

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17842

研究課題名(和文) 単分子接合におけるショットノイズ計測の開発および物性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation on property of single molecular junction by developing shot noise measurement system

研究代表者

金子 哲 (Kaneko, Satoshi)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号：10738537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では特にピラジン分子雰囲気中での金単原子接点の挙動について興味深い結果が得られた。極低温超高真空下で金単原子接点を作製し、ショットノイズのバイアス電圧依存性を計測した。ショットノイズ計測からファノファクターを算出し、透過率を算出した。その結果、金単原子がほぼ完全な透過率を持つ一つのチャンネルを構成する事が明らかとなった。一方、ピラジン雰囲気下で同様に金単原子接点のショットノイズ計測を行なったところ、2つ以上のチャンネルの存在が示唆された。以上の発見は吸着分子が付加的なチャンネルを構成する事を示しており、単原子・単分子接合の電子物性解明に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In this research, the shot noise measurement system and conductance measurement system for single-atomic/molecule junction were established with a view to clarify the electric property of single-atomic/molecule junction. The established measurement system was applied to the single-atomic/molecule junctions. Especially, the gold atomic contact in the presence of pyrazine molecule showed interesting phenomena. Gold atomic contact was fabricated using mechanically controllable break junction technique. The shot noise measurements together with the conductance measurement verified that gold atomic contact has the one conductance channel with perfect transmission without pyrazine; on the other hand, it has additional channels with pyrazine. The presence of the additional channel is explained by the interaction between pyrazine and gold.

研究分野：単分子化学

キーワード：電子物性 単分子接合 ショットノイズ

1. 研究開始当初の背景

電極間を単分子・単原子が架橋した単原子・分子接合は低次元ナノ構造体として、基礎、応用の両方面からその物性に注目が集まっている。一次元ナノ構造体では量子化電気伝導や金属-絶縁体転移等の電子物性が発現する。これまで様々な金属や分子を用いて単原子・単分子接合が作製され、研究が行われてきた。しかし、単原子・単分子接合の物性は原子構造・電子状態に強く依存するにもかかわらず、多くの研究では電気伝導度のみが計測され、単分子接合の構造は不明のまま電気伝導度に関する議論のみが行われる傾向にあった。このため、多くの単分子接合では物性発現のメカニズムの解明が行われていないという課題があった。

このような課題に対し申請者らはこれまで、電気伝導度計測のみでなく振動分光法を適用することで単分子接合の架橋構造の決定を行ってきた。ベンゼン単分子接合に関して、極低温、超高真空下で電気伝導度計測および振動分光法を適用することにより、ベンゼン分子が銀電極間では最安定構造でのみ接合を形成し、金属の単原子ワイヤの電気伝導度である $1 G_0 (G_0 = 2e^2/h = 13 \text{ k}\Omega)$ に匹敵する程高い電気伝導度 ($0.3 G_0$) を持つことを明らかにした。これによりベンゼンのような共役分子を直接電極に接続した系では、単体では絶縁体や半導体である分子も金属的な電気伝導性を示すという、分子単体とは全く異なる物性が発現されることが分かった。更に申請者らは、ベンゼン骨格内部に窒素を含んだピラジン分子において、電気伝導度計測と振動分光法を適用することにより、ピラジン分子接合は架橋構造が異なる二つの準安定構造を持ち、外力によりその二つの準安定構造が制御可能であることを明らかにした。以上のように、電気伝導度計測のみではなく架橋構造を決定することで、単分子接合に固有な物性を持つ単分子接合の物性発現のメカニズムの一部を解明することができた。

これまで申請者らは単分子接合の電気伝導度と架橋構造の決定を行ってきたが、いまだ電子状態に関しては十分な実験的知見が得られていない。単原子・単分子接合の物性は電子状態に依存するため、物性発現のメカニズムを解明するためには、電気伝導度と架橋構造と合わせて、電子状態を解明する事が必要不可欠である。

2. 研究の目的

申請者は単原子・単分子接合で発生するショットノイズに注目した。ショットノイズは単原子・単分子接合中において電荷が離散化することを起源としている。そのためショットノイズ計測を行うことにより単原子・単分子接合中の伝導を担う軌道における電子透過率を求めることができる。これまで行ってきた単分子の振動分光法とショットノイズ計測を活用することにより、単分子接合の原

子構造・電子状態が明らかとなり、単分子接合に特有な物性発現のメカニズムの解明が可能となる。

3. 研究の方法

本研究課題ではまず単分子接合のショットノイズの計測システムの開発を行った。音響的、機械的な外部振動を排除してショットノイズ信号を測定するために、測定システムはファラデーケージ内部に設置した。また、原子の熱運動の影響をできるだけ少なくするために極低温中で測定を行った。単分子接合の作製には Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) 法を用いた。この方法では三点曲げの要領で弾性基板を押し曲げることで電極金属を機械的に破断する。ピエゾ素子を用いて基板の湾曲を制御することでナノサイズのギャップを作製することができる。微細加工技術を用いて、MCBJ 用の電極作製を行うことにより、安定した原子・単分子接合の作製を行った。測定対象の分子はヒーター機能を備えたガスキャピラリーを通して極低温部分にある基板に導入する。分子存在下で MCBJ 法によりナノギャップを作製することで、ギャップ間に分子が架橋され単分子接合を作製することができる。また、ショットノイズ計測には等価な二つの回路を作製しクロススペクトル法を用い接合部で発生する微弱なノイズを検出できるようにした。

上記に記した計測システムを基に、単原子・単分子接合の新規物性探索を行なった。更に、実際にショットノイズ計測を適用し電子状態の解明を試みた。

4. 研究成果

まず金単原子接点の電子輸送チャンネル解析に関する研究成果について述べる。金単原子接点は MCBJ 法により極低温・超高真空下で作製した。単原子接合の電気伝導度である $1 G_0$ を示す接合構造においてポイントコンタクトスペクトル計測を行った。結果、 10 meV のエネルギーを持つ金の Transverse phonon モードを観測した。スペクトル観測を連続的に行い、金単原子接合構造が局所的にも変調せずに 1 時間程度保持することを確認した。同一の接合構造に対して、接合で発生するノイズ成分の検出を行った。計測したノイズシグナルから電気回路より生じるノイズ要素を差し引き、周波数に依存しない、熱雑音とショットノイズを抽出した。更に得られたノイズシグナルから、電気伝導度の値を考慮することにより、熱雑音を差し引きショットノイズの大きさを算出した。接合に印加する電圧を変化させ、ショットノイズのバイアス電圧依存性を測定した。得られたショットノイズの値から、(1)式に示すファノファクター F を算出した。

$$F = \frac{\sum_n T_n (1 - T_n)}{\sum_n T_n} \dots (1)$$

ここで T_n はチャンネル n における透過率を示

す。電気伝導度(G)は $G = \sum T_n$ と示されることを用い、(1)式より金単原子接合の透過率の決定を行ったところ、透過率1のチャンネルが一つ存在することを実際に実験的に求めることができた。

次に、分子雰囲気下における伝導度チャンネルの決定に展開した。ピラジン雰囲気下で同様にショットノイズにより算出したファノファクターを算出したところ、清浄な金単原子接点とは異なり、完全な一つの電子輸送ではなく、付加的なチャンネルの存在が示唆された。ピラジンが金単原子接点に吸着することにより、ピラジン-金間の電子移動に由来する付加的な電子輸送経路の存在する可能性が考えられる。以上より単原接合における分子吸着効果の電子輸送経路に与える寄与を解明することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計17件)

1. S. Watanabe, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, S. Kasai, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, Gap Width-independent Spectra in ATP Surface Enhanced Raman Scattering Stimulated in Au-gap Array, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 065202 (2017) (査読有) DOI:10.7567/JJAP.56.065202
2. S. Kaneko, R. Takahashi, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Controlling the Formation Process and Atomic Structures of Single Pyrazine Molecular Junction by Tuning the Strength of the Metal-Molecule Interaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 9843-9848 (2017). (査読有) DOI:10.1039/C6CP08862G
3. S. Kaneko, Y. Hashikawa, S. Fujii, Y. Murata, M. Kiguchi, Single Molecular Junction Study on $H_2O@C_{60}$: H_2O is "Electrostatically Isolated", *ChemPhysChem*, 18, 1-6 (2017). (査読有) DOI:10.1002/cphc.201700173
4. Y. Li, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Atomic Structure of Water/Au, Ag, Cu and Pt Atomic Junction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 4673-4677 (2017). (査読有) DOI: 10.1039/C6CP07549E
5. A. Aiba, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, In-situ Observation of Formation Process of Free Standing Au Nano Wire with Scanning Electron Microscope, *Nanotechnology* 28, 105707/1-7 (2017). (査読有) DOI:10.1088/1361-6528/aa59f0
6. E. Bedogni, S. Kaneko*, S. Fujii, M. Kiguchi, Mechanical Control of the Plasmon Coupling with Au Nanoparticle Arrays Fixed on the Elastomeric Film via Chemical Bond, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 035201/1-5 (2017). (査読有) DOI:10.7567/JJAP.56.035201
7. A. Aiba, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Evaluation of the Energy Barrier for Failure of Au Atomic Contact Based on Temperature Dependent Current-Voltage Characteristics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 21586-21589 (2016). (査読有) 10.1039/C6CP03437C
8. Y. Li, S. Kaneko, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Atomic and Electronic Structures of Single Oxygen Molecular Junction with Au, Ag and Cu Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 120, 16254-16258 (2016). (査読有) DOI:10.1021/acs.jpcc.6b04862
9. R. Takahashi, S. Kaneko, S. M. González, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, Determination of the Number of Atoms Present in Nano Contact Based on Shot Noise Measurements with Highly Stable Nano Fabricated Electrodes, *Nanotechnology* 27, 295203/1-7 (2016). (査読有) DOI:10.1088/0957-4484/27/29/295203
10. E. Bedogni, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, Electrical Conductance of a Single 1,2-Ethanedithiol Molecular Junction Prepared in Ultra High Vacuum, *Chem. Lett.* 45, 804-806 (2016). DOI:10.1246/cl.160238
11. S. Kaneko, D. Murai, S. Fujii, M. Kiguchi, Surface Enhanced Raman Scattering of Single 1,4-Benzenedithiol Molecular Junction, *Int. J. Mod. Phys. B* 30, 1642010/1-7 (2016). (査読有) DOI:10.1142/S0217979216420108
12. S. Kaneko, D. Murai, S. M. González, H. Nakamura, Y. Komoto, S. Fujii, T. Nishino, K. Ikeda, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi, Site Selection in Single-Molecule Junction for Highly Reproducible Molecular Electronics, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 1294-1300 (2016). (査読有) DOI:10.1021/jacs.5b11559
13. S. Suzuki, S. Kaneko, S. Fujii, S. M. González, T. Nishino, M. Kiguchi, Effect of the Molecule-Metal Interface on Surface Enhanced Raman Scattering of 1,4-Benzenedithiol Molecule, *J. Phys. Chem. C* 120, 1038-1042 (2016). (査読有) DOI:10.1021/acs.jpcc.5b10385
14. Y. Li, F. Demir, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, A. Saffarzadeh, G. Kirczenow, M. Kiguchi, Electrical Conduction and Structure of Copper Atomic Junctions in the Presence of Water Molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 32436-32442

(2015) (査読有) 国際共著. DOI: 10.1039/C5CP05227K.

15. Y. Li, **S. Kaneko**, S. Fujii, M. Kiguchi, Symmetry of Single Hydrogen Molecular Junction with Au, Ag and Cu Electrodes, *J. Phys. Chem. C* 119, 19143-19148 (2015). (査読有) DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04720.
16. **S. Kaneko**, Y. Nakamura, R. Matsushita, S. Marques-Gonzalez, M. Kiguchi, Simultaneous Measurement of Electrical Conductance and Thermopower of Single Benzenedithiol Molecular Junctions *Appl. Phys. Express* 8, 65201 (2015). (査読有) DOI: 10.7567/APEX.8.065201.
17. S. Fujii, **S. Kaneko**, L. Chenyang, and M. Kiguchi, Single Naphthalene and Anthracene Molecular Junctions Using Ag and Cu Electrodes in Ultra High Vacuum, *Appl. Surf. Sci.* 354, 362 (2015). (査読有) DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.05.071

[学会発表](計7件)

1. **金子哲**, 村井大午, 小本祐貴, 塚越一仁, 木口学 “表面増強ラマンスペクトル・電流-電圧特性同時計測による単分子接合の原子・電子構造解析” 真空・表面科学合同講演会 2015年12月03日 つくば国際会議場, 茨城県.
2. **金子哲**, 鈴木翔, 木口学 “金ナノ構造体を用いたベンゼン誘導体の表面増強ラマン散乱の界面構造依存性” 分子化学討論会 2015年09月17日, 東京工業大学, 東京都.
3. **金子哲**, 村井大午, 中村恒夫, 池田勝佳, 塚越一仁, 木口学 “単分子素子実現に向けた吸着サイト選択的な単分子分光法の開発” 応用物理学会春季学術講演会 2016年03月21日東京工業大学, 東京都
4. **金子哲** “単分子接合における吸着サイト選択的な表面増強ラマン散乱”
5. **Satoshi Kaneko**, Daigo Murai, Yuki Komoto, Kazuhito Tsukagoshi, Manabu Kiguchi “Electron transport and surface enhanced Raman scattering at structurally well-defined single 1,4-benzenedithiols” European Conference on Surface Science(**国際学会**) 2015年08月31日 Centre de Convencions Internacional de Barcelona, Barcelona, Spain.
6. **Satoshi Kaneko**, Shuhei Watanabe, Manabu Kiguchi “Enhancement mechanism for surface-enhanced Raman scattering at metal nanostructures” ECOSS32(**国際学会**) 2016年09月01日 Grenoble (France)
7. **金子哲**, 葛西伸哉, 塚越一仁, 木口学 “構造が規定されたナノ構造体を利用した4-アミノチオフェノールのプラズモン

誘起光化学反応” 光化学討論会 2016年09月06日 東京.

[図書](計1件)

Satoshi Kaneko, “Design and Control of Highly Conductive Single-Molecule Junctions” *Springer* (2017).

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等
http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q_researcher_content_number=CTT100510428

6. 研究組織

(1) 研究代表者
金子哲 (KANeko, Satoshi)
東京工業大学 理学院 助教
研究者番号: 10738537

(2) 研究分担者
()

研究者番号:

(3) 連携研究者
()

研究者番号:

(4) 研究協力者
()