

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360345

研究課題名（和文） ナノギャップ電極を用いた単一及び少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測

研究課題名（英文） Physical property measurement of coupled halfmetal nanoparticles by use of nanogap electrodes

研究代表者

小堀 裕己（KOBORI HIROMI）

甲南大学・理工学部・准教授

研究者番号：90202069

研究成果の概要（和文）：走査型電子顕微鏡の装置内に組み込まれたカーボンナノチューブ・プローブを用いて、単一および少数のナノ微粒子をナノギャップ電極中に設置したナノ微粒子計測用デバイスを作製した。そのデバイスを用いて、マグネタイト・ナノ微粒子の導電特性を計測した結果、接触抵抗の影響が非常に大きいことがわかった。その問題を克服するために、RF マグネトロンスパッタリング法を採用し、ナノギャップ中に少数のマグネタイト・ナノ微粒子を埋め込んだ接触抵抗の小さいナノ微粒子計測用デバイスを作製する事に我々は成功した。その電気および磁気伝導特性を測定し、その輸送機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：By use of a carbon nanotube probe set in the scanning electron microscope, we produced the measurement device for nanoparticle physical properties (MDNPP) that one or a few nanoparticles were embedded between nanogap electrodes. We measured the electrical properties of the MDNPP with a magnetite nanoparticle (MNP) and it was found that there was significant large contact resistance regarding that device. To overcome that problem, by use of the RF magnetron sputtering method, we succeeded in producing the MDNPP with the few MNPs whose contact resistance was very small. We measured the electrical- and magneto-conduction properties of the MDNPP and proposed the transport mechanism of that.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：ナノ構造、ハーフメタル、ナノギャップ、ナノ微粒子、マグネタイト、物性計測

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスは電子の電荷制御だけでなく、電子が持つもう一つの重要な性質・スピン磁気モーメントの制御をも同時に取り入れる事を目指すエレクトロニクスであ

る。そのため、これまでとは全く異なった新しい実用機能が期待されるため、次世代デバイスとしてのスピントロニクスデバイス作製の研究が各国で精力的に行われている。スピントロニクスデバイスの有力な材料とし

て考えられているのがハーフメタルである。ハーフメタルは、伝導電子のスピン偏極率が1の特異な物質で、単独あるいは半導体など他の物質とのハイブリッド構造が提案されている。代表的なハーフメタルとして、マグネタイト (Fe_3O_4)、二酸化クロム (CrO_2)、LSMO ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$)、ホイスラー合金などが挙げられる。LSMOは十倉氏らによって発見され、超巨大磁気抵抗 (CMR) を示す事でも有名である。マグネタイト (Fe_3O_4) や二酸化クロム (CrO_2) の研究もナノ微粒子、ナノ薄膜の基礎および応用物性に関して近年盛んに行なわれている。また、原料が鉄、クロムであるため、量産を考える場合はコスト的にも非常に有利であると考えられる。ただし、マグネタイトのバルク単結晶の磁気抵抗は室温で非常に小さい。磁気抵抗を決める要因として、伝導電子が磁区間を通過するときのスピン散乱が考えられるので、意識的に磁区構造を多くし、隣り合う磁区の磁気モーメントをできるだけ反平行の状態に近づける事ができるならば、大きな磁気抵抗効果が期待できる。したがって、磁気抵抗を大きくする一つの方法はナノ微粒子の集合体を用いる事である。

2. 研究の目的

- (1) 単一および少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測デバイスの作製と作製技術の高度化。電極材料、電極間ナノギャップの距離などを変数として、単一および少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の配置技術などの確立と高度化を試みる。
- (2) 単一および少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測技術の確立と輸送特性の計測およびその機構解明。少数結合型のハーフメタル・ナノ微粒子の電気および磁気伝導が、隣接するナノ微粒子の磁気モーメント、結晶性、粒界とどのような相関があるのかを明らかにする。

3. 研究の方法

ナノギャップ電極を用いて単一および少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測技術の確立および物性解明を旨とする本研究は、それぞれの研究者のこれまでの研究経験や研究成果にもとづいて役割分担を明確にし、研究代表者の統括のもとで組織的に一致協力して行なった。

(1) ナノ微粒子計測用デバイスの作製

(産総研：清水、内藤、PD研究員)。
電極材料 (金、ニッケル)、電極間ナノギャップの距離 (10nm~100nm) などを変数として、単一および少数結合型ハーフメタル・ナノ微粒子を配置したナノ微粒子計測用デバイスを作製した。また、RF マグネトロン

スパッタリング法を用いた少数結合型ナノ微粒子の計測デバイスを作製するために、ナノギャップ電極幅とナノギャップ間を最適化したナノギャップデバイスを作製した。

(2) ナノ微粒子計測用デバイスを用いたハーフメタル・ナノ微粒子の物性計測

(甲南大：小堀、大学院生)。

ナノ微粒子計測用デバイス上に配置されたナノ微粒子の物性計測をした。具体的には、X線回折測定装置を用いた物質同定と結晶性の評価、走査型プローブ顕微鏡 (本助成金で購入)、走査型電子顕微鏡を用いたナノ微粒子の形状および表面観測を行った。また、ヘリウム冷凍機 (I-V測定専用：既存設備) を用いて、4K~300Kの温度範囲で60点以上の温度についてI-V測定を実施し、マグネタイト・ナノ微粒子の正確な電気抵抗を評価した。バイポーラスキャンできる0.7テスラまで印加可能な常伝導マグネットとヘリウム冷凍機 (磁気抵抗測定専用：既存設備) を用いて、4K~300Kの温度範囲で温度を固定して磁気抵抗測定を実施し、マグネタイト・ナノ微粒子の磁気抵抗を評価した。

4. 研究成果

(1) カーボンナノチューブ・プローブを用いたナノ微粒子計測用デバイスの作製

研究分担者の清水および内藤は、これまでの研究で斜め蒸着法を用いて10nm程度まで制御可能なナノギャップ電極の作製に成功している。本研究では、走査型電子顕微鏡 (SEM) の装置内に組み込まれたカーボンナノチューブ・プローブを用いて単一および少数のナノ微粒子をナノギャップ電極中に設置することに成功した。図1はカーボンナノチューブの先端にナノ微粒子を1個および2個配置した図である。

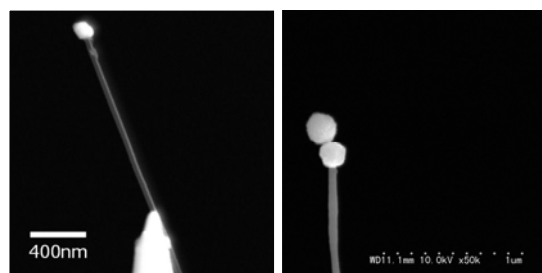


図1 カーボン・ナノチューブを用いて1個および2個のナノ微粒子を取り出した様子

図2はカーボン・ナノチューブを用いて1個のナノ微粒子をナノギャップ中に設置する方法を示している。図3の左図は作製したナノギャップのみの画像、右図は1個のナノ微粒子をナノギャップ中に設置したときの画像を表している。

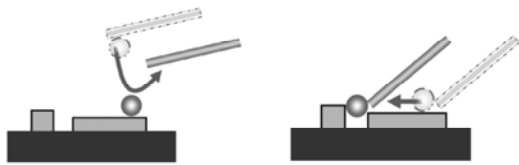


図2 カーボン・ナノチューブを用いて1個のナノ微粒子をナノギャップ中に設置する方法

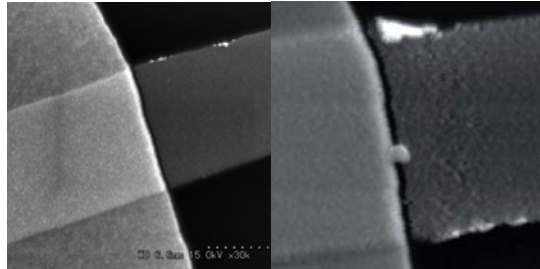


図3 左図は作製したナノギャップのみの画像、右図は1個のナノ微粒子をナノギャップ中に設置した画像

(2) カーボンナノチューブ・プローブを用いて作製したナノ微粒子計測用デバイスの物性計測（導電特性）

電極として、金 (Au) を用いたナノギャップ中の1個のマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ微粒子の電流-電圧特性 (I-V特性) を得る事ができた (図4)。比較としてナノギャップ中にナノ微粒子を置いていない場合 (bare) と絶縁体であるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ微粒子を置いた場合のI-V特性も示してある。図からわかるように、ナノギャップ中にナノ微粒子を置いていない場合は電流が流れていない。これから本研究で作製したナノギャップ中にはリーク電流がないことがわかる。また、絶縁体であるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ微粒子にも微粒子を介したリーク電流がないことがわかる。マグネタイト (Fe_3O_4) ナノ微粒子のI-V特性は、図からわかるように、原点を通る直線ではないので、オーミック伝導ではない。低電圧側で抵抗が高く、高電圧側では抵抗が低くなっている。本実験は2端子測定で行っているので、非オーミック伝導の原因として考えられるのは、ナノギャップ電極材料のAuとナノ微粒子の材料であるマグネタイトとの接触抵抗であると思われる。マグネタイト・ナノ微粒子の表面は、数 nm 程度が酸化して絶縁体のヘマタイトになっていると考えられる。ナノ微粒子の導電特性を測定する場合、4端子法で測定する事は非常に困難であるので、(3)で示すように接触抵抗が現れないようにする工夫が必要である。

(3) RF マグネトロンスパッタリング法を用いたナノ微粒子計測用デバイスの作製

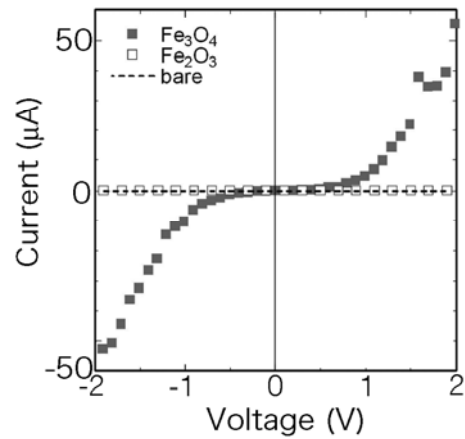


図4 1個のマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ微粒子の電流-電圧特性 (I-V特性)。比較としてナノギャップ中にナノ微粒子を置いていない場合 (bare) と絶縁体であるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ナノ微粒子を置いた場合のI-V特性も示してある。

(2)ですでに述べているが、ナノ微粒子表面の酸化膜による接触抵抗が予想以上に大きく、その解決のための試行錯誤を繰り返した。接触抵抗を下げるために、①マグネタイト・ナノ微粒子表面の酸化膜 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水素中で熱処理還元してマグネタイト化する、②ナノ微粒子と電極の重なり領域へ、FIB(収束イオンビーム)を用いて導電カーボン被覆し、接触面積を増大させる、③RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、ナノギャップ領域のみにマグネタイトナノ微粒子を複数個付着させるなどの試みをした。①については熱処理条件の調整が難しく、②については満足できるほど抵抗の減少は得られなかったが、③については、試料の抵抗が計測できるほどに抵抗値が下がり物性計測が可能となった。抵抗率に換算すると、通常の薄膜の抵抗率と同程度であることから、接触抵抗が大幅に減ぜられた事がわかる。計測用デバイスの電極の材料は、非磁性体の金 (Au) と強磁性体のニッケル (Ni) について作製した。

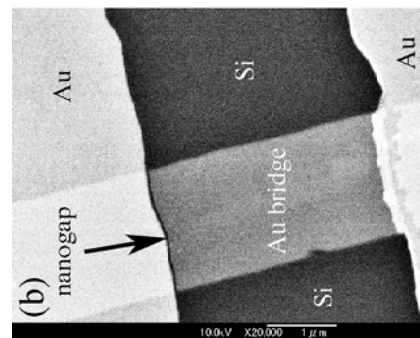


図5 電極材料が金 (Au) の場合のナノ微粒子を設置する前の計測用デバイスの画像 (×40000: 走査型電子顕微鏡 (SEM))

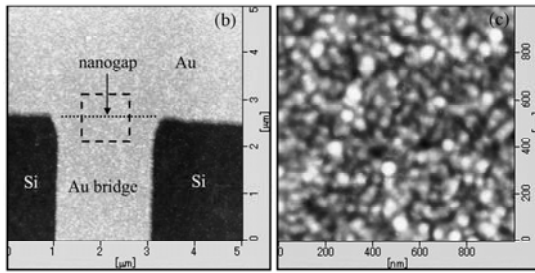


図6 電極材料が金 (Au) の場合のナノ微粒子計測用デバイスの画像。右図は左図の点線分の拡大図である。(走査型プローブ顕微鏡 (SPM)：本助成金で購入)

図5は電極材料が金 (Au) の場合のナノ微粒子を設置する前の計測用デバイスに対する走査型電子顕 (SEM) の画像である。図からわかるように、Au ブリッジの幅はおよそ 1500nm、ナノギャップの距離はおよそ 50nm である。ナノギャップの距離に対する Au ブリッジの幅は 300 倍である。電流はナノギャップ中のマグネタイト・ナノ微粒子にほとんど流れるようにした。RF マグネトロンスパッタリング装置を用いてマグネタイト・ナノ微粒子をナノギャップ中に埋め込んで計測用デバイスを作製した。しかしながら、作製後はマグネタイト・ナノ微粒子の帯電効果が非常に強く、鮮明な SEM 画像を撮ることができなかった。そこで、本研究助成金で購入した走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて測定したところ、ナノ微粒子の形状が明確に確認できる画像を撮ることができた。図6の左図は、SPM で測定した画像で、図5の SEM 画像で見えていたナノギャップがマグネタイト・ナノ微粒子によって埋められていることがわかる。図6の右図は左図の点線領域を拡大した画像で、マグネタイト・ナノ微粒子の集合体が明確に確認できる。RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて、およそ 100nm の厚さでマグネタイト・ナノ微粒子を堆積させた。この画像からマグネタイト・ナノ微粒子の粒径がおよそ 50nm 程度であることがわかる。すなわち、ナノギャップ間隔の方向に対して少数個 (2個~数個程度) ある計算になる。ただし、ナノギャップ中の埋められたマグネタイト・ナノ微粒子は、このような少数個の電流チャネルを並列に多数連結させた構造であると考えなければいけない。したがって、この計測デバイスから得られる導電特性は、少数個のマグネタイト・ナノ微粒子の電流チャネルに対する直接値ではなく、測定値の平均であると考えなければいけない。この方法は、ナノ微粒子の導電特性のばらつきを少なくするというメリットはあるが、個々のナノ微粒子の特性を測定することができないというデメリットもある。

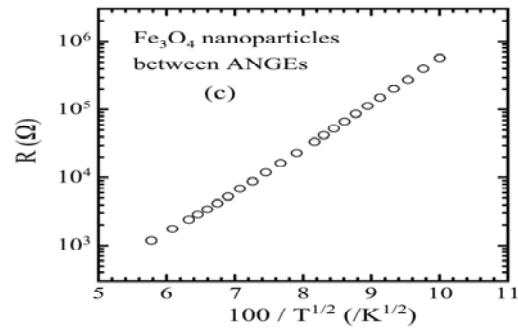


図7 マグネタイト・ナノ微粒子計測用デバイスの抵抗の温度依存性

(4) RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製したナノ微粒子計測用デバイスの物性計測 (電気および磁気伝導特性)

作製したナノ微粒子計測用デバイスの X 線回折測定からナノ微粒子がマグネタイトであることがわかった。図7は、マグネタイト・ナノ微粒子計測用デバイスの抵抗の温度依存性を表している。この図からわかるように、抵抗 R の対数は温度 T の $-1/2$ 乗に比例している。これは、少数個のマグネタイト・ナノ微粒子が連結した回路の抵抗がトンネル型の電気伝導を示すということを意味している。RF マグネトロンスパッタリング法を用いて作製したナノ微粒子といえども酸化膜を完全に取り除くことはできない。電極とナノ微粒子、ナノ微粒子間の粒界の酸化膜の効果を小さくできるということである。これは、接触抵抗の減少化を意味している。

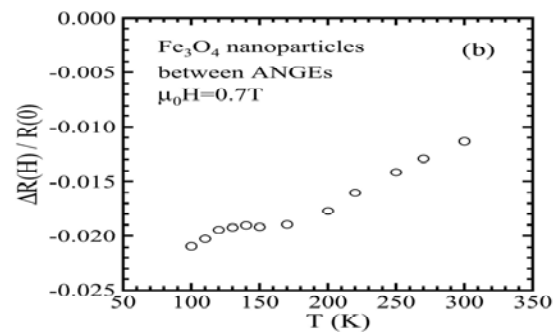


図8 マグネタイト・ナノ微粒子計測用デバイスの磁気抵抗の温度依存性

図8は、マグネタイト・ナノ微粒子計測用デバイスの磁気抵抗の温度依存性を表している。マグネタイトはハーフメタルであるので、その磁気伝導はスピン依存伝導であると考えられる。そのため、磁場を印加するとスピンが磁場方向に揃いスピン散乱が減少するので負性微分磁気抵抗が観測される。単結晶のマグネタイトは 123K のフェルベイ転移温度付近を除いて、磁場 1T でおよそ 0.1% 程度と小さい値となることが報告されている。本研究で作製した計測用デバイスの磁気抵抗は磁場 0.7T、室温 (300K) で 1.2% 程度であ

るから、少なくとも 12 倍以上の磁気抵抗の増大効果が得られたことになる。また、単結晶と比較して磁気抵抗の温度依存性がみられ、温度が減少すると磁気抵抗が増大した。本研究で作製した計測用デバイスでは、スピン散乱はおもに電子がナノ微粒子間を通過するときに生ずると考えられる。磁気伝導機構としては、トンネル型のスピン依存磁気伝導が支配的であると思われる。Ni 電極については、同様な結果得られたのでここでは割愛する。

(5) ナノギャップ電極の清浄化等に使用できる、プラズマ加工装置の研究も並行して進めていたが、2010 年度日本真空協会から、真空技術賞、産総研オープンラボにおいて、プラズマ加工装置のポスターが、優秀ポスター賞を受賞した。これについては、ナノギャップ電極の研究と関連して予想外に良い成果を上げることができた。

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 13 件)

1) 小堀裕己、旭俊則、山崎篤志、杉村陽、谷口年史、安藤淳、川中浩史、内藤泰久、清水哲夫、

Electrical- and Magneto-Resistance Control for Magnetite Nanoparticle Sinter by Regulation of Heat Treatment Temperature、

J. Mag. Mag. Mat.、査読有、Vol.323 (2011) pp.686-690

2) 小堀裕己、氏本勝也、星野晃範、山崎篤志、杉村陽、谷口年史、堀江智之、内藤泰久、清水哲夫、

Magneto-resistance Intensification of Fe₃O₄/BaTiO₃ Nanoparticle-Composite-Sinter Produced by Low Temperature Heat Treatment、

J. Supercon. Nov. Mag.、査読有、(2011) DOI: 10.1007/s10948-011-1271-9

3) 清水哲夫、内藤泰久、Somu Kumaragurubaran、他 7 名、Non-volatile high-speed resistance switching nanogap junction memory、Applied Physics Letters、査読有、Vol.99 (2011) pp.263503-1-3

4) 菅洋志、角谷透、堀川昌代、Somu Kumaragurubaran、清水哲夫、内藤泰久、

Threshold Current Density of the Resistance Switching Effect in Pt Nanogap Junction、

Japanese Journal Of Applied Physics、査読有、Vol.50 (2010) pp.06GF11-1-3

5) 菅洋志、堀川昌代、宮崎久生、小高隼介、

塚越一仁、清水哲夫、内藤泰久、Influence of electrode size on resistance switching effect in nanogap junctions、Applied Physics Letters、査読有、Vol.97 (2010) pp.073118-1-3

6) 菅洋志、堀川昌代、宮崎久生、小高隼介、塚越一仁、清水哲夫、内藤泰久、Memory Effect in Simple Cu Nanogap Junction、

Mater. Res. Soc. Symp. Proc.、査読有、Vol.1250 (2010) pp.G10-15、

7) 新堀俊一郎、白山裕也、川上辰男、横須賀俊太郎、樫村健太、綿谷透、清水哲夫、内藤泰久、徳本洋志、

半導体デバイス解析用局所プラズマ加工装置、

Journal of the Vacuum Society of Japan、査読有、Vol.53 (2010) pp.112-115

8) 小堀裕己、旭俊則、山崎篤志、杉村陽、谷口年史、安藤淳、川中浩史、内藤泰久、清水哲夫、

Spin-dependent-magneto-resistance control by regulation of heat treatment temperature for magnetite nano-particle sinter、

Annalen der Physik、査読有、Vol.13 (2009) pp.985-988

9) 旭俊則、小堀裕己、山崎篤志、杉村陽、谷口年史、安藤淳、川中浩史、内藤泰久、清水哲夫、

Magneto-resistance control by use of interparticle-coupling-form variation in half-metallic magnetite nano-particle sinter、

Proceedings of the 25th International Conference of Low Temperature Physics J. Phys.: Conf. Ser.、査読有、Vol.150 (2009) pp.022004-1-3

10) 小堀裕己、清水大介、山崎篤志、杉村陽、谷口年史、安藤淳、川中浩史、内藤泰久、清水哲夫、

Structure-disorder induced magneto-resistance intensification on spin-dependent-conduction in magnetite (Fe₃O₄) thin film produced by RF magnetron sputtering method、

Proceedings of the 25th International Conference of Low Temperature Physics J. Phys.: Conf. Ser.、査読有、Vol.150 (2009) pp.022042-1-3

11) 増田 雄一郎、高橋 剛、古田 成生、小野雅敏、清水哲夫、内藤泰久、

Control of nanogap junction resistance by imposed pulse voltage、

Applied Surface Science、査読有、Vol.256 (2009) pp.1028-103

12) 内藤泰久、堀川昌代、清水哲夫、

The Effect of Gas Molecules on Resistance Switch Employing a Gold Nanogap Junction、
Jpn. J. Appl. Phys.、査読有、
Vol.49 (2009) pp.01AH08-1~01AH08-4
13) 菅洋志、内藤泰久、田中深幸、
堀川昌代、小堀裕己、清水哲夫、
Nanomanipulation of Single Nanoparticle Using a Carbon Nanotube Probe in a Scanning Electron Microscope、
Applied Physics Express、査読有、
Vol.2 (2009) pp.5504

[学会発表] (計 46 件)

- 1) 内藤泰久、菅洋志、堀川昌代、清水哲夫、
Resistance Switching using Nanogap Junctionsin Gas Molecules Enviroments、
Quantum Nanostrucure and Nanoelectronics 2011、
2011 年 10 月 03 日、東京大学 (東京都)
- 2) 小堀裕己、森井和真、山崎篤志、
杉村陽、谷口年史、堀江智之、内藤泰久、清水哲夫、
Intensified Magneto-Resistance by Rapid Thermal Annealing in Magnetite Thin Film on SiO₂ Glass Substrate
26th International Conference on Low Temperature Physics、
2011 年 08 月 12 日、
Beijing International Convention Center (北京)
- 3) 菅洋志、堀川昌代、清水哲夫、内藤泰久、
Electrode Width Dependence of Nanogap Memory、
23th International Microprocesses and Nanotechnology Conference、
2010 年 11 月 11 日、
リーガロイヤルホテル小倉 (小倉市)
- 4) 清水哲夫、内藤泰久、高橋剛、
イントロダクトリートーク：機能発現の場としてのナノギャップ、
応用物理学学会学術講演会シンポジウム、
2009 年 09 月 08 日、富山大学 (富山市)
- 5) 小堀裕己、旭俊則、山崎篤志、杉村陽、
谷口年史、安藤淳、川中浩史、内藤泰久、清水哲夫、
Spin-Dependent-Magnetoresistance Control by Regulation of Heat Treatment Temperature for Magnetite Nano Particle Sinter
International Conference on Transport in Interacting Disordered Systems 2009、
2009 年 09 月 01 日、Savoyai Kastely (ラーツケベ)

他学会発表 41 件

[図書] (計 1 件)

- 1) 清水哲夫、内藤泰久、菅洋志、
ナノ粒子を一つ一つ並べる技術、
中小企業のための技術宝箱～産総研特許の解説集～、産総研 (全国イノベーション推進
機関ネットワーク)、
234 頁～237 頁 (2011)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

- 1) 清水哲夫、内藤泰久、徳本洋志、堀江智之、田中深幸、
無残渣加工可能な吸引型プラズマ加工装置、
産総研オープンラボ、
2010 年 10 月 14 日～2010 年 10 月 15 日、優
秀ポスター賞受賞
- 2) 内藤泰久、高橋剛、清水哲夫、他 6 名、
金属ナノギャップで夢のユニバーサルメモ
リを実現、
CEATEC JAPAN、2010 年 10 月 05 日～2010 年
10 月 09 日
- 3) 清水哲夫、内藤泰久、堀江智之、田中深
幸、徳本洋志、
導体局所プラズマ加工装置の技術開発、
Vacuum2010-真空展、
2010 年 09 月 01 日～2010 年 09 月 03 日
- 4) 清水哲夫、内藤泰久、新堀俊一郎、
半導体用局所プラズマ加工装置の開発、
福岡ナノテク NOW2009、西日本総合展示場、
2009 年 06 月 11 日～2009 年 06 月 13 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小堀 裕己 (KOBORI HIROMI)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号：90202069

(2) 研究分担者

清水 哲夫 (SHIMIZU TETSUO)
産業技術総合研究所・
ナノシステム研究部門・
ナノ光電子応用研究グループ・
主任研究員
研究者番号：40357215

内藤 泰久 (NAITOH YASUHISA)
産業技術総合研究所・
ナノシステム研究部門・
ナノ構造アクティブデバイスグループ・
研究員
研究者番号：10373408