ナノスケールの4端子抵抗測定における 量子干渉効果の理論研究[†]

寺澤麻子・飛松啓司・多田朋史

山本貴博・渡邊 聡

東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻 ☎ 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(2010年3月9日受付; 2010年6月9日掲載決定)

Theoretical Study of Quantum Interference Effects on Nanoscale Four-probe Measurements

Asako TERASAWA, Keiji TOBIMATSU, Tomofumi TADA,

Takahiro YAMAMOTO and Satoshi WATANABE

Department of Materials Engineering, The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

(Received March 9, 2010; Accepted June 9, 2010)

To analyze the interference effects on the oscillation of four-probe resistance of one-dimensional nanostructures in experiments, we performed numerical simulation of a nanoscale four-probe system consisting of monatomic carbon chains using self-consistent charge density-functional tight-binding method and nonequilibrium Green's function method. We constructed spectra of the peak spacing of calculated four-probe resistance spectra, and compared them with those expected from a simple model of interference due to multiple reflections between sample-probe contacts. From the peak spacing spectra, the interference effects caused by the multiple reflections and by resonant scattering at the sample-probe contacts are extracted separately. This result suggests that the peak spacing analysis is a potential tool to understand four-probe resistance measurements.

KEYWORDS : carbon nanotube, four-probe measurement, multi-probe conduction, DFTB, NEGF

1. はじめに

ナノ構造体の電気伝導特性を明らかにしようとする試みは、これまでに実験、理論の両面からなされてきている。実験手法の中で注目されるものの一つが、接触抵抗に影響されない電気伝導特性の計測手法である4端子抵抗測定法を、ナノ構造体へと応用する試みである¹⁻⁴⁾。しかし、ナノ構造体の4端子抵抗は、古典的なモデルから予想できない振る舞いを見せることがある。例えば、Gaoらによる単層カーボンナノチューブ(SWNT)の4端子計測⁵⁾では、極低温において4端子抵抗がゲート電

圧に対して振動し、局所的に負の値を示す応答が見られている。また、Makarovskiらは、同じく低温におけるSWNTの4端子計測において、古典的な伝導モデルでは考えられない非局所抵抗の存在と、この非局所抵抗のゲート電圧に対する振動を報告している⁶⁾。ナノ構造体の多端子伝導がこのような振る舞いを見せることに関しては、量子干渉効果による負の4端子抵抗の出現の可能性が指摘されているものの⁷⁾、実験における多端子電気伝導の干渉効果を評価するための明確な指針は得られていない。

ナノ構造体の多端子伝導の研究におけるこのような背景を踏まえ、我々はナノ構造体の4端子測定に対する理論研究を行ってきた。これまでに、炭素原子鎖および単層カーボンナノチューブの4端子測定のシミュレーショ

[†] 第29回表面科学学会講演会(2009年10月27日~10月29日)にて発表

E-mail : asako@cello.t.u-tokyo.ac.jp

ンを行い、入射電子のエネルギー変化に対する4端子抵抗の振動と負の4端子抵抗値の出現という、上記の実験によく対応する結果を得た⁸⁾。また我々は、4端子抵抗のこのような挙動が、プローブ間の電子波干渉という描像によって定性的に説明できることを示した。

しかし、このような結果は、可干渉領域の多端子伝導における測定結果の解釈の難しさを示唆している。すなわち、測定結果には試料本来の伝導特性に加えて試料-プローブ間の多重反射が引き起こす干渉効果等が含まれてしまうために、それらの情報を別々に引き出し、測定結果に有意な解釈を与えることが難しくなる。

そこで本論文において我々は、4端子抵抗スペクトルをより深く理解するために、4端子抵抗スペクトルの振動ピークの間隔をプロットした「ピーク間隔スペクトル」を導入し、このスペクトルを中心に解析を行った。数値計算から得られたピーク間隔スペクトルと電子波干渉モデルとの比較を行ったところ、ピーク間隔スペクトルをプローブ間で単純に多重反射した電子波の干渉の効果からおおむね理解できることが確認できたのに加え、この効果では理解できない特異なディップ構造がピーク間隔スペクトルに現れることを見出した。さらにこの構造が、プローブ先端の共鳴状態に由来することを明らかにした。この結果は、実験において4端子抵抗スペクトルの振動ピーク間隔スペクトルを解析することによって、共鳴状態を観測できる可能性を示唆している。

以下では、計算手法をまず2節にて説明した後に、3節で上記のピーク間隔スペクトルを用いた解析について述べる。4節ではこの論文を総括する。

2. 計 算 手 法

ナノスケール4端子系の散乱状態および伝導特性の計算において、本研究では非平衡 Green 関数法を用いた。この方法では、電子状態を陽に計算する領域（以下では「散乱領域」とする）に接続した半無限プローブの影響を Green 関数における自己エネルギーの形で考慮することができる。

散乱領域の Green 関数 $\mathbf{G}(E) = [E\mathbf{S} - \mathbf{H} - \Sigma(E)]^{-1}$ の計算においては、自己無撞着密度汎関数強束縛 (SCC-DFTB) 法による原子軌道基底表現を用いた⁹⁻¹¹⁾。SCC-DFTB 法は、電荷分布が作る静電ポテンシャルを考慮し、強束縛法の枠内で自己無撞着にハミルトニアン行列 $\mathbf{H}$ を決定する手法である。また、プローブ p の自己エネルギー $\Sigma_p(E)$ の計算にはモードマッチング法を用いた^{12,13)}。なお、 $\mathbf{S}$ は重なり行列である。

Green 関数法においては、Fisher-Lee の関係式よりプローブ間の透過関数 T_{pq} が以下のように求められる^{7,13)}。

$$T_{pq} = \text{Tr}[\Gamma_p \mathbf{G}^r \mathbf{T}_q \mathbf{G}^a] \quad (1)$$

ここで $\Gamma_p(E)$ は電極 p のブロードニング関数である。また、4端子抵抗の値は、Landauer-Büttiker の公式より、低温、低バイアス極限においてプローブ間の透過関数と以下の関係を持つ^{7,8)}。

$$R_{4pt} = \frac{h}{2e^2} \frac{T_{12}T_{43} - T_{13}T_{42}}{\Delta} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta = & (T_{21} + T_{31} + T_{41})(T_{32}T_{43} + T_{42}T_{32} + T_{42}T_{43}) \\ & + T_{41}(T_{21}T_{31} + T_{21}T_{32} + T_{32}T_{31}) \\ & + (T_{31} + T_{41})T_{21}T_{43} + (T_{21} + T_{41})T_{31}T_{42} \end{aligned} \quad (3)$$

なお、ここでプローブ 1, 4 を電流プローブ、プローブ 2, 3 を電圧プローブとした。本論文では、この関係を用いて入射電子のエネルギー $E - E_F$ の変化に対する4端子抵抗 R_{4pt} のスペクトルを計算した。この入射電子のエネルギーの変化は、実験におけるゲート電圧印加によるフェルミ準位の変化と対応付けられる。

3. 計 算 結 果

本論文において使用した炭素原子鎖からなる4端子系の散乱領域を Fig. 1 に示す。この系は、試料原子鎖、試料と理想的に接触した電流プローブ ($p=1, 4$)、および、半無限の炭素原子鎖からなる電圧プローブ ($p=2, 3$) より構成される。なお、試料と電圧プローブの距離を d_{sp} 、電圧プローブと試料の2接点間の距離を d_{23} とおく。また、 $p=1 \sim 4$ に接続される半無限領域も同じ炭素原子鎖とした。

まず初めに、プローブ間距離 $d_{23} = 2.80 \text{ nm}$ としプローブ-試料間距離 $d_{sp} = 0.14 \text{ nm}$ および $d_{sp} = 0.22 \text{ nm}$ とした二つの場合について、入射電子エネルギーに対する4端子抵抗スペクトルを計算した。その結果を Fig. 2 に示す。なお、本研究では可干渉伝導領域を考えているため、欠陥を全く含まない試料原子鎖の本来の4端子抵抗はゼロである。どちらのスペクトルにおいても4端子抵抗スペクトルの振動が見られているが、振動の様子は両

Fig. 1. Four-probe model consisting of monatomic carbon chains. The bond length in the carbon chain was set to 0.14 nm for simplicity. p is an index to identify the probes.

Fig. 2. Four-probe resistance spectra R_{4pt} at the voltage probe distance d_{23} of 2.80 nm and at the sample-probe distances d_{s-p} of 0.14 nm (solid line) and 0.22 nm (dashed line).

Fig. 3. A schematic of multiple reflections in the four-probe system given in Fig. 1. The transmission functions are classified into four types, because of the spatial symmetry of the system and $T_{pq} = T_{qp}$ in the absence of a magnetic field. The features of interference are characterized by the phase shift $2kd_{23}$ of reciprocity in the sample chain, and by the scattering amplitudes r , t and t' at the sample-probe contacts. The phase shift of multiple reflections in figure (a) is different from those in figures (b)-(d), because the number of reflection is zero or odd in (a) while they are even in (b)-(d).

者で大きく異なっている。我々は、このような挙動が試料-プローブの2接点間の電子の多重反射に起因する干渉によって定性的に説明できることを、以前に示した⁸⁾。以下にその概要を Fig. 3 に基づいて説明する。このモデルにおいて、透過波の振幅は多重反射した波の和で表わされ、そのため反射波間の位相差が干渉を引き起こす。この位相差は入射電子の波数 k ，したがって入射電子のエネルギー E に依存するため、透過関数のエネルギーに対する振動が現れる。特に、Fig. 3 (a) に示すプローブ 1, 2 間の透過プロセスと、Fig. 3 (b)-(d) に示すその他のプローブ間の透過プロセスでは位相差が異なっており、したがって T_{21} とそれ以外の透過関数では干渉効果の現れ方が異なる。式 (2) からわかるよう

Fig. 4. The peak spacing spectra ΔE_{calc} of the four-probe resistance spectra derived from the NEGF calculations, and the peak spacing spectra ΔE_{eq}^0 predicted from the interference model, at the voltage probe distance d_{23} of 2.80 nm and the sample-probe distances d_{s-p} of 0.14 nm (solid lines) and 0.22 nm (dashed lines).

に、4 端子抵抗は $T_{12}T_{43} - T_{13}T_{42}$ (対称な系では $= T_{21}^2 - T_{31}^2$) に比例するため、 T_{21} と T_{31} の干渉効果の違いの影響を受けて大きく振動し、極小値付近において負の値をとることもある。このような性質は Fig. 2 の $d_{s-p} = 0.22$ nm の場合において特徴的に見られる。

本論文において我々は、4 端子抵抗の振舞いを上記の電子波干渉モデルに基づいてより深く理解するために、4 端子抵抗スペクトルの振動ピークの間隔に注目して解析を試みた。入射電子エネルギーと振動ピーク間隔との関係を、以下では「ピーク間隔スペクトル」と呼ぶ。我々はまず、次の二つの仮定を置いてピーク間隔スペクトルを解析した。第一に、4 端子抵抗スペクトルの最も細かい振動が、多重反射の引き起こす干渉によるものであると仮定した。第二に、4 端子抵抗の振動のピーク間隔が、プローブ間の多重反射における電子の往復に関わる位相 $2kd_{23}$ によって決定されると仮定した。これらの仮定の下では、4 端子抵抗の二つの隣接したピーク間で位相が 2π 異なることになる。したがってエネルギーと波数の関係より、電子波干渉モデルから予測したピーク間隔 ΔE_{eq}^0 を次のように求めることができる。

$$\Delta E_{\text{eq}}^0 = \frac{\pi}{d_{23}} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (4)$$

我々はこの式を用い、様々な系の 4 端子抵抗に対するピーク間隔スペクトルを評価した。

Fig. 4 に、 $d_{23} = 2.80$ nm の場合に対する、式 (4) から求められるピーク間隔スペクトルの予測値 ΔE_{eq}^0 と、Fig. 2 の 4 端子抵抗スペクトルに対するピーク間隔スペクトルの計算値 ΔE_{calc} を示す。この ΔE_{calc} は、4 端子抵抗の極小点における電子のエネルギーの差をそれらの中点に対してプロットしたものである。 $d_{s-p} = 0.14$ nm においては、 ΔE_{calc} と ΔE_{eq}^0 の値が良く一致していることがわかる。一方 $d_{s-p} = 0.22$ nm においては、 ΔE_{calc} の値が

Fig. 5. The peak spacing spectra of four-probe resistance at different sample-probe distances d_{s-p} and at different voltage probe distances, (a) $d_{23} = 2.10$ nm, (b) 2.80 nm, and (c) 3.50 nm. In each figure, ΔE_{eq}^0 is represented by the bold and solid line, and ΔE_{calc} at several sample-probe distance, $d_{s-p} = 0.18$ nm, 0.20 nm, and 0.22 nm, are represented by the circles, triangles, and crosses, respectively. The thin solid, dashed, and dotted lines represent ΔE_{eq} defined in Eq. (6) at $d_{s-p} = 0.18$ nm, 0.20 nm, and 0.22 nm, respectively.

ΔE_{eq}^0 からずれており、特に $E - E_F = -1.29$ eV 付近において ΔE_{calc} が大きく落ち込んでいる。このようなディップ構造の出現は、式 (4) の導出において無視されていた何らかの効果が、探針試料間距離に依存して現れることを意味していると考えられる。

そこで、この ΔE_{calc} スペクトルにおけるディップの出現機構を明らかにするため、様々なプローブ間距離 d_{23} 、プローブ-試料間距離 d_{s-p} に対し、同様の解析を行った。この結果を Fig. 5 に示す。これを見ると、 $d_{s-p} = 0.18$ nm, 0.20 nm, 0.22 nm の場合において、数値計算から得られたピーク間隔スペクトル ΔE_{calc} にディップが現れている。これらのディップの比較により、ディップの位置と

形状が試料-プローブ間距離 d_{s-p} に応じて大きく変わること、一方プローブ間距離の変化に対してはディップの位置はほとんど依存しないことがわかる。このような挙動から、ピーク間隔スペクトルにおけるディップの発生は試料-プローブの接点の状態と深く関連しているといえる。したがって、ピーク間隔スペクトルの正しい評価のためには、式 (4) の導出において無視されていた接点における散乱の詳細を考える必要がある。

以上を踏まえ、我々は接点における散乱振幅 r , t および i を陽に考慮して電子波干渉モデルから予測されるピーク間隔を導き直し、式 (4) に代えて以下の式を得た。

$$\Delta E_{eq} = \frac{2\pi}{2\frac{\partial k}{\partial E}d_{23} + \frac{\partial}{\partial E}\arg(r_x - t_x) + \frac{\partial}{\partial E}\arg(r_x)} \quad (5)$$

上式の導出の詳細は文献¹⁴⁾に譲る。ここで r_x , t_x は、試料中の電子の接点における複素反射振幅および複素透過振幅であり、添え字 x は散乱される電子が属する伝導チャンネル π_x を表わしている。この伝導チャンネル π_x は試料中の炭素原子の $2p_x$ 軌道の線形結合で表わされる。Fig. 5 には、式 (5) を用いて評価されたピーク間隔 ΔE_{eq} も細線で示した。実線で示した $d_{s-p} = 0.18$ nm, 破線の $d_{s-p} = 0.20$ nm, 点線の $d_{s-p} = 0.22$ nm のいずれについても、式 (5) で評価されたピーク間隔 ΔE_{eq} は ΔE_{calc} と非常に良く一致していることがわかる。したがって、ピーク間隔スペクトルにおけるディップ構造の発生は、接点における散乱の詳細を考慮することで理解できるといえる。

さらに、式 (5) と計算結果とのよい一致を踏まえてディップ構造の出現について考えてみると、これはディップ構造の付近で r_x または t_x の位相がエネルギーと共に急激に変化することを意味している。このような急激な位相変化の原因としてまず考えられるのは、試料-プローブ接点付近に共鳴状態が存在し、この状態を介した共鳴散乱が起こっているということである^{15, 16)}。そこで、プローブ先端における状態密度を調べた。Fig. 6 に、(a) $d_{s-p} = 0.18$ nm, (b) 0.20 nm, (c) 0.22 nm に対する、プローブ先端原子における射影状態密度 (projected density of states, PDOS) を示す。これらを見ると、先端原子の $2s$ および $2p_x$ 軌道の PDOS がピーク間隔スペクトルにおけるディップ構造に対応して現れていることがわかる。また、Fig. 6 挿入図に、ピーク間隔スペクトルのディップに対応するエネルギーにおける局所状態密度 (local density of states, LDOS) を異なる d_{s-p} に対して示す。これらを見ると、ディップに対応するエネルギーにおいて、プローブ先端に局在した共鳴状態が表れていることがわかる。以上の対応関係は、ピーク間隔スベ

Fig. 6. The projected density of states (PDOS) at the apex atom of the probe, for different sample-probe distances (a) $d_{s-p} = 0.18$ nm, (b) 0.20 nm, and (c) 0.22 nm. The solid lines and the dotted lines correspond to the $2s$ and $2p_x$ orbital components in the PDOS of the tip atom. In each figure, the energy corresponding to the center of the valley in ΔE_{calc} is indicated with the thin dotted line, and the local density of states (LDOS) at the centers of the valleys are shown in the inset. The contrast in the insets corresponds to a gray scale map of LDOS from 0 to 1.5 $E_h^{-1} a_0^{-3}$. The apex atoms of the probes are marked with solid circles in the insets. Here we used Hartree energy $E_h = 27.2114$ eV and Bohr radius $a_0 = 52.9177 \times 10^{-3}$ nm as the units of energy and length.

クトルにおけるディップ構造の出現が試料-プローブ接点付近に局在した共鳴状態に起因することを示すと共に、ピーク間隔スペクトルの解析によってこの共鳴状態の存在を観測できる可能性を示唆している。

4. ま と め

本論文では、ナノ構造系の4端子抵抗について、炭素原子鎖系からなる4端子系を例にとって詳しく解析し

た。このために、4端子抵抗スペクトルに現れる振動のピーク間隔の入射エネルギー依存性である「ピーク間隔スペクトル」を導入した。密度汎関数強束縛法とグリーン関数法に基づく数値計算から得られた4端子抵抗のピーク間隔スペクトルと、電子波の間の位相差がその行路差のみから決まるとした単純な干渉モデルから予測されるピーク間隔スペクトルとを比較した結果、試料-プローブの接点における散乱の際の位相シフトの効果が、両者の間のずれとしてピーク間隔スペクトルに現れることがわかった。さらに、位相シフトの効果のピーク間隔スペクトルへの影響が試料-プローブ接点付近の共鳴状態と密接に関係していることを示した。この結果は、4端子抵抗スペクトルのピーク間隔の解析によって実験的に共鳴状態を観測できる可能性を示唆しており、この意味で実験データからより多くの情報を引き出す上で有用と期待される。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金(特定領域 20027003, 基盤 B20360016), およびグローバル COE プログラム“機械システム・イノベーション国際拠点”の援助を受けて行われた。ここに感謝の意を表する。また、継続的な支援と有意義な議論を頂いた影島博之博士、有意義な議論を頂いた相馬聡文准教授、笹岡健二博士に感謝の意を表する。

文 献

- 1) Y.-F. Hsiou, C. Chen, C.-H. Chan, L. Stobinski and Y.-J. Yang : Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 4245 (2005).
- 2) Y. Noshio, Y. Ohno, S. Kishimoto and T. Mizutani : Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L474 (2007).
- 3) S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama and S. Hasegawa : Nano Lett. **7**, 956 (2007).
- 4) Y. Kitaoka, T. Tono, S. Yoshimoto, T. Hirahara, S. Hasegawa and T. Ohba : Appl. Phys. Lett. **95**, 052110 (2009).
- 5) B. Gao, Y.F. Chen, M.S. Fuhrer, D.C. Glatli and A. Bachtold : Phys. Rev. Lett. **95**, 196802 (2005).
- 6) A. Makarovski, A. Zhukov, J. Liu and G. Finkelstein : Phys. Rev. B **76**, 161405 (R) (2007).
- 7) S. Datta : "Electronic Transport in Mesoscopic Systems" (Cambridge University Press, New York, 1995).
- 8) A. Terasawa, T. Tada and S. Watanabe : Phys. Rev. B **79**, 195436 (2009).
- 9) D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner : Phys. Rev. B **51**, 12947 (1995).
- 10) M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, Th. Frauenheim, S. Suhai and G. Seifert : Phys.

- Rev. B **58**, 7260 (1998).
- 11) Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai and R. Scholz : Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 41 (2000).
- 12) T. Ando : Phys. Rev. B **44**, 8017 (1991).
- 13) P.A. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, M. Zwierzycki and P.J. Kelly : Phys. Rev. B **72**, 035450 (2005).
- 14) A. Terasawa, K. Tobimatsu, T. Tada, T. Yamamoto and S. Watanabe : submitted.
- 15) T. Taniguchi and M. Büttiker : Phys. Rev. B **60**, 13814 (1999).
- 16) S. Souma and A. Suzuki : Phys. Rev. B **65**, 115307 (2002).