

研究種目：特定領域研究
研究期間：2005～2009
課題番号：17069001
研究課題名（和文） 溶液中における単一分子・原子鎖の安定架橋構造形成と電子伝導
研究課題名（英文） Formation and characterization of the stable single atomic and molecular junction
研究代表者
木口 学 (KIGUCHI MANABU)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：70313020

研究成果の概要（和文）：

室温溶液内にて金属の電気化学電位を制御することで金属の単原子ワイヤーが安定形成し、ワイヤーの安定性や構造が電気化学電位により制御可能であることを明らかにした。また分子ワイヤーに関連し、溶液内にて新たな金属-分子接合系の探索を行った。その結果、Au-CN, Pt-CN, Pt-S などの新規接続部位をもつ単分子接合の伝導計測に成功した。また、分子の架橋状態を規定するために、単分子の振動分光計測装置の開発を行い、水素、ベンゼン単分子接合に適用した。

研究成果の概要（英文）：

We have fabricated stable metal atomic wires under the electrochemical potential control. The structure and stability of the wire can be controlled by the electrochemical potential. The single molecular junctions having new metal-molecule contact was developed, such as Au-CN, Pt-CN, Pt-S bonds. In order to characterize the single molecular junction, we developed the vibration spectroscopy of the single molecular junction. The hydrogen and benzene molecular junction was characterized with this spectroscopy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	22,200,000	0	22,200,000
2006 年度	21,300,000	0	21,300,000
2007 年度	16,000,000	0	16,000,000
2008 年度	16,000,000	0	16,000,000
2009 年度	8,900,000	0	8,900,000
総計	84,400,000	0	84,400,000

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：少数電子素子、スピンエレクトロニクス、ナノコンタクト、ナノ材料、量子細線

1. 研究開始当初の背景

分子にトランジスタなどの素子機能を持たせるといふ分子エレクトロニクスがポストSiテクノロジーとして注目を集めている。単分子素子が実現できれば、電子デバイスにおける素子の集積度およびスイッチング速度の劇的な向上、そして成熟した有機・無機化学の知識、経験をベースにねらった機能をもった分子を自在に設計し、素子として用いることが可能となるからである。この単分子素子の概念は1974年にAviramとRatner (*Chem. Phys. Lett.* 29 (1974)277)によって提案され、1997年にはReedらによって実際にAu電極に架橋したベンゼンジチオール単分子について伝導度計測が行われた (*Science* 278(1997)252)。その後、STMを用いて簡便に単分子接合を作製し伝導度計測を行う方法が提案され(Xu *et al.*, *Science* 301 (2003)1221)、様々な単分子接合について伝導度計測が行われるようになってきた(Tao, *Nature Nanotechnology* 1 (2006)173)。最近では電界、光、電気化学電位などの外部摂動によって単分子接合の伝導特性を変調させる試みもいくつか報告されている(Park *et al.*, *Nature* 417 (2002) 722)。しかしながら、単分子接合の研究は実験の再現性を含め、多くの課題を抱えており基礎研究のレベルを脱してはいなかった。その課題をまとめると、(1)分子の架橋状態が不明、(2)金属と分子の接合部位がほぼAu-Sに限定、(3)外部摂動による伝導特性の制御が困難、となる。

2. 研究の目的

単分子接合の研究には、制御された単分子接合を作製し(作る)、分子架橋状態を規定したうえで(見る)、物性を外部摂動により

制御するという系統的なアプローチが不可欠と考えられる。本研究課題では、この系統的なアプローチで単分子接合の研究を展開し、分子エレクトロニクスへの応用、特異的な新規物性の探索をめざした。

まず、各種金属電極にSH, NC, COOHなど各種末端部位をもつ分子を接合させた系について伝導度計測を行い、従来のS-Auを超える新たなアンカー部位の探索、制御された単分子-金属接合系を構築する事を目指した。多くの場合、単分子の伝導過程はトンネル現象であるが、最適なアンカー部位を選択すれば電極のフェルミ準位と分子の伝導軌道が一致し、弾道的な伝導そして劇的な伝導度の向上が期待される。

並行して、単分子の存在や分子と金属の結合状態を明らかにするためには、単分子の振動スペクトル測定装置を立ち上げることを目指した。伝導度と振動スペクトルの同時計測により、分子の存在、アンカー部位の状態を明らかにしたうえで単分子の伝導度を決定する事が可能になる。最後に、単分子の物性を外部摂動によって制御することを目指した。分子として光により構造の変化する分子を用いる事で光による物性制御を、また電極に強磁性金属を用いることで外部磁場による物性制御を試みる。一方、単分子ワイヤーの将来の電子デバイスへの応用を考えると、室温での動作が不可欠である。得られた知見をもとに最終的には室温で制御された単分子-金属接合系を作製し、外部摂動により物性制御可能なデバイスとして応用することを目的とした。

3. 研究の方法

A 新たなアンカー部位の探索

ベンゼンの両端に SH, NC, CN, OH, COOH, Se, Te などの末端部位を有する分子を Au, Ag, Cu などの貴金属や Fe, Co, Ni などの強磁性遷移金属の各種ナノギャップ金属電極に導入する。STM あるいは自作の MCBJ を用いて伝導度計測を行う。そして従来の S-Au を超える新たなアンカー部位の探索、制御された単分子-金属接合系の構築を目指した。

B. 単分子の伝導度と振動スペクトルの同時計測装置の作製

極低温にて分子をナノギャップ電極間に導入し、架橋した単分子の伝導度と振動スペクトルの同時計測を行う装置を作製した。伝導度と振動スペクトルの同時計測を行うためには、電極間に分子が架橋した状態を数分保持させる必要がある。そこで安定性に優れた MCBJ 法をナノギャップ電極作製に用い、極低温にて測定を行った。MCBJ とは刻みを入れた金属ワイヤーを基板に固定し、基板を押し曲げることでワイヤーを破断し、接合破断直後にナノギャップを作製する方法である。基板の湾曲をピエゾ素子により制御するため、ギャップ間隔を原子レベルで制御することが出来る。装置ではこの MCBJ 部を液体 He だめと直接接触させ、極低温にまで試料を冷却することが可能である。

4. 研究成果

図 1 (a) にはイソシアニドベンゼン溶液中における Au ナノ接合破断時の伝導度変化を示す。伝導度が $0.003 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$) の整数倍を示しながら減少していく様子が観測され、Au 電極に架橋したイソシアニドベンゼン単分子の伝導度が $0.003 G_0$ と決定された。この系では、金属と分子の接合部位は Au-CN であり、本研究は Au-S 以外の接合部位を用いた初めての

観測例である。さらに、Au-NH₂, Ag-S, Cu-S, Co-S, Pt-S, Pt-CN, Pt-NH₂ などの新規金属-分子接合部位を有する単分子接合の作製にも成功した。また、アンカー部位を用いずに直接 C₆₀ やベンゼン分子を金属電極に接続させることで、単分子の伝導度を飛躍的に向上させることにも成功した。

並行して、単分子の架橋状態を明らかにするために、超高真空、極低温で動作する単分子の振動スペクトル計測装置を作製し、水素を初めとする種々の単分子接合に振動分光を適用した。その結果、水素単分子接合については、単分子の振動スペクトル、電気伝導度計測、理論計算を組み合わせることで、水素単分子を架橋した Pt 単原子ワイヤーの形成過程を明らかにすることに成功した。また、ベンゼンを用いることで、世界で初めて有機分子について単分子の振動スペクトルを計測することに成功した。図 1 (b) には Pt 電極に架橋したベンゼン単分子の振動スペクトルを示す。正負 0.04 V に、ベンゼンと Pt 電極間の振動に対応する振動モードが観測された。さらにノイズ計測、伝導度計測、理論計算を組み合わせることで、ベンゼン単分子接合の形成過程を明らかにした。ここで注目すべきは、バルクでは絶縁体であるベンゼンが単分子接合となると金属単原子と同程度の高い伝導度を示したことである。これは単分子接合に特徴的な物性発現といえる。

さらに、単分子接合を制御するために、電

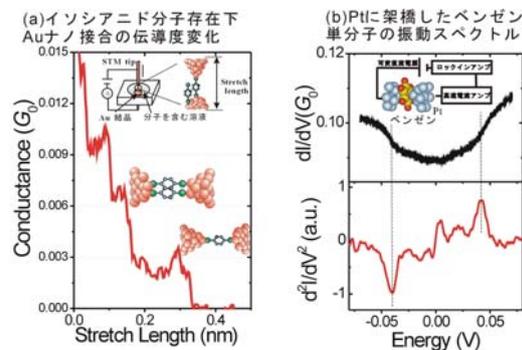


図 1: (a) イソシアニドベンゼン溶液中における Au ナノ接合破断時の伝導度変化. (b) Pt 電極に架橋したベンゼン単分子の伝導度のバイアス依存性、その微分スペクトル(振動スペクトル).

気化学電位による単分子接合の物性制御を試みた。その結果、溶液内にて金属単原子接合の伝導特性を電気化学電位により自在に制御することにも成功した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 35 件)

1. Manabu Kiguchi, Tomoka Nakazumi, Kunio Hashimoto, Kei Murakoshi, Atomic motion in H_2 and D_2 single-molecule junctions induced by phonon excitation, *Physical Review B*, 81, 045420, 2010、査読有
2. Manabu Kiguchi and Kei Murakoshi, Highly Conductive Single Molecular Junctions by Direct Binding of π -conjugated Molecule to Metal Electrodes, *Thin Solid Films*, 518, 466-469, 2009、査読有
3. Manabu Kiguchi, Electrical conductance of single C_{60} and benzene molecules bridging between Pt electrode, *Applied Physics Letters*, 95, 073301, 2009、査読有.
4. Manabu Kiguchi, Takuya Takahashi, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi and Kei Murakoshi, Effect of End group Position on the Formation of Single Porphyrin Molecular Junction, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 9014-9017, 2009、査読有
5. Manabu Kiguchi, Tomoka Nakazumi, Kunio Hashimoto and Kei Murakoshi, Characterization of Au Atomic Contact in Hydrogen Environment using Vibration Spectroscopy of a Single Molecular Junction, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 7, 53-56, 2009、査読有
6. Manabu Kiguchi, Shinichi Miura, Takuya Takahashi, Kenji Hara, Masaya Sawamura, and Kei Murakoshi, Conductance of Single 1,4-benzenediamine Molecule Bridging between Au and Pt Electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 13349-13352, 2008、査読有
7. M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J.C. Cuevas, and J.M. van Ruitenbeek, Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes, *Physical Review Letters*, 101, 046801, 2008、査読有
8. Manabu Kiguchi, Tatsuya Konishi, Kouta Hasegawa, Satoshi Shidara, and Kei Murakoshi, Three reversible states controlled on a gold monoatomic contact by the electrochemical potential, *Physical Review B*, 77, 245421, 2008、査読有
9. Manabu Kiguchi and Kei Murakoshi, Conductance of single C_{60} molecule bridging metal electrodes, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8140-8143, 2008、査読有
10. Manabu Kiguchi, Nobuo Sekiguchi and Kei Murakoshi, In-situ preparation of a single molecular junction with mechanically controllable break junctions in vacuum, *Journal of Physics*, 100, 52059, 2008、査読有
11. M. Kiguchi, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, Evidence for a single hydrogen molecule connected by an atomic chain, *Physical Review Letters*,

- 98、146802、2007、査読有
12. Manabu Kiguchi, Shinichi Miura, Kenji Hara, Masaya Sawamura, and Kei Murakoshi, Conductance of single 1,4 di-substitued benzene molecules anchored to Pt electrodes, Applied Physics Letters, 91, 053110, 2007、査読有
 13. Manabu Kiguchi, Tatsuya Konishi, Shinichi Miura, and Kei Murakoshi, Effect of hydrogen Evolution Reaction on conductance quantization of Au, Ag, Cu nano contacts, Nanotechnology, 18, 424011, 2007、査読有
 14. M. Kiguchi, D. Djukic, and J.M. van Ruitenbeek, Effect of bonding of a CO molecule on the conductance of atomic metal wires, Nanotechnology, 18, 35205, 2007、査読有
 15. Manabu Kiguchi, Nobuo Sekiguchi, Kei Murakoshi, Electric conductance of metal nanowires at mechanically controllable break junctions under electrochemical potential control, Surface Science, 601, 5262-5265, 2007、査読有
 16. Manabu Kiguchi, Shinichi Miura, Kei Murakoshi, Fabrication of Stable Metal Nanowire showing Conductance Quantization in Solution, Surface Science, 601, 4127-4130, 2007、査読有
 17. Manabu Kiguchi, Shinichi Miura, Kenji Hara, Masaya Sawamura, Kei Murakoshi, Conductance of a single molecule anchored by an isocyanide substituent to gold electrodes, Applied Physics Letters, 89, 213104, 2006、査読有
 18. Manabu Kiguchi and Kei Murakoshi, Fabrication of stable Pd nanowire assisted by hydrogen in solution, Applied Physics Letters, 88, 253112-253115, 2006, 査読有
 19. Manabu Kiguchi, Tatsuya Konishi, and Kei Murakoshi, Conductance Bistability of Gold Nano-wire at Room Temperature, Physical Review B, 73, 125406, 2006、査読有
- [学会発表] (計 32 件)
1. 木口学, "単分子接合における電子輸送とフォノン散乱", 日本物理学会, 2010/3/20-23, 岡山, **招待講演**
 2. Manabu Kiguchi, "Electrical conductance of single π -conjugated molecule bridging between metal electrodes", International Symposium on Quantum Nanostructures and Spin-related Phenomena, 2010/3/9-11, Tokyo, **招待講演**
 3. 木口学, "金属電極に架橋した単一分子接合の構造および電子伝導特性", ナノサイエンス研究施設成果交流会, 2010/3/1, 和光, **招待講演**
 4. 木口学, "単分子の電気伝導度計測", 第1回産業科学研究所ナノテクノロジーセンター「若手セミナー」, 2010/2/25, 大阪, **招待講演**
 5. Manabu Kiguchi, "Conductance of Single C_{60} and Benzene Molecules Bridging between Metal Electrodes", 5th Japan-France Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, 2009/10/26-10/31, Rennes, **招待講演**
 6. 木口学, "単一 π 共役分子の電子伝導特

- 性”, 応用物理学会, 2009/9/8-11, 富山, **招待講演**
7. 木口学, “有機単一分子の電気伝導”, M&BE 研究会「進化し続ける有機分子・バイオエレクトロニクス」, 2009/6/12-13, 金沢, **招待講演**
 8. 木口学, “一分子電気伝導: 分子エレクトロニクスへの展望”, 日本化学会「第2次先端ウォッチング π電子科学: 可能性の追求と展望」, 2009/3/27-30, 千葉, **招待講演**
 9. Manabu Kiguchi, “Conductance of single organic molecule”, The 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008/12/16-18, Kobe, **招待講演**
 10. 木口学, “制御された単一分子接合の電気伝導特性”, 化学を基盤とする物質科学イノベーション, 2008/3/3, 札幌, **招待講演**
 11. Manabu Kiguchi, Conductance of a single molecule bridging between metal electrodes, Joint symposium on fundamental aspects of nanostructured materials and electrocatalysis, 2007/7/22-23, Sapporo, **招待講演**
 12. 木口学, “金属電極に架橋した単分子の電気伝導”, 高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開, 2007/5/8-9, つくば市, **招待講演**
 13. 木口学, “単分子伝導の金属-単分子接合部位依存性”, 計算科学基礎解析セミナー, 2007/4/27 つくば市, **招待講演**
 14. 木口学, “有機絶縁体/金属界面における界面電子状態の XAFS による観察”, UVSOR 研究会 “有機薄膜の放射光利用研究”, 分子科学研究所, 2007/3/22-23, 岡崎

市, **招待講演**

15. Manabu Kiguchi, “Effect of anchoring groups of single 1,4 di-substituted benzene molecule bridging metal electrodes”, The First International Symposium on Atomic Technology ISAT-2007, 2007/3/16-17, Tsukuba, **招待講演**
16. 木口学, “Pt ナノ電極に架橋した水素、ベンゼン単分子の振動分光”, 第25回吸着分子の分光学的研究セミナー, 2006/12/8-9, 守山市, **招待講演**
17. 木口学, “電気化学電位による金単原子ワイヤーの構造制御”, 第26回表面科学会講演大会, 2006. 11. 6-9, 吹田市, **招待講演**

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木口 学 (KIGUCHI MANABU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 70313020

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし