博 士（理 学） 小 西 達 也

学 位 論 文 題 名

Fabrication, Characterization and Control of Single Atom and Molecule Junctions

（単原子・単分子接合の作製、物性評価および物性制御）

学位論文内容の要旨

単原子サイズの微小領域においては、量子効果により巨視的な系とは異なる様々な物性が発現する。中でも究極の一次元微小構造である単原子、単分子接合は、特異な電気、磁気、光学特性が発現するため、新規物性の探求、及び既存の半導体デバイスを超えた新たな電子素子等への応用の期待から注目を集めている。しかしながら、現在の単原子、単分子接合についての構造制御は困難であり、その物性評価手法もその感度と精度に問題がある。微小構造体の物性の理解、及び実際の応用には、新規な原子レベルでの構造制御、物性評価手法の確立が必須である。そこで本研究では、電気化学的手法を用い、電子状態の規定された条件での単原子接合の構造制御を試みた。さらに、作製した単分子接合の構造を振動スペクトルと電気伝導特性の同時計測による評価を試みた。以上の研究を通し、原子サイズの構造体における電子輸送の支配原理の解明をはじめとする微小構造体の物性理解、応用展開への足がかりを見出すことを目指した。

第 1 章においては、金属単原子接合および単一分子接合の作製手法、電気伝導特性および現状での課題について議論した。

第 2 章から第 5 章においては、電気化学的手法を用いた金属単原子接合の安定形成に関して議論を行った。実験は、電気化学走査型トンネル顕微鏡(STM)を改良した装置を用いて金属接合の電気伝導度計測を中心に行った。

図 1 に、Pt 原子サイズ接合を伸長していった際の伝導度変化の電気化学電位依存性を示した。電気化学電位の変化に伴い電気伝導挙動は大きく変化した。特に水素発生電位の前後で顕著な変化が観測され、水素発生電位よりも正電位側では連続的な伝導度変化(図 1(a,b))、水素発生電位よりも負電位側では階段状の伝導度変化が観測された(図 1(c,d))。伝導度変化過程における

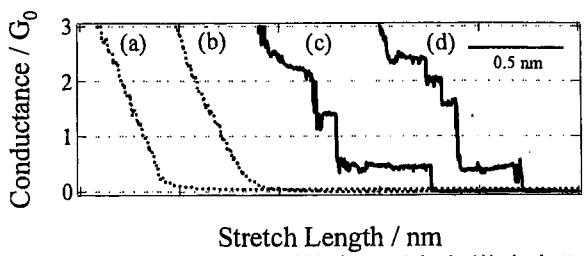

図 1. Pt 原子サイズ接合の電気伝導度変化. (a,b; dotted lines) 水素吸着前、(c,d ; solid lines)水素吸着後.

ステップ発現は、その伝導度を示す構造が安定であることを意味する。つまり、電極の電気化学電位を特定の値に保持することで、特異的な接合安定化が可能であることが示された。理論計算結果との比較から、水素吸着による安定構造は、架橋水素原子接合に由来する可能性が示された(図 2)。

同様の挙動は Fe, Co, Ni, Rh, Pd の原子サイズ接合でも観測され、電気化学電位制御による接合安定化は金属種によらず発現することが明らかになった。さらに、吸着水素による構造安定化の金属依存性が、バルク系における水素-金属結合強度の序列とは異なることが明らかとなった。この結果は、分子の吸着特性が低次元系において特異的に変化することを示唆する。

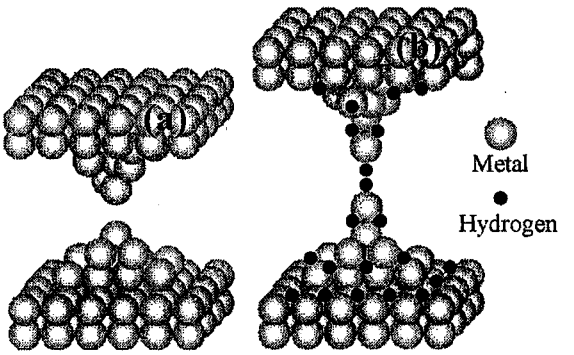

図 2. 水素吸着前後の金属原子サイズ接合モデル. (a)水素吸着前、(b)水素吸着後.

以上、電気化学系において電極の絶対電位を制御することで、特定の原子構造の安定化が可能であることが示された。しかしながら、単原子、単分子接合の接合形状評価は、伝導度計測と理論計算を用いた構造モデルの提案にとどまっており、より直接的な局所構造評価が求められている。論文第 6,7 章では、単分子接合の電気伝導度測定および分子架橋金属微小間隙に存在する局所電場を利用し、単分子接合のラマン分光と電気伝導度の同時計測による局所構造評価を試みた。

同時計測には、電子線リソグラフィー法により作製した Au 微小電極を用いた(図 3(a))。1 mM 4,4'-bipyridine 水溶液において Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法により Au 原子サイズギャップを作製した。本手法で作製された Au 原子サイズギャップは高い表面増強ラマン散乱(SERS)活性を示した(図 3(b))。本基板を用い、Au 原子サイズギャップ形成過程の伝導度を測定しながらラマンスペクトル測定を行った。図 4(a)に Au 微小電極の伝導度の時間変化、(b)に対応するラマンスペクトルの時間変化を示した。ラマンスペクトルには、4,4'-bipyridine の全対称振動に帰属される 1015 cm^{-1}, 1290 cm^{-1} のシグナルが安定して観測された。一方 Au 単原子接合（1 G_0 = 2 e^2 / h）が破断した瞬間、全対称振動に帰属できない新たな振動モードが 1000 cm^{-1}、1200 cm^{-1} 付近に観測された。これらの振動モードは単一分子接合の伝導度（0.01 G_0）で特に顕著に観測された。このことから、伝導度と同期したラマンスペクトル変化は、金属微小ギャップに架橋した単一 4,4'-bipyridine 分子の電子状態ならびに幾何構造の著しい変化に対応すると考えられる。以上の結果より、単一

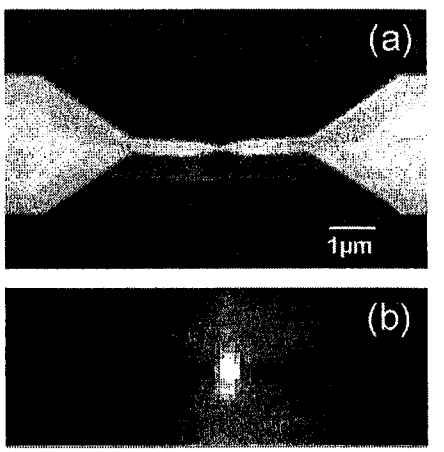

図 3. 電子線微細加工技術を用いて作製した Au 微小電極の SEM 像(a)、および 1 mM 4,4'-bipyridine 水溶液中、1015 cm^{-1} におけるラマンイメージング(b).

分子接合に特有の新しい光学応答の可能性が示された。

最後に第 8 章において上記の結果および今後の展望についてのまとめを行った。

以上、本研究では、電気化学的手法を用いることで、任意の接合状態を選択的に安定化させることが可能であることを見出した。また、電気伝導度と SERS の同時計測法を用いることで、単分子接合の構造評価の可能性が示された。さらに、単一原子・分子接合においては、バルクとは全く異なる電子伝導性、化学反応性、光学特性などの物性が発現することが示された。以上得られた知見は、原子サイズの微小構造形成における手法と物性設計に指針をもたらすものであり、今後の微小構造における物性研究のブレークスルーとなることが期待される。

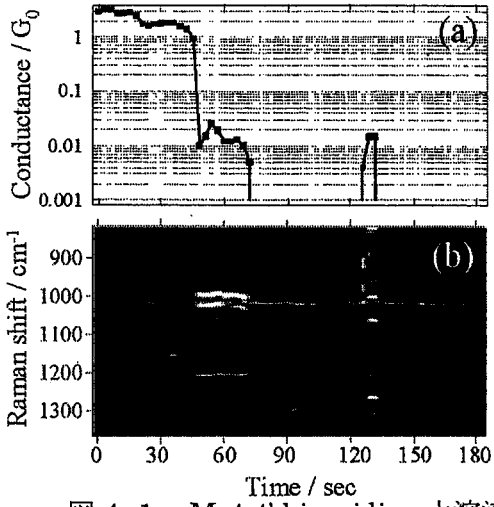

図 4. 1 mM 4,4'-bipyridine 水溶液中における Au 微小電極の伝導度時間変化(a)、およびラマンスペクトルの時間変化(b).

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　村　越　　敬

副　査　　教　授　　魚　崎　浩　平

副　査　　教　授　　澤　村　正　也

副　査　　准教授　　木　口　　学（東京工業大学大学院理工学研究科）

学位論文題名

Fabrication, Characterization and Control of Single Atom and Molecule Junctions

（単原子・単分子接合の作製、物性評価および物性制御）

一次元微小構造である単原子、単分子接合では、バルク材料とは異なった興味深い電気、磁気、光学特性が発現する。そのため、新規物性の探求、及び既存の半導体デバイスを超えた新たな電子素子等への応用が期待され、注目を集めている。しかしながら、既存の構造制御技術では単原子、単分子接合の構造制御は困難であり、その物性評価手法もその感度と精度に問題があり、単原子、単分子接合の研究は基礎研究のレベルを脱してはいない。微小構造体の物性の理解、及びデバイスへの応用には、新規な原子レベルでの構造制御、物性評価手法の確立が必須である。学位申請論文「Fabrication, Characterization and Control of Single Atom and Molecule Junctions」において申請者は、水溶液中電気化学電位制御下において金属単原子接合の構造制御を試みた。その結果、水素発生反応下において特異的に単原子接合を安定化させることに成功した。さらに、水素発生反応下において形成される金属単原子接合の安定構造は、金属種によって大きく異なることも明らかにした。以上の結果は、電気化学的手法の適用により、これまで困難であった機械的、化学的に安定な金属単原子接合を作製することが可能であることを示している。それとともに、原子サイズの構造体における化学反応性の評価の可能性を示すものである。申請者はまた、単分子接合のラマン計測と電気伝導度の同時計測を行うことで、単分子の電気伝導特性および光学特性評価を試みた。その結果、単分子接合形成時において特定の振動モードに対応するラマンシグナルが選択的に増強されることを見出した。さらに、接合の電気伝導度変化と同期したラマンシグナルのシグナル強度、波数の変化を観測することに成功した。この揺らぎは単分子接合の電子状態ならびに幾何構造の著しい変化に対応するものである。以上の結果は、上記同時測定法の適用により、単分子接合の原子レベルでの局所幾何構造変化過程、それに伴う電子状態の変化を実時間で観測することが可能となることを明らかにしたものである。

以上、本論文の内容は単原子、単分子レベル微小構造体の新規構造制御手法、および物性評価手法を示したものである。よって申請者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。