

令和 2 年 7 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05066

研究課題名(和文) 表面平坦ナノギャップ試料と分子架橋を用いた単分子素子の機能発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation on the appearance mechanism of single-molecular device functions

研究代表者

長岡 克己 (NAGAOKA, Katsumi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：80370302

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分子素子における有用な素子機能の出現には、「系の非対称性」が必須と考えた。そこで、まず、Biのナノギャップ電極間に非対称分子を架橋する方針で研究を行った。そして、4個の炭素六員環がY字状に配列した、トリフェニレンの単分子架橋を仮定し、その伝導特性の計算を行った。その結果、この系に関しては、架橋分子の両端で大きく接合状態を変化させても、分子内に非対称な電子状態、特に、HOMO軌道とLUMO軌道を空間的に分離させるほどの影響は出ないことが示された。次に、「系の非対称性」を実現するために、異種材料で電極を作ることを試みた。そして、その候補として、窒素添加LaB6薄膜を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義は、単分子素子における、分子と電極の接合状態、接合分子の電子状態、そして、それらから予想される伝導特性の相関関係を明らかにし、有用な素子機能の提案に繋げることである。これは単分子素子の研究における本質的な課題である。しかしながら、まだ、分子と電極の接合状態、接合分子の電子状態を実際に測定した報告例がないため、詳細はわかっていない。本研究では、特に、「系の非対称性」に着目し、有用な素子機能を単分子素子に出現させるためのメカニズムの解明を目指した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we considered that system asymmetry is essential for bringing out useful device functions for single molecule devices.

Therefore, first, we made a Bi nano-gap electrodes and attempted to crosslink an asymmetric molecule there. Then we supposed triphenylene monomolecular bridges in which four carbon six-membered rings are arranged in a Y shape, and calculated the conduction characteristics. As a result, even if the bonding states at both ends of the cross-linking molecule are changed significantly, asymmetric electronic states in the molecule, such as spatially separation of the HOMO and LUMO orbitals, were not exerted in this system.

Next, in order to realize the system asymmetry alternatively, making electrodes with different materials was examined. Then, a nitrogen-doped LaB6 thin film was proposed as a candidate.

研究分野：表面物理

キーワード：走査トンネル顕微鏡 分子架橋

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在の集積回路の微細化・高密度化の限界を打破する方策の1つとして、単分子ワイヤーや単分子素子の研究が行われている。その際、主に次の2つの方法で対象分子の電気特性の計測が試みられている。ひとつは、電子ビームリソグラフィ等を用いてナノメートルサイズのギャップ電極を作製して分子を架橋して計測する方法であり、この場合、一般に、電極の厚みが大きく、架橋している分子の数および架橋構造が不明であり、再現性のある結果を得にくい問題がある。もうひとつは、基板上的分子に走査プローブ顕微鏡の探針でアプローチする方法で、分子を吸着させた表面をSTM観察し、ターゲット分子上で、STM探針を上下させ、確率的に生成する探針分子-基板の架橋構造の伝導度を計測する方法である。

しかしながら、どちらの方法においても、次の本質的な問題が存在する。(1)必ず、電極と分子の接合状態が重要であることが強調されるが、まだ、架橋分子の電極との接合状態が直接、観察・制御されていない。(2)架橋分子の電子状態が測定されていない。そのため、多くの場合、そのHOMO、または、LUMO軌道を伝導チャンネルとして用いるだけであり、まだ、ダイオードやFET等の有用な素子機能をそれぞれの固有の分子軌道の特性を利用して発現させる機構の詳細はよく分かっていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、単分子素子における、分子と電極の接合状態、接合分子の電子状態、そして、それらから予想される伝導特性の相関関係を明らかにすることである。これは単分子素子の研究における本質的な課題であるが、まだ、分子と電極の接合状態、接合分子の電子状態を実際に測定した報告例がない。そのため、詳細はよくわかっていない。

そこで、本研究では、申請者が先行研究において作製法を確立した、ギャップ幅が1nm程度、そして、ギャップ端まで原子オーダーで平坦な表面構造をもつ「ナノギャップ試料」を利用し、そこに有機分子を蒸着し、その試料表面に単分子架橋を構築する。そして、低温STM装置を用いて原子分解能で、架橋単分子の接合状態、及び、電子状態の測定を行う。これによって、単分子素子における整流機能・FET機能の発現機構の解明・提案を行い、単分子素子における機能拡張の研究に貢献する

### 3. 研究の方法

先行研究において作製方法が確立されているナノギャップ試料に、目的に合わせた有機分子を蒸着し、単分子架橋を構築する。そして、低温STM装置を用いて、分子の吸着構造を観察・評価し、微分伝導度(dI/dV)スペクトル、dI/dV像によって局所電子状態を測定・評価する。

ナノギャップ構造は、Si(111)基板上に、まず、Biで3x3構造を構築し、更に、4ML分のBiを追加蒸着することで得られる。この方法を用いると、次の理由でナノギャップ構造が形成される。Biの3x3構造は不活性なので、追加蒸着したBiとは相互作用が弱く、追加Biは自身の安定構造であるバイレイヤー構造をとる。その際、結晶面方位はバルクBiの(012)に対応し、下地の結晶対称性とは異なるので、マルチドメインのBi薄膜が成長する。その結果、そのドメイン境界において、ギャップ幅が1nm程度、そのエッジ端まで原子レベルで平坦なギャップ構造が構築される。

また、この構造が、実際に1nm程度の空間的なギャップであることの実験的な確認は、ギャップ中に点在するドメイン接点に着目し、それらの局所電子状態の測定を行い、そのドメイン接点が量子ポイントコンタクトとなっていることで行っている。

また、これと並行し、非対称構造をもつ単分子架橋を仮定し、その電子状態の理論計算を行う。ここでは、分子-電極間の結合状態を変化させ、第一原理に基づき、架橋分子の電子状態、及び、電子輸送特性の評価を行う。

### 4. 研究成果

本研究では、まず、Biで3x3構造を構築した後、4ML分のBiを追加蒸着しナノギャップ構造を構築し、そこにコバルトフタロシアン分子を蒸着させた。その結果、コバルトフタロシアンは、Bi3x3構造ではなく、Biバイレイヤーアイランドに優先的に吸着することがわかった。そして、STM測定において、Bi3x3構造とBiバイレイヤー構造、コバルトフタロシアン分子のアイランド構造が同時に原子分解能で観察できることを確認した。このことは、表面の清浄状態を保ったまま、単分子架橋が構築できることを示唆している。

次に、単分子素子に有用な素子機能を出現させるためには、系の非対称性が必須と考えた。そこで、ナノギャップ電極間に非対称分子を架橋する方針で研究を行った。そして、4個の炭素六

員環がY字状に配列した、トリフェニレンの単分子架橋を仮定し、その伝導特性の計算を行った。その結果、この系に関しては、架橋分子の両端で大きく接合状態を変化させても、分子内に非対称な電子状態、特に、HOMO軌道とLUMO軌道を空間的に分離させるほどの影響は出ないことが示された。

そこで、「系の非対称性」を別のアプローチで実現するために、異種材料で電極を作ることを検討した。そして、その候補として、窒素添加LaB<sub>6</sub>薄膜を検討した。

この窒素添加LaB<sub>6</sub>薄膜は、窒素を適量含むLaB<sub>6</sub>ターゲットを用いたRFマグネトロンスパッタリングによって作製される多結晶薄膜であるが、表面垂直方向の結晶方位は、<100>方向が支配的であることがXRD測定によって確認されている。そして、STM測定の結果、本材料は、低い仕事関数(2.35eV)と、高い化学的安定性(大気暴露後でも、500で清浄化)、高い形状の自由度(RFスパッタにより製膜可)を有することがわかった。現在、当該薄膜の構造解析、そして、化学的安定性の起源解明を行っている。

今後、窒素添加LaB<sub>6</sub>の低被覆薄膜(<1ML)を準備し、そこに、Biアイランドを成長させ、異種電極間に単分子架橋を作製したいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yaginuma Shin, Nagaoka Katsumi, Nakayama Tomonobu	4. 巻 1181
2. 論文標題 Mechanism of field-induced manipulation of Cu-phthalocyanines on a Bi surface using scanning tunneling microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 563 ~ 567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2018.12.094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsumi Nagaoka, Shin Yaginuma and Tomonobu Nakayama	4. 巻 57
2. 論文標題 Controlling molecular condensation/diffusion of copper phthalocyanine by local electric field induced with scanning tunneling microscope tip	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 020301-1,4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.020301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nagaoka Katsumi, Hayami Wataru, Ohmi Shun-ichiro	4. 巻 170
2. 論文標題 Scanning tunneling spectroscopy study of 20 nm-thick nitrogen-doped lanthanum hexaboride thin film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 108973 ~ 108973
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.vacuum.2019.108973	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shin Yaginuma, Katsumi Nagaoka, and Tomonobu Nakayama
2. 発表標題 Controlling molecular condensation/diffusion of copper phthalocyanine by local electric field induced with scanning tunneling microscope tip
3. 学会等名 34th European Congress on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Katsumi Nagaoka, Shun-ichiro Ohmi
2. 発表標題 Work Function and Electronic Structure Measurements on Nitrogen-doped Lanthanum Hexaboride (LaB6) Thin Film by STM
3. 学会等名 17th Joint Vacuum Conferenc (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長岡克己、大見俊一郎
2. 発表標題 STMを用いた窒素添加 六ホウ化ランタン薄膜の仕事関数・電子状態測定
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長岡克己、大見俊一郎
2. 発表標題 STMを用いた窒素添加 六ホウ化ランタン薄膜の仕事関数・電子状態測定
3. 学会等名 第66回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長岡克己
2. 発表標題 単分子架橋のための不整合薄膜成長を利用した表面平坦ナノギャップ構造の作製
3. 学会等名 第78回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----