

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Controllability of Charge Transport Properties and Metal-Molecule Interface Structure in Single-Molecule Junctions
著者(和文)	岩根まどか
Author(English)	Madoka Iwane
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:甲第11373号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,大島 康裕,腰原 伸也,沖本 洋一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11373号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	（ 理学 ）
学生氏名： Student's Name	岩根 まどか		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	西野 智昭
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、単分子接合の伝導特性で重要な役割を果たす金属-分子間の界面構造に注目して、単分子接合の電気伝導特性を制御する研究を行ったものである。その内容は、以下の 6 Chapters から成る。

Chapter 1 “General Introduction”では、これまでの単分子接合研究の現状が述べられている。従来の単分子接合は、分子と金属をアンカー基で接続している。金属-分子界面の構造の多様性により、同一の分子であっても実験ごとに 1 桁以上異なる電気伝導度を示すという問題がある。本研究では、金属-分子間の界面構造と電気伝導度の制御を目指した。

Chapter 2 “Mechanical Perturbation to Single-Molecule Junctions”では、単分子接合に対して金属電極に沿った方向(Z 方向)及び金属電極に対して垂直な方向(X 方向)に応力を印加することで金属-分子界面の構造変化を誘起し、その際の電気伝導度の計測を行った。電極として Au を用い、分子として、Au と Au-N 結合を形成する 4,4'-ビピリジン(BPY)、1,4-ベンゼンジアミン(BDA)、1,4-ブタンジアミン(C4DA)、Au と Au-S 結合を形成する 1,4-ベンゼンジチオール(BDT)、1,4-ブタンジチオール(C4DT)、Au と Au- π 結合を形成するフラーレン(C₆₀)を用いた。Chapter 2-5 において、単分子接合は走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた Break junction 法(STM-BJ 法)で作製した。続いて、STM 探針を振動させることで、外部から単分子接合に応力を印加した。電気伝導度の振れ ΔG を伝導度の平均値で割った値 $\Delta G/G_{ave}$ の振動振幅 ΔA に対する傾きから伝導度の応答性(α)を求めた。X 方向での α については、BPY、BDA、C4DA が BDT、C4DT、C₆₀ より大きかった。Z 方向での α は BPY、BDA、C4DA、BDT、C4DT、C₆₀ の順に大きかった。このように、電気伝導度の応答性が振動方向、Au との結合様式によって異なることが分かった。そして、分子の種類が異なる分子接合の伝導度応答性を比較することで金属-分子界面の構造変化が電気伝導度に与える影響を解明した。

Chapter 3 “Single Tripyridyl-Triazine Molecular Junctions with Multiple Binding Sites”、Chapter 4 “Highly Conductive and Stable Single-Molecular Junctions Using Au-S and Au- π Bindings”では、金属- π 結合を形成する単分子接合の研究を行った。電気伝導性の高い単分子接合は、微小電子デバイスにおける結線材料などへの応用が期待され、注目を集めている。高い電気伝導性を示す単分子接合の作製方法として、 π 共役分子を金属電極に直接接続する方法が挙げられる。Chapter 3 では、分子内の複数箇所でも Au- π 結合を形成する 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン(TPTZ)分子の単分子接合の電気伝導特性を調べた。TPTZ 単分子接合が 3 つの異なる伝導度を示すことが分かった。各々の状態を電気伝導度が高いものから順に、H、M、L 状態と呼ぶ。電極間距離を見積もった結果、TPTZ 分子が H 状態では中心の芳香環で両電極に架橋、M 状態では中心の芳香環と外側の環、L 状態だと両端の環で接続していることが分かった。以上より、TPTZ 分子を用いて 3 通りの金属-分子界面構造と電気伝導度を示す単分子接合の作製に成功した。Chapter 4 では、Au- π 結合を形成する単分子接合の機械的安定性を上げることを目的とした。分子として、スマネンの外側にホスフィンスルフィド(PS)基を 3 つ付加させた PS スマネンに注目した。PS スマネンは、S を介して Au 電極に強く結合することが出来、また中心の π 骨格も Au 電極に直接接続することが出来る。PS スマネン単分子接合の電気伝導度は 0.1 G_0 と決定された ($G_0=2e^2/h$)。この値は、アンカー基を用いた単分子接合において最も高い電気伝導度を示すベンゼンジチオール単分子接合より 1 桁高い値である。また、PS スマネン単分子接合の形成確率は、PS 基を持たないスマネン単分子接合より 3 倍高かった。以上、PS スマネンを用いて高い電気伝導性と機械的安定性を併せ持つ単分子接合の作製に成功した。

Chapter 5 “Controlling Stacking Order and Charge Transport in π -Stacks of Aromatic Molecules Based on Surface Assembly”では、異種の π 共役分子を 1 分子ずつ積層させたヘテロ π スタックかご型分子について、分子を架橋させる両電極の種類を適切に選択することで、基板に対する分子配向の制御、そして整流特性の制御を目指した。基板に Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)、STM 探針に W を用い、基板上に吸着したヘテロ π スタック分子について用いて電流-電圧(I - V)特性を STM により計測した。その結果、 I - V 曲線が原点に対して非対称に分布することが分かった。この結果は、HOPG 基板上において、ヘテロ π スタック分子の配向が制御できていることを示唆している。一方、基板として Au を用いると、 I - V 曲線が原点に対して対称に分布し、分子配向が制御できなかった。理論計算により、ヘテロ π スタック分子はいずれの基板に対してもドナー分子を下にした積層構造がエネルギー的に安定であること、ヘテロ π スタック分子とグラファイト表面間の吸着エネルギーが Au 基板より小さいことが明らかになった。速度論的トラップにより、Au 基板では基板に対してドナー分子を下にした最安定な積層構造、アクセプター分子を下にした準安定な積層構造の両方が形成する一方、HOPG 基板では最安定な積層構造だけが形成したと考えられる。以上、HOPG を基板電極として用いることでヘテロ π スタック分子の配向及び整流特性の制御に成功した。

Chapter 6 “General conclusion”では、本研究で得られた結果が総括としてまとめられている。以上、要約すると本論文では金属-分子界面構造に着目して単分子接合の電気伝導特性を制御することを達成した。これらの金属-分子界面構造に関する研究は、単分子接合の電気伝導特性の理解だけではなく、単一分子を微小電子デバイスに応用するための手掛かりとなることが期待される。

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 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).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	化学 化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	岩根	まどか	指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	西野	智昭
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)		

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, I studied the controllability of the metal–molecule interface structure and electric transport properties in single-molecule junctions by using the break junction method.

In Chapter 2, I described my investigations into the effects of alterations in the metal–molecule interface structure on the electric conductance of single-molecule junctions. The alterations in the metal–molecule interface were observed to differ depending on both the initial molecular configuration before mechanical modulation and the strength of the metal–molecule coupling.

In Chapter 3, I revealed the controllability of the electric conductance of the TPTZ-single-molecule having multiple anchoring sites to the metal electrodes. The TPTZ-single-molecule junction displayed three conductance states depending on the anchoring sites within the single molecule. This study demonstrates the potential tunability of molecular conductance based on multiple metal– π binding sites.

In Chapter 4, I described my successful fabrication of highly stable and conductive molecular junctions using sumanene derivatives. Three thiol groups immobilized the molecule on the Au electrodes, which caused high stability of the molecular junctions. Meanwhile, the sumanene backbone formed a direct Au– π binding, resulting in a large metal–molecule electronic coupling and high electronic conductance through the molecule junction.

In Chapter 5, I described my successful control of the orientation of a hetero- π -stack on a surface electrode and the metal–molecule interface structure by using graphite as the electrodes materials and tuning the electrode-molecule coupling. The current rectification ratio of the hetero- π -stack junction was sufficiently large (≈ 10). The asymmetric electrode–molecule coupling was observed to be the origin of the rectification behavior of the hetero π -stack junctions.

These studies regarding the controllability of the metal–molecule interface in single-molecule junctions can provide a better understanding of the fundamental electric transport properties in individual molecules and can provide methods to apply individual molecules to ultrasmall electric components in molecular electronics.

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).