OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	輸送特性計測による単分子接合電子状態の研究
Author(s)	森川, 高典
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69346
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　森川高典　）	
論文題名	輸送特性計測による単分子接合電子状態の研究

論文内容の要旨

1つの分子が2つの電極に挟まれた構造を持つ単分子接合は、接合される分子の電子状態を反映した電子輸送特性を示す。しかしながら、その電子状態は電極と分子の組み合わせだけではなく、分子の結合サイトや分子の電極に対する単分子接合の微視的構造によっても大きく影響される。しかし、単分子接合の作製に広く使われている走査トンネル顕微鏡を用いた方法では、室温下で接合を安定に保持しつつ徐々に構造を変化させつつ計測するのは難しく、接合を繰り返し作製した上でその統計的な特性が議論されてきた。

そこで本研究では、機械的に安定な機械的破断接合法（Mechanically Controllable Break Junction; MCBJ）を用いて、接合を徐々に伸長しながら接合電子状態の変化を明らかにすることを目的とした。接合電子状態を明らかにするために、コンダクタンス、熱起電力、電流電圧特性を計測した。モデル系として、接合の構造によりコンダクタンスが大きく変化することが知られている1,4-ベンゼンジチオール(BDT)とAu電極の分子接合を対象とした。

MCBJ法を用いた熱起電力計測を実現するために、Ptマイクロヒーターを接合近傍に作製したMCBJ基板を新たに作製した。この基板を用いてAu原子接合の熱起電力とコンダクタンスの同時計測を行ったところ、数原子の接合のコンダクタンスを持つ領域では、原子接合の構造変化を反映し、コンダクタンスに依存した熱起電力の振動が起こることを明らかにした。また、Au-BDT分子接合に対しては、全体の2割程度の接合破断過程において、破断直前に分子の最高占有分子軌道(HOMO)がAuのFermiエネルギーに近くなる結果を得た。さらに、BDTと異なるアンカーを持つ分子に対しても計測を行い、これがAu-S結合に対して特有の現象であることを明らかにした。Au-S結合に対する接合伸長シミュレーションを行ったところ、Au-S結合は接合の伸長に対して柔軟であり、さまざまな結合長、結合角をとりうることが量子化学計算より明らかになった。そのため、接合破断に伴ってAu電極とBDT分子の間の相互作用の大きさが変化し、電荷移動量が変化することによって起こっていると考えられる。

接合の破断は接合の一方のAu-S結合で起こると考えられ、左右の電極と分子間で非対称なカップリングをもたらす。このような非対称性は、電流電圧特性に大きな非対称性をもたらすことが期待される。そこで、高速かつ高精度で電流電圧特性を計測できる計測システムを構築し、分子接合の電流電圧特性の計測を行った。Auとアルカンジチオール分子接合、Au-BDT分子接合に対しては、その対称な分子構造を反映して統計的な整流性は得られなかったが、整流性の分布幅がHOMOとFermiエネルギーのエネルギー差に依存することを明らかにした。さらに、個々のAu-BDT接合の破断による整流性の変化に着目すると、破断に伴って大きな整流性が出現する場合、HOMOエネルギーがFermiエネルギーに大きく近づくことを見出した。これらの結果は熱電計測で得られたAu-S結合の伸長によるHOMOレベルの上昇と一致しており、電流電圧特性計測により、その非対称性に依存した電子状態の変化が起こることを明らかにした。

以上、本研究により、Au-S結合に対しては、接合構造に依存し、平均的な特性から大きく異なる接合電子状態をとることを熱起電力計測と電流電圧特性計測から明らかにした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（森　川　高　典）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授	谷口正輝
	副査　教授	宗像利明
	副査　教授	松本卓也

論文審査の結果の要旨

1つの分子が2つの電極に挟まれた構造を持つ単分子接合は、接合される分子の電子状態を反映した電子輸送特性を示す。しかしながら、その電子状態は電極と分子の組み合わせだけではなく、分子の結合サイトや分子の電極に対する単分子接合の微視的構造によっても大きく影響される。しかし、単分子接合の作製に広く使われている走査トンネル顕微鏡を用いた方法では、室温下で接合を安定に保持しつつ徐々に構造を変化させつつ計測するのは難しく、接合を繰り返し作製した上でその統計的な特性が議論されてきた。

そこで本研究では、機械的に安定な機械的破断接合法 (Mechanically Controllable Break Junction; MCBJ) を用いて、接合を徐々に伸長しながら接合電子状態の変化を明らかにすることを目的とした。接合電子状態を明らかにするために、コンダクタンス、熱起電力、電流電圧特性を計測した。モデル系として、接合の構造によりコンダクタンスが大きく変化することが知られている1,4-ベンゼンジチオール(BDT)とAu電極の分子接合を対象とした。

MCBJ法を用いた熱起電力計測を実現するために、Ptマイクロヒーターを接合近傍に作製したMCBJ基板を新たに作製した。この基板を用いてAu原子接合の熱起電力とコンダクタンスの同時計測を行ったところ、数原子の接合のコンダクタンスを持つ領域では、原子接合の構造変化を反映し、コンダクタンスに依存した熱起電力の振動が起こることを明らかにした。また、Au-BDT分子接合に対しては、全体の2割程度の接合破断過程において、破断直前に分子の最高占有分子軌道(HOMO)がAuのFermiエネルギーに近くなる結果を得た。さらに、BDTと異なるアンカーを持つ分子に対しても計測を行い、これがAu-S結合に対して特有の現象であることを明らかにした。Au-S結合に対する接合伸長シミュレーションを行ったところ、Au-S結合は接合の伸長に対して柔軟であり、さまざまな結合長、結合角をとりうることが量子化学計算より明らかになった。そのため、接合破断に伴ってAu電極とBDT分子の間の相互作用の大きさが変化し、電荷移動量が変化することによって起こっていると考えられる。

接合の破断は接合の一方のAu-S結合で起こると考えられ、左右の電極と分子間で非対称なカップリングをもたらす。このような非対称性は、電流電圧特性に大きな非対称性をもたらすことが期待される。そこで、高速かつ高精度で電流電圧特性を計測できる計測システムを構築し、分子接合の電流電圧特性の計測を行った。Auとアルカンジチオール分子接合、Au-BDT分子接合に対しては、その対称な分子構造を反映して統計的な整流性は得られなかったが、整流性の分布幅がHOMOとFermiエネルギーのエネルギー差に依存することを明らかにした。さらに、個々のAu-BDT接合の破断による整流性の変化に着目すると、破断に伴って大きな整流性が出現する場合、HOMOエネルギーがFermiエネルギーに大きく近づくことを見出した。これらの結果は熱電計測で得られたAu-S結合の伸長によるHOMOレベルの上昇と一致しており、電流電圧特性計測により、その非対称性に依存した電子状態の変化が起こることを明らかにした。

以上、本研究により、Au-S結合に対しては、接合構造に依存し、平均的な特性から大きく異なる接合電子状態をとることを熱起電力計測と電流電圧特性計測から明らかにした。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。