

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21710111

研究課題名(和文) 磁性架橋単分子が誘起する近藤共鳴状態の STM 装置による検出と制御

研究課題名(英文) Detection and control of the Kondo resonance state induced by a magnetic single-molecular bridge by using STM

研究代表者

長岡 克己 (NAGAOKA KATSUMI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：80370302

研究成果の概要(和文)：

分子素子の開発には機能分子の位置の制御技術が必要となる。本研究では、任意の位置で STM 探針に適当な電圧を印加することによって、真空蒸着した銅フタロシアニン (CuPc) 分子のナノドメインを凝集・拡散させる技術を開発した。そして、分子軌道計算を行い、その動作機構の解明を行った。また、同種の磁性分子について分子軌道計算を行い、近藤共鳴を利用した高い電気伝導度が期待される分子素子の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：

For developments of a molecular device, position-controlling technique of its functional molecules is necessary. In this research, we have found that, by controlling bias voltage of STM probe, gathering/diffusing Copper-Phthalocyanine (CuPc) molecules adsorbed on the Bi surface is manipulated at any point on the surface. In order to investigate the working mechanism, the molecular-orbital calculation has been performed based on the DFT method. By extending the calculation to similar magnetic molecules, a highly electric-conductive molecular device utilizing Kondo resonance state is proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：1 分子科学

1. 研究開始当初の背景

近年、単分子エレクトロニクスが注目されているが、現在、その電気特性は分子固有の電子状態よりも、むしろ、電極-分子間の接

合界面電子状態(以降、電極接合状態)が支配的な状況にある。今後、分子の多彩な性質を活用した分子デバイスの実現には、電極接合部の電気伝導機構を原子スケールの空間分解能で理解することが重要である。また、

多くの分子・電極接合には硫黄原子を含む分子を Au 表面にアンカーする技術を用いている。これは硫黄原子と Au 表面間の強い化学結合を利用したものであるが、電気的な接続は必ずしもよくない。メゾからナノ領域の固定電極に分子を接合する場合も、ほとんど Au-S 系の結合が利用されており、これに置き換わる電極基板とアンカー原子・官能基間の接合系の系統的な探索と構築が切望されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、分子素子の構築のために必要な、分子の凝集・拡散を制御できる方法を開発することであり、そして、その動作メカニズムを解明する。さらに、この方法を活用できる分子を用いて、高い電気伝導度を有する分子素子のアイデアを提案する。

3. 研究の方法

試料として、Si (111) 表面上に成長させた Bi (001) 表面を用い、その上に、CuPc 分子 (図1) を低被覆率で真空蒸着した。

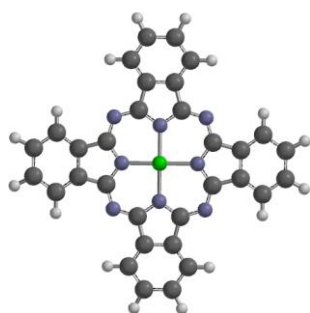


図1 CuPc分子

主な測定は、Omicron 社製低温 STM 装置を用いて超高真空中、試料温度 4.2K で行った。具体的には、分子の空間的な分布・配置の情報を得る STM 像と分子の電子状態に関する情報を示す STM スペクトル測定を行った。

分子操作は、まず、STM 探針を観察領域内の任意の場所に移動させ、そこで適当な極性・大きさの電圧をパルス状に印加することにより実現された。

分子軌道計算は、孤立分子を想定し、分子動力学計算により構造最適化を行った後、DFT 法に基づき、基底関数セットとして 6-31G*、交換・相関関数として B3LYP を用いて行った。

4. 研究成果

図2は、Bi (001) 表面に吸着させた

CuPc の典型的な STM 像を示す。4.2K ではテラス上に吸着した孤立分子を観察できたが、77K では観察できなかった。これは、サイト移動のためのポテンシャル障壁高さが、この雰囲気温度に対応するエネルギー、数 meV オーダー ($>k_B T$) に相当するためと考えられる。個々の CuPc 分子の STM 像は中心が明るくない四つ葉型を示しており、過去の観察報告、理論計算と一致する。STM 像のバイアス依存性については、試料バイアスが +0.5V 以上では分子が回転している可能性あると考えられるが、ゼロバイアスを含む +0.5V ~ -2.0V の範囲で特に像に変化はなかった。

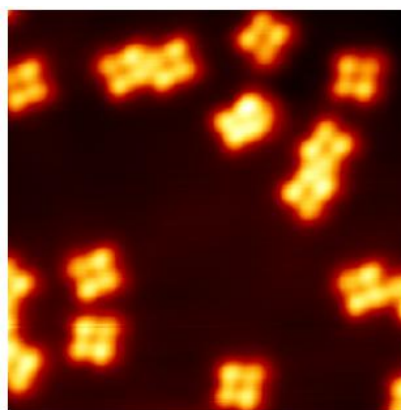


図2 CuPc/Bi (001) 表面の STM 像

図3は、STM 探針を用いて行った一連の分子操作過程を示すものである。まず、STM 像観察を行い、そして、図中の ⊕ の位置に探針を移動させ、任意のパルスバイアスを探針に印加し、STM 像観察を再取得するというのを繰り返している。ここで、(a) → (b) → (c) → (d) では -2.5V の探針バイアスが印加され、(d) → (e) → (f)、(g) → (h) では -1.5V、(f) → (g) では +1.5V が、それぞれ印加されている。

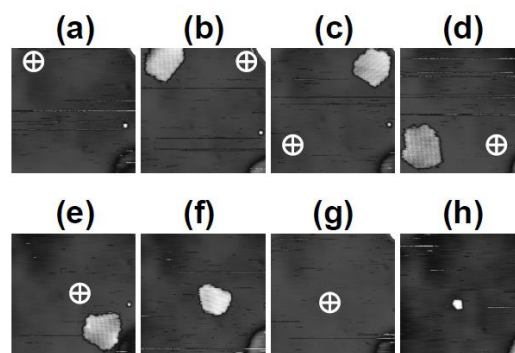


図3 STM 探針による一連の分子操作過程

(90 nm x 90 nm)

その結果、探針バイアスが負/試料バイア

スが正のとき、探針直下に CuPc 分子が島状に凝集し、探針バイアスが正/試料バイアスが負のとき、探針直下に島状に凝集していた CuPc 分子が拡散することが見出された。また、パルス時間を長くすることにより、最大ドメインサイズは100 nmにまで達したが、ステップを乗り越える分子移動は観察されなかった。

これまでの、同様のSTM探針が誘起する電界による原子・分子操作については、2 nm程度の狭い範囲で凝集・拡散が制御できた報告[1]、もしくは、凝集のみ100 nmオーダーの範囲で制御できた報告[2]しかなく、本研究において100 nmオーダーの広範囲で凝集・拡散の両方が制御できた点は有用である。

[1] T. Nakayama et al., Microelectronic Engineering 32 (1996), 191.

[2] L. J. Whitman et al., Science 251(1991), 1206.

また、+0.75 V以上の試料バイアスで観測した前後で、孤立分子の吸着状態を比較すると、 $\pm 30^\circ$ 回転している分子が観察された。これは、探針による電界によって、分子の表面平行方向への移動だけでなく、分子の回転も誘起されたことを示唆している。しかしながら、ダイマー分子に関して、+0.75 V以上の試料バイアスで観測した前後で分子の吸着状態を比較しても、回転している分子は確認できなかった。これは、孤立分子と比較して、立体障害のため回転自由度が小さいこと、そして、ダイマー間に作用する水素結合（後述）が要因と思われる。

さらに、この分子操作の現象理解をするために、吸着分子の電子状態の測定を行った。得られたSTMスペクトルを図4に示す。+0.5Vの位置に特徴的なピークが観察された。

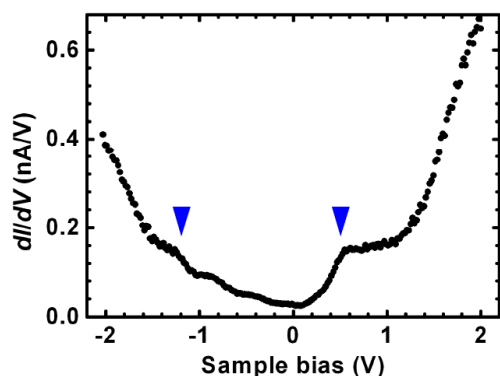


図4 CuPcのSTMスペクトル

以上の実験結果から、まず、本研究で見出したSTM探針が誘起する分子操作に関して、その機構解明のために孤立CuPcに関する分子軌道計算を行った。図5に、得ら

れたHOMO軌道、LUMO軌道の空間分布を示す。

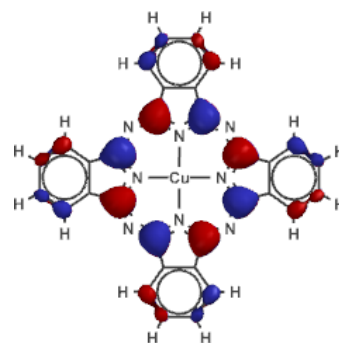


図5 (a) CuPc分子のHOMO軌道

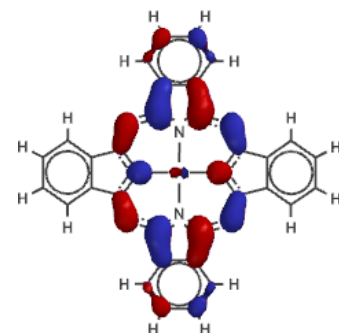


図5 (b) CuPc分子のLUMO軌道

CuPc内のCu原子は2軸で存在しているため、価電子状態は $3d^9 4s^0$ であり、総電子数が奇数となる。よって、孤立系においては、HOMO軌道は、電子1個で占有されているため、SOMO軌道となる。このSOMO軌道から予想されるSTM像は、中心が明るくない四つ葉型であり、実験結果とよく一致している。

図6は同分子の電子状態密度であり、真空準位からのエネルギー (eV) に対して、各分子軌道 (黒線) と全軌道の合計 (青線) を示している。ただし、ここでは各軌道はエネルギー幅、500meVのローレンツ分布曲線で近似している。

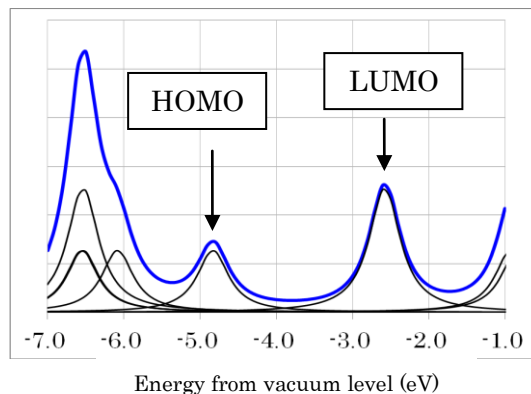


図6 CuPc分子の電子状態密度

この理論曲線と実験で得られたSTMスペクトル(図4)の比較より、スペクトル中、+0.5Vに現れた特徴的なピークが、SOMO軌道に起因したものであると同定した。このことから、分子のSOMO軌道から下地に電荷移動が起き、結果、Bi表面上ではCuPc分子は正電荷を帯びていることが示唆される。実際、一般に、CuPcはp型有機半導体材料として、広く用いられ、特に、有機ELディスプレイや有機薄膜太陽電池の構成材料として用いられていることから、CuPc分子から下地へ電荷移動が起きたことは十分にもっともらしい結果と思われる。そして、「探針バイアスが負/試料バイアスが正のとき、探針直下にCuPc分子が島状に凝集し、探針バイアスが正/試料バイアスが負のとき、探針直下に島状に凝集していたCuPc分子が拡散する」現象は、正電荷を帯びた分子に対し、STM探針が誘起する電界によって引力や斥力が生じたためであると理解できる。

また、この分子軌道計算を基に、この分子周辺の静電ポテンシャルマップを計算すると図7を得る。

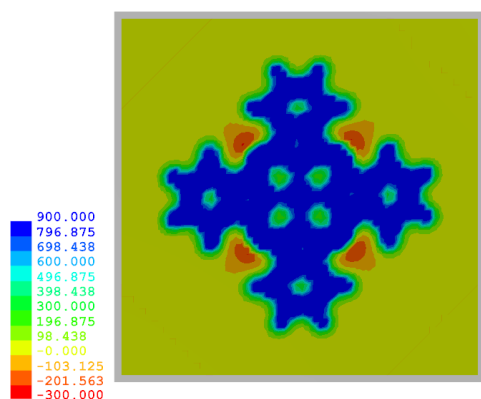


図7 CuPc分子の静電ポテンシャルマップ

窒素原子の外側に静電ポテンシャルが最低の領域があり、これは不對電子対が存在することによる。そして、この不對電子対による水素結合が、分子ダイマーを構築し、また、そのダイマーが分子歯車のように回転しない要因となっていると理解できる。

さらに、この分子軌道計算を同種の分子にまで拡張し、分子の磁性についても検討した。電子スピンの起因する磁性を有するためには、電子数が奇数であることが望ましい。前述のCuPcは奇数個の電子を有するため、孤立系では磁性を示すことが期待されるが、Bi表面では、電荷移動のため、磁性が消失、もしくは、弱められている。そこで、表面吸着時に電荷移動が起きても、磁性が保持され

るような分子を検討し、CoPcを提案した。図8にCoPcのHOMO軌道を示す。

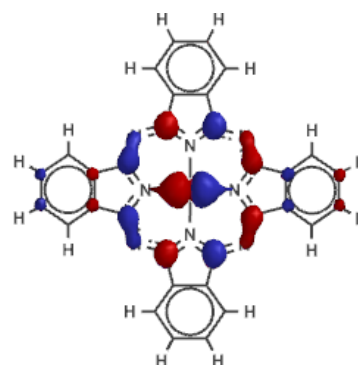


図8 CoPc分子のHOMO軌道

CoPc内のCoの原子価は+2なので、価電子状態は $3d^7 4s^0$ となり、総電子数が奇数となるので、HOMO軌道はSOMO軌道となる。そして、この軌道はCoの d_{xz} 軌道に由来するため、 d_{yz} 軌道に由来する分子軌道と縮退している。よって、分子から下地へ電荷移動が起きても、フントの法則により、 d_{xz} 、 d_{yz} 軌道に1個ずつ平行スピンをもった電子が存在するので、磁性は失われないことが予想される。そして、この磁性分子が誘起する近藤共鳴状態を用いた分子素子を用いれば、高い電気伝導度をもつ分子素子が提案できる。

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 1件)

- ① A. Illie, J. S. Bendall, K. Nagaoka, S. Egger, T. Nakayama, S. Crampin, Encapsulated Inorganic Nanostructures: A Route to Sizable Modulated, Noncovalent, On-Tube Potentials in Carbon Nanotubes, ACS Nano 査読あり 5, 2559-2569 (2011)

[学会発表] (計 1件)

- ① 柳沼晋、長岡克己、中山知信、STM探針による分子ナノドメインの操作、ナノ学会第7回大会 2009/05/09 東京大学本郷キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 克己 (NAGAOKA KATSUMI)
物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクト研究拠点 MANA研究者
研究者番号：80370302

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし