

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成19年度採択研究代表者

平川 一彦

東京大学生産技術研究所・教授

ナノギャップ電極／ナノ量子系接合による新機能の創出

§ 1. 研究実施の概要

精密に構造制御したナノギャップ電極により単一分子、InAs 量子ドット、グラフェンへの接合を作製し、金属接合を介した1電子の注入と金属／ナノ量子系接合が発現する新規な物理現象の解明とその高機能デバイスへの展開を目指し研究を行っている。

本年度は、単一分子接合の作製に不可欠な原子レベルで制御されたギャップを有する電極の作製の詳細な解析から、金属のエレクトロマイグレーションの素過程や臨界電流について、従来とは全く異なる物理描像を明らかにした。また、C60 分子を用いて単一分子接合を作製し、単一電子トンネル効果を観測するとともに、その伝導特性に分子振動に起因する微細構造が現れるのを確認した。さらに、単一量子ドットを介した伝導に関して、引き続きトンネル抵抗や位置・形状の制御に取り組むとともに、量子ドットに強磁性電極、超伝導電極を形成したときの新規な伝導現象(スピンプロケード効果や超伝導と近藤効果の相関など)に関する研究を進めた。

§ 2. 研究実施体制

(1)「平川」グループ

① 研究分担グループ長： 平川 一彦 (東京大学生産技術研究所、教授)

② 研究項目：

「ナノギャップ電極／量子ナノ系接合の作製とその物理と応用の研究」

- ・分子接合作製技術の高度化
- ・量子ドットの位置・形状制御と金属との接合界面の電子状態の解明
- ・分子接合／量子ドット接合の伝導ダイナミクスの解明と制御
- ・単一分子接合による新機能の創出

(2)「大岩」グループ

① 研究分担グループ長： 大岩 顕 (東京大学大学院、講師)

② 研究項目：

「超伝導ナノギャップ接合の物理とスピンを利用した情報処理技術の研究」

- ・量子ドット／超伝導・強磁性接合における電子相関に起因する新規現象の観測とその解明
- ・量子ドット／超伝導接合における超伝導電流制御素子の開発
- ・単一電子スピン制御素子の開発

(3)「町田」グループ

① 研究分担グループ長： 町田 友樹 (東京大学生産技術研究所、准教授)

② 研究項目：

「量子ドット/強磁性電極接合の物理と応用の研究」

- ・強磁性／半導体界面の向上
- ・トンネル磁気抵抗効果の制御
- ・単一量子ドットスピンバルブ素子における電子数・軌道状態制御
- ・多機能スピントロニクス素子の実現

(4)「高柳」グループ

① 研究分担グループ長： 高柳 英明 (東京理科大学、理事・教授)

② 研究項目：

「グラフェン／超伝導接合の物理とデバイス応用」

- ・超伝導／グラフェン接触界面の作製とその特性解明
- ・SQUID の開発

(5)「高柳」グループ

① 研究分担グループ長： 高柳 英明 (独立行政法人物質・材料研究機構、主任研究員)

② 研究項目： (4)と同じ

(6)「塚田」グループ

① 研究分担グループ長： 塚田 捷 (東北大学、教授)

② 研究項目：

「分子およびグラフェン架橋系の機能探索」

- ・エレクトロマイグレーションの理論解析
- ・ポーラロンブロッケードと擬ポーラロン伝導

§ 3. 研究実施内容 (文中右肩の引用番号は(4-1)に対応する)

本研究では、ナノ量子系として、金属と整合性のよい単一分子、InAs 量子ドット、無機ナノ微粒子、グラフェンに着目し、金属電極との接合の作製と界面の制御を行うとともに、電極からの電子(または電子対)の注入とナノ量子系が発現する新規物理現象の解明とそのデバイス応用について研究を行うことを目的としている。

本年度は、全研究を通しての基礎となる安定したナノギャップ電極/ナノ量子系接合を高い歩留まりで作製するための基礎の確立を継続するとともに、特に量子ドット/電極系が示す新規な物性の解明を行った。

3. 1 再現性・安定性に優れたナノギャップ金属電極/単一ナノ量子系接合作製のための基盤技術の確立

(1) 原子レベルで制御されたナノギャップ電極の形成技術の確立—エレクトロマイグレーションの素過程の解明

従来、原子レベルの金属ナノギャップ電極の形成技術として最もよく用いられる通電断線法は、エレクトロマイグレーション効果を利用して金属を断線させる方法である。我々は、通電断線プロセスにおける電圧印加にフィードバック制御を導入し、電気的なストレスと原子移動の関係を詳細に解析した。¹⁾

図1(a)は金ナノ接合に電圧を印加したときの接合伝導度の変化をプロットしたものである。縦軸は、量子化コンダクタンスの単位に規格化してあり、接合部の原子数にほぼ対応する。伝導度は量子化コンダクタンスの整数倍の値にほぼ量子化されており、金属ナノ接合がバ

リスティック伝導を示す量子ポイントコンタクト状態にあること、また電圧印加とともに1原子ずつ原子がはずれていくことが見て取れる。このとき、原子がはずれる電圧を臨界電圧 V_c と名付け、それを金、銅、ニッケルについてヒストグラム化したものが図1(b)である。また図中の矢印は各金属について報告されている表面拡散ポテンシャルの値である。図からわかるように、接合電圧が金属の表面拡散ポテンシャルに等しくなったとき、原子移動が起きることがわかる。このことは、バリスティック領域では、従来の高電流密度状態下における多数の電子の原子への衝突(電子風)やジュール

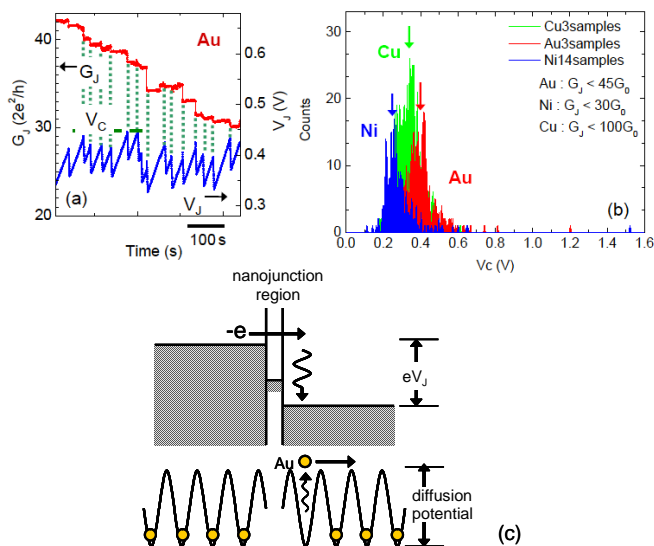


図1 金属ナノ接合の通電断線とエレクトロマイグレーション
(a)フィードバック制御した電圧印加と金ナノ接合のコンダクタンス;
(b)原子移動の臨界電圧のヒストグラムを金、銅、ニッケルについてプロットしたものである。図中の矢印は各金属の表面拡散ポテンシャル;
(c)本研究で提案しているエレクトロマイグレーションの素過程。

発熱により原子移動が誘起されるのではなく、1つの電子がそのすべての運動エネルギーを原子に与えて原子移動が起きるといった全く新しい機構(図1(c))が支配的であることを示している。¹⁾この知見は、VLSIなどの配線の信頼性についての全く新しい評価法の必要性と可能性を示しており、金属配線の評価技術に関する特許を申請した。

また、このとき接合を通過する電流の密度は約 10^{10} A/cm²と、従来報告されているエレクトロマイグレーションが起きる臨界電流密度 10^6 A/cm²の約 10^4 倍も大きな値であり、バリスティックな金属接合はカーボンナノチューブやグラフェンと同等の電流を流せることを明らかにした。⁴⁾

一方、理論的には金の1次元鎖構造上を金原子が断熱的に移動するというモデルの下にエレクトロマイグレーションの過程について第一原理的な計算を行った。¹¹⁾

(2) 自己組織化 InAs 量子ドットの位置制御とトンネル抵抗の制御

量子ドット/金属接合作製の歩留まりが低い理由が、自己組織化結晶成長プロセスにおけるドット位置のランダムさである。本研究では、AFMを用いてGaAs表面に酸化ドットを作製し、それをテンプレートとすることによりドットの位置制御を行っている(図2)。まだ所望の量子ドット以外にも小さなドットが形成されているが、位置制御の基本的な特徴は実現できている。現在、良好なドットを得るためのプロセスの最適化を行っている。さらに、量子ドットの位置をAFMで確認しながら、陽極酸化やAFMリソグラフィーを用いて量子ドットにアクセスする方法も検討している。

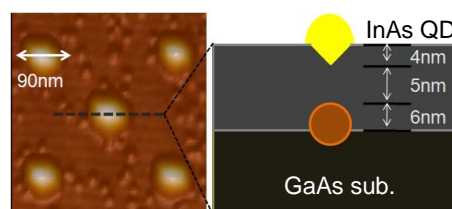


図2 AFM陽極酸化を用いたGaAsテンプレート基板上に成長した位置制御InAs量子ドット

現在、良好なドットを得るためのプロセスの最適化を行っている。さらに、量子ドットの位置をAFMで確認しながら、陽極酸化やAFMリソグラフィーを用いて量子ドットにアクセスする方法も検討している。

(3) グラフェン/超伝導体接合 SQUID の作製

グラフェン/超伝導体接合を用いてSQUIDを作製してきたが、超伝導体とグラフェン間の界面抵抗によって、超伝導電流が流れなかった。そこで、界面のコンタクトを良好にするために、スパッタクリーニングプロセスを導入し、多層に重なったグラフェン(グラファイト)において、界面抵抗の抑制に成功し、超伝導電流の観測に成功した。これらの接合を用いたグラファイトSQUIDでその動作を確認した。

3.2 金属電極/単一ナノ量子系が発現する新規物理の解明

単一ナノ量子系/金属電極の接合においては、ナノ量子系の電子の軌道、スピン、電子間相互作用、電子-格子相互作用や、金属電極が持つ特徴(超伝導、強磁性など)により、多彩な物理が発現すると考えられる。そのような金属電極/ナノ量子系が発現する新規な物理の探索・解明を行っている。

(1) 強磁性電極/InAs量子ドット/非磁性電極接合におけるスピンプロックード効果の観測

単一 InAs 量子ドットに対して強磁性電極(Au)/InAs量子ドット/非磁性電極(Ni)構造を作製し、その電気伝導測定で得られるクーロンダイヤモンドにおいて、量子ドット中の電子数が $N = 1 \leftrightarrow 2$ と移り変わるべき領域において、図3に示すように、強磁性電極から量子ドットへの電子注入が顕著に抑制される現象が観測された。人工原子的な特性を示す量子ドットに対して、強磁性電極か

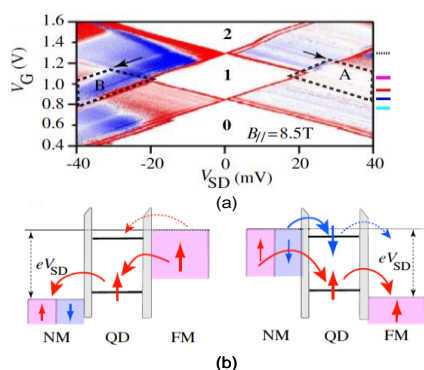


図3 強磁性電極／量子ドット／非磁性電極トランジスタ構造のクーロン安定化ダイアグラム。量子ドットに1個の電子が入っているとき、2個目の電子の注入にスピンプロックード効果が観測される。

ら上向きスピンプロックード効果により抑制されたためと理解できる。これは強磁性電極/InAs 量子ドット接合におけるスピンプロックード効果の初めての観測である。⁹⁾

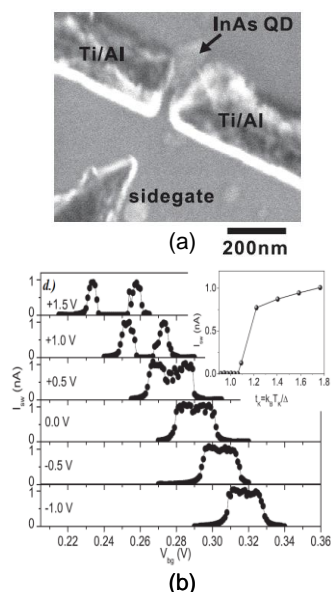


図4 (a)試料の電子顕微鏡写真。(b)奇数電子領域で電流駆動4端子法により測定した臨界電流(I_{sw})のサイドゲート電圧依存性。挿入図は相関パラメータ $k_B T_K / \Delta$ に対して I_{sw} をプロットしたものの。

(2) InAs 量子ドットジョセフソン接合における近藤効果と超伝導電流の電氣的制御

本年度、我々は自己形成 InAs 量子ドットを含む量子ドットジョセフソン接合において、超伝導体/InAs 量子ドット界面で起こる超伝導相関と近藤相関の競合の解明を目指して研究を行っている。Al 電極を持つ InAs 量子ドットジョセフソン接合の近傍にサイドゲートを作製し、局所的なドット状態の制御を実現した(図4)。横方向から非対称に結合した局所ゲートはトンネル結合を変え、その結果、近藤効果を電氣的に制御することに成功した。さらに近藤温度 T_K を制御して、超伝導ギャップ Δ との比を系統的に変えてゆくと、近藤相関が支配的な領域では超伝導電流が増大し、逆に局在モーメントの遮蔽が十分でない磁氣的縮退状態ではクーロン相互作用により超伝導電流が強く抑制される。この相転移は $k_B T_K / \Delta \sim 1.1$ で起こり、理論とも一致する結果を得た。

(3) 単一分子接合の伝導ダイナミクスの解明に向けて

単一分子を介した伝導では、電荷移動と分子振動が強く結合していることが予想されるが、その効果を調べるために、ナノギャップ電極によりプローブされる分子や量子ドットを介した伝導のダイナミクスを、微小なトンネル電流信号を微分できる測定系とテラヘルツ電磁波を用いて測定できる系を構築しつつある。

図5は、金ナノギャップ電極上に C60 分子を分散して作製した単一 C60 分子トランジスタの伝導特性をプロットしたものである。ゲート電圧を-10 V から+10 V の範囲で掃引したところ、明瞭なクーロンピークが1つ観測された。この左右で分子内の電子数が1だけ変化している。また素子のコンダクタンスには分子振動に起因すると思われる 5 meV 程度の微細構造が現れており、良好な分子接合が作製できていることを示している。今後、このような試料に対してテラヘルツ分光を行う予定

である。

一方、理論面では、ナノ電極を架橋する分子接合系の特性についての新しい理論を構築した。一般に、I-V 曲線を Fowler-Nordheim (FN)プロットすると、図6に示すように、鋭い屈折点が出現することが知られている。これは、従来、直接トンネル領域から電界放出領域への遷移によるものとして説明されていた。我々は第一原理法計算と非平衡グリーン関数法を併用して、従来の不自然な現象論的説明を用いずに、分子軌道が作る準位を介したトンネル効果により、直接このFNプロットを再現することに成功した。

さらに、分子振動と電子とが強く相互作用する系のダイナミクスについて検討を継続している。分子接合系において電子が電極・分子間を移動するとき、外界例えば分子振動や電磁場環境を擾乱してエネルギーや位相相関を失う非断熱遷移過程が重要となる。理論的にこのような素過程を取り扱うための方法を開発し、簡単な分子系に適用した。これを用いてコヒーレント過程からデコヒーレント過程への移り変りを調べた。

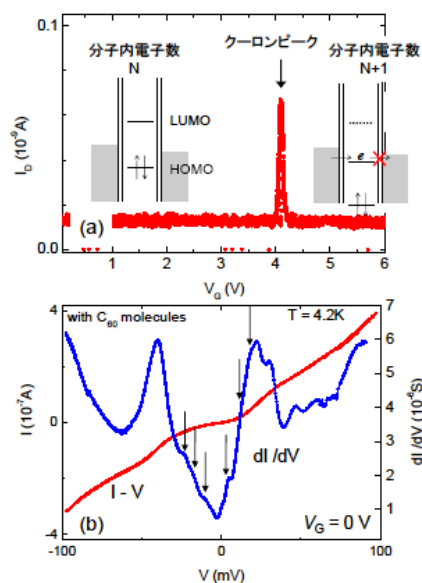


図5 単一 C60 分子/金ナノギャップ接合のクーロン振動(a)と電流-電圧 (赤)、コンダクタンス-電圧 (青) 特性(b)

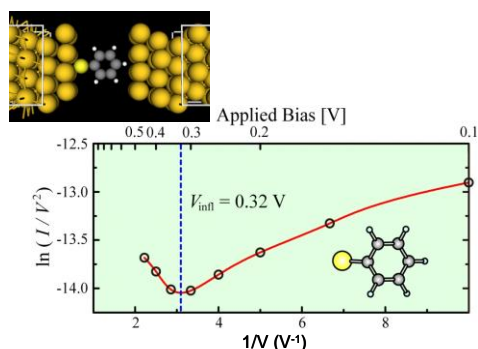


図6 ベンゼンチオール分子の I-V 特性の FNプロット。0.3 V 付近に観測される屈折点は、分子軌道を考慮することにより説明できる。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

- (1) A.Umeno and K. Hirakawa: "Non-thermal origin of electromigration at gold nanojunctions in the ballistic regime", Applied Physics Letters, vol. 94, pp.162103-1~3 (2009).

- (2) K. Shibata, M. Jung, K. M. Cha, M. Sotome, and K. Hirakawa: "Effect of In-Ga intermixing on the electronic states in self-assembled InAs quantum dots probed by nanogap electrodes ", *Applied Physics Letters*. Vol. 94, pp.162107-1~3 (2009).
- (3) K. Yoshida, A. Umeno, S. Sakata, and K. Hirakawa: "Importance of moisture control in formation of nanogap electrodes by electrical break junction method" *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 120216 (2009).
- (4) K. Yoshida, A. Umeno, S. Sakata, and K. Hirakawa: "Structural stability of Ni quantum point contacts under electrical stresses", *Applied Physics Express*, vol. 3, pp.045001-1~3 (2010).
- (5) K. Shibata, M. Jung, K. M. Cha, M. Sotome, and K. Hirakawa: "Control of tunnel coupling strength between InAs quantum dots and nanogap metallic electrodes through In-Ga intermixing", *Physica E*, in press.
- (6) A. Umeno and K. Hirakawa: "Spectroscopic analysis of electromigration at gold nanojunctions", *Physica E*, in press.
- (7) R. S. Deacon, Y. Tanaka, A. Oiwa, R. Sakano, K. Yoshida, K. Shibata, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Tunneling spectroscopy of Andreev energy levels in a quantum dot coupled to a superconductor", *Physical Review Letters*, vol. 104, pp. 076805-1~4 (2010).
- (8) R. S. Deacon, Y. Tanaka, A. Oiwa, R. Sakano, K. Yoshida, K. Shibata, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Kondo-enhanced Andreev transport in single self-assembled InAs quantum dots contacted with normal and superconducting leads", *Physical Review B*, vol. 81, p. 121308(R) (2010).
- (9) K. Hamaya, M. Kitabatake, K. Shibata, M. Jung, S. Ishida, T. Taniyama, K. Hirakawa, Y. Arakawa, and T. Machida: "Spin-related current suppression in a semiconductor quantum dot spin-diode structure", *Physical Review Letters*, vol.102, pp.236806-1~4 (2009).
- (10) R. Moriya, H. Kobayashi, K. Shibata, S. Masubuchi, K. Hirakawa, S. Ishida, Y. Arakawa, and T. Machida: "Fabrication of single-electron transistor composed of a self-assembled quantum dot and nanogap electrode by atomic force microscope local oxidation", *Applied Physics Express*, vol. 3, p. 035001-1~3 (2010).
- (11) M. Araidai and M. Tsukada: "Diffusion processes in single-atom electromigration along a gold chain: first-principles calculations", *Physical Review B*, vol. 80, p. 045417 (2009).
- (12) 塚田捷、田上勝規、原田昌紀:「走査プローブ顕微鏡による表面・界面の理論研究」、*表面科学*、vol. 31, pp. 66-72 (2010).

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 0 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)