

金属電極間に架橋したベンゼン単分子の電子伝導特性

(東工大院・理工¹, JST さきがけ², ライデン大学³)○木口 学^{1,2}, Oren Tal³, Jan M van Ruitenbeek³

序) 近年、単分子にトランジスタなどの素子機能を持たせるという分子エレクトロニクスが注目を集めている。これまで様々な単分子接合が作製され、その電子伝導特性が研究されてきた。一方、これまで作製された単分子接合の多くは金属と分子の接合部位に Au-S 結合を用いている。この Au-S 結合は安定な結合であり、分子を金属に接続するのに有用である。しかし、Au-S 結合は電氣的な接続は必ずしもよくなく、単分子接合において大きな抵抗として作用し、結果として単分子接合の伝導特性を下げってしまうという課題がある。従って、Au-S 結合を超える新たな金属-分子接合部位の探索が強く望まれている。新たな金属-分子接合部位の探索として、これまで Au-NH₂, Au-CN, Pt-S, Pt-CN, Pt-NH₂ などのアンカー部位が開発されてきた[1,2]。分子によっては、アンカー部位を変えることで単分子接合の伝導度を Au-S を用いた場合と比較して 10 倍近く向上させることも可能となっている。しかし、それでも単分子接合の伝導度は金属単原子接合の 1/10 以下であり、さらなる伝導度の向上が望まれている。そこで、本研究では、これらアンカー部位を用いずにベンゼン分子を直接金属電極に接続した単分子接合について、その電子伝導特性を明らかにすることを目的とした。

実験) 単分子接合は超高真空 4 K にて mechanically controllable break junction(MCBJ)を用いて作製した。MCBJ とは、絶縁被覆されたリン青銅基板上に金属線を 2 点で固定し、基板を湾曲させることで金属線を引きちぎる手法である。ピエゾ素子を用いて金属の湾曲具合を高精度に制御することで、原子レベルのナノギャップを作製することができる。超高真空、4K にて作製した Pt ナノギャップにベンゼンを加熱したキャピラリーを通じて導入することでベンゼン単分子接合を作製した[3]。

実験結果) 図 1 にベンゼン導入後における Pt 接合のコンダクタンストレースとコンダクタンスヒストグラムを示す。ベンゼン導入前にはコンダクタ

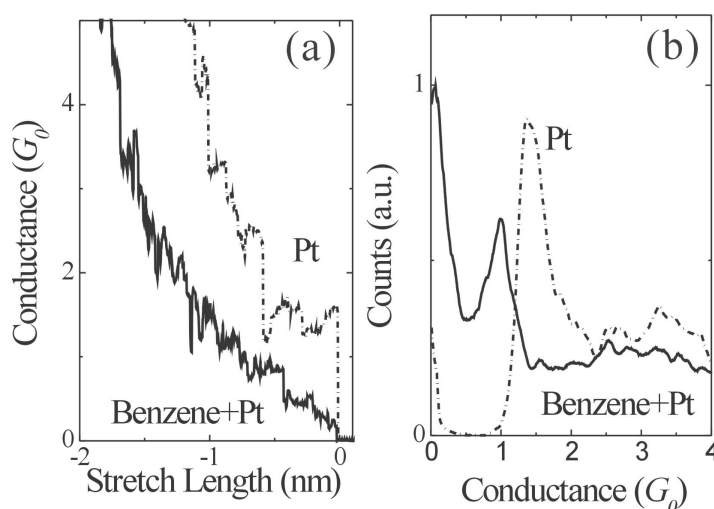


図 1. ベンゼン導入前後における Pt 接合の(a)コンダクタンストレースと(b)コンダクタンスヒストグラム.

ンスヒストグラムにおいて $1.5G_0$ ($2e^2/h$) にピークが観測された。 $1.5G_0$ は Pt 単原子接合の伝導度に対応する。ベンゼン導入後はコンダクタンスヒストグラムにおいて、 $1G_0$ にピーク、そして $1G_0$ 以下の低コンダクタンス領域にテールが観測された。ピークの発現は $1G_0$ を示す準安定構造が形成されている事を示唆している。

続いて、Pt 電極間を架橋している化学種の同定を単分子の振動分光を用いて行った。図 2 に接合の伝導度を $0.3G_0$ 程度に保持して測定した伝導度の電極間電圧依存性とその微分スペクトル (単分子の振動分光) を示す。正負 40meV を境に伝導度が増加し、伝導度の微分スペクトルにピークが観測された。この伝導度の変調が観測されたエネルギーはベンゼンを $\text{C}^{12}_6\text{H}_6$ から $\text{C}^{13}_6\text{H}_6$ にすることで、低エネルギーシフトし、伝導度の変調がベンゼンの関与するフォノンの励起に由来することが明らかになった。

続いて架橋した分子数の決定を shot noise 計測により行った。ショットノイズ計測は、 1.08 , 0.71 , $0.20G_0$ と 3 つの異なる伝導度を示す接合について行った。接合の伝導度が $1.08G_0$ の場合には $\tau=0.68$, 0.40 の 2 チャンネルが伝導に関与していることが、接合の伝導度が $0.71G_0$ では $\tau=0.36$, 0.25 , 0.10 の 3 チャンネルが、接合の伝導度が $0.20G_0$ の場合は $\tau=0.20$ の 1 チャンネルが伝導に関与していることが明らかになった。接合の伝導度の減少とともに伝導に関与する軌道数が減少し、接合の伝導度が $0.2G_0$ の場合は、伝導に関与する軌道数は 1、つまり単分子接合であることが明らかになった。

以上の伝導度計測、振動スペクトル計測、shot noise 計測結果を理論計算と組み合わせることで、ベンゼン単分子接合の形成過程、またベンゼン単分子接合が $1G_0$ 近い高い伝導度を示すことが明らかになった。伝導度 $1G_0$ とは金属単原子接合の伝導度に相当する値である。ベンゼンを Pt 電極に直接接続することで、金属単原子接合同程度の高い伝導度を示すことが明らかになった。

Au, Ag, Pt 電極に架橋した C_{60} 単分子接合についても伝導度計測を行い、単分子接合の伝導度が $0.2\sim 0.7G_0$ と高い値を示すことを明らかにした[4,5]。以上、ベンゼンや C_{60} といったパイ共役分子を直接金属に接続することが有効であることが示された。今後の単分子接合における分子設計の指針になることを期待している。

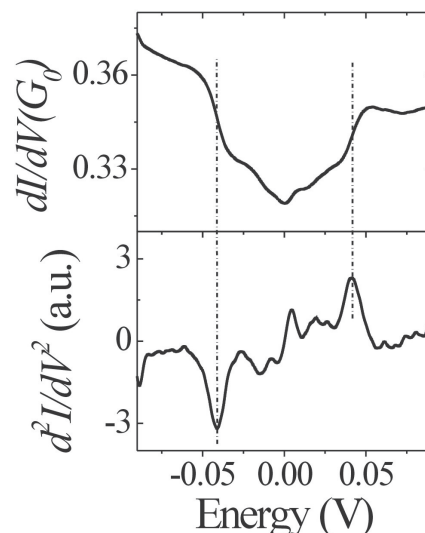


図 2. Pt 電極に架橋したベンゼン単分子接合の電気伝導度の電極間電圧依存性およびその微分スペクトル (振動スペクトル).

[1] L. Venkataraman *et al.*, *Nature* **442** (2006) 904.
 [2] M. Kiguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 213104, *ibid* **91** (2007) 53110.
 [3] M. Kiguchi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 046801.
 [4] M. Kiguchi and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 8140.
 [5] M. Kiguchi, *Appl. Phys. Lett.* *in press*.