

# 研 究 報 告 書

## 「電極ギャップに発現する単分子ダイナミクス」

研究期間：平成 19 年 10 月～平成 23 年 3 月

研 究 者：大島 義文

### 1. 研究のねらい

電極接点(原子レベルのコンタクト)の伝導は、量子性や整流性などの特性が報告され、デバイスを開発する上で重要な研究テーマとなっている。近年、分子デバイスへの期待から、電極間に架橋された単一分子の伝導特性の研究が精力的に行われている。しかしながら、単一分子伝導の実験結果には大きなばらつきがみられる。このばらつきは、電極と分子の接点構造に起因していると思われるが、接点構造とコンダクタンスの関係はほとんど調べられていない。

本研究では、分子のコンダクタンスを測定しながら、分子が挟まれた電極ギャップの構造や形状、さらには、電極との界面構造を原子レベルで明らかにすることにより、接点構造とコンダクタンスの関係を明らかにすることを目的とする。

分子伝導を解明するため、TEM-STM 法を用いることを考えた。実験では、電極表面が清浄であること、そして、電極表面に分子 1 個を吸着することが必要である。そのため、超高真空を維持できる透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)を用いる。また、分子は、室温において励起した状態にあるため、伝導測定や解析に困難が生じると想定される。そのため、透過型電子顕微鏡用の冷却 STM ホルダーを新たに開発することを計画した。冷却について、液体ヘリウム冷却が望ましいが、本研究の期間内での達成が難しいと判断し、液体窒素冷却を実現する。

### 2. 研究成果

#### (1) 冷却 TEM-STM 装置の開発

図 1 は、開発した実験装置の概観である。UHV-TEM には TV カメラが取り付けられている。開発した液体窒素冷却ホルダーは、サイドエントリー方式であり、ホルダーに取り付けられたデュアに液体窒素を満たすことで、熱伝導棒を介してホルダー先端に取り付けられた試料台を冷却できる構造になっている。到達冷却温度は、150K であった。この冷却ホルダーには、ホルダー軸方向の粗動用積層ピエゾ、3 軸の微動用中空ピエゾ、2つの電極が取り付けられており、パソコンから AD/DA コンバーターを通して制御できるようになっている。DA コンバーターは $\pm 10\text{V}$ を 16bit に分割しており、約  $0.3\text{mV/bit}$  の分解能で電圧を出力できる。一方、AD コンバーターは $\pm 10\text{V}$ を 24bit に分割しており、約  $1\mu\text{V/bit}$  の分解能で電圧を入力できる。また、コンダクタンス計測と同期をとりながら、TV カメラの信号もフルスペックでパソコンに取り込み、収録できる。

開発した液体窒素冷却ホルダーを用いて実験を行い、150K においても金(001)薄膜の  $2\text{\AA}$  の格子縞を観察できた。この像は、室温で得られる像と比べてもほとんど遜色なかった。

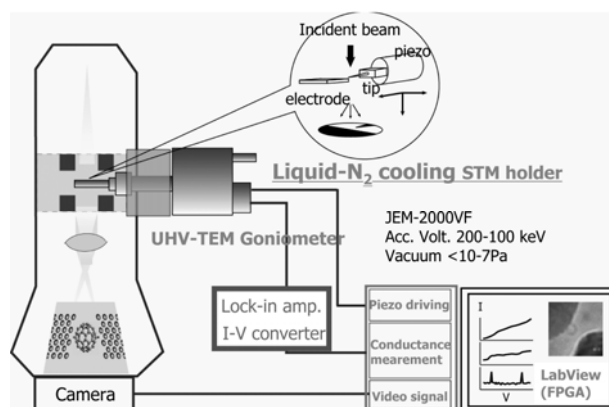


図1 冷却 STM ホルダーと実験装置全体の概観図

## (2) カーボンナノ構造生成過程のその場観察

UHV-TEM を用いることで、顕微鏡内の不純物原子(酸素、炭素、窒素など)を十分に低くできるため、清浄表面を得られる。図2は、清浄表面をもつ金電極がギャップを形成する様子を示す。TEM 像において左側が固定電極であり、右側が可動電極である。最初に、互いの金電極をぶついたり引き離したりすることを繰り返すことで、コンタクト領域を単結晶化する(Mechanical Annealing Process)(図2左図)。図2において、コンタクト領域全体に明瞭な2つの金(111)格子縞を観察できることから、金[110]方位から観察していることがわかる。次に、金(111)格子に沿って滑るように変形させることによって、ギャップを形成する(図2右図)。この場合、金(111)面を最表面とした金電極ギャップを得ることができる。このように、清浄表面をもつ金電極ギャップを作製することはできた。しかし、この電極に分子を1個吸着させることはできなかった。

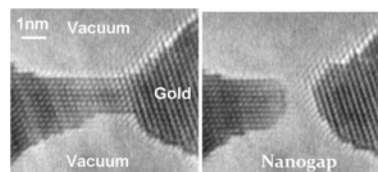


図2 清浄表面をもつ金電極がギャップを形成する様子を示す TEM 像

金表面には、しばしばコンタミネーションが付着していることがある。このコンタミネーションは、後ほど示すように、通電加熱によりグラファイト構造へ変化するため、カーボン原子が主な構成原子である。コンタミネーションは、金電極間に電圧を印加しながら、可動電極を固定電極に近付けると(ギャップ距離 1 nm 程度)、徐々にギャップ内に集まってくることもある(図3参照)。

図3は、カーボン原子の塊であるコンタミネーションを電極に挟み、徐々に印加電圧を上げていく過程の構造変化を示す。各TEM像の下に書かれた数字は、フレーム番号(＃)である。＃1 は、アモルファスカーボンの塊を電極で挟んだ状態である。電極位置を固定し、両電極間の印加電圧を 2-3 秒間隔で 0.1Vステップで増加させた。印加電圧 0.5Vにおいて、＃150 に示すように、円筒状のフリンジが現れた。これは、グラファイト化によりナノチューブが生成したことを示す。さらに、印加電圧をあげると、＃190、＃194 に示すように、球状のフリンジへ変化した(＃235)。この構造体は、電極表面上を動き回り、また、そのコンダクタンスは下がる。このことから、先端部分が電極と接合したナノチューブから、閉殻であるフラーレンに構造変化したことがわかった。このフラーレンは、サイズが 1.2 nmであり、 $C_{180}$ フラーレン分子の理論値と一致することから、 $C_{180}$ と見積もった。

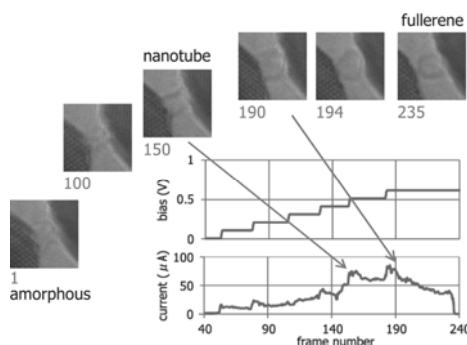


図3 ギャップ内にあるコンタミネーションがグラファイト化する様子

## (3) カーボンフラーレンのコンダクタンス計測

カーボン原子の塊から得られたフラーレンは、さらに電圧を印加していると徐々にサイズが小さくなり球状になる。この直径をはかると、 $C_{60}$ 同様の $I_h$ 対称性をもつ $C_{80}$ 、 $C_{140}$ 、 $C_{180}$ 、 $C_{240}$ 、 $C_{260}$ 、などのフラーレン分子が優先的に生成することがわかった。この理由として、ジュール熱によって不安定なサイトにあるカーボン原子が蒸発するため、構成するカーボン原子が安定な $I_h$ 対称性

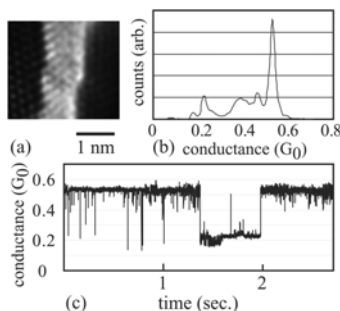


図4  $C_{80}$ フラーレンのコンダクタンス

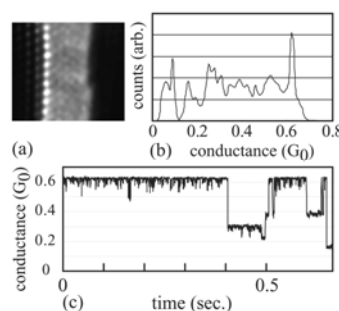


図5  $C_{140}$ フラーレンのコンダクタンス

が残るためと考えられる。

図4(a)は、2つの金(111)表面に挟まれたフラレン分子のTEM像である。このフラレンは、直径0.8nmであることから、 $I_h$ 対称性をもつ $C_{80}$ と見積もった。 $C_{80}$ フラレン分子のコンダクタンスヒストグラム(図4(b))には、 $0.53G_0$ に最も大きなコンダクタンスピークがあり、それ以外には、 $0.23$ 、 $0.39G_0$ にもピークがある。これらのコンダクタンスは、フラレン分子の回転などによる界面構造の変化によると考えられる。図5(a)は、2つの金(111)表面に挟まれた $C_{140}$ である。 $C_{140}$ フラレンのコンダクタンスヒストグラム(図5(b))には、 $0.62G_0$ に最も大きなコンダクタンスピークがあり、それ以外に $0.09$ 、 $0.16$ 、 $0.25$ 、 $0.39G_0$ にピークがあった。

金(111)表面に挟まれたフラレンのコンダクタンスは、サイズによらず、ほぼ $0.5$ – $0.6G_0$ をとることがわかった。フラレンの場合、3つの $\pi$ 軌道が伝導に寄与することが指摘されている。コンダクタンスは、フラレンと金表面の接点で決まる各チャンネルの透過率で決まる。したがって、サイズによらず接点構造があまり変わらなければ、コンダクタンスがサイズ依存性がないことはリーズナブルな結果である。

図6は、それぞれ異なる電極形状でフラレンを挟んだ場合のコンダクタンスである。上図は、フラレンをエッジに挟んだ場合である。コンダクタンスピークは、 $0.5G_0$ 近傍にある。一方、下図は、フラレンを微斜面に挟んだ場合である。コンダクタンスピークは、 $0.4$ – $0.45G_0$ 近傍にある。これらの値は、フラレンを金(111)表面に挟んだ場合と比べあまり違いがない。詳細に見れば、コンダクタンスの値は、金(111)表面 > エッジ > 微斜面の順になっており、表面形状による違いはあるが、これまでに理論計算から指摘されているような表面形状によるコンダクタンスの大きな違いがないことがわかった。

#### (4) フラレン分子のダイナミクス

図7は、印加電圧0.6Vにおいて、金電極間をホッピングするフラレンの動画像から得られたスナップショットである。フラレンは、サイズが1.1nmであることから、 $C_{140}$ と見積もった。ギャップ距離は1.8nmであり、このフラレンは両電極に同時に接触できない程度離れている。図7では、4,5フレーム目で、フラレンは左(負極)から右(正極)へ、そして、8,9フレーム目でフラレンは右から左へと移動している。特に、どちらかの電極の滞在時間が長いということとはなかった。およそ10秒間で、フラレンは、正極から負極へ、そして、負極から正極へと約10回程度ホッピングした。このようなフラレンのホッピングは、印加電圧0.1Vでは起きなかった。

図8は、フラレンが2つの電極間を移動過程におけるコンダクタンス変化を示す。コンダクタンスは、フラレンが電極に吸着している場合、 $10^{-4}G_0$ であり、ホッピングする瞬間にスパイク状に $0.5G_0$ 程度の値をとる。この値は、フラレンが電極間に架橋されている場合とほぼ同じ値であり、かなり大きい。この高い値は、これまでに提案されたメカニズム(分子振動を介した電荷輸送)では説明できない。

フラレン分子ホッピングは電圧に依存していた。そこで、電極に付着しているフラレンに、も

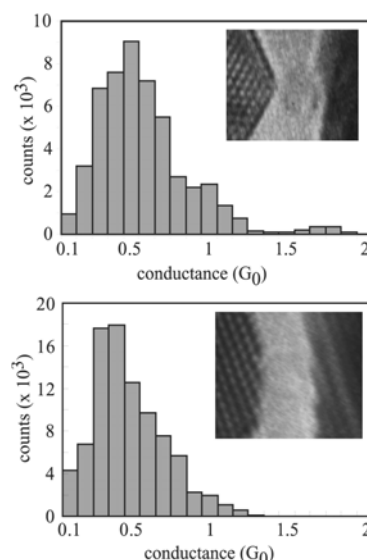


図6 (上)エッジに挟まれたフラレン分子のコンダクタンスヒストグラム (下)微斜面に挟まれたフラレン分子のコンダクタンスヒストグラム

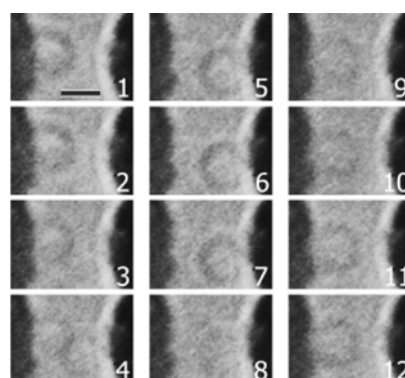


図7 金電極間をホッピングするフラレンのTEM像



一つの電極をアプローチする過程におけるコンダクタンス変化を調べた。印加電圧 0.6V の場合、電極がフラーレンに対し 0.3 nm まで近付けたところで、コンダクタンスは、ステップ状に増加し、電極とフラーレンがコンタクトしたことを示している。一方、印加電圧 0.1V の場合、コンダクタンスは、電極とフラーレンがコンタクトするまで滑らかに変化した。このことから、ギャップの強電場によってフラーレンのホッピングが起きていることがわかった。

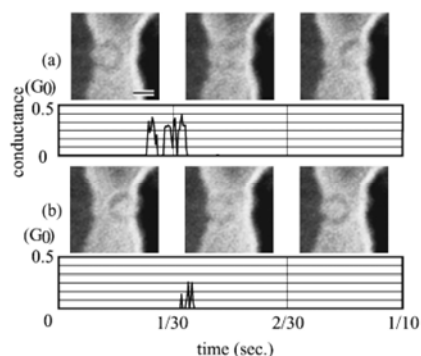


図8 フラーレンのホッピング過程におけるコンダクタンス変化

### 3. 今後の展開

開発した冷却 TEM-STM 装置を用いて、低温における単一分子伝導研究を推進する。分子伝導は、金属コンタクトなどと異なり、分子振動を介した伝導などが知られている。しかしながら、これらを理解するには、低温における TEM-STM 実験が不可欠である。また、分子と電極界面の構造を原子レベルで明らかにすることを推進する。現在は、フラーレン分子のカーボン原子を 1 個ずつ識別することはできない。識別できない理由は、室温であるためフラーレンが回転するなど絶えず動いていること、そして、顕微鏡の分解能が足りないことにある。少なくとも、より分解能の高い顕微鏡が不可欠である。幸い、顕微鏡の収差補正技術に大きな進展があり、カーボン原子を 1 個ずつ識別することが可能になっている。分子や電極界面を直接可視化することにより接点構造が明らかになる。このように、単一分子伝導に関する新たな知見を得ることで、分子デバイスなどの実現に寄与したい。

### 4. 自己評価

当初は、冷却 TEM-STM 装置を開発し、低温における単一分子伝導の可視化を行う計画であった。しかし、この開発に計画よりほぼ 1 年程度長い時間を費やしたため、室温における分子伝導研究しかできなかったことは、計画の甘さとして反省しなければならない。

本研究では、通電加熱によって電極ギャップ内にフラーレン、ナノチューブ、グラフェンを生成できる様子を明らかにした。これは、電極間に分子 1 個を入れるのは難しいため、電極間で分子を 1 個作製するという新しい発想を提案するものである。したがって、電極ギャップの作製やそのギャップ内に分子を配置する研究にインパクトを与える成果だったと考えている。例えば、本研究をヒントに、分子ガスなどを用いてカーボン原子の供給を制御することで電極間に制御しながら分子構造を生成できないかという着想を得ることができる。もし、再現よくグラフェン構造が得られたら、大きなインパクトを与えられると想像する。

原子接点のコンダクタンスは、周りの環境（例えば、電極材料、電極形状、表面状態など）に大きく依存した。一方、フラーレン分子のコンダクタンスは、電極形状によって大きく違わなかった。ただし、フラーレンのコンダクタンスは、電極表面との距離が離れるにつれて急激に減少した。つまり、フラーレンのコンダクタンスは、ギャップ距離に敏感である。フラーレンを吸着させた金属ワイヤを切断する過程におけるコンダクタンス変化(MCBJ 法)からフラーレンのコンダクタンスを求めた報告例は多数あるが、本研究の結果は、その解釈に十分気をつけなければならないことを示唆している点で、意味がある。

カーボン原子がドープされた長い金原子鎖が得られること、そして、その強度が極めて高いことを明らかにした。この成果は、一次元物性の研究に大きなインパクトを与えると思っている。

### 5. 研究総括の見解

電子顕微鏡観察条件下で、電極間に挟まれた分子の伝導特性を観察すべく、低温で観察でき

る電子顕微鏡装置の開発を行うことが本研究の大きな目標であった。150Kで観察できるシステムは完成し、これから本来の目的に向ける研究が再スタート出来るところまで到達したことは喜ばしい。ブレークジャンクションに挟まれた分子の観測と協同した研究も開始できそうに思われる。電極間で作られたフラレン分子の観測も勿論意味ある重要な結果であるが、まだまだ発展の余地があり、今後の展開も楽しみである。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123601 (2007).
2	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "Integer conductance quantization of gold atomic sheets, Phys. Rev. B 77, 161403R (2008).
3	Y. Oshima, Y. Kurui, "Direct Observation of a Single Carbon Fullerene Transfer, Appl. Phys. Express 2, 015002 (2009).
4	Y. Oshima, Y. Kurui, "Conductance Measurement of a Single Carbon Fullerene, Jpn. J. Appl. Phys. 48, 35003 (2009).
5	Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, "Conductance quantization and dequantization in gold nanowires due to multiple reflection at the interface, Phys. Rev. B 79, 165414 (2009).
6	Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, "One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 054702 (2010).

### (2)その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

#### 招待講演

1. Y. Oshima and Y. Kurui, "TEM observation of jump-to-contact for an ellipsoidal fullerene", International carbon nanotube Conference in NU (2008) Feb. 14 and 15. Nagoya University
2. 大島 義文、「フラーレン単分子や金シート構造のコンダクタンス計測」、第 32 回日本顕微鏡学会関東支部講演会 2008(平成 20 年)年 3 月 8 日(土)東京工業大学大岡山キャンパス
3. 大島 義文、久留井 慶彦、高柳 邦夫、「TEM-STM 法による金ナノワイヤ量子化コンダクタンスの実証」、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会 2008 年 5 月 22 日 京都国際会館
4. 大島 義文、久留井 慶彦、高柳 邦夫、「金アトミックシートのコンダクタンスとその場観察」、第 24 回分析電子顕微鏡討論会 2008 年 9 月 2,3 日 幕張メッセ国際会議場 2 階 国際会議室
5. 大島 義文、「金属電極ファセット・エッジ局所電子状態の顕微観察」、第 52 回日本顕微鏡学会シンポジウム 2008 年 10 月 18 日 (千葉大学)
6. 大島 義文、「金属ナノギャップ空間におけるフラーレン分子生成とその伝導特性のその場観察」、名古屋大学グローバル COE プログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」物質科学フロンティアセミナー 2009 年 3 月 13 日
7. Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, "Transfer of a Single Carbon Fullerene at Small Nano-Gap", The 8th Japan-France Workshop on Nanomaterials (Tsukuba, NIMS), June 16th, 2009.
8. 大島 義文、「透過型電子顕微鏡による金属量子接点の観察」、東北大学 多元研・計測センターシンポジウム 2009 年 11 月 16 日(東北大学)

9. Y. Oshima, “Geometrical dependence of a metal tip on the tunneling conductance, 日本物理学会 第 65 回年次大会 2010 年 3 月 20 日 (岡山大学)
10. Y. Oshima, “Real-time observation of a single carbon fullerene at metal nano-gap”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (Global COE Program) & Third International Conference on Nanospintronics Design and Realization, 3rd-ICNDR (Global COE & ICNDR) May 31, 2010 (Osaka University Convention Center).

#### 受賞

1. Y. Kurui, Y. Oshima and K. Takayanagi, “One-by-One Evolution of Conductance Channel in Gold [110] Nanowires, J. Phys. Soc. Jpn. 76, 123601 (2007).  
Journal of the Physical Society of Japan “Paper of Editor’s Choice” (注目論文)
2. Y. Oshima, Y. Kurui and K. Takayanagi, “One-by-One Introduction of Single Lattice Planes in a Bottlenecked Gold Contact during Stretching, J. Phys. Soc. Jpn. 79, 054702 (2010).  
Journal of the Physical Society of Japan “Paper of Editor’s Choice” (注目論文)

#### 著作物等(解説)

1. 大島 義文、吉田 誠、久留井 慶彦、「ナノギャップ間における単一カーボンフラーレン分子の形状変化」、表面科学 Vol. 28, No.8, 428-432 (2007).
2. 大島 義文、吉田 誠、久留井 慶彦、「透過型電子顕微鏡による金ナノワイヤのコンダクタンスの研究」、真空 Vol. 51, No. 7, 460-464 (2008).
3. 大島 義文、久留井 慶彦、「金接点のアトミックシート構造と量子化コンダクタンス」、日本物理学会誌 Vol. 65, No. 9, 712-716 (2010) 最近の研究