

電流-電圧特性計測と表面増強ラマン計測による単分子接合の構造変化の追跡

The Analysis of Structure Change in Single Molecular Junction by Electronic and Surface Enhanced Raman Spectrum Measurement

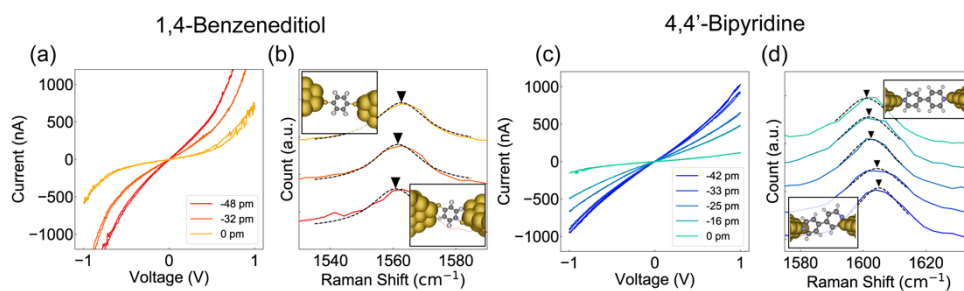
東工大¹, 物材研 MANA², JST さきがけ³ ○(M2) 小林 柊司¹, 金子 哲^{1,3}, 塚越 一仁², 西野 智昭¹Tokyo Tech.¹, NIMS MANA², JST PRESTO²,○Shuji Kobayashi¹, Satoshi Kaneko^{1,3}, Kazuhito Tsukagoshi², Tomoaki Nishino¹

E-mail: kobayashi.s.bc@m.titech.ac.jp

〔緒言〕 金属電極間に 1 分子を架橋させた単分子接合は、特異な界面構造を持つナノ構造体としてその物性が注目されており、微小サイズの電子デバイスなどへの応用が期待されている。単分子接合の物性を理解するうえで、外部摂動を加えた際の単分子接合の界面構造と電子状態の変化を研究することは重要な課題の一つである。しかし、これまでは電気伝導度のみに着目した研究が殆どで、架橋構造変化の議論が困難であった。そこで本研究では単分子接合の金属電極間の距離を変化させながら、電流-電圧(I-V)特性と表面増強ラマン散乱(SERS)スペクトルを同時に計測し続けることにより単分子接合の構造と電子状態の変化を明らかにすることを目的とした。

〔実験〕 実験は室温大気中で行い、Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)法により単分子接合を作製した。作製した単分子接合を伸長させながら、単分子接合の I-V 特性と SERS スペクトルを連続的に計測した。アンカー部位の異なる 1,4-ベンゼンジチオール(BDT)分子および 4,4'-ビピリジン(BPY)分子に対し、I-V 特性と SERS スペクトルの伸長距離依存性を計測した。

〔結果・考察〕 図はそれぞれの分子について単分子接合を伸長した際の I-V 特性の変化および C-C 伸縮振動に注目した SERS スペクトルの変化である。どちらの分子も単分子接合の伸長とともに電気伝導度と I-V 特性の解析から見積もられる金属-分子の電子状態の重なりが減少した。一方、C-C 伸縮振動の波数は BDT 分子では増加し BPY 分子では減少した。電気伝導度の変化の度合いはビピリジン分子の方が大きく、アンカー部位がベンゼン環内に組み込まれたビピリジン分子では、伸長に伴う配向変化により生じる π 電子と金属との相互作用の変化が大きかったと推察される。観測された振動エネルギー変化の傾向は、表面に吸着した分子から孤立分子への変化と同様であり、振動の波数変化は単分子接合の伸長により架橋分子の状態が孤立分子の状態へ近づいたことを示している。以上、本研究では単分子接合の伸長に由来する構造変化の観測に成功した[1]。



図：単分子接合伸長時の (a,c) I-V 特性と (b,d) SERS の変化

[1] S.Kobayashi, S.Kaneko, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 16910. (2019).