

Title	単一分子の電気伝導度計測
Author(s)	山田, 亮; 多田, 博一
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 142, p. 1-5
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/5714">https://hdl.handle.net/11094/5714</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 単一分子の電気伝導度計測

基礎工学研究科 山田 亮、畠田 博一（内線6431）

## 1. はじめに

電線が細くなると電気抵抗が大きくなることは電気伝導に関する基本的な知識の一つである。では、電線が原子一つ、あるいは分子一つの太さになったら電気抵抗はいくつになるだろうか。この問いに対する答えは、素朴な好奇心を満たすだけでなく、電子素子の微小化の限界を探る上でも重要である。

微細加工技術の発達により、電子素子の大きさは10 nmの桁に到達している。このまま微細化が進み、電極間の距離が1 nmの桁に達するとバルク物性とは異なる振る舞いが顕著に見られるようになる。例えば、電気抵抗の主要因である電子の散乱がおこる平均距離（平均自由行程）よりも導体の大きさが小さくなるため散乱が無視できるようになり、電気抵抗は導体の太さに対して量子化され、離散的な値をとるようになる<sup>[1]</sup>。もう一つ顕著に現れる効果がトンネル現象である。トンネル現象とは、あるポテンシャル障壁（たとえば山）を超えるのに十分な運動エネルギーを持たない粒子（ボール）が、ある一定の確率で本来乗り越えられない障壁をすり抜けてしまう現象である。電子のトンネル現象が起こりはじめるナノ領域においては、絶縁体間を電子がすり抜けてしまうため、これまでのバルク物性論とは異なる新たな動作原理に基づく電子素子が必要となる。

ナノ領域の電気伝導を制御する新たな方法論として、Ratnerらは単一有機分子を利用することを提唱した<sup>[2]</sup>。彼らは、ドナー性とアクセプター性の官能基を同居させた分子を利用することで、電子状態の非対称性に起因した整流器が出来る可能性を示した。最近では、より複雑な分子により、AND回路などが作製可能なことが理論的に提案されている<sup>[3]</sup>。しかし、単一分子に電極を取り付け、電気伝導度を計測することは実験的には大変難しい。

Reedらは、本報でも用いているブレイクジャンクション法を利用することで比較的簡便に単一分子の電気伝導度が計測できることを示した<sup>[4]</sup>。この手法では、分子を含む溶液中で金属ワイヤーを精密に制御しながら引きちぎると、過渡的に電極/分子/電極接合が構築されることを利用する。同様の計測はSTMの針と基板を繰り返しぶつかけたり引き離したりすることでも行うことができる。Taoらは、このSTMを利用したブレイクジャンクション法（STM-BJ法）を利用し、統計処理によりもっとも確からしい分子の電気伝導度が決定できることを報告した<sup>[5]</sup>。現在では、この方法が単一分子計測における標準的な手法となりつつある。

手法の確立とともに電極 / 分子 / 電極接合系の体系的な計測が始まり、電気伝導度の、(a) 分子長依存性<sup>[5]</sup>、(b) 分子軌道と電極のフェルミレベルの位置との関係<sup>[6]</sup>、(c) 分子 / 電極接合の角度依存性等<sup>[7]</sup>が議論されている。電気化学環境下にて計測を行い、電気化学ポテンシャルの印可による電気伝導度の変調を報告した例<sup>[8]</sup>も見られる。

これまでに計測された分子は、アルカンジチオールに代表されるようなLUMO (最低空軌道) - HOMO (最高被占有軌道) ギャップが大きく、比較的低分子量の物が主であった。このような分子の場合、分子はトンネル障壁として作用する。より多機能な素子の実現には分子に電荷を注入し、伝搬させる必要がある。電荷注入型の伝達機構を実現するには、1 . 分子のLUMO-HOMOと電極のフェルミレベルを適切に調整すること、2 . 分子長をできるだけ長くしトンネルの影響を少なくすること、3 . 電極 / 分子間の接続を適度に制御すること、という条件が必要になる。

これらの条件を実現可能な系として、我々はオリゴチオフェンに着目し、研究を進めている。オリゴチオフェン分子は合成により3量体から96量体程度まで長さを変化させることが可能で、分子鎖内にポルフィリンなどの「電子溜め」を付与することも可能である。また、導電性高分子として機能することからもわかる通り、電荷注入が行える可能性が高い。さらに、ドナー / アクセプター性官能基をオリゴチオフェンの両末端に配置し、光励起でオリゴチオフェン内の電荷移動速度を計測した結果の蓄積<sup>[9]</sup>もあるため、多角的な結果の評価が可能となる。本研究では、5量体 ~ 14量体のオリゴチオフェン分子についてSTM-BJ法により単一分子電気伝導度の計測を行った。

## 2 . 実験方法

STM-BJ法の手順を図1に記す。電流を測りながらSTMの針(金ワイヤ)を基板(金単結晶)にぶつけた後、引き離す。引き離す際、単一金原子からなる接点(量子ポイントコンタクト)ができると量子化された電気伝導度( $G_0 = 2e^2 / h = 77.4 \mu\text{S}$ )が観測される<sup>[1]</sup>。さらに針を引き離すと、偶発的に分子が針と基板間に架橋される。分子が架橋しないときには針の引き上げ距離に対して電流が滑らかに変化するのに対し、分子が架橋されると電流に「ひっかかり」が観測される。このような計測を数百回繰り返し、得られたコンダクタンスのヒストグラムの極大値から最も安定な単一分子の電気伝導度を決定する。

使用した分子の構造を図2に示す。オリゴチオフェンの両末端に電極と結合させるためのSCN基を付与してある。分子長は、チオフェン環数にして5 ~ 14、長さにして2 nm ~ 6 nmまで変化した。位に存在しているアルキル基により溶解度

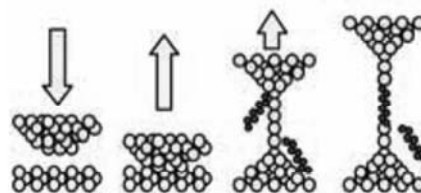


図1 . STM-BJ法のご概念図

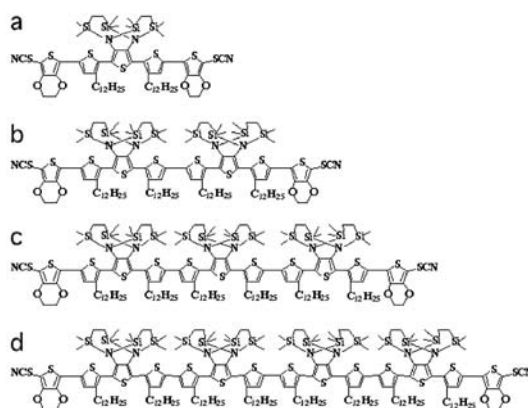


図2 . 計測に用いた分子。チオフェン環の数は、(a) 5, (b) 8, (c) 11, (d) 14。

を、アルキルシリル基により分子間相互作用が制御されており、分子間のキャリア移動を極力妨げるように設計されている。以後、分子を  $n$ T-di-SCN ( $n$ はチオフェン環数)と記す。

実際の測定は、ヘキサデカンあるいはメシチレンを溶媒とする各分子の 1 mM 溶液中、金(111)を基板として行った。測定雰囲気は窒素で置換され、温度は室温である。

### 3 . 結果および考察

図 3 に 5T-di-SCN 溶液中で STM の針と基板を繰り返し衝突させ、引き離す際の電流変化を示す。純粋な溶媒中では滑らかな電流の減少が観測されるのに対し、分子が溶けている溶液中では「引っかかり」が観測されている(図 3 a)。この引っかかりがみられるカーブを多数( ~ 300本程度)集め、電気伝導度の頻度分布図を作製したのが図 3 bである。頻度分布には、等間隔のピークが観測された。これらのピークは電極 / 分子 / 電極接合中に存在する分子の個数によって生じたと考えられる。従って最も小さい電気伝導度値を分子一本の電気伝導度と解釈した。同様の測定を、バイアス電圧を変えながら行うことで分子の電流-電圧特性を計測することができる(図 4)。- 0.1 V ~ 0.1Vの範囲でほぼ直線的な電流-電圧特性が観測された。このバイアス領域を超えると電流変化に分子の存在を示す引っかかりが観測できなくなり、分子 / 電極接合が不安定となっていることが示唆された。

同様の測定を8, 11, 14量体に対して行うと、いずれの分子に対しても図 3、4 と同様の傾向を示す結果が得られた。電流電圧特性は、計測範囲領域でほぼ直線と見なせるが、 $\pm 0.1$ V 付近では電流値が直線近似よりもやや小さくなる傾向も見られた。図 5 に、電流電圧特性の傾きよりもとめた

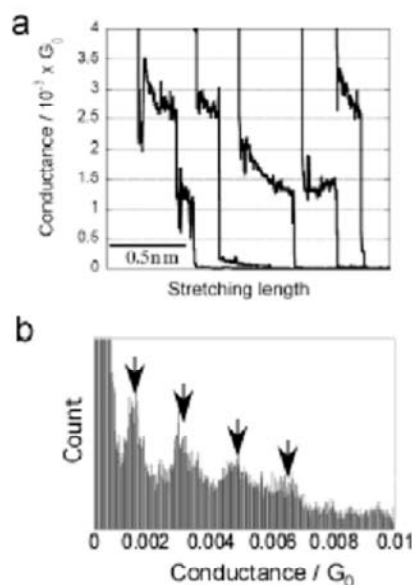


図3 . (a) 針と基板間の距離 (Stretching length) に対する電気伝導度の変化。  $G_0 = 77.4 \mu\text{S}$ 。 (b) 電気伝導度の頻度分布図。

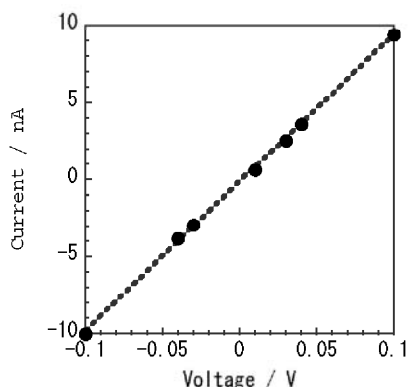


図 4 . 種々の電圧下で測定された頻度分布より構築された5T-di-SCNの電流-電圧特性。

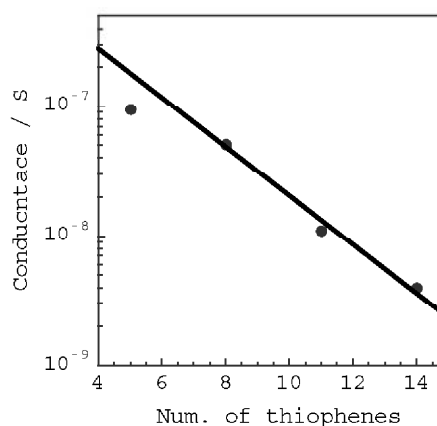


図 5 . 分子長に対する電気伝導度の変化。

分子の電気伝導度の分子長依存性を示す。8, 11, 14量体の電気伝導度が分子長に対して指数関数的に減衰していることから、分子内伝導がトンネル的挙動を示すことが明らかとなった。

トンネル的挙動を示す電気伝導度 $G$ は、 $G = G_0 \exp(-\beta l)$ と表すことができる。ここで、 $G_0$ は定数、 $\beta$ は減衰定数、 $l$ は電極間距離である。 $\beta$ は、電流の流れやすさを表す指標として用いられ、図5から $\beta = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ と求められた。この値は、これまでに電極/分子/電極接合系で得られたもっとも小さな値である。光化学測定から得られた値<sup>[9]</sup>ともよく一致しているため、信頼性も高いと言える。 $G_0$ は、 $l = 0$ 、すなわち分子長がゼロのときの電気伝導度に相当するため、分子/金属の接合部の接触抵抗を表す指標として用いられ、同じく図5から $G_0 = 1.3 \times 10^{-6} \text{ S}$ と求められた。この値は、アルカンジチオールに対して求められている $G_0 = 6.0 \times 10^{-5} \text{ S}$ よりも小さな値であることから、今回用いた分子における接触抵抗がチオール結合よりも高いことがわかる。まとめると、今回用いた分子は、分子内の電気伝導は良いが接触抵抗がやや大きめで改善の余地がある、と結論づけることができる。

5T-di-SCN分子は指数則よりも若干低い伝導度を示している。この原因は、分子のLUMO-HOMOギャップと関連していると考えられる。LUMO-HOMOギャップの大きさはトンネル障壁の大きさやキャリアの有効質量を変化させるため、観測される電気伝導度値に影響をあたえる<sup>[10]</sup>。オリゴチチオフエンでは、共役長が長くなるとLUMO-HOMOギャップが小さくなる<sup>[11]</sup>ため、最も分子長が短い5T-di-SCNが最も大きなLUMO-HOMOギャップを持つと予想される。今回使用した分子では、分子長が長くなると分子のねじれが発生し共役が分断されるため、単純に、分子長 = パイ共役系の長さ、とはならないが、最も分子長が短いものとそれ以外とではLUMO-HOMOギャップに有意な差が生じていたと考えられる。

再び、図3 aに示されている針と基板の距離を変化させた際の電気伝導度の変化を詳しく見てみると興味深いことがわかる。架橋構造が形成されてから破壊されるまでの伸びはおよそ0.5 nmで、その間、電気伝導度が徐々に小さくなっている様子がしばしば観測された。通常、金電極と比較すると分子は剛直であるため、この伸びのほとんどは金電極の変形によると考えられている<sup>[12]</sup>。しかし、金電極の変形では観測されたような電気伝導度の変化は説明できない。現在のところ、明確な結論を導くには至っていないが、観測された電気伝導度の変化は、引っ張られた分子にひずみが発生し、LUMO-HOMOギャップが変化したことに起因すると考えている。

## 4 . まとめ

種々の長さを持つオリゴチチオフエン分子の電気伝導度を計測し長距離のトンネル伝導が実現されていることが明らかとなった。目的とするキャリア注入型の伝導は明確に観測されていないが、トンネルの減衰定数が小さな値 ( $0.1 \text{ nm}^{-1}$ ) を示しており、トンネルから非トンネルへの変移点に非常に近い状態であると考えられる。

## 謝辞

分子を提供していただいた分子科学研究所 田中彰治博士に感謝いたします。

## 参考文献

- [ 1 ] 家 泰弘、岩波講座 物理の世界 物質科学の展開 2 「量子輸送現象」、岩波書店、2002年発行。
- [ 2 ] A. Aviram, M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 277, 29, 1974.,
- [ 3 ] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, Chem. Phys. Chem. 49, 3, 2003.
- [ 4 ] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Science, 252, 278, 1997.
- [ 5 ] B. Xu, N. J. Tao, Science, 1221, 301, 2003.
- [ 6 ] L. Venkataraman et al., Nano. Lett., 502, 7, 2007.
- [ 7 ] W. Haiss et al., Nature Materials, 995, 5, 2006.
- [ 8 ] X. Li, J. Hihath, F. Chen, T. Masuda, L. Zang, N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc., 11535, 129, 2007.
- [ 9 ] T. Nakamura et al., J. Phys, Chem. B, 10700, 108, 2004.
- [ 10 ] A. Lahmidi, C. Joachim, Chem. Phys. Lett., 335, 381, 2003.
- [ 11 ] J. Giershner, J. Cornil, H-J. Egelhaaf, Adv. Mater., 173, 19, 2007.
- [ 12 ] B. Xu, X. Xiao, N. J. Tao, J. Am. Chem. Soc., 16164, 125, 2003.