

## 単分子抵抗スイッチの開発

(東工大 理工<sup>1</sup>, 研ナノシステム<sup>2</sup>, 物質材料機構<sup>3</sup>) ◦木口学<sup>1</sup>, 大戸 達彦<sup>2</sup>, 藤井 慎太郎<sup>1</sup>, 杉安 和憲<sup>3</sup>, 中島 誉人<sup>1</sup>, 竹内 正之<sup>3</sup>, 中村 恒夫<sup>2</sup>

(Tokyo Institute of Technology, AIST, NIMS) Manabu Kiguchi, Tatsuhiko Ohto, Shintaro Fujii, Kazunori Sugiyasu, Shigeto Nakajima, Masayuki Takeuchi, Hisao Nakamura

**序：** 金属電極に単分子を架橋させた単分子接合は1分子に素子機能を持たせる単分子エレクトロニクスへの応用が期待され、活発に研究が行われている[1,2]。現在では、単分子トランジスタ、単分子ダイオード、単分子スイッチの動作が報告されている。単分子スイッチ研究では、フォトクロミック分子など分子固有の特徴を利用した光スイッチなどの報告があるが、本研究では単分子接合に特徴的なスイッチとして金属—単分子接合界面制御によるスイッチに注目した。複数の界面構造を作りわけスイッチとして利用するものである。一方、これまでの単分子スイッチでは、金属と分子の接合位置は一カ所に限定されており、伝導度は2値までしか制御できない。単分子スイッチのさらなる高機能化を目指すには多段階のスイッチの開発が強く望まれている。そこで、本研究では金属との接合部位を4カ所有するオリゴチオフエンを用いて、多段階の抵抗値を示す単分子スイッチの開発を行った。

**実験：** 単分子接合は図1に示すようなSTMを用いた Break junction 法により作製した。分子には4つのチオフエン環を連結した被覆オリゴチオフエン分子を用いた。分子を被覆することで、分子がスタックすることを防ぎ、また、被覆部位の両側のチオフエン環で Au 電極に対し接続させることが出来る。被覆オリゴチオフエン分子を含むテトラグライム溶液中で Au の STM 探

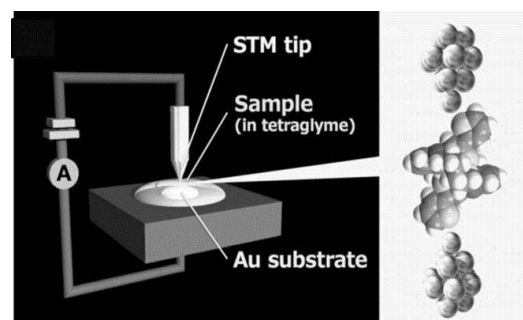


図1. STM BJ法および被覆オリゴチオフエン単分子接合のモデル図

針を Au 結晶に接触、破断を繰り返した。Au 探針を接触させることで Au 接合を作製し、その後 Au 接合を破断することで、Au ナノギャップを作製し、オリゴチオフエン分子をナノギャップ間に架橋させた。実験では、バイアス電圧 20mV に固定し接合の破断過程における接合の電気伝導度変化を計測した。

**実験結果：** 図2に被覆オリゴチオフエン分子溶液中で Au 接合を破断した際の伝導度変化の2次元ヒストグラムを示す。ここで、原点は Au 単原子接合が破断した点とし

た。図中で H, M, L で示される伸張距離 0.4nm, 0.7nm, 1.2nm、伝導度  $5 \times 10^{-2} G_0$  ( $2e^2/h$ ),  $5 \times 10^{-3} G_0$ ,  $5 \times 10^{-4} G_0$  の 3 つの領域に分布が観測された。この結果は、単分子接合が 3 つの異なる伝導度を示すことを示している。Au 接合が破断した時に接合の変形を無視すれば 0nm のギャップが形成され、そこから伸張した距離は金属電極間距離に対応する。オリゴチオフェンの硫黄の位置を左から T1, T2, T3, T4 とすると中心の T2-T3 の距離は 0.44nm, T1-T3 あるいは T2-T4 は 0.78nm, 一番外側の T1-T4 は 1.18nm である。実験で観測された 3 つの伝導度領域に対応する電極間距離とよく一致しており、3 つの伝導度状態は被覆オリゴチオフェン分子における硫黄原子と Au の接合位置の違いに対応していることを示している。

続いて、電極間距離を変えることで積極的に 3 つの伝導度状態間をスイッチング出来ないか検討を行った。まず溶媒中で電極間距離を変化させた所、電極間距離に応じてトンネル電流が単調に変化する様子が観測された。分子溶液中で同様の計測を行うと階段状の伝導度変化および伝導度が電極間距離に依存せず一定値を示す様子が観測された。図 3 は電極間距離を変調させた際の接合の伝導度変化である。伝導度が H, M, L に対応する伝導度領域間を可逆的にスイッチしていることが分かる。

以上、金属電極に対し複数の接続位置を有する被覆オリゴチオフェンを用いることで、3 つの異なる伝導度を示す単分子接合を作製し、機械的な摂動により動作する多段階の単分子抵抗スイッチの作製に成功した。

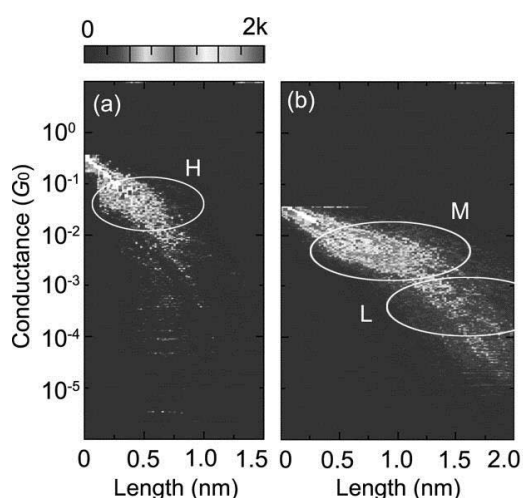


図 2. 接合破断過程における伝導度の 2次元ヒストグラム

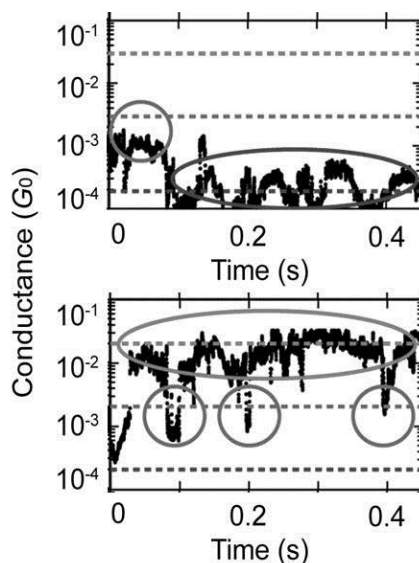


図 3. 電極間距離を変調させた際の接合の伝導度変化

## 参考文献

1. M. Kiguchi, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202-6205 (2013)
2. T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009-1014 (2013).
3. M. Kiguchi, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327-7332 (2014)