

溶液中における Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合の電気伝導

(大阪大学産業科学研究所¹、JST-さがけ²) 森本康友¹・庄司昂平¹・筒井真楠¹
谷口正輝^{1,2}・川合知二¹

[序]これまで報告された単一分子電気伝導測定多くの多くは真空中で行われてきたが、溶液中では電気化学的に分子の電子状態を可逆的に変えられることを利用してスイッチングデバイスへの展開が期待されるため、溶液中の単一分子の電気伝導性に興味を持たれる。一方、単一分子電気伝導は測定条件、特に、電極-分子-電極接合(EME 接合)の安定性に大きく影響を受ける。しかし、これまで溶液中の EME 接合の安定性が評価されることはなく、溶液中と真空中のコンダクタンスの比較が行われていない。そこで、本研究では、優れた機械的安定性を持つナノ機械的破断接合(ナノ MCBJ) [1, 2]を用いて、溶液中と真空中における金単原子接合の安定性を評価した。さらに、Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合のコンダクタンスを溶液中と大気中で測定し、コンダクタンスの測定環境依存性を調べた。

[実験]ナノ MCBJ を以下の手順で作製した。ポリイミド被覆したリン青銅基板上に、ナノ電極パターンを電子線により描画した後、Cr と Au を RF スパッタで蒸着した。リフトオフプロセス後、反応性イオンエッチングによりナノ電極細線直下のポリイミドのエッチングを行い、フリースタANDINGなナノ電極細線を作製した。溶媒として、1,2,4-トリクロロベンゼンを用い、[Ni(dmit)₂]⁻の供給元として[CH₃(CH₂)₃]₄N[Ni(dmit)₂]⁻を用いた。溶液中の測定は、ナノ電極細線上に溶媒を満たしたテフロンリングを置いて行った。コンダクタンス測定は、ナノ電極細線の破断・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。なお、ナノ電極細線の引き離し速度は、引っ張り応力を無視でき、熱的な電極破断が実現される 0.001nm/s に設定した。

[溶液中の金単原子接合]ナノ MCBJ を用いて、溶液中と真空中の金単原子接合のコンダクタンストレースを室温、0.1V 条件下で測定したところ、図 1a のように金単原子接合の形成を示すコンダクタンスプラトーが 1G₀(G₀: 量子化コンダクタンス)に観察された。溶液中のコンダクタンストレース(1000 トレース)を積算して得られたコンダクタンスヒストグラムには、真空中の測定と同様に金単原子接合の整数倍のコンダクタンスピークが観測された(図 1b)。

次に、金単原子接合の安定性を 1 G₀ のコンダクタンスプラトーの長さ分布から評価した(図 2)。コンダクタンスプラトーの長さは、金単原子接合が保持される時間(寿

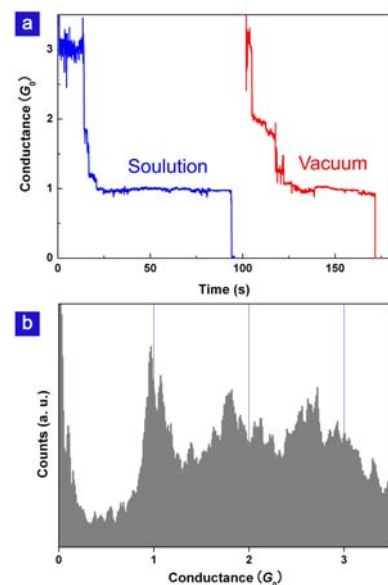


図 1. 金単原子接合の(a)コンダクタンストレースと(b)コンダクタンスヒストグラム。

命： τ)を示す。図2から明らかなように、溶液中と真空中の寿命分布は、様々な接合原子の立体配置を反映して4桁程度の分散を持つが、一つのピークを示す特徴を持つ。ピーク構造は、溶液中と真空中で、それぞれ安定な接合原子の立体配置が存在することを示している。ピークを与える寿命を比較すると、溶液中の寿命は真空中の寿命より短い。溶液中の寿命は1秒程度ある。この寿命は、単一分子接合の電気特性を測定するには十分な寿命である。従って、0.001nm/sの引き離し速度条件下では、EME接合の安定性は溶液中と真空中のコンダクタンスに影響を与えない。

[Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合の電気伝導] Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合のコンダクタンストレースを溶液中と真空中で測定(室温、0.2V)したところ、1 G₀に金単原子接合のコンダクタンスプラトーが観察され、0.01 G₀以下に分子由来のコンダクタンスプラトーが頻度よく観察された。一方、溶媒のみのコンダクタンストレースには、1 G₀以下にはコンダクタンスプラトーは観察されなかった。溶液中のコンダクタンストレースを積算して得られたコンダクタンスヒストグラムから、Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Auの単一分子接合、2分子接合および3分子接合のコンダクタンスはそれぞれ、0.0052 G₀、0.011 G₀、0.016 G₀であることが分かった。一方、真空中のコンダクタンスヒストグラムから、単一分子接合と2分子接合のコンダクタンスが、0.0053 G₀と0.011 G₀であることが明らかとなった。このように、Au-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合のコンダクタンスは、測定環境に依存しないことが明らかとなった。

[文献]

1. M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Nano Lett.* 8 (2008) 345-349.
2. M. Tsutsui, K. Shoji, K. Morimoto, M. Taniguchi, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 223110.

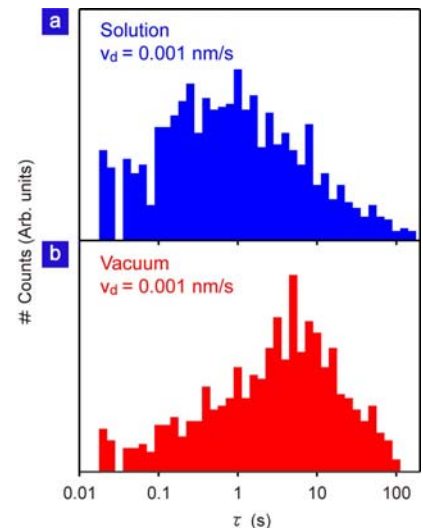


図2. 金単原子接合の(a)溶液中の寿命分布と(b)真空中の寿命分布。

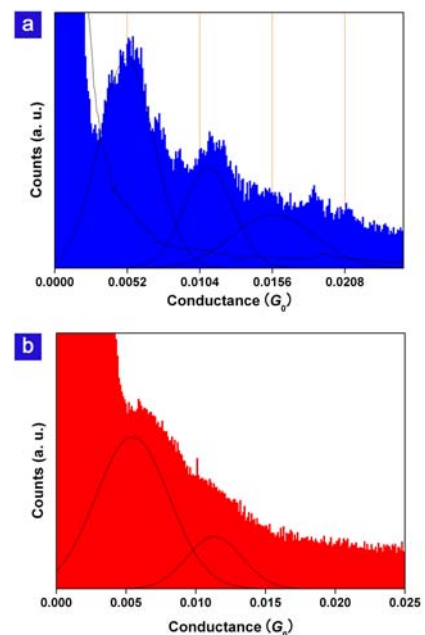


図3. (a)溶液中と(b)真空中におけるAu-[Ni(dmit)₂]⁻-Au 接合のコンダクタンスヒストグラム。