

戦略的創造研究推進事業
発展研究 (SORST)

研究終了報告書

研究課題「ナノメカニカル
単一電子素子の創製」

研究期間：平成 15 年 10 月 1 日～
平成 19 年 3 月 31 日

真島 豊

(東京工業大学理工学研究科
電子物理工学専攻、助教授)

1. 研究課題名

“ ナノメカニカル単一電子素子の創製 ”

2. 研究実施の概要

本研究は、さきがけ研究、組織化と機能領域（領域総括：国武豊喜先生）「クーロンブロックによる階段状変位電流の測定とその応用」（研究者：真島豊、平成12年10月～平成15年9月）により得られた単一電子現象に関する成果を発展させることを目的とした SORST 研究であり、ナノメカニカル単一電子素子の創製を目指したものである。ナノメカニカル単一電子素子として、単一電子が金属ナノ粒子の機械的振動により逐次転送されるエレクトロンシャトル素子に関する研究（*Phys. Rev. Lett.*誌, *Phys. Rev. B*誌, *Appl. Phys. Lett.*誌など各1報掲載）に加えて、新たに金属内包フラーレン分子スイッチ（*Nano Lett.*誌, *J. Nanoscience Nanotechnology*誌など各1報掲載）を発見し、それぞれの研究テーマを SORST 研究として精力的に推進した。以下にこれらの研究実施の概要についてそれぞれ記す。

A. エレクトロンシャトル素子に関する研究概要

電極/金属ナノ粒子/電極構造からなる二重トンネル接合においては、中間電極としての金属ナノ粒子上に電子を一つのせた際の静電エネルギーの変化が熱揺らぎ kT よりも大きい際に、いわゆるクーロンブロック現象により金属ナノ粒子上の電子数は量子化する。二重トンネル接合に外部から電圧を加えた際の金属ナノ粒子上に帯電する電子数の極性は、二重トンネル接合における二つのトンネル抵抗の大小関係に依存する。エレクトロンシャトル素子は、金属ナノ粒子を機械的に振動させた際に、電子数の極性の変化により電子ならびに正孔を一つずつ逐次転送させるナノメカニカル単一電子素子である。トンネルバリアを含む金属ナノ粒子が柔らかい系では、金属ナノ粒子に電子あるいは正孔がのった際の電荷と外部電場による静電気力の向きの変化により自己励振的にシャトル現象が起こることが理論的に予測されている。エレクトロンシャトル素子における金属ナノ粒子が周波数 f で振動し、電子および正孔が逐次転送されると、外部回路には $2ef$ のトンネル電流が流れることになる。故に、電流標準素子や機械的共振現象を利用したセンサ素子などへの応用が期待できる。

本研究ではエレクトロンシャトル素子の実現に向けて、素子構造の設計、作製プロセスの確立、素子動作の検証の3点を相互にフィードバックしつつ研究を進めた。本研究で得られたエレクトロンシャトルに関する主な成果としては、A1. 金ナノ粒子のアルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もり、A2. 非接触原子間力スペクトロスコピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子計測、A3. カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の実現、A4. 自己励振エレクトロンシャトルを示唆する負性微分コンダクタンスの観察などがある。以下では、これら4つの研究概要について説明する。

A1. 金ナノ粒子のアルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もり

エレクトロンシャトル素子を実現するためには、オーダの金ナノ粒子の振動により二重トンネル接合におけるトンネル抵抗の大小関係が反転する柔構造をオーダの精度で設計・構築する必要がある。本研究では、アルカンチオールを配位子とした金ナノ粒子を含む二重トンネル接合において、走査型トンネルスペクトロスコピーにより電流電圧測定を行い、得られたクーロンステアケースの波形から配位子であるアルカンチオールのトンネル抵抗を見積もった。その結果、オクタンチオール（C8S）配位子ならびにヘキサチオール（C6S）配位子のトンネル抵抗は、それぞれ7.6 G および460 M であり、2メチレン鎖の違いで約1桁トンネル抵抗が異なることを明らかにした。また、これらの値は、Au(111)基板上のオクタンチオールとヘキサチオールによる自己組織化単分子膜のトンネル抵抗とそれぞれ同等であることを明らかにした。さらに、孤立した金ナノ微粒子においてクーロンステアケースを測定したところ、凝集した金ナノ微粒子において観察されたトンネル抵抗と同じ値となることを明らかにした。これらの研究成果によりナノメカニカル単一電子素子におけるトンネルレートを予め見積もり、エレクトロンシャトル素子の動

作周波数を考慮した上での素子構造設計を行うことが可能となった。この成果は、発展研究による主な研究成果の論文 10 の *Physical Review B* 誌に掲載されている。

A 2 . 非接触原子間力スペクトロスコピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子の計測

単一金ナノ粒子上の単一電子を計測することは、エレクトロンシャトル素子を構築するための基本となるクーロンブロッケード現象を測定する手法として極めて有益である。非接触原子間力顕微鏡では、先端に探針を有するカンチレバーを数ナノメートルのオーダで共振させ、共振周波数が探針に加わる力により変化する性質を利用して試料の凹凸像を観察する。本研究では、導電性カンチレバー - サンプル間に電圧を加えた際の共振周波数変化の電圧依存性を測定する、いわゆる非接触原子間力スペクトロスコピーを測定手法として独自に確立し、外部電圧を加えた際に単一金ナノ微粒子上に単一電子が出入りする様子を静電気力の変化として計測した。具体的には、非接触原子間力顕微鏡を用いてナノメートルオーダの一つの金ナノ粒子の位置を観察し、金ナノ粒子の直上にナノメートルオーダで導電性カンチレバー探針を近づけ探針 - サンプル間に電圧を加えていった時にクーロンブロッケード現象により、1 個の金微粒子上に 1 個の電子および正孔が出入りする様子を静電気力の測定から明らかにした。1 個の電子の計測に成功した理由としては、1 pN の精度で原子間力の電圧依存性を測定する計測系を独自に構築したことと、金微粒子と金基板の間のトンネル抵抗を A 1 の成果に基づき自己組織化単分子膜によって制御した点が挙げられる。この成果は、研究成果の論文 8 の *Physical Review Letters* 誌に掲載されている。

A 3 . カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の実現

本研究ではシリコン基板上にカンチレバーを設計・作製し、外部から励振したカンチレバーの振動に伴い電子ならびに正孔が一つの金ナノ粒子上にて一つずつ逐次転送されるエレクトロンシャトル素子の動作を実証した。電子線リソグラフィを用いてシリコン基板上に Au コート SiO₂ カンチレバーアレーを構築し、カンチレバー上に金ナノ粒子を LB 法により 1 層堆積した。STM 探針 / 真空 / 金ナノ粒子 / Au コート SiO₂ カンチレバー電極構造からなる素子において、カンチレバーの共振周波数 ($f = 86$ MHz) にてカンチレバーを下方にある Si 基板から励振した際に、STM 探針 - Au コート SiO₂ カンチレバー間を流れるトンネル電流の距離依存性を測定した。その結果、STM 探針とカンチレバー間の距離を変えた際に探針を流れるトンネル電流が $2ef$ の値で一定となるプラトー領域があり、さらに距離を近づけると $2ef$ の整数倍のところでプラトー領域が観察された (e : 単位電荷)。これらの測定結果から、トンネル電流が $2ef$ のプラトーでは、一つの金ナノ粒子上において電子ならびに正孔がカンチレバーの振動に伴い一つずつ逐次転送されるエレクトロンシャトル素子として動作していること、 $2ef$ の整数倍のプラトーでは、エレクトロンシャトルとして機能する金ナノ粒子数が整数倍に増加していることが明らかとなった。この成果の一部は、研究成果の論文 1 の *Jpn. J. Appl. Phys.* 誌に掲載が決定しており、エレクトロンシャトル動作については、*Appl. Phys. Lett.* 誌に投稿中である。

A 4 . 自己励振エレクトロンシャトルを示唆する負性微分コンダクタンスの観察

本研究では走査型トンネル顕微鏡を用い、探針 / 真空 / 金ナノ粒子 / 金基板構造において、探針を振動させた際に、エレクトロンシャトル現象により 170 個の金ナノ粒子において、電子および正孔が出入りすることを、階段状トンネル電流と階段状変位電流の同時計測により明らかにした (研究成果の論文 16)。この振動プローブを有する素子構造において、トンネル電流の電圧依存性計測したところ、複数の電流ピークを含む負性微分コンダクタンスが繰り返し観察された。これらのピーク電圧値はほぼ等間隔で並んでおり、間隔はクーロンステップ幅の約 2 分の 1 であることが分かった。これらの結果より、外部電圧印加時に金ナノ粒子と探針間での電子のやりとりに起因して金ナノ粒子に加わる静電気力が変化し、静電気力が変化する周波数と二重トンネル接合系の固有振動周波数が等しくなった際に、自己励振エレクトロンシャトル現象が起き、特異的に電流が増加したために負性微分コンダクタンスが観察されたと考えられる。この成果は研究成果の論文 12 の *Appl. Phys. Lett.* 誌に掲載されている。

B . 金属内包フラーレン分子スイッチ

本研究では、金属内包フラーレンが電界方向に並ぶことを利用し、上向きと下向きの二つの状態において、電流の流れ方が異なるスイッチとして機能することを見出した。金属内包フラーレンは、炭素からなるフラーレン殻に金属原子を内包した機能性分子であり、フラーレン殻と内包金属原子の間で電荷交換が起こる。テルビウム (Tb) 金属内包フラーレン (Tb@C82; 炭素 82 個から形成されるフラーレン殻に Tb 金属原子を 1 つ内包した構造をもつ) は、内包金属であるテルビウム原子がプラス 3 価に帯電し、フラーレン殻がマイナス 3 価に帯電しており、フラーレン殻内のテルビウム原子の位置は中心からずれた位置に固定されているため、外観は対称であるが、電気的には非対称な構造となり、双極子モーメントを有している。したがって、金属内包フラーレンの向きによって電気的な性質は異なることが予想されてきた。本研究で得られた金属内包フラーレンスイッチに関する主な成果としては、B 1 . 金属内包フラーレン分子配向スイッチの 13 K における動作実証、B 2 . 液体窒素温度におけるスイッチ動作に向けた金属内包フラーレン分子の高分解 STM 像による観察などがある。以下では、これら 2 つの研究概要について説明する。

B 1 . 金属内包フラーレン分子配向スイッチの 13 K における動作実証

テルビウム (Tb) 原子を一つ内包している金属内包フラーレン Tb@C82 を、Au(111) 基板上に形成したオクタンチオール自己組織化単分子膜の上に蒸着し、走査型トンネル顕微鏡を用いて金属内包フラーレンの上に針を移動して、電流 - 電圧特性を測定したところ、電圧を加える経路によって電流値が異なるスイッチ (履歴現象) として機能することを 13 K において見出した。この現象は単一金属内包フラーレンに正負のバイアス電圧を加えることで金属内包フラーレンの向きがバイアス電圧による外部電場の方向に沿って変化した結果、電流の流れ方が変化し、分子配向スイッチとして観察されたと考えられる。このように金属内包フラーレンが分子配向スイッチとして機能することを示したのは本研究が初めてである。この成果は、研究成果の論文 11 の *Nano Letters* 誌に掲載されている。さらにこの *Nano Letters* 誌に掲載された我々の論文は、2005 年度の国際半導体ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2005 Edition) の新探求デバイス (Emerging Research Devices) の分子デバイスとして引用されている。

B 2 . 液体窒素温度におけるスイッチ動作に向けた金属内包フラーレン分子の高分解 STM 像による観察

金属内包フラーレンの双極子モーメントを利用した単一分子配向スイッチを実現するためには、金属内包フラーレンと金属電極間の力学的および電子的な相互作用を制御する必要がある。本研究では、液体窒素温度における分子スイッチ動作の実現に向けて、サブナノメートルのオーダーで構造制御が可能なアルカンチオール自己組織化単分子膜に注目し、金属内包フラーレンと金電極基板の間に挟むことで、電流の流れやすさと力学的相互作用を制御することを試みた。高分解 STM により金属内包フラーレンを 65 K にて観察したところ、オクタンチオール自己組織化単分子膜上では熱擾乱により金属内包フラーレンが回転しているが、ヘキサチオール自己組織化単分子膜上では回転が止まり、金属内包フラーレンの波動関数に相当する内部構造が観察された。また、オクタンチオール上の金属内包フラーレンの走査型トンネルスペクトロスコーピーによる電流 - 電圧特性は、ヘキサチオール上の電流 - 電圧特性とは異なり、クーロンギャップが狭いことを明らかにした。これらの成果の一部は、研究成果 *J. Nanoscience and Nanotechnology* 誌に掲載されている。

3. 研究構想

本研究は、さきがけ研究「クーロンブロックードによる階段状変位電流の測定とその応用」により得られた単一電子現象に関する成果を発展させることを目的とした SORST 研究であり、ナノメカニカル単一電子素子の創製を目指したものである。

本研究では、ナノメカニカル単一電子素子の創製を目指した研究開発として、ナノメカニカル系の固有振動と単一原子現象に関する新しい原理を確認し、この原理を基礎として、ナノメカニカル単一電子素子がテラヘルツ領域の検出器さらには光源として単素子レベルで機能することを確認することを目標とした。本研究では、4つの研究要素を計画していた。すなわち、自己励振エレクトロンシャトルに起因した負性微分抵抗現象の解明、エレクトロンシャトル素子による数十GHz帯の電磁波の検出、ナノメカニカル単一電子トランジスタにおける数十GHz帯の電磁波によるスイッチングの確認、ナノメカニカル単一電子素子からの数十GHz帯の電磁波の放出である。本研究ではナノメカニカル単一電子素子の実現に向けて、素子構造の設計、作製プロセスの確立、素子動作の検証の3点を相互にフィードバックしつつ研究を進めた。

ナノメカニカル単一電子素子は単一電子現象とトンネル過程を利用するデバイスである。数十GHzの周波数で動作するナノメカニカル単一電子素子を実現するために、本研究ではナノメカニカル単一電子素子における電子単一金ナノ粒子上の単一電子の計測手法を独自に確立し、動作周波数以上のトンネルレートを有する配位子を把握し、トンネルレートを最適に制御するための素子設計指針を得ることを第一の目標に据えた。

新たなナノメカニカル単一電子素子として、金属内包フラーレンの配向変化を用いた分子スイッチ素子を構築することを第二の目標に加えた。金属内包フラーレン分子配向スイッチは、自己組織化単分子膜/Au(111)基板上に金属内包フラーレンを蒸着した構造であり、アルカンチオールを配位子として有する金ナノ粒子を用いるナノメカニカル単一電子素子と類似した素子構造である。したがって、金ナノ粒子を用いた素子に関する設計指針やプロセスを共有でき、しかも分子の有する機能を利用したスイッチ素子を構築することができる可能性があるため、本研究の新たな柱となる研究テーマとして加えさせて頂いた。

さらに、電流標準として機能するエレクトロンシャトル素子を構築することを目標とし、シリコン基板上に形成したカンチレバーの共振を利用したエレクトロンシャトル素子を構築することを本研究では目指した。この研究は、ナノメカニカル単一電子素子としての基本的な特性であるエレクトロンシャトル現象、すなわち電子および正孔を金ナノ粒子のナノメカニカル振動と同期してひとつずつ逐次転送させるための素子の構造ならびに動作条件を明らかにし、カンチレバー型自己励振エレクトロンシャトル素子を構築することを目指している。

自己励振エレクトロンシャトルに起因した負性微分抵抗現象の解明、エレクトロンシャトル素子による数十GHz帯の電磁波の検出、ナノメカニカル単一電子トランジスタにおける数十GHz帯の電磁波によるスイッチングの確認、ナノメカニカル単一電子素子からの数十GHz帯の電磁波の放出に関しては、40GHzまでのRF信号をホーンならびにケーブルから素子に加えることができる超高真空低温STMを構築し研究を進め、35GHzにおけるエレクトロンシャトル素子の動作を確認した。

なお、本研究はさきがけ研究後のSORST研究であるため、基本的には個人研究であり、サブグループは存在しない。

4. 研究実施内容

4.1 エレクトロンシャトル素子に関する研究（真島グループその1）

(1)実施の内容

A. エレクトロンシャトル素子に関する研究実施内容

エレクトロンシャトル素子は、図1に示すように、金属ナノ粒子を機械的に振動させた際に、電子数の極性の変化により電子ならびに正孔を一つずつ逐次転送させるナノメカニカル単一電子素子である。電極/金属ナノ粒子/電極構造からなる二重トンネル接合においては、中間電極としての金属ナノ粒子上に電子を一つのせた際の静電エネルギーの変化が熱揺らぎ kT よりも大きい際に、いわゆるクーロンブロック現象により金属ナノ粒子上の電子数は量子化する。二重トンネル接合に外部から電圧を加えた際の金属ナノ粒子上に帯電する電子数の極性は、二重トンネル接合における二つのトンネル抵抗 R_1 および R_2 の大小関係に依存する。トンネルバリアを含む金属ナノ粒子が柔らかい系では、金属ナノ粒子に電子あるいは正孔がのった際の電荷と外部電場による静電気力の向きの変化により自己励振的にシャトル現象が起こることが理論的に予測されている。

エレクトロンシャトル素子における金属ナノ粒子が周波数 f で振動し、電子および正孔が図1に示すように一つずつ逐次転送されると、外部回路には $2ef$ のトンネル電流が流れることになる。故に、電流標準素子や二重トンネル接合系の機械的共振現象を利用したセンサ素子などへの応用が期待できる。

本研究ではエレクトロンシャトル素子の実現に向けて、素子構造の設計、作製プロセスの確立、素子動作の検証の3点を相互にフィードバックしつつ研究を進めた。本研究で得られたエレクトロンシャトルに関する主な成果としては、A1. 金ナノ粒子のアルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もり、A2. 非接触原子間カスケードスコーピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子計測、A3. カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の実現、A4. 自己励振エレクトロンシャトルを示唆する負性微分コンダクタンスの観察の4項目である。以下では、これら4つの研究実施内容について説明する。

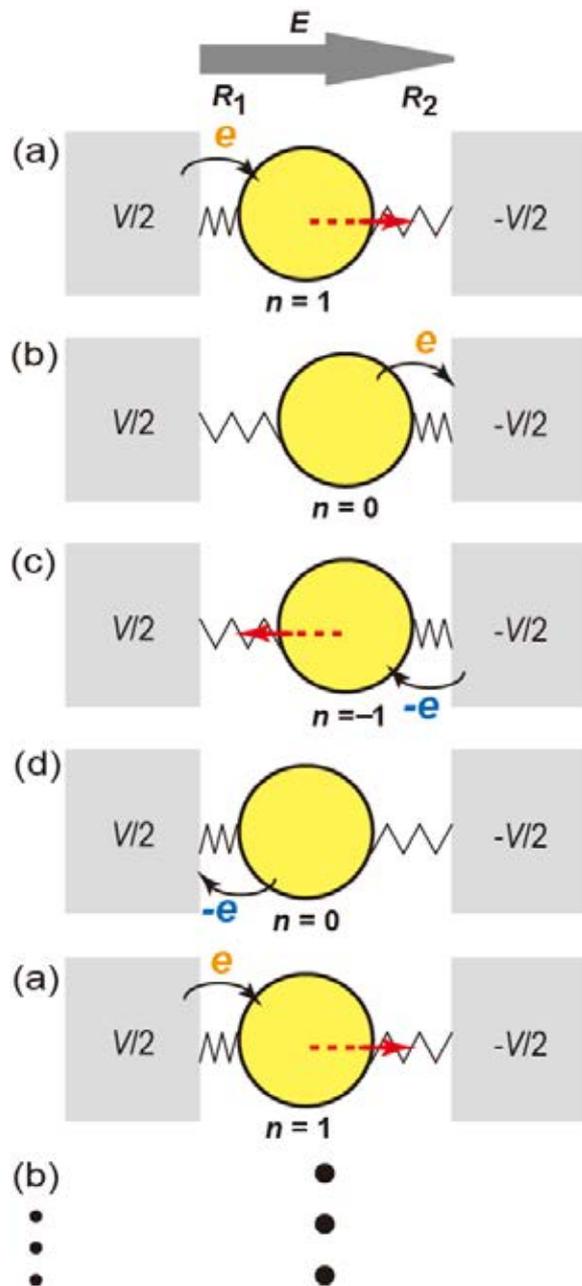


図1 エレクトロンシャトル素子の動作概念図。二重トンネル接合に電圧 V を印加し(a) 金ナノ粒子に正孔がのると電界 E により粒子は右に動く。(b) R_1 と R_2 の抵抗比が逆転すると、正孔は右電極に降りる。(c) 電子がのり電界により左に動く。(d) 電子が降りる。以後この動作を繰り返す。

A 1 . 金ナノ粒子のアルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もり

エレクトロンシャトル素子を実現するためには、図1に示したようにオーダの金ナノ粒子の振動により二重トンネル接合におけるトンネル抵抗の大小関係が反転する柔構造を設計・構築する必要がある。本研究では、オクタンチオールとヘキサチオールを配位子とした金ナノ粒子を含む二重トンネル接合において(図2) 走査型トンネルスペクトロスコピーによりさまざまなセットポイント電流において電流-電圧測定を行なった(図3)。クーロンステアケースの測定結果に理論波形をフィッティングすることにより、STM探針とAuコアのトンネル抵抗 R_1 と、配位子であるアルカンチオールのトンネル抵抗に相当するAuコアとAu基板のトンネル抵抗 R_2 をそれぞれ実験的に見積もった。その結果を図4に示す。トンネル障壁に真空ギャップが含まれるSTM探針とAuコアのトンネル抵抗 R_1 はセットポイント電流に逆比例し、一方、オクタンチオール(C8S)配位子ならびにヘキサチオール(C6S)配位子のトンネル抵抗 R_2 は、それぞれ7.6 G および460 M であり、2メチレン鎖の違いで約1桁トンネル抵抗が異なることが分かる。また、これらの値は、Au(111)基板上のオクタンチオールとヘキサチオールによる自己組織化単分子膜のトンネル抵抗とそれぞれ同等であることを明らかにした。さらに、孤立した金ナノ微粒子においてクーロンステアケースを測定したところ、凝集した金ナノ微粒子において観察されたトンネル抵抗と同じ値となることを明らかにした。図4に示したように、金ナノ粒子を用いた二重トンネル接合では、セットポイント電流を変えることにより R_1 と R_2 の大小関係を連続して変えることが可能であるため、エレクトロンシャトル素子の中間電極として用いることができることが分かる。これらの研究成果を用いることによりナノメカニカル単一電子素子におけるトンネルレートを予め見積もり、エレクトロンシャトル素子の構造を設計することが可能となった。

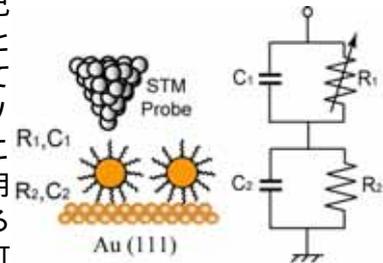


図2 STM探針/真空/金ナノ粒子/金(111)基板からなる二重トンネル接合と等価回路。

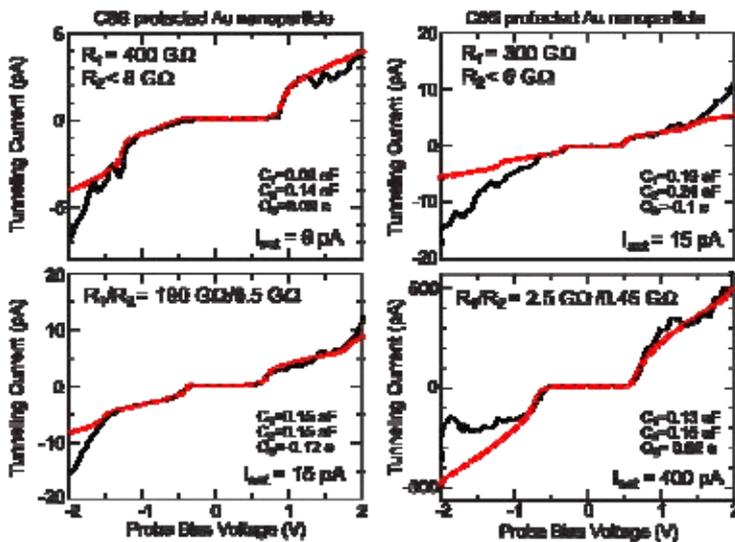
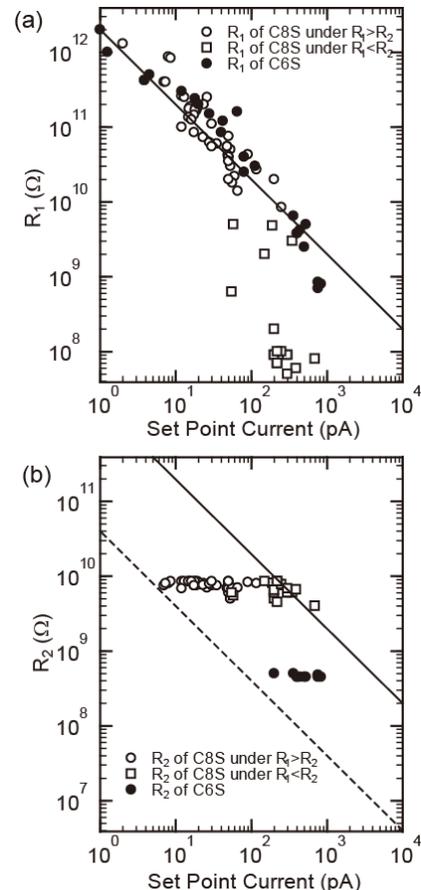


図3 (上図) オクタンチオール(C8S)とヘキサチオール(C6S)を配位子として有する金ナノ粒子のトンネル電流-電圧特性のセットポイント電流依存性(実線)。破線はクーロンブロッケード波形の理論曲線

図4 (右図) 二重トンネル接合のトンネル抵抗(a) R_1 および(b) R_2 のセットポイント電流依存性



A 2 . 非接触原子間力スペクトロスコピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子の計測

単一金ナノ粒子上の単一電子を計測することは、エレクトロンシャトル素子を構築するための基本となる金ナノ粒子のクーロンブロックド特性を直接測定することに相当し、ナノメカニカル単一電子素子の設計指針を得る上で大変重要な手法である。本研究では、先端に探針を有するカンチレバーを数ナノメートルのオーダで共振させ、共振周波数が探針に加わる力により変化する性質を利用して凹凸像を観察する非接触原子間力顕微鏡 (non-contact Atomic Force Microscopy (nc-AFM)) を用いて、導電性カンチレバー - サンプル間に電圧を加えた際の共振周波数変化の電圧依存性を測定する非接触原子間力スペクトロスコピー (non-contact Atomic Force Spectroscopy (nc-AFS)) を測定手法として独自に確立した (図 5)。非接触原子間力顕微鏡を用いて Au(111) / オクタンチオール自己組織化単分子膜上の一つの金ナノ粒子の位置を観察し (図 6)、金ナノ粒子の直上にナノメートルオーダで導電性カンチレバー探針を近づけ、共振周波数の変化 f の外部電圧 V 依存性を超高真空下 (3×10^{-8} Pa)、温度 $T=100$ K で測定した。金ナノ粒子上の電子数がゼロと考えられる電圧領域の実験結果における二次曲線を実験結果から差し引いた $f_{CB}-V$ 特性を図 7 に示す。図中の $-0.18 \sim 0.25$ V の電圧範囲において、 $f_{CB}-V$ 特性はゼロであることから、金ナノ粒子上の電子は 0 個であることが分かる。図 7 には、金ナノ粒子上の電子と外部電圧に起因してカンチレバーに加わる静電気力の理論曲線を示している。図より、 $f_{CB}-V$ 特性と静電気力の理論曲線は良く一致しており、明瞭なクーロンブロックド特性を示していることが分かる。また、測定した金ナノ粒子の再近接にある金ナノ粒子との距離が 40 nm 離れており、再近接の金ナノ粒子と探針間の静電容量を考慮すると、図 7 の測定結果は、クーロンブロックドに起因して単一金ナノ微粒子上に単一電子が入り出す様子を 1 pN の精度で nc-AFS の周波数変化として計測したことに相当する。1 個の金ナノ粒子上の 1 個の電子の計測に成功した理由としては、ピコニュートンの力の電圧依存性を高感度に測定する測定系を独自に構築したことと、金微粒子と金基板の間のトンネル抵抗を A 1 の成果に基づき自己組織化単分子膜によって制御した点が挙げられる。

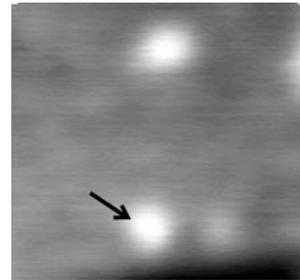


図 6 金ナノ粒子の非接触原子間力顕微鏡像 ($60 \times 60 \text{ nm}^2$) 矢印の金ナノ粒子で図 7 の測定を行なった

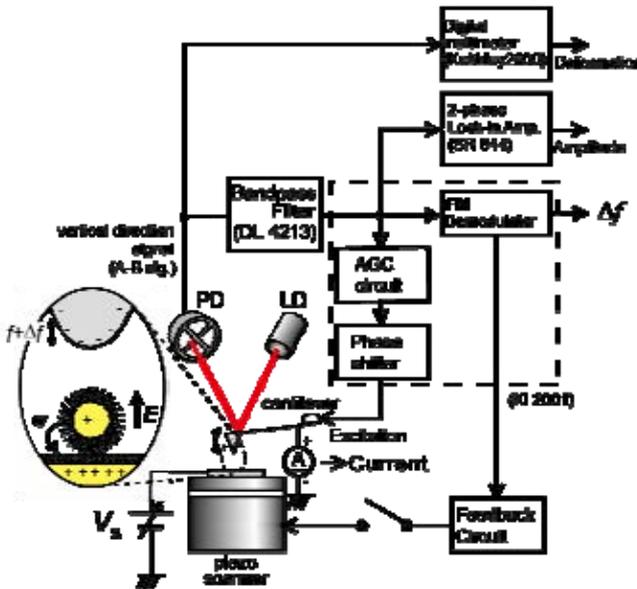


図 5 非接触原子間力スペクトロスコピーの測定概念図。カンチレバーの共振周波数の変化の電圧依存性を測定する。

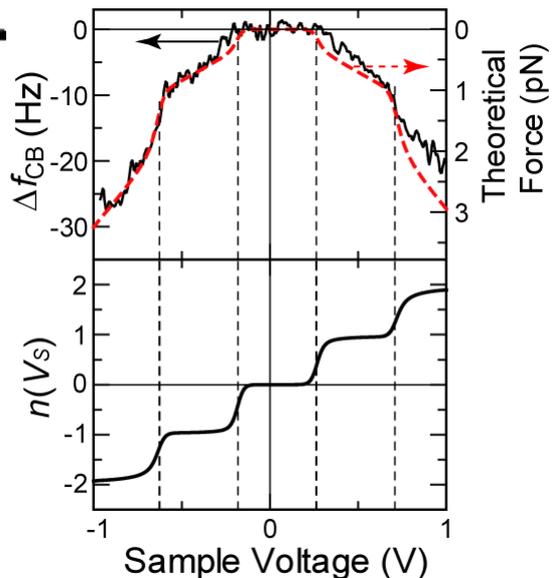
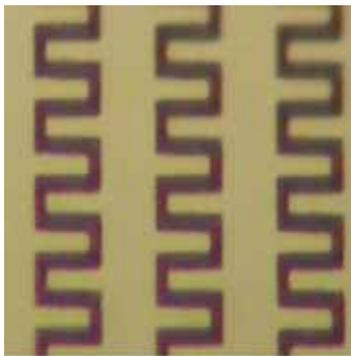


図 7 $f_{CB}-V$ 特性 (上段) と金ナノ粒子上の非接触原子間力スペクトロスコピーの測定概念図。カンチレバーの共振周波数の変化の電圧依存性を測定する。

A 3 . カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の実現

シリコン基板上にカンチレバーを設計・作製し、励振したカンチレバーの振動に伴い電子ならびに正孔が図1に示したように一つの金ナノ粒子上にて一つずつ逐次転送されるエレクトロンシャトル素子の動作を実証した。SiO₂カンチレバー構造は、自己励振シャトル現象を観察することを見据えた設計をし、バネ定数と固有振動周波数の条件から長さ5 μm、幅2 μm、厚さ1 μmと設計した。カンチレバー構造は、電子線リソグラフィを用いてSiO₂/Si基板にパターンを作製し、リアクティブイオンエッチングによるSiO₂ドライエッチング、KOH/IPAによるSiウェットエッチングを行い、図8に示すようなカンチレバーアレー構造を作製した。その上面にAu-Ti電極を形成し、図9のようにオクタンチオールを配位子として有する金ナノ粒子のLB膜を1層堆積した。この試料上にSTM探針を配置することで、図10のようにSTM探針/真空/金ナノ粒子/AuコートSiO₂カンチレバーからなるナノメカニカル二重トンネル接合を形成した。裏面Si電極よりカンチレバーの共振周波数($f = 86$ MHz)に対応するRF信号を入力して、カンチレバーを機械的に振動させた際のSTM探針 - AuコートSiO₂カンチレバー間を流れるトンネル電流の距離依存性を超高真空下(3×10^{-8} Pa)、温度 $T=100$ Kで測定した(図11)。図11に示すように、STM探針とカンチレバー間の距離を変えた際に探針を流れるトンネル電流が27.5 pAの値で一定となるプラトー領域があり、さらに距離を近づけると27.5 pAの整数倍のところでプラトー領域が観察された。この27.5 pAのトンネル電流は、一つの金ナノ粒子上において単一電子ならびに単一正孔がカンチレバーの振動に伴い一つずつ逐次転送されるエレクトロンシャトル素子として動作した際のトンネル電流 $2ef$ に相当している。また、 $2ef$ の整数倍において観察されたプラトーは、エレクトロンシャトルとして機能する金ナノ粒子数が1個から2個、3個と整数倍に増加していることを明らかにした。



10 μm

図8 Si基板上のSiO₂カンチレバーアレーの光学顕微鏡像

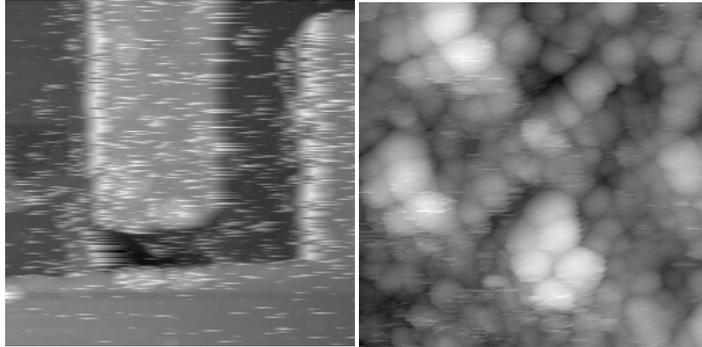


図9 Si基板上のSiO₂カンチレバーアレーのSTM像。左図：5.1×5.1 μm²、右図：カンチレバー上の金ナノ粒子像(50×50 nm²)

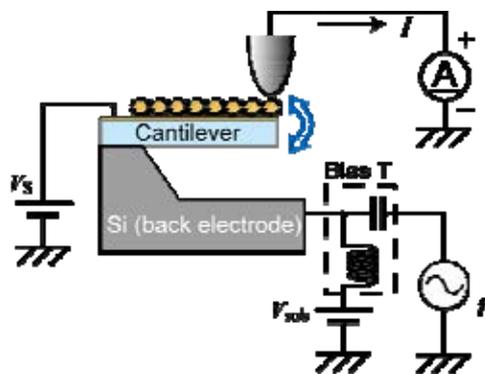


図10 カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の測定概念図。裏面Si電極にRF信号を入力し、カンチレバーを励振し、トンネル電流の高さ依存性を測定した

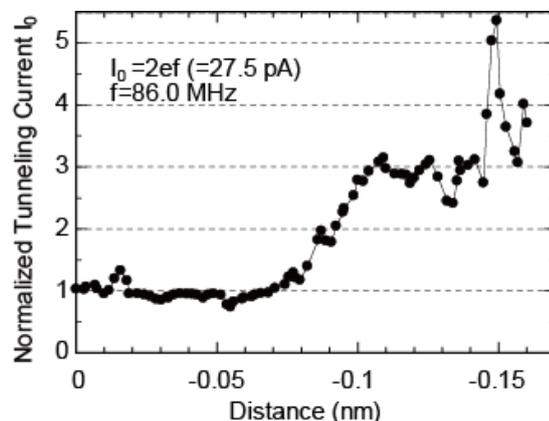


図11 $2ef$ で規格化したトンネル電流の高さ依存性の測定結果

A 4 . 自己励振エレクトロニクスシャトルを示唆する負性微分コンダクタンスの観察

本研究ではこれまでにSTMを用い、図 1 2 に示すような振動STM探針 / 真空 / 金ナノ粒子 / 金基板構造において、探針を振動させた際に、エレクトロニクスシャトル現象により 170 個の金ナノ粒子において、電子および正孔が入り出すことを、階段状トンネル電流と階段状変位電流の同時計測により明らかにしてきた。この振動STMプローブを有する素子構造において、トンネル電流の電圧依存性計測したところ、複数の電流ピークを含む負性微分コンダクタンスを観察した(図 1 3)。これらのピーク電圧値はほぼ等間隔で並んでおり、間隔はクーロンステップ幅の約 2 分の 1 であることが分かった。これらの結果より、外部電圧印加時に金ナノ粒子と探針間での電子のやりとりに起因して金ナノ粒子に加わる静電気力が変化し、静電気力が変化する周波数と二重トンネル接合系の固有振動周波数が等しくなった際に、自己励振エレクトロニクスシャトル現象が起き、特異的に電流が増加したために負性微分コンダクタンスが観察されたと考えられる。

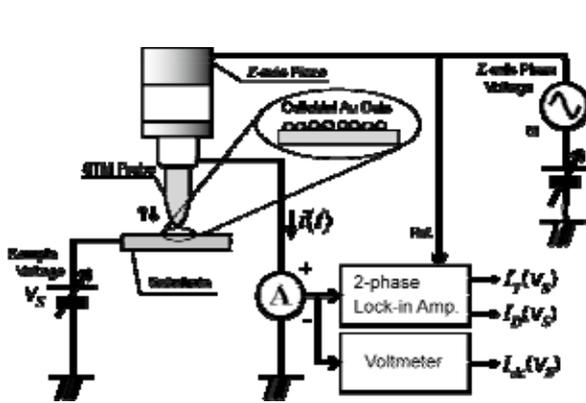


図 1 2 振動 STM 探針 / 真空 / 金ナノ粒子 / 金基板構造におけるトンネル電流と変位電流の同時計測の概念図

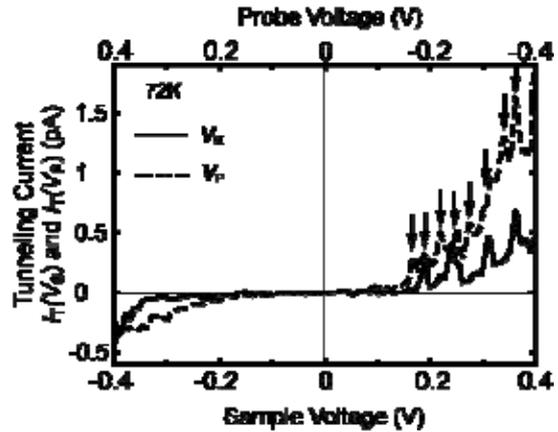


図 1 3 振動 STM 探針 / 真空 / 金ナノ粒子 / 金基板構造にトンネル電流の電圧依存性。実線はサンプルバイアス、破線はプローブバイアス時の結果である。

次に、ヘキサチオール保護金ナノ粒子を RF 信号にて励振した際のエレクトロニクスシャトル現象を検討した。図 1 4 に STM 探針/真空/ヘキサチオール保護金ナノ粒子/金基板構造に外部 RF 信号を金基板に入力した際のトンネル電流の周波数依存性を示す。トンネル電流が 33.56 GHz 付近にて増加していることが分かる。チオール分子のバネ定数 k_{thiol} を 100 N/m、Au ナノ粒子の質量 M_{dot} を Au ナノ粒子の粒径を $2r=6.0$ nm として金ナノ粒子

の固有振動周波数を計算すると $f_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{thiol}}{M_{dot}}}$ は、33.5 GHz となり、トンネル電流が増加

した周波数と一致する。このことから、本結果は Au ナノ粒子の機械的振動によりトンネル電流が変調されたということを示唆している。

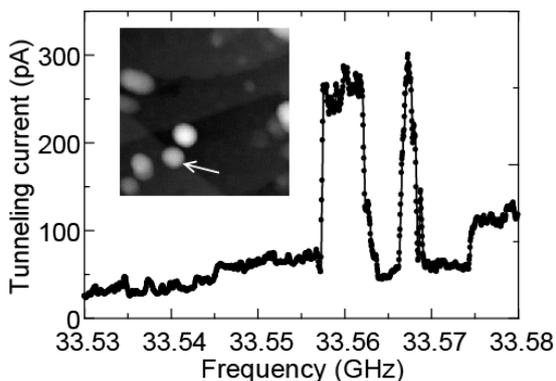


図 1 4 STM 探針/真空/ヘキサチオール保護金ナノ粒子/金基板構造に外部 RF 信号を金基板に入力した際のトンネル電流の周波数依存性。図中は、金ナノ粒子の STM 像 ($65 \times 65 \text{ nm}^2$)。矢印のドットで測定を行なっている。

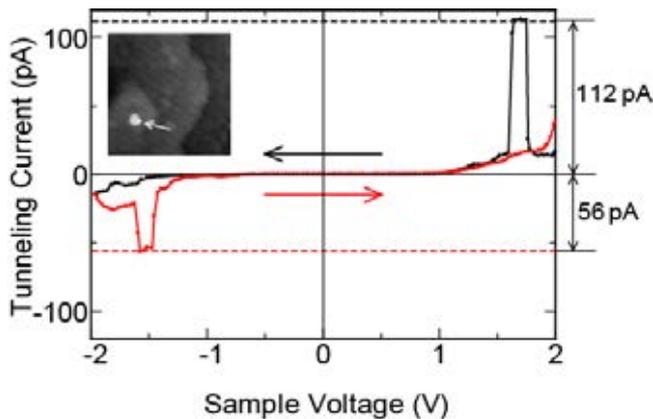


図15 STM 探針/真空/ヘキサチオール保護金ナノ粒子/金基板構造の走査型トンネルスペクトロスコピー。図中は、金ナノ粒子のSTM像(65×65nm²)。矢印のドットで測定を行なっている。

また、ヘキサチオール保護金ナノ粒子のSTSをSTM探針/真空/ヘキサチオール保護金ナノ粒子/金基板構造にて測定した結果を図15に示す。サンプル電圧を正から負に挿引した際、1.6~1.7Vにおいてトンネル電流の増加が観測され、その値は112 pAと一定値をとっている。これに対し負から正に電圧を挿引した際には、逆極性である-1.6~-1.5Vの範囲においてトンネル電流が-56 pAの一定値となっていることが分かる。それぞれの電流値の絶対値を比較すると正バイアス側での電流の増加量は負バイアス側でのそのちょうど2倍になっている。このように電流値が一定値を保つ理由が電子シャトルによるもの仮定した場合、本測定結果は次のような説明ができる。まず電流の絶対値が正バイアス側と負バイアス側とで倍の差があることについては、正バイアス側ではプローブ、Au基板のそれぞれにおいて電子と正孔の転送が行われているのに対し、負バイアス側では電子もしくは正孔のいずれかのみしか転送されていないことが考えられる。さらに電流量についてであるが、仮に今回の系の固有振動周波数が $f_e = 33.5$ GHzであるとすると、電子および正孔が逐次転送された際の電流値 $2ef$ は10 nA程度となる。これに対し実際に観測された電流量は100分の1以下である。これはすなわちヘキサチオールを介する電子のトンネルレートが系の機械的振動に追従できず、結果としてAuナノ粒子が100回振動する間に1つの電子がトンネルできるようになるという現象が現れているものと考えられる。現在、GHz帯の励振エレクトロンシャトルと、自己励振エレクトロンシャトルについては、よりトンネルレートが高い保護基を有する金ナノ粒子を用いて再現性を検討している。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

A1．金ナノ粒子のアルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もりに関する研究成果は、主に主な研究成果の論文10の*Physical Review B*誌に掲載されている。3 nm程度のコア粒径の金ナノ粒子では、コアと金基板の間のトンネル抵抗は、自己組織化単分子膜のトンネル抵抗と同等の値となることを明らかにした。この成果により、ナノメカニカル単一電子素子の設計が可能となった。

A2．非接触原子間力スペクトロスコピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子の計測に関する研究成果は、主に*Phys. Rev. Lett.*誌(論文8)ならびに*IEICE Transactions Electron.*誌(論文4)に掲載されている。非接触原子間力顕微鏡像から金ナノ粒子を観察し、1個の孤立した金ナノ粒子におけるクーロンブロック現象に起因した単一電子をカンチレバーの共振周波数変化として検出することに成功した。今後、単一電子の挙動を観察することができる本手法の特性を活かし、エレクトロンシャトル素子の構築と共に、分子における電荷分離状態の計測などの計測に応用する。

A 3 . カンチレバー型エレクトロンシャトル素子の実現に関する研究成果は、Si 基板上のカンチレバーの振幅のトンネル電流の検出に関しては *Jpn. J. Appl. Phys.* 誌 (論文 1) に掲載が決定しており、 $2ef$ のトンネル電流を観察したエレクトロンシャトル動作については、現在 *Appl. Phys. Lett.* 誌に論文投稿中である。今後は、エレクトロンシャトルを用いた電流標準素子の実現が期待される。

A 4 . 自己励振エレクトロンシャトルを示唆する負性微分コンダクタンスの観察に関する研究成果は、主に *Appl. Phys. Lett.* 誌 (論文 1 2) に掲載されている。RF 信号により、金ナノ粒子を直接励振した際のエレクトロンシャトル現象については、現在再現性を検討中である。動作周波数が 30 GHz と高いため、 $2ef$ として 10 nA が流れることが予想され、共振系を用いた新規デバイスを構築することが期待される。

4.2 エレクトロンシャトル素子に関する研究（真島グループその2）

(1)実施の内容

B. 金属内包フラーレン分子スイッチ

本研究では、金属内包フラーレンが電界方向に並ぶことを利用し、上向きと下向きの二つの状態において、電流の流れ方が異なるスイッチとして機能することを見出した。金属内包フラーレンは、図16に示すように炭素からなるフラーレン殻に金属原子を内包した機能性分子であり、フラーレン殻と内包金属原子の間で電荷交換が起こる。テルビウム (Tb) 金属内包フラーレン (Tb@C82; 炭素 82 個から形成されるフラーレン殻に Tb 金属原子を 1 つ内包した構造をもつ) は、内包金属であるテルビウム原子がプラス 3 価に帯電し、フラーレン殻がマイナス 3 価に帯電しており、フラーレン殻内のテルビウム原子の位置は中心からずれた位置に固定されているため、外観は対称であるが、電気的には非対称な構造となり、フラーレンの中心からテルビウム原子の方向に双極子モーメントを有している。また、金属内包フラーレンは二重トンネル接合のクーロン島として機能する。したがって、金属内包フラーレンの向きによって電気的な性質は異なることが予想されてきた。本研究で得られた金属内包フラーレンスイッチに関する主な成果としては、B1. 金属内包フラーレン分子配向スイッチの13 Kにおける動作実証、B2. 液体窒素温度におけるスイッチ動作に向けた金属内包フラーレン分子の高分解 STM 像による観察などがある。以下では、これら2つの研究の実施内容について説明する。

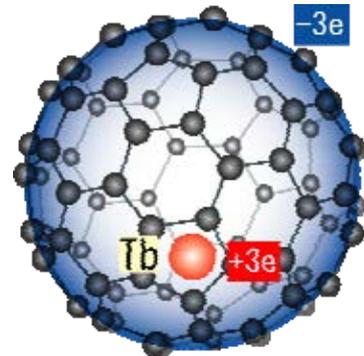


図16 金属内包フラーレン Tb@C82 の分子構造

B1. 金属内包フラーレン分子配向スイッチの13 Kにおける動作実証

金属内包フラーレンを金属基板やSi基板に直接蒸着すると、金属内包フラーレンと基板との相互作用に起因したエネルギーが大きく、分子の向きが固定される。一方、複数分子層蒸着すると、3~4層目から分子は熱揺らぎ kT により回転することが知られている。したがって、金属内包フラーレン分子配向スイッチを実現するためには、熱揺らぎ kT よりも基板との相互作用エネルギーが大きく、しかも基板との相互作用エネルギーよりも分子の双極子モーメントに外部電場を掛けた静電エネルギーを大きくする必要がある。

本研究では、図17に示すように、金属内包フラーレンと基板との間に自己組織化単分子膜を挿入することにより相互作用エネルギーを制御することにより、単一金属内包フラーレンによる分子配向スイッチを下記のように実現した。

自己組織化単分子膜は、分子が基板上に結晶性をもって配列し、膜の厚さが単一分子の厚さとなるため、分子ナノデバイスにおけるトンネル障壁として有効である。本研究では鎖長を制御できるアルカンチオール自己組織化単分子膜のトンネル伝導に着目し、Au(111)基板上のオクタンチオール (C8S) とヘキサチオール (C6S) のトンネル電流のトンネル距離依存性を図18のように測定した。その結果、トンネル電流のトンネル距離依存性は指数関数的に変化し、屈曲点が観察された。この屈曲点よりもトンネル距離が大きい領域では、STM探針先端と自己組織化単分子膜の間に真空層があり、屈曲点より

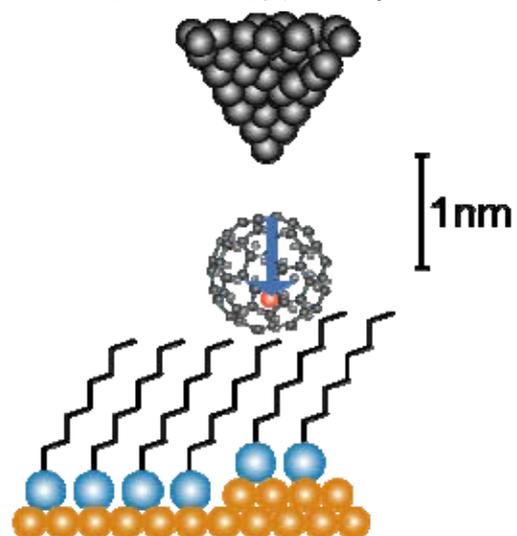


図17 金属内包分子配向スイッチの模式図

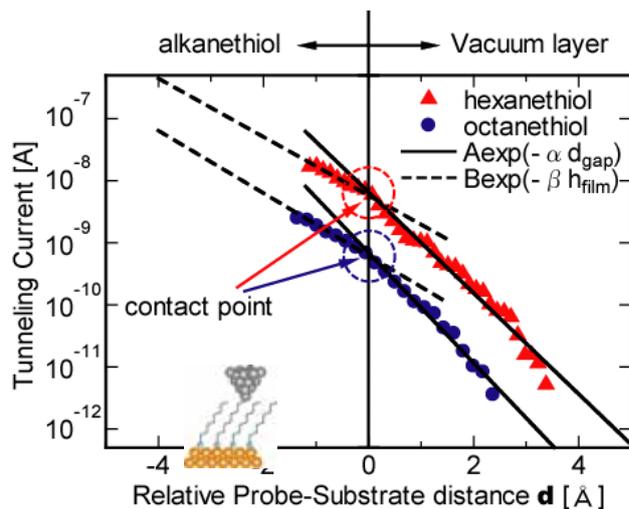


図 18 オクタンチオールとヘキサチオール自己組織化単分子膜の電流 - トンネル距離依存性

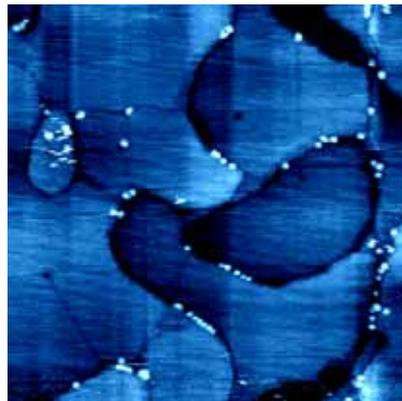


図 19 金属内包フラーレン Tb@C82 / オクタンチオール自己組織化単分子膜 / Au(111)基板の STM 像 (120 × 120 nm²)

もトンネル距離が小さい領域では、STM探針先端が自己組織化単分子膜の中に入っていることが分かる。屈曲点における電流値からトンネル抵抗を見積もると、ヘキサチオールが280 M、オクタンチオールが2.9 G となる。これらの結果より、アルカンチオールの自己組織化単分子膜のトンネル抵抗は、鎖長を2メチレン鎖変化させると1桁トンネル抵抗を変化させることができること、アルカンチオールを保護基として有する金ナノ微粒子上における金ナノ微粒子のコアとAu(111)基板間のトンネル抵抗は、アルカンチオール自己組織化単分子膜と同等のトンネル抵抗を有することなどが分かる。

金属内包フラーレンTb@C82を、超高真空中でオクタンチオール自己組織化単分子膜 / Au(111)基板の上に蒸着した試料のSTM像を図19に示す。図よりTb@C82は、Au(111)基板のステップエッジを反映した自己組織化単分子膜のステップや、自己組織化単分子膜のグレインバウンダリなどに存在していることより、自己組織化単分子膜上でマイグレートし安定な場所で止まっていることが分かる。

次に、STMを用いて金属内包フラーレンの上に針を移動して、13 Kにおいて走査トンネル分光法による電流 - 電圧特性を繰り返し測定した結果を図20に示す。図より、電流 - 電圧特性には再現性があり、電圧を加える経路によって電流値が異なるヒステリシスが観察され、プローブ電圧が1 V付近で電流が減少する負性微分コンダクタンス

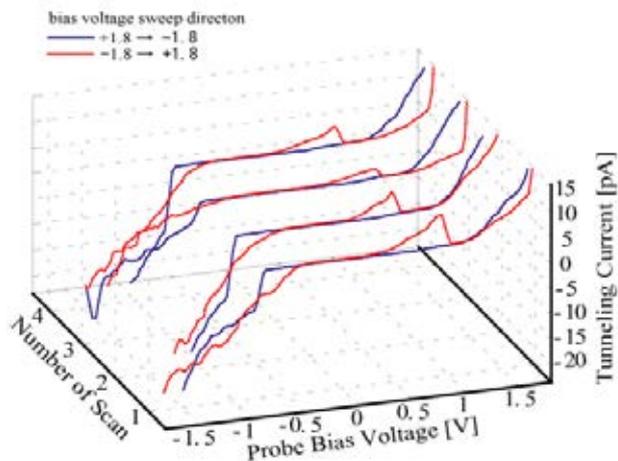


図 20 金属内包フラーレン Tb@C82 / オクタンチオール自己組織化単分子膜 / Au(111)基板のトンネル電流 - 電圧特性 (13 K)

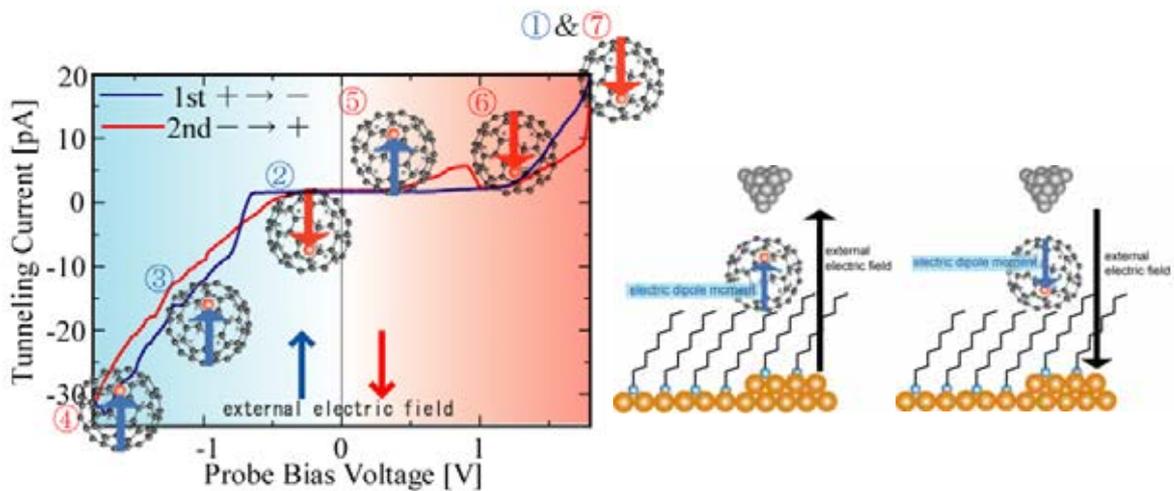


図 2 1 金属内包フラーレン分子配向スイッチの概念図

が観察されている。単一金属内包フラーレンに正負のバイアス電圧を加えることで金属内包フラーレンの向きがバイアス電圧による外部電場の方向に沿って変化した結果、電気の流れ方が変化し、分子配向スイッチとして観察されたと考えられる。その概念図を図 2 1 に示す。すなわち、プローブ電圧が 1.8 V において、金属内包フラーレンの双極子モーメントは、電場に添って下向きに双極子モーメントを有し、探針電圧をマイナスの方向に下げていくと、図中のIIの地点では下向きであるが、IIIの地点では電場により上向きに回転する。さらに、-1.8 V から探針電圧を上げていくと、図中Vの地点では双極子モーメントは上向きに保たれるが、図中VIの地点で下向きに回転したものと考えられる。この分子の配向変化に起因して、二重トンネル接合における中間電極としての金属内包フラーレンのオフセット電荷が変化したために、トンネル電流の流れ方が変わったものと考察される。このように金属内包フラーレンが分子配向スイッチとして機能することを示したのは本研究が初めてである。

B 2 . 液体窒素温度におけるスイッチ動作に向けた金属内包フラーレン分子の高分解STM像による観察

本研究では、液体窒素温度における分子スイッチ動作の実現に向けて、サブナノメートルのオーダで構造制御が可能なアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)に注目し、金属内包フラーレンと金電極基板の間に挟むことで、電気の流れやすさと力学的相互作用を制御することを試みた。ルテチウム (Lu) 原子を一つ内包している金属内包フラーレン Lu@C82 を、超高真空中でアルカンチオール自己組織化単分子膜 / Au(111) 基板上に蒸着した試料を 65 K にて高分解STM像を観察した結果を図 2 2 に示す。図より、オクタンチオール (C8S) 自己組織化単分子膜上では Lu@C82 は丸くぼやけている。したがって、65 K において Lu@C82 分子はオクタンチオール上では熱擾乱により回転していることが分かる。図 2 3 にヘキサチオール自己組織化単分子膜上の Lu@C82 の高分解能STMの像を示す。ヘキサチオール自己組織化単分子膜 (C6S) のSTM像では分子内に縦縞が見えている。したがって、ヘキサチオール自己組織化単分子膜上では熱擾乱による回転が止まり、金属内包フラーレンの波動関数に相当する内部構造が観察されていることが分かる。このように高分解能STMを用いると、金属内包フラーレンの配向方向を直接観察することができる。

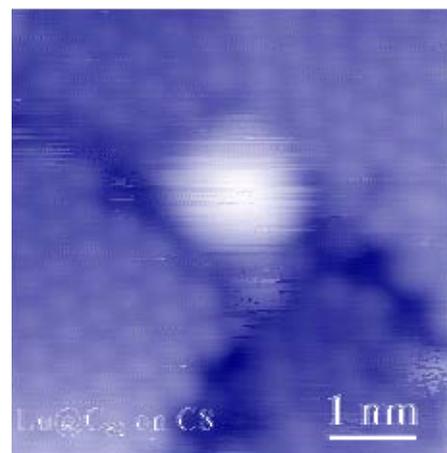


図 2 2 金属内包フラーレン Lu@C82 / オクタンチオール自己組織化単分子膜 / Au(111) 基板の高分解能 STM 像 (65 K)

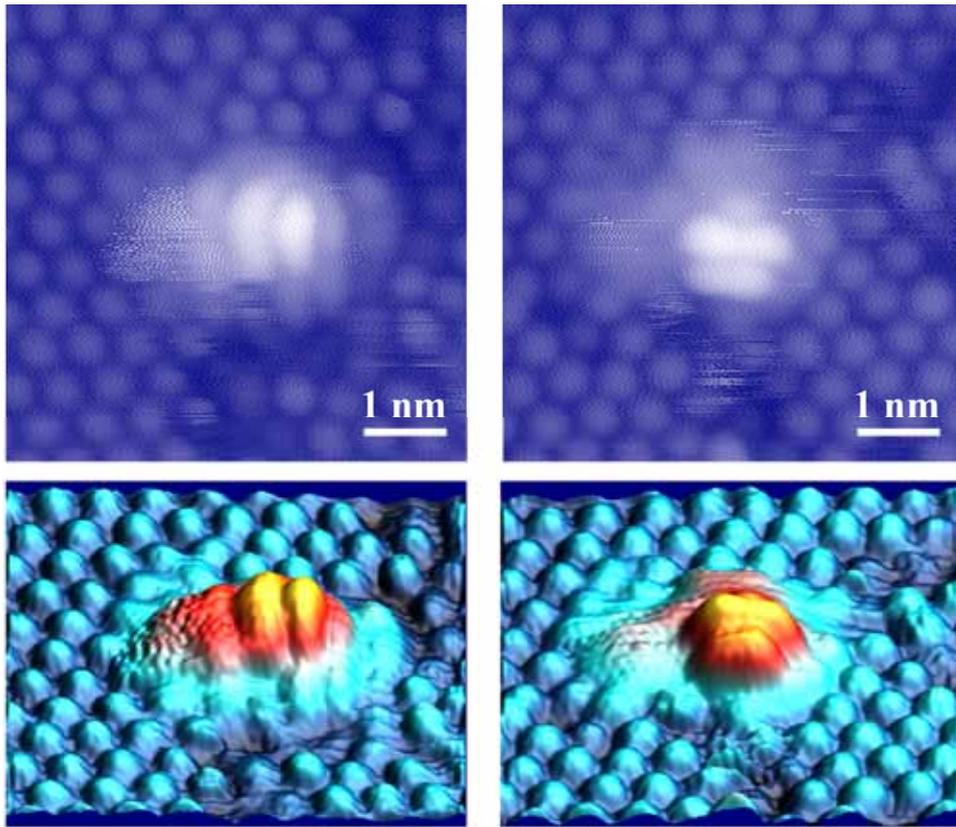


図 2.2 金属内包フラーレン Lu@C82 / ヘキサチオール自己組織化単分子膜 / Au(111)基板の高分解能 STM 像 (上段) (65 K)。下段は、3次元可視化した STM 像

図 2.3 にアルカンチオール自己組織化単分子膜上の Lu@C82 分子の走査型トンネルスペクトロスコピーによる電流 - 電圧特性のセットポイント電流依存性を示す。図より、オクタチオール上の Lu@C82 の電流 - 電圧特性は、ヘキサチオール上の電流 - 電圧特性とは異なり、クーロンギャップが狭くなること分かる。2メチレン鎖の違いにより金属内包フラーレンと Au(111) 基板間の静電容量はあまり変化しないこと、プローブ探針 - 金属内包フラーレン間のトンネル抵抗

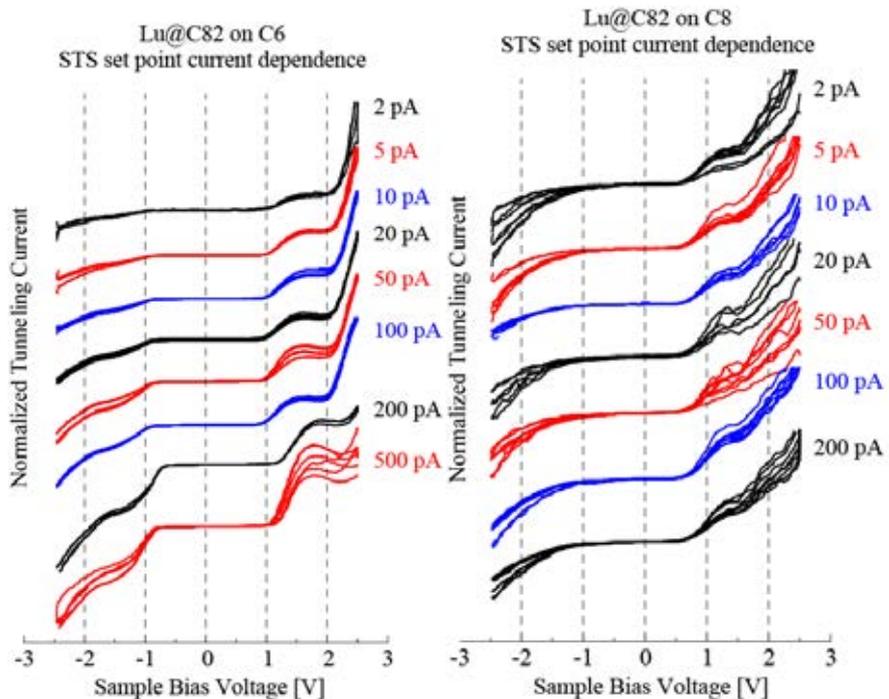


図 2.3 金属内包フラーレン Lu@C82 のトンネル電流 - 電圧特性のセットポイント電流依存性 (65 K)。左図はヘキサチオール上、右図はオクタチオール上

の方が金属内包フラーレン - Au(111)基板間のトンネル抵抗よりも大きいことが予想されることなどから、オクタンチオール上ではLu@C82分子が回転していることに起因してクーロンギャップが狭くなっているものと考えられる。

(2)得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

B 1 . 金属内包フラーレン分子配向スイッチの13 Kにおける動作実証に関する研究成果は、*Nano Letters*誌に掲載されている。この金属内包フラーレン単一分子スイッチの内容は、2005年度の国際半導体ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2005 Edition) の新探求デバイス (Emerging Research Devices) の分子デバイスとして引用されている。

B 2 . 液体窒素温度スイッチ動作に向けた金属内包フラーレン分子の高分解STM像による観察に関する研究成果は、一部は*J. Nanoscience and Nanotechnology*誌に掲載されており、前節に示したさらなる高分解能STMの画像ならびに走査型トンネルスペクトロスコープのセットポイント電流依存性の結果については、現在論文投稿を準備中である。

金属内包フラーレン分子配向スイッチに関して期待される効果としては、走査型プローブを用いた高密度分子メモリの構築と固体基板上での分子スイッチ素子の実現である。

金属内包フラーレンの配向変化は、走査型プローブによる局所的な 10^7 V/cmオーダの高い電場により起こる。この大きな電場は探針をnm以下に近づけることにより得られているため、金属内包フラーレンを並べてナノスケールの間隔で一つずつスイッチ動作を行うことができる可能性がある。金属内包フラーレンの直径は1.2 nmであるので、1分子ずつのスイッチ動作が実現すると分子スケールの超高密度記録が実現できる可能性がある。

金属内包フラーレン分子配向スイッチは、固体基板上にナノギャップ電極を作り込み、金属内包フラーレンを挟んで、パルス性の電圧により分子配向を制御することによりスイッチ動作を行う素子として機能する可能性がある。このような素子の実現に向けて、電子線リソグラフィと無電解メッキを組み合わせることで5 nm以下の金ナノギャップ電極を作製することに成功しており、今後金属内包フラーレンをナノギャップ中に導入して、固体基板上における金属内包フラーレン分子配向スイッチを実現する。

5 . 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

エレクトロンシャトルデバイスに関する研究は、Gorelik 等の理論的な提案に端を発し(1)、分子を介して金属粒子を基板に固定した系におけるトンネル過程(2)や、フラレーンを用いた自己励振エレクトロンシャトル(3)などの理論解析が多くの研究グループにより研究されてきた。一方、エレクトロンシャトルに関する実験は、ドアベル構造を用いた共振器や(4)や Si ナノピラー構造を用いた共振器(5)におけるナノメカニカルな振動に由来する電子輸送や、Park らのナノギャップ中に埋め込んだ C60 トランジスタにおける分子振動に起因したクーロンブロッケード現象の変調などが報告されてきた(6)。これらの研究からも分かるように、エレクトロンシャトル素子に関する研究は理論的検討が先行しているものの、実際に素子を作製しエレクトロンシャトル現象を観察した例は少ない。また、ドアベル構造やナノピラー構造の研究では、励振周波数に比例したエレクトロンシャトル電流は観察されているものの、周波数に素電荷をかけた $2ef$ の値の 10 分の 1 程度の電流となっている。

本研究では、アルカンチオール配位子のトンネルレートの見積もり結果を、Si 基板上に形成するカンチレバー構造の設計に反映させ、STM 探針を用いて、1 個の金ナノ粒子における $2ef$ のトンネル電流の検出に初めて成功している。この成果は、ナノメカニカル単一電子素子による電流標準素子の開発につながるものと考えられる。また、自己励振エレクトロンシャトルに起因すると考えられる負性微分コンダクタンスを報告している。

非接触原子間力スペクトロスコピーに関する研究は、これまでに新井等による Si(111)面上の電子性準位の観察(7)や、Stomp 等による InAs 量子ドットにおける単一電子の観察(8)の例がある。

本研究では、1 個の孤立した金ナノ粒子におけるクーロンブロッケード現象に起因した単一電子をカンチレバーの共振周波数変化として検出することに成功している。本手法は、単一電子の挙動を観察することができる特性を活かし、エレクトロンシャトル素子と共に、分子における電荷分離状態の計測などの計測に応用する。

ナノメカニカル特性を利用した分子電子素子に関しては、ロタキサンを使った分子エレベータや(9)、オリゴチオフェンナノメカニカルスイッチ(10)など、さまざまな素子が報告されてきた。

本研究では、金属内包フラレーンが分子配向スイッチとして機能することを初めてしめた。この成果は、世界半導体ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)2005 における新探求素子の分子スイッチ素子として紹介されている。

[5 . 類似研究]に関連する参考文献

1. L. Y. Gorelik, A. Isacsson, M. V. Voinova, B. Kasemo, R. I. Shekhter, and M. Jonson, "Shuttle Mechanism for Charge Transfer in Coulomb Blockade Nanostructures", *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 4526, (1998).
2. Y. Xue, and M. A. Ratner, "Nanomechanical Modulation of Single-Electron Tunneling through Molecular-assembled Metallic Nanoparticles", *Phys. Rev. B*, **70** 155408 (2004).
3. C-C Kaun, R. Jorn, and T. Seideman, "Spontaneous Oscillation of Current in Fullerene Molecular Junctions", *Phys. Rev. B* **74**, 045415 (2006).
4. A. Erbe, C. Weiss, W. Zwerger, and R. H. Blick, "Nanomechanical Resonator Shuttling Single Electrons at Radio Frequencies", *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 096106, (2001).
5. D. V. Scheible, and R. H. Blick, "Silicon Nanopillars for mechanical Single-Electron Transport", *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4632, (2004).
6. H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, "Nanomechanical Oscillations in a Single-C₆₀ Transistor", *Nature*, **407**, 57, (2000).
7. T. Arai, and M. Tomitori, "Observation of electronic states on Si(111)-(7 x 7) through short-range attractive force with noncontact atomic force spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256101 (2004).
8. R. Stomp, Y. Miyahara, S. Schaer, Q. Sun, H. Guo, P. Grutter, S. Studenikin, P. Poole, and A. Sachrajda, "Detection of Single-Electron Charging in an Individual InAs Quantum Dot by

- Noncontact Atomic-Force Microscopy”, *Phys. Rev. Lett.* 94, 056802 (2005).
9. J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H-R Tseng, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, “A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10^{11} bits per square centimetre” *Nature*, 445, 414 (2007).
 10. Bi. Q. Xu, X. L. Li, X. Y. Xiao, H. Sakaguchi, and N. J. Tao, “Electromechanical and Conductance Switching Properties of Single Oligothiophene Molecules” *Nano Letters*, 5, 1491 (2005).

6. 研究実施体制

(1)体制

| 研究代表者 | 東工大真島研グループ |
|--------|---------------------------|
| 総括 真島豊 | 実験・理論担当 真島 豊 |
| | 実験担当 張宏 (ポスドク) |
| | 理論解析 西沢秀之 (博士1年~3年) |
| | 実験担当 Kyung-Han Jung (研究生) |
| | 実験担当 東 康男 (修士2年~博士3年) |
| | 実験担当 安武裕輔 (修士1年~博士2年) |
| | 実験担当 鈴木聖一 (修士1年~2年) |
| | 実験担当 河野馨士朗 (修士1年) |
| | 実験担当 松井太郎 (修士1年) |
| | 実験担当 小林昇洋 (学士4年) |
| | 事務担当 高砂春子 (研究補助員) |
| | 事務担当 木村有香 (研究補助員) |

(2)メンバー表

東工大真島研グループ

| 氏 名 | 所 属 | 役 職 | 研究項目 | 参加時期 |
|----------------|--------|---------------|-------|---------------|
| 真島 豊 | 東工大 | 助教授 | 総括・実験 | H15,10~H19,3 |
| 張宏 | 東工大真島研 | ポスドク | 実験 | H15,10~H16,12 |
| 西沢秀之 | 東工大真島研 | 博士1~3年 | 理論解析 | H15,10~H18,3 |
| 東 康男 | 東工大真島研 | 修士2年~ 博士3年 | 実験 | H15,10~H19,3 |
| 安武裕輔 | 東工大真島研 | 修士1年~ 博士2年 | 実験 | H15,10~H19,3 |
| Kyung-Han Jung | 東工大真島研 | 研究生 | 実験 | H16,12~H17,9 |
| 鈴木聖一 | 東工大真島研 | 修士2年 | 実験 | H17,10~H19,3 |
| 河野馨士朗 | 東工大真島研 | 修士1年 | 実験 | H18,8~H19,3 |
| 松井太郎 | 東工大真島研 | 修士1年 | 実験 | H18,8~H19,3 |
| 小林昇洋 | 東工大真島研 | 学士4年 | 実験 | H18,8~H19,3 |
| 高砂春子 | 東工大真島研 | 研究補助員 | 事務 | H17,6~H18,7 |
| 木村有香 | 東工大真島研 | 研究補助員 | 事務 | H18,7~H19,3 |

7. 研究期間中の主な活動

(1) ワークショップ・シンポジウム等

| 年月日 | 名称 | 場所 | 参加人数 | 概要 |
|---------------|----------------------|------------|------|--|
| H18/5/17 ~ 18 | SORST ジョイントシンポジウム(5) | コクヨホール(品川) | | 「有機導電材料と電子伝達制御」に関するSORSTジョイントシンポジウムにて発表させて頂いた |
| H19/6/19 ~ 20 | SORST ジョイントシンポジウム(7) | コクヨホール(品川) | | 「ナノで展開する新機能材料とテクノロジー」に関するSORSTジョイントシンポジウムにて発表させて頂く |

(2) 招聘した研究者等

| 氏名(所属、役職) | 招聘の目的 | 滞在先 | 滞在期間 |
|----------------------|-----------|-----|------|
| 寺西利治(北陸先端科学技術大学、助教授) | 共同研究打ち合わせ | 東京 | 2日 |

8 . 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表 (英文論文 15 件 邦文論文 1 件)

下記の査読付き論文 16 件の Corresponding Author は全て真島豊である。

1. Yasuo Azuma, Simon Chorley, Jonathan Prance, Charles G. Smith and Yutaka Majima: Cantilever Resonance Directed by Tunneling Current under the Application of an RF Signal; *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted.
2. Yutaka Majima, Daisuke Kawakami, Seiichi Suzuki and Yuhsuke Yasutake: Simultaneous Measurements of Drain-to-Source Current and Carrier Injection Properties of Top-Contact Pentacene Thin-Film Transistors; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 390-393.
3. Seiichi Suzuki, Yasuo Azuma and Yutaka Majima: Simultaneous Observation of Magnetic Domain Structure and Topography of Fe₇₀Co₃₀ Using Scanning Lorentz Force Microscopy; *Applied Physics Letters*, **90** (2007)053110-1.
4. Yasuo Azuma, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi and Yutaka Majima: Verification of Au Nanodot Size Dependence on Coulomb Step Width by Non-Contact Atomic-Force Spectroscopy; *IEICE Trans. Electron.*, **E89_C** (2006) 1775-1757.
5. Yuhsuke Yasutake, Zujin Shi, Toshiya Okazaki, Hisanori Shinohara and Yutaka Majima: Interaction Control between Endohedral Metallofullerene and Metal Substrate by Introducing Alkanethiol Self-Assembled Monolayer; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **6** (2006) 3460- 3463 .
6. Daisuke Kawakami, Yuhsuke Yasutake, Hideyuki Nishizawa and Yutaka Majima: Bias-Stress-Introduced Threshold-Voltage Shift in Pentacene Thin-Film Transistors; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 1127-1129.
7. Kyung-Han Jung, Eiji Hase, Yuhsuke Yasutake, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon and Yutaka Majima: Stochastic Single-Molecule Conductance Switching of Nitro-Substituted Oligo(phenylene-ethynylene) in Matrix of Low-Density Alkanethiol Self-Assembled Monolayers; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, No. 31 (2006) 840-842.
8. Yasuo Azuma, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi and Yutaka Majima: Single Electron on a Nanodot in a Double-Barrier Tunneling Structure Observed by Noncontact Atomic-Force Spectroscopy; *Physical Review Letters*, **96** (2006) 016108-1-016108-4.
9. Hideyuki Nishizawa and Yutaka Majima: Analytical Model of Organic Field-Effect Transistor Based on Gradual Channel Approximation with Field-Dependent Mobility; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 27-29.
10. Hong Zhang, Yuhsuke Yasutake, Yuhkatsu Shichibu, Toshiharu Teranishi and Yutaka Majima: Tunneling Resistance of Double-Barrier Tunneling Structures with an Alkanethiol-Protected Au Nanoparticle; *Phys. Rev. B.*, **72** (2005) 205441-1-205441-7.
11. Yuhsuke Yasutake, Zujin Shi, Toshiya Okazaki, Hisanori Shinohara and Yutaka Majima: Single Molecular Orientation Switching of an Endohedral Metallofullerene; *Nano Letters*, **5** (2005) 1057-1060.
12. Yutaka Majima, Yasuo Azuma and Kouhei Nagano: Anomalous Negative Differential Conductance in Nanomechanical Double Barrier Tunneling Structures; *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 163110-1-163110-3.
13. 真島 豊: ナノメカニカル単一電子素子における単一電子の挙動の計測と制御; *表面科学*, **25** (2004) 43-49.
14. Yuhsuke Yasutake, Yasuo Azuma, Kouhei Nagano and Yutaka Majima: Tunneling Current-Distance Characteristic of Scanning Vibrating Probe /1-Alkanethiol Self-Assembled Monolayer (SAM) / Au (111) Structure; *Material Res.Soc.Symp.Proc.*, **782** (2004) A1.4.1-6.
15. Kazuki Sasao, Yasuo Azuma, Naotaka Kaneda, Eiji Hase, Yasuyuki Miyamoto and Yutaka Majima: Observation of Current Modulation thorough Self-Assembled Monolayer Molecule in Transistor Structure; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (2004) L337-L339.
16. Yasuo Azuma, Kouhei Nagano and Yutaka Majima: Observation of Displacement Current Staircase and Negative Differential Resistance in Nanomechanical Double Barrier Tunneling Structures with Scanning Vibrating Probe; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 2458-2461.

(2)口頭発表

学会

国内 47 件, 海外 35 件

その他

国内 0 件, 海外 0 件

(3)特許出願（本研究に係わり、JST から出願したものと研究機関から出願したもの）

| 出願元 | 国内（件数） | 海外（件数） |
|------|--------|--------|
| JST | 5 | 0 |
| 研究機関 | 4 | 0 |
| 計 | 9 | 0 |

(4)その他特記事項

9. 結び

本研究は、さきがけ研究により得られた単一電子現象に関する成果を発展させることを目的とし、ナノメカニカル単一電子素子の創製を目指した SORST 研究である。本研究では一貫して、ナノメカニカル単一電子素子を創り出すことに向けて、素子構造の設計、作製プロセスの確立、素子動作の検証の3点を連携させながら、強力に研究を推進させて頂いた。まず、アルカンチオールをトンネルバリアとして用いた際のトンネル抵抗の見積もりを行い素子構造の設計の指針を得た。また、非接触原子間力スペクトロスコピーの計測手法を確立して、一つの金ナノ粒子上でクーロンブロッケード現象により量子化した1個の電子を計測することに成功した。素子作製ならびに素子動作の検証としては、Si 基板上に作製したカンチレバーの共振を用いたエレクトロンシャトル素子を作製し、カンチレバーの振動に伴い1個ずつ電子ならびに正孔が転送されることに起因する $2ef$ のトンネル電流を検出することに成功した。自己励振エレクトロンシャトル素子の創製に関しては、等間隔の電圧で負性微分コンダクタンスが観察されるなど、動作メカニズムといくつかの実験結果を示すことができた。また、ナノメカニカル単一電子素子として、金属内包フラーレン分子配向スイッチを実現し、一個の金属内包フラーレンがスイッチとして動作することを実証した。上記のように、本研究では設計指針、計測手法、素子作製を精力的に進め、カンチレバーを用いたエレクトロンシャトル素子と金属内包フラーレン分子配向スイッチを実現しており、本研究はナノメカニカル単一電子素子の創製という目標を多面的に達成できた。

金属内包フラーレン分子配向スイッチに関する *Nano Letters* 誌に掲載された業績は、2005 年度の国際半導体ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2005 Edition) の新探求デバイス (Emerging Research Devices) の分子デバイスとして引用されている。また、 $2ef$ のトンネル電流が流れるエレクトロンシャトル素子を実現したのは本研究が初めてであり、エレクトロンシャトル素子による電流標準の可能性を示した。さらに、*Phys. Rev. Lett* 誌に掲載された非接触原子間力スペクトロスコピーによる単一金ナノ粒子上の単一電子計測は、エレクトロンシャトル素子構築に向けた基礎となる計測手法である。これらの業績に代表されるように、本研究ではナノメカニカル単一電子素子の創製に向けた複数の重要な成果を達成することができたと考えている。

今後は、固体基板上でエレクトロンシャトル素子ならびに金属内包フラーレン分子配向スイッチ素子をそれぞれ実現することに向けた研究を展開する。既に、5 nm以下のナノギャップ電極をEB露光と無電解めっきを組み合わせることに成功しており、固体基板上でのナノメカニカル単一電子素子の創製に向けた研究を推進していく。

プロジェクト運営については、つぎのような共同研究を精力的に推進した。金ナノ粒子の合成については筑波大学の寺西利治教授に依頼し共同研究をさせて頂いた。金属内包フラーレンについては、名古屋大学の篠原久典教授にご提供頂き共同研究をさせて頂いた。Si 基板上のカンチレバーの作製については、ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所の Charles G. Smith 教授の研究室にて、博士課程学生の東康男君が共同研究として作製した。基本的に本研究は、さきがけ研究後の SORST 研究であるため、研究費は小職が主宰する研究室のみで使用させて頂いた。若手研究者の育成という観点では、Zhang Hong さんは、小職の研究室でのポスドク後、西安交通大学で助教授になり、博士課程学生であった西沢秀之氏 (現東芝)、東康男氏 (現大阪大学特任助教) は本研究の業績を元に学位を取得し、現在博士課程学生の安武裕輔君は、本年9月に半年短縮して本研究の業績を元に学位を取得する予定であり、韓国 Dong-A 大学の Kyung-Han Jung 氏は本研究室での1年間の研究生の期間における本研究の業績を含む内容で Dong-A 大学で学位を取得している。本研究室は、Faculty Staff が小職のみという状況ではあるが、大変優秀な博士学生、ポスドク、研究生に恵まれ、卒業生は皆現在社会で活躍している。

最後に、戦略的創造研究推進事業 SORST 研究を遂行させて頂く機会を頂いたことは、感謝の念に堪えません。さきがけ研究の領域代表でおられる国武豊喜先生には、継続的にご指導を賜りましたことを心より感謝致します。SORST 研究総括の中井武先生、田村亘弘

技術参事を始めとして SORST 事務所の皆様には SORST 研究を進める上で本当にお世話になりました。どうもありがとうございました。小職にとりまして、さきがけ研究と本 SORST 研究を通じて、ナノメカニカル単一電子素子という新探求素子の研究開発につながるかけがえの無い研究機会を頂いたと思っております。心より重ねてお礼申し上げます。

超高真空 STM/AFM

非接触原子間力スペクトロスコープ (*Phys. Rev. Lett*)、カンチレバー型エレクトロンシヤトル素子 (*Appl. Phys. Lett.* 投稿中) などに関する研究を本装置により行った。装置内部はさまざまな改造がしてあり、計測系はプログラムを含めて全て本研究にて組み上げている。



超高真空極低温 STM

金属内包フラーレン分子配向スイッチ (*Nano Letters, J. Nanoscience Nanotechnology*)、金ナノ粒子のトンネルレート (*Phys. Rev. B*)、金ナノ粒子負性微分コンダクタンス (*Appl. Phys. Lett.*) などに関する研究を本装置により行った。上記装置と同様に装置内部は改造してあり、計測系は独自に構築した。

