

# アルカンチオール分子接合の Transition voltage spectroscopy における 界面準位および非対称性の寄与

## Contributions of interface states and asymmetry factor to the transition voltage spectroscopy of alkanethiol molecular junctions

○ 野勢 大輔<sup>1</sup>, 佐藤 友哉<sup>1</sup>, 土手 宏樹<sup>1</sup>, 石井 久夫<sup>1,2</sup>, 野口 裕<sup>3</sup> 1. 千葉大院融合, 2. 千葉大先進, 3. 明治大学

○ Daisuke Nose<sup>1</sup>, Tomoya Sato<sup>1</sup>, Kouki Dote<sup>1</sup>, Hisao Ishii<sup>1,2</sup>, Yutaka Noguchi<sup>3</sup>

1. AIS Chiba Univ., 2. CFS Chiba Univ., 3. Meiji Univ.

E-mail: himajin-.-abdoria730@chiba-u.jp

**背景** Transition Voltage Spectroscopy (TVS)<sup>\*1</sup>は、単一分子で電極間を架橋した「分子接合」の電気伝導特性からエネルギー障壁高さ  $\Delta E$  を解析する手法として、近年注目されている。TVS では、 $I-V$  特性を Fowler-Nordheim プロットすることで現れる極小点の電圧値  $V_{\min}$  から  $\Delta E$  を見積もる。しかし、TVS の物理的起源には未だ議論の余地がある。例えば  $V_{\min}$  と紫外光電子分光法 (UPS) によって見積もられた  $\Delta E$  の間には良い線形性があるが、定量的には一致しない。また、分子接合の非対称性が  $V_{\min}$  に与える影響は、これまで十分に考慮されてこなかった。本研究では TVS の定量的な理解を目的に、同一条件で作製した試料の電気伝導特性と界面電子構造を直接比較し、詳細に解析した。その結果、Au-S 結合に由来する局所的な界面準位および接合の非対称性の寄与が明らかになった。TVS は分子接合の電気伝導機構を解析する強力なツールであるが、その解釈には実測された界面電子構造との詳細な比較が不可欠である。

**実験手法** Au 基板上に鎖長の異なるアルカンチオール (C4~C12) 自己組織化単分子膜 (SAM) を形成し主な測定試料とした。電気伝導特性は導電性プローブ AFM を、界面電子構造は高感度 UPS を用いて測定した。得られた結果を Landauer の式をベースにした Single-level model<sup>\*2</sup> (Fig. 1) を用いて解析し、エネルギー障壁高さ  $\Delta E$ 、分子軌道準位の広がり  $\Gamma$ 、分子接合の非対称係数  $\eta$  を自己無撞着に決定した。

**実験結果** Fig. 2 は  $V_{\min}$  のアルキル鎖長依存性である。 $V_{\min}$  は正負両バイアス (1.23 V および -1.44 V) で観測され、アルキル鎖長にはほとんど依存しない。一方、UPS 測定から、結合エネルギー -1.4 eV 付近にアルキル鎖長に依存しない Au-S 結合性軌道由来の界面電子状態が形成されることがわかった (Fig. 3)。これらの結果は、アルカンチオール分子接合の  $V_{\min}$  が、分子接合の大部分を構成するアルキル鎖由来の分子軌道ではなく、SAM/Au 界面に局在した準位に起因することを示唆する。また、接合の非対称係数  $\eta$  は 0.63~0.70 と比較的大きな値となり、局在準位の寄与を支持する結果となった。これまで、正負バイアスに現れる  $V_{\min}$  は、同一の分子軌道により生じるとして解析されてきたが、本研究の結果はこれらがそれぞれ別々の準位 (Au-S 反結合性軌道と Au-S 結合性軌道) に起因することを示している。

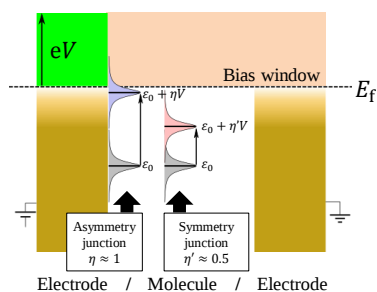


Fig. 1 Schematics of Single-level model and molecular orbital state shift induced by asymmetry factor.

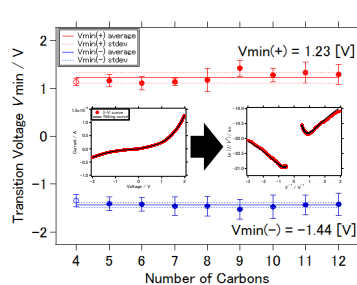


Fig. 2 Alkyl chain length dependence of  $V_{\min}$  in alkanethiol molecular junction

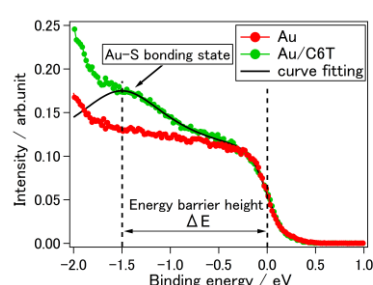


Fig. 3 UPS spectra of the Au/C6T and Au substrate

本研究は、科学研究費補助金 (24510148) の支援によって行われた。

<sup>\*1</sup> Beebe, J. M. ; Kim, B. S. ; Gadzuk, J. W. ; Frisbie, C. D. ; Kushmerick J. G. *Physical Review Letters* **2006**, 97 026801

<sup>\*2</sup> Chen, J. ; Markussen, T. ; Thygesen, K. S. *Physical Review B* **2010**, 82 121412