

ナノ加工 MCBJ を用いた単一分子識別

(阪大産研¹、JST-さがけ²、阪府大理³)

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

【序】これまでの少数分子の電気伝導測定では、コンダクタンス測定から金属電極間に結合した分子の数を判別できたが、分子の種類を同時に識別する事が出来なかった。一方で、非弾性トンネル分光法(IETS)は有効な単一分子識別手法であるが、その測定環境は極低温のみに限られていた。そこで我々は、ナノ加工

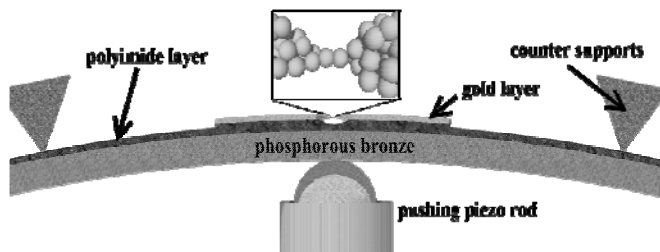


Figure 1. Schematic side view of MCBJ apparatus.

による機械的破断接合(MCBJ)(Figure 1)の優れた機械的安定性[1,2]を用い、室温及び 77K 下でコンダクタンス測定と IETS を同時に行う技術を開発した。今回、この技術を用いて Au-分子-Au 接合系では最も電気伝導性の高い有機分子 tetrathiafulvalene-dithiol (TTF-DT)及び tetrathiafulvalene(TTF)の単一分子識別を行った。さらに、IET スペクトル、バルク分子の Raman スペクトル、および電子-分子振動相互作用の計算結果から、未解明である IETS に活性な分子振動モードの選択則を考察した。

【実験】我々は、電子線描画技術とエッチング処理を用いて、長さ 2 μm の free-standing な金ナノ接点を作製し(Figure 2)、優れた機械的安定性を実現するナノサイズの金細線を作製した。電気伝導測定では、0.8nm/sec の速度で引き離し、金接点を破断させた。各分子の IET スペクトルを、以下の方法で得た。まず、コンダクタンストレースを積算したコンダクタンスヒストグラムから、単一分子コンダクタ

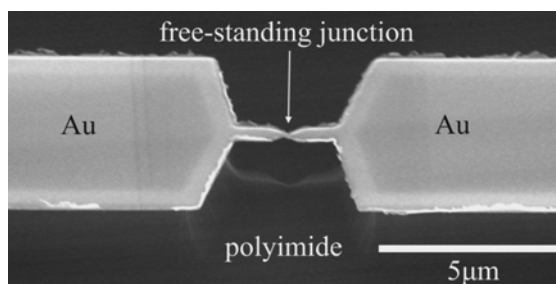


Figure 2. SEM image of nano-fabricated Au junction.

ンスを決定した。次に、単一分子コンダクタンスが得られる状態で金-分子-金接合を保持し、電流-電圧(IV)曲線を測定した。最後に、得られた IV 曲線から、低電圧領域の測定結果のフィッティングから得た IV 直線を差し引くことで、IET スペクトルを得た。

各分子の粉末試料を He/Ne レーザーを用いて 20 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} の範囲で室温 Raman 分光測定を行った。Gaussian03 を用いて密度汎関数法により各分子の構造最適化と振動解析を行い、電子-分子振動相互作用を解析した。

【結果と考察】高真空・室温下における Au-TTF-DT-Au 接合と Au-TTF-Au 接合のコンダクタンスヒストグラムと IET スペクトルを Fig3~Fig6 に示す。キャリアがフォノンとカップリングしない低電圧領域では、電極-分子-電極接合に流れる電流は弾性成分のみであり、IV 曲線は直線形となる。つまり、IET スペクトルは、傾きを持たない直線になる。一方、キャリア-フォノンカップリングが生じる電圧（カップリングする分子の振動エネルギーに対応）以上では、電流は弾性成分と非弾性成分の加算となるため、低電圧領域の IV 直線からずれが生じ、IET スペクトルが傾きを持つ。

Au-TTF-DT-Au 接合のコンダクタンスヒストグラムから、単一分子接合のコンダクタンスは、 $0.2G_0$ ($1G_0=77.5\mu S$) であることが明らかとなった(Figure 3)。このコンダクタンスが得られる状態で接合を保持し、IV 特性を測定したところ、Fig.4 のような 60mV 付近から電流値が増加する IET スペクトルが得られた。ラマン分光と計算の結果を考慮すると、このエネルギーは、TTF-DT 分子内の C-S 変角振動に対応することが分かった。さらに、電流値の急激な変化が観測された約 170mV は、TTF-DT 分子の長軸方向の C=C 伸縮振動のエネルギーに対応することが明らかとなった。

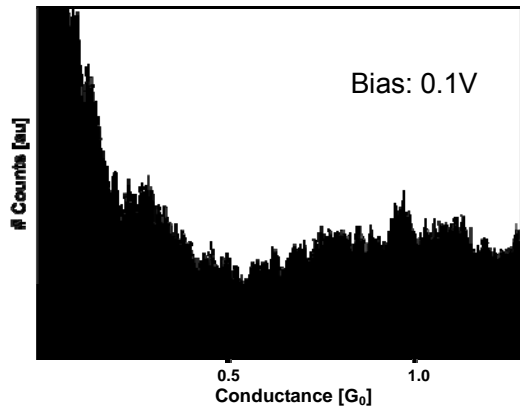


Figure 3. Conductance histogram of Au-TTF-DT-Au junctions.

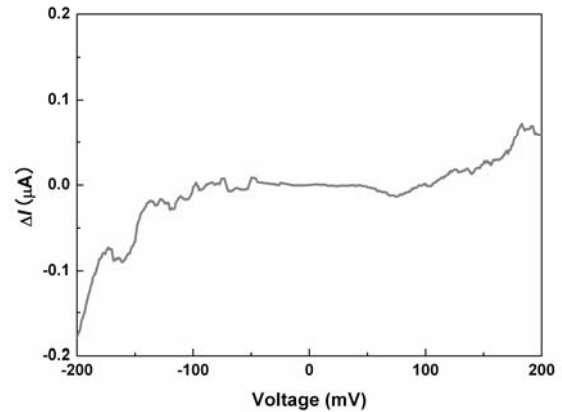


Figure 4. Inelastic electron tunneling spectrum of Au-TTF-DT-Au junctions.

Au-TTF-Au 接合のコンダクタンスヒストグラムには、単一分子接合($24mG_0$)と 2 分子接合($48mG_0$)のコンダクタンスピークが観測された(Figure 5)。同様に、単一分子コンダクタンスが得られる状態で IV 特性を測定したところ、Fig.6 のような IET スペクトルが得られた。Au-TTF-DT-Au 接合と同様に、60mV 付近と 170mV 付近に電流値の増加が観測され、ラマン分光と計算の結果を考慮すると、このエネルギーは、TTF 分子内の C-S 伸縮振動と分子長軸方向の C=C 伸縮振動にそれぞれ対応することが明らかとなった。

このように、約 500cm^{-1} 以上の高エネルギー領域では、IETS に活性な分子振動の選択則は、ラマン分光に活性な分子振動の選択則と一致していることが示唆された。

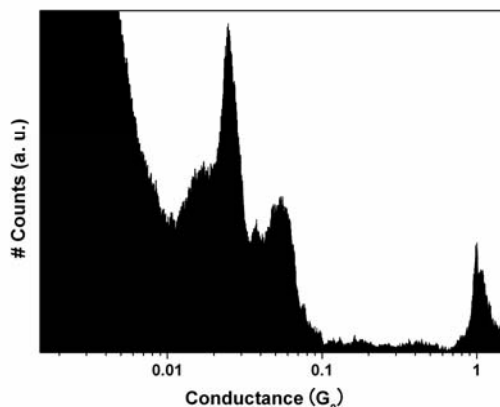


Figure 5. Conductance histogram of Au-TTF-Au junctions.

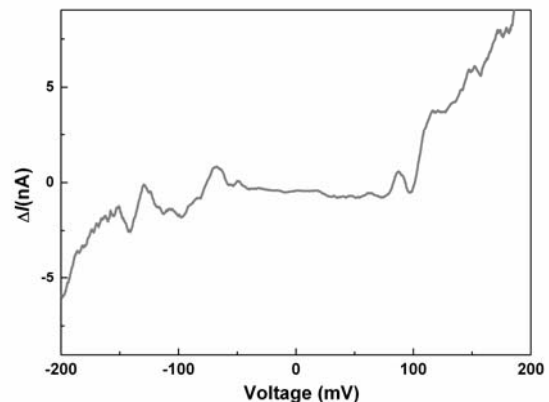


Figure 6. Inelastic electron tunneling spectrum of Au-TTF-DT-Au junctions.

【参考文献】

- [1] M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Nano Lett.* 8 (2008) 345-349.
- [2] M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 163111.