

ヘテロ積層したパイスタック分子の整流特性

(東工大院・理¹, 東工大・元素戦略センター², 東大院・工³)
 ○藤井 慎太郎¹, 小本 祐貴¹, 金 相殷¹, 木口 学¹, 多田 朋史²,
 大須賀 孝史³, 村瀬 隆史³, 藤田 誠³

Electrical rectification in hetero-stacked π -conjugated molecules

(Tokyo Tech.¹, Tokyo Tech., MCES², Tokyo Univ.³)

○Shintaro Fujii¹, Yuki Komoto¹, Sougin Jin¹, Manabu Kiguchi¹,
 Tomofumi Tada², Takafumi Osuga³, Takashi Murase³, Makoto Fujita³

【序】 π 共役分子の集積体 (π スタック) を介した電荷輸送は、有機電子デバイスにおいて重要な役割を担っている。近年では、単一分子レベルでの π スタックを介した伝導特性が報告され、その単分子エレクトロニクスへの応用が期待されている[1,2]。本研究では、カゴ状錯体中に π 分子が積層して閉じ込められた π スタックについて、その伝導特性の機能化に着目した。特に、ドナー π 分子とアクセプタ π 分子がヘテロ積層した Aviram-Ratner 型の単一 π スタックに注目し、その分子ダイオード特性 [3,4]の計測を目指した。

【実験】マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°C で 2 時間アニーリングすることで Au (111) 基板を作製した。この基板の上に、アクセプタ分子 (ナフタレンジイミド、図 1 a) とドナー分子 (トリフェニレン、図 1 b) をヘテロ積層させたカゴ状錯体 (図 1 c) を分散させた。STM ブレイクジャンクション法に従い、大気中、金探針と金基板間のポイントコンタクトを破断することで金ナノ電極を形成させ、そのナノ電極間にカゴ状錯体を捕捉することで分子接合を作製し、その電流-電圧特性の計測を行った。整流特性の期待されるヘテロ積層 π スタック (図 1 c) に加えて、対照実験としてホモ積層 π スタック (図 1 d) の電流-電圧特性の計測も併せて行った。電流-電圧特性の計測は、バイアス電圧窓: ± 1 V、掃引時間: ~ 8 ms の条件で行った。ヘテロ積層およびホモ積層 π スタックについて、それぞれ 500 個の分子接合の電流-電圧特性を計測し、伝導度-電圧特性のヒストグラムを作成することで統計的な解析を行った。

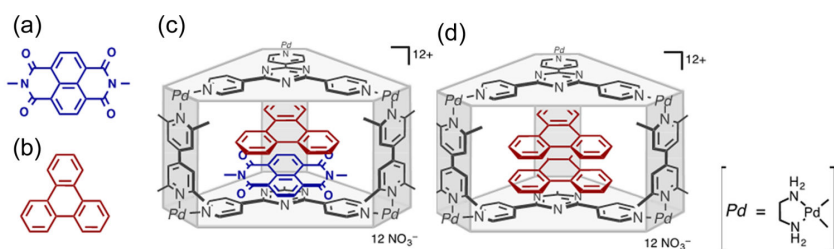


図 1 (a) (b) π 分子と (c) (d) カゴ状錯体中の π スタック

【結果】 図 2 ab にヘテロ積層およびホモ積層 π スタックの伝導度－電圧特性を示す ($G_0 = 2e^2/h$, $e =$ 電気素量, $h =$ プランク定数)。電圧 ± 1.0 V において、ホモ積層 π スタックは $10^{-2} \sim 10^{-1} G_0$ 領域に分布の狭い伝導度を示すのに対して、ヘテロ積層 π スタックは $3 \times 10^{-3} \sim 10^{-1} G_0$ 領域に幅広な伝導度分布を示し、分子種に依存した伝導度－電圧特性を示す事が分かる。また、バイアス電圧 $0.4 \sim 0.6$ V の領域の伝導度ヒストグラムを解析すると (図 2c)、ホモ積層 π スタックは $5 \times 10^{-2} G_0$ に単一の伝導度ピーク構造を示すのに対し、ヘテロ積層 π スタックは $2 \times 10^{-2} G_0$ と $3 \times 10^{-3} G_0$ に複数の伝導度ピークを示す事が明らかとなった。この結果は、ヘテロ積層 π スタックに特徴的な、アクセプタおよびドナー分子の積層順序に起因する整流特性を示している。個別の伝導度－電圧特性を精査すると、ホモ積層 π スタックは対称な伝導度－電圧特性を示すのに対して、ヘテロ積層 π スタックは非対称な伝導度－電圧特性を示し、整流特性が発現していることが確認された (図 2 ab、黒線)。ヘテロ積層 π スタックの整流性について、500 個の分子接合の伝導度－電圧特性から統計的な解析を行った結果、バイアス電圧 ± 0.5 V において、2 倍以上の整流比を示すことが分かった。また、第一原理計算から、(ドナー) \rightarrow (アクセプタ) 方向に電子が流れ易いことが確認された。

以上、 $\pi - \pi$ 相互作用を制御した π スタックを作製し、その伝導度－電圧特性の統計的な解析を行うことで、単一分子レベルのダイオード機能の確認に成功した。

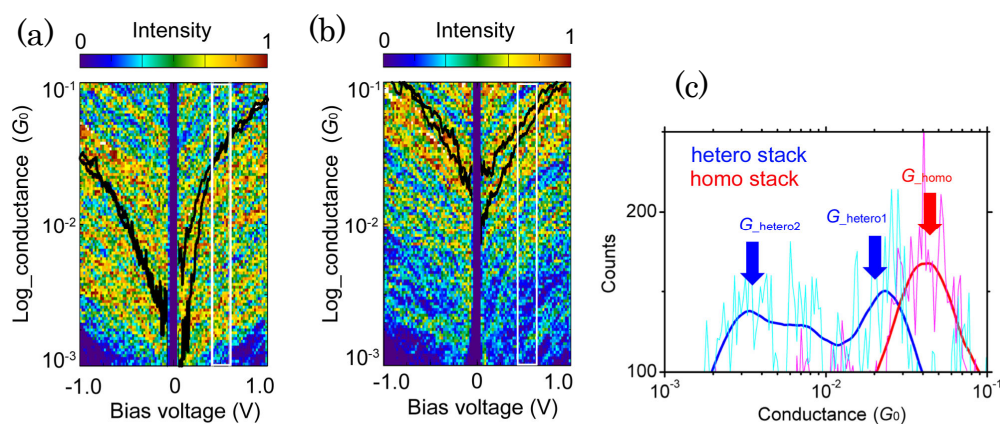


図 2 (a,b) 伝導度－電圧特性の二次元ヒストグラム (a) ヘテロスタック (b) ホモスタック分子、黒線は伝導度－電圧特性の一例 (c) バイアス電圧 $0.4 \sim 0.6$ V での伝導度ヒストグラム、(a) (b) 中に、電圧範囲が白線で示されている。矢印 (G_{homo} , $G_{hetero1}$, $G_{hetero2}$) は伝導度ピークを示す。太線は隣接平均法によるスムージング結果。

【参考文献】

- [1] Kiguchi, M., Takahashi, T., Takahashi, Y., Yamauchi, Y., Murase, T., Fujita, M., Tada, T. & Watanabe, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5708–5711 (2011).
- [2] Schneebeli, S. T., Kamenetska, M., Cheng, Z., Skouta, R., Friesner, R. A., Venkataraman, L. & Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2136–2139 (2011).
- [3] Aviram, A. & Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
- [4] Tsuji, Y., Staykov, A. & K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2575–2580 (2012).