

2B18

Au 電極に架橋した 1, 4-ベンゼンジチオール分子の電子伝導および光学特性の計測

(東工大院・理工¹, 産総研ナノシステム²) 松下龍二¹, 木口学¹, 堀川昌代², 内藤泰久²

Electron transport and optical properties of 1, 4 - benzenedithiol molecule bridging between Au electrodes

(Tokyo Institute of Technology¹, NRI-AIST²) Ryuji Matsushita¹, Manabu Kiguchi¹, Masayo Horikawa², Yasuhisa Naitoh²

【はじめに】

金属ナノギャップ間に分子を架橋させた分子接合は、微小電子デバイスへの応用が期待され、注目を集めている。また、分子接合はナノスケール物質であり、多数の原子・分子から構成されるバルクとは異なる性質をもつことも期待されている。これらの背景から様々な分子接合が作製され、特に電子伝導特性を中心に計測が行われてきた。

最近、分子の架橋状態の規定が分子接合研究において重要な課題となっており、非弾性トンネル電子分光[1]や表面増強ラマン分光ロスコピー (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [2]などの振動分光法が適用されるようになってきた。特に SERS は室温での適用が可能であり、また金属ナノギャップに形成される光増強場を利用するので、ギャップにトラップされた分子を観測するには適した分光法として注目を集めている。

本研究では金ナノギャップ間に 1, 4-ベンゼンジチオール (BDT) 分子が架橋した分子接合についてラマン分光計測と電流-電圧特性計測を行い、規定された分子接合の伝導特性の解明を目的とした。

【実験】

ナノギャップはリソグラフィ、傾斜蒸着を用いて Si/SiO₂ 基板上に作製した。そして、最終的なギャップ間隔はエレクトロマイグレーションにより調整した。分子接合はナノギャップ電極を数 mM の BDT エタノール溶液に浸すことで作製した。顕微ラマン分光計測は波長 785 nm のレーザーを用い室温下、大気中で行った。

【結果と考察】

図 1(a)に BDT 溶液滴下後のギャップ周辺のラマンマッピング結果 (振動波数領域 1520 - 1620 cm⁻¹) を示す。ギャップ付近でラマンシグナル強度の増強が観測され、分子接合の SERS 計測に成功した。図 1(b)にマッピング前の電流-電圧特性を示す。0 V 付近の電気伝導度を BDT 単分子接合の電気伝導度[3]と比較することで、10 本程度の BDT 分子が架橋していると見積もられた。

図 2 に BDT 結晶(a)と分子接合(b)のラマンスペクトルを示す。BDT 結晶では 900 cm^{-1} 付近と 2550 cm^{-1} 付近に S-H 振動に由来するピークが観測されたが、分子接合の SERS では観測されなかった。ベンゼンジチオールには 2 つの S-H 結合があり、SERS における S-H 振動の消失は両方の S-H 結合が Au-S 結合に変化し、分子接合の形成を示している。

また、図 2 (b) において観測された 2 つの振動モード (A, B) はモデルクラスタを用いた理論計算から共に全対称的な振動モード (A: ベンゼン環骨格平面振動、B: ベンゼン環面内変角振動) であることが分かった。この 2 つのモードのうち振動モード B に注目すると、BDT 結晶と比較して低波数シフトしていることが分かった。金属 - BDT 分子間では、分子の HOMO から金属へ、金属から LUMO への電子移動が起こると考えられる。いずれの電子移動でも、分子内の結合を弱くなるため、分子振動エネルギーが低波数シフトしたと考えられる。

ラマンスペクトル中、 1400 cm^{-1} 付近にバルクでは観測されない振動モードが観測されることがあった。理論計算と比較することで、BDT 分子由来の反対称的な B2 振動モードに由来することが分かった。分子接合においては、分子と電極金属の間で相互作用し、分子振動を介した光誘起の金属 - 分子間電子移動によってそのような振動モードが観測されたと考えている。

以上、電気伝導度と SERS の計測により、分子の架橋状態を規定した分子接合の伝導度計測を行うことができた。そして SERS において、振動モードのエネルギーシフト、バルクでは観測されないモードの観測など、分子接合に特徴的な光学特性を観測することにも成功した。

以上、電気伝導度と SERS の計測により、分子の架橋状態を規定した分子接合の伝導度計測を行うことができた。そして SERS において、振動モードのエネルギーシフト、バルクでは観測されないモードの観測など、分子接合に特徴的な光学特性を観測することにも成功した。

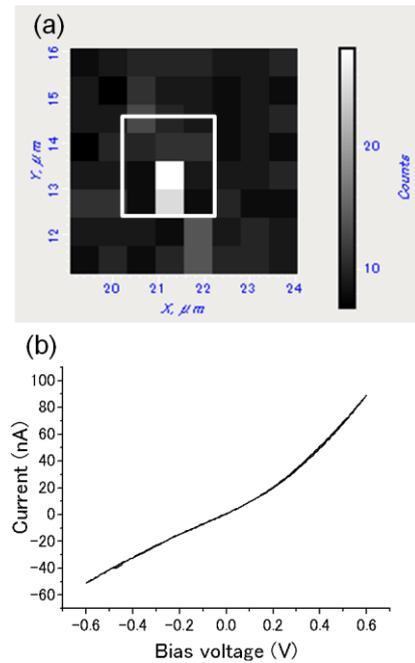


図 1: (a) $1520 - 1620\text{ cm}^{-1}$ 領域の強度マッピング結果。白枠内がギャップ周辺部、(b) ラマンマッピング計測前の電流 - 電圧特性

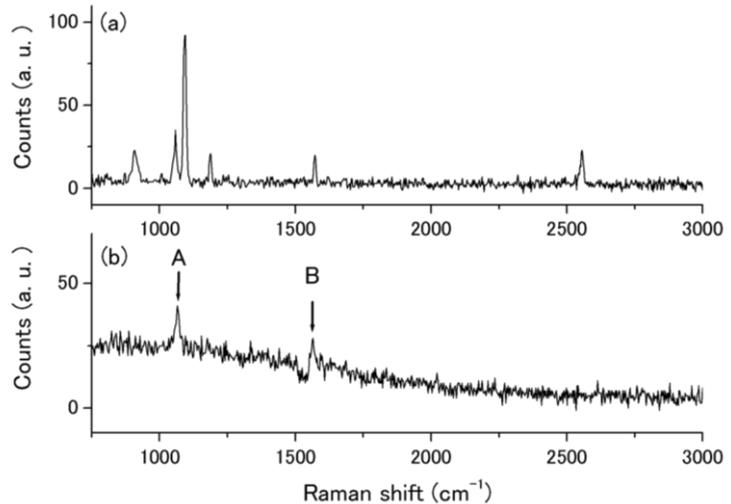


図 2: (a) BDT 結晶のラマンスペクトル、(b) ギャップ付近のラマンスペクトル

- [1] R. Matsushita, S. Kaneko, T. Nakazumi, M. Kiguchi, *Phys. Rev. B* **84**, 245412 (2011).
- [2] Daniel R. Ward *et.al.*, *NanoLetters*, **8**, 919 (2008).
- [3] W. Haiss, *et. al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 374119 (2008).