

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電流 電圧特性,熱起電力計測に基づく単分子接合の電子状態計測
Title(English)	Resolving electronic structures of single-molecule junctions based on current-voltage characteristics and thermopower measurement
著者(和文)	小本祐貴
Author(English)	Yuki Komoto
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4170号, 授与年月日:2018年10月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:木口 学,大島 康裕,河内 宜之,沖本 洋一,西野 智昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4170号, Conferred date:2018/10/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(論文博士)

論 文 要 旨 (和文2000字程度)

報告番号	乙 第 号	氏 名	小本 祐貴
<p>(要 旨) 単分子接合は二つの金属電極に単一の分子が架橋した系である。単分子接合は、機能を有した単一分子を素子として利用する分子デバイスの研究や、単一分子の測定が可能という利点を生かした高感度の計測手法の実現が期待され研究が盛んに行われている。従来、単分子接合はBreak Junction(BJ)法を用いて行われてきた。BJ法は、電圧を印加した二つの金属電極を接触させ、金属接合を形成させたのち、二電極間距離を引き離すことにより接合を破断させ、生じたギャップに架橋した単分子の伝導度を計測する手法である。これまでのBJ法を用いた研究は、単分子伝導度の決定のみが行われる研究が多い。単分子接合の伝導度のみを決定する方法では、単分子接合の輸送特性を決定する電子状態が不明であるという問題がある。単分子接合を素子として利用するためには、単分子接合の電子状態を明らかにし、単分子接合の伝導特性を理解する必要がある。また、単分子伝導度は接合構造に大きく依存することが知られており、接合構造に起因する伝導度の差を、素子へと利用する研究もなされている。しかし、ある伝導度のみから接合構造は明らかに出来ない。単分子接合の電子状態、架橋構造を精確に決定する手法の構築が望まれる。</p> <p>本研究では電流-電圧特性計測及び熱起電力計測に着目した。これらの計測は単分子デバイスを実用化する上で不可欠な計測であるだけでなく、単分子接合の電子状態、架橋構造に関する情報を与えることが提案されている。また、単分子計測では、ノイズや微小な構造変化に起因する伝導度揺らぎがあるため、多数の測定を行い統計的処理に基づいて議論する必要がある。そのため、本研究は単分子接合の電流-電圧特性計測、熱起電力計測を組合せた統計的な電子状態計測手法を確立し、単分子接合の電子状態、架橋構造を決定することを目的とした。</p> <p>単分子接合はScanning Tunneling Microscope-BJ (STM-BJ)法を用いて作製した。接合形成時に電圧を掃引し、電流-電圧特性計測を計測するシステム、及び、基板温度を制御しながら電流-電圧特性計測を計測し、熱起電力を計測するシステムを構築した。測定分子として、1,4-ベンゼンジアミン、ピピリジンをはじめとする、結合部位や分子骨格の異なる分子を用い、1000以上の電流-電圧曲線を計測した。得られた電流-電圧曲線を1準位のBreit-Wignerモデルを用いて、フィッティングをすることにより、単分子接合のFermi準位-伝導軌道間のエネルギー差 (ϵ) 及びカップリング (Γ) を決定した。異なる温度差での電流0 Aにおける電圧のシフトを計測し、単分子接合の熱起電力を求め、単分子接合の主たる伝導軌道を決定した。</p> <p>初めに、1,4-ベンゼンジアミン、ピピリジンと1,4-ブタンジアミンの電流-電圧特性を行い、構築した計測システムにより、分子接合の電流-電圧特性が測定可能であることを確認した。続いてベンゼンジチオール(BDT)接合の電流-電圧ヒストグラムからBDTが3つの伝導状態を示すことがわかった。これらを平均化して得た電流-電圧曲線をフィッティングすることにより、3種の状態について伝導度の大きいものから $\epsilon = 0.66, 0.63, 0.67$ eVであり、$\Gamma = 129, 26, 12$ meVと決定された。電流-電圧測定の結果から、伝</p>			

導状態の差異は軌道エネルギーよりもむしろ、カップリングに起因することが明らかになった。観測された複数の伝導状態が、電極-分子界面の構造の差に起因することが示唆される。結合様式を同定するために、密度汎関数法による計算との比較を行った。伝導度及びカップリングについて、実験値と計算値を比較することで、伝導度の高い状態から、BDTの金電極への吸着サイトがbridge, hollow, a-topに対応すると決定した。電流-電圧特性計測により、単分子接合の分子-金属電極界面の構造を決定することに成功した。

電流-電圧特性計測だけでは軌道のエネルギー差しか分からず、完全に単分子接合の電子状態を決定することができない。単分子接合の電子状態を完全に決定するためには、キャリアの種類を決定できる熱起電力計測を行う必要がある。温度差の増加に伴い、熱起電力の絶対値の増加を観測した。熱起電力が負にシフトしているため、Au-BDT接合のSeebeck係数は正であり、主な伝導軌道はHOMOであると決定した。BDT単分子接合の電流-電圧特性計測では複数の伝導状態が観測されたが、熱起電力の分布では単一のピークが観測された。Breit-Wignerモデルを仮定したとき、単分子接合の熱起電力はカップリングにはほとんど依存せず、軌道エネルギーに依存する。電流-電圧特性計測では軌道エネルギーが変わらず、カップリングの異なる複数の伝導状態が観測された。複数の伝導状態の軌道エネルギーが変わらないために、熱起電力の分布が単一のピークとなったと考えられる。これより、単分子接合の熱起電力測定が、電流-電圧特性計測で求めた電子状態と同一の電子状態を計測していると考えられる。熱起電力測定では二電極間の温度差の見積もりが困難であるために定量的に電子状態を決定することは難しい。熱起電力計測と電流-電圧特性計測を相補的に組み合わせることにより、電流-電圧特性計測から定量的に伝導軌道位置、カップリングを求め、熱起電力測定から軌道位置を決定する単分子接合の電子状態解析手法を構築した。

本研究は分子接合の電子状態の計測とその統計的解析法の確立し、単分子接合の電流-電圧特性と熱起電力の計測を行った。電流-電圧特性の解析から、単分子接合のFermi準位-伝導軌道間のエネルギー差及びカップリングを定量的に決定し、理論計算と比較を行うことにより、接合の界面構造を決定した。熱起電力測定から単分子接合の主たる伝導軌道を明らかにし、電流-電圧特性計測と熱起電力測定を組み合わせることにより、単分子接合の電子状態を決定する手法を確立した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(論文博士)

論 文 要 旨 (英 文)

(300語程度)

(Summary)

報告番号	乙 第	号	氏 名	小本 祐貴
<p>(要 旨)</p> <p>Charge transport property of a single-molecule junction has been studied for a variety of molecules. The contact geometries between molecule and electrodes and electronic structures of the junctions play a important role for the charge transport in single molecular junction. However, in most cases, electronic characterizations are limited to DC conductance measurement. The structural and electronical properties of molecular junctions are still not clear. In this thesis, I performed combined measurement of thermopower and current-voltage (<i>I-V</i>) characteristics of a single-molecule junctions of 1,4-benzenedithiol to clarify the contact geometries and electronic structures.</p> <p>I used scanning tunneling microscope-based break junction technique to prepare single molecular junctions. While the molecular junction was prepared, bias voltage was swept. Thermopower are determined by the shift of <i>I-V</i> curves during heating or cooling substrate.</p> <p><i>I-V</i> histogram of BDT single-molecule junctions exhibits clear three distributions. Three conductance states depending on metal-molecule contact configurations are observed. From fitting of the <i>I-V</i> curves with Breit-Wigner model, the coupling and energy difference between conduction level and Fermi level of electrodes of BDT junctions are determined for each conduction state. By comparing DFT calculation, the observed three states are ascribed to adsorption geometries of BDT on bridge-bridge, hollow-hollow and atop-atop sites on the Au electrodes in order of the conductance.</p> <p>From thermopower measurement of BDT junctions. Peak voltages shift toward negative voltage as increasing temperature. This result represents the charge transport via HOMO. Combining thermopower measurement and <i>I-V</i> characteristic measurement, the electronic structures of Au-BDT single-molecule junctions were determined.</p> <p>In this thesis, I established the method to determine electronic structures of single-molecule junctions with thermopower measurement and <i>I-V</i> characteristic measurements. The electronic structures and contact geometries of single-molecule junctions were determined with established electronic structure measurement system.</p>				