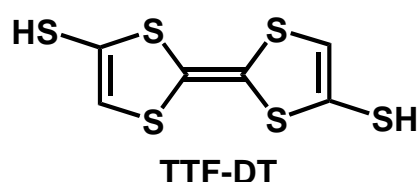


(¹大阪大学産業科学研究所、²大阪府立大学、³JST-CREST)

○谷口正輝¹、筒井真楠¹、庄司昂平¹、藤原秀紀^{2,3}、杉本豊成^{2,3}、川合知二¹

[序]我々はこれまで、自己組織化を用いた配線法により、30nm の分子長を持つ光スイッチングデバイスの作製とデバイス動作の実証を行うとともに[1]、電極と分子を結合する原子を変えることで電極-分子界面を制御できることを見出している[2]。これらのナノ分子デバイスはデバイス動作するものの、その電気伝導機構は熱励起によるホッピング伝導であり、ナノスケール分子デバイスが本来目指すバリスティック伝導は実現されていない。この理由は、分子長、電極-分子界面、分子の HOMO-LUMO ギャップ等が最適化されていないことに原因があると予測される。そこで、今回、分子の HOMO-LUMO ギャップに着目した分子設計・合成を行い、その単分子の電気伝導測定を行った。

[実験]ジチオール TTF(TTF-DT)は、ジシアノエチルチオ TTF にナトリウムメトキシドを反応させ、塩酸を加えることでシス体とトランス体の混合物として得た。ポリイミドで絶縁コートしたリン青銅基板上に電子線リソグラフィとドライエッチング法によりフリースタANDINGな金細線を作製した。



大気中、TTF-DT のトルエン溶液を金細線上に滴下し、mechanically controllable break junction(MCBJ)法を用いて金細線を破断させた後、真空下で測定を行った。なお、電気伝導度測定は、MCBJ 法により金細線の破断・接合を繰り返し、破断していく過程（電極間を広げる過程）で行われた。また、参照実験として、ジチオールベンゼン、TTF、およびトルエンの電気伝導測定も同様の方法で行った。分子の電子状態計算は、B3LYP/6-31g**(GAUSSIAN03)により構造最適化の後、計算された。金-分子-金接合状態の透過率とコンダクタンスは、最適化された分子構造を用いて非平衡グリーン関数法と LDA/DZDP(ATK2.2)により計算された。

[結果と考察]これまで報告された単分子電気伝導の多くはジチオールベンゼンを測定対象としており、この分子の HOMO-LUMO ギャップは5.6eVである。一方、TTF-DTの HOMO-LUMO ギャップはシス体とトランス体でそれぞれ 3.7eV、3.8eV であり、分子のフェルミ準位が HOMO-LUMO ギャップの中心に位置すると仮定すると、TTF-DT では電荷注入障壁が低くなり、低バイアスで高いコンダクタンスが期待される。

TTF-DT の典型的な破断過程における電気伝導度変化（コンダクタンストレース）と、コンダクタンストレースを 1000 回積算したヒストグラムを図 1 に示す。印加電圧は、0.1V であった。0.2G₀~0.3G₀ 間においてプラトーが頻度高く観察されたのを反映して、図 1b において 0.2G₀~0.3G₀ 間にコンダクタンスピークが観察された。一方、0.7G₀~0.8G₀ 間で緩慢な

減少を示すコンダクタンスは、ヒストグラムのピークとしては観察されなかった。また、ヒストグラムにおいて、 $1G_0$ 付近に金の原子接点に由来するピークが観察され、 $1.3G_0 \sim 1.5G_0$ 間にも明瞭なピークが観察された。 $1.3G_0 \sim 1.5G_0$ 間におけるコンダクタンスピークは、金原子接点のコンダクタンスと電極間に架橋された分子のコンダクタンスが加算されたコンダクタンスと考えられる。ベンゼンジチオール、TTF およびトルエンを用いて同様の測定を行ったところ、 $0.1G_0$ 以上の高いコンダクタンス領域で、TTF-DT の場合に観察されたコンダクタンスピークは観察されなかった。従って、 $0.2G_0 \sim 0.3G_0$ のコンダクタンスは、TTF-DT 単分子のものと考えられる。

次に、金細線の接合過程でコンダクタンスが0から $0.1G_0 \sim 0.3G_0$ になったとき、電極間の距離を固定し、TTF-DT の電流—電圧特性を測定した。図2に示すように、複数回の電圧スイープに対して電流—電圧特性は直線形であり、 $-0.5V$ から $0.5V$ の広い電圧領域で $0.2G_0 \sim 0.3G_0$ の高いコンダクタンスが得られた。これは、これまで報告された単分子のコンダクタンスの中で最も高い値である。

金電極に接合された TTF-DT の伝導特性を計算した結果、 $0V$ におけるコンダクタンスはシス体とトランス体でそれぞれ、 $0.73G_0$ 、 $0.53G_0$ であり、シス体、トランス体ともに TTF-DT の HOMO がチャネルになっていることが示唆された。

[参考文献]

1. M. Taniguchi, Y. Nojima, K. Yokota, J. Terao, K. Sato, N. Kambe, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 15062-15063 (Commun.).
2. K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 5818-5819 (Commun.).

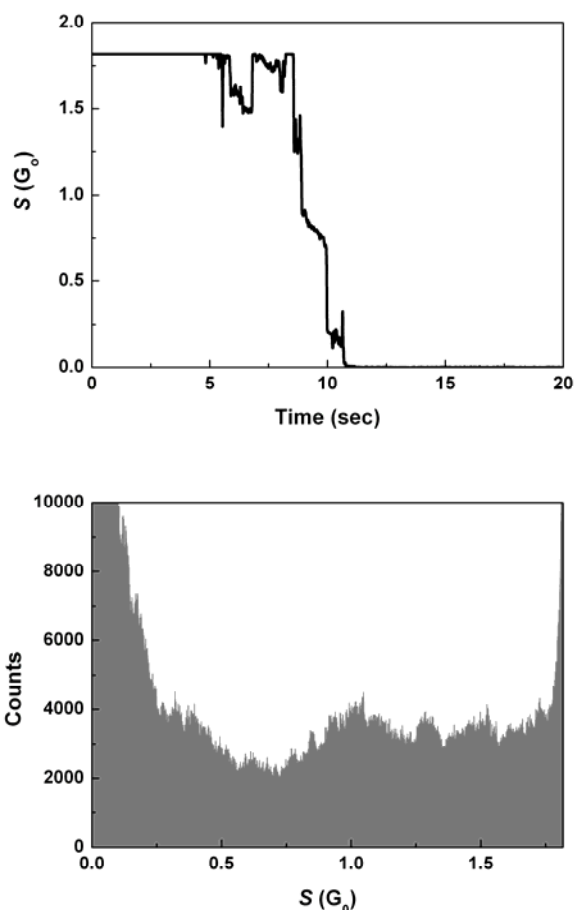


図1. a) TTF-DT の典型的なコンダクタンストレース. b) TTF-DT のコンダクタンスのヒストグラム. 1000 回のコンダクタンストレースから得られた. a)とb)、それぞれの縦軸と横軸の単位は量子化コンダクタンス($G_0 = 2e^2/h = 77.5 \mu S$). 測定は室温、真空下で行われた.

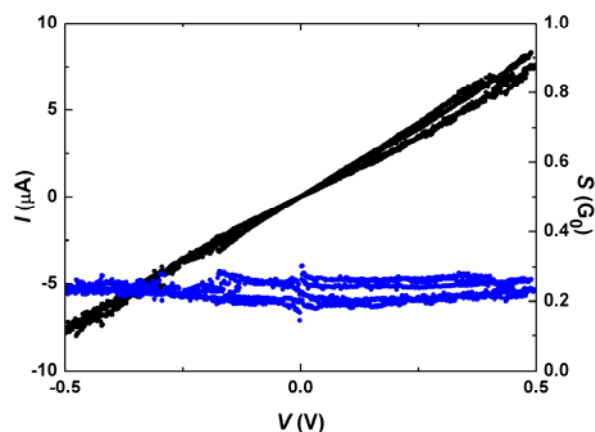


図2. TTF-DT の電流—電圧特性. 測定は室温、真空下で行われた.