金属ナノ接点の電気伝導

木 塚 徳 志^{*1}

Electron Transport in Metallic Nanocontacts

Tokushi KIZUKA

Institute of Materials Science, Graduate School of Pure and Applied Science

(Received November 22, 2007, Accepted April 5, 2008)

The electrical properties of metallic contacts with nanometer width (nanocontacts) are reviewed. First, the production methods of nanocontacts and structural dynamics during formation are introduced. Then, the characteristics of conductance in nanocontacts with various metallic elements are presented. The origins of stepwise variation in conductance-time curves and peaks in conductance histograms are described in contrast with that observed in electron-gas point contacts at semiconductor interfaces. In particular, the conductance of gold nanocontacts is explained in relation to quantization of conductance. The atomic configuration and conductance of single-atom wires are also reviewed.

1. はじめに

ナノメートルサイズの断面幅をもつ金属接点（ナノ接点）の電気伝導に関する研究は、コンダクタンスの量子化に焦点が当てられて進められてきた¹⁻³⁾。この微細な構造を対象とするほとんどの実験には最先端計測技術が駆使されているが、この研究分野の草分けの頃、コンダクタンスの量子化が、室温空气中に置かれた2本の針金、数ミリボルトの電源、それとオシロスコープだけで構成される装置でも見出された⁴⁾。先端物質研究に用いる手法としてのこの簡便さは、本分野はもとより他の物質研究でも類を見ない。コンダクタンスの量子化に加え、ナノ接点研究の普及と喧伝にさらに貢献した要素が単原子断面をもつワイヤーである^{1-3,5)}。原子数個が並んだだけの分子、もしくは結晶の単位格子程度の構成要素しかもたない原子ワイヤーは、コンダクタンス量子化の基底を与える構造として期待された。構造以外のものを捨象してしまえば、原子ワイヤーが物質構造制御の限界の一面を与えることは容易にわかる。固体素子が微細極限に迫るほど、原子ワイヤー研究は重要になる。

コンダクタンスの量子化というメゾスコピック領域の量子現象、それに相反する印象までも与える実験の簡便さ、それと最も単純微小な原子配列をもつ原子ワイヤー、このような基礎物理学としても、最先端デバイスへの応用としても関心を寄せざるを得ない要素を包含して継続されてきたのが金属ナノ接点研究である。この研究も萌芽からすでに20年近くを経て上記要素に対する研究結果が蓄積され、その中でナノ接点に対する認識も変遷してきた。初期に比べれば、その流れを幾分でも客観的に鳥瞰する時期に至ったようにも思える。ここでは、電気伝導を論旨に据え、これまでのナノ接点研究について解説したい。

2. 金属ナノ接点の形成

金属ナノ接点は、金属基板と針との接触・引っ張り、もしくは薄膜もしくは微細接点の引っ張りによって容易に得られ

る。いずれの手法も原理は単純であり、機械的な操作に基づいている。前者に対応する代表的な手法は走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy; STM)、もしくは同様なピエゾ探針操作を用いた探針-基板接触法である (Fig. 1)。Dürig らと Gimzewski らは、1986年に、STM 観察中に探針を基板表面に接近させていくと、コンダクタンスがトンネル領域からバリスティック伝導領域にピコ秒以下で遷移することに注目した^{6,7)}。この遷移は、探針が基板表面近傍では自発的に接近し基板に接触する過程に対応し、跳躍接触 (jump-to-contact) と呼称されている。彼らは、この接触によって形成された接点の電気伝導から接触部の断面幅がナノメートルサイズであることを見積もり、実験によってナノ接点が形成していることを導いた。以後、このコンダクタンスから接点断面積を算出する手順は、高分解能透過電子顕微鏡による接点の直接観察が始められるまで^{8,9)}、ナノ接点形成を確認する唯一の方法として継続して用いられることになった。彼らの研究では、ナノ接点の変形挙動についても検討され、接点構造に対する力学特性の実験が始まった。この研究が発表された翌年に、半導体界面に形成された電子ガスのポイントコンタクトでコンダクタンスが量子化することが報告された。以後、その影響がナノ接点研究に及び、今日に至っている。Dürig らと Gimzewski らの研究が、ここで解説す

Fig. 1 Preparation of metallic nanocontacts by tip-substrate contact technique using scanning tunneling microscopes or similar piezodriven tip operations. Approach of tip to substrate (a), jump-to-contact and contact formation due to adhesion (b), formation of nanocontact or atomic sized wire during retraction (c), and fracture of contact and formation of nanodot on substrate (d).

^{*1} 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 (〒302-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

るナノ接点研究の源流になったといえよう。

ナノ接点を形成するもう一つの方法は、機械的制御破壊接点法 (mechanically controllable break junction technique, MCBJT) である (Fig. 2). この手法は微細ジョセフソン接合のトンネル電流を調べる手法として用いられていたが, Muller と Ruitenbeek のグループがバリスティック伝導を想定したナノ接点の実験に応用した^{1,10)}. MCBJT では, 表面を絶縁処理した青銅などの薄板の上に金属ワイヤーを固定し, その薄板をワイヤー側が凸になるように湾曲させる. 湾曲によって, 拡張側にあるワイヤーは, 引っ張り応力が印加されて伸びる. 伸びがワイヤーの破断限界に達すると, ワイヤーに亀裂が発生し, 亀裂面が成長する. この亀裂成長によってワイヤーは徐々に切断される. ワイヤーは, 破断が進行した最も狭い領域を境として, つまり接点として二分される. ピエゾ素子を使って基板を湾曲させると, 最終的な接点の幅をナノメートル以下に調節することが可能になる.

上記2つの機械的な接点制御法では, 接点両側に電圧を

Fig. 2 Preparation of metallic nanocontacts by mechanically controllable break junction technique. Adhesive bonding of wire with solid plate (a), bending of plate (b), crack generation and growth in wire on expanding side of plate, resulting in nanocontact (c), and fracture of nanocontact (d). The fracture part is recovered to a nanocontact by strain releasing of the plate.

印加して接点を伸ばし, コンダクタンスを伸び量の関数として調べる. STM 法では接触時にもナノ接点が形成されるが, 跳躍接触は不可逆な自発過程であるために, 探針移動量を制御しやすい引っ張り過程が調べられる.

前項で既述した2本の針金を接触させる方法でも, 針金同士の機械的な接触を利用するが, STM や MCBJT のように原子精度の能動的な機械操作はしない⁴⁾. 針金を机上に弱く固定し机を手で叩くと, 針金が共振し始め, その表面で接触と破断が繰り返される. その中でナノ接点形成と接点の引っ張り変形が生じる.

探針操作や変形などの機械的操作を用いない方法も報告されている. Li らの電解析出法がそれであり, 電極間のコンダクタンスが, 作製しようとする接点の断面積に対応するように析出電圧を制御する¹¹⁾. 構造制御の精度は単原子程度まで可能で, さらに機械的操作が不要であるために, ナノ接点の大量生産に向いている.

3. ナノ接点形成の構造ダイナミックス

「コンダクタンスの量子化」に対する関心が高まって, ナノ接点形成にも焦点が当てられた. しかし, こうした微細接点の構造ダイナミックスは, それ以前に, 摩擦・摩耗・潤滑など固体接触に関わる分野で研究されてきた^{12,13)}. 有限要素法や分子動力学法による計算機シミュレーションでは, 計算能力の時代的背景を反映して, その対象は必然的にナノ接点と同じ範疇の構造になった. 前項の実験結果に対する構造ダイナミックスは, こうした計算結果を基に考察されている.

実験では, 透過型電子顕微鏡によって, ナノ接点の構造ダイナミックスが直接観察された. 当初は電子線による穿孔と揺動を利用して観察していたが⁸⁾, ピエゾ駆動による原子精

Fig. 3 Approach, contact, compression and retraction of gold nanocontact observed by *in situ* high-resolution transmission electron microscopy using piezomanipulation of nanotip. Approach of gold nanotips (A, B) (a), formation of nanocontact of 1 nm width (b), width increase by subsequent compression (c-d), nanowire formation during retraction (e), and fracture of nanowire and dissipation of atoms (f).

度のその場変形装置を組み入れた透過型電子顕微鏡法は、前項のナノ接点操作と対応する構造変化の観察を可能にした (Fig. 3)⁹⁾。この原子配列観察と構造制御に、コンダクタンス、力および光応答を測定する機能を加えると、ナノ接点研究で中心となる構造と物性の要素をほぼ網羅して調べることができるようになる¹⁴⁾。

4. ナノ接点のコンダクタンス測定

MCBJT や STM では、コンダクタンスからナノ接点の大きさを把握するために、コンダクタンスは接点の形成・変形過程で測定される。この過程が引っ張り過程のとき、コンダクタンスは、接点を引き伸ばした時間や距離の関数として表される。引き伸ばした時間をひき数とすると、コンダクタンスの同じ測定値が持続する時間から、その値を示す状態の安定性がわかる。

4.1 金ナノ接点の測定値の分布

実験・理論ともに、最も研究されているナノ接点の材料種は金である。本研究分野を象徴しているともいえる金ナノ接点のコンダクタンス測定結果についてまず紹介する。金の接点の両側を徐々に引き離していくと、コンダクタンスは時間経過とともに階段状に減少する (Fig. 4 左側)。その後、コンダクタンスはゼロ付近まで減り、接点は破断しはじめる。この過程では、歪みは連続的に増加している。我々が手で直接扱うことができる大きさの金属では、断面積が連続的に減少すれば、コンダクタンスもなめらかに減っていく。階段状のコンダクタンス曲線は、微小接点特有の測定結果といえる。コンダクタンスの値は一定の時間ごとに測定されるため、抽出点数と測定値のヒストグラムを作成すると階段状の各段の平均の高さがわかりやすくなる (Fig. 4 右側)。金接点の測定では、高頻度のコンダクタンス測定値は、ある単位量の整数倍に現れることが多く、それを単位として選ぶと結果を整理しやすい^{3-5,15)}。この単位は、後述するコンダクタンス量子 $2e^2/h = G_0$ (e ; 電子の電荷, h ; プランク定数) に対応し、その値は $77 \mu S$ ($= 12.9 k\Omega^{-1}$) である。ただし、 G_0 の整数倍から離れた値もよく測定され、平坦部が G_0 の整

Fig. 4 Conductance-time relation during slow retraction of gold nanocontact (left-hand side), and histogram of counts (right-hand side). The nanocontact was gradually retracted and conductance was measured at the same interval. Plateaus of a stepwise variation appear around quantized levels of $1 G_0$ and $3 G_0$, and a nonquantized level of $1.8 G_0$

数倍の位置に確実に現れるわけではない。また、同じ条件の測定でも、階段状変化自体が現れないこともある。この階段状の変化は、測定系の周波数特性に対して、あるコンダクタンス値の持続時間が十分長い場合に現れる。すなわち、階段状変化は、その現れた特定の状態が安定であることを示し、コンダクタンスのとりうる値の連続性・離散性を直接示すわけではない。コンダクタンスが離散的な値だけを変遷するのであれば、階段状変化が現れるか否かに関わらず、また集計数に限らず、測定値はその離散的な値に対応するものだけになる。したがって、コンダクタンスのとりうる値の連続性・離散性については、コンダクタンスの各値の統計的な検出頻度をもとに判断される。具体的には、コンダクタンス-時間曲線を繰り返して測定し、コンダクタンスの各値毎に抽出点数を集計する (Fig. 5)。金ナノ接点について調べたヒストグラムでは、1 回だけの測定では見られない G_0 の整数倍のコンダクタンス値にもピークが現れる (Fig. 5 上段)。ただし、ピークの半値幅は $0.5 G_0$ 程度であり、ピーク同士の間のコンダクタンス値も測定される。つまり、不特定の金ナノ接点のコンダクタンスのとりうる値は、あくまで連続的である。

コンダクタンス値が連続的であるために、測定値の集計量が少ないときには、量子化準位以外の値がヒストグラムに占める割合が高くなることもある。このようなときには、ナノ接点の安定性を反映したヒストグラムはえられない。Costa-Krämer によれば、量子化準位に明瞭なピークを示すコンダクタンスヒストグラムを無作為の金ナノ接点から作成するためには、数万回程度の測定が必要になる¹⁶⁾。集計量を増やし、この回数以上になると G_0 の整数倍位置のピークは一層鮮明になる。

量子化準位に対応するピークは、一般に数 G_0 まで、多い

Fig. 5 Histograms of conductance measured during retraction of gold, platinum, and palladium nanocontacts. The peaks in the histogram for gold nanocontacts correspond to the quantized levels, whereas the number of peaks for platinum and palladium nanocontacts decreases to a few, and their peak values differ from the quantized levels.

ときでも、たかだか $10 G_0$ 程度までしか現れない。こうした小さなコンダクタンスを示す接点、すなわち接点幅が数原子までのナノ接点が不安定であると、そのコンダクタンスが測定される確率は、より大きなナノ接点のそれよりも、小さくなる。コンダクタンスの高速計測を取り入れた Hansen らによる実験結果は、 $5 G_0$ より小さいコンダクタンスが測定される確率が低いことを示している¹⁷⁾。このことは接点が伸びずに急激に破断する頻度が高く、 $5 G_0$ よりも小さいコンダクタンスに対応する細い金ナノ接点不安定であることを意味している。したがって、 $5 G_0$ よりも小さい範囲で、ナノ接点の安定性を反映するコンダクタンスヒストグラムを作成するためには、多くの測定点が必要になる。

集計数が十分であっても、ピークが観察されるコンダクタンス値には上限がある。印加電圧が大きくなると、この上限は下がる。具体的に述べると、印加電圧が 100 mV 以下の時、この上限は $5 G_0$ 程度である。(ただし、加工硬化した金線を使ってナノ接点を作製すると、この上限は $10 G_0$ 程度まで増える¹⁸⁾。) 印加電圧が 1 V 程度のときには、観測されるピークは $1\text{--}2 G_0$ 程度までに減少し、 2.4 V を越えるとそれらも現れなくなる¹⁹⁾。つまり、ピーク形成に起因しているコンダクタンスを示す状態が形成されときの電流密度には臨界がある。

4.2 他の金属種のナノ接点の例

銀や銅は金と同じように s 電子を最外殻にもつ元素である。これらのナノ接点では、コンダクタンスヒストグラムに複数のピークが現れるが、それらと量子化準位との対応は金接点ほど良くはない²⁰⁾。 $3s$ と $3p$ の3 個のアルミニウムのナノ接点でも、ほぼ G_0 ($\sim 1.16 G_0$) の整数倍の位置にピークが現れる²¹⁾。これらに対し、ロジウム、パラジウム、イリジウムやプラチナは、周期律表で金の周囲にあるが、これらのナノ接点のコンダクタンスの特徴は金ナノ接点のそれとは異なる (Fig. 5 中下段)。これらの金属接点のヒストグラムには、ピークは現れても、その数は一つ、もしくは数個程度で、しかもその位置は G_0 の整数倍の値には対応していない^{22,23)}。同じ傾向がニオブのナノ接点でも見られている²⁴⁾。

ニッケルのナノ接点でも、測定温度が室温のとき、 $1 G_0$ や $2 G_0$ の位置にピークが観測されている^{25,26)}。また、このナノ接点では、 $0.5 G_0$ や $1.5 G_0$ にもピークが出現する。この半整数倍のピークは、数ミリテスラ程度の外部磁場が印加されたときに現れる。金接点のコンダクタンスヒストグラムにも、 $0.5 G_0$ などの半整数倍の位置にピークが現れることがある (Fig. 5 上段)。これは磁性体ナノ接点での半整数倍ピークとは異なり、水素の吸着によって生じることが報告されている²⁷⁾。

s 電子が弱く結合し、自由電子近似を適用しやすいナトリウムなどのアルカリ金属のナノ接点は、この研究分野の萌芽期に調べられた。コンダクタンスヒストグラムには、 $1, 3, 5$, および $6 G_0$ の位置にピークが現れた²⁸⁾。 G_0 毎に等間隔に現れないという特徴は、接点を円筒状井戸型ポテンシャルとして計算すると説明できる。自由電子近似が良いと考えられているせいか、先に紹介した貴金属のナノ接点のように、原子配置まで考慮して計算されることは少ないようである。

探針接触によるナノ接点作製法は、液体金属にも応用できる²⁹⁾。水銀や液体スズに探針を接触させ、引き上げるときのコンダクタンスを測定すると、他の金属ナノ接点に比べて観測数は少ないが、固体金属ナノ接点と同様な階段状のコンダクタンス曲線がえられる。階段の高さは G_0 の整数倍の位置に対応することもあるが、その頻度は金ナノ接点のそれほどではない。原子配置がコンダクタンスに密接に関わるナノ接点研究では、こうした液体金属ナノ接点の構造と物性は興味深い研究対象であるが、それらの報告例は少なく、その解釈も十分になされていない。

5. コンダクタンス測定結果の解釈

5.1 コンダクタンスの量子化準位

コンダクタンスヒストグラムは、様々な原子配置をもつナノ接点からの結果をもとに作成されるため、その解釈には、多くの前提や他の情報が必要になる。まず、ナノ接点個別のコンダクタンス変化である階段状曲線の起源について考察する。

階段状曲線は、ナノ接点の測定以前に、半導体界面の電子ガスのポイントコンタクトの測定から発見された³⁰⁾。このポイントコンタクトでは、1 回の測定で現れる階段平坦部のコンダクタンス値は、最も収束された伝導領域の形状がそれを決定する主因になる。収束部の大きさは、ゲート電圧制御によって連続的に減少する。電子の波動関数の収束方向に成立する量子条件から、伝導に寄与するチャンネルの数 n が決まる。コンダクタンス (G) は、各チャンネルの取りうる最大のコンダクタンス G_0 とその i 番目のチャンネルの透過確率 T_i の積を、 n チャンネルについて積算した形で表される。つまり、コンダクタンスは Landauer 公式

$$G = G_0 \sum_i^n T_i$$

から導かれる。伝導領域の太さが均一なポイントコンタクトでは散乱が少なく、すべての T_i はほぼ 1 となる。このときコンダクタンスは $\sim nG_0$ となって量子化する。つまり、この量子化は、伝導領域は連続的に収束するが、コンダクタンスはチャンネル数が減少する毎に G_0 単位で減っていくために生じる。 T_i が 1 より小さいときには、コンダクタンスは G_0 毎には量子化しない。 T_i はポイントコンタクトの他の形状要因にも依存する。例えば、ポイントコンタクトの収束角が大きくなると、つまり、最小収束部付近で急激に細くなると、電子は境界部で散乱されやすくなり、コンダクタンス曲線に現れる平坦部の両端が不鮮明になり、量子化の様相が崩れていく³¹⁾。

5.2 コンダクタンス値と階段状曲線

金も含めた金属ナノ接点の 1 回のコンダクタンス測定では、既述したように、階段平坦部が現れても、その高さは必ずしもこの量子化準位に一致しない。まず、この点が電子ガスのポイントコンタクトと異なっている。量子化の兆候が見られるような金属ナノ接点の断面幅はフェルミ波長と同程度の数原子程度であり、また伝導方向の長さは平均自由行程 (金では約 4 nm) よりも短いと予想されていた。このため、コンダクタンスには、バリスティック伝導が主に起因してい

ると考えられ、ナノ接点のコンダクタンスも Landauer 公式を出発点にして説明された。したがって、こうした半古典的な理論を基にした解釈は、電子ガスのポイントコンタクトのときと同じである。異なる点は、ナノ接点では、例外なく量子化準位以外のコンダクタンス値も観測されることである。

量子化準位以外のコンダクタンス値は散乱が生じていることを示しているということになる。ナノ接点研究の初期 1993–1996 年に、Todorov と Sutton らは自由電子モデルを用いた計算によって^{32,33)}、また Scherbakov らは理論解析によって³¹⁾、量子化準位からコンダクタンス値がずれることを示している。Bratkovsky らは、ナノ接点のコンダクタンスは、原子配置がわずかにずれるだけで変化し、コンダクタンスの量子化は簡単に崩壊することを指摘している³³⁾。金属ナノ接点の構造は、接触による接点形成と引っ張り変形を繰り返す中で多様に変化し、コンダクタンスはその過程で測定される。このことだけを考慮しても、ナノ接点のコンダクタンスが量子化準位に現れるということは一般的ではないということになる。

ナノ接点のコンダクタンス曲線に現れる階段状変化は、既述したように、特定の接点構造の安定性を反映するものであって、コンダクタンスの量子化とは直接関わりがない。階段高さの一部が量子化準位に対応することがあるというだけである。コンダクタンスの量子化が観測される電子ガスのポイントコンタクトでは、階段状平坦部の高さや量子準位に対応するために混乱が起きやすい。ここで、ナノ接点の階段状変化の起源について述べたい。コンダクタンスを決定する最も大きな要因の一つが、最も狭い伝導領域の断面積であることは、電子ガスも金属接点も同じである^{31,34)}。電子ガスの収束部が連続的に変化するのに対し、金属ナノ接点の最小断面部の構造は原子単位で変化する。このため、ナノ接点研究の当初から、接点の最小断面積は原子数単位で減少し、その離散性に対応してコンダクタンスも階段状に減っていくと予想されていた。このことは、後にコンダクタンスと接点に印加されている力の変化が同時に起きることが測定されて確信されるようになった (Fig. 6)³⁵⁾。すなわち、電子ガスのポイントコンタクトと金属ナノ接点では、コンダクタンスの階段状曲線の根元は異なっている。

5.3 ヒストグラムに現れるピーク

多くの金属種のナノ接点では、バリスティック伝導を出発点にしながらも、コンダクタンスの量子化の様相がまったく見られないほど散乱の影響が現れている。このように整理していくと、金ナノ接点のコンダクタンスが、とりわけ特別なものであることがわかる。どの金属種のナノ接点でも、コンダクタンス値は連続的であるので、本来その全てについて対応する構造を考えなければならない。しかし、実験の分解能や計算条件の制約から、これまでの研究報告では、ヒストグラムのピークの解釈に焦点が絞られている。先に述べた Todorov と Sutton ら^{32,33)}、および Scherbakov ら³¹⁾の指摘は、表現を変えると、同じコンダクタンス値は複数種の接点構造からもたらされている、ということになる。2005年に報告された Dreher らの計算結果は、このことをより定量的に導いている³⁶⁾。彼らは、分子動力学法によって数原子断

Fig. 6 Variation in strain, conductance and force of gold nanocontact as a function of time. Both the conductance and the force show saw-tooth curves with continuous increase in strain. The time at decreases in the conductance corresponds to that in the force. A force level of approximately 2 nN is caused by formation of an atomic-sized wire showing a conductance of $0.1 G_0$.

面をもつ金接点の安定構造を調べ、強結合モデルによってコンダクタンスを計算し、実験と同様なコンダクタンスヒストグラムを作成した。その結果は、量子化準位に現れるピークには、異なる断面積をもつ複数種の接点からのコンダクタンスが積算されていることを示している。例えば、 $1 G_0$ のピークには、1–3 原子断面の接点に関与している。松田らは、その場電子顕微鏡観察によって、これと同じ結果を得ている³⁷⁾。計算研究では、各ピークのコンダクタンスについて各軌道からの寄与も調べられている^{1,36,38)}。 $1 G_0$ は 6s 軌道だけが寄与し、その透過確率は 0.98 程度である。コンダクタンスが $2 G_0$ 以上の量子化準位を示す構造が安定であるという結果は必ずしも得られていないが、 $2 G_0$ のときは、透過確率 0.98 の 6s と透過確率 0.4–0.6 の 2 つの 5d 軌道に関与している。 $3 G_0$ のときは、2 つの d 軌道の透過確率が 0.8–0.9 に増加する。 $4 G_0$ 以降も同様に透過確率が 1 でない軌道からの寄与が合算されている。d 軌道の透過確率が小さい原因は、s 軌道電子に比較して d 軌道電子が散乱されやすいことにある。電子ガスのポイントコンタクトで観測されるコンダクタンスの量子化では、各チャネルの透過確率は 1 である。これに対し、金ナノ接点で量子化準位に現れる $2 G_0$ より大きいピークは、透過確率が 1 でない複数チャネルからの寄与により、偶然、その位置に生じていることになる。d 軌道がコンダクタンスに主に起因するプラチナやパラジウム

などのナノ接点のコンダクタンスピークが、量子準位に対応しない理由も、 d 軌道の散乱特性をもとに説明されている³⁹⁾。

6. 原子ワイヤー

ナノ接点の伝導がバリスティックであると仮定すると、接点の断面積は、Sharvin 方程式

$$G_s = G_0 \left(\frac{k_F r}{2} \right)^2,$$

(k_F ; フェルミ波数, r ; 接点断面の半径), もしくは補正項を含んだ

$$G_s = G_0 \left\{ \left(\frac{k_F r}{2} \right)^2 - \frac{k_F r}{2} \right\}$$

から予測することができる³³⁾。多くの金属では $k_F r$ は 1~3 程度であるので、原子サイズの断面積が見積もられ、本研究分野の創始期に単原子接点が想像された (Fig. 7)。

原子ワイヤーのコンダクタンスを詳細に計算するためには、まず対象となるワイヤーの原子配置を設定しなければならない。この原子配置は、(1)分子動力学で安定構造を計算する方法⁴⁰⁾、(2)原子ワイヤーの長さだけを選択しその中の安定構造を計算する方法⁴¹⁾、もしくは、(3)バルクの原子間距離や電子顕微鏡観察を主とした実験結果をモデルにする方法⁴²⁾、などによって求められている。計算対象となる材料には、ナノ接点と同様に、金が最も取り上げられている。(1)や(2)などに関する計算では、(a)金原子ワイヤーの構造が安定したときの原子間距離は 0.25 ± 0.2 nm である、(b)原子は直線状かジグザグ状に配置する^{39,43)}、(c)原子間距離が 0.30 nm を越えるとダイマー構造が現れ、それより伸びると原子間結合が切れる^{39,44-47)}、(d)不純物原子の結合や、ガス分子の吸着によって、金原子の間が 0.4 nm 程度まで拡張する^{41,48,49)}、という結果が得られている。こうして設定された原子配置に関し、自由電子モデルや強結合モデル、局所密度近似や密度汎関数法を伴うものも含め第一原理法によってコンダクタンスが見積もられている。計算法は異なっているが、金原子ワイヤーのコンダクタンスに関して、ほぼ統一的な結果が得られている。それらは、(a)~(d)の原子配置の特徴と対応させてまとめると以下になる。(a)安定構造、もしくはバルクの原子間距離を持つ構造のコンダクタンスは、ほぼ $1 G_0$ ($0.98-1.05 G_0$) である^{40,42,49)}。先に述べたように、この $1 G_0$ は透過確率 ~ 1 の $6s$ 軌道に起因してい

る。(b)前項(a)は、直線状、ジグザグ状どちらの原子配置に対しても該当する。(c)原子間結合が伸びるとコンダクタンスは徐々に減少していき、ダイマー化によって $\sim 0 G_0$ になる^{42,47)}。ただし、実験では、測定されている階段状平坦部は原子ワイヤーが弾性的に伸びていることを示し、その間に減少する量は高々 $0.1 G_0$ 程度にすぎない。つまり、これに対応する歪み量 (~ 0.1) 以上に伸びると、新しい原子が挿入されて歪みが緩和されるか、もしくは破断する。(d)室温で 2 つの金原子の間に酸素原子が入って結合したり、水素分子が吸着すると、コンダクタンスは $0.01 \sim 0.7 G_0$ 程度まで減少する^{41,48,49)}。

他の金属種としては、実験で対象となる金属種やアルカリ金属などの原子ワイヤーの構造とコンダクタンスが計算されている。アルミニウムや $5d$ 電子をもつ金属種では、コンダクタンスに関与する軌道の数 は 3-6 になり、これらの原子ワイヤーのコンダクタンス値は $1 G_0$ にならない。Kobayashi らによって第一原理法で計算された例を示そう^{49,50)}。長さが 3 原子のアルミニウムワイヤーのチャンネルは 3 つあり、それぞれ sp_z 混成軌道、 p_x および p_y 軌道で構成されている。透過確率はそれぞれ 0.99, 0.47, および 0.47 であり、コンダクタンスは合計で $1.93 G_0$ になる。

$1 G_0$ を示す原子ワイヤーは金属原子ワイヤーの中で特異な存在であるといえる。金原子ワイヤーの実験では、原子ワイヤーに $0.1 \sim 1.5$ nN 程度の引っ張り荷重が作用し、 $0.1 \sim 0.2$ 程度の歪みを生じる⁵¹⁾。また、試料室には残留ガスがあり、大気中で測定されることもある。つまり、(c)や(d)の効果があることを考慮すると、 $1 G_0$ を示す原子ワイヤーは、金原子ワイヤーの中でさえも限られたものといえるのかもしれない。しかし、この $1 G_0$ を示す金原子ワイヤーが、コンダクタンスの量子化を一準位ながらも示す数少ない例になっている。

7. 最後 に

金属ナノ接点の電気伝導は、金のナノ接点で観測されたコンダクタンスの特徴から、「コンダクタンスの量子化」への期待を根底に置いて研究されてきた。金属ナノ接点を概観すれば、現段階では、電子ガスのポイントコンタクトで観測されるコンダクタンスの量子化との類似性は少ないと言っているのかもしれない。とはいえ、金属ナノ接点での「コンダク

Fig. 7 Growth of atomic-sized gold wire. The growth results from extraction of atoms from tips during retraction. Black dot contrasts show the images of single atoms (arrows in (d)).

タンスの量子化」は、この研究分野に流布するドグマではけっしてない。すでに、実験・理論ともに、特定の原子ワイヤーに関しては「量子化」が実現されていることを示しているのである。また、類似性が少ないことが、この分野の研究の学術的価値と水準を下げるわけでもない。金属ナノ接点のコンダクタンスの単位に選択される G_0 は、ナノ接点の電気伝導は、散乱が電子ガスの伝導よりも多いとは言っても、拡散伝導領域側でなくバリスティックな伝導領域側に寄って考えざるをえないことを象徴している。 G_0 のコンダクタンスが示されている典型的な状態における電流密度は $\sim \text{TA}/\text{m}^2$ になり^{35,51)}、バルクの伝導での値に比較すると 10^5 倍以上も大きい。この電気伝導が、ナノ接点環境の原子レベルの変化、例えば 0.01 nm の変位、ナニュートンの力の変動、もしくは水素分子の1つの吸着などの情報を外部に伝達する。金属ナノ接点の新しい構造特性に関する計算や電気伝導についての発見は、無限長ヘリカル構造をもつナノワイヤーや形状記憶効果など、現在でも次々と報告されている^{52,53)}。ナノ接点の本質が見え始め、研究課題も充実してきた今、想像から始まったこの構造を応用開発する転機が訪れているのかもしれない。

〔文 献〕

- 1) C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek and L. J. de Jongh: Phys. Rev. Lett., **69** (1992) 140.
- 2) J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, T. C. M. Govaert, R. Hesper and J. M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. B, **48** (1993) 14721.
- 3) N. Agraït, J. G. Rodrigo and S. Vieira: Phys. Rev. B, **47** (1993) 12345.
- 4) J. L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales and P. A. Serena: Surface Science, **342** (1995) L1144.
- 5) J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. García and V. T. Binh: Phys. Rev. Lett., **71** (1993) 1852.
- 6) U. Dürig, J. K. Gimzewski and D. W. Pohl: Phys. Rev. Lett., **57** (1986) 2403.
- 7) J. K. Gimzewski and R. Möller: Phys. Rev. B, **36** (1987) 1284.
- 8) T. Kizuka and N. Tanaka: Phil. Mag. Lett., **69** (1994) 135.
- 9) T. Kizuka, K. Yamada, S. Deguchi, M. Naruse and N. Tanaka: Physical Review B, **55** (1997) R7398.
- 10) J. Moreland and J. W. Ekin: J. Appl. Phys., **58** (1985) 3888.
- 11) C. Z. Li, A. Bogozzi, W. Huang and N. J. Tao: Nanotech., **10** (1999) 221.
- 12) U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham and R. Colton: Science, **248** (1990) 454.
- 13) R. M. Linden-Bell: Science, **263** (1994) 1704.
- 14) T. Kizuka, H. Ohmi, T. Sumi, K. Kumazawa, S. Deguchi, M. Naruse, S. Fujisawa, S. Sasaki, A. Yabe and Y. Enomoto: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) L170.
- 15) M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher: Phys. Rev. B, **52** (1995) 8499.
- 16) J. L. Costa-Krämer: Phys. Rev. B, **55** (1997) R4875.
- 17) K. Hansen, S. K. Nielsen, M. Brandbyge, E. Lægsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 708.
- 18) I. K. Yanson, O. I. Shklyarevskii, S. Csonka, H. van Kempen, S. Speller, A. I. Yanson and J. M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 256806.
- 19) H. Yasuda and A. Sakai: Phys. Rev. B, **56** (1997) 1069.
- 20) A. Fujii, M. Tsutsui, S. Kurokawa and A. Sakai: Phys. Rev. B, **72** (2005) 045407.
- 21) J. Mizobata, A. Fujii, S. Kurokawa and A. Sakai: Phys. Rev. B, **68** (2003) 155428.
- 22) S. K. Nielsen, Y. Noat, M. Brandbyge, R. H. M. Smit, K. Hansen, L. Y. Chen, A. I. Yanson, F. Besenbacher and J. M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. B, **67** (2003) 245411.
- 23) S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, O. I. Shklyarevskii, S. Speller and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 016802.
- 24) B. Ludoph, N. van der Post, E. N. Bratus', E. V. Bezuglyi and J. M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. B, **61** (2000) 8561.
- 25) H. Oshima and K. Miyano: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 2203.
- 26) T. Ono, Y. Ooka, H. Miyajima and Y. Otani: Appl. Phys. Lett., **75** (1999) 1622.
- 27) S. Csonka, A. Halbritter, G. Mihály, E. Jurdik, O. I. Shklyarevskii, S. Speller and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 116803.
- 28) J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson and L. J. de Jongh: Nature, **375** (1995) 767.
- 29) J. L. Costa-Krämer, N. García, P. García-Mochales, P. A. Serena, M. I. Marqués and A. Correia: Phys. Rev. B, **55** (1997) 5416.
- 30) 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** (1988) 848.
- 31) A. G. Scherbakov, E. N. Bogachek and U. Landman: Phys. Rev. B, **53** (1996) 4054.
- 32) T. N. Todorov and A. P. Sutton: Phys. Rev. Lett., **70** (1993) 2138.
- 33) A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton and T. N. Todorov: Phys. Rev. B, **52** (1995) 5036.
- 34) J. A. Torres, J. I. Pascual and J. J. Sáenz: Phys. Rev. B, **49** (1994) 16581.
- 35) N. Agraït, G. Rubio and S. Vieira: Phys. Rev. Lett., **74** (1995) 3995.
- 36) M. Dreher, F. Pauly, J. Heurich, J. C. Cuevas, E. Scheer and P. Nielaba: Phys. Rev. B, **72** (2005) 075435.
- 37) 松田, 木塚: 日本物理学会講演概要集, 62巻 (2007) 968.
- 38) C. Sirvent, J. G. Rodrigo, S. Vieira, L. Jureczyszyn, N. Mingo and F. Flores: Phys. Rev. B, **53** (1996) 16086.
- 39) V. M. García-Suárez, A. R. Rocha, S. W. Bailey, C. J. Lambert, S. Sanvito and J. Ferrer: Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 256804.
- 40) M. R. Sørensen, M. Brandbyge and K. W. Jacobsen: Phys. Rev. B, **57** (1998) 3283.
- 41) R. N. Barnett, H. Häkkinen, A. G. Scherbakov and U. Landman: Nano Lett., **4** (2004) 1845.
- 42) M. Brandbyge, N. Kobayashi and M. Tsukada: Phys. Rev. B, **60** (1999) 17064.
- 43) D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García and J. M. Soler: Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 3884.
- 44) H. Häkkinen, R. N. Barnett and U. Landman: J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 8814.
- 45) E. Z. da Silva, Antônio J. R. da Silva and A. Fazzio: Physical Review Letters, **87** (2001) 256102.
- 46) L. De Maria and M. Springborg: Chem. Phys. Lett., **323** (2000) 293.
- 47) M. Okamoto and K. Takayanagi: Physical Review B, **60** (1999) 7808.
- 48) S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Nørskov and W. Jacobson: Phys. Rev. B, **66** (2002) 081405.
- 49) F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva and A. Fazzio: Phys. Rev. Lett., **96** (2006) 016104.
- 50) N. Kobayashi, M. Brandbyge and M. Tsukada: Surf. Sci., **433-435** (1999) 854.
- 51) G. Rubio, N. Agraït and S. Vieira: Phys. Rev. Lett., **76** (1996) 2302.
- 52) O. Gülseren, F. Ercolessi and E. Tosatti: Phys. Rev. Lett., **80** (1998) 3775.
- 53) Harold S. Park, Ken Gall and J. A. Zimmerman: Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 255504.