

1. 氏名	木口 学
2. 所属機関	東京工業大学 理学院
3. 研究題目	先端分光法の開発および能動的界面制御に基づく次世代単分子素子の開発

4. 研究の目的:

金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は、量子化電気伝導度等の低次元物質として興味深い電子輸送特性を示し、金属-分子間相互作用による新たな物性の発現が期待されていることから単分子素子への応用が期待されている。これまで、スイッチ・メモリー・ダイオードなどの電子素子が作製されてきた。しかし、単分子接合の物性はその接合構造に強く依存するにも関わらず、接合構造の制御が十分にできていないため、得られた物性の実験の再現性が低い問題があった。更に、界面構造の揺らぎに埋もれてしまい、分子本来の特性を十分に引き出せていないなどの課題もあった。本研究ではこれらの課題解決にむけ、新たに単分子接合の電流-電圧特性計測に基づく界面構造の決定法、熱起電力計測に基づく電子状態決定法の開発を行い、単分子接合の原子構造・電子状態・伝導度の同時計測に挑戦した。単分子接合の構造と電子状態や電気伝導度の関係を明らかにすることで、低い実験の再現性の問題の解決を目指す。さらに開発した計測法を用いて、単分子接合の特徴を生かした機能探索を試みる。特に分子の構造に着目した、電子輸送特性の制御を試みた。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

金属電極間に架橋した単一発動分子の構造および電極への吸着状態を決定する方法の開発および、熱起電力計測に注力した。フラーレン、ジアミノブタン(DAB),ビピリジン(BPY)、ヘリセンといった様々な分子に計測を適用しその電子輸送特性の解明を行った。

まずフラーレン分子接合における構造変調による電子輸送特性の制御に関する結果について述べる。フラーレンは球状のケージの中に分子や原子を内包することにより、電子状態を変化させることができる。そこで、 $C_{60}$  及び、 $Li$ ,  $H_2O$  といった分子を内包したフラーレン ( $Li@C_{60}$ ,  $H_2O@C_{60}$  と呼ぶ) について分子と金属間の相互作用を変化させることによりその電子輸送特性が制御を目指した。

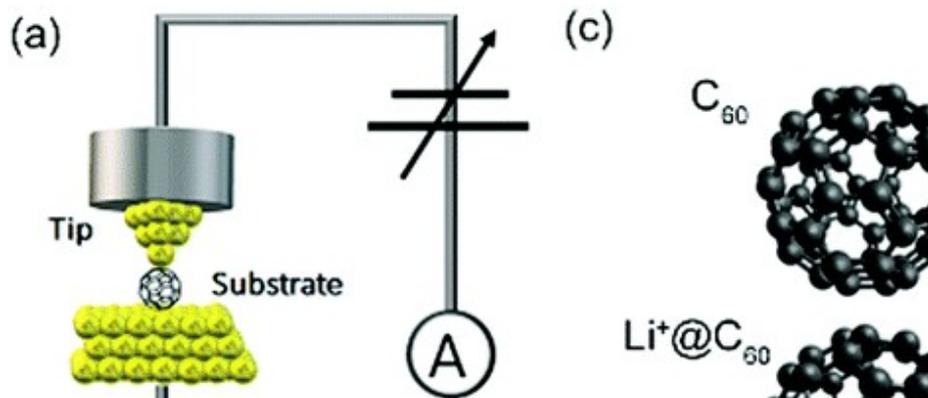


図:1 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いたフラーレン単分子の電子輸送特性の計測 (a) 計測セットアップの模式図. (c) 基板と探針の写真. (d)  $H_2O@C_{60}$  の STM 像.

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

まずは、フラーレンを溶解させたトルエン溶液をマイカ上に作製した金薄膜の上に滴下させ、フラーレンの単分子膜を形成させた。実験は走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)により分子が吸着していることを確認した(図 1)。次に STM の探針を金表面に接触させ引き離す過程を繰り返し、その過程の電気伝導度を記録した。接合の破断過程の電気伝導度のヒストグラムから分子接合に由来した電気伝導度の出現頻度を解析すると、 $C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $H_2O@C_{60}$  はそれぞれ二つの異なる電気伝導度を持つことがわかり、それぞれの電気伝導度の値は  $C_{60}$  分子接合で  $34 mG_0$  と  $3.1 mG_0$ 、 $H_2O@C_{60}$  で  $26$  と  $2.7 mG_0$ 、 $Li@C_{60}$  で  $81$  と  $13 mG_0$  であった( $G_0$  は  $2e^2/h$  である。 $e$  は電荷素量,  $h$  はプランク定数を表す。)(図 2 (a-c))。各分子で二つの破断過程において電気伝導度を持つことは興味深く、この電気伝導度は金属-分子間の相互作用の大きさの違いに由来していると考えられる。

$C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $H_2O@C_{60}$  の電気伝導度の値について着目すると、 $Li$  を内包した場合には  $C_{60}$  の電気伝導度と比べて 2 倍程度電気伝導性が向上し、 $H_2O$  を内包した場合にはわずかに電気伝導性が減少した。内包フラーレンの電気伝導度変化は金属内包によるフラーレンの電子状態が変化したことに対応していると考えられる。得られた電子状態変化を観測するために、電流-電圧特性による電子状態解析を行った(図 2(d))。その結果、電子輸送を主に担う分子軌道とフェルミエネルギーとの差が  $H_2O$  を内包した場合には  $10 meV$  程度増加し、 $Li$  を内包した場合には  $160 meV$  程度、 $C_{60}$  に比べて変化していることが示唆された。単分子接合ではこのエネルギー差が小さいほど金属から分子を介して電子が輸送されやすい。第一原理計算によるシミュレーション結果では  $Li$  を内包することで  $C_{60}$  の最低空軌道(LUMO)が大きな影響を受けることが明らかになり、分子軌道エネルギーの変調がその電子輸送に大きな影響を与えることが分かった。次に電流-電圧特性の解析結果から得られる、分子の軌道エネルギーと、金属の電子状態と分子軌道の重なりに関する分布図を作成したところ、二つの状態の内高い電気伝導度状態では、金属のフェルミエネルギーと分子軌道間のエネルギー差が小さく、かつ軌道間の重なりが大きいことが明らかとなった(図 2(e,f))。以上から、金属-分子間の相互作用を強めることで、分子軌道と金属のフェルミエネルギー間のエネルギー差を拡大させ電子輸送特性を変化させることができることが分かった。

更に、単分子接合の熱起電力に着目して相互作用の変調による物性制御に挑戦した。ジアミノブタン(DAB),ピピリジン BPY、フラーレン( $C_{60}$ )、ヘリセンといった分子に対して計測を行った。単分子の熱起電力は走査型トンネル顕微鏡を用いて、探針と基板間に温度差を与えながら単分子の電流-電圧特性(I-V)を測定することで決定した。これにより、熱起電力と電子状態を同時に計測することができる。分子の熱起電力の電極間距離依存性を精密に計測することで、分子ごとの個性を反映した熱起電力の応答性を計測した。具体的には、温度差を変化させながら、I-V のオフセット電圧を計測し、その変化量から熱起電力を決定した。熱起電力は、DAB では  $-8 \mu V/K$ , BPY では  $-17 \mu V/K$ ,  $C_{60}$  では  $-10 \mu V/K$ , ヘリセンでは  $-9 \mu V/K$  となった。すべての系で熱起電力が負であり、伝導軌道が LUMO であることがわかった。応力を与えながら、熱起電力の変化を計測したところ、DAB, BPY, ヘリセンでは押し込むと熱起電力が減少したが、 $C_{60}$  は押し込むことで熱起電力が増大することが分かった。熱起電力の変化の方向は、電子を輸送する軌道である LUMO が押し込まれることで、軌道エネルギーが変化することによって説明することができた。

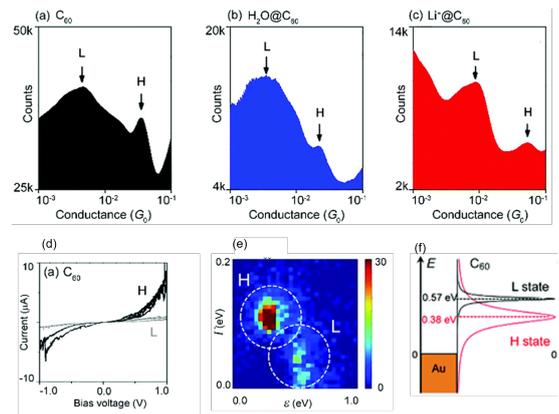


図 2: フラーレン単分子接合の電気伝導度の決定と電子状態解析. (a-c)  $C_{60}$ ,  $Li@C_{60}$ ,  $H_2O@C_{60}$  の電気伝導度に関するヒストグラム. (d-f)  $C_{60}$  に関する電流-電圧特性(d). 電子状態解析(e). 軌道エネルギーの概念図(f).

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

本研究では、電流-電圧特性、熱起電力の同時計測法を開発することで、これまで観測することの出来なかった金属と分子の接合界面の構造および電子状態の特定を行った。本研究で行った物性計測と同時に電子状態計測により、界面構造と電子状態と発現した物性の関連性を明らかにすることができた。これにより単分子接合研究の最大の課題であった低い実験の再現性の課題を解決すると共に、これまでブラックボックスであった電子状態と物性とを関連づけさせた。従来観測しえなかった電子状態を決定したことにより、新たな界面科学分野の展開が期待できる。例えば、局所的に変調を受けた電子状態を活用した、単分子接合による新物性・反応探索といった新たな学問分野の展開が期待できる。

### 7.2.社会的価値:

本研究では、単分子接合構造に由来した電子輸送特定変化の観測に成功した。接合の電子状態と対応した物性計測により、物性発現に重要な因子を解明することができた。これにより電子素子利用を行う際に重要な要因を抽出することに成功した。今後、本研究で見出された構造変調による物性制御に関する知見は単分子接合の分子エレクトロニクスの開発に向け重要である。例えば外力による単分子接合の電気伝導度、熱起電力の動的変調は、スイッチ、メモリとしての展開が期待される。界面構造に依存して単分子接合の電子物性が決まり、界面構造は外部摂動を与えなければ保存されるといった特性を生かし、記録保持に電力の不要な不揮発性メモリへの応用が期待できるため、社会的に意義のある知見を見出したといえる。

### 7.3\_研究成果:

#### 研究論文

1. S. Fujii, H. Cho, Y. Hashikawa, T. Nishino, Y. Murata, **M. Kiguchi** “Tuneable Single-Molecule Electronic Conductance of C60 by Encapsulation” *Physical Chemistry Chemical Physics* **21** 12606-12610 2019.
2. R. Koizumi, A. Aiba, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, **M. Kiguchi** “Investigation on Formation Process of Metal Atomic Filament for Metal Sulfide Atomic Switch by Electrical Measurement” *Nanotechnology* **30** 125202 2019
3. K. Yasuraoka, S. Kaneko, S. Fujii, T. Nishino, K. Tsukagoshi, G. Juhasz, **M. Kiguchi** “Effect of Bias Voltage on Single Molecule Junction Investigated by Surface Enhanced Raman Scattering” *The Journal of Physical Chemistry C* **123** 15297-15272 2019.
4. S. Kaneko, K. Yasuraoka, **M. Kiguchi** “Bias Voltage Induced SERS Enhancement on the Single Molecule Junction” *The Journal of Physical Chemistry C* **123** 6502-6507 2019.
5. S. Fujii, M. Iwane, S. Furukawa, T. Tada, T. Nishino, M. Saito, **M. Kiguchi** “Hybrid Molecular Junctions Using Au-S and Au- $\pi$  Bindings” *The Journal of Physical Chemistry C* **124** 9261-9268 2020.

#### 国際会議発表

1. **M. Kiguchi** “Single Molecular Electronic Device (Invited lecture)” *The 30th International Conference on Molecular Electronics and Devices Busan (South Korea)* 2019/5/9
2. R. Koizumi, A. Aiba, **M. Kiguchi** “Investigation on Operation Mechanism of Atomic Switch investigated by Electrical Measurement” *The 30th International Conference on Molecular Electronics and Devices Busan (South Korea)* 2019/5/10
3. Aiba, R. Koizumi, S. Kaneko, **M. Kiguchi** “Investigation on the metal filament formation process of the atomic switch” *21st IVC Conference (IVC-21)* Malmo, Sweden 2019/7/4
4. S. Fujii, **M. Kiguchi** “Charge Transport though Individual Graphene Nanoribbons” *21st IVC Conference (IVC-21)* Malmo, Sweden 2019/7/5