

ベンゼン誘導体を用いた単分子接合の電子状態計測

(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 of benzene derivatives

(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、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、分子接合の電気伝導度計測が活発に行われている[1]。輸送特性を理解するためには、分子接合の伝導度だけでなく、伝導に寄与する電子状態の解明が不可欠である。しかし、未だ分子接合の電子状態は十分に調べられていないという問題がある。

単分子接合における電流 I は

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \{f(E - eV) - f(E + eV)\} \tau(E) \quad (1)$$

により表される。ここで f は電極の Fermi-Dirac 分布を表し、 τ は Breit-Wigner の共鳴伝導モデルにより

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

と表される。ここで、 E は電子のエネルギー、 Γ_L, Γ_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。これらの関係より、電流-電圧 (I - V) 特性を統計的に解析することで、分子接合の電子状態を特徴付ける Γ_L, Γ_R と $|\varepsilon|$ を決定できる。更に、分子接合の熱起電力を計測することで、伝導に寄与する電子状態について、非占有状態かまたは占有状態であるかを判別できる。熱起電力測定と I - V 測定の結果と組み合わせることにより、 ε を決定できる。

このようにして、 I - V 測定と熱起電力測定から単分子接合の電子状態計測が可能である。そこで本研究では、1,4-ベンゼンジチオール(BDT) 分子接合の I - V 特性と熱起電力に基づく、分子接合の電子状態の計測とその統計的解析法の確立を目的とした。

【実験】 1mM の 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、BDT の分子接合作製した。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。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。ペルチェ素子を用いて基板を加熱または冷却し、探針-基板間の温度差を変化させることで、探針-基板間に架橋された分子接合の熱起電力測定を行った。

【結果と考察】 図1に Au-BDT 接合の I - V ヒストグラムと各領域の I - V 曲線を平均化することにより得た I - V 曲線を示す。 I - V ヒストグラムから BDT が 3 つの伝導状態を示すことがわかった。これらを平均化して得た I - V 曲線をフィッティングすることにより、3 種の状態についていずれも $\epsilon=0.7\text{eV}$ であり、伝導度の大きいものから $\Gamma=127,35,15\text{meV}$ と決定された。定電圧での伝導度測定においても BDT が複数の伝導状態を示すことが知られている。BDT の複数の伝導状態は電極-分子間の結合様式の差に起因すると考えられている。本研究における I - V 測定の結果から結合様式の差異は軌道エネルギーよりもむしろ、カップリングへ影響を与えることが明らかになった。結合様式を同定するために、密度汎関数法による計算との比較を行った。伝導度とカップリングの比較から、伝導度の高い状態から、BDT の金電極への吸着サイトが bridge, hollow, a-top に対応することが示唆された。これらの結果は、分子-電極間の接触状態の差により、BDT が複数の電気的カップリングと伝導状態をとることを示している。

図2に Au-BDT 接合の熱起電力計測の結果を示す。温度差に応じ、熱起電力のシフトを観測することに成功した。電圧が負にシフトしているため、Au-BDT 接合の Seebeck 係数は正であり、主な伝導キャリアはホールであると決定できた。 I - V 測定で複数の伝導状態が観測されたが、熱起電力測定では単一のピークが観測された。Breit-Wigner モデルを仮定したとき、単分子接合の熱起電力はカップリングよりも、軌道エネルギーに影響を受ける。熱起電力で複数の状態が観測されなかった事実は、 I - V 測定結果と一致する。

本研究は分子接合の電子状態の計測とその統計的解析法の確立し、Au-BDT の単分子接合について I - V 特性と熱起電力の計測を行った。 I - V 特性の解析から、単分子接合の電子状態を明らかにし、接合の界面構造を決定した。熱起電力測定から Au-BDT 接合が HOMO 伝導であることを明らかにし、単分子接合の電子状態を決定した。

【参考文献】

[1] Y. Komoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24277(2013)

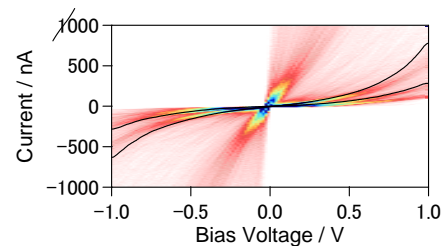


図1 BDT の I - V ヒストグラム。黒実線は各領域で平均化した I - V 曲線を示す。

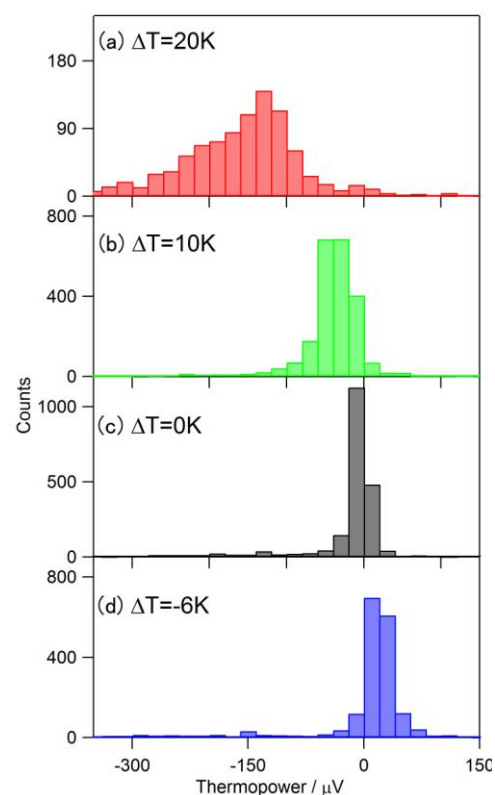


図2 基板-探針間温度差 (a)20K (b)10K(c)0K(d)-6K おける熱起電力。