

論文の内容の要旨

論文題目 Electronic Properties of Gold Nanoparticle Networks Connected by Molecular Wires

(分子ワイヤーで連結された金ナノ粒子ネットワークの伝導特性)

論文提出者氏名 パトリック ニッケルス

分子ワイヤーで連結された金ナノ粒子は、新しいタイプの電子材料となる可能性がある[1]。金ナノ粒子を小さくして行くと帯電エネルギーが容易に常温での熱エネルギーを超え、単電子トンネリングによる多彩な輸送現象が室温で起こる可能性があるのである。金ナノ粒子はその際、単電子トンネリングに対するクーロンアイランドとして機能し、金ナノ粒子を繋ぐ分子ワイヤーはクーロンアイランド間のトンネル接合となる。分子ワイヤーとナノ粒子の双方を適切に選ぶことでネットワークの伝導特性を変えることができるが、その際、ネットワークが自己組織化により簡単に成長することも大きな利点である[2]。さらに、ネットワークの特徴的構造のために、有用な新しい電子素子としての発展的応用も考えられよう。単一電子デバイス（ナノ粒子）と分子エレクトロニクスとの融合により、新しいメモリデバイスやロジックを構築する可能性があると思われる。

本研究では、金ナノ粒子を接続するワイヤー分子にスピントロニック分子ワイヤーを選択した(図1d)。スピントロニック分子ワイヤーを用いることにより、伝導性に対する磁場の依存性をチェックすることができ、将来的にはスピントロニック素子としての機能を実現する可能性がある [3]。本研究は二つの目的を有する。第1の目的は、基本的伝導特性の測定を通じて金ナノ粒子とワイヤー分子が緻密に結合した金ナノ粒子ネットワークの伝導機構を明らかにすることである。第2の目的は、将来的な分子素子発展への土台を探索するために、ネットワークの伝導特性を制御する試みを行うことである。

スピントロニック分子ワイヤーの金ナノ粒子ネットワークの導電特性について、 $2\mu\text{m}$ の電極ギャップを用いた先行研究が存在する。そこでは、低温で電流が $\exp(-1/T)$ の熱活性化型の依存性から、温度依存性が小さい領域に急激に変化する挙動が観察され、その低温での導電メカニズムは電流 - 電圧特性の測定から、コトンネリング機構と解釈された。ただし、この先行研究[4]におけ

るネットワークは、金ナノ粒子のネットワークがまず直径100 nm程度の顆粒を形成し、多数の顆粒がさらにネットワーク状に繋がる階層的な多重構造を形成している。そのため、伝導特性に階層的構造に起因する部分が影響を与えるのではないかと心配された。そこで、本研究では、このような高次構造の形成を避け、ナノ粒子とワイヤー分子が密に詰まった均一なネットワークのintrinsicな導電特性を検討するため、より狭い間隔をもつナノギャップ電極を用いた。

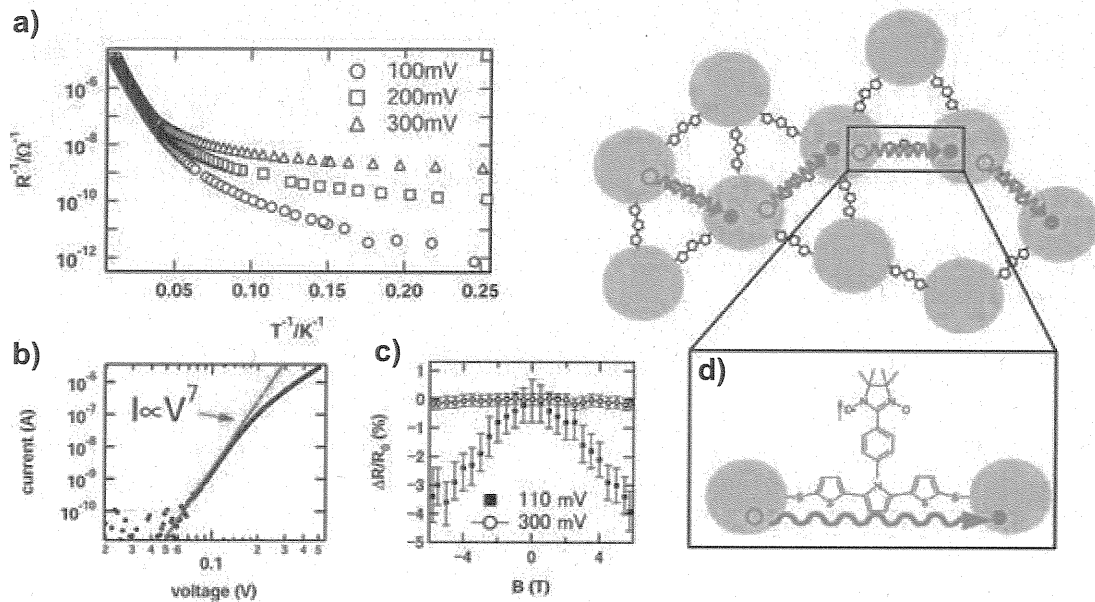


図1 ネットワークの測った伝導特性：温度依存性 a) と 4.2 K の IV 特性 b) が 4 次のコトンネリングを示す。スピン分極分子ワイヤー (d) を使うとコトンネリング領域に負性磁気抵抗を測定できる。

実際の実験では、間隔100 nmのナノギャップを持つ金電極をシリコン基板上に形成し、電極をワイヤー分子の溶液と金ナノ粒子の溶液に交互に浸すことによって、ネットワークをこのナノギャップ電極上に自己集合化させた。そのようにして得られた試料に対し、2端子法で、伝導度の電圧、温度、及び磁場に対する依存性を明らかにした。

試料の導電特性は、高温領域では熱活性化型であることが見出され、それはナノ粒子の大きな帯電エネルギーと熱エネルギーが拮抗して生ずる熱活性化型トンネリングによる伝導として解釈された。一方低温領域では、温度依存性はもっと弱く、それはこのような熱活性化を必要としない（非弾性）コトンネリングによると解釈された。

さらに、低温(4.2K)のコトンネリング領域に置ける電流-電圧特性は50 mVから200 mVの電圧範囲で7次の極めて強い非線形性を示した(図1b)。これは、コトンネリングの理論式 ($I \propto V^{2N-1}$) [5] から、4つの直列したトンネル接合を、4つの電子が（完全に同時に）コトンネリングするためと解釈される。さらに電圧を上げると300mV以上で非線形性の次数が2次に変化することが見出されたが、これは電圧差が金ナノ粒子の帯電エネルギーを越えるためにクーロン閉塞が有効でなくなり通常のトンネルが可能になるためである。

本研究はスピン分極ワイヤー分子とともにスピンを持たないワイヤー分子も用いて行った。温度依存性および電圧依存性に関する上記の実験結果はともに似ている。一方、外部磁場に対する依存性には大きな違いが見出された。つまり、スピン分極ワイヤー分子によるネットワークでは、低温において磁場により電流が増加する、負の磁気抵抗効果が見出される一方、スピン無しの分子では、有意の磁場効果は観測されなかった(図1c)。しかも、スピン分極ワイヤー分子による負の磁気抵抗効果は、コトンネリング伝導が観測される200mV以下のバイアス電圧のみで観察された。このことは、①個々のトンネル障壁中の孤立スピンによってトンネル電子がスピントリプル散乱を受けること、②トンネル障壁中のスピントリプル散乱がコトンネリングの確率を抑えること、そして③磁場の印加によって孤立スピンの偏極がおこるためにトンネル電子のスピントリプル散乱確率が減り、④それがコトンネリング確率の復活を通して電流を増大させる、ことを強く示唆する。

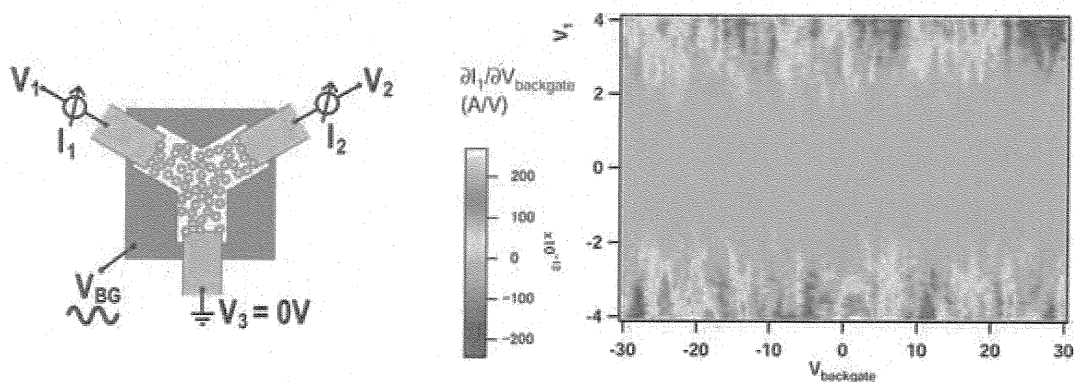


図2左：三端子の電極構造と背面ゲート

右：微分伝導度マップ、背面ゲート電圧によって高いコンダクタンスを示す領域と、低いコンダクタンスを示す

第二部においては、金ナノ粒子ネットワークを、電子素子やロジック回路の構築へ展開する可能性を探るために、ゲート電極による制御性を調べた。実験は、三端子の電極構造の上記と同様の浸漬法でネットワークを調整して行った。これらの電極それぞれに独立した電源を接続し、その電流を計測した。電極基板には表面を熱酸化膜 (SiO_2) で覆ったp-ドーピングシリコン基板を用い、これを背面ゲート電極として使った。また、金で形成したサイドゲート電極の構造も試みた (図2左)。

背面ゲート電極のバイアス電圧変化により、ネットワークの導電度が再現性ある変化を示すことを見出した。微分伝導度マップは、背面ゲート電圧により、系が高コンダクタンス領域と低コンダクタンス領域の間を行き来することを示唆するように見えなくもない(図2右)。バイアス電圧依存性の機構を確定する事は出来ないが、背面ゲートがランダムに分散したナノ粒子(クーロンブロッケードとして機能する)の電気化学テンシャルの粒子毎の分布を変化させるためである可能性が高いと考えている。いずれにしても、自己組織的に形成されるネットワークの伝導度がゲート電圧によって制御できる可能性が見えたことは、今後の展開に希望を持たせる。また、一般に、3つの電極端子を持つシステムでは、クーロンブロッケードはそれぞれの

