

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510148

研究課題名(和文) 分子接合におけるエネルギー準位接続と電荷輸送特性

研究課題名(英文) Investigation of energy level alignment and charge transport properties of molecular junctions

研究代表者

野口 裕 (Noguchi, Yutaka)

明治大学・理工学部・准教授

研究者番号：20399538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単一分子電子素子の実現に向け電極/単分子膜/電極構造の電気伝導機構をエネルギー準位接続に基づいて詳細に解析した。その結果、(i)電極界面に局在した電極と分子の結合に由来したエネルギー準位の寄与、(ii)分子接合の非対称性の寄与、(iii)印加電圧の極性に依存した異なる準位の寄与、を明らかにした。これらは、これまで十分に考慮されてこなかった効果であり、分子接合の電気伝導解析に新たな解釈を提示するものである。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the charge transport mechanisms of metal/organic monolayer/metal structures based on the observation of energy level alignment. The followings have been found; (i)contribution of the localized electronic state at the interface originating from the metal/molecule bonding, (ii)contribution of asymmetry factor of the molecular junction, (iii)contribution of different states depending on the polarity of the applied voltage. These contributions have not been considered sufficiently. Our results provide deeper understandings of the charge transport mechanisms of the molecular junctions.

研究分野：分子エレクトロニクス

キーワード：分子接合 電荷輸送特性 エネルギー準位接続

1. 研究開始当初の背景

分子エレクトロニクスと呼ばれる研究分野では、化学合成によって得られる有機分子そのものを一つの電子素子として機能させ、それらをボトムアップ的に集積化することで、省エネルギーで高度な情報処理を担う構造体を形成することを目指している。その実現の基礎となる分子接合(電極/単分子/電極構造)の電荷輸送特性に関する理解は、最近10年間で急速に進歩している。今後は、分子エレクトロニクスの実現に向け、「分子接合」の特性評価に基づいた「分子素子」設計へと展開させていく必要がある。

単分子接合の電荷輸送特性は、伝導電子が分子軌道を介して対向電極へ渡る「軌道仲介型」と、トンネル層として透過する「トンネル型」に大別されるが、分子素子の多くは「軌道仲介型」の電荷輸送機構によってその素子機能を発現する。「軌道仲介型」電荷輸送機構を発現させるためには、電極のフェルミ準位と電荷輸送を担う分子軌道とのエネルギー準位接続を適切に設計し、制御することが重要である。しかしながら、本研究開始当初は、エネルギー準位接続と電荷輸送機構の関係を系統的に研究した例は限られており、その評価手法も十分に確立されていない状況であった。

単一分子と電極との接合界面の電子構造を直接観測することは困難である。そのため、通常は紫外光電子分光法(UPS)による単分子膜/電極界面の電子構造観察が行われる。一方、分子接合の電気伝導特性評価には、走査型プローブ顕微鏡、ブレイクジャンクション、ナノギャップ電極などが用いられる。分子接合の電荷輸送機構をエネルギー準位接続から理解するためには、UPSと電気伝導特性(例えば電流-電圧($I-V$)特性)の結果を様々な測定環境の違いを考慮しながら、適切なモデルに基づき解析する必要がある。先行研究では、これらの点に留意した定量的な解析は限られており、定性的な議論が主流であった。

2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、高感度UPSによる単分子膜/電極界面の電子構造の直接観察に基づき分子接合の電気伝導特性を定量的に解析することを第一の目的とした。

一方で、「軌道仲介型」電気伝導の実現には、その鍵となる孤立分子の帯電現象を理解する必要がある。そこで、絶縁性単分子膜上に分散させた半導体性分子の帯電現象をエネルギー準位接続の観点から理解することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、金基板上に鎖長の異なるアルカンチオール($C_nH_{2n+1}SH$, $n=4-12$)自己組織化単分子膜(SAM)を形成し主な測定試料とした。帯電特性の観測の際にはアルカンチオールSAM上に銅フタロシアニン($CuPc$)

を真空蒸着法により少量添加した。

電気伝導特性は導電性プローブ原子間力顕微鏡(CP-AFM)を、界面電子構造は高感度UPSを用いて測定した。電気伝導特性は、各試料で測定箇所を変えながら300点以上測定した。以上の実験より得られた結果をランダウアの式をベースにした一準位モデル(図1)を用いて解析し、分子接合の電気伝導特性を解析する上で重要となる3つのパラメータ、エネルギー障壁高さ(ΔE)、分子軌道準位の広がり Γ 、分子接合の非対称係数 η を、UPSとCP-AFMの測定結果が互いに整合するように決定した。

分子接合の電気伝導特性解析には、Transition Voltage Spectroscopy (TVS)と呼ばれる手法を用いた。TVSは、分子接合の $I-V$ 特性から電極のフェルミ準位と分子軌道準位が形成するエネルギー障壁高さ ΔE 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($\ln I/V^2$ vs. $1/V$)したときに現れる極小点の電圧値 V_{min} から ΔE を見積もる。その簡便さから、近年の分子接合の研究によく用いられるようになったが、定量的な解析や物理的な起源には未だ課題を残しており、当該分野では活発に議論されている。

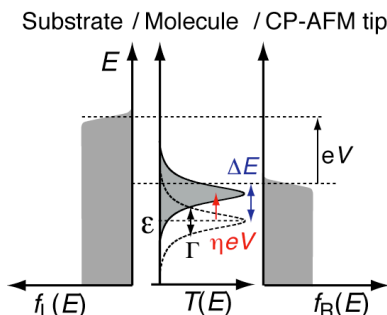


図1 一準位モデル エネルギー準位(ϵ)に起因したローレンツ型の透過関数により電気伝導特性を記述する。

4. 研究成果

図2はアルカンチオール分子接合における V_{min} のアルキル鎖長依存性を示した。 V_{min} は正負の両バイアスで観測され、アルキル鎖長にほとんど依存しない事が分かった。観測された V_{min} の平均値は、正バイアス側1.23V、負バイアス側-1.44Vであった。

図3は、アルカンチオールSAMのUPSスペクトルである。金のフェルミ準位を基準とした結合エネルギー(E_B)1.4eV付近にアルキル鎖長に依存しない電子状態が存在することが分かった。アルカンチオールのアルキル鎖由来の最高占有準位は、 E_B で4.5eV程度であり、我々のUPSスペクトルの範囲外にある。観測された1.4eV付近のエネルギー準位は、Au-S結合に由来する界面電子状態であると考えられる。

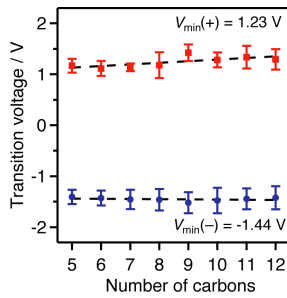


図2 アルカンチオール分子接合の V_{\min}

アルカンチオール分子接合の V_{\min} は、これまで、分子接合の大部分を構成するアルキル鎖由来の軌道（便宜上 HOMO とする）がその起源と考えられてきた。しかしながら我々の結果は、 V_{\min} は HOMO よりも SAM/Au 界面に局在した Au-S 結合に起因する事を示唆している。

分子接合の電気伝導特性は、ランダウアの式をベースにした一準位モデルによって記述される。すなわち、電極間に一つのエネルギー準位を仮定し、それが電気伝導を担うと考える。エネルギー準位は電極との結合の強さに応じてローレンツ関数で表される広がりを持ち、電極間の電荷輸送特性を支配する透過関数を与える。透過関数は状態密度に比例するため、アルカンチオール SAM のように片側の電極に強く結合している系では、UPS 測定で得られる状態密度（電子占有状態）が透過関数を反映していると考えられる。しかしながら、その対応は直接的ではない。UPS の測定面積は約 10 nm^2 であり、CP-AFM の測定面積は約 10 nm^2 である。また、CP-AFM ではバイアス電圧による透過関数のポテンシャルシフトを考慮する必要がある。そこで本研究では、次のような手順で透過関数を決定した。

1. 局所環境のばらつき評価: TVS で得られる V_{\min} の分布をガウス関数でフィッティングする。
2. 透過関数の広がり評価: 得られたガウス関数とローレンツ関数を合成し、UPS スペクトルをフィッティングする。
3. 分子接合の非対称性評価: 得られた Γ を用いて、TVS 結果より非対称係数 η を算出する。
4. 電圧印加効果の評価: η を用いて V_{\min} の分布（電圧印加状態）を UPS の分布（電圧非印加状態）に変換する。
5. 2-4 を Γ が収束するまで繰り返し、各パラメータを自己無撞着に決定する。

以上の結果、アルカンチオール分子接合では、分子接合の非対称係数 η が $0.63 \sim 0.70$ (平均 0.66) と比較的大きな値をとることが分かった。この値は、透過関数を与えるエネルギー準位が分子接合において基板側に偏って

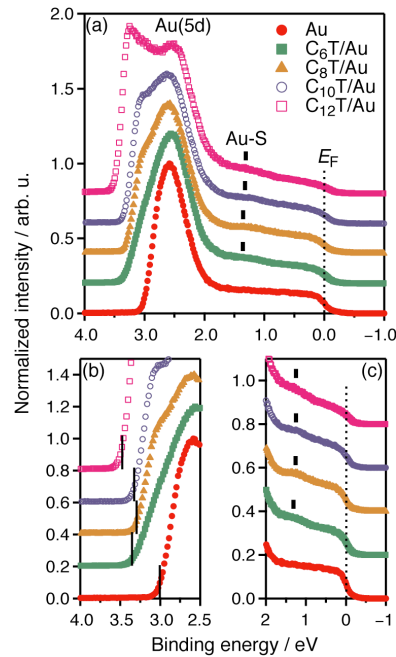


図3 アルカンチオール SAM の UPS スペクトル(入射光エネルギー 7.7 eV) (a) スペクトル全体、(b)二次電子カットオフ近傍、(c) フェルミ準位近傍

いることを意味している。すなわち、Au-S 結合に由来するエネルギー準位がアルカンチオール分子接合の V_{\min} を与えるとする我々のモデルを支持する結果である。また、分子接合の非対称性を加味し、正バイアス側の V_{\min} を一準位モデルにより計算すると、約 3 V となり、実験結果 (1.23 V) と大きく異なることが分かった。以上の結果は、アルカンチオール分子接合の TVS では、電極間に1つの準位を仮定しただけでは、実験的に得られる正負の V_{\min} を説明できないことを意味している。すなわち、正負の V_{\min} はそれぞれ異なるエネルギー準位に由来するものと考えられる。

以上本研究では、アルカンチオール分子接合の TVS における (i)電極界面に局在した Au-S 結合由来の準位の寄与、(ii)分子接合の非対称性の寄与、(iii)正負バイアスにおける異なる準位の寄与、を明らかにした。これらは、これまで十分に考慮されてこなかった効果であり、TVS の新たな解釈を提示するものである。

一方、孤立分子の帯電特性を調べるため、CuPc/デカンチオール SAM/Au 構造の UPS 測定を行った。その結果、光電子放出によって生じた CuPc+ はデカンチオール上でその帯電状態を保持する傾向が観測された。これは、CuPc が「軌道仲介型」電気伝導を担う分子として活用できる可能性を示唆している。今後、アルキル鎖長依存性やケルビン法による表面電位測定と併せて詳細に解析し、分子接合系に展開していく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Daisuke Nose, Kouki Dote, Tomoya Sato, Makoto Yamamoto, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Effects of Interface Electronic Structures on Transition Voltage Spectroscopy of Alkanethiol Molecular Junctions, The Journal of Physical Chemistry C 119(22), pp 12765-12771 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03296

[学会発表] (計 5 件)

1. Makoto Yamamoto, Sayuri Oiwa, Kaoru Tamada, Rieko Ueda, Toshifumi Terui, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Observation of Molecular Floating Gate Effects in Silver Nanoparticles Single-Electron Transistors with Copper Phthalocyanine Derivatives, 2015/6/23, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

2. Kouki Dote, Tomoya Sato, Daisuke Nose, Makoto Yamamoto, Yutaka Noguchi, Hisao Ishii, Electronics Structure of Copper Phthalocyanine/Alkanethiol/Au Interface Investigated by Low Energy Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 2015/6/22, 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, タワーホール船堀(東京都・江戸川区)

3. 野勢大輔、佐藤友哉、土手宏樹、石井久夫、野口裕、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、第 62 回応用物理学会春季学術講演会、2015 年 3 月 14 日、東海大学(神奈川県・平塚市)

4. Daisuke Nose, Makoto Yamamoto, Tomoya Sato, Yasuo Nakayama, K. K. Rasika, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Charge Transport and Interface Electronic Structure of Alkanethiol Molecular Junction: A Direct Comparison between Transition Voltage Spectroscopy and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 2014/8/28, 7th International Conference on Molecular Electronics, Strasbourg (France).

5. Makoto Yamamoto, Sayuri Oiwa, Kaoru Tamada, Rieko Ueda, Toshifumi Terui, Hisao Ishii, Yutaka Noguchi, Observation of Photoinduced Gate Modulation in Molecular Doped Ag Nanoparticles Single-Electron Transistors, 2014/8/26, 7th International Conference on Molecular Electronics,

Strasbourg (France).

[図書] (計 0 件)

発表者(代表)名、発表標題、学会等名、発表年月日、発表場所(国内の場合:「会場名(都道府県名・市町村名)」、海外の場合:「都市名(国名)」)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.isc.meiji.ac.jp/~molele/>

[http://gyoseki1.mind.meiji.ac.jp/mjuhp/](http://gyoseki1.mind.meiji.ac.jp/mjuhp/KgApp?kojinId=140070)

[KgApp?kojinId=140070](http://gyoseki1.mind.meiji.ac.jp/mjuhp/KgApp?kojinId=140070)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野口 裕 (NOGUCHI, Yutaka)

明治大学・理工学部電気電子生命学科・准教授

研究者番号: 20399538

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

石井 久夫 (ISHII, Hisao)

千葉大学・先進科学センター・教授

研究者番号: 60232237

中山 泰生 (NAKAYAMA, Yasuo)

東京理科大学・理工学部工業化学科・講師

研究者番号: 30451751