

「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

単一分子や量子ドットなどナノ量子系の状態を金属電極により電氣的に制御・読み出すことができれば、演算や記憶を司る情報処理デバイスに革新をもたらすことができる。本研究では、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のナノギャップ電極作製技術として有効な通電断線法を精密化し、金やニッケルなどの金属種に適用するとともに、エレクトロマイグレーションの素過程を実験と理論の両面から明らかにしつつある。さらに、単一分子で架橋された接合におけるダイナミクスの理論を構築するとともに、単一分子接合のテラヘルツ分光に向けた準備を行った。また、単一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（スピン相関伝導、超伝導）などに関して、物理とデバイス応用に関する知見を得た。また、グラフェンと超伝導電極との接合の作製に成功した。

### 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は 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。

しかし、単一分子や量子ドットなど、bottom-up 的なナノ量子系のサイズは非常に小さく（典型的には 1 nm～数十 nm）、かつ分子や量子ドットの位置がランダムであるため、金属電極によりナノ量子系にアクセスすることは非常に困難である。さらに、金属／ナノ量子系接合界面のミクロスコピックな構造は、系の量子力学的な結合の強さを支配する重要な要因であるにもかかわらず、ほとんど未解明な状態にあり、伝導特性は素子毎に大きく変

動する。また、グラフェンにおいては、その特異な性質が解明され始めているが、金属接合の影響やその制御についてはほとんど調べられていない。

このような状況をふまえ、本プロジェクトの2年目である本年度は、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。

### (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が、ナノメートルオーダーの金属接合で通電断線させることにより、原子が接合よりはずれていくときの条件を詳細に調べている。図1は、接合コンダクタンス  $G_J$  が  $40G_0$  ( $G_0$  は量子化コンダクタンス  $2e^2/h$ ) 以下の領域で、極微金接合に電圧を印加したときの(青線)、接合コンダクタンスの変化(赤線)をプロットしたものである。 $G_0$  程度のステップ的なコンダクタンスの減少が現れており、接合から1原子ずつ金がはずれていく過程が明瞭に見えている。この時、ちょうど1原子がはずれるときの接合電圧(臨界電圧  $V_c$ ) をヒストグラム化したものが図2である(この分光的な手法は、我々が新たに開発したものであり、エレクトロマイグレーション・スペクトロスコピーと呼んでいる)。図2に示すように0.42 Vに明瞭なピークが見られる。この値は、金表面における金原子の拡散ポテンシャル(0.4-0.44 eV)と一致する。さらに金線の信頼性寿命から求められた熱活性化エネルギー(0.42 eV)とも一致するという驚くべき結果が得られた。

このことは、数十原子という極微領域では、従来、エレクトロマイグレーションで重

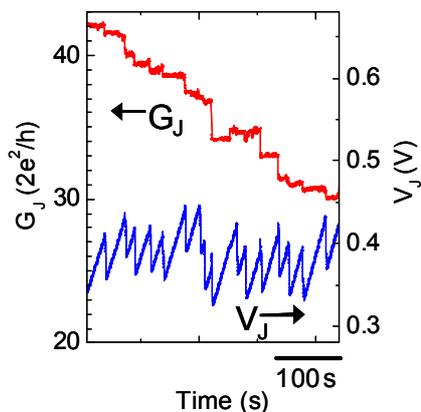


図1 極微金接合に印加した接合電圧  $V_J$  (青) とそのときの接合コンダクタンス  $G_J$  (赤)。

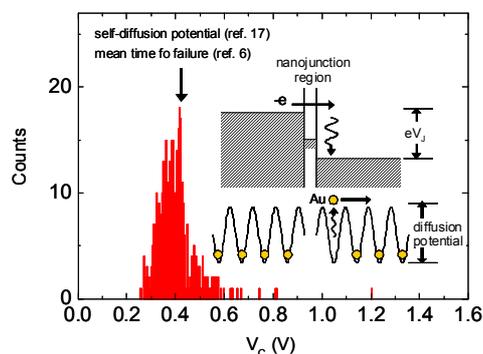


図2 1つの金原子が接合からはずれるときの接合電圧(臨界電圧;  $V_c$ )のヒストグラム(エレクトロマイグレーション分光)。図は、エレクトロマイグレーションの素過程を模式的に表したものの。

要と考えられてきた①電子流による原子への連続的な運動量移動や②局所的なジュール熱は支配的ではなく、接合における1電子から1原子への運動エネルギー移動がエレクトロマイグレーションの素過程であることを強く示唆している。さらに、金とニッケルでは明瞭な金属種依存性も観測されている。<sup>8)</sup>

理論面でも、エレクトロマイグレーション過程によるナノギャップ制御の機構を解明するため、1次元金原子鎖に金原子が吸着した系に対して非平衡第一原理計算法および運動学的モンテカルロ法を適用して検討を行った。

## ②InAs 量子ドットの位置と組成・形状制御

これまでの我々の研究により、量子ドットサイズと金属/ドット接合界面のトンネル抵抗に強い相関があることがわっていたが、成長温度が異なる量子ドットを作製し、その単一電子トンネル抵抗を系統的に調べたところ、抵抗がドット/基板界面におけるInとGa原子の相互拡散による量子ドット内の組成傾斜に非常に大きく依存することが明らかになった。図3上図は、従来より低い470°Cで成長した直径60nmの量子ドットを用いて作製した単一量子ドットトランジスタの特性を示したものである。d軌道まで明瞭な殻構造が観測される。470°Cと500°C

で成長したドットをs-p軌道間のエネルギーで比較すると、500°Cで成長したドットの実効的な直径が470°Cで成長したものに比べて約15nm程度小さいことがわかった。これはInとGa原子の相互拡散効果でよく説明できる。さらに図3下図は、470°Cと500°Cで成長したドットのs軌道のトンネルコンダクタンスを比較したものであるが、InとGaの相互拡散が抑制される470°Cで成長したドットでは、高いコンダクタンスが実現できており、成長温度がトンネル抵抗の制御に非常に有効であることが明らかになった。<sup>10)</sup>

一方、量子ドット/金属接合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、結晶成長前に電子ビーム露光法などにより基板に極微小ピットを用いる方法を試みてきたが、成長するドットサイズが大きく単結晶でないことや、ドット近傍に欠陥が多く存在することが判明した。そこで、これら

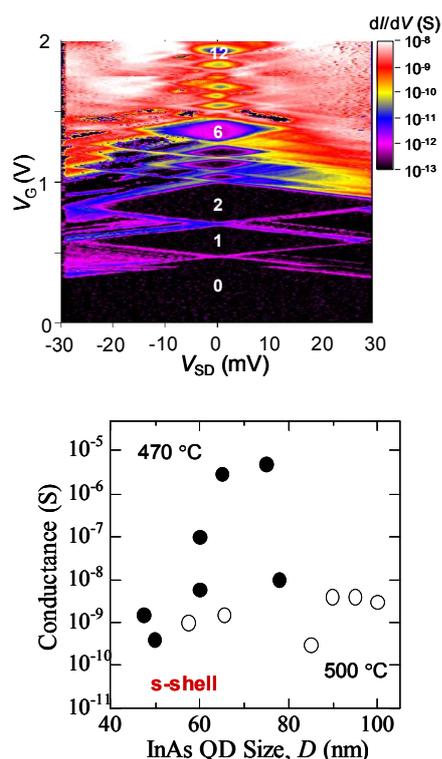


図3 (上) 470°Cで成長した直径60nmの量子ドットを用いて作製した量子ドットトランジスタのクーロンダイヤモンドと(下) 470°C(●)と500°C(○)で成長した量子ドットを用いて作製した単一ドットトランジスタのs殻コンダクタンス。

の問題を解決するために AFM による局所酸化を用いた位置制御法の検討を開始した。

### ③ グラフェン SQUID 構造の作製

グラフェン SQUID 構造を作製するため、劈開法を用いてグラフェンを作製した。図 4(a)は SiO<sub>2</sub> 基板上的のグラフェンの光学顕微鏡写真であり、その大きさは 30 μm<sup>2</sup> 程度と、素子の加工に十分な大きさが得られた。ラマン分光より、今回作製したグラフェンが単層グラファイトであることを確認している。さらに、2つの超伝導電極でグラフェンを挟んだ接合を用いて、グラフェン超伝導磁束量子干渉計(SQUID)の作製を行った。今後、素子の測定を進める予定である。

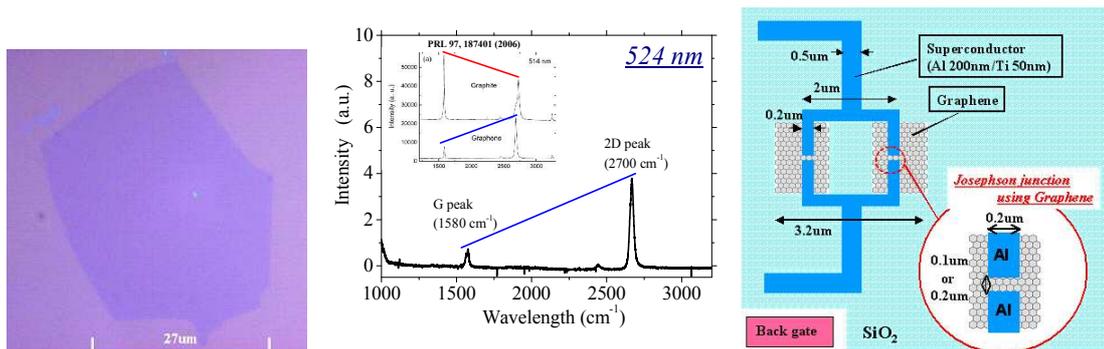


図 4 (a) グラフェンの光学顕微鏡写真 (b) ラマン分光の測定結果 (c) グラフェン SQUID

## (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 InAs 量子ドット中の電子スピンと電極の相互作用

InAs 量子ドットにおけるスピン軌道相互作用の定量的評価を行ない、スピン軌道相互作用エネルギーが最大で 100 μeV 程度と、大きいことを明らかにするとともに、外部磁場の角度を変え

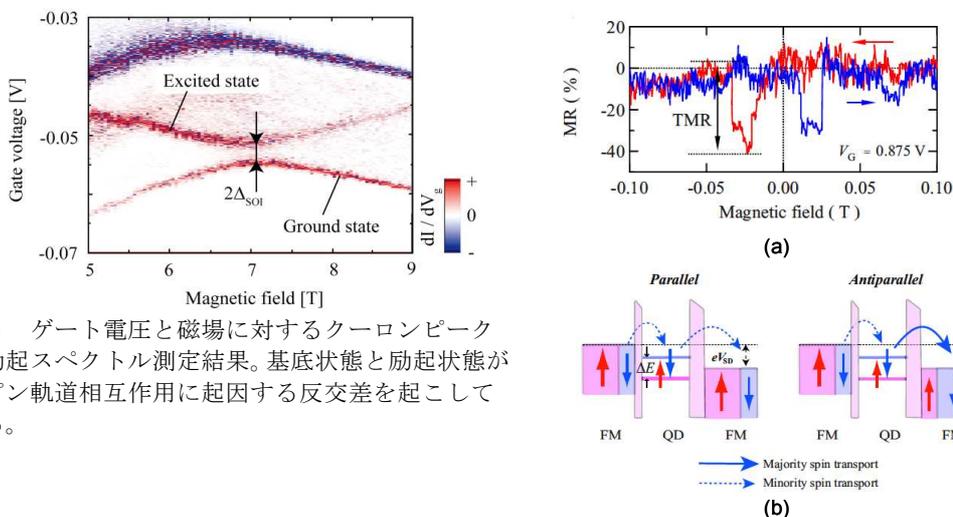


図 5 ゲート電圧と磁場に対するクーロンピークの励起スペクトル測定結果。基底状態と励起状態がスピン軌道相互作用に起因する反交差を起こしている。

図 6 (a) Ni／量子ドット／Ni 接合の電子数  $N = 1 \leftrightarrow 2$  のクーロンピーク付近の TMR と (b) その伝導機構の模式図

ることによりこのスピン軌道相互作用エネルギーをゼロまで制御できるという新しい知見を得た。<sup>11)</sup>

さらに、電子数を  $N = 0, 1, 2, 3$  の範囲で制御可能な単一 InAs 量子ドットに対して強磁性ナノギャップ電極を作製し、スピン伝導を観測した。 $N = 1 \leftrightarrow 2$  の単一電子トンネル領域においてトンネル磁気抵抗効果 (TMR) が明瞭に観測されたが、この領域において観測される TMR は負の極性のみであることが明らかになった。観測した負の TMR 効果は通常のスピン注入・スピン蓄積描像では説明できない現象であり、量子ドット中の準位がスピン分離したことによるスピン依存伝導によるものと考えられる。<sup>3, 4)</sup>

## ②ナノギャップ接合における超伝導電流の観測

超伝導/InAs 量子ドット/超伝導接合において、電極とドットの強結合状態を実現し、超伝導電流を観測することに成功した。さらに電子数が奇数領域では超伝導電流が電子間相互作用により抑制されるパリティ効果が起こるという新しい結果を得た。<sup>13)</sup> しかし、奇数電子であっても近藤効果が発現した場合、 $\pi$ 接合から通常の 0 接合へと転移し、超伝導電流が増大されることを示す結果を得た。これは近藤相関がクーパー対トンネルを促進する可能性があることを実験的に示す重要な結果で、今後、理論解析とともにメカニズムを詳細に検討する (論文準備中)。

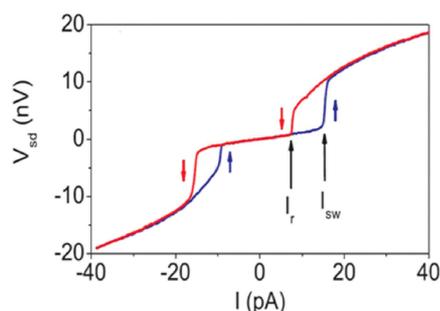
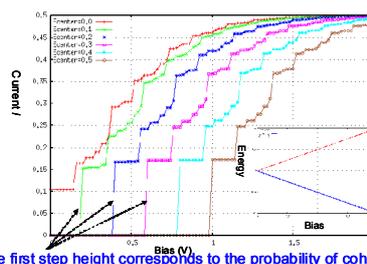


図7 超伝導体/InAs 量子ドット/超伝導体で観測された超伝導電流特性

## ③単一分子架橋系の伝導ダイナミクスの理論

分子架橋系の電子伝導において、電子と分子振動の相互作用が比較的強い場合には分子と電極間の電子の出入りが分子振動を励起してエネルギーの散逸効果が大きくなる。このような状況における架橋系のコンダクタンスを解析し、クーロンブロックと類似したポーラロンブロックと呼ばれる現象が出現することを明らかにした。一方、分子鎖の架橋系においては、電子が分子振動の衣を着た擬ポーロン状態によって伝導が起こり、その裾の広がり方電子の移動度に重大な影響を及ぼすことを明らかにした。



The first step height corresponds to the probability of coherent process

図8 チオフェン分子におけるポーラロンブロック: バイアス窓に分子の軌道準位が入っても、共鳴トンネルの確率は分子振動との相互作用によってかなり抑制される。

## 3. 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、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 颯(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・強磁性界面の電子相関に起因する新規現象の観測とその解明
- ・既存試料での超伝導電流の観測

(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、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バルブ素子における電子数・軌道状態制御
- ・スピンフィルター効果の実現

(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)/((独)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製とその特性解明
- ・SQUID の開発

(5)「塚田」グループ

①研究分担グループ長:塚田 捷(早稲田大学、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ロン伝導

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. K. Shibata and K. Hirakawa: "High Kondo temperature ( $T_K \sim 80$  K) in self-assembled InAs quantum dots laterally coupled to nanogap electrodes", Applied Physics Letters, vol. 93, pp. 062101-1~3 (2008).

2. K. Shibata, C. Buizert, A. Oiwa, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Electron transport through single self-assembled InAs quantum dots coupled to superconducting nanogap electrodes", *Physica Status Solidi (c)*, vol.5, No.1, pp.178-181 (2008).
3. K. Hamaya, M. Kitabatake, K. Shibata, M. Jung, M. Kawamura, S. Ishida, T. Taniyama, K. Hirakawa, Y. Arakawa, and T. Machida: "Oscillatory changes in the tunneling magnetoresistance effect in semiconductor quantum-dot spin valves", *Physical Review B*, vol. 77, pp. 081302-1~4 (2008).
4. K. Hamaya, M. Kitabatake, K. Shibata, M. Jung, M. Kawamura, S. Ishida, T. Taniyama, K. Hirakawa, Y. Arakawa, and T. Machida: "Tunneling magnetoresistance effect in a few-electron quantum-dot spin valve", *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 222107-1~3 (2008).
5. M. Harada and M. Tsukada: "Theoretical Simulation of noncontact atomic force microscopy of 5-(4-methylthiophenyl)-10,15,20-tris(3,5-di-*t*-butylphenyl) porphyrin", *Physical Review B*, vol. 77, p. 205435 (2008).
6. A. Masago, S. Watanabe, K. Tagami, and M. Tsulada: "Adsorption of benzene on Si (001) from noncontact atomic force simulation", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, pp. 6092-6095 (2008).
7. M. Jung, W. Song, J-S. Lee, N. Kim, J. Kim, J. Park, H. Lee and K. Hirakawa: "Electrical breakdown and nanogap formation of indium oxide core/shell heterostructure nanowires", *Nanotechnology*, vol. 19, pp.495702 (2008).
8. A. Umeno and K. Hirakawa: "Non-thermal origin of electromigration at gold nanojunctions in the ballistic regime", *Applied Physics Letters* (2009), in press.
9. K. Shibata, K. Hirakawa: "The Kondo effect observed up to  $T_K \sim 80$  K in self-assembled InAs quantum dots laterally coupled to nanogap electrodes", *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, No. 7, pp.1795-1798 (2009).
10. 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 Letter* (2009), in press.
11. S. Takahashi, Y. Igarashi, R. S. Deacon, A. Oiwa, K. Shibata, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Quantitative evaluation of spin-orbit interaction in InAs quantum dots", *Journal of Physics: Conference series*, in press.
12. K. Hitachi, A. Inoue, A. Oiwa, M. Yamamoto, M. Piror-Ladriere, Y. Tokura, and S. Tarucha: "Negative differential conductance in a quantum dot and possible application to ESR detection", *Journal of Physics: Conference series*, in press.
13. Y. Kanai, R. S. Deacon, K. Yoshida, K. Shibata, K. Hirakawa, A. Oiwa, and S. Tarucha: "Observation of supercurrent in single InAs self-assembled quantum dots coupled to superconducting leads", *Journal of Physics: Conference series*, in press.
14. S.Masubuchi, M.Ono, K.Yoshida, K.Hirakawa, and T.Machida: "Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force

- microscope", *Applied Physics Letter*, Vol.94, Issue 8, pp. 082107~082109 (2009).
15. Y. Ohtsuka and M. Tsukada: "Theoretical study of crystal structures and energy bands of polyacene and pentacene derivatives", *Journal of Physical Society of Japan*, 78, 024713-024725 (2009).
  16. A. Masago, S. Watanabe, K. Tagami, and M. Tsukada: "Simulation of atomic force microscopy of hydrogen- and methyl-terminated Si (001) surfaces", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, pp. 025506-025511 (2009).
  17. R. S. Deacon, Y. Kanai, A. Oiwa, K. Yoshida, K. Shibata, K. Hirakawa, and S. Tarucha: "Proximity supercurrent in self assembled InAs quantum dots", *AIP Conference Proceedings Series*, in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)