

## 金属ナノ接点における量子化コンダクタンス

酒 井 明

京都大学工学研究科附属メゾ材料研究センター ☎ 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

(1999年3月12日受理)

## Quantized Conductance in Metallic Nanocontacts

Akira SAKAI

Mesoscopic Materials Research Center, Faculty of Engineering, Kyoto University  
Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

(Received March 12, 1999)

When the contact size becomes comparable to electron Fermi wavelength, the electron transport through such a small point contact shows various quantum phenomena. Quantization of conductance is a marked example of such quantum effects. In the case of metal contacts, one has to fabricate atom-sized contacts for observing the quantized conductance. However, thanks to recent developments in nanotechnology, it is now possible to investigate experimentally some properties of quantized conductance in various metallic nanocontacts. In this article, I will give a brief survey of previous studies of quantized conductance in metal nanocontacts. Since this field is relatively new, many aspects of quantized conductance still remain to be identified.

1. 量子化コンダクタンスについて<sup>1)</sup>

金属の抵抗は、伝導電子がフォノンや不純物・結晶粒界などにより散乱されることによって生じる。伝導電子が全く散乱されない理想的な金属があるとする、その抵抗はゼロになり、コンダクタンスは無限大になる。もちろん現実の金属では電子は絶え間なく散乱を受けており、散乱の合間に電子が進む距離はたかだか数十 nm である。しかし逆に考えると、10 nm 程度以下の金属ナノワイヤーを作製してその一端から電子を注入すると、電子は途中では散乱されずに他端に達する（バリスティック伝導）ので、ナノワイヤーのコンダクタンスは無限大になると予想される。ところで実際に測定されるコンダクタンスは、厳密にはナノワイヤーのコンダクタンスではなく、その両端に接続した電極間のコンダクタンスである。ナノワイヤー内の散乱がなく電極の接触抵抗がゼロである理想の場合にも、奇妙なことに測定されるコンダクタンスは無限大にはならない。その理由は、電極からナノワイヤーに注入できる電子の流束に上限がある

ためである。この流束の制限は Pauli 原理に基づく量子効果であり、この効果による「接触抵抗」は  $h/4e^2$  に相当する ( $e$  は電子電荷,  $h$  は Planck 定数)。この「接触抵抗」のために、測定されるナノワイヤーのコンダクタンスは  $2e^2/h$  という有限値をとることになる。

散乱のないナノワイヤーに注入された電子は、その初期状態を保ったまま、他の状態に移移することなく、ナノワイヤーを通り抜ける。したがってナノワイヤー中に存在する直交する電子状態は、独立に電子輸送に寄与することになる。このような電子状態は「チャネル」と呼ばれている。先の議論を各チャネルに適用すると、チャネルが  $N$  個あるナノワイヤーのコンダクタンスは、次の Landauer 式で与えられることがわかる。

$$G = (2e^2/h)N \quad (1)$$

この式は、コンダクタンスが  $2e^2/h$  を単位として量子化されており、コンダクタンスは  $2e^2/h$  の整数倍で変化することを示している。この現象がコンダクタンスの量子化であり、 $G_0 = 2e^2/h$  は量子化コンダクタンスと呼ばれている。 $1/G_0$  は約 13 k $\Omega$  と“手頃な”抵抗値であり、量子ホール抵抗 ( $h/e^2$ ) のちょうど半分である。

ナノワイヤー中で電子散乱がある場合には、注入され

E-mail: sakai@mesostrn.mtl.kyoto-u.ac.jp

た電子は透過確率  $T < 1$  で他端まで到達する。したがってナノワイヤーのコンダクタンスは、

$$G = (2e^2/h) \sum T_i = G_0 \sum T_i \quad (2)$$

となる。ここに、 $T_i$  は  $i$  番目のチャネルの透過確率である。 $T_i$  が全て 1 の時には、(2) 式は (1) 式に帰着する。

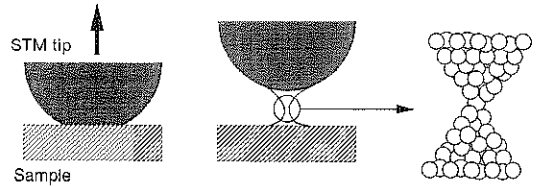
## 2. 金属ナノワイヤーの作製法<sup>2)</sup>

コンダクタンス量子化は、1988 年に半導体超格子中に形成される 2 次元電子ガスに対して、初めて実験的に観測された<sup>2)</sup>。この特殊な電子系では、電子の平均自由行程が異常に長く、半導体の微細加工技術の範囲内で散乱を十分に無視できる構造を作製することが可能であった。しかし金属の場合には電子の平均自由行程が短いために、コンダクタンス量子化を観測するためには、ナノメートルサイズの試料が必要となる。金属接点での量子化コンダクタンスを観測する最初の試みは Gimzewski と Möller<sup>4)</sup> によって行われた。彼らは STM 探針を金属表面に接触させてナノスケールの金属接点を作製したが、明瞭なコンダクタンス量子化は観測されなかった。理論的にも、探針-試料間の接触では接触部分の長さが電子の Fermi 波長よりも短くなり、コンダクタンス量子化が観測され難くなっていることが指摘された<sup>5)</sup>。

この状況を打破したのは、マドリッド大学の García のグループである。彼らのグループは STM 探針を金の清浄表面に接触させた後に引き離し、接触が切れる直前にコンダクタンスに明瞭な  $G_0$  のステップが現れることを見出している<sup>6)</sup>。彼らの成功の秘訣は、探針を引き離すときに接触部分が鉛細工のように引き伸ばされ、試料と探針の間に金のナノワイヤーが形成されることにある (Fig. 1 (a))。ほぼ同時期にデンマークの Besenbacher のグループも、同じく STM を用いたコンダクタンス量子化の観測に成功し<sup>7)</sup>、その後多くのグループにより、主に金表面を試料として STM によるコンダクタンス量子化の実験が行われている<sup>8, 9)</sup>。

金属ナノワイヤーを作製する第 2 の方法は、“機械的に制御された接点破断機構” (mechanically controllable break junction, MCB 接合) と呼ばれる方法であり、主にオランダの Kammerlingh-Onnes 研究所で開発が進められた<sup>10~12)</sup>。MCB 接合では、Fig. 1 (b) のように金属の細線を 2 点で弾性板に接着し、3 点曲げの要領で板を反らせて細線を破断・再接触させる。板の反りの微妙な調整には、ピエゾ素子を用いた圧子を利用する。MCB 接合は剛性が高く、接点の機械的な安定性・制御性は STM よりも優れている。また低温への冷却も容易であり、これらの利点を活かして接点に異種原子や分子を挟み込んでコンダクタンスを測定するといった離れ業も可能とな

### (a) Nanowire formation by STM contact stretching



### (b) Mechanically controllable break (MCB) junction

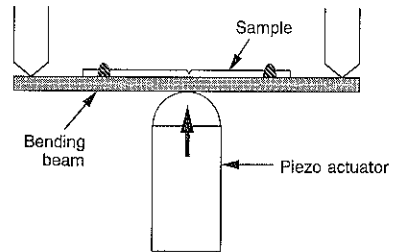


Fig. 1 Schematic of nanowire formation by STM contact stretching (a) and mechanically controllable break (MCB) junction (b). An atom-sized contact is formed in the last stage of contact break.

っている<sup>13, 14)</sup>。最近の MCB 接合では、弾性板に試料を接着する代わりにシリコン基板に金属膜を蒸着し、これをマイクロブリッジに加工してから基板を反らせて破断する手法が用いられている<sup>15, 16)</sup>。

接点間に金属のナノワイヤーを形成する場合には、ナノワイヤーとその近傍以外の部分はコンダクタンスに寄与しない“どうでもよい”部分であり、その大きさは問題にはならない。したがって身近にあるマクロな金属接点においても、接点が ON の時に電極のどこかの部分が接触し、OFF 時に接触部分がナノワイヤーに引き伸ばされる可能性も存在するはずである。1995 年に Costa-Krämer ら<sup>17)</sup>は軽く接触させた 2 本の針金を僅かに振動させ、接点が接触・離反する際の接点の過渡コンダクタンスの測定を行った。その結果、室温大気中においてもコンダクタンスが  $G_0$  の整数倍のところでステップ状の変化を示すことが見出された。このコロンブスの卵のような実験では、電極は針金に限らず、例えば市販のリレー接点が開く際の過渡コンダクタンスにも、 $G_0$  の整数倍のステップが現れる<sup>18, 19)</sup>。

## 3. コンダクタンスのステップとその解釈

金属接点のコンダクタンスの測定例として、Fig. 2 (a) に金接点リレーが開く際に観測される過渡コンダクタンスを示す。コンダクタンスはなめらかには低下せず、1-

$3G_0$  の位置にプラトーを示しながら階段状に低下して行くことがわかる。このようなコンダクタンスステップは、接触部分が引き伸ばされるにつれてナノワイヤーがくびれて細くなり、ワイヤー内のチャネル数が減少することに対応していると考えられる。ところが、過渡コンダクタンスの振る舞いは、この単純な解釈を超えて複雑である。第1に、Fig. 2 (a) のようなコンダクタンストレースは全く再現性を示さない。接点の破断を繰り返すと、その度に異なるコンダクタンストレースが測定され、ステップの現れる位置やプラトーの長さも変化する。 $G_0$  の整数倍から外れた位置にも、しばしばプラトーが現れる。このため個々のコンダクタンストレースの構造にはあまり物理的な意味はなく、多数のデータにわたる平均的なコンダクタンスの性質を議論する必要がある。コンダクタンスの統計的な表示法として通常用いられている方法は、Fig. 2 (b) のようなコンダクタンスのヒストグラム表示である。 $G_0$  ステップを示すコンダクタンス

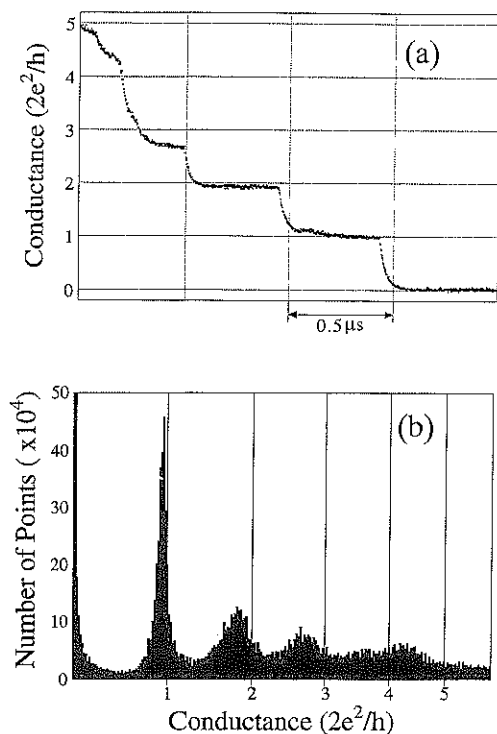


Fig. 2 An example of conductance trace (a), showing conductance plateaus and steps at integer multiples of conductance quantum  $G_0 = 2e^2/h$ . This trace was observed in a gold relay contact at room temperature. A number of such conductance traces are accumulated to construct a conductance histogram shown in (b). Peaks appear at  $nG_0$ , corresponding to  $nG_0$  plateaus in conductance traces.

レースが多数観測される場合には、ヒストグラムでは  $G_0$  の整数倍の位置にピークが現れる。したがってヒストグラムのピークの有無は、金属接点が明確な量子化コンダクタンスを示すか否かの判断基準となる。

金属接点のコンダクタンスの第2の問題点は、コンダクタンスがステップを示すときには、接点に加わる力も急激に変化していることである。この力の測定は Rubio *et al.*<sup>20)</sup>によって STM/AFM を用いて行われた。彼らは金の STM 接合を引き離す際のコンダクタンスと力と同時に測定し、Fig. 3 に示すような結果を得た。測定された力は鋸歯状に変化しており、ナノワイヤーが弾性変形と塑性変形を繰り返しながら引き伸ばされていることがわかる。力が直線的に増加している弾性変形領域ではコンダクタンスはプラトーを示し、力が弾性限界に達すると急激な塑性変形（原子の再配列）が起こり、力が緩和する。この時にコンダクタンスはステップ状に変化している。この実験結果は、ナノワイヤーの急激な塑性変形がコンダクタンスのステップの原因であることを証明し

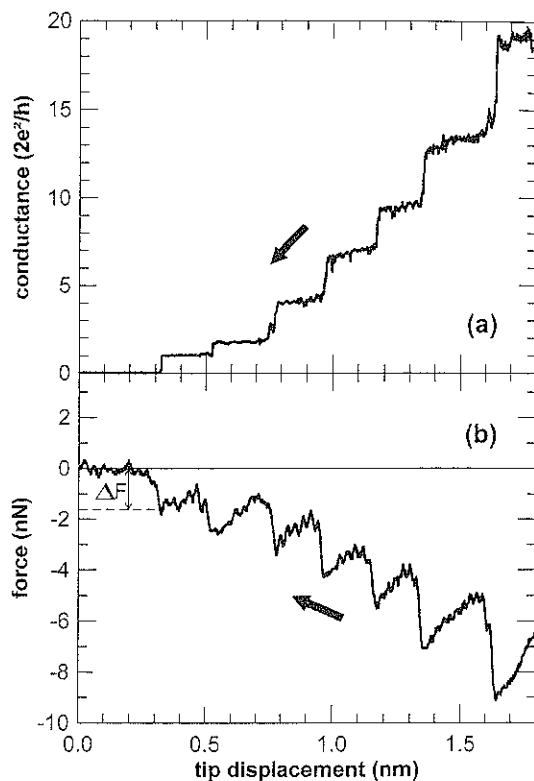


Fig. 3 Conductance (a) and contact force (b) measured in the contact break of a gold STM contact. Every conductance steps accompany stepwise force relaxation due to abrupt rearrangement of contact atoms (G. Rubio *et al.*: Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996)).

ている。金属のナノワイヤーのネッキングはスムーズには起こらないのである。

金属ナノワイヤーの変形過程はユニークではなく、おそらく接点を開く度にナノワイヤーは異なる原子配置を経ながら変形して行くであろう。これにより、コンダクタンストレースが再現性を示さないことが説明される。たまたまナノワイヤーが比較的安定な原子配置に緩和した場合には、弾性変形が長く続き、コンダクタンスは変化せずにプラトーを示す。このように考えると、コンダクタンスヒストグラムのピークは、そのコンダクタンスの値を取るような原子配置の安定性の目安と見なすことができる。つまり Fig. 2 (b) の  $1 G_0$  の高いピークは、 $1 G_0$  のコンダクタンスを示すナノワイヤーの原子配置（これを“ $1 G_0$  状態”と呼ぶことにする）が最も安定であり、そのために  $1 G_0$  状態の出現頻度が高く、またコンダクタンスプラトーも長く持続することを表している。実際、Rubio らの実験においても、金の  $1 G_0$  状態は非常に高い強度を示すことが明らかにされている。この安定性の高い状態の原子配置は、どのようなものなのだろうか？多くの研究者は、 $1 G_0$  状態の接点は“単原子接合”、即ちナノワイヤーのネックが1個の原子で構成されているような接合、であると考えている。単原子接合は一見不安定に見えるが、単原子接合を破断するためには原子の結合を切るより他になく、そのために単原子接合は結晶の理想強度と同程度の高い強度を有しているのである。

#### 4. コンダクタンスのチャンネル数

さて (1) 式に依れば、 $1 G_0$  状態では  $N=1$ 、即ちチャンネル数は1であると考えるのが自然である。ところが、最近の Scheer ら<sup>22, 23)</sup>による研究結果は、この自然な解釈が必ずしも成立しないことを示している。彼らはアルミニウムの MCB 接合を極低温に冷却してアルミニウムを超伝導状態にし、 $n G_0$  状態での  $I$ - $V$  特性を測定する実験を行った。超伝導微小接合では  $I$ - $V$  特性の理論的な表式が既に知られているため、測定された  $I$ - $V$  特性が理論式に適合するように、 $n G_0$  状態のチャンネル数  $N$  と透過率  $T$  を決定することができる。彼らが得たアルミニウムの  $1 G_0$  状態のチャンネル数は、 $N=3$  である。3つのチャンネルの透過率  $T_i$  は1よりも小さく、接点が  $1 G_0$  プラトーにある間にも複雑に変動しているが、透過率の総和は  $\sum T_i \sim 1$  となっている。

金は超伝導にならないが、金薄膜の接点近傍にアルミニウムを蒸着して近接効果で金も超伝導に引きずり込むという離れ業を用いて、金の  $1 G_0$  状態のチャンネル数も決定されている。その結果によると、金の  $1 G_0$  状態のチャンネル数は1である。このように金属の種類によって

$1 G_0$  状態のチャンネル数は異なる。彼らは金属原子の価数に注目して、 $1 G_0$  状態のチャンネル数は原子の価数に一致することを主張している。例えば1価の金では  $N=1$ 、3価のアルミニウムでは  $N=3$  であり、確かに実験から得られたチャンネル数は原子の価数と良く対応している。しかしチャンネル数以外の事柄、例えばアルミニウムの透過率  $T$  が変動する原因や、それにもかかわらず  $\sum T_i \sim 1$  という条件が保持される理由、などについてはまだ全く理解が得られていない。

#### 5. 金属はすべて量子化コンダクタンスを示すか？

3節で述べたように、金属接点での量子化コンダクタンスの有無を判断する基準の1つは、コンダクタンスヒストグラムの  $n G_0$  ピークの存在である。金以外の金属については、銀、銅<sup>19, 24)</sup>、アルミニウム<sup>25)</sup>、ビスマス<sup>26)</sup>のコンダクタンスヒストグラムに  $n G_0$  ピークが観測されている。何れの金属でもピークは金の場合ほど明瞭ではなく、銀、銅では  $1 G_0$  ピークは顕著に現れるものの、他のピークははっきりと識別できない。一方、アルミニウムのヒストグラムは多数のピークを示す。しかし主ピークは  $1 G_0$  ではなく  $0.8 G_0$  に現れる。一方ビスマスでは、 $1 G_0$  と  $2 G_0$  にやや幅の広いピークが観測されている。アルカリ金属ではナトリウム<sup>12)</sup>が MCB 接合を用いて調べられているが、ナトリウムの特徴は  $2 G_0$  ピークが観測されないことである。軸対称のナノワイヤーでは電子準位の縮退のためにコンダクタンスは  $G_0$  の奇数倍の値しかとらないことが理論的に指摘されており<sup>27)</sup>、 $2 G_0$  ピークの消失はこの準位縮退が原因であると説明されている。この他にコンダクタンストレースに  $n G_0$  のステップが現れる金属としては、鉛やニオブ<sup>23)</sup>、更に液体金属の水銀や溶融スズ<sup>28)</sup>、などが知られているが、これらの金属のヒストグラムは報告されていない。

遷移金属のコンダクタンスヒストグラムには問題点が多い。これまでにチタン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、タングステン、白金が調べられており<sup>19, 24)</sup>、ニッケルと白金を除いて、これら遷移金属のヒストグラムは  $n G_0$  のピークを示さない。ニッケルと白金については、研究者によって実験結果が異なっている。Costa-Krämer<sup>24)</sup>の実験では、ニッケルのヒストグラムには  $n G_0$  ピークは現れないとされているが、大島ら<sup>29)</sup>によって測定されたヒストグラムは明瞭な  $1 G_0$  ピークを示しており、さらに彼らはキュリー温度以上ではピークが消失すること、また  $1200 \text{ G}$  の磁界を加えてもピークが消失することを見出して、スピンに依存した量子化コンダクタンスが観測されることを報告している。白金の場合には、逆に Costa-Krämer<sup>24)</sup>は  $1 G_0$  ピークの存在を結論している

のに対して, Hansen ら<sup>19)</sup>の実験では, 白金の  $nG_0$  ピークは観測されていない。

3節で述べたように, ナノワイヤーが変形途中で  $nG_0$  状態をとるかどうかは一種の確率過程であり,  $nG_0$  ピークが観測されないことは  $nG_0$  状態の出現が本質的に禁止されていることを意味しているわけではない。実際, ロジウムやルテニウムのヒストグラムは  $nG_0$  ピークを示さないが, コンダクタンストレースには, Fig. 4 のように  $nG_0$  ステップが観測される。ただしこのようなステップは希にしか現れず, ヒストグラムにピークを形成するほどの頻度では観測されない。この例からも明らかに, 遷移金属のヒストグラムに  $nG_0$  ピークが現れない理由は, 単に  $nG_0$  状態の出現確率が小さいためである。延性に乏しい遷移金属のナノワイヤーが変形するときには安定性の高い原子配置が形成され難く, これが  $nG_0$  状態の出現確率を小さくしている原因であろうと筆者は予想している。

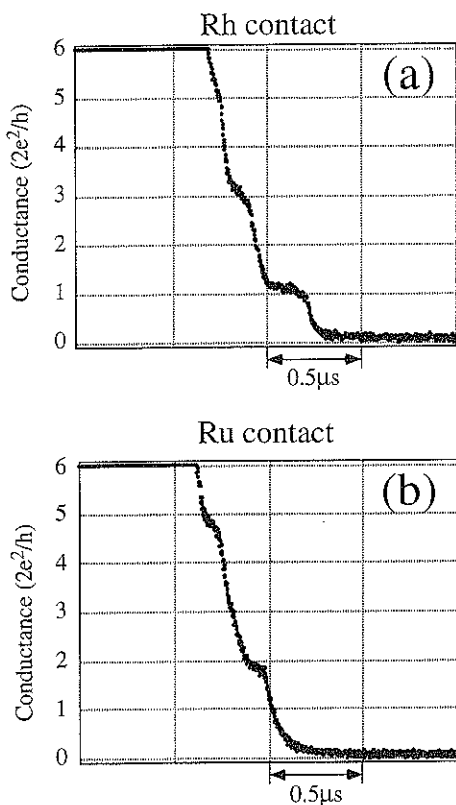


Fig. 4 Transient conductance trace of rhodium contact (a) and of ruthenium contact (b) in their contact break. Conductance plateaus can be observed in these transition metal contacts, but they appear too rarely to form conductance peaks in a conductance histogram.

## 6. コンダクタンスの電圧依存性

Fig. 5 はバイアス電圧を増加させたときの, 金接点のヒストグラムの変化を示している。特徴的なことは, 電圧が大きくなるにつれて  $1G_0$  ピークが小さくなることである。バイアス電圧が約 2 V になると,  $1G_0$  ピークはバックグラウンドに埋もれてほとんど消滅してしまう。一方ピーク位置については, バイアス電圧によるピークシフトは見られない。高いバイアス電圧では, 何故  $1G_0$  ピークは減少して消滅してしまうのであろうか。第一に考えられる要因は, ジュール発熱による接点の不安定化である。 $1G_0$  状態では電子はナノワイヤーを散乱されずに通過するため, 電子はナノワイヤーの“付け根”部分でエネルギーを散逸すると考えられる。発熱領域の大きさは電子の非弾性散乱長程度であろう。しかしこの微小な領域の熱伝達特性は知られておらず, バルクの熱伝導率を適用すべきかどうか定かではない。このため接点の温度上昇について信頼性の高い見積りを得ることは難しく, 現時点ではジュール発熱が実際に接触部分の変形を加速して不安定化しているかどうかを結論することは困難である。

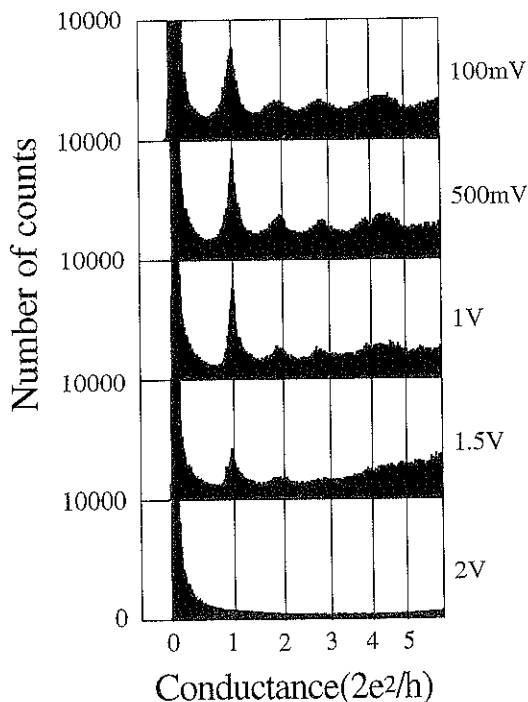


Fig. 5 Bias dependence of the conductance histogram of gold. The  $1G_0$  peak decreases in height with increasing the bias, while its peak position remain unshifted. The  $1G_0$  peak disappears at around 2 V.

ジュール発熱以外の要因として我々<sup>19)</sup>が以前に提案した機構は、電子電流によるエレクトロマイグレーションである。高バイアス下ではナノワイヤーの電流密度が増大し、エレクトロマイグレーションも無視できない強さになる。例えば、2 V の電圧下では、電子の後方散乱によって生じる electron wind force は、1  $G_0$  状態の破断強度と同程度になる。しかし電子がナノワイヤーで後方散乱される確率は  $1 - T_1$  であり、 $T_1 \sim 1$  である 1  $G_0$  状態では後方散乱の確率も小さくなるため、electron wind force だけでは接点の不安定化を説明し得ない。

最近、Costa-Krämer ら<sup>39)</sup>は金の  $nG_0$  状態の  $I$ - $V$  特性を測定し、 $I$ - $V$  曲線が非線形であり、微分コンダクタンスは電圧が高くなるにつれて増加することを明らかにしている。このような  $I$ - $V$  特性の接点では、バイアス電圧が高くなると接点に非常に大きな電流が流れることになるので、おそらく高バイアス下では接点は不安定化して破断してしまうであろう。このように考えると、あるバイアス電圧における 1  $G_0$  ピークの高さは、その電圧に至るまで非線形コンダクタンスを示さない「頑固な」1  $G_0$  状態の存在比率を表していると解釈することもできる。つまり低バイアスでは多くの 1  $G_0$  状態が存在しているが、バイアス電圧が高くなるに従ってその大部分の状態は非線形コンダクタンスを示して不安定化され、高バイアスでも 1  $G_0$  コンダクタンスを維持する少数の 1  $G_0$  状態のみが生き残ってピークに寄与するようになる。この解釈では 1  $G_0$  ピーク位置が電圧によりシフトしないことも容易に説明される。しかし、単原子接合と考えられる 1  $G_0$  状態が何故非線形コンダクタンスを示すのか、また何故少数の状態では高バイアスまで 1  $G_0$  コンダクタンスが維持されるのか、その原因は原子配置によるのか、等々の疑問点は解明されていない。

## 7. 金属の原子サイズ接点に関する理論研究

金属接点における量子化コンダクタンスの実験が進むにつれて、理論研究も活発に行われている。最も簡単な理論モデルは、金属ナノワイヤーを簡単な形状のポテンシャルチューブとして近似するもので、このような簡単なモデルでもコンダクタンスの定性的な性質、例えばナトリウム接点における 2  $G_0$  ピークの消失、などを説明することができる<sup>27, 30)</sup>。しかしより詳細な議論を行うためには、やはり接点での原子配列を具体的に取り入れるが必要になる。第 1 のアプローチは、金属接点のナノワイヤーの変形過程の分子動力学シミュレーションを行い、比較的現実に近い接点原子配列を再現しようとするものである。現在のところ、ナノワイヤーの変形のシミュレーションとコンダクタンス計算を組み合わせた研

究は、金<sup>32~34)</sup>、銅<sup>35)</sup>、ナトリウム<sup>36)</sup>について行われている。しかし遷移金属に対する同様の計算は行われておらず、問題点の多い遷移金属ナノワイヤーについては、これからの理論研究の発展が期待される。

コンダクタンスに対する第 2 のアプローチは、ナノワイヤーの原子配置を仮定してこれに対して詳細なコンダクタンスの理論計算を行う方法である<sup>37~40)</sup>。通常仮定される原子配置は数個の原子から成る原子鎖であり、1~2  $G_0$  のコンダクタンス状態が議論される。特に最近の研究では、4 節で述べた 1  $G_0$  状態のチャネル数の問題に関連して、金属原子の価電子 ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  電子) がどのように 1  $G_0$  状態のチャネルに寄与しているのかが調べられている。例えば、Cuevas ら<sup>38)</sup>は FCC 構造の 2 つのピラミッドの頂点を 1 個の原子で接続した単原子接合を仮定し、1  $G_0$  状態のチャネル数が原子の価数に一致するという実験結果の説明を試みている。一方、小林ら<sup>39)</sup>は 3 個のアルミニウム原子から成る原子鎖に対する第一原理計算を行い、接点に 1 次元的な固有チャネルが存在することを明らかにして、各チャネルのコンダクタンスへの寄与を求めている。この種の計算では、計算で仮定された簡単な原子配置が、現実の金属接点で実現されているかどうか常に問題となる。例えば Lang<sup>40)</sup>は、彼が行った原子鎖に対する計算結果が、STM や MCB 接合で測定されるナノワイヤーのコンダクタンスと直接関係するものではないことをわざわざ断っている。しかしながら次節で見るように、金の接点では直線的な原子鎖が実際に形成されることが直接確かめられている。

## 8. 金の $nG_0$ 状態の直接観察

シミュレーションの結果を待つまでもなく、金属ナノワイヤーの  $nG_0$  状態の原子構造を直接観察できればそれに越したことはない。STM を用いた実験では、STM の探針はイメージングではなくナノワイヤー形成に使用されるので、ナノワイヤーの構造を観察するためには、STM に加えてもう 1 つ高分解能顕微鏡を併用しなければならない。最も強力な組合せは STM と高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) の組合せであり、STM/HRTEM を用いると、STM によってナノワイヤーを形成しながらその原子構造を HRTEM で観察することが可能となる。この困難な実験は日本の研究者によって実現された<sup>41~43)</sup>。特に大西ら<sup>43)</sup>は、金のナノワイヤーが形成されて破断するまでを HRTEM の視野下で直接観察することに成功している。それぞれ (111) 方位を持つ金の探針と金の試料の接触させると、接点を引き離したときには、直線的な金の原子鎖から構成されたナノワイヤーが形成される。探針を引き離すにつれてナノワイヤーを構成す

る原子鎖の数が減って行き、破断直前にはついにナノワイヤーは1本の原子鎖になってしまう (Fig. 6)。また同時に行われたコンダクタンスの測定からは、 $n$  本の原子鎖から成るナノワイヤーは  $nG_0$  のコンダクタンスを示すという事実が判明している。つまり、金の  $1G_0$  状態は金の単原子鎖なのである。

STM/HRTEM の実験結果は多くのことを明らかにしてくれる。第1に、金接点で直線的なナノワイヤーが形成されることは、金が他の金属よりもはるかに明瞭に量子化コンダクタンスを示すという実験事実 (5節) に符合している。また3節でコンダクタンスのステップ状の変化がナノワイヤーの急激な変形によるものであることを述べたが、この変形が具体的には原子鎖の数の減少として起きていることも HRTEM によって初めて明らかになった実験事実である。さらに金の  $1G_0$  状態は単原子接合であると推定されてきたが、HRTEM による直接観測は、実際に金の単原子鎖が形成されることを実証している。しかも面白いことに、実現される単原子接合は Cuevas ら<sup>39)</sup>が仮定したような原子1個の点接合ではな

く、より1次元的な単原子鎖になっている。

上に述べたような原子鎖の形成が、金接点だけに見られる特性であるのかどうかは明らかではなく、結論を得るためには他の金属についての STM/HRTEM の実験結果を俟たねばならない。しかし量子化コンダクタンス出現の難易度は金と他の金属とは大きな差があり、他の金属でも多少は原子鎖が形成されるであろうが、頻繁な原子鎖の形成はやはり金に特有の現象であると考えられる。金の表面原子が非常に動きやすいことは様々な実験から良く知られており、この金原子の移動度の高さが、金接点で容易に原子鎖が形成される原因であろう。それでは金接点であれば、STMに限らず、例えばリレー接点の場合にも同じように原子鎖が形成されているのだろうか？ 直接観察を行わない限り確実な解答は得られないが、STM 接合とリレー接点のコンダクタンスの振る舞いに大きな差が見られないことから、金のリレー接点が開く直前の段階でも、やはり原子鎖のブリッジが形成されている可能性が高いと推定される。

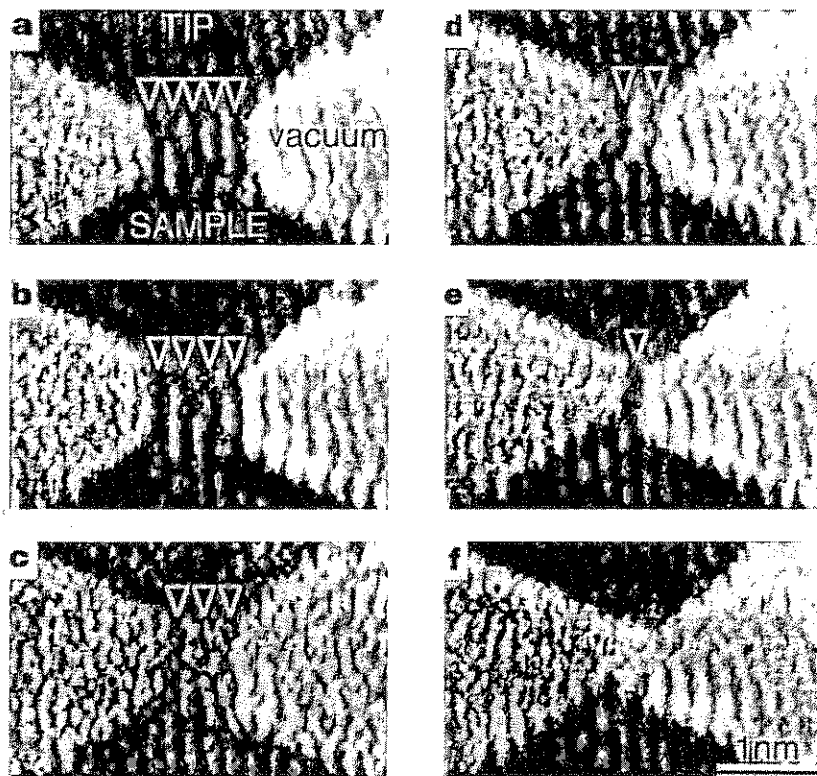


Fig. 6 HRTEM images of a breaking gold contact. A number of gold-atom chains bridging between gold electrodes decreases discretely with stretching the contact, leaving only one atom-wire just before the contact break. A contact consisting of  $n$  atom-wires is found to show a conductance of  $nG_0$  w (H. Ohnishi *et al.*: Nature 395, 780 (1998)).

## 9. 終わりに：今後の研究の発展に向けて

量子化コンダクタンスステップの観測から始まった金属の微小接点の研究は、接点に形成されるナノワイヤーの直接観察により、1つの区切りの段階を迎えたように思われる。まだ金についてのみであるとはいえ、ナノワイヤーの原子構造が明らかにされたことの意義は大きい。ナノワイヤーの原子構造が知られれば、それを基礎にしてナノワイヤー様々な性質について現実的な予測を行うことが可能となり、それらの理論的な予測は、ナノワイヤーの性質を解明する実験的な研究を更に発展させる契機になるであろう。研究の対象については、これからも熱伝導なども含めた広い意味での電子輸送特性が、ナノワイヤー研究の中心になるものと思われる。特に4節で触れたチャネルの透過確率の性質や、5節で触れた遷移金属ナノワイヤーの電子伝導への電子スピンの影響は、解明が始められつつある当面の課題といえよう。

また一方では、ナノワイヤーの力学的な性質も電子輸送特性と並ぶ重要な研究課題である。金ナノワイヤーは、原子鎖の数を減らしながら破断するという、非常に特異な変形挙動を示している。これまで金属ナノワイヤーの力学特性は電子伝導とは全く別種の分野として研究が進められてきているが、ナノワイヤーの変形を通して、今後は量子化コンダクタンスの研究がナノワイヤーの力学特性の研究と結びついて更に発展して行くことが期待される。

## 文 献

- 量子化コンダクタンスやバリスティック伝導に関しては、次のような教科書がある。Y. Imry: "Introduction to Mesoscopic Physics" (Oxford UP, New York, 1997); 川畑有郷: "メゾスコピック系の物理学" (培風館, 1997).
- B.J. van Wees, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel and C. T. Foxon: Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).
- 金属ナノワイヤーについては、次の総合報告がある。"Nanowires" (NATO ASI Series Vol. 340), ed. by P.A. Serena and N. García (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997).
- J.K. Gimzewski and R. Möller: Phys. Rev. B **36**, 1284 (1987).
- S. Ciraci: "Scanning Tunneling Microscopy III", ed. by R. Wiesendanger and H.-J. Güntherodt (Springer, Berlin, 1993) p. 179.
- J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. García and Vu Thien Binh: Phys. Rev. Lett. **71**, 1852 (1993).
- L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov: Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- D.P.E. Smith: Science **269**, 371 (1995).
- Z. Gai, Y. He, H. Yu and W.S. Yang: Phys. Rev. B **53**, 1042 (1996).
- J.M. Krams, C.J. Muller, I.K. Yanson, Th. C.M. Govaert, R. Hesper and J.M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. B **48**, 14721 (1993).
- J.M. Krams and J.M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. B **50**, 17659 (1994).
- J.M. Krams, J.M. van Ruitenbeek, V.V. Fisun, I.K. Yanson and L.J. de Jongh: Nature **375**, 767 (1995).
- M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin and J.M. Tour: Science **278**, 252 (1997).
- R.J.P. Keijzers, J. Voets, O.I. Shklyarevskii and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett. **76**, 1138 (1996).
- C. Zhou, C.J. Muller, M.R. Deshpande, J.W. Sleight and M.A. Reed: Appl. Phys. Lett. **67**, 1160 (1995).
- J.M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Pineryo, C. Grahmann, P. Joyez, M.H. Devoret, D. Esteve and C. Urbina: Rev. Sci. Instrum. **67**, 108 (1996).
- J.L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales and P. A. Serena: Surf. Sci. **342**, L 1144 (1995).
- H. Yasuda and A. Sakai: Phys. Rev. B **56**, 1069 (1997).
- K. Hansen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher: Phys. Rev. B **56**, 2208 (1997).
- G. Rubio, N. Agraït and S. Vieira: Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- J.A. Torres and J.J. Sáenz: Phys. Rev. Lett. **77**, 2245 (1996).
- E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina and M. H. Devoret: Phys. Rev. Lett. **78**, 3535 (1997).
- E. Scheer, N. Agraït, J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludoph, A. Martín-Rodero, G.R. Bollinger, J.M. van Ruitenbeek and C. Urbina: Nature **394**, 154 (1998).
- J.L. Costa-Krämer: Phys. Rev. B **55**, R 4875 (1997).
- A.I. Yanson and J.M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. Lett. **79**, 2157 (1997).
- J.L. Costa-Krämer, N. García and H. Olin: Phys. Rev. Lett. **78**, 4990 (1997).
- J.A. Torres, J.I. Pascual and J.J. Sáenz: Phys. Rev. B **49**, 16581 (1994).
- J.L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales, P.A. Serena, M.I. Marqués and A. Correia: Phys. Rev. B **55**, 5416 (1997).
- H. Oshima and K. Miyano: Appl. Phys. Lett. **73**, 2203 (1998).
- J.L. Costa-Krämer, N. García, M. Jonson, I.V. Krive, H. Olin, P.A. Serena and R.I. Schekhter: "Nanoscale Science and Technology" (NATO ASI Series Vol. 348), ed. by N. García, M. Nieto-Vesperinas and H. Rohrer (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998) p. 1.
- J.I. Pascual, J.A. Torres and J.J. Sáenz: Phys. Rev. B **55**, R 16029 (1997).
- T.N. Todorov and A.P. Sutton: Phys. Rev. Lett. **70**, 2138



- (1993).
- 33) A.M. Bratkovsky, A.P. Sutton and T.N. Todorov: Phys. Rev. B **52** Bc, 5036 (1995).
- 34) M. Brandbyge, K.W. Jacobsen and J.K. Nørskov: Phys. Rev. B **55**, 2637 (1997).
- 35) H. Mehrez, S. Ciraci, C.Y. Fong and S. Erkoç: J. Phys. Condens. Matter **9**, 10843 (1997).
- 36) R.N. Barnett and U. Landman: Nature **387**, 788 (1997).
- 37) C. Sirvent, J.G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jurczyszyn, N. Mingo and F. Flores: Phys. Rev. B **53**, 16086 (1996).
- 38) J.C. Cuevas, A. Levy Yeyati and A. Martín-Rodero: Phys. Rev. Lett **80**, 1066 (1998).
- 39) N. Kobayashi, M. Brandbyge and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 336 (1999).
- 40) N.D. Lang: Phys. Rev. Lett. **79**, 1357 (1997).
- 41) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse and N. Tanaka: Phys. Rev. B **55**, R 7398 (1997).
- 42) Y. Kondo and K. Takayanagi: Phys. Rev. Lett. **79**, 3455 (1997).
- 43) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi: Nature **395**, 780 (1998).

## Bookstand

### 表面科学シリーズ 5. 「表面の組成分析」

青野正和編

(発行 丸善株式会社 (1999年3月) A5判 207ページ 5,200円+税)

本書は「表面科学シリーズ」の7冊目として刊行され、代表的な表面組成分析法を取り扱っている。具体的には、電子励起現象を用いた AES (オージェ電子分光)・XPS (X線光電子分光)・EPMA (電子線マイクロアナリシス)・PIXE (粒子励起 X線分光)、質量分析である SIMS (二次イオン質量分析)・SNMS (中性スパッター粒子質量分析)・LMMA (レーザーマイクロプローブ質量分析)・AP-FIM (アトムプローブ電界イオン顕微鏡)・ISS (低速イオン散乱分光)・RBS (ラザフォード後方散乱分光)・ERDA (弾性反跳粒子検出)、核反応を利用した NRA (核反応法)・PIGME (粒子励起ガンマ線分光) の各分析法の特徴と実際の分析例を説明している。最後に、組成分布の測定として深さ分析・2次元分布および最近進歩が著しい短パルスレーザーをプローブとした新しい高感度分析法も概説している。これから表面組成分析の概要を知るため、初学者の良きガイドブックとして重宝であろう。

(林 茂樹)