

令和 5 年 6 月 21 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05331

研究課題名(和文)単分子積層による分子ダイオード構造の構築と評価

研究課題名(英文)Construction and evaluation of molecular diode formed by single molecular stacking

研究代表者

横山 崇 (Takashi, Yokoyama)

横浜市立大学・理学部・教授

研究者番号：80343862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ドナー性分子とアクセプター性分子を接続することで、単分子レベルで動作する分子ダイオードの実現し、その伝導メカニズムの解明を目指す。これまで、一つの分子内にドナー性とアクセプター性を組み込んだ単分子ダイオードが多く調べられているが、本質的な理解には至っていないと言える。そこで本研究では、ドナー性とアクセプター性を単分子に組み込むのではなく、基板上にドナー性分子とアクセプター性分子を積層させることでダイオード構造を作成することを目指した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、有機電界発光デバイス、有機電界効果トランジスタなど有機分子を用いたデバイスが開発されている。これは有機分子の多様な機能、構造的な自由度、大量生産が可能で低コスト化も期待できるなどの有利点があるためである。特に、有機合成によって、機能性の制御が可能であることは大きな優位点となる。これらは薄膜レベルでの素子になるが、今後、単分子レベルで素子機能を持たせることで、多機能ナノデバイスが実現できると期待できる。本研究は、単分子レベル素子実現に向けた基礎研究としての意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have tried to construct and evaluate single molecular level diode formed by connection of donor-type and acceptor-type molecules. The single-molecular diodes have been proposed by inclusion of donor and acceptor moieties into a single molecule. Here we have tried to construct a molecular diode formed by stacking of acceptor and donor molecules on metal surfaces. In this case, donor (or acceptor) molecules are covered on the metal surfaces, followed by the deposition of acceptor (or donor) molecules, leading to the formation of the donor-acceptor stacking on surfaces.

研究分野：表面ナノサイエンス

キーワード：分子ダイオード 表面科学 分子ナノサイエンス 走査型トンネル顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

1974年、AviramとRatnerによって単一分子ダイオードの理論的概念が提唱された[Aviram and Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277(1974)]。この単一分子ダイオードでは、図1のように単一分子内でドナー性置換基とアクセプター性置換基が接合した分子を用いており、両者の軌道のシフトを利用している。このAviram-Ratner型の単一分子ダイオード実現を目指し、これまでに多くの分子が設計・合成され、その電導特性の検証が走査型トンネル顕微鏡(STM)やブレークジャンクション法などで試みられている。特に、Taoらの精密な測定によって、2009年に単一分子のダイオード特性(整流特性)が実証された[Tao et al., Nature Chem. 1, 635(2009)]。ただし、このダイオード特性は電場が誘起した分子軌道の偏りによるもので、本来の軌道のシフトによるものではない。したがって、Aviram-Ratner型の単一分子ダイオードの実現については、未だ不明な部分が多い。これは、単一分子内にドナー性とアクセプター性を組み込んだとしても、期待した電子状態が実現しているかが不明なこと、分子を系統的に変えて実験することが難しいことなどが原因と考えられる。

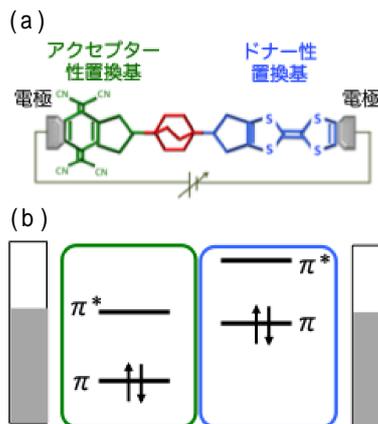


図1 単一分子ダイオード
の(a)概念図、(b)電子状態

このような経緯から、単一分子ダイオードについての理解を深めるためには、これまでとは異なるアプローチが必要となる。そこで本研究では、ドナー性分子とアクセプター性分子をそれぞれ金属基板上に蒸着し、表面上で組み合わせることで分子ダイオードを構築することを考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、ドナー性分子とアクセプター性分子をそれぞれ基板表面上に蒸着し、組み合わせることで分子ダイオード構造を作成し、STMによってその伝導特性を明らかにすることを目的とした。この場合、図2のように基板とSTM探針の間に分子ダイオード構造を構築する必要がある。そこで、最初にドナー分子の単分子層を形成し、その上にアクセプター分子を積層させることで、分子ダイオード構造を構築することを目指した。

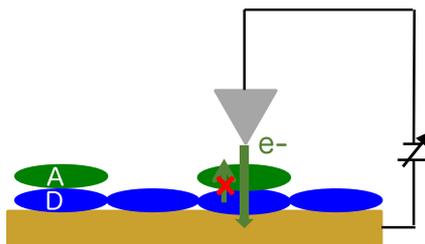


図2 STMによる積層型分子ダイオードのI-V測定

この積層型単分子ダイオードの特徴は、多様な分子の組み合わせに対応できることであり、系統的な測定が可能になると期待できる。

3. 研究の方法

表面上に積層型単分子ダイオードを構築するにあたり、ドナー性分子(又はアクセプター性分子)を表面上に敷き詰める必要がある。ファンデルワールス力などによる自己組織化を利用する方法に加え、水素結合などを利用した超分子自己組織化、表面重合反応を利用した共有結合ネットワークなどが考えられる。本研究は、ファンデルワールス力による自己組織化に加え、臭素付加分子を用いた表面重合反応も試みた。

さらに、その上にアクセプター性分子(又はドナー性分子)を吸着させ、低温走査型トンネル顕微鏡(STM)観察によってその構造の詳細を明らかにするとともに、トンネル電子分光によって電導特性を明らかにした。

4. 研究成果

本研究で得られた成果について、以下に述べる。

(1) 表面上でのTCNQ/HB-HBC積層構造の評価

本研究では図3のようにドナー性分子としてヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)、アクセプター性分子としてTCNQ分子を用い、表面上で積層構造を構築するとともにその電導特性を明らかにした。図4の右図はCu(111)表面上にファンデルワールス力によって自己組織化配列したHB-HBC分子のSTM像である。輝点が各分子に付加する6つのブチル基に対応し、その中心が軌道を持つヘキサベンゾコロネンに対応する。ここに150K付近の低温でTCNQ分子を蒸着することで、図4の左図のようなSTM像を得た。ヘキサベンゾコロネンの直上に新たな輝点が観察され、TCNQの分子軌道と酷似していることから、TCNQ/HB-HBC積層構造が実現したと考

えられる。一方、室温で TCNQ 分子を蒸着した場合は、このような積層構造は観察されず、TCNQ 分子は Cu(111) 表面上に吸着していたことから、この積層構造の相互作用は弱いと考えられる。

この TCNQ/HB-HBC 上で、トンネル分光による電流 電圧(I-V)特性を測定したところ、試料電圧が正バイアスの時に流れる電流が大きい整流特性(ダイオード特性)が観察された。

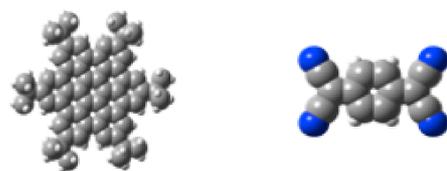
更に詳しく調べるため、状態密度に対応する微分コンダクタンス (dl/dV) の空間変化を測定したところ、TCNQ は Cu 表面からの電子移動が起こりカチオン状態に変化していることが明らかになった。得られたダイオード特性とカチオン状態の関係については、今後明らかにしたい。

さらに、このダイオード特性は TCNQ を F4-TCNQ に変えても観察できたが、コロネンでは観察されなかった。

また、基板を Si(111)-Ag 表面に変えて TCNQ/HB-HBC 積層構造を構築した場合もダイオード特性はみられなかった。加えて、このときの TCNQ は中性状態であることが分かった。この測定の過程で、Si(111)-Ag 表面上での HB-HBC 分子の自己組織化配列について、表面との相互作用などが明らかになるとともに、分子直下にある表面の Ag 三量体の大小が 77K で揺らいでいることが明らかになった。ヘキサベンゾコロネンとの弱い相互作用の結果と考えられる。

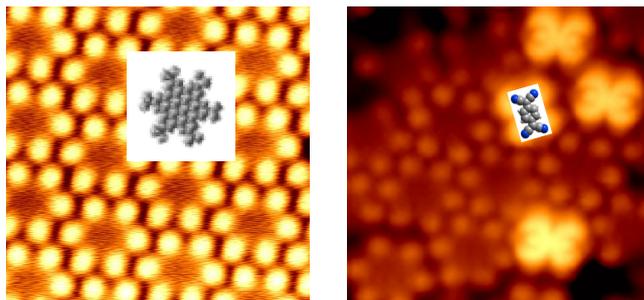
(2) 表面反応を利用したドナー性分子ネットワークの構築

上述した積層構造では、ドナー性の HB-HBC 分子がファンデルワールス力によって自己組織化していた。本研究では、図5の左図のように臭素が付加したヘキサフェニルベンゼン誘導体(Br-HPB)を用いて、Au(111)上でドナー性のヘキサベンゾコロネンの共有結合一次元鎖の構築を目指した。まず、Br-HPB 分子を Au(111)表面上で自己組織化配列させ、200 °C のアニールによって脱臭素重合反応を誘起し一次元 HPB 分子鎖を作成した(中央図)。さらに 400 °C のアニールによって、各 HPB 分子の脱水素環化反応を誘起してヘキサベンゾコロネン一次元鎖を作成した(図5の右図)。このようにドナー性分子の共有結合ネットワーク構造を作成することに成功した。今後は、ここに TCNQ などのアクセプター分子を積層させ、ダイオード特性実現の検証を目指す。



ドナー性分子 HB-HBC アクセプター性分子 TCNQ

図3



Cu(111)上でのHB-HBCの STM像 HB-HBC上のTCNQの STM像

図4

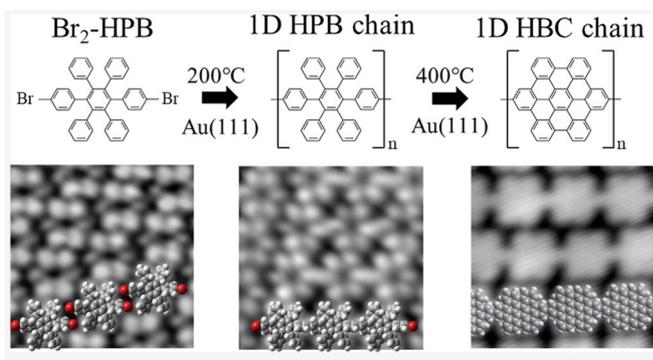


図5 Br-HPB 分子の表面反応

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ooe Hiroaki, Ikeda Kaede, Yokoyama Takashi	4. 巻 127
2. 論文標題 Two-Step On-Surface Synthesis of One-Dimensional Nanographene Chains	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 7659 ~ 7665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c00373	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 Motojima Jun, Suzuki Naoko, Tsukada Hideyuki, Yokoyama Takashi	4. 巻 713
2. 論文標題 Adsorption and self-assembly of hexa-tert-butyl-hexa-peri-hexabenzocoronene on the Si(111)-3x3-Ag surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121905 ~ 121905
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2021.121905	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 Kikuchi Tsutomu, Yokoyama Takashi	4. 巻 703
2. 論文標題 Formation of triangular islands on the Ge(111)-3x3-Ag surface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface Science	6. 最初と最後の頁 121724 ~ 121724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susc.2020.121724	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大江弘晃, 池田楓, 横山崇
2. 発表標題 二段階表面反応によるナノグラフェン一次元鎖形成過程のSTM観察
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大江弘晃, 横山崇
2. 発表標題 表面合成したヘキサフェニルベンゼン一次元鎖のヘテロキラルな自己組織化
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Yokoyama, Jun Motojima, Naoko Suzuki, Hideyuki Tsukada
2. 発表標題 Self-Assembly of HB-HBC molecules on the Si(111)-Ag surface
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元島順, 鈴木奈央子, 横山崇
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)吸着によるSi(111)-Ag表面IET構造の局所変化
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 元島順, 鈴木奈央子, 横山崇
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)吸着によるSi(111)-Ag表面IET構造の局所変化
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 横山崇
2. 発表標題 ドナー・アクセプター単分子積層によって形成した分子ダイオードのSTM観察
3. 学会等名 日本表面真空学会九州支部セミナー（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 元島順、鈴木奈央子、横山崇
2. 発表標題 ヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)吸着による Si(111)-Ag表面局所構造変化
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 元島順、鈴木奈央子、横山崇
2. 発表標題 Si(111)-Ag表面上に配列したヘキサベンゾコロネン誘導体(HB-HBC)の低温STM連続観察で得られた点滅像
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------