

氏名（本籍） ^{とみ}富 ^{ざわ}沢 ^{ひろし}啓（群馬県）
学位の種類 博士（理学）
学位記番号 乙第1143号
学位授与の日付 2017年9月30日
学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当
学位論文題目 **Tunnel barrier formation in multi-wall
carbon nanotubes**
(多層カーボンナノチューブへのトンネル障
壁作製に関する研究)

論文審査委員 (主査) 教授 高柳 英明
連携大学院 応用物理学専攻 客員教授 石橋 幸治
教授 遠山 貴巳 教授 本間 芳和
教授 坂田 英明 准教授 伊藤 哲明

論文内容の要旨

本論文は、多層カーボンナノチューブへのトンネル障壁の作製技術、およびそのトンネル障壁を持つ多層カーボンナノチューブの電子輸送特性について、実験的研究の結果を記述したものである。多層カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブが同心円状に複数層重なった構造をもつ。直径は成長条件に依存するが、細いもので10 nm程度である。この大きさは単電子デバイス、量子ドットデバイスの材料として用いるには十分小さい。これまで多くの研究が行われてきた単層カーボンナノチューブの場合、金属との接触抵抗は高く、低温では接触界面にトンネル障壁が現れる。さらに、基板上の電荷不純物やレジストプロセスの影響を受けやすいことから、低温での電気伝導はストカスティックなクーロンブロックード状態になりやすい。一方、多層カーボンナノチューブの場合、金属との接触はオーミックである。また、単層カーボンナノチューブに比べてレジストプロセスに耐性を持つことが特徴の一つとしてあげられる。従って、多層カーボンナノチューブチャネル上への、任意のトンネル障壁形成を制御できれば、複数のトンネル障壁を持つ複雑で機能的な単電子デバイスを実現できると考えられる。本論文で我々は、2種類のトンネル障壁作製技術について実証し、さらにその電子輸送特性について評価した。

アーク放電法で成長した多層カーボンナノチューブを基板上に散布し、一本の独立したナノチューブを原子間力顕微鏡で探す。電子線リソグラフィを用い、リフトオフプロセスで

両端にパラジウム電極を作製する。この多層カーボンナノチューブサンプルの2端子抵抗を測定した。ナノチューブチャンネルの長さは1 μm である。測定の結果、多くのサンプルで抵抗値は10-20 $\text{k}\Omega$ を示した。この結果から、接触抵抗は量子抵抗25.8 $\text{k}\Omega$ より低いことがわかる。このサンプルをそのまま液体ヘリウム冷凍機に導入し、1.5 K で2端子抵抗を測定した。その結果、電流電圧特性は線形なままであり、抵抗値もほぼ変化しなかった。この結果は、金属との接触抵抗が高く、電極を作製するだけで低温では単電子輸送を示す単層カーボンナノチューブとは大きく異なる。従って、多層カーボンナノチューブを量子ドットデバイスの材料として用いるためには、トンネル障壁の作製プロセスが必要である。

まず我々は、レジスト開口法によるトンネル障壁の作製について調べた。電極を作製したナノチューブサンプルにポジ型電子線レジストを塗布する。トンネル障壁を作製する位置に電子線描画装置で開口をパターンニングする。加速電圧は100 kV である。このサンプルの基盤全体にビームを照射する。その結果、ナノチューブチャンネルの開口部のみにビームが照射される。この、照射によりダメージを受けた部分が低温でトンネル障壁として働くことが期待される。1枚の基板上に散布した23の多層カーボンナノチューブに電極を作製し、チャンネルの中央にそれぞれ幅50 nmの開口を作製した。そしてその基盤に加速電圧2 kVのアルゴン原子ビームを照射した。しかし、同時に照射されたにも関わらず、照射後の2端子抵抗は大きくばらつき、抵抗が変化しないものから、絶縁してしまうものまで様々であった。ただ、いくつかのサンプルは、トンネル障壁として適当であると考えられる数百 $\text{k}\Omega$ の抵抗値を示した。ばらつきが非常に大きいことから、ドーズ量依存性を確かめることはできなかった。次に、このサンプルを液体ヘリウム冷凍機に導入し、1.8 K まで冷却した。室温抵抗が52 $\text{k}\Omega$, 112 $\text{k}\Omega$, 581 $\text{k}\Omega$ の3つのサンプルについて測定を行った。低温において3つのサンプルはすべて、電流電圧特性が非線形になった。これは、ビーム照射されていない多層カーボンナノチューブとは異なる結果である。次に、電流電圧特性について、1.5 K から室温までの温度依存性を測定した。これらの得られた測定結果より、我々は2種類の方法で、作製されたトンネル障壁のエネルギー的な高さを見積もった。1つ目の手法として、低バイアス電圧(2 mV)における電流値について、温度の逆数でプロットした。これは Arrhenius プロットと呼ばれる。このプロットにおいて電流は2つの領域に分かれた。1つ目は、低温側で電流が温度にほぼ依存しない領域である。この領域において、電子は障壁を直接トンネルして流れている。2つ目は高温側で電流が温度に依存する領域である。高温側の領域では電子は熱エネルギーを受け、トンネル障壁を超えて流れる電子が支配的になる。このとき、電流の温度依存性は $I \propto \exp(\Phi/k_B T)$ で表される。ここで k_B がボルツマン定数、 Φ がトンネル障壁のエネルギー的な高さである。この温度依存性からトンネル障壁の高さを求めた結果、それぞれ、3.5 meV, 5.3 meV, 28.1 meV であった。2つ目の手法として、最低温1.8 Kにおける電流電圧特性を変形し、 $\ln(I/V^2)$ を $1/V$ でプロットした。これは Fowler-Nordheim プロットと呼ばれる。このプロットにおいて曲線は2つの領域にわけられる。バイアス電圧が0のとき、トンネル障壁がほぼ長方形であるとすると、低バイアス領域で電子がトンネルする障壁の幅は電圧に依存せずほぼ一定である。一方、バイアス電圧を大きくしていき、障壁高さよりも大きい電圧が印加されたとき、電子は三角形の障壁をトンネルすることになる。この領域では、電子がトンネルする障壁の幅は電圧に依存する。Fowler-Nordheim プロットにおい

て、この2つのトンネル機構が転移する点が曲線の変化として現れる。この時の電圧がトンネル障壁の高さに対応していると考えられ、その値は2つ目と3つ目のサンプルでそれぞれ5 mV, 51 mVであった。1つ目のサンプルでは転移点が現れなかった。これは障壁の高さが最小の印加電圧2 mVと同程度か低いためであると考えられる。2つの方法で求められた値は室温抵抗112 k Ω のサンプルでは良い一致を示したが、581 k Ω のサンプルでは大きく異なった。次に、1本のナノチューブチャンネルに3つのトンネル障壁を作製した。障壁間の長さはそれぞれ130 nmである。このサンプルでは、2つのサイドゲート電極をナノチューブチャンネルの横に作製してある。温度1.5 Kにおいてバイアス電圧を0.5 mVに固定し、2つのゲート電極を変化させた結果、電荷安定図にハニカム構造が見られた。この結果は3つの障壁に挟まれた2つの領域が結合ドットとして動作していることを表している。同様の実験で2つの障壁による単一ドットの動作はこれまでに報告されていたが、結合ドットの実証は本研究が初めてである。2つのドットの帯電エネルギーは8.7 meV, 6.7 meVであり、電磁波ではテラヘルツ領域に相当する。従って、テラヘルツ波と相互作用するデバイスの研究へと繋がることを期待される。

次に我々は集束イオンビームによるトンネル障壁の作製について調べた。ナノチューブチャンネルに、加速電圧40 kVのガリウム集束イオンビームをナノチューブに直行するようにシングルスキュンする。23のサンプルに同じドーズ量 1.0×10^{16} ions/cm²のビームを照射した。結果、すべてのサンプルで抵抗は上昇し、さらにその値は30 - 500 k Ω の間に収まった。レジスト開口法と比較して再現性が良いことが示された。また、照射ドーズ量を変化させたところ、ドーズ量に伴って抵抗値も上昇し、この手法の制御性が示された。14のサンプルについて、レジスト開口法の時と同様に、障壁高さを見積もった。その結果、室温抵抗と障壁高さに相関があり、室温抵抗から障壁高さのある程度予測できることが示された。また、ナノチューブの照射された領域について透過電子顕微鏡で観察した。その結果、照射された領域はアモルファス状になっていることが確認された。さらに、ナノチューブチャンネル上に2つの障壁を作製した。障壁の間隔は100 nmである。このサンプルを温度1.5 Kに冷やし、200 nmの酸化シリコン膜をゲート絶縁膜としたバックゲートを変化させた電流電圧特性を測定し、微分値をプロットとした結果、単一ドットの単電子輸送を示すクーロンダイヤモンドが得られた。帯電エネルギーは5 meVであった。

結論として、レジスト開口法と、集束イオンビーム法の2つのビーム照射法によって、多層カーボンナノチューブへトンネル障壁が作製できることを示した。作製した障壁についてArrheniusプロットとFowler-Nordheimプロットの2つからエネルギー的高さを見積もった。この結果から、特に集束イオンビーム法において、照射するドーズ量、照射後の抵抗値から障壁高さを制御できることが示された。さらに、複数の障壁を作製したサンプルで単一ドット、結合ドットが動作することを示した。また、これらのドットの帯電エネルギーはテラヘルツ領域にある、この結果から、これらの手法はテラヘルツ波と相互作用する単電子トンネルデバイスの作製に応用できると考えられる。

論文審査の結果の要旨

カーボンナノチューブ(CNT)には、単層と多層が存在し、それらの大きさは単電子デバイスや量子ドットデバイスの材料として用いるには十分小さい。しかしこのような応用を実現するには、CNT に対して、外部電極との間に良好なトンネル障壁を形成する必要がある。これまで多くの研究が行われてきた単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の場合、金属との接触抵抗は高く、低温では接触界面にトンネル障壁が現れる。さらに、基板上の電荷不純物やレジストプロセスの影響を受けやすいことから、低温での電気伝導はストカスティックなクーロンブロッケード状態になりやすい。一方、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の場合、金属との接触はオーミックである。また、SWCNT に比べてレジストプロセスに耐性を持つことが特徴の一つとしてあげられる。従って、MWCNT チャンネル上への、任意のトンネル障壁形成を制御できれば、複数のトンネル障壁を持つ複雑で機能的な単電子デバイスを実現できると考えられる。

本論文は、MWCNT へのトンネル障壁の作製技術、およびそのトンネル障壁を持つ多層カーボンナノチューブの電子輸送特性について、実験的研究の結果を記述し、良好で再現性の高いトンネル障壁を得た結果を詳述したものである。

論文は全5章からなっている。

第1章は序論で、本研究の背景として先ず、量子トンネル現象とその最近の応用である単一電子トンネリングデバイスについて述べる。このデバイスの有用性を実現するには、量子ドットの使用が必須であるが、その量子ドットを実現する材料として CNT が極めて魅力的であることが述べられる。そして、二種類ある CNT の内、なぜ論文提出者が MWCNT に着目したかが説明される。最後に、単一電子トンネリングと二重量子ドットについての簡潔な説明が行われる。

第2章では MWCNT デバイスの作製法 (放電法による MWCNT 作成とリフトオフ法によるデバイス作製) と、基本的な輸送特性の測定系が説明される。次にこの測定系を用いた、室温及び低温での測定結果が述べられる。

第3章はレジスト開口法によるトンネル障壁作製とその方法によって得られたデバイスの特性について詳述している。基板上的 MWCNT にレジストを塗布したのち、レジストに2か所の開口部を開け、そこに Ar 原子ビームを照射することによって、MWCNT の照射部にダメージを与えることができる。この照射部は障壁として働く。二端子抵抗を測定したところ、抵抗が変化しないものから、絶縁してしまうものまで抵抗は大きくばらついた。電流電圧特性の 1.5 K から室温までの温度依存性を測定し、2種類の方法で、作製されたトンネル障壁のエネルギー高さを見積もった。1つ目は、低バイアス電圧 (2mV) における電流値について、温度の逆数でプロットした、Arrhenius プロットである。2つ目は抵抗のバイアス依存性を Fowler - Nordheim プロットで解析したものである。2つの方法で求められたトンネル障壁のエネルギー高さは、室温抵抗 112 k Ω のサンプル

では良い一致を示したが、581 k Ω のサンプルでは大きく異なった。このレジスト開口法では再現性の良い試料抵抗は得られなかったが、1本のナノチューブチャンネルに3つのトンネル障壁を作製した試料では、電荷安定図にハニカム構造が見られた。この結果は3つの障壁に挟まれた2つの領域が結合ドットとして動作していることを表している。同様の実験で2つの障壁による単一ドットの動作はこれまでに報告されていたが、結合ドットの実証は本研究が初めてである。この結果は、テラヘルツ波と相互作用するデバイスの研究へと繋がるのが期待される。

第4章では、別の試料作製法として集束イオンビーム照射法が述べられ、それによって得られた再現性の高いトンネル障壁特性が説明される。ナノチューブチャンネルに、加速電圧40 kVのガリウム集束イオンビームをナノチューブに直行するようにシングルスキャンした。23個のサンプルに同じドーズ量 1.0×10^{16} ions/cm² のビームを照射した結果、すべてのサンプルで抵抗は上昇し、さらにその値は30 - 500 k Ω の間に収まった。レジスト開口法と比較して再現性が良いことが示された。また、照射ドーズ量を変化させたところ、ドーズ量に伴って抵抗値も上昇し、この手法の高い制御性が示された。14個のサンプルについて、レジスト開口法と同様に、障壁高さを見積もった。その結果、室温抵抗と障壁高さに関連があり、室温抵抗から障壁高さのある程度予測できることが示された。また、ナノチューブの照射された領域について透過電子顕微鏡で観察し、照射された領域はアモルファス状になっていることが確認された。さらに、ナノチューブチャンネル上に2つの障壁を間隔100 nmで作成した。このサンプルを温度1.5 Kに冷やし、バックゲートを変化させた電流電圧特性を測定した結果、単一ドットの単電子輸送を示すクーロンダイヤモンドが得られた。

第5章は、3章及び4章で説明した、二つの作製法の結果について再度比較し、後者の集束イオンビーム照射法が、トンネル障壁の制御性、再現性において優れていることを述べている。さらに、複数の障壁を作製したサンプルで単一ドット、結合ドットが動作することを示した。これらのドットの帯電エネルギーはテラヘルツ領域にあるため、本論文で得られた手法はテラヘルツ波と相互作用する単電子トンネルデバイスの作製に応用できることが示された。

本論文の評価を以下に記述する。

本論文は、MWCNTをブロック材料として選択し、二つの作製法を駆使して、微小単一量子ドット、あるいは結合量子ドットの作製を試みたものである。MWCNTを選択した理由は、金属電極との間に低抵抗なオーミック接触が形成されるとの予見からであり、加えてトンネル障壁を制御性良く形成する技術を開発することにより、複数のトンネル障壁からなる機能性の高い単電子デバイス・回路の実現に寄与すると考えたからである。その考えは本研究により実証された。

論文提出者は、レジスト開口法と集束イオンビーム照射法の2手法を駆使して、トンネル障壁を作成し、更に静特性の温度特性および、バイアス電圧依存性を Arrhenius プロットおよび Fowler - Nordheim プロットによって詳細に解析することに成功した。結果、

集束イオンビーム照射法を用いて作製した試料では、トンネル障壁特性を再現性良く、また制御性良く作製できることを明瞭に示した。これは、将来の MWCNT を用いた量子デバイス開発への着実な一歩として、高く評価される。

さらに、これらの手法で作成された単一量子ドット、および結合量子ドットは、古典領域ではあるものの、量子ドットが本来持つ特性を正確に示し、論文提出者の持つ高い作製手法が示されたと言える。

以上のように、本論文では MWCN を用いたトンネル障壁作製とその特性解析を通して、MWCNT を量子デバイスに応用する上で課題となるトンネル障壁の制御に関する知見を得ている。よって、本論文は学位（博士）論文として十分価値のあるものと認める。