

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310067

研究課題名(和文)単原子接点・単分子架橋の高周波伝導特性の研究

研究課題名(英文) Study of high-frequency conduction through single-atom contacts and single-molecule junctions

研究代表者

酒井 明 (SAKAI, Akira)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80143543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円、(間接経費) 4,260,000円

研究成果の概要(和文)：1個の金原子あるいは1個のBDT分子で電極が接続された単原子接点・単分子架橋の高周波における伝導特性を実験的に解明した。接合破断法を用いて金の単原子接点・BDT単分子架橋を作製し、これをネットワークアナライザに接続して接合の周波数特性を1GHzまで測定した。BDT単分子架橋のアドミッタンスの虚部および金単原子接点のS21パラメータの位相はともにほぼ0であり、周波数特性は平坦であった。この結果は、金の単原子接点・BDT単分子架橋がRF領域まで純抵抗として振舞うことを示している。

研究成果の概要(英文)：Measurements have been made on the high-frequency electric conduction through Au single-atom contacts and Au/BDT/Au single-molecule junctions. Junctions are prepared using the break-junction method and their signal transmission characteristics up to 1GHz have been measured with a network analyzer. It is found that both the imaginary part of the admittance of Au/BDT/Au single-molecule junctions and the phase of the S21 parameter of Au single-atom contacts exhibit a flat spectrum and remain zero up to 1GHz. The results indicate that these atom- and molecule-sized junctions behave as pure resistance in the RF regime.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：単原子接点・単分子架橋 交流伝導

1. 研究開始当初の背景

1個の原子あるいは分子で電極を架橋した単原子接点・単分子接合は原子・分子デバイスの重要な構成要素として注目を集めており、これらの接合の電子伝導については、多くの理論・実験研究が行われてきている。しかし従来の研究は低周波あるいは直流における伝導特性を対象としており、デバイス応用に重要であり学問的にも興味深い高周波伝導特性の研究は、これまでほとんど行われていない。金属単原子接点については、我々のグループが行なったパルス透過実験[1]が唯一の実験研究であり、また単分子架橋については、カーボンナノチューブに関する実験[2]を例外として、交流伝導に関する実験研究は未だ全く手付かずの状態である。

理論面では、Fu and Dudley[3]によって接合の1準位モデルを基にしたアドミッタンスの理論式が得られており、またBüttikerらのグループは、接合をメソスコピック容量とみなす観点から接合のアドミッタンスを導出している[4]。しかし何れの場合にも、原子・分子接合に対する理論と実験との比較はこれまで行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、この知識の空白域となっている単原子・単分子接合の高周波伝導特性を実験的に明らかにすることである。具体的には、代表的な単原子・単分子接合としてそれぞれ Au 単原子接点、Au/BDT/Au 単分子接合を取り上げ、接合の高周波特性を 1GHz までの帯域で測定する研究を行った。

3. 研究の方法

単原子・単分子接合の作製には、MCBJ 法を用いた。フレキシブルな基板の上に金属細線を接着し、基板を反らせて細線を破断する、このときに基板の反りをピエゾアクチュエータで行うことにより、破断した細線の再接触・再破断を原子レベルで制御しながら行うことが可能である。Au/BDT/Au 接合の場合には、Au 細線の破断部に BDT 溶液を滴下して BDT を Au 表面に吸着させ、その後細線の再接触・再破断を適宜行うことによって BDT 単分子架橋を作製した。また Au 単原子接点の場合には、接点破断により Au の原子サイズ接点を実現し、その後接点を放置して自発的に接点が縮小して行く過程を利用して Au 単原子接点を得ている。

単原子・単分子接合の作製は、接合の直流コンダクタンスをモニターしながら行う。所望の接合が実現した時点で接合を保持し、図に示すように、測定回路をネットワークアナライザに切り替えて高周波透過特性を 1GHz まで測定する。その後再び測定回路を戻して直流コンダクタンスを測定し、接合が保持されていることを確認する。いくつかの接合では、回路の切り替え時、あるいは高周波特性の測定中に接合が破断してしまうことも観

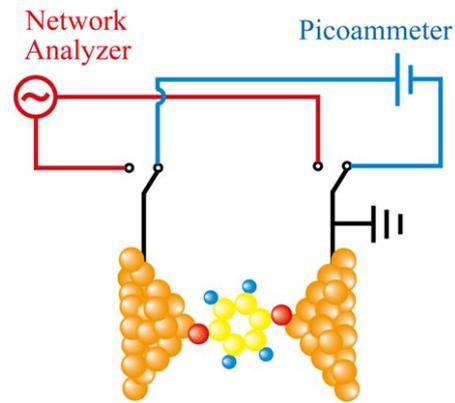


図 1. 高周波測定の模式図。

測されたが、そのような接合に関する高周波特性のデータは無効とした。有効なデータが得られる確率は 30-50% である。

測定環境は、Au/BDT/Au 単分子接合の場合は室温・アルゴン雰囲気中、Au 単原子接点の場合は室温・大気中である。

4. 研究成果

(1) 原子・分子接合の交流アドミッタンス

最初に原子・分子接合の交流アドミッタンスについて、理論面から予測される結果の概略を述べる。

接合の 1 準位モデルでは、接合は 1 個のエネルギー準位で表され、伝導特性は電極の Fermi 準位に対する 1 準位の相対位置 ΔE および準位と電極の結合の強さ Γ によって決定される。接合の交流アドミッタンス $Y(\omega)$ も、Fu-Dudley の式により E_0 と Γ とから評価される。金属接点では Γ が大きく、特に電子透過率が高い Au 単原子接点では Γ の強結合極限に相当する。この極限では虚部 $\text{Im}Y(\omega)$ が 0 であり、1 準位モデルでは Au 単原子接点では完全に抵抗的であり、高周波領域でも抵抗値 $1/G_0$ の純抵抗として振舞うことになる。

一方、Büttiker のグループは接合を電流が流れるメソスコピック容量と考えて $Y(\omega)$ を導出した[4]。彼らの結果によると、 $\text{Im}Y(\omega)$ は接合の容量、電子透過率、および接合の電極表面近傍の電子状態密度に比例したパラメータ D の関数であり、Au 単原子接点の場合には、 $\text{Im}Y(\omega) \sim D$ である。この D についてはデータが得られていないが、Au 接合のメソスコピック容量を測定した実験[5]から推定することができる。それによると $D/4 \sim 0.3aF$ であり、 $\text{Im}Y(\omega)$ の大きさは 1GHz においても $\sim 3 \times 10^{-10} \text{ }^{-1}$ の微小量となる。

以上の結果から明らかのように、Au 単原子接点についてはどちらの理論も RF 帯域では $\text{Im}Y(\omega) \sim 0$ 、即ち接点は抵抗的であることを予測していることがわかる。一方、Au/BDT/Au 単分子接合の場合には専ら 1 準位モデルが適用されるが、 $\text{Im}Y(\omega)$ の大きさは 1 準位モデルのパラメータ ΔE および Γ の大きさに依存している。

(2) Au/BDT/Au 単分子接合の $Y(\omega)$

Au/BDT/Au 接合のコンダクタンスマップを図2に示す. 図の横軸は接合の引き伸ばし距離, 縦軸は対数スケールのコンダクタンスである. 図に見られるように2次元分布は右下がりの傾向を示しており, 接合距離の増加とともにコンダクタンスが低下している. また分布の主ピークは $0.04G_0$ 付近に存在している. これらの結果は, Au/BDT/Au 接合の従来の実験結果と良い一致を示している.

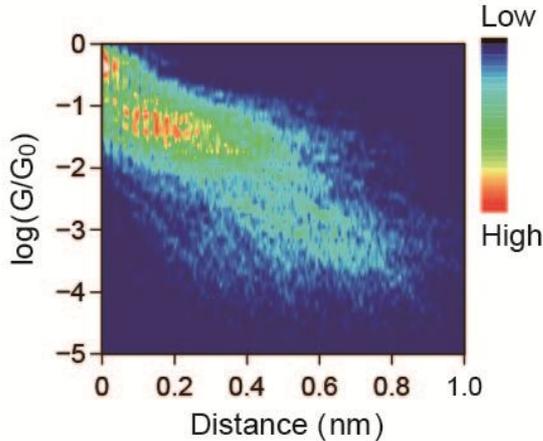


図2 Au/BDT/Au 単分子接合のコンダクタンス分布. 横軸は接合の距離, 縦軸は対数スケールでのコンダクタンス.

次に接合の I-V 特性の測定例を図3に示す. 特性は低バイアス域では直線的に振舞い, バイアスが高くなると弱い非線形性が現れている. 図の実線は1準位モデルによる I-V 特性であり, 測定結果と良い一致を示している.

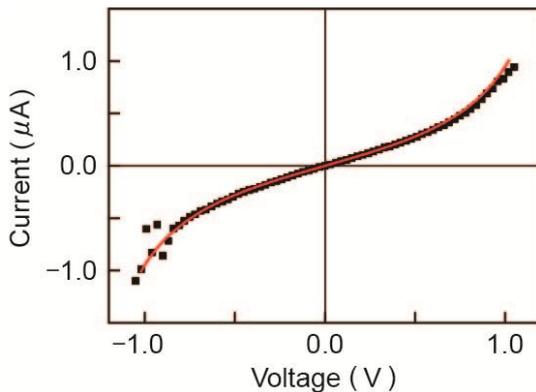


図3 Au/BDT/Au 単分子接合の I-V 特性. 実線は1準位モデルによるフィッティング.

このような I-V 特性のフィッティングから, 1 準位モデルのパラメータ ΔE と Γ を決定することができる. Au/BDT/Au 単分子接合に対して得られたパラメータの値を図4(a), (b)に示す. $\Delta E, \Gamma$ の大きさは $\Delta E = (0.5-1.0)eV$, $\Gamma = (50-250)meV$ であり, Γ は接点電流, つまりはコンダクタンスに対して正の相関を示している. これらの値は文献値と比較して妥当な大きさであると判断されるが, I-V 特性から得られた ΔE と Γ を用いて Fu-Dudley

の理論式から $ImY(\omega)$ を評価すると, RF 領域では $ImY(\omega)$ は $10^{-8}G_0$ 程度の非常に小さい値となる. 観測できる程度の $ImY(\omega)$ が得られる周波数は, THz 領域である. このことは, 少なくとも RF 領域における Au/BDT/Au 単分子接合の $ImY(\omega)$ は $ImY(\omega) \sim 0$ であり, 接合は純抵抗として振舞うことを示している.

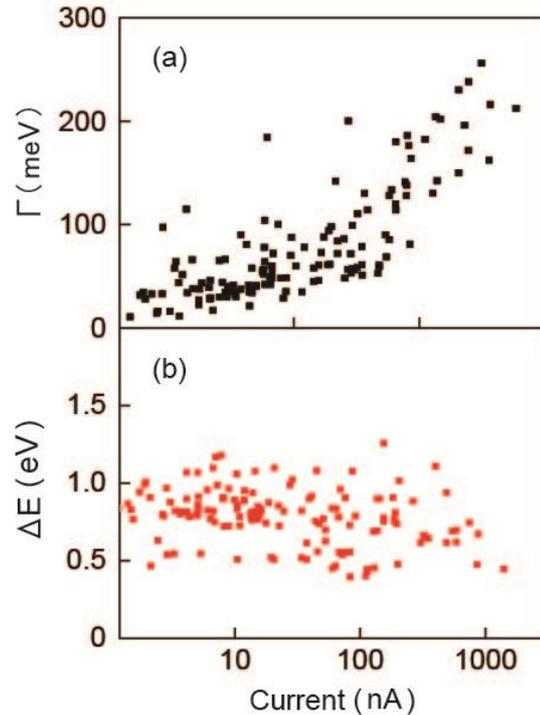


図4 I-V 特性のフィッティングから得られた1準位モデルのパラメータ.

実際に Au/BDT/Au 単分子接合を直接ネットワークアナライザに接続して測定された $ImY(\omega)$ の周波数スペクトルを図5に示す. 図では6つの異なる接合についての測定結果を合わせて示してある.

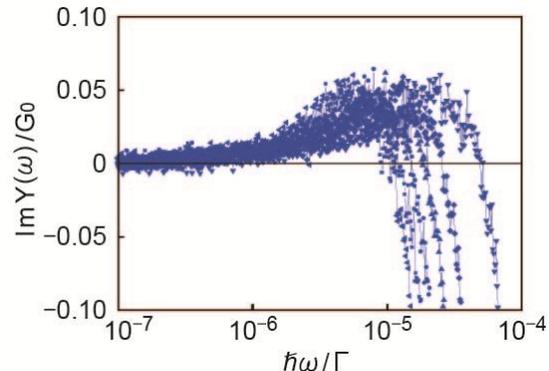


図5 Au/BDT/Au 単分子接合の $ImY(\omega)$ の周波数スペクトル.

どの接合においても $ImY(\omega)$ は $\hbar/\omega \sim 10^{-6}$ まではほぼ0であり, 接合は抵抗的であることがわかる. $\hbar/\omega \sim 10^{-6}$ 付近から $ImY(\omega)$ は正の側に増加して接合は容量的になるが, さらに高周波で負に転じて接合は誘導的になる. CNT などでは, $ImY(\omega)$ の正から負へ

の遷移が理論的に予測されているが、今回の接合の場合には、おそらく観測されたスペクトルの変化は分子由来のものではないと考えられる。実際、等価回路モデルを用いて測定結果を解析したところ、接合容量 C の逆数 $1/C$ が抵抗 R の対数 $\ln R$ に対して直線的に変化する相関が見出された。この関係は接合の電極がトンネル接合となっているときに成り立つ関係である。この相関を考慮すると、 C には主に電極が寄与しており、従って図 5 に見られる $\text{Im}Y(\omega)$ の正負の変化は、架橋分子によるものではなく、電極の容量や配線等の影響であると推定される。おそらく分子本来の $\text{Im}Y(\omega)$ は 1GHz まで $\text{Im}Y(\omega) \sim 0$ であり、交流においても、分子は高抵抗の絶縁体と見なすことができる。この結果は、先に E_0 と Γ とから得られた理論的な予想を実証するものとなっている。

(3) Au 単原子接点の高周波特性

金属の単原子接点の場合には、電極が金属原子で接続されているので、コンダクタンスは BDT の 200 倍であり、RF 領域でも電極容量の寄与が支配的になることは考えられない。しかし金属の単原子接点はコンダクタンスが高いために、 $\omega RC \ll 1$ の極限に相当し、(1) で述べたように、理論から推定される RF 領域での $\text{Im}Y(\omega)$ は ~ 0 である。実際にこの点を検証するために、Au の原子サイズ接点を試料としてネットワークアナライザによる高周波透過特性の測定を行った。

3. で述べたように、Au 原子サイズ接点の作製には、接点の自発的な破断を利用した。この方法で得られる接点は内部応力が低いために寿命が長く、高周波測定に適している。

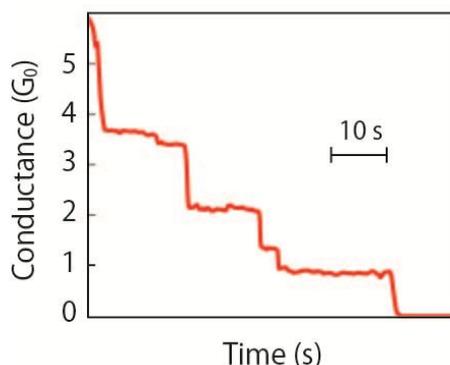


図 6. 自発的な接点破断の方法で得られた Au 接点のコンダクタンストレース。

図 6 は自発的な接点破断の方法で得られた Au 接点のコンダクタンス変化の一例である。1G₀ の位置に 20 秒程度の寿命の長いプラトーが現れており、これは Au の単原子接点に対応している。このような長寿命プラトーが現れたときに測定回路をネットワークアナライザに切り替えて接点の高周波特性の測定を行った。Au/BDT/Au 接合の場合と同じく、測定後には回路を再びコンダクタンス測定系に戻し、接点が悪化していない場合のみ高

周波測定データを有効としている。

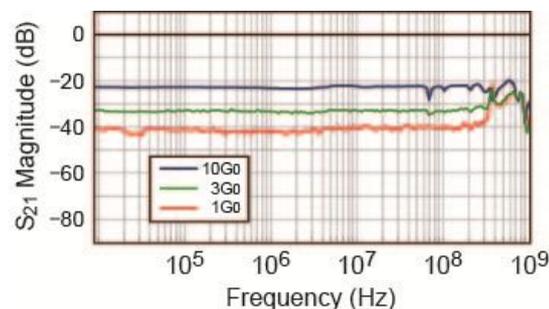


図 7. Au 原子サイズ接点の S_{21} パラメータの絶対値 $|S_{21}|$ の周波数スペクトル。

図 7 は測定された S_{21} パラメータの絶対値 $|S_{21}|$ のスペクトルである。同じ試料について、直流コンダクタンスの異なる 3 つの接点について測定された結果が示されている。コンダクタンス 1G₀ の接点は Au の単原子接点である。何れの接点の場合にもスペクトルは 300MHz 付近まで平坦な特性を示し、 $|S_{21}|$ の大きさはコンダクタンスの値と整合した変化を示している。

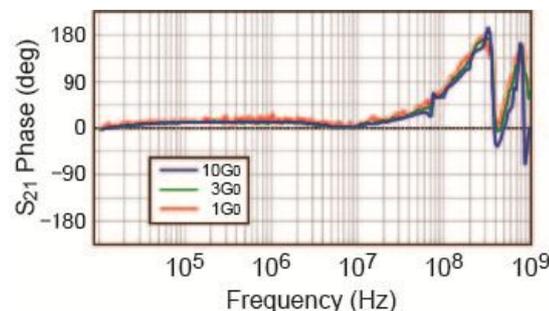


図 8. Au 原子サイズ接点の S_{21} パラメータの位相 θ の周波数スペクトル。

図 8 は図 7 に対応した S_{21} の位相 θ のスペクトルである。10MHz までは $|S_{21}|$ と同様に周波数特性は平坦で $\theta \sim 0$ である。このことは接点が純抵抗であることを示している。さらに周波数が高くなると θ が正の側に増加し、接点が容量的になっている。しかしこの位相変化は、各接点で同じ振る舞いが共通して観測されている。このことはこの位相変化が接点とは無関係の現象であり、おそらく配線等の容量による寄与であることを示している。0.1-1MHz 付近に見られる θ のゆるやかな変動も各接点に共通して現れており、これも接点以外の要因によるものであると考えられる。そこで接点由来の寄与を明らかにするために、各スペクトルの差スペクトルをとると、これは 300MHz まで完全に平坦であり、 $\theta \sim 0$ であることが明らかになった。従って単原子接点を含む Au の原子サイズ接点は、RF 領域では純抵抗である。(このように MCBJ 法では、配線等の条件を変えずに接点のコンダクタンスのみ異なる接点を実現比較できるので、接点由来の寄与のみを分離して抽出するのに非常に好都合である。)

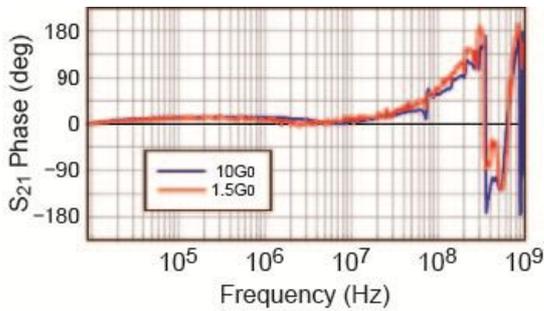


図9 Pt原子サイズ接点の S_{21} パラメータの位相 θ の周波数スペクトル。

図9はPt原子サイズ接点の S_{21} の位相スペクトルである。Au接点の場合と同様に10MHz付近から増加しているが、この場合にも位相変化は各接点で同一であり、差スペクトルは300MHzまで $\theta \sim 0$ である。

Auの単原子接点は透過率の高い1個の伝導チャンネルを有しており、(1)で述べたように $\text{Im}Y(\omega) \sim D$ である。これに対してPt単原子接点には透過率の低い複数個の伝導チャンネルがあり、理論モデルの適用範囲外となっている。今回Au・Pt接点について得られた結果は、接点の伝導チャンネルの個数や透過率には関わりなく、Au・Ptの原子サイズ接点は、RF領域では純抵抗として振舞うことを示している。

- [1] Y. Mizukami, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49, 095203 (1-5) (2010).
- [2] M. Tsutsui, K. Kuno, S. Kurokawa, and A. Sakai, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 5, 12-16 (2007).
- [3] Y. Fu and S. C. Dudley, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 466 (1993).
- [4] T. Christen and M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 143 (1996).
- [5] J. G. Hou, B. Wang, J. Yang, X. R. Wang, H. Q. Wang, Q. Zhu, and X. Xiao, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5321(2001).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計8件)

- A. Takahashi, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Molecular dynamics simulation of the break of magnesium nanowires", *Phys. Status Solidi B*, 査読有, to be published
doi: 10.1002/pssb.201350245
- T. Sagisaka, S. Kurokawa, A. Sakai, K. Yamashita, M. Taguchi, M. S. Asano, and K. Sugiura, "Conductance of Au/1,4-benzenedicarbothioamide/Au molecular junctions: a proposal for a potential linker", *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 113, 595-596C (2014) 167-170.
doi: 10.1016/j.cplett.2014.01.054

T. Horiuchi, A. Takahashi, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Formation and Conductance of Cd and Ti Single-Atom Contacts at Room Temperature", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, to be published.

<http://www.sssj.org/ejssnt/>

K. Horiguchi, T. Sagisaka, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Electron transport through Ni/1,4-benzenedithiol/Ni single-molecule junctions under magnetic field", *J. Appl. Phys.*, 査読有, 113, 144313 (1-7) (2013).

doi: 10.1063/1.4800530

K. Yamauchi, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Admittance of Au/1,4-benzenedithiol/Au single-molecule junctions", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 101(25), 253510 (1-3) (2012).

doi: 10.1063/1.4772642

A. Takahashi, S. Kurokawa and A. Sakai, "Formation of atom-sized contacts of Mg and Mg alloys at room temperature", *Phys. Status Solidi A*, 査読有, 209, 2151-2156 (2012).

doi: 10.1002/pssa.201228190

Y. Moriguchi, K. Yamauchi, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Conductance of atom-sized contacts of transition metals at room temperature", *Surf. Sci.*, 査読有, 606, 928-932 (2012).

doi: 10.1016/j.susc.2012.02.009

M. Kuwata, S. Kurokawa, and A. Sakai, "Conductance of Atom-Sized Contacts of Indium", *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, 9, 85-89 (2011).

doi: 10.1380/ejssnt.2011.85

〔学会発表〕(計15件)

酒井 明, "Au原子サイズ接点の高周波特性", 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月28日, 平塚市。

青山将大, "Au単原子接点の高周波伝導特性", 第33回日本表面科学学会学術講演, 2013年11月27日, つくば市。

A. Sakai, "Single-atom conductance of some HCP metals", 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, ACSIN-12 & ICSPM21, 2013年11月8日, つくば市。

酒井 明, "Yの単原子コンダクタンス", 日本物理学会2013年秋季大会, 2013年9月27日, 徳島市。

酒井 明, "Ni原子サイズ接点のコンダクタンス分布の温度依存性", 日本物理学会第68回年次大会, 2013年3月26日, 東広島市。

高橋篤史, "HCPナノワイヤの引張変形挙

動と単原子接点形成", 第 32 回日本表面科学会学術講演会, 2012 年 11 月 22 日, 仙台市。

森口裕磨, "Ni 単原子接点コンダクタンスの温度依存性", 第 32 回日本表面科学会学術講演会, 2012 年 11 月 21 日, 仙台市。

酒井 明, "Mg ナノワイヤーの破断過程", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 20 日, 横浜市。

A. Sakai, "Atom-sized contacts of HCP metals and their conductance at room temperature", 24th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society, CMD-24, 2012年9月3日, エディンバラ市。

高橋篤史, "HCP 金属の原子サイズ接点の室温コンダクタンス", 日本物理学会第 67 回年次大会, 2012 年 3 月 26 日, .

山内一正, "MCBJ 法を用いた Au/BDT/Au 単分子接合のインピーダンス測定", 日本表面科学会関西支部 20 周年若手ポスター発表会, 2012 年 3 月 7 日, 宇治市。

歳森悠人, "金属単原子接点の高周波透過特性", 日本表面科学会関西支部 20 周年若手ポスター発表会 2012 年 3 月 7 日, 宇治市。

A. Takahashi, "Formation of the atom-sized contacts of Mg alloys at room temperature", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, ISSS-6, 2011年12月14日, 東京都。

K. Yamauchi, "AC response of Au/BDT/Au molecular junctions", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, ISSS-6, 2011年12月13日, 東京都。

Y. Toshimori, "RF Signal Transmission through Single-Atom Contacts of Metals", International Symposium on Surface Science and Nanotechnology, ISSS-6, 2011年12月13日, 東京都。

〔図書〕(計 0 件)

〔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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 明 (SAKAI, Akira)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 8 0 1 4 3 4 5 3

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: