

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 パトリック ニッケルス

## 序

本論文は、多数の微細な金ナノ粒子（直径4ナノメートル）が導電性の分子ワイアーで接続されて形成する3次元伝導ネットワークの電気伝導特性についての実験研究である。金ナノ粒子の帯電エネルギーは常温の熱エネルギーを遙かに超えるため、単電子トンネリングによる多彩な輸送現象が室温で期待される。ただし、量子ドットの3次元ネットワークという未開拓の伝導系であるため、従来、基本的な伝導機構に対してすら確定的な説明が存在しなかった。本研究は、基本的な伝導機構の解明を行うと共に、将来に向けた制御性の探求を行っている。特に、基本的な伝導機構の解明のためには局在スピンを持つ分子ワイアーと持たない分子ワイアーを用意して伝導性の違いを追究している。シリコン基板上にギャップ間隔 100nm で向き合う微細な金電極を電子線リソグラフィーで作成し、その上にネットワークを形成して伝導度の温度依存性・電圧依存性・磁場依存性の測定を行っている。その結果（1）高温部では、伝導が金ナノ粒子間を熱励起された電子が帯電エネルギーを飛び越えてトンネル伝導（金ナノ粒子のクーロン閉塞状態に於ける熱活性化型伝導）を示すこと、（2）低温部では複数の金ナノ粒子を異なる電子が同時にトンネルする巨視的量子トンネル過程（コトンネリング）により伝導が起こることを明らかにした。さらに、（3）低温で負の磁気抵抗効果を見出し、それが分子ワイアー中の局在スピンによってトンネル電子がスピンプリップ散乱されるためにコトンネリングの確率が抑えられるためであると解釈した。さらに、将来に向けた制御性の探求のために、3端子電極の素子を作成して伝導の測定を行い、またゲート電極を有する素子を作成してゲートバイアスによる制御性を探求して興味ある応答性を見出している。伝導度の温度依存性・電圧依存性・磁場依存性に関しては、本研究以前に、より大きな電極間距離を有する素子についての研究が存在した。しかし、そこでは、ネットワーク構造の階層性のために、真性の伝導特性が観測できているかどうか曖昧さが存在した。本研究は、電極間距離を小さくして均一なネットワーク構造を可能とし、かつ、分子ワイアーの種類や異なる条件での実験をより網羅的に行っている。そのため以上を纏め、本論文は3次元伝導ネットワークにおいて（1）－（3）からなるユニークな伝導機構の理解を確立し、また、今後の展開の可能性についても有益な示唆を与えたと認められる。

本論文は5章およびA Supplemental informationからなる。第1章は序論で、単電子トンネル現象と分子エレクトロニクスの進展を背景として、量子ドットの3次元ネットワークの研究への動機づけを記述している。第2章は試料となるネットワークの基本的説明に充てている。金ナノ粒子（製法と帯電エネルギーの値）、分子ワイアー（用いた複数の分子の分子自体の性質）、ネットワーク中での金ナノ粒子、およびネットワークの形成法と構造観察、を解説している。第3章は基本的な伝導機構解明のための実験結果と解釈である。温

度依存性は異なる分子ワイヤーによるネットワークで共通しており、高温域（室温~70K）では熱活性化型だが、低温域（30K以下）では温度低下による伝導度の減少が顕著に弱まる実験結果を示す。また、低温（4.2K）においては、電流電圧特性が  $V^7$  に及ぶ極めて強い非線形性を示すことを見出している。高温領域の温度依存性から、クーロン閉塞状態にある金ナノ粒子間の熱活性化型トンネル電流が支配していると解釈し、観測された活性化エネルギーの値から、金ナノ粒子が平均として6個程度の近接金ナノ粒子に接続していると推測している。低温域の特性から、非弾性コトンネリングが生起していると解釈し、それが電流電圧特性 ( $V^7$ ) とも合致することを指摘している。さらに、 $V^7$  の依存性から、コトンネリングが4つのトンネル接合にまたがって起こっていることを指摘している。また、異なるバイアス電圧に於ける複数の温度依存性の曲線が、コトンネリングの理論的予測で概ね合理的に説明できることも示している。これらの事から、ネットワークの伝導機構が高温ではクーロン閉塞の熱活性により、また低温域では高次のコトンネリングによる事が、ほぼ確定的に証拠づけられた。これらの現象は、分子ワイヤーに局在スピンの存在するか否かにかかわらず、共通に観測される現象である。しかし、低温（4.2K）における磁気抵抗効果が全く異なる事が示される。つまり、局在スピンを持つ分子ワイヤーによるネットワークは明確な負の磁気抵抗を示す一方、スピンを持たない分子によるネットワークは有意の磁気抵抗効果を示さない。このことから、「局在スピンを持つ分子ワイヤーによるネットワークでは、トンネル電子がスピントリップ散乱されるために、コトンネリングの確率もともと抑えられているため電流が小さい。しかし、磁場を印加すると局在スピンの磁場方向を好み、スピントリップ散乱を抑えてコトンネリング確率を増大させるために抵抗が減少する」との解釈を提出しており、その解釈は合理的と考えられる。さらに、金属微粒子の不均一なグラニューラー系では、伝導度が  $\exp(-T^{-1/2})$  に比例する Efros-Shkrofskii 型の variable range hopping に似た温度依存性が古くから報告されていたこと、また最近、その関係式がコトンネリングの描像から導かれた事を紹介している。さらに、本研究の実験結果をその理論と比べてみると、ある程度広い温度範囲で  $\exp(-T^{-1/2})$  の依存性に従うこと、導かれる幾つかのパラメータが、本実験の金ナノ粒子のサイズやコトンネリングに関与するトンネル接合の数（4）に矛盾しないこと、等も指摘している。さらに、他の研究グループによる実験との関連も議論している。第4章は伝導度の制御可能性を探求する実験を記述している。3端子電極の中で小数の素子が、極めて長時間の履歴現象を示し、測定上の問題である可能性を排除出来ないが、本物の効果である可能性もあることが示唆している。さらに、バックゲートのバイアスによって二端子伝導度がランダムに変化する事が見出している。伝導度変化のパターンは素子によって異なり、また常温への温度サイクリングによっても変化する。しかし、低温で測定を繰り返す限り、同一のパターンが再現する等、メソスコピック系の普遍伝導度揺らぎ (Universal Conductance Fluctuation) に似ている。それに対して次のような解釈を行っている。背面ゲートのバイアスを変化させると、金ナノ粒子中の伝導電子の数は一つづつ変化して行くが、どのバイアス電圧値で電子が入り出すかは金ナノ粒子によりそれぞれ異なる。また、伝導電子数が一つ変化する度に、

その金ナノ粒子は近傍領域の静電ポテンシャルを帯電エネルギー程度変化させ、他の金ナノ粒子の電子の出入りに影響を与える。このように、ネットワーク中の多数の金ナノ粒子は互いに影響し合いながらそれぞれの電気化学ポテンシャルを変化させることになり、その変化のパターンは個々のネットワークによって決まる筈である。これが、背面ゲートバイアスによる伝導度変化に対して提案された解釈であり、合理的と考えられる。さらに、他の研究グループで得られた伝導度の制御性に関する実験結果とその解釈が議論されている。第5章は結論と将来展望を述べている。A Supplemental information は電子線描装置を用いた微量電極試料の作成について、技術的な事柄が記述を付加している。

## 結び

なお、本論文の第3章と4章は、菅原氏・松下氏・源氏・小宮山との共同研究だが、論文の提出者が主体となって測定法の開発に当たりかつ実験を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。