

表面増強ラマン散乱を活用した単分子接合における界面構造の解明

Investigation and control of the interface structure of single-molecule junction utilizing surface enhanced Raman scattering

東工大 理, 金子 哲

Tokyo Tech., Satoshi Kaneko

E-mail: skaneko@chem.titech.ac.jp

単分子素子は次世代の電子素子として注目を集めている。これまで単一分子を金属電極に架橋した単分子接合の電子輸送特性の研究がなされており、ダイオード等の単分子素子を実現されている。しかし単分子接合は on 状態での伝導度揺らぎが大きいいため、実用化へは至っていない。要因の一つとして単分子接合の電子輸送特性は分子吸着構造や分子配向等の界面構造に強く依存するにも関わらず、単分子接合の界面構造が解明されていない事が挙げられる。界面構造の解明の遅れは、単分子接合の界面構造の制御を困難にし、伝導度揺らぎの要因となっている。そこで本研究では、単分子接合の電流-電圧(I - V)特性により界面構造に関する情報が得られる事、単分子接合は光増強場が効率的に形成される構造を持つ事に注目し、 I - V 特性と表面増強ラマン散乱(SERS)の同時計測により、単分子接合の界面構造の解明を試みた。

単分子接合は Mechanically controllable break junction(MCBJ)法を活用し、金電極を破断させた際に形成されるナノギャップに分子を架橋させる事で作製した。モデルシステムとして 1'4 ベンゼンジチオール(BDT)の架橋構造の解明を行った。多数の単分子接合に対して I - V 計測を行い分子軌道と金属軌道間のカップリングとエネルギー差を算出した。実験から得られた値と理論計算の値を比較し、BDT 単分子接合が 3 種類の異なる分子吸着サイトを持つ事が明らかとなった。更に各々の吸着構造における SERS を計測したところ、カップリング強度が最も大きい bridge サイトでのみ選択的に SERS が増強される事が明らかとなった(図)。カップリングが大きい程、金属-分子間の電荷移動量が増大するため、bridge サイトでは電荷移動効果の促進により SERS が増強されたと考えられる[1]。上記の発見は SERS 増強が観測される場合は分子吸着サイトが bridge に限定される事を示しており、単分子接合において SERS により吸着サイトを選別できる事を示している。

本研究の共同研究者である東京工業大学の木口学教授、物質・材料研究機構の塚越一仁博士、産業技術総合研究所の中村恒夫博士、名古屋工業大学の池田勝佳教授、東京工業大学の学生の方々に感謝致します。

[1] S. Kaneko, K. Tsukagoshi, M. Kiguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138 1294-1300 (2016).

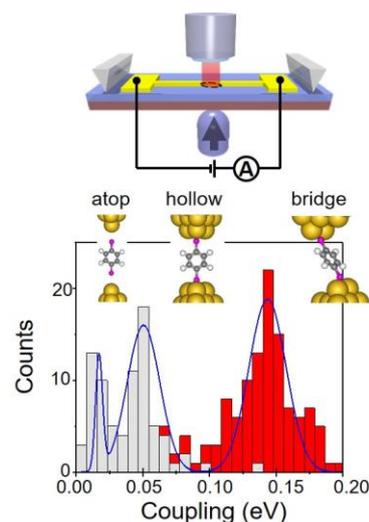


図 MCBJ 法による SERS と I - V の同時計測システムの概念図及びカップリング強度のヒストグラム。