

## 研究課題別評価書

### 1. 研究課題名

制御された単分子-金属接合系の構築およびその物性制御

### 2. 氏名

木口 学

### 3. 研究のねらい

金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は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。現在までに様々な単分子接合が作製され、その伝導特性が測定されてきた。しかし、実験の再現性を含め、単分子接合の研究は多くの課題を抱えており基礎研究のレベルを脱してはいない。その課題をまとめると、(1)分子の架橋状態が不明、(2) 金属と分子の接合部位がほぼ Au-S に限定、(3) 外部摂動による伝導特性の制御が困難、となる。単分子接合の研究には、制御された単分子接合を作製し(作る)、分子架橋状態を規定したうえで(見る)、物性を外部摂動により制御するという系統的なアプローチが不可欠と考えられる。本研究では、この系統的なアプローチで単分子接合の研究を展開し、単分子接合に特徴的な物性を明らかにすることを目的とした。

### 4. 研究成果

まず、従来のAu-Sを超える新たな金属-分子接合部位の探索(作る)を行った。単分子接合は溶液中、真空中、極低温などの様々な環境にて、STMや自作のmechanically controllable break junctionシステムを用いて作製した。図1にはイソシアニドベンゼン溶液中におけるAuナノ接合破断時の伝導度変化を示す。伝導度が $0.003 G_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$ )の整数倍を示しながら減少していく様子が観測され、Au電極に架橋したイソシアニドベンゼン単分子の伝導度が  $0.003 G_0$ と決定された。中心分子をベンゼンに固定し、分子末端部位、金属電極の種類を変えた実験を行い、図1に示すようなAu-NH<sub>2</sub>, Ag-S, Cu-S, Co-S, Pt-S, Pt-CN, Pt-NH<sub>2</sub>などの新規金属-分子接合部位を有する単分子接合の作製および伝導度の決定に成功した。Au-S, Au-CN, Pt-S, Pt-CN接合を比較すると、-Sから-CN

と分子末端部位を変化させても単分子接合の伝導度はあまり変化しないが、電極金属をAuからPtに変えることで、伝導度が10倍程度増大した。またAu-NH<sub>2</sub>接合はAu-S接合より高い伝導度を示すが、Pt-NH<sub>2</sub>接合はPt-S接合より伝導度が低いことも明らかになった。

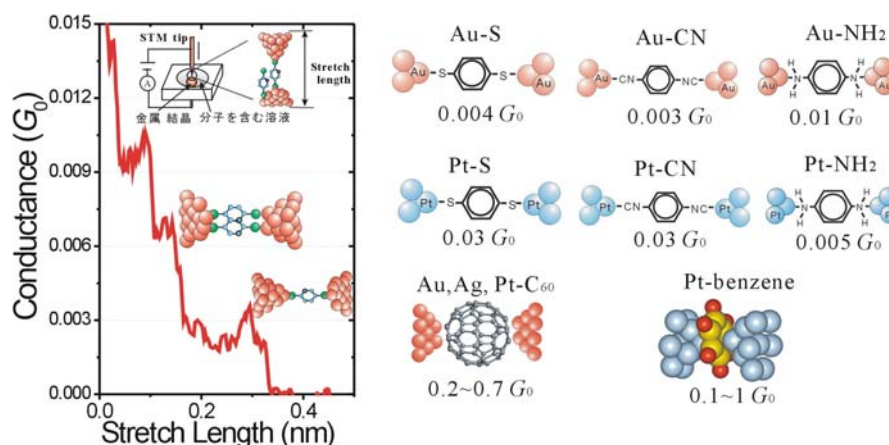


図1. イソシアニドベンゼン溶液中におけるAuナノ接合破断時の伝導度変化。本研究で開拓した金属-分子接合部位を有する単分子接合とその伝導度。

観測された単分子接合の伝導度の金属-分子接合部位依存性は電極金属の状態密度、金属と分子の結合強度、分子の伝導軌道とフェルミ準位のエネルギー差、パイ共役性を考慮したトンネルモデルで説明することが可能であった。さらにC<sub>60</sub>やベンゼンといった $\pi$ 共役分子を直接

金属電極に接続することにも成功した。

並行して、単分子の架橋状態を明らかにする(見る)ために、単分子の振動スペクトル計測法の確立を目指した。超高真空、極低温で動作する単分子の振動スペクトル計測装置を作製し、水素、ベンゼンを初めとする種々の単分子接合に振動分光を適用した。図2にベンゼン雰囲気中Pt接合の伝導度を  $0.3 G_0$  程度に保持して測定した接合の伝導度の電極間電圧依存性とその微分スペクトル(単分子の振動分光)を示す。

正負40 meVを境に伝導度が増加し、伝導度の微分スペクトルにピークが観測された。この伝導度の変調が観測されたエネルギーはベンゼンを  $C^{12}_6H_6$  から  $C^{13}_6H_6$  にすることで、低エネルギーシフトし、伝導度の変調がベンゼンの関与するフォノンの励起に由来することが明らかになった。さらにノイズ計測、伝導度計測、理論計算を組み合わせることで、ベンゼン単分子接合の形成過程を明らかにする事に成功した。ここで注目すべきは、バルクでは絶縁体であるベンゼンが単分子接合となると金属単原子と同程度の高い伝導度を示したことである。これは単分子接合に特徴的な物性発現といえる。

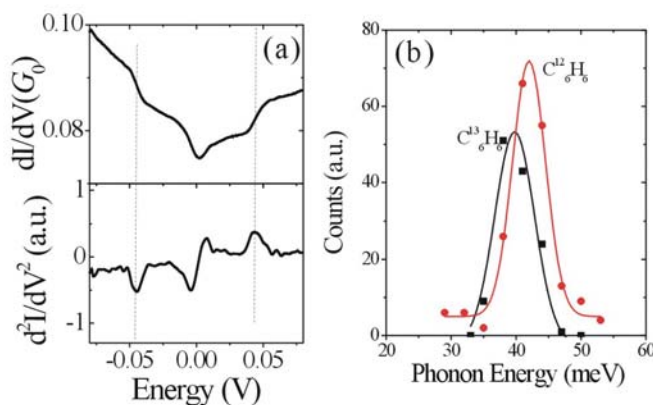


図2 (a)Pt電極に架橋したベンゼン単分子接合の伝導度の電極間電圧依存性およびその微分スペクトル(単分子の振動スペクトル), (b)  $C^{12}_6H_6$  および  $C^{13}_6H_6$  単分子接合で観測された振動モードのエネルギーの分布関数。

また、水素雰囲気中のPt接合について、単分子の振動スペクトルを適用することで、水素単分子を架橋したPt単原子ワイヤーが形成されることを明らかにすることにも成功した。

最後に、単分子接合を外部摂動により制御することを試みた。本研究では外部摂動として電気化学電位に注目した。図3にはAu接合を0.1 M  $Na_2SO_4$  溶液中で伸長させた際のコンダクタンストレースの電気化学電位依存性を示す。Au接合の電気化学電位を-300 mV vs. Ag/AgClに保持した場合、大気中や真空中のAu接合同様に  $1 G_0$  プラトーが明瞭に観測された。清浄なAu単原子接点が生じていることがわかる。ここで、Au接合を正に分極し酸素発生条件に近づけると  $1 G_0$  以下種々の値を示しながら接合は破断した。一方、Au接合を負に分極し水素発生条件にすると  $1 G_0$  と  $0.5 G_0$  の2値の間を揺らぐ様子が観測された。この結果は、Au接合を正に分極させると酸素がAu接合に取り込まれ

種々のコンダクタンス値を示す不定比化合物が形成されることを、また、負に分極させると水素が取り込まれ  $0.5 G_0$  を示す定比化合物が選択的に形成されることを示唆している。本研究は、電気化学電位を制御することで特異的な原子-Au微小構造が形成され、コンダクタンスの量子化値が制御可能となることを示している。

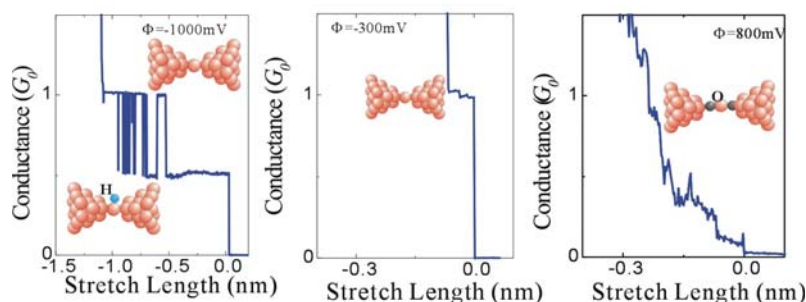


図3. 0.1 M  $Na_2SO_4$  溶液中Auナノ接合のコンダクタンストレースの電気化学電位依存性。

## 5. 自己評価

本研究では作る、見る、制御するという系統的なアプローチで、制御された単分子接合を作製し、単分子接合に特徴的な新規物性探索を目指して研究を展開してきた。研究期間内に、単分子の振動分光計測装置を開発し、種々の単分子接合に振動分光計測を適用できた。振動分光を適用

することで単分子接合を規定することが出来、制御された単分子接合を作製する事は出来たものと考えている。その結果、ベンゼン単分子接合が金属単原子接合同程度の高い伝導特性を示すという単分子接合に特徴的な物性を観測できた。一方、外部摂動による制御に関しては、1例のみでしか成功しておらず、単分子接合の外部摂動による制御という点が今後の努力目標として残った。

## 6. 研究総括の見解

電極に挟まれた分子の架橋状態と、電気伝導度の相関を系統的に調べ、分子デバイスの基礎となる重要なデータを取得した。木口氏のデータは、それまで Au-S などに限られていた電極との接合部位を多彩な化学種に広げることを実験的に示した貴重なものである。非弾性トンネル分光により分子の架橋状態を明らかにする研究も、今後の分子デバイスの開発に重要な情報を提示している。分子を介しての電気伝導の詳細についても、振動励起や電子正孔対形成との相関など、今後の発展が楽しみな研究である。

## 7. 主な論文等

### A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

#### ①論文

1. **Manabu Kiguchi**, Tomoka Nakazumi, Kunio Hashimoto, Kei Murakoshi, "Atomic motion in H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> single-molecule junctions induced by phonon excitation", *Physical Review B* **81**, 045420 (2010).
2. **Manabu Kiguchi**, Electrical conductance of single C<sub>60</sub> and benzene molecules bridging between Pt electrode, *Applied Physics Letters* **95**, 073301 (2009).
3. **Manabu Kiguchi**, Takuya Takahashi, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi and Kei Murakoshi, "Effect of End group Position on the Formation of Single Porphyrin Molecular Junction", *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 9014–9017 (2009).
4. **M. Kiguchi**, O. Tal, S.Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J.C. Cuevas, and J.M. van Ruitenbeek, "Highly conductive molecular junctions based on direct binding of benzene to platinum electrodes", *Physical Review Letters* **101**, 046801 (2008)
5. **M. Kiguchi**, R. Stadler, I. S. Kristensen, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek, "Evidence for a single hydrogen molecule connected by an atomic chain", *Physical Review Letters* **98**, 146802 (2007).

#### ②受賞

1. 第 16 回日本表面科学会奨励賞, "電気化学電位による金単原子ワイヤーの構造制御", 2006 年 11 月
2. 第 1 回日本物理学会 若手奨励賞, "金属表面を利用した新規ナノ構造の作製および新たな表面・界面物性の探索", 2007 年 9 月
3. 東京工業大学挑戦的研究賞, "制御された単分子接合の新規物性探索", 2009 年 10 月

#### ④招待講演

1. "単分子接合における電子輸送とフォノン散乱", 木口学, 日本物理学会, 岡山, 2010/3/20–23
2. "Electrical conductance of single  $\pi$ -conjugated molecule bridging between metal electrodes", Manabu Kiguchi, International Symposium on Quantum Nanostructures and Spin-related Phenomena, Tokyo, 2010/3/9–11
3. "一分子電気伝導: 分子エレクトロニクスへの展望", 木口学, 日本化学会「第 2 次先端ウォッチング  $\pi$  電子科学: 可能性の追求と展望」, 千葉, 2009/3/27–30
4. "Conductance of single organic molecule", Manabu Kiguchi, The 8th

International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe,  
2008/12/16-18

5. "Effect of anchoring groups of single 1,4 di-substituted benzene molecule bridging metal electrodes", Manabu Kiguchi, The First International Symposium on Atomic Technology ISAT-2007, Tsukuba, 2007/3/16-17