

平成22年 4月15日現在

研究種目： 特定領域研究
 研究期間： 2005 ～ 2009
 課題番号： 17069004
 研究課題名（和文） 固定電極にリンクしたナノスケール導体の電気伝導特性
 研究課題名（英文） Electrical Properties of nano-scale conductors connected to fixed electrodes
 研究代表者
 大塚 洋一 (OOTUKA YOUITI)
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
 研究者番号： 50126009

研究成果の概要（和文）：

個々の分子を電子部品とする究極の電気回路、分子エレクトロニクス、を実現するためには技術の開発とナノ領域の電気伝導の一層の理解が必要である。我々は極微ギャップをもつ電極対の開発や単一分子接合系の極低温における精密測定を行い、分子伝導の基本過程を表す伝導経路毎の電子透過率を決定し水素や C₆₀ 分子が大きな電流を流すこと、炭素のみからなる 2 次元巨大分子であるグラフェンの超伝導特性や磁気特性などを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Deep understanding of the electrical conduction in the nano-domain is necessary to realize the molecule electronics, ultimate electric circuits that designate individual molecules as electronic parts. In this research, we have engaged in development of nano-gap electrodes and precise measurement of molecular conduction especially at low temperatures. We have determined the electron transmission coefficients, fundamental quantity that characterizes the molecular bridge, and found hydrogen and C₆₀ form rather transparent molecular bridges. We also clarified peculiar conduction properties of graphene, a two-dimensional macromolecule.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	28,800,000	0	28,800,000
2006 年度	28,400,000	0	28,400,000
2007 年度	30,800,000	0	30,800,000
2008 年度	23,300,000	0	23,300,000
2009 年度	17,200,000	0	17,200,000
総計	128,500,000	0	128,500,000

研究分野：低温物理学・ナノサイエンス

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス、物理学・物性 I、物理学・物性 II

キーワード： ナノ電極、単分子計測、微細加工、量子伝導、メカニカルブレイクジャンクション、グラフェン、ナノ炭素材料、ジョセフソン接合

1. 研究開始当初の背景

電極に架橋した 1 個の分子で電氣的スイッ

チングを行わせた Mark Reed らの実験を契機に単分子を電子素子に利用する分子エレ

クトロニクスの研究が本格的に始まっている。このようなナノ架橋系で本質的に重要な電極と分子との接合部の電子状態と分子を経由する伝導物性との関係を解明するために本特定領域研究が組織された。この中で本グループでは最先端の半導体デバイスプロセス技術で作成されたナノメートルオーダーの固定電極を用いた極微系の電子輸送物性研究を分担することになった。

当グループではそれまでに、半導体微細加工技術を主な手段として、メンブレンマスクによるナノチューブへの無汚染電極接続や斜め蒸着やエレクトロマイグレーションによるナノギャップ電極対の作製、極低温ブレーク接合法などオリジナルなコンタクト制御方法の開発を行っていた。また、帯電効果とジョセフソン効果の競合による超伝導微小トンネル接合系の超伝導・絶縁体転移、超伝導原子ポイントコンタクトの電流・位相関係、単一電子トランジスタ構造を利用した金属微粒子の一電子準位の観測、多層カーボンナノチューブの非線形伝導などナノ構造の電気伝導測定、特に量子性が重要となる極低温での研究を行ってきており、これらの技術と知識を基に本研究をスタートすることになった。

2. 研究の目的

巨大有機分子などの単一のナノスケール伝導体を制御性良く固定電極間に捕捉し、その室温から極低温に至る電気伝導を精密に測定することによって、「電極に接続されたナノ構造」の電気的特性、外場応答を明らかにするとともに、機能性発現への糸口を探ることを目的とする。具体的には、電極間隔を高度に制御した電極構造の実現、巨大有機分子の電極間への捕捉と再現性のある電気伝導特性を得るための条件探索とその伝導機構の解明、スイッチング等の機能性の探索を行う。

3. 研究の方法

(1) 電極構造の開発については、電子線リソグラフィによる微細加工をベースとしてさらに斜め蒸着法、エレクトロマイグレーション法、集束イオンビームによるナノデポジション、破断接合(メカニカルブレークジャンクション、MBJ)法などの工夫によって nm 級の安定したギャップ構造の作成を試みる。

(2) 単分子伝導探索では(1)で作成したナノギャップ電極対に分子を捕捉しその電気伝導特性を測定する。トンネルスペクトロスコーピーや超伝導スペクトロスコーピーによって分子特有の伝導機構や伝導チャネルの数及び各チャネルの透過率の決定を行う。

(3) 巨大分子系グラフェンは数ミクロン以上のサイズを有し、既存の技術で容易にデバ

イス加工が可能であるのみならず、新たな 2 次元電子材料として応用・基礎物理の両面で注目される物質である。これらの可能性に注目し、電極作成技術・電極材料・低温コヒーレント伝導を検討する。

4. 研究成果

巨大分子などの単一のナノ導体を電極に捕捉し、その電気伝導を精密に測定することによって、電極に接続されたナノ構造の電子物性を明らかにし、機能性発現への糸口を探ることを目的として以下の研究を行った。

(1) ナノギャップ電極作成技術の開発

・電極間隔を 1nm 精度で作製できる in-situ ギャップ計測法を開発した。これは収束イオンビームによって炭化タングルテン電極を成長させる際に、電極間のトンネル電流を計測し、トンネル電流の大きさでギャップ長を調べながらギャップ長を調整する方法で、1-3nm ギャップを再現性良く作れるようにできた。

・1 K 以下の極低温での単分子伝導計測のためペローズと高圧ヘリウムを用いた MBJ 装置を開発した。機械シリンダーによる圧力制御によって省スペース、低発熱かつ広い可動域と安定した微動制御の両立を実現した。

・このほか、斜め蒸着法、エレクトロマイグレーション法の改良も行ったが、さまざまな分子架橋系についての研究を行うには、安定性と調節性を兼ね備えた MBJ 法が唯一の解であるとの結論に達した。そこで広い温度範囲において実験を行うために温度可変クライオスタット中で実験可能な MBJ 装置を開発した。破断のコントロールはパルスモータとピエゾ素子で行い、試料となる分子は予め試料の内部や表面に導入するか、保温された細管で蒸気として接合部に噴射・堆積する。これにより 8 T 以下の磁場中、1.6K~室温までの実験が可能となった。

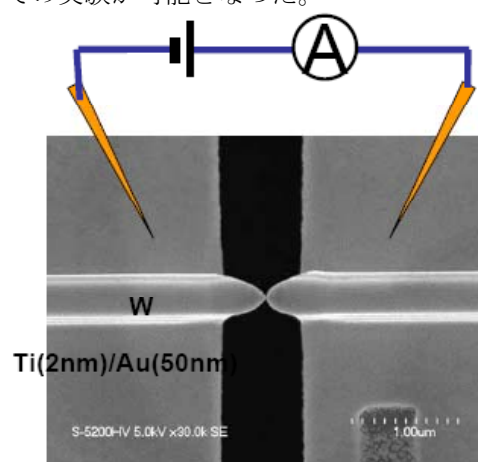


図1：トンネル電流その場計測によるタングルステンナノギャップ電極の作製

・分子材料の電気伝導を調べるには、良好な電氣的接触の実現が欠かせないが、従来の金電極では接触界面抵抗は一般に非常に大きい。電極をナノチューブとしてここにペンタセンを選択成長させた系では接触障壁が低減し、金電極の場合より4倍以上大きな電流が流れることを見出した。仕事関数に基づく従来の電極材料の選択指針に対して新たな観点を与えるものである。

(2) 単分子伝導計測

上述の極低温 MBJ 装置を用いて超伝導単分子・単原子架橋系の計測を行った。ランダウアー公式によればナノ接合系の電気伝導は量子コンダクタンス $G_0=2e^2/h$ を係数とした各伝導チャンネルの透過率 τ_i の和に等しい。従って、伝導の素過程を理解するにはチャンネル数とその透過率を知る必要があるが、通常のオーミック抵抗測定では透過率の和のみしか知り得ない。ナノ導体をはさむ電極が超伝導金属である場合、電流はクーパー対と準粒子によって運ばれ、特に超伝導エネルギーギャップ以下の電圧領域で著しい非線形性を示す。この領域では多重アンドレーエフ反射による複数のクーパー対と準粒子が関与した過程によって伝導が起こるためである。アンドレーエフ反射の確率は透過率に強く依存するため、非線形の度合いは透過率によって異なり、一般には、アンドレーエフ反射の回数に応じて $V = 2\Delta / ne$ の位置に特徴的な階段状構造が生じる。複数のチャンネルからなる接合では電流はこれらの曲線の和となるため、非線形性を手がかりにしてチャンネル毎の透過率を決定することが可能となる。

水素分子は最も簡単な分子であるが、金、白金など多くの金属に水素を添加するとそのコンダクタンスヒストグラムが大きく変化し、量子コンダクタンス G_0 とほぼ等しいコンダクタンスで顕著なピークを示すようになる。従って $1 G_0$ のピークは水素分子がほぼ完全透過 ($\tau=1$) のバリスティックチャンネルを形成することを示唆するが上述のようにその組成を決める必要がある。我々は、超伝導電極としてニオブ Nb と鉛 Pb のケースについて調べた。Nb の場合、Pt や Au と同様、水素の導入によってコンダクタンスヒストグラムのピーク位置が $(2.5\sim 3)G_0$ から $1 G_0$ 付近に移動した。0 ~ $3 G_0$ コンダクタンスを有する接合について 4.2K で電流・電圧特性を測り、多重アンドレーエフ反射理論による解析を行った結果、同理論でおおむねフィッティング可能であることがわかった。多数の IV 曲線に関するフィッティングによって得た透過率 $\{\tau_i\}$ の構成を図 5-B に示す。図 5-A は水素導入前の Nb ポイントコンタクトにおける同様の結果である。両者を比較した結果、 $G/G_0=0.5\sim 1$ の領域でメイン伝導チ

ャネルが占める透過率の割合が水素の導入によって増加することが示された。これは水素分子が高い透過率をもつ接合を作るということを意味する。これに反して、Pb+H₂系の場合はヒストグラムの形状に変化せず、伝導チャンネル及びチャンネルの透過率にも変化はみられなかった。このことから、Pb を電極とする場合水素分子は伝導をほとんど担わないと結論される。

この超伝導スペクトロスコピー法を他の有機分子系に適用することを次に試みた。チオール基、アミノ基などを介した有機分子架橋系は著しく小さなコンダクタンスしか示さないため適用の利点がない。例外はベンゼンやフラーレンなどの物理吸着系であり、Al を電極とする C₆₀ 架橋系の計測を行った。これまでに得られた結果によれば、C₆₀ 分子が大きな透過率をもつことが示唆されている。

単分子架橋系のコンダクタンスの値については未だに確定した値は得られています。例えば、最も単純な有機分子の一つであるベンゼンジチオール (1,4-Benzenedithiol、BZT) による金架橋系においても、 $(0.011\sim 0.00041)\times G_0$ の間で実験によって桁違いの値が報告されている。我々は金-BZT 架橋系の $1 G_0$ 以下の領域でのコンダクタンスヒストグラムを詳しく検討し、平均破断曲線を提案した。ヒストグラムには明確なピークは見られないが、約 $0.01G_0$ 以上のコンダクタンス領域で Au-Au 系と Au-BDT-Au 系の平均破断曲線に違いが生じることから、BZT 分子のコンダクタンスは $0.01G_0$ 程度以上であるが、その値は接合毎に大きく変わると結論した。

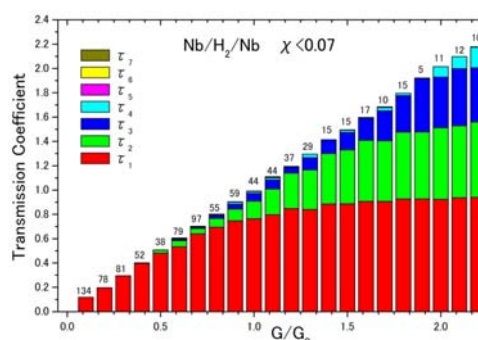


図 2: Nb-H₂ 架橋系の伝導チャンネル別透過率

(3) ナノ炭素材料の電気伝導

少数のπ電子のみで伝導する分子系材料と金属電極の間で、良好な電流注入は極めて難しい。巨大分子系グラフェンは、元来金属であり数ミクロン以上のサイズを有し、既存の技術で容易にデバイス加工が可能であるのみならず、新たな 2 次元電子材料として応用・基礎物理の両面で注目される物質である。本課題の重要部分として研究をすすめる以下の成果を得た。

- ・グラファイトにおいてはへき開法による単膜グラフェンの作製とグラフェンに対して電極を再現性良く作製する技術を確立した。
- ・グラフェンと金属との接合について検討し、一部の電極金属では良好な電流注入が可能であり、一方で全く電流注入できない電極金属も見出すことができた。
- ・アルゴンイオン照射の伝導に対する影響を評価し、超薄膜グラファイトの加工ダメージを詳細に検討した。
- ・原子スケール厚のグラフェンは、基板上での凹凸によってポテンシャル揺らぎを誘発し、自己形成的にクーロンブロッケイドを起こすことを見出した。
- ・超伝導 Al を電極とした単層グラフェン接合のジョセフソン効果を調べた結果、長さ 200nm 以上の接合では拡散伝導的な超伝導電流が流れるのに対し、50nm 以下の極短接合ではバリステックな超伝導電流を観測した。多層グラフェンではその層状構造とゲート電界による大きなキャリア密度変調による特異な超伝導近接効果を示す。
- ・グラフェンはスピン緩和長が長いことが期待されているが、実験的な確認の例はほとんどない。我々は多層グラフェンのスピン抵抗のゲート電圧依存性の測定から、スピン緩和長が Al などの金属より 10 倍以上長いことを実験的に初めて示した。また、多層グラフェンに特有なデバイス構造を利用したスピン伝導のゲート変調機構を提案した。
- ・ナノスケール周期的変調を有する SiC 上のグラフェンでの電気伝導を調べ、基板の局所的構造とグラフェンの電気特性の関連を決定した。

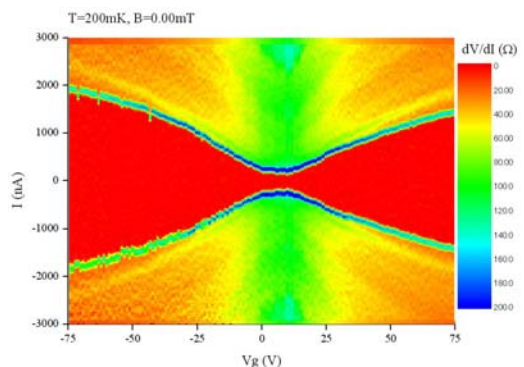


図 3 : グラフェンを介したジョセフソン効果のゲート電圧依存性

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 42 件)

1. H. Miyazaki, S. Li, A. Kanda, and K. Tsukagoshi, Resistance modulation of

graphite/graphene film controlled by gate electric field, Semiconductor Science and Technology, 査読有, 25 (2010) 034008/1-8.

2. S. Odaka, H. Miyazaki, S. -L Li, A. Kanda, K. Morita, S. Tanaka, Y. Miyata, H. Kataura, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, Anisotropic transport in epitaxial graphene on SiC substrate with periodic nanofacets, Applied Physics Letters, 査読有, 96 (2010), 062111/1-3.

3. Yuya Sakaguchi, Fumiaki Shimogishi, Manabu Watanabe, Yumiko Inui, Akibobu Kanda and Youiti Ootuka, Conduction-channel analysis of hydrogen-molecule bridge between superconducting electrodes, J. Phys. : Conf. Ser. 査読有, Volume 150 (2009) 022069 (4pp)

4. H. Goto, A. Kanda, T. Sato, S. Tanaka, Y. Ootuka, S. Odaka, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, Gate control of spin transport in multipayer graphene, Appl. Phys. Lett., 査読有, 92, 2008, 212110.

5. T. Sato, A. Kanda, T. Moriki, H. Goto, S. Tanaka, Y. Ootuka, H. Miyazaki, S. Odaka, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, A different type of reentrant behavior in superconductor/ thin graphite film/ superconductor Josephson junctions, Physica C, 査読有, 468, 2008, 797-800.

6. M. Hayashi, H. Yoshioka, A. Kanda, Superconducting proximity effect through graphene and graphite films, Journal of Physics Conference Series, 査読有, 109, (2008) 012014.

7. S. Odaka, H. Miyazaki, T. Moriki, T. Sato, A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Ootuka, and Y. Aoyagi, Coulomb blockade oscillations in patterned ultra-thin graphite films, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 47 (2008) 697-699 .

8. H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, S. Odaka, Y. Aoyagi, T. Moriki, T. Sato, A. Kanda, and Y. Ootuka, Coulomb blockade oscillations in narrow corrugated graphite ribbons, Applied Physics Express, 査読有, 1 (2008) 024001/1-3.

9. H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, S. Odaka, Y. Aoyagi, T. Sato, S. Tanaka, H. Goto,

A. Kanda, and Y. Ootuka, Direct measurement of inter-layer screening length to electric field in thin graphite film, Applied Physics Express, 査読有, 1 (2008)034007/1-3.

10. Takuya Moriki, Akinobu Kanda, Takashi Sato, Hisao Miyazaki, Shunsuke Odaka, Youiti Ootuka, Yoshinobu Aoyagi and Kazuhito Tsukagoshi, Electron transport in thin graphite films: Influence of microfabrication processes, Physica E, 査読有, 40, 2007, 241-244.

11. K. Tsukagoshi, M. Sekiguchi, Y. Aoyagi, T. Kanbara, T. Takenobu, Y. Iwasa, Suppression of current hysteresis in carbon nanotube thin film transistors, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 46, (2007), L571-L573.

12. H. Miyazaki, A. Kanda and Y. Ootuka, Simple and stable control of metallic break junction for the study of superconducting atomic point contact, Proceedings of the 8th International Symposium on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology (ISQM-TOKYO' 05), 査読有, pp 216-219 (World Scientific Publishing Co., Singapore, 2006).

13. T. Kanbara, T. Takenobu, T. Takahashi, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, H. Kataura, and Y. Iwasa, Contact resistance modulation in carbon nanotube devices investigated by four-probe experiments, Applied Physics Letters, 査読有, 88, (2006) 053118/1-3.

14. K. Shigeto, M. Kawamura, A. Yu. Kasumov, K. Tsukagoshi, K. Kono, Y. Aoyagi, Reproducible formation of nano-scale gap electrodes for single molecule measurements by combination of FIB deposition and tunnelling current detection, 査読有, Microelectronic Engineering 83, (2006), 1471-1473.

15. 塚越一仁, 重藤訓志, A. Kasumov, 川村稔, 青柳克信, ナノスケール物質電気伝導探索のためのナノギャップ電極作製と応用 (依頼原稿), 応用物理 第 75 巻 (2006) 332-337.

16. Akinobu Kanda, Mitsuhiro Wada, Yoshihisa Hamamoto, Youiti Ootuka, Simple and controlled fabrication of nanoscale

gaps using double-angle evaporation, Physica E, 査読有, 29, 2005, 707 - 711.

17. A. Yu. Kasumov, K. Tsukagoshi, M. Kawamura, T. Kobayashi, Y. Aoyagi, K. Senba, T. Kodama, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, V. T. Volkov, Yu. A. Kasumov, R. Deblock, S. Guéron, and H. Bouchiat, Proximity effect in a superconductor-metallofullerene-superconductor molecular junction, Physical Review B, 査読有, 72 (2005) 033414/1-4.

[学会発表] (計 196 件)

1. A. Kanda, Gate modulation of spin transport in multilayer graphene (invited), International IMR Workshop on Group IV Spintronics (Tohoku Univ. Oct. 5-6, 2009).

2. K. Tsukagoshi, H. Miyazaki, A. Kanda, Band-gap modulation in gated bilayer graphene (Invited: Keynote talk), Trends In Nanotechnology 2009 (TNT2009), Barcelona, Spain, September 07-11, 2009.

3. A. Kanda, Spin and charge transport in multilayer graphene (invited), 13th Advanced Heterostructures and Nanostructures Workshop (AHNW) (Hawaii, USA, Dec. 7-12, 2008).

4. A. Kanda, Electron transport in single and multilayer graphene (invited), 2008 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2008) (Fukuoka, Oct. 27-30, 2008).

5. Y. Ootuka, Electrical transport through a superconducting atomic point contact, the First International Symposium on Atomic Technology (ISAT-2007), Tsukuba, March 17, 2007.

6. K. Tsukagoshi, Gate control of conduction of thin graphite film (Invited), 2008 the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), Kirchberg, Tirol, Austria, March 10-17, 2007.

7. K. Tsukagoshi, Nano-scale fabrications and contact interface modifications for nano-material transports (Invited), Japan-Germany Joint Workshop 2006,

Nano-Electronics, Hotel Villa Fontaine
Conference Center, Shiodome Tokyo,
Oct.30-Nov.1, 2006

8. Y.Ootuka, Current-phase relation of a
superconducting atomic point contact
(invited), Workshop on Non-equilibrium
Phenomena in Strongly Correlated Quantum
Systems, the Institute for Theoretical
Atomic, Molecular, and Optical Physics,
the Harvard-Smithsonian Center for
Astrophysics, USA, February 10-12, 2006.

9. Y. Ootuka, H. Miyazaki, A. Kanda,
Current-phase relation of a
superconducting atomic point contact, IV
International Conference on VORTEX MATTER
IN NANOSTRUCTURED SUPERCONDUCTORS, Crete,
September 03-09, 2005.

〔図書〕(計3件)

1. 神田晶申、シーエムシー出版、「グラフェン
の機能と応用展望」第6章 グラフェンの
超伝導近接効果(2009年7月)90-101.

2. 宮崎久生, 日浦英文, 塚越一仁, シーエ
ムシー出版, 「グラフェンの機能と応用展
望」第5章「グラフェンの作製、膜厚の評
価、観察」(2009年)79-89.

3. 塚越一仁、エヌ・ティー・エス、「ナノチ
ューブハンドブック」3.3.2.14 「機能と応
用: ナノチューブ電極と応用」(2007)
398-402.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

1. 名称: グラフェン又は超薄膜グラファイトの厚さ検出方法および厚さ検出システム
発明者: 宮崎久生、塚越一仁
権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所
種類: 特願
番号: 2008-208965
出願年月日: 2008年8月14日
国内外の別: 国内

2. 名称: 電子素子および電子素子の製造方法
発明者: 宮崎久生, 塚越一仁, 小高隼介, 青柳克信
権利者: 独立行政法人理化学研究所
種類: 特開
番号: 2009-11137
出願年月日: 2007年10月11日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ: <http://lt.tsukuba.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大塚 洋一 (OOTUKA YOUTI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号: 50126009

(2) 研究分担者

神田 晶申 (KANDA AKINOBU)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号: 30281637

塚越 一仁 (TSUKAGOSHI KAZUHITO)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号: 50322665