

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17481

研究課題名(和文) 単一分子接合系におけるキャリア伝導のテラヘルツダイナミクス

研究課題名(英文) THz carrier dynamics in single-molecule junctions

研究代表者

吉田 健治 (YOSHIDA, KENJI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50738599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：単一分子接合系の特徴的なエネルギーはTHz周波数帯に存在する。そのため、THz光子と強く相互作用することが予想され、テラヘルツ電磁波が系のキャリア伝導に大きく影響する。しかし、これまでの単一分子接合系の実験は直流測定が主であり、その伝導ダイナミクスの理解は不十分であった。本研究では、単一分子トランジスタに対し、テラヘルツ電磁波を外部照射し、その際に生じるテラヘルツ誘起光電流の周波数解析を行うことで、単一分子レベルでの振動分光を実現した。同様に、単一カーボンナノチューブ分子の量子準位のテラヘルツ分光にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Characteristic physical energies in single-molecule junctions lie in the terahertz frequency regime. They are expected to strongly interact with THz photons and THz electromagnetic waves have an impact on carrier dynamics in single-molecule junctions. However, experimental reports of electron transport in single-molecule junctions have so far been done in the DC regime, and the carrier dynamics has not been clear yet. In this research, we fabricated single-molecule transistors and analyzed THz-induced photocurrents generated by irradiating external THz electromagnetic fields onto the devices. By using this spectroscopic method, we successfully observed center-of-mass oscillation of organic molecules, which is a demonstration of THz spectroscopy at the single-molecule level. Furthermore, we applied the same method to single carbon-nanotube molecules and succeeded in observing THz-intersublevel transitions.

研究分野：ナノエレクトロニクス

キーワード：テラヘルツ 量子ナノ構造 量子物性 単一分子接合 カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

微細加工技術の進展に伴い、単一分子をはじめとする数 nm ~ サブ nm 寸法の極微量量子ドットに対して電極を直接コンタクトすることが可能となった。その結果、単一分子の分子振動を、電気的信号を介して読み出すことが実現可能となった。単一分子接合系では、分子振動を介した電子伝導や高い近藤温度 T_K を有した近藤効果 ($T_K \sim$ 数十 K) など従来の半導体量子ドットでは見られない特異な伝導現象が発現する。特に分子振動や High- T_K 近藤効果などの単一分子接合系において特徴的な物理現象の典型的エネルギーは数 meV から数十 meV に分布し、THz 周波数帯に相当する。これらの物理現象は THz 帯電磁波と強く相互作用することが期待されるため、THz 帯電磁波照射によって得られる THz 帯交流ポテンシャル下でのトンネル分光は特に重要である。さらに、THz 電磁波 - 単一分子間相互作用の実験的観測は、THz 電磁波による単一分子レベルでの分子振動のコヒーレント制御の可能性が拓けることから極めて重要な課題である。しかし、単一分子と THz 帯電磁波との相互作用を観測するためには、THz 電磁波を単一分子領域に集光することが求められる。分子 (約 1 nm) と THz 波長 (約 100 μm) 間では十万倍以上の波長ミスマッチがあるため、上記の課題を実現するには回折限界をはるかに超えた THz 電磁波の高効率集光という技術的障壁の克服が求められる。そのため、単一分子と THz 電磁波との相互作用の実験的に検証することはこれまで極めて困難であった。

2. 研究の目的

単一分子伝導に関するこれまでの実験例は直流領域に限られており、時間変動する交流領域での伝導特性に関する研究例は乏しく、単一分子におけるキャリア伝導ダイナミクスを理解するには不十分であった。以上の背景を鑑み、以下の課題を明らかにするために研究を行った。

1. 単一分子トランジスタの電気伝導特性における THz 電磁波周波数依存性の検証。
2. 分子振動 - THz 帯光子間相互作用が単一分子素子の伝導特性に与える影響の解明。
3. 電極-分子間のトンネル結合が強い領域で発現する高次のトンネル効果 (コトンネリング、近藤効果) の THz 電磁波照射による変調効果の実証。

3. 研究の方法

(1) 実験系

本研究では金属ナノギャップ電極で単一分子もしくは CNT を挟んだトランジスタ構造を用いる。THz 波長よりもはるかに小さい

活性層への高効率 THz 光集光を実現するため、THz 光を透過する高抵抗バックゲート電極の利用、アンテナ型ナノギャップ電極による電場増強効果の利用、素子を超半球 Si レンズ上に接着し、THz 光を裏面から照射といった工夫を施す。次に素子を光学クライオスタットに設置し、

手順 1: 素子の電気伝導度のソース・ドレイン電圧及びゲート電圧依存性やその素子のトンネル分光を行うことで諸特性 (帯電エネルギー、量子準位間隔など) の評価を行う。

手順 2: 時間差を持った THz 光を外部入射し、THz 光電流のインターフェログラム信号の測定及びそのフーリエ変換を行い、THz 光電流の周波数スペクトルを得る。

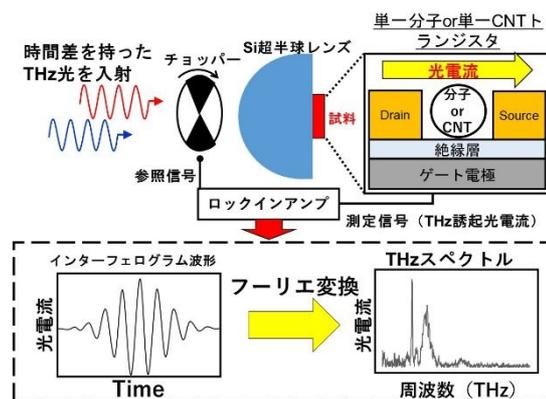


図 1 単一分子 or 単一 CNT トランジスタの THz 応答特性測定系。

また、当初はフラレンなどの一般的な有機分子を用いた単一分子トランジスタを用いることで上記の研究目的を達成する予定であった。しかし、単一分子の典型的な寸法が 1 nm 以下であるため、単一分子を用いたトランジスタでは、その作製歩留まりや素子安定性には限界があり、抜本的な打開策を講じる必要が生じた。その善後策として、単一カーボンナノチューブ (CNT) 分子を用いたトランジスタの利用を考案した。単一 CNT は、フラレンなどの他の有機分子と同様にテラヘルツ帯に特徴的な物性エネルギー (分子振動や高い近藤効果の発現) を持つ。さらに、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いることでその位置情報の取得が可能のため、狙った CNT に対して電極を接続可能であり、CNT の実効長も電極対のギャップ長を適切に設計することで制御可能であるため、微細加工技術と高い親和性を持つ。そのため、本研究課題で挙げている課題を、単一 CNT 分子を用いることでより高効率に達成可能であると考えた。そこで、本研究を効率的に進めるために、THz 外部照射が可能な単一 CNT トランジスタ作製工程の確立とその THz 電磁波応答特性の観測に方針転換させた。

4. 研究成果

(1) 単一分子 THz スペクトロスコピー

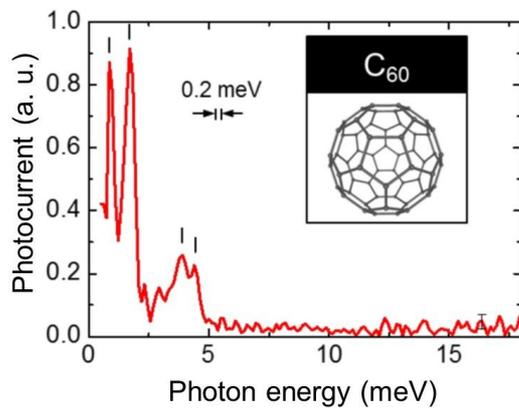


図 2 単一フラレントランジスタから得られた THz スペクトル。

THz 光を単一フラレントランジスタに照射した際に得られた THz 光誘起電流の周波数スペクトルを図 2 に示す。図より約 2meV 及び 4meV において明瞭なピーク構造が観測されていることがわかる。このエネルギーは電極間をフラレン分子が単振動をした際の振動エネルギーと良く一致していることから、THz 帯において単一分子レベルでの振動分光が達成できたことを示す成果である。また、個々のピークにおいてピーク分裂が見られており、この起源に関して理論計算と比較を行った結果、フラレン分子の帯電電子数の違いによって、ファンデルワールスポテンシャルに差異が生じたことによる振動周波数の変化が起源であることが明らかとなった。

(2) THz 応答特性実験に適合した単一 CNT トランジスタの作製法の最適化とその THz 電磁波応答

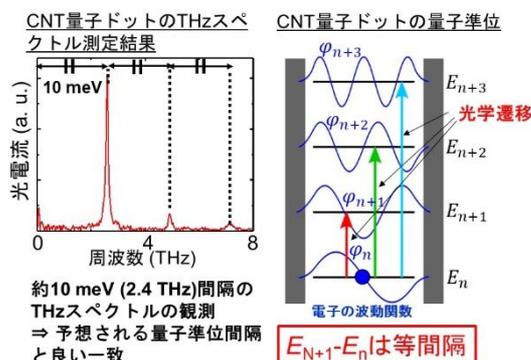


図 3 (a) 通電断線法適用後の CNT トランジスタの SEM 像及び(b)得られたクーロン安定化ダイアグラム。

本研究で用いる CNT 量子ドットトランジスタを作製するにあたっては 900Å に達する高

温プロセスが不可避である。そのため、素子設計及び素子作製工程を検討する際に、高温プロセスによる素子材料の損傷や劣化の影響を考慮する必要がある。また、本研究では THz 光を裏面より入射可能な素子構造が要求されるため、既存研究で採用されている素子構造(例えば dope-Si 基板)は不適である。この課題を解決するために様々な種類のゲート電極材料を用いた素子作製を行い、THz 光学実験に最適且つ高温プロセスに耐え得るトランジスタの作製に成功した。さらに、作製した素子の THz 光応答特性を測定した結果、図 3 に示す極めて急峻なピークを有した THz スペクトルの測定に成功した。本結果は更なる理論的検証は必要であるが、光学測定で得られたピークのエネルギーが、量子力学的効果に起因した CNT 内のエネルギー準位間のエネルギー間隔と良く整合することを確認した。この結果は、単一の CNT 量子ドットの THz 光応答を測定した世界で初めての結果であるとともに、同様の系で他グループによって行われた研究結果と比較して、データの信頼性ははるかに高いため、理論解析との比較検討が容易である。したがって、理論研究者との議論を通して、CNT の理解を深化させる大きな契機となることを確信している。

(3) 通電断線法を用いた極短尺単一 CNT トランジスタの作製

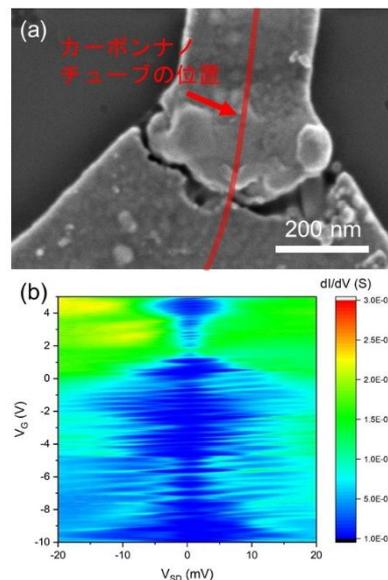


図 4 (a) 通電断線法適用後の CNT トランジスタの SEM 像及び(b)得られたクーロン安定化ダイアグラム。

20 nm 以下の CNT は、その振動周波数が THz 帯に存在する。しかし、汎用電子線描画装置を用いたではそのような狭いギャップを再現性良く作製することは困難である。そこで、通電断線法を利用した極短尺 CNT トランジスタ作製の検討を行った。図 4 に通電断線法により作製した CNT トランジスタの電子線描画像及びクーロン安定化ダイアグラムを示す。図より、単一電子トランジスタに特徴的なクーロンダイヤモンド構造が明瞭に得られていることから、本手法を用いることで単一 CNT トランジスタの作製に成功したと言える。一方、SEM 像より見積られるナノギャップ幅(すなわち CNT 長)は 20 nm 程度であり、それに対応する E_{ADD} は 100 meV 以上であるのに対して、伝導特性から見積られる E_{ADD} は 20 meV 程度であった。この齟齬の原因として、単層 CNT ではなく、多層 CNT であったこと、電極と CNT との接触部がギャップ部ではなく、ギャップ部から離れた位置に形成されているという 2 点が考えられる。また、通電断線時に CNT が切断されたことが原因で、本手法による素子作製歩留まりは 10%程度であった。以上のことを踏まえ、今後は原子間力顕微鏡による CNT の直径評価を行った上で素子作製を行うと共に、通電断線工程中の破断を防ぐために self-breaking 法の利用を検討する予定である。

(4) CNT 量子ドットトランジスタを用いた THz 共振器量子電気力学の検証

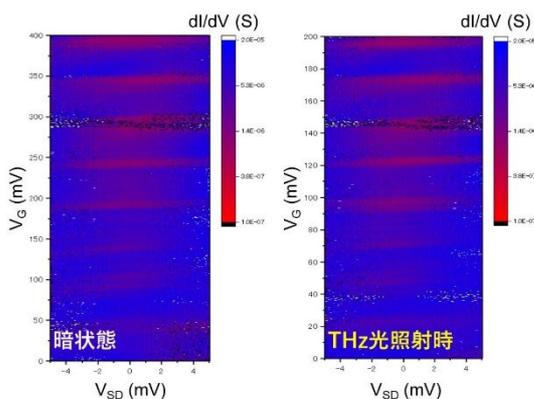


図 5 カーボンナノチューブ量子ドットトランジスタの暗状態(左)及び THz 光照射時(右)に取得したクーロン安定化ダイアグラム。

CNT 量子ドットの特徴的な物性エネルギー(帯電エネルギー、サブレベル準位間隔、機械的振動モード)はテラヘルツ周波数帯に存在するため、テラヘルツ光子と電子間における量子力学的相互作用を探索するために最適な系である。一方で、CNT の電子状態がテラヘルツ光と量子力学的に強く結合した系(強結合状態)に関する実験は未だ為され

ていない。本研究では、テラヘルツ帯共振器に結合した CNT 量子ドットトランジスタに対してテラヘルツ光を外部照射した際の応答特性を測定することで、テラヘルツ周波数帯における共振器電磁力学の実験的検証を行った。

図 5 に本研究で測定した CNT 量子ドットトランジスタの電気伝導特性を示す。図 5 より、単一電子トランジスタに特徴的なゼロバイアス近傍での電流値の抑制現象(クーロンブロック現象)が明瞭に観測されたことから、本実験で用いた素子は単一電子トランジスタ動作をしていることがわかる。同素子に対して THz 光照射をした際に得られた伝導特性を図 5 右図に示す。THz 光照射前後を比較した結果、伝導特性に明瞭な変化を観測することはできなかった。考えられる原因の一つとしては、今回用いた SRR の共振周波数と使用した THz 光源との周波数帯域のミスマッチが考えられる。今回の実験で用いた SRR は 0.5THz 付近に LC モードに起因した共振周波数が在るのに対し、本実験で使用した THz 光源(黒体輻射)では 1THz 以下の低周波数領域における強度が低い。そのため、THz 光照射時においても実効的に暗状態と変わらなかったという原因が考えられる。2 つ目の原因として、今回用いた素子特性では素子作製時に導入された欠陥や基板との接触による影響により、CNT 自体の清浄度が悪いことが挙げられる。その結果、理想的な CNT の伝導特性に比して伝導特性が不明瞭であるため、THz 光照射による特性変化を捉えることが困難であったと考えられる。

図 6 に今回測定した試料の THz 光誘起電流から得られた THz スペクトルを示す。図から、0.5THz 近傍では特徴的なピーク構造は見られなかったのに対して、1.75THz において明瞭なピークが観測された。観測された 1.75THz のピークは今回使用した SRR のダイポールモードに対応する共振周波数と良く一致する。本実験で用いた SRR は共振器から金属線導波路を介して CNT に結合した構造であるため、CNT - SRR 間で結合強度をきちんと確保でき得るかという課題があったが、得られたスペクトルから CNT は SRR とが強く結合していることが示され、本素子の設計を実験的に評価できたという点で今後の実験に対して好材料である。また、得られたスペクトルの起源に関しては、用いた量子ドッ

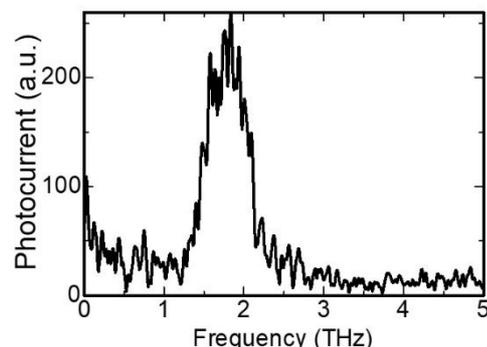


図 6 カーボンナノチューブ量子ドットトランジスタから得られた THz スペクトル。

トの長さから予測される準位間隔に比べて、スペクトルのエネルギーが大きい、異なるゲート電圧においてもほぼ同様のスペクトルが得られたことなどから、CNT量子ドット内部の量子準位に起因している可能性は低いと考えられ、今後さらなる解析を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- 1) “Quantum Dots Formed in Three-dimensional Dirac Semimetal Cd_3As_2 Nanowires”: M. Jung, K. Yoshida, K. Park, X-X. Zhang, C. Yesilyurt, Z. B. Siu, M. B. A. Jalil, J. Park, J. Park, N. Nagaosa, J. Seo, and K. Hirakawa, *Nano Lett.* vol. 18, pp1862-1868, 2018. 査読有
- 2) “Electric-field control of conductance in metal quantum point contacts by electric-double-layer gating”: K. Shibata, K. Yoshida, K. Daiguji, H. Sato, T. Ii, and K. Hirakawa, *Appl. Phys. Lett.* vol. 111, pp153104(1-4), 2017. 査読有
- 3) “Stochastic Resonance in Bistable Atomic Switches”: K. Yoshida and K. Hirakawa, *Nanotechnology* vol. 28, pp125205(1-5), 2017. 査読有

[学会発表](計19件)

- 1) 鶴谷拓磨、吉田健治、矢島史彬、清水麻希、本間芳和、平川一彦：テラヘルツ分光による単一カーボンナノチューブ量子ドットの電子状態の評価 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、新宿区、東京都、3月17日~3月20日、(2018).
- 2) T. Tsurugaya, K. Yoshida, A. Yajima, M. Shimizu, Y. Homma, S. Du, Y. Zhang, and K. Hirakawa.: “S Terahertz spectroscopy of carbon nanotube quantum dots performed by detecting THz-induced photocurrent in the single electron transistor geometry”, INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON HYBRID QUANTUM SYSTEMS 2017 (HQS2017), Sendai, Japan, Sep.10-13 (2017).
- 3) 鶴谷拓磨、吉田健治、矢島史彬、清水麻希、本間芳和、平川一彦：ボウタイアンテナ型電極を用いたカーボンナノチューブ単一電子トランジスタへのテラヘルツ光集光とその光応答”, 第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、福岡市、福岡県、9月5日~9月8

日、(2017)。

- 4) 吉田健治、平川一彦：“Ptナノギャップ接合におけるトンネル磁気抵抗効果”, 第78回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、福岡市、福岡県、9月5日~9月8日、(2017)。
- 5) S. Du, Y. Zhang, K. Yoshida, K. Hirakawa: “Sensing a single atom in a single $Ce@C_{82}$ endohedral metallofullerene by terahertz radiation”, 第64回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜市、神奈川県、3月14日~3月17日、(2017)。
- 6) C. Li, K. Yoshida, K. Shibata, S. Ono, and K. Hirakawa: “Ionic Liquid Gating of Metal Contacts: Effect of Cation Size”, 第64回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜市、神奈川県、3月14日~3月17日、(2017)。
- 7) 平川一彦、杜少卿、吉田健治、張亜、濱田幾太郎：“単一分子伝導のテラヘルツダイナミクス”, 新学術領域ハイブリッド量子科学 第4回領域会議、理化学研究所、和光市、埼玉県、2月27日~3月1日(2017)。
- 8) S. Du, K. Yoshida, Y. Zhang, I. Hamada, K. Hirakawa: “Terahertz Spectroscopy of Single Molecules Using Nanogap Metal Electrodes”, 新学術領域ハイブリッド量子科学 第4回領域会議、理化学研究所、和光市、埼玉県、2月27日~3月1日(2017)。
- 9) 吉田健治、平川一彦：“強磁性ナノ接合における近藤効果の観測”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター、新潟市、新潟県、9月13日~9月16日(2016)。
- 10) K. Hirakawa, S. Du, K. Yoshida, and Y. Zhang (invited): “Seeing single molecules with long wavelength terahertz radiation”, Workshop University of Tokyo/ENS, Paris, France, Nov.16-18 (2016).
- 11) 和田直樹、張亜、吉田健治、赤羽浩一、平川一彦：“InP(311)B 面上に成長した InAs 量子ドットの電気伝導特性”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター、新潟市、新潟県、9月13日~9月16日(2016)。
- 12) 阿部千夏、柴田憲治、吉田健治、平川一彦：“電気化学エッチングにより作製した金属量子ポイントコンタクトの電界

変調”、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ：新潟コンベンションセンター、新潟市、新潟県、9 月 13 日～9 月 16 日 (2016)。

- 13) S. Du, Y. Zhang, K. Yoshida, and K. Hirakawa: “Nanomechanical oscillation in single-C60 transistors investigated by time-domain terahertz spectroscopy”, the 8th Edition of the International Conference on Molecular Electronics (ElecMol), Paris, France, Aug.22-26 (2016).
- 14) S. Du, Y. Zhang, K. Yoshida, and K. Hirakawa: “Vibron-assisted tunneling in single Ce@C82 molecule transistors investigated by terahertz spectroscopy”, the 33rd International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS2016), Beijing, China, Jul.31-Aug.5 (2016).
- 15) K. Shibata, K. Yoshida, and K. Hirakawa: “Electric-field tuning of conductance in metal quantum point contacts”, the 19th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN 2016), Hong Kong, China, July 25-30 (2016).
- 16) K. Yoshida, and K. Hirakawa, “Stochastic resonance in an atomic switch”, the 19th International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN 2016), Hong Kong, China, July 25-30 (2016).
- 17) S. Du, K. Yoshida, Y. Zhang, and K. Hirakawa: “Terahertz spectroscopy of single Ce-doped C82 molecules using sub-nm-scale gap electrodes”, the 43rd International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2016), Toyama International Conference Center, Toyama, Japan, Jun. 26-30 (2016). (oral)
- 18) K. Yoshida, K. Shibata, and K. Hirakawa: “Photon-Assisted Tunneling in Single-Molecule Transistors Induced by Terahertz Radiation Enhanced in the Sub-nm Gap Electrodes”, CIQM Frontiers in Quantum Materials and Devices Workshop, RIKEN Wako Campus, Saitama, Japan, Jun.13-14 (2016).
- 19) S. Du, Y. Zhang, K. Yoshida, and K. Hirakawa: “Terahertz spectroscopy of single molecules using sub-nm scale gap electrodes”, CIQM Frontiers in Quantum Materials and Devices Workshop, RIKEN Wako Campus, Saitama, Japan, Jun.13-Jun.14 (2016).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://thz.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉田 健治 (YOSHIDA KENJI)

東京大学・生産技術研究所・助教

研究者番号：50738599