

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)	要約
Type(English)	Outline

Controllability of Charge Transport Properties and Metal-Molecule Interface Structure in Single-Molecule Junctions

岩根 まどか (指導教員：西野 智昭)

【序論】

金属電極間に単一の分子を架橋させた単分子接合(図 1)は単一分子に素子機能を持たせる分子エレクトロニクスへの応用が期待され、注目を集めている。これまで、様々な単分子接合が作製され、スイッチ、ダイオード特性、電界効果トランジスタなどが報告されてきた。従来の単分子接合研究では、金属と分子を安定に接続するためにチオールなどのアンカー基が用いられている。分子と金属をアンカー基で接続した単分子接合は、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。電気伝導度の値が異なる要因として、金属-分子界面の構造の多様性が挙げられる。本研究では、金属-分子間の界面構造並びに単分子接合の伝導度を制御することを目指した。まず、金属との結合様式が異なる分子の単分子接合に外力を印加し、その際の電気伝導度の応答性を方向・分子種で比較することで、金属-分子界面構造が電気伝導度に与える影響を調べた。次に、 π 共役系分子と金属電極間の界面構造を制御することで、単分子接合の電気伝導特性の向上を目指した。

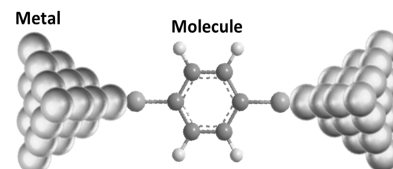


図 1: 単分子接合の概念図

【外力印加による金属-分子界面構造の変調】

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、その際の単分子接合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(C_{60})を用いた。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。振動振幅は、 ΔA : 0.04~0.16nm とした。その時の電気伝導度の時間変化を $G(t)$ トレースとして記録した。 $G(t)$ トレースの 2 次元ヒストグラムを図 2(a)に示す。それぞれの分子について、伝導度の変化量 $\Delta G/G_{ave}$ を評価し(ΔG : 伝導度の振れ幅、 G_{ave} : 伝導度の平均値)、 ΔA に対してプロットした(図 2(b))。 $\Delta G/G_{ave}$ - ΔA プロットの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 ($\sim 0.5 \text{ nm}^{-1}$)が BDT, C4DT, C_{60} ($0.2\sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$)より大きかった。Z 方向での α は BPY ($\sim 5 \text{ nm}^{-1}$)、BDA, C4DA, C4DT ($1.5\sim 2 \text{ nm}^{-1}$)、BDT, C_{60} ($1.4\sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$)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振動方向ごとに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。

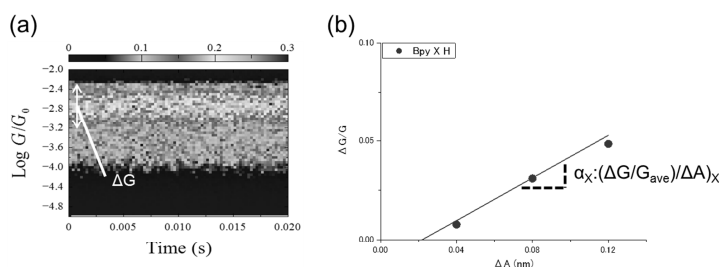


図 2: (a) 応力印加時の $G(t)$ トレースの 2 次元ヒストグラム
(b) 伝導度変化 $\Delta G/G_{ave}$ と振動距離 ΔA の関係

【金属- π 接合界面を複数有する単分子接合】

分子内の複数箇所で金属- π 結合を形成する単分子接合の伝導特性を調べた。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。中でも、金属との結合箇所を複数持つ分子は、金属と結合する場所によって金属-分子界面の構造が異なるので、単分子接合を微小電子デバイスの結線材料だけでなく、スイッチとしても応用されることが期待されている。架橋させる分子として、電極との接続部位を複数有する 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン(TPTZ)分子に注目した。単分子接合は、電極としてAuを用い、STM-BJ法で作製した。図3にTPTZ単分子接合の電気伝導度ヒストグラムを示す。TPTZ単分子接合が $10^{-1} G_0$ (H状態), $10^{-2} G_0$ (M状態), $10^{-4} G_0$ (L状態)と3つの異なる電気伝導度を示すことが分かった。各伝導度状態について電極間距離を見積もった。H, M, L状態の電極間距離はそれぞれ0.51nm, 0.85nm, 1.22 nmであった。電極間距離の見積もりから、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状態では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。

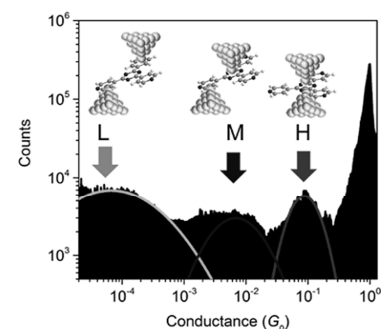


図 3: TPTZ 単分子接合の電気伝導度ヒストグラム

[金属- π 、金属-S接合界面を併せ持つ単分子接合]

電気伝導性が高く、かつ機械的安定性に優れた単分子接合の形成を目的とした。上述の通り、 π 共役分子を金属電極に直接接続することで、高い電気伝導性を示す単分子接合が得られる。一方、この接続方式では、金属と π 分子間の結合がAu-Sなどの共有結合と比較して弱く、形成した単分子接合の安定性が低いという課題がある。そこで、本研究では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(図4(a))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。単分子接合は、電極としてAuを用い、STM-BJ法により作製した。図4(b)にPSスマネン単分子接合の電気伝導度ヒストグラムを示す。電気伝導度ヒストグラムにおいて、 $0.1 G_0$ ($G_0=2e^2/h$) にピークが観測され、PSスマネン単分子接合の電気伝導度が $0.1 G_0$ と決定された。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基を持たないスマネン単分子接合の電気伝導度ヒストグラムにおいても、 $0.1 G_0$ にピークが観測されたが、その強度はPSスマネン単分子接合より低かった。そのことは、PSスマネン単分子接合の形成確率がスマネン単分子接合より高いことを意味している。以上、PSスマネンを用いて高い電気伝導性と安定性を併せ持つ単分子接合の作製に成功した。

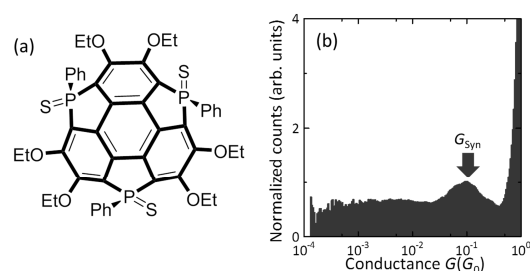


図 4: (a) PS スマネン分子(b) PS スマネン単分子接合の電気伝導度ヒストグラム

[金属 - π 接合界面制御による単分子接合の整流特性制御]

π スタックかご型分子を用いて、単分子接合における金属 - 分子界面の制御を行った。かご型分子の中に π 共役分子を積層させた π スタックかご型分子は、その形状を保ったまま、積層させた π 共役分子に応じた機能を創出することが出来るので注目を集めている。特に、異種の π 共役分子を1分子ずつ積層させたヘテロ π スタック分子では整流特性の発現が期待できる。一方、非対称な構造を持つ分子の基板に対する配向制御は一般に難しい。本研究では、単一ヘテロ π スタック分子について、分子を架橋させる両電極の種類を適

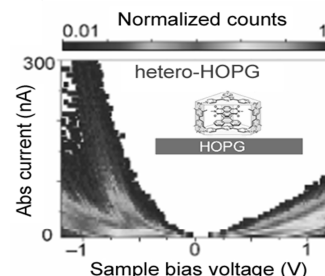


図 5: HOPG 表面に吸着させたヘテロ π スタック分子の $I-V$ 曲線の 2 次元ヒストグラム(挿入図はHOPG 基板に吸着したヘテロ π スタック分子の模式図)。

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。実験では、基板に Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)、STM 探針にタングステン(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。図 5 は多数の単一ヘテロ π スタック分子について計測した I - V 曲線を積算することで作成した 2 次元ヒストグラムである。 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が分かった(図 5 挿入図)。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共に、ヘテロ π スタック分子と表面間の吸着エネルギーが 10 eV 程度だった。HOPG 基板では最安定な積層構造だと 0.3 eV、準安定な積層構造だと 0.003 eV だった。Au 基板では速度論的トラップにより最安定な積層構造と準安定な積層構造が形成する一方、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。

【まとめ】

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。始めに、金属との結合様式が異なる分子の単分子接合に外力を多方向から印加することで、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。次に、 π 共役系分子と金属電極間の界面構造を制御することで、単分子接合の高伝導性、安定性そして整流特性を付加することに成功した。複数の金属- π 結合を形成できるトリアジン誘導体の研究では、分子内の結合サイトを変えることで、単分子接合の電気伝導度が 1 桁以上変化することを見出した。更に、金属-S 結合と金属- π 結合の両方の結合が可能なスマネン誘導体の研究では、高い機械的安定性と電気伝導性を併せ持つ単分子接合の作製に成功した。最後に、金属- π 結合を形成するヘテロ π スタック分子の研究では、金属の種類を選択することで分子配向と整流特性を制御することに成功した。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。

報文目録

1. **M. Iwane**, T. Tada, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Nishino, M. Kiguchi, and S. Fujii, “Controlling Stacking Order and Charge Transport in π -Stacks of Aromatic Molecules Based on Surface Assembly” *Chem. Commun.*, **54**, 12443–12446 (2018).
2. **M. Iwane**, S. Fujii and M. Kiguchi, “Surface Enhanced Raman Scattering in Molecular Junctions” *Sensors*, **17**, 1901 (2017).
3. **M. Iwane**, S. Fujii, and M. Kiguchi, “Molecular Diode Studies Based on a Highly Sensitive Molecular Measurement Technique” *Sensors*, **17**, 956 (2017).
4. **M. Iwane**, S. Fujii, T. Nishino, and M. Kiguchi, “Single Tripyridyl-Triazine Molecular Junction with Multiple Binding Sites” *J. Phys. Chem. C*, **120**, 8936–8940 (2016).

他 4 報

講演目録

1. **岩根まどか**, 藤井慎太郎, 木口学“表面に吸着した π スタック分子の積層構造及び伝導特性の制御”、日本物理学会第 74 回年次大会, 福岡, 2019/3/15.
2. **岩根まどか**, 藤井慎太郎, 木口学, 古川俊輔, 斎藤雅一, “スマネン誘導体を用いた高い伝導性と安定性をあわせもつ単分子接合の作製” 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京都, 2018/9/12.

他 7 件