

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／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。特に、1電子(または1電子対)の電荷やスピンを注入し、それらの量子状態を制御・読み出すことにより、超伝導性、記憶機能、量子情報処理機能など新しい機能を付加したデバイスを創出することが目的である。

本年度は、単一分子接合の作製技術の高度化を行い、C60 分子を用いた単一分子接合の作製歩留まりを約20%程度に高めることができた。さらに、領域内共同研究により巨大カゴ分子の伝導に関する実験をスタートした。単一分子トランジスタの伝導ダイナミクスの解明については、テラヘルツ電磁波を用いた実験の準備を継続するとともに、精密な伝導測定より単一 C60 分子トランジスタにおいて強い Franck-Condon ブロケード現象を観測した。また、金属ナノ接合のエレクトロマイグレーションの素過程について、理論計算との比較を行うとともに、将来の VLSI の配線技術への知見を得た。

一方、InAs 量子ドットについては、極めて結晶性のよい、位置と形状を制御した量子ドットや量子ドット対が成長できる段階に達した。今後これらの位置制御量子ドットを用い、スピンのブロケード構造や SQUID との融合の実験を進める予定である。量子ドット／金属ナノ接合系の物理に関しても、InAs 量子ドット内での強いスピン-軌道相互作用とその電氣的制御、超伝導と近藤効果の相関に関して重要な知見を得ることに成功した。さらにグラフェンを介した伝導においても進展があり、グラフェンを伝導層とする良好な SQUID が作製できるようになった。

§2. 研究実施体制

(1)「平川」グループ(東京大学生産技術研究所)

- 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
 - ・単一ナノ量子接合による新機能の応用

(2)「大岩」グループ(東京大学工学系研究科)

- ① 研究分担グループ長:大岩 顕 (東京大学工学系研究科、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(東京大学生産技術研究所)

- 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」
 - ・量子ドット/強磁性界面の制御
 - ・単一量子ドットへのスピン注入とスピン伝導
 - ・原子間力顕微鏡を用いたナノギャップ電極作製

(4)「高柳」グループ(東京理科大学)

- 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成とその特性解明
 - ・SQUID の開発
 - ・高感度光子素子の開発

(4')「高柳」グループ(物質材料研究機構)

- ① 研究分担グループ長:高柳英明 (物質材料研究機構、主任研究員)
- 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成とその特性解明
 - ・SQUID の開発

・高感度光子素子の開発

(5)「塚田」グループ(東北大学)

① 研究分担グループ長:塚田 捷 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、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」

- ・電極結合とコンダクタンス
- ・ナノギャップ形成機構の解明
- ・近接場光・動的現象と電子系
- ・架橋系の光電効果と発光
- ・外部環境と電子系の相互作用

§3. 研究実施内容

(文中の[1]などの番号は(4-1)に対応する)

3.1 ナノギャップ金属電極／単一分子接合作製のための基盤技術の確立と分子伝導ダイナミクスの解明

1) 単一分子トランジスタに向けた原子レベルで制御されたナノギャップ電極の形成

本プロジェクト開始時から継続している原子レベルにおける金属電極のエレクトロマイグレーションの素過程の解明では、銅についてエレクトロマイグレーションの臨界電圧、臨界電流密度を調べ、微細化による電流密度の上昇で破綻しかけているVLSIの配線技術に関して、バリスティック伝導が起きるような超微細金属ナノ配線では、従来の電流密度の限界(約 10^6

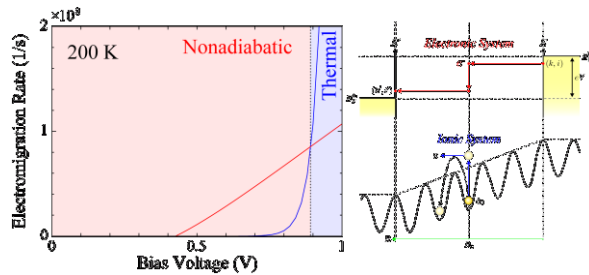


図1 (左)200 Kにおける原子移動のレートの理論計算と(右)非断熱過程と電子風効果の概念図

A/cm²)を約4桁も打ち破る可能性があることを見いだした[1]。この知見は、今後ますます微細化されていくVLSIの配線技術の閉塞状況にブレークスルーを与える可能性がある。

また、理論的にも進展があった。微細金属ナノ接合でバリスティックに電子が伝導する領域では、多数の電子が原子に衝突する効果(電子風)やジュール発熱により原子移動が誘起されるよりも、電子が運動エネルギーを直接原子に与えて原子移動が駆動されるという非断熱過程により原子が移動する確率の方が高いことが確認され、我々が提案した機構が支配的であることが理論計算でも支持された。

2) 単一分子接合の伝導ダイナミクスの解明

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ている。図2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。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。

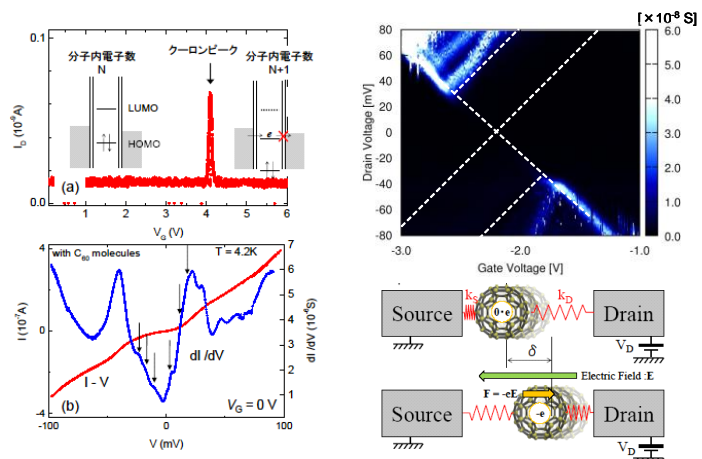


図2 単一C60分子/金ナノギャップ接合のクーロン振動(a)と電流-電圧(赤)、コンダクタンス-電圧(青)特性(b)。右図はFranck-Condon効果が顕著に現れたC60接合のクーロン安定化ダイアグラム。

さらに、接合によっては、ゼロバイアス付近でコンダクタンスが抑制され、分子振動量子 (vibron) の放出を伴うトンネル効果が観測された。この効果は、1電子が C60 分子内に入ると分子の平衡位置がシフトし、分子振動を介してトンネルする現象 (Franck-Condon 効果) でよく説明できる。現在、この Frank-Condon ブロケード効果について理論モデルを構築しつつあり、C60 と Au(111) 表面との束縛ポテンシャル面を各種の第一原理ファンデアワールス密度汎関数法 (VdW-DFT) によって精密に計算し、実験値をほぼ再現する吸着エネルギー、吸着距離、振動準位構造を得た。

3) 巨大カゴ分子を介した電気伝導

東京大学応用化学専攻の藤田研究室で合成されている直径が 2-4 nm のカゴ分子は、そのサイズが大きいことから、カゴ分子内に複数個の電子の出し入れが可能である。さらにカゴ分子内で別の分子を合成可能であることが報告されており、様々な機能を発現させるのにたいへん有力な分子材料と考えられる。

カゴ分子の大きさが 2-4 nm と大きいことから、従来、我々が作製してきたナノギャップでは狭すぎて、複数個の分子が架橋してしまい、伝導測定に苦戦しているが、明瞭なクーロン梯子やクーロンダイヤモンド構造が観測され始めている。

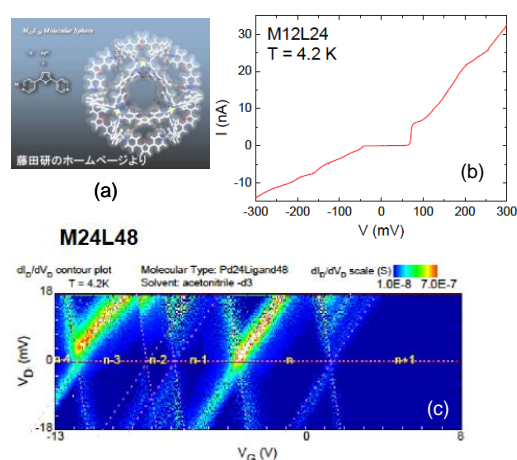


図3 巨大カゴ分子の構造(a)と伝導特性:(b)電流-電圧特性(クーロン梯子)、(c)クーロン安定化ダイアグラム

3.2 単一量子ドットランジスタの作製に関する基盤技術の確立と新規物性の開拓

1) 自己組織化 InAs 量子ドットの位置と形状の制御の高度化

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。従来、AFM を用いて GaAs 表面に局所陽極酸化を行い、ドットの位置制御を行う研究があったが、再現性に乏しい状況であった。そこで X 線光電子分光法を用いて、AFM 陽極酸化条件と酸化物組成の関係を分析するとともに、分子線エピタキシー (MBE) における熱クリーニングプロセスにおける耐性などを調べた。その結果、自然酸化膜や AFM 陽極酸化時の端電界による意図しない酸化などのために表面に形成される Ga_2O_3 が良好な量子ドットの形成を阻害していることが明らかになった。

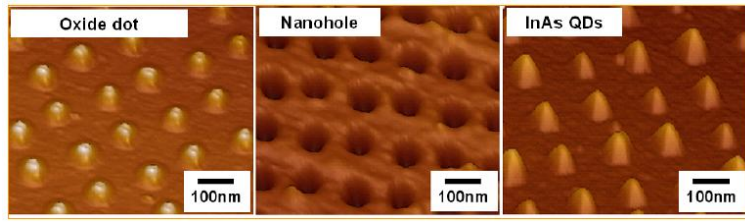


図4 (左)AFM 陽極酸化を用いて GaAs 基板表面上に形成した酸化物ドット、(中央)酸化物ドットをウェットエッチングした状態、(右)位置制御された量子ドット列

そこでプロセスフローを見直し、エッチングにより可能な限り GaAs 表面から酸化物を除去するとともに、AFM 酸化により形成したピットの形状を損なわないように、低温で Ga_2O_3 を除去する方法として、MBE 中での Ga 照射による低温クリーニングを行ったところ、ファセットを有する極めて結晶性のよい位置制御量子ドットを再現性よく成長できるようになった。この成果は、SQUID を用いた単一電子スピンの観測や量子エンタングラーの実現など、位置制御ドットがなければ困難な研究を可能にするものであり、残りの期間でこれらに取り組む。また、AFM で形成するピットの間隔を系統的に変えることで、結合を制御した二重量子ドットも成長できるようになった(図5)。

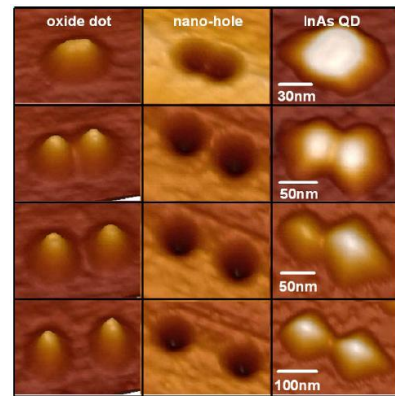


図5 AFM 陽極酸化の間隔を系統的に変化させながら成長した結合二重量子ドット

従来の自己組織化プロセスでは、平面的にトンネル結合している二重量子ドットを成長することは不可能であったが、本プロセスで初めて可能になったものであり、スピンプロケード構造、量子エンタングラー、SQUID との結合などへの応用に展開する予定である。

さらに量子ドットの形状の制御により電子の波動関数や帯電エネルギーを制御し、量子ドットトランジスタの機能性の向上を目的として、(211)B GaAs 基板上に自己組織化 InAs 量子ダッシュ構造を成長し(図6(a))、これをトランジスタ素子へと応用する研究をおこなった。その結果、量子ダッシュ構造の異方性を反映した明瞭な殻構造や、ナノギャップ電極と量子ダッシュ構造との強い結合に起因すると思われる量子干渉効果(Fano 効果)が観測された(図6(b))。

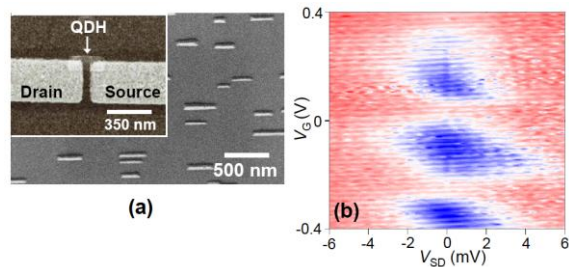


図6 (a) (211)B GaAs 基板上に成長した量子ダッシュの SEM 像、(b) 単一量子ダッシュに金電極を作製した試料のクーロン安定化ダイアグラム。ゲート電圧の掃引に対して量子干渉による細かい振動が観測されている。

また、図7のように、原子間力顕微鏡による局所陽極酸化を利用して、狙った量子ドット上の電極の一部を酸化することにより、ナノギャップ電極を作製する技術の開発も行い、良好な単一電子トンネル効果を観測し始めている。

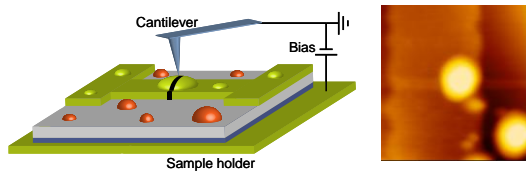


図7 原子間力顕微鏡による局所陽極酸化を利用したナノギャップ電極作製

2) InAs 量子ドットにおけるスピン軌道相互作用の電氣的制御

スピン軌道相互作用は、固体中のキャリアの軌道運動とスピンとを結びつけるとともにスピン操作のための重要なパラメータである。InAs 量子ドットはスピン軌道相互作用の強い材料であり、量子ドットでのスピン軌道相互作用の強さの電氣的制御は実現されていなかった。我々は新たに InAs ドットに近接する金属ゲートを電子線描画装置で作製し、これをサイドゲートとして用いることで、量子ドットの平面閉じ込めポテンシャルを非対称に変化させることにより、スピン軌道相互作用を電氣的に変化させることに成功した。軌道量子数とスピンの異なる2つの状態の縮退点では、スピン軌道相互作用により、2つの状態の混成が生ずる。この軌道反交差による基底状態と励起状態を、近藤効果の分裂として検出し、分裂幅からスピン軌道相互作用の大きさを算出することに成功した(図8(左)) [6]。ここでサイドゲート電圧を印加すると、この分裂幅が変化することを見出し、スピン軌道相互作用エネルギーの電氣的制御に成功した(図8(右))。このようにスピン軌道相互作用が電氣的に制御できることを駆使して、強いスピン軌道相互作用により電子スピンの回転操作を行い、スピン情報を保持する際には、スピン軌道相互作用を弱くして、情報の散逸を抑えるという、スピン量子情報にとって理想的な機能を有する従来にない素子の提案と実証へと展開することが期待される。

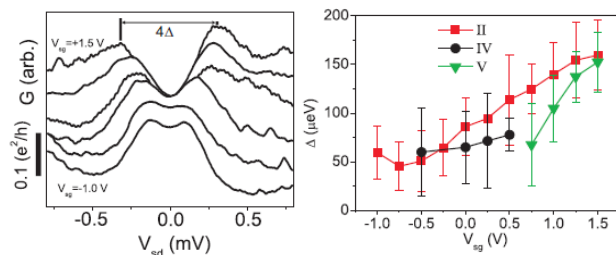


図8 (左)異なるサイドゲートでの近藤ゼロバイアス異常に表れる分裂。磁場下での軌道交差点で測定。Δはスピン軌道相互作用エネルギーを表す。(右)観測されたΔのサイドゲート電圧依存性。

また本年度、スピン軌道相互作用を利用したスピン量子ビット実現に向け、高周波(<20GHz)を印加し、光子支援トンネルを観測することに成功し、InAs 自己形成量子ドットに高周波が印加できることを確認した。

3) InAs 量子ドットジョセフソン接合を含む SQUID の実現

これまで InAs 量子ドットを含むジョセフソン接合において、超伝導電流の偶奇性や近藤効果による超伝導電流の増大[7]など、特徴的な効果を報告してきたが、本質的な解明には、接合の位相によって議論することが望ましい。そこで接合の位相を測定するために SQUID 中に InAs 量子ドットジョセフソン接合を組み込んだ試料を開発し、電荷の偶奇性や近藤領域における位相測定

を行った。これまでに、 π 接合が実現されていることを確認することに成功しており、奇数電子領域でクーロン相互作用により超伝導電流が逆向きに流れることを確認した[10]。

3.3 グラフェン超伝導接合の作製

本年度も継続して、グラフェン/超伝導体接合を用いた超伝導磁束量子干渉計(SQUID)の作製を行ってきた。最も大きな課題は、超伝導体/グラフェン界面抵抗を如何に軽減するかで、本年度は、電流アニール(電流密度 $< 10 \times 10^8$ A/cm²)による試料のクリーニングに加えて、プロセス条件も改良し、コンタクト抵抗も含めた試料抵抗が 250Ω 程度の試料作製が可能になった。代表的な測定結果を図9(a),(b)に示す。

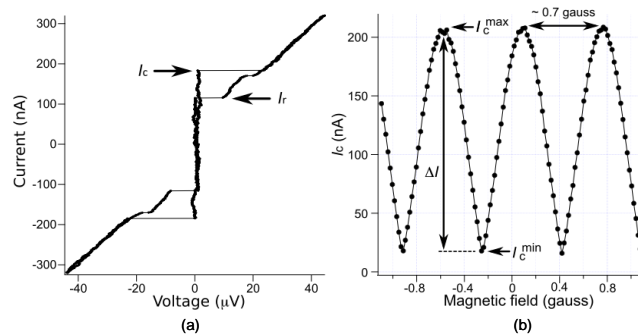


図9 電流アニールによる界面のクリーニングやプロセスの改良により作製したグラフェン SQUID の特性

図9(a)は $T = 35\text{mK}$ 、 $B = 0 \text{ gauss}$ に於ける SQUID の電流-電圧特性で、グラフェン中を流れる超伝導電流が観測され、臨界電流値(I_c)は約 180 nA であった。 I_c は SQUID ループ面に対して印加した垂直磁場に対して周期的な振動を示した(図9(b))。その周期は SQUID の設計値 0.69gauss と良く一致し、作製した試料がグラフェン SQUID として動作したことを確認した。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. S. Sakata, A. Umeno, K. Yoshida, and K. Hirakawa: "Critical voltage for atom migration in ballistic copper nanojunctions and its implications to interconnect technology for very large scale integrated circuits", *Applied Physics Express*, vol. 3, issue no. 11, pp.115201-1~3, (2010) (DOI: 10.1143/APEX.3.115201).
2. K. Shibata, M. Jung, K. M. Cha, and K. Hirakawa: "Control of tunnel coupling strength between InAs quantum dots and nanogap metallic electrodes through In-Ga intermixing", *Physica E*, vol. 42, pp.2595-2597 (2010) (DOI: 10.1016/j.physe.2009.10.004).
3. A. Umeno and K. Hirakawa: "Spectroscopic analysis of electromigration at gold nanojunctions", *Physica E*, vol. 42, pp. 2826-2829 (2010) (DOI: 10.1016/j.physe.2009.12.057).
4. K. Shibata, K. Seki, K. M. Cha, I. Horiuchi, and K. Hirakawa: "Growth of self-assembled InAs quantum dashes and their applications to single electron transistors", AIP conference proceeding series, in press.
5. K. M. Cha, K. Shibata, I. Horiuchi, M. Kamiko, R. Yamamoto, and K. Hirakawa: "Chemical composition and thermal stability of AFM anodic oxides as nanomasks for site-controlled InAs QDs", AIP conference proceeding series, in press.
6. S. Takahashi, R. S. Deacon, K. Yoshida, A. Oiwa, K. Shibata, K. Hirakawa, Y. Tokura, and S. Tarucha: "Large Anisotropy of the Spin-Orbit Interaction in a Single InAs Self-Assembled Quantum Dot", *Physical Review Letters*, vol. 104, No. 24, p.246801 (2010) (DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.246801).
7. Y. Kanai, R. S. Deacon, A. Oiwa, K. Yoshida, K. Shibata, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Electrical control of Kondo effect and superconducting transport in a side-gated InAs quantum dot Josephson junction", *Physical Review B*, vol. 82, No. 5, pp.054512-1~8, (2010) (DOI: 10.1103/PhysRevB.82.054512).
8. G. Allison, A. Oiwa, S. Kumar, D. P. DiVincenzo, M. Ketchen, K. Hirakawa, H. Takayanagi, and S. Tarucha: "A superconducting resonator designed for coupling to spin based qubits in quantum dots", *Journal of Physics: Conf. Ser.*, vol.245 012024 (2010) (DOI: 10.1088/1742-6596/245/1/012024).
9. Y. Kanai, R. S. Deacon, S. Takahashi, A. Oiwa, K. Yoshida, K. Shibata, Y. Tokura, K. Hirakawa and S. Tarucha: "Spin-orbit interaction detection using Kondo effect in single self-assembled InAs quantum dots", AIP conference proceeding series, in

press.

10. S. Kim, R. Ishiguro, M. Kamio, Y. Doda, E. Watanabe, D. Tsuya, K. Shibata, K. Hirakawa, and H. Takayanagi: “ π junction transition in InAs self-assembled quantum dot coupled with SQUID”, *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 063106-1~3 (2011) (doi:10.1063/1.3552715).
11. M. Tsukada, N. Watanabe, M. Harada and K. Tagami: “Theoretical simulation of noncontact atomic force microscopy in liquids”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. B28(3), pp. c4c1-c4c4 (2010) (DOI: 10.1116/1.3430541).
12. M. Araidai and M. Tsukada: “Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin”, *Physical Review B*, vol. 81, p. 235114 (2010) (DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235114).
13. M. Harada and M. Tsukada: “Tip-sample interaction force mediated by water molecules for AFM in water: three-dimensional reference interaction site model theory”, *Physical Review B*, vol. 82, p. 035414 (2010) (DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035414).
14. A. Masago, M. Tsukada, and M. Shimizu: “A simulation method of Kelvin probe force microscopy at nano-meter range and its application”, *Physical Review B* 82. p.195433 (2010) (DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195433).
15. M. Tsukada, H. Tamura, K. P. McKenna, A. L. Shluger, Y. M. Chen, T. Ohkubo, and K. Hono: “Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides”, *Ultramicroscopy*, doi:10.1016/j.ultramic.2010.11.011.
16. M. Tsukada: “Theoretical simulation of scanning probe microscopy“, *Analytical Science*, vol. 27, pp. 121-127 (2011).
17. M. Tsukada, H. Tamura, K. P. McKenna, A. L. Shluger, Y. M. Chen, T. Ohkubo, and K. Hono: “Mechanism of laser assisted field evaporation from insulating oxides”, *Ultramicroscopy*, in press.
18. M. Tsukada: “Theoretical simulation of scanning probe microscopy“, *Analytical Science*, in press.

(4-2) 知財出願

① 平成22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)