

電流—電圧特性計測による単分子接合の電子状態解明

(東工大院・理工)○小本祐貴,藤井慎太郎,木口学

Investigation on the electronic structure of the single molecular junction based on the current-voltage characteristics

(Tokyo Tech.)○Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi

【序】

2つの金属電極間に単一もしくは少数の分子が架橋した系である分子接合は、近年、単一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]。しかし、分子接合構造を直接観察することは極めて困難であるため、伝導度計測の際に分子接合中の分子数や架橋状態を判別できないという問題がある。従って、これまでの単分子接合に関する研究は、伝導度を決定するのみの研究が多く、接合構造やそれに関連する電子状態など、分子接合に関する詳細な情報については明らかではなかった。

分子接合の電子状態に関する情報は電流—電圧特性から求められることが知られている。エネルギー E の電子の分子接合における透過率 τ は Breit-Wigner の共鳴伝導モデル

$$\tau = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(E - \varepsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (1)$$

により表される。ここで、 $\Gamma_{L,R}$ は分子-左右電極間のカップリング、 ε は伝導軌道のエネルギーである。本研究では、電極間のバイアス電圧を掃引し、単分子接合の電流—電圧特性を計測すること、すなわち伝導度のバイアス電圧依存性を計測することで、伝導度のみならず、伝導に寄与する軌道エネルギー、カップリング定数の決定を目的とした。

【実験】

1mM の 1,4-ベンゼンジアミン(BDA)、1,4-ベンゼンジチオール(BDT) 分子含有溶液を金蒸着マイカ上に滴下し、自己組織化膜を成膜することによりサンプル基板を調製した。分子接合作製法には、Scanning Tunneling Microscope-Break Junction(STM-BJ)法を用い、アンカー部位の異なる BDA、BDT の分子接合を作製した。STM-BJ 法は、STM 金探針と金基板の間の金ナノ接合を破断することで、金ナノ電極を作製し、その電極間に分子を架橋させることで分子接合を形成させる方法である。バイアス電圧は、400Hz、-1V から+1V の範囲で掃引した。BDA、BDT が架橋した分子接合の電流—電圧特性計測を行い、Breit-Wigner の共鳴伝導モデルを用いて統計的に解析した。

【結果と考察】

図1に BDA と BDT の電流-電圧特性の2次元ヒストグラムを示す。BDA(a)は単一の分布を示しているのに対して、BDT(b)では幅広く分布し、複数の伝導状態が存在することがわかる。この原因として、BDA 接合では窒素原子の非共有電子対と金原子間に一様な配位結合が形成しているのに対し、BDT では硫黄原子と金原子間の複数の結合様式の分子接合が形成しているためだと考えられる。

BDA、BDT それぞれ得られた電流-電圧特性を 0.3V における電流値をもとに、伝導度領域ごとに選別し、その電流-電圧曲線を平均化し、各領域における電流-電圧特性を得た。図 2 に BDT の平均化した電流-電圧曲線を示す。この平均化した電流-電圧特性についてフィッティングを行い、カップリング定数の和 Γ 、伝導軌道のエネルギー ε を求めた。フィッティングには Breit-Wigner の共鳴伝導モデルを用いた。フィッティング結果より BDA では、 $\Gamma=0.07\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.61\text{eV}$ と求まった。BDT は複数の伝導状態が見られたため、小さい伝導度を示すものから架橋本数として $n=1,2,3,4$ を乗じ、フィッティングを行った。その結果、低伝導度領域 ($<0.015G_0, 350\text{nA} @ 0.3\text{V}$) では、いずれの電流-電圧特性においても、 $\Gamma=0.040\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.70\text{eV}$ であり、この領域の複数の伝導状態が架橋本数によるものであることが明らかになった。さらに高伝導度領域 ($>0.02G_0, 460\text{nA} @ 0.3\text{V}$) の電流-電圧特性について、 $n=5,6$ と置きフィッティングを行った結果、先に述べたカップリング、軌道エネルギーと一致しなかった。これは高伝導度領域の接合の架橋構造が低伝導度領域と異なることにより、異なる金属電極との異なるカップリングを持つためと考えられる。高伝導度領域でそれぞれ平均化した電流-電圧曲線を $n=1,2,3$ としてフィッティングすると $\Gamma=0.08\text{eV}$ 、 $\varepsilon=0.75\text{eV}$ となり、高伝導度領域の単分子接合では、低伝導度領域と比較して、2 倍程度大きな、カップリング定数持つことが明らかとなった。BDT 分子接合の電流-電圧特性について、架橋分子数を見積るとともに、カップリング定数、軌道エネルギーを決定することで、一定バイアス下における測定で区別することができない、異なる架橋構造に起因すると考えられる複数の伝導状態を明らかにした。

以上、本研究は BDA, BDT の単分子接合の電流-電圧特性を測定し、窒素および硫黄アンカー基の結合様式の違いによる電流-電圧特性を明らかにした。BDT では、電極-分子間のカップリング定数、伝導軌道のエネルギーの異なる複数の伝導状態が見られ、架橋状態に依存した伝導特性を明らかにした。

【参考文献】

- [1] Y. Komoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117** (2013): 24277-24282.
 [2] D. Murai, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014): 15662-15666.

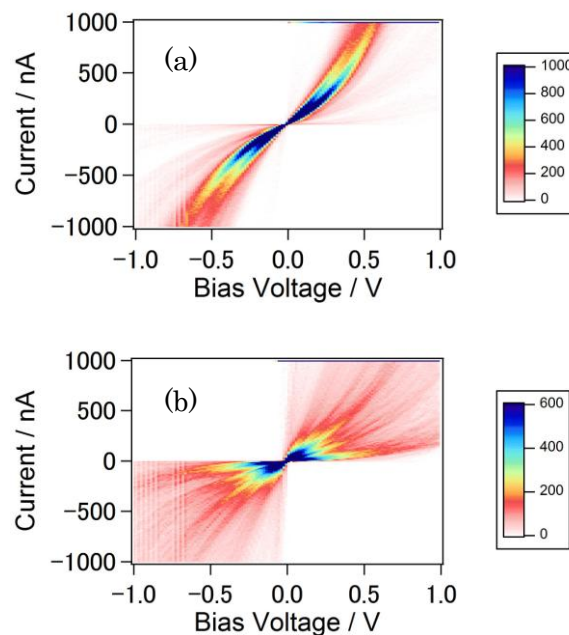


図 1 STM-BJ 法により作製した分子接合の電流-電圧特性ヒストグラム。(a)BDA(b)BDT

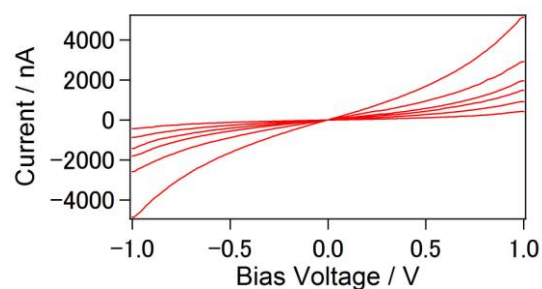


図 2 伝導度領域ごと平均化した BDT の電流-電圧特性