

SERS と $I-V$ の同時計測に基づく単分子接合の界面吸着構造の決定

(東工大・理) 金子哲, 木口学

(Tokyo Institute of Technology) Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

序： 対向した金属電極間に単分子を架橋させた単分子接合は、二つの金属—分子接合界面を有する低次元ナノ構造体であり、孤立分子や結晶では観測されない特異的な物性の発現が期待でき、注目を集めている。これまで様々な単分子接合が作製され、最近では単分子ダイオード、スイッチ、メモリなどが報告されている[1,2]。一方、多くの研究では、単分子接合の原子・電子構造を規定せず単に電気伝導度から議論されることが多い。特に単分子接合では金属—分子接合界面の構造が、単分子接合の物性に決定的な影響を与えるので、接合界面の構造の決定は重要である。そこで本研究では、表面増強ラマン散乱(SERS)と電流—電圧特性($I-V$)の同時計測により、単分子接合の界面構造の決定法の開拓を行った[3]。単分子接合では分子が金属ナノギャップにトラップされており、ギャップ間に形成される光増強場を利用した SERS 計測を行うのに最適な構造となっている。

実験： 単分子接合の SERS と $I-V$ の同時計測は図 1 に示すような自作の Mechanically controllable break junction(MCBJ)システムと顕微ラマン分光システムを組み合わせた装置で行った。ベンゼンジチオール(BDT)とアミノベンゼンジチオール(ABT)の 2 種類の単分子接合について計測を行った。

結果： SERS は単分子接合形成時に著しく増強され、単分子の SERS を計測しているこ

とが示された。観測された単分子接合の SERS を詳細に解析すると、接合ごとに振動数が変化することが分かった。図 2 に、ABT 単分子接合における、ラマンシフトと $I-V$ から決定した電気的な金属—分子カップリング強度の相関図を示す。振動数が小さく、カップリングが大きい状態(状態 1)と、振動数が大きく、カップリングの小さな状態(状態 2)が観測された。モデルクラスターを用いて、電気的なカップリングと振動数を求め、実験結果と比較することで、状態 1 が bridge サイト、状態 2 が hollow サイトに帰属することができた。ここで強調したいのは、振動数およびカップリング強度単体では分離出来なかった 2 つの吸着状態を、SERS と $I-V$ の情報を組み合わせることで、初めて分離出来たことである。

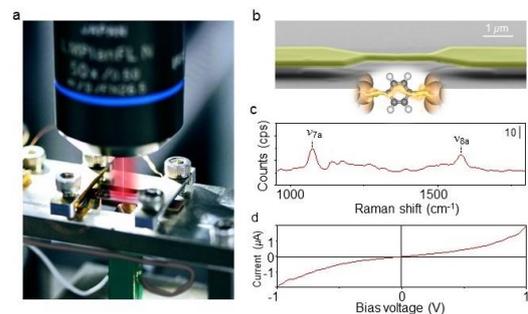


図 1. (a)単分子接合の SERS と $I-V$ の同時計測システム.(b) 電極の SEM 像 (c,d) 単分子接合の SERS と $I-V$ の例

SERS と I-V の解析から、単分子接合における分子の吸着サイトを決定出来ることが分かったので、本手法を吸着サイトの時間変化の解析に適用した。図 3 は、ABT 単分子接合における電気伝導度、カップリング、振動数の時間変化を 2 つのサンプルについて示したものである。サンプル a ではカップリング、振動数共に bridge から hollow への変化に対応した変化が観測された。サンプル b ではカップリングが bridge と hollow の境界領域にあり吸着サイトを決定出来ない。しかし振動数とカップリングの情報を組み合わせることで、hollow から bridge に変化していることを明らかに出来た。

以上、本研究では SERS と I-V の同時計測を行い、金属-分子カップリングと振動数の情報を組み合わせることで、これまで不可能であった分子の吸着サイトを明確に識別出来ることを示した。単分子接合に限らず有機デバイスでは、金属と分子の接合界面がデバイス特性に影響を与える。今回開発した手法を有機デバイスに適用することで、デバイス特性の向上、革新的なデバイス開発へとつながると期待出来る。

参考文献

1. Y. Kato, Y. Tanaka, T. Tada, S. Fujii, M. Kiguchi, and M. Akita, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
2. S. Fujii, S. Marqués-González, J. Shin, H. Shinokubo, T. Masuda, T. Nishino, N. P. Arasu, H. Vázquez, M. Kiguchi, *Nat. Comm.* 8, 15984 (2017).
3. Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 3760–3767 (2018).

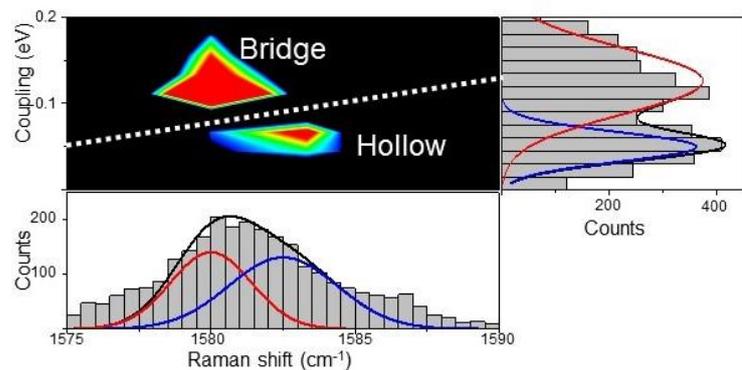


図 2. ABT 単分子接合におけるラマン振動数と金属—分子カップリング強度の分布。

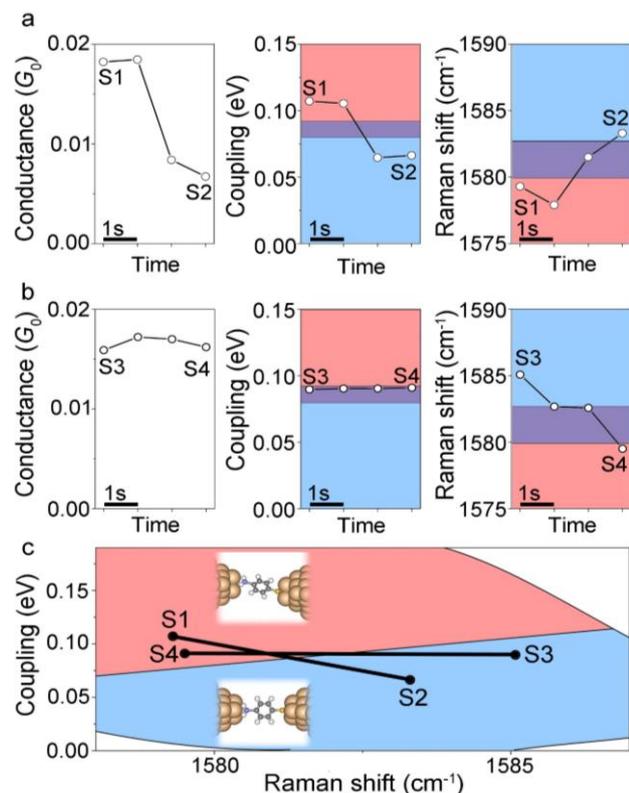


図 3. ABT 単分子接合における吸着サイトの時間変化。