

研究課題別評価

1 研究課題名:

ピーポッドヘテロ接合量子効果デバイスの創製

2 研究者氏名:

大野雄高

3 研究のねらい:

カーボンナノチューブはその内側に様々な分子を内包することにより電子構造を自在に変化させる。特に、フラーレンを内包したカーボンナノチューブは“ピーポッド”(サヤエンドウ)と呼ばれ、その構造的な面白さのみならず、ナノチューブの優れた伝導性に加えて、ナノチューブとフラーレンとの相互作用によるエネルギーバンド構造の制御が期待でき、エレクトロニクスの観点からも興味深い。本研究では、ピーポッドを用いた機能デバイスの可能性を明らかにすることを旨とし、電界効果型トランジスタ(FET)の特性からピーポッドの電子構造について調べる。また、ピーポッド FET において得られた両極性伝導特性を基に、ショットキ障壁制御 FET 動作モデルを提案し、電極界面の制御による FET の伝導型(p/n)制御を着想・実現している。一方、ナノチューブの電子構造を理解するうえで光学的手法も有効である。強い発光が得られる空中に架橋したナノチューブのフォトルミネッセンス解析を行うとともに、ナノチューブの光電子デバイス応用について検討し、FET 構造に設置した 1 本のナノチューブの発光特性を調べている。

4 研究成果:

1. ピーポッド FET の試作と特性解析

さまざまな種類のピーポッドについて、微細電極を形成した基板に分散することで FET を試作し、以下の結果を得た。

- ・ ピーポッド FET において両極性伝導特性を得たことから、FET 動作がチャネル変調ではなくショットキ障壁変調に基づくことを明らかにした。
- ・ 両極性伝導を示す FET において、バンドギャップを反映する転送特性のオフ幅がピーポッドの種類によって異なること、および金属内包フラーレンピーポッドにおいては内包金属原子からの電荷移動数にしたがってオフ幅が小さくなることを見出した(図 1)。この結果は、電荷移動数に着目してフラーレンを選択すれば、ナノチューブのバンドギャップを制御できる可能性を示している。
- ・ $\text{Ce}_2@C_{80}$ や $\text{Gd}_2@C_{92}$ のピーポッドにおいて、200K 以上ではゲート電圧依存性を示さず、金属的な伝導特性のみが得られることを明らかにした。

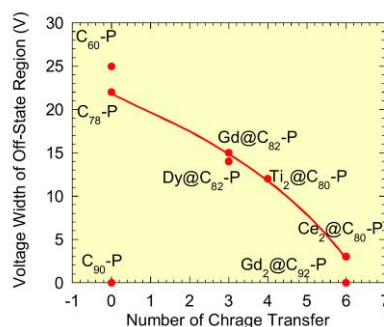


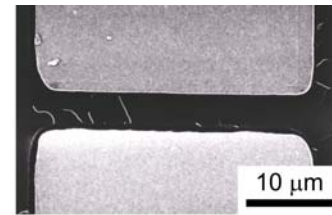
図1 オフ領域のゲート電圧幅と内包金属からの電荷移動の関係。

2. Si 基板上へのピーポッドの直接合成

ピーポッド FET を作製する方法として、従来、予め基板上に形成したソース・ドレイン電極上にピーポッドを分散する手法を用いていたが、FET の歩留まりが非常に低く、特性解析が困難であった。 SiO_2/Si 基板上にピーポッドを直接合成することを可能とするとともに、ラマン散乱分光により評価した。

- ・ SiO_2/Si 基板上に熱 CVD 法により成長した単層ナノチューブについて、大気中で加熱酸化することで開口を行い、フラーレンを内包させることを可能とした。
- ・ 大気中で加熱酸化することにより開口する技術を検討し、ラマン散乱分光により酸化状況をモニタすることで、 470°C が最適な処理温度であることを見出した。

- ・ フラーレンの内包によるラマン散乱スペクトルの変化を調べ、 C_{60} については 1.28 nm以上、 $Gd@C_{82}$ については 1.43 nm以上の直径のナノチューブにおいてフラーレンの内包が可能であること、フラーレンの直径より 0.5-0.6 nmほど直径の大きいナノチューブが必要であることを明らかにした。



3. Si 基板上に直接合成したピーポッドを用いた FET の作製と特性解析

前述の Si 基板上にピーポッドを直接合成する技術を用いてピーポッド FET の作製を行うとともに、FET 特性の温度依存性からピーポッドのバンドギャップを見積もる手法を提案した。

- ・ SiO_2/Si 基板上にリソグラフィにより触媒を配置し、ナノチューブの成長・開口を行った後、フラーレンを内包させることで、位置を制御してピーポッドを配置することを可能とした(図 2)。
- ・ 作製した $Gd@C_{82}$ ピーポッド FET において両極性伝導が得られ、本手法によりピーポッドが形成できていることを示している。
- ・ FET のドレイン電流が電極とピーポッドの接合で形成されるショットキ障壁によって制御されていることに着目し、電流の温度依存性とゲート電圧依存性からショットキ障壁の高さを求める方法を提案した。
- ・ ピーポッドのバンドギャップを電子とホールに対するショットキ障壁の高さの和として得る手法を提案し、 $Gd@C_{82}$ ピーポッド FET に適応したところ、 $Gd@C_{82}$ のバンドギャップが約 100meV であることを明らかにした。

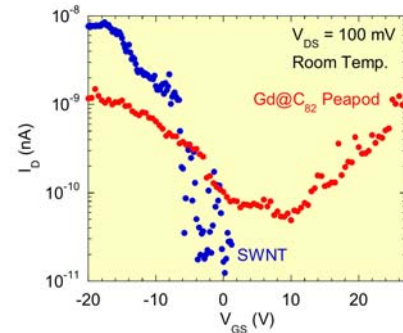


図 2 $Gd@C_{82}$ ピーポッドの SEM 像と I_D-V_{GS} 特性.

4. ナノチューブ FET における電極界面特性解析と伝導特性制御

ピーポッド FET において得られた両極性伝導特性から、FET 動作が電極との接合で形成されるショットキ障壁によって行われることを明らかにした。この知見に基づき、電極材料の仕事関数に着目してナノチューブ FET の特性を制御するという着想を得た。

- ・ 様々な電極材料を用いてナノチューブ FET を作製し、特性を調べたところ、電極材料の仕事関数にしたがって、FET 特性が n 型から p 型に変化することを見出し、電極により FET 特性を制御する方法を提案した(図 3)。
- ・ ドレイン電流の温度依存性からショットキ障壁の高さを調べたところ、Ca 電極 FET においては電子に対して 180 mV 程度のショットキ障壁が存在していた。
- ・ Ca の仕事関数は 2.8 eV であり、単層ナノチューブの仕事関数 4.8 eV より 2 eV も小さいにもかかわらず、ショットキ障壁が存在していたところから、電極/ナノチューブ界面にダイポールの存在が示唆された。
- ・ 半導体と金属の界面特性を表す指標である S 値(= $d\phi_{Bn}/d\phi_M$)は、ナノチューブの場合、0.3-0.5 と比較的大きな値を持つことを明らかにし、フェルミレベルピンニングは起こっていないことを明らかにした。

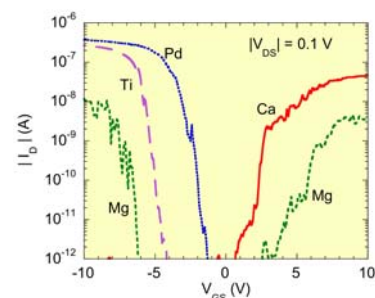


図 3 様々な電極材料のナノチューブ FET の I_D-V_{GS} 特性.

5. ナノチューブの光電子機能素子への展開

半導体カーボンナノチューブは直接遷移型の半導体であり、その電子構造を理解するうえで光学的手法が有効な手段となる。本研究では、強い発光が得られる空中に架橋したナノチューブに

ついて、フォトルミネッセンス (PL) 解析を行うとともに、新
 奇な光電子デバイス応用の可
 能性を探るため、FET 構造に
 架橋ナノチューブを設置し、発
 光と性を調べた。

- 架橋構造ナノチューブ
と界面活性剤でミセル
化したナノチューブのフ
ォトルミネッセンスを比
較したところ、螺旋度
に依存して励起子遷移エ
ネルギーが変化していることを見出した。
- 架橋構造ナノチューブをもつサンプルを種々の有機溶媒に浸潤し、意図的に環境の誘電率を変化させたところ、誘電率の増大に伴って、励起子遷移エネルギーが低エネルギー側にシフトしたことから、外部の誘電率の違いが励起子遷移エネルギーに変化を与えることを明らかにした。これは、キャリア間相互作用(励起子結合と電子間反発)に寄与する電気力線がナノチューブの外部を通過するためと説明できる。
- 架橋ナノチューブを FET 構造に配置し、電界が PL スペクトルに及ぼす影響を調べることを可能とした(図 4(a), (b))。
- 顕微分光技術を用いて、架橋した 1 本のナノチューブに沿って発光分布を調べ、ナノチューブの発光は基板の SiO₂ に接触した部分からは得られず、架橋した部分から強い発光を得たことから、基板との界面に非発光の再結合中心の存在が示唆された(図. 4(c))。
- 単一ナノチューブの発光スペクトルを調べたところ、室温にもかかわらず 12 meV という細い発光線が得られ、ナノチューブが良質な次元構造を持つことを明らかにした。
- ゲートバイアスでナノチューブ内のキャリア蓄積を変えることにより、発光強度を変調できることを実証した。
- 1 本のナノチューブを用いて光-電気相互変換を実現した。
- 発光強度のドレイン電界依存性からキャリア速度の電界依存性を明らかにするとともに、約 4 kV/cm の電界強度においてキャリア速度の飽和を観測した。飽和速度は 10⁷ cm/s のオーダーであり、光学フォノン散乱を仮定して計算された値に近い。
- 励起強度相関法により時間分解 PL 解析を行ったところ、ナノチューブにおける再結合寿命 τ_r は ~10 ps のオーダーであった。

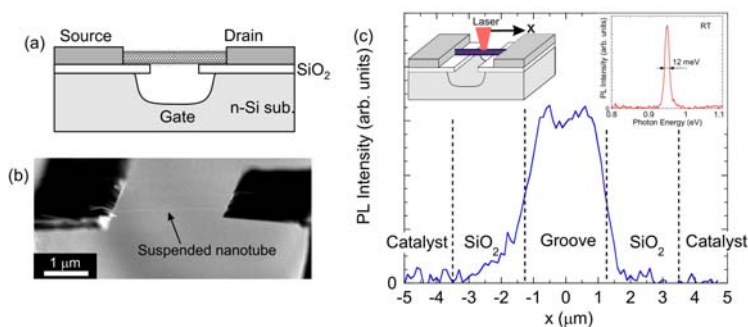


図 4 架橋構造ナノチューブの(a)模式図と(b)SEM 像. (c)1 本の
 ナノチューブの発光の軸方向分布. 挿入図は PL スペクトル.

5 自己評価:

当初の目標として、(1) ピーポッドを Si 基板上に直接合成する技術、(2) 一本のピーポッド内で内包するフラレンの種類を変化させる“ヘテロ接合”の形成技術、(3) それを用いた単電子トランジスタや共鳴トンネルデバイスなどの量子効果デバイスを作製する技術を確立することを掲げた。(1)の目標は上記のように達成したものの、(2)、(3)の目標については非常にチャレンジングな課題設定だったため、現在のところ達成できていない。研究の組み立てをより緻密に行うべきであったと反省している。しかしながら、ピーポッド FET で得られた両極性伝導特性の考察から、FET 動作が電極界面のショットキ障壁により支配されていることを見出し、電極の仕事関数に着目してナノチューブ FET の伝導特性の制御を実現するとともに、界面特性の理解を得るなど、派生的な課題に取り組み、良い成果を上げたと考えている。また、光物性に関する課題については、当初、ピーポッドに対して行う予定であったが、ナノチューブの発光に関する研究の黎明期であり、競争が激しかったことから、ナノチューブに集中して研究を進めた。その結果、架橋構造 FET においてフォトルミネッセンス測定を行い、電界による発光の制御やキャリア輸送の解析など独創的な成果が得られたと考えている。

6 研究総括の見解:

カーボンナノチューブの内部にフラーレン分子を内包させた構造はピーポッド(さやえんどう)と呼ばれ、カーボンナノチューブとフラーレンとの相互作用によるバンド構造の制御の可能性があり、その電子物性が注目されている物質である。これを素材とする電界効果トランジスタ(FET)を作成すれば、界面を外部制御した状態で電氣的、光学的応答を測定することができ、詳細な物性的知見が得られるのみならず、将来のナノ構造エレクトロニクス展開の基礎としての貢献も期待できる。

主要な研究成果として次の3点が重要である。1) ピーポッドを用いた FET 素子の作成 (Si 基板上へのピーポッドの直接合成による単一分子をチャネルとする FET に成功し、ショットキー障壁 FET 動作モデルを提唱); 2) 電極材料の仕事関数を利用した FET 特性制御とピーポッド物性の解明(仕事関数の小さい Ca ゲート電極による n 型 FET 実現、仕事関数制御で np 両極 FET を作り分けられることを確認、ショットキー障壁高さを見積もるなど界面物性を解明); 3) ナノチューブ素子の光学応答による物性解明と新光電子機能素子への展開(ブリッジ構造ナノチューブ FET のフォトルミネッセンス分光から電圧印加によるキャリア密度の制御、環境とキラリティが及ぼすルミネッセンスの変化観測)。

単一チューブ構造ピーポッド FET を再現性良く作成する技術を開発することで界面状態に依存する精密な測定が可能となり、FET 動作についてショットキー障壁 FET モデルを確立したことは大きな進歩である。実用的な分子デバイスに至るには未だ課題が大きい、ナノチューブクラスターを対象とする物性測定のみからは得られない緻密な電子構造の解明が進んだ。

これらは 13 篇の原著論文、4 篇の解説論文 4 件の特許出願、4 件の学会招待講演にまとめられている。全体としてカーボンナノチューブおよびピーポッドの界面電子物性を他にさきがけてあきらかにしたもので、予想の水準の成果に達する優れた研究と判断する。

7 主な論文等:

論文 (計 13 件)

1. Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Maruyama, and T. Mizutani, "Chirality-dependent environmental effect in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B* **73**, 235427 (2006).
2. Y. Noshio, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Relation between conduction property and work function of contact metal in carbon nanotube field-effect transistors," *Nanotechnology* **17**, 3412 (2006).
3. Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, "Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes in field-effect transistors," *Nanotechnology* **17**, 549 (2006).
4. Y. Ohno, Y. Kurokawa, S. Kishimoto, T. Mizutani, T. Shimada, M. Ishida, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Murakami, S. Maruyama, A. Sakai, and K. Hiraga, "Synthesis of carbon nanotube peapods directly on Si substrates," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 023109 (2005).
5. T. Shimada, Y. Ohno, K. Suenaga, T. Okazaki, S. Kishimoto, T. Mizutani, R. Taniguchi, H. Kato, B. Cao, T. Sugai, H. Shinohara, "Tunable Field-Effect Transistor Device with Metallofullerene Nano-peapods," *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 469 (2005).

特許出願 (計 4 件)

1. 大野雄高, 水谷孝, "カーボンナノチューブ発光素子", 特開 2005-332991
2. 大野雄高, 水谷孝, 篠原久典, 岡崎俊也, 嶋田行志, "ピーポッド構造およびそれを用いた量子効果素子およびその製造方法", WO 2005/078803 A1, 特開 2005-235887

招待講演 (国際会議 2 件, 国内会議 5 件)

3. 大野雄高, "CNT デバイスの基礎と応用", 国際固体素子・材料コンファレンス(SSDM2005) ショートコース講演 2005 年 9 月 12 日

4. Y. Ohno, "Environmental effects on excitonic transition energies of carbon nanotubes", Workshop on Nanotube Optics & Nanospectroscopy, June 4-7, 2007, Ottawa, Canada

著書・解説（計 6件）

1. 大野雄高, 能生陽介, 水谷孝, "カーボンナノチューブトランジスタにおける電極界面の特性" 表面科学, 2007 (印刷中)
2. 大野雄高, 丸山茂夫, 水谷孝, "カーボンナノチューブのフォトルミネッセンス" ナノ学会会報 4, 67 (2006)
3. 大野雄高, 化学フロンティア ナノカーボンの新展開(編集 篠原久典), 4章「金属内包フラーレン・ピーポッドのデバイス応用」