空間選択性に立脚した単結晶金属酸化物ナノワイヤの創製と ナノ物性・機能デバイス[†]

柳田 剛・長島 一樹

九州大学 先導物質化学研究所 ☎ 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

(2017 年 3 月 11 日受付 ; 2017 年 4 月 9 日掲載決定)

Fabrication of Single Crystalline Metal Oxide Nanowires Based on Spatial Selectivity of Molecules and Their Nanoscale Physical Properties and Functional Devices

Takeshi YANAGIDA and Kazuki NAGASHIMA

Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-1 Kasugakoen, Kasuga, Fukuoka 816-8580

(Received March 11, 2017 ; Accepted April 9, 2017)

Here we report our recent progress as to single crystalline metal oxide nanowires towards the nano-device applications. As the basis of such fundamental science, we focus on (1) formation technology of highly crystalline nanowires, (2) evaluation technology of single nanowire physical properties, and (3) control of spatial nanowire positions. Especially, I focus on our recent progress of our research group, which are related to single crystalline nanowires comprised of functional metal oxide materials and their memristive devices.

KEYWORDS : nanowires, metal oxides, single crystallinity, functional properties, nanodevices

1. は じ め に

単結晶構造の優れた物性機能を基板表面上に展開する新しい科学技術が注目されている。従来は、格子整合性の制限から単結晶の機能物性を展開することが不可能だと考えられてきた機能性材料群が様々な場（基板上）でデバイス化することが可能になりつつある。その有望な単結晶ナノ構造の一つがナノワイヤである^{1,2)}。基板とのきわめて微小な接合面積が薄膜構造では不可能であった格子整合性の限界を打破することを可能にしている。代表的なナノ材料であるナノ粒子やナノシートと比較しても、単結晶ナノワイヤ構造では基板上で金属電極との接合が比較的容易であり、線幅をナノスケールで微細化可能であるという特徴を有する。加えて、①高品質な単結晶半導体ナノワイヤ形成技術、②単一ナノワイヤ物性評価技術、③ナノワイヤ空間配列制御に関する新しい科

学技術の目覚ましい進展がこれらの新しい展開を支えている。本稿では、多種多様な機能物性を示す金属酸化物材料から構成される単結晶ナノワイヤを形成し、新しい機能性ナノデバイスへと展開する筆者らの最近の研究成果（①酸化物単結晶ナノワイヤの形成技術^{3~9)}、②単一ナノワイヤの物性評価技術^{10~19)}、③酸化物ナノワイヤの機能デバイス展開—メモrista^{10~16)}・熱電変換¹⁹⁾・生体分子分離^{20~23)}・分子センサ²⁴⁾）を紹介する。

2. 空間選択性に立脚した単結晶金属酸化物ナノワイヤの創製

一次元ナノワイヤ構造を形成するためには、気相中、液相中の合成プロセスにおいて、1方向に選択的に結晶成長が発現することが不可欠である。しかしながら、過去の報告がある例や偶発的に形成する例を除けば、所望の機能材料を自在にナノワイヤ構造化にすることは不可能に近い。これは、一次元ナノワイヤ構造形成に関する普遍的な設計概念が存在していないことに起因している。たとえば、気相法で基板上に供給された原子・分子

[†] 第36回表面科学学術講演会（2016年11月29日～12月1日）にて発表

E-mail : yanagida@cm.kyushu-u.ac.jp

は表面積を最小化する平面薄膜構造を容易に形成するが、1次元ナノワイヤ構造はきわめて“特殊な条件”でのみ形成される。ナノワイヤ研究の難しさ(面白さ)の一つはこの1次元結晶成長が生じる“特殊な条件”を探し出すことにある。無機ナノワイヤ研究の歴史を紐解けば、結晶構造自体に異方性がある材料系では(代表例: ZnO 等), 比較的その“特殊な条件”の範囲は広く、数多くの研究報告がある¹⁾。一方で、結晶構造の空間対称性が高い物質の場合、その“特殊な条件”を見つけ出すのはきわめて難しい。

結晶構造に依存せずに1次元ナノワイヤ構造を実現する有力な手法がVapor-Liquid-Solid法(VLS)である。VLS法では金属触媒を介して固液界面のみに空間選択的に1次元の結晶成長が実現される。60年代に米国ベル研のワグナーらが金触媒を介したシリコンの単結晶ナノワイヤを発見し、その形成起源をVLS法と命名したことが発端となっている²⁾。この結晶成長法の特徴は、①空間の狙った位置のみに絶対選択的に所望の材料だけで構成される非常に高品質な単結晶ナノワイヤを形成することが可能であること(多結晶ナノワイヤは形成不可能)、②金属触媒の大きさを制御することで狙いのサイズ(径)のナノワイヤを設計できること、③供給する材料を変更することで、軸方向・半径方向に異なる材料が積層された所謂“ヘテロ構造”が実現可能であることがあげられる。これらの特徴を持ったナノワイヤを他のナノワイヤ形成手法を用いて設計することはきわめて困難である。このようにVLS法は大変優れたナノワイヤ形成法として注目を集めてきたが、三相に跨る複雑な物質移動を理解することが難しいために、狙いの機能性材料(たとえば、金属酸化物材料)をVLS法を介してナノワイヤ構造化することは困難であった。

酸化物ナノワイヤ研究を開始した当初(2003年)、なぜVLS法を介して形成可能な金属酸化物材料種は大きく制限されているのだろうかという疑問を持った。文献を調査すると、VLS法を介して容易に形成可能な金属酸化物種は、ZnO, MgO, In₂O₃, SnO₂, Ga₂O₃の5種類に限定されていた。しかしながら、エキゾチックな金属酸化物材料ならではの特徴的な機能物性(高温超電導・強磁性・強誘電性・金属絶縁体転移・メモリスト物性等)は他の金属元素(特に、遷移金属元素)から構成される金属酸化物材料において発現する。したがって、上述したVLS法の金属酸化物材料に対する限界を打破して、これらの機能性金属酸化物材料から構成される高品質な単結晶ナノワイヤをVLS法により実現する意義や波及効果は計り知れない。

VLS法では気体・液体・固体の三相に跨る複雑な物

Fig. 1. (color online). Material flux window principle for VLS process.⁸⁾

質移動現象に基づいた動的非平衡プロセスを制御する必要がある。温度・圧力・原料ガス供給量・酸素分圧・触媒サイズ・触媒間距離等の制御因子と自己組織化形成メカニズムの相関性を理解することにより初めて高度に形状が規定された単結晶酸化物ナノワイヤ構造体の形成が可能となる。検討を進めていくうちに、VLS法の適用が容易な5種類の金属酸化物材料には、金属元素の蒸気圧が高いという共通点があることに気付いた。すなわち、これらの材料では供給した金属種の固化(すなわち薄膜構造化)を防ぐことが比較的容易であると言い換えることもできる。VLS法では、液化した金属触媒と固体との固液界面においてのみに結晶成長が発現する必要があり、上記物性の共通点は気固界面における結晶成長を如何に防ぐかという問題提起であり、VLSナノワイヤ成長と同時に進行するVS(Vapor-Solid)薄膜成長を如何に制御するかがナノワイヤ形成の重要な鍵となる。言い換えれば、薄膜が形成しない実験条件を探し出すことが必要となる。分子動力学法を用いた数値計算と実験との比較検討から^{25, 26)}、固液界面における結晶成長が絶対選択的に生じるメカニズムが、固液界面における結晶成長に関するエネルギーバリアが気固界面におけるエネルギーバリアと比較して小さくなっており、これが金属触媒との相互作用に起因していることを明らかにしてきた。Fig. 1の模式図⁸⁾に示すように、この知見は新しい機能材料を単結晶ナノワイヤ構造化する際には、これまでに重要視されてきた熱力学的パラメータ(温度・圧力等)に加えて、従来は成長速度のみに影響を与えると信じられてきた供給フラックスを精密に制御することが固液界面に絶対選択的に結晶成長を発現させるきわめて重要な材料設計指針であるとの結論に達するに至った。このナノワイヤ材料設計指針は、Fig. 2に示すように、既存のVLSプロセスによって形成される金属酸化物ナノ

Fig. 2. (color online). Applicability of “material flux window” for VLS nanowire growths of SnO_2 , In_2O_3 , ZnO and MgO .⁸⁾

ワイヤの形成プロセスをすべて説明できることがわかった。より具体的には、供給フラックスの小さい領域では相対的に VLS 成長が VS 成長に対して優勢になり（VS 成長がほとんど起こらない）、ナノワイヤの成長が促進される⁸⁾。

さらに、この VLS ナノワイヤ結晶成長に求められる供給フラックス領域（material flux window）が、金属酸化物材料の融点という基礎的な物性と相関していることが明らかになった（Fig. 3）⁸⁾。MD 計算と古典核生成理論との比較検討により^{25, 26)}、この材料依存性が VS 界面と LS 界面における表面張力の差異に起因していることが判明した。この単結晶ナノワイヤ設計指針に立脚した供給フラックスの精密制御が可能な実験系を用いて、従来技術では不可能であった機能性金属酸化物材料（ NiO , CaO 等）の単結晶ナノワイヤ構造化に成功した⁸⁾。加えて、上記知見を結晶成長界面の制御へと展開することにより、コアシェル構造や超格子構造をナノワイヤ構造に内包したヘテロナノワイヤを設計することが可能になっている。（ $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ ⁶⁾, $\text{MgO} + \text{NiO}$ ^{10, 11)}, $\text{MgO} + \text{CoO}$ ^{12, 13)} 等）この結晶成長界面の制御は Fig. 1 に示される指針に従って、供給フラックスを結晶成長中に変調させることによって実現される。より具体的には、軸方向へのヘテロ構造のためには、供給フラックスを material flux window 内で変調させ、半径方向へのヘテロ構造を形成するためには、供給フラックスを意図的に増加させることが求められる。Fig. 1 に示した異方性結晶成長の設計指針は、本稿で紹介している VLS 結晶成長プロセスのみならず、より普遍的に適用可能であることが、溶液中の水熱合成法への適用性から確認されてい

Fig. 3. (color online). Correlation between the width of “material flux window” of oxygen flux and melting point of metal oxides.⁸⁾

る⁷⁾。加えて、MD 計算において温度を変調した数値実験を行ったところ、供給フラックスを減少させることでナノワイヤ成長温度の低減が可能であることがわかった。実験系において、本知見を検証したところすべての金属酸化物ナノワイヤの VLS 結晶成長温度を大幅に低減することが可能であることを実証した⁹⁾。このように、我々の研究グループは、VLS 法を介して単結晶金属酸化物ナノワイヤが形成される結晶成長プロセスを原子・分子レベルの観点で解明し、結晶成長の選択性の本質的なメカニズムに基づいて構築された新しい実験系により、従来技術では困難であった機能性金属酸化物材料の単結晶ナノワイヤ構造化と結晶成長界面を制御したヘテロナノワイヤ構造の創製に成功した。

3. 単結晶金属酸化物ナノワイヤの物性評価

1本の単結晶金属酸化物ナノワイヤの電気・熱物性を測定するシステムを構築した。電気物性測定に関しては、金属電極とナノワイヤ間の接触抵抗低減化を図るとともに、4端子測定¹⁷⁾、電界効果トランジスタ測定^{13, 19)}、熱起電力測定¹⁹⁾を行うことで、電気伝導度、キャリアタイプ、移動度、キャリア密度、ゼーベック係数を測定することを可能にした。これらの測定は、 SiO_2/Si 基板上において、リソグラフィー手法を適用することによって、単一のナノワイヤに金属電極を架橋することで実現している。熱伝導率測定に関しては、電気物性測定と大きく異なる点として、基板への熱流出がある。この効果を低減するために、Fig. 4 に示すようなフリースタANDING構造を用いた 3ω 法を適用することで、一本のナノワイヤの熱伝導率測定が可能になっている²⁴⁾。

4. ナノワイヤメモリスト

10 nm 級の金属酸化物ナノワイヤ構造体を用いてシリ

Fig. 4. (color online). SEM image of fabricated single SnO_2 nanowire device for thermal conductivity measurements and sensor applications.²⁴⁾

Fig. 5. (color online). Memristive characteristics of a single cobalt oxide nanowire device.¹²⁾

コン基板上でプレーナー型メモリスタデバイスを構築することにより、従来薄膜素子では固体内部に潜んでいた不揮発性メモリ現象のメカニズムについて検証した結果について紹介する^{10~16)}。素子を用いて得られた電流-電圧特性を **Fig. 5** に示す。初期状態が高抵抗であるナノワイヤ素子に電界を印加すると 35 V 付近でソフトな絶縁破壊を示唆する急激な電流値の上昇が見られた。Compliance current により素子に流れる電流を nA 程度に制限すると、電圧印加により電気抵抗が可逆的に変化する抵抗スイッチング効果が観測された。正方向の電界印加により高抵抗 (OFF) 状態から低抵抗 (ON) 状態へと変化し、負方向の電界印加により低抵抗状態から高抵抗状態へ変化した。以降、OFF→ON の過程を SET、ON→OFF の過程を RESET と呼ぶことにする。ナノワイヤ素子構造の対称性から正負の電圧極性は任意に定義可能であるが、初期の Forming と呼ばれる絶縁破壊過程と SET は同じ電圧極性で行われると定義する。抵抗変化には両極性を必要とし、ON、OFF の両状態は電界不印加下でも維持されることから、ナノワイヤ素子で観測されたこの現象はバイポーラ型の不揮発性抵抗変化メモリ効果で

あることが明らかとなった。メモリスタ動作には正負どちらか一方の電圧極性で駆動するユニポーラ型と本結果のように両極性を必要とするバイポーラ型が存在するが、以降の議論をバイポーラ型に基づいて進めていく。ナノワイヤ素子において、メモリ駆動に必要な電界強度は従来のキャパシタ型薄膜素子と同程度であることから、ナノワイヤ素子で得られた伝導特性は薄膜素子中に発生するナノスケール伝導パスと同様のものであることが示唆され、同時に 10 nm スケールにおいてもメモリスタ動作が原理的に可能であることが明らかとなった。作製されたナノワイヤ素子において、1 億回以上の安定した繰り返し耐性が観測された。このように、10 nm 級のサイズにおいて、きわめて安定な繰り返し耐性と高密度化を可能とする多値化動作が可能であることを実証した¹²⁾。

プレーナー型ナノワイヤメモリスタ素子では、伝導パスの形成が面内で生じ、加えてナノワイヤ中に制限されているため、従来薄膜キャパシタ構造では困難であったナノ伝導パスの直接的・空間的な評価が可能である¹³⁾。たとえば、これまでにジュール熱による効果と電界による効果の競合現象が議論の対象になっていたが、これら両因子を実験的に区別することは困難であった。我々はナノワイヤ素子の規定されたナノ制限空間においてこれらの因子を区別することを試みた。我々の素子では電流変化幅≫電圧幅であったことから、ジュール熱効果（電力）では主に電流が、電界効果では電圧が支配的な因子であると示唆される。SET 電流-RESET 電流には有意な相関性が見られなかったが、一方で SET 電圧-RESET 電圧では強い相関性が確認された。SET 過程で印加電界を増加させると、RESET 過程ではこの増加に相当する印加電界強度が必要となることを意味している。したがって、本結果よりバイポーラメモリスタ動作は電界誘起現象であり、電界が本現象の制御因子であることが明らかとなった。

上記の検討において、検討されたすべてのナノワイヤ素子においてバイポーラ型のメモリスタ現象が観察された。従来の知見では、メモリスタ動作においてバイポーラ型とユニポーラ型がなぜ混在するのかについて明確なデバイス設計指針は得られていなかった。そこで、我々は素子のサイズが上記メモリスタ動作のバイポーラ型・ユニポーラ型に与える影響を、**Fig. 6** に示すように幅広いサイズレンジにおいて検討した¹⁸⁾。その結果、素子のサイズがバイポーラ型とユニポーラ型のメモリスタ動作において決定的な役割を果たしていることが明らかになった。図に見られるように、素子に加える電界強度を強くすると、non-memory→bipolar memory→unipolar

Fig. 6. (color online). (a) Diagram as to variation of polarity characteristics in switching behaviors for CoO. (b) Diagram as to variation of polarity characteristics in switching behaviors for TiO₂. (c) and (d) Diagrams as to variations of polarity characteristics in switching behaviors for NiO. The data of two different NiO layers were shown when changing the deposition conditions of NiO layers.¹⁸⁾

Fig. 7. (color online). Schematic of the emergence of the two polarity characteristics in terms of a diagram between a cell area and an electric field intensity.¹⁸⁾

memory と同一素子でメモリ動作の変調が観察された。また、それらの変調が生じる臨界電界強度が顕著な素子サイズ依存性を示すことが明らかになった。これらの結果に基づき、ユニポーラ型とバイポーラ型が様々なデバイス中で混在するメカニズムに関するモデルを Fig. 7 に示すように提唱した。

5. 単結晶ナノワイヤの熱電素子、生体分子分析デバイス、分子認識センサへの展開

単結晶ナノワイヤ一本の熱起電力を測定することにより、その熱電性能を検証した¹⁹⁾。使用したナノワイヤは VLS 法を介して形成された B をドーパした Si ナノワイヤである。前章で述べたように、VLS 法ではドーパントの結晶中への取り込まれる界面が二つ存在する。(液固界面、気固界面) ドーパント原子が結晶中への取り込まれるプロセスが異なることにより、意図しない不純物ドーパントの空間不均一性が生まれる。均一な半導体チャネルという観点では好ましくないと考えられていた不純物ドーパントのこの空間不均一性が、ナノワイヤ中の不純物ドーパントの空間的な不均一性ととも Modulation Doping 効果を生み出し、熱電変換効率の指標となる Power Factor を増強することが明らかになっている¹⁹⁾。

VLS 法の特徴を活かして、マイクロ流路中の空間中の狙った位置に望みの表面を有するナノワイヤ構造を形成した²⁰⁻²³⁾。このナノワイヤ搭載型マイクロ流路デバイスが DNA, RNA, タンパク質, エクソソーム (癌マーカー) を高速で分離・分離する能力を有していることが明らかとなった。本アプローチでは、マイクロ流路中の狙いの空間位置に、狙いの表面を有する 3 次元ネットワーク構造を形成することが可能になっており、この比較的剛直な 3 次元ネットワーク構造と分子との相互作用が重要な役割を果たしている。

ナノワイヤ素子において、ナノスケールで熱を制御する手法を導入することで、従来技術より消費エネルギーを 9 桁程度低減した分子センサを実証した²⁴⁾。本手法のキーとなるものは、①パルス自己加熱機構 (センサ部とヒータ部の間隔の最小化)、②バルクよりも小さなナノワイヤ熱伝導率 (熱を閉じ込める効果)、③小さな熱容量に起因するマイクロ秒レンジのナノワイヤ熱緩和時間である。

6. ま と め

本稿では、表面における分子の空間選択性に立脚した金属酸化物材料から構成される単結晶ナノワイヤの創製と、それらのナノ構造を機能性デバイスへと展開する筆者らの最近の研究成果を紹介した。現在では、所望の機能性酸化物材料を単結晶ナノワイヤやヘテロナノワイヤ構造として形成することが可能になっており、今後これらの新しい単結晶ナノワイヤ構造を活用したデバイス開発の進展が期待される。金属酸化物は本質的に大気や水との相性が良く、これまでに研究が進んでいる化合物半

導体ナノワイヤと比較しても、その“違い”や“個性”を引き出した機能デバイスが世界中からIoT時代に向けて提案されつつあり、今後のさらなる進展が期待される。

謝 辞

本研究の遂行にあたって共同研究をさせて頂いた、大阪大学産業科学研究所 川合知二特任教授、田中秀和教授、谷口正輝教授、筒井真楠准教授、神吉輝夫准教授、横田一道助教、名古屋大学工学研究科 馬場嘉信教授、加地範匡准教授、安井隆雄助教、慶応大学理工学部 内田建教授、高橋綱己助教（現、九州大学先端物質化学研究所）、東京大学総合文化研究科 寺尾潤教授、京都大学工学研究科 関修平教授、NIMS 深田直樹博士に心より御礼申し上げます。また、ともに研究を行って頂いたメンバーである九州大学先端物質化学研究所 金井真樹博士、鈴木将博士、He Yong 特任助教、Mickaël Boudot 博士、安西宇宙氏、Zhu Zetao 氏、Chinese Academy of Sciences の Prof. Gang Meng、Huazhong University of Science and Technology の Prof. Fuwei Zhuge、King Mongkut's Institute of Technology の Dr. Sakon Rahong、imec の Dr. Umberto Celano、NANOTEC、Thailand の Dr. Annop Klamchuen、NECTEC、Thailand の Dr. Mati Horprathum、Nanjing University の Dr. Bo Xu、ソニー株式会社の岡敬祐博士、NILPRF の Dr. Aurelian Marcu に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) P. Yang, M. Fardy and R. Yan : Nano Lett. **10**, 1529, (2010).
- 2) R.S. Wagner and W.C. Ellis : Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- 3) K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka and T. Kawai : Appl. Phys. Lett. **90**, 233103 (2007).
- 4) T. Yanagida, A. Marcu, H. Matsui, K. Nagashima, K. Oka, K. Yokota, M. Taniguchi and T. Kawai : J. Phys. Chem. C **112**, 18923 (2008).
- 5) A. Klamchuen, T. Yanagida, K. Nagashima, S. Seki, K. Oka, M. Taniguchi and T. Kawai : Appl. Phys. Lett. **95**, 053105 (2009).
- 6) K. Nagashima, T. Yanagida, H. Tanaka, S. Seki, A. Saeki, S. Tagawa and T. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **130**, 5378 (2008).
- 7) Y. He, T. Yanagida, K. Nagashima, F. Zhuge, G. Meng, B. Xu, A. Klamchuen, S. Rahong, M. Kanai, X. Li, M. Suzuki, S. Kai and T. Kawai : J. Phys. Chem. C **117**, 1197 (2013).
- 8) A. Klamchuen, A.M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, F.W. Zhuge, Y. He, G. Meng, S. Kai, S. Takeda, T. Kawai and T. Yanagida : Nano Lett. **15**, 6406 (2015).
- 9) Z. Zhu, M. Suzuki, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, G. Meng, H. Anzai, F.W. Zhuge, Y. He, M. Boudot, S. Takeda and T. Yanagida : Nano Lett. **16**, 7495 (2016).
- 10) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Tanaka and T. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **131**, 3434 (2009).
- 11) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, T. Kawai, J.-S. Kim and B.H. Park : J. Am. Chem. Soc. **132**, 6634 (2010).
- 12) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Taniguchi, T. Kawai, J.-S. Kim and B.H. Park : Nano Lett. **10**, 1359 (2010).
- 13) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, J.-S. Kim, B.H. Park and T. Kawai : Nano Lett. **11**, 2114 (2011).
- 14) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, T. Kawai, J.-S. Kim and B.H. Park : J. Am. Chem. Soc. **133**, 12482 (2011).
- 15) K. Oka, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, B. Xu, B.-H. Park, H. Yoshida and T. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **134**, 2535 (2012).
- 16) K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, S. Rahong, G. Meng, M. Horprathum, B. Xu, F. Zhuge, Y. He, B.H. Park and T. Kawai : Nano Lett. **12**, 5684 (2012).
- 17) G. Meng, T. Yanagida, K. Nagashima, H. Yoshida, M. Kanai, A. Klamchuen, F. Zhuge, Y. He, S. Rahong, X. Fang, S. Takeda and T. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **135**, 7033 (2013).
- 18) T. Yanagida, K. Nagashima, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, B.H. Park and T. Kawai : Sci. Rep. **3**, 1657 (2013).
- 19) Z. Fuwei, T. Yanagida, N. Fukata, K. Uchida, M. Kanai, K. Nagashima, G. Meng, Y. He, S. Rahong, X. Li and T. Kawai : J. Am. Chem. Soc. **136**, 14100 (2014).
- 20) T. Yasui, S. Rahong, K. Motoyama, T. Yanagida, Q. Wu, N. Kaji, M. Kanai, K. Doi, K. Nagashima, M. Tokeshi, M. Taniguchi, S. Kawano, T. Kawai and Y. Baba : ACS Nano **7**, 3029 (2013).
- 21) A. Klamchuen, H. Tanaka, D. Tanaka, H. Toyama, G. Meng, S. Rahong, K. Nagashima, M. Kanai, T. Yanagida, T. Kawai and T. Ogawa : Adv. Mater. **25**, 5893 (2013).
- 22) S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, G. Meng, F. Zhuge, Y. He, N. Kaji, M. Kanai, K. Nagashima, T. Kawai and Y. Baba : Sci. Rep. **4**, 5252 (2014).
- 23) S. Rahong, T. Yasui, T. Yanagida, K. Nagashima, M. Kanai, G. Meng, Y. He, F.W. Zhuge, N. Kaji, T. Kawai and Y. Baba : Sci. Rep. **5**, 10584 (2015).
- 24) G. Meng, F.W. Zhuge, K. Nagashima, A. Nakao, M. Kanai, Y. He, M. Boudot, T. Takahashi, K. Uchida and T. Yanagida : ACS Sensors **1**, 997 (2016).
- 25) M. Suzuki, Y. Hidaka, T. Yanagida, M. Kanai, T. Kawai and S. Kai : Phys. Rev. E **82**, 011605 (2010).
- 26) M. Suzuki, Y. Hidaka, T. Yanagida, A. Klamchuen, M. Kanai, T. Kawai and S. Kai : Phys. Rev. E **83**, 061606 (2011).