

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電圧制御による原子構造制御を用いた分子接合作製法の開発
Title(English)	Development of the Fabrication Technique for the Molecular Junctions Based on the Atomic Structure Control via Applied Bias
著者(和文)	相場諒
Author(English)	Akira Aiba
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11881号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:西野 智昭,腰原 伸也,大島 康裕,石内 俊一,北島 昌史
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11881号, Conferred date:2021/3/26, 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）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（化学）
学生氏名： Student's Name	相場 諒		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)

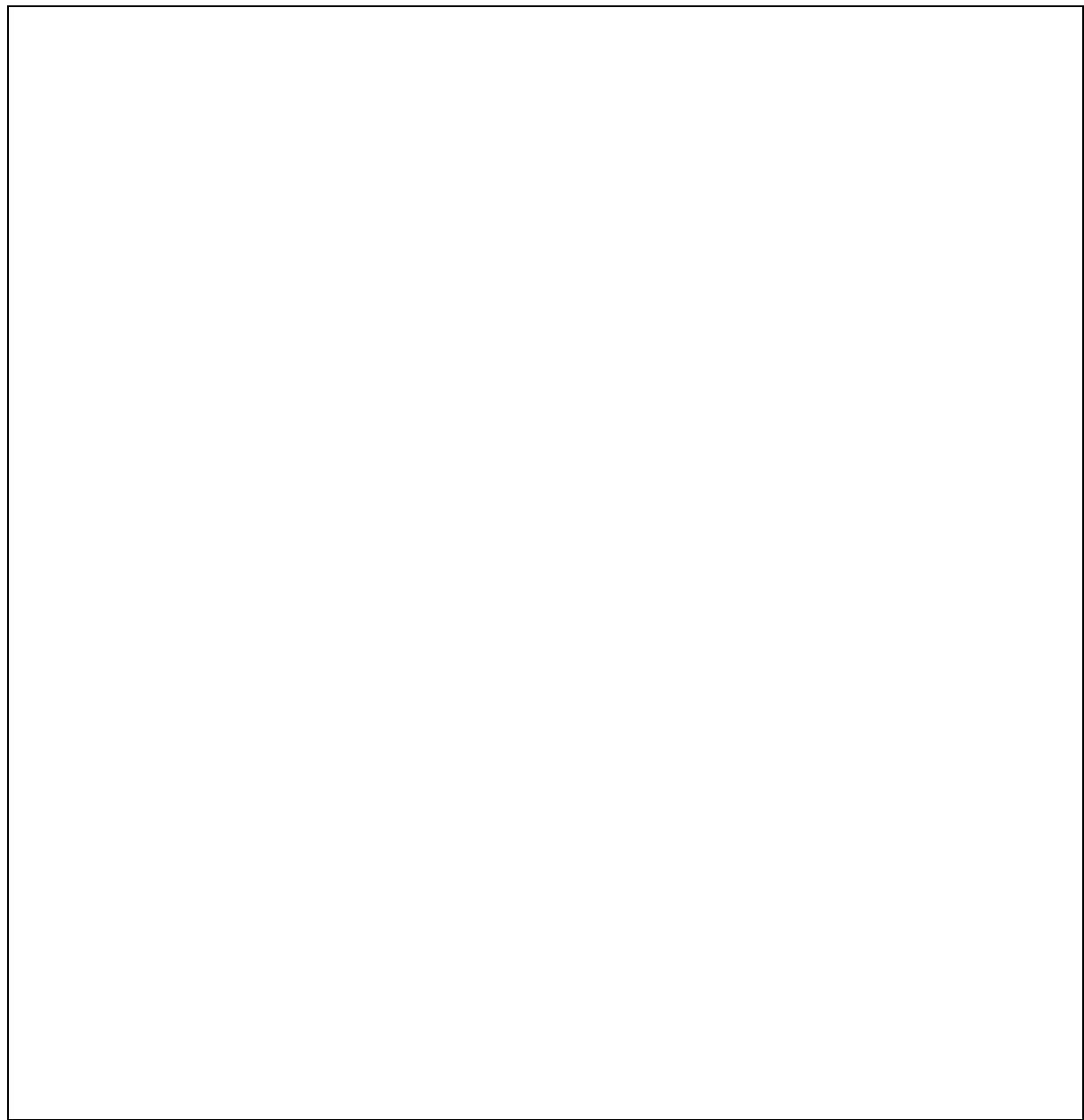
単分子接合は単一分子を金属間に架橋させた構造を持ち、分子素子への応用が期待されている。これまで単分子接合は主に応力を用いて、金属を破断させることにより形成されるナノギャップを活用して作製されてきた。このような作製方法では単分子接合に応力が加わっているために短寿命であり、また応力を制御するために複雑な機構が必要であるため集積化が困難という課題があった。実用的な分子デバイスを開発するため、従来法とは異なる新たな接合作製プロセスとして原子スイッチを用いた方法に着目した。原子スイッチは電圧制御により固体電解質の内部での金属フィラメントの形成と破断を行うデバイスである。従来法に比べ接合構造に作用する張力が小さくなることから長時間にわたり微細構造を保持することが可能である。本研究では原子スイッチの活用による新規分子接合作製法の開発を目指した。接合形成の評価には電流電圧特性に加えて Point Contact Spectroscopy (PCS)及び Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy (IETS)といったトンネル電流による振動分光法に着目した。分子接合の作製には精密な原子構造制御を行う必要があるため、まずは電極構造を担う金属フィラメントの構造と電子構造の評価を行い電極の原子構造制御方法の確立を目指した。そして開発した原子構造制御法を用いて分子接合の作製を試みた。

最初に接合構造を評価する方法を開発と硫化銀を固体電解質に用いた原子スイッチへの適用を目指した。硫化銀原子スイッチの電流-電圧 (I-V)特性を計測したところ、真空中で原子スイッチへの印加電圧を掃引すると低伝導度(OFF)状態から高伝導度(ON)状態へ、ON状態からOFF状態の伝導度変化を観測した。極低温条件下で動作確認をしたところ極低温条件下ではON状態を保持したまま、PCS計測が行えることを見出した。実際にON状態においてPCS計測を行うことにより銀の格子振動のエネルギーに由来するピークを検出し、フィラメントが銀原子で構成されていることを明らかにした。

次に、分子吸蔵能の高いナノ多孔質構造を持つタンタル酸化物を固体電解質として用いた原子スイッチに着目し、電極構造の評価を試みた。真空中および水雰囲気(200 Pa)の条件でIV特性を計測し、OFF状態におけるIV曲線をSimmonsの式に基づき解析を行った。結果、水分子がフィラメントに吸着することによりフィラメント断面積が増大しポテンシャル障壁が低下する事を見出し、デバイス動作時に重要な水分子のフィラメント構造に与える影響を解明した。

上記の構造制御の知見を活かし、有機分子の基礎骨格の一つである炭素原子間三重結合を持つアセチレン分子の単分子接合の作製を試みた。アセチレン雰囲気下(200 Pa)において、IV計測を行い、フィラメントの破断過程における電気伝導度変化を解析した。結果、フィラメント破断後において、 $0.2 G_0$ ($2e^2/h$)の電気伝導度付近にプラトーが観測された。複数の破断過程から作成したヒストグラムでは対応する電気伝導度状態が再現され、アセチレン分子に由来した準安定状態がフィラメントの破断後に形成されることが示唆された。観測された準安定状態の構造に関して知見を得るため非弾性トンネル分光(IETS)計測を試みた。電気伝導度に着目し、準安定状態にあたる $1 G_0$ 未満の状態と金属単原子接点に相当する $1 G_0$ 以上の状態でそれぞれ d^2I/dV^2 スペクトルを計測した。 $1 G_0$ 未満の状態では $40-90$ meV、 $120-170$ meV、 $300-350$ meV以上の三通りの箇所振動エネルギーに対応するピークが観察された一方、 $1 G_0$ 以上の状態では $40-90$ meVの範囲にのみピークが観察された。 $120-170$ meV、 $300-350$ meVの振動エネルギーは金属表面に吸着したアセチレン分子の振動エネルギーに対応する。また、電気伝導度と振動エネルギーの分布頻度について詳細に分析すると電気伝導度が低くなるほどアセチレン分子の振動エネルギーの分布が増大する負の相関が観測された。金属原子接点破断した状態では、分子接合による電気伝導が支配的であることを意味している。以上より、 $0.2 G_0$ を示す準安定状態はアセチレン分子が架橋した分子接合に対応していることが示された。

以上のように、アセチレン分子の架橋した金属分子接合をタンタル酸化物の内部で作製することに成功した。本研究で開発した原子スイッチを用いた分子接合作成手法は実験的な分子接合の作製や実用的な分子デバイス開発に役立つだけでなく、分子導入により原子スイッチに新たな機能を付与する新領域の研究へと発展す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)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(化学)
学生氏名： Student's Name	相場 諒		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)

Single molecular junctions are expected to be the ultra-small electronic devices. In order to develop practical single-molecule devices, the establishment of the fabrication methods is one of the important topics. I focused on the atomic switch as a new platform of single-molecule junctions. The atomic switch is a resistive switching device that is based on the formation and rupture of a metal filament in a solid electrolyte. By utilizing atomic switches, I can fabricate metal filament with lower tension for the junction structure than that of conventional methods, which is possible to maintain the microstructure for a longer period. In this study, I aimed to develop a new method for fabricating single molecular junctions by using atomic switches. In addition to the fabrication method, I also establish the analysis method for the investigation of the chemical species and structure of the single-molecule junctions. Using current- voltage (I - V) measurements and point contact spectroscopy, I achieved the analysis of the structure and chemical species of the conductive filament in Ag_2S and Ta_2O_5 based atomic switches. Based on the established fabrication and analysis method, I tried the fabrication of the acetylene-based single-molecule junction.

In I - V curves of atomic switches measured in an acetylene atmosphere, a plateau with a conductivity of $0.2 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$) was observed after the rupture of the filament. To elucidate the metastable structure at the plateau, I performed inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS). In IETS measurements, the peaks were observed at 40 - 90 meV, 120 - 170 meV, and 300 - 350 meV for the corresponding conductance states. Observed peaks are considered to originate from the vibration of the acetylene molecules adsorbed on the metal surface, while these vibration modes were not detected at the conductance states originating from the metal atomic junction. These results indicate that the metastable state of $0.2 G_0$ corresponds to a molecular junction of acetylene molecules.

In conclusion, I fabricated metal-molecule junctions of acetylene molecules with an atomic switch successfully.

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).