

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            |   |
| Title(English)    | Design and control of the metal-molecule interface for highly conductive single molecular junctions   |
| 著者(和文)            | 金子哲   |
| Author(English)   | Satoshi Kaneko  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(理学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:乙第4127号,<br>授与年月日:2016年4月30日,<br>学位の種別:論文博士,<br>審査員:木口 学,河内 宣之,腰原 伸也,大島 康裕,河合 明雄,西野 智昭   |
| Citation(English) | Degree:.,<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:乙第4127号,<br>Conferred date:2016/4/30,<br>Degree Type:Thesis doctor,<br>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 | 金子 哲 |
|--|-------|-----|------|
| <p>( 要 旨 )</p> <p>電子素子の微細化は単位面積当たりの集積度を増加させる事で、省電力化が進み、電気エネルギーの有効利用が期待できるため重要である。現在広く用いられているシリコンによる電子素子のサイズは数十ナノメートルのオーダーまで縮小し、やがて原子サイズに到達すると言われており、現在の微細加工技術による作製が非常に困難となる。そこで、単一分子や単一原子による電子素子の作製が注目を集めている。単分子接合は単一分子を金属電極間に架橋した構造を持つことから極小サイズの電子素子として注目を集めており、盛んに研究が進められてきた。今日では合成技術の発達により、単一分子によるスイッチング、ダイオード、電界効果トランジスタ等が実験的に作製され、孤立分子や結晶状態で観測されている現象はほぼ再現されている。しかし単分子接合による電子素子は電気伝導性が極めて低く、性能は孤立分子や結晶状態には及ばない。また、単分子接合における分子配向や吸着構造等の界面構造は電子輸送特性に影響するため非常に重要であるにも関わらず、界面構造の決定を行った例は少ない。更に界面構造を制御した例は極めて少ない。界面構造の不明瞭性や制御不可能性は単分子接合の電子輸送特性を解明する障害となっている。そこで本研究では界面構造に着目して単分子接合系を設計する事で、一意に高い電気伝導性を持つ単分子接合を作製し電子輸送特性を制御する事を目的とした。</p> <p>本研究ではこの目的を達成するため、<math>\pi</math>共役単一分子と金属電極間の界面に着目して単分子接合の設計を行った。通常の単分子接合は分子物性を担う分子骨格と金属を接続するためにアンカー部位を用いる。しかし、本研究では分子軌道と金属の軌道を有効に混成させるために、アンカー部位を廃止した新しい接続法を活用して単分子接合を設計した。また、作製した単分子接合の非弾性トンネルスペクトル、電流-電圧特性を計測する事で、単分子接合の幾何構造と電子構造の解明を試みた。更に、界面構造を制御する事により高い電気伝導領域における単分子接合の電子物性の制御を試みた。</p> <p>一意に高い電気伝導性を示す単分子接合の作製に取り組むために、まず金属-分子相互作用及び界面構造に着目して単分子接合系を設計し、実際に作製を試みた。結果として、ベンゼン、金属内包フラーレン、窒素分子において、一意に定まった電気伝導度の値を持つ単分子接合の作製に成功した。作製された単分子接合の電気伝導度の大きさはそれぞれ、<math>0.24 G_0</math>, <math>0.28 G_0</math>, <math>1.0 G_0</math> (<math>G_0 = 2e^2/h</math>, ただし<math>e</math>は電荷素量、<math>h</math>はプランク定数)であった。測定された電気伝導度の値は従来のアンカー部位を用いた単分子接合に比べ、10倍程度電気伝導度が向上しており、金属単原子接合の電気伝導度の値である<math>1 G_0</math>に匹敵する高い値である。次に界面構造を制御するための接続点を<math>\pi</math>共役系内部に組み込む設計をした。接続点としては非共有電子対を持つ窒素原子に着目した。窒素上の非共有電子対を用いる事により分子骨格における接続点を規定することができる。これにより、金属-<math>\pi</math>共役系の接続を維持し、高電気伝導性を保ったまま界面構造制御が可能になると期待した。分子骨格に窒素原子を持つ<math>\pi</math>共役系分子としてピラジン分子に着目した。ピラジン分子では<math>\pi</math>軌道と非共有電子対が直交しているため、結合軸に対して分子</p> |       |     |      |

面を平行にする配向と垂直にする配向の2つの準安定構造が期待できる。そこで白金電極を用い、2つの準安定構造を持つピラジン単分子接合の作製を試みた。電気伝導度計測により、ピラジン単分子接合が  $0.3 G_0$  と  $1.0 G_0$  の電気伝導度を示す2種類の準安定構造を持つことが明らかとなった。続いて、非弾性トンネル分光と理論計算により2種類の準安定構造におけるピラジン分子の分子配向の決定を行い、期待通りピラジン分子の配向が異なる2つの電気伝導度状態が形成されていることが確認された。更に、界面構造が規定された2つの電気伝導状態作製の成功を受け、この2つの準安定構造の間でスイッチングを試みた。その結果、電極間距離により分子配向を変化させ、単分子接合の電気伝導度を制御することに成功した。作製された電気伝導度はいずれも金属単原子の電気伝導に匹敵した高い電気伝導度である。アンカー部位を廃止し、金属の軌道と分子軌道とを有効に混成させることで、孤立系では絶縁体である分子が金属的な電子輸送を示すように変化させる事に成功したといえる。更にここで着目すべき点は、外力により電気輸送特性を変化させることができた点である。通常物質では、圧力によって物質の電気伝導性を2値の間でスイッチングさせることは不可能である。単分子スケールでは金属-分子間相互作用の大きさが電気伝導度の値を決定する大きな因子となる。界面構造に着目し、従来の単分子接合においては電子素子機能発現の妨げとなる電気伝導度の界面構造依存性を積極的に利用した単分子接合の設計を行う事で、バルク系状態の金属、孤立分子とは全く異なる単分子接合に特徴的な物性の発見に至った。

本研究で達成された界面構造により制御された高い電気伝導性を示す単分子接合は、単分子接合による電子素子の可能性を広げるのみではなく、孤立系分子系、バルク金属系とは全く異なる、金属-分子界面を持つ新しい物質相としての可能性を示すものである。

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 | 金子 哲 |
| <p>( 要 旨 )</p> <p>Single molecular junctions have been attracted wide attention because of its potential to the molecular electronics. A lot of efforts led to the development of a variety of single molecular junctions that have properties such as switches, diodes, and transistors. However, there remain unresolved problems. The performance of the electronics based on single molecular junctions is very low because of low conductivity, large conductance fluctuation, and uncontrollability of the electron transport properties. In this thesis, I focus on the interface structure of single molecular junctions in order to solve these problems. I designed interface structure of single molecular junctions using direct-binding of the <math>\pi</math> orbital to the metal. By designing the interface, I successfully attained three kinds of single molecular junctions with a high and well-defined conductance value; benzene, endohedral metallofullerene Ce@C<sub>82</sub>, and nitrogen molecular junctions. Then, I designed the single molecular junction using the nitrogen as an anchoring-point in a <math>\pi</math>-conjugated system by applying the direct-binding technique. I fabricated highly conductive pyrazine molecular junction having bi-stable conductance states; <math>1.0 G_0</math> (<math>G_0=2e^2/h</math>) and <math>0.3 G_0</math>. The <math>dI/dV</math> spectrum combined with the theoretical calculations allowed us to assign the high and low conductance states to two configurations in which the pyrazine axis is tilted and parallel with respect to the junction axis, respectively. Finally, the two conductance states were successfully switched in the high-conductance region by an external force, while it is difficult to change the electrical property with a mechanical force in bulk states.</p> <p>The findings in this thesis revealed that the electron transport property of a single molecular junction can be controlled by designing a proper metal molecule interface, which showed the possibility of molecular electronics. Moreover, because the molecular orbital in highly conductive single molecular junction is significantly hybridized with a metal orbital, it is considered that such a single molecular junction is a unique nano-sized system, which is different from the isolated molecule.</p> <p>In conclusion, the highly conductive single molecular junctions studied in this thesis are expected to open the door to a new science field related to novel nano-sized metal-molecule systems.</p> |     |   |     |      |

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 1copy 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).