

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17880

研究課題名(和文) 単一分子電気化学の創出を目指したカーボンナノチューブ化学電極の高速電気測定

研究課題名(英文) Detection of electrochemical reaction at the level of single-molecule with a nanotube based electrode

研究代表者

岡崎 雄馬 (Okazaki, Yuma)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員

研究者番号：60738277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：近年、ナノ加工技術の発展に伴って可能になった単一電子トランジスタを用いると、電流の最小単位である電子を一個の単位で制御・計測できるようになる。この技術は将来的に、1個の分子の電気化学反応検出やそれを利用した電気化学触媒のメカニズム解明や、医療創薬分野への応用が可能である。本研究では、単一分子電気化学の基盤技術になりうる単一電子のリアルタイム計測や化学インピーダンス計測で重要となる単一電子精度での有限周波数計測を実現した。

研究成果の概要(英文)：In recent years, development of a single electron transistor fabricated with the nanofabrication technology made it possible to control and measure the single electrons. In the future, this technology can lead to detect the electrochemical reaction at the level of the single molecule, enabling the mechanism of the electrochemical catalyst to be elucidated. In this study, we developed finite frequency measurement with single electron accuracy, which is essential in the measurement of chemical impedance. We also developed an electronics that enables real time detection of the single electrons.

研究分野：単一電子計測

キーワード：単一電子 単一分子電気化学

1. 研究開始当初の背景

近年単一電子トランジスタ素子が発明され、電子をたった一個の単位で制御・検出できる技術、すなわち単一電子制御が実現された。この単一電子トランジスタを、電極中に組み込んだ構造を作製することが出来れば、電気化学反応において、電極イオン間で受け渡される電荷を単一電子レベルで検出することが可能になる。これにより単一分子・イオンレベルで電気化学反応を観察できるようになる。さらに、高速電気測定を用いて、単一電子の動きを実時間測定することが出来れば、例えば触媒反応に寄与する短寿命な中間反応体を単一イオンレベルで観察し、触媒メカニズムを詳しく解析できる。このような可能性の一方で、電気化学電極と単一電子トランジスタを組み合わせた素子はこれまで研究されておらず、その実現には素子作製法と測定法の確立が必要不可欠である。

また、単一電子による単一電子転送を用いることによって、単一電子精度の極めて正確な電流発生が可能になる。この発生させた電流を、計測の基準すなわち電流標準として用いることによって極めて正確な電流計測が可能になる。しかし、従来の電流発生は直流電流発生が先行しており、化学インピーダンスなど電気化学反応の計測で重要となる有限周波数を発生させる方法は開発途上であった。

2. 研究の目的

申請者はこれまで、単一電子トランジスタ素子における電子の動的な振る舞いを、自前で開発した MHz 帯域の高速測定装置を用いて単一電子レベルで解明する研究を行った。本研究では、それらの研究で習得した素子作製、測定技術をカーボンナノチューブと組み合わせ、単一電荷レベルでの電気化学反応の検出を実現する。カーボンナノチューブ/溶液界面の電気化学反応に対して、溶液イオンの価数変化をカーボンナノチューブの高速抵抗検出により実時間測定する。さらに原子間力顕微鏡 (AFM) ナノ加工を利用し、ナノチューブ電極中に単一電子トランジスタ素子を組み込むことで、検出感度を単一電荷レベルにまで高めることを目指す。カーボンナノチューブを電気化学電極あるいは分子センサとして用いる研究はこれまで多数の報告があるが、単一電子レベルの感度を実現するには、単一電子トランジスタ構造の組み込みが不可欠であり、本研究独自の提案である。

さらに本研究では、将来的な単一電子精度の電流計測に基づく電気化学計測の基盤技術を形成するため、従来とはことなる制御原理に基づいて有限周波数電流を発生させる新規の制御方式を提案・実証することが目的である。

3. 研究の方法

本研究では、単一電子精度での電気化学反応の検出を目指してナノチューブ化学電極の作製及び、測定を行うための実験系の構築などを行う。化学的に安定で、さらに室温での単一電子制御などが可能となるナノチューブ電極を化学電極に用いることができるようになれば、化学電荷に伴う電子移動や表面の電荷状態変化を高速に読み出すことによって電気化学反応を実時間で計測できるようになると期待される。それにより電気化学反応を効率的に行う触媒メカニズムの解明やその知見を応用した医療・創薬への応用が期待される。具体的な研究としては、上記のような化学反応の実験に利用可能なナノチューブデバイスの開発を行うこと及び高速に電気抵抗を読み出す測定技術開発をおこなう。

そして単一電子制御をによる単一電子制御に基づく単一電子精度での有限周波数電流の発生を実現するための、素子作製・動作原理の提案、計測装置開発をおこなう。具体的には、半導体ナノ加工技術を用いて半導体砒化ガリウムヘテロ基板に微細加工を施すことによって、基板表面に微細なゲート電極を形成し、ゲートに電圧を印可することによって電極直下の2次元電子ガスに静電ポテンシャルを印可し、電子一個の閉じ込め状態を形成する。ゲートに印可する電圧を変調することによって電子を1個ずつ送り出すことが可能になる。このような実験は、mK 程度の極低温に素子を冷却できる希釈冷凍機を用いる。希釈冷凍機を使って提案した実験を遂行するには、電子一個一個を制御するための高周波同軸線の導入、単一電子の制御にとって有害な電氣的な雑音を極限まで低減できるフィルタ回路の設計製作などが必要である。また単一電子を制御して発生させた有限周波数電流を極めて高感度に計測するための低温アンプなどの開発実装を行う必要がある。これらの実験系を構築し、提案した有限周波数電流の発生原理を実証する。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブ素子の開発

カーボンナノチューブを成長するためのアルコール原料を用いた石英管炉を改造した熱分解 CVD 成長装置を開発し、ナノチューブの成長実験を行った。ナノチューブの成長には CVD 成長の温度や圧力が重要なファクターとなるため、これらのパラメータを変化させることによって最適条件を見つけ出す条件出しを行った。程度はナノチューブ成長を行ってきたが、成長できたナノチューブには欠陥の多いものも多く、電気化学計測などで実用的なデバイス実現には、さらなる品質の改善が必要であり、高純度のアセチレンによって成長する方式を採用するなど原料自体を改良することが必要であると検討している。

(2) 単一電子精度でのによる有限周波数電流計測に向けた希釈冷凍機セットアップの構築

単一電子制御による有限周波数電流発生の実験は、希釈冷凍機によってサンプルを mK 領域まで冷却しておく。このような極低温環境で発生させた微小な電流信号を計測し、デバイスの動作性を検証するためには、極めて低雑音な信号増幅回路が必要である。通常は半導体 HEMT による増幅回路を 4 K まで冷却して雑音を低減させた低温アンプが用いられるが、依然としてアンプからの雑音が支配的となってしまう。更なる低雑音な信号増幅を実現するために、本研究では、希釈冷凍機極低温部で使用可能な超伝導量子干渉デバイスを利用した超伝導電流アンプを開発した(図1)。半導体アンプよりもさらに低温域で冷却できるため熱雑音を低減できる。さらにサンプル直近で信号増幅ができるため、接続配線などにおける外来雑音などの影響を最小化できる。この信号増幅システムを用いることで、半導体増幅回路を用いるよりも一桁以上高感度に 1 MHz 以下の周波数帯域での有限周波数電流の計測が可能になった。本成果は、論文[Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CK10 (2017)]で成果報告した。



図1：開発した超伝導電流アンプの写真。サイズは約 10 cm

(3) 単一電子制御による有限周波数電流発生原理の提案と実証

直流電流は、電子を一定の周期で1個ずつ送り出して正確に発生させることができる。しかし、正弦波や方形波など、交流成分を含む電流を発生させるには電流の振幅を時間的に変化させなくてはならない。これを電子1個1個の制御で実現するには、電子の時間的な分布を制御(疎密変調)する必要がある。今回、デジタル信号処理の分野で用いられるデジタル変調に着目した。デジタル変調ではデジタル信号の各ビットのデータ1と0を電気信号のオンとオフに対応させる。適切なビットパターンで、オン信号の密度分布を変化させると任意の波形を発生できる。今回開発した単一電子デジタル変調技術は、この原理を電子1個の制御に応用して、電子の密度を時間的に変化させ、任意波形の交流を発生できる。

図2左に、ナノ加工技術を用いて作製した、電子1個1個を制御できる単一電子素子を示す。この素子では、半導体の基板表面に微細加工で作製した電極に電圧をかけて、電気的な制御によって左から右へ電子を1個ずつ送り出せる。「送り出す」か「送り出さない」かを、デジタル信号の1と0に対応させて制

御すると、電子1個だけを含んだ電流パルスによるデジタル信号を発生できる(図2右)。この技術によって、電子の疎密変調が可能になり、極めて高い精度で正弦波や方形波などの任意波形の交流を発生できる。図3に、開発した単一電子デジタル変調技術を用いて発生させた、80 kHz の正弦波と方形波の交流電流の波形を示す。測定された電流波形(黒丸)と、デジタル信号のパターンから発生するはずの理論的な電流波形(赤線)とはよく一致しており、電子1個1個を正確にデジタル変調できていると確認できた。また、1 MHz までの広い周波数範囲で交流電流を発生できることも、実験によって確認できた。この時、発生した交流電流の波形は電子数個レベルで正確であった。今回開発した技術によって発生させた任意波形の交流電流を、微小電流計測の基準として用いれば、計測精度の向上へとつながり、次世代素子の動作性能の評価やナノ構造内の物理現象の解明などへ貢献できると期待される。本研究は論文[Applied Physics Express 11, 036701 (2018)]に出版した。

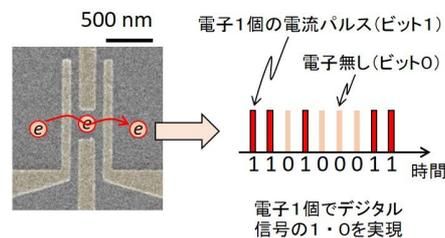


図2：作製した単一電子制御デバイスの SEM 写真(左)、単一電子のデジタル変調制御(右)

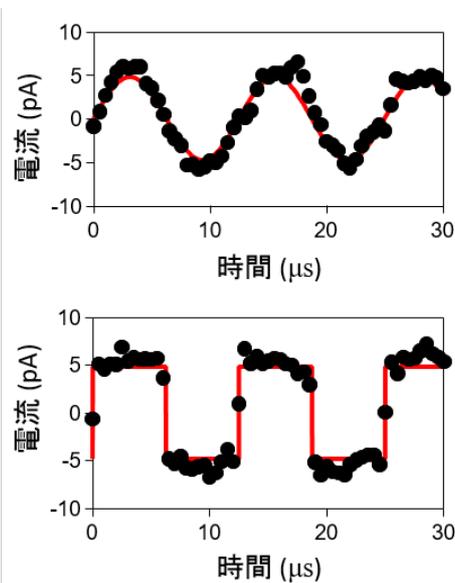


図3：単一電子デジタル変調によって発生させた正弦波(上)、方形波(下)

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 7件)

Shota Norimoto, Shuji Nakamura, Yuma Okazaki, Tomonori Arakawa, Kenichi Asano, Koji Onomitsu, Kensuke Kobayashi, and Nobu-hisa Kaneko, "Fano effect in the transport of an artificial molecule", Phys. Rev. B 97, 195313 (2018).

Yuma Okazaki, Shuji Nakamura, Koji Onomitsu, Nobu-Hisa Kaneko, "Digital processing with single electrons for arbitrary waveform generation of current", Applied Physics Express 11, 036701 (2018).

Shuji Nakamura, Yuri A. Pashkin, Mathieu Taupin, Ville F. Maisi, Ivan M. Khaymovich, Alexander S. Mel'nikov, Joonas T. Peltonen, Jukka P. Pekola, Yuma Okazaki, Satoshi Kashiwaya, Shiro Kawabata, Andrey S. Vasenko, Jaw-Shen Tsai, and Nobu-Hisa Kaneko, "Interplay of the Inverse Proximity Effect and Magnetic Field in Out-of-Equilibrium Single-Electron Devices", Phys. Rev. Applied 7, 054021 (2017).

Ngoc Thanh Mai Tran, Yuma Okazaki, Shuji Nakamura, Massimo Ortolano, Nobu-Hisa Kaneko, "Low-noise and wide-bandwidth current readout at low temperatures using a superconducting-quantum-interference-device amplifier" Jpn. J. Appl. Phys. 56, 04CK10 (2017).

Nobu-hisa Kaneko, Shuji Nakamura, and Yuma Okazaki, "A review of the quantum current standard" Meas. Sci. Technol. 27 032001 (2016).

C. Urano, Y. Okazaki, T. Yamada, K. Yamazawa, Y. Fukuyama, N-H. Kaneko, M. Maruyama, A. Domae, H. Yamamori, J. Tamba, S. Yoshida, and S. Kiryu, "Development of Johnson Noise Thermometer using Quantum Voltage Noise Source", Superconductive Electronics Conference (ISEC), 2015 15th International (2015)

Yuma Okazaki, and Nobu-hisa Kaneko, "Design and Analysis on a Cryogenic Current Amplifier with a Superconducting Microwave Resonator", Superconductive Electronics Conference (ISEC), 2015 15th International (2015).

〔学会発表〕(計 10件)

Yuma Okazaki, Shuji Nakamura, Koji Onomitsu, Nobu-Hisa Kaneko, "Arbitrary waveform generation of current with GaAs single-electron pump", TC-EM Subcommittee DC and Quantum Metrology Annual Meeting 2017, MIKES, Finland (2017)

Yuma Okazaki, Shuji Nakamura, Koji Onomitsu, Nobu-Hisa Kaneko, "Arbitrary waveform generation of current with single-electron pump", BIPM Workshop: The Quantum Revolution in Metrology, BIPM, France (2017)

岡崎雄馬, 中村秀司, 小野満恒二, 佐々木智, 金子晋久, "単一電子制御による交流電流波形の生成と計測応用", 日本物理学会第72回年次大会, 大阪大学(大阪), 2017

則元将太, 中村秀司, 岡崎雄馬, 小林研介, 金子晋久, "単電子計数とフィードバック制御による単電子源安定化の試み", 日本物理学会第72回年次大会, 大阪大学(大阪), 2017

Ngoc Thanh Mai Tran, Yuma Okazaki, Shuji Nakamura, Massimo Ortolano, Nobu-Hisa Kaneko, "Low-noise and Wide-bandwidth Current Readout at Low Temperatures Using a Superconducting-quantum-interference-device Amplifier", 2016 International conference on solid state devices and materials, Tsukuba, Japan, (2016)

Ngoc Thanh Mai Tran, 岡崎雄馬, 中村秀司, 金子晋久, "超伝導量子干渉素子を用いた希釈冷凍機における微小電流計測", 日本物理学会2016年秋季大会, 金沢大学(金沢), 2016

中村秀司, 岡崎雄馬, 金子晋久, "高周波反射・透過測定を用いた単一電子ポンプの実時間測定", 日本物理学会2016年秋季大会, 金沢大学(金沢), 2016

URANO Chiharu, YAMADA Takahiro, MAEZAWA Masaaki, YOSHIDA Shunsuke, OKAZAKI Yuma, YAMAZAWA Kazuaki, YAMAMORI Hirotake, FUKUYAMA Yasuhiro, KANEKO Nobu-Hisa, MARUYAMA Michitaka, DOMAE Atsushi, TAMBA Jun, KIRYU Shogo, "Johnson Noise Thermometry by Using Integrated Quantum Voltage Noise Source", European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS) 2015, Lyon, France, (2015)

C. Urano, S. Yoshida, Y. Okazaki, T. Yamada, K. Yamazawa, Y. Fukuyama, N. Kaneko, M. Maruyama, A. Domae, H. Yamamori, J. Tamba, and S. Kiryu, "Development of Johnson Noise

Thermometer using Quantum Voltage Noise Source", 15th International Superconductive Electronics Conference, Nagoya, Japan, (2015)
Yuma Okazaki, and Nobu-hisa Kaneko, "Design and Analysis on a Cryogenic Current Amplifier with a Superconducting Microwave Resonator", 15th International Superconductive Electronics Conference, Nagoya, Japan, (2015)

〔図書〕(計 2 件)

岡崎雄馬 "量子メトロロジートライアングルの現状", 計測と制御 57, pp. 383 (2018)

岡崎雄馬 "量子メトロロジートライアングルの現状と基盤技術", 計量標準報告 Vol.9, No. 3 pp. 323 (2016)

〔産業財産権〕

該当なし

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<https://staff.aist.go.jp/yuma.okazaki/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡崎雄馬 (OKAZAKI, Yuma)
国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・研究員
研究者番号：60738277

分担・連携研究者なし

(4)研究協力者

中村秀司 (NAKAMURA, Shuji)
金子晋久 (KANEKO, Nobu-Hisa)
小野満恒二 (ONOMITSU, Koji)