

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2014

課題番号：22310065

研究課題名(和文)原子直視法による単一分子デバイスの開発

研究課題名(英文)The development of single molecule devices by the direct atomic observatio

研究代表者

木塚 徳志 (KIZUKA, Tokushi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10234303

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 6,400,000円

研究成果の概要(和文)：その場透過電子顕微鏡法を用いて、中空および金属や炭化物を内包したフラーレン分子とカーボンナノカプセルを主構成要素とする、これまでに作製されていない型の単一分子接合デバイスを作製し、そのときの原子ダイナミクスを観察した。さらに、同時に、それらと対応させた電気伝導・機械的特性を解析した。本研究で実施した項目は、(1)分子とカプセルの合成、(2)分子を挟むナノメートルサイズ金属電極とそれらによるナノギャップの作製、および(3)電子顕微鏡内における単一分子デバイス作製と構造・物性評価であった。従来不明であった個々の単一分子デバイスの原子配列と電気伝導特性の相関を実験的に解明できる手法が確立された。

研究成果の概要(英文)：By using in situ high-resolution transmission electron microscopy with a piezomanipulation system of nanotips, new types of single molecule devices using hollow and metal- and carbide-encapsulating fullerenes and carbon nanocapsules were assembled and the atomic process of the assembly was directly observed at the atomic resolution. Simultaneously, the electrical and mechanical properties corresponding to the single molecule device structures were investigated. This study was categorized into (1) the synthesis of the fullerene molecules and carbon nanocapsules, (2) the fabrication of nanometer-sized tips and nanogaps composed with the two nanotips, and (3) the assembly of single molecule devices and analysis of the properties inside the microscope. Based on the results of this study, the method that can elucidate the atomic configuration and properties of individual single molecule devices and their relationship was developed.

研究分野：ナノ工学

キーワード：単一分子素子、電子顕微鏡、その場観察、フラーレン、カーボンナノカプセル、ナノカーボン、ナノギャップ、ナノ接点

1. 研究開始当初の背景

単一分子と金属接点で構成される単一分子デバイスは、ボトムアッププロセスで作製される代表的なナノ構造体であり、ナノメートルスケールのサイズ効果に起因した特異な物性を発現し、次世代を担う新たな機能性デバイスになることが期待されている。しかし、その微小なサイズは、単一分子デバイスの合成、構造制御と物性解析を困難なものにし、マクロレベルの集積化とその特性の利用を阻んでいる。

2. 研究の目的

本研究者がこれまでに開発してきた原子直視法を用いて、フラレン分子とカーボンナノカプセル(巨大フラレン分子)を主構成要素とする、これまでに作製されていない型の単一分子デバイスを作製し、そのときの原子ダイナミクスを観察し、さらに、それらと対応させた電気伝導・機械的特性を同時に解析する。本研究だけが明らかにできる構造・物性研究の結果をもとに、まず、孤立した単一の分子を電極間に組み入れるときの合成プロセスと、原子配列変化と同期して変動する物性を解明し、応用への道を拓く。

3. 研究の方法

単一分子デバイスの主構成素材である各種フラレン分子を種々の方法で合成し、電子顕微鏡によって構造を評価した。分子を挟み、単一分子デバイスの構成要素となるナノギャップ金属電極を作製した。これを用いて、原子直視顕微鏡内で単一分子デバイスを作製し、構造と物性を評価した。

4. 研究成果

(1)各種巨大フラレン分子の合成

巨大フラレン分子の出発原料として、2液界面析出法により繊維状の C₆₀ 結晶や C₇₀ 結晶を作製することができた。また、これらの繊維状分子結晶の束結晶が作製された。前記の繊維状結晶を原料として、中空および、鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ、およびそれらの炭化物のナノ粒子を内包する巨大フラレン分子が合成された。

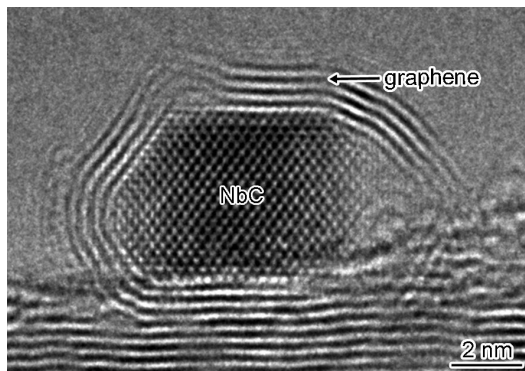


図 1

(2)合成された分子の構造評価

中空のフラレン分子は球状に近い外形を示すものが多かったが、内包フラレン分子では、内包粒子の外形を反映する多結晶の外

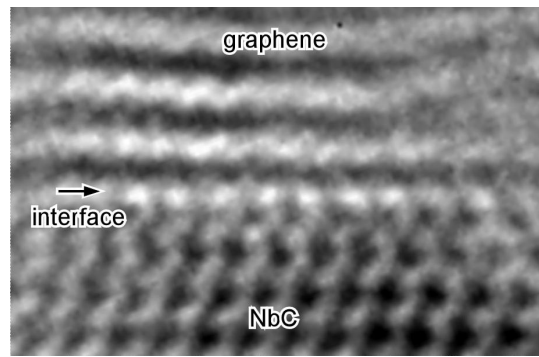


図 2

形を示すことが判明した(図 1: 炭化ニオブを内包した巨大フラレン分子観察の例)。内包粒子の調整によって、単一分子デバイスの中核となる分子の形状を制御できることが明らかになった。内包フラレン分子の外形により、金属電極と接触する形状も決まり、その界面もこの内包処理によって制御できることがわかった。本項目の実験は、単一分子デバイスの形状制御の可能性を示す上で極めて有意義な成果をもたらした。

内包フラレン分子を構成要素とする単一分子デバイスの場合、その物性は外形、炭素層の数、内包粒子の組成とサイズの他にも、カーボン/内包粒子界面の構造が影響する。このため、本項目の実験では、この界面構造にも注目して評価した(図 2: 炭化ニオブを内包した巨大フラレン分子内部の炭素/炭化ニオブ界面観察の例)。界面にある炭化物の格子面にある組成が界面の格子面間隔に関わることがわかった。結合種が混合した

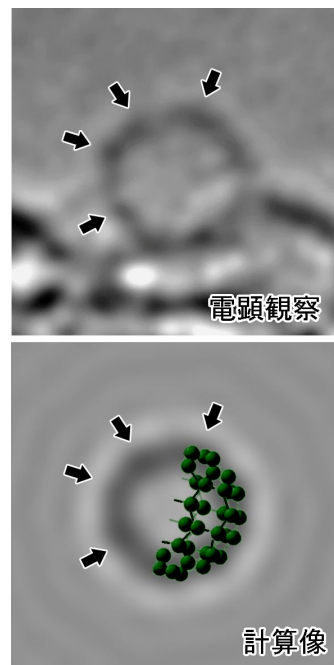


図 3

界面の格子面間隔は単一種の結合だけが関与する界面のそれよりも大きくなることがわかった。本研究では、前記の種々の内包巨大フラレン分子について、界面の面間隔を

調べ、界面構造を決める他の因子との関係を明らかにした。この成果は、単一分子デバイスを設計するときの基礎になるだけでなく、最近注目されているグラフェンの実装について、実験的な知見を与えることが示された。(3) C_{60} 、 C_{70} 等の基礎的なフラーレン分子の分散試料の調整

フラーレン分子濃度を初め、単一分子接合に最も適した分子の分散条件を得た。基本的なフラーレン分子について、観察像とコンピュータでシミュレーションした像を比較した(図3: フラーレン C_{60} 分子の観察像とシミュレーション像の対比)。この結果、最も小さなフラーレン分子である C_{60} 分子であっても、分子の方位や分子が電極等に接触しているサイトを同定できることを明らかにした。この成果は、本研究で開発する単一分子デバイス研究法の解析精度の高さを裏付けるものとなった。

(4) 分子を挟み、単一分子デバイスの構成要素となるナノギャップ金属電極の作製

機械的破断法とエレクトロマイグレーション法でナノギャップが形成される過程を原子直視観察し、ナノギャップ形成の条件を明らかにした(図4: プラチナのナノギャップ電極の観察例)。特に、エレクトロマイグレーションがアンジップ過程で進行することを初めて示すことができた。さらに、印加電圧と形成されるギャップ間隔の関係を明らかにした(図5: プラチナのナノギャップ電極形成の電圧依存性の例)。以上の成果は、いずれもナノギャップ形成の工学的基礎となるものであり、単一分子デバイスを初め、ナノ構造に関わる微細加工の発展に大きく貢献している。

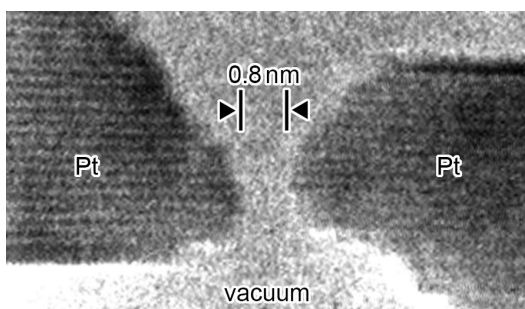


図 4

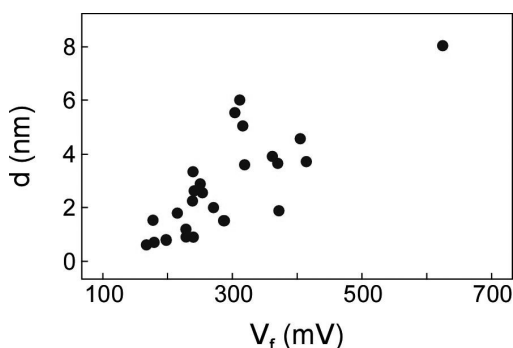


図 5

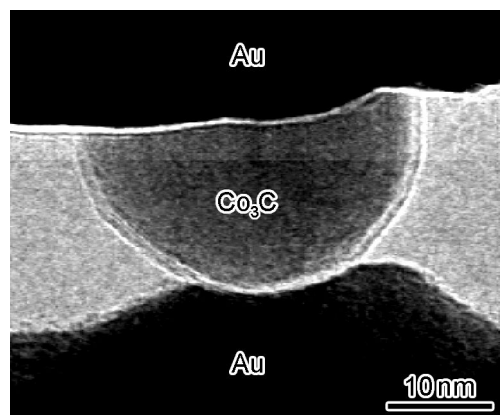


図 6

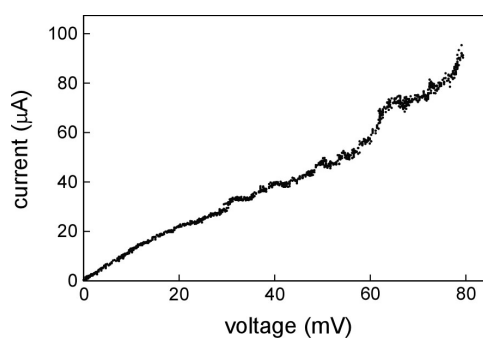


図 7

(5) 原子直視顕微鏡内における単一分子デバイス作製と構造・物性評価

高分解能透過型電子顕微鏡内部で、種々の単一分子デバイスを作製した(図6: コバルト内包巨大フラーレン分子を金ナノギャップ電極で挟んだ単一分子デバイスの観察例)。この過程を原子直視観察して、そのダイナミクスを明らかにした。さらに、形成された種々の単一分子デバイスの各構造に対応した機械的特性と電気伝導特性を明らかにした(図7: 炭化コバルト内包巨大フラーレン分子を金ナノギャップ電極で挟んだ単一分子デバイスの電流 - 電圧特性の測定例)。フラーレン分子を構成要素とする単一分子デバイスの電気伝導特性には、炭素積層方向の伝導よりも、最外殻炭素層の伝導が大きく寄与することがわかった。この結果は、このデバイスの形状と構造を観察し、同時に電気伝導特性を把握して初めて得られるものであり、他のいかなる手法でも導出することができない本手法の独自性と優位性を明確に示すものである。

以上、本研究では、新しい種の分子を合成して、これまでにない単一分子デバイスを合成し、研究代表者が開発してきた原子直視法を用いて、材料も手法も独創的な調査が進められた。孤立した単一の分子を金属ナノギャップ電極に組み入れるときの合成プロセス

と、原子配列変化と同期して変動する物性が
解明され、こうした単一分子を実用段階に応
用する基礎が本研究により築かれた。本研
究で開発された手法は、単一分子デバイス
研究に新たな展開をもたらすものである。

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](24件)

Atomistic Breaking Processes via
Electromigration in Platinum Nanocontacts

Tokushi Kizuka and Satoshi Kodama

J. Phys. Soc. Jpn. **83**(10), 104602 (2014) [4p]

doi: 10.7566/jpsj.83.104602

Critical shear stress of rhodium
nanocontacts studied by in situ high-resolution
transmission electron microscopy

Takayuki Ohko and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **15**(7), 5484-5486
(2015)

doi: 10.1166/jnn.2015.9599

Structure and conductance of aluminum
nanocontacts studied by in situ high-resolution
transmission electron microscopy

Takayuki Ohko and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **15**(7), 5180-5183
(2015)

doi: 10.1166/jnn.2015.9598

Distance control of
electromigration-induced silver nanogaps

Hideki Masuda and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(3), 2436-2440
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8502

Electrical conductivity of single molecular
junctions assembled from Co- and
Co₃C-encapsulating carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(3), 2441-2445
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8506

Atomic configuration of graphene/VC
interfaces in VC-encapsulating carbon
nanocapsules

Gaku Yazaki, Daisuke Matsuura, and Tokushi
Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(3), 2482-2486
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8496

High-resolution transmission electron
microscopy of isolated fullerene C₆₀ molecules

Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(3), 2687-2688
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8611

The structure of graphene/nickel
interfaces within nickel-encapsulating carbon
nanocapsules studied by high-resolution
transmission electron microscopy

Tokushi Kizuka and Akira Akagawa

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(4), 3176-3180
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8519

Interface structure of niobium
carbide-encapsulating carbon nanocapsules
studied by high-resolution transmission
electron microscopy

Tokushi Kizuka and Haruki Koizumi

J. Nanosci. Nanotechnol. **14**(4), 3228-3232
(2014)

doi: 10.1166/jnn.2014.8609

Transformation of the deformation
mechanism from dislocation-mediated slip to
homogeneous slip in silver nanowires

Jianbo Feng and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **13**(2), 394-400
(2013)

doi: 10.1166/jnn.2013.6899

Synthesis of nickel-encapsulated carbon
nanocapsules and cup-stacked-type carbon
nanotubes via nickel-doped fullerene
nanowhiskers

Tokushi Kizuka, Kun'ichi Miyazawa, and
Akira Akagawa

J. Nanotechnol. **2012**, 376160 (2012) [5 pp]

doi: 10.1155/2012/376160

Solvation-assisted Young's modulus control
of single-crystal fullerene C₇₀ nanowhiskers

Tokushi Kizuka, Kun'ichi Miyazawa, and
Takayuki Tokumine

J. Nanotechnol. **2012**, 583817 (2012) [5 pp]

doi: 10.1155/2012/583817

Synthesis of carbon nanocapsules and
nanotubes using Fe-doped fullerene
nanowhiskers

Tokushi Kizuka, Kun'ichi Miyazawa, and
Daisuke Matsuura

J. Nanotechnol. **2012**, 613746 (2012) [6 pp]

doi: 10.1155/2012/613746

Young's modulus of single-crystal fullerene
C₇₀ nanotubes

Tokushi Kizuka, Kun'ichi Miyazawa, and
Takayuki Tokumine

J. Nanotechnol. **2012**, 969357 (2012) [5 pp]

doi:10.1155/2012/969357

Synthesis of cobalt-encapsulated carbon nanocapsules using cobalt-doped fullerene nanowhiskers

Daisuke Matsuura, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

Int. Sch. Res. Net. Nanotechnol. **2012**, 871208 (2012) [7 pp]

doi: 10.5402/2012/871208

Structures of graphene/cobalt interfaces in cobalt-encapsulated carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

J. Nanomater. **2012**, 843516 (2012) [7 pp]

doi: 10.1155/2012/843516

Breakdown of ballistic conduction in single-atom-width gold wires

Satoshi Kodama and Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol. **12**(2), 1001-1003 (2012)

doi: 10.1166/jnn.2012.5878

Synthesis of oriented bundle fibers of fullerene C₇₀ crystal nanotubes

Tokushi Kizuka, Kun'ichi Miyazawa, and Takayuki Tokumine

J. Nanosci. Nanotechnol. **12**(3), 2825-2828 (2012)

doi: 10.1166/jnn.2012.5803

Current-voltage characteristics of silver nanocontacts studied by in situ transmission electron microscopy

Hideki Masuda and Tokushi Kizuka

J. Phys. Soc. Jpn. **81**(11), 114707 (2012) [5 pp]

doi: 10.1143/JPSJ.81.114707

Position-selective emission control of cathodoluminescence using nanotips of optical fibers

Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol., **11**(6), 5274-5276 (2011)

doi: 10.1166/jnn.2011.4175

⑳ Individual cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy of zinc oxide nanoparticles in combination with *in situ* transmission electron microscopy

Tokushi Kizuka and Masaya Oyama

J. Nanosci. Nanotechnol., **11**(4), 3278-3283 (2011)

doi: 10.1166/jnn.2011.3754

㉑ Fabrication of silicon oxide nanotips by mechanical contact and elongation methods

Tokushi Kizuka

J. Nanosci. Nanotechnol., **11**(2), 1273-1277 (2011)

doi: 10.1166/jnn.2011.4175

㉒ Verification of unzipping models of electromigration in gold nanocontacts by *in situ* high-resolution transmission electron microscopy

Tokushi Kizuka, Satoshi Kodama and Tomoko Matsuda

Nanotechnol. **21**(49), 495706 (2010) [7 p]

doi: 10.1088/0957-4484/21/49/495706

㉓ Structure, electrical, and mechanical properties of silver nanocontacts

Hideki Masuda and Tokushi Kizuka

Jpn. J. Appl. Phys. **49**(4), 045202 (2010) [5 p]

doi:10.1143/JJAP.49.045202

[学会発表](12件)

Transmission electron microscopy of carbon nanocapsules encapsulating iron and iron-based alloys

Eiko Hayaki and Tokushi Kizuka

The 7th International Symposium on Surface Science (Kunibiki Messe, Matsue· Shimane, 2014)

2014, 11, 3 Poster

Synthesis and structure of carbon nanocapsules encapsulating zirconium and zirconium-based-alloys

Manabu Tedura and Tokushi Kizuka

The 7th International Symposium on Surface Science (Kunibiki Messe, Matsue· Shimane, 2014)

2014, 11, 6 poster

Young's modulus of C₆₀/C₇₀ alloy nanowhiskers

Daisuke Matsuura, Toshio Konno, Takatsugu Wakahara, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

2014 Tsukuba Nanotechnology Symposium (Univ. Tsukuba, Tsukuba· Ibaraki, 2014)

2014, 7, 25 Poster

In situ transmission electron microscopy of single-particle junctions using gold-encapsulating carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura and Tokushi Kizuka

12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (Tsukuba International Congress Center, Tsukuba· Ibaraki, 2013)

2013, 11, 5 Poster

Electrical conductivity of single particle junctions using cobalt- and cobalt-carbide-encapsulated carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura and Tokushi Kizuka

The 12th Asia Pacific Physics Conference (Makuhari Messe, Makuhari·Chiba, 2013)

2013, 7, 18 Poster

In situ transmission electron microscopy of single molecular junctions using carbon nanocapsules encapsulating cobalt and cobalt carbide

Daisuke Matsuura and Tokushi Kizuka

The 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (Kobe Meriken Park Oriental Hotel, Kobe·Hyogo, 2012)

2012, 11, 2 Oral

In situ transmission electron microscopy of single molecular junctions using carbon nanocapsules encapsulating cobalt carbide

Daisuke Matsuura, Tokushi Kizuka

Tsukuba Nanotechnology Symposium (Univ. Tsukuba, Tsukuba·Ibaraki, 2012)

2012, 7, 26-27, poster

Atomistic structures of cobalt/graphene interfaces in cobalt-encapsulated carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura and Tokushi Kizuka

The 6th International Symposium on Surface Science (Funabori Tower Hall, Edogawa·Tokyo, 2011)

2011, 12, 12, poster

Structures of iron-encapsulated carbon nanocapsules and carbon nanotubes synthesized using iron-doped fullerene nanowhiskers

Daisuke Matsuura, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

The 6th International Symposium on Surface Science (Funabori Tower Hall, Edogawa·Tokyo, 2011)

2011, 12, 12, poster

Graphene/nickel interface structure in nickel-encapsulated carbon nanocapsules

Akira Akagawa, Daisuke Matsuura, and Tokushi Kizuka

International Symposium on Interdisciplinary Materials Science (Tsukuba CAPIO, Tsukuba·Ibaraki, 2011)

2011, 3, 9-10, poster

Dependency of Young's modulus on

diameter in crystalline C₇₀ nanotubes

Takayuki Tokumine, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

International Conference on Solid State Devices and Materials (Univ. Tokyo, Bunkyo·Tokyo, 2010)

2010, 9, 22-24, poster

Synthesis of Co-doped fullerene nanowhiskers and Co-encapsulated carbon nanocapsules

Daisuke Matsuura, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka

International Conference on Solid State Devices and Materials (Univ. Tokyo, Bunkyo·Tokyo, 2010)

2010, 9, 22-24, poster

〔図書〕(計3件)

マイクロ/ナノカプセルの調整、徐放性制御と応用事例
分担執筆：木塚徳志、第2章第4節 カーボンナノカプセルの電子顕微鏡観察 p149-154
(技術情報協会、2014年10月)(総510ページ)

in-situ 測定/その場観察実例集 ~ 各種計測技術の実践テクニックおよび材料・デバイス別分析例

分担執筆：木塚徳志、第12節 金属変形のin-situ 観察 p216-222
(情報機構、2013年12月)(総270ページ)

日本学術振興会微細組織と機能性第133委員会50周年記念誌
分担執筆：木塚徳志、微粒子の変形(電子顕微鏡観察) p165-170
(日本学術振興会、2013年6月)(総287ページ)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：配線構造および配線方法

発明者：木塚徳志、蘆田 真

権利者：国立大学法人 筑波大学

種類：特許

番号：特許出願 2014-135740

出願年月日：2014年7月1日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~kizuka_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木塚 徳志 (KIZUKA, Tokushi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：5201996