

## 単分子エレクトロニクスに向けた電極—分子接合界面制御

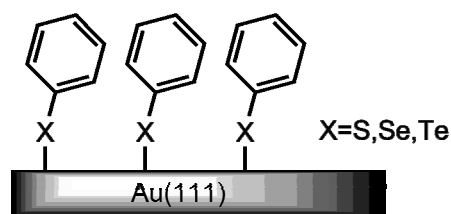
(大阪大学産業科学研究所) ○横田一道、谷口正輝、田中裕行、川合知二

【序】 分子を介した電極間の電子輸送現象は、分子エレクトロニクスや単分子デバイスを理解するうえで重要である。なかでも、電極と分子の接合界面における構造や電子状態は、伝導特性に強く影響するため、盛んに議論されている問題である。この分子—金属界面における分子の構造・配向の正確な制御をいかにして達成するかが、単一分子素子を実現させる上での最大の課題の一つとなっている。この問題への有望なアプローチは、金属表面における分子の自己組織化の利用であり、特に非局所化したフロンティア軌道を有する $\pi$ 共役電子系の分子について、その接合界面における安定性や電子状態を明らかにすることが重要である。

単分子電気伝導測定での電極—分子接合としては、金—硫黄結合が広く用いられてきた。これは、Au(111)上でのチオール化合物の自己組織化単分子膜(SAM)がよく研究されており、その安定性が知られているためである。しかし、金—硫黄結合は、電極から分子への電荷注入障壁や電極と分子のカップリングといった電子物性に関して、必ずしも理想的ではないことが指摘されている。

そこで、金—硫黄結合に代わる、より効果的な電極—分子接合界面創製のため、ベンゼンチオール、ベンゼンセレンール、及びジフェニルジテルリドの単分子膜を Au(111)上に作製し、これらの化学結合状態・電子状態を光電子分光によって評価した。更に、ベンゼンセレンール単分子膜について、走査型トンネル顕微鏡 (STM) による観測、及び密度汎関数法(DFT)による第一原理計算を行うことにより、その吸着構造と電子状態を明らかにした。

【実験】 ベンゼンチオール( $C_6H_5SH$ )、ベンゼンセレンール( $C_6H_5SeH$ )、ジフェニルジテルリド( $C_6H_5TeTeC_6H_5$ )の、10mM、10mM、5mM メタノール溶液を調整し、これらの溶液に Au(111)基板を 12 時間以上浸した後、メタノールで洗浄・乾燥させ、金基板上に単分子膜を作製した。ジアリルジテルリドは、Te-Te 結合の開裂により  $ArTe\cdot$  が生成されることが知られているため、遮光した試料と遮光しなかった試料を用意した。



試料は速やかに超高真空チャンバーに導入し、X 線光電子分光(XPS)及び紫外光電子分光(UPS)による測定を行った。励起光はそれぞれ  $AlK\ \alpha$  線:1486.6eV、He I :21.2eV を用いた。

【結果及び考察】 XPS による測定の結果、ベンゼンチオール単分子膜では  $S(2p_{3/2})$ 、 $S(2p_{1/2})$  軌道に由来するピークが 161.4eV と 163.0eV に、ベンゼンセレンール単分子膜では  $Se(3p_{3/2})$ 、 $Se(3p_{1/2})$  軌道に由来するピークが 160.3eV と 164.7eV の位置に見られた。 $S(2p_{3/2})$  及び  $Se(3p_{3/2})$  の化学シフトは、それぞれ -1.1eV と -0.4eV となり、金—硫黄結合は金—セレン結合よりも、よりイオン結合性の強い結合を形成していることが分かった。これは、金—硫黄結合では金—セレン結合に比べ、電荷注入障壁がより大きくなる事を示唆している。

図1にジフェニルジテルリド単分子膜のXPSスペクトルを示す。遮光せずに作製したジフェニルジテルリド単分子膜では、遮光して作製したもの比べて、酸化生成物に由来するピーク(Y1:575.4eV, Y2:585.7eV)が強く観測された。また、X1:572.3eV及びX2:582.7eVのピークが、金-テルル結合によるジフェニルジテルリド単分子膜に由来すると考えられる。以上のことから、金-テルル結合では、金-硫黄、金-セレン結合では見られなかった、酸化生成物の影響が無視できない事が明らかとなった。

続いて、ベンゼンチオール及びベンゼンセレンールの単分子膜のUPSスペクトルを図2に示す。ベンゼンチオール、ベンゼンセレンールに由来する状態密度の増加が金のフェルミレベルからそれぞれ0.9eV及び1.2eVの位置に見られた。この測定の結果から、電荷注入障壁の小さな電極分子間接合が金-セレン結合によって実現可能であると言える。

さらに、Au(111)上ベンゼンセレンール単分子膜について、その構造と電子状態を明らかにするために、STMによる観測とDFTによる構造最適化計算を行った。その結果、ベンゼンセレンールが図3に示すような高配向のAu(111)  $2\sqrt{7} \times \sqrt{3}$  吸着構造をとることが明らかになった。

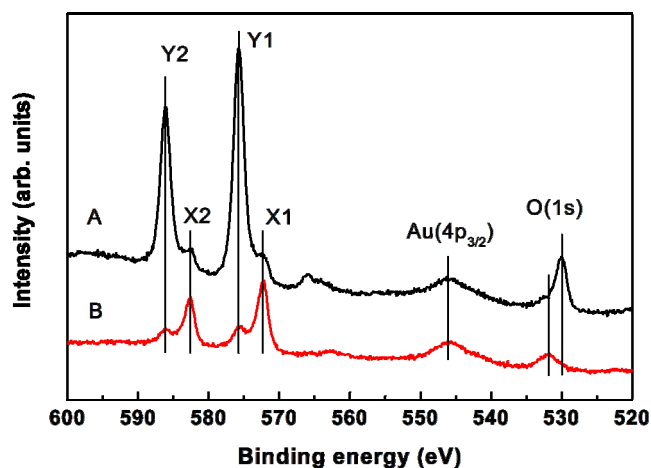


図1 Au(111)上ジフェニルジテルリド単分子膜の Te(3d)、O(1s)、及びAu(4p) XPS スペクトル A:遮光無 B:遮光有。

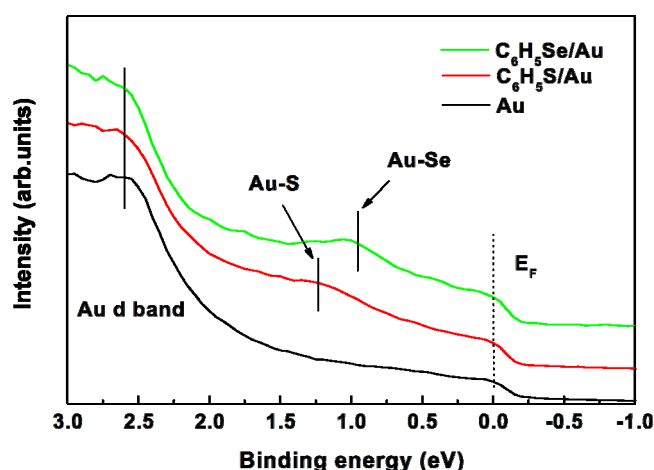


図2 ベンゼンチオール及びベンゼンセレンールのAu(111)上単分子膜のUPSスペクトル。

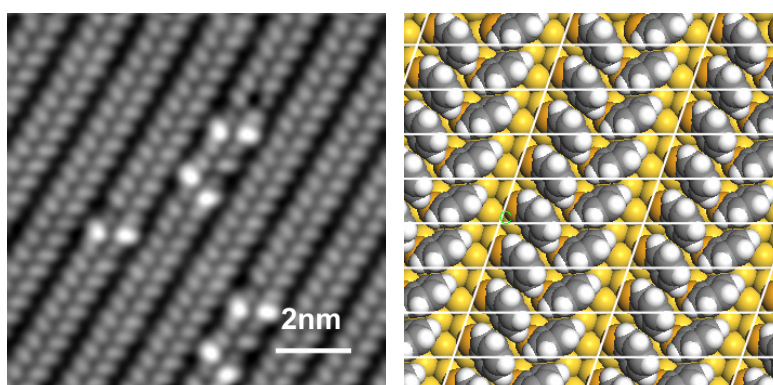


図3 Au(111)上ベンゼンセレンール単分子膜の STM 像 ( $V_s=50\text{mV}$ ,  $I_t=2\text{pA}$ )及び、DFT 計算による最適化構造。

#### 【参考文献】

K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007), 5818–5819