

金属電極に架橋した水素単分子の構造およびその伝導特性

(東工大院・理工) ○木口学, 中住友香, 金子哲

序) 金属電極間を単分子で架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され、現在盛んに研究が行われている。以上の応用面に加え、単分子接合は究極の低次元構造体であり、また2つの金属-分子接合界面を有する特異な構造体でもあるので、バルクにはない新たな物性の発現が期待されている。実際、Au は一般に不活性な金属であるが、溶液内水素発生条件下において Au 単原子接合が水素と強い相互作用をすることが明らかにされている[1]。一方、単分子接合を見る事が困難であるので、分子と金属単原子接合の相互作用や単分子接合の構造に関して不明な点も多い。そこで本研究では、最も単純なモデル分子である水素分子と金属単原子接合の相互作用を電気伝導度計測、単分子の振動分光を用いて明らかにすることを目的とした[2-6]。そして、単分子接合という特徴的な場で、水素と金属単原子接合との特異的な相互作用を明らかにすることを目指した。

実験) 実験は自作の mechanically controllable break junction(MCBJ)システムを用いて、超高真空 4 K にて行った。MCBJ を用いて Au, Ag, Cu, Pt, Pd, Fe, Co, Ni などの金属線を絶縁被覆されたリン青銅基板上にスタイヤキャストで固定し、基板を湾曲させることで金属線を破断した。 piezo素子を用いて金属基板の湾曲具合を高精度に制御することで、金属単原子接合、金属ナノギャップを作製することができる。水素はキャピラリを用いて金属接合に導入した。単分子の振動分光は、単分子接合の伝導度の電極間電圧依存性をロックインアンプを用いて測定することで計測した。

実験結果) 図1に水素導入前後の Au, Pt, Co 接合のコンダクタンスヒストグラムを示す。水素導入前にはコンダクタンスヒストグラムにおいて Au では $1.0G_0$ ($2e^2/h$), Pt では $1.8G_0$, Co では $1.4G_0$ にピークが観測された [2-4]。理論計算との比較からこれらのピークは清浄 Au, Pt, Co の単原子接点に対応することが分かっている。水素導入後、Au では $1G_0$ 以下に不定形な構造が、Pt, Co では $1G_0$ にピークと $1G_0$ 以下にテール構造が観測された。新たなピークの発現は清浄金属とは異なる新しい準安定構造の形成を示している。

形成した準安定構造の構造を決定するため、単分子の振動分光計測をおこなった。図2は

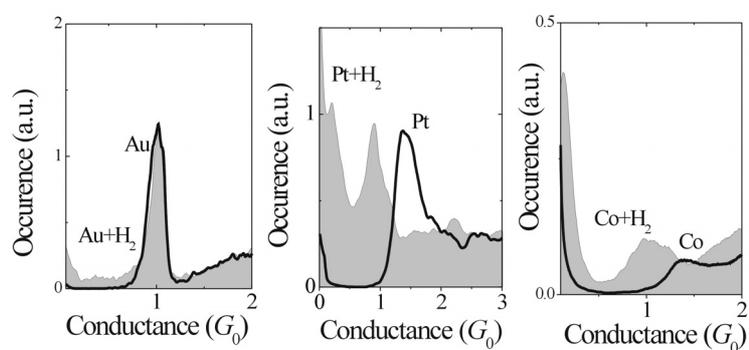


図1. 水素導入前後の Au, Pt, Co のコンダクタンスヒストグラム.

Pt 接合へ水素導入した後、接合の伝導度を $0.1G_0$ 程度に保持して測定した接合の伝導度の電極間電圧依存性とその微分スペクトル（単分子の振動分光）を示す[2]。正負 50meV を境に伝導度が増加し、伝導度の微分スペクトルにピークが観測された。理論計算との比較から、 50meV に観測された伝導度の変調は水素分子と Pt 電極の間の振動モードに由来することが明らかとなった。さらにショットノイズ計測や振動エネルギーの同位体シフトなどから、図 2(b)に示すような水素単分子接合が形成されていることが示された。また、単分子接合の破断過程を定量的に評価することで、図 2(b)に示すような水素単分子を架橋した Pt 単原子ワイヤーの形成も明らかにした。

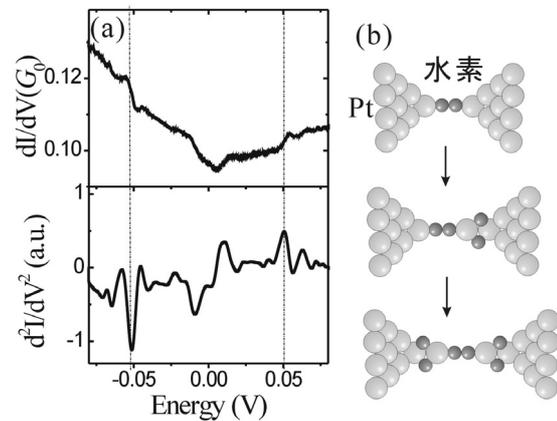


図 2. (a) Pt 電極に架橋した水素単分子の電気伝導度の電極間電圧依存性およびその微分スペクトル（振動スペクトル）。(b) 水素単分子ワイヤーの形成モデル。

水素と金属単原子接合との相互作用の形態は金属種によって変化し、Au, Ag, Cu, Pt などの金属では水素分子が電極間を架橋するのに対し、Co, Pd などの遷移金属では電極表面上で水素分子が解離して水素原子が電極間を架橋していることが明らかとなった[4,5,6]。

また吸着水素による金属単原子接合の安定化も観測された。清浄金属の場合、Au, Pt, Ir などの一部の 5d 金属でのみ単原子ワイヤーを形成し、3d, 4d 金属の場合、単原子接点で破断することが知られている。水素導入後、単原子・単分子接合の伸長距離を定量的に解析した結果、Co, Pd などの金属電極を用いた場合、水素を含む金属単原子ワイヤーが形成されることが明らかとなった[4,6]。

以上、電気伝導度計測、単分子の振動スペクトル計測などを組み合わせることで、金属単原子接合と水素との相互作用の形態を明らかにすることに成功した。そして、一般に不活性と考えられている金属に対しても水素は強い相互作用をして、単分子接合などナノ接合に特徴的な構造を形成していることが明らかとなった。

参考文献

- [1] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **77**, 245421 (2008).
- [2] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 045420.
- [3] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 146802.
- [4] T. Nakazumi and M. Kiguchi, *J. Phys. Chem. Lett.* **1** (2010) 923.
- [5] O. Tal, M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 085427.
- [6] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 195401.