

平成 30 年 8 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25110012

研究課題名(和文)単一分子および分子組織体のスイッチング機能の創出

研究課題名(英文)Preparation of switching devices based on single molecules and molecular aggregates

研究代表者

多田 博一(TADA, HIROKAZU)

大阪大学・基礎工学研究科・教授

研究者番号：40216974

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 86,820,000円

研究成果の概要(和文):メカニカルコントラブルブレイクジャンクション(MCBJ)法および走査トンネル顕微鏡ブレイクジャンクション(STMBJ)法を用いて単一分子接合の電流-電圧特性、熱起電力、磁気抵抗効果を計測した。カルバゾールオリゴマーの分子接合では、電界により分子軌道が変化し、左右電極との接続強度が非対称となり整流特性が発現した。ニッケルを電極した接合では、磁気抵抗効果特性が確認され、電圧印加方向による磁気抵抗比の変化を確認した。熱起電力測定では、電極として金を用いた場合とニッケルを用いた場合で、ゼーベック係数の負号が変わることを確認した。分子のアンカー部の官能基によっても負号が代わり、接合構造の重要性を示した。

研究成果の概要(英文): We have measured current-voltage (I-V) characteristics, thermopower, and magneto-resistance of single molecular junctions using mechanically controllable break junction (MCBJ) and scanning tunneling spectroscopy BJ (STMBJ) methods. Molecular junctions based on carbazole oligomers showed a rectification I-V behavior. Molecular orbital deformation induced by electric field between the electrodes resulted in the asymmetric contacts with the electrodes. The magnetoresistance was observed in carbazole-based junctions with Ni electrodes, in which the magnetoresistance ratio was varied depending upon the bias voltage applied. The Seebeck coefficients of molecular junctions were also governed by the contact between molecule and electrode, indicating the importance of the junction structures for electrical properties.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：単一分子エレクトロニクス 分子接合 ブレイクジャンクション 分子ダイオード 磁気抵抗効果

## 1. 研究開始当初の背景

1974年に提案された分子ダイオードの概念 (A. Aviram and M. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277, 1974) は、多くの研究者の興味を惹き付け、その実証に向けて分子設計・合成技術および計測技術に飛躍的な進展をもたらした。特に、2000年以降、ブレイクジャンクション (BJ) 法を用いて、電極-分子-電極の架橋構造を統計的処理ができるほど繰り返し作製する手法が確立し、電気伝導度の定量的計測が可能になるとともに、整流特性 (L. Diez Perez et al., Nature Chem. 1, 635, 2009) や、電界効果トランジスター特性 (H. Song et al., Nature 462, 1039, 2009) も確認されていた。

理論面では、架橋構造の磁気抵抗効果 (A. R. Rocha et al., Nature Mater. 4, 335, 2005) や熱電変換効率 (D. Nozaki et al., Phys. Rev. B 81, 235406, 2010) の向上のための指針が提案され、技術的にも実証可能なレベルとなっていることから今後大きな広がりを見せられると思われた。これらの実現は、新しいメモリー素子やスイッチング素子へ繋がることから、応用物理学会のシリコンに関するアカデミックロードマップにおいて 2035 年前後に分子エレクトロニクスとの融合が期待されている。特に日本のグループは、早い段階から分子エレクトロニクスに特化した分子設計と界面設計に取り組んでおり、世界をリードできる位置にいた。基礎科学面でも、単一分子へのキャリアおよびスピン、さらには熱の注入/輸送機構に関する新しい学問領域の創成を期待させ、ドイツやアメリカ、韓国においてプロジェクトの立案が計画されていた。我々は、これまでに行ってきた世界最長の分子ワイヤを用いた伝導機構の研究や、強磁性電極を利用した単分子スピントロニクスの展開を通じ、単分子接合のもつ大きな可能性を確信すると共に、その微小な構造および伝導機構から避けられない「ゆらぎ」を排除するのではなく、共存・活用する方法論が必須であるとの認識に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでに培われた技術と叡智を結集し、単分子接合の持つ電子物性をスピン依存伝導を中心に明らかにし、スイッチング素子の作製指針を得るとともに、その活用モデルを構築することを目的とした。

単分子接合の機能解明において重要な、電極/分子界面の設計指針を与えるための体系的な研究を A01 班、A03 班と共同しながら行う。申請者が開拓してきたスピン依存伝導に関しては、強磁性電極による単分子接合と、A01 班より提案されている分子磁石や有機ラジカル分子などスピンを分子内に持つ単分子接合の伝導特性と磁気抵抗効果を測定する。単分子接合のノイズ計測では、開発した極低温測定

装置により、電流による分子内の振動励起とノイズ発生との関係から構造ゆらぎの制御方法とパルス発生機構として利用するための指針を得る。単分子膜素子では、分子の方向を制御できる特徴を活かし、ダイオードなどの基本素子の特性評価に使うほか、確率共鳴、あるいは、パルス発生に適した素子構造に最適化し、電子回路への実装を目指す。

## 3. 研究の方法

極低温メカニカルコントラブルブレイクジャンクション (MCBJ) 装置および走査トンネル顕微鏡ブレイクジャンクション (STMBJ) 装置を用いて、電気伝導度特性を調べる。前者では、液体窒素あるいは液体ヘリウム下で、電極間隔を 0.1 nm レベルで制御可能であり、再現性のよい電流-電圧特性を計測する。電極としては、リソグラフィ技術と電気メッキ技術を併用して、金電極だけではなくニッケルなどの金属を被覆して、接合特性が電気伝導度特性に与える影響を調べる。

## 4. 研究成果

(1) ゼーベック係数の測定によるキャリア種別の考察

図 1 に、電気伝導度およびゼーベック係数を計測する装置の概要を示す。自作の走査トンネル顕微鏡 (STM) を基本とし、基板と探針の温度をペルチェ素子によって変化させる。通常のトンネル電流測定とは別に、 $\mu\text{V}$  程度の電圧を測定できる差動増幅型の高入力インピーダンスのアンプを用意し、自作のリレー回路によって必要に応じて切り替えて測定する。

この装置を用いて、ベンゼンジチオール (BDT) や金属内包フラーレン、3脚型アンカー分子の計測を行なった。ベンゼンジチオールは最もよく研究されている分子でありモデル系として適切である。これまでの研究は電極に金が用いられており、正のゼーベック係数が観測されていた。強磁性体である Ni を電極に用いたところ、ゼーベック係数が負になることを見出した (図 2)。第一原理計算により、この結果は、分子と電極の軌道混成により分子軌道のスピン縮退が解け、フェルミレベルよりも低いエネルギー位置にピークを持つ新たな電子状態を生み出した事によることが明らかとなった。

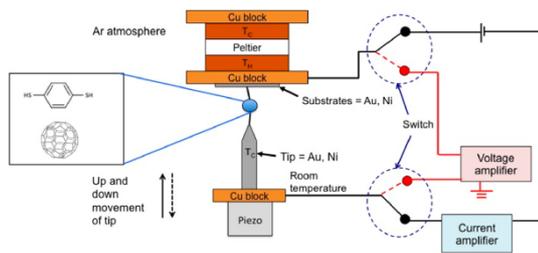


図 1. STM を用いた電気伝導度、ゼーベック係数同時測定装置。

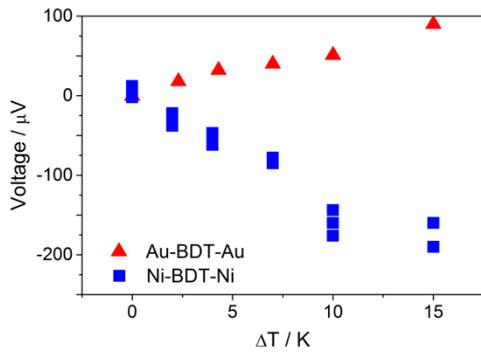


図2. 金および Ni を電極とした場合のベンゼンジチオール分子の単分子接合のゼーベック係数。

三脚型アンカー分子は、大阪大学産業科学研究所の家らによって単分子接合の安定性の向上を目的として合成された。アンカー部の官能基により、ゼーベック係数の負号が変化し、注入できるキャリアが制御できることがわかった (図3)。

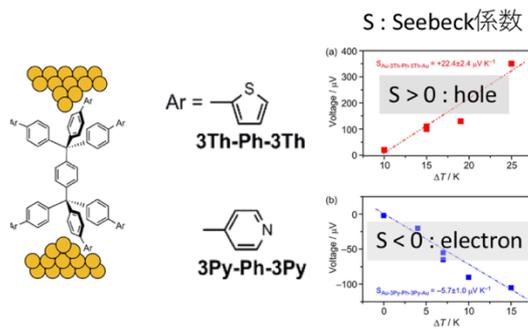


図3. 三脚アンカー分子 (左) と、熱起電力測定 (右) により明らかになった電荷キャリアの官能基依存性。

### (2) 分子接合の整流特性の計測

東京工業大学アルブレヒトらによって合成されたカルバゾールオリゴマーを金電極間に架橋し、MCBJ 法を用いて電流-電圧特性を測定したところ整流特性が確認された (図4)。カルバゾール基は窒素原子による電子供与によって分極しており、オリゴマーでは、分子内に永久双極子モーメントが形成されている。金電極に接続した分子の最高被占分子軌道 (HOMO) を第一原理計算により計算すると、HOMO が分子の片側に偏っている。電極に、双極子モーメントを打ち消す方向に電圧を印加すると HOMO が分子全体に広がる。このとき、左右の電極と分子軌道の接続強度が変わり、電圧の印加方向に依存した抵抗スイッチ現象が観測されると考察した。左右の電極との接続強度が変化することで、整流特性が期待され、電界の印加により実現した例である。

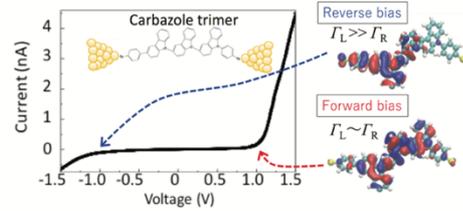


図4. 局所双極子モーメントをもつ官能基を連結し、電界による分子軌道の変形を利用した単分子ダイオード。

### (3) 単分子スピンバルブの作製

上記のように、カルバゾールオリゴマーの分子接合では、電界の印加により左右の電極との接続強度が変化する。磁気抵抗 (MR) 効果の大きさ、負号も左右電極の接合の非対称度に強く依存する。カルバゾールオリゴマーを、Ni 電極に架橋し、磁場中での抵抗変化を計測した (図5)。±0.25 T 以上の磁場下では、磁場が大きくなるにつれて抵抗が小さくなっており強磁性電極のナノ接合に特有の異方性 MR に由来するものと考えられる。一方、±0.1 T 付近では、抵抗の減少が見られ、磁場の掃引方向に依存したヒステリシスを示した。この抵抗変化は、二つの電極の磁化の方向の違いによって生じた MR 効果であり、抵抗が減少するのは、カルバゾール3量体の HOMO と電極の結合が非対称であることに由来したと考えられる。この結果は、電圧印加による接合の対称性の変化によって引き起こされたと考えられ、電圧印加方向による磁気抵抗比のスイッチ機能を実現できたといえる。

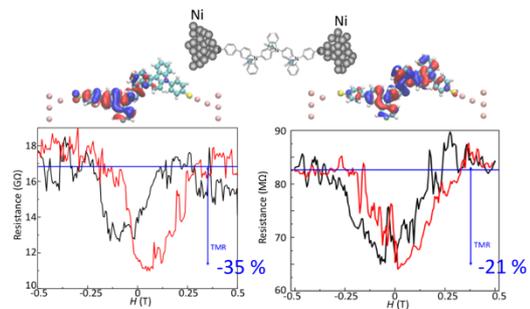


図5. Ni を電極とダイオード分子の接合の磁気抵抗効果。印加電圧方向を反転させると磁気抵抗比が変化する。

### (4) 金属錯体分子膜を用いた抵抗変化スイッチング素子の作製

電気抵抗の低い状態と高い状態の可逆的なスイッチングは、電気回路の重要な構成要素のひとつであり、シナプス素子への応用が期待され、酸化物固体の伝導フィラメントの形成・消滅過程の利用に関する研究が多く報告されている。有機分子では、光異性化や酸化還元による電気抵抗のスイッチングが検討され、分子設計による精密制御と高機能化の可能性に期待が寄せられている。

本研究では、図6のように、リソグラフィによって形成した細孔内に、金属錯体の自己組織化膜を作製し、スイッチング素子を作製した。下部電極を金、上部電極を導電性高分子として電流電圧特性を計測したところ、ヒステリシスを観測した。パルス電圧を与えて抵抗状態を変化させ、一旦、電圧を OFF にしても、もとの抵抗状態を保持する不揮発性の変化を確認した。インピーダンス分光により、等価回路を検討したところ、主たる抵抗変化は、電極と分子の界面ではなく、金属錯体部分によってもたらされることを見出した。中心金属によって多値の抵抗変化をとることもわかり、分子膜を用いた不揮発性抵抗変化型メモリーへの応用につながる結果を得た。

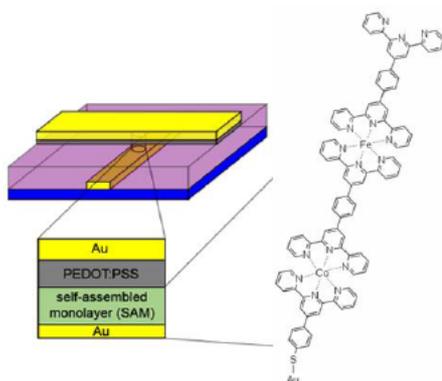


図6. 細孔内に金属錯体自己組織化膜を形成した素子の構造。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計24件)

- (1) T. Usuki, M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, H. Tada, H. Kasai, E. Nishibori and H. Nishihara, “Aggregation-Induced Emission Enhancement from Disilane-Bridged Donor–Acceptor–Donor Luminogens Based on the Triarylamine Functionality”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 12164–12172 (2018).
- (2) T. Tamaki, T. Ohto, R. Yamada, H. Tada and T. Ogawa, “Analysis of Single Molecule Conductance of Heterogeneous Porphyrin Arrays by Partial Transmission Probabilities”, Chem. Select 2, 7484–7488 (2017).
- (3) M. Shimada, Y. Yamanoi, T. Ohto, S. T. Pham, R. Yamada, H. Tada, K. Omoto, S. Tashiro, M. Shionoya, M. Hattori, K. Jimura, S. Hayashi, H. Koike, M. Iwamura, K. Nozaki and H. Nishihara, “Multifunctional Octamethyltetrasila[2.2]cyclophanes: Conformational Variations, Circularly Polarized Luminescence, and Organic

Electroluminescence”, J. Am. Chem. Soc. 139, 11214–11221 (2017).

- (4) T. Ohto, H. Masai, J. Terao, W. Matsuda, S. Seki, Y. Tsuji and H. Tada, “Enhancement of Carrier Mobility through Deformation Potential in Metal-Containing Insulated Molecular Wires”, J. Phys. Chem. C 120, 26637–26644 (2016).
- (5) Y. Ie, A. Uchida, N. Kawaguchi, M. Nitani, H. Tada, F. Kakiuchi, and Y. Aso, “Electron-Accepting  $\pi$ -Conjugated Molecules with Fluorine-Containing Dicyanovinylidene as Terminal Groups: Synthesis, Properties, and Semiconducting Characteristics”, Organic Letters, 18, 4320–4323 (2016).
- (6) Y. Yamanoi, T. Kobayashi, H. Maeda, M. Miyachi, M. Ara, H. Tada and H. Nishihara, “Effective Method for Micro-Patterning Arene-Terminated Monolayers on a Si(111) Electrode”, Langmuir, 32, 6825–6829 (2016).
- (7) S. K. Lee, M. Buerkle, R. Yamada, Y. Asai and H. Tada, “Thermoelectricity at the Molecular Scale: Large Seebeck Effect in Endohedral Metallofullerenes”, Nanoscale, 7, 20496–20502 (2015).
- (8) Y. Ie, K. Tanaka, A. Tashiro, S. K. Lee, H. R. Testai, R. Yamada, H. Tada and Y. Aso, “Thiophene-based Tripodal Anchor Units for Hole Transport in Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes”, J. Phys. Chem. Lett., 6, 3754–3759 (2015).
- (9) S. K. Lee, T. Ohto, R. Yamada and H. Tada, “Thermopower of Benzenedithiol and C60 Molecular Junctions with Ni and Au Electrodes”, Nano Lett. 14, 5276–5280 (2014).
- (10) S. K. Lee, R. Yamada and H. Tada, “Thermopower of Benzenedithiol Molecular Junctions with Nickel Electrodes”, Materials Research Innovations, 18, S6, 405–407 (2014).

[学会発表] (計119件)

- (1) 美濃出圭悟、アルプレヒト建、大戸達彦、山田亮、山元公寿、冨田博一、「Ni/カルバゾールオリゴマー/Ni 単分子接合の磁気抵抗効果」、第65回応用物理学会春季学術講演会、2018年3月17日(早稲田)。
- (2) 沼井優一、井上拓也、美濃出圭悟、徳本潤平、山田亮、大戸達彦、家裕隆、安

- 蘇 芳雄、冨田博一、「単分子接合の電流-電圧特性:フィッティングによる架橋構造解析」第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月 1 7 日 (早稲田)。
- (3) 山口真理子、信末俊平、山田 亮、冨田博一、「金属錯体分子ワイヤを用いた単分子膜素子における電圧による多値の抵抗変化スイッチング現象」第 8 回分子アーキテクトニクス研究会、2017 年 12 月 4 日 (松山)。
- (4) R. Yamada, K. Albrecht, T. Ohto, K. Minode, K. Yamamoto, H. Tada, “Current “Rectification of Single-Molecule Carbazole-Oligomer Junctions: the Role of Asymmetrical Deformations of Molecular Orbitals”, IIRC5: Forefront of Molecular Dynamics at Surfaces and Interfaces: From a single molecule to catalytic reaction (Hongo).
- (5) S. K. Lee, R. Yamada and H. Tada, “Thermopower Measurement of Oligothiophene Wires”, 2017 International Workshop on Electrified Interfaces for Energy Conversions (Kanagawa) 成田。
- (6) 大戸達彦、正井宏、寺尾潤、松田若菜、関 修平、辻 康之、冨田博一、「被覆型有機金属分子ワイヤーのホール移動度の第一原理計算」第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日 (横浜)。
- (7) 山口真理子、信末俊平、大戸達彦、山田亮、冨田博一、「 $\pi$  共役系分子ワイヤを用いた単分子膜素子における電圧による抵抗変化スイッチング現象」2016 年 9 月 14 日 (新潟)。
- (8) M. Yamaguchi, S. Nobusue, T. Ohto, R. Yamada and H. Tada, “Memristive Switching Effects in Large-Area Molecular Junctions with  $\pi$ -Conjugated Molecular Wires”, Asia Nano 2016, Oct. 12, 2016 (Sapporo).
- (9) 山田亮・Lee, See Kei・田中彰治・冨田博一、「熱起電力測定による単分子接合の電子状態の解明」日本化学会第 9 6 春季年会、2016 年 3 月 27 日 (京田辺)。
- (10) H. Tada, T. Shimomise, F. Jimmy, S. Tanaka, T. Ohto and R. Yamada, “Low temperature mechanically controllable break junction of oligothiophene molecular wires”, Pacificchem 2015, Dec. 15, 2015 (Honolulu).

〔図書〕 (計 1 件)

S. K. Lee, R. Yamada, T. Ohto, S. Tanaka and H. Tada, “Charge Transport Mechanisms in Oligothiophene Molecular Junctions Studied by Electrical Conductance and Thermopower Measurements” in “Molecular Architectonics: The Third Stage of Single Molecule Electronics”, ed. Ogawa, T., July 2017 (Springer).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://molelectronics.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

冨田 博一 (TADA, Hirokazu)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授

研究者番号：4 0 2 1 6 9 7 4

### (2) 研究分担者

田中 彰治 (TANAKA, Shoji)

分子科学研究所・安全衛生管理室・助教

研究者番号：2 0 1 9 2 6 3 5

山田 亮 (YAMADA, Ryo)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授

研究者番号：2 0 3 4 3 7 4 1

大戸 達彦 (OHTO, Tatsuhiko)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：9 0 7 1 7 7 6 1