

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710147

研究課題名(和文)単一分子デバイスの精密動作制御と新奇機能の創出

研究課題名(英文)Precise control and measurement of single molecular devices

研究代表者

吉田 昭二 (YOSHIDA, Shoji)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号：90447227

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)：単一分子デバイスの実現へ向けて、単一分子の両側を電極で挟んで形成した単一分子接合の伝導機構の研究が必要不可欠である。単一分子接合のコンダクタンスは分子形状によって大きく変化するが、分子形状を精密操作することにより分子の伝導特性を制御できれば、伝導機構の解明に貢献できるだけでなく、分子形状効果を利用したスイッチなどの応用も期待できる。

本研究では、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて探針-試料間に形成した単一分子の形状を3次元的にサブオングストロームの精度で制御し伝導特性を調べる方法を開発した。この方法を用いて分子のシス-トランス異性化を制御し、単一分子のスイッチングを観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Toward realizing single molecular electronic devices, much attention has been paid to study the transport property of single molecule junction bridged between conductive electrodes. Since the conductance of single molecular junction strongly depends on the molecular conformation, precise manipulation of molecular conformation will enable us to control the transport characteristics. In this study, we have developed new method to realize three-dimensional control of molecular conformation with sub angstrom resolution, which analyze the influence of molecular conformation on the carrier transport in single molecular junction. By using the method, we have observed a single molecular conductance switch whose on/off state could be regulated by cis-trans conformational change.

研究分野：走査プローブ顕微鏡

キーワード：分子エレクトロニクス

## 1. 研究開始当初の背景

単一分子デバイスの実現に向けて、単一分子レベルでの伝導機構を調べることは必要不可欠である。単一分子デバイスでは2つの電極に1分子を挟んだ単一分子接合を構成要素とするが、再現性と導電性の良い分子接合を得るために、電極と分子間の化学結合を利用し、分子を電極に固定する必要がある。近年のナノテクノロジーの発展により、ナノ電極作製方法や、走査トンネル顕微鏡が開発され、単一分子接合の作製が実験的に可能となり単一分子の伝導機構の基礎的理解が急速に進められている。

単一分子接合の作製にこれまで Au 電極と化学結合性をもつチオール基を両端に持った分子を用いて、図1に示すように分子両端を化学結合により固定することで形成されていた。しかし、このタイプの単一分子接合ではチオール基が Au 表面上をホッピングすることによって接合形状が変化しコンダクタンスが大きく変化してしまうという問題があった。

さらに、分子形状自身のねじれ、変形によってもその伝導特性が大きく変化するが、単一分子接合を構成する分子の形状を精密に制御する方法が確立されていないために、このような影響を実験的に調べることが出来なかった。

その結果、これまでの実験において計測されている単一分子接合のコンダクタンスは大きくばらつき、有意な測定結果を得るために大量の測定結果をもとに統計解析を行う必要があった。また、データの再現性や信頼性に問題が生じ議論されることもあった。

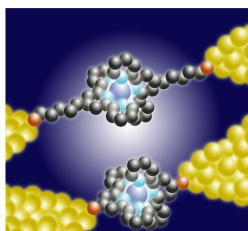


図1. 金属電極で挟んだ単一分子接合

## 2. 研究の目的

本研究では上記のような問題を克服し、単一分子の伝導特性を精密に計測することを目的としている。申請時点で我々は、分子接合部の不安定性を取り除くために、Si 電極を用いた新しいタイプの単一分子接合を提案し強固な Si-C 結合をリンカーとした安定な単一分子接合の作製に成功している。

さらに、分子形状変化がコンダクタンスに及ぼす影響を詳細に調べるために、本研究では新たに分子形状を3次的に制御しながら単一分子の伝導測定を行う新しい手法の開

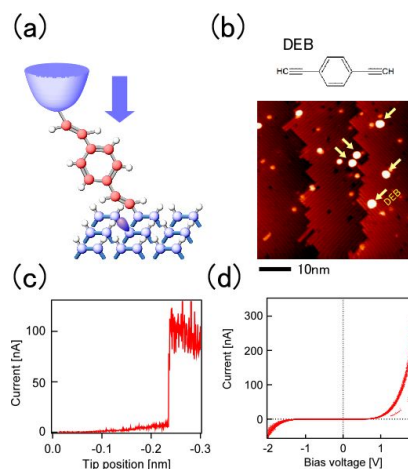


図2. STM点接触法の概要

発に取り組み、Si 単一分子接合に対して応用する。

## 3. 研究の方法

まず分子形状の精密制御のために、これまで独自に開発してきた単一分子伝導計測法「STM点接触法」の改良を行った。ここではSTM点接触法を用いた単一分子について述べる。

(1). まず図2(a)に示すように測定対象の分子を水素終端 Si(100)表面上に孤立吸着させる。測定分子(1,4-Diethynylbenzene (DEB 分子 図2(b))は両末端に Si と結合性を有する3重結合を持ち、水素末末端のダングリングボンドに選択吸着する。

(2). STM観察により、分子の位置と単一で孤立していることを確認する。図2(b)矢印部分に分子が1分子吸着している。なお、STM探針は Si で作製し、基板と探針を電極として使用する。

(3). 探針を分子上に動かし、図2(a)のように分子に接触するまで近づける。接触後、Si探針-分子間に化学結合が形成されると、接合の抵抗が減少し電流が急激に増大する(図2(c)矢印)。この電流変化によって単一分子接合の形成が確認できる。これにより、強固な Si-C 結合をリンカーとした単一分子接合が形成される。

(4). 接合形成後、IVカーブを複数回測定することで単一分子の伝導測定を行う。(図2(d))

今回、新しく改良した方式では、(4).の分子接合形成後、図3に示すように探針位置をZ軸方向にsin波状に変化させながら、同時にX軸、Y軸をステップ状に変化させることにより面内2次元方向に走査させる。このようにすることで、探針XYZ位置に対する電流量の変化が計測される。探針側の分子接合位置を3次的に変化させることにより分子形状をあらゆる方向に伸縮させ、その形状に対

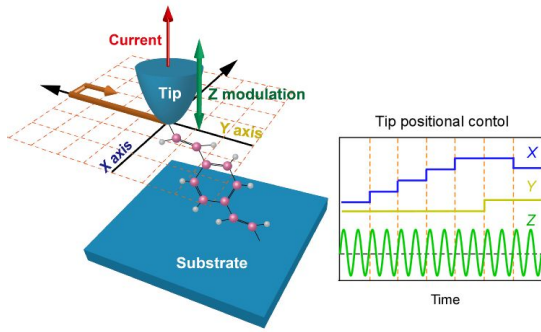


図 3. 単一分子伝導の 3 次元計測方法

応した単一分子コンダクタンスを計測することが可能となる。

#### 4. 研究成果

(1) まずは、測定システムを Labview を使用して構築し、開発した新手法の動作確認を Si(001) 清浄表面を試料として行った。その結果を図 3 に示す。Z 距離の振動振幅は 0.2nm、XY 軸の 1 ステップ移動距離は 0.1nm に設定し、ステップ数は 20 とした。XYZ 位置(X:青線、Y:黄線、Z:緑線)及び、探針-試料間距離に流れる電流(赤線)時間経過とその一部拡大をそれぞれ図 4(a)、(b)に示す。探針-試料間にはトンネル電流が流れているためその大きさは Z 距離に対して指数関数的に減衰し、Z の変調に同期して電流が大きく変化していることがわかる。次にこのデータから電流に対する 3D ボリュームデータを構築し、そこから等電流面を描いた結果を図 4(c)に示す。中央の等電流面の色は電流値に対応してお

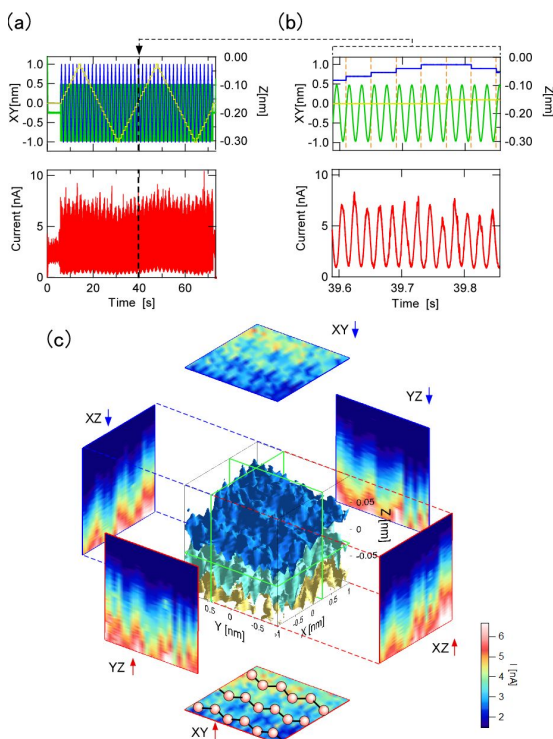


図 4. 3D 伝導計測の解析例。

り、探針に近いほど大きな値となる。(青 1.9nA, 黄色 5.1nA)。中央の等電流面に描いた緑色枠で切断して得られる断面図(XY 面、XZ 面、YZ 面)をその周辺に表示している。Z は繰り返し上下しているため、探針を試料へアプローチしている場合とリトラクトしている場合について分けて 2 通りの切断面を表示している。探針の移動方向はそれぞれの切断面近くに示してある。電流変化は XY 全域で、Z 距離に対して減衰しているが、Si 表面原子の凹凸に対応して値は上下しており XY 面にはダイマー列と再構成表面 c(4x2) 構造の周期が確認できる。また Z の上下移動の履歴に依存しない、電流変化を再現性よく計測できており、測定システムが上手く稼働していることがわかる。

(2) 次に同様の測定を Si-DEB-Si 単一分子接合に対して行った結果を図 4 に示す。

中央ボックス中に示すのは電流値 20nA の等電流面であり探針電極を遠ざけた場合(リトラクト、赤)と近づけた場合(アプローチ、青)でその位置が異なる。3 方向の黄色枠位置で切断した電流面(XY 面、XZ 面、YZ 面)をリトラクト、アプローチそれぞれ上下サイドに表示すると、電極間距離が近い場合はコンダクタンスの低い状態(青)にあるが、電極間距離を遠ざけると、瞬間的にコンダクタンスの高い状態にスイッチが起こることがわかる。また、3 次元的なスイッチング位置の変化とともに、リトラクト面とアプローチ面の比較によりスイッチング位置にヒステリシスがあり、アプローチ時はより近づけなければ、0n から 0ff への変化は起きない一方、リトラクト時はより遠ざけなければ 0ff から 0n の変化が起こらないということがわかる。

(3) 次にこの結果を解釈するために Gaussian09 及び Quantumwise ATK-DFT を用いて理論的に検討した。この DEB 分子は図 6 に示すように両末端が Si 電極と結合した状態ではシス体、トランス体の 2 通りの構造を取りうる。電極の Si 原子を含めた全体の系のエネルギーをそれぞれの構造について計

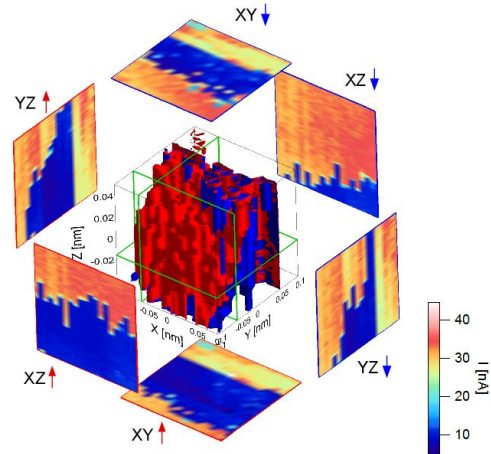


図 5. Si-DEB 単一分子接合の 3D 伝導計測結果

算し、Z 距離に対してプロットした結果、電極間距離が小さいときにはシス体が安定であり、大きいときにはトランス体が安定であることが分かった。つまり、本実験結果は Z 距離変化によって、シス-トランス構造変化が起こり、その瞬間的な変化によって電流スイッチが観測されたものと考えられる。また、ATK-DFT による分子軌道計算結果より、Si 伝導帯と分子の LUMO が近いことから LUMO を介した電子電流がコンダクタンスの主要成分であると分かったが、トランス体の LUMO エネルギー位置は、シス体よりも低くなるため、トランス体の方がコンダクタンスは高くなると予想される。以上を踏まえると、図 5 で観測されたスイッチは、探針を遠ざけてトランス体に転移することで電流が流れやすい On 状態に変化したものと考えられる。On/Off 位置にヒステリシスがあるのは、2 つの安定構造間に活性化障壁の存在することを意味している。スイッチング位置が XY 面内で弧を描くように変化しているのは、基板に固定された分子の結合位置を中心として Z 方向に引き伸ばした場合だけでなく XY 方向に引き伸ばした場合にも同様にスイッチが起こるためである。このように 3 次元に電極間距離を変化させる測定により、これまで分からなかった分子形状の変化による伝導特性の詳細な評価が可能になった。この手法は分子接合の種類によらず用いることが出来るため、今回計測した Si 分子接合に限らず様々な単一分子接合に対して広範な応用が期待できる。

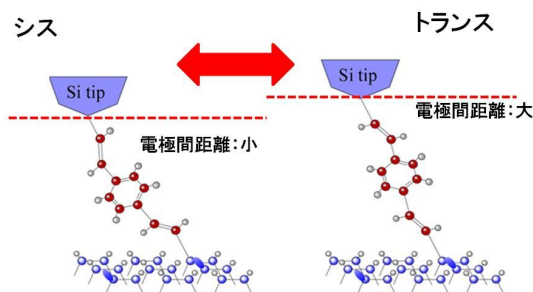


図 6. Si-DEB 単一分子接合のシス-トランス構造異性体

## 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 14 件)

K. Kanazawa, S. Yoshida, H. Shigekawa and S. Kuroda, Dynamic probe of ZnTe(110) surface by scanning tunneling microscopy, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 015002 (2015) 査読有  
H. Shigekawa, S. Yoshida, and O. Takeuchi, Spectroscopy: *Nanoscale*

terahertz spectroscopy, *Nature Photonics, News & Views*, 8, 815-817, (2014) 査読有

重川秀実, 吉田昭二, 武内修, 光ポンププローブ STM, *表面科学*, Vol.35, No.12, pp656-661 (2014) 査読有

重川秀実, 吉田昭二, 武内修, フェムト秒時間分解 STM の現状と展開, *応用物理学会*, 83, 11, 923-927 (2014) 査読有

S. Yoshida, Y. Aizawa, Z. Wang, R. Oshima, Y. Mera, E. Matsuyama, H. Oigawa, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunnelling microscopy, *Nature Nanotechnology*, 9, 588-593 (2014) 査読有

K. Kanazawa, T. Nishimura, S. Yoshida, H. Shigekawa and S. Kuroda, Real space probe of short-range interaction between Cr in a ferromagnetic semiconductor ZnCrTe. *Nanoscale*, 6, 2014, 14667 (2014) 査読有

O. Takeuchi, N. Takeuchi, T. Ochiai, H. Kato, S. Yoshida, and H. Shigekawa, Microscopic description of the current-voltage characteristics of a bulk-heterojunction organic solar cell under illumination, *Applied Physics Express*, 7, 021602 (2014) 査読有

M. Yokota, S. Yoshida, Y. Mera, O. Takeuchi, H. Oigawa, and H. Shigekawa, Bases for Time-Resolved Probing of Transient Carrier Dynamics by Optical Pump-Probe Scanning Tunneling Microscopy, *Nanoscale*, 2013, 5, 9170-9175 (2013) 査読有

S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa and H. Shigekawa, Optical pump-probe scanning tunneling microscopy for probing ultrafast dynamics on the nanoscale, *The European Physical Journal Special Topics*, 222, 1161-1175 (2013) 査読有

S. Yoshida, M. Yokota, O. Takeuchi, H. Oigawa, Y. Mera, and H. Shigekawa, Single-Atomic-Level Probe of Transient Carrier Dynamics by Laser-Combined Scanning Tunneling Microscopy, *Applied Physics Express*, 6, 032401 (2013) 査読有

S. Yoshida, Y. Terada, M. Yokota, O. Takeuchi, Y. Mera, and H. Shigekawa, Direct Probing of Transient Photocurrent Dynamics in p-WSe<sub>2</sub> by Time-Resolved Scanning Tunneling Microscopy, *Applied Physics Express*, 6, 016601 (2013)

吉田昭二、武内修、重川秀実、ナノスケ

ールポンププローブ法で観る半導体キャリアダイナミクス、レーザー研究、40, 8, 564-570 (2012) 査読有

吉田昭二、武内修、重川秀実、フェムト秒時間分解走査プローブ顕微鏡技術の開発、47, 1, 8-13 (2012) 査読有

S. Yoshida, Y. Terada, R. Oshima, O. Takeuchi, and H. Shigekawa, Nanoscale probing of transient carrier dynamics modulated in GaAs-PIN junction by laser-combined scanning tunneling microscopy, Nanoscale, 2012, 4, 757 - 761 (2012) 査読有

[学会発表](計 44 件)

S. YOSHIDA, O. TAKEUCHI, H. SHIGEKAWA, Z. WANG, Y. AIZAWA, H. OKUYAMA, Ultrafast Electron Spin Dynamics in GaAs Probed by Optical Pump-Probe STM 2014 International Conference on Nanoscience + Technology Vail, Colorado, USA 2014. 7.20-25

吉田 昭二, 時間分解 STM の開発とスピンドダイナミクス計測, 2014 年度日本分光学会北海道支部シンポジウム, 北海道大学理学部 5号館, 北海道札幌市, 2014, 7.1

吉田 昭二, 相澤 優太, 武内 修, 目良 裕, 重川 秀実, 時間分解 STM による電子スピン寿命計測, 2013 年 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 神奈川県厚木市, 2013. 3.27-30

S. Yoshida, Y. Aizawa, O. Takeuchi, Y. Mera and, H. Shigekawa, Spin dynamics in GaAs probed by optical pump-probe STM, International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Colorado, USA, 2013. 5.28-31

吉田昭二, 光励起 STM による超高速スピンドダイナミクス計測, 放射光学会第五回若手研究会-パルス特性を用いた次世代材料研究の最前線-, 東京大学柏キャンパス, 千葉県柏市, 2013. 9.10-11

S. Yoshida, Ultrafast spin dynamics probed by time-resolved STM, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12) 21th International colloquium on Scanning Probe Microscopy Tsukuba International Congress Center, EPOCHAL TSUKUBA, Tsukuba, Ibaraki, 2013. 11.4-8

S. Yoshida, O. Takeuchi and H. Shigekawa, Ultrafast spin dynamics in GaAs probed by time resolved STM, 544. Wilhelm und Else Heraeus-Seminar Interactions with the Nanoworld: Local Probes with High Time, Energy and Force Resolution, Physik-Zentrum Bad Honnef, Germany, 2013. 11.11-13

[その他]

ホームページ等

<http://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉田 昭二 (YOSHIDA, Shoji)

筑波大学・数理物質系・助教

研究者番号: 90447227