



Title	Studies on metal-molecule interfaces and conductive properties for single-molecule junctions
Author(s)	横田, 一道
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/58022">https://hdl.handle.net/11094/58022</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	横田 一 道
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 23575 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Studies on metal-molecule interfaces and conductive properties for single-molecule junctions (単分子接合における金属-分子界面と伝導特性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 川合 知二 (副査) 教授 宗像 利明 教授 中澤 康浩

## 論文内容の要旨

一分子が金属電極間に架橋された“金属-分子-金属”構造を有する単分子接合は、一分子電気伝導計測のモデルシステムであるとともに、単分子デバイスへの応用が期待される魅力的な研究対象である。

単分子電気伝導では、金属-分子接合界面の電子状態が、電気伝導機構に大きく影響すると考えられている。なかでも、 $\pi$ 共役系分子では、非局所化した分子軌道により大きな金属-分子間相互作用が生じると考えられ、界面電子状態と電気伝導の相関を明らかにすることが特に重要である。

そこで、 $\pi$ 共役系分子を用い、これまで広く用いられてきた金属-分子接合である Au-S 結合に加え、貴金属-カルコゲン接合を系統的に評価した。これにより、金属-分子間のレベルアライメントやフェルミ準位近傍の界面電子状態を明らかにし、単分子接合の電気伝導機構を解明することを目的として本研究を行った。

### 貴金属-カルコゲン結合を用いた金属-分子接合界面

単分子レベルでの金属-分子接合界面を評価するため、ベンゼンチオール ( $C_6H_5SH$ )、ベンゼンセレンオール ( $C_6H_5SeH$ )、及び、ジフェニルジテルリド [ $(C_6H_5Te)_2$ ] による自己組織化単分子膜を、Au(111)、Ag(111)、及び Cu(111) 基板上に作製した。これらの貴金属-カルコゲン結合の化学結合状態を X 線光電子分光 (XPS) により、フェルミ準位近傍の電子状態を真空紫外光電子分光 (UPS) によって評価した。XPS による測定から、Au-S、Au-Se、Ag-S、Ag-Se、Cu-S 結合において、安定な金属-分子接合の形成が確認された。また、UPS 測定では、接合分子のイオン化ポテンシャルに依存する界面電子状態が観測され、Au-Se 接合によって金属-分子間のレベルアライメントに有利な接合界面が形成されることが分かった。更に、これらのエネルギー準位の金属仕事関数依存性から、接合分子に由来する状態密度がフェルミ準位においても存在することが示唆された。

### Au-Se 界面電子状態の評価

光電子分光の結果から、電気伝導測定における金属-分子接合界面として、Au-Se 接合が望ましいと予測された。そこで、Au-Se 接合における単分子レベルでの構造を評価し、その電子状態を明らかにするため、Au(111) 上ベンゼンセレンオール単分子膜について、走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) による構造観察と、これをもとにした電子状態計算を行った。得られた計算結果は、UPS・STM の結果と一致しており、フェルミ準位における接合

分子の状態密度が、金属-分子間の軌道間相互作用により生じることが明らかになった。

### Au-S、Au-Se 結合を有する単分子接合の電気伝導

以上の結果をもとに、接合界面電子状態と単分子接合電気伝導の相関を解明するため、Au-S、Au-Se 結合によって金属電極間に架橋されたオリゴチオフェン分子の単分子電気伝導を、機械的破断接合 (MCBJ) 法によって測定した。測定の結果、Au-Se 接合において Au-S 接合よりも高い単分子コンダクタンスが得られた。更に、非弾性電子トンネル分光 (IETS) 測定と振電相互作用計算の比較を行った結果、その電気伝導経路は分子の HOMO に由来する電子状態であると分かった。電子透過率の理論計算もこれらの実験結果と対応しており、以上の結果から、金属-分子接合によってフェルミ準位まで広がった HOMO が、単分子電気伝導の起源であると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

単分子接合は、一分子での電気伝導計測が実現される興味深い系として、また、単分子デバイスへの応用が期待される魅力的な対象として、近年盛んに研究されている。単分子電気伝導では、金属-分子接合界面が伝導機構に大きく影響することが、かねてから指摘されてきた。しかし、単分子レベルでの金属-分子接合について、その界面電子状態の系統的・定量的な評価が行われてこなかったため、接合界面と単分子伝導機構の相関について、十分な議論がなされていないのが現状であった。

横田君は本博士論文において、これまで広く用いられてきた金属-分子接合である Au-S 接合に加え、これと同族元素の組み合わせからなる貴金属 (Au、Ag、Cu)-カルコゲン (S、Se、Te) の金属-分子接合に注目し、研究を行った。これらの金属-分子接合の形成と化学的安定性、フェルミ準位における電子状態を、光電子分光 (XPS、UPS) を用いて評価した結果、金属-分子間エネルギーアライメントが、接合界面によって制御可能であることを見出し、フェルミ準位に接合分子由来の電子状態が生じることを示した。また、その起源が金属-分子間の軌道間相互作用によるものであることを、走査型トンネル電子顕微鏡 (STM) による構造観察と電子状態計算から明らかにした。

これらの知見をもとに、横田君は、Au-S 接合に代わる単分子接合の有望な金属-分子接合として Au-Se 接合を提案し、機械的破断接合 (MCBJ) 法による単分子電気伝導計測により、Au-Se 接合を持つ単分子接合系が Au-S 接合を持つ単分子接合系より高い電気伝導度をもつことを実証した。更に、非弾性トンネル分光 (IETS) 測定と単分子電気伝導の理論計算を行い、光電子分光の結果とともに議論することにより、金属-分子接合によってフェルミ準位まで広がった接合分子の電子状態が、単分子電気伝導の伝導経路となっていることを示した。

以上のように、本博士論文では貴金属-カルコゲン接合の系統的評価を通して、単分子電気伝導において重要な役割を果たす金属-分子接合界面の電子状態 (エネルギーレベルアライメント、フェルミ準位の界面電子状態) を明らかにし、これを設計指針とした新たな金属-分子接合 (Au-Se 接合) の提唱・実証に成功している。これらは、単分子接合による単分子電気伝導機構の理解と、単分子計測の今後の発展に大きく貢献するものであり高く評価される。また、得られた成果は、J. Am. Chem. Soc. をはじめとする国際的評価の高い専門誌に掲載され、各領域の専門家のピアレビューを受けて評価されている。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。