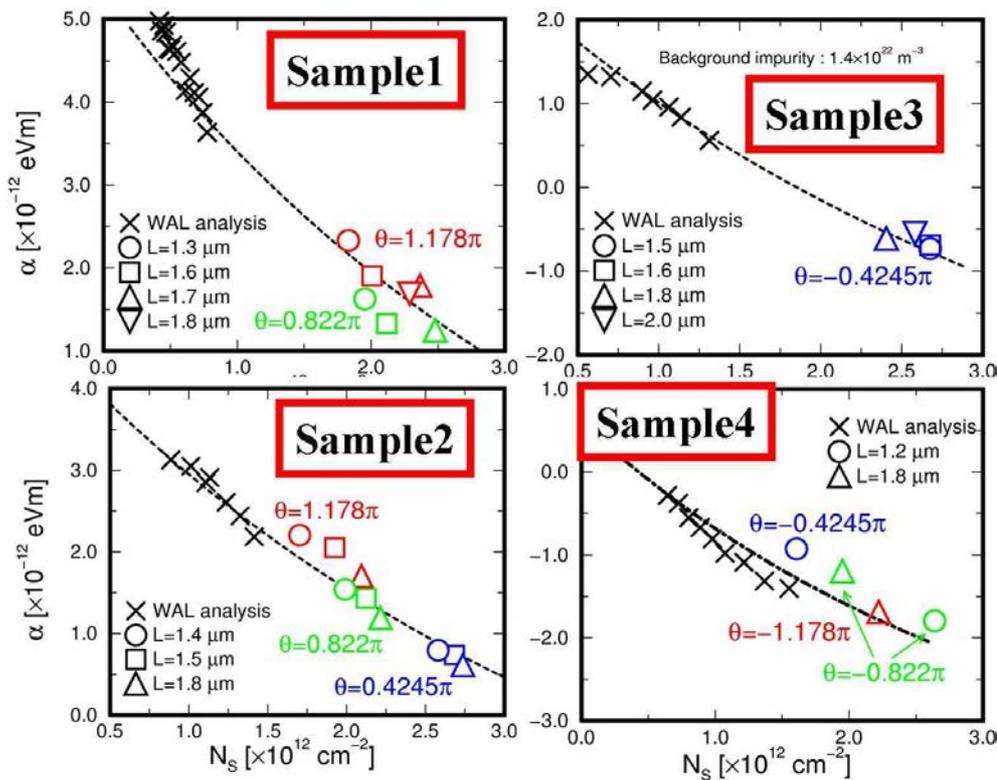


図 17 : サンプルセット 1 の各エビウェハの α 値。×印は反弱局在解析から見積もった α 値、曲線は $k\cdot p$ 摂動法による理論計算値、その他のシンボルは、正方形ループ配列におけるスピン干渉現象の解析から得られた値。Sample2, 3 の理論計算値は、それぞれ、 $4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ の n 型のバックグランド不純物の存在を仮定している。

図17に示すのは、このようにして、正方形ループ配列にみられる AAS 振動の振幅のゲート電圧依存を解析して得られる α 値を、サンプルセット1の全てのウェハに関して求め、前述の反弱局在解析によって求めた α 値と(2)式による理論計算値とともにキャリア濃度の関数としてプロットしたものです。このように、これら3つの方法による α 値は非常に良い一致を示すことがわかりました。

5 自己評価：

さきがけ研究期間で得られた成果が、当初の目標に対してどのように位置づけられるかを各研究サブ・テーマごとに次にまとめます。

① 100%スピン偏極非磁性スピン・フィルターの提案と実験的検証

本研究サブ・テーマに関しては、さきがけ研究申請時に Rashba 効果と共鳴トンネル・ダイオードを組み合わせるとスピン・フィルターができるのではないかと漠然としたアイデアがあり、予備的な理論計算を行っていました。その後、さきがけ研究が採択されるまでの間に、理論計算を洗練し、学術誌への論文投稿も行いました。さきがけ研究での当初の目標は、スピン・フィルターを実際に作製し、実験検証を行うことでした。結果としては、本スピン・フィルターの実験的検証は、さきがけ研究期間内に行うことはできませんでした。今後は、InAs 量子井戸など Rashba 係数のより大きな材料を使い、共鳴トンネル構造中の障壁層に不純物をドーブしない構造で、原理的にスピン・フィルター実現が可能か検討した後、実験的検証に進む予定です。

② スピン制御用ヘテロ構造設計手法の確立

本研究サブ・テーマに関しては、ほぼ、当初の目標通りの成果を得ることができました。「量子井戸のポテンシャル形状の制御により、Rashba 係数 α の値を定量的に制御できるか？」の問いに、ある程度の答えを与えることができたと考えます。結果として、改めて、 α 値の制御の難しさを思い知ることになりましたが、今後も、地道な努力を積み重ねていくことが重要と考えます。

③ 量子人工ナノ構造中でのスピン輸送現象、スピン干渉現象、歳差運動の研究

本研究サブ・テーマに関しては、当初の目標以上の成果を得ることができました。さきがけ研究申請時に持っていたアイデアは、「In_{0.53}Ga_{0.47}As 量子井戸など、ゲート電圧によりスピン分離が制御できる2次元電子系で量子人工ナノ構造を作り、そこでの電子波の干渉現象のゲート電圧依存を調べる等すると、電子のスピン自由度に基づいた特異な干渉効果を観察できるのではないかと」といった、漠然としたものでした。その後、さきがけ研究期間中に、正方形型スピン干渉計の簡単なモデルを立てて計算を行ったところ、スピン干渉の効果は予想以上に大きく、電子線リソグラフィなどで In_{0.53}Ga_{0.47}As 量子井戸上に書き込んだ正方形ループ配列構造で見られる AAS 振動の振幅がゲート電圧の関数として振動することが予想されました。その後、この提案の実験的検証にも成功しました。その際、非常に役に立ったのが、②のサブ・テーマにおいて蓄積していた、In_{0.53}Ga_{0.47}As 量子井戸のポテンシャル形状と Rashba 係数 α についての知見であると考えます。

6 研究総括の見解：

通常、半導体中の電子輸送はスピン状態に依存しないが、スピン軌道相互作用が存在するために非対称な量子井戸ポテンシャルの中の電子はスピン配向によって異なるエネルギーを持つ。このことを利用すれば特定のスピンのみを有する電子流を作り、制御できる可能性がある。一般にスピン固有状態はコヒーレンス時間が長いことから、これを利用した量子情報デバイスの実現が期待されるが、スピン軌道相互作用の制御性については判っていないことが多い。本研究ではスピンに依存したエネルギーシフトを生み出す Rashba スピン軌道相互作用項の定量的理解を目指して一連の理論的、実験的研究を行った。2次元電

子ガス密度を精密に制御した実験で相互作用係数を正確に評価できた。また、この現象を利用して構築可能なスピン電子デバイスを考案し、特許出願によって知的所有権が主張できるようにした。さらに、微細加工によって作成した正方形リング構造スピン干渉計デバイスを用いて右回りと左回りの電子流間の位相差を外部磁場で制御し、アハラノフ・ボーム効果の一種であるアルトシューラー・アロノフス・ピヴァク（AAS）振動を観測することに成功した。

これらは Physical Review 誌 2 篇を含む学術論文 6 編、国際会議プロシーディングス論文 2 篇、国際会議口頭発表 5 件などに公表されている。化合物半導体低次元構造および微細加工法を用いた先端的なナノ構造デバイス技術により、スピントロニクス基礎となる物理現象を明確な形でモデル化することに成功しており、当分野の進歩への貢献は大きい。研究計画で提案したスピンフィルタデバイスの実現は、予想以上の技術的困難のために実現に至っていないものの、全体としては期待以上の成果を挙げた研究と判断します。

7 主な論文等：

論文

- [1] Y. Lin, T. Koga, J. Nitta: "Effect of an InP/In_{0.53}Ga_{0.47}As interface on spin-orbit interaction in In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As heterostructures", Phys. Rev. B **71**, 045328 (2005).
- [2] T. Koga, J. Nitta and M. van Veenhuizen: "Ballistic spin interferometer using the Rashba effect", Phys. Rev. B **70**, 161302(R) P1-4 (2004).
- [3] T. Koga, J. Nitta and S. Marcet: "Structural Control of Rashba Spin-Orbit Coupling in In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As Quantum Wells", Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism **16**, P331-334 (2003).
- [4] T. Koga, J. Nitta and S. Marcet: "Effect of doping at the substrate/buffer layer interface on the Rashba coefficient a in In_{0.52}Al_{0.48}As/In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As asymmetric quantum wells", TOWARD THE CONTROLLABLE QUANTUM STATES, Proceedings of the International Symposium on Mesoscopic Superconductivity and Spintronics (MS+S2002), Edited by H. Takayanagi and J. Nitta, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., P73-79 (2003).

特許

[1]発明者：古賀貴亮、新田淳作

発明の名称：スピンフィルタ装置

出願人：科学技術振興機構（85%）、日本電信電話株式会社（15%）

公開番号（公開日）：特開 2004-165426（平成 16 年 6 月 10 日）

出願番号（出願日）：特願 2002-329500（平成 14 年 11 月 13 日）

[2]発明者：古賀貴亮、新田淳作

発明の名称：スピンフィルタ

出願人：科学技術振興機構（85%）、日本電信電話株式会社（15%）

公開番号（公開日）：特開 2004-165438（平成 16 年 6 月 10 日）

出願番号（出願日）：特願 2002-329648（平成 14 年 11 月 13 日）

[3]発明者：古賀貴亮、渡辺正裕

発明の名称：超格子熱電材料

出願人：科学技術振興機構

公開番号（公開日）：特開 2002-193200（平成 16 年 7 月 8 日）

出願番号（出願日）：特願 2002-356574（平成 14 年 12 月 9 日）

受賞

N T T 物性科学基礎研究所所長表彰業績賞

「ゲートを用いた半導体中のスピン制御」古賀貴亮、新田淳作、関根佳明

平成16年3月22日

研究課題別評価

1 研究課題名：エピタキシャル強磁性トンネル接合を用いた強磁性体/半導体融合デバイス

～IV族強磁性半導体の創製とそのスピndeバイsへの応用～

2 研究者氏名：菅原聡

3 研究の狙い：

本研究課題は、近年注目を集めている”スピンエレクトロニクス”の概念を既存のシリコンテクノロジーに融合させた新しい集積エレクトロニクスの展開を目指すものである。従来のエレクトロニクスでは用いられることのなかったキャリアの持つスピンといった自由度を積極的に利用した新概念のアーキテクチャに基づく集積回路を実現するため、本研究課題では、①シリコンテクノロジーに整合しキャリアのアスピンを操作できる新機能材料としてIV族強磁性半導体の創製、②スピン依存伝達特性を有する能動集積デバイスとしてのスピントランジスタの創出、そして、③このスピントランジスタを用いた新しい集積回路アーキテクチャの創出の三項目について研究を進めた。本研究課題で提案している材料・デバイス・集積回路から構成される新しいエレクトロニクスの体系は、現行のシリコンテクノロジーを生かしつつキャリアのスピンといった自由度の導入でシステムの性能を飛躍的に向上させることを目的としている。

4 研究成果：

4. 1 はじめに

スピンエレクトロニクスとは、従来のエレクトロニクスの分野で用いられることのなかったキャリアのスピンや材料の磁性に関する自由度・機能を積極的に活用した新しいエレクトロニクスの分野である。スピンエレクトロニクスに現在のエレクトロニクスと同等もしくはそれ以上の発展を期待するのであれば、シリコンテクノロジーを基盤においた集積エレクトロニクスを無視するわけには行かない。むしろ、既存のシリコンテクノロジーに融合する形でスピンエレクトロニクスを具現化することが重要であると考えられる。本研究で提案するスピンエレクトロニクスはスピン(または磁化)といった新たな自由度を有する機能デバイスであるスピントランジスタを用いて集積エレクトロニクスを展開するものである。この新たな自由度の導入によって従来の集積エレクトロニクスでは実現できない新概念の高機能・多機能集積回路アーキテクチャの実現が可能となる。

本研究課題ではスピンエレクトロニクスといった未だ抽象化されたままの概念を、スピントランジスタを能動デバイスとするシリコン集積回路として実現することを最終的な目標として、これを実現するための材料、デバイス、回路技術の創出を目的としている。はじめに、高機能なスピン操作のために必要となるIV族強磁性半導体の創製について述べる。次に、本研究課題の中心となるMOSFET型のスピントランジスタについて述べ、新たな材料開発の意義も明らかにする。最後に、スピントランジスタを用いた具体的な集積回路への応用について述べる。特に、IV族強磁性半導体を用いたスピントランジスタで構成された集積回路のインパクトについて詳述する。

4. 2 IV族強磁性半導体の創製

半導体の結晶格子の一部を磁性元素で置換することによって得られる強磁性半導体は高いスピン分極率を有し、電界の印加によって磁性を制御できるといった通常の強磁性体では実現不可能な機能を有していることから、スピントランジスタへの応用上極めて有用な

材料である。強磁性半導体はこれまで化合物半導体を中心に研究がなされてきたが、集積エレクトロニクスを中心とする Si に関するものはこれまでにほとんど報告されていなかった。スピネレクトロニクスの概念をシリコン集積回路として実現するためには Si, SiGe, Ge といったシリコンテクノロジーに整合する材料を母材として強磁性半導体を実現することが必要となる。本研究課題では Si および Ge を母材とした強磁性半導体の実現を試みた。

A. $Ge_{1-x}Mn_x$ の成長と磁性

Ge は先端 MOS デバイスのチャンネルに用いることが検討されている重要な材料である。最近、Ge に遷移金属元素である Mn をドーピングすることによって強磁性が発現することが報告された。今日では、この $Ge_{1-x}Mn_x$ は $Ga_{1-x}Mn_xAs$, $In_{1-x}Mn_xAs$ に続く新たな強磁性半導体として認識されつつある。 $Ge_{1-x}Mn_x$ は異常ホール効果を示すことを根拠としてバンド構造の交換分裂が予想されているが、磁気円二色性(MCD)のようなバンド構造の直接的な評価はこれまでなされていない。したがって、 $Ge_{1-x}Mn_x$ が強磁性半導体であるかについての真偽は未検討のままである。そこで、MCD を用いて $Ge_{1-x}Mn_x$ における強磁性の起源を詳細に調べた。

低温分子線エピタキシー(MBE)を用いて $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜のエピタキシャル成長を行った。Mn と Ge からなる強磁性クラスターの析出を防ぐため、成長温度は 100°C とした。図 1 に Ge(001)基板上に成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の断面 TEM 像を示す。ほとんど転移を生じることなく $Ge_{1-x}Mn_x$ がエピタキシャル成長することがわかった。また電子線回折からはダイヤモンド構造以外の結晶構造は検出されなかった。また、Si(001)基板についても、 $Ge_{1-x}Mn_x$ のエピタキシャル成長を実現できた。

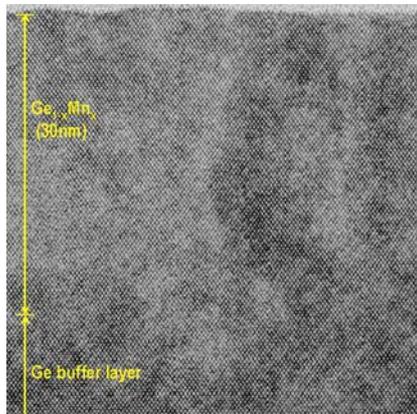


図 1 : Ge(001)基板上に成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の断面 TEM 像

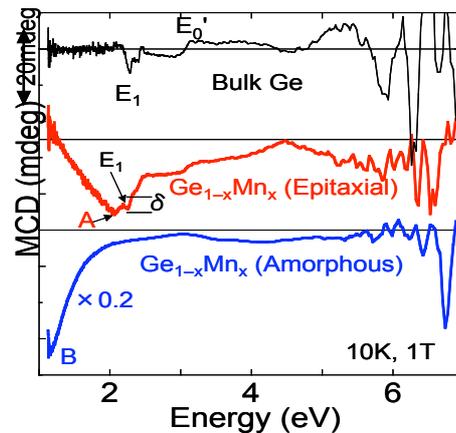


図 2 : バルク Ge, エピタキシャル $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜, およびアモルファス $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の MCD

図 2 に Ge(001)基板上にエピタキシャル成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の MCD スペクトルを示す。参考のため、同図にはバルク Ge の MCD スペクトルも同時に示してある。測定温度は 10K である。成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の MCD スペクトルは全体的に負側にシフトしているが、バルク Ge の特異点の特徴を残している。さらに 2eV 付近に大きなピークが観測された(図中の A 点)。各特異点およびこの大きなピークにおける MCD の磁場依存性から、強磁性を示すヒステリシスが観測された。図 3 に 2eV のピークと、Ge の特異点を代表して E_1 点におけるピークの大きさの温度依存性を示す。ここで特異点 E_1 のピークは 2eV における大きなピークが重なっているとして図 2 に示すように分解した。2eV(図 2 の A 点)の MCD 強度は温度の増大とともに減少して、150K 程度のキュリー点を示した。これは

SQUID の測定結果と一致する。一方、2eV のピークの影響を取り除いた E_1 における MCD の強度 d は温度によってほとんど変化せず、バルク Ge のような挙動を示すことがわかった。

また、Mn 濃度依存性から、A 点の MCD 強度は Mn 濃度とともに増大するが、 E_1 点における MCD の強度は Mn 濃度の増加とともに緩やかに減少した。以上の結果から、エピタキシャル成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜は磁気的には強磁性を示す相と強磁性を示さないバルク Ge の相とを含むことがわかった。したがって、 $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜は Ge のバンド構造が交換分裂することによって強磁性を示すような強磁性半導体ではないことが明らかになった。そこで、 $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の構造の再評価を行った。極端に薄層化した試料を用いて TEM 観察を行ない、また極微小領域における、電子線回折、組成分析から構造を評価したところ、図 1 に現れていた縦縞のコントラストはエピタキシャル成長した Ge のマトリックス中に高濃度(18%程度)に Mn を含むアモルファス状の $Ge_{1-x}Mn_x$ が重なることによって生じていることがわかった。すなわち、成長層は相分離している。Si 基板を熱酸化して形成した SiO_2 上に成長したアモルファスの $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜と、Ge(100)基板上にエピタキシャル成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜とその磁性を MCD から比較した(図 2)。アモルファス $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の Mn 濃度はエピタキシャル成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜のアモルファス相に近い 15%とした。若干のエネルギーシフトがあるが、エピタキシャル成長した $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜の MCD スペクトルはアモルファスの $Ge_{1-x}Mn_x$ 薄膜とバルク Ge の MCD スペクトルを重ね合せた形状に近い。MCD の詳細な測定からアモルファス

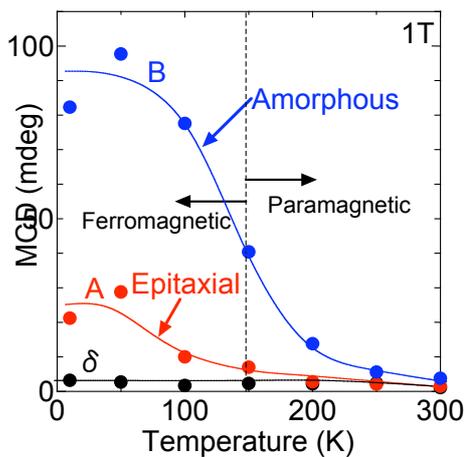


図 3 : MCD 強度の温度依存性.

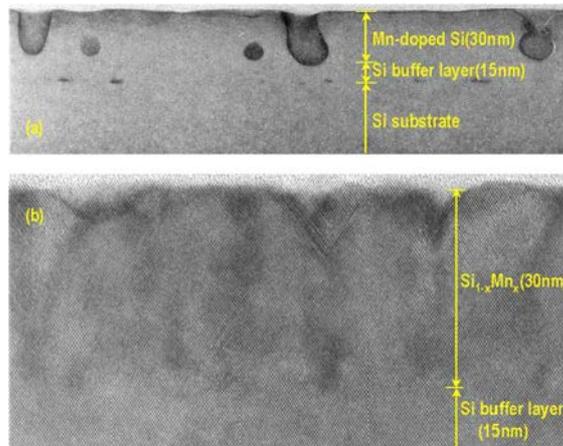


図 4 : (a)400°Cで成長した $Si_{1-x}Mn_x$ 薄膜の断面 TEM 像. (b)250°Cで成長した $Si_{1-x}Mn_x$ 薄膜の断面 TEM 像.

4(a)に 4%の Mn をドーピングした Si 薄膜の断面 TEM 像を示す。成長温度は 400°Cである。マトリックス中にクラスターが形成され、均一組成の $Si_{1-x}Mn_x$ 薄膜が形成できていない。局所的な組成分析から、マトリックス部には全く Mn を含まず、クラスターの部分に Mn が集中していることがわかった。電子線回折からクラスターには高濃度に Mn を含むダイヤモンド構造の $Si_{1-x}Mn_x$ が存在することがわかったが、Mn シリサイドもかなり形成されていた。一様に Mn が分散した $Si_{1-x}Mn_x$ 薄膜のエピタキシャル成長を実現するため、成長温度を 250°Cと Si のエピタキシャル成長としてはかなり低く設定して成長を行った。図 4(b)に断面 TEM 像を示す。Mn 濃度は 4%である。Mn の濃度に揺らぎが生じるが、Mn シリサイドを形成することなくダイヤモンド型結晶構造をもつ $Si_{1-x}Mn_x$ 薄膜のエピタキシャル成長を実現できた。Si に Mn を高濃度にドーピングした構造は世界的にも注目を集めていたが、エピタキシャル成長を実現したのは本研究がはじめてである。Mn 濃度は 20%程度まで導入

できることがわかった。Si_{1-x}Mn_x 薄膜は高濃度に Mn をドーピングすることによってキュリー温度 150K 程度の強磁性的な振る舞いを示す。Si と Mn からなる化合物で強磁性を示すものは立方晶の MnSi のみであるが、そのキュリー温度は約 40K 程度と低く、今回得られた Si_{1-x}Mn_x 薄膜のキュリー温度を説明できない。今後、Si_{1-x}Mn_x 薄膜における強磁性の起源について評価を進める。

4. 3 MOSFET型スピントランジスタ（スピンMOSFET）の創出

スピンの自由度を利用した集積回路を実現するためにはスピン依存伝達特性を有する能動集積デバイスとしてのスピントランジスタが必要になる。大規模な集積回路の実現を視野に入れ、シリコンテクノロジーのなかでも特にMOSテクノロジーへの整合に着目して、MOSFET型のスピントランジスタを提案した。このスピントランジスタをスピンMOSFETと名づけ、その特性を理論解析した。また、スピンMOSFETの試作を行ないそのトランジスタ動作を確認した。

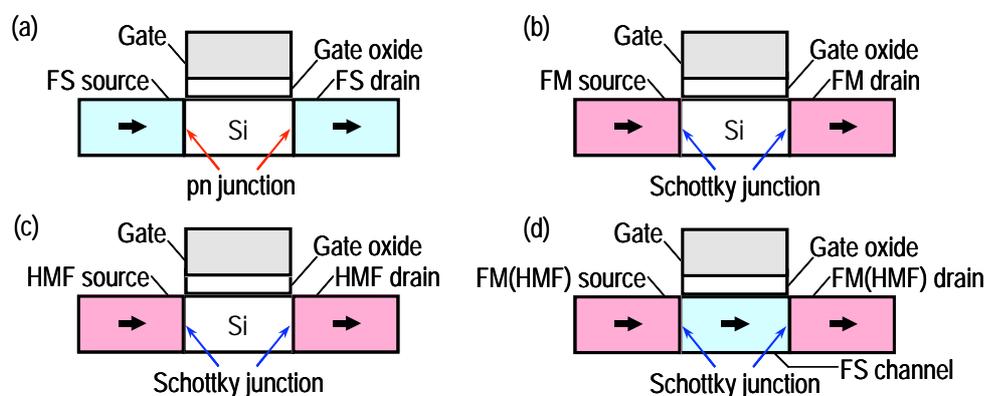


図 5：スピン MOSFET のデバイス構造。ソースとドレインはチャネル領域の半導体(シリコン)と、(a)強磁性半導体(FS)との pn 接合、(b)強磁性金属(FM)とのショットキー接合、(c)ハーフメタル強磁性体(HMF)とのショットキー接合によって構成される。また、(d)では FS をチャネル領域に用いて FM(または HMF)とのショットキー接合によってソースとドレインを形成する。

A. スピンMOSFETの提案・理論解析

スピンMOSFETは図5に示すようにソースとドレインまたはチャネル領域を強磁性体で置き換えることで構成される。スピンMOSFETのソースとドレインの構造はスピン偏極電流を制御するためだけではなく、チャネルに対するコンタクトとオフ電流を阻止するためのブロッキングコンタクトの機能を同時に満足する必要がある。すなわち、ソースとドレインはゲートバイアスの印加によって大きなスピン偏極電流を流すことが可能であるが、ゲートバイアスを加えない場合にはほとんど電流を生じないコンタクトでなければならない。そこで、図5(a)に示す強磁性半導体を用いたpn接合や、図5(b)に示す強磁性金属を用いたショットキー接合をスピンMOSFETのソースとドレインとして導入する。また、図5(c)のようにハーフメタル強磁性体を用いることもできる。ハーフメタル強磁性体は一方のスピンバンドが金属的なバンド構造をとるのに対して、もう一方のスピンバンドは絶縁体(半導体)的なバンド構造となる特殊な強磁性体である。図5(c)ではハーフメタル強磁性体の金属的スピンバンドとチャネル領域の半導体とのショットキー接合をソースとドレインに用いる。図5(d)のスピンMOSFETではチャネル領域を強磁性半導体として、これに強磁性金属(またはハーフメタル強磁性体)をショットキー接合してソースとドレインを形成する。強磁性半導体をチャネルに用いた場合、電界効果磁性制御と呼ばれる強磁性半導体に特有な現象を利用して磁化状態を電氣的に操作できるといった機能も付加される。

スピン MOSFET の動作原理は通常の MOSFET やショットキーバリア MOSFET と基本的には同じであるが、ソースとドレイン(またはチャンネル)の磁化状態に応じて出力特性が変化する。図 6 に二流体モデルを用いて解析したスピン MOSFET の静特性を示す。ソースとドレインの構造は図 5(b)-(d)に示したショットキー接合である。ここではキャリアのバリスティック伝導を仮定し、チャンネル長はスピン緩和距離よりも十分に短いとした。以下、スピン MOSFET のスピン依存伝達特性を評価するため磁気電流比 g_{MC} を導入する。 g_{MC} は平行磁化と反平行磁化の場合のドレイン電流 I_D^P と I_D^{AP} を用いて $(I_D^P - I_D^{AP}) / I_D^{AP}$ で与えられる。

ソースとドレインに強磁性金属のショットキー接合を用いた場合には(図 6(a)), g_{MC} はドレインバイアス V_{DS} とゲートバイアス V_{GS} に強く依存して、 V_{DS} の増加とともに減少するが、 V_{GS} を増加するにしたがって増大する。 g_{MC} を大きくするためには強磁性金属のスピン分極率を大きくすることや、ショットキー障壁高さを低くすることなどが重要になる。 g_{MC} のバイアス依存性は集積回路への応用上の制約を与える可能性がある。このバイアス依存性はハーフメタル強磁性体をソースとドレインに用いるか、または強磁性半導体をチャンネルに導入することによって大きく緩和される。図 6(b)はハーフメタル強磁性体によるショットキー接合をソースとドレインに用いた場合の出力特性である。ソースとドレインのハーフメタル強磁性体は金属的スピンバンドと平行となるスピンを有するキャリアのみを伝導させるスピンフィルタとして働く。したがって、ソースとドレインが平行磁化の場合には金属的スピンバンドと平行なスピンのキャリアによって大きなドレイン電流を得ることができる。一方、反平行磁化の場合にはソースとドレインの金属的スピンバンドはお互いに反平行となりほとんど電流を生じない。したがって、極めて大きな g_{MC} を実現できる。キャリアがチャンネルをバリスティックに伝導する場合には、このような大きな g_{MC} を実現できるドレインバイアスの領域は絶縁体的スピンバンドのバンドギャップの大きさで決まる。

図 6(c)は強磁性半導体をチャンネル領域に用いて、強磁性金属によるショットキー接合をソースとドレインに用いたスピン MOSFET の出力特性である。この場合の出力特性は強磁性半導体と強磁性金属によるショットキー障壁の構造に強く依存するが、広範囲にわたってほとんどバイアスに依存しない g_{MC} を実現できる可能性がある。反平行磁化の出力特

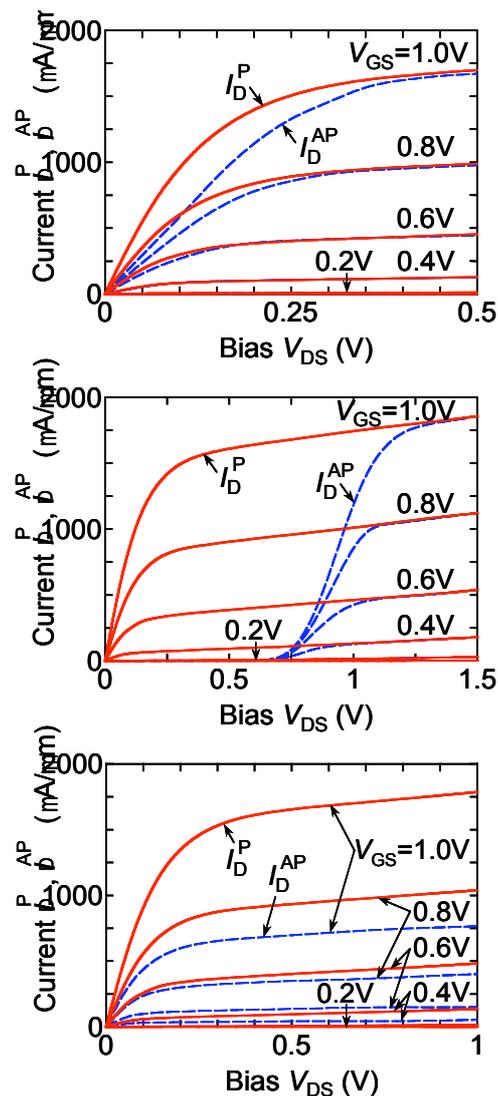


図 6 : (a)強磁性金属をソースとドレインに有するスピン MOSFET の出力特性. (b)ハーフメタル強磁性体をソースとドレインに有するスピン MOSFET の出力特性. (c)強磁性金属をソースとドレインに有し、チャンネル領域が強磁性半導体で構成されるスピン MOSFET の出力特性.

性は平行磁化の出力と相似形になっており、不揮発性メモリやリコンフィギャラブル論理回路へ応用するのに理想的な特性になっている。

また、理論解析からスピン MOSFET はそのデバイス構造によらず高い伝達コンダクタンス、大きな電圧利得、小さな電力・遅延積、低いオフ電流といった集積回路に必須の条件をすべて満たすことがわかった。これまでに発表されたスピントランジスタの中で能動集積デバイスとして必要な性能をすべて満足するものは、本研究課題で提案したスピン MOSFET 以外はない。

B. スピン MOSFET の試作

強磁性金属によるショットキー接合をソースとドレインに用いたスピン MOSFET の試作を行った。上述のように、このスピン MOSFET はハーフメタル強磁性体や強磁性半導体を用いたスピン MOSFET に比べてスピン依存伝達特性という意味での性能は劣るが、通常の強磁性金属で構成できるといった利点のあるプロトタイプのスピン MOSFET である。ソースとドレインに用いる強磁性金属として強磁性シリサイド $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ を選択した。 $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ は $x < 50\%$ 以下で強磁性を示すシリサイドである。特に $x = 25\%$ の場合はホイスラー合金となり高いスピン分極率やハーフメタル強磁性体となることが期待されている。

図 7(a)と(b)に作製したスピン MOSFET の断面構造と光学顕微鏡像を示す。作製プロセスの簡略化のため、SOI 基板を用いたボトムゲート構造を採用した。チャンネル長、ゲート酸化膜厚はそれぞれ 1.5 μm 、200nm である。ソースとドレインの $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ は Si 上に Fe を堆積後、赤外線加熱による rapid thermal annealing (RTA)によって形成した。RTA によって形成した $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ の磁化特性は RTA の条件に強く依存する。また、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x/\text{Si}$ 接合はショットキー接合による良好な整流特性を示した。

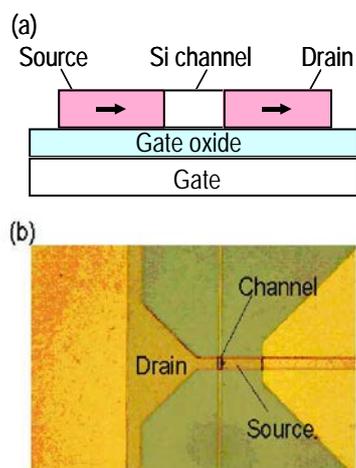


図 7：試作したスピン MSFET の(a)断面構造と、(b)光学顕微鏡写真。

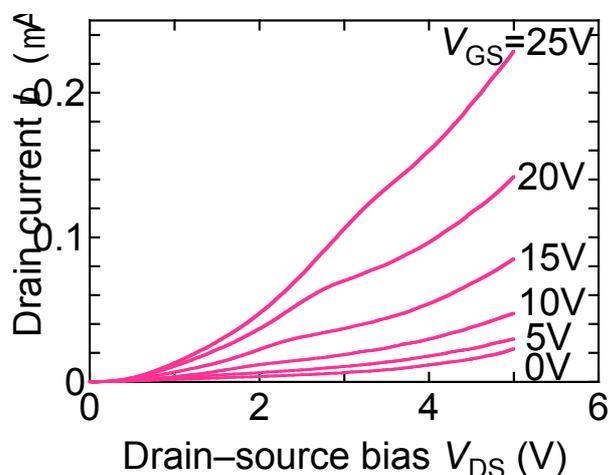


図 8：試作したスピン MSFET の出力特性

図 8 に反転チャンネルモードで動作させたスピン MOSFET の出力特性を示す。ゲートバイアス(V_{GS})の印加によって、ドレイン電流(I_D)は非線形に増大し、また、 I_D はドレインバイアス(V_{DS})に対して飽和する傾向が得られトランジスタ動作が確認できた。また、 V_{GS} を負に掃引したところ、蓄積チャンネルの動作モードでもトランジスタ動作が確認できた。今後、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ の作製条件の最適化と、スピン依存伝達特性の評価を行う予定である。

4. 4 スピン MOSFET を用いた集積回路アーキテクチャの創出

スピン MOSFET では出力を制御する自由度として通常のトランジスタと同様にバイアスがあるが、さらに磁化といった自由度も存在する。この自由度を積極的に利用すること

で多機能集積回路を実現することができる。また、強磁性体の磁化は不揮発性の情報として取り扱うことができるため、スピン MOSFET は不揮発性にデータを保持することが重要となるモバイル機器に応用ができる。特に大容量高速不揮発性メモリや、論理機能を不揮発に保持できるリコンフィギュラブル論理回路へ応用することができる。本研究課題では、スピン MOSFET を用いた不揮発性メモリとリコンフィギュラブル論理回路について提案・解析を進めた。

A.不揮発性メモリ

スピン MOSFET は強磁性体の磁化状態によって二値の情報を記憶し、ドレイン電流の大きさから磁化状態を検出する不揮発性メモリに応用することができる。メモリセルを一つのスピン MOSFET のみで構成できるため高密度集積化に適している。また、スピン MOSFET の高い伝達コンダクタンスや大きな磁気電流比から、高い精度で高速にデータを読み出すことが可能となる。情報の書き換えはソースかドレイン(またはチャネル)の磁化を反転させることで行う。特に、キャリア誘起強磁性を示す強磁性半導体をチャネル領域に用いたスピン MOSFET では、電界効果磁性制御によってチャネル領域を強磁性から常磁性の状態に変化させてから磁化反転を行うことができる。この場合では熱の代わりに電界効果を用いて光磁気ディスクに類似の磁気記録アーキテクチャを半導体集積回路上で実現できる。

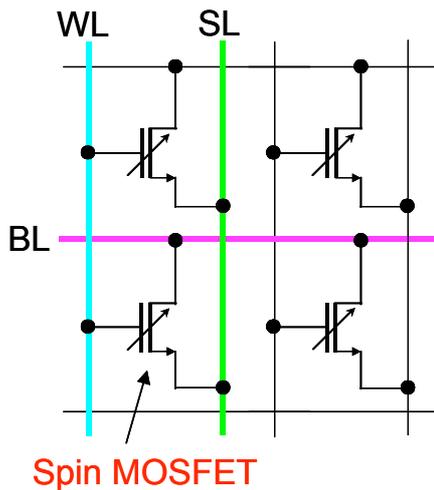


図 9：チャネルを強磁性半導体で構成したスピン MOSFET を用いた不揮発性メモリ。

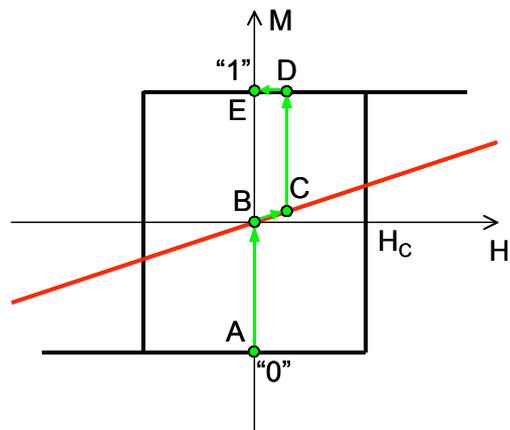


図 10：図 9 に示した不揮発性メモリのデータ書き換えの方法

図 9 にチャネル領域を強磁性半導体で構成したスピン MOSFET を用いた不揮発性メモリのセル構造を示す。メモリセルはスピン MOSFET、ワード線(WL)、ビット線 (BL)、ソース線 (SL) からなる。書き換え動作では、選択セルに接続している BL と SL に比較的大きなバイアスを加え、ソースとドレインの接合を逆バイアスして、チャネル領域の強磁性が消滅して常磁性となる程度までキャリア数を減少させる。図 8 のように BL と SL を直行するように配置させておけば、選択セルのみがソースとドレインにバイアスが加えられ、この選択された BL または SL の一方のみに接続された非選択セルでは、ドレインまたはソースのみにバイアスが加わる。一方のバイアスのみではチャネル領域全体を完全に常磁性にすることはできないので、非選択セルの磁化情報が失われないようにすることができる。この状態で WL に比較的に小さな電流を流し、磁場を誘起して常磁性状態のチャネルの磁化方向を変化させ、次いで BL と SL のバイアスを切ることによってチャネルを強磁性に戻して情報を書き換える。この書き換え動作の例を図 10 の磁化曲線上に示す。この

メモリセルでは、強磁性状態にあるチャネル領域の保磁力より小さな磁場によって磁化反転できるため、磁化反転に必要な電流を大きく減少させることができる。また、誤書き込みも生じない。

情報の読み出し動作では、選択セルに通常のトランジスタ動作に必要なバイアスを印加して、ドレイン電流の大きさによって強磁性ソースと強磁性チャネルとの相対的な磁化状態を検出する。WL と BL を直行して配置してあるため、選択セルのみ記憶内容を読み出すことができる。

図 11 に一括消去/書き換え型の不揮発性メモリのセル構造を示す。セルはチャネル領域に強磁性半導体を用いたスピン MOSFET で構成される。このメモリセルではチャネル領域の電界効果磁性制御を利用して、一組の BL と SL に接続されるすべてのメモリセルのデータを一括消去する。また、メモリセルの書き換えに必要な電流が小さいことを利用して多数のワード線に同時に書き換え電流を流し、多数のスピン MOSFET の磁化情報を同時に書き換えることが可能である。したがって、高速にデータの書き換えを行うことができる。以上に示したように、スピン MOSFET のチャネルに強磁性半導体を導入すれば、電界効果磁性制御を用いることによって、従来型の不揮発性メモリの問題点をすべて解消した理想的な不揮発性メモリを実現することができる。

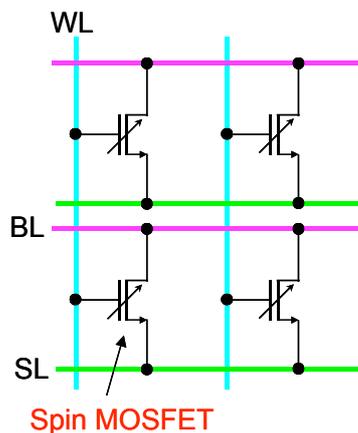


図 11：スピン MOSFET を用いた一括消去/書き換え可能な不揮発性メモリ。

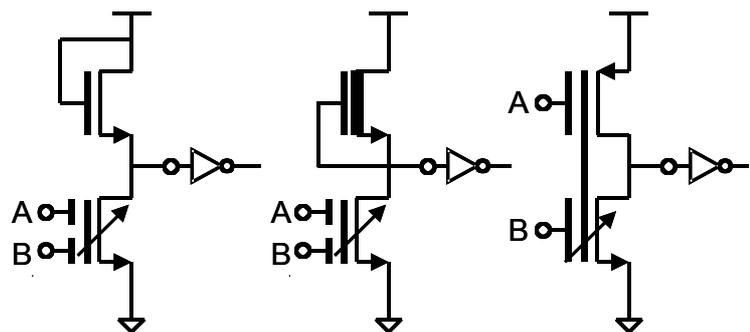


図 12：スピン MOSFET を用いた AND/OR リンコンフィギャラブル論理回路

B. リンコンフィギャラブル論理回路

電流駆動能力を可変できるトランジスタを組み合わせればハードウェア的に論理機能を再構成できる論理回路(リンコンフィギャラブル論理回路)を実現できる。スピン MOSFET は磁化状態によって伝達コンダクタンスの異なる2種のMOSFETとして機能することから、スピン MOSFET を用いればリンコンフィギャラブル論理回路を構成できる。この論理回路では磁化状態を変えることによって論理機能を切り替えるが、さらに論理機能を不揮発に保持できるといった特徴も有する。図 12 にスピン MOSFET を用いた AND/OR 回路を示す。この論理ゲートはスピン MOSFET を用いた E/E, E/D, CMOS 構成のインバータにニューロン MOS の入力を用いることで実現できる。ドライバとロードの伝達コンダクタンスのバランスをスピン MOSFET の磁化状態によって変化させることで論理機能を切り替えることができる。さらに、スピン MOSFET を用いて図 13(a)または(b)の回路を構成すれば、少数のトランジスタのみで2入力の全対称関数(XNOR, XOR, NAND, NOR, AND, OR, “1”, “0”)のすべてを実現できる。

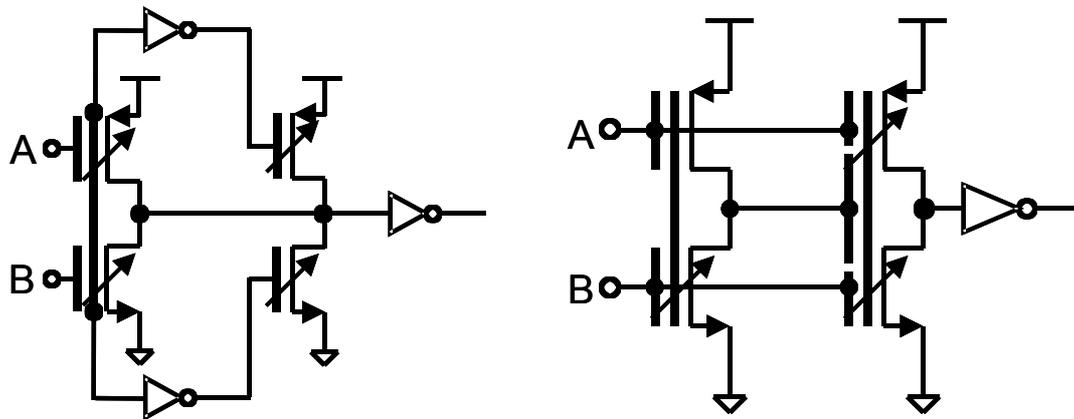


図13：スピนมOSFETを用いた二入力全対称関数リコンフィギャラブル論理回路

5 自己評価：

スピネレクトロニクスをシリコンテクノロジーと融合させることで、スピネレクトロニクスの新しい展開の方向を示したことには意義がある。このような明確な方向性を前面に押し出しスピネレクトロニクスの研究を提案・遂行しているのは未だ本研究以外にはないといっても良い。新しいエレクトロニクスの体系を構築するという大きな研究課題は、さきがけに相応しいテーマの設定だと思っているが、その反面、非常に広範囲にわたる研究内容のため、時間という意味で個人型研究の限界も感じた。特に、本研究課題はさきがけに採択されてから開始した研究課題であることもあって、先行したコンセプトの創出や理論解析に比べ、装置作製などの要因があるといっても材料開発の遅れは認めなければならない状況である。さきがけにおける研究は、開発競争などとは無縁であって、前人未到の地へ分け入り、全く新しいテーマを創出して、今後の産業界にインパクトの与えることのできる新技術を創製することがその目的であると認識している。この意味では実験的検証は必要不可欠である。また、このような目的に向かって如何にアプローチしていくかという方法論も重要である。本研究課題では、確固とした根拠がないにもかかわらず誰もが疑っていない材料の真偽を明らかにすることができた。材料開発にはこのような側面も重要であると思う。

6 研究総括の見解：

強磁性半導体と強磁性金属ないしハーフメタルを組み合わせたスピントランジスタ構造を考案するとともにそれらによる不揮発性メモリ回路方式を提案した。その実現のための基礎として IV 族元素を主成分とする GeMn, SiMn 化合物半導体の結晶成長を行い、低温において強磁性相が存在することを確認した。スピントランジスタはスピン偏極した電子を注入して動作させ、またゲートによる制御が可能のため、一般のトランジスタよりも機能性、制御性が優れている。このことを利用して考案した新しい回路方式では同一機能を実現するのに必要なトランジスタの数を従来より少なくすることが可能であり、装置の小型化、高性能化、省エネルギー化につながる可能性がある。材料的なアプローチと回路的なアプローチを組み合わせた先駆性の高い取組であり、高く評価できる。成果は原著論文 12 篇、解説論文 2 編、特許 21 件（国内 5 件、国外 15 件、PCT 出願 1 件）と極めて多産である。材料研究をさらに進めて、提案したスピントランジスタを実現することごとが課題である。全体として当初の予想を超える成果が得られたと判断します。

7 主要な論文等：

学術論文(計 13 件)

- (1) S.Sugahara, “Spin Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistors (Spin MOSFETs) for Spin-Electronic Integrated Circuits” submitted to IEE Proc. Circuits, Devices & Systems.
- (2) S.Sugahara and M.Tanaka, “A Spin Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor (Spin MOSFET) with a Ferromagnetic Semiconductor for the Channel”, to be published in J. Appl. Phys.
- (3) S.Sugahara and M.Tanaka, “A Spin Metal-Oxide-Semiconductor Field-effect Transistor Using Half-Metallic-Ferromagnet Contacts for the Source and Drain”, Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 2307.
- (4) S.Sugahara and M.Tanaka, “Spin-Filter Transistor”, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L838.

解説・招待論文(計 2 件)

- (1) 菅原, “スピントランジスタ”, 電子情報通信学会誌, 出版予定.
- (2) S.Sugahara and M.Tanaka, “Spin MOSFETs as a basis for spintronics” to be published in ACM Trans. on Storage.

招待講演 (計 4 件)

- (1) 菅原, “スピントランジスタとその集積エレクトロニクスへの応用”, 応用物理学会スピネレクトロニクス研究会, 東京, 2004.
- (2) 菅原, 田中, “シリコンをベースとしたスピネレクトロニクス”, 第 51 回応用物理学関係連合学術講演会, 東京, 2004, 29p-ZK-6.
- (3) 菅原, 田中, “Spin MOSFET とその応用”, 日本応用磁気学会第 134 研究会/第 21 回磁性人工構造膜の物性と機能専門研究会, 東京, 2004.
- (4) 菅原, 田中, “半導体スピネレクトロニクス最前線”, 日本学術振興会薄膜第 131 委員会第 216 回研究会, 仙台, 2003.

国際会議発表(計 25 件)

- (1) S.Sugahara and M.Tanaka, “A Spin Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor (Spin MOSFET) Using a Ferromagnetic Semiconductor for the Channel Region”, 49th Annual Conf. on Magnetism and Magnetic Materials (MMM04), Jacksonville, 2004, CR-04.
- (2) S.Sugahara, K.L.Lee, T.Matsuno, and M.Tanaka, “Epitaxial Growth and Magnetic Properties of $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ Thin Films”, 2004 MRS Spring Meeting, San Francisco, 2004, G2.5.
- (3) K.L.Lee, M.Tanaka and S.Sugahara, “Low-Temperature Molecular-Beam-Epitaxy of Ferromagnetic Mn-Doped Ge Thin Films on Si(001) Substrates”, 2004 Intl. Conf. on Molecular Beam Epitaxy (MBE2004), Edinburgh, 2004, FB1.4.
- (4) S.Sugahara, K.L.Lee and M.Tanaka, “Low-Temperature Molecular Beam Epitaxy of Heavily Mn-Doped Si Thin Films on Si(001) Substrates”, 2004 Intl. Conf. on Molecular Beam Epitaxy (MBE2004), Edinburgh, 2004, THP34.

特許出願

特許出願件数： 国内 5 件、国外 15 件（PCT 各国移行準備中 8 件を含む）、PCT 出願中（国際段階） 1 件

① 発明者：菅原 聡、田中雅明

発明の名称：

スピンフィルタ効果を用いたトランジスタ及びそれを用いた不揮発性メモリデバイス

出願人：科学技術振興機構

優先権基礎出願番号（出願日）：特願 2002-217336（2002 年 7 月 25 日）

優先権主張公開番号（公開日）：特開 2004-111904（2004 年 4 月 8 日）

PCT 国際公開番号（国際公開日）：WO2004/012272 A1（2004 年 2 月 5 日）

台湾公開番号（公開日）：200405339（2004 年 4 月 1 日）

USP、EP、韓国、中国 への移行手続き完了

② 発明者：菅原 聡、田中雅明

発明の名称：

スピン依存伝達特性を有する電界効果トランジスタ及びそれを用いた不揮発メモリ

出願人：科学技術振興機構

優先権基礎出願番号（出願日）：特願 2003-062453（2003 年 3 月 7 日）

PCT 国際公開番号（国際公開日）：WO2004/079827 A1（2004 年 9 月 16 日）

台湾公開番号（公開日）：200419726（2004 年 10 月 1 日）

USP、EP、韓国、中国 への移行準備中

③ 発明者：菅原 聡、田中雅明

発明の名称：

スピン依存伝達特性を有するトンネルトランジスタ及びそれを用いた不揮発性メモリ

出願人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2003-095600（2003 年 3 月 31 日）

PCT 国際公開番号（国際公開日）：WO2004/088753 A1（2004 年 10 月 14 日）

台湾公開番号（公開日）：200501408（2005 年 1 月 1 日）

台湾出願番号（出願日）：93108802（2004/03/312004 年 3 月 31 日）

④ 発明者：菅原 聡、松野知紘、田中雅明

発明の名称：

スピン依存伝達特性を有するトランジスタを用いた再構成可能な論理回路

出願人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2003-086499（2003 年 3 月 26 日）

PCT 国際公開番号（国際公開日）：WO2004/079827 A1（2004 年 9 月 16 日）

台湾公開番号（公開日）：200503420（2005 年 1 月 16 日）

USP、EP、韓国、中国 への移行準備中

他に国内出願中 1 件

研究課題別評価

1 研究課題名：量子ドット中のキャリアスピン操作

2 研究者氏名：竹内 淳

3 研究の狙い：

電子のスピンは、人為的に操作しうる新しい自由度になる可能性があります。とくに量子ドット中では三次元量子閉じ込めによって、コヒーレントにスピンをナノ秒間維持させられるため、「情報としてのスピン」を記憶させたり演算させる場利用できる可能性があります。本研究では、量子ドット中でのスピンの振る舞いや、隣接するドットの間でのスピンの移動や、相互作用によるスピンの反転操作を調べ、スピンという未開拓の自由度を将来の工学応用、とくに量子コンピューティングなどの情報処理に利用することを目指します。

4 研究成果：

半導体中のキャリアのスピンを自由に操れば、我々は新しい自由度を一つ手に入れることになる。この自由度を応用すれば、新しい機能を持つデバイスを実現する可能性が生まれる。半導体の量子井戸中では電子のスピン偏極は室温で数ピコ秒から数十ピコ秒で緩和して消えてしまうため、観測は容易ではなかった。しかし、時間分解測定技術の進歩により、1990年ごろから明瞭に電子のスピン偏極を観測できるようになった。^{1,2)}この10年あまりで、化合物半導体の中でもっとも代表的なGaAs系の量子井戸中でのスピンの緩和過程はほぼ明らかになった。^{3,4,5,6)}

量子ドットは、3次元的に電子波が閉じ込められた構造で、理想的には量子力学の教科書が教えるとおおり、離散的なエネルギー準位が形成される。エネルギーの離散化などにより、量子井戸で支配的であったスピン緩和メカニズムが量子ドット内では抑制され、1ナノ秒より長いスピン緩和時間が観測されている。^{7,8)}応用上は、量子ドット一個に電子一個を閉じ込め、電子スピンの向きをデジタル情報の0と1に対応させれば、情報処理の可能性が生まれる。その場合、外部入力によるスピンの操作は、スピン緩和時間（スピンのコヒーレンス時間）より速くなければならない。

4. 1. 高均一量子ドット中のスピン緩和

従来の量子ドットでは、多数のドットの大きさが均一ではないため、量子化エネルギーがばらつくという欠点があった。このためドットの集団をフォトルミネッセンスで分光計測すると、あるドットの基底準位からの発光と別のドット第一励起準位からの発光エネルギー的に混じるという欠点があった。しかし、現在、電通大の山口らにより極めて高均一な量子ドットの作製が可能になっている。⁹⁾山口研高均一量子ドットでは、各エネルギー準位からの発光スペクトルがきれいに分離されるため、単一ドットに近い物性情報を光学的な時間分解計測によって得られるという利点がある。そこで本研究では、スピン緩和時間の励起光強度依存性、温度依存性を測定し、量子ドット内でのスピン緩和のメカニズムを調べた。

サンプルはStranski-KrastanovモードによりGaAs層上にInAs量子ドットを成長し、GaAs層で埋め込んだ高均一量子ドットである。⁹⁾ 図1にGaAsのバンド端を円偏光励起した場合のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。基底準位のPL半値幅は23 meVであり、基底準位からの発光と第二準位からの発光が明瞭に分離されている。この分離により各準位の発光再結合時間やスピン緩和時間を個別に解析できる。

量子ドットにおけるスピン緩和メカニズムとしては、Bir-Aronov-Pikus (BAP) 効果¹⁰⁾、D'yakonov-Perel' (DP) 効果¹¹⁾や Elliott-Yafet (EY) 効果^{12,13)}が考えられる。この内、DP 効果と EY 効果は、量子ドットの 0 次元構造により、抑制されると予想される。BAP 効果は、電子と正孔の交換相互作用によってスピンが反転するという効果であり、キャリア濃度が大きいほど強く作用すると考えられている。そこで、まず、スピン緩和時間の励起光強度依存性を測定した (図.2,10K)。

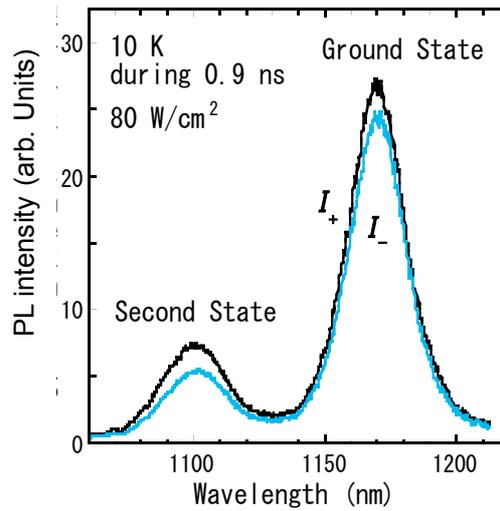


図 1. 高均一量子ドットの写真ルミネッセンススペクトル。光励起後0.9ns間の時間積分。黒と灰色のカーブは、それぞれ同じ円偏光(I_+)と反対円偏光(I_-)の写真ルミネッセンスを表す。

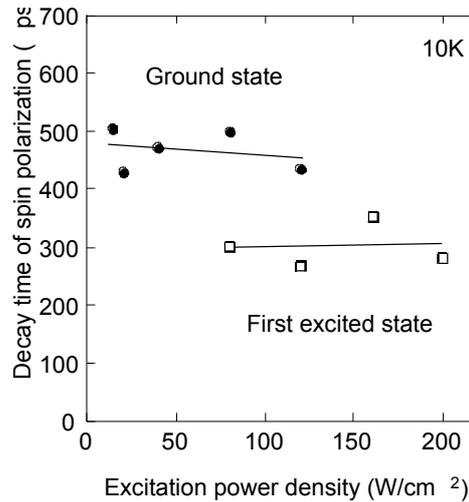


図 2. 基底準位と第一励起準位のスピン偏極の緩和時間の励起光強度依存性。励起光強度を変えてもほとんど変化がないことから、BAP 効果が効いていないことがわかる。

図.2 からスピン偏極の緩和時間は励起光強度に依存しないことがわかる。よって 10 K においては、BAP 効果はスピン緩和メカニズムとして支配的でないと考えられる。

残された候補には、EY効果がある。EY効果は、キャリア散乱によってスピンの反転するメカニズムである。EY効果は、キャリアの散乱時間やバンドギャップなどの温度に依存するパラメータを含むので、スピン緩和時間は温度に依存すると考えられる。図3に励起光強度 80 W/cm^2 でのスピン緩和時間の温度依存性を示す。図3のようにスピン緩和時間は10 Kから130 Kの間で大きく変化する。同様の大きな温度依存性はInGaAs量子ディスクでも観測されている¹⁴⁾。この大きな温度依存性から、音響フォノンが関与したEY効果的なスピン緩和が、支配的である可能性が高い。そこで以下のように、スピン緩和レートが音響フォノンの放出レートに比例すると仮定し、図3.のカーブフィッティングを行った。

$$\frac{1}{t_s} \propto 1 + \frac{1}{\exp(E/kT) - 1}$$

その結果、図3に示すように音響フォノンのエネルギーを 2.7 meV としたとき、最も良いフィッティング結果が得られた。音響フォノン散乱のエネルギーとしては妥当だが、今後スピンスプリッティングエネルギーとの対応を調べる予定である。本研究によりスピン緩和の起源についての重要な知見が得られたので、今後、スピン緩和時間の制御のための手がかりが得られるものと期待される。

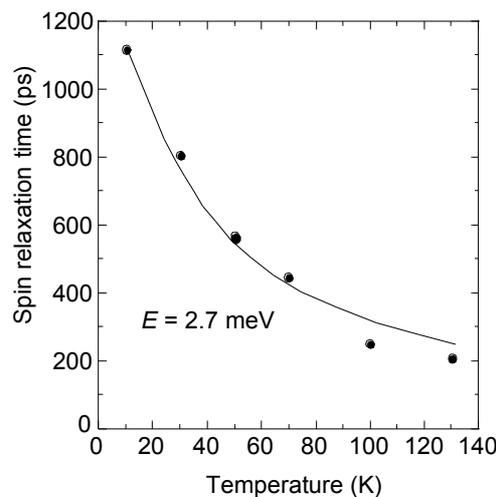


図3. 量子ドットのスピン緩和時間の温度変化. 10-130Kの間で一桁近く変化する。エネルギー2.7meVの音響フォノン散乱を仮定するとこの依存性をよく説明できる。

4. 2. 半導体量子ドット間の反強磁性結合による電子スピンの反転

4. 2. 1. はじめに

バーゼル大の D. Loss らは、ドット間の交換相互作用を使った量子コンピューティングを提案しているが、¹⁵⁾その提案によれば、隣接するドット間の交換相互作用の大きさを制御することによって、論理動作を実現する。しかし、半導体の量子ドット間で、電子スピンの反転が起こるほど大きな交換相互作用が働くかどうかの実験的検証は従来存在しな

った。理論的には、北大の武藤らがハイトラー・ロンドン近似に基づいて交換相互作用の計算を行い、ドット間で反強磁性結合が形成されること、また、ドット間距離 6 nm の単純立方格子ではネール温度が 300K を越える可能性があることを報告している。¹⁶⁾ あるドットの電子スピンの操作によって隣接するドットの電子スピンを制御できれば、量子コンピューティング以外にも応用の可能性が広がることになる。また、非磁性の半導体量子ドット間で反強磁性結合が形成されるかどうかは、基礎物理学の観点からも極めて興味深い。本研究では、結合した半導体量子ドット内での初めての反強磁性結合の観測^{17,18)}について報告する。反強磁性の形成によってスピンの 80ps 前後に反転する過程が、時間分解フォトルミネセンス測定で直接的に観測された。

4. 2. 2. 結合量子ドット構造と交換相互作用の計算

サンプルには、垂直に並んだ結合量子ドットを用いた。ここでの「結合」は、それぞれのドットの電子の波動関数がもう一方のドット内に染み出していることを意味する。図 4 に、サンプルの横断面の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。下側の量子ドットは分子線エピタキシー法によって、GaAs 層の上に $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ を成長させたもので、上側の量子ドットは下層の $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ ドットを GaAs 層で埋め込んだ後、その上に InAs を成長させたものである。GaAs と InAs や InAlAs の格子定数の違いから、界面エネルギーが小さくなるように InAs や InAlAs が点状に固まり、ドット構造が自然形成される。一方のドットにのみ Al を入れて $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ ドットにしたのは、一方のドットのバンドギャップを大きくするためである。測定では、両者のドットからのフォトルミネッセンスからスピン偏極の大きさを求める。この構造では二種類のドットのバンドギャップが異なるため、フォトルミネッセンスの波長が異なり、どちらのドットの発光であるか区別できる。

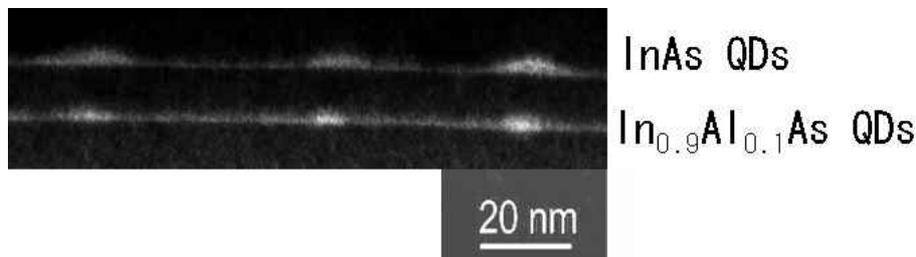


図 4. 結合量子ドット断面の電子顕微鏡像。
下部の $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットの上部に InAs 量子ドットが垂直に並んで形成されている。

TEM の暗視野像から求めた非対称結合量子ドット A と非対称結合量子ドット B の GaAs 層の厚さ L_b はそれぞれ 10 nm と 8 nm である。ここでの厚さは、InAlAs ドットの頂上から InAs ドットの底までの距離である。ドット密度は、約 $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であった。量子ドットを二層以上積層させる場合、GaAs 層の厚さが 13 nm 以下の場合には 90% 以上の確率で上下方向にそろっていくことが知られている。TEM 像から、見られるように、上部の InAs 量子ドットは $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットの上に並んで形成されている。なおレファレンスサンプルとして二層構造ではない独立した InAlAs 量子ドットと InAs 量子ドットも別に成長した。

ドット間交換相互作用の大きさについては、武藤らによるハイトラー・ロンドン近似の計算に従って大きさを見積もった。ドットの結合方向である z 方角では矩形の井戸型ポテンシャルを仮定し、 xy 平面中は放物線型のポテンシャルを仮定した。正孔のスピンは Γ 点以外ではよい量子数ではないので、スピン緩和時間は電子スピンよりかなり速いと予想される。¹⁹⁾したがって、実験で観測される時間領域では、正孔のスピン偏極は存在しないと

仮定し計算に含めなかった。実際の InAs ドットの直径と InAlAs ドットの直径は異なっており、サンプル A と B でも違いが認められるが、計算では簡単のために両方のドットの xy 平面中の直径は 14nm であると仮定した。各ドットの電子の基底準位の深さは、次節で述べるフォトルミネッセンス測定の結果²⁰⁾を考慮して求めた。計算に用いた InAs ドットの基底準位と GaAs 層の伝導帯底の間のエネルギー差は 140 meV (z 方向の閉じ込めエネルギー分だけだと 160 meV)、In_{0.9}Al_{0.1}As 量子ドットと GaAs 層の伝導帯底のエネルギー差は、70 meV とした。なお、武藤らの計算では、簡単のために正孔をドットの中に局在した点電荷として扱っているが、我々の計算では正孔の波動関数の広がりも考慮した。

図 5 に計算で求めた交換相互作用の大きさ J_{eff} を、バリア層厚の関数としてプロットした。反強磁性のシングレット状態と強磁性のトリプレット状態間のエネルギー差はこの 2 倍の $2J_{\text{eff}}$ である。障壁厚さ 6 nm, 8 nm, 10 nm の $2J_{\text{eff}}$ はそれぞれ -1.61 meV, -0.34 meV, -0.07 meV であり、温度に換算すると 18.7 K, 3.9K, 0.8K に相当する。したがって、反強磁性結合は低温で観測可能であると予想される。

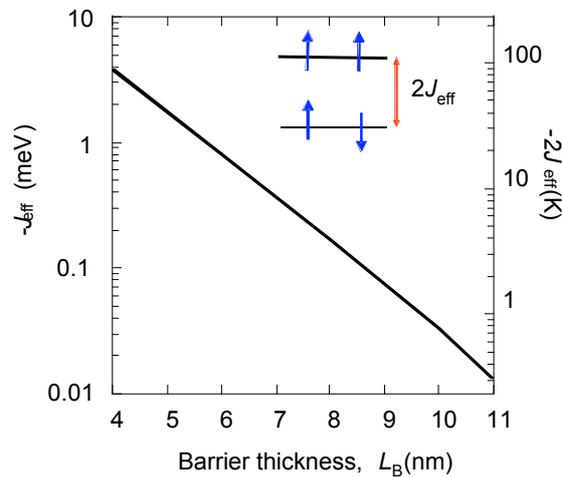


図 5. 交換相互作用の大きさ J_{eff} のバリア層厚依存性。

4. 2. 3. 時間分解測定

スピン偏極の過渡的な振る舞いはスピン依存のフォトルミネッセンス測定によって時間分解測定した。サンプルは、10K と 300K の間で温度可変のクライオスタットにセットした。光源には、繰り返し 100MHz で時間幅 100fs の光パルスが発生する Ti サファイア・レーザーを用いた。各量子ドットのスピン偏極の生成と観測には、キャリアスピンと円偏光の間の遷移選択則を利用した。⁴⁾円偏光の回転電場は、スピン軌道相互作用により実効的な磁場の役割をはたし、光軸と平行か反平行のスピンのキャリアを光励起する。このため励起光は 4 分の 1 波長板を使用して、右円偏光とした。励起光はサンプル表面に垂直に入射させ、サンプル表面にほぼ垂直なルミネッセンス光が集められた。励起レーザー波長は GaAs のバンドギャップ近傍に合わせた。GaAs では、右円偏光の照射によって、重い正孔準位からはダウンスピンの電子が励起され、軽い正孔準位からはアップスピンの電子が励起される。重い正孔と軽い正孔準位から伝導帯への遷移の割合は 3 対 1 なので、バルク GaAs 中の電子のイニシャルのスピン偏極率は 50% である。ここでスピン偏極率は、 $(n_+ - n_-) / (n_+ + n_-)$

で定義されており、 n_+ と n_- は、それぞれアップスピンとダウンスピンのキャリア密度である。GaAs 層中に生成されたスピンのそろったキャリアは、スピン緩和しながら量子ドット中へエネルギー緩和し、基底準位で発光再結合する。正孔のスピン緩和は十分早いと考えられるので、電子のスピン偏極が測定できる。このルミネッセンスの円偏光成分を検出するために、4分の1波長板(CVI ACWP シリーズ)と偏光子を用いた。集光された光は、分光器を経て、ストリークカメラ(浜松ホトニクス C4334-04)で測定された。この測定系の最高時間分解能は 15ps である。

4. 2. 4. 実験結果と議論

図 6 は光励起後の 0.3-0.6ns 間を時間積分した PL スペクトルである。平均の励起パワー密度は、 $2 \times 10^2 \text{W/cm}^2$ である。 $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットと InAs 量子ドットは、910nm と 1020nm にピークがある。黒いカーブと灰色のカーブは、励起光と同じ円偏光(I_+)と、反対の円偏光(I_-)の PL 強度を示す。黒いカーブと灰色のカーブ間の違いがスピン偏極に相当する。

GaAs 量子井戸では、正孔のスピン緩和時間は電子より非常に短い値が測定されている。^{2,21-23}たとえば Damen らは、²⁾正孔のスピン緩和時間を 4ps、電子 150ps、励起子 50ps と報告している。したがって、我々が観測したスピン偏極も、電子スピンあるいは励起子スピンによると考えられる。非対称結合量子ドットでは、910nm のピークの相対的な PL 強度は、1020nm のピークより弱い。これは、 $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットから InAs 量子ドットへキャリアがトンネルにするためである。トンネル時間は、Wentzel-Kramers-Brillouin 近似に従ってバリア層幅が薄くなるほど早くなる。²⁴⁾ $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットから InAs 量子ドットへの電子のトンネル時間は、 $L_B = 10\text{nm}$ と $L_B = 8\text{nm}$ で、それぞれ 850ps と 360ps であった。ちなみに、このトンネル過程は非共鳴トンネルであり、InAlAs ドットの基底準位から InAs ドットの基底準位へのエネルギー緩和はフォノン散乱によって支配されるが、量子準位の離散化によりフォノン散乱が抑制され、量子井戸間の非共鳴トンネル時間より約一桁遅くなる。

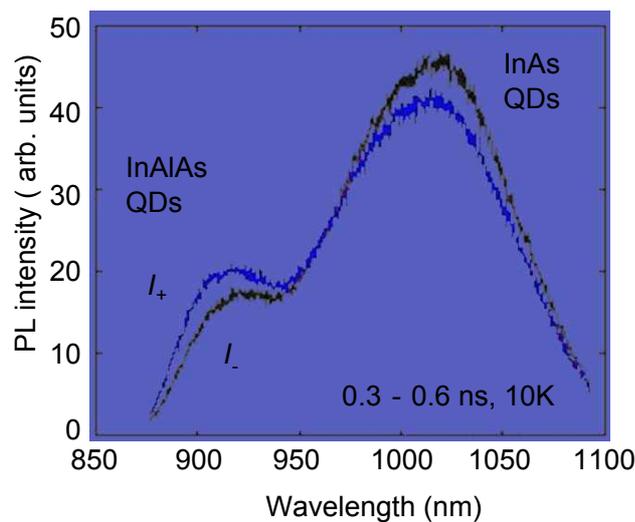


図 6. 非対称結合量子ドットの PL スペクトル。光励起後 0.3-0.6 ns 間の時間積分。励起レーザと同じ円偏光(I_+)と反対の円偏光(I_-)の PL カーブの差がスピン偏極に相当する。

このスペクトルの最も興味深い特徴は、波長 1020nm 付近で I_+ は I_- より大きく、910nm では逆に小さいことである。これは、910nm と 1020nm のスピン偏極が反対であることを示している。すなわち、反強磁性秩序が、非磁性の半導体の結合量子ドットに引き起こされた直接的な実験的証拠になっている。温度を上げると磁気秩序は減少すると予想されるが、これを確認するために、我々は 10~100K まで温度を変えて測定した。反強磁性的振る舞いは非対称結合量子ドット A と非対称結合量子ドット B の両方で 50K と 80K の間で消えた。

反強磁性が形成される過程での過渡的な振る舞いを図 7 に示した。図は波長 910 nm 付近と波長 1020 nm 付近のスピン偏極の時間変化である。光励起直後の最初のスピン偏極は、InAs 量子ドットより $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットの方が大きい、向きは両方とも同じである。非対称結合量子ドット A 中の $\text{In}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{As}$ 量子ドットの初期の偏極率は 40% であり、InAs 量子ドットの初期のスピン偏極率は 20% であった。この初期のスピン偏極率の差の起源は明らかではないが、基底準位のエネルギー深さが異なるため、GaAs 層の伝導帯底からのエネルギー緩和の間に電子のスピン緩和を起こす散乱回数が異なる可能性がある。図 4 に見られるように、InAs 量子ドットのスピン偏極は、80 ps 程度で反転する。初期のスピン偏極率 S_A と S_B が異なる ($S_A > S_B$ とする) 二つのドットで、交換相互作用によるスピンの反転が同じ確率で起こるとすると、磁気秩序形成後のスピン偏極率は $(S_A - S_B) / 2$ と $(S_B - S_A) / 2$ となり、見かけ上、一方のドットにのみ反転が観測される。

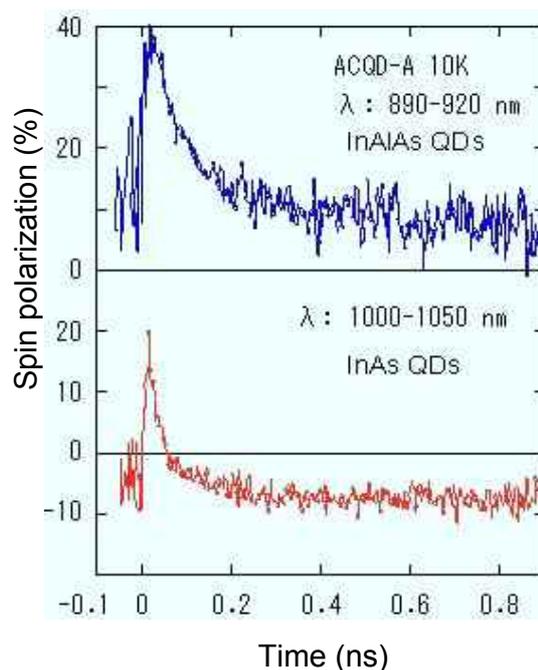


図 7. InAlAs 量子ドット(波長 890-920 nm)のスピン偏極率の経時変化と
InAs 量子ドット(波長 1000-1050 nm)のスピン偏極率の経時変化

InAs 量子ドットの反転後のスピン偏極率は光励起後 0.8 ns で最大になる。その後、反転したスピン偏極は緩和する。光励起後 0.8~2 ns 間の緩和に単一指数関数近似を用いると、10 ns のスピン緩和時間が得られた。同じ時間領域の InAs 量子ドットのスピン偏極は、12 ns のスピン緩和時間を与える。PL 光の強度が弱くなる時間領域で得られた緩和時間なので信

頼性は若干劣るが、これらの長い緩和時間は、独立した InAs 量子ドット⁷⁾中の 1.2 ns のスピン緩和時間と対照的である。反強磁性秩序下では、交換相互作用によるスピンの整列が、他のスピン緩和メカニズムによる減少を償うことを示している。応用上は、ドット内にホールが存在せず、電子の寿命が再結合時間に制限されない構造にすれば、反強磁性秩序下でスピンを情報として保存することが可能である。

4. 2. 5. まとめ

本研究では、量子ドット間のスピんに反強磁性的秩序が生じ、スピンの反転する過程を直接的に観測することに成功した。MBE 成長により縦方向に量子力学的に結合した InAlAs/InAs 半導体量子ドットの作製に成功し、加えて時間分解測定技術により、円偏光により生成されたスピンの InAs 量子ドット中では 80ps 前後で反転する過程を実測した。さらにこの反強磁性秩序が 50-80 K 以下の温度で存在することを明らかにした。人工的なナノ構造で、交換相互作用によるスピンの反転が可能になったことは、今後のスピンの応用可能性を広げるものと期待できる。交換相互作用の大きさは、ドット間の距離を小さくするほど大きくなるので、ナノ構造の作製技術の向上によって、今後室温での観測ならびに応用が予想される。

謝辞 結合量子ドットの作製では、富士通研究所の中田義昭氏、横山直樹氏、また、高均一ドットの作製では電通大の山口浩一助教授の御協力を得ました。また、時間分解測定全般にあたっては、早稲田大学黒田剛正助手（現京大）、スピン緩和メカニズムの解析では、京都工繊大の高河原俊秀教授の御助力を得ました。

参考文献

- 1) A. Tackeuchi, S. Muto, T. Inata and T. Fujii, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2213.
- 2) T. C. Damen, L. Vina, J. E. Cunningham, J. Shah and L. J. Sham, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3432.
- 3) A. Tackeuchi, T. Kuroda, S. Muto, Y. Nishikawa and O. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 4680.
- 4) A. Tackeuchi, T. Kuroda, S. Muto, and O. Wada, Physica B, **272** (1999) 318.
- 5) 竹内 淳, 和田 修, 応用物理, **66** (1997) 960.
- 6) M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, and L. J. Sham, Phys. Rev. B **47** (1993) 15776.
- 7) Y. Ohno, R. Terauchi, T. Adachi, F. Matsukura, and H. Ohno, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4196.
- 8) A. Tackeuchi, Y. Nakata, R. Sasou, K. Mase, T. Kuroda and N. Yokoyama, Physica E **10** (2001) 32.
- 9) H. Gotoh, H. Ando, H. Kamada A. Chavez-Pirson, and J. Temmyo, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1341.
- 10) K. Yamaguchi et al., Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1245.
- 11) G. L. Bir et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **69** (1975) 1382; Sov. Phys. JETP **42** (1976) 705.
- 12) M. I. D'yakonov et al., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **65** (1973) 362; Sov. Phys. JETP **38** (1974) 177.
- 13) R. J. Elliott, Phys. Rev. **96** (1954) 266.
- 14) Y. Yafet, Solid State Phys. **14** (1963) 1.
- 15) H. Gotoh et al., Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 3340.
- 16) D. Loss and D. P. Divincenzo, Phys. Rev. A. **57** (1998) 120.
- 17) S. Itoh, S. Muto, Y. Ebiko, H. Sasakura and K. Shiramine, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L917.
- 18) A. Tackeuchi, T. Kuroda, R. Sasou, Y. Nakata N. Yokoyama, Physica B, **314** (2002) 25.
- 19) A. Tackeuchi, T. Kuroda, Y. Nakata, M. Murayama, T. Kitamura and N. Yokoyama, Jpn. J. Appl. Phys., 42, Part 1, 7A (2003) 4278.
- 20) T. Uenoyama and L. J. Sham. Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 3070.
- 21) N. Horiguchi, T. Futatsugi, Y. Nakata, N. Yokoyama, T. Mankad and P. M. Petroff, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 2559.
- 22) S. Bar-Ad and I. Bar-Joseph, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 349.

- 22) T. Kawazoe, Y. Masumoto and T. Mishina, Phys. Rev. B. **47** (1993) 10452.
23) S. Adachi, T. Miyashita, S. Takeyama, Y. Takagi and A. Tackeuchi, J. Luminescence **72-74** (1997) 307.
24) A. Tackeuchi, T. Kuroda, K. Mase, Y. Nakata and N. Yokoyama, Phys. Rev. B. **62** (2000) 1568.

5 自己評価 :

量子ドット中でのスピンの振る舞いや、隣接するドットの間でのスピンの移動や、相互作用によるスピンの反転操作を調べ、スピンという未開拓の自由度を将来の工学応用、とくに量子コンピューティングなどの情報処理に利用することが当初の目標であった。極めて高均一な量子ドットを用いて、スピン緩和時間が1 ns と長いことを明らかにしたことや、量子ドット間での反強磁性結合によるスピンの反転を実証できたことなど、目標に対して一定の成果が得られた。当初の課題を越えて今後克服すべき研究課題はまだあるが、それらを解決すべく引き続き、努力したい。

6 研究総括の見解 :

量子情報デバイスを実現する可能性を持つ数多くの候補物質のうち、半導体量子ドットは、電子を外部から制御できること、スピン自由度を用いることによって比較的長いデコヒーレンス時間が期待できることなどの利点が予想されるが、情報操作を司ることが期待されるスピン間相互作用に関する実験的知見は貧弱であった。本研究では垂直方法に整列した2個の量子ドットを含むGaAs試料に対して時間分解ポンププローブ分光法を適用し、相互作用が理論的に予想される反強磁性相互作用であること、その強さが3 meV以上であること、などの新しい知見を得ている。半導体量子物性の基礎への重要な貢献であることは本研究論文に対して2004年度JJAP論文賞が授与されていることにもあらわれている。

量子情報デバイスに関する材料選択の議論が白熱化する中で、量子ドットのスピン物性がどの程度の潜在能力を持つかを今後の研究でさらに明らかにすることを要望したい。特に、半導体においてはさまざまな粒子間相互作用が存在し、量子位相の劣化の問題は樂觀を許さない。本研究で得られた知見から物質構造の改良への示唆を汲み取ることができればさらに良かった。全体として予想された程度の達成度と評価します。

7 主な論文等 :

[論文]

竹内淳、黒田剛正、中田義昭、横山直樹

半導体量子ドット間の反強磁性結合による電子スピンの反転

日本物理学会誌, 第 57 巻 12 号 (2002) 904.

M. Murayama, R. Ohtsubo, T. Kitamura, T. Kuroda, K. Yamaguchi, and A. Tackeuchi

“Observation of spin Pauli blocking in InAs high-uniform quantum dots”

phys. stat. sol. (c) 0, No. 4, (2003) pp. 1145-1148.

A. Tackeuchi, T. Kuroda, Y. Nakata, M. Murayama, T. Kitamura and N. Yokoyama

“Electron Spin Flip by Antiferromagnetic Coupling between Semiconductor Quantum Dots”

Jpn. J. Appl. Phys., 42, Part 1, 7A (15 July 2003) pp. 4278-4281.

A. Tackeuchi, R. Ohtsubo, K. Yamaguchi, M. Murayama, T. Kitamura, T. Kuroda, and T. Takagahara,

“Spin relaxation dynamics in highly uniform InAs quantum dots”,

Appl. Phys. Lett. 84 (2004) pp.3576-3578.

[招待講演]

A. Tackeuchi,

“Electron spin flip in III-V semiconductor quantum confined structures”,
Ultrafast Phenomena in Semiconductors VIII (SanJose, USA, 2003 年 1 月)

[受賞]

第 26 回応用物理学会論文賞 JJAP 論文賞 (2004 年度)

論文名: Electron Spin Flip by Antiferromagnetic Coupling between Semiconductor Quantum Dots

著 者: Atsushi Tackeuchi, Takamasa Kuroda, Yoshiaki Nakata, Masahiro Murayama, Takamitsu Kitamura and Naoki Yokoyama

掲載号: Jpn. J. Appl. Phys., 42, Part 1, 7A (2003) pp. 4278-4281.

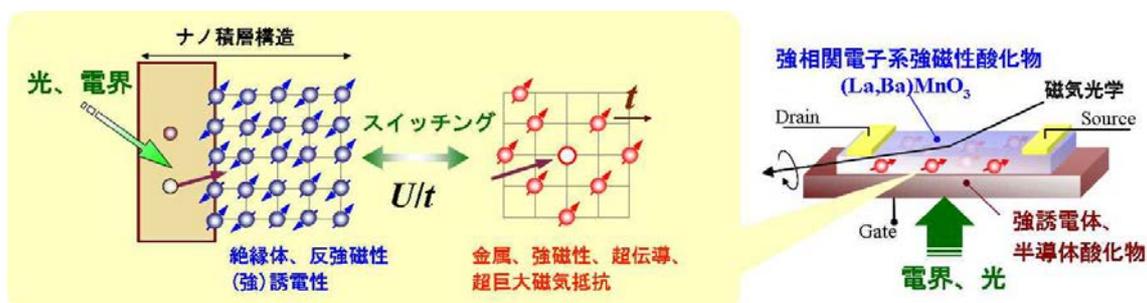
研究課題別評価

1 研究課題名：ナノスケール機能調和人工格子による強相関電子デバイスの創製

2 氏名：田中 秀和

3 研究の狙い：

遷移金属酸化物は、強い電子相関のため強磁性、超巨大磁気抵抗、超伝導等の多彩な物性（強相関電子物性）が室温以上で発現し、また僅かな摂動(電子濃度、圧力、温度)で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する。本研究では、この物質群と光・電場に応答する酸化物半導体材料をナノスケールで組み合わせた機能調和人工格子により強相関電子の振る舞いを明らかにすると共に、界面を通じて電子の動きを制御し強相関電子物性、特に強磁性を電場を用い室温でスイッチできる新機能デバイスを創出することを目指した。



4 研究成果：

遷移金属酸化物は電子スピンの非常に強く相互作用している強相関電子系であり、その為、高温で超伝導、強磁性、超巨大磁気抵抗等の多彩な物性を発現する。また僅かな摂動(電子濃度、圧力、温度)で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する。半導体デバイスの様にヘテロ構造を作成しキャリア数を電場・光などの外場により制御することが出来れば、伝導と磁性が巨大応答する強相関電子系デバイスの創成が可能であろう。中でもペロブスカイト型 Mn 酸化物は強い電子相関に由来する電荷ギャップをもち、キャリア数による電子相関効果の変調で、室温で絶縁体から強磁性金属への転移を起こすため“室温で微弱な電気・光でスイッチ出来る磁石”を生み出しうると期待できる。

このようなスピンと電荷を制御する重要な 1 分野はスピントロニクスとして近年急速に発展しており、例えば瞬時に起動するパソコンを実現する不揮発性磁気メモリ(MRAM)などの開発が進んでいる。この中で(In,Mn)As を用いた電界効果トランジスタでは電界印加により強磁性/常磁性状態がスイッチされ、このデバイスはより低消費電力・高集積の次世代 MRAM への適用が期待されている。しかし、従来の希薄磁性半導体 (In,Mn)As や(Ga,Mn)As は、キュリー温度 (T_C) が 50K、110K である。最近では室温応用への関心から(Ti,Co)O₂ などをはじめとして T_C が室温を超える磁性半導体が報告されているが、強磁性の起源がキャリア誘起か磁性クラスターの析出によるものかは現在議論中である。一方で、Mn 酸

化物は強相関電子系に由来する巨大物性のみならず、二重交換相互作用によるキャリア誘起強磁性体であり、その T_C は室温を超え、室温スピントロニクスデバイスとしての適用も期待される。

電界効果トランジスタのような界面効果を利用するデバイスは電子の流れるチャンネル層を薄くする事が不可欠であり、また強相関電子の相互作用の及ぶ距離は数十ナノメートル以下であろうと考えられる。すなわち、強相関電子の相互作用を制御するデバイスを実現するためには、ナノスケールの精度で制御された構造の作製が不可欠である。通常 Mn 酸化物や、希薄磁性半導体を薄くすると T_C が急激に下がり時には消失する。我々は強磁性体 (La,Ba)MnO₃ 薄膜を薄くすると逆に T_C が上昇し、5nm の極薄膜でさえ室温以上で強磁性を保つことを見出し、この(La,Ba)MnO₃ 極薄膜チャンネル層、強誘電体 Pb(Zr,Ti)O₃ をゲート層に用いた MIS 型電界効果トランジスタを作製し(図 1)、電界効果による室温での強磁性状態の変調に成功した。

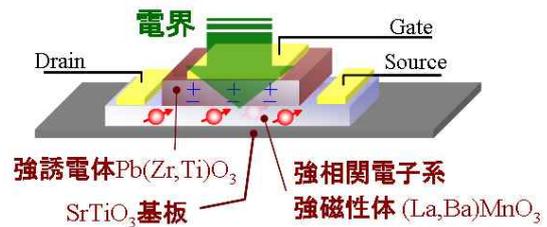


図 1 : 強磁性電界効果トランジスタ構造

ArF エキシマレーザ ($\lambda=193\text{nm}$) を用いた Laser- Molecular Beam Epitaxy (レーザ MBE) 法により、真空チャンバー (背圧: $10^{-5}\sim 10^{-8}\text{Pa}$) 内で、基板温度(T_S)、導入酸素ガス圧 (P_{O_2}) を最適化し、反射高速電子線回折 (RHEED) 法を併用し分子層レベルで結晶成長を制御し、薄膜、ナノヘテロ構造デバイスの形成を行なった。

(1) (La,Ba)MnO₃ 極薄膜における歪誘起室温強磁性の発見とメカニズム解明

図 2(a)に La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ 薄膜の膜厚とのキュリー温度 (T_C) との関係を示す。 T_C は dM/dT が最大になる温度と定義した。400nm の薄膜ではバルクとほぼ一致した 270K の T_C を示し、薄膜を薄くしていくと、 T_C は上昇し、20nm の薄膜で最大 310K の T_C を示す。また、膜厚 20nm 以下では T_C は徐々に減少するものの、5nm の薄膜においても室温付近の 290K で T_C が観測されている。図 2(b)に周波数シフト磁気力顕微鏡(MFM)像を示す。 T_C 以上では 1 分子層に対応するステップのみが観察されるが T_C 以下では 100nm サイズの強磁性ナノドメインが観察され試料の品質と、不純物の無いキャリア誘起の強磁性であることを示している。膜厚を減少

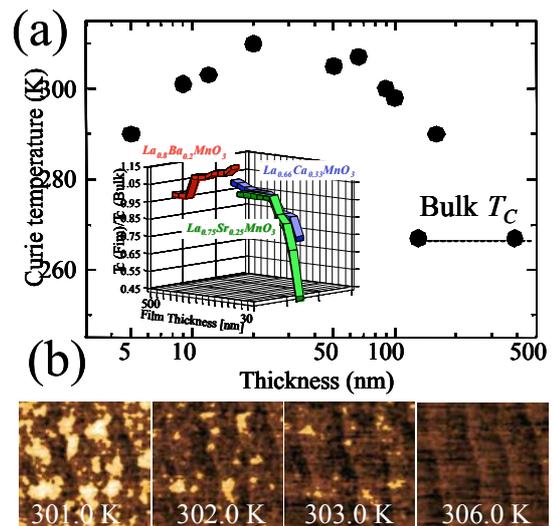


図 2 : (a) (La_{0.8}Ba_{0.2})MnO₃ 歪薄膜の T_C の膜厚依存性 : (挿入図)他の材料系の強磁性転移温度の膜厚依存性、(b) 周波数シフト MFM 像

させると T_C が向上する現象はよく研究されている(La,Sr)MnO₃、(La,Ca)MnO₃ とはまったく逆の傾向であり (図 2(a)挿入図)、室温動作デバイスへの適用のみならず基礎物理的にも興味深い。薄膜結晶を成長させる基板とした用いた SrTiO₃ と La_{0.8}Ba_{0.2}MnO₃ では、約 0.3%の格子ミスマッチがあり、この為(La,Ba)MnO₃ 薄膜は引っ張り歪を受け格子が変形し、その結果電子・スピン状態が変調を受ける。図 3(a)に示すように膜厚が薄くなるにつれて c 軸長が短くなっている。この結果、図 3(b)に示すようにバルク状態では c 軸方向に格子が長く、縮退が解けていた二つの eg 軌道($d_{x^2-y^2}$ と $d_{3z^2-r^2}$)が、再度縮退する方向へと変化しフェルミ面付近の電子のトランスファー (バンド幅) および状態密度を上昇させ強磁性がより安定化すると考えられる。高輝度放射光 (SPring-8 : BL29XU : 小林啓介氏との共同研究) を用いた内殻硬 X 線光電子分光法($h\nu=5.95\text{keV}$)で Mn イオンの 2p 状態を観測すると、図 3(c)に示すように全ホール濃度を示すメインピークの位置 (化学シフト) は一定であるにも関わらず、フェルミ面の状態密度および軌道混成に対応するサテライトピークが膜厚の減少とともに増加することからも支持されている。

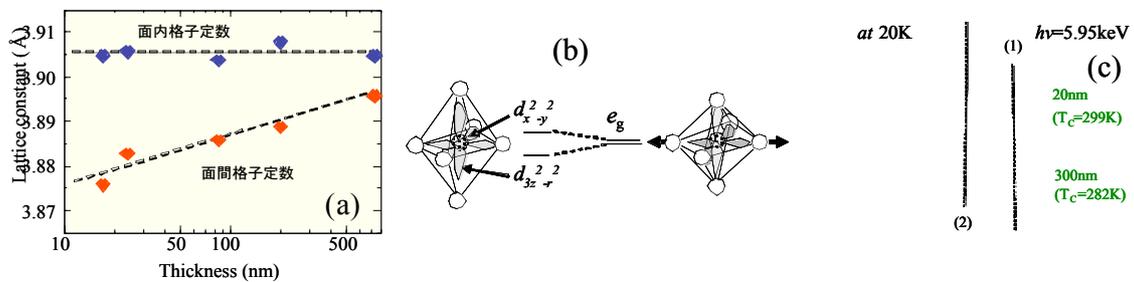


図 3 : (La,Ba)MnO₃ 薄膜の(a)格子定数の膜厚依存性、(b)格子変形による d 電子軌道状態変化模式図、(c)硬 X 線光電子スペクトル。

格子歪、d 電子軌道状態、軌道毎の電子トランスファー積分を考慮すると、強磁性転移温度は、

$$T_C \propto t_{d-d} \propto \left(\frac{1}{\theta} \left(\sqrt{3} + 2n_{x^2-y^2} \right) d_{in}^{-7} + 2(1 - n_{x^2-y^2}) \right) \frac{V_0}{8d_{in}^2} \frac{1}{\theta} \quad (1)$$

と表現できる。ここで、 d_{in} 、 V_0 、 $n_{x^2-y^2}$ はそれぞれ面内格子定数、単位格子体積、フェルミ面付近の d 電子中 $d_{x^2-y^2}$ 軌道を占める電子の割合である。この式より半定量的に、(La,Ba)MnO₃ の格子歪導入に対する T_C の変化および(La,Sr)MnO₃、(La,Ca)MnO₃ との違いを説明できる。この結果、(La,Ba)MnO₃ は基板との格子歪により d 電子移動が増加し、膜厚 10nm-20nm の領域において室温強磁性を示し、また移動度がバルクに対して 10 倍 ($5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $50\text{cm}^2/\text{Vs}$: 10K で評価) のデバイスに向けた高品質薄膜が実現されている (図 4)。

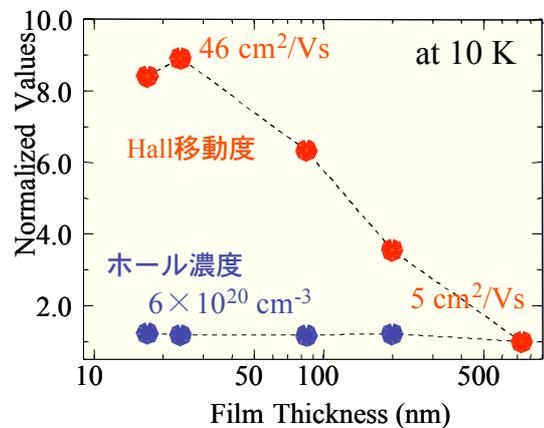


図 4 : (La,Ba)MnO₃ 薄膜のキャリア濃度、移動度の膜厚依存性

(2). 室温強磁性体電界効果トランジスタの構築

(2)-1. 室温強磁性電界効果トランジスタ

室温動作強磁性電界効果デバイス作成を目指し $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.10, x=0.15$) 電界効果トランジスタ(トップゲート型)を作製した。電界効果によるチャネル抵抗変化の評価は、強誘電体 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 膜の残留分極(電圧)で測定した。チャネル抵抗のゲート電圧依存性を図 5 に示す。非常にきれいな角型ヒステリシスを示し、明らかに図 5(b) に示す強誘電体 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ゲート層の強誘電体ヒステリシス曲線を反映した形になっており、界面で有効にキャリア濃度変調がなされている事を示している。一般的に $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ はホール伝導体として知られており、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ の $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ との界面が正に分極している場合、 $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ 薄膜中には空乏層が拡がり、抵抗が増大する。一方で、負に分極している場合には、キャリアであるホールが蓄積され、抵抗は減少する。この振る舞いは、400K から 10K に渡り観測されている。

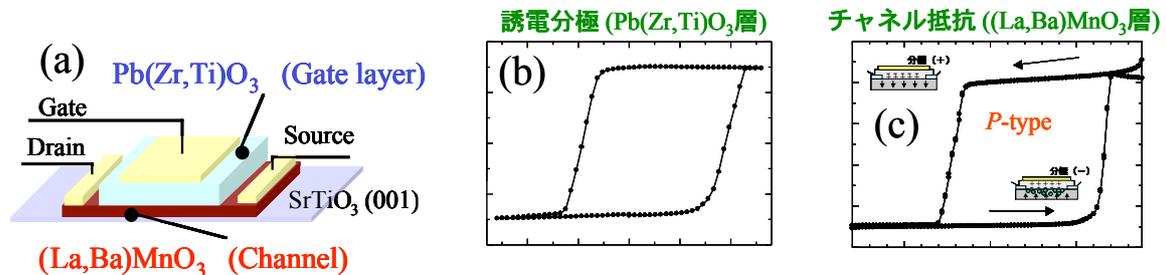


図 5: $(\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})\text{MnO}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2},\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ 電界効果トランジスタの(a): 構造図、(b): 誘電分極、(c): チャネル層抵抗のゲートバイアス依存性

次に $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$ チャネルの抵抗率の温度依存性を図 6(a) に示す。強誘電体界面の残留分極方向により、抵抗率の変化に加え金属-絶縁体転移温度 (T_p) も変化していることがわかる。 T_p の変化幅は、残留分極 $\pm 26 \text{ C/cm}^2$ で T_p が 280.5K から 283.0K 変化した。重要なことは、この二重交換強磁性においては金属-絶縁体転移は強磁性転移を伴うことである。このことから、電界効果によって T_p が変化するのと同時に、 T_c も変化していると考えられる。系統的な理解を得るために、ゲート

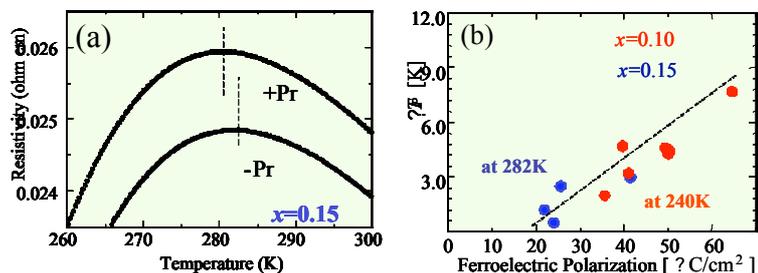


図 6: 電界効果トランジスタの (a)金属—絶縁体転移温度、(b) 転移温度シフト幅の残留分極依存性

強誘電体の残留分極値における抵抗率と T_p の変化幅を詳細に調べた。図 6(b)に示すように T_p の変化幅は残留分極値に比例している。

二重交換強磁性体の転移温度は以下の様に記述される。

$$T_c \propto n \cos(q) \quad \text{----- (2)}$$

(n : ホール濃度、 t : 電子トランスファー積分、 q : 隣接局在スピンの成す角度)

チャンネル層の電界効果によるホール濃度変化は

$$Dn = Pr / (e \cdot d) \quad \text{----- (3)} \quad \text{として表されることから、}$$

(Pr : 強誘電層残留分極値、 d : チャンネル層の厚さ、 $e=1.602 \times 10^{-19} \text{C}$)

電界 (誘電分極) により T_C の変化を生じさせる一般式は以下の様になる。

$$DT_C \text{ (} ^a DT_p \text{)} = \frac{Dt(n, l)}{e \cdot d} Pr \cdot \cos(q) \quad \text{----- (4)}$$

ここで、 d 電子トランスファー積分項は格子変形 (l : Mn イオンの結合長変化) による変化およびモット転移によるキャリアの局在化の可能性を含んでいる。しかし現段階では T_p の変化幅は残留分極値に直接比例していることから、 T_C の変調は半導体デバイスの様に電界効果 (Pr) によるキャリア濃度変化のみによって生じていることを意味している。しかし、これは逆に今後更にキャリア濃度の最適化を行い、電界によるモット転移 (金属-絶縁体転移) を引き起こすことにより、電子移動度 (μ_0) の変化も重畳させた巨大な変化を引き起こす余地をまだまだ残していると考えられる。

(2)-2 電界制御強磁性の直接評価

ペロブスカイト Mn 酸化物に於いては金属-絶縁体転移温度と強磁性-常磁性転移温度がほぼ対応する事が知られているため、上記までの電界効果トランジスタに於いては電圧印加により T_p が変化する事よりチャンネル層の強磁性が変化していると推定してきた。しかし直接、スピン状態を検出する必要がある。希薄磁性半導体では、ホール効果を測定しその異常ホール項が磁化に比例することからデバイスの磁性状態を評価できるが、Mn 酸化物では超巨大磁気抵抗効果が重畳するためこの手法は使えない。そこで (La,Ba)MnO₃ チャンネル層を最上層に配置したボトムゲート型 FET 構造を本研究において新たに作製し、図 7 に示す様にそのチャンネル層へ直接磁気光学効果評価 (磁気円二色性 : MCD) を適用することにより磁性評価を行った。

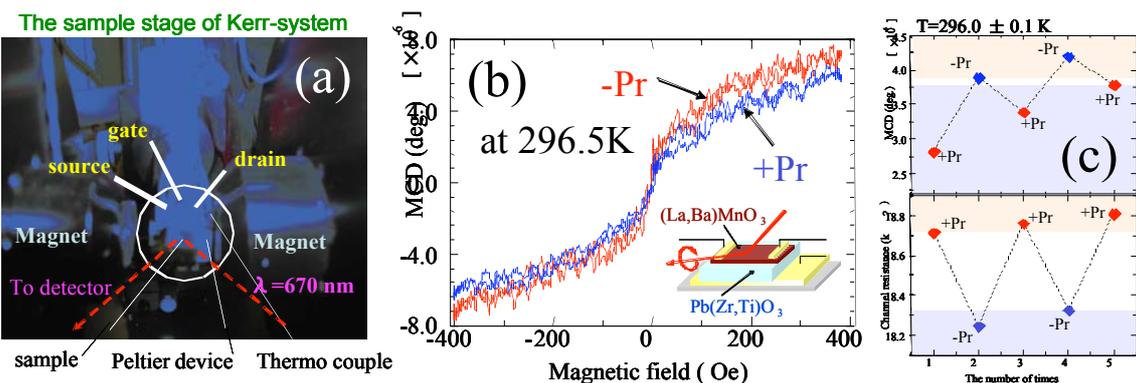


図 7 : (La,Ba)MnO₃/Pb(Zr,Ti)O₃ 電界効果トランジスタの次期光学効果(MCD) : (a)装置図、(b)強磁性ヒステリシスの電界による変化、(c) MCD 値とチャンネル抵抗の残留分極依存性

試料の T_p は 309K であり電界印加による変調幅は 1.5K である。室温 (296.5K) に於いて、強誘電ゲート層の極性を反転させることにより、強磁性層のヒステリシスを (小さくはあるが) 変調する事に成功した。

この変化は極性反転に対して可逆的でありかつ強磁性層チャンネル層の抵抗変化とも対応している事も確認しており、電界によるキャリア濃度変調を通じた室温における強磁性制御の最初の例であると言える。

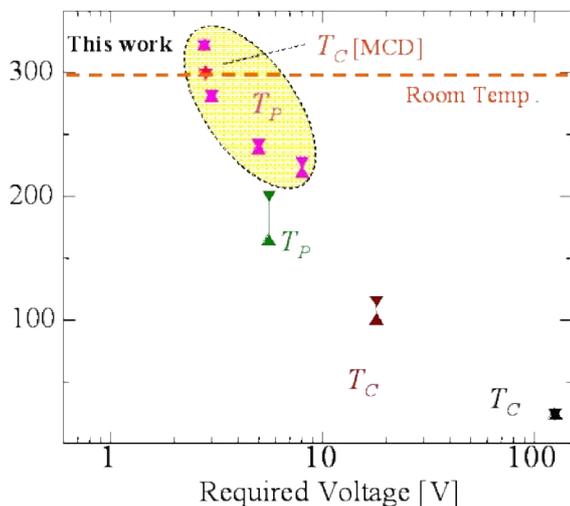


図8：これまで報告された電界効果ヘテロ構造における強磁性制御の比較図。

(T_P ：電気抵抗より評価、 T_C ：異常ホール効果で評価)

[1] This work, Appl. Phys. Lett. **83**, 4860 (2003), [2] X. Hong *et al*, Phys. Rev. **B68**, 134415 (2003), [3] A. M. Nazmul *et al* ;Jpn. J Appl. Phys. **43**, L 233 (2004) , [4] H. Ohno *et al.*, Nature **408**, 944-94(2000)

図8に電界効果による強磁性のスイッチングに成功したこれまでの例を示す。本例は強磁性発現/制御温度、必要電界ともに優れている強磁性電界効果トランジスタを強相関電子系酸化物強磁性体(La,Ba)MnO₃を用いて作製することに成功した。

(3). 強相関電子系酸化物ナノ加工技術の開発 ～AFM ナノリソグラフィー～

薄膜成長（膜厚）方向にナノスケールで制御された上記のデバイスにおいて、室温での電界強磁性制御を実現したが、強相関電子系酸化物においては、電荷のドーピングはナノスケールの領域に局所的に注入されやすく、電荷(スピン)がドメインとして分離して存在することが報告されている。動作領域 20～50nm 径のデバイスを作製できれば、電界印加による局所的な非常に大きい変調効果を取り出せる可能性がある。しかしながら複雑な遷移金属酸化物における現実的なリソグラフィーの現行での限界は収束イオンビーム法による 100nm～300nm 程度とされている。

更なる発展として、走査型プローブ顕微鏡を用いたナノリソグラフィー法を強相関電子系の室温強磁性酸化物に適用し、この限界を超えた 10nm 級のナノ加工を実現することを試みた。

走査型トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）などに代表される走査型プローブ顕微鏡は原子スケールでの表面観察用ツールとして開発されてきた装置であるが、ナノメートルオーダーの超極微細加工にも用いられてきており、Si、Ti、GaAs などへ適用され単一電子デバイスなどが作製されてきている。これは従来のナノリソグラフィーと比較しても精度が高い上に、AFM が元になっているため対象表面を観察しながら書き込むことができる利点があ

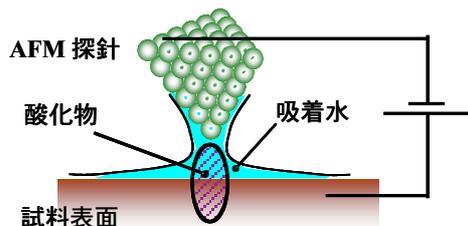


図9 AFM リソグラフィーの原理図

る。一般に AFM によるリソグラフィは図 9 に示すように探針先端と試料表面の間に電圧（探針側負バイアス）を加え、表面_探針間に形成された吸着水層を介して起こる局所的な試料表面の陽極酸化反応($\text{Si}+4\text{h}^++2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2+4\text{H}^+$ など)によるとされる。しかし遷移金属酸化物は既に高酸化状態であるものが多く、従来の陽極酸化の機構が適用しうるのは疑問が持たれる点であるがこの加工分解能は非常に魅力的であると考えられる。

(3)-1 Fe_3O_4 薄膜のナノ加工

マグネタイト(Fe_3O_4)は逆スピネル構造を持つ強磁性体(フェリ磁性体)であり、フェライトの中では例外的に非常に高い伝導度を持っている。強磁性キュリー温度(T_C)は約 860K と非常に高く、またバンド計算、スピン偏極光電子分光実験などからほぼ完全にスピン偏極していると考えられており、実用的な MRAM 応用に非常に適した物性を持つ。レーザ MBE 法により原子レベルで平坦なステップ&テラス構造を持つ Fe_3O_4 薄膜（厚さ約 5~20nm）を $\text{MgAl}_2\text{O}_4(111)$ 単結晶基板上に作製した（図 10(a)）。Pt コートチップ（曲率半径約 5nm）を用いている。AFM 探針に負バイアス（試料表面が陽極酸化される方向）を印加し大気中で試料表面スキャンする事により盛り

上がった細線を描くことができる（図 10(b)）。この細線部の電気抵抗は、Conductive AFM 測定により、約 3 桁のオーダーで絶縁性が高くなっていることを確認している。さらに図 10(c)に示すように磁気力顕微鏡（MFM）観察を行うとスキャンされていない試料表面は磁気ドメインに対応する大きさ約 200nm 程度のコントラストが観察される。対してパターンニングされた部分はコントラスト（位相シフト：磁気力に対応）が 0 であり磁氣的に不活性となっていることが解った。この電気・磁気物性およびバイアス印加方向を考慮すると、 Fe_3O_4 （フェリ磁性ハーフメタル：室温での磁化=90emu/g）が酸化され $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （反強磁性絶縁体：ネール温度=958K、室温での磁化=0.4emu/g）と変化し、さらにアモルファス化していると推察される。この現象は、図 10(d)に示すようにチップバイアス-3V 以上で発現し、電圧を増加させるにつれて高さ、線幅とも系統的に増加していくことより、印加電界の強さにより加工幅の制御が可能である。現行での最小線幅は 48nm である。

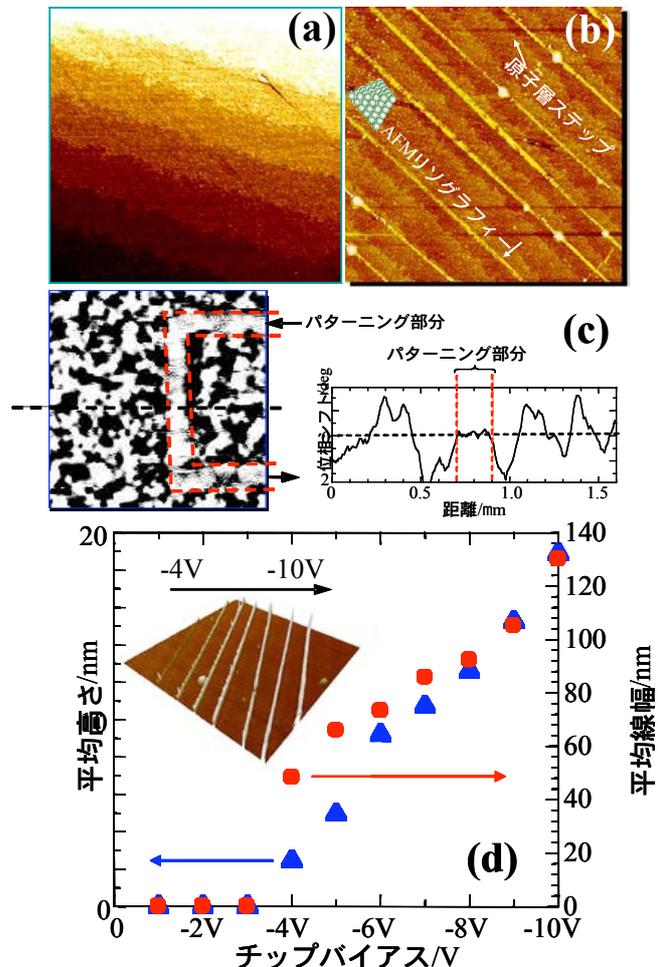


図 10 Fe_3O_4 薄膜の AFM リソグラフィ：(a)加工前の AFM 像(5mm \times 5mm)、(b) 加工後の AFM 像(5mm \times 5mm)、(c) 加工後の MFM 像(2mm \times 2mm)、(d) ナノ細線構造のチップ印加電圧依存性

(3)-2 (La,Ba)MnO₃ 薄膜のナノ加工

強磁性電界効果トランジスタでも用いた(La,Ba)MnO₃ についても、今後の発展の為、ナノ加工を試みた。レーザ MBE 法により原子レベルで平坦なステップ&テラス構造を持つ(La_{0.8}Ba_{0.2})MnO₃ 薄膜(厚さ約 10nm)を SrTiO₃(100) 単結晶基板上に作製した。この材料系では Fe₃O₄ とは逆に AFM 探針に正バイアスを印加した場合に、電圧に比例して良く制御された細線を作成することが可能であった(図 11(a))。逆に負バイアス印加時はパターンニング制御が非常に困難であった。(La,Ba)MnO₃ では既に十分酸化状態にあるため、陽極酸化機構は有効に働かないものと考えられる。正バイアスで細線が形成される機構は不明であるが、酸素欠損を導入した試料ほど加工しやすいことから、酸素イオンの電界によるマイグレーションとそれに伴う酸化物の分解によるものと考えている。(Fe₃O₄ に於いても正バイアスでもパターンニングが可能であった。) デバイス作成を考えた場合、細線のままでも十分抵抗は高く絶縁障壁として使用できそうであるが、選択的エッチングにより細線部分を取り除くことが出来ればより一層可能性が広がる。図 11(b)に示すように 1×10⁻²mol/l 程度の HCl 溶液にてエッチングを行うとパターンニング部分を取り除くことが出来る。興味深いことに AFM リソグラフィにより盛り上がった高さの分だけ、深くエッチングされる(図 11 (c))。すなわち AFM 加工の電圧が高いほど細線は高く盛り上がり、その分だけ深くエッチングされる。このことを利用し完全に下(基板)までカットすることが出来る。

図 12 にこの手法を用いて作製した、分子層ステップ(ステップ高さ~0.4nm)が明瞭に観察される原子レベルで平坦な薄膜中に形成された幅約 30nm の(La,Ba)MnO₃ ナノチャンネルを示す。薄膜の厚さ: 10nm、ナノチャンネルを仕切るギャップ深さ: 10nm であり、ギャップは下地の SrTiO₃ 基板まで届いており両サイドからの絶縁性も完全に保障されている。これは物性が測定できる構造としては金属酸化物において最小のサイズである。

この(La,Ba)MnO₃ ナノチャンネルはチャンネル方向に電気伝導・磁気抵抗を測定すると約 290K での金属-絶縁体転移、磁気抵抗比 $r(H=9T)/r(H=0T) \approx 100\% = 80\%$ を示し、加工前の薄膜結晶とほぼ同等の物性を保つ品質の高いものである。このような微細加工は酸化物スピンドバイスにおいても重要であり、高集積化を実現するだけでなく、スピン注入磁化反転など新技術を実現する為にも重要であろう。

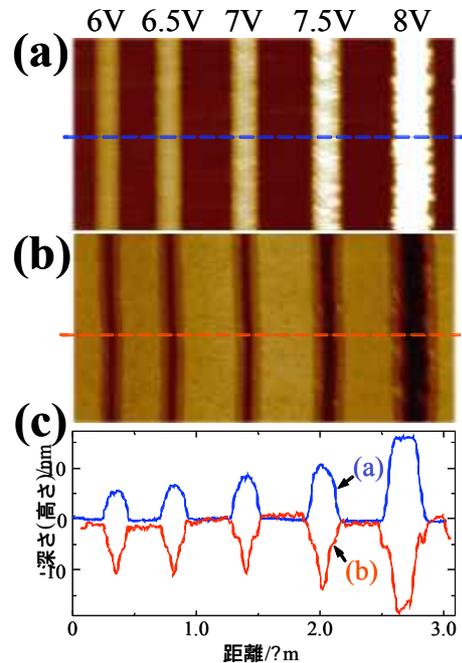


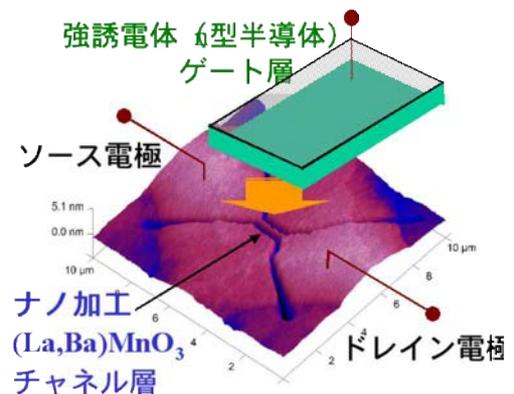
図 11 : (La,Ba)MnO₃ 薄膜の AFM リソグラフィー : (a)電界印加後の細線構造の AFM 像、(b)HCl エッチング後の AFM 像、(c)断面プロファイル

(4) 今後の展開

今後は得られた成果を更に発展させ電界アシスト型の酸化物不揮発性磁気メモリ (MRAM)創成に向けた研究を展開する。現在試作されている MRAM に於いては、素子上に配置した配線に電流を流し発生する磁場により磁性体の磁化の向きを変えることにより記録の書き換えを行っている。このため、(1)非常に大きな消費電力が必要となる。(2)構造上および漏れ磁場の影響のため高集積化が出来ない問題が指摘されている。

これを克服すべく種々の試みが為されているが、酸化物は強い相互作用のため室温以上で物性が発現すること、完全スピン偏極していると期待される物質群が豊富に存在すること、強誘電体・半導体・光伝導体など組み合わせ可能な機能性物質が豊富に存在することなど、多くの利点を有している。また電界による室温での強磁性の変調幅は小さいが、条件を最適化することにより、MRAM に使用されるトンネル接合構造と本研究で得られた室温動作強磁性体電界効果トランジスタ構造を組み合わせ、低消費電力の電界アシスト MRAM へ発展させたい。

更に電界応答性に関して、強相関電子系酸化物においてはキャリアのドーピングはナノスケールの領域に局所的に注入されやすく、電荷(スピン)がドメインとして分離して存在する可能性が報告されている(電荷相分離)。もし動作領域 20~50nm 径のデバイスを作製すれば、電界印加・光照射による局所的な非常に大きい変調効果を取り出せる可能性があり、本研究で確立した酸化物 AFM ナノリソグラフィを用い、更に面内にもナノ加工を施したデバイスを作製することにより、強相関電子系に期待される更に劇的な外場応答性を得たいと考えている。



5 自己評価 :

この研究課題では、遷移金属酸化物強磁性体において電界効果トランジスタやダイオードなどのデバイス構造をナノスケールで制御して作製し、電界によるキャリア濃度変化を介して強磁性を制御しスイッチすることを大きな目的とした。

私見であるが、巨大な外場応答を示す物質・現象は極低温でのみ発現することが多く、対して室温以上の高温で発現する物性・現象は安定であるが故に、電界などの外場応答性は鈍いものが大多数であると感じている。目的としたキャリア濃度による強磁性相転移の制御もこの範疇に入りそうであった。しかし私は、やはり室温で生じる巨大な物性・相転移にこだわりがあり何とか実現したくこの研究課題を立案した。

結果としては、研究成果 4.(1)、(2) -1 で示したように、特異な物質“(La,Ba) MnO₃”をナノスケールでよく制御された薄膜として形成し、更にヘテロ構造デバイスとすることで、強磁性を電界印加により初めて室温で変調でき、目的を達成できたと考えられる。

この研究の過程でよく質問されたことに一つに磁性の評価法がある。当初、電気抵抗の

温度依存性評価（金属-絶縁体転移温度の電界印加による変化）から間接的に強磁性転移温度の電界による変調を主張していたが、（物性物理分野の方はある程度納得してくださるのに対し、）半導体スピエレクトロニクス分野の方からは直接強磁性の変化を示さない限りなかなか認めてもらえなかったことである。物質特有の現象から直接証明は難しかったが、研究成果(2)-2 で示した様に新たに磁気光学装置系を開発し作製し、ヘテロ構造デバイスに適用することにより直接強磁性の変化を示すことを達成できた。未だ強磁性層のヒステリシスの変調効率は小さいが条件を最適化すればさらに大きくできると考えている。今後 MRAM に使用されるトンネル接合構造と本研究で得られた室温動作強磁性体電界効果トランジスタ構造を組み合わせ、低消費電力の電界アシスト酸化物 MRAM へ発展させたい。この他にも強磁性強相関電子系酸化物 p-n 接合ダイオードの提案、形成を行なっている。

反省点（もしくは課題）としては、次の2点があげられるかと思う。

一つには、現象論的に動作は確認したが、接合界面での強相関電子系の物理にまで踏み込めていない点である。元来この材料は非常にキャリア濃度が多いため、通常の理論描像では変調効率は非常に小さいと考えられる。この問題に対しては、SPring-8 の高輝度放射光を用いた硬 X 線光電子分光法による直接界面電子状態評価を共同研究で始めた。現在、強磁性単層薄膜の薄膜深部の電子状態を明らかにできるようになってきている（研究成果 4.(1)、論文投稿中）。

もう一点は、電界に対する変調効率の大きさである。条件を最適化すれば、新規 MRAM のデモンストレーションを行なう程度には大きくできるとは考えられるが、強相関電子系のもう一つの特徴である、“僅かな摂動で系のバランスが崩れ非常に大きく物性が変化する” 観点から期待される特徴は未だ出ていないと感じている。より一層大きくする為に面内方向にもナノ加工したヘテロ構造デバイスの作製を目指して AFM ナノリソグラフィを遷移金属酸化物薄膜に取り入れた。従来、この材料系ではナノ加工はあまり確立していなかったが、研究成果 4.(3)で述べたように 30nm 級までのナノ加工に成功した。今後薄膜成長方向のみならず、面内方向もナノヘテロ構造デバイスに適用する予定である。

上記の硬 X 線光電子分光法と AFM ナノリソグラフィはほぼ研究機関の最後の 1 年間に取り組んだものであり最終目的につなげるまでには至らなかったのが反省点であるが、より一層高度なデバイスを創製・評価できる新たな武器を得たと考え、さらに発展させていきたい。

6 研究総括の見解：

遷移金属酸化物は強い電子間相関のために強磁性を示し、外部摂動によってその特性が変化することが知られている。特に原子層レベルの超薄膜化によって現象が強められると期待され、これを用いて新しい原理の高密度磁気記憶デバイス創成を試みるのが本研究の目的である。レーザーアブレーション法でチタン酸ストロンチウム単結晶基板上に (La,Ba)MnO₃ をエピタキシー成長させ、これをチャンネル層とする電界効果トランジスタ (FET) 構造試料を作成し、ゲート電圧に対して室温付近でもキュリー温度が変化することと発見した。電流電圧特性の測定、解析から、金属絶縁体相転移および強磁性相転移の両方が関係していることが判った。さらに、磁気光学効果（磁気円二色性）の測定を行

い、バイアス電界が磁気特性を変化させていることをより直接的に確認した。また、ナノスケールの超微細加工を可能にする原子間顕微鏡先端の陽極酸化加工を提案し、酸化物試料に有効であることを示している。

遷移金属酸化物は新現象が過去 10 年余に亘って数多く見出され物性科学を豊富にしてきたが、その制御性に関する知見の蓄積はきわめて不十分であった。本研究ではまず高品質結晶作成法を確立し、強磁性相転移とモット転移とを分離する測定法を開発し、また酸化物にナノ構造パターンを作りつける手法を開発するなど、物性制御へ向けて顕著な貢献をしている。当初の期待であった FET 構造を用いた電界印加による集団的な物性変化の発現には至っていないものの、今後の展開の基礎を固めた本格的な研究であり、全体として当初の期待を上回る成果と判断します。

7 主な論文等：

® 論文

- ・ “Electrical-field control of metal-insulator transition at room temperature in a $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3/\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ field effect transistor”, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 4860-4862, T. Kanki, Y.-G. Park, H. Tanaka, T. Kawai,
- ・ “Nano-Scale Modification of Electrical and Magnetic Properties on a Fe_3O_4 Thin Film by AFM Lithography”, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 1811-1813, M. Hirooka, H. Tanaka, R. Li, T. Kawai,
- ・ “Nano-scale characterization of the ultra thin (La,Ba) MnO_3 film with room temperature ferromagnetism”, Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 1184 – 1186, T. Kanki, R. Li, Y. Naitoh, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai
- ・ “Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p-n junction with room temperature ferromagnetism”, Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 4378 – 4380, J. Zhang, H. Tanaka and T. Kawai

論文、解

説を含め他 12 報

® 特許

研究期間累積件数：国内 3 件、国外 5 件

出願リスト

・ 発 明 者：田中秀和、川合知二

発明の名称：トンネル磁気抵抗素子、半導体接合素子、磁気メモリ、および半導体発光素子

出 願 人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2002-086928 （2002 年 3 月 26 日）

PCT 公開番号（公開日）： WO 03/081680 A1（2003 年 10 月 2 日）

EP 公開番号（公開日）： 1489664（2004 年 12 月 22 日）

USP 移行済

・発明者：田中秀和、神吉輝夫、朴 影根、川合知二

発明の名称：電界効果トランジスタ

出願人：科学技術振興機構

出願番号（出願日）：特願 2002-260536（2002 年 9 月 5 日）

PCT 公開番号（公開日）： WO 2004/023563 A1（2004 年 3 月 18 日）

USP、EP、韓国移行準備中

・出願準備中 1 件

® 招待講演

- ・国際会議 “The 9th Oxide Electronics Workshop, “Spintronic devices with room temperature ferromagnetism based on perovskite manganites”, 2002.10.21.USA (Florida) など 計 2 件
- ・第 21 回応用磁気学会「磁性人工膜の物性と機能」専門研究会, “強相関電子系 Mn 酸化物ヘテロ構造を用いた室温強磁性の制御”, 2003.11.7 (Osaka) など 計 4 件

® 受賞（一緒に研究した学生たちが下記の賞を受賞）

- ・2004 年 日本応用磁気学会 学術奨励賞（内山賞）、
- ・2004 年 Korean Physical Society, Best Poster presentation award、
- ・2004 年 度粉体工学会春期研究発表会 講演奨励賞
- ・2003 年 第 15 回応用物理学会講演奨励賞
- ・2003 年 日本応用磁気学会 第 27 回学術講演会優秀講演賞

研究課題別評価

1 研究課題名：

時空間制御光を用いた単一量子ドットの量子状態制御

2 研究者氏名：戸田泰則

3 研究の狙い：

通常、固体中の電子(キャリア)コヒーレンスは熱浴である格子(フォノン)との相互作用により擾乱を受ける。したがって量子情報処理への応用を考えるならば、フォノンとの相互作用の小さい量子状態や物質を選ぶことが望ましい。例えばナノスケール空間にキャリアを閉じ込めた半導体量子ドットでは離散化したエネルギーと運動量のためにフォノン散乱はバルク構造に比べて著しく抑圧される。しかしながら特異的な 0 次元性を有する量子ドットにおいてさえ、フォノンとの相互作用がキャリアコヒーレンスに及ぼす影響は大きい。したがってキャリア-フォノン相互作用の詳細を明らかにすることは、長いコヒーレンスを獲得するための材料設計や励起手段の最適化に役立つ。他方、ナノスケール空間に閉じ込められたキャリアとフォノンの間には、従来の弱結合近似から逸脱した相互作用の増強が生じる可能性が指摘されている。例えばキャリアの励起準位間エネルギーが光学フォノンのエネルギーとちょうど一致する場合は、フォノンとの強結合状態であるポーラロンを形成し、励起準位に対してラビ振動やエネルギー反交差を与える可能性がある。したがってキャリア-フォノン相互作用を積極的に利用することにより、新しい量子状態制御につながることを期待される。以上の観点から本研究では、ナノ量子構造におけるキャリア-フォノン相互作用の解明と、時空間制御光による相互作用制御を目的として研究を遂行した。

4 研究成果：

4.1 自己形成量子ドットにおけるキャリア-フォノン相互作用の解明

4.1.1 励起子基底準位の位相緩和とフォノンサイドバンド

離散準位に励起されたキャリアの緩和経路を考えると、励起子基底準位の位相緩和は励起準位に比べて長いコヒーレンスを持つことが予想される。すなわちキャリアコヒーレンスに対してエネルギーと運動量の離散化が最も有効に利用できる。別の見方をすると、励起子基底準位の位相緩和、とくに低温域の位相緩和は、最終的に励起キャリアのコヒーレンスを決定する散乱機構の理解につながる。本研究では単一量子ドット発光の時空間分解測定により、キャリアコヒーレンスを決定する散乱要因とその機構を明らかにした。

単一量子ドットの発光スペクトルを観測すると、その線幅は $\Gamma_{ph}=100\mu\text{eV}$ 以下であり、高次元構造と比べて著しく狭いことが確認される。この狭い線幅は準位の離散化を反映したものであるが、必ずしも発光再結合寿命とは一致しない。通常、再結合寿命は 1ns に達するが、この値から逆算される Γ_0 は $1\mu\text{eV}$ に満たない大きさであり、この違いから自然幅に付随する何らかの散乱機構の寄与が予想される。しかしながら μeV 程度の発光線幅を議論する場合、通常の分光器を用いた計測は適当ではなく、より精度の高い周波数分解測定が必要とされる。ここでは自己遅延干渉相関法を用いて単一量子ドット発光の一次相関

を直接観測することで、測定機器の周波数分解能に制限されない発光線幅の評価を行った(図 1(a))。 $\Gamma_{ph}=10\mu\text{eV}$ 前後の線幅に対して、 μeV オーダーの周波数差は位相相関長としてmmのオーダーに相当するので、位相相関長を直接測定することで精度の高い解析が可能となる。図 1(b)は温度 3.5K における単一自己形成量子ドットの発光スペクトルであり、対応する自己遅延干渉による振幅包絡線(c)に示す。遅延変位に対する振幅変化に着目し、指数関数的な減衰と見なして線幅を計算すると $\Gamma_{ph}=19\mu\text{eV}$ と求まる。

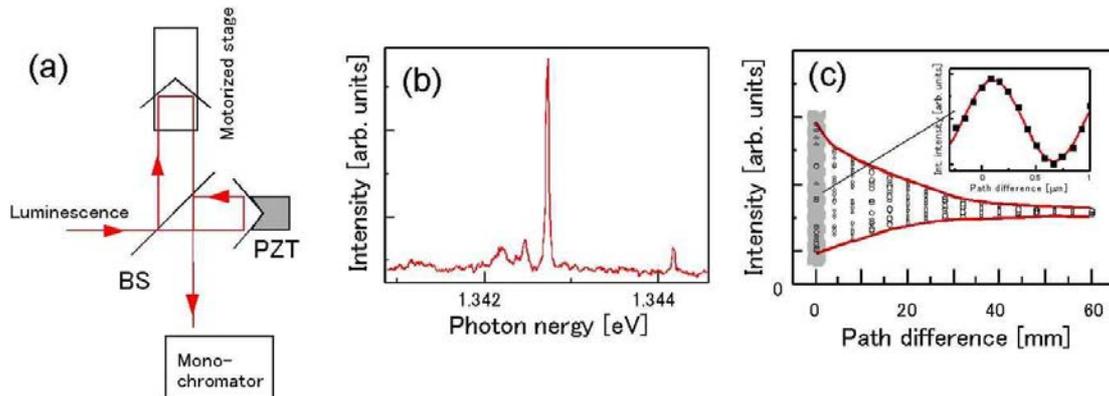


図 1 (a)自己遅延干渉相関法の概略.発光相関をマイケルソン干渉計を通して遅延変位に対する強度変化として観測する.(b)単一量子ドットの発光スペクトル.(c)相関波形

着目した量子ドットは比較的細い発光線幅を有するものであり、均一幅との違いが明瞭に存在することが分かる。

自己形成量子ドットの励起子基底準位-励起準位のエネルギー差は 30meV 以上に達するため、低温における励起子基底準位におけるキャリア散乱機構は音響フォノンとの相互作用のみ期待される。しかしながら量子ドットにおける閉じ込めと低次元化はキャリアの運動量の離散化をもたらすため、散乱に寄与できるフォノン状態数はバルクに比べると著しく小さいはずである。この点を考慮して、再度図に見られる相関波形を検討してみよう。図 2(a)に包絡線から見積られる振幅の変化を示す。近似曲線との比較から明らかのように、干渉振幅の変化は指数関数的な振る舞いから外れている。この結果をスペクトルで考えると、発光線幅が非ローレンツ型の広がりをもっていることに対応する。この線幅広がりには音響フォノンとの強い結合、すなわちポラロン準位の形成を考えると良く説明できる。強結合のもとでは連続的なエネルギーを持つ音響フォノンがローレンツ型のゼロフォノン線のまわりにサイドバンドを形成する。そのため発

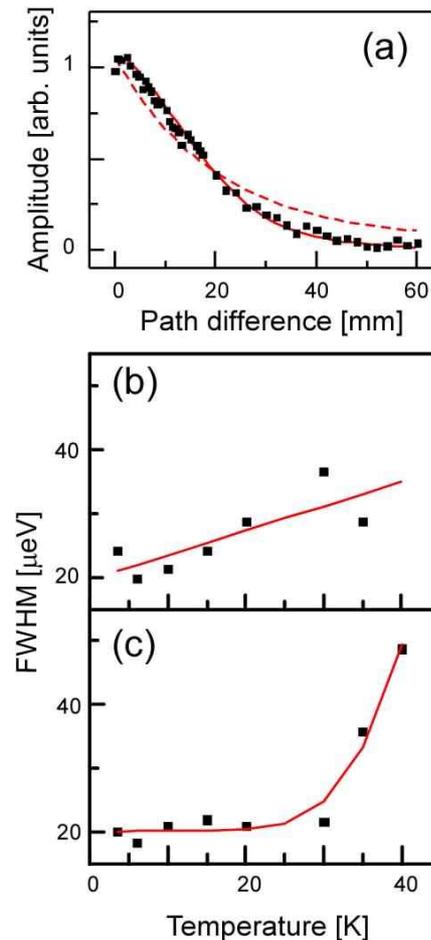


図 2 (a)遅延距離に対する相関振幅の変化.破線は指数関数近似曲線.(b)非ローレンツ成分、(c)ローレンツ成分の温度依存性。

光スペクトルにはフォノン放出、吸収を伴う非ローレンツ型の広がり均一幅に付随して現れる。図 2(a)の実線はローレンツ関数からの差分をガウス関数で補正することで得られた近似曲線であり、実験結果を良く再現している。この解析をもとにローレンツ成分と非ローレンツ成分を区別して議論することが可能となる。各成分の位相緩和を独立な線幅広がりへの寄与として考えると、その温度依存性は図(b)と(c)に示す違いが観測された。低温における各成分の線幅広がり同程度に存在することが確認できる。他方、非ローレンツ成分は温度上昇に対して直線的な変化を示しており、音響フォノンを起源としていることが示唆される。サイドバンドにもとづく非ローレンツ型の線幅広がり高温域で指数関数的に増大するはずであるが、この傾向は観測されていない。これは恐らく $T > 30\text{K}$ でローレンツ成分に支配的となる光学フォノンの影響が大きいためであろう。この温度は光学フォノンエネルギーに比べて小さいように感じるが、ゼロフォノン線幅が $20\mu\text{eV}$ と狭いため、わずかに熱励起された光学フォノンが位相緩和に大きく影響していると考え妥当である。逆に $T < 30\text{K}$ で光学フォノンの影響は小さく、音響フォノンサイドバンドが顕著となる。低温域におけるサイドバンドの寄与は約50%にも達し、励起基底準位の位相緩和を決定する要因に成り得ることが理解される。

サイドバンドの存在を直接的に観測した結果を図 3 に示す。測定に用いた単一量子ドットは $\Gamma_{ph} = 200\mu\text{eV}$ と広い発光線幅を有している。したがって特殊な量子ドットと見なせるが、広い線幅のおかげで通常の分光測定でサイドバンドの存在が容易に確認できる。見積られるサイドバンドの広がり少なくとも 2meV 以上であり、音響フォノンとの強い相互作用の存在が示唆される。この基底準位発光に対する励起スペクトルを図 3(b)に示す。レーザ光の影響が少なからず存在するため、単一量子ドット発光が厳密に区別できる領域で励起波長を掃引している。図から明らかなように、発光と同様

の幅広い連続準位が存在している。とくに負の緩和エネルギー領域に共鳴が広がっており、いわゆるアップコンバージョン励起が可能であることを示唆している。励起スペクトルより見積られる線幅は 4.2meV であり、ゼロフォノン線の広がりに対して大きなサイドバンドを形成することが確認できた。

4.1.2 励起共鳴におけるキャリア-フォノン相互作用

先述のとおり、励起準位は終状態とならないため、緩和過程には下の準位への複数の緩和

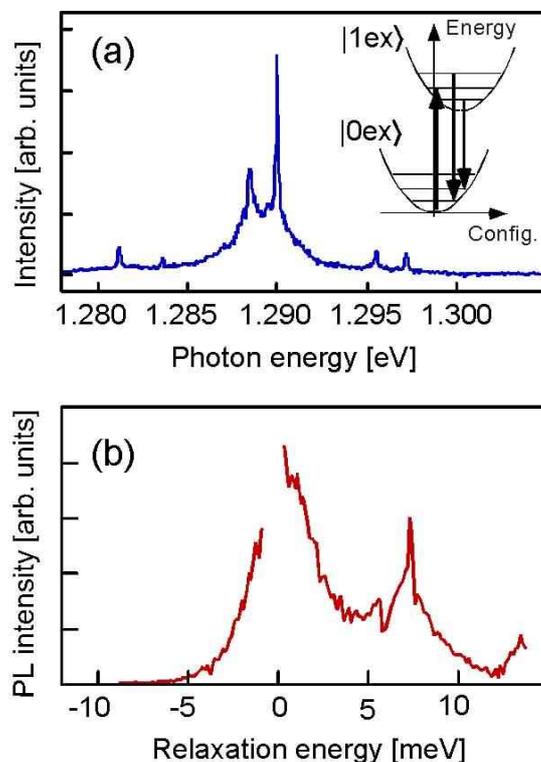


図 3 (a)サイドバンドを伴う単一量子ドット発光スペクトルと(b)対応する励起スペクトル。

和経路が存在することを考慮しなければならない。したがって一般的に励起準位の位相緩和時間は励起子基底準位よりも短くなる。しかしながら発光をプローブとしたコヒーレント制御を考えるならば、励起子基底準位の利用は困難が生じる。なぜならばレーリー散乱により共鳴発光は雑音レベルに埋もれてしまうからである。反面、励起準位は発光エネルギーと大きく離れているため、共鳴に励起エネルギーを設定しても発光をレーリー散乱と区別して観測できる利点がある。実際これまで実現されているキャリア-光子(フォトン)相互作用にもとづくコヒーレント制御の多くは励起準位を利用したものである。他方、自己形成量子ドットの励起準位は光学フォノンエネルギーに近いため、しばしば光学フォノン共鳴が顕著に現れる。波数 0 において有限エネルギーの状態密度を有する光学フォノンは、エネルギーさえ一致すれば効率的な緩和を与えると同時に散乱機構として位相緩和を決定する大きな要因と考えられる。本小節では励起共鳴の特徴を利用した光学フォノンの同定と、連続状態が深く関連した共鳴の特異な振る舞いを明らかにする。

励起子基底準位における T_2 との違いを明らかにするために、さきがけ研究以前に得られた結果から単一量子ドットの励起スペクトルとその位相緩和の特徴について簡潔にまとめる。図 4 は自己形成量子ドットの典型的な発光及び励起スペクトルである。ここで横軸は発光エネルギーと励起エネルギーの差を緩和エネルギーとして表示してある。バルク半導体に特徴的な緩やかな変化とは異なり、原子スペクトルに近い鋭い励起共鳴が観測される。また共鳴以外のエネルギー帯で発光強度はほぼ 0 となり、離散的な状態密度を反映しているといえる。自己形成量子ドットには濡れ層と呼ばれる 2 次元状態が付随しており、大きなキャリア溜めとして振る舞う。その吸収端

以下の領域には幾つかの共鳴ピークとともに連続的な吸収スペクトルの存在が確認されている。この連続状態は緩和エネルギー 50meV 程度に達しており、本来量子ドットに期待される 0 次元領域に大きくしみだしている。いくつかの励起共鳴に対して、位相緩和を測定した結果を図に示す。前小節に示した自己遅延干渉相関法を励起側に用いることで、干渉信号を測定している。図において黒丸は干渉振幅の遅延時間変化であり、位相緩和に対応する指数関数減衰が観測される。連続状態よりも低いエネルギーに存在する共鳴に対しては位相が長い時間保持されている($T_2 \sim 15$ ps)。これは励起共鳴に対する典型的な T_2 であり、励起エネルギーやドットごとにばらつきがあるものの数 ps から数十 ps 程度の値が得られる。先述の励起子基底準位と比較すると、均一幅として 10 倍前後の広がりをもつことが分かる。また連続状態に近い共鳴では数 ps 程度の速い位相緩和が確認されている。これは連続状態における散乱確率の増大を反映していると考えられる。

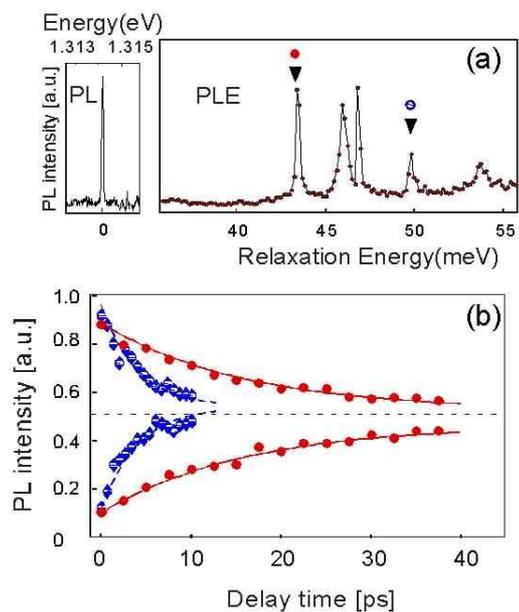


図 4 (a)単一量子ドットの発光スペクトル(左)と対応する励起スペクトル(右).(b)励起発光相関により得られた位相緩和特性.(a)において矢印で示す共鳴に対応する。

図 4(a)に見られるように、自己形成量子ドットの特徴的な離散性は励起子基底準位付近に現れる非共鳴域である。InAs/GaAs 系の SK 量子ドットの閉じ込めポテンシャルはヘテロエピタキシャル成長のドットとしては比較的強く、励起準位の間隔として 50meV 前後に達する。その結果、励起子基底準位付近には広い非共鳴域が観測される。その結果、励起スペクトルはラマン過程を反映したフォノンレプリカが容易に観測される。通常のラマン散乱が仮想準位を経由する一次の光学遷移であるのに対し、ここで観測されているのは発光を伴う二次の光学遷移過程である。したがって散乱強度は、励起光もしくは散乱光が実準位と一致するとき増強される。非共鳴域に観測される共鳴ラマン散乱過程は励起子基底準位に対する出射光共鳴として理解できる。図 5 は単一量子ドット発光を含むバルク GaAs 光学フォノン周辺の励起エネルギーに対する発光強度の分布を示している。図(a)の横軸は検出エネルギーに対応し、縦軸には励起エネルギーが示されている。単一量子ドットからの発光強度分布は矢印で示す直線軸上に存在し、励起エネルギーに依存して変化している。その他の共鳴はそれぞれ GaAs バルクの LO と TO フォノンエネルギーに対応し、これから励起スペクトルに見られるラマン共鳴が TO に重畳して出現していることが確認できる。このラマンピークは 265cm^{-1} 付近に存在し、InAs 量子ドットに帰属すると考えられる。注目すべき点は、その共鳴線幅の広がりである。ガウシアン曲線による近似から線幅は 2meV と見積られ、統計平均の結果(b)とほぼ同程度に広がりをもつことが確認できる。この結果は、歪分布が個々の量子ドットにおいて存在しており、フォノンスペクトルに広がりを与えることを示唆している。

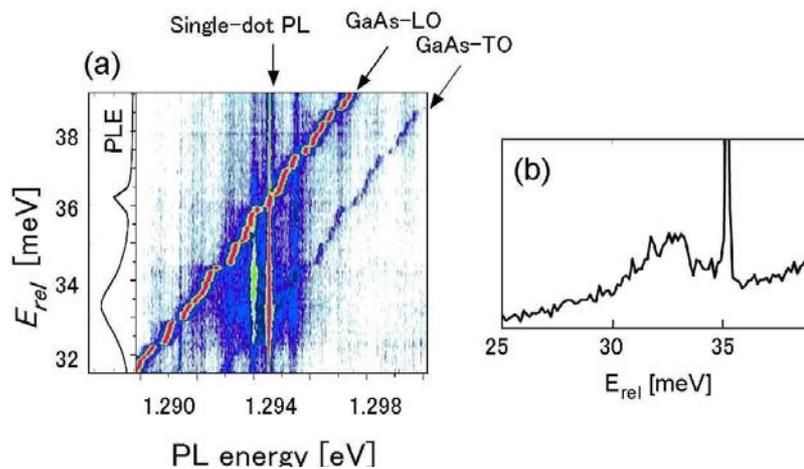


図 5 (a)量子ドット島から得られた発光強度の等高図。縦軸は励起エネルギーに対応し、検出エネルギーがシフトしているピークはバリア層からのバルク光学フォノンに対応する。(b)量子ドットアンサンブルにおいて観測された共鳴ラマン散乱。強いピークは GaAsLO フォノンに対応する。

次に連続状態の存在が深く関与した励起共鳴の特異な振る舞いについて励起スペクトルの励起強度依存性の結果を示す。ここでは励起緩和メカニズムを詳細に調べるため、多体効果として現れる励起子分子の励起共鳴についても考える。励起強度を増加するとき、飽和に達したいくつかの共鳴ピークは、その中心に窪みを形成する様子が観測された。図 6 では、破線の引かれている共鳴がそのような窪みを伴うピークに対応している。励起強度をさらに上げていくと、多くのピークで同様の振る舞いが観測される。対照的に、対応する励起子分子発光(XX)の励起スペクトルには、窪みと同じ励起エネルギーにおいて鋭い共鳴ピークが現れる。強励起における窪みの線幅は $300\ \mu\text{eV}$ であり、これは励起子分子共鳴の線幅とよい一致を示す。したがって両者の間には相関があることが理解される。励起子分子の励起スペクトルに観測される共鳴の生成機構は次の二つが考えられる。ひとつは二光子励起による励起子分子の直接励起であり、もうひとつは発光再結合準位を介した励

起である。観測された励起子分子共鳴がこれら二つの生成過程のどちらが当てはまるかという問題に関してはより詳細な測定が必要であるが、励起子共鳴とエネルギーが一致することと、その狭い線幅から後者の遷移過程が支配的であると考えられる。この結論にしたがって、励起共鳴に見られる窪みの生成メカニズムについて考える。窪みが励起子分子共鳴に一致することから、発光再結合の前にキャリア同士が結合することで励起子分子の効率的な励起に寄与していることが理解される。他方、窪み以外の共鳴領域では、窪み中心におけるキャリア数と同数もしくはそれ以上の数のキャリアを励起しているにもかかわらず、励起子分子励起に寄与していない。このことは励起共鳴に異なる二種類の緩和過程が存在することを意味している。すなわち共鳴中心の速いキャリア緩和に対して、遅い緩和

速度を持つサイドバンドが形成されていると考えられる。このような共鳴サイドバンドを与える大きな要因は、連続状態の存在にあると考えられる。例えばフォノンを介した共鳴ラマン過程を考えると、連続状態の存在によって入射光、出射光ともに共鳴条件を満たす遷移が可能となる。したがって共鳴は大きな散乱断面積を持ち、また速い励起子緩和が起こるため、効率的な励起子分子励起が可能となる。これに対してサイドバンドでは連続状態の存在によって LA+LO による緩和が可能となる。このとき LA フォノンによる遅い緩和速度のために、励起子分子励起は共鳴中心よりも非効率的になるであろう。そのためフォノン共鳴においては、励起強度の上昇に伴い窪みの形成が観測されることになる。

以上、単一量子ドットにおける励起スペクトルの観測を通して比較的多くのドットに共通な励起共鳴の特徴に着目し、その緩和機構の解明を試みた。励起子基底準位と励起準位の両者で同様のサイドバンドが観測されたことは注目に値する。両者が同一の起源を有しているか否かについてさらなる研究が必要であるが、ナノスケールに閉じ込められたキャリアと音響フォノンの間に強い相互作用の存在する可能性を示唆するものである。自己形成量子ドットにおける励起準位やキャリア-光学フォノン相互作用を反映した共鳴は、この他にも多様な振る舞いが確認されている。複雑な現象の多くは離散化された状態密度と共存する連続状態の寄与が重要な役割を果たしていると考えられる。細かい相互作用を個別に明らかにしていくことは困難を伴うが、後半で示した共鳴窪みの形成は顕著な変化のひとつであり、光励起による相互作用制御として有望な現象であることも強調したい。

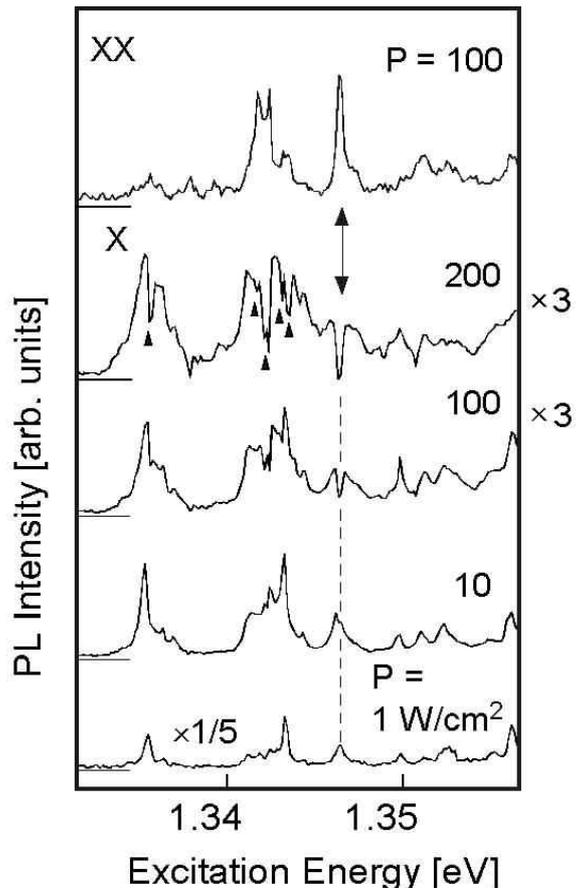


図6 単一量子ドット励起スペクトルの励起強度依存性.

4.2 電子-格子結合系におけるコヒーレント振動励起

キャリア-フォノン相互作用を積極的に利用した量子状態制御を実現するために、強いキャリア-フォノン相互作用を潜在的に有している物質系として低次元導体を取り上げる。とくにキャリアとフォノンの結合振動である電荷密度波(CDW)の集団励起に着目し、時空間制御光を用いてそのコヒーレントダイナミクスを明らかにした。低次元導体である遷移金属物質の多くは電子系がフェルミ面でギャップを開いて安定化すると共に格子変形を伴った CDW を形成することが知られている。近年、フェムト秒光パルス励起が CDW の集団運動を実時間領域で観測可能であることが示され、定常分光や電気伝導測定で培われてきた CDW 物性に対して新しい展開が期待されている。また CDW は巨視的量子秩序状態であり、コヒーレンス長は μm オーダーに達する。したがってナノ構造においては位相ゆらぎの顕在化やコヒーレント伝導など新しい物性の発現が期待される。

初めに CDW の典型物質である擬二次元導体 $1T\text{-TaS}_2$ を対象とし、超格子のコヒーレント振動が観測できることを示す。この物質の大きな特徴は格子周期と整合した整合 CDW を形成する点にある。図 7(a)は $T=3\text{K}$ における反射率変化過渡応答の結果であり、過渡応

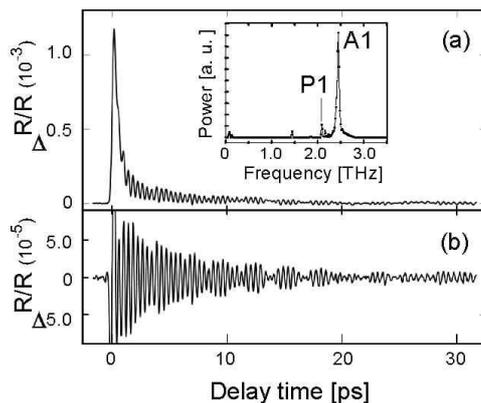


図7フェムト秒光パルス励起による $1T\text{-TaS}_2$ の過渡反射率応答。

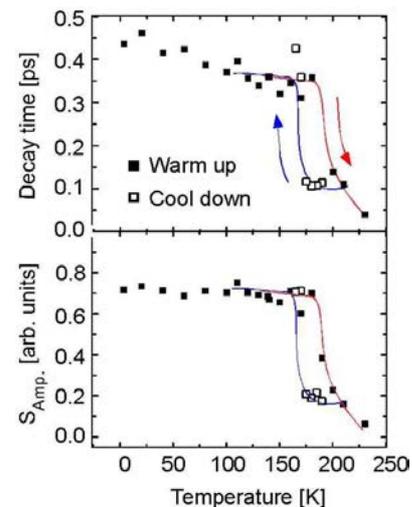


図 8 キャリア応答における緩和時間(上)と振幅(下)の温度依存性。

答は 0 点付近に観測される鋭い反射率変化と指数関数的な減衰、及び減衰振動から成っている。励起および検出光は CDW ギャップよりも十分大きいので、観測された指数関数的応答はギャップ端を含めた基底準位付近のキャリア状態を反映している。図 8 に示すのはキャリア応答の振幅と緩和時間の温度依存性であり、整合-不整合 CDW 相転移温度 $T_c=190\text{K}$ において一次相転移を反映した不連続変化とヒステリシスが観測される。したがって過渡反射率応答は CDW 相転移を明確に反映している。相転移温度以下のキャリア応答は 1ps 以下の速い緩和時間を示し、その温度依存性は小さい。このキャリア緩和の特徴は振幅モード(AM)の振幅強度の温度依存性が相転移温度以下でほぼ一定であることから確認される。 TaS_2 ではギャップを一部閉じたまま CDW を形成することが光電子分光で観測されており、小さな温度依存性は擬ギャップを経由したキャリア緩和が支配的であることを示唆している。

過渡反射率応答から指数関数的減衰成分を取り除き、振動成分のみを抜き出した結果を図 7(b)に示す。キャリア緩和に重畳して観測されるコヒーレントな振動は、キャリアの瞬時励起に伴って発生する集団励起に対応する。図 7(a)内挿図にフーリエパワースペクトル(FFT)を示す。主要な振動モードは 2.4THz 付近に存在し、周波数の温度依存性から明らかとなるように顕著な周波数ソフトニングを示す(図 9)。CDW は利得を得るために温度の低下に伴ってフォノンとの整合性を高める。そのため温度に依存した相互作用の変化が生じ、温度依存性には周波数ソフトニングが観測される。したがって 2.4THz 付近に現れるコヒーレント振動は CDW 集団励起である振幅モード(AM)に相当することが結論できる。整合 CDW 相における集団励起の特徴は、多数の微細な振動モードが存在する点にある。整合 CDW はフォノンと完全に整合し、13個のTa原子からなる二次元超格子を形成することが知られている。FFTに見られるモードの多くは相転移温度を超えると消失するため、二次元超格子に起因する折り返しフォノンモードと同定される。

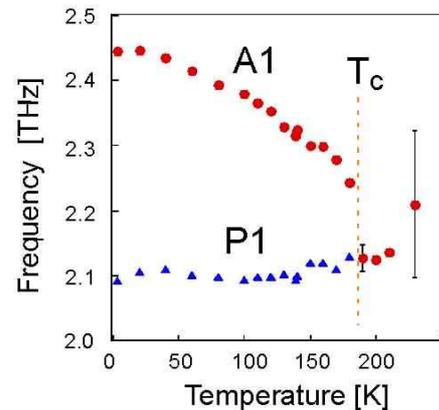


図9 コヒーレント振動周波数の温度依存性.

次に明瞭なパイエルズ転移を示す物質として擬1次元導体 NbSe₃ を対象とし、CDW 集団励起の生成メカニズムを明らかにした。過渡反射率応答には TaS₂と同様のキャリア緩和とコヒーレント振動から成る信号が得られる。顕著な特徴はキャリア緩和の温度依存性に現れる。擬ギャップを有する TaS₂では、温度に依存しない速い応答を示した。他方、NbSe₃ではギャップエネルギーに依存した緩和時間の発散が観測された。図 10は2次の指数関数近似から見積られたキャリアのバンド間緩和時間の温度依存性である。

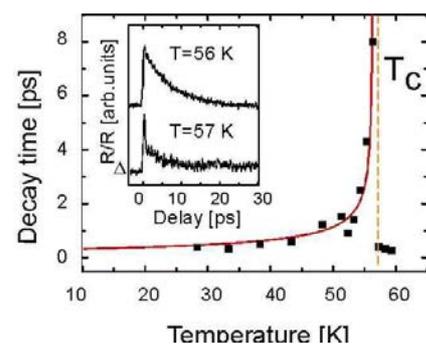


図10 NbSe₃のキャリア応答における緩和時間の温度依存性.

相転移温度に近づくにつれ、緩和時間は大きな温度依存性を示す。また相転移後はギャップの消失に伴い、再び速い緩和を示すようになる(内挿図)。相転移温度付近の緩和時間の発散はギャップの温度依存性から説明できる。すなわち相転移温度付近ではギャップが小さくなり、フォノンを介した再励起が支配的となる。そのため平衡状態に達するまで、長い時間を要する。他方、ギャップ消失後は速いバンド内緩和により励起後すぐに平衡状態に戻る。このキャリア緩和の大きな変化は、コヒーレント振動にも著しい違いを与える。図 11

(a)は FFT から見積られた振動周波数の温度依存性であり、振動モードのひとつは著しいソフトニングを示すことが分かる。先述の通り CDW の電子秩序は相転移温度付近で大きな温度依存性を有する。したがって観測されたソフトモードは CDW の AM と同定される。NbSe₃における AM の重要な特徴のひとつは、相転移温度に達する以前に消失する点である。この温度はキャリアのバンド間緩和時間の逆数が AM 周波数を超える点に対応してお

り、CDW コヒーレント振動がキャリア緩和による瞬時的なイオンポテンシャル変位により励起されていることを示唆している。別の振動モード(P1)に着目すると、周波数の温度依存性は小さく、さらに相

転移やキャリア緩和時間に依存すること無く観測される。この結果は P1 がフォノンモードに対応することを示唆している。しかしながら振幅および緩和時間の温度依存性は AM と強い相関を有しており、例えば緩和時間に着目すると、その大きさは AM と共存するときと比較して著しく低下する。

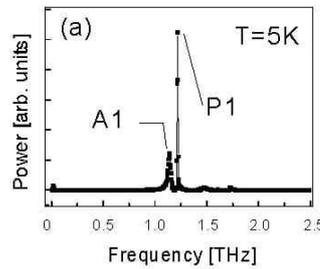
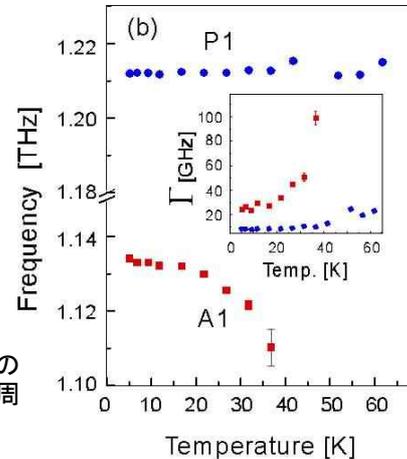


図 1 1 コヒーレント振動の FFT スペクトル(a)と中心周波数の温度依存性(b).



また時間分解スペクトルから P1 モードが AM モードと反相関的なソフトニングを示すことを見出した。キャリア励起によるソフトニングはバルク物質においても観測されているが、低次元物質では著しく弱い励起エネルギーで観測される。この結果はキャリア-フォノン相互作用を通じた量子状態制御につながると考えている。

5 自己評価：

さきがけ研究の目標は、半導体単一量子ドットにおけるキャリア-フォノン相互作用の解明と、相互作用を通じた時空間制御光による量子状態制御にあった。前者に関しては、4.1に示した通り、位相緩和を決定する要因としてフォノンとの相互作用の果たす役割を定量的に調査した。当初の考えでは制御に適した離散的エネルギーを有する光学フォノンとの相互作用を重視していたが、研究を進めていく段階で、むしろ音響フォノンとの相互作用が散乱要因として大きな役割を果たすことが明らかとなった。光学フォノンとの相互作用増強に関しては、励起準位とフォノン準位のマッチングが難しく、意図的に増強させることは実現できていない。そのためキャリア-フォノン相互作用の強い物質系として CDW 物質を対象とし、コヒーレント集団励起を実現した(4.2)。この物質系では複数の集団励起モードが観測され、キャリア-フォノン相互作用の深く関係したコヒーレント振動の相関を見出した。また多パルス励起を用いた振動の選択励起にも成功しており、キャリア-フォノン相互作用を通じた量子状態制御の実現に向けて今後さらに研究を遂行していく。

6 研究総括の見解：

光と格子振動のダイナミックな相互作用を中心テーマとして一連の研究を行った。当初の予想では半導体の中で離散量子準位を形成する量子ドットに強いレーザーパルスを照射し、電子格子相互作用を利用して光学フォノンのコヒーレントな発生を目指していたが、励起電子準位からのエネルギー散逸は主として音響フォノンとの相互作用によることが明らかになったため、研究の方針を変更した。得られた主要な成果の第 1 は半導体量子ドットの励起子発光における音響フォノンサイドバンドの詳細な観測と解析、第 2 はマクロな格子変位を生ずる電荷波を生ずる物質である遷移金属カルコヘナイドへのフェムト秒パルス光照射によるコヒーレントフォノン発生成功、第 3 は長波長フェムト秒パルス光源を用いた 2 光子吸収分光による GaN 結晶の不均一性評価である。研究内容は多岐に亘っているが、フェムト秒パルスをプローブとして半導体のミクロスコピックな構造を解明する方法論は一貫しており、いくつかの興味ある成果を得ている。成果は Phys.Rev. APL, JJAP を含む 9 篇の原著論文にまとめられ、計測法に関する特許 2 件を出願している。新しい分光研究のフロンティア拡大への功績が高く評価できるが、新しい物性の発見、制御の観点からはやや時間不足の感がある。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断します。

7 主な論文等：

論文

- 1) "Anomalous coherent phonon oscillations in the commensurate phase of the quasi-two-dimensional 1T-TaS₂ compound", Y. Toda, K. Tateishi, and S. Tanda, Physical Review B 70, 033106 (2004).
- 2) "Coherent optical control of molecular motion using polarized sequential pulses", K. Itoh, Y. Toda, R. Morita, and M. Yamashita, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 6448 (2004).
- 3) "Selective excitation of self-assembled quantum dots by using shaped pulse", Y. Toda, R. Morita, T. Nakaoka, M. Yamashita, T. Inoue, and Y. Arakawa, Physica E 21, 180 (2004).
- 4) "Optical diffraction spectroscopy of excitons in uniaxially-strained GaN films", Y. Toda, S. Adachi, Y. Abe, K. Hoshino, Y. Arakawa, Physical Review B 71, (2005) in press.
- 5) "Two-photon absorption and multiphoton-induced photoluminescence of bulk GaN excited below the middle of the bandgap", Y. Toda, T. Matsubara, R. Morita, M. Yamashita, K. Hoshino, T. Someya and Y. Arakawa, Applied Physics Letters, 42, 2458 (2003).

特許出願

- 1) 発明者： 戸田泰則

発明の名称： 光入力方法、光出力方法及び光入出力装置

出願人： 科学技術振興機構

公開番号（公開日）： 特開 2004-258303（平成 16 年 9 月 16 日）

出願番号（出願日）： 特願 2003-048811（平成 15 年 2 月 26 日）

- 2) 出願中 1 件

招待講演

- 1) "Multiple-pulse excitation spectroscopy of individual self-assembled quantum dots", Y. Toda, T. Inoue, R. Morita, M. Yamashita, T. Nakaoka, and Y. Arakawa, International Workshop on Quantum Nonplanar Nanostructures & Nanoelectronics, Awaji-shima, Japan (2003)
- 2) "Optical characterization of strong carrier-phonon interactions in single quantum dots", Y. Toda, T. Inoue, T. Nakaoka, S. Ishida and Y. Arakawa, Fifth Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO/PR 2003), Taipei, Taiwan (2003)

その他著書

- 1) "Optical Characterization of In(Ga)As/GaAs Self-assembled Quantum Dots Using Near-Field Spectroscopy", Y. Toda and Y. Arakawa, Progress in Nano-Electro-Optics I, M. Ohtsu Eds., Springer (2002).
- 2) "ナノオプティクス：ナノスケールの光物性", 齋木敏治、戸田泰則, ISBN4-274-19738-7 オーム社 (2004)

研究課題別評価

1 研究課題名:無機ナノ粒子・有機・細胞三元複合体による生体活性材料の開発

2 研究者氏名:古園 勉

3 研究の狙い:

ハイドロキシアパタイト(HAp)は、骨や歯のような硬組織だけではなく、軟組織に対しても高い親和性があることが知られてきた。この特性を用いて体外から体内へと貫通する経皮デバイスの細菌感染防止具として応用されたが、セラミックスが有する硬い脆いという性質から、臨床で有効ではなかった。これらの経緯から、真に長期に生体と接合し外部からの細菌感染を防止する経皮デバイスが強く望まれている。本研究では基材となる高分子の機械的特性を保持したまま、HApセラミックスの生体活性を発現し、さらに再生医療技術を導入した新しい材料・デバイスの開発を目指した。

4 研究成果:

(1) 二元複合体の創出

まず無機・有機複合材料(二元複合体)を創出するために、次の二つの基盤技術を開発した；
基盤技術：ナノスケールHAp単結晶の粒径および形態制御技術、
基盤技術：界面共有結合導入による無機・有機複合化技術。

マイクロエマルジョン法を独自に改良することによって、HAp単結晶の粒径および形態制御が可能であることを見いだした。複合化に用いたHApナノ粒子は長径100-200nmで板状～ロッド状構造をなし、構造中にカーボネートを含むことから高い生体活性を有することが推察された。HAp焼結体表面に存在する水酸基と共有結合で結合する反応性基としてアルコキシシリル基が知られている。それらの官能基を末端に有するモノマーを高分子基材(シルク繊維)上にグラフト重合し、そのグラフト鎖を足場としてHApナノ粒子を固定化した。このナノHAp粒子と繊維上にグラフトポリマーの官能基を介して共有結合させ二元複合体を創出した。得られた繊維の機械的特性は未処理繊維とほぼ同一でありながら、その表面はセラミックスの特性を示した。

(2) 経皮デバイスへの加工

調製したHAp化繊維を繊維長約100 μ mに切断し、シリコンラバーで成型加工したボタン状基板に複合繊維を植毛法にて三次元的にコートして、ボタン状構造体を製造した。ボタン状構造体の中心部に空けた孔を通してカテーテル本体を挿入することにより、経皮デバイス試作品を製造した(図1)。経皮ボタンの大きさ、角度、孔径等は、動物実験を繰り返すことにより最適化した。現在進行している動物インプラント試験では半年以上の有効な生体接着性が得られている。

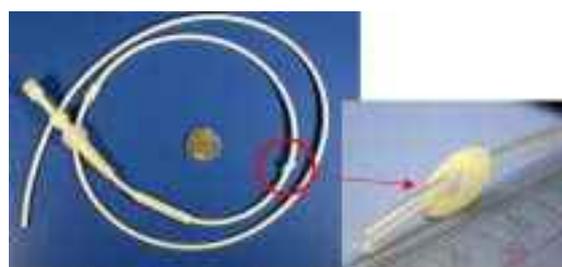


図1: 経皮ボタンを装着した中心静脈カテーテル試作品

(3) 三元複合体(細胞ハイブリッド化無機・有機複合体)の創出

上記の二元複合体からなるボタン状構造体に細胞機能を付与するために、動物同腹仔の歯根膜線維芽細胞、骨髄細胞および自家皮膚細胞を複合化させた。短期動物インプラント試験において、術後三日目で繊維性細胞外マトリックスの形成が確認できた。対照サンプル(二元複合体)に比較して早期の創傷治癒効果が認められた。これは移植前に細胞が生着することにより新鮮なコ

ラーゲン等の接着性タンパク質を放出し、細胞外マトリックスを形成したことによる効果と考えられ、外来細胞が生体代謝系に準じて長期に生着することにより、長期に安定した生体接着性が得られる可能性が期待された。

(4) 派生成果

1. 水系溶媒中におけるアルコキシシリル基含有グラフト重合法の確立

アルコキシシリル基を有する物質は水と激しく反応し、当該官能基が分解するため、一般に禁水系溶媒で用いられている。今回、生体に対する安全性およびコスト面の有利性から、水中でアルコキシシリル基の反応性を保ったまま試用できる技術を開発した。

2. ナノ粒子球状自己集合体の創出

当該研究にて用いたナノHAp微粒子を特定の溶媒中で超音波処理を施すことにより、微粒子が自己集合化することを見いだした。この粒径分布は、市販の最も粒度分布が狭いとされる製品に比較して著しく狭いことが明らかとなった。一般的な球状粒子製造法(プラズマスプレー法)に比較して、製造法が単純であり大きな設備を必要としないことから、工業的に有利であることが見いだされた。

3. 高分散性 HAp ナノ粒子の創出

これまで、HAp 焼結体を製造する場合に、焼結時に粒成長および粒凝集が生じ二次粒子が生成されるため、分散媒中で HAp 粒子を分散させることは非常に困難であった。粒子焼結前にカルシウム塩過飽和溶液と混合することにより、HAp ナノ粒子を分散媒中でほぼ単分散で分散できる HAp 製造法を開発した。

5 自己評価:

当該研究では、新規なナノ無機粒子・有機・細胞三元複合体を創出し、得られた複合体より細菌感染防止能を有する経皮デバイスの製造技術を確立した。さらに、平成17年4月1日より、さきがけで得られた研究成果を新規助成事業(研究成果活用プラザ大阪:事業化のための育成研究課題名「細菌感染防止を実現する界面融和型経皮デバイスの開発」)へ展開させ、臨床応用および事業化を目指す。以上のことから、さきがけにおける当初の研究計画は十分に達成されたと考えている。

6 研究総括の見解:

患者の体外から体内へ貫通する経皮デバイスには(ア)機械的強度、(イ)安定性、および(ハ)生体との親和性、が求められるが、実用化されているものは未だ性能が不十分である。この困難を克服するため、本研究では新しい方法で無機ナノ粒子・有機材料および生体細胞の複合体を形成することを試みた。開発した基盤技術は(a)ハイドロキシアパタイト(Hap)微結晶の粒径制御、(b)界面共有結合による絹繊維と Hap との複合化、(c)複合体と細胞の複合化、である。これにより経皮デバイスを試作し、動物インプラント実験を行ったところ、6 月以上の有効な生体接着性が得られている。これらの研究結果は5篇の原著論文、9件の特許出願、にまとめられ、また学会での招待講演は4件に及ぶ。先端的な材料技術を発展させて、医用デバイスの分野で革新的な試作品開発までを行い、関係方面へのインパクトが大きい。その発展研究はJST成果活用プラザ大阪のプログラムに採択されており、今後の展開が期待される。全体として当初計画を超えた成果が挙げられていると判断します。

7 主な論文等:

“さきがけの成果を発表した論文、特許、受賞、招待講演等のうち主要なもののみをそれぞれ分けて(論文、特許、受賞、招待講演等に分類して)記載してください。”

【原著論文】

- 1) T.Furuzono, J. Tanaka and A. Kishida, Nano-scaled hydroxyapatite/polymer composite I. Coating of sintered hydroxyapatite particles on poly(-methacryloxypropyl trimethoxysilane)-grafted silk fibroin fibers through chemical bonding, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **15**, 19-23 (2004).
- 2) A. Korematsu, T.Furuzono, S. Yasuda, J. Tanaka and A. Kishida, Nano-scaled hydroxyapatite/polymer composite II. Coating of sintered hydroxyapatite particles on poly(2-(o-[1'-methyl-propylideneamino] carboxyamino) ethyl methacrylate)- grafted silk fibroin fibers through covalent linkage, *J. Mater. Sci.* **39**, 3221-3225 (2004)
- 3) A. Korematsu, T. Furuzono, S. Yasuda, J. Tanaka and A. Kishida ,Nano-scaled hydroxyapatite/ polymer composite III. Coating of sintered hydroxyapatite particles on poly(2-(4-methacryloyloxy-ethyl trimellitate anhydride)-grafted silk fibroin fibers, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* in press.
- 4) T. Furuzono, S. Yasuda, T. Kimura, S. Kyotani, J. Tanaka and A. Kishida, Nano-Scaled Hydroxyapatite/Polymer Composite IV.Fabrication and Cell Adhesion of a 3D Scaffold Made of Composite Material with a Silk Fibroin Substrate to Develop a Percutaneous Device, *J. Artif. Organs*, **7**. 137-144 (2004)
- 5) T. Furuzono, S. Yasuda, J. Tanaka and A. Kishida, A unique preparation method of self-assembled spherical particles consisting of hydroxyapatite nanocrystals modified by amino groups, *J. Mater. Sci. Lett.* in press

【特許】

(2)特許出願

・研究期間累積件数:国内 8 件、国外 3 件

・出願リスト

1)

発 明 者:古菌 勉、岸田晶夫、田中順三、松田 篤

発明の名称:ハイドロキシアパタイト複合体およびその製造法、ならびに、それを用いた医療用材料

出 願 人:科学技術振興機構、国立循環器病センター総長、独立行政法人物質・材料研究機構

優先権主張公開番号(公開日):特開 2004-51952(平成 16 年 2 月 19 日)

優先権主張出願番号(出願日):特願 2003-122961(平成 15 年 4 月 25 日)

優先権基礎番号(出願日):特願 2002-158278(平成 14 年 5 月 30 日)

PCT 公開番号(公開日):WO 03/102059 A1(2003 年 12 月 11 日)

USP、EP、カナダ への移行完了

2)

発 明 者:古菌 勉、岸田晶夫

発明の名称:リン酸カルシウム複合体およびその製造法、ならびにそれを用いた医療用材料

出 願 人:科学技術振興機構、国立循環器病センター総長

公開番号(公開日):特開 2004-331723(平成 16 年 11 月 25 日)

出願番号(出願日):特願 2003-125958

他に出願中 6 件

【受賞】

無し

【招待講演】

- 1) 古菌 勉, 無機・有機複合体からなる組織接着性バイオインターフェイスの開発, 液晶学会リोटロピックフォーラム第6回講演会, 2002年10月18日, 産業技術総合研究所, 東京・臨海副都心, 招待講演
- 2) 古菌 勉, 医療現場からのベンチャー創出: 無機ナノ粒子・高分子複合材料から医療用デバイスの開発を目指して, JST 大学発ベンチャー創出事業推進インテリジェント微粒子創製プロジェクト第3回学術講演会, 2004年8月27日, 招待講演
- 3) 古菌 勉, 岡田正弘, 安田昌司, 田中順三, 岸田晶夫, ナノセラミックス複合化によるボタン型経皮デバイスの開発, 第42回日本人工臓器学会大会, 2004年10月5日~7日, 予稿集P.S-29 東京新宿 京王プラザホテル, シンポジウム招待講演
- 4) T. Furuzono, Development of Bioactive Material of an inorganic Nanoparticle-Organic Composite for Soft Tissue, 日仏ナノテクワークショップ, 2005年2月23-24日, 東京ビッグサイト, 招待講演

研究課題別評価

1 研究課題名: ナノ新材料開発のための表面微小構造解析法による原子位置決定

2 研究者氏名: 水野清義

3 研究の狙い:

3.1. 研究の概略

走査トンネル顕微鏡探針を電界放出電子銃として用いることにより、表面微小領域の構造解析を行う装置を開発するのが本研究の狙いである。表面敏感である低エネルギー電子線を、走査トンネル顕微鏡探針を電子銃とすることにより表面微小領域に照射する。そこから後方散乱した電子を検出し、表面微小領域からの回折パターンを測定して、ナノ材料の原子配列を解明する。また、走査トンネル顕微鏡(STM)と組み合わせる使用することにより、ナノ材料の原子配列を表面数原子層にわたって3次元的に迅速かつ高精度に決定する手段とする。これによりナノ材料の開発に貢献することを最終目標としている。

3.2. 研究の背景

STM などにより、表面の原子を直接観察できるようになってきているが、実際には、STM 像だけから原子配列を解明することは非常に難しい。STM では表面最上層の電子状態を観察しているため、2層目・3層目との位置関係がわからないし元素の同定も困難だからである。一方、低速電子回折(LEED)法を用いることにより表面数層の原子配列を0.01nm程度の精度で3次元的に決定できるが、ナノ材料のように表面微小領域にしか形成されない構造に対しては、従来のLEED法が適用できないため、構造決定は困難である。そこで、表面微小領域からの回折パターンを得ることのできる新しい手法の開発に取り組んだ。

3.3. 研究の目的

ナノテクノロジーを推進するための材料開発にあたって、その原子配列を決定することはたいへん重要なステップである。物性発現のメカニズムを解明するにあたっては構造の情報が必要である。そうでない場合は物性から構造を推理し、推理した構造から再び物性を推理することになり、推理した構造に誤りがある危険性がつきまとう。また、ナノ材料は多くの場合固体表面上に作成されるので、表面微小領域の原子配列を表面数原子層にわたって決定する必要がある。しかし、現在のところ表面微小領域の構造決定を行う標準的な手法は確立しておらず、特殊な系でないかぎり極めて困難である。また、高エネルギー電子線などにより容易に壊れてしまう構造も多く、非破壊的な構造解析法の開発が必要である。本研究では、マイルドで表面敏感な100 eV以下の低エネルギー電子線を利用することにより、表面数原子層の構造を3次元的に決定する手法の開発を目的とした。特に、走査トンネル顕微鏡探針からの電界放出電子線を用いることにより、表面微小領域(直径100 nm以下)をプローブするという着想に基づいている。この手法が確立すれば、表面微小領域に形成した構造を決定できることになり、ナノ材料の物性解明や新しいナノ材料の開発を支える共通基盤技術となりうる。ナノ材料の微小化が進めば進むほど、原子1個1個の配列が重要となり、その解析手法が有用になると考えられる。

4. 研究成果

4.1. 電界放出電子線を用いた低速電子回折法の開発

4.1.1. 原理

まず、本研究手法の原理を示す。図1(a)に探針と試料の模式図を示す。探針・試料間距離は数百ナノメートル離し、数十ボルトのバイアス電圧(探針側が負)を印加する。図1(b)に電子の感じるポテンシャルの概念図を示す。バイアス印加によりポテンシャル障壁が薄くなってトンネル効果が生じ、探針のフェルミ準位(E_F)近傍の電子が探針・試料間の真空領域に電界放出される。その電子はポテンシャルによって加速されながら試料表面へと向かう。電界放出された直後の電子の運動エネルギーは小さいので、電子ビームの軌跡は電気ベクトルに沿って直線的である。試料表面に入射した電子ビームは散乱され、一部は再び真空側へと跳ね返ってくる。このとき、弾性散乱

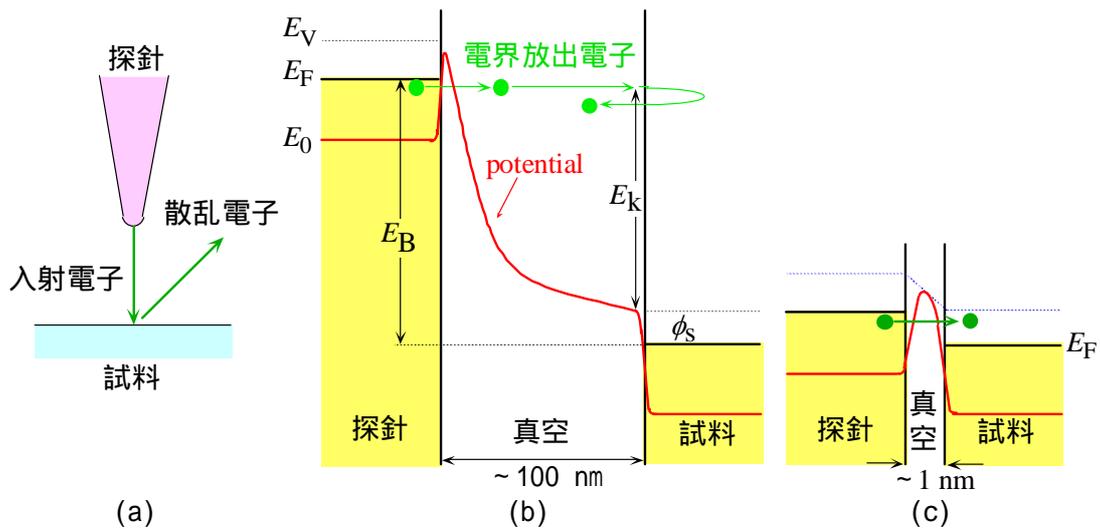


図 1. (a) 探針と試料の模式図。 (b) 本研究装置のポテンシャル概念図。 (c)STM のポテンシャル概念図。

された電子のみを検出すれば、試料表面の構造の情報が得られる。しかし、後方散乱された電子は、探針・試料間のポテンシャルにより再び試料側へと引き戻されるので、引き出し電極を用いて探針・試料間の空間から真空側へと引き出す必要がある。このとき、できるだけ散乱パターンの歪みが少なくなるように設計を行う必要がある。

4.1.2. 初期の実験

本研究の初期の段階においては、既存の装置を改造して散乱パターンの検出効率を測定する実験を行った。それにより、(1) マイクロチャンネルプレートを使用することにより十分な感度が得られること、(2) 数十ボルトのバイアスで安定して電界放出ビームを得られること、などを確認することができた。さらに、散乱電子の検出効率向上のため、探針シールドを設け、その有効性を確認することができた。探針シールドは、探針・試料間の電場の影響を少なくして、散乱電子を真空側へ効率よく引き出すために設けた電極で、探針と同軸円筒型になっている。図 2 に探針シールドの効果を実験結果を示す。探針シールドに探針と同じ電圧を印加した場合(図 2(b) 探針シールドがない場合に相当する)、試料表面で後方散乱された電子は再び試料側へ引き戻されてしまう。探針シールドに適切な正の電圧を印加すると、後方散乱した電子を図 2(c) のように探針・試料間の領域から真空側へ引き出すことが可能である。実際に散乱パターンの強度を探針シールドの電圧に対してプロットすると、探針シールド電圧増大に伴って散乱パターンの強度が強くなることを確認することができた。

しかし、試料表面に対して平行な方向へ散乱電子を引き出すと、電場の影響によって散乱パターンが大きく歪んでしまい、散乱パターンの解釈が困難であることがわかった。そこで、本研究

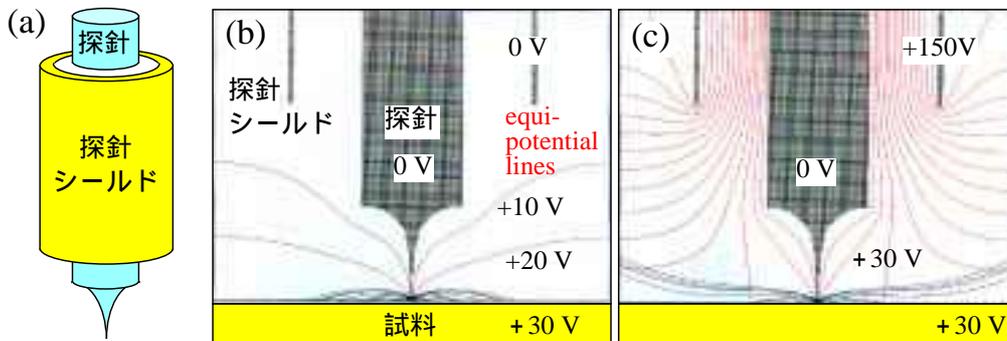


図 2. (a) 探針シールドの形状と (b),(c) 電場と散乱電子の軌跡の計算。

で製作する装置においては、表面垂直方向に散乱電子を引き込み、表面構造の対称性を保った散乱パターンが得られるように工夫した。

4.1.3. 装置の設計

初期の実験結果を受けて、本研究では (1) 試料表面垂直方向に散乱電子を引き込む、(2) 探針先端の形状を評価・制御できる、という点に配慮して装置の設計を行った。製作した装置の概略図を図4に示す。装置は散乱パターンの測定を行う測定室(図4右)と探針や試料の調整を行う準備室(図4左)で構成されている。

準備室においては電界イオン顕微鏡 (FIM) により探針先端の原子配列制御と確認を行う。また、電界電子顕微鏡 (FEM) によりプローブ電子線の形状評価を行う。探針はヘアピン状のタンタルワイヤーにスポット溶接されており、このタンタルワイヤーに通電することにより加熱清浄化を行うことができる。1000 程度まで加熱するため、探針シールドから着脱できる構造とした。絶縁材料として窒化アルミニウムを用いることにより、絶縁性能・熱伝導性能・真空性能を満足させることができた。

測定室の基本構造は走査トンネル顕微鏡 (STM) と同等であり、100V までのバイアス印加と、散乱パターン測定のための改良が加えられている。電界放出ビームは探針から図の下向きに放出され、試料表面で後方散乱された電子を図の上向きに引き込む。探針シールドと引き込み電極に適切な電位を印加することにより、散乱角度に応じて適度に分散させてスクリーンへと投影する。スクリーンの前にはグリッドが配置されており、非弾性散乱電子を除去することができる。グリッドを透過した電子はマイクロチャンネルプレートで増幅されてスクリーンで蛍光を発する。蛍光スクリ

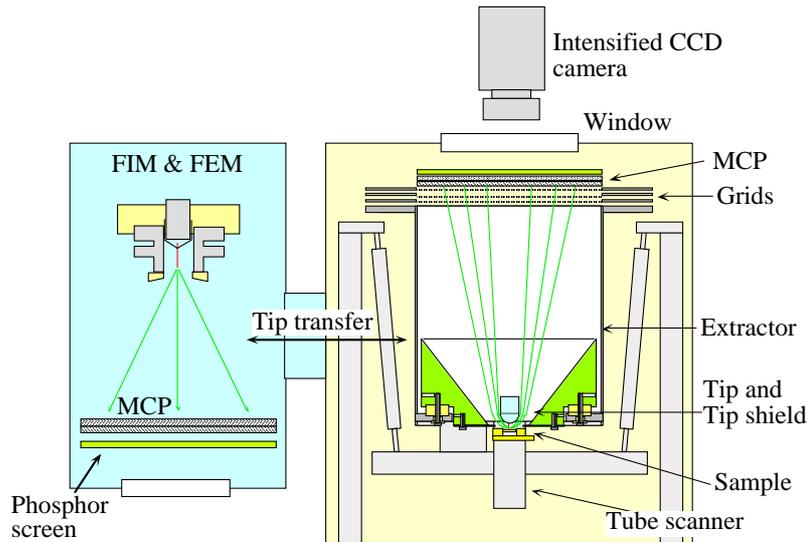


図3. 本研究で設計・製作した装置の概略図。

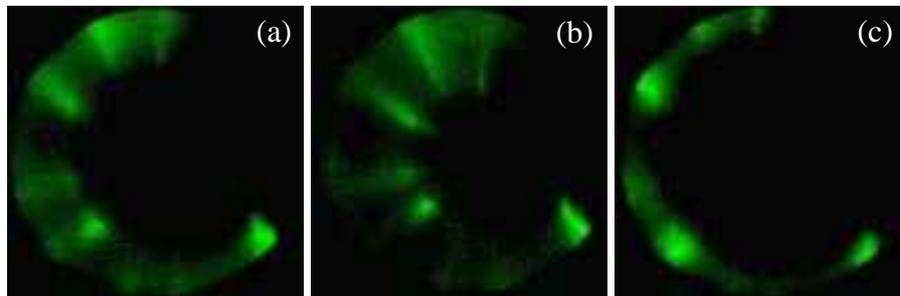


図4. Cu(001) 表面からの散乱パターン。Bias 75.5V, 電流 0.15nA。(a) 探針シールド 150V, 引き込み電極 112V (b) 探針シールド 160V, 引き込み電極 112V (c) 探針シールド 150V, 引き込み電極 116V。

ーンに映し出された散乱パターンを高感度 CCD カメラを用いて測定し、パソコンにデータを転送して場所ごとの散乱強度を測定できるシステムを構築した。

歪みの少ない散乱パターンを得るためには電場を整える必要がある。このため、散乱電子の軌道に沿うように引き出し電極の形状を設計し、できるだけ探針の軸に対して対称な散乱パターンが得られるようにした。ただし、本研究装置では探針および探針シールドを支えるホルダーが存在するため、影になる部分が存在する。また、低速の電子線を用いるので、地球の磁場を遮蔽するためにミュウメタルで測定室チャンバーを製作し、磁性材料をチャンバー内部で使用しないようにした。

4.1.4. 散乱パターンの測定

試料には Cu(001) 表面を用いた。Bias 75.5 V, 電流 0.15 nA において得られた散乱パターンの例を図 4 に示す。この実験で用いた探針からの電界放出電子ビームは、表面垂直方向から 35° 斜めに傾いていたため、得られた散乱パターンも全体的に左下の方向へ偏っている。散乱パターンの全体的な形状は、中心部に探針シールドの影があるドーナツ型である。探針シールドの電位を増加させると、図 4(a) のパターンは (b) のようにスクリーン中心部へ集まり、引き込み電極の電位を増加させると (c) のように外側へ広がっていく。このような散乱パターンの特徴は、探針シールドと引き込み電極を用いた電子光学系設計時の予想とよく一致していた。

ドーナツ型の領域の中に、いくつかの明るい領域が観察された。これらは回折パターンである可能性が高いので、グリッドの電圧を調整して、弾性散乱電子のみを観察した。図 5 は Bias 82.3 V, 電流 0.15 nA のときの散乱パターンである。図 5(a) はグリッド電圧を 50 V に設定しているため、ほぼ全ての散乱電子を引き込んで観察している条件である。これに対して、図 5(b) はグリッド電圧を 15V に設定しており、弾性散乱電子のみを観察している条件である。バックグラウンドと短針ホ

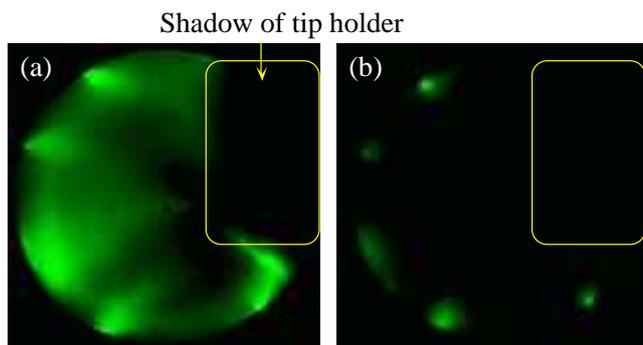


図 5. Cu(001) 表面からの散乱パターン。Bias 82.3V, 電流 0.15nA, (a) グリッド 50V, (b) グリッド 15V。

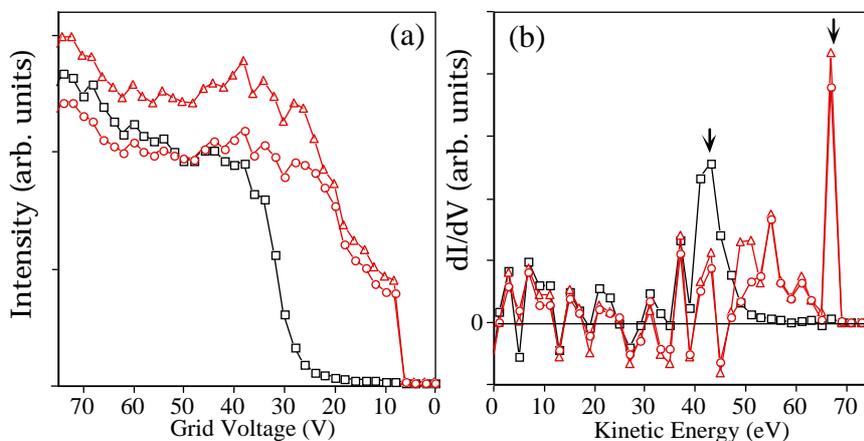


図 6. (a) 散乱強度のグリッド電圧依存性。(b) 散乱強度の微分。 とは回折スポットの部分。 はそれ以外の部分。

ルダのヘリの部分の強度が消えて、5つの明瞭なスポットを観察できた。

図 6 に散乱電子のエネルギー分布を測定した結果を示す。本実験装置においては、探針の電位を基準とし、試料に正のバイアス電圧を印加しているため、グリッド電圧が小さくなると運動エネルギーの高い電子しか通過できなくなる。グリッド電圧が探針の仕事関数(5V程度)より小さくなると散乱電子は全て通過できなくなる。逆に、グリッド電圧を十分大きくするとほとんど全ての散乱電子が通過できるようになる。図 6 の と の 点は、回折スポットと思われる領域の強度をグリッド電圧に対してプロットした結果で、グリッド電圧 5V 程度のところに閾値を持っている。一方、 の 点は回折スポットではないと思われる領域の強度をグリッド電圧に対してプロットした結果で、グリッド電圧 30V 程度のところで急激に減少している。これらの実験値を微分したのが図 6(b)である。横軸は、探針の仕事関数を 5V と仮定して、散乱電子の運動エネルギーに置き換えた。 と の 点は運動エネルギー 70V のところに明瞭なピークを持っている。この実験では bias が 75V であったので、運動エネルギー 70V は弾性散乱電子に相当する。一方、 の 点は運動エネルギー 40V 程度のところにピークがあり、非弾性散乱電子であることがわかる。また、この実験の結果、運動エネルギー 30V 以下のエネルギーの低い 2 次電子はほとんど検出されないことがわかった。これは、探針・試料間のポテンシャルにより、運動エネルギーの小さな 2 次電子はすぐに試料側へ引き戻されてしまうためと考えられる。このことから、本研究の探針・試料の配置はハイパスフィルターの役割をしていることがわかった。

図 5(b) のパターンの起源を明確にするために、散乱電子の軌跡を計算した。計算には SIMION という市販のソフトを使用した。装置全体の計算を行うのは領域が広すぎるため、図 7(a) のように探針シールド周辺までの領域について計算した。探針・試料間の距離は 230 μ m であった。探針からの電界放出電子は試料垂直方向から 35 $^\circ$ 傾いていることが電界電子顕微鏡像からわかっていたので、探針先端正面からその方向にずれた位置から散乱電子の軌跡を計算した。図 7(b) の黒い点は、あらゆる角度に散乱された場合について電子の軌跡を計算し、図 7(a) の上端部へ到達したときの位置をプロットした結果である。2つの隣り合う黒い点は散乱角が 5 $^\circ$ 異なる。探針シールドの影が中央部に生じたドーナツ型であるが、電界放出電子が傾いていることにより、その方向へ全体的にずれたパターンとなっている。バイアス電圧 82.3V における Cu(001) 清浄表面からの回折ビームには (0 0), {1 0}, {1 1} が存在するが、{1 1} ビームは表面平行方向近くに散乱されるため、今回の実験条件では観察できなかったと考えられる。(0 0) ビームは、入射電子線が表面垂直である場合には検出できないが、今回は入射電子線が 35 $^\circ$ 傾いていたために検出できた。{1 0} ビームはスクリーンの中心を対称軸として4つの等価なビームとなるはずであるが、入射電子線が傾いていたために、図の左下にずれてしまった。計算で得られた1つの (0 0) ビームと4つの {1 0} ビームの位置は、実験で得られたパターンと完全ではないが良い一致を示している。以上のことから、探針先端からの電界放出電子線を用いて、後方散乱の回折パターンの観察に始めて成功したと考えられる。

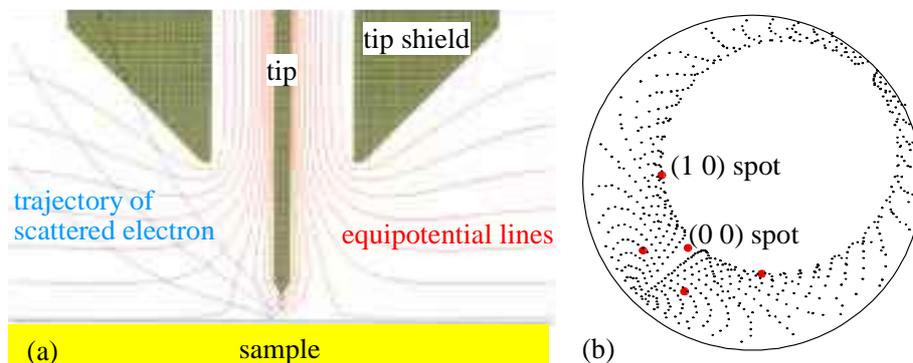


図 7. 散乱電子の軌跡の計算。(a) 計算した領域の断面図と、等電位面、および電子の軌跡。(b) 上端に到達したときの位置をプロットした図。黒い小さな点は、あらゆる方向への散乱を計算した結果。5つの大きな点は (0 0) および {1 0} 回折ビームの位置。

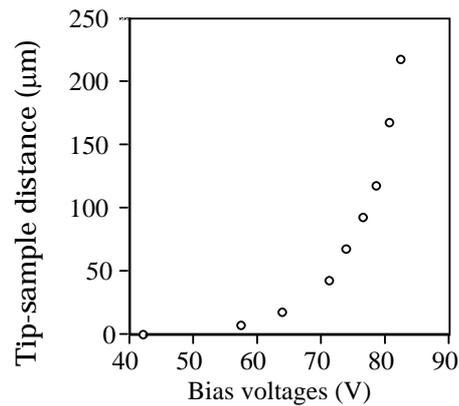


図 8. 探針 - 試料間距離のバイアス電圧依存性。

この回折パターンを得たときの電子線照射領域を見積もるために、探針 - 試料間距離を測定した。探針から放出された電子線は、ほぼ直線的に試料まで進む。従って、電界放出顕微鏡でビームの開き角を測定しておけば、探針 - 試料間距離から試料表面でのプローブ領域を求めることができる。この探針の場合、開き角が 10° であったので、バイアス電圧が 70V, 80V のとき、それぞれプローブ領域は $12\cdot\text{m}$, $60\cdot\text{m}$ と見積もられた。図 8 に探針 - 試料間距離の bias 依存性をプロットした。プローブ領域を $1\cdot\text{m}$ 以下にするためにはバイアス電圧を 50V 程度以下にする必要がある。Cu(001) 清浄表面の場合、バイアス 50V のときの $\{1\ 0\}$ ビームは試料表面平行方向に近い散乱角度となるため、この実験条件では測定できなかった。また、 $\{0\ 0\}$ ビームは探針 - 試料間距離が近づくと、入射電子線が傾いていても引き出すことはできなかった。バイアス電圧 50V 以下で回折スポットを測定するためにはより長周期の単位格子を持つ表面を使う必要があり、現在、Si(001)- (2×1) 表面での実験準備を進めている。

4.1.5. タングステン探針の製作と評価

タングステンワイヤーを電気分解により切断すると、先端の尖った探針を得ることができる。電解溶液には水酸化ナトリウム水溶液を、対極には白金円電極を使用した。水酸化ナトリウム水溶液の液面に白金円電極を浸し、その中心にタングステンワイヤーを入れて電解する。白金円電極に近い部分が細くなっていき、最後は液中のワイヤー部が自重で落下する。切断されると同時に先端が丸まらないように電解を終了させる。電源は自作して用いた。液中のワイヤーの長さなどを調整することにより、先端が細長い探針を再現性良く作成できるようになった。

この探針を装置に取り付け、通常の走査トンネル顕微鏡でシリコン清浄表面の観察を行った。探針の先端が細長いことと、探針の周りに探針シールドなどが装着されているという特殊な事情があったが、Si(001) 清浄表面の (2×1) 構造を観察することができた。これにより、同一の探針を

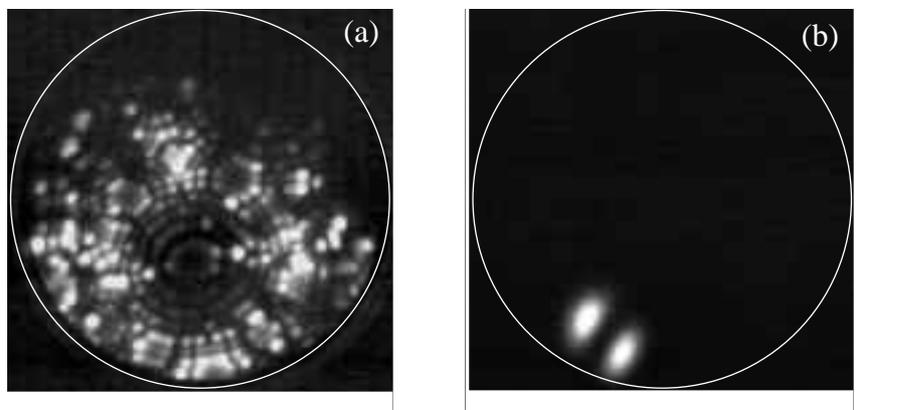


図 9. 通常のタングステンワイヤー (多結晶) から作成した探針の (a) FIM 像と (b) FEM 像。

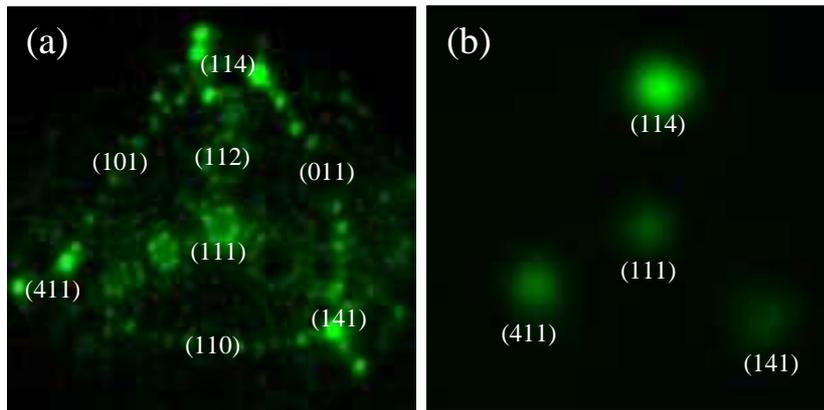


図 10. [111] 軸配向単結晶タングステンワイヤーから作成した探針の (a) FIM 像と (b) FEM 像。

用いて STM の実験もできることがわかり、STM 像と回折パターンの比較が可能であることを確認することができた。

探針先端の典型的な電界イオン顕微鏡像および電界放出パターンを図 9 に示す。ごく普通のタングステンワイヤーは、ワイヤーを作るときに [110] 方向に結晶軸が揃うことが知られている。このため、できた探針の先端はほとんどの場合 (110) 面が出ている。図 9(a) の FIM パターンでも先端に (110) 面が形成している様子がわかる。この (110) 面は、bcc 構造であるタングステンの最も安定な面であり、他の面と比べて広い平らな領域を形成する。電界は尖った部分に集中するので、平らな (110) 面からは電界放出は生じにくい。このため、図 9(b) のように (110) 面の縁の部分からの電界放出が優勢となる。4.1.4 の散乱パターンの測定において、プローブ電子線が表面垂直方向から傾いていたのはこのためである。電界蒸発などにより電子線の開き角を小さくすることはできたが、傾きを修正することはできなかったため、特定の軸を向いた単結晶タングステンワイヤを用いることとした。

タングステンの [111] 軸は 3 重回転対称で、先端に 1 個のタングステン原子が存在する可能性が高い。また、(110) 面と異なり平らで広い面ができにくいいため、電界が集中して電界放出しやすい。ここからプローブ電子線を得ることができれば探針の軸と一致しているため、表面への垂直入射の条件が得られると共に、電場の対称性も保つことができるはずである。図 10 に [111] 軸を向いた単結晶タングステンワイヤーから作成した探針の FIM 像と FEM 像を示す。中心部に (111) 面がでており、3 重回転対称の探針先端形状を確認できる。FEM 像においては、(111) 面からの電界放出が観察されており、ビームの拡がりもかなり小さい。ただし、そのまわりに 3 つの {114} 面からの電界放出も生じている。今後、{114} 面などの周囲からの電界放出を抑えることに

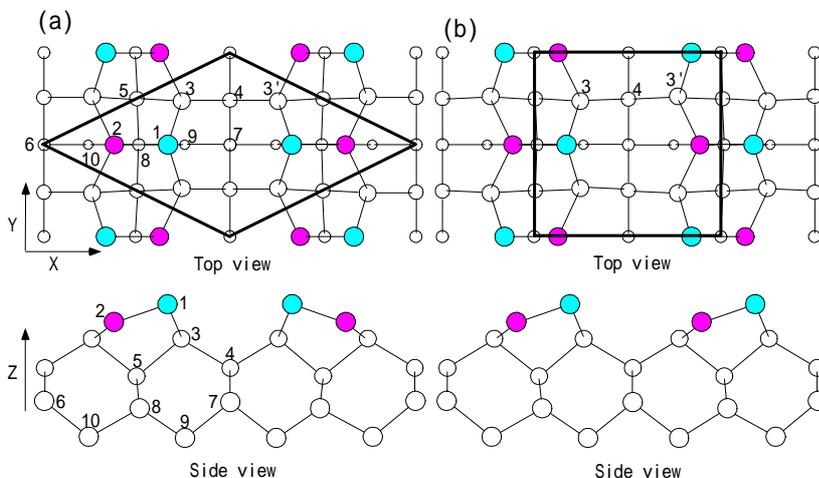


図 11. Si(001) 清浄表面の構造モデル。(a) c(4x2) 構造。(b) p(2x2) 構造。

より、シャープなプローブ電子線を得て、回折の実験へ用いていきたい。

4.2. Si(001)-c(4x2) 構造の低温における電子線照射効果の研究

4.2.1. 背景

Si(001) 表面は表面最上層の原子がダイマー列を形成し、室温で (2x1) に再構成している。各ダイマーは 18° 程度傾いており、この表面を 150 K 以下に冷却すると傾斜ダイマーの向きが交互に整列して c(4x2) 構造になる。室温で (2x1) に観察されるのは、傾斜ダイマーのフリップフロップ運動が激しく起きているためである。第一原理計算によると最安定構造である c(4x2) 構造と、隣の列の並び方が異なる p(2x2) 構造とのエネルギー差は数 meV 程度しかない。ただし、c(4x2) と p(2x2) 構造の間のバリアは 200 meV 程度である。図 11 に c(4x2) および p(2x2) 構造を示す。最近になって STM を用いた複数のグループの実験で、40 K 以下の低温において (2x1) や p(2x2) の像が得られ、最安定構造についての議論が再燃した。さらに、低速電子回折による研究でも c(4x2) 構造に起因する回折強度が 40 K 以下で弱くなるのが見つかり、低温における相転移であると提案された。

Si(001) 表面はさきがけ研究で開発している装置の原理実験を行う重要な表面であることから、この低温での構造変化に関して通常の低速電子回折を用いた詳しい実験を行った。

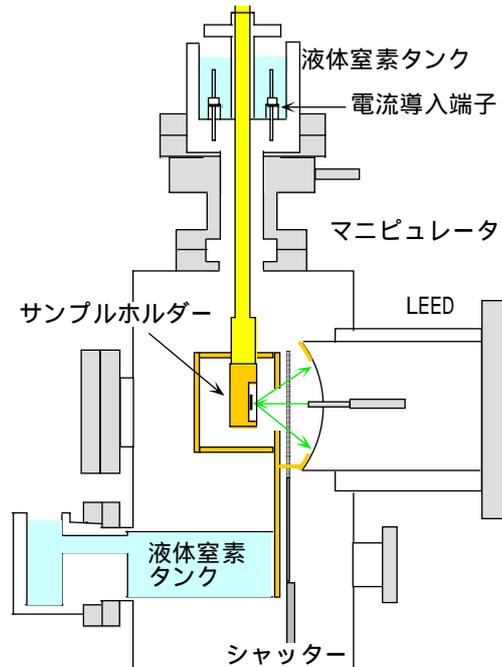


図 12. 低温用の低速電子回折装置の概略図。

4.2.2. 低温低速電子回折装置の設計

試料表面を確実に 40 K 以下に冷却するために、液体ヘリウムを用いた低温用低速電子回折装置を設計・製作した。図 12 に装置の概略図を示す。低速電子回折では試料前面の広い領域に散乱された電子を検出するため、放射熱による試料温度の上昇が問題となる。そのため、低速電子回折装置の第一グリッドを液体窒素で冷却するなどの工夫をした。その結果、20 K までの冷却が可能となった。また、温度コントロールが必要なため、シリコン基板を用いたヒーターを取り付けた。Si(001) 表面は残留ガスにより容易に汚染されてしまうので、実験中の真空度が 3×10^{-11} Torr 以下、試料クリーニング中でも 1×10^{-10} Torr 以下となるようにした。

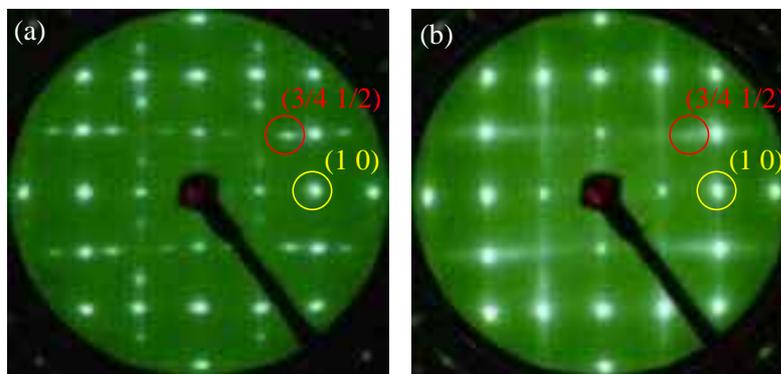


図 13. Si(001) 清浄表面の 24 K における LEED パターン。(a) 観察開始直後。(b) 観察開始から 50 秒後。

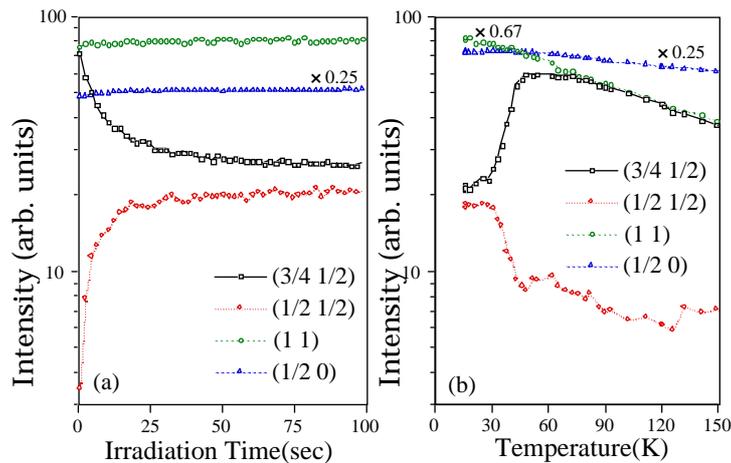


図 14. (a) 24 K におけるスポット強度の時間変化。(b) スポット強度の温度変化。

4.2.3. 電子線照射効果の測定

図 13 に Si(001) 清浄表面の 24 K における観察開始直後と 50 秒後の低速電子回折パターンを示す。観察直後にはシャープな $c(4 \times 2)$ パターンが得られた。このことから、24 K においても最安定構造は $c(4 \times 2)$ 構造であることがわかった。この表面をしばらく観察していると $1/4$ 次の回折スポットが弱くなり、ストリーク状のパターンへと変化していった。このような現象は 80 K では起こらないので、40 K 以下でのみ起こる電子線照射効果である。図 14 (a) にスポット強度の時間変化をプロットした。(3/4 1/2) スポット強度が急激に減少すると共に (1/2 1/2) スポット強度が増大している。また、整数次のスポットや $1/2$ 次のスポットにはほとんど変化がみられない。このような強度変化は 150 K 付近で起きる秩序 無秩序相転移とよく似ていて、ダイマー列内の関係は保たれているが、ダイマー列間の秩序がなくなったことに対応する。図 14 (b) は電子線を当て続けながら試料を冷却して測定した結果である。電子線を当て続けていたため、電子線照射効果により減衰が起きた後の回折強度を測定していたことになる。120 K から 80 K まではデバイ・ワラー則にのっとり強度増加が見られたが、(3/4 1/2) スポット強度は 40 K 付近で急激に減少している。他のグループの研究で、低温において新たな相転移が見つかったという誤った報告がなされたのはこれが原因である。

低温でのみ起こる電子線照射効果の原因を明らかにするために、詳細な実験を進めた。その結果、電子線照射効果は電流に比例しており、1 個の電子により引き起こされている現象であることが明らかになった。電子エネルギー依存性では 90 eV 付近で急激な増大が見られ、電子励起が関

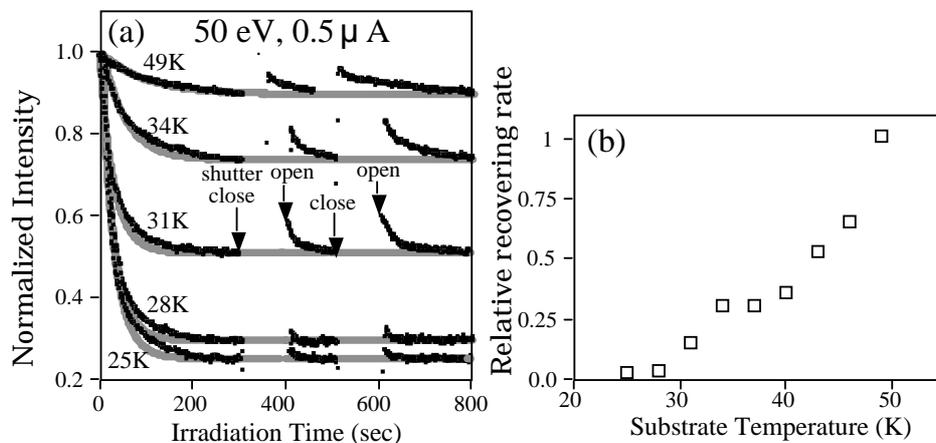


図 15. (a) (3/4 1/2) スポット強度の時間変化。途中でシャッターの開閉を行った結果。(b) 自然に強度が回復する速さの温度依存性。

係していることが示唆された。

4.2.5. 低温における c(4x2) 構造の回復

図 15(a) に温度による $(3/4 \ 1/2)$ スポット強度の時間変化を示す。800 秒後にはどの温度でも平衡状態に到達しているが、その強度が異なる。これは、電子線照射効果による c(4x2) 構造の変化が温度によって異なるだけではなく、一度壊された c(4x2) 構造が再び回復する過程との競合であることを示している。この回復効果が電子線照射によるものかどうかを明らかにするために、試料と LEED 装置の間のシャッターを開閉した。その結果、シャッターを閉じている間に c(4x2) 構造が回復することがわかった。この回復効果は温度が高いほど著しく、28 K 以下ではほとんどなくなることがわかった。図 15(b) に回復効果を温度に対してプロットした。この回復効果は電子線があたっていないときにも起こるので、電子線照射効果ではなく、Si 表面自身が持つ性質である。c(4x2) 構造ができていない領域の真ん中で1個のダイマーがフリップフロップを起こすときに通る障壁は 200 meV と見積もられており、40 K 程度の低温ではほとんど起こらないはずである。しかし、電子線照射による構造変化がダイマー列に沿って起こり、ある長さで止まっているのであれば、ドメインの境界にあたる部分のフリップフロップを起こすときに通る障壁は周りの環境が違うため 100 meV 程度まで減少していると考えられる。この場合、40 K 程度でも、確率は小さいが秒単位での回復効果が現れていることが予想できる。

5 自己評価:

さきがけ研究で設計・製作した装置による成果がようやく出始めたところで、当初の予定と比べてかなり遅れてしまった。当初の予定では、研究の前半は既存装置を改良して研究を進めることにより、回折パターンを得ることができると考えていた。しかし、既存装置では電場の対称性を十分に達成することができなかつたために、明瞭な回折パターンを得ることができなかった。このため、回折パターンが得られたのは本研究で製作した装置による実験が軌道に乗ってからのことになった。新たに製作した装置は、大きなトラブルはなかったが、FIM, FEM, 探針加熱、試料クリーニング、散乱パターン測定部のうちの1つでも問題があると測定が不可能であるため、小さなトラブルの解消に時間がかかってしまった。このため、新しい装置で順調に実験ができるようになったのは最終年度の途中からとなってしまった。また、これは予想していたことであるが、探針先端の形状制御が難しかったこともあり、回折パターンが得られたのは研究期間の終了間際となってしまった。また、微小領域をプローブするという目標には達していないので、これからさらに研究を進めていきたい。

一方、原理実験の測定対象として選び、通常の低速電子回折を用いて行った Si(001) 清浄表面の低温での研究は、興味深い展開となった。現在も順調に研究が進んでおり、低温でのみ起こる電子線および光誘起構造変化のメカニズムの解明に迫っている。

既存の測定装置を使う実験に比べて、新しい測定法の開発が如何に困難であるかを思い知らされた結果であるが、困難さは感じていても不可能と感ずる事はないので、今後も地道に研究を進めていきたい。

6 研究総括の見解:

表面物性を原子レベルで明らかにするため、20 世紀後半に低速電子線回折と走査トンネル電子顕微鏡という強力な2つの方法が出現した。ミクロに不均一な表面の原子配列を明らかにするためにはこれらを融合させた測定系が望まれる。特に粒子線を照射したシリコン清浄表面の振る舞いは複雑であり、両者とも重要である。本研究はこの目的を正面から取り上げ 3 年余の研究期間で一応のシステム開発を終え、回折パターンの観測に成功している。

ただし、研究報告に詳述されているように新しい装置内部の電界分布は予想以上に複雑であり、電子ビームの精密な制御のために解析、試作、評価を何度も繰り返すことが必要であった。平

行して既存の電子回折装置を用いてシリコン表面の相変化を詳細に調べ、新規な知見を得ることに成功している。研究成果は Phys.Rev., Surface Science, Phys Rev. Lett., JJAP 等に 6 篇発表し、1 件の特許出願がある。

前人未到の装置開発には予想外の事態が数多く発生するものであり、必ずしも研究が遅延しているとは当たらない。3 年余の実績を踏まえてさらに発展することを期待したい。これらを勘案し、全体としてほぼ予想の程度の成果が出ていると判断します。

7 主な論文等:

【論文】

S. Mizuno, J. Fukuda and H. Tochiyara

Extraction of scattered low-energy electrons in field emission conditions.

Surf. Sci. 514 (2002) 291-2977.

S. Mizuno, Y. O. Mizuno, H. Tochiyara

Structure determination of indium induced Si(111) reconstructed surfaces by LEED analysis: $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30$ and (4×1) .

Phys. Rev. B 67 (2003) 195410.

S. Mizuno, J. Fukuda, M. Iwanaga and H. Tochiyara

Scattering patterns and energy distribution of the scattered electrons under field emission condition of scanning tunneling microscopy.

Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 5501-5505.

S. Mizuno, T. Shirasawa, Y. Shiraishi and H. Tochiyara

Structure determination of Si(001)- $c(4\times 2)$ surfaces at 80 K and electron beam effect below 40 K, studied by low-energy electron diffraction

Phys. Rev. B 69 (2004) 241306(R).

Ground state of the Si(001) surface revisited - is seeing believing?

T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochiyara, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji, H. Kawai and F. Komori

Prog. Surf. Sci. **76** (2004) 147-162.

Electron beam-induced disordering of the Si(001)- $c(4\times 2)$ surface structure.

T. Shirasawa, S. Mizuno and H. Tochiyara

Phys. Rev. Lett. (2005) in press.

【特許】

発明者:水野清義

発明の名称:電界放出低速電子回折用引き込み電極及びそれを用いた電子回折装置

出願人:科学技術振興機構

公開番号(公開日)2005-026169(平成17年1月27日)

出願番号(出願日):2003-270105号(平成15年7月1日)

【主な講演】

Possibility of nanometer-scale low-energy electron diffraction

S. Mizuno, J. Fukuda

7th International Conference on the structure of surfaces (2002.7)

Nanometer-scale surface structure determination: Developments in low-energy electron diffraction

Seigi Mizuno

The first international congress on bio-nanointerface (2003.5) 23D-15-L5.

Si(001) 表面の低温 LEED による観察 (シンポジウム)

水野清義、白澤徹郎、白石雄一郎、栃原浩

日本物理学会 2003 年秋季大会 (2003.9)

Development of LEED using STM tips as a field emission gun

S. Mizuno, M. Iwanaga and H. Tochiara

7th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (2003.11)

Low-energy electron scattering at surfaces using STM tips as a field emission gun

Seigi MIZUNO, Masayuki IWANAGA and Hiroshi TOCHIHARA

49th International Field Emission Symposium (2004.7)

Development of a low-energy electron diffraction using field emission from STM tips

Seigi MIZUNO, Masayuki IWANAGA and Hiroshi TOCHIHARA

VIII European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (2004.7)

Electron beam irradiation effect in LEED measurement of Si(001) below 40 K

Tetsuroh Shirasawa, Seigi Mizuno and Hiroshi Tochiara

VIII European Conference on Surface Crystallography and Dynamics (2004.7)

Si(001)-c(4x2)構造の低温での電子線照射による無秩序化

水野清義

ISSP ワークショップ「ナノスケール表面物性の現状と展望」

研究課題別評価

1 研究課題名: 超ヘテロ・ナノ結晶の創製と光・電子新機能

2 研究者氏名: 渡辺正裕

3 研究の狙い:

情報処理・通信システムのさらなる高度化を推進し、革新的な新機能創出を実現するためには、既存の材料/デバイス技術の改良のみならず、異種材料を原子レベルで集積化することによって、素子あるいは集積回路自体に新機能を付与することが必要不可欠である。絶縁体、半導体および金属をも包含する異種材料同士をナノメートル層厚でエピタキシャル積層した人工ヘテロ構造(超ヘテロ・ナノ結晶)は、その接合界面における際立って大きな物性の相違により、ナノメートル領域における超高速かつ非線形な共鳴トンネル輸送現象や、サブバンド間遷移光吸収・増幅などの光-電子相互作用を量子閉じ込め等により人工的に制御するための基本構造として有望である。本研究では、この超ヘテロ構造を実現するための材料構成として、シリコン基板上にエピタキシャル成長可能な弗化物系絶縁物、半導体シリコン、およびシリサイド系金属を採用した。基板材料にシリコンを採用しているため、シリコン LSI 技術との融合に適しており、本研究では、弗化物系超ヘテロ構造を用いたシリコンベース量子効果デバイスの原理実証と、応用可能性の探索を目的とした。特に本さきがけ研究では、これらの超ヘテロ結晶成長の精密化手法としてナノサイズの微細加工技術と表面制御技術を組み合わせることにより、量子効果素子の特性制御に不可欠な原子レベルの結晶成長制御法を提案した。その手法をフッ化物系共鳴トンネルダイオード(RTD)、フッ化物(絶縁体)-シリサイド(金属)RTD 等に適用することにより、超ヘテロ結晶中の量子物性に関する基礎を確立するとともに、超ヘテロナノ構造を用いた共鳴トンネル素子の集積メモリ素子への応用や、光と電子の相互作用に基づく光増幅・発振/受光デバイスへの応用に関する基礎的研究を行った。

本報告書は、平成13年12月～平成16年11月に及ぶ3年間のさきがけ研究の成果の概要、および今後の展望について報告するものである。

4 研究成果の概要:

4-1 本研究で採用する材料構成と結晶成長法

本論に入る前に、本研究で用いた材料構成、および結晶成長法について述べる。本研究で用いた材料のバンドプロファイルを Fig.1 に、材料定数を Table 1 に示す。エネルギー障壁として用いる CaF_2 は立方晶螢石構造で Si との格子定数差は室温で +0.6% であり、Si 基板上にエピタキシャル成長が可能である。室温における CaF_2 と CdF_2 との格子不整合は約 1.4% あるが、結晶構造(立方晶螢石構造)および結合様式(イオン結合)が同様であることから、 CaF_2 と良質なヘテロ接合形成が可能である。また、 CaF_2 は 12eV、 CdF_2 は 8eV の禁制帯幅をもつ絶縁体であるため、高耐圧を要求される共鳴トンネルデバイスの材料として有利であると考えられる。ヘテロ接合界面における伝導帯バンド不連続(E_c)は、Si- CaF_2 間で約 2.3eV、 CdF_2 - CaF_2 間で約 2.9eV である。

	CdF_2	CaF_2	CoSi_2	Si
Lattice constant (Å)	5.388	5.463	5.365	5.431
Mismatch with Si @RT	-0.8%	+0.6%	-1.2%	-
Dielectric constant	8.83	6.76	-	11.8
Crystal Structure	Fluorite	Fluorite	Fluorite	Diamond
Bonding	Ionic	Ionic	Covalent	Covalent

Table 1. Material constants of CdF_2 , CaF_2 , CoSi_2 and Si

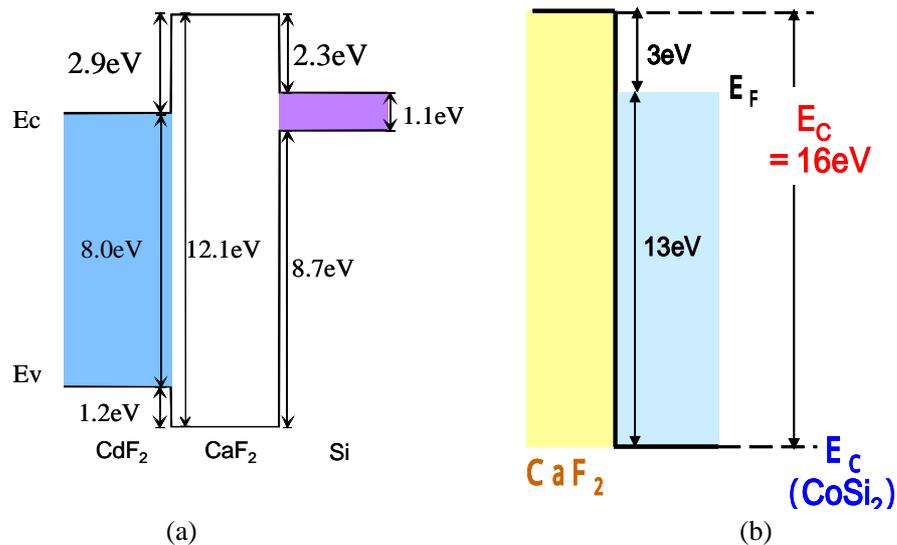


Fig.1 本研究で用いたヘテロ構造のバンドプロファイル(a)CdF₂-CaF₂-Si, (b) CaF₂-CoSi₂

CoSi₂(金属)とCaF₂の間の伝導帯バンド不連続量(E_C)は、約 15eV であるが、CoSi₂のフェルミレベルからCaF₂の伝導帯下端までのエネルギー差は約 3eVとなる。この大きな E_C により、室温においても顕著な量子効果を期待することが可能となる。

CaF₂とCdF₂の結晶成長は、分子線エピタキシー(MBE)法とCaF₂のイオン化ビーム支援エピタキシーを組み合わせて行う。成長装置の概略図を Fig.2 に示す。各材料の分子線は固体ソースのつぼ加熱溶解/昇華により供給される。CdF₂に関しては、昇華により生成した CdF₂ 分子ビームのみを供給し、CaF₂に関しては、適時必要に応じてイオン化・加速を行っている。Si 基板表面第 1 層に形成する CaF₂ 層については、Si-CaF₂ 界面の結合を促進してピンホール密度を低減するため CaF₂ 分子線を電子衝撃により数%イオン化して供給する。一方、最上層の CaF₂ は CdF₂ 量子井戸上に形成されるが、この場合は成長基板温度が 50-100 程度と CaF₂ の適正なエピタキシャル成長温度よりもかなり低いため、マイグレーションエネルギーの支援と平坦性向上のため、イオン化した CaF₂ を 500V で加速して供給する。基板は抵抗率 4m \cdot cm の低抵抗シリコン基板を用いた。成長速度は水晶振動子式の膜厚センサーでモニターし、CaF₂, CdF₂ ともにほぼ 0.1nm/min の成長速度で成長した。

4-2 ローカルエピタキシー法の提案

ローカルエピタキシー法は、本研究で中心的に用いるフッ化物系超ヘテロ構造の有効な結晶成長技術として本研究で初めて提案され、さきがけ研究の中でその有効性が実験的に実証された。これに関連する特許申請も行われている。本節ではローカルエピタキシー法の基本概念と実際成長法について概要を述べる。

本研究で用いるフッ化物系材料 CaF₂, CdF₂ は、Si 基板の(111)面方位上に特に良好なエピタキシャル特性を示す。その際、注意しなければならないポイントとして、CaF₂ エピタキシャル膜が得られる成長温度(>550)において、CaF₂ はシリコン表面に対して 180 $^\circ$ 回転したいわゆる Type B で成長する点が挙げられる。この Type B 成長モードでは、原子ステップにおいて結晶構造の周期性

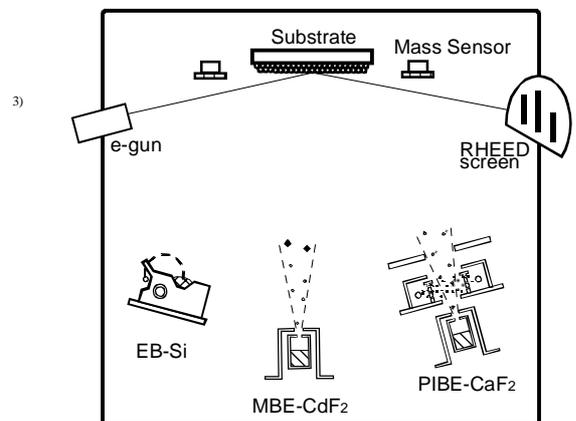


Fig.2 超高真空結晶成長装置の概略図

が破れるので、ステップ近傍にはアンチフェーズ境界に起因する欠陥が多く発生すると考えられる。実際、原子間力顕微鏡(AFM)による表面モフォロジー観察を行うと、ステップ近傍には多数のピンホールや、ボイドがステップに沿って多数形成されていることが確認される。そこで、本研究では、共鳴トンネルダイオード(RTD)のリーク電流や耐電圧特性に致命的な影響を与えるこれらのピンホールやアンチフェーズ境界欠陥を最小限に抑えるため、低 off 角(0.1° off, テラス幅約 180nm)のシリコン基板を用いた上で、さらに、RTD 素子サイズをテラス幅以下に微細化することにより、確率的にステップ境界における欠陥の影響を排除するという着想を得た。そこで RTD の素子サイズをテラス幅(約 200nm)より小さい 100nm 以下に微細化するナノ領域成長を試みた。

実験では Si(111)基板の熱酸化により形成した SiO₂ をマスクとしてナノメートルサイズの微小孔を形成し、その穴底の Si(111)表面にウェット保護酸化膜を形成して超高真空成膜チャンバに搬入し、結晶成長を行う。まず、500nm 程度の微小孔を用いて、孔中の CaF₂ 結晶成長の平坦性と、SiO₂ 境界における異常成長の有無をチェックした。微小孔中に 1nm の CaF₂ を結晶成長した後の表面 AFM 像を Fig.4 に示す。SiO₂ 境界周辺には特に異常な成長は観察されず、微小孔中には原子レベルで平坦な CaF₂ 膜が成長していることが確認された。ただし、孔径 500nm ではテラス幅 200nm よりも広いので、平均的に 1つの微小孔中にステップが少なくとも 2本は含まれていると考えなければならない。実際の素子形成では、従って、テラス幅よりも狭い孔径を採用する必要がある。

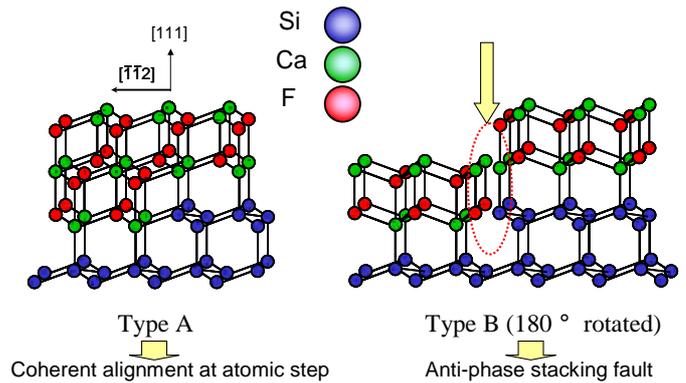


Fig. 3 Si(111)上にエピタキシャル成長したCaF₂格子の模式図。(a) 同位相整合(低温成長時) (b) 逆位相整合(>550°)

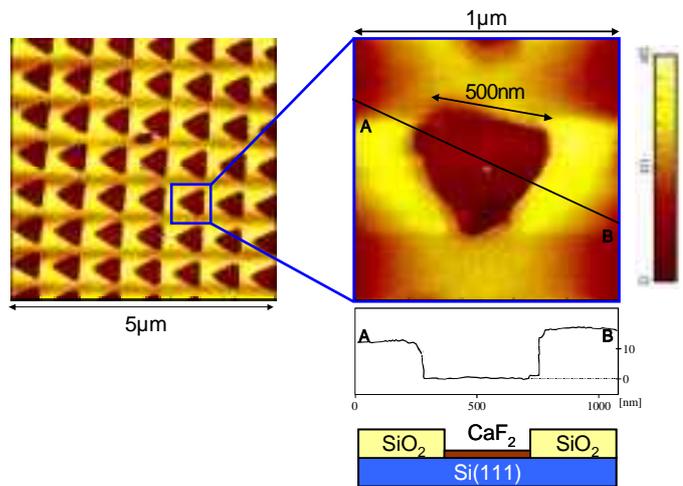


Fig. 4 微小孔アレー(500nmサイズ)中に層厚1nmのCaF₂をエピタキシャル成長した後の表面AFM像

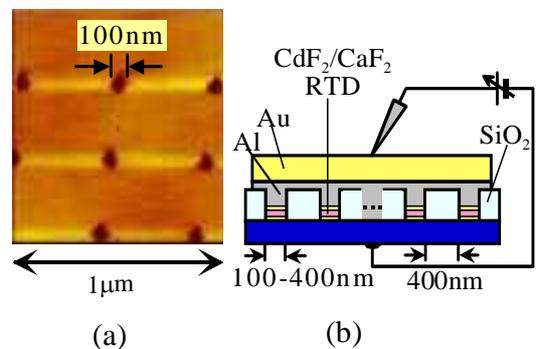


Fig. 5 (a) SiO₂でパターニングされた100nm 微小孔にRTDを結晶成長した試料の表面AFM像 (b) 電極形成後の断面模式図

4-3 CdF₂/CaF₂ 2重障壁および3重障壁共鳴トンネルダイオード構造の特性制御

前節で述べたローカルエピタキシー法を適用して、100nm 微小孔中に RTD 構造を形成した。Fig.5 に素子構造を示す。Si(111)基板表面を 15nm 熱酸化し、電子ビーム露光により 100nm の微小孔アレーを 500nm 周期で形成し、その孔中に 1nm-CaF₂/CdF₂/1nm-CaF₂ 2重障壁 RTD 構造を結晶成長した。成長基板温度はそれぞれ下から 750 ,80 ,80 である。微小 RTD を形成した領域に 100 μ m の電極を蒸着することにより、約 40000 個の微小 RTD に並列に電極コンタクトを取り、その総和としての I-V 特性を評価した。Fig.6(a),(b)に室温における微分負性抵抗特性の一例を示す。図中の電流 1 mA は、微小孔面積の総和を用いて電流密度に換算すると約 320A/cm² に相当する。異なる素子間の特性の均一性や耐電圧は、パターンニングしない場合に比べて著しく向上した。また、CdF₂ 量子井戸厚(a)W=6ML(1.9nm), (b)12ML に依存した、ピーク位置の変化が観測された。これは CdF₂ 量子井戸中

のサブバンドが、井戸厚により変化していることを示唆するものと考えられる。

Fig. 7 には単一微小孔 RTD の I-V 特性の一例を示す。複数 RTD の総和特性に比べて鋭いピークを有する I-V 特性が得られており、単一微小孔 RTD の層厚均一性の高さを示唆しているものと思われる。ただし、複数 RTD の総和特性とピーク位置が必ずしも一致しているわけではないことから、単一 RTD 間では特性ばらつきがあるが、多数個の平均をとることで複数 RTD の特性の均一化が実現しているものと考えている。

CdF₂ 量子井戸厚を変化させて作製した RTD のピーク電圧の平均値およびエラーバーを Fig.8 中にプロットした。この依存性を、Esaki-Tsu 式を用いてシミュレーションした結果を実線で表示している。有効質量の値としては $m^*_{\text{CdF}_2} = 0.16$, $m^*_{\text{CaF}_2} = 1.0$ 、また、CdF₂-CaF₂ 接合界面における伝導帯バンド不連続量は $E_c = 2.9\text{eV}$ を用いた。シミュレーション結果は、1 原子層程度の層厚揺らぎを仮定すると実験結果を

よく説明する。CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオードにおいて、明瞭な量子井戸厚依存性が実験的に示されたのは我々の知る限りこれが初めてである。これは、ローカルエピタキシー法の採用により、結晶品質、および層厚コントロールの精度が格段に向上したことによるものと考えている。

Fig.9 には、三重障壁構造 RTD における室温微分負性抵抗特性の一例を示す(2つの CdF₂ 量子井戸層厚=10ML=3.1nm の素子)。複数の微小孔 RTD の総和としての特性を測定しているにもかかわらず、極めてシャープな電流ピークが得られていることがわかる。また、Fig.10 には、量子

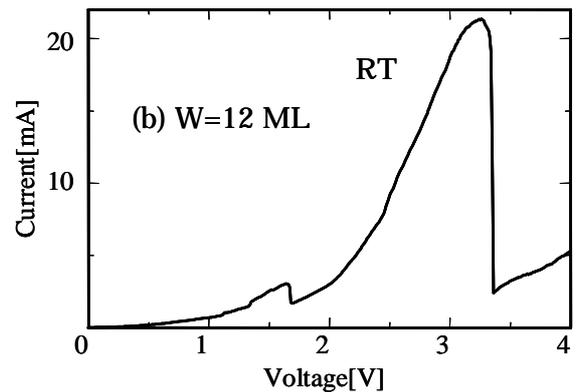
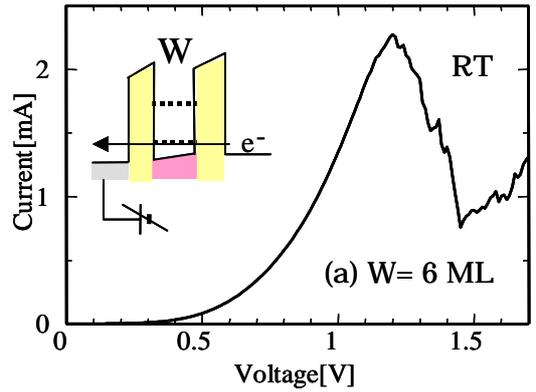


Fig.6 2重障壁共鳴トンネルダイオードの室温微分負性抵抗特性: CdF₂ 量子井戸厚 (a) W = 6 ML (1.9 nm-thick), (b) 12 ML (3.7 nm-thick).

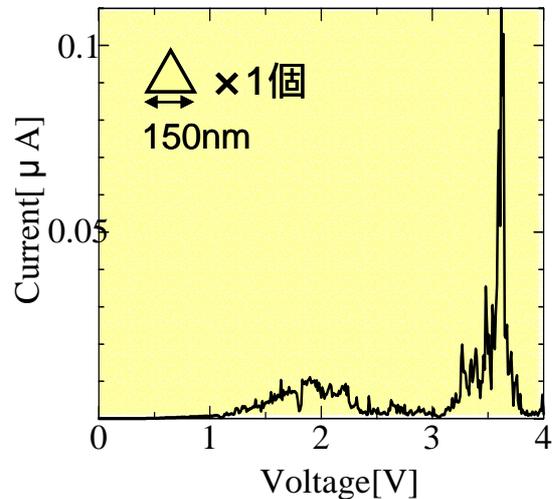


Fig.7 単一微小孔に形成した2重障壁共鳴トンネルダイオードの室温微分負性抵抗特性: CdF₂ 量子井戸厚12 ML (3.7 nm).

井戸圧依存性をプロットした。2つのCdF₂量子井戸層厚を同じ厚さWに設計した試料に関する実験および計算結果である。2重障壁の場合に比べてばらつきが多少大きくなるものの、この場合においても、計算結果は実験結果の傾向をよく再現している。第1ピークが観測されていないのは、エミッタ金属の仕事関数がバルク文献値よりもわずかに大きく、第1ピーク電流量が極端に小さくなっているためと考えている。

以上を要するに、ローカルエピタキシー法を用いて結晶成長したCdF₂/CaF₂ 2重および3重障壁共鳴トンネルダイオード構造の微分負性抵抗特性を再現性・均一性よく観測することに成功し、さらに、特性の量子井戸厚依存性から、CdF₂量子井戸厚1.8nm~

4nm程度の範囲で、微分負性抵抗のピーク電圧をほぼ理論予測に従う形でコントロールすることにはじめて成功した。また、三重障壁共鳴トンネルダイオードにおいては、障壁の多重化により期待されるシャープな電流特性を実際に観測することにはじめて成功した。この材料系で2重および3重障壁トンネルダイオード構造の電流電圧特性の人為的な制御技術を、この水準にまで到達させたのは本研究が世界で初めてである。

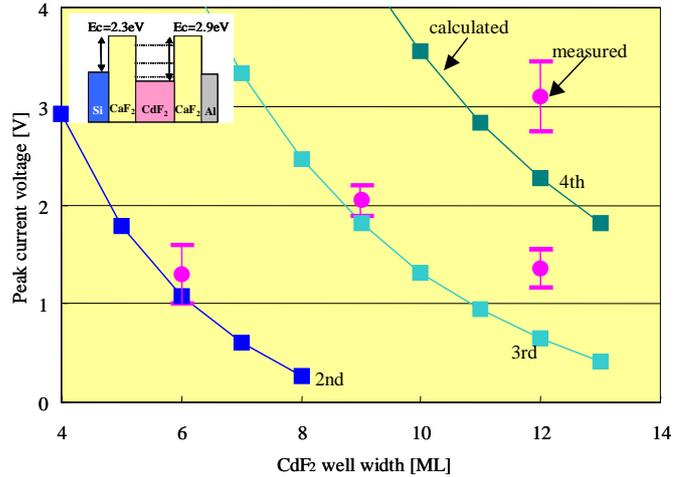


Fig.8 Relation between CdF₂ QW width and NDR peak current voltage. Circles with error bar indicate measurement results and solid line derived from theoretical analysis using Esaki-Tsu formula.

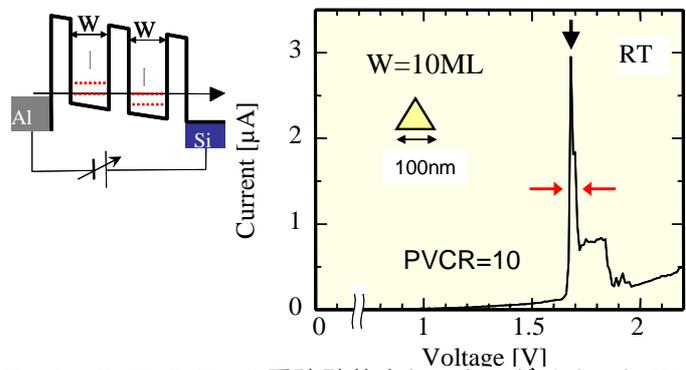


Fig.9 CdF₂/CaF₂ 3重障壁共鳴トンネルダイオード(W=10ML)の室温微分負性抵抗特性..

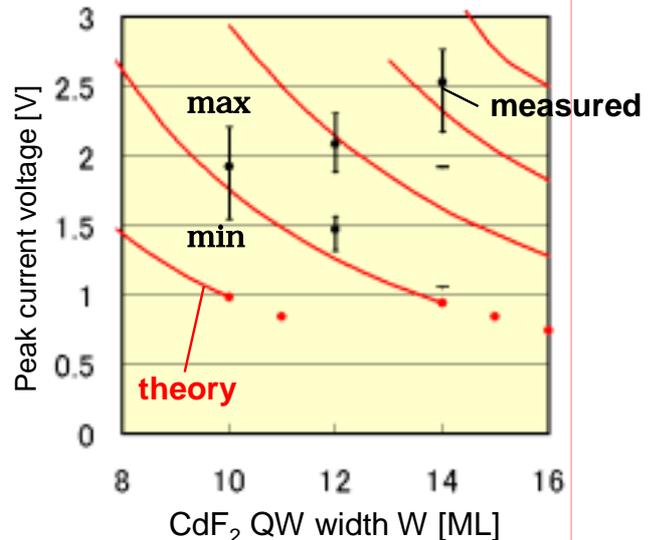


Fig.10 Structure dependence of triple barrier resonant tunneling diode with double CdF₂ QWs of the same layer thickness.

4-4 三端子素子化への布石 ~ 高品質 (金属)CoSi₂/(絶縁体)CaF₂ 共鳴トンネルダイオードの実現

本節では、将来的な三端子素子化の際のキーテクノロジーとなる金属コバルトシリサイド(CoSi₂)/絶縁体(CaF₂)超ヘテロ構造に対して、本研究で提案するナノエリア・ローカルエピタキシー法を適用した結果について述べる。量子井戸が金属であることの利点として、将来的な三端子素子における量子井戸層の電位制御電極や、低抵抗な導線、外部電極とのコンタクトなどを、不純物ドーピングを必要としない純粋な単結晶で実現可能であり、量子ナノ・デバイスに不可欠のキーコンポーネントとなる可能性を有している。

Fig.11 に、本研究で作製した CoSi₂/CaF₂ 三重障壁共鳴トンネルダイオード構造の層構成ならびにバンドダイアグラムを示す。Al 電極側に負バイアスを印加した場合、2つの金属量子井戸層がそれぞれ共鳴によりエネルギーフィルターとしてはたらくことにより、ある特定のバイアス電圧において Al 電極中の電子が共鳴トンネルによりシリコン基板側へ通過して電流が流れるが、さらにバイアス電圧を増加させると共鳴トンネル条件からはずれるため電流がカットオフする微分負性抵抗特性が期待される。ピーク電圧は主に、2つの金属量子井戸の層厚により設計され、バリア膜厚は、ピーク電圧を若干変動させるものの、主にピーク電流密度を決定する要因となっている。

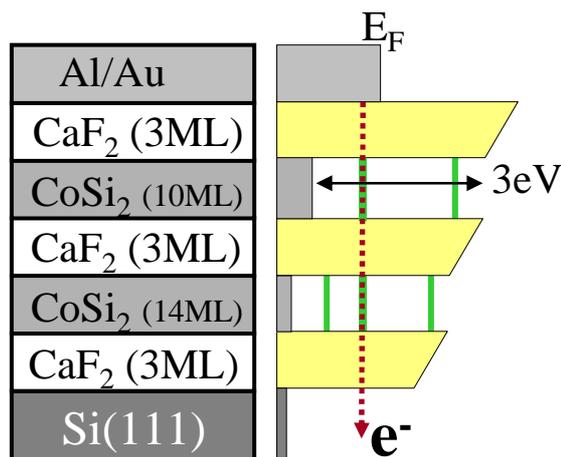
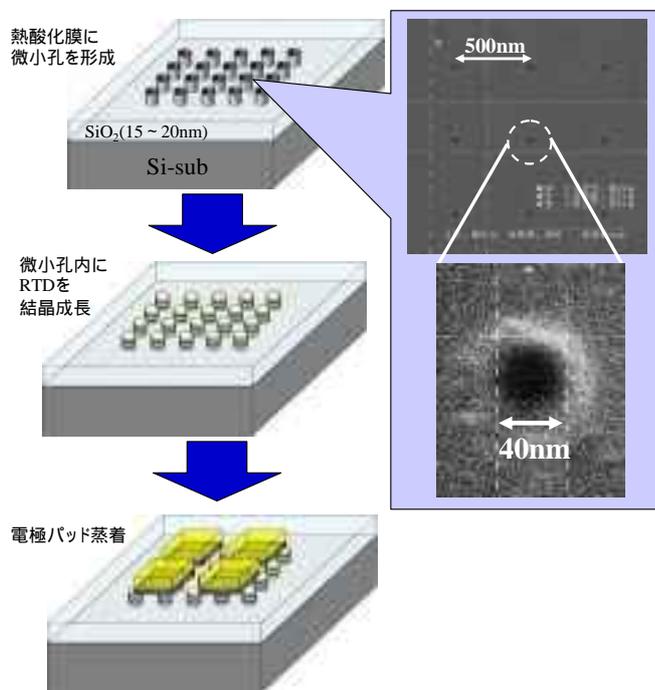


Fig.11 CoSi₂/CaF₂ 三重障壁共鳴トンネルダイオード構造の層構成とバンドプロファイル

Si(111)基板上的 CoSi₂/CaF₂ 三重障壁共鳴トンネルダイオード構造はこれまでもローカルエピタキシー法を用いない方法で作製され、室温微分負性抵抗も観測されてきたが、ピンホールなどの結晶欠陥が多かったため、特に室温ではリーク電流が大きくなり、典型的なピーク対バレー電流比(PVCR)は室温で3程度であった。近年我々は、ピンホールを抑制し、より均一なフッ化物積層構造をエピタキシャル成長する手法としてローカルエピタキシー法を提案し、その効果を実証してきた。Fig.12 に、本手法を CoSi₂/CaF₂ 成長へ適用したプロセスの概略を示す。まず、Si(111)基板に熱酸化により 17nm の SiO₂ 膜を形成する。この SiO₂ 膜に、電子ビームリソグラフィとウェットケミカルエッチング(HF)により直径約 40nm の微小孔を形成すると、その底の部分にシリコン清浄表面が露出する。その後、ウェット酸化(HCl:H₂O₂:H₂O = 1:1:5, 80 °C, 10min)によりシリコン表面に保護酸化膜を形成し超高真空結晶成長装置へと搬入する。次に保護酸化膜



を除去する工程を経て微小孔中への CaF₂, CoSi₂ の結晶成長を順次行う。微小孔への結

Fig.12 ローカルエピタキシー法による CoSi₂/CaF₂ 3重障壁RTDの作製プロセスと微小孔のSEM像

晶成長に期待する効果としては、まず、シリコン基板上に存在する原子ステップ近傍で原理的に発生が避けられない CaF₂ エピ膜のアンチフェーズ・バウンダリの抑制が挙げられる。ただし、この観点では、原子ステ

ップを避ければよいと、今回用いた off 角 0.1° の基板の場合、ステップ間隔が 200nm 程度なので、微小孔直径が 200nm よりも小さければ、成長した CaF_2 膜の高品質化が顕著に現れてくる。この原子ステップを回避する効果に加えて、本ケースでは、 CaF_2 上に結晶成長する Si および CoSi_2 の凝集の抑制をも同時に期待するため、微小孔径を 40nm まで微小化した。すなわち、 CoSi_2 を堆積する際に第 1 段階として Si 膜を形成するが、 CaF_2 との表面エネルギー差のため Si が CaF_2 上で凝集しやすい傾向があり、結晶欠陥やピンホール形成の主要因となっている。結晶成長領域 (= 微小孔) の境界に SiO_2 の壁を置くことにより、 SiO_2 との境界面(側面)の表面エネルギーが緩和されるため凝集が抑制される効果が期待できる。この効果は、孔径を小さくするほど相対的に側面の寄与が大きくなるので定性的には孔径が小さいほどよいが、この凝集抑制効果が期待できる微小孔の直径の上限は現状では明らかになっていない。そこで今回の実験では、現状における我々の微細加工技術の限界に近い微小孔直径 40nm をターゲットとした。

測定用素子は、孔径が 40nm になっている点を除いて、Fig.5 と同様の構造を採用した。室温における電流電圧特性の結果を Fig.13(a)に示す。バイアス電圧 2V 付近で明瞭な微分負性抵抗が観測され、PVCR として 33.5 を得た。一方、Fig.13(b)は、(a)の試料と同一ウェハ上に微小孔を形成せずに、これまでの MBE 成長を用いて形成した RTD の室温における I-V 特性である。測定素子あたりの RTD 面積がほぼ等しくなるよう

作製した。この試料では、PVCR として 1.6 の値が得られた。微小孔成長の効果はバレー電流量に歴然と現れている。微小孔成長により CaF_2 のピンホールや Si, CoSi_2 の凝集が抑制され、リーク電流の原因となる欠陥が大幅に抑制された結果、室温における PVCR の大幅な改善につながったのではないかと考える。NDR 特性が、三重障壁 RTD 構造に期待されるよりも鋭くなく、緩やかなカーブを描いている理由は現在のところ特定できていない。今後単一の微小孔 RTD の特性と比較することにより、詳細が明らかになることが期待される。

以上を要するに、本研究で提案するローカルエピタキシー法を $\text{CoSi}_2/\text{CaF}_2$ 結晶成長に適用して、3重障壁共鳴トンネルダイオード構造を形成したところ、その電流電圧特性において室温で微分負性抵抗を観測し、そのピーク電流対バレー電流比は、ローカルエピタキシー法を適用しなかった場合に 1.6 程度であったものが、適用後に 30 を超える値を得た。用いた微小孔直径は 40nm であり、この微細領域形成により、蒸着原子(シリコン、及びコバルト)の凝集と 3次元成長が抑制され、薄膜形成が促進された結果、微分負性抵抗特性の高性能化(PVCR=33)が達成されたものと考えられる。

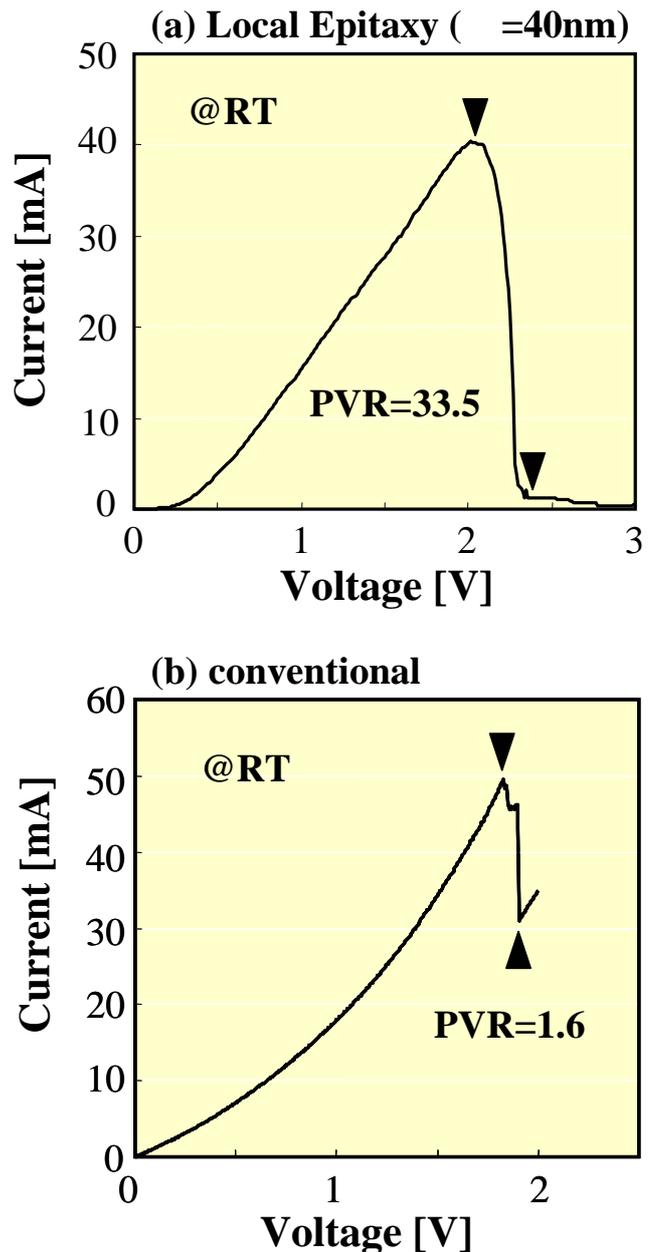


Fig.13 室温におけるI-V測定結果。(a)ローカルエピタキシー法によるTBRTD. PVCR=33 (b)微小孔を用いずに作製したTBRTD. PVCR=1.6

4-5 シリコン(100)基板上超ヘテロ量子構造形成への挑戦

応用上および学術上重要な Si(100)上へのフッ化物薄膜の積層構造の実現にはじめて成功した。これまで Si(100)基板上へのフッ化物系ヘテロ構造の形成は極めて困難とされてきたが、表面制御手法を駆使することで量子構造の形成と制御に関する初期的な成果を得ることができた。

これまでフッ化物系超ヘテロ結晶を成長する基板面方位としては、(111)面を用いることが一般的であった。これはフッ化物 CaF_2 が(111)面上で良好なエピタキシャル薄膜成長が得られ、一方、(100)面上における薄膜形成は極めて困難であることが主な理由となっている。この困難さの一因として、 CaF_2 の表面エネルギーの差が挙げられる。 CaF_2 (111)面に比べて(100)面の表面エネルギーは 2.5 倍程度と大きく、(111)面が安定なため、Si(100)上の CaF_2 結晶成長では、(111)ファセットを出してピラミッド型の3次元島状構造をとりやすい。さらに、Si(100)面上の CaF_2 結晶成長を致命的に困難にしている要因として、原子ステップの構造が挙げられる。すなわち、Si(100)の低オフ角基板($<1^\circ$)では、表面の原子ステップが Si 単原子ステップ、すなわち 1/2 周期のステップを形成し、しかも、そのステップを整列させる有効な方法はこれまでに知られていない。1/2 周期ステップ端においては、 CaF_2 結晶構造の周期性が破れるため(Fig.14)、結果として、ランダムに Antiphase boundary が形成され、均一な平坦膜のエピタキシャル成長が困難となる。この 1/2 周期ステップの問題を解決するには、1/2 周期ステップではなく、1 周期ステップ、すなわち 2 原子層ステップを形成する必要がある。Si(100)基板上に 2 原子層ステップを形成する有効な方法として、 2° off 程度の微傾斜基板上に数 nm 程度のバッファ層を堆積する手法、または、超高真空中における 1000 以上の高温アニールによる方法が報告されている。超高真空中アニールの手法を用いてテラスを平行化制御した Si(100)基板上に基板温度 500 で CaF_2 をエピタキシャル成長した表面の表面モフォロジーを Fig.15 に示す。(a)の低 off 基板上では直行するワイヤー状島構造がランダムに形成されているのがわかる。このワイヤーの伸びる方向は、1/2 周期テラス上の表面再配列によるダイマー列の向きと一致することがわかっており、これは、基板上に 1/2 周期テラスがランダムに存在していることを示唆している。一方、(b)の 2° off 基板上では島が板状となり、その方向がそろっていることがわかる。これは 2 原子層ステップが支配的となったためダイマー列の方向がそろっていることを示唆している。これにより、2 原子層ステップを平行化して整列させること、及びその上への CaF_2 成長が効果的に制御可能であるとの見通しを得た。この平行化されたステップ & テラスの長さは有限であるため、この平行化ステップ長さの上限以下に結晶成長領域を限定すれば、その領域内で理想的な結晶成長が実現可能となるはずである。

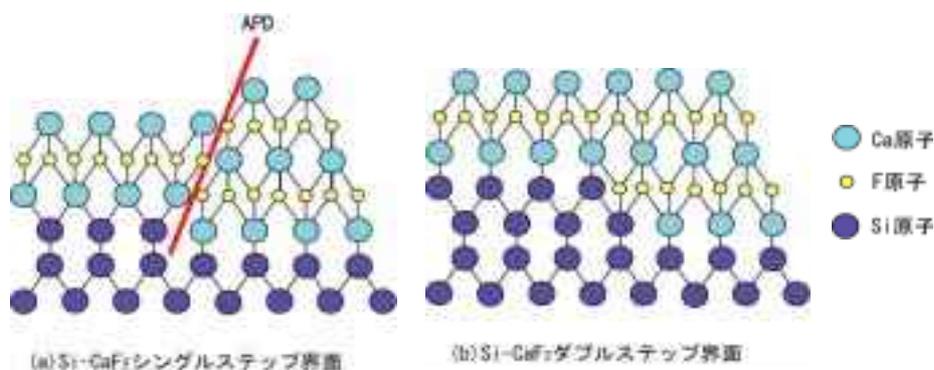


Fig.14 CaF_2 structure at step edge of Si(100)

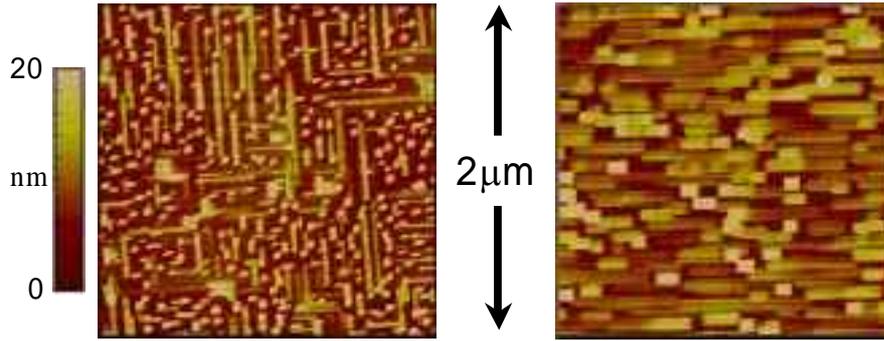


Fig.15 Surface morphology of CaF₂ on Si(100) (a)0.1° off (b) 2°off

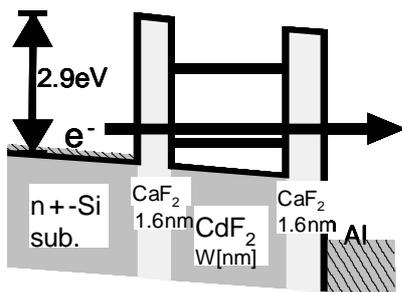


Fig.16 Si(100) 基板上に形成した CdF₂/CaF₂ 2重障壁共鳴トンネルダイオードのバンド構造

本手法を用いて CdF₂/CaF₂ 2重障壁共鳴トンネルダイオード構造を形成した。層構造は Fig.4 に示すように、2つの CaF₂ 障壁層厚を 1.6nm とし、その間に挟まれた CdF₂ 量子井戸の層厚を W とする。電子は n-Si 基板側から注入され、CdF₂ 量子井戸中に形成されたサブバンドを共鳴トンネルによって通過するとき電流ピークを得る。また、さらに印加電圧を増加させると、シリコンの伝導帯下端が上昇して透過率が小さくなるため電流が減少する微分負性抵抗を得る。逆方向のバイアスでは金属側からの電子注入となり、この場合は微分負性抵抗は得られない構造となっている。測定用試料は、結晶成長後、直径 100μm の Al/Au 電極をマスク蒸着により形成した。

量子井戸層厚 W=5ML(1.1nm), 7ML(1.6nm)の2種類の試料について、室温における電流電圧特性の測定結果を Fig.17 (a)W=5ML, (b)W=7ML に示す。これらの試料は室温において明瞭な微分負性抵抗(NDR)を示し、(b)の特性については、ピーク対バレー電流比(PVCR)は7,ピーク電圧は2V, ピーク電流密度は約 80A/cm²であった。これまでシリコン単原子ステップ(=1/2周期ステップ)を残したまま水素終端処理によりマイグレーションを抑制することで平坦薄膜を得る手法を用いて微分負性抵抗を観測した例を報告したが、今回の2原子層ステップ化の導入により素子特性の均一性、再現性が格段に向上している。2原子層ステップの導入による欠陥低減効果が顕著に現れたものと考えている。

次に、観測された NDR のピーク電流を与えるバイアス電圧(ピーク電圧)が理論的に妥当かどうかを考察する。Fig.18 の黒丸(●)と実線は、Esaki-Tsu 式を用いて見積もったピーク電圧のプロットである。ここに、文献値を元に、CaF₂ の有効質量を m₀, CdF₂ の有効質量を 0.4m₀ と仮定した。計算結果によると、実測によ

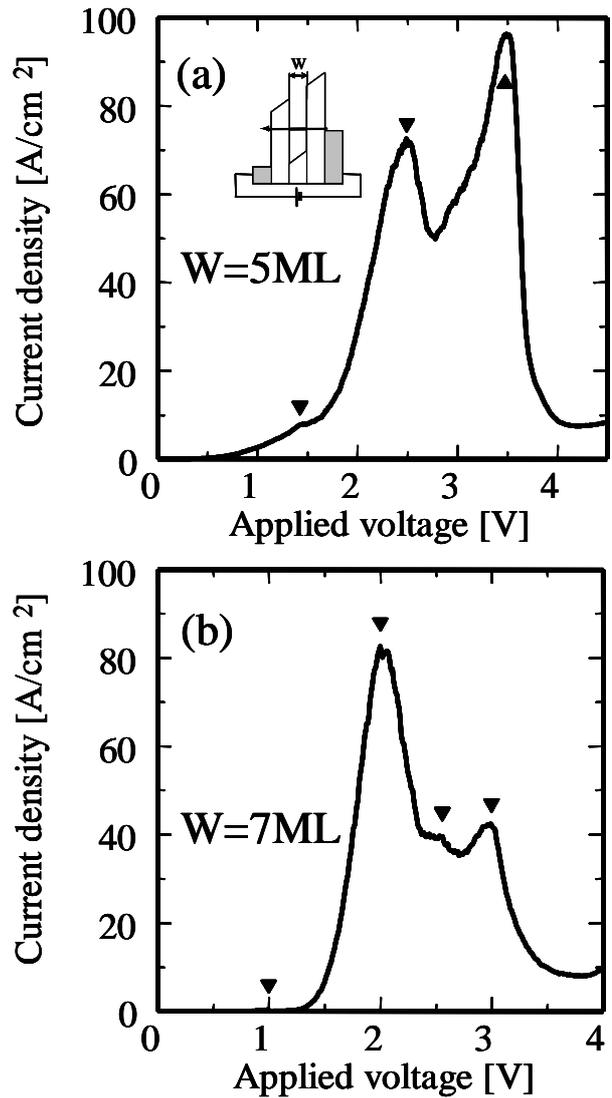


Fig.17 Room temperature I-V curve for CdF₂/CaF₂ DBRTD; (a) W=5ML, (b) W=7ML

って得られた Fig.17 のような NDR を単一の RTD 構造から説明することは困難である。一方、例えば、 $W=7\text{ML}$ の場合、測定に用いた RTD が、 CdF_2 井戸層厚として $W=6\text{ML}$, 7ML , 8ML の3種類の RTD の並列接続であると考えることにより、ピーク電圧位置をリーズナブルに説明できる。 $W=5\text{ML}$ の場合も同様に $4,5,6\text{ML}$ の井戸が並列に存在するモデルでよく再現できる。この考え方に従うと、ピーク電流の比は、寄与する RTD の面積比をほぼ反映するものとも考えられる。Fig.17 の結果からは、ほぼ $\pm 1\text{ML}$ の層厚のばらつきが示唆されるが、ピーク電流値の比から、 $+1\text{ML}$ の RTD の面積比が -1ML の面積比よりも大きいことが推測される。今後、成長領域を小さく絞るローカルエピタキシー法の適用により、層厚のばらつきを抑えるとともに、結晶成長温度を高温化が可能となれば、ピーク対バレー電流比の向上も見込める。本手法の適用により、今後 $\text{Si}(100)$ 基板をプラットフォームとする弗化物系超ヘテロ量子構造デバイスへの展開が期待できる。

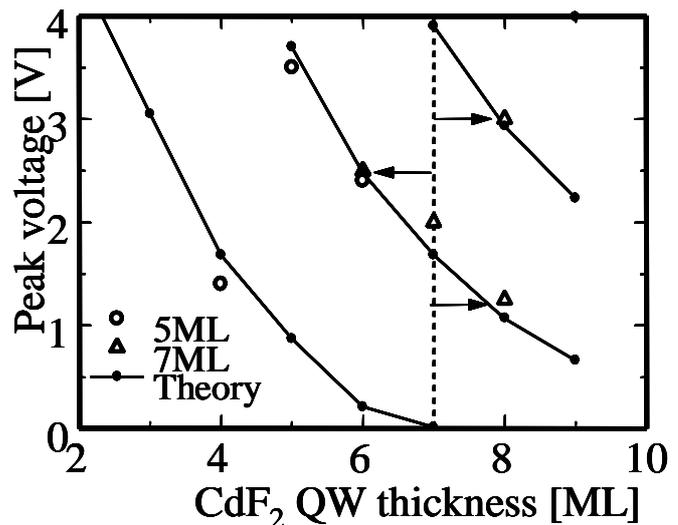


Fig.18 Quantum-well layer thickness dependence of peak voltage.

5. 今後の展望

21世紀におけるICT社会の発展と成熟は、ICT技術を支える情報・信号処理集積デバイスの高性能化に大きく依存している。現在の集積回路技術は、この半世紀ほどの間に驚異的な進展を遂げたシリコンをベースとした集積回路技術に多くを負っており、その研究開発、製造技術、さらには最終製品に関わる技術革新は、世界経済に対する国家規模のインパクトを有しているという過言ではない。これまでに構築され、今後も継続的に増強されていくシリコン・マイクロエレクトロニクスのインフラ・ストラクチャとシームレスに融合可能な、革新的なデバイステクノロジーの創出が待ち望まれている。本研究で提案するシリコンベースの超ヘテロ・ナノ結晶を用いた共鳴トンネルダイオードを2段に縦続接続した回路は、SRAM (static random access memory)として動作し、高速動作及び高集積化が期待できるアーキテクチャのひとつである。従来のCMOSスケールングによる集積度向上の恩恵をそのまま生かしつつ、CMOSアーキテクチャのみでは実現され得ない、ロジックとメモリの高速・高密度の結合を実現するブレークスルー・テクノロジーの創出につながると期待される。また、金属配線による情報伝達遅延はシリコンチップの中でも今や深刻なボトルネックとなってきたが、本研究で提案する超ヘテロ・ナノ結晶レーザは、伝送ロスが少なく、大容量通信に最も適した光通信波長($1.5\mu\text{m}$)帯をカバーすることができるため、チップ内インターコネクトを実現していく上でのキーデバイスとなりうる。このように、マイクロエレクトロニクス分野への直接的インパクトに加えて、異種材料同士を結晶格子レベルで接合し、ナノ構造制御により新しい電子的・光学的機能を引き出す量子デバイスを実現するテクノロジーは“未来技術”といってよい未踏の工学分野であり、技術分野のみならず、ひいては社会経済へ与える波及効果は計り知れない。また、科学技術分野における日本の国際競争力の観点からみても、日本の半導体技術を真に復権させるためには、日本の強みである材料・デバイス開発分野における研究戦略の構築が必要不可欠である。特に未来志向型の革新的基礎研究に関しては、大学が中心となって研究を推進し、産業界に技術シーズとインスピレーションを供給する役割を担うことが期待されている。本研究で採用する弗化物系材料は、かつて日本でマイクロエレクトロニクスへの応用が真剣に検討され、技術的蓄積は世界を一步リードしており、さらに、その量子デバイス応用は本研究がその端緒を開いた、日本生まれといってよい技術体系である。国際競争力を底上げするためには、日本発の技術で世界をリードする必要があり、その重点戦略ターゲットとして本研究課題の一層の推進が必要不可欠である。下記に現在進行中の研究課題を示す。

ローカルエピタキシー法の高精密化

本研究で提案し、その有効性を実証したローカルエピタキシー法にはまだ改善の余地がある。本研究で

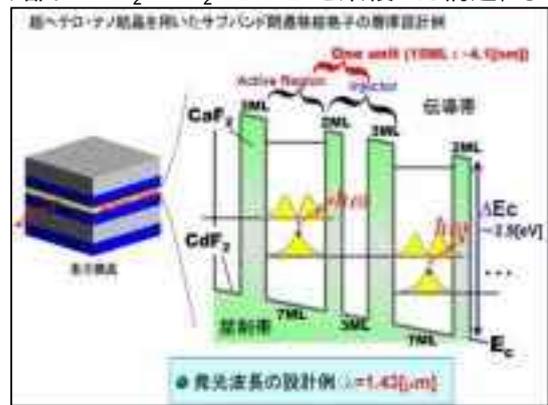
用いた方法は、シリコン(111)面の表面原子ステップを平行化制御する手法を取り入れているが、結晶成長の際に形成する微小孔の位置は、原子ステップの位置と無関係に決定しているため、確率的には、微小孔内にステップを含んでしまうことは避けられない。この問題を根本解決する手法として、シリコン基板自体への微小孔形成と、熱処理による微小孔底面の無ステップ化を提案する。このプロセスを導入することにより、確率的に生じる結晶欠陥を原理的に排除でき、真の完全結晶形成を期待しうる水準へと到達すると考えられる。

サブバンド間遷移レーザーの提案と理論解析と作製

高 E_c を特徴とする CdF_2/CaF_2 共鳴トンネル構造をベースとすることにより、量子構造中のサブバンド間光遷移を利用したシリコン基板上発光・受光・変調デバイスによる OEIC の実現が視野に入る。本研究で提案する弗化物系超格子を用いると、量子井戸深さが 3eV 程度もあることから、理論設計上は光通信波長帯である 1.55 μm 帯をもカバーすることが可能であり、シリコン集積 OEIC に有望な材料系といえる。本研究では、量子井戸サブバンド間遷移レーザーを理論的に提案しており、その実証へ向けた基礎的デバイスプロセスを開発中である。現在、発光層一周期分の量子井戸構造に、光導波路構造を一体化する基本プロセスが一段落し、自然放出光の測定実験の段階に入りつつある。

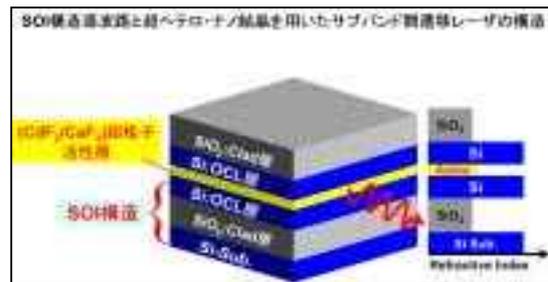
MO5集積メモリデバイスの提案

シリコン基板上で PV 比が大きく OFF 電流が小さくできる共鳴トンネル構造が利用可能となれば、2 個の直列 RTD で構成する SRAM が現実味を帯びてくる。現在本研究で進めている構造は、 CdF_2/CaF_2 -RTD 直列型の RTD-SRAM に加えて、MO5型トランジスタゲート部に CdF_2/CaF_2 TBRTD を集積した構造、ならびに $CoSi_2/CaF_2$ 共鳴トンネル構造の金属量子井戸からゲート電極を引き出す三端子構造の作製プロセス研究が進行中である。



5 自己評価:

3年間で得られたさきがけ研究による成果を総括する。当初予定していたように、ナノスケール微細加工技術を用いた結晶成長場の空間的な限定による自己組織化制御の概念を異種材料超格子に適用することにより、 CdF_2/CaF_2 、および $CoSi_2/CaF_2$ 弗化物系共鳴トンネルデバイスの量子物性制御を実験的にデモンストレーションすることに始めて成功したことがもっとも大きな成果であると考えている。これにより、次世代の集積エレクトロニクスと融合可能な量子デバイスの姿を、萌芽的な段階であるとはいえ、示唆したものと考えている。本さきがけ研究では、ローカルエピタキシー法を中心とする結晶成長技術の基礎固めに注力した結果、今後のアプリケーション開拓へ向けた、極めて価値の高い基盤的知見を蓄積することができた。研究開始1年後程度の時期に、当初予定していたアプリケーション探索の研究に割く割合を少し絞り、単純な RTD 単体での特性評価に集中したことが成果につながったものと考えているが、一方、アプリケーション探索研究はメモリをはじめとする集積回路応用およびサブバンド間遷移光デバイス応用を視野に発展・継続課題にて重点的に研究を進めていきたいと考えている。



6 研究総括の見解:

半導体集積回路技術は高度情報化された現代社会を支える基盤技術であるが、一層の発展には基本素子の高速化が求められる。原理的に超高速性を有する電子のトンネル現象を利用した共鳴トンネルダイオードは大きな負性抵抗を示すため、論理素子、記憶素子としても有望であるが、ナノ構造の寸法制御、界面状態制御の困難さのために実用性のあるデバイスは存在していなかった。本研究は研究者らが先駆けた弗化物系ヘテロ構造を持つ共鳴トンネルダイオードをさらに発展させ、再現性高く、作成する新技術を開

拓したものである。すなわち、Si(111)面にCaF₂をエピタキシャル成長させたときに発生する高密度の結晶欠陥を抑制するために、基板結晶をSiO₂膜で覆った後に直径100nm以下のナノ領域の窓を明け、選択し成長させることによって再現性良く良質の結晶膜を得ることができた。ローカルエピタキシー法と名付けた本方法で作成した素子はその特性の均一性や耐圧性に顕著な改善が見られた。またその特性はEsaki-Tsuの理論モデルと良い一致を示しており、制御性がほぼ確立したといえる。また、3重障壁ダイオードを試作し、世界で始めて極めてシャープな電流特性を観測した。

これらは高速性と機能性を兼ね備えた次世代の高密度集積回路の有力な候補を提示するものであり、研究上のインパクトが大きい。関係者の高い評価を得ており、JSTの発展研究テーマとして採択されている。当初の期待を大きく上回る成果が挙げられたと判断します。

7 主な論文等:

国際会議

- [1] M. Watanabe, T. Ishikawa, M. Matsuda, T. Kanazawa, and M. Asada: Room Temperature Negative Differential Resistance of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode grown on Si(100) substrate using Nanoarea Local Epitaxy; 44th 2002 Electronic Materials Conference, Z5, 54 ~ 55(2002)
- [2] M. Watanabe, T. Ishikawa, M. Matsuda, T. Kanazawa, and M. Asada: Room Temperature Negative Differential Resistance of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode grown on Si using Nanoarea Local Epitaxy; 26th International Conference on the Physics of Semiconductors, P157, 219 ~ 219(2002)
- [3] M. Watanabe, T. Ishikawa, M. Matsuda, T. Kanazawa, and M. Asada: Systematic variation of negative differential resistance characteristics of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode on Si(111) grown by Nanoarea Local Epitaxy; The Second International Workshop on Quantum Nonplanar Nanostructures & Nanoelectronics '02 (QNN '02), Tu4-3, 103 ~ 106(2002)
- [4] M. Watanabe, M. Matsuda, H. Fujioka, T. Kanazawa, and M. Asada: Structure Dependence of Negative Differential Resistance Characteristics of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode grown by Local Epitaxy on Silicon; 2003 Silicon Nanoelectronics Workshop, 8-07, 106 ~ 107(2003)
- [5] M. Watanabe, M. Matsuda, H. Fujioka, T. Kanazawa, and M. Asada: Memory Effect of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode grown on p-type Silicon Substrate; The 11th International Conference on Modulated Semiconductor Structures -MSS11-, PC47, 454 ~ 455(2003)
- [6] Y. Niiyama, T. Yokoyama, and M. Watanabe: Crystal Growth of High-Mg-Content BeMgZnSe Lattice Matched to GaP(001) Substrate Using BeZnSe Buffer Layer; First Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors, P118, 302 ~ 303(2003)
- [7] Y. Niiyama, T. Yokoyama, and M. Watanabe: Epitaxial growth and optical properties for ultraviolet region of BeMgZnSe on GaP(001) substrate; 11th International Conference on II-VI compounds, We-1.3, ~ (2003)
- [8] M. Watanabe, T. Kanazawa, K. Jinen, M. Asada: Negative Differential Resistance of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Grown on Si(100) Substrate; 2004 Silicon Nanoelectronics Workshop, 9-20, 145 ~ 146(2004)

国内会議

- [1] 松田克己, 石川達也, 金澤徹, 渡辺正裕, 浅田雅洋: Si(100)基板上 CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオードの作製と評価; 第 49 回応用物理学会関係連合講演会, 27p-YH-3, [3] 1374-1374(2002)
- [2] 藤岡裕智, 筒井将史, 石川達也, 渡辺正裕, 浅田雅洋: 縦型 MOSFET と RTD による微細素子の作成; 第 49 回応用物理学会関係連合講演会, 30a-H-8, [2] 893-893(2002)
- [3] 松田克己, 金澤徹, 渡辺正裕, 浅田雅洋: CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオード微分負性抵抗特性の量子井戸厚依存性; 第 63 回応用物理学会学術講演会, 25p-P9-11, [3] 1203-1203(2002)
- [4] 松田克己, 金澤徹, 渡辺正裕, 浅田雅洋: CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオードの電荷蓄積による特性変化; 第 50 回応用物理学会関係連合講演会, 29a-ZE-5, [3] 1469-1469(2003)
- [5] 金澤徹, 松田克己, 渡辺正裕, 浅田雅洋: ダブルステップ化 Si(100) 2° off 基板上 CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオードの作製と評価; 第 50 回応用物理学会関係連合講演会, 29a-ZE-3, [3] 1469-1469(2003)
- [6] 自念圭輔, 渡辺正裕, 浅田雅洋: SOI 基板上弗化物系超ヘテロ構造を用いたサブバンド間遷移レーザーの解析; 第 50 回応用物理学会関係連合講演会, 28p-ZE-4, [3] 1462-1462(2003)
- [7] 金澤徹, 松田克己, 渡辺正裕, 浅田雅洋: Si(100)基板上 CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオードの微分負性抵抗特性の構造依存性; 第 64 回応用物理学会学術講演会, 30p-ZF-14, [3] 1253-1253(2003)
- [8] 田村信平, 渡辺正裕, 浅田雅洋: ナノ領域エピタキシー法による CoSi₂/CaF₂ 三重障壁共鳴トンネルダイオードの室温微分負性抵抗特性; 第 51 回応用物理学会関係連合講演会, 30a-ZE-8, [3] 1548-1548(2004)
- [9] 自念圭輔, 村田博, 渡辺正裕, 浅田雅洋: CoSi₂-プラズモン導波路を用いた弗化物系サブバンド間遷移レーザーの理論解析; 第 51 回応用物理学会関係連合講演会, 30p-ZE-1, [3] 1549-1549(2004)
- [10] 金澤徹, 渡辺正裕, 浅田雅洋: Si(100)基板上 CdF₂/CaF₂ 共鳴トンネルダイオード構造の成長温度依存性; 第 65 回応用物理学会学術講演会, 2a-ZK-4, [3] 1223-1223(2004)
- [11] 自念圭輔, 村田博, 渡辺正裕, 浅田雅洋: Si 基板上(CdF₂/CaF₂)量子ヘテロ構造の近赤外 EL 発光; 第 65 回応用物理学会学術講演会, 4a-ZK-6, [3] 1242-1242(2004)

研究会

- [1] M. Watanabe, T. Ishikawa, M. Matsuda, T. Kanazawa, and M. Asada: CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Grown on Si(111) and Si(100) Substrate using Nano-area Epitaxy; 電子情報通信学会(電子デバイス研究会) IEICE Technical Report, ED2001-242, SDM2001-245, 65 ~ 70(2002)
- [2] M. Watanabe, M. Matsuda, H. Fujioka, T. Kanazawa, and M. Asada: Structure Dependence of Negative Differential Resistance Characteristics of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Grown by Nanoarea Local Epitaxy; 電子情報通信学会(電子デバイス研究会) IEICE Technical Report, ED2002-287, SDM2002-250, 33 ~ 38(2003)
- [3] M. Watanabe, T. Kanazawa, K. Jinen, and M. Asada: Room Temperature Negative Differential Resistance of CdF₂/CaF₂ Resonant Tunneling Diode Grown on Si(100) Substrate; 電子情報通信学会(電子デバイス研究会) IEICE Technical Report, ED2003-231, SDM2003-217, 25 ~ 28(2004)
- [4] M. Watanabe, S. Tamura, T. Kanazawa, K. Jinen, M. Asada: Negative Differential Resistance of CoSi₂/CaF₂ Triple Barrier Resonant Tunneling Diode Grown by Local Epitaxy; 電子情報通信学会(電

子デバイス研究会) IEICE Technical Report, ED2004-227, SDM2004-222, 7 ~ 10(2005)

特許出願

[1]発明者: 渡辺正裕

発明の名称: 高品質ヘテロ超薄膜の結晶成長法: ローカルエピタキシー法

出願人: 科学技術振興機構

公開番号(公開日): 特開 2004-165344 (平成 16 年 6 月 10 日)

出願番号(出願日): 特願 2002-328204 (平成 14 年 11 月 12 日)

[2]発明者: 古賀貴亮、渡辺正裕

発明の名称: 超格子熱電材料

出願人: 科学技術振興機構

公開番号(公開日): 特開 2002-193200 (平成 16 年 7 月 8 日)

出願番号(出願日): 特願 2002-356574 (平成 14 年 12 月 9 日)

受賞

丸文研究奨励賞受賞 平成 14 年 3 月: “金属 / 絶縁体 / 半導体ヘテロ超格子の形成とその量子効果デバイス応用に関する研究