電気化学電位による Au ナノワイヤーの構造制御[†]

木口 学^{*}・小西達也^{*}・三浦進一^{*}・村越 敬^{*,**}

^{*}北海道大学大学院理学研究科化学専攻 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

^{**}科学技術振興機構・さがけ研究 21 ☎ 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

(2005 年 3 月 9 日受付; 2005 年 4 月 19 日掲載決定)

Structural Control of Gold Atomic Wires by Changing Electrochemical Potential

Manabu KIGUCHI^{*}, Tatsuya KONISHI^{*}, Shinichi MIURA^{*} and Kei MURAKOSHI^{*,**}

^{*}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0810

^{**}PRESTO, Japan Science and Technology Agency, Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received March 9, 2005 ; Accepted April 19, 2005)

Gold nano wires were mechanically fabricated in solution to study their quantized conductance behavior under the electrochemical potential control. A nano wire 1 nm in length showing a unit value of the quantized conductance ($G_0 = 2e^2/h$) was fabricated in solution at room temperature by choosing appropriate electrochemical potential and electrolyte. As well as a unit value, several fractional values also appeared at the quantization. Intensity of the fractional conductance peak at $0.6 G_0$ in the histogram increased as the electrochemical potential of the wire became negative. Conductance trace proves that the fractional peak in the histogram is due to reversible conductance fluctuation between a unit ($1 G_0$) and the fractional value ($0.6 G_0$). These experimental results strongly suggest the formation of a gold mono-atomic wire showing reversible phase transition between a dimerized state and an equal spacing state. Possibility regarding the mono-atomic wire as a predecessor for Pierls transition in 1 D metal system was discussed.

1. は じ め に

近年、低次元物質、低次元物性が基礎科学的、デバイスへの応用から注目を集めている。特に、1 次元金属は低温領域において電荷密度波 (CDW)、スピン密度波 (SDW) の形成、あるいは朝永ラッテンジャー液体 (TLL) 状態の出現など魅力的な物性の発現が期待されている^{1, 2)}。また 1 次元系金属単原子ワイヤーは、究極の配線、トランジスタなど将来の電子デバイスとしての応用も期待されている。従来の 1 次元金属の物性研究は、遷移金属トリカルゲナイドに代表される擬 1 次元金属バンド構造をもつ 3 次元固体³⁾が中心であったが、最近になって Si 表面、金属表面上に異方的に成長させた金属構造 (2 次元表面) についても検討が行われるようになってきた⁴⁾。しかし、これまで多くの系で低次元に特徴的な物性が観測されてきたが、これらは擬 1 次元系であり構造を支持する基質との相互作用が無視できない。孤

立した 1 本の金属単原子ワイヤーの創成、およびワイヤーの物性研究が望まれる。

金属単原子ワイヤーを孤立して形成することは一般的に困難であるが、近年、種々の挑戦的な取り組みが成されるようになってきている。例えば、走査トンネル顕微鏡 (STM)、Mechanically controllable break junctions (MCBJ) 法などを用いて機械的に Au 接合を引き離すことで、破断直前に Au の単原子ワイヤーが形成されることが透過電子顕微鏡 (TEM) による直接観察や伝導度測定などの間接的な手法により明らかになった⁵⁻⁷⁾。そして作製された金属単原子ワイヤー、微小接合において、量子化伝導、力、振動などが測定され、それらの金属依存性などが詳細に検討されてきた⁸⁾。一方で、機械的に作製された単原子ワイヤーの長さは最大で 2 nm 程度、また常に同じ長さのワイヤーが形成される訳ではなく、安定性という面では従来の擬 1 次元系に劣ることもわかってきた。しかし、これまでに積極的な外部摂動によりワイヤーの安定性や構造を制御するといった試みはほとんど行われておらず、安定化、構造制御法に関するブレークスルーが求められている。

[†] 第 24 回表面科学講演大会 (2004 年 11 月 8 日~11 月 10 日) にて発表

E-mail: kei@sci.hokudai.ac.jp

安定な金属単原子ワイヤーを作製するため、可能な限り揺らぎの少ない場、すなわち極低温、超高真空中でのワイヤー形成がこれまで試みられてきた。実際 Pd 微小接合の場合、低温にすることで特定の微小構造が安定化されることが示された^{9, 10)}。これに対し、我々は分子、イオンなどの微小接合への吸着状態を制御することで、ワイヤーの安定形成、構造保持が可能ではないかと考え、電気化学系に着目した。溶液内では電気化学電位により、電極内電子の絶対的なポテンシャルエネルギーを規定することが可能となる。その結果、金属原子間の結合状態、微小接合を取り巻く溶媒分子、イオンの吸着状態を自在に制御することが可能となる。溶液内の金属微小接合形成に関してはすでにいくつか報告がある。Tao らのグループは電気化学 STM を用いて Au 微小接合を機械的に作製し、その量子化伝導の測定に成功した¹¹⁾。我々も溶液内室温で Pd の溶解、析出反応を精密に制御することで超高真空、極低温同様の量子化コンダクタンス挙動を観測することに成功した¹²⁾。しかし、溶液系では超高真空、極低温の実験で行われたような詳細な伝導度の動的变化の解析は行われておらず、微小構造に関する議論はほとんど行われていなかった。

本研究では電気化学電位制御下で Au 微小接合を形成し、その量子化された伝導特性の電気化学電位依存性を測定した。量子化伝導度には、微小接合の構造と電子状態が反映されるため、伝導特性の動的变化を検討することにより金微小接合の構造変化に関する情報を得ることが可能となる。本稿では、電気化学電位による金属ナノワイヤーの安定化、さらに構造制御の可能性を探った結果について述べる。

2. Au 微小接合の量子化伝導測定と得られる情報について

通常、バルク金属の抵抗はオームの法則に従う。しかし原子レベルの金属微小接合においては、室温においても接合部の長さは電子の平均自由行程より短くなるので弾道的な電子輸送が実現する。同時に微小接合の太さも電子のフェルミ波長と同程度になるのでエネルギー準位が離散化され、各準位を占有できる電子数はフント則により有限となる。したがって微小接合に流れこむ電子の流速に上限が生じ、伝導度は量子化された値を示すようになる。金属微小接合の伝導度は T_i を透過確率、 n を伝導に関与するチャンネル数として $G = (2e^2/h) \sum_i T_i = G_0 \sum_i T_i$ として Landauer の式で記述できる⁸⁾。透過確率は金属の種類や微小接合の構造に依存するが、Au のように s 軌道由来の単伝導チャンネルを有する金属では、

Fig. 1. (a) Typical behavior of the conductance quantization at mechanically prepared Au nano constriction; Schematic presentation of the atomic structures of Au nano constrictions; Inset shows the conductance histogram constructed from over a thousand traces.

$T_i=1$ となり G_0 単位で伝導度が量子化されることが理論・実験両面から示されている⁸⁾。Fig. 1 に Au 微小接合を引き離した際の伝導度と微小接合の概念図、そして伝導度から求めたヒストグラムを示した。接合を引き離すことで接合部の太さが原子レベルで減少し、対応して Au の伝導度が G_0 単位で段階的に減少する。そしてヒストグラムには G_0 の整数倍のコンダクタンス値を示すピークが明瞭に観測されている。一方、sp 軌道など複数の混成軌道が伝導に関与する金属では、複数の部分的に満たされた電子軌道が伝導チャンネルとして関与し、各チャンネルの透過確率が 1 以下、チャンネル数も複数となり、単位値は整数値からずれることが tight-binding model に基づく計算などから予測され、実際、この理論予測と実験値が合致する結果が得られている⁸⁾。

現在、これら金属における伝導度の量子化現象において、観測される伝導度とその起因ならびに接合構造の相関などについて不明な点があるものの⁷⁾、比較的電子構造が単純な Au の場合は、 $1 G_0$ が $T_i=1$ の単チャンネルを有する単原子接点に由来すると考えられている⁸⁾。このことをふまえて最近では、伝導度の量子化挙動から微小接合部の原子レベルでの構造変化に関する知見を得ようとする試みが成されており、単原子ワイヤーの構造相転移を示唆する結果も報告されるようになってきた¹³⁾。本研究では、これら量子化伝導の与える構造情報に着目して、Au 微小接合構造の電気化学電位依存性を詳細に検討した。

Fig. 2. Electrochemical STM cell for electrochemical potential control of the Au nano constriction.

3. Au 微小接合における量子化伝導挙動の電気化学電位依存性

今回、実験では電気化学走査型トンネル顕微鏡 (EC-STM) をベースに伝導測定のために改良した装置で行った。実験操作は、窒素雰囲気中に制御された環境下、電気化学セル中にて行った。Fig. 2 に電気化学セルを示した。Au の STM 探針は、最先端部を残して周囲をポリマーにて絶縁し、作用極-対極間に流れるファラデー電流の寄与を最小限とした。基板の Au 単結晶は溶融、急冷法により作製した。電解質は 0.1 M 硫酸ナトリウム、作用極である Au 単結晶、探針の電気化学電位は対極 Pt 線、参照極 Ag/AgCl としてポテンシオスタット (Pico-Stat, Molecular Imaging Co.) を用いて制御した。探針と Au 単結晶の電位差 (バイアス電圧) は 20 mV に固定した。Au 微小接合は探針と Au 単結晶 (111) 表面を接触させ、その後一定速度で引き離すことで作製した。接合を流れる電流を測定することで微小接合の伝導度を決定した。伝導度測定は各電気化学電位において 1,000 回以上連続して行いヒストグラムを作成した。

Fig. 3 に 0.1 M 硫酸ナトリウム中における Au 電極のボルタモグラム、代表的な 3 つの電気化学電位における Au 微小接合の伝導チャンネルのエネルギーダイアグラム、Au のコンダクタンスヒストグラムを示した。ボルタモグラムでは -800 mV より負電位側で水素発生に伴う還元電流が観測された。ヒストグラムでは超高真空同様、 $1 G_0$ のピークが観測された。 $1 G_0$ のピークは Au 微小接合の電気化学電位を 500 mV に保持すると強く観測され、負に分極すると一度小さくなり、さらに負に分極すると再び増大した。また -600 mV より負電位では新たに分数コンダクタンスを示すピークが $0.6 G_0$ 付近に観測された。

3.1 Au ナノワイヤーの形状制御

まず伝導度 $1 G_0$ に対応する単原子接点の安定性について議論する。Fig. 4 (a) は接合破断直前に観測された伝導度 $1 G_0$ のプラトー長のヒストグラムである。Au の場合、 $1 G_0$ プラトーの長さは単原子接点の長さに対応

(a)

(b)

(c)

Fig. 3. (a) Voltammogram for the Au electrode in 0.1 M Na_2SO_4 solution. (b) Energy diagrams for Au nano constrictions kept at (1) -1000 mV, (2) -600 mV, (3) $+500$ mV vs. Ag/AgCl. (c) Conductance histograms for Au nano constructions observed at $-1,000$ mV, -600 mV, $+500$ mV vs. Ag/AgCl.

するといわれている⁸⁾。このプラトー長のヒストグラムを複数のガウス関数にて記述することによって、単原子接点を形成する原子数を見積もることが行われているが⁸⁾、今回得られたヒストグラムは 4 つのガウス関数により記述され、ガウスピークの中心はそれぞれ 0.00, 0.22, 0.48, 0.75 nm となることがわかった。これは、ほぼバルク Au の原子間距離と同等の間隔にて 4 原子程度の Au 原子が配列して 1 nm 程度の長さの単原子ワイヤーが形成されたことを意味する。この微小接合における原子配列など構造の実体については、今後より直接的な情報が得られる分光法などを適用し、詳細な検討を行う必要があるが、以上の結果は溶液内室温においても Au 単原子ワイヤーが形成され得る可能性があることを示している。これまで同様の解析により、超高真空、極低温において長さ 2 nm 程度の Au 単原子ワイヤー形成の可能性が示されているが⁸⁾、今回、溶液内室温という揺らぎの大きな場で最長で 1 nm 近い量子化単位値 $1 G_0$ を安定にしめす微小接合が形成された事実は先の単原子ワイ

Fig. 4. (a) Histogram of the stretched length of the $1 G_0$ plateau observed at the Au nano constrictions in solution; experimental data (closed square), fitting results with 4 Gaussian functions (line); typical conductance trace (inset). (b) Electrochemical potential dependence of the wire length of the mono atomic wire.

ヤー形成の可能性とあわせて注目に値する。

Fig. 4 (b) は Au ナノワイヤーの平均長の電気化学電位依存性である。+500 mV 付近、比較的正電位において、ワイヤーは安定に形成され 0.2 nm 程度の平均長を示す。電位を負電位にすると -200 mV 付近を境に平均長が短くなり、-400 mV 近傍で最短となり、さらに -500 mV 以上負にすると、再びその安定性が回復し、-1,000 mV 付近でワイヤー平均長は正電位側とほぼ等しくなった。このナノワイヤー長の変化は可逆であった。これより溶液内で Au ナノワイヤーの安定性が電気化学電位により制御可能となることが示された。観測された Au ナノワイヤーの平均長の電気化学電位依存性の由来について考察する。本系では支持電解質として硫酸ナトリウムを用いているが、硫酸イオンは -200 mV より正電位にて吸着し、その吸着量は電位が正になるに従って増大することが知られている¹⁴⁾。また、本系における水素発生開始電位は -500 mV 付近である。これらのことより、正電位側では硫酸イオンの吸着によって、また負電位側では発生する水素によって金ナノワイヤーが安定化されることが示唆される。以上のことから、Au ナノワイヤーの安定性制御の指針を得ることができた。将来、適切なアニオンやカチオンの選択によりさらなる安定性の増

Fig. 5. Conductance trace of the Au nano constriction obtained at 500 mV vs. Ag/AgCl.

加も期待される。

以上の議論はコンダクタンストレースについて統計的な処理に基づくものであったが、1つのトレースを詳細に解析することにより、Au ナノワイヤーの動的な構造変化に関する情報を得ることができる。Fig. 5 は Au 微小接合を電気化学電位 +500 mV に保持した際に観測された Au 微小接合引き離し距離に対する伝導度変化である。伝導度はほぼ $1 G_0$ であるが、よく見ると伝導度が $0.1 G_0$ 程度スパイク状に変化していることがわかる。さらに矢印に示したように伝導度が急激に減少し、しばらく $0.9 G_0$ 程度の伝導度を示した後、再び $1 G_0$ に回復する現象も観察された。このような伝導度変化はチャンネル内を流れる電子の干渉効果によって説明されている。単純化された1次元自由電子モデルにおいて、ナノワイヤーの伝導度は n をワイヤー構成する原子数、 r を定数として

$$T = \frac{16r^2}{(1+r)^4 + (1-r)^4 - 2(1+r)^4(1-r)^4 \cos(\pi(n+1))}$$

と表現することができる¹³⁾。したがって、ワイヤーを構成する原子数が奇数個の場合、 $T=1$ 、偶数の場合は $T=4r^2/(1+r^2)^2$ となり 1 より小さな値となる。Au 微小接合を引き離すと両電極から Au 原子が1つずつワイヤーに取り込まれ、構成原子数が偶-奇-偶と交互に変化する可能性が示されている。本系においても単原子ワイヤーが形成され、その構成原子数の変化に対応して微小接合の伝導度が $0.1 G_0$ 程度揺動したと考えている。また途中に観測された伝導度の瞬間的な変化も、同様の構造揺動を反映していると思われる。上記の結果は、溶液内でダイナミックに単原子ワイヤーが形成していく過程を伝導度の変化という形で *in-situ* 観測しうることを示している。

3.2 分数コンダクタンスピークの発現

つぎに Au 微小接合を -600 mV 以下の負電位に保持した際に観測された $0.6 G_0$ 付近の分数コンダクタンスピークの起源について考察する。中性の硫酸ナトリウム

溶液における水素発生開始電位は -500 mV 付近であるので、この分数コンダクタンスピークの発現は水素が関与していると考えられる。この仮説を確かめるために、電解質を酸性の硫酸に変え分数コンダクタンスピークの発現頻度について検討した。Fig. 6 (a) は 0.1 M 硫酸ナトリウムと 50 mM 硫酸中における Au 電極のサイクリックボルタモグラム、Fig. 6 (b) は分数コンダクタンスピーク強度の電気化学電位依存性である。電解質を酸性の硫酸に変えた結果、分数コンダクタンスピークの発現する電位は水素発生開始電位と共に正電位にシフトした。これは、分数コンダクタンスピークが水素発生と関係することを示している。このときの水素の状態であるが、これまでに振動分光などの実験的手法により水素発生反応過程において Au 電極表面上に吸着した水素を観測した報告はなく、解離した水素原子の Au 表面への吸着は考えられない¹⁵⁾。したがって、Au 微小接合においても、分子状水素がナノワイヤー近傍にて弱い相互作用を与えているとしか考えられない。先の実験結果と合わせて、この水素分子の弱い相互作用により分数コンダクタンス値を示す単原子ワイヤーの構造が安定化されたとしたら非常に興味深い。

Fig. 6. (a) Cyclic voltammogram for the Au electrode in 0.1 M Na_2SO_4 solution (dotted-line) and 50 mM H_2SO_4 solution (line). (b) Electrochemical potential dependence of the intensity of the fractional conductance peak normalized by that of $1 G_0$ peak in 0.1 M Na_2SO_4 solution (filled-box) and 50 mM H_2SO_4 solution (circle). Inset: the conductance histogram in 0.1 M Na_2SO_4 solution at $-1,000$ mV vs. Ag/AgCl, and in 50 mM H_2SO_4 solution at -300 mV vs. Ag/AgCl.

ここで分数コンダクタンスピークに関し、ピーク強度の電気化学電位依存性は可逆であること、そしてピーク強度が硫酸中では $1 G_0$ よりも強いこと (Fig. 6 (b) 挿入図) は注目に値する。ピーク強度の可逆性は分数コンダクタンスに対応する構造の安定性を電気化学電位により制御できたことを意味している。先にナノワイヤーの安定性を電位により制御できることを示したが、上記によりワイヤーの構造さえも電気化学電位により制御可能となることが示された。また分数コンダクタンスピーク強度を $1 G_0$ ピークより大きくできたことは、分数コンダクタンスに対応する準安定構造を硫酸中では最安定構造にすることができたことを意味する。

分数コンダクタンスを示す構造についてさらに考察をすすめる。ここで注目すべき現象の特徴が2点ある。1つ目は分数コンダクタンス値がほぼ $0.6 \sim 0.5 G_0$ であり電気化学電位あるいはヒストグラムのピーク強度により変化しない点である。またもう1つは分数値は、ナノワイヤー形成時に伝導度が $1 G_0$ と分数コンダクタンス値の間を可逆的に、不規則に振動している様子が観測される点である。

分数コンダクタンス値の由来としては、スピン選択的な電子輸送、水素分子吸着による電子散乱などがまず考えられる。強磁性金属においては電子準位の縮退がとけるので、アップ、ダウンスピン電子が独立に伝導に寄与すると考えられ、強磁性金属微小接合においては伝導度の単位値が $0.5 G_0$ になることが期待されている¹⁶⁾。最近の理論計算では非磁性金属の微小ワイヤーが強磁性に転移することなども予想されており¹⁷⁾、水素吸着により Au 微小ワイヤーが強磁性に転移してスピン選択的な電子輸送が発現した可能性がある。しかし、スピン選択的な輸送により単位値が $0.5 G_0$ となる場合、微小接合切断直前に伝導度が $0.5 G_0$ となることが期待され、可逆的な $0.5 \sim 1 G_0$ の間の振動は観察されることは考えにくい。したがって現状では、スピン選択的な電子輸送が寄与する可能性は低いと考えられる。一方、水素分子吸着などによる電子散乱過程については、Cu 微小接合に有機分子が吸着すると、伝導電子が散乱され微小接合の伝導度が減少することが知られており¹⁸⁾、Au 表面と相互作用する水素分子が伝導電子を散乱し、分数コンダクタンス値が発現した可能性も考えられる。しかし、分子吸着による電子散乱の場合、相互作用する分子数により伝導度が依存することが予測される。電極近傍に存在する水素分子量は電気化学電位により変化すると考えられるので、分数コンダクタンス値は電位によって連続的に変化すると期待される。しかし、実験では分数コンダクタンス値は電気化学電位により変化しなかった。このこと

より、水素分子との相互作用に基づく電子散乱も寄与としては考えにくい。

3.3 Au ナノワイヤーにおけるパイエルス転移の可能性

溶液内での分数コンダクタンスが動的に準可逆的に観測されたことより、今回の分数値の発現には Au 単原子ワイヤーにおけるある種の構造相転移と伝導度変調が関与していると考えている。このような 1 次元金属系において伝導度変化を伴う構造相転移としてはパイエルス転移が知られている。1 次元金属系において、電子はその波長が格子間隔の 2 倍であるとき、電子-格子相互作用が大きくなり、格子はひずみ 1 次元バンド構造内にエネルギーギャップが生ずる。これがパイエルス、電荷密度波転移である。パイエルス転移が実際に発現するかどうかは全系のエネルギーに依存する。パイエルス転移が起こると、電子はエネルギーギャップの下にのみ充満するので、電子系のエネルギーは下がる。一方、格子系にはひずみエネルギーの増加が起こる。電子系のエネルギーの下がり方が格子系のエネルギー増加をしのげば全系のエネルギーが下がり、格子は自発的に歪み（パイエルス転移）、電子の密度波が形成される。通常の金属状態にある 1 次元鎖を冷却すると、温度が減少するにしたがい波数ベクトル $2k_F$ の格子振動の振幅が増大し、振動数が異常に小さくなる（コーン異常）。ついに振動数が 0 になるところで、波数 $2k_F$ の静的な格子ひずみが成長し、パイエルス転移は発現する。

Au 単原子ワイヤーは孤立した理想的な一次元金属であり、理想的なパイエルス転移することが期待される。理論計算では、極低温における Au 単原子鎖の最安定構造がダイマーであることを示している¹⁹⁾。さらに計算はダイマーを形成すると伝導度が $1 G_0$ より $0.4 \sim 0.6 G_0$ に減少すると予言している。しかし超高真空中で作製した純粋な Au 単原子ワイヤーにおいては、極低温に冷却してもパイエルス転移を示唆する挙動は観測されていない。これは、極低温においても、格子を歪ませるエネルギーは、電子系の安定化エネルギーより小さくできないことを示している。

今回、溶液内 Au ナノワイヤーを水素発生電位に保持した際に、分数コンダクタンス値が発現したが、この値は理論計算の予言した Au ダイマーの伝導度 $0.4 \sim 0.6 G_0$ に一致する。また伝導度の時間変化で $1 G_0$ と $0.4 \sim 0.6 G_0$ の間を振動している様子が観測されたが、この伝導度の振動は Csonka らの提案するパイエルス転移における状態相転移の際の特徴と一致する²⁰⁾。よって、本系において観測された分数コンダクタンス値の発現は Au ダイマー構造形成に対応し、伝導度の振動は Au 単原子ワ

イヤーが「等間隔」-「ダイマー」の間を高速に構造相転移したことを示している可能性がある。つまり、負電位分極により発生した水素分子との相互作用により Au 単原子ワイヤーのパイエルス転移が誘起された可能性を示す。水素分子が Au 表面に物理吸着すると Au 表面のひずみエネルギーが特異的に変調されることが期待される^{20, 21)}。この格子を歪ませた際のひずみのエネルギーが電子系の安定化エネルギーより小さくなれば、パイエルス転移を誘起することが可能となる。

ここで超高真空、極低温の実験結果と溶液系の結果の比較を行う。超高真空、極低温においても Au 微小接合に水素を導入することで、今回の実験同様分数コンダクタンスピークの発現、および伝導度の揺らぎが観測されており²⁰⁾、上記のパイエルス転移に伴う Au ダイマー構造形成の可能性が言及されている。本系においてもこの超高真空、極低温と同様の構造相転移-伝導度変調現象が観測された可能性がある。ただし、超高真空・極低温系では、分数コンダクタンスピークの出現頻度が $1 G_0$ ピークより大きくなることはなく、また水素導入量などでその出現頻度を制御することはできていない。しかし今回、電気化学系において電極電位ならびに溶液の pH を制御したことで、分数コンダクタンスの出現頻度が $1 G_0$ 値のそれよりより大きくなった。これは、伝導度の量子化が発現している状態において、 $1 G_0$ と $0.4 \sim 0.6 G_0$ の間を振動することによって観測される分数値が先に提案されているダイマー構造に起因するとすれば、このダイマー構造が今回、常温、溶液内にて通常の量子化伝導を示す等間隔構造と比してより安定となったことを意味する。純粋な 1 次元金属でのパイエルス転移はこれまで観測されていないが、今回のように室温において単原子ワイヤーにおけるパイエルス転移が誘起され、ダイマー構造形成と伝導度変調が観測されたとすれば非常に興味深い。

今回の検討により、ナノワイヤーの伝導度が電気化学電位という外部摂動で制御されうることが示された。観測された伝導度変化の起因については、さらに詳細な検討を行い幾何的・電子的構造変化の本質を明らかにする必要がある。しかし、この伝導度変化がもし単原子ワイヤーの構造相転移によるものであれば、それぞれの安定性を外部摂動によって制御することは非常に興味深い。たとえば最近、原子の移動を伴う原子スイッチが新しい原理の電子デバイスとして注目を集めている。原子スイッチでは Ag_2S の酸化、還元²²⁾あるいは Cu の電析反応²³⁾を利用して 1 原子コンタクトを形成、消滅させてスイッチとしている。この原子スイッチは将来の技術として非常に重要な役割を果たすと期待されているが、反応に関

与するイオンあるいは原子1個が実際に移動する拡散過程が関与するためスイッチング速度には限界がある。一方、単原子ワイヤーの相転移では、原子配列の構造変化はごく微小で良いことから速度や消費エネルギーが桁違いに小さくなることが期待され、新しい原理の原子スイッチとしての利用が期待される。今後の発展を期待したい。

4. ま と め

本研究では溶液内にて電気化学電位を制御することにより、Auのナノワイヤーが形成可能となることを示した。さらに、Auナノワイヤーを水素発生電位に保持することで伝導度の量子化が発現している条件下にて特異的に分数コンダクタンス値が観測されることが示された。1 G_0 ピークと分数コンダクタンスピーク (0.4~0.6 G_0) の出現頻度は電気化学電位によって制御可能であった。この1 G_0 と0.4~0.6 G_0 の間の量子化伝導度の振動が先に提案されているAu単原子ワイヤーの原子の間隔構造とダイマー構造間の構造相転移に起因するとすれば、これらは、単原子ワイヤーの相対的なエネルギー安定性を電気化学電位という外部パラメータにより制御できたことを意味し、温度、圧力といった従来とは異なる外部摂動に基づく新たな構造制御法としての応用を期待させる。この電気化学電位に依存した構造双安定性は、新しい高速スイッチング素子として応用される可能性を有している。さらにこの観測された分数ピークの由来が1次元金属に特有のパイエルス転移に起因すると、孤立した1次元金属でパイエルス転移が室温下溶液内にて観測可能となったことを意味する。これにより従来の擬1次元系とは異なる純粋1次元金属の物性探索が可能となることが期待される。

文 献

- 1) R.E. Peierls: "Quantum Theory of Solids" (Clarendon, Oxford, 1964).
- 2) J.M. Luttinger: J. Math. Phys. **4**, 1154 (1963).
- 3) B. Dardel, D. Malterre, M. Grioni, P. Weibel, Y. Baer and F. Levy: Phys. Rev. Lett. **67**, 3144 (1991).
- 4) H.W. Yeom, S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C.M. Lee, S.D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao and S. Hasegawa: Phys. Rev. Lett. **82**, 4898 (1999).
- 5) J.I. Pascual, J. Mendez, J. Gome-Herrero, A.M. Baro and N. Garcia: Phys. Rev. Lett. **71**, 1852 (1993).
- 6) H. Ohnishi, Y. Kondoh and K. Takayanagi: Nature **395**, 780 (1998).
- 7) a) T. Kizuka: Phys. Rev. Lett. **81**, 4448 (1998); b) T. Kizuka, S. Umehara and S. Fujisawa: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L 71 (1998).
- 8) N. Agrait, A.L. Yeyati and J.M. van Ruitenbeek: Physics Reports **377**, 81 (2003).
- 9) A. Enomoto, S. Kurokawa and A. Sakai: Phys. Rev. B **65**, 125410 (2002).
- 10) Sz. Csonka, A. Halbritter and G. Mihaly, O.I. Shklyarevskii, S. Speller and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett. **93**, 16802 (2004).
- 11) C. Shu, Z.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch and N.J. Tao: Phys. Rev. Lett. **84**, 5196 (2000).
- 12) J. Li, T. Kanzaki, K. Murakoshi and Y. Nakato: Appl. Phys. Lett. **81**, 123 (2002).
- 13) R.H.M. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger, R.C. Segers and J.M. van Ruitenbeek: Phys. Rev. Lett. **91**, 76805 (2003).
- 14) H. Uchida, M. Hiei and M. Watanabe: J. Electroanal. Chem. **452**, 97 (1998).
- 15) B.E. Conway and L. Bai: Electrochimica Acta **31**, 1013 (1986).
- 16) V. Rodrigues, J. Bettini, P.C. Silva and D. Ugarte: Phys. Rev. Lett. **91**, 96801 (2003).
- 17) N. Zabala, M.J. Puska and R.M. Nieminen: Phys. Rev. Lett. **80**, 3336 (1998).
- 18) C.Z. Li, H.X. He, A. Bogozzi, J.S. Bunch and N.J. Tao: Appl. Phys. Lett. **76**, 1333 (2000).
- 19) M. Okamoto and K. Takayanagi: Phys. Rev. B **60**, 7808 (1999).
- 20) Sz. Csonka, A. Halbritter, G. Mihaly, E. Jurdik, O.I. Shklyarevskii, S. Speller and H. van Kempen: Phys. Rev. Lett. **90**, 116803 (2003).
- 21) S. Aramyanov and G.S. Sotirova-Chakarova: Metal Finishing **91**, 59 (1003).
- 22) K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono: Nature **433**, 47 (2005).
- 23) F.Q. Xie, L. Nittler, Ch. Obermair and Th. Schimmel: Phys. Rev. Lett. **93**, 128303 (2004).