

人工ナノ構造の機能探索

研究代表者 青野 正和

(大阪大学工学研究科、理化学研究所)

新しいナノスケールの情報処理デバイスの開拓を目指し、電導性分子ワイヤーを任意の位置に任意の長さで作製する技術、新しい概念で動作する量子電導原子スイッチの作製技術、走査トンネル顕微鏡を用いた振動励起による分子操作技術、4探針走査トンネル顕微鏡などによるナノスケールの電導特性の計測技術、直線/円偏光計測型の光検出走査トンネル顕微鏡によるナノスケールの軌道/スピン核運動量の計測技術、等々の開発に成功した。また、分子架橋に通電するとき分子内部に巨大渦電流が流れる可能性が理論的に見出された。

“Exploring Novel Functions of Artificial Nanostructures”

Masakazu Aono (Osaka University, The Institute of Physical and Chemical Research)

With the aim of exploring novel nanoscale data processing devices, we have developed several new methods of nanoscale fabrication and measurement, which have made the following things possible. 1) Creation of conductive molecular nanowires at designated positions with a predetermined length, 2) fabrication of novel quantum contact atomic switches using a solid electrolyte, 3) molecular manipulation with vibration excitation using the scanning tunneling microscope, 4) nanoscale electrical conduction measurement with a novel quadruple-tip scanning tunneling microscope, 5) nanoscale magnetic measurement using a spin-polarized scanning tunneling microscope. In addition, theoretical studies have shown that a large eddy current flows in a molecule that bridges a gap of two electrodes.

1. 研究テーマ

「人工ナノ構造の機能探索」

研究代表者： 青野正和 （大阪大学、理化学研究所）

2. 研究の概要

2-1. 研究構想

マイクロメートルからナノメートルへと進展してきた物質の微細加工技術は、今や原子の層を一枚ずつ、原子の塊りを一個ずつ、さらには個々の原子を一個ずつ、かなりの精度で制御することを可能にした。物質の微細加工を究極にまで推し進める人類のこの飽くなき努力は、端的に言えば、極微細構造における電子や光子の量子現象、原子や分子の運動素過程をより深く理解し、制御し、利用して、人類の未来に新しいパラダイムを開きたいという希求に基づいている。脳や遺伝子に学びかつそれを凌駕する新しいアルゴリズムの情報処理などの応用はもとより、この世界を支配する基本力学のより深い理解にもつながる等、その波及効果は計り知れない。しかし、この分野の研究の現状を眺めるとき、極微細構造の構築法に関する研究は数多いが、それらの機能を積極的に計測し、理解し、探索しようとする研究は世界的に見ても意外に少ない。その機が熟した今日、この方向の研究を戦略として組織的に進めることは我が国に課せられた使命であろう。本研究の構想は、極微細構造の構築に関する豊富な経験や知識をもち、それらの機能の解明に大いなる興味を抱いている実験と理論の研究者を結集し、極微細構造の「機能探索」の研究に突破口を開くことにあった。

2-2. 研究体制

研究は、以下に示す幾つかのグループが各々の得意分野の研究を進めながら必要に応じて互いに協力する形で進められた（研究チームは研究の進展と共に少しずつ変更されたが、ここでは最終的な研究チームを示す）。

- 1 青野正和グループ （理化学研究所表面界面工学研究室）
- 2 青野正和グループ （大阪大学大学院工学研究科）
- 3 長谷川修司グループ（東京大学大学院理学系研究科）
- 4 川合真紀グループ （理化学研究所表面界面工学研究室）
- 5 和田恭雄グループ （日立製作所基礎研究所）
- 6 塚田捷グループ （東京大学大学院理学研究科）

これらのチームが A) ナノ構造の基礎機能探索、B) ナノ構造のデバイス機能探索、C) ナノ構造の理論的な機能探索の3つのテーマを分担して研究を進める計画で研究をスタートした。しかし、研究の進展と共に各チームはチーム間の協力もあって A)、B)、C) のテーマにまたがる研究を行うことになり、したがって研究の後半においては A)、B)、C) の分類は重要でなくなった。

2-3. 研究成果

研究は当初は A) ナノ構造の基礎機能探索、B) ナノ構造のデバイス機能探索、C) ナノ構造の理論的な機能探索の3つのテーマに関して進められたが、上で述べたように研究の後半においては A)、B)、C) の分類は重要でなくなった。したがって、ここでは5つの主だった研究結果の幾つかを取り上げて

a) 人口ナノ構造の新しい量子効果機能の開発

これまでの誰も考えなかった発想によって、全く新しい概念で動作する量子電導原子スイッチ(Quantum-Conduction Atomic Switch; QCAS)の開発に成功した。これは将来のコンピューター技術を一新する可能性を秘めた重要な成果である。具体的には、硫化銀 (Ag_2S) を被覆した銀 (Ag) 線と白金 (Pt) 線とをナノメートル程度の間隙において交差させると、その交差点に Ag 原子の生成/消滅によってオン/オフするスイッチが形成できることが分かった。このスイッチは実際にはオン/オフだけでなく数個の異なる電気伝導度状態の間を任意にスイッチさせることができるマルチ状態スイッチである。それら数個の異なる電気伝導度状態とは量子数の異なる量子化電導状態であり、それらの間の量子飛躍は上で述べた2本の交差する線に適切な電圧パルスを印加することによって行わせる。このスイッチのスイッチング電圧は極めて小さい (10 meV 程度) ことが重要な特徴であるが、将来の微細化を想定しても加工が容易である点もまた非常に重要である。[青野正和グループ (理化学研究所表面界面工学研究室)]。なお、この成果は新しく発足した基礎的研究発展推進制度の研究課題「新しい量子効果スイッチの機能素子化」として採択されたので、そこで研究を続行する。

b) 導電性ナノワイヤーの創製技術の開発

走査トンネル顕微鏡の探針による刺激によって連鎖重合反応を誘起し、任意の位置に導電性のパイ共役重合分子ナノワイヤーを形成する技術の開発に世界で初めて成功した。将来の分子ナノエレクトロニクスに大きな波及効果が期待される。このデモンストレーションは、グラファイト下地の上に形成されたジアセチレン

化合物である 10,12-ペンタコサジン酸の単分子膜を舞台として行われた。この技術を用いて、寸法 6 nm の微小対象(具体的には人口欠陥)に 3 本のパイ共役重合分子ナノワイヤーを配線することにも成功した。この技術の応用として様々なものが考えられる。たとえば、様々な分子デバイスの構築部品としての利用、それらの分子デバイスを相互連結する配線としての利用、量子ドットを様々なネット状に連結する配線としての利用などである。[青野正和グループ(理化学研究所表面界面工学研究室)]。

c) 自己組織化分子膜などの構造制御法の研究

分子ナノエレクトロニクスの舞台となる分子膜において、その分子配列構造を制御するために異種分子を添加する一連の研究を行い、興味深い法則性を見出した。すなわち、ジアセチレン化合物である 10,12-トリコサジン酸をホスト分子とし、これに飽和脂肪酸分子をゲスト分子として添加するとき、それら分子の単分子膜はどのような分子配列をとるかを詳細に研究した。その結果、ホスト分子と同じ長さのゲスト分子はほぼ完全に混ざり合うこと、そして長さがそれより短くても長くても混ざり合いは殆ど起こらないことが分かった。この興味深い現象については、理論的な研究も行った。[青野正和グループ(大阪大学大学院工学研究科)]。また、パラジウム(Pd)のような金属の表面に吸着した一酸化炭素(CO)分子膜の CO 分子を走査トンネル顕微鏡の探針から注入した電子によって振動励起し、その分子の配列を制御する方法を開発した。[川合真紀グループ(理化学研究所表面化学研究室)]。

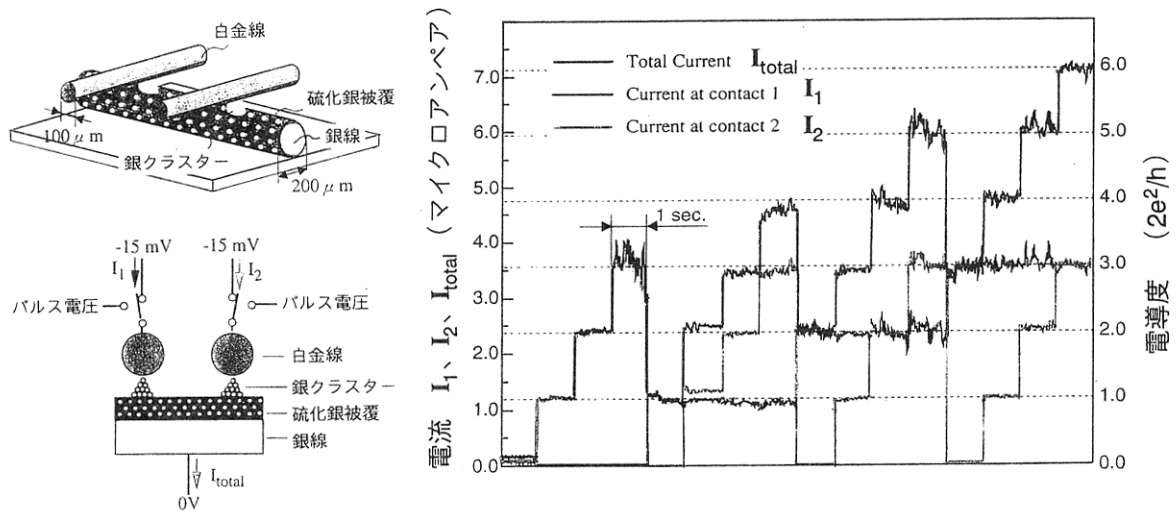
d) 多探針走査トンネル顕微鏡の開発および表面電気伝導の計測

世界に先駆けて、独立に駆動できる 2、3、4 本の探針をもつ走査トンネル顕微鏡を開発し、それを様々な微小領域の電気伝導度の計測に利用した。すなわち、独立に駆動できる探針を微小接触電極として利用して電気伝導度の計測を行った。計測した例としては、Si(111)7x7 表面および Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の電気伝導度、C₆₀ 分子膜を電子線照射によって重合した膜の電気伝導度などが挙げられる。[青野正和グループ(理化学研究所表面界面工学研究室)、長谷川修司グループ(東京大学大学院理学研究科)]。また、Si(111)7x7 表面の電気伝導に関しては、この表面に走査トンネル顕微鏡の探針によって適切な溝構造を形成して表面電気伝導を切断して、そのときに見られる走査トンネル顕微鏡像のコントラスト変化から表面電気伝導に関する情報を得るという巧妙な研究も行われた。[和田恭雄グループ(日立製作所基礎研究所)]。

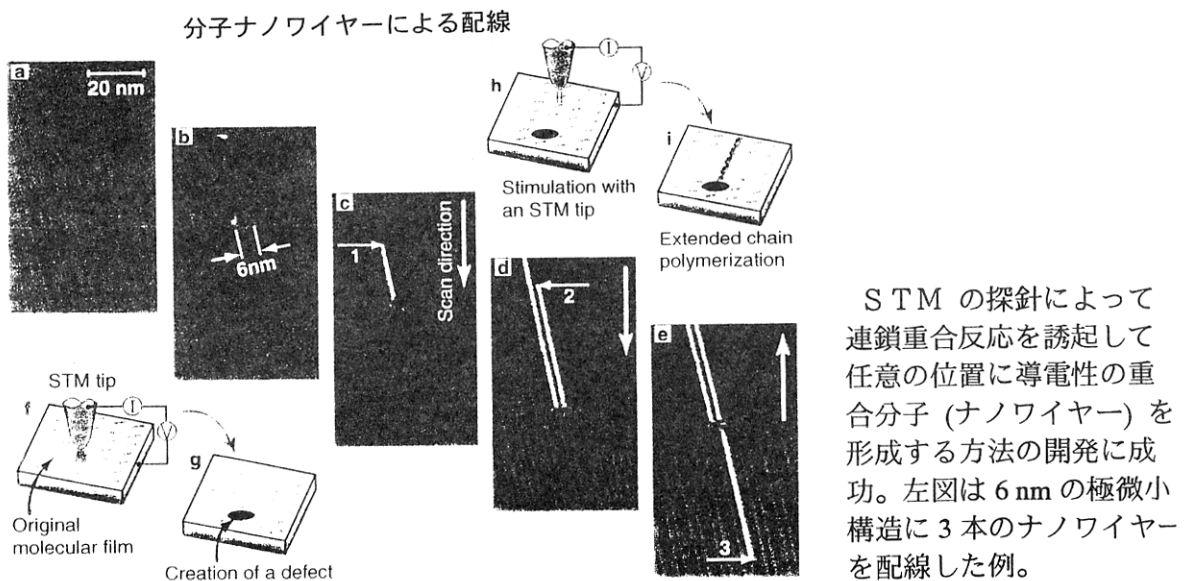
e) ナノ構造の新しい機能の理論的探索

リカージョン伝達行列法という新しい理論計算手法を開発することによって、例えば2つの電極の間を架橋する分子中には電極間に流す電流自体よりも遥かに大きい渦電流が流れる可能性があることなどが見出された。[塚田捷グループ（東京大学大学院理学研究科）]。

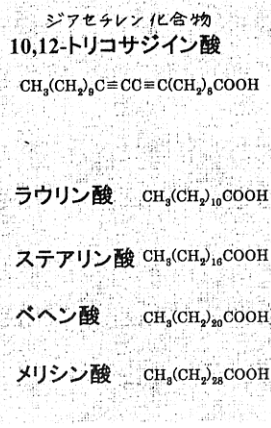
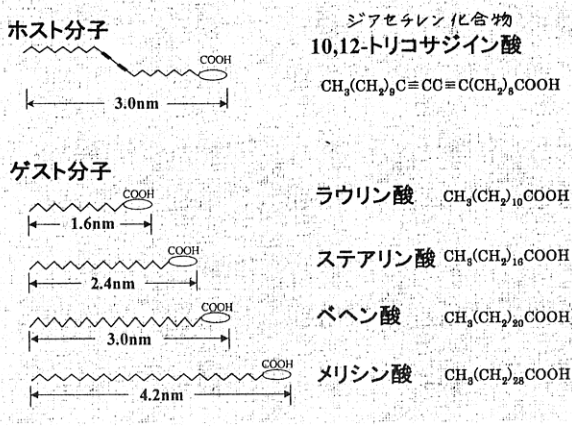
3. 主要成果の図表による説明



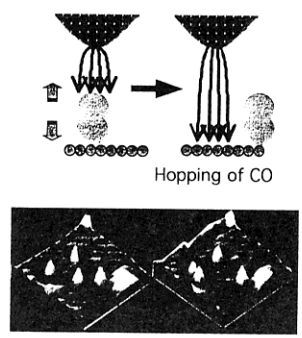
金属、絶縁体、半導体の材料分類には入らない固体電解質である硫化銀 (Ag_2S) を用いて、全く新しい量子効果スイッチを構成することに成功。これは単に目新しいスイッチではなく、将来のコンピューター技術を一新する可能性さえ期待できるものである。上図はそのスイッチを2個用いて16状態のマルチ状態メモリーを実際に構成した例。



STMの探針によって連鎖重合反応を誘起して任意の位置に導電性の重合分子(ナノワイヤー)を形成する方法の開発に成功。左図は6 nmの極微小構造に3本のナノワイヤーを配線した例。

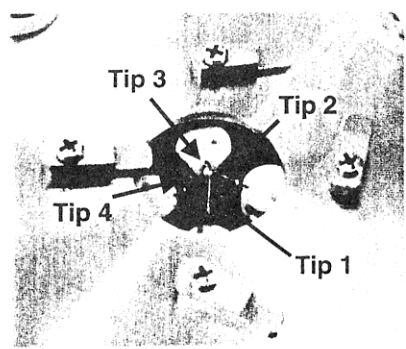
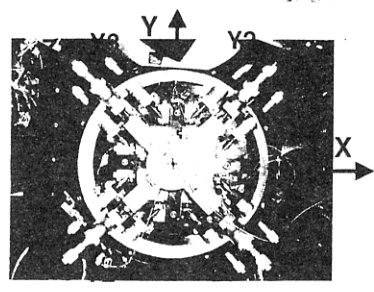


分子振動の共鳴励起による分子移動制御

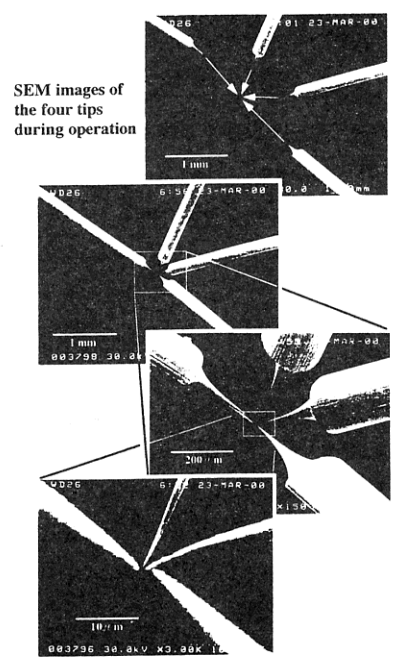


分子混合単分子膜において興味深い分子配列を観測。

4 探針走査トンネル顕微鏡

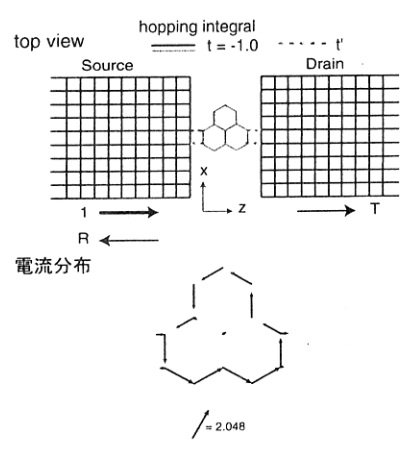


4 探針 STM



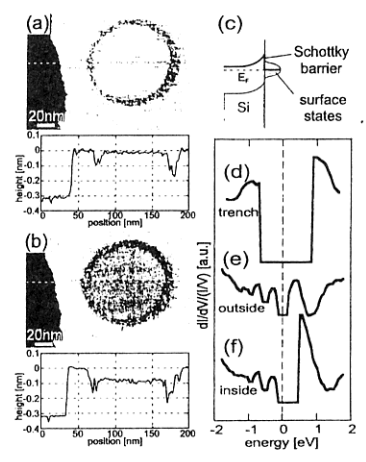
STM 探針からの電子によって分子の振動を励起して分子配列を制御する方法を開発。

世界に先駆けて 4 探針 STM の開発に成功。左の写真のように 2 種のものを開発。これによって、ナノスケールでの電気伝導の計測も可能になった。



電極を架橋する分子には電極間の電流より遙かに大きい電流が流れる可能性があることが判明。

半導体の表面に STM で溝を掘ってその表面の電気伝導に関して貴重な情報を獲得。



4. 主要論文リスト

T. Nakayama and M. Aono : "Creation and consumption of free Si atoms at the growth front of a CaF monolayer on Si(111)7x7", Phys. Rev., **B57** (1998) 1855.

Z. H. Wu, T. Nakayama, M. Sakurai, and M. Aono : "Spin-polarized electron tunneling detected using a scanning tunneling microscope", Surf. Sci., **386** (1998) 311.

S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume, "Electron conduction through surface states of the Si(111)-(7x7) surface", Phys. Rev. Lett., **27** (1998) 890.

R. Tamura and M. Tsukada, "Analysis of quantum conductance of carbon nanotube junctions by the effective-mass approximation", Phys. Rev., **B58** (1998) 812.

C. Thirstrup, M. Salkurai, T. Nakayama and M. Aono, "Atomic scale modifications of hydrogen-terminated silicon 2x1 and 3x1(001) surfaces by scanning tunneling microscope", Surf. Sci., **411** (1998) 203.

T. Nakayama, J. Onoe, K. Takeuchi, and M. Aono, "Weakly bound and strained C₆₀ monolayer on the Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag substrate surface", Phys. Rev., **B59** (1999) 12627.

N. Sato, T. Nagao, and S. Hasegawa, "Two-dimensional adatom gas phase on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface directly observed by scanning tunneling microscopy", Phys. Rev., **B60** (1999) 16083.

H. Aizawa, M. Tsukada, N. Sato, and S. Hasegawa, "Asymmetric structure of the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface", Surf. Sci., **429** (1999) L509.

K. Kuramochi, K. Takami, A. Saito, Y. Kuwahara, Y. Mori, S. Otani, and M. Aono, "Surface reconstruction of TiC(001) and its chemical activity for oxygen", Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 3784.

T. Nakayama, J. Onoe, K. Nakatsuji, J. Nakamura, K. Takeuchi, and M. Aono "Photoinduced products in a C₆₀ monolayer on Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag: An STM study", Surf. Rev. Lett., **6** (1999) 1073.

J. Onoe, T. Nakayama, A. Nakao, Y. Hashi, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, M. Aono, and K. Takeuchi, "In situ FTIR, and XPS, and STM studies of the nanostructure of a photopolymerized C₆₀ film", Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **340** (2000) 689.

X. Tong, C.-S. Jiang, K. Horikoshi, and S. Hasegawa, "Surface-state electrical conduction on the Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface with noble-metal adatoms", Surf. Sci., **449** (2000) 125.

M. Sakurai, C. Thirstrup, and M. Aono, "Nanoscale growth of silver on prepatterned hydrogen-terminated Si(001) surfaces", Phys. Rev., **B62** (2000) 16167.

Y. Okawa and M. Aono, "Chain polymerization triggered by a scanningprobe tip at designated points", Nature, **409** (2001) 683.

5. 外部発表件数

論文 87 件

口頭発表

国内発表 108 件

国際会議発表 33 件

特許出願 6 件