

## 「ナノと物性」研究領域 領域活動・評価報告書

—平成17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、

- ①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は考慮しない。
- ②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、

- ①独立して、自分の考えで研究を進められること。
- ②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	19名	11名

## 5. 研究実施期間

平成14年11月～平成18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:46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

研究者の課題別評価報告書を基に、研究総括が評価を行った。これに先立って同じく課題別評価報告書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 17 年 10 月	van der Wiel 研究者研究期間終了
平成 18 年 1 月	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 18 年 3 月	研究報告会開催
平成 18 年 3 月	研究総括による評価
平成 18 年 3 月	研究期間終了(van der Wiel 研究者を除く)

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

第 2 期研究者 11 名が行った研究結果とそれに対する評価を個別に記述する。

○ **Wilfred van der Wiel 研究者**

半導体中の電子スピン状態を自由に制御することは将来の量子情報処理への有力な方法として期待されている。本研究は少数の電子を閉じ込める微細な量子ドットを対象に、電子スピン共鳴(ESR)の手法を用いて制御することを目的に行った実験的研究である。主要な研究成果として次の 3 点を挙げる事が出来る。第 1 に量子井戸結晶成長と微細加工法を用いて作成した柱状量子ドット素子を自作し、磁気測定を行うことにより、 $g$ 因子が 3 次元状態と異なること( $g=0.33$ )を明らかにしたこと; 第 2 に当初計画した ESR 法によるスピン制御は、残留交流電場の存在のために正しい動作が出来ないことが明らかとなり、これに代わるものとして傾斜磁場を用いた新しい制御法を考案し、理論予測を行ったこと; 第 3 にスピン状態のコヒーレンス時間( $T_2$ 時間)を支配する電子—フォノン相互作用を直接に明らかにするために、2 重トンネル量子井戸構造の素子に表面波超音波を照射し、フォノンに助けられたトンネル効果の直接観察に初めて成功し、フォノン結合の強さを推定したこと、である。

研究成果は 9 篇の原著論文、1 篇の解説論文、8 件の招待講演等で公表している。特に半導体量子ドット構造を用いた電子制御の一連の研究をまとめた総合報告(Rev. Mod. Phys.誌)は約 150 回も引用され、また量子情報に関するゴードン会議の座長を勤めるなど、当分野の第一線の研究者として認知されている。本研究の結果は電子スピンを一つずつ制御するための基礎となる重要な知見であり、当初の予想とは異なるものの全体として予想を超える成果と判断する。

○ **岩井伸一郎 研究者**

電子間相互作用の強い物質(強相関物質)においては外力の印加によって引き起こされる状態変化が系全体に伝搬し、巨大な物質定数の変調として現れることが知られている。外力としてフェムト秒光パルスを用いた場合の光学定数の高速な変化を理解し、適切な材料選択を行えば将来の超高速光スイッチングの候補となることが期待できる。

本研究の提案時点で無機強相関物質(ハロゲンブリッジニッケル鎖化合物)についての光誘起モット遷移の研究を行っていたが、研究期間中には主として 2 次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (Xはアクセプタ分子)を対象に研究した。近赤外フェムト秒光パルスによって誘起された超高速構造変化を中赤外線プローブによって観察し、過度的な金属状態が平衡状態に緩和する過程が相転移に特有な臨界減速を示す明確なデータを獲得し、弱励起条件では応答時定数が 1ps 程度であることを明らかにした。これらの成果は 5 篇の国際学術誌原著論文、2 篇の国際会議プロシーディングス、1 件の専門書の分担執筆として公表されている。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

○ **大岩顕 研究者**

近年注目を集めているスピンを用いた情報処理技術、いわゆるスピントロニクスの可能性を広げるものとして磁場を用いない信号入出力法の探求がある。本研究では対象として磁性半導体材料を取り上げ、光ないし電流によるスピン状態の観察および制御を試みている。

主要な成果として次の 4 点が挙げられる。第 1 に(Ga,Mn)As への円偏光励起パルスによって強い Kerr 回転が生じ、数ピコ秒および数十ピコ秒の緩和時間で復元することを見出したこと; 第 2 に Mn をデルタドーピングした GaAs 結晶において Mn スピンの円偏光誘起歳差運動を観測したこと; 第 3 に(Ga,Mn)As への円偏光励起パルスによって過度的な歳差運動を観測したこと; 第 4 に(Ga,Mn)As トンネル磁気抵抗効果素子において電流誘起磁化反転を観測したこと、である。円偏光励起による強い Kerr 回転は誘起された正孔のスピン一つあたり約 100 個の Mn スピンに作用を及ぼ

す複合体形成として説明できる。

研究成果は 9 篇の英文原著論文、4 件の招待講演等で公表している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

#### ○ 尾上順 研究者

本研究者は $C_{60}$  フラーレンに電子照射すると導電性のあるピーナツ型ナノカーボン分子が生成することを発見したが、本研究では理論、実験の両面からその物性を明らかにしている。

主な研究成果として次の4点が挙げられる。第 1 に電子線照射条件によってフルーレン分子が融合反応し、ピーナツ型構造を持つ新しい分子が生成されていることを明らかにしたこと(同定は主として赤外振動スペクトルの理論予測との比較による);第 2 に電子線照射装置に組み込まれた紫外線光電子分光装置によって価電子帯の光電子スペクトルを観測し、フェルミ準位を横切って状態密度が連続的に伸びており、グラファイトの半金属性とは違って金属状態であることを明らかにしたこと;第 3 に擬 1 次元構造をもつピーナツ型フルーレンポリマーのバンド構造計算を行い、7 員環を含む場合半導体に、8 員環を含む場合金属になることを示したこと;第 4 に電子状態とナノポロジの関連を明らかにするため、ナノ分光顕微鏡装置を開発したこと、である。

これらの成果を 13 篇の原著論文、1 篇の解説論文、11 件の招待講演として発表している。また、2005 年に手島記念研究賞を受賞している。全体として予想の程度の成果が出ていると判断する。

#### ○ 近藤高志 研究者

コヒーレント光のエネルギー応用、情報応用が進む中で、非線形光学材料による波長変換素子の利用が広がっている。化合物半導体材料は実用化されているニオブ酸リチウムと比較すると、2 次非線形光学定数が大きく、将来性があるが、変換効率を高めるために必要とされる擬似位相整合(QPM)構造の導入が困難であった。本研究がこれを解決する方法として提案した副格子交換法による周期構造の作成と制御性の向上が研究の課題である。

主要な研究成果は次の 3 点である。第 1 に InP 基板上に Ge バッファ層を介して InGaAs 層を分子ビームエピタキシャル法で成長させる際基板結晶方位を適切に傾け、QPMに必要な副格子交換結晶成長を可能にしたこと;第 2 に平坦化処理後に行う再成長で発生する成長速度差の原因が異方性拡散によることを理論的、実験的に明らかにしたこと;第 3 に QPM 構造を持つ GaAs/AlGaAs 系光導波路におけるパラメトリック蛍光で予想値の変換効率(単位長あたり)を実現したこと、などである。結晶成長の面内不均一性が解消されれば在来の非線形光学材料を凌駕すると予想される。

研究成果は4篇の英文原著論文、2篇の解説論文等として公表されている。また2003年度に高岡市民文化賞(学術研究)を受賞している。全体として予想された程度の達成度と評価する。

#### ○ 須田淳 研究者

現代の半導体エレクトロニクスを支える基礎素材であるシリコンの本質的な限界を超える素材としてバンドギャップエネルギーの大きい半導体が注目され、IV 族の SiC や III-V 族の GaN の結晶成長およびデバイス開発が進められている。本研究の狙いは原子層の制御が可能な分子ビームエピタキシーを用いて IV 族と III-V 族のヘテロ接合結晶成長技術を開拓し、両者の利点を兼ね備えた機能融合材料を創出することである。

本研究で得られた主要な成果として次の 4 点を挙げる事が出来る。第 1 に界面を精密に制御することにより、SiC 基板上に品質の良い AlN 単結晶膜を成長させたこと;第 2 にこれを用いて MIS 型電界効果トランジスタを試作し、良好なトランジスタ特性を得たこと;第 3 にワイヤレス応用を目指して、GaN/SiC エピタキシャル結晶を用いたヘテロバイポーラトランジスタ(HBT)を試作し、良好な特性を得たこと;新しい基板方位での結晶成長を行い、4H-SiC 基板上の AlN を世界で始めて成長させることに成功したこと、である。

本研究の成果は 10 篇の英文原著論文、1 篇の解説論文、2 件の招待講演で発表した。また日本結晶成長学会から講演奨励賞を受けている。全体として予想された程度の達成度と評価する。

#### ○ 田中健太郎 研究者

DNA が分子内および分子間相互作用によって特異な高次構造を持つことに着目し、水素結合の代わりに金属配位結合を利用することによって金属原子を含む錯体人工 DNA を合成し、新しい機能を見出すことを研究の目的とした。

主要な研究成果として次の4点を挙げる事が出来る。第 1 に配位数、配位構造の異なる種々の人工ヌクレオシドを合成し、これを用いて銅イオンを含む金属錯体型人工 DNA を構築するとともに、紫外吸光度の温度依存性より、銅イオンの添加が熱的安定性を顕著に向上させることを見出したこと;第 2 に酵素的遺伝子関連反応の制御を目的として DNA ポリメラーゼによる伸張反応に及ぼす人工 DNA の効果を調べ、顕著な阻害効果の存在を確認したこと;第 3 にヒドロキシピリドン型ヌクレオシド 6 を系統的に配列した二重鎖 DNA を合成し、二重鎖内への銅イオンの集積を行い、5 個のイオンの一次元配列を実現し、紫外吸光度の銅イオン滴定による変化で確かめたこと;第 4 に人工錯体型人工 DNA をテンプレートとした異種金属イオンの集積化を行ったこと、である。これらは今後材料科学的、生物化学的に有用な物質合成の基礎として重要な知見である。

研究成果は Science 誌を含む国際学術誌への6篇の原著論文、7 篇の解説論文、13 件の招待講演などで公表され、錯体化学会より研究奨励賞を受賞している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

#### ○ 町田友樹 研究者

量子情報処理を実現するため種々の物理現象の探索が精力的に続けられているが、外界との相互作用が弱い核スピンはコヒーレンス緩和時間が長い利点を持つ。制御性の観点から固体中の核スピんに注目し、化合物半導体中の量子ホール素子において電子スピン-核スピン間超微細相互作用を介した核スピンの電氣的制御を行った。

主要な研究成果として次の3点を挙げることができる。第1にAlGaAs/GaAsヘテロ構造ホール効果素子にサイドゲート電極を設けて量子ホール端状態を制御し、核スピンの偏極・検出実験を行い、50%程度の核スピン初期化率が実現できることを示したこと;第2に局所核磁気共鳴により位相緩和時間 $T_2^*$ 、 $T_2$ を決定したこと;第3にサイドゲート電圧の調節によって核スピンと電子スピンの結合の強さを制御できることを見出したこと、である。また、新しい材料としてSi/SiGeホール素子を作成し、より長い時定数の量子端効果を確認している。

これらの研究成果は4篇の英文原著論文、5 篇の解説論文および国内外での7 件の招待講演等で公表している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

#### ○ 松田一成 研究者

波長によって分解能が制限される光学顕微鏡を超えた近接場顕微鏡の格段の性能向上と新しい応用を研究の目的としている。従来公表されていた分解能 100nm を大幅に上回る 30nm の分解能を実現することが出来た。

主要な研究成果として次の3点を挙げることが出来る。第1に先端を尖らせたファイバースコープを覆う遮光金属膜の表皮効果を理論的に解析し、局在プラズモン共鳴の利用によって100 倍以上の増強が可能であることを示すとともに、プローブの最適化を図って最小分解能 20nm を達成したこと、第2に半導体量子ドットに閉じ込められた励起子波動関数のマッピングを行い、孤立した励起子と励起子分子の空間分布の違いを見出したこと;第3に局在光電磁場による禁制緩和を利用して励起子の励起準位を測定したこと、である。また、これらの成果を発展させて、生体物質への適用を視野に入れたナノイメージ分光システムを開発中である。

研究の成果は8 篇の国際学術誌への原著論文、5 篇の解説論文、9 件の招待講演などで公表され、また、光科学技術研究振興財団から研究表彰を受けている。全体として当初の予想を超える成果が得られたと判断する。

#### ○ 山本雅哉 研究者

外科的な再生医療の困難な肝硬変、肺線維症などの慢性線維性疾患に対する新しい対応として、生体シグナル分子の遺伝子と水溶性高分子とのナノ複合体を用いたドラッグデリバリーシステムを開発することを研究の目的としている。

主要な研究成果として次の2点を挙げることが出来る。第1に肝臓に高い親和性を持つ多糖分子プルランに生体内ポリアミンの一つであるスペルミンを導入し、これとプラスミド DNA を混合して得られるポリイオンコンプレックスをヒト肝がん細胞株に適用し、遺伝子発現率を最大にする最適のスペルミン導入率が存在することを明らかにしたこと;第2に、開発した物質をマウスの肝臓に適用し、遺伝子発現率を最大化する条件を求めたこと、である。実際リンパ腫細胞を静脈内から移植したマウスにおいて肝臓に転移する確率はナノ複合体の投与によって有意な生存期間の延長が認められた。

研究成果は3 件の国際会議発表、招待講演1 件、解説論文1 篇のほか、2 篇の英文学術誌への原著論文掲載が決定している。これらを勘案し全体として予想の程度の成果が出ていると判断する。

#### ○ 湯浅新治 研究者

トンネル磁気抵抗効果素子は高感度の磁気ヘッドおよび高速・大容量・不揮発ランダムアクセスメモリー(MRAM)の有力な候補として世界的に激しい研究開発が続けられている対象である。本研究はトンネルを担うスピン偏極電子のコヒーレンスを劣化させるトンネルバリア膜および界面状態の抜本的な改善によって性能向上を図ろうとする研究であり、結晶性 MgO をバリア層として用いるというアプローチを取った。

主要な研究成果として次の3点を挙げることが出来る。第1に分子ビームエピタキシー法によって Fe/MgO/Fe 単結晶積層構造を作成し、トンネル電子流のコヒーレンスを向上させた結果、オンオフ比を従来の70%より大幅に上回る180%まで向上させ、さらに近年 Co/MgO/Co 系で410%という世界記録を樹立したこと;第2にコヒーレントトンネリングを実証する現象としてオンオフ比のバリア膜厚依存性が振動性の挙動を示すことを発見したこと;第3に大面積で生産性の高い製造方法としてスパッタリングとポストアニーリングの組み合わせで結晶性の良い MgO バリア膜を作成する方法を考案し、室温でのオンオフ比230%を記録したこと、である。これらの成果は次世代メモリー産業の最も有力な新技術を提供するものと考えられ、開発研究に向かって研究をさらに加速している。また、種々の手法を用いてトンネル過程の詳細な分析も行っており、制御性の向上の基礎として重要な知見を蓄積している。

研究成果は11 篇の原著論文、25 件の招待講演、4 篇の解説論文等で公表している。2005 年度文部科学大臣若手科学者賞、応用物理学会 JJAP 論文賞を含む7 件の表彰を受けており、社会的な評価の高さを裏付けている。全体として予想を大幅に超える画期的な成果を挙げた研究と判断する。

## 9. 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]

青柳 克信 東京工業大学大学院総合理工学研究科物理電子システム創造専攻 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\* 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

曾根 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

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

\*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	92	92
口頭	186	113	293
その他	21	8	29
合計	208	213	414

※平成18年3月現在

#### (2) 特許出願件数

国内	国際	計
19	19	38

#### (3) 受賞等

- ・尾上 順  
平成17年度 手島記念研究賞(H18年2月)
- ・近藤 高志  
第14回高岡市民文化賞(学術研究)(H15年4月)
- ・須田 淳  
日本結晶成長学会 第33回結晶成長国内会議講演奨励賞 (H15年11月)
- ・田中 健太郎  
錯体化学会 錯体化学会研究奨励賞 (平成15年9月)
- ・松田一成  
光科学技術研究振興財団 研究表彰(H16年3月)
- ・湯浅 新治  
丸文学術賞(2006年3月)  
応用物理学会 JJAP 論文賞 2005年9月  
市村学術賞(貢献賞)2005年4月  
文部科学大臣表彰 若手科学者賞 2005年4月  
日本応用磁気学会 優秀研究賞 2004年9月

#### (4) 招待講演

国際 28件

国内 49件

## 「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)	所属機関 (応募時所属)	研究費 (百万円)
Wilfred Gerard van der Wiel (兼任)	半導体人工原子・分子における高周波電子スピン操作 (東京大学 大学院工学系研究科)	Twente University, Institute for NanoTechnology Research Program Director (東京大学 大学院工学系研究科 客員研究員)	35
岩井 伸一郎 (兼任)	強相関ナノ電子構造における光誘起協同現象による超高速スイッチング (東北大学 大学院理学研究科)	東北大学 大学院理学研究科 助教授 ( (独) 産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 主任研究員 )	63
大岩 顕 (兼任)	ナノ強磁性半導体におけるスピン注入磁化反転の研究 (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 講師 (東京工業大学 像情報工学研究施設 講師)	46
尾上 順 (兼任)	新しい多面体ナノ炭素物質の創製と機能発現 (東京工業大学 原子炉工学研究所)	東京工業大学 原子炉工学研究所 助教授 (同上)	49
近藤 高志 (兼任)	副格子交換ヘテロ構造半導体の高度制御 (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 助教授 (同上)	39
須田 淳 (兼任)	界面ナノ構造制御によるワイドギャップ半導体の機能融合とパワーデバイスへの展開 (京都大学 大学院工学研究科)	京都大学 大学院工学研究科 講師 (同上 助手)	43
田中 健太郎 (兼任)	錯体型人工 DNA を用いた金属イオン配列制御と機能発現 (東京大学 大学院理学系研究科)	東京大学 大学院理学系研究科 助教授 (同上)	44
町田 友樹 (兼任)	量子ホール系における核磁気共鳴を利用した固体量子ビット素子の開発 (東京大学 生産技術研究所)	東京大学 生産技術研究所 助教授 ( 科学技術振興事業団 基礎的研究発展推進事業 研究員)	59
松田 一成 (兼任)	極限光ナノプローブによる半導体ナノ構造の波動関数イメージング・操作 (京都大学 化学研究所)	京都大学 化学研究所 助教授 (財団法人 神奈川科学技術アカデミー 研究員)	49
山本 雅哉 (兼任)	ナノ複合体を用いた遺伝子治療による内科的再生医療 (京都大学 再生医科学研究所)	京都大学 再生医科学研究所 助手 (同上)	38

<p>湯浅 新治</p> <p>(兼任)</p>	<p>超Gbit-MRAMのための単結晶TMR素子の開発</p> <p>((独)産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門)</p>	<p>(独)産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門スピントロニクスグループ長</p> <p>(同上 主任研究員)</p>	<p>38</p>
--------------------------	--	--	-----------

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

High-frequency electron-spin manipulation in semiconductor artificial atoms and molecules

### 2 研究者氏名:

Wilfred G. van der Wiel

### 3 研究のねらい:

The aim of the project is high-frequency (GHz) electron-spin manipulation in semiconductor few-electron quantum dots. The main motivation of this proposal is formed by the possible application of electron spins as basic building blocks for quantum logic.

One concrete aim is to rotate a single-electron spin in a few-electron quantum by means of a locally generated electron spin resonance (ESR) field. A key experiment that still needs to be done is the determination of the single-electron spin decoherence time  $T_2$  in a semiconductor environment. The next logical step after studying single dots is to look at double dot systems. The entanglement of two electron spins using tunnel-coupled quantum dots is of great importance for the realization of the XOR (or controlled-NOT) gate operation.

### 4 研究成果:

#### 4.1. Few-electron quantum dot devices for single electron spin resonance

We have fabricated vertical few-electron quantum dot (QD) devices with an integrated high-frequency line to generate an ac magnetic field in the vicinity of the QD [1,2]. This ac magnetic field is intended for realizing single electron spin resonance (ESR) and measuring the single-electron coherence time  $T_2$ . The effective  $g$ -factor in our GaAs dot is derived and microwave experiments show the importance of photon assisted tunneling (PAT) and pumping.

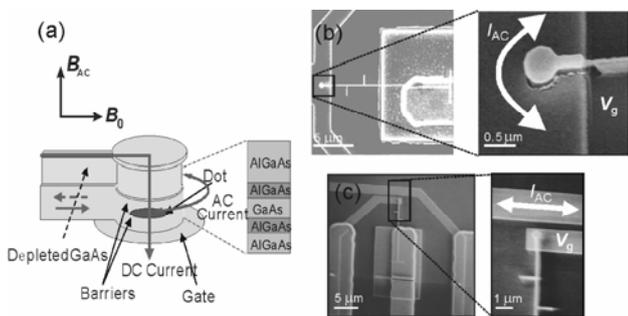


FIGURE 1. (a) Schematic of a vertical quantum dot (VQD) with a ring gate used for generating an ac magnetic field  $B_{ac}$ . The device is positioned in a static magnetic field  $B_0$  parallel to the dot plane. (b) Scanning electron microscope (SEM) pictures of a VQD device with a local ac magnetic field generator. In the "combination type" a Ti/Au gate electrode is used for applying both a DC voltage and an ac current. (c) SEM pictures of a VQD device with a separate local ac magnetic field generator. In the "separate wire type" a Ti/Au wire is fabricated in the vicinity ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) of the dot.

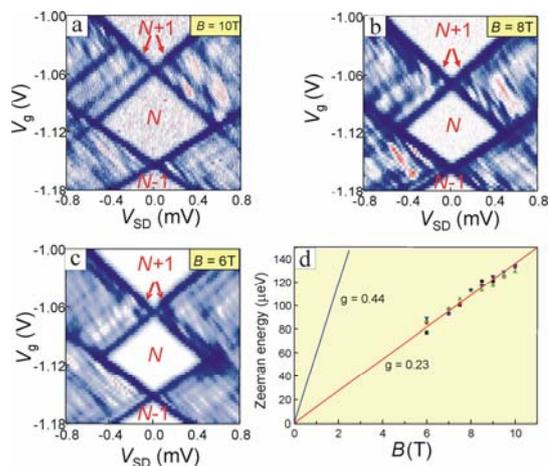


FIGURE 2. Plots of the differential conductance  $dI/dV$  vs. gate voltage  $V_g$  and source-drain voltage  $V_{sd}$  for three different parallel magnetic fields,  $B = 10 \text{ T}$  (a),  $8 \text{ T}$  (b), and  $6 \text{ T}$  (c). The  $B$ -evolution of a Zeeman split state (indicated by arrows) is clearly observed. (d) Zeeman energy as a function of  $B$ . The Zeeman energy cannot be resolved for  $B < 6 \text{ T}$ . From the linear fit to the data (red line)  $|g_{\text{dot}}| = 0.23 \pm 0.02$  is derived. The Zeeman energy in bulk GaAs ( $|g_{\text{GaAs}}| = 0.44$ ) is plotted for comparison. The different symbols correspond to different positions in the Coulomb diamond where the Zeeman splitting has been evaluated.

Examples of our ESR devices are shown in Fig. 1. Ideally, a single electron is confined in the QD and its discrete orbital energy level is Zeeman split due to a static magnetic field  $B_0$  by  $\Delta E_Z = g_{\text{dot}} \mu_B B_0$  with  $g_{\text{dot}}$  the  $g$ -factor in the dot and  $\mu_B$  the Bohr magneton. A microwave magnetic field,  $B_{\text{ac}}$ , in a plane perpendicular to  $B_0$  and in resonance with the precession rate, causes coherent oscillations between the states  $|\uparrow\rangle$  and  $|\downarrow\rangle$  (electron spin resonance: ESR). The rotation frequency, or Rabi frequency, is proportional to the strength of  $B_{\text{ac}}$ :  $f_{\text{Rabi}} = g_{\text{dot}} \mu_B B_{\text{ac}} / h$ . The field  $B_{\text{ac}}$  is generated by driving an ac current  $I_{\text{ac}}$  through a microstripline in the vicinity of the QD. The Larmor precession and the  $B_{\text{ac}}$ -induced Rabi oscillations offer two perpendicular axes of rotation, enabling in principle any desired qubit rotation.

Since  $g_{\text{dot}}$  is expected to differ significantly from the value in bulk GaAs we first independently determined  $g_{\text{dot}}$ , using excited state spectroscopy, as shown in Fig. 2. The Zeeman energy is derived for a series of magnetic fields from the energy spacing between the ground state and the Zeeman excited state (indicated by red arrows). We derive  $|g_{\text{dot}}| = 0.23 \pm 0.02$ , which is smaller than that of bulk GaAs ( $|g_{\text{GaAs}}| = 0.44$ ), probably due to the effect of electron confinement and the influence of the  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$  barriers (bulk  $g$ -factor +0.4).

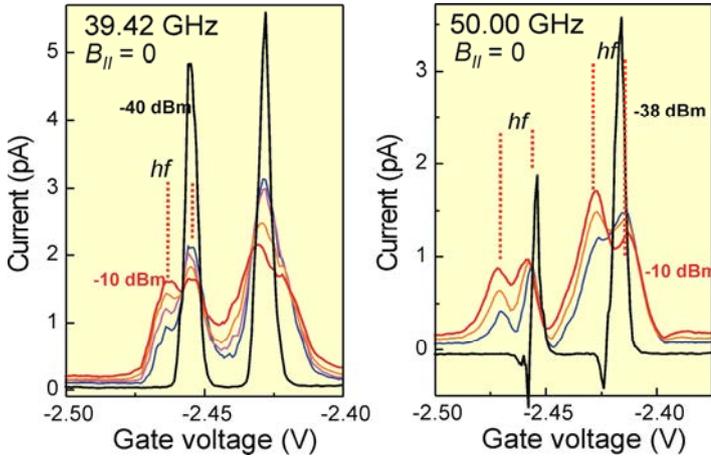


FIGURE 3.  $I$ - $V_g$  plots at  $B = 0$  for microwave powers from  $-40$  to  $-10$  dBm,  $f = 39.42$  GHz (a) and from  $-38$  to  $-10$  dBm,  $f = 50$  GHz (b). Satellite peaks ascribed to photon assisted tunneling are indicated.

Our microwave results (Fig. 4) indicate that instead of generating only an AC magnetic field, we also create a significant AC electric field near the dot. We have not been able to confirm ESR in our system, hampered by the spurious electric ac field. Our results confirm that microwave signals up to 50 GHz reach the sample, but also indicate that we have to reduce the AC voltage generated in the dot and possibly also the heating of the sample.

As an alternative for the above strategy, we have described a general concept for realizing a solid-state quantum two-level system (Fig.4), based on a single electron in a quantum dot (Fig.5), which combines ease of manipulation with long coherence times [3]. An ac voltage is applied to let an electron in a QD oscillate under a static slanting Zeeman field. This effectively provides the electron spin with the necessary time-dependent magnetic field. Note the analogy with the Stern-Gerlach experiment, where the spin and orbital degrees of freedom are coupled by employing an inhomogeneous magnetic field. A robust single pseudo-spin system is obtained that can be controlled by voltage only, without the need for an external time-dependent magnetic field or spin-orbit coupling. This unique and important feature is expected to considerably facilitate experimental realization of qubits based on single electrons. It is shown that both single qubit rotations and the C-NOT operation can be realized, thereby providing a universal set of gates for quantum computation. Using this approach it is also possible to determine the intrinsic single electron spin coherence time in the system.

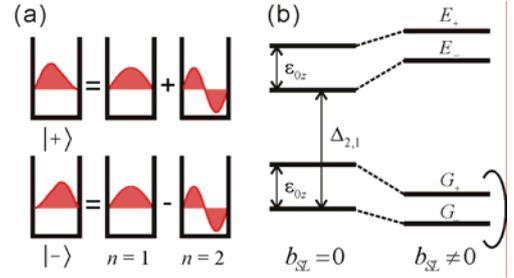


FIGURE 4. (a) Schematic hybridization of multiple orbital states. (b) Energy spectrum of a quantum dot (QD) with two orbital levels (level spacing  $\Delta_{2,1}$ ) and Zeeman energy  $\epsilon_{0z}$  with/without a magnetic field gradient  $b_{SL}$ . The lowest levels,  $|G_{\pm}\rangle$ , constitute a qubit.  $|E_{\pm}\rangle$  are excited states.

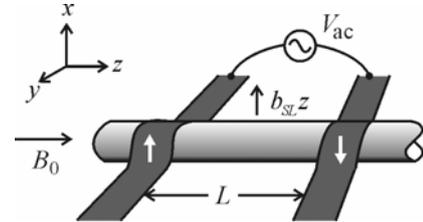


FIGURE 5. Model of the 1D QD in a slanting Zeeman field. Ferromagnetic gate electrodes (dark grey) are located at either end of the dot and are magnetically polarized in the plus/minus  $x$ -direction, creating a magnetic field gradient  $b_{SL}$ . A uniform magnetic field  $B_0$  is applied in the  $z$ -direction. The spin in the dot is controlled by applying an oscillating voltage  $V_{\text{ac}}$  between the two gates.

## 4.2. Electron-phonon Coupling in a Double Quantum Dot

Electron-phonon coupling often leads to dissipation and decoherence problems in nanoelectronic devices. The decoherence in a tunable two-level quantum system (qubit), such as a double quantum dot (DQD) [4], is of particular interest in the recent light of quantum computation and information. In analogy to quantum states in natural atoms – which dominantly couple to, and are successfully controlled by photons – the electronic states in solid state systems may be controlled by phonons, taking advantage of the strong electron-phonon coupling. We have observed non-adiabatic transport through a double quantum dot under irradiation of surface acoustic waves generated on-chip [5]. At low excitation powers, absorption and emission of single and multiple phonons is observed. At higher power, sequential phonon assisted tunneling processes excite the double dot in a highly non-equilibrium state. The present system is attractive for studying electron-phonon interaction with piezoelectric coupling.

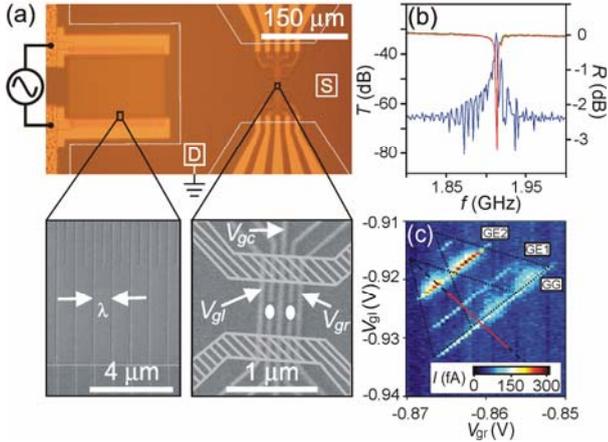


FIGURE 6. (a) Picture of the device with interdigital transducer (IDT, left) and double quantum dot (DQD, right). The source (S) and drain (D) reservoirs are indicated. The IDT-DQD distance is  $227.5 \mu\text{m}$ . In the scanning electron micrograph (SEM) of the IDT, the electrodes, separated by  $\lambda = 1.4 \mu\text{m}$ , are visible. In the hatched regions of the DQD SEM the 2DEG is depleted by dry etching. The position of the dots is indicated by white dots. (b) Transmission  $T$  (blue curve) and reflection  $R$  (red and green curves) at room temperature of two IDTs similar to the one used in the experiments, separated by a distance of  $455 \mu\text{m}$ . A peak in  $T$  and a dip in  $R$  are visible at  $1.92 \text{ GHz}$ . (c) Color scale plot of the DQD current vs. gate voltages  $V_{gl}$  and  $V_{gr}$  at source drain voltage  $V_{SD} = 500 \mu\text{V}$  without SAWs. The dual gate sweep direction for the SAW experiments is indicated by the red arrow.

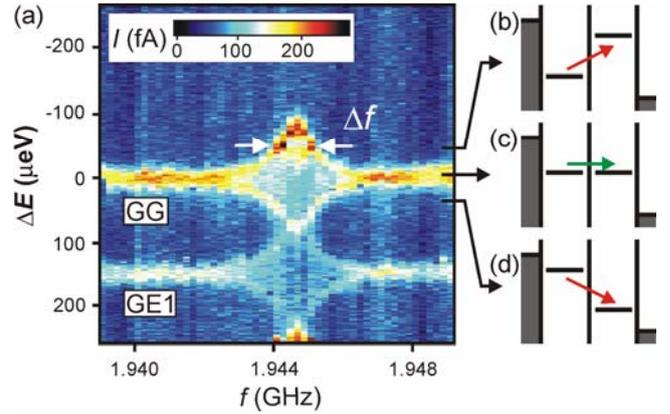


FIGURE 7. (a) Color scale plot of the DQD current versus ground state level spacing  $\Delta E$  and microwave frequency  $f$  applied to the IDT ( $-40 \text{ dBm}$  microwave power).  $V_{gl}$  and  $V_{gr}$  are swept along the red arrow indicated in Fig. 1(c). The current at  $\Delta E=0$  and  $150 \mu\text{eV}$  corresponds to resonant tunneling through the ground states (GG), and through the left ground state and an excited state in the right dot (GE1), respectively. A clear resonance is observed at  $1.9446 \text{ GHz}$  ( $\Delta f = 1.4 \text{ MHz}$ ), corresponding to the IDT resonance frequency. The inelastic current is due to absorption and emission of SAW phonons, as schematically depicted in the energy diagrams (b) and (d), respectively. The energy diagram for elastic resonant tunneling is shown in (c).

Our device is described in Fig. 6. Figure 6(c) shows the single-electron tunneling current through the DQD versus gate voltages  $V_{gl}$  and  $V_{gr}$  with a large bias voltage of  $500 \mu\text{V}$  with no microwave power ( $P = 0$ ) applied to the IDT. When microwaves are applied to the IDT, we observe significant broadening and splitting of the resonant tunneling peaks only at the IDT resonant frequency,  $f_{\text{SAW}} = 1.9446 \text{ GHz}$ , as seen in the frequency dependence of the current spectrum in Fig. 7(a). The resonance frequency corresponds very well to that of the GaAs reference sample ( $1.92 \text{ GHz}$ ) of Fig. 6(b).

The microwave power dependence of the current spectra is presented in Fig. 8(a). The peak splitting clearly increases with microwave power  $P$ . In Fig. 8(d) the splitting is plotted (black dots) as function of the amplitude of the microwave voltage applied to the IDT,  $V_{\text{IDT}}$ , confirming the linear dependence. The non-adiabatic calculation in Fig. 8(c) shows clear additional structure in between the split peaks. This structure originates from the phonon satellite peaks that should be individually resolvable at  $\Delta E = nhf_{\text{SAW}}$  if the peak width is smaller than the phonon energy. In our case, however, the peak width exceeds  $hf_{\text{SAW}}$  (but is less than  $2hf_{\text{SAW}}$ ). We actually find good agreement between the calculated current spectra and the experimental data (including the inter-peak fine

structure) at finite microwave power as shown in Fig. 8(b), where we have applied the  $\alpha$ -PdBm conversion derived in Fig. 8(d). Our data thus reveal clear quantum behavior, even when we cannot resolve individual phonon satellites. Quantum behavior is also observed in multiple excitation processes between excited states at higher power [Fig. 8(e)].

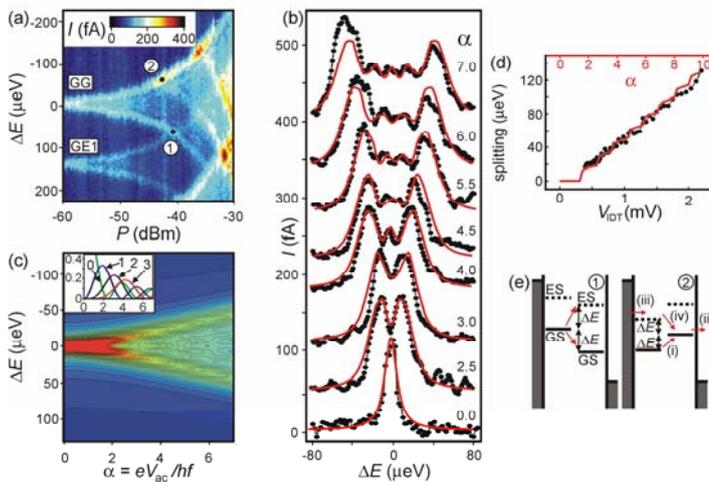


FIGURE 8. (a) Color scale plot of the DQD current versus  $\Delta E$  and microwave power  $P$ , at  $f_{\text{SAW}} = 1.9446$  GHz, for the same transitions as in Fig. 2. (b) Experimental (black dots) and calculated (red curves) current spectra for different microwave powers, extracted from (a) and (c), respectively. The experimental microwave power incident on the IDT is converted to normalized potential amplitude  $\alpha$  using (d). The current height of the calculated spectra is fitted to the experimental data. (c) Calculated DQD current versus  $\Delta E$  and  $\alpha$  in the non-adiabatic limit, as explained in the text. Inset: squared Bessel functions  $J_n^2(\alpha)$  for  $n = 0, 1, 2$  and 3. (d) Splitting of the current peaks as function of the amplitude of the microwave voltage  $V_{\text{IDT}}$  applied to the IDT for the experimental data (black data points and axes), and current peak splitting derived from the calculated spectra

in (c) as function of  $\alpha$  (red curve and axes). By matching the experimental and calculated curves, the conversion between  $P$  and  $\alpha$  is found. (e) Schematic energy level diagrams for the positions 1 and 2 indicated in (a).

The current spectra reflect the amplitude of the local piezoelectric potential. The lowest power at which we can resolve peak splitting is  $-58$  dBm, corresponding to  $V_{\text{pe}} = 24$   $\mu\text{V}$ , which is several orders of magnitude smaller than the power used to induce dynamical quantum dots and to induce lattice displacements measurable by optical interferometry. We find that the DQD can be employed as a very sensitive SAW detector and is promising for studying electron-phonon interaction.

## References

- [1] T. Kodera, W.G. van der Wiel, K. Ono, S. Sasaki, T. Fujisawa and S. Tarucha, *Physica E* **22**, 518 (2004).
- [2] T. Kodera, W.G. van der Wiel, T. Maruyama, Y. Hirayama and S. Tarucha, in *Realizing controllable quantum states*, H. Takayanagi, J. Nitta (eds.), pp. 445–450, World Scientific Publishing, Singapore (2005).
- [3] Y. Tokura, W.G. van der Wiel, T. Obata and S. Tarucha, *Phys. Rev. Lett.*, in press; [cond-mat/0510411](#) (2005).
- [4] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman T. Fujisawa, S. Tarucha and L. P. Kouwenhoven, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2003).
- [5] W.J.M. Naber, T. Fujisawa, H.W. Liu and W.G. van der Wiel, submitted to *Physical Review Letters*; [cond-mat/0601158](#) (2006).

## 5 自己評価:

The original goal of realizing single-electron electron spin resonance (ESR) has turned out to be extremely hard. The main problem is formed by spurious ac electric fields that obscure a possible ESR signal. Similar kind of problems have been described by groups at Harvard University and Delft University of Technology, where also attempts have been made to realize single-electron ESR. Motivated by the practical problems we came across, we have started working on a pulse-and-probe scheme that should, in principle, be able to cope with the problems. In addition, we have developed an alternative scheme based on a single electron in a slanting magnetic field, as discussed above. This work has resulted in a publication in *Physical Review Letters*. Experimental work on the realization of single-electron ESR will continue, based on the ideas developed.

As far as double quantum dots are concerned, we have made important progress in studying electron-phonon interaction in a potential two-qubit system. The work was recently submitted to *Physical Review Letters* and is expected to function as a stimulus for research on controlled electron-phonon interaction.

## 6 研究総括の見解:

半導体中の電子スピン状態を自由に制御することは将来の量子情報処理への有力な方法として期待されている。本研究は少数の電子を閉じ込める微細な量子ドットを対象に、電子スピン共鳴(ESR)の手法を用いて制御することを目的に行った実験的研究である。主要な研究成果として次の3点を挙げる事が出来る。第1に量子井戸結晶成長と微細加工法を用いて作成した柱状量子ドット素子を自作し、磁気測定を行うことにより、g因子が3次元状態と異なること( $g=0.33$ )を明らかにしたこと;第2に当初計画したESR法によるスピン制御は、残留交流電場の存在のために正しい動作が出来ないことが明らかとなり、これに代わるものとして傾斜磁場を用いた新しい制御法を考案し、理論予測を行ったこと;第3にスピン状態のコヒーレンス時間( $T_2$ 時間)を支配する電子-フォノン相互作用を直接に明らかにするために、2重トンネル量子井戸構造の素子に表面波超音波を照射し、フォノンに助けられたトンネル効果の直接観察に初めて成功しフォノン結合の強さを推定したこと、である。

研究成果は9篇の原著論文、1篇の解説論文、8件の招待講演等で公表している。特に半導体量子ドット構造を用いた電子制御の一連の研究をまとめた総合報告(Rev. Mod. Phys.誌)は約150回も引用され、また量子情報に関するゴードン会議の座長を勤めるなど、当分野の第一線の研究者として認知されている。本研究の結果は電子スピンを一つずつ制御するための基礎となる重要な知見であり、当初の予想とは異なるものの全体として予想を超える成果と判断する。

## 7 主な論文等:

### 論文

05. **Surface acoustic wave induced transport in a double quantum dot**  
W.J.M. Naber, T. Fujisawa, H.W. Liu and W.G. van der Wiel  
Physical Review Letters, *in press*, [cond-mat/0601158](#) (2006).
04. **Coherent single electron spin control in a slanting Zeeman field**  
Y. Tokura, W.G. van der Wiel, T. Obata and S. Tarucha  
Phys. Rev. Lett. **96**, 047202 (2006).
03. **Fabrication and characterization of quantum dot single electron spin resonance devices**  
T. Kodera, W.G. van der Wiel, T. Maruyama, Y. Hirayama and S. Tarucha, in *Realizing controllable quantum states*, H. Takayanagi, J. Nitta (eds.), pp. 445-450, World Scientific Publishing, Singapore (2005).
02. **Fabrication and characterization of quantum dot single electron spin resonance devices**  
T. Kodera, W.G. van der Wiel, T. Maruyama, Y. Hirayama and S. Tarucha, in *Realizing controllable quantum states*, H. Takayanagi, J. Nitta (eds.), pp. 445-450, World Scientific Publishing, Singapore (2005).
01. **Electron transport through double quantum dots**  
W.G. van der Wiel, S. De Franceschi, J.M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha and L.P. Kouwenhoven  
Rev. Mod. Phys. **75**, 1 (2003). [163 citations]

特許: なし

受賞: なし

## 招待講演等

05. **Electron charge and spin in semiconductor quantum dots (plenary)**  
37<sup>th</sup> Conference of the European Group for Atomic Systems (EGAS37), Dublin, Ireland,  
3–6 August 2005
04. **Electron spin qubits in semiconductor quantum dots (invited seminar)**  
Stanford University, USA, 15 November 2004
03. **Quantum computation using electron spins in semiconductor quantum dots**  
42<sup>nd</sup> Kaya Conference, Zaou, Japan, 22–25 August 2004
02. **Electron transport experiments in semiconductor quantum dots**  
International Summer School for Young Researchers on Quantum Transport in  
Mesoscopic Scale & Low Dimensions, Kashiwa, Japan, 13–21 August 2003
01. **Microwave electron spin manipulation in semiconductor artificial atoms and molecules**  
PASPS8, The 8th Symposium on the Physics and Application of Spin Related  
Phenomena in Semiconductors, Sendai, Japan, 19–20 December 2002

## その他

- 2005 chair of the 2005 Gordon Research Conference on Quantum Information Science, Ventura CA, USA

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関ナノ電子構造の光誘起協同現象による超高速光スイッチング

2 研究者氏名: 岩井伸一郎

3 研究のねらい:

微弱な光の照射によって物質相が、(熱的にはなく電子的に)変化する現象、“光誘起相転移”の機構を解明し、高速光スイッチやコヒーレント制御への応用の可能性を探る。この現象の本質は、光励起状態が、物質相の秩序を不安定化し、別の秩序へと向かわせることである。まず第一に、典型例として知られる電荷移動錯体(tetrathiofulvalene chloranil: TTF-CA)の中性-イオン性転移において、その仕組みを理解する。第二に、上記の機構の理解に立脚し、フェムト秒パルス対励起によるコヒーレントフォノンの増幅など、通常の半導体の励起状態には見られない新機能を見出す。第三に、3d 遷移金属化合物や分子性導体など、より複雑ではあるが、新奇な物性や機能の発現が期待できる強相関電子系物質において光誘起絶縁体-金属転移のダイナミクスを探索する。特に、これらの系では、電子相関によって物質相が支配されることから、フェムト秒レーザーを用いることにより、大きな構造転移を伴わない、高速な物質相の光スイッチングが期待できる。物質の種類、温度や励起強度、圧力などさまざまな実験条件を広範に変化させ、絶縁体金属転移ダイナミクスの支配要因を明らかにする。

4 研究成果:

1) 有機擬一次元電荷移動錯体(TTF-CA)の中性-イオン性転移の初期過程

(Okamoto, Iwai et al. Phys. Rev. B70, 165202(2004), Iwai et al. Phys. Rev. Lett.96, 057403 (2006))

擬一次元交互積層型電荷移動錯体(TTF-CA)の中性(N)-イオン性(I)転移は、光誘起相転移の典型例として、さまざまな測定手法を用いて10年来研究されているが、その初期過程は、解明されていない。本研究では、中赤外と可視光領域におけるポンププローブ分光によって、N-I 転移の本質である電荷移動度( $\rho$ )の変化と、二量体化ひずみがそれぞれ、いつ、どのように始まるのかを明らかにした。NI 転移の初期過程は、以下のように考えられる(図1参照)。(a) 励起によって作られたCT 励起状態は、(b) <100 fs の極めて短い時間の中に、(二量体化歪をとみなさないまま)イオン性の一次元ドメイン(ストリング)に広がる。(c)この非二量体化イオン性状態は、一次元ハイゼンベルグスピン鎖に類似の状態であるため、スピンパイエルズ転移によって二量体化する。(d) 二量体化は、コヒーレントに起こり、そのまま周期 0.6 ps のコヒーレントフォノンが発生する。また、このコヒーレントフォノンは、分子間振動と電荷移動度の変化の結合したモードである。

2): 光誘起相転移におけるコヒーレント制御(Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

最近、コヒーレントフォノンを、テラヘルツの電磁波の発生原理とする提案がなされている。しかしながら、振幅が小さいため効率的な分極の発生は困難である。これまでに、半金属、半導体を対象に、フェムト秒パルス列による、コヒーレントフォノン振幅の増幅の試みが行われているが、成功していない。我々は、光誘起相転移系において、このコヒーレントフォノンの増幅を始めて試みた。図2は、TTF-CAにおいて、パルス対励起後に観測される、TTF-CAの反射率変化を示す。灰色の実線で示すように、単一の励起パルスによる励起下では、イオン性ドメインの生成による反射率の変化と周期 0.6 ps の電荷・振動結合コヒーレントフォノンが観測される。励起パルス対の間隔( $\Delta t$ )が、コヒーレントフォノンと同期したとき(b)、振動の振幅が増大することがわかる。その振幅は、1 パルス励起の場合に比べて、3 倍以上に達し、単なる重ねあわせでは説明ができない。さらに、振幅は励起強度に対し非線形な依存性を示すことから、コヒーレントフォノン同士の非線形な相互作用が明確に示される。このようなコヒーレントフォノンの非線形増幅は、従来、半金属や半導体では、観測されたことがない。

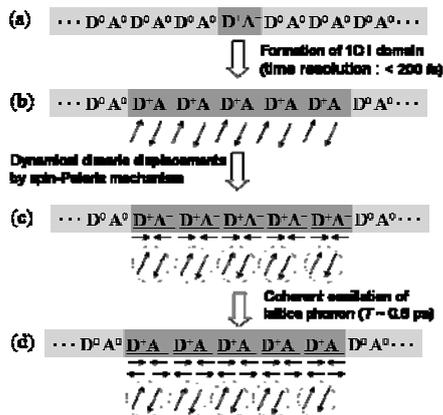


図 1: 光誘起イオン性ドメインの生成過程。  
 (a)CT 励起子、(b)非二量体化 Iドメイン、  
 (c)二量体化 Iドメイン、(d)コヒーレントフォノン

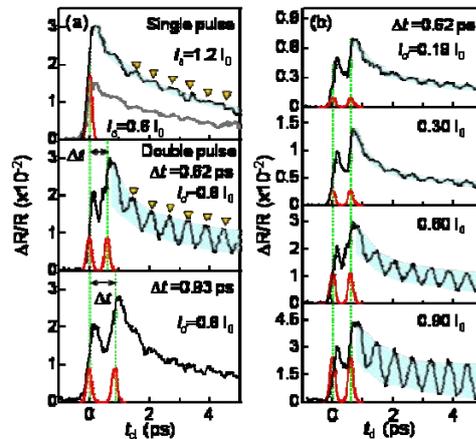


図 2: パルス対励起による反射率変化の時間発展。  
 (a)パルス対間隔 ( $\Delta t$ ) 依存性。(b)励起強度依存性  
 ただし、 $I_0 = 1 \times 10^{16}$  photons/cm<sup>2</sup>

### 3) 強相関電子系における光誘起絶縁体金属転移の探索

(Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 91, 057401(2003).)

3d遷移金属化合物の光モット転移に関しては、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 錯体、コバルト酸化物において、フェムト秒中赤外分光により、光モット転移(光誘起絶縁体金属転移)を観測した。反射率変化が極めて大きいこと(Ni錯体において、中赤外域の反射率が0.18から0.65に増加)や金属状態の寿命が、1ps程度と極めて速いことなど、超高速光スイッチとしての可能性を示すなど、デモンストレーションとしては十分な結果を得ることが出来た。しかしながら、Ni錯体 や一次元、二次元動酸化物では、金属状態の生成は観測出来ず、3d遷移金属化合物に関しては、光モット転移の系統的な探索を行うことが出来なかった。

そこで、光誘起絶縁体金属の支配要因を、より系統的に明らかにするために、強相関有機導体への展開をはかった。この系は、電子相関(U,V)や、トランスファー(t)などのパラメータが異なる多彩な物質群を擁することが知られる。また、i) 絶縁体金属転移に関するパラメータのエネルギースケールが、無機物(遷移金属化合物)にくらべ、約一桁小さいため、時間分解が容易になることや、ii) 1-2 GPa の比較的低圧の印加によって、電子状態が大きく変化することなど、系統的な研究を行う上で、3d 遷移金属化合物にはない利点がある。

分子性導体においては、 $\pi$ 電子がその物性を支配し、3d電子系のように特に強いクーロン斥力が存在するわけではないが、分子間トランスファーが小さいため、結果的に強相関電子系として扱うことが出来る。かつて、有機高温超伝導を目指した研究によって、広範な物質探索が行われたことでも知られる。特に、1/4 フィリングと呼ばれるD(ドナー)とA(アクセプター)分子が2:1で錯体を作る系においては、電荷秩序(電荷整列)と呼ばれる強相関絶縁相の形成を軸にして、極めて多様な伝導、磁気物性が現れる。

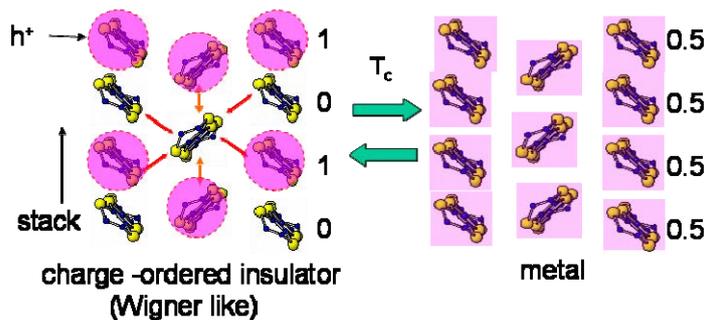


図 3: 二次元有機導体  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$  (Xは、アクセプター分子)におけるBEDT-TTF分子配列の模式図。左(電荷秩序状態: 低温相)の赤丸は、電荷(正孔)の局在を表す。右(金属状態: 高温相)では、電荷は、均一に広がる。

図 3 は、二次元系の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X(Xは、アクセプター分子)における、D(BEDT-TTF)分子の配列を示す。1/4 フィリングと言われるように、最外郭電子軌道からなるバンドは、未充填である。このことは、系が金属であることを意味するが、低温では、長距離クーロン斥力が、分子間のトランスファーを上回ることによって、電子は、分子の積層軸(矢印)方向にそって、101010 というパターンに電荷整列して絶縁化する(赤丸は、電荷(正孔)の分布を表す)。

我々は、波長 1400nm (0.89 eV)のフェムト秒パルスによって、電荷秩序相の励起を行い、中赤外スペクトルの変化を観測することによって、励起直後に電荷秩序が融解し、金属状態が光生成することを確認した。励起直後における反射率変化(ΔR/R)の強度は、0.001-0.1mJ/cm<sup>2</sup>において光強度に比例し、この過程が線形過程であることがわかる。また、励起強度は、最も強い励起(0.1mJ/cm<sup>2</sup>)において、100 分子に一個程度の励起に相当する。観測される反射率変化の大きさから、相転移効率を見積もると、50 分子/1 光子程度になる。

中赤外スペクトルの変化は、電荷秩序状態が、光励起によって融解し、金属状態へ変化していることを示唆する。しかし、これは必ずしも、相転移が起きておることを直接意味しない。なぜなら、我々は、D分子間の電荷移動励起という、D分子の電荷の偏りという局所的なプローブによって、電子状態の変化を観察しているからである。相としての変化を実験的に示すためには、たとえば、臨界緩和などの巨視的な性質を捉える必要がある。そこで、我々は、次に、温度依存性を詳細に検討し、光誘起金属状態の臨界挙動を調べた。以下の議論によって、α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(以下α-I<sub>3</sub>)において観測される金属ドメインは、単一の励起状態とは明確に異なり、「相のゆらぎ」として記述できることが示される。図 4 は、各励起強度における光誘起金属状態の寿命の温度依存性を示す。全ての励起強度において、寿命は、温度が転移温度近傍で臨界的に増大し、 $\tau \propto |1 - T/T_c|^{-\nu z}$  に従う(νは相関長の臨界指数、zは動的臨界指数)。このことは、弱励起下において、寿命が 1psに満たない超高速緩和を示すときでさえ、光誘起金属状態は、「相のゆらぎ」としての性質を持つことを明確に示す証拠といえる。さらに、最も注目すべき結果は、励起強度が、0.003 mJ/cm<sup>2</sup>から0.01mJ/cm<sup>2</sup>へ増加する際、臨界指数は、0.6から二次元Isingモデルによる計算値2.17に比較的近い1.8へ不連続に変化することである。励起強度の増加にともなう、不連続な臨界指数の変化は、単に、凝集ドメインのサイズが大きくなるだけではなく、安定化の起源が変化することを示唆する。例えば、弱励起においては、微視的なドメインが、分子内振動モードによって安定化し、強励起下では、大きなドメインが、長波長の格子振動によって安定化することも考えられる。また、静水圧の印加によって、この金属ドメインは、飛躍的に安定化(寿命が300倍に増大)することを発見した。

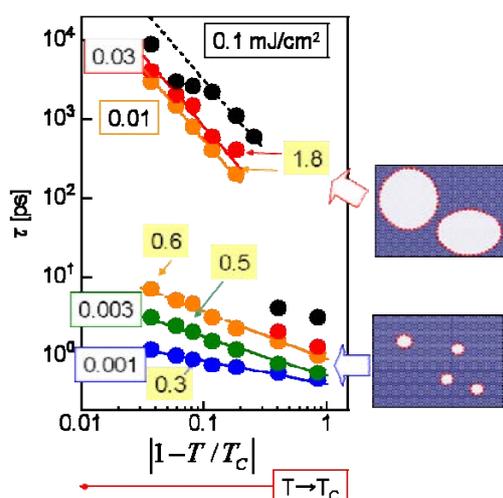


図 4: 各励起強度における光誘起金属状態の寿命の温度依存性

#### 4) 光誘起相転移ダイナミクス分類

3d 遷移金属錯体や酸化物(c)、および有機導体(d)などの強相関電子系物質における光誘起絶縁体金属転移のダイナミクスは、物質に依存して多彩な変化を示す。ここでは、この多彩な光誘起相転移のダイナミクスを、電子的転移と構造転移という観点から分類してみる。図 5(a)は、光誘起相転移が、大きな構造変化を伴わず、電子的な転移によって支配される場合を示す(クラス 1)。図 5(b),(c)は、電子的な転移によって、構造変化が副次的に誘起される場合(b, クラス2)、および、励起状態の不安定性によって、直接構造変化が誘起される場合(c, クラス3)をそれぞれ示す。クラス2とクラス3は、いずれも、転移に構造変化を伴うが、その違いは、電子的転移が主役(b, クラス2)か、構造転移が主役(c,

クラス 3)かと言う点にある。

(c)で議論した、Ni錯体やCo酸化物における光誘起金属状態は、クラス1に分類できる。一方、(a)で議論したTTF-CAの中性イオン性転移においては、クラス2に分類することが出来る。また、(d)で議論した、二次元有機導体は、微視的な金属状態は、励起後瞬時に出来た後、格子ひずみを伴ったドメインの凝集と安定化が起こることから、クラス2に分類できる。本研究で対象とした物質では、クラス3に分類される例はなかったが、アルカリTCNQにおける、光誘起逆スピンパイエルズ転移(Okamoto et al. to be published)や、VO<sub>2</sub>における絶縁体金属転移(Cavalleri et al. Phys. Rev. Lett. 87, 237401(2001)など)はこれにあたりと考えられる。アンダードープのマンガン酸化物における電荷秩序の融解(Fiebig et al. Appl. Phys. 71,211.(2000)など)は、クラス2あるいは、クラス3に分類されると考えられる。(→ Iwai and Okamoto, JPSJ, 75, 011007 (2006))

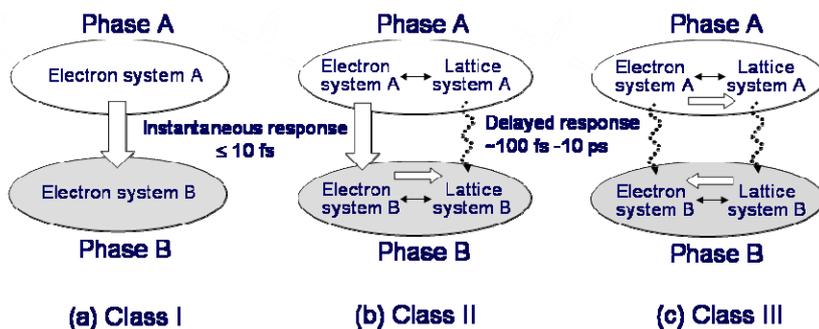


図 5:光誘起相転移ダイナミクス分類 (a) 電子的転移、(b) 電子転移に構造変化が追従、(c) 構造転移

## 5 自己評価:

a) 一次元電荷移動錯体(TTF-CA)の中性-イオン性転移において、電子的な転移(電荷移動度の変化)と構造変化(スピンパイエルズ転移による二量体化)を時間分解できたことは、コヒーレントフォノンの観測とともに、当初の狙いどおりの結果と言える。この物質は、単に初めて光誘起相転移が見出された系というだけでなく、光誘起ドメインが、光励起状態(CT 励起子)が増殖、凝集したものであるという点で、機構解明に適している。このような光誘起相転移のモデルケースにおいて、電荷と格子の変化を切り分け、”変数分離”出来たことは、転移の基本的な機構解明に大きな役割を果たし、今後、より複雑な系における機構解明にも役立つ。

(→ Phys. Rev. B70, 165202(2004), Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

b) フェムト秒パルス列を用いた、コヒーレントフォノンの増幅に関しては、当初の予想とは少し異なる方向に進むことになった。すなわち、当初計画では、電荷移動度の変化と結合しているコヒーレントフォノンを伴った光誘起ドメイン同士の協同効果により、同相励起と逆位相励起の場合で、光誘起ドメインの生成効率や寿命に差異がでることを期待していた。しかしながら、有意な違いは観測されず、そのかわり、同位相励起では、コヒーレントフォノンの振幅の非線形増大を発見した。これは半導体や半金属においては、従来まったく観測されておらず、光誘起相転移系特有の現象と言ってよい。この現象は、コヒーレントフォノンによるテラヘルツ電磁波の高効率な発生原理としても期待できる。これを検証することは今後の課題としたい。

(→ Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

c) 3d遷移金属化合物の光モット転移に関しては、[Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub>錯体、コバルト酸化物については、成功したものの、他の多くのNi錯体 や一次元、二次元動酸化物では、金属状態の生成は観測出来なかった。理由としては、単位堆積あたりの 3d金属原子の密度が、Ni錯体では、(銅酸化物に比べて約一桁)低いいため、吸収される光エネルギーに対して、3d軌道当たりのキャリアドープ数が大きくなることなど考えられる。3d遷移金属化合物に関しては、光モット転移の系統的な探索

は出来なかった。

(→Phys. Rev. Lett.91, 057401(2003).)

d) 3d 遷移金属化合物において、光誘起絶縁体金属転移の系統的探索が成功しなかったのも、もうひとつの強相関電子系である有機導体へと展開をはかった。この系は、3d 遷移金属化合物にはない以下のような利点もある。

i) 次元性や構造などを含め、多彩な物質群を擁し、(基本的な電子構造を変えないまま)系統的な光誘起相転移の探索が可能となる。

ii) 電子相関(U,V)や、トランスファー(t)など、絶縁体金属転移に関係するエネルギースケールが、無機物(遷移金属化合物)にくらべ、約一桁小さい(t: 酸化物 ~1 eV、有機物 ~0.1 eV)。我々の用いている測定系の時間分解能が、30~100 fs 程度であることを考慮するならば、有機物の方が、ダイナミクスの追跡に遥かに有利である。

iii) 有機物は、“やわらかく”、1-2 GPaの比較的低压の印加によって、電子状態が大きく変化する。特に、強相関電子系の絶縁体金属転移においては、転移のパラメータを大きく制御できることが知られている。

これらの利点を生かし、様々に物質や条件を変えて実験を行うことによって、極めて広い時間領域(サブピコ~ナノ秒)での臨界緩和や、励起強度に依存した複雑なコヒーレントフォノンの挙動など、光誘起相転移の「相の揺らぎ」としての特徴を見出した。これらは、単なる励起子のダイナミクスとは本質的に異なる現象である。特に、サブピコ秒から 1 ピコ秒程度の超高速時間領域においても、「相ゆらぎ」を誘起できることを示したことは、光誘起相転移の研究に、新しい展開をもたらしたといえる。今後、顕微測定やテラヘルツ領域での分光へ展開することにより、「金属相」の性質をより詳しく検証して行く予定である。

## 6 研究総括の見解:

電子間相互作用の強い物質(強相関物質)においては外力の印加によって引き起こされる状態変化が系全体に伝搬し、巨大な物質定数の変調として現れることが知られている。外力としてフェムト秒光パルスを用いた場合の光学定数の高速な変化を理解し、適切な材料選択を行えば将来の超高速光スイッチングの候補となることが期待できる。

本研究の提案時点で無機強相関物質(ハロゲンブリッジニッケル鎖化合物)についての光誘起モット遷移の研究を行っていたが、研究期間中には主として 2 次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (Xはアクセプタ分子)を対象に研究した。近赤外フェムト秒光パルスによって誘起された超高速構造変化を中赤外線プローブによって観察し、過渡的な金属状態が平衡状態に緩和する過程が相転移に特有な臨界減速を示す明確なデータを獲得し、弱励起条件では応答時定数が 1ps程度であることを明らかにした。これらの成果は 5 篇の国際学術誌原著論文、2 篇の国際会議プロシーディングス、1 件の専門書の分担執筆として公表されている。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

## 7 主な論文等:

論文: 7 件

1: S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura: Ultrafast optical switching to a metallic state by photoinduced Mott transition in a halogen-bridged nickel-chain compound, Phys. Rev. Lett. 91,057401(2003).

2: H. Okamoto, S. Iwai, H. Matsuzaki: Photoinduced phase transition in one-dimensional correlated electron systems, photoinduced phasetransition ed. K. Nasu., chapter 6, (World Scientific, Singapore, 2003)

3: H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai and Y. Tokura: Photoinduced phase transition in tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) observed in femtosecond reflection spectroscopy, Phys. Rev. B70, 165202(2004).

4: S. Iwai and H. Okamoto; Ultrafast phase control in one-dimensional correlated electron systems, J. phys. Soc. Jpn.,75,011007 (2006)

5: S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, H. Okamoto; Coherent control of charge and lattice dynamics in a photoinduced neutral-to-ionic transition of a charge-transfer compound. Phys. Rev. Lett. 96,057403(2006)

特許: 研究期間累積出願件数4件

発明者: 岩井伸一郎、岡本博

発明の名称: 有機電荷移動錯体のコヒーレントコントロールによる遠赤外光スイッチ

出願人: 科学技術振興機構

出願番号(出願日): 特願 2003-329123(平成 15 年 9 月 19 日)

公開番号(公開日): 特開 2005-092147(平成 17 年 4 月 7 日)

発明者: 岩井伸一郎

発明の名称: 光スイッチング素子

出願人: 国立大学法人 東北大学

出願番号(出願日): 特願 2004-218958(平成 16 年 7 月 27 日)

公開番号(公開日): 特開 2006-039214(平成 18 年 2 月 9 日)

その他出願中 2 件

その他

解説 1件 岩井伸一郎、岡本博: 光で起こすモット転移、固体物理 38, 677(2003).

国際会議口頭発表 4件

1: S.Iwai, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura; Ultrafast Photoinduced Phase Transition in 1-Dimensional Correlated Electron Systems as Studied by Femtosecond Mid-Infrared Spectroscopy, International Conference on Dynamical Process in Excited State of Solids (DPC03), 2003/8/4, Christchurch, New Zealand.

2: S. Iwai, Y. Okimoto, M. Ono, H. Matsuzaki, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, Y. Tokura: Ultrafast insulator-to-metal switching by photoinduced Mott transition, 14th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP04), 2004/7/26, Nigata, Japan.

3: S. Iwai, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, K. Yamamoto, Y. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori: Critical behaviors in ultrafast insulator to metal switching and vibrational coherence in 1/4 filling organic crystal (BEDT-TTF)2X, International Conference on luminescence (ICL2005), 2005/7/27, Beijing, China.

4: S. Iwai, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, K. Yamamoto, Y. Yakushi:  
Hydrostatic pressure control of ultrafast insulator to metal transition and vibrational coherence  
in charge ordered organic crystal (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X, International Conference on Dynamical  
Process in Excited State of Solids (DPC'05), 2005/8/4, Shanghai, China.

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

ナノ強磁性半導体におけるスピン注入磁化反転の研究

### 2 研究者氏名:

大岩 顕

### 3 研究のねらい:

III-V族化合物半導体に遷移金属を添加した磁性半導体(III-V族強磁性半導体)は強磁性を発現する。このとき添加された磁性元素のもつ局在磁気モーメント間の強磁性相互作用は、半導体中のキャリアによって媒介されるキャリア誘起強磁性であることが明らかにされている。この性質は、光学的・電気的なキャリア制御により強磁性転移温度や、保磁力などの磁氣的性質が操作可能であるという、従来の強磁性体にはない重要な特徴をもたらしている。本研究課題では、このIII-V族強磁性半導体においてキャリアの「スピン」を光学的・電気的な手法で制御して磁化反転の実現を目指す。強磁性体の磁化方向の制御には従来、外部磁場が用いられてきた。これは現在でも強磁性体の不揮発性を利用した記憶媒体などの動作原理の一つとなっている。しかし近年、MRAM(磁気ランダムアクセスメモリ)の実用化に向けて、高密度・低消費電力化を実現するため、金属強磁性体からなる磁気抵抗素子ではスピン注入磁化反転が注目され、臨界電流を  $10^6$  A/cm<sup>2</sup>以下へ低減する研究が世界中の大学や企業で活発になされている。こうした電気的な磁化反転と並行して、本研究では光を使った強磁性体磁化方向制御も目標に掲げてきた。近年、青色レーザーの実用化で光ディスクの容量が急速に増加しており、光磁気記録における高速な書き込み法の提案として、光による無磁場磁化反転の研究を位置づけている。本研究提案では、強磁性半導体のナノ構造において電気的スピン注入磁化反転とともに、光、特に円偏光を用いたキャリアスピン制御による磁化反転の実現を目標とした。

### 4 研究成果:

III-V 族強磁性半導体はキャリア誘起強磁性という特徴を有す。代表的な強磁性半導体(Ga,Mn)As を例にすると、価電子帯の正孔(*p* 的)と Mn(*d* 的)との間には負の *p-d* 交換相互作用が働き、キャリアスピンの偏極と Mn スピンの偏極との間に密接な相関が生ずる。キャリアスピンの方向を外部刺激で変えたとき、*p-d* 交換相互作用を介して Mn スピンの方向が操作できると期待できる。そこで本研究課題ではキャリアスピンの制御法として、円偏光を用いた光学的スピン注入法と強磁性体三層構造を用いた電気的スピン注入法を用い、磁場を使わない強磁性体磁化反転と磁化ダイナミクスの研究に取り組んできた。

#### 1 (Ga,Mn)As のにおける円偏光誘起磁化ダイナミクス

本研究課題を開始時に、III-V族強磁性半導体Ga<sub>0.989</sub>Mn<sub>0.011</sub>As(200nm)/GaAs薄膜の試料面に垂直に円偏光を照射すると、ホール抵抗が右回り( $\sigma^+$ )円偏光に対して正の方向に、左回り( $\sigma^-$ )円偏光では負の方向に変化し、異常ホール効果によって磁化を検出したとすると、 $10^{11}$ – $10^{14}$ cm<sup>-3</sup>の光生成正孔が  $10^{19}$ cm<sup>-3</sup>ものMnを揃えるという劇的な結果を得ていた[1]。円偏光を使った高効率な磁化反転が実現できると期待し、この現象の解明のために、(Ga,Mn)Asにおける磁化ダイナミクスの測定を行った[2]。試料は先の円偏光照射実験で用いたものと同じである。パルスTi:sapphire レーザ(繰り返し周波数 75MHz、パルス幅 170ps)を使った時間分解磁気光学効果の測定を行った。光エネルギーは 1.58eVに合わせ、ポンプ光の強度は  $0.5\mu\text{J}/\text{cm}^2$ とした。ポンプ光は波長板を用いて右・左円偏光または直線偏光のいずれかとした。プローブ光は直線偏光で、試料にほぼ垂直に入射し、反射光の偏光面の回転を測定する。これは極カー効果で、主に円偏光で誘起された試料面に垂直方向の磁化成分が検出できる。

図 1(a)に強磁性転移温度以下で測定した時間分解カー一回転を示す。円偏光を照射した場合にのみ指数関数的に緩和する信号が観測された。この信号は偏光に依存して符号が変わる。図 1(b)に片対数表示したように、速い成分と遅い成分の 2 つの指数関数緩和が存在している。カー一回転の速い成分は、伝導帯に生成されたスピン偏極電子の緩和過程を反映している。一方、図 1(c)に示すように遅いカー一回転成分は強磁性転移温度以下でのみ現れるので、強磁性秩序と関係した成分であることが分かる。このことは円偏光によって試料面に垂直方向に磁化成分が誘起されたことを示唆している。また 2 つの指数関数でよくフィットできるということは、速い成分も遅い成分もパルス幅 170ps 程度の内急速に立ち上がることを意味する。このような超高速な磁化の立ち上がりは、 $p-d$ 交換相互作用による交換磁場が Mn スピンにトルクを与え歳差運動によって磁化が回転する機構[3]では説明できない。そこで我々は次のようなシナリオを検討した。円偏光パルスによって試料面に垂直方向にスピン軸を持つわずかな正孔が励起される。ここで  $p-d$ 交換相互作用の非対角項を介した正孔と局在磁気モーメント間のスピンフリップ過程による動的偏極により、非平衡磁化が試料面垂直方向へ生じ、Mn スピン軸が垂直方向にわずかに傾いたと考えられる。このとき、Mn スピンと正孔スピンは一種の複合体を形成し一体となって緩和する。ごく最近、 $p-d$ 交換相互作用を介したエネルギーと角運動量の受け渡しが 1ps 以下の時間領域で起こることが考察されている[4]。また円偏光誘起磁化の大きさは飽和磁化の約 0.5%で、注入された 1 個の正孔スピンにより 100 個程度の Mn スピンが複合体の形成に寄与していることを示す。しかし先の連続光の実験との間の定量的な違いは解明できていない。

さらに、この結果を元に(Ga,Mn)As/AlAs 量子井戸構造を作製し、光誘起磁化ダイナミクスの測定を行った[5]。強磁性半導体を量子井戸にした構造で量子準位が形成されることを磁気円二色性スペクトルの系統的な測定から明らかにするとともに、時間分解カー一回転の測定では 1 個の正孔が 1000 個程度の Mn スピンを揃えるという結果を得た。これは量子準位が形成されると、重い正孔と軽い正孔の縮退が解けるため、バルク試料に比べて高い偏極度を持つ光生成スピン偏極電子・正孔が生成されたために、円偏光誘起磁化が増大したと説明できる。バルク試料と同様に Mn-正孔スピン複合体が生成・緩和しているようであるが、量子井戸構造を使って、光生成キャリアスピンを操作することで光誘起磁化を増大できることを示した。

## 2 Mn デルタドープ系の光学的スピン注入歳差運動

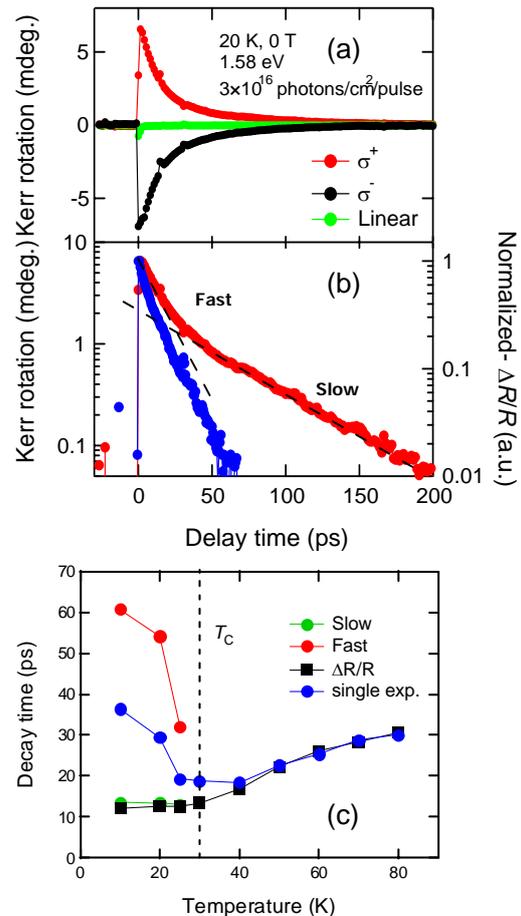


図 1: Ga<sub>0.989</sub>Mn<sub>0.011</sub>As(200nm)の時間分解カー一回転。(a)右( $\sigma^+$ )・左( $\sigma^-$ )円偏光と直線偏光励起に対する時間分解カー一回転。光エネルギーと励起強度はそれぞれ 1.59eVと  $0.5\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。(b)右( $\sigma^+$ )円偏光励起のデータの片対数プロット。青丸は反射率の過渡応答。(c)時間分解カー一回転と反射率の緩和時間の温度依存性。T<sub>c</sub>より低温ではカー一回転は速い成分と遅い成分の 2 つの緩和時間をプロットした。

上述した低温成長(Ga,Mn)As では、正孔に対する強いスピントリプ散乱が、Mn-正孔スピン複合体が直ちに形成される理由の一つであると考えられる。そこで、低温成長を回避するため混晶(Ga,Mn)Asを離れ、デルタドープによる Mn 添加を試みた。GaAs(4nm)/AlGaAs量子井戸構造の量子井戸中に Mn を 0.1ML 添加した試料を 400°Cで作製した(図 2(a))。この試料では電子・正孔の最低量子準位間の遷移による発光が観測されている。

図 2(b)に示すように、時間分解カー回転では、円偏光を照射した場合に速い振動と遅い振動が観測された。両方の振動は右左円偏光に応じて位相が変わる。さらに歳差運動周波数の磁場依存性(図 2(c))から、速い振動成分は  $g$  値がほぼ 2 であり、Mn スピンによる歳差運動であることが示唆される [6]。つまり光生成スピン偏極キャリアがトルクを与えて、Mn スピンが歳差運動していると考えられる。これらの結果は III-V 族半導体をベースにした磁性半導体で初めて光学的スピン注入による歳差運動を実現した成果である。また比較的高温で作製して非発光中心を低減したために、円偏光から Mn スピンへ角運動量の移送が効率的に起こったとすれば、円偏光による磁化反転実現にとって重要な結果である。Mn スピンにトルクを与えるのが電子か正孔かを見極めることは重要で今後の課題である。また今回は高品質膜を得るため Mn 濃度は強磁性を示す濃度よりも低くしたが、強磁性を示すデルタドープ量子井戸での光スピン注入誘起歳差運動の実現が次の展開である。

### 3 光照射によって誘起される Mn スピンの歳差運動

(Ga,Mn)As では円偏光に依存した歳差運動は観測されておらず、光生成スピン偏極キャリアの交換磁場が効果的には働いていないことが明らかになりつつある。光照射で歳差運動が実現できれば、光によって III-V 族強磁性半導体の強磁性的な Mn スピンに有効磁場を与えて回転させることが可能であることを示すことができる。正孔誘起強磁性では強磁性転移温度だけでなく、磁気異方性も正孔濃度に依存するので、パルス光照射により過渡的に正孔濃度を増加させると、磁気異方性が瞬時に変化しパルスの有効磁場を Mn スピンに与えて歳差運動が起こる。この効果を実際に観測した[7]。

図 3(a)は時間分解カー回転の信号である。800ps の時間領域にわたって振動する信号が

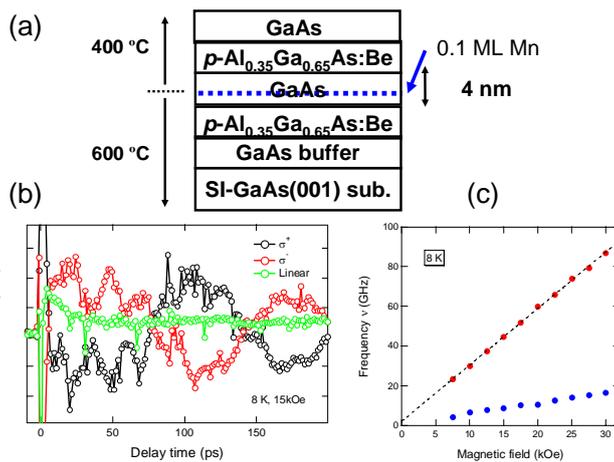


図 2: (a)MnデルタドープGaAs/AlGaAs量子井戸構造。(b)Mnデルタドープ量子井戸の時間分解カー回転プロファイル。光エネルギーと励起強度はそれぞれ 1.66eVと  $2\mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。(c)歳差運動周波数の磁場依存性。

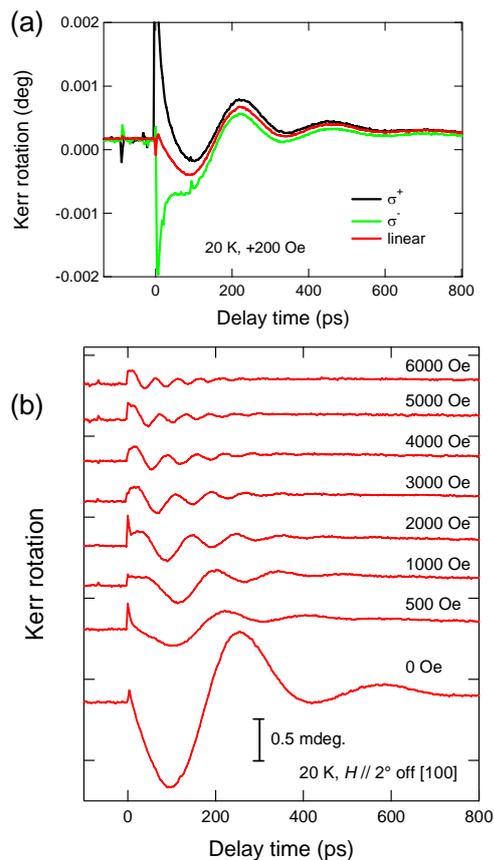


図 3: (a)  $\text{Ga}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{As}(100\text{nm})$ の円偏光と直線偏光励起による時間分解カー回転。励起光強度と光エネルギーは  $3.7\mu\text{J}/\text{cm}^2$ と 1.59eV。(b)異なる磁場で測定した時間分解カー回転プロファイル。磁場は[100:方向より  $2^\circ$  だけ[110]方向に傾けている。

観測された。図1で議論した円偏光誘起磁化と異なる点は、カー回転の変化が円偏光に依存しないことと、一度外部磁場をかけて試料を磁化した後に観測されることである。外部磁場を強くしてゆくと振動が速くなる様子が見て取れる。別途行ったXバンド(9.47 GHz)の強磁性共鳴測定で得られた共鳴条件(共鳴磁場 1670 Oe)と、光で観測した歳差運動周波数と良く一致することから、観測された振動は強磁性 Mn スピンの歳差運動である。

この振動の起源が Mn スピン系の温度上昇ではなく、期待したように正孔濃度に依存する異方性磁場が光パルスによって変化したことによる効果であることは、試料の異方性の詳細な解析と外部磁場の配置を注意深く選んで実験することで確認した。磁気異方性の変化によって 10-20 Oe 程度の有効磁場が働くという結果が得られた。この光誘起歳差運動は直接的なキャリア生成による強磁性半導体の磁化の歳差運動を世界で初めて実現するとともに、強磁性半導体 (Ga,Mn)As の磁気異方性がキャリア濃度に依存するという性質を実験的に示した結果である。

#### 4 電流誘起磁化反転

本研究では強磁性半導体三層構造 (Ga,Mn)As/AlAs/(Ga,Mn)As を電子線描画装置で直径 1 $\mu$ m の円柱状に加工したトンネル磁気抵抗(TMR)素子を作製し(図 4(a))、電流誘起磁化反転の実験を行った[8]。その結果、電流方向に依存した磁気抵抗変化が観測された。これは電流注入による温度上昇や電流が作る磁場の効果とは区別できている。磁気抵抗の変化は飽和磁化の約 26%程度であった。また反転を観測した電流から算出した電流密度として  $1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> が得られた。これは発表した 2004 年 4 月では強磁性金属 GMR 素子で報告されていた値よりも 1~2 桁小さいものであった。

磁化変化が飽和磁化の約 26% であるのは、直径 1 $\mu$ m の円形ドットは単磁区ではなく多磁区構造になりやすいため、部分的な磁区の反転にとどまっているためであると考えられる。低い反転電流密度は主に (Ga,Mn)As の磁化が小さいことに起因するが、反転電流の表式[9]による検討から、反転層へのスピン注入効率が低いことが分かった。これはトンネル過程においてマグノン散乱などにより正孔のスピン分極が低下していることが原因であると考えられる。障壁層の調節によりスピン注入効率を上げることで反転電流を低減できる余地がありそうである。

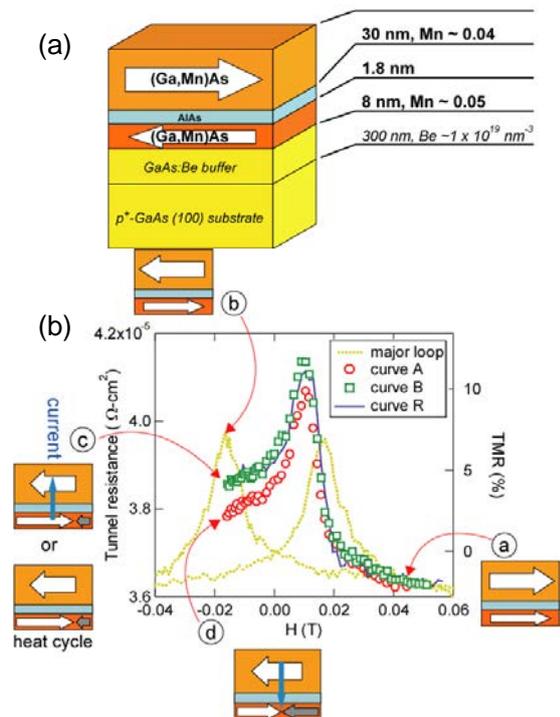


図 4: (a) (Ga,Mn)As 3 層構造. (b) 電流注入磁化反転の実験. (a)(b)(c)(d) はそれぞれの磁場における固定層と反転層の磁化配置. 実験は 10K で行った.

#### 参考文献

- [1] A. Oiwa et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 137202 (2002).
- [2] Y. Mistumori et al., Phys. Rev. B **69**, 033203 (2004).
- [3] S. A. Crooker et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 2814 (1996); S. A. Crooker et al., Phys. Rev. B **56**, 7574 (1997); R. Akimoto et al., Phys. Rev. B **57**, 7208 (1998).
- [4] J. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 167401 (2005).
- [5] A. Oiwa et al., J. Mag. Mag. Mater., **272-276**, 2016 (2004); Y. Kashimura et al., Physica E, **21**, 987 (2004).
- [6] 大岩他、応用物理学会 第 52 回応用物理学関係連合講演会
- [7] A. Oiwa, H. Takechi, and H. Munekata, J. Supercond. Nov. Magn. **18**, 9 (2005).

[8] R. Moriya et al., Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L825 (2004).

[9] J. C. Slonczewski, J. Magn. Magn. Mater. **159**, L1 (1996).

#### 5 自己評価:

さきがけ研究申請書では1) III-V 族磁性半導体の磁区構造制御、2) 光学的・電氣的スピン注入による磁化反転の実現、3) 微小磁性体における磁化反転ダイナミクス、4) 光学的時間分解強磁性共鳴の4つの副課題を挙げ、大きな変更はなく各課題に沿って本研究課題を遂行してきた。以下に、各副課題について評価(○:計画通り達成、△:部分的に達成、×:未達成)とコメントを記す。

副課題	評価	コメント
磁区構造制御	△	本研究課題のみの研究ではなく、共同研究として取り組み磁気異方性とともかなり解明することができた。1 $\mu\text{m}$ 以下でも結晶磁気異方性が支配的で、形状に大きな異方性をつけることで形状異方性も付与できることが分かった。現在では磁区構造や磁化過程をおおよそ想定して微細加工できる。
光学的・電氣的スピン注入磁化反転の実現	光スピン注入: ×	(Ga,Mn)Asにおける円偏光誘起磁化のダイナミクスを中心に、磁化反転の実現を目指したが達成できなかった。(Ga,Mn)Asにおける円偏光誘起磁化が光生成キャリアによるトルクの効果ではないことがほぼ解明され、低温成長に由来する欠陥などを改善する必要があることが分かってきた。ただし光キャリアのトルクを利用して磁化を回転できることをMnデルタドープ量子井戸で見出し、今後の展開の足がかりをつかんだ。
	電氣スピン注入: △	(Ga,Mn)Asトンネル磁気抵抗素子を作製し、電流による部分的な磁化反転を低い反転電流で実現できた。しかし磁区構造を制御した素子での完全な磁化反転や電流方向による可逆反転の実証など、現時点で実現できていない項目も残されている。
微小磁性体の磁化ダイナミクス	×	2年次に微細加工を施したナノドットアレイについて時間分解力一回転測定を行った。しかしさまざまな試料について系統的に実験を継続して行うことができず、この課題について更なる成果を得ることができなかった。しかし特に光スピン注入磁化反転は試料の微細化は必要な事柄であるため、今後は優先して取り組むべき課題である。
光学的強磁性共鳴	△	当初の計画では光スピンで誘起される歳差運動とその共鳴現象を期待していた。しかし(Ga,Mn)Asではこの実現が困難であることが明らかになりつつある。しかし本研究では異方性の変化を利用した(Ga,Mn)Asの歳差運動を時間分解測定で初めて観測することができた。

本研究課題は、分子線エピタキシーによる試料の作製から、電子線描画装置による微細加工とデバイスの作製、磁気光学効果測定、伝導測定、磁化測定まで多岐に渡るため、個人研究の提案としてはやや課題が多かったと思われる。しかし多くの方々との共同研究などにより、この両面からほぼ遂行することができたことは何よりも感謝と満足していることである。現時点では光と電氣の両面の展開を持ち続けているという点は、現在の強磁性半導体の研究としては重要である。電氣的スピン注入では今後の展開で述べたように、金属強磁性体で電流誘起磁化反転の進展が目覚しく、室温強磁性半導体の確立が必要不可欠な段階になると考える。最近、逆ファラデー

一効果を利用した歳差運動がフェライトの一種で報告されるなど[Kimel et al., Nature (2005)], 光による磁化操作は強磁性体では依然、注目される課題である。一方で、広く光学的性質は主に低温成長ゆえに強磁性半導体ではこれまで欠けていた半導体としての基本的性質で、試料の改善により物理的に光学物性が研究されそれとともに光スピン注入磁化反転へと結びついてゆくことが、強磁性半導体の今後の展開として望ましいと考える。

## 6 研究総括の見解:

近年注目を集めているスピンを用いた情報処理技術、いわゆるスピントロニクスの可能性を広げるものとして磁場を用いない信号入出力法の探求がある。本研究では対象として磁性半導体材料を取り上げ、光ないし電流によるスピン状態の観察および制御を試みている。

主要な成果として次の4点が挙げられる。第1に(Ga,Mn)Asへの円偏光励起パルスによって強いKerr回転が生じ、数ピコ秒および数十ピコ秒の緩和時間で復元することを見出したこと;第2にMnをデルタドーピングしたGaAs結晶においてMnスピンの円偏光誘起歳差運動を観測したこと;第3に(Ga,Mn)Asへの円偏光励起パルスによって過度的な歳差運動を観測したこと;第4に(Ga,Mn)Asトンネル磁気抵抗効果素子において電流誘起磁化反転を観測したこと、である。円偏光励起による強いKerr回転は誘起された正孔のスピンの一つあたり約100個のMnスピンの作用を及ぼす複合体形成として説明できる。

研究成果は9篇の英文原著論文、4件の招待講演等で公表している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

## 7 主な論文等:

### (1)論文(原著論文)発表 9件

- 1) Photoinduced magnetization rotation and precessional motion of magnetization in ferromagnetic (Ga,Mn)As, A. Oiwa, H. Takechi, and H. Munekata, J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism **18**, 9 (2005).
- 2) Current-Induced Magnetization Reversal in a (Ga,Mn)As-Based Magnetic Tunnel Junction, R. Moriya, K. Hamaya, A. Oiwa, and H. Munekata, Jpn. J. Appl. Phys., **43**, L825 (2004).
- 3) Formation of quantized states and spin dynamics in III-V-based ferromagnetic quantum wells, A. Oiwa, R. Moriya, Y. Kashimura, and H. Munekata, J. Mag. Mag. Mater., **272-276**, 2016 (2004).
- 4) Photo-induced magnetization rotation in III-V ferromagnetic alloy semiconductor quantum wells, Y. Kashimura, R. Moriya, A. Oiwa, and H. Munekata, Physica E, **21**, 987 (2004).
- 5) Dynamics of photoinduced magnetization rotation in ferromagnetic semiconductor p-(Ga,Mn)As, Y. Mitsumori, A. Oiwa, T. Slupinski, H. Maruki, Y. Kashimura, F. Minami, and H. Munekata, Phys. Rev. B **69**, 033203 (2004).

### (2)特許出願

研究期間累積件数:2件

発明者: 大岩顕、宗片比呂夫、守谷頼、櫻村之哉

発明の名称: 量子サイズ効果を用いたスピン注入磁化反転磁気抵抗素子

出願人:JST

出願番号(出願日):特願 2003-172473(平成 15 年 6 月 17 日)

公開番号(公開日):特開 2005-011907(平成 17 年 1 月 13 日)

発明者: 大岩顕、宗片比呂夫、黒澤良太

発明の名称: キャリア誘起強磁性体を用いた強磁性共鳴周波数の制御方法及びそれを用いた周波数フィルタ素子

出願人:JST

出願番号(出願日):特願 2004-100417(平成 16 年 3 月 30 日)

公開番号(公開日):特開 2005-286867(平成 17 年 10 月 13 日)

(3)その他の成果

受賞 なし

招待講演等 4 件

- 1) Optical charge and spin injection in (Ga,Mn)As, A. Oiwa, CIMTEC 2006 (Sicily, Italy) June 4-9, 2006.
- 2) III-V族強磁性半導体における光誘起スピンドイナミクス, 大岩 顕, 三森康義, 宗片比呂夫, 2004年日本物理学会秋季大会 領域3・4・5合同シンポジウム,(青森大学, 青森)平成16年9月12日-15日, 2004年.
- 3) Photo-induced magnetization rotation and its dynamics in ferromagnetic alloy semiconductor heterostructures, A. Oiwa, and H. Munekata, International workshop on nano-scale magnetoelectronics, (Nagoya, Japan) Nov., 25-27, 2003.
- 4) Optical manipulation of magnetization orientation in ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As and related heterostructures, A. Oiwa, Y. Mitsumori, and H. Munekata, International Symposium on Photonics and Spintronics in Semiconductor Nanostructures, November 2-3, Apical Inn Kyoto,Kyoto, Japan.

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

新しい多面体ナノ炭素物質の創製と機能発現

### 2 研究者氏名:

尾上 順

### 3 研究のねらい:

フラーレン薄膜に電子線を照射するとフラーレン分子同士が融合反応して、室温かつ大気中で金属的性質を示す新しい多面体構造をもつナノ炭素物質を発見した。本研究では、炭素の多様な結合性により創製される新しいトポロジカルな構造を有するナノカーボンの構造と物性をナノスコピックおよびマクロスコピックの両面で調べ、機能性ナノ材料としての応用を目指すことを目的とする。

### 4 研究成果:

#### (1) 導電性ピーナッツ型ナノカーボンの発見

C<sub>60</sub>フラーレン薄膜に加速電圧 3kVの電子線を照射すると、フラーレン分子同士が融合反応し、ピーナッツ型構造をもつ新しいナノカーボンポリマーが生成していることを赤外振動分光および理論解析により見いだした(図1)。また、振動分光の結果、グラファイトやナノチューブに対応する振動ピークは観測されなかった。

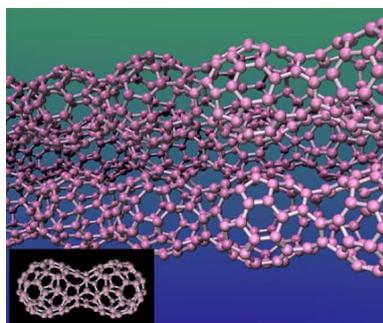


図1 導電性ピーナッツ型ナノカーボンポリマーの構造図

このピーナッツ型ナノカーボンポリマーを室温・大気下で四端子測定した結果、電流-電圧特性が図2に示すようなオーミック特性をもつことから、ピーナッツ型ナノカーボンが金属的な導電性を示す物質であることを発見した。

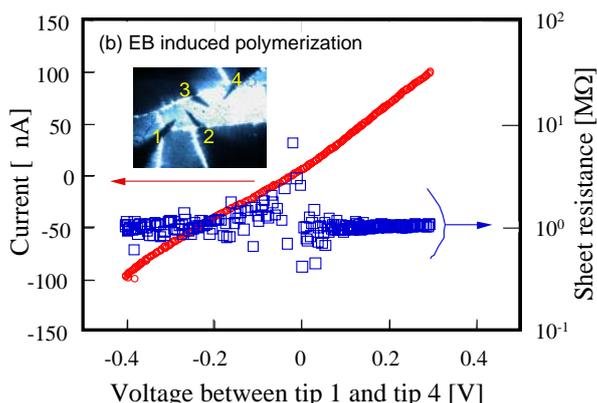


図2 ピーナッツ型ナノカーボン薄膜の電流-電圧特性(大気下、室温)

比抵抗を調べてみると、照射前のフラーレン薄膜では  $10^8$ - $10^{14}$  Ωcmであるのに対して、電子線照射により生成したピーナッツ型ナノカーボンでは、1-10 Ωcmと桁違いに減少していることがわかった。この結果は、ピーナッツ型ナノカーボンの膜厚および測定場所には依らず、膜全体が導電性になっていることがわかった。電子線を照射したことにより、絶縁性だった薄膜が導電性に変化したことは、電子デバイスの細線への応用展開が期待できる。

#### (2) 導電性ピーナッツ型ナノカーボンの価電子構造と導電性起源

ピーナッツ型ナノカーボンポリマーの導電性の起源を解明するために、その価電子構造を紫外光電子分光により

in situ 測定した。図3に価電子全体のスペクトル(a)とフェルミ準位付近のスペクトル(b)を示す。図中、ブルーは照射前のフラーレン薄膜、ピンクは20時間照射後、スカイブルーは50時間照射後、オレンジは HOPG グラファイト、のスペクトルをそれぞれ示している。

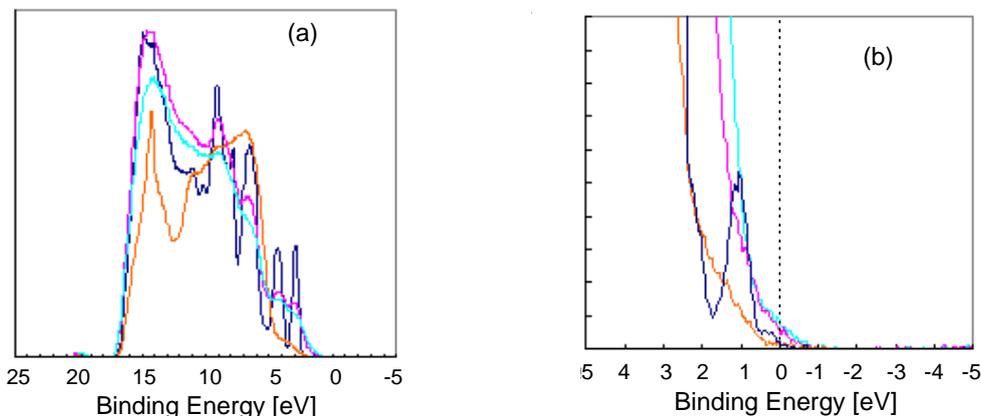


図3 電子線照射前後のフラーレン薄膜の in situ 紫外光電子分光スペクトル

図3(a)が示すように、電子線照射前のフラーレン薄膜では、分子性に特有な狭いバンド幅のピークが現れているが、電子線照射するとフラーレン分子同士が重合するため分子性固体からバルク固体へ変わるにつれて、ピークがブロードになっていることがわかる。フェルミ端付近のスペクトル変化を見てみると(図3b)、照射前のフラーレン薄膜で、1eV 付近にピークが現れているが、モノクロ化していない紫外光源(HeI)を使っているために HOMO のサテライトが観測されている。モノクロ化した光源を使うと、ピークは観測されない。電子線を照射していくと、状態密度がフェルミ端へ伸びていき、横切っていることがわかる。参照物質として測定したグラファイトでは、図3b に示すように、半金属なので、フェルミ端を横切ることない。これからの結果から、ピーナッツ型ナノカーボンは金属であることがわかった。

以上の結果は、すべて超高真空下での結果であるが、図2に示す電流-電圧特性は大気下での結果であるため、図3の結果は必ずしも対応していない。そこで、50時間照射後のピーナッツ型ナノカーボン薄膜を大気下に5日間放置した後、再度光電子分光測定を行った結果を図4に示す。図中、グリーンが大気解放後のスペクトルである。

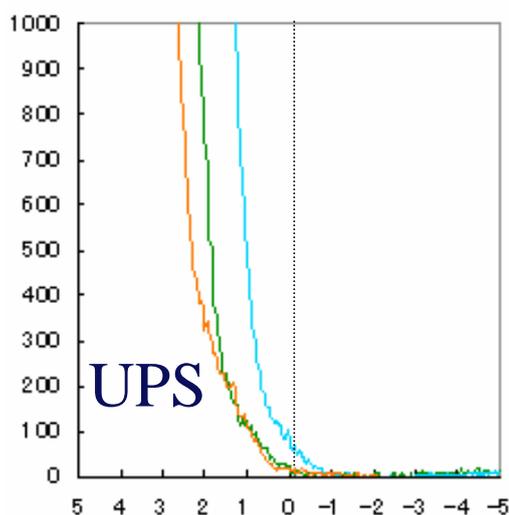


図4 50時間照射後のピーナッツ型ナノカーボンの大気解放前後のスペクトル

図4からわかるように、大気解放後のピーナッツ型ナノカーボンは、大気解放前に比べて、フェルミ端付近で状態密度が減少しているが、グラファイト程度の状態密度があることから、大気下室温で電流-電圧特性がオーミックを示すことは容易に理解できる。大気解放により、状態密度が減少したのは、X線光電子分光による価電子構造測定した結果、大気解放後に CO ピークが観測されていることから、酸素分子(または水分子)の解離吸着により、 $\pi$ 電子共役系が減少したことによると考えられる。

図3(または図4)において、通常のパルク金属の場合、フェルミ端で不連続な変化(フェルミ分布)を示すが、ピーナツ型ナノカーボンではフェルミ端で不連続な変化を示さず、なだらかにフェルミ端を横切っている。このような傾向を示す物質として、パイエルズ転移を示す擬1次元物質(金属相のとき)がある。このことは、ピーナツ型ナノカーボンポリマーが擬1次元構造を形成していることを示唆するものであり、興味深い。

### (3) ピーナツ型ナノカーボンの電子状態計算

光電子分光の結果から、ピーナツ型ナノカーボンが擬1次元構造をしている可能性があることがわかってきた。実験的に検証することと平行して、1次元ピーナツ型構造が理論的に金属であるかどうかを検討した。

#### 3-1) 1次元ピーナツ型フラーレンポリマー

手始めに、計算時間が少なく済む対称性の高いピーナツ型構造を選んで、図5に示すような、2量体、3量体、1次元系、について、第一原理計算により構造最適化した後、それぞれについてエネルギーギャップを計算した。

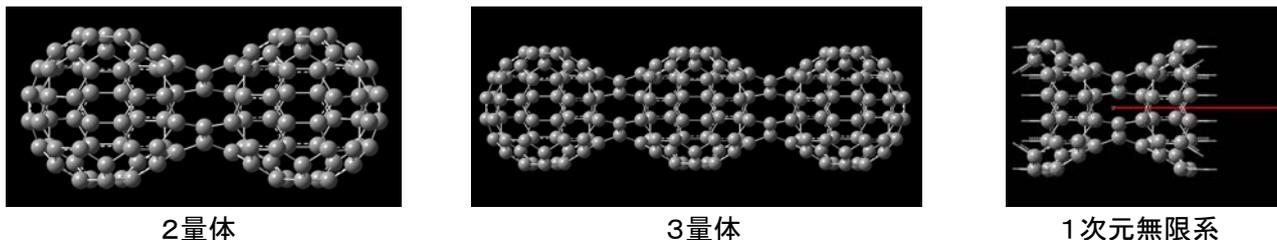


図5 1次元ピーナツ型フラーレンポリマーの構造図

その結果、 $C_{60}$ 単体のエネルギーギャップ(1.67 eV)に比べて、2量体では0.33 eV、3量体で0.11 eVと減少し、1次元系では0.02 eVと非常に小さくなることがわかった。

#### 3-2) 擬1次元ピーナツ型フラーレンポリマー

擬1次元パルク構造について、図6に示す2種類のピーナツ型フラーレンポリマーについて第一原理計算によりバンド構造を計算した。その結果、7員環を含むピーナツ型構造では、バンド図に示すように半導体となるが、8員環を含むピーナツ型構造では、金属になることがわかった。このように、僅かなナノ構造の違いがマクロな物性に大きく影響していることは大変興味深い。

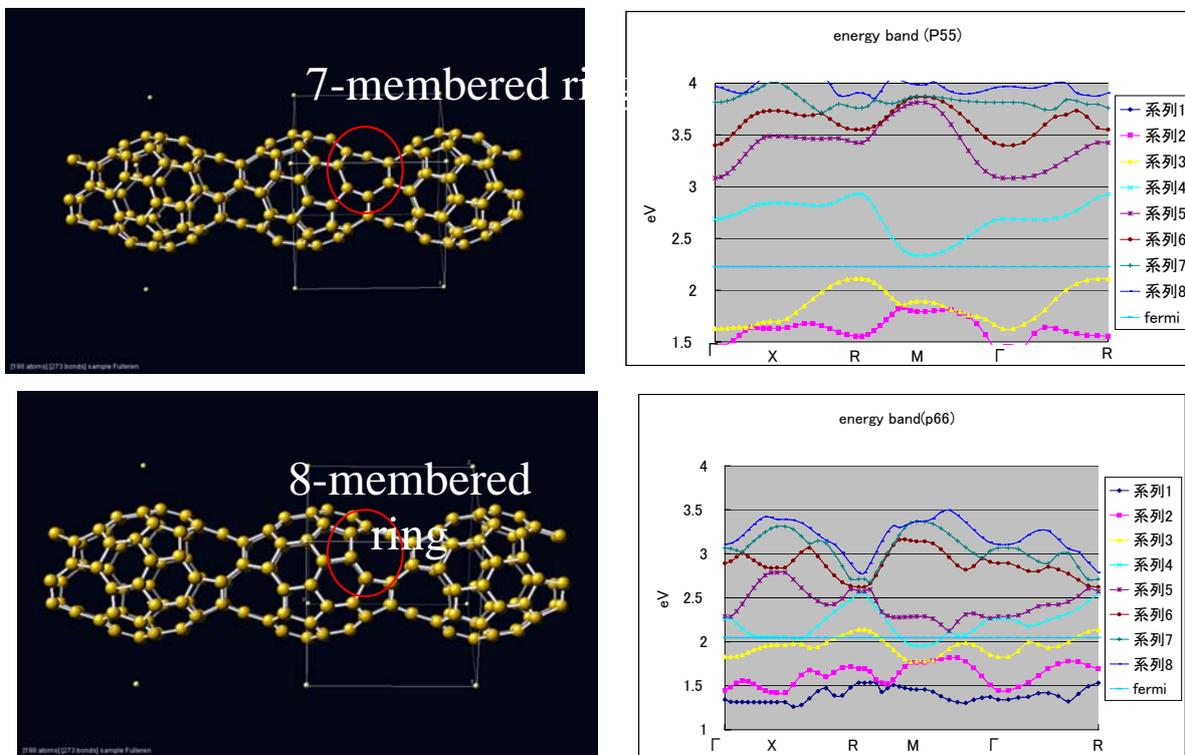


図6 擬1次元ピーナツ型ポリマーの構造とバンド構造。上段が7員環を含むピーナツ型ポリマー、下段が8員環を含むピーナツ型ポリマーの構造とバンド構造をそれぞれ示す。

#### (4) シリコン固体中の白金欠陥のナノ分光

極めて高い空間分解能で非接触測定が可能な走査プローブ顕微鏡技術と波長をチューニングすることで物質中の電子状態をエネルギー選択的に励起できるレーザー分光技術を融合させ局所的(空間分解能: 数 nm)かつ高精度(エネルギー分解能: 数 meV)に分光解析できる計測手法(Photoassisted STM)が知られている。ピーナツ型ナノカーボンのナノ構造とそこに局在する電子状態を調べ、ナノポロジとマクロ物性との相関関係を明らかにする目的で、上記計測手法をナノ構造作製超高真空装置と組み合わせたナノ分光顕微鏡装置(写真1)を製作した。製作したナノ分光顕微鏡装置を用いて、シリコン基板中にドーブした Pt 原子欠陥のナノ分光を行った。p 型シリコン基板 Si(100)に Pt をドーブした後アニールすると、マクロな光吸収スペクトルに置換した Pt 原子に由来するピークの他に図7のような3本の吸収ピークが新たに現れることが知られているが、これまでこれら3本のピークの起源は解明されていない。

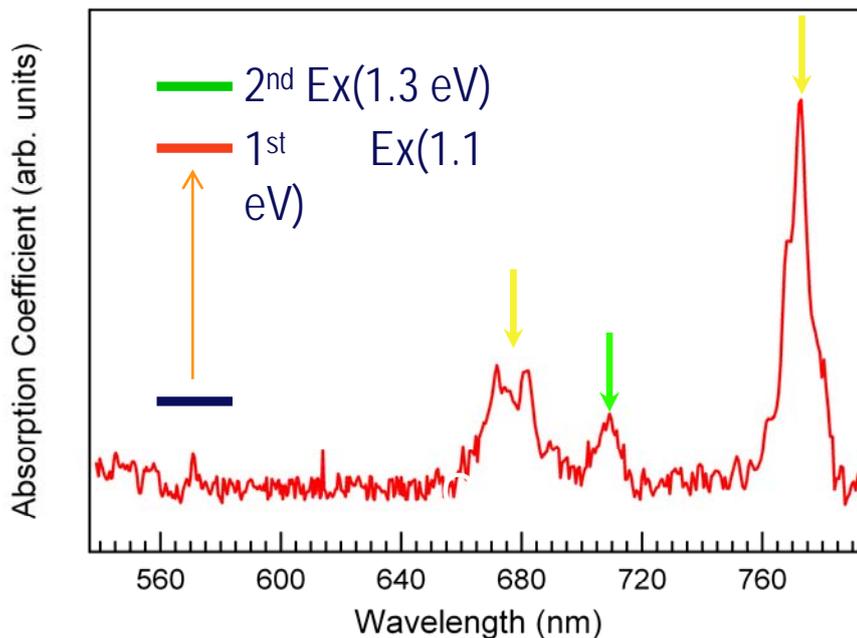
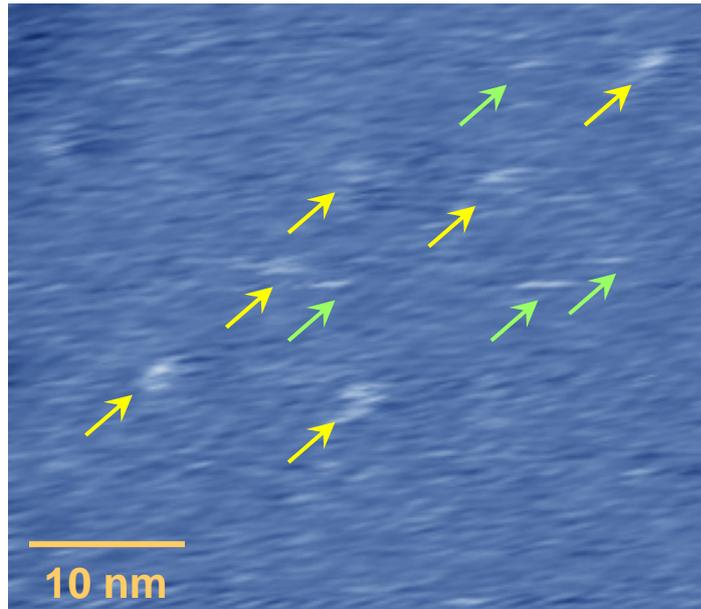


図7 Ptドーブ p-Si(100)のアニール後に観察した STM 像(上図)と同定した光吸収スペクトル(下図)。2種類の Pt クラスター欠陥(黄色と緑の矢印)とそれらに対応する光吸収ピーク。黄色で示した欠陥には2つの励起状態がある

ことがわかった。

そこで、本研究で製作したナノ分光顕微鏡を用いて、上記の3本のピークの同定を行った結果、図7に示すように、2種類のPtクラスターの欠陥に由来することがわかった。また、1つのPtクラスター欠陥に2つの励起準位があることもわかった。

#### 5 自己評価:

新しい多面体ナノ炭素質として、負の曲率の曲面をもつシュバルツ構造の一種であるピーナッツ型ナノカーボンが金属的な導電性を有し、光電子分光の結果から、フェルミ端を横切る金属であることを明らかにし、その起源として、ピーナッツ型結合により $\pi$ 電子共役系が形成されていることを理論的に示した。また、7員環と8員環の僅かなナノ構造の差がマクロな物性に大きく影響することも理論的に明らかにした。以上の結果は、トポロジーと物性科学の新しい接点として大変興味深く、当初の目標の半分は達成した。

このナノ構造とそこに局在する電子状態とマクロな物性との相関関係を明らかにする目的で、ナノメートルの空間分解能と数 meV のエネルギー分解能をもつナノ分光顕微鏡装置の製作を行ってきたが、真空関係のトラブル等で予想外に時間がかかってしまい、研究期間内によく世界最高水準レベルの性能を有するナノ分光顕微鏡装置を製作し、この装置を用いて、ピーナッツ型ナノカーボンのナノスコピックレベルでの、ナノトポロジーと局在量子物性との相関関係の解明という当初の目標には至っていない。

#### 6 研究総括の見解:

本研究者は $C_{60}$ フラレンに電子照射すると導電性のあるピーナッツ型ナノカーボン分子が生成することを発見したが、本研究では理論、実験の両面からその物性を明らかにしている。

主な研究成果として次の4点が挙げられる。第1に電子線照射条件によってフラレン分子が融合反応し、ピーナッツ型構造を持つ新しい分子が生成されていることを明らかにしたこと(同定は主として赤外振動スペクトルの理論予測との比較による);第2に電子線照射装置に組み込まれた紫外線光電子分光装置によって価電子帯の光電子スペクトルを観測し、フェルミ準位を横切って状態密度が連続的に伸びており、グラファイトの半金属性とは違って金属状態であることを明らかにしたこと;第3に擬1次元構造をもつピーナッツ型フラレンポリマーのバンド構造計算を行い、7員環を含む場合半導体に、8員環を含む場合金属になることを示したこと;第4に電子状態とナノトポロジーの関連を明らかにするため、ナノ分光顕微鏡装置を開発したこと、である。

これらの成果を13篇の原著論文、1篇の解説論文、11件の招待講演として発表している。また、2005年に手島記念研究賞を受賞している。全体として予想の程度の成果が出ていると判断する。

#### 7 主な論文等:

論文 13報

- 1) J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara: "Structural and electrical properties of an electron-beam irradiated  $C_{60}$  film", Appl. Phys. Lett. **82**, 595-597 (2003).
- 2) **J. Onoe**, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara: "The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated  $C_{60}$  films", J. Phys. Chem. Solids **65**, 343-348 (2004).
- 3) J. Onoe, A. Nakao, and A. Hida: "Valence photoelectron spectra of an electron-beam irradiated  $C_{60}$  film", Appl. Phys. Lett. **85**, 2741-2743 (2004).
- 4) S. Ueda, Y. Noguchi, T. Ishii, **J. Onoe**, and K. Ohno: "Calculation of energy bands for peanuts-shaped fused fullerene polymers", J. Metastable & Nanocrystalline Materials **24-25**, 249-252 (2005).
- 5) T.A. Beu, J. Onoe, and A. Hida: "First-principle calculations of the electronic structure of one-dimensional  $C_{60}$  polymers", Phys. Rev. B **72**, 155416 (2005).

そのほか8編

特許 0件

解説・本など

中山知信、尾上 順: "フラレン"、"ナノテクノロジー大事典" (工業調査会)、2章21節、143-150 (2003)

受賞

2006年2月 平成17年度 手島記念研究賞

招待講演 11 件(国際会議2件)

(1) 尾上 順:”トポジカルナノカーボンの創成と電子物性”、分子研研究会、岡崎、2月(2003)

(2) 尾上 順:”ナノ構造をユニットに用いる材料科学”、第70回電気化学会、東京、4月1-3日(2003)

(3) J. Onoe: ”Structural and electronic properties of new nano-carbon materials synthesized using C60 fullerene” , Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems, Cluj-Napoca, Romania, 19-22 September (2004)

(4) 尾上 順:”電子ビームを用いたフラーレン薄膜の物性制御”、理研シンポジウム、和光、7月(2004)

(5) 尾上 順:”未来材料としてのナノカーボン”、REC R&D フォーラム、和光、11月(2004)

(6) J. Onoe:”Electronic structure and electrical properties of a peanut-shaped C60 polymer” , 3rd Quantum Transport Nano-Hana International Workshop on Applications for Ubiquitous Electronics using Nano-materials and Nano-Dvices, Chiba, March 1 (2006).

そのほか5件

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

副格子交換ヘテロ構造半導体の高度制御

### 2 研究者氏名:

近藤高志

### 3 研究のねらい:

本研究の目的は、副格子交換ヘテロ構造半導体を用いた疑似位相整合型非線形光学デバイスの実用化を見据えて、その基礎となる副格子交換エピタキシー技術の高度化を図ることにある。副格子交換エピタキシー法は、本研究者のオリジナルの技術で、閃亜鉛鉱型 III-V 族化合物半導体のエピタキシャル成長の際に IV 族中間層を挿入することにより、その上下で副格子の配列を交換すること、すなわち空間反転を実現することが可能となる。これまでの研究で、GaAs(100)基板上での GaAs/Ge/GaAs の組み合わせで、実際に副格子交換が可能であることを実証してきた。本研究では、これをさらに推し進めて、実用デバイスの作製の基盤としての副格子交換エピタキシー技術をより洗練させることと、より汎用の技術としてその一般性を高めることを第一の狙いとした。具体的には、高効率導波路デバイス作製に必要な再成長過程の最適化、GaAs 基板以外への拡張に取り組んだ。また、この手法と微細加工・最成長法とを組み合わせることで作製した導波路デバイスにおける波長変換特性の基礎評価、この種のデバイスが不可避免的に抱え込むことになる逆位相境界の特性評価、窒化物半導体の非線形光学特性評価、ランダム位相整合の適用の可否についても検討を加え、半導体疑似位相整合デバイスというまったく新しい分野の開拓の基礎を築くことを狙って研究を進めた。

### 4 研究成果:

#### 1) GaAs 基板上副格子交換 AlGaAs 周期反転再成長の最適化

副格子交換エピタキシー法を用いた半導体疑似位相整合波長変換デバイスを実用化するためには、以下の条件を満たす再成長条件を確立する必要がある。ひとつは、波長変換効率に直接影響するデューティ比をコントロールするために反転・非反転境界(人工逆位相境界)が(100)基板に対して垂直に伝播するように制御すること、もうひとつは、伝搬損失を低減するために再成長表面・界面の平坦性を確保することである。GaAs(100)基板上の GaAs/Ge/GaAs 副格子交換エピタキシーと周期エッチング、MBE 再成長と化学機械研磨(CMP)による平坦化によって作製した周期反転 GaAs テンプレート上での GaAs の MBE 再成長について、最適化をおこない、上記の 2 点を満足する再成長条件を見出すことに成功した。

前者の逆位相境界の伝播方向は、MBE 成長時の V-III 比のみでほぼ完全に制御できる。GaAs 成長時の Ga と As のフラックス比を 44 前後に設定することにより、逆位相境界が垂直に伝播するようになる(V-III 比がこれよりも高くても低くても、逆位相境界は反転層が拡大する方向に傾く)。図 1 に最適条件(V/III = 44)で再成長した周期反転 GaAs と、非最適条件下(V/III = 33)で再成長したものの断面 SEM 像を示す。最適条件で成長した場合には、境界の結晶性も向上し、ステンエッチングを受けにくくなっていることもわかる(図中、上部の白い線が逆位相境界である)。

後者の再成長表面・界面の平坦性に関しては、もっぱら成長温度が支配的要因となっている。これは、再成長

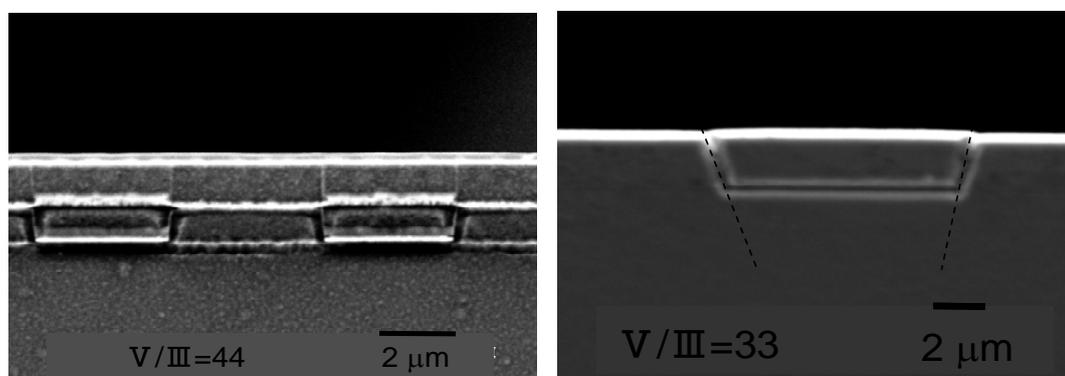


図 1 最適条件下(V/III = 44)で再成長した周期反転 GaAs(左)と非最適条件下で再成長した周期反転 GaAs(右)の断面 SEM 像。逆位相境界を可視化するためにステンエッチングを施した。

表面の段差発生が、基本的には GaAs(100)表面上での Ga 原子の異方性拡散がその原因となっており、拡散長の温度依存性を通じてこれを制御できるからである。GaAs(100)基板上での Ga 原子の拡散には異方性があり、 $[0\bar{1}1]$  方向へ優先的に拡散することが知られている。周期反転 GaAs(100)テンプレート表面では、この優先拡散方向が互いに  $90^\circ$  回転したドメインが交互に並んでおり、反転ドメイン上に到達した Ga 原子は  $[0\bar{1}1]$  方向へと拡散して非反転ドメインへと流れ込み、逆位相境界を越えたところで拡散方向が  $90^\circ$  変化して境界と平行に拡散することになる。その結果、Ga 原子は境界付近に堆積して結晶化する。そのために、周期反転テンプレート上の GaAs 再成長において、特徴的な成長レートの空間分布が発生することになる。図 2(a)に  $600^\circ\text{C}$  で再成長した GaAs の表面 AFM 像を示す。逆位相境界の非反転ドメイン側に極端に膜厚の大きな部分が生じ、特徴的な膜厚の周期構造が形成されている。

これについて、定量的な評価をおこなうために、単純な定常状態の拡散方程式から出発して、シミュレーションをおこない、実験結果を再現することに成功した。図 3 に示したように、60 再成長した GaAs の膜厚分布は上式でほぼ完全に再現される。さらに、その温度依存性についても検討を加え、成長温度を下げることによって拡散長の異方性が小さくなり、その結果、再成長表面の段差を軽減できることを、理論、実験の両面から示すことができた。

以上の検討から、低温成長をおこなうことで、導波路デバイス化したときの伝播ロスの原因となる界面の段差を軽減できる可能性があることがあきらかとなった。十分な平坦化が可能であることを示すために、 $300^\circ\text{C}$  で GaAs 再成長の実験をおこなった結果を図 2(b)に示す。成長レート分布は小さくなり、残存段差の RMS 値は  $4.5\text{ nm}$  まで小さくなることが確認できた。

実用的な導波路デバイスの作製にこぎつけるためには AlGaAs 混晶の MBE 再成長についても同様の検討をおこなう必要がある。Al 組成 70 % の AlGaAs を周期反転 GaAs(100)テンプレート上に  $1.2\ \mu\text{m}/\text{h}$  のレートで 75 min. 間の再成長実験をおこなった。AlGaAs の場合にも GaAs の場合と同様、低温成長によって表面の平坦性が格段に改善できた。GaAs(100)表面上の Al の拡散長は Ga のものよりはるかに小さいといわれているので表面拡散の異方性は組成不均一を引き起こしているものと考えられる(成長した AlGaAs 試料の組成分布については現在分析中である)が、これも低温成長によって回避できているものと思われる。

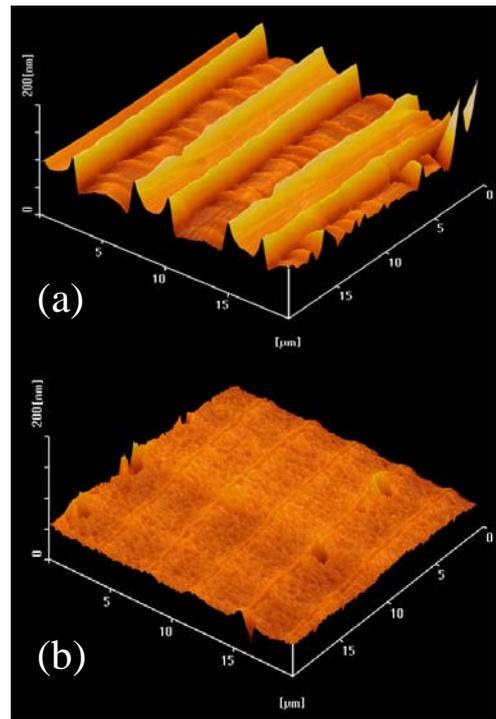


図 2 周期反転 GaAs(100)テンプレート上に MBE 再成長した GaAs の表面 AFM 像。(a)は再成長温度  $600^\circ\text{C}$ 、(b)は再成長温度  $300^\circ\text{C}$ 。

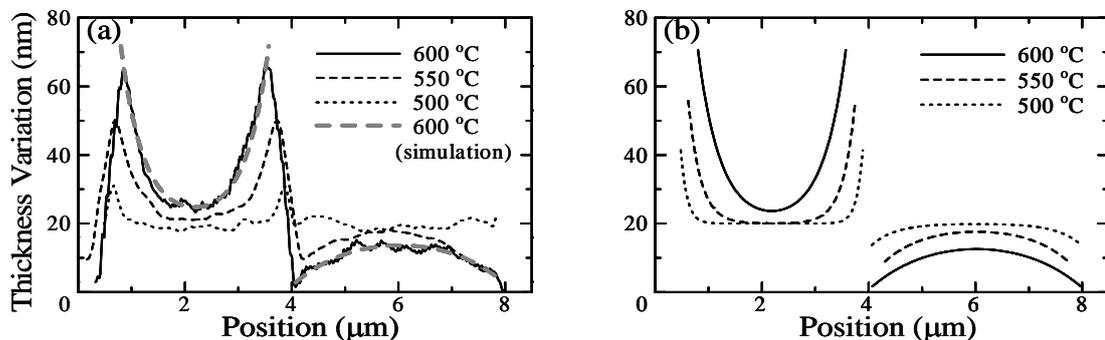


図 3 周期反転 GaAs(100)テンプレート上に再成長した GaAs の膜厚分布の温度依存性。(a)は実験結果 (AFM 像の 1 次元トレース)、(b)はシミュレーションの結果である。(a)には  $600^\circ\text{C}$  でのシミュレーションの結果をグレーの破線で示した。

2) 周期反転 GaAs 中の人工逆位相境界の微視的評価

副格子交換を伴う周期反転半導体をデバイスに用いる場合、反転ドメインと非反転ドメインの境界、すなわち逆位相境界の特性はデバイスの特性に大きな影響を与える可能性がある。これまで、Orientation Imaging Microscopy (OIM), 透過型電子顕微鏡(TEM), 走査型トンネル顕微鏡(STM), カソードルミネッセンス(CL)測定を通じて、GaAs(100)基板上に作製した周期反転 GaAs 中の(011)逆位相境界の微視的評価をおこなってきた。周期反転 GaAs 中の反転・非反転境界はたしかに原子レベルで結合しており、いわゆる逆位相境界となっていることがあきらかとなった。Ga と As の原子量が近いために、電子顕微鏡的手法で境界付近の原子配列を特定するには至っていない。STM を用いてこの逆位相境界の原子配列を特定すべく、現在実験を継続中である。少なくとも、バイアス電圧を変えることで、Ga 原子と As 原子を識別できることは確認済みである。また、走査型トンネル分光法(STS)を用いて、逆位相境界の電子構造の評価もおこなう予定である。

CL 測定によって逆位相境界の光学特性の評価をおこなった。反転ドメイン、非反転ドメインの CL はいずれもバルク GaAs のものと同じだが、逆位相境界の CL はこれらよりも高エネルギー側にシフトしている。これは、GaN の反転ドメイン境界(IDB)で観察される発光と異なり、ギャップ内に欠陥準位ができていたのではなく、バンド構造自体が変化していることを示すものである。逆位相境界の電子構造に関する理論的検討はほとんどおこなわれておらず、今後は、上記の STM 観察結果とあわせて、逆位相境界の電子構造についてさらに検討を加えていく必要があると考えている。

3) 周期反転 GaAs 導波路における疑似位相整合光パラメトリック効果

赤外域で動作する超小型光パラメトリックデバイスを念頭に置いて QPM 周期 7.6  $\mu\text{m}$  の GaAs/AlGaAs リッジ型導波路を作製し、長さ 2 mm のデバイスでパラメトリック蛍光(parametric fluorescence: PF) 測定をおこなった。このデバイスの作製の際には、化学エッチングによってテンプレートを平坦化した。ポンプ光源として波長 1064 nm の cw Nd:YAG レーザを用い、短波長側のシグナル光を InGaAs PD でロックイン検出した。ポンプ光を TM 偏光でデバイスに入射したところ、結晶の対称性を反映して TE 偏光のシグナルが得られた。室温で得られたパラメトリック蛍光のスペクトルを図 4(a)に示す。ピーク波長、半値全幅はそれぞれ 1653 nm, 19 nm であった。これらの値は文献の屈折率データを用いた計算値 1655 nm, 18 nm とそれぞれよく一致した。QPM シグナルの半値幅から見積もった実効的相互作用長は 0.9 mm であった。

これはおそらく、残存段差による伝播ロスが強く影響しているものと考えられる。シグナルピークの短波長側のすそは、放射モードのアイドラ光に対応するシグナル光成分である。デバイスの温度を変えて測定したところ、図 4(b)のような温度チューニングカーブが得られ、その温度係数は波長 1.6  $\mu\text{m}$  付近で  $-1.3 \text{ nm/K}$ , 3  $\mu\text{m}$  付近で  $4.4 \text{ nm/K}$  であった。

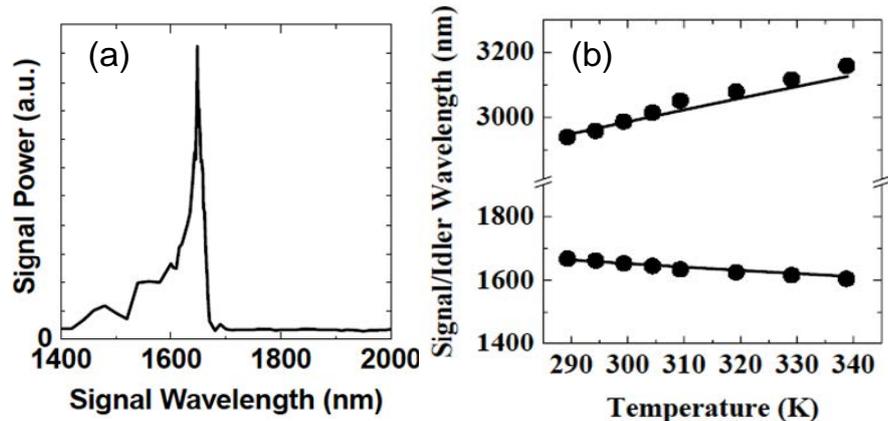


図 4 周期反転 GaAs 導波路におけるパラメトリック蛍光スペクトル(室温)(a)と蛍光ピーク波長の温度依存性(b)

室温で、パラメトリックシグナル

光パワーのポンプ高強度依存性を測定した結果、シグナル強度は予想通りポンプ強度に比例して増加し、その傾きは上記の実効的相互作用長を考慮すると妥当なものであった。したがって、作製プロセスを改善して低損失化が実現できれば、高効率デバイスが実際に実現できるものと考えられる。デバイス長 10 mm, 反射率 99 % のミラーを設けた周期反転 GaAs SRO 導波路での発振閾値は十分に低く、CW 発振の半導体レーザや半導体レーザ励起固体レーザで容易に実現できるパワーレベルで発振可能であることが理論計算からわかっている。

4) InP基板上副格子交換の実現

副格子交換エピタキシー技術の、基盤の結晶成長法としての一般性を高めることを目的として、InP基板上での副格子交換の実現を図った。InPはGaAs/Geよりも約 4 %格子定数が大きく、格子整合するIV族中間層としてはGe<sub>0.74</sub>Sn<sub>0.26</sub>を用いる必要がある。しかしながら、GeSn混晶は立方晶相が最安定ではなく、そのMBE成長はきわめて困難であることがわかった。そこで、格子整合は取れないものの、良質な結晶成長の可能なGe中間層を

用いてInP基板上での副格子交換の可否について検討をおこなった。

検討の対象としたのは、InP(100)基板上の $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{Ge}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ の系である。 $[0\bar{1}1]$ 方向に $4^\circ$ 傾けたInP(100)基板上で、Ge中間層を臨界膜厚を超えて成長して緩和させることによってInGaAsエピタキシャル層の副格子交換が実現できることがあきらかとなった。Ge中間層の膜厚が臨界膜厚以下の場合や、基板のオフ方向が異なる場合には副格子交換が起こらないことから、InP基板上副格子交換においても、GaAs基板上副格子交換と同様、逆位相境界の自己消滅が副格子交換の実現に主要な役割を果たしていることがわかる。また、ほぼ同一の条件で、緩和したGe中間層上に副格子交換したGaAsエピタキシャル層を成長できることもあきらかにした。

#### 5) GaNの非線形光学特性の精密評価

窒化物半導体を用いた紫外域波長変換デバイスへの展開をにらんで、GaNの非線形光学特性の精密評価をおこなった。六方晶系GaNのエピタキシャル薄膜の2次非線形光学定数に関する測定結果は多くの報告があるが、その値は互いに大きく異なるばかりでなく、その他の半導体の正確な非線形光学定数の値(これについてはわれわれのグループが多くの材料について精密な再評価をおこなってきた)と比較して大きすぎると感じられる。窒化物半導体は、今後非線形光学材料としても重要な役割を果たす可能性があり、また、副格子交換技術を用いた周期的空間反転構造の作製の可能性もわれわれを含めたいくつかのグループが検討を進めており、窒化物半導体の2次非線形光学特性を正確に評価しておくことはきわめて重要である。

サファイアc面基板上にMBEで成長したGaNのエピタキシャル薄膜について、透過型の回転メーカーフリンジ法によってその2次非線形光学定数の測定をおこなった。試料内での多重干渉効果をすべて取り込んだ解析をおこなうことにより、これらの測定結果から以下の値が得られた(参照物質として用いた $\alpha\text{-SiO}_2(d_{11}(1.064\mu\text{m})=0.3\text{ pm/V})$ との相対測定の結果)。

$$d_{31}(1.064\mu\text{m})=+2.5\text{ pm/V}, \quad d_{33}(1.064\mu\text{m})=-5.0\text{ pm/V}$$

これらの値は、従来値の半分程度、あるいは半分以下の大きさである。この差の最大の原因は、従来の測定・解析で無視されてきた多重干渉効果にあると考えられる。現在、MOVPE法で成長したGaNエピタキシャル膜についても同様の測定を進めており、早期にGaNの非線形光学特性の再評価の結果をまとめたいと考えている。

#### 6) ランダム疑似位相整合に関する検討

ランダム疑似位相整合がどの程度実用性があるのかについて検討した。ランダム疑似位相整合における変換効率通常は疑似位相整合と比較すると $l_c/L$ 程度小さいが、チェレンコフ放射型位相整合の場合と同程度の大きさであり、それなりに実用的な範囲である。ランダム疑似位相整合の利点は、厳密な位相整合を必要としないために、波長や温度の精密制御が一切必要ないことにある。これらを考慮すると、ハイパワー用途で十分な実用性がありそうにも思われる。しかしながら、以下の点に注意が必要である。ランダム疑似位相整合では、十分に大きなビーム系を確保することによって波長・温度依存性を排除し、かつ相互作用長に対する線形な依存性が得られており、ビーム断面内の強度分布を平均化することによってこれは達成される。逆に言えば、ランダム疑似位相整合の出力光は顕著な不均一強度分布(と当然ながら位相分布)を伴うことになる。cm オーダーの材料ではこれを回避することはできない。外部光学系により強度分布を補正するか、強度分布があってもかまわない用途を開拓する必要があるということになる。

#### 5 自己評価:

副格子交換エピタキシーとそれを用いた導波路デバイス作製プロセスにおいては、逆位相境界を意図的に温存したまま高品質な結晶成長をおこなう必要があるが、これは従来のエピタキシャル結晶成長技術にはないまったく新しい問題をわれわれに提示することになった。そのため、AlGaAs系副格子交換エピタキシー技術の高度化に関しては、当初予想しなかった問題があることがあきらかとなり、研究期間のほぼすべてをその解決に費やすこととなった。本質的な課題は解決することができたが、それを活かして高品質デバイスの作製までたどり着けなかったのは残念である。GaAs導波路におけるパラメトリック蛍光の観測は、半導体系疑似位相整合パラメトリックデバイスとして世界初の成功例となった。導波路の高品質化が今後必要であることはあきらかであるが、半導体疑似位相整合デバイスの可能性を示した実験として高い意義があったと考えている。窒化物系などのワイドギャップ半導体への展開は当初の研究計画に入っていなかったが、他のさきがけ研究者らとの共同研究をきっかけとして、新たな研究項目として積極的に取り組んだ。具体的な研究成果として外部に発表できるにはいたっていないが、今後の展開の基礎を築くことができたと考えている。

全体として、華々しい成果をあげることはできなかったが、半導体疑似位相整合非線形光学デバイスという新

しい技術の基盤としての副格子交換ヘテロ構造半導体に関して地道に基礎研究をおこない、今後の発展の基礎を築くことができ、有意義であったと自負している。

## 6 研究総括の見解:

コヒーレント光のエネルギー応用、情報応用が進む中で、非線形光学材料による波長変換素子の利用が広まっている。化合物半導体材料は実用化されているニオブ酸リチウムと比較すると、2次非線形光学定数が大きく、将来性があるが、変換効率を高めるために必要とされる擬似位相整合(QPM)構造の導入が困難であった。本研究がこれを解決する方法として提案した副格子交換法による周期構造の作成と制御性の向上が研究の課題である。

主要な研究成果は次の3点である。第1にInP基板上にGeバッファ層を介してInGaAs層を分子ビームエピタキシャル法で成長させる際基板結晶方位を適切に傾け、QPMに必要な副格子交換結晶成長を可能にしたこと;第2に平坦化処理後に行う再成長で発生する成長速度差の原因が異方性拡散によることを理論的、実験的に明らかにしたこと;第3にQPM構造を持つGaAs/AlGaAs系光導波路におけるパラメトリック蛍光で予想値の変換効率(単位長あたり)を実現したこと、などである。結晶成長の面内不均一性が解消されれば在来の非線形光学材料を凌駕すると予想される。

研究成果は4篇の英文原著論文、2篇の解説論文等として公表されている。また2003年度に高岡市民文化賞(学術研究)を受賞している。全体として予想された程度の達成度と評価する。

## 7 主な論文等:

### (1)論文(原著論文)発表

- 1) H. Tachibana, T. Matsushita, K. Ara, and T. Kondo: "Quasi-Phase-Matched Parametric Fluorescence in Periodically Inverted GaAs Waveguides," Tech. Dig. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2003), CMA6 (2003).
- 2) T. Yamamura, T. Matsushita, T. Koitabashi and T. Kondo: "Influence of Anisotropic Diffusion of Ga Atoms on GaAs Growth on Alternately Inverted (100) Substrates," Jpn. J. Appl. Phys., **44**, L1397-1399 (2005).

他2編

### (2)特許出願

研究期間累積件数: 1件

発明者: 近藤高志

発明の名称: 擬似位相整合型波長変換素子及びその製造方法

出願人: 国立大学法人 東京大学

出願番号(出願日): 特願 2003-351050(平成15年10月9日)

公開番号(公開日): 特開 2005-115150(平成17年4月28日)

### (3)その他の成果

受賞

- 1) 第14回高岡市民文化賞(学術研究)「材料科学・非線形光学材料の特性評価と非線形光学デバイスへの応用に関する研究」(2003年4月).

著作

- 1) 近藤高志: 「分極反転デバイスの基礎と応用」(分担執筆, 宮澤信太郎・栗村直監修)(オプトロニクス社, 2005) "半導体材料" pp. 214-226.
- 2) 近藤高志: 「レーザーハンドブック」(分担執筆, レーザー学会編)(オーム社, 2005) "7.2 非線形光学材料" pp. 103-109, "8.2 バルク結晶による波長変換" pp. 112-118, "8.3 導波路を用いた波長変換" pp. 118-120, "9.1 1次の電気光学効果" pp. 126-132.

学会発表

- ・ 国内学会 計12件
- ・ 国際学会 計4件

- 1) H. Tachibana, T. Matsushita, K. Ara, and T. Kondo: "Quasi-Phase-Matched Parametric Fluorescence in Periodically Inverted GaAs Waveguides," Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO2003),

June 1--6, 2003, Baltimore, USA (CMA6).

- 2) T. Matsushita, H. Tachibana, S. Koh, and T. Kondo: "Fabrication of Periodically-Inverted GaAs Waveguides for Quasi-Phase-Matching Nonlinear Optical Devices," CLEO/Pacificm Rim 2003, December 15--19, 2003, Taipei, Taiwan (TU4F-(5)-6).
- 3) T. Kondo: "Sublattice Reversal Epitaxy of Compound Semiconductors and its Application to Quasi Phase-Matching Wavelength Conversion Devices," The 7th China-Japan Symposium on Thin Films, September 20-22, 2004, Chengdu, China (78-91).
- 4) H. Yamamura, T. Matsushita, T. Koitabashi and T. Kondo: "Influence of Anisotropic Diffusion of Ga Atoms on GaAs growth on Periodically Inverted (100) Substrates," The 1st UT-SNU-TU Workshop on Nanomaterials, November 10-11, 2005, Tokyo, Japan (13-15).

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

界面ナノ構造制御によるワイドギャップ半導体の機能融合とパワーデバイスへの展開

### 2 研究者氏名:

須田 淳

### 3 研究のねらい:

大きな絶縁破壊電界、良好な電子移動度、高い飽和電子ドリフト速度という物性を持つ、広禁制帯幅(ワイドバンドギャップ)半導体であるシリコンカーバイド(SiC)やガリウムナイトライド(GaN)には、次世代デバイス用材料として大きな期待が寄せられている。これまで、両者のワイドギャップ半導体は、SiCを放熱性に優れた「基板」としてGaNデバイスに用いるということはあるものの、基本的には別々に研究が進められてきたが、もし、これら2つのワイドギャップ半導体材料を機能的に融合することができれば、単独材料では実現不可能な超高性能デバイスや、両者の物性を生かした多機能なデバイスの実現することができる。

例えば、SiCは $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ のような混晶を作ることができないので、バンドギャップエンジニアリングを利用したデバイスを実現することができない。一方、III-Nの $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ はGaNの3.4eVからAlNの6.2 eVまで全組成域が成長可能で、自由にバンドギャップを設定することができる。III-NをSiCと融合することができれば、図1(a)に示すIII-Nに障壁層としての機能、SiCに電子走行層としての機能を持たせたAlN/SiC金属-絶縁体-半導体電界効果トランジスタ(MISFET)や、図1(b)に示すIII-Nに電子注入機能、SiCにキャリア収集、耐圧機能を持たせたn-GaN/p-SiC/n-SiCヘテロ接合バイポーラトランジスタ(HBT)など、SiC単独では実現不可能なヘテロ接合デバイスへと展開できる。これらは、それぞれ、高性能な、パワーエレクトロニクス用スイッチングトランジスタ、無線通信用高周波高出カトランジスタとしての応用が期待される。

これらのデバイスにおいては、III-N/SiC界面がデバイス動作の本質を担っており、デバイスに適した電子物性を持つ界面を実現できるかどうか、機能融合成功の可否を握っている。III-NとSiCの間には、結晶構造(ポリタイプ)の違い、化学結合の違いという大きな壁があり、この克服が困難なため、原理的には高性能デバイスが期待されるものの、これまでIII-N/SiCデバイスの成功例はなかった。

本研究では、III-N/SiCワイドギャップ半導体の界面をナノスケールで制御して形成することで、ポリタイプ、化学結合の相違の問題を解決、優れた電子物性を持つ界面を実現し、それにより、それぞれの半導体の特性を活かした機能的融合を行い、単独材料では実現不可能な高性能なパワーデバイスを実現することを目的として研究を進めてきた。

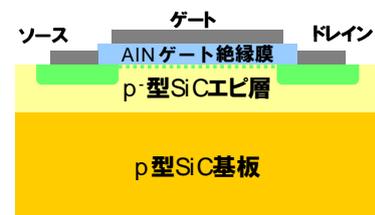
### 4 研究成果:

#### 1. AlN/SiC MISFET

##### 1. 1 SiCのステップ高さ制御によるAlNとSiCの結晶構造(ポリタイプ)の違いの克服

4H-SiCのステップ高さを4分子層(1.0nm)に制御したSiC基板表面上へウルツ鉱構造(2H-)AlNを成長初期からlayer-by-layer成長させることに成功した。このことによりSiCとAlNのポリタイプの違い(4Hと2H)に起因する積層不整合境界という面欠陥を抑制し、MISFETの絶縁層として利用可能な高品質AlN成長層を得ることに成功した。

(a) AlN/SiC MISFET



(b) GaN/SiC HBT

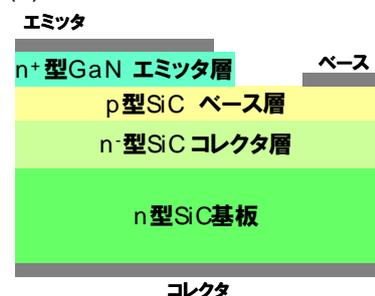


図1 III-N/SiC界面を用いたデバイス

## 1. 2 SiC オフ基板上への高品質 AlN の結晶成長

1. 1の成果を実際の MISFET 作製で用いる SiC オフ基板上の AlN の結晶成長に適用した。オフ角に起因するステップバンチング現象が顕著に表れたが、成長温度を最適化することにより、AlN の結晶性の低下を起こすことなく、デバイス応用上問題のないレベルまで表面ラフネスを低減することに成功した。

## 1. 3 AlN/SiC 界面電子物性と AlN/SiC 界面形成条件の相関

AlN/4H-SiC オフ基板 MISダイオードを作製し、界面電子物性(界面準位密度)を高周波C-V測定により評価した。AlN/SiC界面のSi-N結合の制御を目的とし、成長開始時に窒素の先行照射の効果を調べた。先行照射なしでは界面準位密度は  $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ 、先行照射ありでは  $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  と5倍以上異なることがわかった。既存技術の熱酸化SiO<sub>2</sub>/SiCの界面準位密度と比較しても、今回得られた  $7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  という値は、かなり優れており、デバイス応用が可能なレベルのAlN/SiC界面が実現できたと考えられる。しかし、AlN/SiC界面に  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  台後半の正の固定電荷があり、この電荷の起源については現時点では不明である。

## 1. 4 AlN/SiC MISFET の試作

まだ、未解明な点はあるものの、1. 3で低い界面準位密度を持つAlN/SiC界面が得られたので、これを用いて実際にFETを作製した。デバイスとしては、単純な構造のAl/AlN(数十~数百nm)/SiC MISFETと、ゲート絶縁膜を2層スタックとした、SiO<sub>2</sub>(50nm)/AlN(4nm)/SiC MISFETの2種類を試作した。後者は、AlNはAlN/SiC界面の制御に特化し、ゲート絶縁膜全体の絶縁性は、バンドオフセットがAlNよりも大きく、かつ、高絶縁性のものが容易に実現できるSiO<sub>2</sub>に持たせるという発想である。従来の結晶成長方法では、SiC基板上に極めて高品質の極薄AlNを成長することは不可能であり、後者のデバイスの発想はあり得なかったが、1. 1の成果によりそれが可能になった。AlNはSiO<sub>2</sub>に比べ誘電率が大きいので、バンドオフセットが小さくても、デバイスとしては等価膜厚のSiO<sub>2</sub>とほぼ同等のトンネル電流となるが、スタックとする方が、トンネル電流を低減できることをシミュレーションで確認している。

後者のスタックゲート型デバイスの試作結果を図2に示す。良好なトランジスタ動作を示すものが得られた。これまで、AlN/SiC 界面を用いたFETで、このように線形領域、飽和領域が明瞭に観察されたものはなく、これは界面制御に配慮したヘテロエピタキシャル成長プロセスとスタック構造の採用が功を奏したものと考えている。しかしながら、しきい値電圧が+20V とゲートの絶縁耐圧限界近辺と大きく、測定した範囲では、FET がオンになり始めた程度までしか実現できず、チャネル移動度などの定量評価には至っていない。

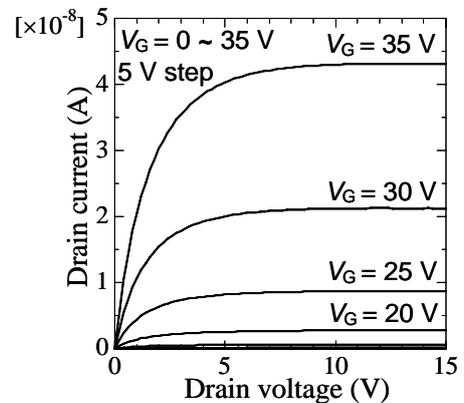
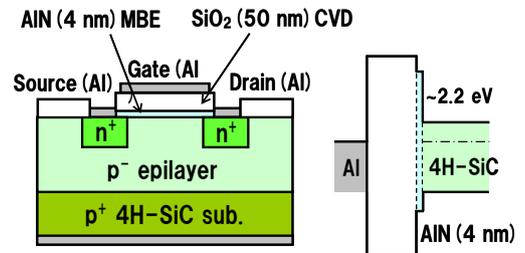


図2: Al/SiO<sub>2</sub>/AlN/4H-SiC MISFETの構造と電気的特性 ゲート長、ゲート幅はそれぞれ 50 μm, 200 μmである。

## 2. GaN/SiC HBT

### 2. 1 GaN/SiC 界面電子物性の評価

AlN/SiC オフ基板における知見を活用し、SiC オフ基板上への GaN の結晶成長をまず最初に確立した。次に、GaN 層の電子注入層(エミッタ)としての機能を確認するために、n-GaN/p-SiC ヘテロダイオードを作製し、電圧印加時の発光(エレクトロルミネッセンス)の観察を行った。順方向印加時には、SiC 層に由来する青色の発光が確認され、n-GaN から p-SiC への電子の注入が起こっていることが確認された。過去の、GaN/SiC ヘテロダイオードの報告では、かなり長波長の発光しか観察されず、キャリアが界面付近の深い準位で再結合してしまっていることが報告されており、電子注入の観察は本研究が初となる。MBE を用いて比較的低温で界面を形成していること、また、SiC の表面制御を行い、良好な条件で GaN/SiC 界面を形成していることが功を奏したとされている。

### 2. 3 GaN/SiC HBT の試作

選択成長、選択エッチング、電極アニール条件など、GaN/SiC HBT 特有のプロセスを一つ一つ整備し、図3に示す構造の HBT を作製した。そのコモンベース特性を図3に示す。明確な電流制御電流源としての特性が観察され、

また、動作時に GaN から SiC への電子の注入、再結合による青色発光も確認されたことから、電子の注入、拡散、収集というトランジスタのデバイス物理での動作が確認されたと言える。しかしながら、現時点では電流利得は極めて低い。これは、GaN/SiC 界面というよりも、反応性プラズマエッチングによる GaN/SiC 選択エッチングプロセス起因のエミッターベース間のリーク電流が原因であることが分かっている。現在、改良した選択エッチングプロセスを確立しつつあり、このプロセスを用いることで、GaN/SiC 界面の特性を反映したトランジスタが作製可能になると考えている。早急にプロセスを確立し、GaN/SiC 界面形成条件とトランジスタ性能の直接的な対応を明らかにしながら、高性能 GaN/SiC HBT の実現へと研究をつなげてゆく予定である。

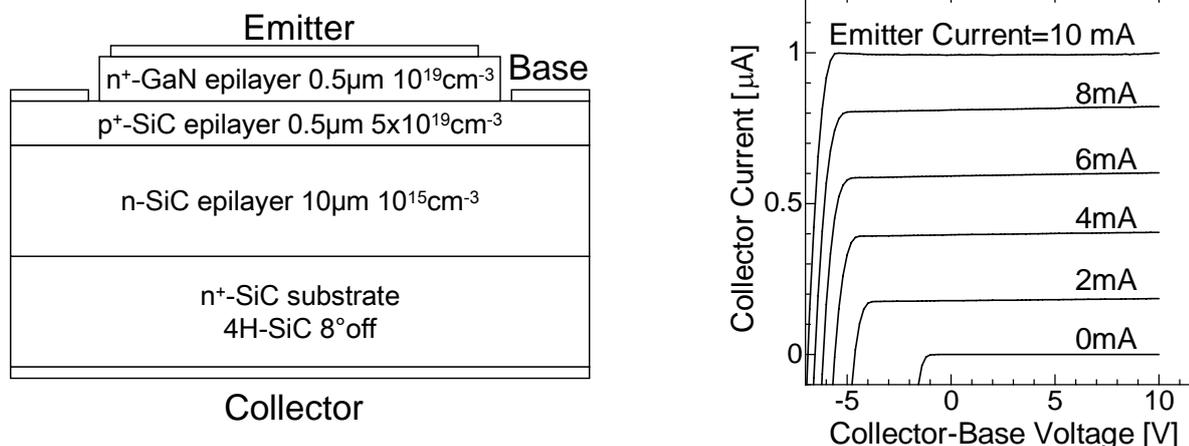


図3: npn GaN/SiC HBT の構造と電気的特性(コモンベース特性)

### 3. 新規新規面方位ポリタイプ整合 AlN/SiC

1, 2ではポリタイプの違いを、ステップ高さ制御と成長開始初期からの layer-by-layer 成長により解決することを試みた。まったく別のアプローチとして、成長するIII-NのポリタイプをSiC基板に整合させることで、ポリタイプ不整合の問題を解消するという方法を試みた。従来の(0001)面では、4H, 6H, 2H の全てに対して再表面の原子配列は等価であり、SiC基板のポリタイプとは無関係に熱力学的に安定な2HポリタイプのIII族窒化物が成長する。ポリタイプ特有の原子配列が表面に直接現れる、無極性面(例えば(11-20)面)SiCを用いて、その上に、高品質なヘテロエピタキシーを行うことで、基板の結晶構造をエピ層へと転写し、同一のポリタイプのIII-Nを成長させることを試みた。

6H-SiC(11-20)と4H-SiC(11-20)基板上へAlNの成長を試みた。成長後のRHEEDパターンから6H-SiC上のAlNは熱力学的に安定な2H構造になってしまったが、4H-SiC上のAlNは、4H構造を持つことが判明した。成長層の断面TEM写真を図4に示す。2H-AlN/6H-SiCでは、ポリタイプの不整合により、AlN/SiC界面には多数の転位が存在し、TEMの界面領域で結晶が乱れていることがわかる。4H-AlN/4H-SiCの場合には、界面は極めて高い結晶性を持っており、ポリタイプを判定するために断面を30度傾けて観察しているにもかかわらず格子像が極めて明瞭に確認できる。X線回折測定から、4H-AlNは極めて優れた(無極性面AlNとしては世界トップレベル)結晶性を持つことが明らかになり、AlN/SiCデバイスへの応用が大いに期待できる。

4H-AlNの報告は過去に報告が無く、我々のグループが世界初である。4H-AlNは1.0nm周期のウルツ鉱/閃亜鉛鉱構造の自然超格子構造であり、その物性がどのように2H-AlNと異なるか興味を持たれる。現在、ラマン散乱や反射分光法などで物性評価を進めている。

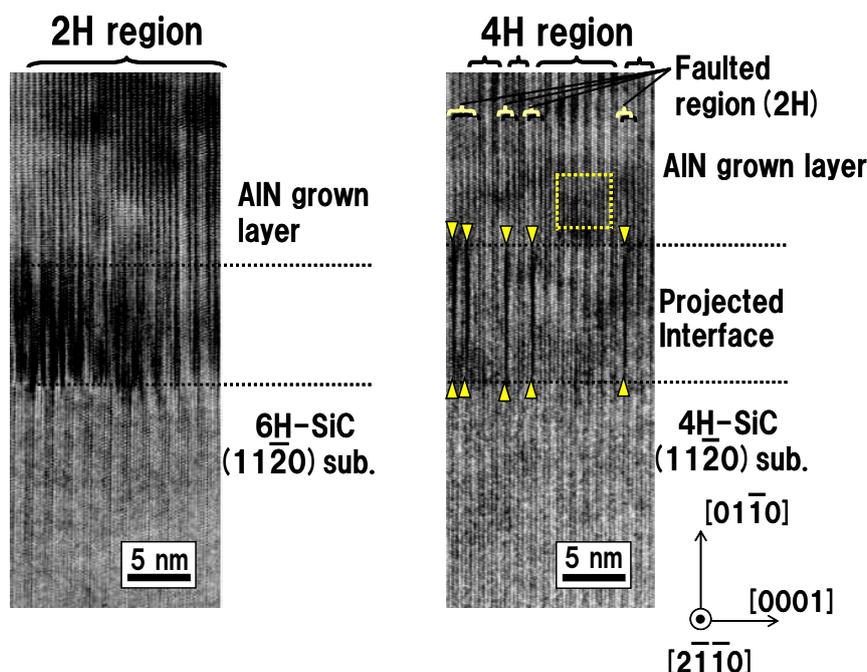


図4: 6H-SiC および 4H-SiC (11-20)基板上に成長した AlN の断面 TEM 像。6H-SiC 上の AlN は 2 層周期の通常のウルツ鉱構造(2H-)AlN であるが、4H-SiC 上の AlN は基板の 4 層周期を受け継いだ 4H-AlN であることが明確に確認できる。

## 5 自己評価:

### 当初目標に対する達成度

- 実際に2種類のデバイスの試作にこぎ着けることができ、本来期待されるデバイス物理に基づく動作を確認できた。AlN/SiC に関しては、本研究独自の超高品質極薄 AlN を界面制御層に用いるというコンセプトのスタックゲート型 FET 構造の動作を確認し、特許申請も行った。また、GaN/SiC HBT に関しては、過去の報告がその後の再現性が報告されていない、電子の注入が EL で確認されていないなどの問題があるのに対して、本研究では、両方の問題を払拭し、確実に電子注入によるトランジスタ動作が起こっていることを確認している。
- 界面構造と電子物性の相関は C-V 測定により非常に明確に確認することができたが、それをデバイス性能との相関へと繋げるには至らなかった。デバイスプロセスの最適化が不十分で、デバイス性能が界面と言うよりもデバイスプロセスが原因で大幅に悪化していることが原因である。物性とデバイスとのギャップ(デバイスプロセス確立の大変さ)に後半大変苦しんだ。物性レベルからデバイスレベルへと持って行くことを甘く見ていたのが敗因である。

この3年間で基本的なところは確実におさえることができた。土台が固まってきたので、今後1~3年の間に大きな進展が得られる明確な見通しが立った。MISFET と HBT 両方での成功は難しいかもしれないが、どちらかについては、SiC MOSFET、SiC BJT の限界を超えるデバイスを実現させ、ワイドギャップ半導体では族を超えたヘテロ接合も界面ナノ構造制御を行えば、使用可能であることを示したい。

### 当初予想外の成果

- SiC (0001)面上への AlN の結晶成長を極め、SiC 上の AlN の結晶成長過程を nm スケールで追い、明らかにした。また、成長温度を下げると結晶性が向上するという興味深い現象も見出した。結晶成長の分野では高い評価を得た。
- SiC 無極性面上へ、SiC の結晶構造の転写により、自然界に存在しない 4H 型の結晶構造を持つ AlN の成長に成功した。言い方を換えればウルツ鉱 AlN の正確に 1.0nm 周期の自然超格子を得たとも言える。結晶成長のみ

ならず、極めて優れた結晶性から工学的応用も期待されている。

正直、インパクト(学会の評価)としては、デバイス試作よりもこちらの成果の方が大きいかも知れない。(良い結晶ができなければ、良いヘテロ接合デバイスを作ることはできないので、これらの成果はもちろん高性能ヘテロ接合デバイス実現の基盤技術ではあるが。)これらの成果については、前者は大面積化、高品質化、広均一化というキーワードでNEDOのサポートを、後者はヘテロエピタキシーの統一的理解というキーワードで科研費若手研究Aを受けることができ、JST さきがけで生まれた芽を産業・学術両面で今後育てて行きたいと考えている。

## 6 研究総括の見解:

現代の半導体エレクトロニクスを支える基礎素材であるシリコンの本質的な限界を超える素材としてバンドギャップエネルギーの大きい半導体が注目され、IV 族の SiC や III-V 族の GaN の結晶成長およびデバイス開発が進められている。本研究の狙いは原子層の制御が可能な分子ビームエピタキシーを用いて IV 族と III-V 族のヘテロ接合結晶成長技術を開拓し、両者の利点を兼ね備えた機能融合材料を創出することである。

本研究で得られた主要な成果として次の 4 点を挙げる事が出来る。第 1 に界面を精密に制御することにより、SiC 基板上に品質の良い AlN 単結晶膜を成長させたこと; 第 2 にこれを用いて MIS 型電界効果トランジスタを試作し、良好なトランジスタ特性を得たこと; 第 3 にワイヤレス応用を目指して、GaN/SiC エピタキシャル結晶を用いたヘテロバイポーラトランジスタ(HBT)を試作し、良好な特性を得たこと; 新しい基板方位での結晶成長を行い、4H-SiC 基板上の AlN を世界で始めて成長させることに成功したこと、である。

本研究の成果は 10 篇の英文原著論文、1 篇の解説論文、2 件の招待講演で発表した。また日本結晶成長学会から講演奨励賞を受けている。全体として予想された程度の達成度と評価する。

## 7 主な論文等:

### 論文 10件

著者・発表者 N. Onojima, J. Suda and H. Matsunami

表題 Growth of AlN (11-20) on 6H-SiC (11-20) by molecular-beam epitaxy

発表先 Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters Volume 41, Issue 12A, Pages: L1348-L1350, 2002

著者・発表者 N. Onojima, J. Suda and H. Matsunami

表題 High-quality AlN by initial layer-by-layer growth on surface-controlled 4H-SiC(0001) substrate

発表先 Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters Volume 42, Issue 5A, Pages: L445-L447, 2003

著者・発表者 N. Onojima, J. Suda and H. Matsunami

表題 Growth of high-quality non-polar AlN on 4H-SiC (11-20) substrate by molecular-beam epitaxy

発表先 physica status solidi (c) Volume 0, Issue 7, Pages: 2502-2505, 2003.

著者・発表者 N. Onojima, J. Suda and H. Matsunami

表題 Impact of SiC surface control on initial growth mode and crystalline quality of AlN grown by molecular-beam epitaxy

発表先 physica status solidi (c) Volume 0, Issue 7, Pages:2529-2532, 2003.

著者・発表者 N. Onojima, J. Suda, T. Kimoto, H. Matsunami

表題 4H-polytype AlN grown on 4H-SiC(11-20) substrate by polytype replication

発表先 Applied Physics Letters Volume 83, Issue 25, Pages: 5208-5210, 2003.

著者・発表者 N. Onojima, J. Kaido, J. Suda, T. Kimoto and H. Matsunami

表題 Towards High-Quality AlN/SiC Hetero-Interface by Controlling Initial Processes in Molecular-Beam Epitaxy

発表先 Materials Science Forum Volume 457-460, Pages: 1569-1572, 2004

著者・発表者 N. Onojima, J. Kaido, J. Suda, T. Kimoto

表題 Molecular-beam epitaxy of AlN on off-oriented SiC and demonstration of MISFET using AlN/SiC interface

発表先 physica status solidi (c) Volume 2, Issue 7, Pages: 2643-2646, 2005

著者・発表者 Y. Nakano, J. Suda, T. Kimoto

表題 Direct growth of GaN on off-oriented SiC (0001) by molecular-beam epitaxy for GaN/SiC heterojunction bipolar transistor

発表先 physica status solidi (c) Volume 2, Issue 7, Pages: 2208-2211, 2005

著者・発表者 R. Armitage, M. Horita, J. Suda, T. Kimoto

表題 Epitaxy of nonpolar AlN on 4H-SiC (1-100) Substrates

発表先 Applied Physics Letter Volume 88, Issue 1, Art. No. 011908, 2006

著者・発表者 J. Suda, Y. Nakano, S. Shimada, K. Amari, T. Kimoto

表題 Electron Injection from GaN to SiC and Fabrication of GaN/SiC Heterojunction Bipolar Transistors

発表先 Materials Science Forum *in press*

### 特許

累積出願件数:国内3件、海外 8 件、PCT1 件

1)

発明者: 須田淳、小野島紀夫、松波弘之

発明の名称: 半導体結晶成長方法

出願人: JST

出願番号(出願日):特願 2003-076044(平成 15 年 3 月 19 日)

PCT 公開番号(公開日):WO 2004/084283 A1(平成 16 年 9 月 30 日)

台湾公開番号(公開日):200425288(平成 16 年 11 月 16 日)

他に外国出願中 3 件

2)

発明者: 須田淳、松波弘之

発明の名称: 電界効果トランジスタ及びその製造方法

出願人: JST

出願番号(出願日):特願 2003-281104(平成 15 年 7 月 28 日)

PCT 公開番号(公開日):WO 2005/010974 A1(平成 17 年 2 月 3 日)

台湾公開番号(公開日): 200509397(平成 17 年 3 月 1 日)

他に外国出願中 3 件

3)

国内及び PCT 出願中 1 件

### 招待講演 2件

著者・発表者 須田淳

表題 Effect of surface control of SiC (0001) substrate on heteroepitaxial growth of AlN

発表先 日本学術振興会「結晶加工と評価技術」第 145 委員会 第 99 回研究会「ワイドギャップ系半導体の結晶工学とデバイス」

著者・発表者 須田淳、木本恒暢

表題 Control of interface properties of AlN/SiC and its application on AlN/SiC MISFET

発表先 応用電子物性分科会研究例会「窒化アルミニウム—結晶・プロセス・デバイスの最前線—」

### 受賞 1件

2003 年 11 月 20 日 第 33 回結晶成長国内会議講演奨励賞 (日本結晶成長学会)

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

錯体型人工DNAを用いた金属イオン配列制御と機能発現

### 2 研究者氏名:

田中 健太郎

### 3 研究のねらい:

DNA 核酸塩基として金属配位子を導入した人工 DNA が、水素結合の代わりに金属イオンとの錯形成により二重らせん構造を形成することを見いだしてきた。DNA はヌクレオチドの逐次的な縮合により合成できるため、ビルディングブロックを任意に配列化する手法として優れている点に着目し、本研究では、金属イオンをナノメートルスケールで集積する場としての錯体型人工 DNA の創製と、その機能化を目的とした。具体的には、任意の金属イオンに選択性を持つ配位子を人工ヌクレオチドとして DNA 骨格中に並べることにより、①「数」と「順序」を制御して合目的に金属イオンを集積する方法論を確立し、②スイッチング機能をもつ分子磁性体や分子電線などの分子素子の構築を目指した。

### 4 研究成果:

#### (1) 金属錯体型人工 DNA の合成

本研究では新しい人工 DNA として、DNA の核酸塩基を金属配位者に置き換えることを考えた。このような人工 DNA は、金属イオンの存在下、錯形成を通して塩基対を形成することが期待できる (図 1)。金属錯体は、金属イオンと配位子の組み合わせにより、(1) 結合、解離の熱力学や速度論を調節できる、(2) 二配位直線型、四面体型、平面四角型、六配位八面体型など様々な構造をとる、(3) 酸化還元性、磁性、光応答・反応性、放射活性、ルイス酸性など多彩な物性を示す、といった、有機化合物とは異なる特性を持つため、DNA 骨格へ金属錯体を組み込むことにより、新しい機能性分子としての人工 DNA が構築できる。そこで、単座配位子型、二座配位子型、ハードドナー型、ソフトドナー型など様々なタイプの、ビルディングブロックとなる人工ヌクレオチドを合成した。また、これらヌクレオチドを DNA 鎖の配列中に導入し、金属錯形成を通じた塩基対結合による二重鎖形成に成功した。

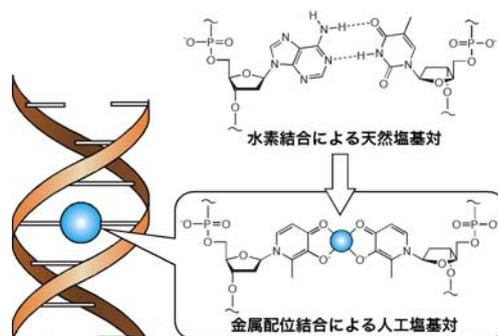


図1 錯体型人工 DNA

#### (2) 金属錯体型塩基対形成による DNA 高次構造制御

DNA は熱的に塩基対間の水素結合が切断することにより、二重鎖→一本鎖への転移をするなど、大きな高次構造変化を起こすことが知られている。金属錯体型塩基対による DNA の高次構造制御を検討した。人工 DNA 高次構造の熱的安定性は、金属錯体型人工塩基対の形成により大きく変化することが明らかとなった(図 2)。

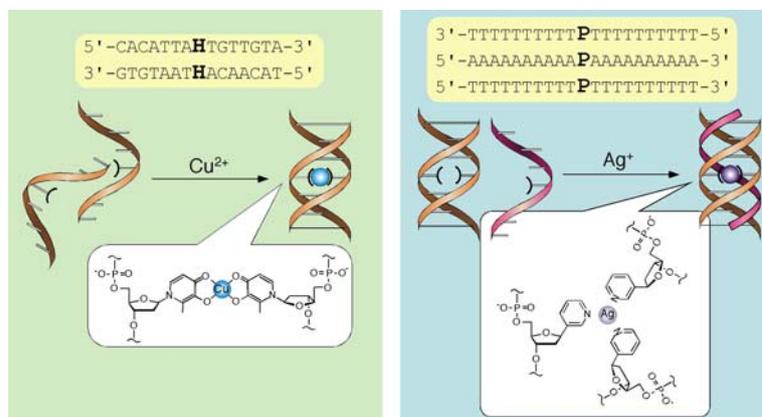


図2 金属錯体型人工塩基対形成による DNA 高次構造制御

以上のように、金属錯体型塩基対を導入した DNA は、金属イオンをトリガーとして、高次構造の安定性を制御できることが明らかとなった。DNA は複製や転写の過程において二重鎖や三重鎖の結合、解離のプロセスが重要となる。よって、このような外的因子による高次構造制御は遺伝子発現をコントロールする一つの手段となる可能性を持っている。

### (3) 人工DNAによるDNA伸長反応制御

DNA の複製や転写に関わる酵素反応を制御することにより、より直接的に遺伝子発現を制御することができると考えられる。DNA ポリメラーゼはテンプレートとなる DNA の配列に相補的な配列を持つ DNA 鎖を逐次的に合成するための酵素である。金属錯体型人工 DNA は金属イオンと 2:1 の錯体を形成することにより塩基対を形成するため、金属イオンの存在、非存在により塩基対形成を制御することができる。よって、錯体型人工塩基対をトリガーとした DNA ポリメラーゼ伸長反応のスイッチングなど、酵素的遺伝子関連反応制御のための方法論として金属錯体型人工 DNA を用いることが期待できる。本研究では、まず DNA ポリメラーゼによる伸長反応に及ぼす人工 DNA の影響を調べるために、6 種類の人工  $\beta$ -C-ヌクレオシド-5'-三リン酸を合成し、*in vitro*での DNA ポリメラーゼ反応における構造活性相関を検討した。フェノール性水酸基を持つ人工ヌクレオシド-5'-三リン酸が DNA ポリメラーゼと特異的な相互作用をすることが認められた。よって、金属配位子を持つ人工 DNA を持つテンプレート DNA 鎖を用いて、金属イオン存在下、人工ヌクレオチドを DNA 鎖へ酵素的に導入することに興味を持たれる。また、これらの人工ヌクレオチドは RNA ポリメラーゼや DNA ヌクレアーゼにも同様の阻害効果が見られた。特に、DNA ヌクレアーゼの人工 DNA による阻害効果は、非特異的切断活性を示すヌクレアーゼに、新しい制限酵素様のレギオ選択性を与える方法論として興味深い。

### (4) 金属錯体型人工 DNA を用いた金属錯体のナノ集積化

今まで、金属錯体の一次元集積化の方法はほとんどが結晶化を基本とするため、一次元鎖上の金属イオンの数や、複雑な配列構造を制御することは困難であった。DNA を機能性分子構築のための骨格として用いる利点は、「数」と「配列」を制御して機能性ユニットを配列化できるところにある。そこで、ヒドロキシピリドン(H)型ヌクレオチドを系統的に配列した自己相補的な二重鎖DNA、 $d(5'-GH_nC-3')$ <sub>2</sub> ( $n = 1 - 5$ )を合成し、二重鎖内へのCu<sup>2+</sup>イオンの集積を行った(図 3)。

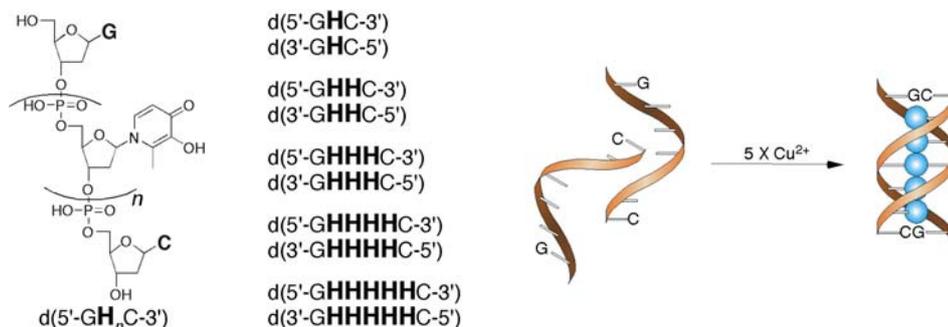


図 3 人工 DNA を用いた金属イオン集積

二重鎖はそれぞれH-H塩基対の数 $n$ に応じて、 $n$ 個のCu<sup>2+</sup>イオンを集積する場として働くことが明らかとなった。これらの人工DNA、 $d(5'-GH_nC-3')$ <sub>2</sub>· $n$ Cu<sup>2+</sup> (Cu- $n$ )は、天然のDNAと同様な右巻き二重らせん構造をしており、その中心でらせん軸方向にCu<sup>2+</sup>イオンが並んでいる。集積化したCu<sup>2+</sup>イオンは3.7 Åずつ離れており、お互いに強磁性的なスピンスピン相互作用を示した。この強磁性的相互作用は、DNAのらせん構造に基づき、それぞれのCu<sup>2+</sup>イオンが相対的に非共有軌道配置に置かれるためと考えられる。以上のように、金属錯体型人工DNAが、デザイン通りの数のスピンを配向集積する場として機能することが示された。原理的にはさらに鎖長を延ばすことができ、このような方法論が高分子磁性体のモチーフとなる可能性を持っている。



図 4 DNA 中に配列化したスピンの模式図

## (5) 金属錯体型人工 DNA をテンプレートとした異種金属イオンの精密集積

DNA内へ集積化した金属イオン間の相互作用を制御する方法論として、人工DNAに配列化した金属配位子をテンプレートとした異種金属錯体の精密集積化が上げられる。金属イオンのハード・ソフト、配位数、配位構造、電荷の違いを利用し、人工ヌクレオシドと金属イオンの結合特性を選択することができるため、DNA二重鎖中にプログラムした金属配位子の配列をテンプレートに、デザインした配列で金属錯体を集積化することが期待できる。

一例として、ヒドロキシピリドン型ヌクレオシド(H)とピリジン型ヌクレオシド(P)を配列化した人工DNA二重鎖 d(GHPHC)<sub>2</sub>、および d(GHHPHHC)<sub>2</sub> を合成し、金属イオンの集積化を行った。HはCu<sup>2+</sup>イオンと平面四配位型錯体を形成し、またPはHg<sup>2+</sup>と直線二配位構造を形成することにより、それぞれ定量的かつ位置選択的に H-Cu<sup>2+</sup>-H、P-Hg<sup>2+</sup>-P塩基対を形成した (図 5)。本研究では、人工DNAをテンプレートとすることにより、自己組織化を基にして、異種金属イオンアレイを簡便に 100%の収率で合成することに成功した。この方法論は、配位子と金属イオンの組み合わせを選ぶことにより、種々の金属イオン配列に適用が可能であると考えられる。このように、高分子領域まで通じる合成法を用いながら、「長さ」や「配列」に分布を持たない物質を構築する方法は、ほとんど例を見ないため、新しい物性発現の場としての応用が期待できる。

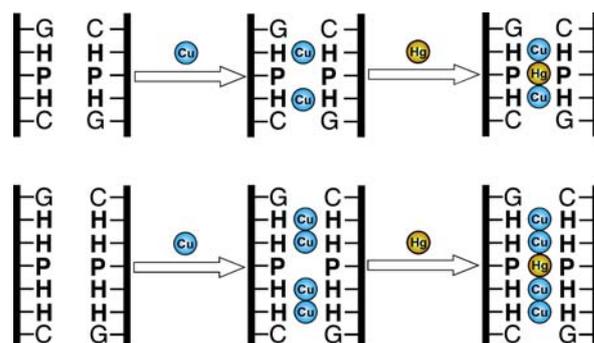


図 5 DNA 上のプログラムに基づいた金属イオンの位置選択的、定量的集積化の例

## 5 自己評価:

本研究では、DNA の骨格構造がビルディングブロックの配列化に適した分子構造である点に着目し、DNA 核酸塩基間の水素結合による塩基対を金属錯体に置き換えた人工 DNA を構築し、金属イオンをトリガーとして DNA の高次構造をコントロールできること、DNA の構造を利用した金属イオンの集積構造構築が可能であることを示した。DNA を分子骨格として機能性分子を構築する最大の利点は、機能性ビルディングブロックの集積構造をデザインできる点にある。高分子に通じる合成法を用い、機能性ビルディングブロックを「数」、「組成」、「配列」、「方向」、「空間配置」において分布なく集積する方法論を見出すことができた。また、この方法論をもとに精密集積化した金属錯体が、単一な集積構造に伴う物性を発現することを示した。当初は、これらの人工 DNA を素子として集積化し、分子電線や分子磁石などとしての応用まで研究を進めることを予定したが、そこまでは至ることができなかった。一方、類似の方法論を用い、同じく生体分子をモチーフしたペプチド骨格を利用し、金属錯体の分子集積化を行えることも見出しており、今後は、より大きな機能性分子・分子集合体を自由にマニピュレートするための新たな方法論の創出、分子の機能性の実際的な応用にも研究を広げていきたい。

## 6 研究総括の見解:

DNA が分子内および分子間相互作用によって特異な高次構造を持つことに着目し、水素結合の代わりに金属配位結合を利用することによって金属原子を含む錯体人工 DNA を合成し、新しい機能を見出すことを研究の目的とした。

主要な研究成果として次の4点を挙げる事が出来る。第1に配位数、配位構造の異なる種々の人工ヌクレオシドを合成し、これを用いて銅イオンを含む金属錯体型人工 DNA を構築するとともに、紫外吸光度の温度依存性より、銅イオンの添加が熱的安定性を顕著に向上させることを見出したこと; 第2に酵素的遺伝子関連反応の制御を目的として DNA ポリメラーゼによる伸張反応に及ぼす人工 DNA の効果を調べ、顕著な阻害効果の存在を確認したこと; 第3にヒドロキシピリドン型ヌクレオシド 6 を系統的に配列した二重鎖 DNA を合成し、二重鎖内への銅イオンの集積を行い、5 個のイオンの一次元配列を実現し、紫外吸光度の銅イオン滴定による変化で確かめたこと; 第4に人工錯体型人工 DNA をテンプレートとした異種金属イオンの集積化を行ったこと、である。これらは今後材料科学的、生物化学的に有用な物質合成の基礎として重要な知見である。

研究成果は Science 誌を含む国際学術誌への6篇の原著論文、7 篇の解説論文、13 件の招待講演などで公表され、錯体化学会より研究奨励賞を受賞している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

## 7 主な論文等:

原著論文 6件

特許 国内1件 外国2件

招待講演 13 件  
受賞 1 件

(1) 論文(原著論文)発表

“Artificial Nucleosides Possessing Metal Binding Sites at the 3'- and 5'-Positions of the Deoxyribose Moieties”

J. Chiba, K. Tanaka, Y. Ohshiro, R. Miyake, M. Shiro, and M. Shionoya  
*J. Org. Chem.*, **68**, 331-338 (2003).

“A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA”

K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama and M. Shionoya  
*Science*, **299**, 1212-1213 (2003).

“Role of a Non-natural  $\beta$ -C-Nucleotide Unit in DNA as a Template for DNA and RNA Syntheses and as a Substrate for Nucleolytic Digestion”

S. Aketani, K. Tanaka, K. Yamamoto, A. Ishihama, H. Cao, A. Tengeiji, and M. Shionoya  
*Eur. J. Pharm. Sci.*, **20**, 43-51 (2003).

“Artificial Metallo-DNA: Structural Control and Discrete Metal Assembly”

K. Tanaka, Y. Yamada, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, Y. Takezawa, M. Yori, M. Shiro, and M. Shionoya  
*Nucleic Acids Research Supplement*, **3**, 121-122 (2003).

“Artificial Metallo-DNA: A Bio-Inspired Approach to Metal Array Programming”

M. Shionoya and K. Tanaka  
*Curr. Opin. Chem. Biol.* **8**, 592-579 (2004).

“Heterogeneous Assembly of Silver(I) and Calcium(II) Ions Accompanying a Dimer Formation of Cyclo(L-Ala-L-Met)<sub>3</sub>”

T. Okada, K. Tanaka, M. Shiro, and M. Shionoya  
*Chem. Commun.*, **2005**, 1484-1486 (2005).

(2) 特許

発明者: Mitsuhiko Shionoya, Kentaro Tanaka, Tatsuhisa Kato

発明の名称: Metal complex type nucleic acid

出願人: Japan Science and Technology Agency

PCT 公開番号(公開日): WO2005026188 (2005-03-24)

米国国内移行済み

発明者: 塩谷光彦・田中健太郎・加藤立久

発明の名称: 金属錯体型人工 DNA による複数金属の位置選択的配列化

出願人: 科学技術振興機構

PCT 公開番号(公開日): WO2005023829 (2005-03-17)

米国国内移行済み

(3) 招待講演

“金属錯体型人工DNA: DNAの構造制御と金属錯体のナノ集積化”, 田中健太郎, 第53回錯体化学討論会, 山形(2003).

“金属イオンナノ集積場としての金属錯体型人工DNA”, 田中健太郎, 分子研研究会「ナノ反応場におけるサイズ効果」, 愛知(2004)

“人工DNAをテンプレートとした金属錯体の精密集積化”, 田中健太郎, 分子研研究会「錯体科学の挑戦」, 愛知(2004)

“金属錯体型人工DNAによる金属錯体のナノ集積化”, 田中健太郎, 日本薬学会第124年会ミニシンポジウム薬学における生命志向型化学, 大阪(2004)

“Metal Array in DAN Double Helix”, Kentaro Tanaka, The 6th International Conference on Nano-Molecular Electronics -ICNME2004-, Kobe, Japan (2004).

“Discrete Metal Array in Artificial DNA”, Kentaro Tanaka, NTU-SNU-UT Tri-Department Chemistry Symposium 2004, Taipei (2004).

“DNAやペプチドをテンプレートとした金属錯体の精密集積化”, 田中健太郎, DV-X $\alpha$  研究協会材料物性部会第3回錯体量子化学研究会, 東京(2005).

“Functional Metal Array on Bio-Inspired Templates”, Kentaro Tanaka, Tokyo Summer School on Frontier Chemistry 2005 (FrontChem2005), Kanagawa, Japan (2005).

“人工バイオ分子をテンプレートとした精密機能集積”, 田中健太郎, 東京工業大学資源化学研究所光機能化学講演会, 神奈川(2005).

“Functional Metal Array in Artificial DNA”, Kentaro Tanaka, Yusuke Takezawa, Takuya Agata, and Mitsuhiro Shionoya, First International Symposium on Chemistry of Coordination Space -ISCCS 2005-, Okazaki, Japan (2005).

“人工バイオ分子をテンプレートとした金属錯体の精密集積化”, 田中健太郎, 名古屋大学21世紀COEプログラム「物質科学の拠点: 分子機能の解明と創造」第3回無機化学若手研究会, 名古屋(2006).

“精密機能分子集積を目指した人工バイオ分子の創製”, 大阪大学産業科学研究所21世紀COE 平成17年度新規事業「ナノバイオテクノロジーの最先端と新展開」, 兵庫(2006).

“バイオインスパイアード・テンプレートを利用した金属イオンの精密集積”, 田中健太郎, 分子研研究会「生体における金属イオンの役割とその利用」, 愛知(2006).

(3) 受賞

錯体化学会研究奨励賞 (錯体化学会) 平成15年9月25日

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

量子ホール系における核磁気共鳴を利用した固体量子ビット素子の開発

### 2 研究者氏名:

町田友樹

### 3 研究のねらい:

量子状態のコヒーレント制御は量子情報技術の実現に向けた第一歩であり、その重要性が急速に高まっている。静磁場中の原子核スピンは上向きスピン状態と下向きスピン状態とからなる2準位系を形成し、その位相緩和時間が極めて長いため応用上理想的な系である。実際、溶液中分子の核スピン制御により、現時点で最大ビット数の量子計算（7量子ビット）が実現されている。従って、固体素子中の核スピンを利用することにより、量子情報技術開発において幅広い応用可能性が拓けることは明らかである。ところが固体素子中の核スピン制御は容易でなく、標準的なピックアップコイルを用いた核磁気共鳴技術や既存の円偏光レーザービームによる核磁気共鳴技術では、固体素子中における局所領域核スピンのコヒーレント制御が困難である。

そこで本研究では、強磁場中二次元電子系で実現される量子ホール端状態を利用して核スピンを局所的かつコヒーレントに電気的手法で制御する。量子ホール端状態における電子スピン-核スピン間超微細相互作用を利用して核スピンを動的に偏極し（初期化）、素子上に作製した微小コイルにより高周波磁場を印加して量子状態をコヒーレントに制御し、操作後の核スピン状態をホール抵抗値をプローブとして検出する。本研究では、量子ホール端状態における電子スピン-核スピン相互作用に関する基礎物性の研究を行い、そこで得られた知見を基礎として、固体中核スピン量子ビット素子を開発することが目的である。また逆に、核スピン偏極をプローブとして利用することにより、量子ホール系の基礎的な電子スピン物性探求も行う。本研究で固体量子ビット素子開発を試みることにより、将来の量子情報技術開発に向けた重要な基礎を築き、基礎物性物理・素子応用の両面において幅広い可能性を拓く。

### 4 研究成果:

#### 1. 量子ホール端状態を利用した動的核スピン偏極

固体中核スピン量子ビット素子への応用に向けて、核スピン量子状態の初期化は極めて重要な過程である。本研究では、量子ホール端状態における電子スピン-核スピン間超微細相互作用を利用して核スピンを初期化する。量子ホール端状態において、伝導電子のスピンと半導体材料の核スピンは超微細相互作用により結合しており、電子スピンと核スピンの間にはフリップ・フロップ的な散乱過程が生じる。 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}$ ヘテロ構造から作製したホールバー素子を用いて、量子ホール端状態間散乱を利用して電子スピンを選択的に反転させると、それに応じて核スピンが反転し、動的核スピン偏極が生じる。動的核スピン偏極は電子スピンのゼーマン分離を実効的に拡大または縮小するため、端状態間散乱の抑制/促進に伴うホール抵抗値の増大/減少として高感度に検出することができる。

本初期化手法では、端状態近傍の核スピンのみが選択的に偏極されるが、その空間的な広がりについては情報が全く得られていなかった。そこで、素子に作製したサイドゲートを利用して量子ホール端状態の位置を制御することにより、核スピンの「偏極&検出」実験を行い、動的核スピン偏極の空間分布を実験的に決定した。動的核スピン偏極に起因するホール抵抗値変化の空間分布が明瞭に観測され、核スピンが幅30nm程度の領域で局所的に偏極していることが実験的に示された。さらに、動的核スピン偏極の形成および緩和過程における核スピン偏極の空間分布測定を行い、GaAsでは全ての元素が核スピンモーメントを持つため核スピン拡散が顕著である可能性があるものの、核スピン偏極領域の顕著な広がり観測

されず、核スピン拡散の効果が小さいことが示された。また、任意の位置に任意の数の核スピン偏極領域を形成できることを実験的に示し、上記の手法を発展させることにより、半導体素子中の任意の位置に任意の形状の核スピン偏極領域を形成することが可能であることを示した。

量子ビット素子への応用に向けて、核スピン量子状態の初期化は極めて重要な過程の1つであり、物理的な初期化手法により高い初期化率を実現することが必要不可欠である。そこで、本手法による核スピンの初期化率を(a)傾斜磁場の利用によるゼーマン分離の拡大、(b)ホール抵抗値の非線形性におけるヒステリシスの観測、という2つの方法で決定した。核スピン偏極率は二次元電子系の移動度に大きく依存するが、実験で得られた偏極率は25-50%である。素子形状の設計を工夫することで、偏極率はさらに向上可能である。

## 2. 局所的核磁気共鳴による核スピン制御

本研究では、素子上に作製した微小コイルにより高周波磁場を印加して核磁気共鳴を引き起こし、核スピン量子状態を制御する。核スピン量子状態を初期化した後、微小コイルに高周波電流をパルス的に印加すると重ね合わせ状態の確率振幅はパルス磁場の印加により振動的に変化する。パルス操作後のホール抵抗値を測定することにより、上向きスピン状態と下向きスピン状態の間で量子状態がコヒーレントに振動するラビ振動がホール抵抗値の振動として観測される。従って、高周波磁場のパルス幅を選択することにより  $|0\rangle$  状態と  $|1\rangle$  状態の任意の重ね合わせ状態を実現でき、 $10^9$  程度の核スピンをアンサンブルとしてコヒーレントに制御し、量子ビットなどの量子情報技術へ応用できることを示している。

量子ビット素子実現に向けては、ラビ振動の減衰時間および核スピン緩和時間は重要な物理量である。本研究では通常の核磁気共鳴において使用するピックアップコイルではなく、素子上に作製した局所コイル構造を用いて高周波磁場を印加しているため、高周波磁場の不均一によりラビ振動の周期が不均一になることでラビ振動が減衰する可能性がある。そこで、高周波磁場の空間分布を有限要素法により数値計算し、ラビ振動の減衰における高周波磁場不均一の影響を検討するとともに素子設計の指針を得た。現在の素子構造では、ラビ振動の振幅は理想的な場合に比べて 80%程度になるが、振動の減衰に対してはほとんど影響がない。

量子ビットは量子力学的な2準位系の量子状態の重ね合わせとして記述されるが、量子ビット操作においては位相項を制御して、任意の軸回りの回転ゲート操作を実現する必要がある。そこで本研究では、位相まで制御した核磁気共鳴手法を抵抗検出型核磁気共鳴において実現し、量子状態の位相制御を行った。位相の違いに応じて核磁気共鳴によるホール抵抗値変化が系統的に変化する様子が観測され、抵抗検出型核磁気共鳴においても位相まで含めた核スピン制御が可能であり、回転ゲート操作が実現できることを示した。

量子ビット操作実現に向けて、核スピン緩和時間は極めて重要な物理量であり、縦緩和と横緩和の2つの成分がある。縦緩和時間  $T_1$  を決定するため、核スピン偏極が初期化後、熱平衡分布へ緩和する時間をホール抵抗値をプローブとして測定した。実験により得られた縦緩和時間  $T_1$  は 550 秒である。

核スピン緩和過程において、量子状態コヒーレンスの観点からは、核スピンの横緩和過程が重要である。本質的な位相緩和時間  $T_2$  と非本質的な効果による  $T_2'$  (不均一幅) の寄与の和である  $T_2^*$  ( $1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2'$ ) を決定するために、量子ホール端状態を用いた抵抗検出型のFID法を行った。量子ホール端状態を利用した抵抗検出型核磁気共鳴によってもFID信号の減衰がホール抵抗値により観測され、 $T_2^* = 25 \mu\text{s}$  が得られた。

量子状態コヒーレンス時間に相当する  $T_2$  を決定するために、量子ホール端状態を用いた抵抗検出型のスピンエコー実験を行った。収束効果による核スピンエコー信号をホール抵抗値により観測した。その減衰は本質的なコヒーレンス時間  $T_2$  を与え、エコー信号の減衰より  $T_2 = 160 \mu\text{s}$  が得られた。抵抗検出型核磁気共鳴においても、一般的なピックアップコイルによる核磁気共鳴と同様に、FID法及びスピンエコー法の技術が実現できるということは、量子ホール系を利用した本手法でも、一般的な核磁気共鳴で実現可能な技術は全て移植

可能であることを示している。

GaAsに含まれる元素 $^{69}\text{Ga}$ 、 $^{71}\text{Ga}$ 、 $^{75}\text{As}$ はいずれも核スピンモーメント  $3/2$  の系であるため、実際には2準位系ではなく、4準位系を形成する。その4準位系を選択的に制御することができれば、2量子ビットの量子サーチアルゴリズムの実現が可能である。実際に高移動度二次元電子系を持つヘテロ構造から作製した素子において、 $^{69}\text{Ga}$ 、 $^{71}\text{Ga}$ 、 $^{75}\text{As}$ に対する抵抗検出型核磁気共鳴スペクトルで核磁気共鳴ピークが3つに分裂する様子が明瞭に観測された。さらに核磁気共鳴周波数の倍の周波数において、2つに分裂した核磁気共鳴ピークが観測された。これは通常の核磁気共鳴では禁制遷移である2量子遷移に相当する。従って、4準位系の量子状態を選択的に制御することが可能であり、原理的には2量子ビットの量子サーチアルゴリズムが実現可能であることを実験的に示したことになる。

### 3. コヒーレント時間の延長と量子ホール系のスピン物性探求に向けて

核スピン量子状態の最も主要なデコヒーレンス要因は、電子系との相互作用に起因すると考えられる。そこで、高周波磁場印加（量子状態の制御）過程において、サイドゲートに負の電圧を印加して核スピンと電子系との相互作用を排除して高周波磁場を印加する方法により、抵抗検出型核磁気共鳴の測定を行った。核スピンと電子系の相互作用を排除した場合と排除しない場合に得られた抵抗検出型核磁気共鳴スペクトルにおいて、ナイトシフトが明瞭に観測されるとともに、核磁気共鳴スペクトルの線幅が減少した。これは核スピンと電子スピン系との相互作用がなくなるため、核スピンのコヒーレント時間が延長されたためである。この手法により量子ホール素子における核スピンのコヒーレント時間を意図的に延長することが可能であるとともに、この手法を応用することで、逆に、電子系の電子スピン物性についての情報を得ることも可能である。つまりナイトシフトは電子スピン偏極率を実験的に決定する最も直接的な手法であり、量子ホール端状態を利用した抵抗検出型核磁気共鳴の利用により、端状態電子系における局所的な電子スピン偏極率を決定することができる。

量子ビット素子への応用においては、核スピン量子状態のコヒーレント時間の延長は最重要課題の1つである。そこで、Si/SiGeヘテロ構造から作製した量子ホール素子において $^{29}\text{Si}$ 核スピンを制御することを目的に、量子ホール端状態間非平衡分布の観測を行った。シリコンは $^{28}\text{Si}$ (92.2%)、 $^{29}\text{Si}$ (4.7%)、 $^{30}\text{Si}$ (2.2%)の同位体から構成されており、核スピンを持つのは $^{29}\text{Si}$ のみであるため核スピン間相互作用による位相緩和、スピン拡散が抑制され、室温でも25s以上という位相緩和時間を持つことが示されている。 $^{29}\text{Si}$ 核スピン制御への第一段階として、Si/SiGeヘテロ構造より作製した量子ホール素子において、量子ホール端状態間非平衡分布の観測を行った。Si系二次元電子系においても量子ホール端状態非平衡分布の形成および検出が可能であることを示すと同時に、ランダウ準位交差の前後において、端状態間散乱頻度が大きく変化する様子が観測され、端状態散乱の抑制においては電子スピン反転が極めて大きな役割を果たしていることを示した。従って、量子ホール端状態を利用した核スピン制御手法により $^{29}\text{Si}$ 核スピンを制御することで、コヒーレント時間が秒のスケールに及ぶ固体中核スピン量子ビット素子の実現が期待できる。

### 5 自己評価:

量子ホール系における抵抗検出型核磁気共鳴を利用した固体量子ビット素子の開発と基礎物性の探求に関して研究を進めた。多量子ビット操作の実現には至らなかったが、今後の量子ビット素子開発に向けた、基礎的な情報を多く得ることができた。具体的には動的核スピン偏極の空間分布や初期化率、制御プロセスにおけるコヒーレント時間などの実験的な情報である。また、Si系二次元電子系への展開に着手し、量子ホール端状態間非平衡分布が観測されたため、Siという工学応用における中心的な半導体材料において、核スピンを制御することでコヒーレント時間が秒のスケールに及ぶ半導体量子情報素子を実現できる可能性があり、今後の研究につなげたい。また、量子情報技術への応用については、核スピンアンサンブルのエンタングルメント状態制御が重要となると考えられ、今後の研究で実現したい。また、本研究で得られた成果のいくつかは、今後の量子ホール系基礎物性の探求にむ

けた強力な実験技術となりうる。これまでの研究を基礎・応用の両面で大きく発展させていきたい。

#### 6 研究総括の見解:

量子情報処理を実現するため種々の物理現象の探索が精力的に続けられているが、外界との相互作用が弱い核スピンはコヒーレンス緩和時間が長い利点を持つ。制御性の観点から固体中の核スピんに注目し、化合物半導体中の量子ホール素子において電子スピン-核スピン間超微細相互作用を介した核スピンの電氣的制御を行った。

主要な研究成果として次の3点を挙げる事ができる。第1にAlGaAs/GaAsヘテロ構造ホール効果素子にサイドゲート電極を設けて量子ホール端状態を制御し、核スピンの偏極・検出実験を行い、50%程度の核スピン初期化率を実現できることを示した事;第2に局所核磁気共鳴により位相緩和時間 $T_2^*$ 、 $T_2$ を決定した事;第3にサイドゲート電圧の調節によって核スピンと電子スピンの結合の強さを制御できることを見出した事、である。また、新しい材料としてSi/SiGeホール素子を作成し、より長い時定数の量子端効果を確認している。

これらの研究成果は5篇の英文原著論文、4篇の解説論文および国内外での7件の招待講演等で公表している。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

#### 7 主な論文等:

論文 5件

- [1] T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima, and S. Komiyama, "Coherent control of nuclear-spin system in a quantum-Hall device", Appl. Phys. Lett. **82**, 409-411 (2003).
- [2] T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima, and S. Komiyama, "Local control of nuclear-spin system in a quantum-Hall device", Superlattices and Microstructures **32/4-6**, 275-282 (2003).
- [3] T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima, and S. Komiyama, "Electrical manipulation of nuclear spins in quantum Hall devices", Physica E **21**, 921-927 (2004).
- [4] T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima, and S. Komiyama, "Coherent electrical manipulation of nuclear spins in semiconductors", Physica E **25**, 142-149 (2004).
- [5] K. Hamaya, S. Masubuchi, K. Hirakawa, S. Ishida, Y. Arakawa, K. Sawano, Y. Shiraki, and T. Machida, "Spin-dependent edge-channel transport in a Si/SiGe quantum Hall system", Phys. Rev. B **73**, 121304 (2006).

特許 1件

- [1] 発明者: 町田友樹  
発明の名称: 量子演算素子  
出願人: 科学技術振興機構  
公開番号(公開日): 特開 2004-304004 (2004年10月28日)

招待講演 7件

- [1] T. Machida, "Electrical manipulation of nuclear spins", The 11th International conference on Modulated Semiconductor Structures, Nara, 2003.
- [2] T. Machida, "Electrical coherent manipulation of nuclear spins in semiconductors", International Conference and School "Semiconductor Spintronics and Quantum Information technology", Brugge, 2003.
- [3] T. Machida, "Coherent manipulation of nuclear spins in semiconductors", International Symposium on "Photonics and Spintronics in Semiconductor Nanostructures", Kyoto, 2003.
- [4] T. Machida, "Coherent electrical manipulation of nuclear spins in semiconductors", 13th International Winterschool on New Developments in Solid State Physics, Austria, February

2004.

- [5] T. Machida, “Coherent control of nuclear spins in a quantum-Hall device”, The American Physical Society March Meeting, Montreal, 2004.

他

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

極限光ナノプローブによる半導体ナノ構造の波動関数イメージング・操作課題名を記入。

### 2 研究者氏名:

松田一成

### 3 研究のねらい:

今日、ナノマテリアルの光学的性質・機能性を調べたいという要求に対して、高い空間分解能をもつ近接場光学顕微鏡の実現と、その特徴を生かした新しい光学計測手法の開発が求められている。これまで近接場光学顕微鏡は、光波長の数分の一程度の空間分解能で半導体ナノ構造の研究に利用され、ある一定の成果を挙げてきた。しかしながら、それらから得られる結果や情報は、回折光学系を用いた顕微分光の単なる延長であり、本当の意味での光ナノプローブとしての利点を生かしきれていないこと、またその低い空間分解能がゆえに測定対象が限られているのが現状である。そこで本研究では、近接場光学顕微鏡の心臓部分であるファイバークロウの形状を最適化し、また局所電場増強などを積極的に利用することで、近接場光学顕微鏡の分解能を極限まで高めた“極限光ナノプローブ”を実現することを試みた。

一方、量子ドットに代表される半導体ナノ構造において、閉じ込められた電子、正孔(励起子)の波動関数の様子は、光学遷移エネルギーや遷移確率(振動子強度)といった物性に大きく影響する。また、半導体ナノ構造をベースにした量子情報処理や量子演算などの量子光デバイスでは、光で励起子の量子状態を制御し機能させるため、固有状態の波動関数の形状や拡がりを理解することが求められている。このように半導体ナノ構造において、励起子の波動関数を理解することは基礎物性という観点のみならず、光、電子デバイスの設計、創成において最も基本的かつ重要であるにもかかわらず、これまで十分な光ナノプローブがないがために波動関数そのものを実験的に測定することは困難であった。そこで本研究では、極限光ナノプローブで初めて可能となる、半導体ナノ構造の励起子波動関数を実空間上で直接可視化(イメージング)するという新たな手法を開発するとともに、ナノスケールの光であることによって露になる新しい光と電子系との相互作用を介し、物性を制御・操作することを目指した。

### 4 研究成果:

#### 1. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

##### 1-1. 開口型近接場光学顕微鏡のファイバークロウ最適化のための計算機シミュレーション

開口型の近接場光学顕微鏡では、空間分解能を決める主要因はプローブ先端の開口径であり、言い換えれば極めて小さい開口径をもつプローブを利用すれば、原理的にいくらかでも高い空間分解能が出せることになる。しかし従来から、プローブにおける遮光金属膜からの光の染み出し(例えば、金では 30-50 nm(可視光領域))が分解能を律則し、空間分解能 30nm 以下の領域に到達するのは困難ではないか、という議論があった。これらを踏まえシミュレーションで到達可能な空間分解能を予測し、分解能を高めるために最適な条件を導き出した。

ここではプローブ先端での電場強度分布を、マックスウェル方程式を有限差分時間領域(Finite Difference Time-Domain (FDTD))法で解き、近接場光のスポットサイズ(空間分解)をシミュレーションした。まず図 1(a)に、時間軸上で積分した電場光強度の分布を z 軸方向にスライスした結果を示す。これを見ると、入射光電場(E)と平行な配置で観測した場合には、プローブ開口の金属エッジ両端部分において強い光電場が生じ空間的に強く局在していることがわかる。一方、入射光電場と垂直な場合では開口直下の中心付近に強い電場強度をもっていることがわかる。さらに平面(xy)方向とともに、z 軸方向についても電場分布が狭い空間領域に局在しており、xy 方向には 9nm、z 方向も同程度のサイズの非常に小さな近接場光が発生していることがわかった。

次に、入射光の波長を変えながら開口近傍での近接場光強度の振る舞いを、遮光金属膜として Au の場合について調べたものを図 1(b)に示す。その結果、670nm 近傍において偏光に強く依

存し、かつ共鳴的に電場光強度が増大していることがわかる。また金属膜としてAgではAuよりもさらに顕著に410nm近傍で共鳴的に電場強度が増大し、その共鳴波長では非共鳴の場合に比べ、増強度はおよそ $10^2$ – $10^4$ 倍にも及んでいることがわかった。

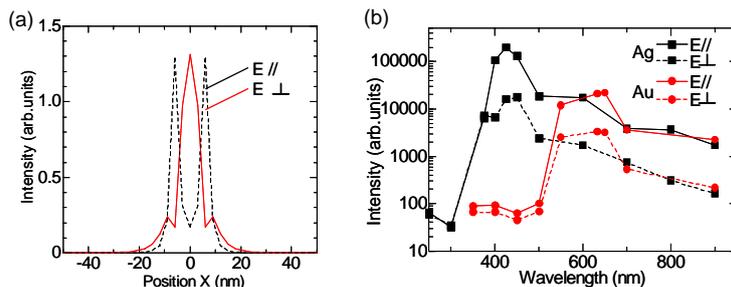


図1 (a)開口近傍の電場光強度分布。(b)電場強度の入射波長依存。

このように入射波長に依存して

著しい共鳴増大を示すことや、偏光に強く依存することから、開口近傍で局在プラズモン励起による局所電場の増大が起こっていることが明らかとなった。

この結果は、開口型の近接場光学顕微鏡において金属膜からの光の染み出し(侵入長程度)が分解能を律則するという予測に対し、局在プラズモンによる電場増強を利用することで、この制限を越えスポットサイズが9 nmの近接場光が発生できることを示している。つまり、開口型近接場光学顕微鏡において最大の問題点である明るさが、入射波長やプローブ形状を最適化することで劇的に向上できる可能性があることを示している。

### 1-2. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

次に、実際にどの程度の高分解能化が可能であるかを確かめるために、蛍光分子を標識としてイメージング測定を行った。ファイバープローブの先端角度、テーパ形状、遮光金属膜(Au)はシミュレーションモデルと同じに設定し、また上記の結果から得られた電場増強が期待できる632.8nmで励起が可能で、かつ高い蛍光量子効率をもつCy5.5を用いた。図2(a)に示すように広いエリアでは複数の蛍光スポットが観測され、各スポットは単一のCy5.5の蛍光に対応する。この状況において、蛍光分子の大きさは分解能に比べ極めて小さく、理想的な点光源としてみなしてよい。そのため、イメージから得られたスポットサイズの大きさが近接場光学顕微鏡の空間分解能に対応する。図2(b)とその挿入図に示すように断面強度プロファイルから得られた半値全幅で定義されるスポットサイズは、およそ20 nmであり空間分解能として20 nmが達成されていることがわかる。これは、この波長域での光の染み出しに比べ小さい値であり、分解能が光の染み出し深さで律則されているわけでないという、有限差分時間領域法によるシミュレーションの結果を裏付けている。

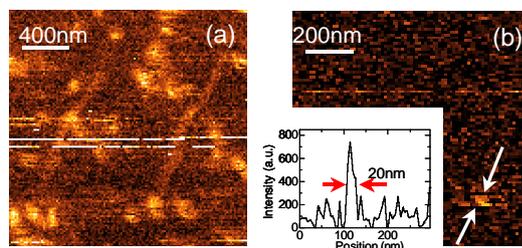


図2 (a), (b)Cy5.5の室温での蛍光イメージ。挿入図は矢印の場所での断面強度プロファイルを示している。

## 2. 半導体量子ドットに閉じ込められた励起子の波動関数マッピング

### 1-1. 励起子波動関数の実空間イメージング

半導体ナノ構造において、その電子状態を明らかにすることは基礎物性という観点のみならず、光、電子デバイス設計、創成において最も基本的かつ重要な事項である。これまでの多くの研究は、エネルギー・時間領域の分光テクニックを利用し、系の固有状態のエネルギーや時間的コヒーレンスを調べ、理論モデルと比較することで行われてきた。しかしながら、理論計算で扱いにくいポテンシャルが複雑な現実の系や複数のナノ構造が結合した系などでは、固有状態の波動関数の形状や拡がりそのものを理解することが必要であり、言い換えればこれまで実験的には実現していない波動関数を実空間で観察する技術が必要である。そこで本研究では、薄い量子井戸中にできた厚さが1ML(分子層)だけ異なるアイランド(横方向の大きさ50~100 nm)に励起子が閉じ込められた量子ドットを測定ターゲットとし、波動関数の実空間イメージングを試みた。

まず、単一の GaAs アイランド(量子ドット)の発光スペクトルの励起強度依存性を図 3(a)に示す。1 W/cm<sup>2</sup> 以下の弱励起条件では、1.6088 eVに単一発光ピーク(X)のみが観測されている。このピーク(X)は、図 3(b)に示すように発光強度が励起パワーに対して線形に増大しており、励起子の再結合発光であることを示している。さらに励起強度を上げ 2 W/cm<sup>2</sup> 程度になると、X の発光ピークの低エネルギー側(1.6057 eV)に励起パワーに対してほぼ 2 乗で強度が増大する(図 3(b))ピーク(XX)が観測される。このピークは、励起子発光とのエネルギー差(結合エネルギー)が 3.1meV 程度であることや励起強度の依存性から、励起子分子からのものであることがわかる。また、励起子発光の高エネルギー側に見られるピーク(X\*)は励起子励起状態からの発光である。

次に、図 4(a)-(c)に異なる発光エネルギーでモニターし得られた励起子発光(X)イメージを示す。エネルギーを変えると空間的に異なる場所に存在する量子ドットが発光している様子がわかる。さらに、空間スケールを拡大し得られた励起子発光(X)と励起子分子発光(XX)の空間分布を図 5(a), (b)に示す。特に、励起子発光イメージは[-110]結晶軸方向に伸びた形状をしていることがわかる。これは、STM 測定で確認されている[-110]軸方向に量子ドットが伸びた異方的な形をしていることを反映している。つまり、その中に閉じ込められている励起子が感じるポテンシャルが異方的であり、その様子が光学的なイメージで直接見えていることに対応する。さらに、得られた発光イメージのサイズはおよそ 100 nm 程度であり、ここで測定に用いている近接場光学顕微鏡の空間分解能 30 nm より大きくイメージされていることである。これらのことは、励起子発光イメージとして捉えられているものは、量子ドットに閉じ込められた励起子重心運動の波動関数のマッピングに対応することを表している。

### 1-2. 励起子分子の波動関数イメージング

次に着目すべきは、励起子と励起子分子の発光イメージ(図 6(b), 6(a))では空間分布が異なっており、励起子分子のイメージのサイズは、励起子のそれと比べ一回り小さくなっていることである。ここで詳しく励起子、励起子分子発光イメージの物理的な起源を理論計算の結果と合わせ議論する。理論では光学遷移に伴って生じる量子ドット周辺の光近接場を計算し、発光強度はプローブ開口によって検出される分極場の二乗に比例するとして扱っている。計算された分極場は励起子発光では、直接励起子の重心運動の包絡関数に対応する。その一方で、励起子分子では励起子分子始状態から励起子終状態への遷移行列から導かれ、励起子分子を形成する二つの励起子間の空間的な相関に対応していることがわかった。実際に、実験に合わせたパラメータで励起子と励起子分子の分極場の二乗を計算すると、実験結果と同様励起子分子の発光プロファイルが励起子のそれよりも空間的に局在している様子

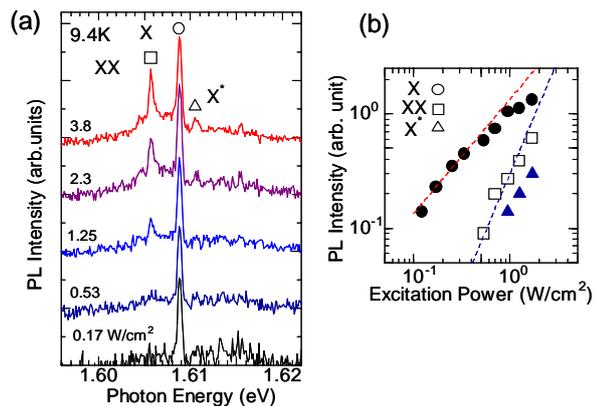


図 3 (a)単一 GaAs アイランドの様々な励起強度での発光スペクトル。(b)発光スペクトルピーク(X,XX,X\*)強度の励起パワー依存性。

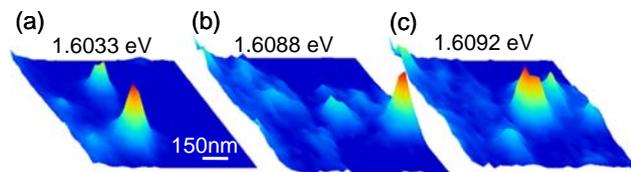


図 4 (a),(b),(c)単一 GaAs アイランドの様々なエネルギーでモニターされた励起子発光イメージ。

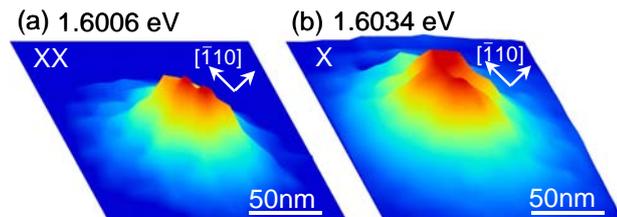


図 5 励起子発光(X)と励起子分子(XX)発光イメージ。イメージの大きさは、190×190 nm。

が再現できることがわかった。また、励起子発光の拡がり規格化された励起子分子発光の拡がりの値は、0.76 と見積もられ、実験結果から得られた励起子分子/励起子発光サイズ比 0.72 程度とよく一致していることがわかった。以上の理論計算による支持及び、得られた実験事実(1.近接場光学顕微鏡の分解能よりも大きな発光イメージ、2.量子ドット形状を反映した光学イメージが得られていること)から、近接場光学顕微鏡による観察によって励起子の重心運動の波動関数が実空間上でマッピングされた結論することができた。

### 1-3. 励起子励起状態の波動関数マッピング

図 6(a),(b)はそれぞれ、励起子(X)と励起子励起状態(X\*)の高分解能発光イメージを示している。ここで、観測されている量子ドットは単純な楕円形状をしていいるのではなく、複雑な形をしていいることがイメージからわかる。ここで注目すべきは、図 6(c)に示すように励起子発光プロファイルには 1 つのピークしかないにもかかわらず、図 6(d)の励起子励起状態のプロファイルには 2 つのピークが観測されていることである。これは励起子励起状態では、節のある  $p$  軌道的な対称性を持つ波動関数であることを実験的に示している。なお、対称性の高い理想的な系においては中心対称なリング状になるべきであるが、量子ドット形状の対称性が落ちていいるためこのような波動関数形状をしていいると考えられる。

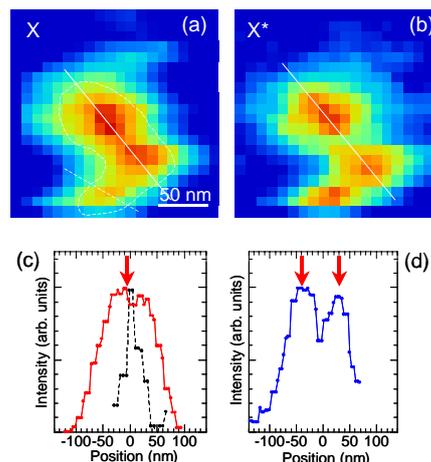


図 6 (a),(b)励起子(X)と励起子励起状態(X\*)の発光イメージ。(c),(d)実線での断面強度プロファイルを示す。

一方で、このような波動関数形状をもつ励起子励起状態から基底状態への光学遷移は、通常伝播光では双極子禁制でありその振動子強度は極めて小さいはずである。しかしながらナノスケール光では、双極子禁制な光学遷移であっても、プローブが包絡関数の節以外の場所では光学遷移が起こり、観測することが可能である。つまり、禁制な遷移であっても、ナノスケール光源を利用すれば一部許容となりその固有状態に光学的にアクセスすることが実験的に可能であることを示している。これはまた、ナノスケールの光であることによって初めて露になる光と電子系との相互作用を介して起こる現象であり、光スポットのサイズを変えるだけで遷移の振動子強度などの系の物性を制御・操作しうる、という新しいルートを提示していることになる。

## 5 自己評価:

### 1. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

#### 1. 開口型近接場光学顕微鏡のファイバプローブ最適化のための計算機シミュレーション

研究を開始するにあたり、開口型の近接場光学顕微鏡では、プローブにおける遮光金属膜からの光の染み出しが分解能を律則し、空間分解能 30 nm 以下の領域に到達するのは困難ではないか、という議論があった。これらを踏まえシミュレーションで、金属膜の局在プラズモン共鳴に入射波長を合わせることによって、10 nm 以下のサイズの近接場光が形成できること(10 nm 以下の空間分解能)、局所電場増強によって非共鳴に比べ最大で  $10^2$ - $10^4$  倍の強度の増大が可能であることが明らかとなった。この結果は、入射波長に制約が課せられるデメリットはあるものの、開口型の近接場光学顕微鏡を使っているすべてのユーザーが問題として感じている顕微鏡としての“明るさ”について、分解能を犠牲とすることなく大幅に改善しうることを意味し、重要な指針であると考えていいる。

#### 1-2. 近接場光学顕微鏡イメージングの高分解能化

既に述べたようにシミュレーションでは、10 nm を切る分解能に到達可能であることがわかったが、現時点で実験的に示すことができた空間分解能は 20 nm 程度であり、当初の目標であった数 nm レベルまで到達できなかったのはやはり不十分であったと考えていいる。さきがけ期間内の、

所属機関の移動、研究体制の再立ち上げの影響が、この研究項目で十分な成果を上げることができなかった一つの理由であると考えられる。一方で、技術的な理由として、分解能を評価するための標識として用いた蛍光分子がイメージング測定を行う際の光励起によって蛍光消光し、安定した状態でかつ同一条件で繰り返し測定することができないことが挙げられる。これを回避するためには、より蛍光(発光)消光しにくいと考えられる半導体量子ドットや金属クラスターなどを利用することが考えられる。また、電場の増強を利用するには極めて鋭い開口エッジをつくりだす必要があるが、今の遮光金属膜作製法であるイオンスパッターでは 20 nm 程度のグレインからなる凹凸が存在し、鋭い開口エッジを作り出す妨げとなっている。そのため、Cr バッファ層を積んでから Au を蒸着するなどして、数 nm 以下のより平坦性の高い金属遮光膜をもつプローブを作製することが一つの解決策であろう。

## 2. 半導体量子ドットに閉じ込められた励起子の波動関数マッピング

### 1-1. 励起子の波動関数マッピング

これまでの近接場光学顕微鏡を利用した半導体ナノ構造の研究では、その低い空間分解能がゆえに主として周波数・時間軸領域で得られる分光情報をもとに系の固有状態のエネルギーや時間的コヒーレンスを調べ、理論モデルと比較することで行われてきた。これに対して、近接場光学顕微鏡の分解能を高めることで実現した“光ナノプローブ”によって、最も直感的に理解しやすい空間情報と分光スペクトルを組み合わせた“ナノイメージング分光”という新たな手法を開発・発展させ、既存の(分解能が低い)近接場分光とは質的に違う情報をもたらすことができたと考えている。本プロジェクトの研究課題として設定したように、この光ナノプローブの特徴を生かし、量子ドットに閉じ込められた励起子重心運動の波動関数を実空間でのイメージングすることに世界に先駆けて成功したことは一つ大きな成果・進展であると考えている。むろん、系が単純かつ対称性が高い場合には容易に波動関数が計算できるが、対称性が低くポテンシャルが複雑な現実の系(例えば研究成果 1-3 の量子ドットなど)のように理論計算で扱いにくい系では、やはり実験的に波動関数の形状や拡がりがわかるという意義は大きいであろう。一方で、この手法をさらに展開するには、よりサイズの小さい半導体ナノ構造(例えば、自己形成量子ドット)などで行う必要があり、技術的にはさらに高い空間分解能が必要であり、今後の課題とすべきであると考えている。

### 1-2. 励起子励起状態の波動関数マッピング

さらにこの技術を発展させる形で行った励起子励起状態の波動関数イメージでは、波動関数が節を持った  $p$  軌道的な対称性を持っていることを実験的に示すことができ、これは手法のアドバンテージを十分示すことができた。一方で、このような波動関数形状をもつ光学遷移は、通常伝播光では双極子禁制でありその振動子強度は極めて小さいはずである。にもかかわらず予想外に観測することができたのは、ナノスケールの光(光ナノプローブ)を利用すれば一部遷移が許容となり、その固有状態に光学的にアクセスすることが実験的に可能であることを意味している。これは、ナノの光であることによって初めて露になった新しい光と電子系との相互作用を介して起こる現象であり、光スポットのサイズを変えるだけで遷移の振動子強度など系の物性を制御・操作するという新しいルートを提示していることになる。

## 3. 半導体ナノ構造におけるナノイメージング分光

スペースの関係上詳しくは記載をしなかったが、ナノイメージング分光をいくつかの半導体ナノ構造の物性を解明するために適用した。特に、次世代の半導体レーザーの材料である、 $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$  では N の不均一に起因する N クラスターの存在と N がランダムに分布する相分離が起こること(原著論文成果 3.)、また電場誘起の量子ドット構造において局所状態密度マッピングが可能であること(原著論文成果 1.)などが、ナノイメージング分光を通して明らかとなり、この手法の有用性を示すことができたと考えている。

## 4. その他

ナノと物性領域では様々な分野の研究者が参加しており、異分野の研究者との領域会議などを通じての交流・議論は大変有意義なものであった。特に、領域会議を通じてカーボンナノチューブ

について興味をもち、これがナノチューブの研究を始めるきっかけとなり一部成果(原著論文成果2)あげることができたことは私自身非常によい経験となった。

#### 6 研究総括の見解:

波長によって分解能が制限される光学顕微鏡を超えた近接場顕微鏡の格段の性能向上と新しい応用を研究の目的としている。従来公表されていた分解能 100nm を大幅に上回る 30nm の分解能を実現することが出来た。

主要な研究成果として次の 3 点を挙げることが出来る。第 1 に先端を尖らせたファイバークローブを覆う遮光金属膜の表皮効果を理論的に解析し、局在プラズモン共鳴の利用によって 100 倍以上の増強が可能であることを示すとともに、プローブの最適化を図って最小分解能 20nm を達成したこと、第 2 に半導体量子ドットに閉じ込められた励起子波動関数のマッピングを行い、孤立した励起子と励起子分子の空間分布の違いを見出したこと;第 3 に局在光電磁場による禁制則緩和を利用して励起子の励起準位を測定したこと、である。また、これらの成果を発展させて、生体物質への適用を視野に入れたナノイメージ分光システムを開発中である。

研究の成果は 8 篇の国際学術誌への原著論文、5 篇の解説論文、9 件の招待講演などで公表され、また、光科学技術研究振興財団から研究表彰を受けている。全体として当初の予想を超える成果が得られたと判断する。

#### 7 主な論文等:

原著論文:(原著論文 8 件、解説・総説 6 件)

1. K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, and Y. Aoyagi, "Local density of states mapping of a field-induced quantum dot by near-field photoluminescence microscopy" *Applied Physics Letters* **87**, (2005), 043112-1-043112-3.
2. K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature" *Applied Physics Letters* **86**, (2005) 123116-1-123116-3.
3. K. Matsuda, T. Saiki, T. Yamada, and T. Ishizuka, "Direct optical observation of compositional fluctuation in GaAs<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> by near-field photoluminescence spectroscopy and microscopy with high spatial resolution" *Applied Physics Letters* **85**, (2004) 3077-3079.
4. K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, and T. Takagahara, "Near-field optical mapping of exciton wave functions in a GaAs quantum dot" *Physical Review Letters* **91**, (2003) 177401-1-177401-4.
5. K. Matsuda, K. Ikeda, T. Saiki, H. Saito, and K. Nishi, "Carrier-carrier interaction in single InGaAs quantum dots at room temperature investigated by near-field scanning optical microscope" *Applied Physics Letters* **83**, (2003) 2250-2252.

特許:(1 件)

1. 発明者:松田一成、斎木敏治、穂坂紀子  
発明の名称:近接場光学顕微鏡  
出願人:JST, 神奈川科学技術アカデミー  
出願番号(出願日):特願 2004-20432(2004 年 1 月 28 日)  
公開番号(公開日):特開 2005-214745(2005 年 8 月 11 日)

受賞:(1 件)

1. 松田一成 光科学技術研究振興財団 研究表彰 "Near-field optical mapping of exciton wave function in a GaAs quantum dot" 2004 年 3 月

招待講演:(国際会議 5 件、国内会議 4 件)

1. K. Matsuda, "Nano-imaging spectroscopy of semiconductor quantum structures", 4th

MEXT(Ministry of Education,Culture, Sports, Science and Technology)–NSF(National Science Foundation) Joint Symposium “Nano–photonics”, 25–27 October 2004, Tokyo.

2. K. Matsuda, “Real–space mapping of exciton wave function in a GaAs quantum dot by near–field imaging spectroscopy”, 6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON 2004), 6–9 July 2004, Cracow, Poland.
3. K. Matsuda, “Near–field optical mapping of exciton and biexciton wavefunctions confined in a semiconductor quantum dot”, Conference on Lasers and Electro–Optics/International Quantum Electronics Conference (QLEO/IQEC 2004), 18–21 May 2004, San Francisco, California, USA.
4. K. Matsuda, “ Advanced nano–scale optical spectroscopy of semiconductor quantum structures“, 1st International Symposium “Synchrotron Radiation Nanomaterials Science and Technology”, 15–17 March 2004, Tokyo, Japan.
5. K. Matsuda, “Near–field optical probing of exciton wavefunctions in a semiconductor quantum dot” 1st International Symposium of Active–nano Characterization and Technique (ANCT 2003) 11–14 November, 2003, Tsukuba, Japan.

## 研究課題別評価

1. 研究課題名: ナノ複合体を用いた遺伝子治療による内科的再生医療

2. 氏名: 山本雅哉

3. 研究のねらい:

これまでの再生医療は、皮膚、軟骨、骨など、組織学および機能的に単純な組織を対象として、外傷や外科手術によって失われた機能の回復を目的としている。本研究のねらいは、内科的なアプローチにより、慢性疾患に対して生体組織の再生を誘導する治療法、すなわち“内科的再生医療”を提案することである。これは、肝硬変、肺線維症、など難治性の慢性線維性疾患に対する根本的な治療策をもたない現在の外科的再生医療の問題を解決する、次世代の再生医療と位置付けることができるであろう。本研究では、こうした線維化を解消するためのキーとなる生体シグナル分子の遺伝子と水溶性高分子とのナノ複合体を用いたドラッグデリバリーシステムを開発し、標的部位に効率よく遺伝子を導入することによって、疾患治療を試みる。

4 研究成果:

4. 1. はじめに

遺伝子治療とは、遺伝子を人為的に補う、あるいは、遺伝子発現を人為的に制御することによって、細胞の機能をコントロールし、病気の治療を行う手段である。近年、分子生物学の進歩にともなって新しい遺伝子の働きも解明され、遺伝子改変細胞を用いた細胞治療およびそれらの細胞の基礎生物医学研究への展開も期待されている。細胞への遺伝子導入法は、ウイルス法と非ウイルス法とに大別される。これまで、遺伝子発現効率の高いことから、主として、ウイルス法が用いられてきた。しかしながら、ウイルスの毒性や免疫原性などが問題であり、近年、遺伝子導入効率の高い非ウイルス性遺伝子キャリアの開発が望まれている。非ウイルス性遺伝子キャリアを用いた生体内遺伝子導入では、細胞とうまく遺伝子を相互作用させることに加えて、遺伝子の体内での安定性を高め、また遺伝子をいかに特定部位にターゲティングできるかが、遺伝子発現レベルを大きく左右する。例えば、カチオン性遺伝子キャリアは、タンパク質、脂質、血球細胞などの生体成分と相互作用しやすく、その体内動態の制御がきわめて難しい。本研究では、標的細胞に特異的に相互作用することのできる水溶性高分子として、プルランなどの多糖からなる非ウイルス性遺伝子キャリアを開発した。

4. 2. カチオン化プルランと遺伝子とからなるナノ複合体の作製

プルランは天然の多糖であり、肝臓に高い親和性をもつとともに、肝実質細胞に発現しているアシアロ糖タンパク質レセプターを介して肝細胞へ取り込まれることが知られている。そこで、このような特性をもつプルランを遺伝子キャリアとして利用すれば、遺伝子の肝臓へのターゲティングが可能になると考えられる。まず、非電荷親水性高分子であるプルランと遺伝子とをポリイオンコンプレックス形成させるために、反応試薬である *N,N'*-carbonyldiimidazole (CDI) を用いてプルランの水酸基にスペルミンを導入した。得られたカチオン化プルラン誘導体のスペルミン導入率を元素分析法により定量したところ、表 1 に示すように、いずれの分子量のプルランでも反応条件によって、スペルミン導入率を変化させることができた。

表 1 異なるスペルミン導入率をもつカチオン化プルラン誘導体の作製

Pullulan Molecular weight	Molar ratio of pullulan hydroxyl groups to CDI ([CDI] / [OH])				
	0.5	1.0	1.5	3.0	5.0
5,900			12.9	18.8	
11,800			12.3	22.0	
22,800	2.7	5.6	11.0	23.0	32.5
47,300	1.1	6.0	12.3	20.4	32.9
112,000	2.2	7.4	10.7	26.3	33.1
212,000			9.7	30.7	

Spermine introduction was determined by the conventional elemental analysis.

次に、得られたカチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とを混合することによって、ポリイオンコンプレックスを形成させ、ナノ複合体を作製した。カチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA との混合比は、プラスミド DNA のリン酸基に対するプルラン誘導体のアミノ基のモル数の比(N/P

比)で定義した。表2は分子量の異なるカチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とのポリイオンコンプレックスの見かけの分子サイズならびにゼータ電位を示す。分子量 5,900 および 11,800 のプルランでは、元のプラスミド DNA に比べて大きな分子サイズを認めたが、分子量が 22,800 から 212,000 のプルラン

では、分子サイズが 200~300 nm であった。プラスミド DNA はポリアニオンであるため、その分子鎖は、電気的反発力で広がっていると考えられる。カチオン化プルラン誘導体とのポリイオンコンプレックス形成により、電気的中和と分子鎖の

表2 異なる分子量ならびにスベルミン導入率をもつカチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とのポリイオンコンプレックスの見かけの分子サイズとゼータ電位

Pullulan molecular weight	Molar ratio of pullulan hydroxyl groups to CDI ([CDI] / [OH])			
	1.0	1.5	3.0	5.0
5,900		1530 / +11.3 (12.9)		
11,800		1290 / +14.4 (12.3)		
22,800	2200 / +7.00 (5.60)	327 / +14.3 (11.0)	282 / +13.6 (23.0)	195 / +14.5 (32.5)
47,300	1280 / +9.04 (5.95)	246 / +15.0 (12.3)	205 / +16.0 (20.4)	282 / +16.8 (32.9)
112,000	1250 / +10.0 (7.35)	259 / +13.4 (10.7)	288 / +10.8 (26.3)	282 / +11.3 (33.1)
212,000		280 / +14.1 (9.74)		
Free plasmid DNA		410 / -14.7 (-)		

Apparent molecular size (nm) / zeta potential (mV) (spermine introduction)

らまりが起これ、この分子鎖の広がりが変化すると考えられる。分子量の低いプルランでは分子鎖が短く、十分にプラスミド DNA 分子を凝縮させることができないため、分子サイズが低下しなかったと考えられる。一方、分子量が大きくなると、ポリイオンコンプレックスによりプラスミド DNA 分子は効率よく凝縮され、分子サイズが低下したと考えられる。また、分子量 22,800、47,300 ならびに 112,000 のカチオン化プルラン誘導体について、異なるスベルミン導入率をもつプルラン誘導体を用いてポリイオンコンプレックスの分子サイズとゼータ電位とを測定した。その結果、スベルミン導入率の低いプルランでは、分子量が低いプルランを用いた場合と同様に、プラスミド DNA が凝縮されず、ポリイオンコンプレックスが凝集することによって、プラスミド DNA のみの場合と比較して、分子サイズが大きくなることがわかった。また、スベルミン導入率の低いプルラン誘導体では、カチオン性残基が少ないため、コンプレックスのゼータ電位の低いことがわかった。以下、カチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とのポリイオンコンプレックスをナノ複合体と称する。

#### 4. 3. カチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とのナノ複合体を用いた in vitro 遺伝子導入

得られたナノ複合体の物理化学的性質が細胞への遺伝子導入に与える影響について検討した。まず、プルランが結合することができるアジアロ糖タンパク質レセプターをもつ細胞である、ヒト肝がん細胞株 (HepG2 細胞) ならびにラット骨髄より単離した骨髄間質細胞 (MSC) を用いて、ナノ複合体を用いた in vitro の遺伝子導入について検討した。用いた遺伝子は、化学発光を利用して高感度で遺伝子発現レベルを評価することができる Luciferase タンパク質をコードするプラスミド DNA である。図1は、異なる分子量ならびにカチオン化度をもつカチオン化プルラン誘導体を用いた HepG2 細胞ならびに MSC における遺伝子発現レベルを示す。図から明らかのように、いずれの分子量のプルランを用いた場合も、プルランのカチオン化度に依存して遺伝子発現は変化した。また、最も高い遺伝子発現を示すカチオン化度は、用いたプルランの分子量により異なっていた。これまでに、遺伝子導入では、ポリイオンコンプレックスのサイズが 200 nm 程度で正に帯電している場合、高い遺伝子発現が得られることが知られている。表 2 に示すように、プルラン誘導体の分子量が 22,800 より高く、スベルミン導入率が 10%より高い場合、ポリイオンコンプレックスの分子サイズは、200~300 nm 程度、ゼータ電位は約 +15 mV であり、大きさやゼータ電位だけでは、図 1 で示した結果を説明することはできないことがわかった。おそらく、分子量やスベルミン導入率が高い場合、ポリイオンコンプレックスがより安定化され、細胞内で遺伝子がキャリアから解離しないため、遺伝子発現が低下したと考えられる。

一方、アジアロ糖タンパク質レセプターに結合するアジアロフェツインで処理した細胞に対して遺伝子導入を行ったところ、アジアロフェツインの濃度が高くなるにつれて、遺伝子発現の低下することがわかった。このことは、プルランを用いた肝細胞への遺伝子導入には、レセプターを介したナノ複合体と肝細胞との特異的な相互作用が関与していることを示している。また、細胞表

面に結合したナノ複合体は、クラスリンならびにカベオラの二つの経路を介して細胞内に取り込まれていることがわかった。さらに、異なる分子量をもつカチオン化プルランを用いて細胞への遺伝子導入と発現との関係を調べたところ、分子量 112,000 ならびに 212,000 のプルランを用いた場合、プラスミド DNA の取り込み率は約 20% と他の分子量のプルランを用いた場合よりも低いことがわかった。しかしながら、他の分子量のプルランでは、分子量ならびにスペルミン導入率によらずプラスミド DNA の取り込み率は 65~80% であった。以上、ナノ複合体の物理化学的性質ならびに細胞への取り込み挙動の結果から、遺伝子発現の変化には、プラスミド DNA の取り込み以外に、細胞内での遺伝子の動態が影響を及ぼしていることがわかった。

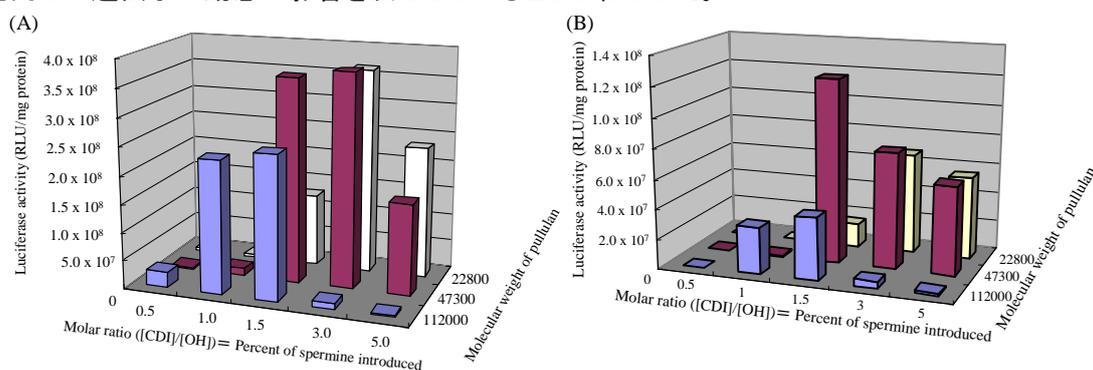


図1 カチオン化プルラン誘導体の分子量ならびにスペルミン導入率がHepG2細胞(A)ならびにMSC(B)におけるin vitro 遺伝子導入に与える影響

#### 4. 4. ナノ複合体を用いた肝臓への in vivo 遺伝子導入とその生物活性

肝臓は体内において代謝機能を担う重要な臓器であり、この代謝機能の異常、あるいは肝癌、肝硬変などが重篤な肝臓疾患として知られている。ナノ複合体を用いて肝臓への遺伝子ターゲティングが可能になれば、これらの疾患に対する遺伝子治療への応用も可能となる。上述したように、カチオン化プルラン誘導体を利用することによって、肝細胞への遺伝子導入が可能であることが明らかになった。そこで、異なる分子量ならびにスペルミン導入率をもつカチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とからなるポリイオンコンプレックスを用いて、マウスの肝臓への遺伝子導入を試みた。その結果、分子量、スペルミン導入率、ならびに N/P 比を変化させることにより、ナノ複合体を用いた肝臓への遺伝子導入が変化することがわかった。また、最も高い遺伝子発現を示したナノ複合体の作製条件は、in vitro と in vivo とでは異なっていた。この遺伝子導入メカニズムについては、現在、検討中であるが、ナノ複合体の生体内での安定性と血中タンパク質との相互作用とのバランスが寄与していると考えられる。また、遺伝子治療の例として、最も高い遺伝子発現が得られたカチオン化プルラン誘導体を用いて、肝臓特異的にがんの転移抑制効果をもつタンパク質を発現させ、がん細胞の肝臓への転移抑制効果について検討した。その結果、ナノ複合体を静脈内投与 1 日後、リンパ腫細胞をマウスの静脈内移植したところ、生理食塩水ならびにプラスミド DNA 単独投与群と比べて、ナノ複合体投与群において、肝臓への転移が抑制され、担がんマウスの生存期間が延長した。このことは、ナノ複合体を用いて肝臓へ遺伝子導入することにより、肝臓における生物活性が増強され、がんの肝臓への転移が抑制されたことを示している。

#### 4. 5. ナノ複合体を用いた肺への in vivo 遺伝子導入

経気管投与により肺へ遺伝子を導入する場合、口から肺組織の深部まで遺伝子を到達させる必要がある。このためには、解剖学的な知見から、遺伝子と遺伝子キャリアとのポリイオンコンプレックスのサイズは、数百ナノメートルオーダーのレベルが必要となる。加えて、生体成分との相互作用の少ない負に帯電していることが望ましいと考えられる。すなわち、肺への遺伝子導入を目的とするナノ複合体には、ナノメートルオーダーのサイズをもち、かつ生体成分との相互作用により凝集することがないシステムの創製が必要不可欠である。そこで、異なる分子量ならびにスペルミン導入率をもつカチオン化プルラン誘導体とプラスミド DNA とからなるナノ複合体を用いて、マ

ウスの肺への遺伝子導入を試みた。その結果、分子量、スペルミン導入率、N/P比、ならびにナノ複合体の作製方法を変化させることにより、ナノ複合体を用いた肺への遺伝子導入が変化することがわかった。具体的な結果は示さないが、ナノ複合体の作製方法を工夫することによって得られた負に帯電したポリイオンコンプレックスは、生体成分との相互作用が少なく、肺への効率よい遺伝子導入を可能にしたと考えられる。

#### 5 自己評価:

研究開始時の目標は、(1)細胞特異的な遺伝子導入のための水溶性高分子からなるナノ複合体を作製すること、(2)ナノ複合体を用いた肝臓ならびに肺に対する *in vivo* 遺伝子導入法を確立すること、(3)慢性線維性疾患モデル動物に対して、ナノ複合体を用いて肝臓ならびに肺への *in vivo* 遺伝子導入を行い内科的再生医療を検討すること、の3点であった。上述の通り、研究期間を通じて、(1)に関しては、遺伝子発現メカニズムの研究は途中であるが、ほぼ達成できたと考えられる。しかしながら、(2)については、肝臓ならびに肺への *in vivo* 遺伝子導入が可能であるという知見は得られたものの、ナノ複合体の生体内での安定性の評価、遺伝子発現のメカニズム、ならびに組織学的なナノ複合体の分布と遺伝子発現細胞との関係など、課題が残った。(3)については、肝がんを例に、ナノ複合体を用いて肝臓へ機能遺伝子を導入することにより、疾患モデル動物に対する治療効果が得られることを明らかにできたが、(2)と同様に遺伝子発現メカニズムに関する研究に加えて、本研究の最終目標であった慢性線維症に対する治療効果を検討するという最大の課題を残す結果となった。一方、当初目標としていなかった、骨髄間葉系幹細胞など、再生医療に利用可能な細胞への遺伝子導入が可能であることがわかった。この知見を利用して、さきがけ研究とは関連しない研究ではあるが、研究室の他グループによって、機能遺伝子を導入した間葉系幹細胞を用いた細胞治療や培養基上へ遺伝子固定化技術などとして、現在、検討が進められている。本研究の最終目標である線維症治療の効果について、現在、検討しているところであり、今後、さらに研究を継続するつもりである。

#### 6 研究総括の見解:

外科的な再生医療の困難な肝硬変、肺線維症などの慢性線維性疾患に対する新しい対応として、生体シグナル分子の遺伝子と水溶性高分子とのナノ複合体を用いたドラッグデリバリーシステムを開発することを研究の目的としている。

主要な研究成果として次の2点を挙げることが出来る。第1に肝臓に高い親和性を持つ多糖分子プルランに生体内ポリアミンの一つであるスペルミンを導入し、これとプラスミドDNAを混合して得られるポリイオンコンプレックスをヒト肝がん細胞株に適用し、遺伝子発現率を最大にする最適のスペルミン導入率が存在することを明らかにしたこと;第2に、開発した物質をマウスの肝臓に適用し、遺伝子発現率を最大化する条件を求めたこと、である。実際リンパ腫細胞を静脈内から移植したマウスにおいて肝臓に転移する確率はナノ複合体の投与によって有意な生存期間の延長が認められた。

研究成果は3件の国際会議発表、招待講演1件、解説論文1篇のほか、2篇の英文学術誌への原著論文掲載が決定している。これらを勘案し全体として予想の程度の成果が出ていると判断する。

#### 7 主な論文等:

##### 論文(原著論文)発表:

- Yamamoto, M. and Tabata, Y.: Tissue engineering by modulated gene delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* to be published.
- Jo, J., Yamamoto, M., Matsumoto, K., Nakamura, T., and Tabata, Y.: Liver targeting of plasmid DNA with a cationized pullulan for tumor suppression. *J. Biomed. Nanotechnol.* to be published.

特許出願:2件

発明者: 山本雅哉、田畑泰彦

発明の名称: 核酸の肝臓へのターゲティング

出願人: JST、山本雅哉、田畑泰彦

出願番号(出願日): 特願 2003-414504(平成 15 年 12 月 12 日)

公開番号(公開日): 特開 2005-170877(平成 17 年 6 月 30 日)

発明者: 山本雅哉、田畑泰彦

発明の名称: 核酸の肝臓へのターゲティング

出願人: 国立大学法人京都大学

出願番号(出願日): 特願 2004-207329(平成 16 年 7 月 14 日)

公開番号(公開日): 特開 2006-028061(平成 18 年 2 月 2 日)

学会発表:14 件

国際学会:3 件

- Yamamoto, M., Jo, J., Matsumoto, K., Nakamura, T., and Tabata, Y.: Liver targeting of plasmid DNA with a cationized pullulan for tumor suppression. 7th World Biomaterials Congress (2004. 5. 17-21 Sydney)
- Yamamoto, M., Jo, J., Okazaki, A., Ikai, T., Hirano, Y., and Tabata, Y.: Polysaccharide-based non-viral gene delivery system for adult stem cells. 32<sup>nd</sup> Annual Meeting and Exposition of the Controlled Release Society. (2005. 6. 18-22. Miami)
- Jo, J., Yamamoto, M., Okazaki, A., Ikai, T., Hirano, Y., and Tabata, Y.: Effect of physicochemical properties of cationized pullulan complexed with plasmid DNA on the level of gene expression for mesenchymal stem cells. The 8th US-Japan Symposium on Drug Delivery Systems. (2005. 11. 18-23. Hawaii)

国内学会:10 件

招待講演(国内):1 件

- 山本雅哉、田畑泰彦: ドラッグデリバリーシステムを利用した慢性線維性疾患に対する内科的再生医療の試み、「第 21 回日本 DDS 学会」(2005.7.22-23. 長崎)

著作物:2 件

- 山本雅哉、田畑泰彦: 線維性慢性疾患に対する組織再生誘導治療. 日本 DDS 学会誌 20(2), 110-117 (2005).
- 山本雅哉: ナノ複合体を用いた遺伝子治療による内科的再生医療. Japan Nanonet Bulletin 第 90 号(2005).

## 研究課題別評価

### 1 研究課題名:

超 Gbit-MRAM のための単結晶 TMR 素子の開発

### 2 研究者氏名:

湯浅 新治

### 3 研究のねらい:

1995年に磁気トンネル接合(トンネル障壁層を2枚の強磁性金属の電極層で挟んだ接合素子:以下, Magnetic Tunnel Junction の頭文字を取って MTJ と記す)が室温で GMR 効果よりも大きな磁気抵抗を示すことが発見され, トンネル磁気抵抗効果(Tunnel MagnetoResistance (TMR) 効果)と名付けられた. この現象は GMR ヘッドに代わる次世代の高性能磁気ヘッドに応用できるほか, 新しい不揮発性メモリ(MagnetoResistive Random Access Memory (MRAM))の開発を可能とするものである. MRAM は不揮発・高速動作・優れた書換え耐性などの特徴を併せ持つ究極のメモリになると期待されており, 現在世界規模で研究開発が進められている.

本研究では, 超 Gbit 級の大容量 MRAM や超高密度 HDD 用磁気ヘッドなどを実現するための鍵となる, 高性能トンネル磁気抵抗素子の開発を行った. 新規のトンネル障壁材料である結晶性の酸化マグネシウム(MgO)を用いた MTJ 素子を作製し, 応用上切望されてきた室温巨大 TMR 効果の実現を目指した. さらに, この MgO 障壁 MTJ 素子の生産プロセスの開発も行った

### 4 研究成果:

#### (1)研究背景

1995年に東北大学の宮崎等はトンネル障壁にアモルファス酸化アルミニウム(AI-O), 電極層に多結晶の遷移金属強磁性体を用いた MTJ 素子を作製し, 室温で 18%という当時としては非常に大きな MR 比を実現したことにより, TMR 効果が一躍注目を集めることとなった. この室温 TMR 効果の実現が契機となって MTJ 素子を用いた新しい不揮発性メモリ MRAM の研究開発が世界規模で始まり, これまでに 4 Mbit の MRAM が製品出荷されるに至っている. 過去約 10 年間, AI-O 障壁を用いた MTJ 素子の改良が世界中で精力的に行われ, 強磁性電極材料の最適化(CoFeB 合金など)や AI-O 障壁の作製法(酸化法や熱処理法)の工夫によって, 現在までに室温で約 70% (低温で約 100%)の MR 比が実現されている. 室温で 70%の MR 比を示す MTJ 素子を用いれば, 64~128 Mbit 程度の MRAM が実現可能と考えられている. しかし, さらに Gbit 級の大容量 MRAM を高速で動作させるために, 室温で少なくとも 150%以上の巨大な MR 比の実現が渴望されていた. また, MR 比が大きいほど, MRAM の読み出し速度を高速化できる. AI-O 障壁の従来型 MTJ 素子ではこれ以上の飛躍的な MR 比の向上は望めない. 室温で 150%を超えるような巨大な MR 比を実現する手法が, 結晶性のトンネル障壁である. 2001年に Butler 等と Mathon 等は, 酸化マグネシウム(MgO)をトンネル障壁に用いた Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)構造のエピタキシャル MTJ 素子に関する第一原理計算を行い, 1000%を超える巨大な TMR 効果が期待できることを理論的に示した. この巨大 TMR 効果の物理的機構は, 完全スピン分極を持つ高対称 $\Delta_1$  ブロッド状態のコヒーレントなトンネル伝導に起因する. 従来型のアモルファス AI-O トンネル障壁と結晶 MgO(001)トンネル障壁のトンネル過程の違いをまとめると図 1 のようになる. Fe/MgO/Fe エピタキシャル MTJ は高対称な原子配列を持つためトンネル電子のコヒーレンシーが保存される結果, 完全スピン分極した Fe- $\Delta_1$  電子が支配的にトンネル伝導する(図 1(b)). 一方, アモルファス AI-O 障壁 MTJ 素子では, トンネル障壁中および界面において原子構造の対称性が崩れているため, 電極内の全ての電子状態が有限の確率でトンネル伝導に寄与する結果, TMR 効果が低下してしまう(図 1(a)).

2001年の MgO 障壁エピタキシャル MTJ の巨大 TMR 効果の理論予測と前後して, 実際に Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子を作製する試みが欧州の公的研究機関を中心に行われたが, 不成功であった. その原因として Fe/MgO 界面に過剰の酸素原子が入り込

み、界面の Fe 原子が酸化されてしまうことが指摘された。理論計算によると、界面に過剰な酸素原子が存在する場合、Fe- $\Delta_1$  状態が MgO- $\Delta_1$  状態に結合できないために、MR 比が著しく減少してしまう。つまり、巨大 TMR 効果を実現するためには界面 1 原子層の構造制御が非常に重要である。しかし、過剰な酸素原子が無い清浄な界面を作製することは、これまで困難であった。

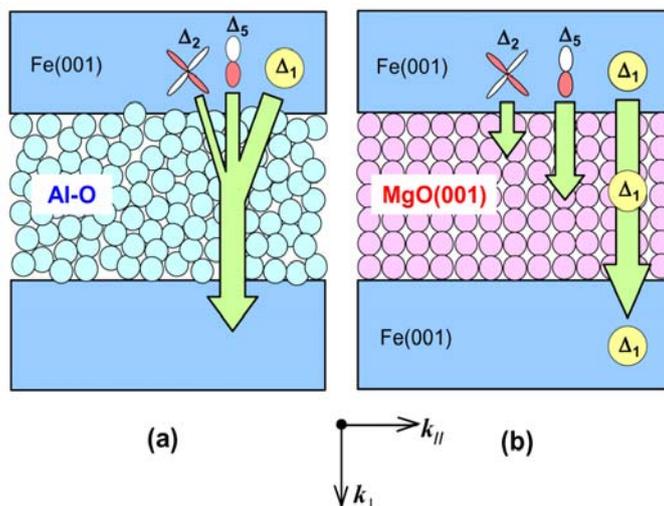


図 1: トンネル過程の概念図. (a) アモルファス Al-O トンネル障壁. (b) 単結晶 MgO(001) トンネル障壁

## (2) MBE 成長による単結晶 MgO(001)障壁 MTJ 素子の作製

本研究ではまず、超高真空蒸着 (MBE 法) を用いて Fe/MgO/Fe エピタキシャル MTJ 素子の作製を行った。Fe と MgO のソース材料からの電子線蒸着により、超高真空中で MgO(001) 単結晶基板の上に Fe(001) 層と MgO(001) 層をエピタキシャル成長した。MgO 蒸着中の成長チャンバ内の不純ガスの四重極質量スペクトルを観察した結果、不純ガスの主要成分は原子状酸素 O (質量数 16) と酸素分子 O<sub>2</sub> (質量数 32) であり、これらの酸素ガスの分圧は MgO の蒸着速度に比例して増加することが分かった。このことは、MgO ソース材料から蒸発した MgO 分子の一部が成長チャンバ内で Mg 原子と O 原子に分解し、さらに O 原子同士が再結合して O<sub>2</sub> 分子が形成されることを意味する。このようにして生成した O 及び O<sub>2</sub> が MgO 成長前の Fe(001) 下部電極の表面に吸着することによって、Fe(001) 下部電極層と MgO(001) 障壁層の界面に過剰な酸素が残るものと考えられる。同様に、MgO 障壁を成長した後の表面に O や O<sub>2</sub> が吸着することによって、Fe(001) 上部電極との界面にも過剰な酸素が残留すると考えられる。この問題を解決するために、MgO 蒸着中の真空度を  $2.5 \times 10^{-7}$  Pa より良く保つことによって Fe 下部電極表面の酸素吸着を抑え、さらに MgO 成長後に超高真空中でアニールすることによって MgO 表面の吸着酸素を除去することを試みた。これらの工夫を行った結果、過剰な酸素が存在しない清浄な Fe(001)/MgO(001) 界面が実現されていることが、放射光 (KEK-PF) を用いた X 線吸収 (XAS) と X 線磁気円二色性 (XMCD) の測定によって確認された (詳細は割愛)。

作製した Fe(001)/MgO(001)/Fe(001) エピタキシャル MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 2 に示す。高品質の単結晶 Fe(001) 電極層と単結晶 MgO(001) トンネル障壁層、および原子レベルで平坦な界面で構成されていることが分かる。TMR 効果を測定するためには、トンネル障壁薄膜を微細加工してトンネル接合素子を作製しなければならない。フォトリソグラフィーや電子線リソグラフィーを用いてレジスト・パターンを描画し、Ar イオンミリング等によりトンネル接合の柱状構造を削り出し、その側壁を SiO<sub>2</sub> 等の層間絶縁層で被覆し、その上に上部配線を積層することによって MTJ 素子が完成する。また、本研究の実験では、一枚の基板上で MgO 層の厚さを連続的に変化させたウェッジ形状のトンネル障壁層を成長し、微細加工によって 1 枚の基板上に異なる MgO 障壁層厚さ ( $t_{\text{MgO}}$ ) を持つ多数の MTJ 素子を作製した。

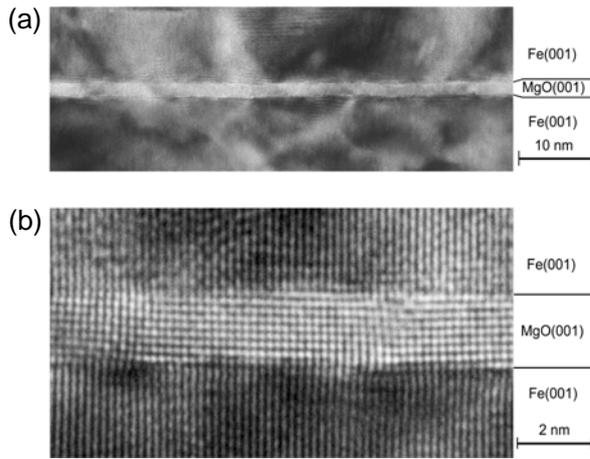


図 2: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真. (b)は(a)の拡大写真.

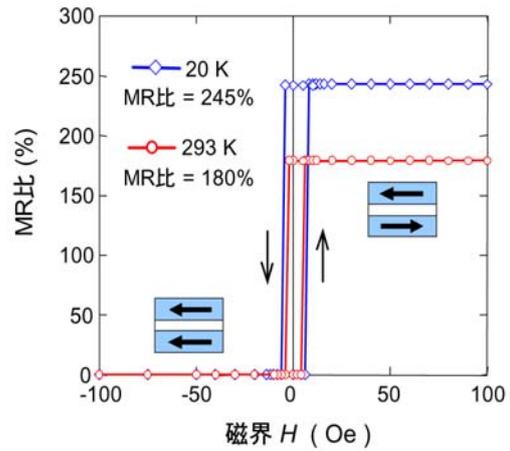


図 3: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子 (MgO 障壁厚さ 2.3 nm) の磁気抵抗曲線.

Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子の典型的な磁気抵抗特性を図 3 示す. 室温で 180%, 低温で 245%という巨大な MR 比が実現された. これは, 従来型の Al-O 障壁 MTJ 素子の 2 倍を超える巨大な室温 TMR 効果である(図 4 の①). さらに下部電極に bcc Co(001) を用いることによって, 室温で 271%の MR 比が得られた.

次に, MR 比の MgO 障壁厚さ ( $t_{\text{MgO}}$ ) 依存性を図 5 に示す. 驚くべきことに MR 比は  $t_{\text{MgO}}$  に対して周期的に振動するという新現象が観測された. 振動周期は 0.30 nm である. ちなみに, MgO(001)1 原子層の厚さは 0.22 nm であるから, TMR 振動の周期とは一致しない. つまり, この振動現象は MgO(001)障壁層の原子層成長では説明できない. また, このような振動はアモルファス Al-O 障壁では全く観測されなかった現象である. このような振動現象の機構として, MgO バンドギャップ中の浸み出し電子状態の干渉効果が考えられる. この機構の詳細な説明は割愛するが, この振動現象はトンネル電子が波動関数のコヒーレンシーを保ったままトンネル伝導していることを示す直接的な証拠であると考えられる.

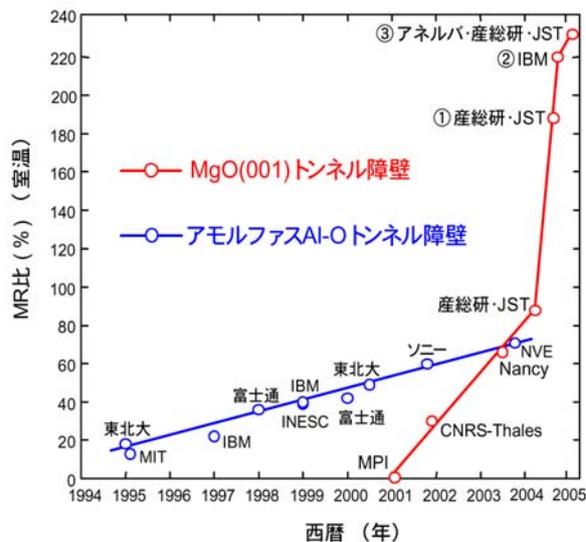


図 4: 磁気トンネル接合 (MTJ) の室温における磁気抵抗 (MR) 比の改善の歴史.

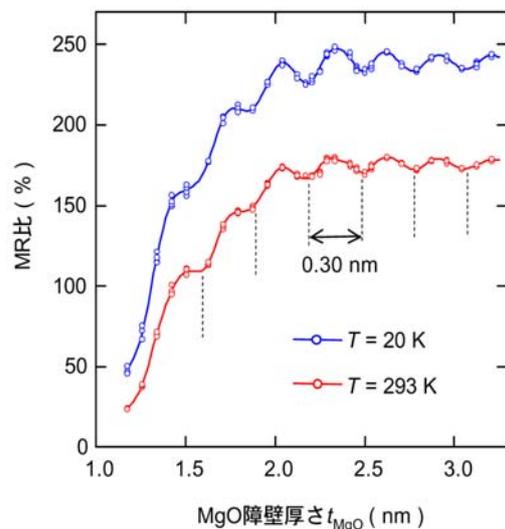


図 5: Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ 素子の MR 比の MgO 障壁厚さ ( $t_{\text{MgO}}$ ) 依存性.

本研究ではこの他に、Fe(001)/MgO(001)/Fe(001)エピタキシャル MTJ の詳細なトンネル分光測定を行い、アモルファス Al-O 障壁では観測されたことのない複雑な構造を持つトンネル・スペクトルの観測に成功した(詳細は割愛)。

(2)スパッタ成膜による高配向多結晶 MgO(001)障壁 MTJ 素子の作製

上述の MBE 成長したエピタキシャル MTJ 素子は探索的な研究および基礎物理研究には最適であるが、生産プロセスとの整合性が悪いため工業応用には不向きである。実際の MRAM や HDD 磁気ヘッドの製造のためには、スパッタ法を用いた成膜により金属(Cu)配線上に MTJ 素子を積層できなければならない。成膜温度は室温が理想的である。このため、任意の下地層の上に室温スパッタ成膜で MgO 障壁 MTJ 素子を作製できるプロセスが必要となる。IBM グループは、スパッタ法を用いて高配向多結晶 FeCo(001) /MgO(001) /FeCo(001)構造の MTJ 素子を作製し、室温で 200%を超える MR 比を実現した(図 4 の②)。しかし、bcc 構造の FeCo 電極層と MgO 障壁層を全て(001)面を優先配向させて成長する必要があり、このために特殊なシード層やバッファ層を用いて多層膜全体の結晶配向を制御しなければならず、やはり応用には不向きである。生産プロセス適合性の問題の解決策として、本研究では次に述べるようにアモルファス CoFeB 電極と MgO(001)障壁を組み合わせた MTJ 素子を開発した。

本研究では、HDD 磁気ヘッドの生産などで標準的に用いられている生産用スパッタ装置(ANELVA C-7100)を用いて、8 インチの大径熱酸化シリコン基板の上に MgO 障壁 MTJ 素子を作製した。薄膜は全て室温スパッタ成膜で作製し、MgO 障壁層は MgO 焼結体ターゲットからの RF マグネトロンスパッタ法、その他の層は合金ターゲットからの DC マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。作製した薄膜の成膜直後の断面 TEM 写真を図 6 に示す。強磁性下部電極層はアモルファス CoFeB であり、反強磁性 Pt-Mn 交換バイアス層によってピンされた積層フェリ構造 (CoFe/Ru/CoFeB) で構成されている。これらの下部構造は、MRAM や磁気ヘッドで標準的に用いられている構造であり、特殊な構造や材料は一切用いていない。驚くべきことに、アモルファス CoFeB 下部電極層の上に積層された MgO トンネル障壁層は(001)面方位に高配向した多結晶層として成長していることが図 6(b)の高分解能 TEM 写真から確認できる。また、この MgO 障壁層の上に積層した CoFeB 層はアモルファスとなる。なぜアモルファス CoFeB の上に高配向多結

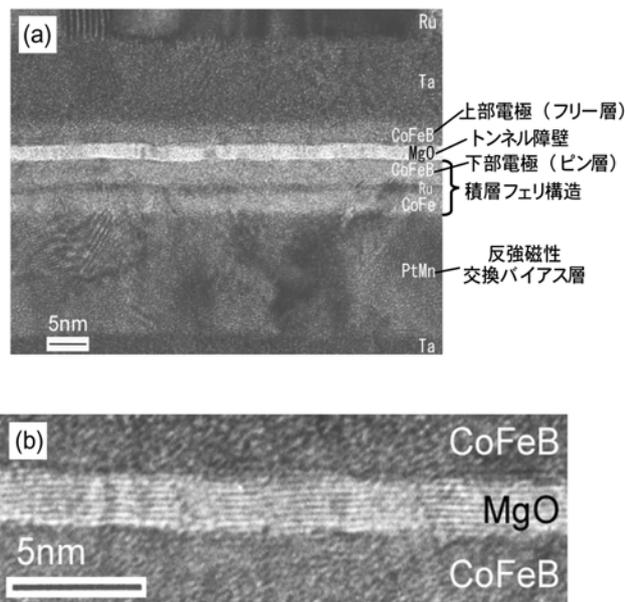


図 6: CoFeB/MgO(001)/CoFeB-MTJ の断面の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真. (b)は(a)の拡大写真.

晶 MgO(001)層が成長するのか、詳細な結晶成長の機構はよく分かっていない。以上のように、アモルファス CoFeB を下部電極層に用いることによって、MgO 障壁 MTJ 素子を任意の下地の上に室温スパッタ成膜で作製可能なため、その生産プロセス適合性は理想的である。この CoFeB/MgO(001)/CoFeB 多層膜を 360°C でポスト・アニール処理した後、微細加工して MTJ 素子を作製した結果、室温で 230%、低温で 295% という巨大な MR 比が実現された(図 3 の③)。

次に、CoFeB/MgO(001)/CoFeB 構造においてなぜ巨大な TMR 効果が出現するのかという問題について考察する。トンネル障壁が単結晶 MgO(001)でも高配向多結晶 MgO(001)でもバンドギャップ中の電子状態は基本的に同じなので、MgO- $\Delta_1$  状態を介したトンネル過程が支配的であることに変わりはない。問題は、電極のどのような電子状態が MgO- $\Delta_1$  状態に接続するかということである。アモルファス CoFeB 電極の場合には、そもそも電極内に特定のバンド分散を持った電子状態は存在しない。また、界面構造に対称性が全く無ければ、電極内の種々の対称性を持ったブロッホ状態が MgO- $\Delta_1$  状態に有限確率で接続することが可能となり、アモルファス Al-O 障壁の場合と同じように MR 比が低下すると予想される。しかし、360°C のポスト・アニールにより、CoFeB 電極が(001)面に優先配向した bcc 多結晶構造に結晶化することが、詳細な RHEED 観察の結果明らかになった。つまり、微視的に見れば bcc CoFeB(001)/MgO(001)/bcc CoFeB(001)構造を持っているため、CoFeB 不規則合金による乱れの効果を無視すれば、エピタキシャル MTJ と同様のコヒーレント・トンネルが起こってもよい。

エピタキシャル Fe/MgO/Fe-MTJ と比べて、多結晶 CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ は結晶の品質がかなり低い。多結晶 MgO(001)障壁層には結晶粒界や誤配向が多数存在するためである。にもかかわらず、多結晶 CoFeB/MgO/CoFeB-MTJ はエピタキシャル MTJ とほぼ同じ MR 比や RA 値を示し、大径基板上で良好な均一性も得られている。どうやら、多結晶 MgO(001)障壁の結晶粒界や誤配向は素子特性に悪い影響は与えないらしい。このことは、応用のためには非常に幸運なことである。

## 5 自己評価:

さきがけ開始時の室温 MR 比の最高値は 70% だった。さきがけでは、室温で 150% を越える MR 比の実現と実際に MRAM で使える素子の開発を目標に研究を開始した。3 年間の研究の結果、結晶 MgO(001)トンネル障壁を用いて室温で 300% を越える MR 比を実現し、MRAM 生産プロセスに適合した素子作製法の開発にも成功した。MgO トンネル素子は既にスピントロニクス応用の主流となっている。さきがけ研究の目標達成率は 100% 以上と言ってよい。このように研究開発が成功した要因として、研究者の努力や技術力も多少はあると思われるが、何よりも「MgO の素性の良さ」に助けられた部分が大きい。つまり、最初のテーマ設定が良かったということに尽きると言える。

## 6 研究総括の見解:

トンネル磁気抵抗効果素子は高感度の磁気ヘッドおよび高速・大容量・不揮発ランダムアクセスメモリー(MRAM)の有力な候補として世界的に激しい研究開発が続けられている対象である。本研究はトンネルを担うスピン偏極電子のコヒーレンスを劣化させるトンネルバリア膜および界面状態の抜本的な改善によって性能向上を図ろうとする研究であり、結晶性 MgO をバリア層として用いるというアプローチを取った。

主要な研究成果として次の 3 点を挙げる事が出来る。第 1 に分子ビームエピタキシー法によって Fe/MgO/Fe 単結晶積層構造を作成し、トンネル電子流のコヒーレンスを向上させた結果、オンオフ比を従来の 70% より大幅に上回る 180% まで向上させ、さらに近年 Co/MgO/Co 系で 410% という世界記録を樹立したこと; 第 2 にコヒーレントトンネリングを実証する現象としてオンオフ比のバリア膜厚依存性が振動性の挙動を示すことを発見したこと; 第 3 に大面積で生産性の高い製造方法としてスパッタリングとポストアニールリングの組み合わせで結晶性の良い MgO バリア膜を作製する方法を考案し、室温でのオンオフ比 230% を記録したこと、である。これらの成果は次世代メモリー産業の最も有力な新技術を提供するものと考えられ、開発研究に向かって研究をさらに加速している。また、種々の手法を用いてトンネル過程の詳細な分析も行っており、制御性の向上の基礎とし

て重要な知見を蓄積している。

研究成果は11篇の原著論文、25件の招待講演、4篇の解説論文等で公表している。2005年度文部科学大臣若手科学者賞、応用物理学会 JJAP 論文賞を含む7件の表彰を受けており、社会的な評価の高さを裏付けている。全体として予想を大幅に超える画期的な成果を挙げた研究と判断する。

## 7 主な論文等:

### 論文

- [1] S. Yuasa, Y. Suzuki, T. Katayama, and K. Ando  
“Characterization of growth and crystallization processes in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junction structure by reflective high-energy electron diffraction”  
*Appl. Phys. Lett.* **87**, pp.242503-1-3 (2005).
- [2] S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando  
“Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial bcc Co/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”  
*Appl. Phys. Lett.* **87**, pp.222508-1-3 (2005).
- [3] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki and K. Ando  
“230% room-temperature magnetoresistance in CoFeB/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions”  
*Appl. Phys. Lett.* **86**, pp.092502-1-3(2005).
- [4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, K. Ando and Y. Suzuki  
“Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”  
*Nature Mater.* **3**, pp.868-871 (2004).
- [5] S. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando and Y. Suzuki  
“High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling”  
*Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, pp.L588-L590 (2004).

他6篇

### 特許出願

研究期間累積出願件数:国内4件、外国5件、PCT3件

[1]発明者:湯浅新治

発明の名称:磁気抵抗素子及びその製造方法

出願人:JST,産業技術総合研究所

優先権基礎番号(出願日):特願2004-071186(平成16年3月12日)

PCT公開番号(公開日):WO2005/088745 A1(平成17年9月22日)

台湾公開番号(公開日):200531323(平成17年9月16日)

他に国内出願中3件、外国出願中4件、PCT出願中2件

### 受賞

- [1] 2006 年 丸文学術賞  
件名:「磁気トンネル接合素子のトンネル磁気抵抗効果の研究」
- [2] 2005 年 市村学術賞(貢献賞)  
件名:「超 Gbit-MRAM のための高性能 TMR 素子の開発」
- [3] 2005 年 文部科学大臣表彰 若手科学者賞  
件名:「単結晶 TMR 素子の開発とコヒーレント TMR 効果の実証」
- [4] 2005 年 応用物理学会 JJAP 論文賞  
件名:“High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling”
- [5] 2004 年 日本応用磁気学会 優秀研究賞  
件名:「単結晶磁気トンネル接合素子の開発とコヒーレント TMR 効果の実現」

他 2 件

#### **招待講演**

- [1] S. Yuasa  
“Giant room-temperature magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with crystalline MgO(001) barrier”  
The 12th International Workshop on Oxide Electronics, Cape Cod (USA), 5 Sept. 2005.
- [2] S. Yuasa, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama, T. Katayama, Y. Suzuki and K. Ando  
“Coherent spin-dependent tunneling in magnetic tunnel junctions with MgO(001) tunnel barrier”  
The 2005 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG), Nagoya (Japan), 7 April 2005.
- [3] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando  
“High tunnel magnetoresistance effect in single-crystal Fe/MgO/Fe tunnel junctions”  
49th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM), Jacksonville (USA), 8 Nov. 2004.
- [4] S. Yuasa  
“High tunnel magnetoresistance effect in single-crystal Fe/MgO/Fe tunnel junctions”  
Gordon Research Conference on Magnetic Nanostructures, Montana (USA), 23 Aug. 2004.
- [5] S. Yuasa, T. Nagahama, Y. Suzuki  
“Quantum-size Effect of Tunneling Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions”  
American Vacuum Society (AVS) 50th International Symposium, Baltimore (USA), 3 Nov. 2003.

他 20 件

#### **プレス発表**

- [1] 産業技術総合研究所・JST 共同プレス発表 (2004 年 11 月 1 日)  
「巨大な TMR(トンネル磁気抵抗)効果の発生メカニズムを実証」

[2] 産業技術総合研究所・JST 共同プレス発表 (2004 年 3 月 2 日)  
「単結晶 TMR(トンネル磁気抵抗)素子で世界最高性能を達成」