

金属間架橋オリゴチオフエンの単分子電気伝導

(大阪大学産業科学研究所¹、JST・さきがけ²)○横田一道¹、筒井真楠¹、谷口正輝^{1,2}、川合知二¹

【序】 近年の微細加工技術の発達により、ナノスケール領域での物性研究が盛んに行われている。なかでも分子エレクトロニクスにおいては、分子設計による分子スケールでの構造や電子状態の制御をもとに、単分子デバイスを実現することが期待されている。単分子デバイス実現には、金属電極に接合された単分子の電気伝導現象を解明することが必須であり、その最も基礎となるものが、金属分子接合における単分子コンダクタンスの評価である。これまでも様々な分子について、単分子コンダクタンスの測定結果が報告されているが、いずれのコンダクタンスも μS 未満であり^[1]、金属単原子接点等において観測されるコンダクタンスの量子化単位 ($G_0 = 2e^2/h \approx 77\mu S$) と比べて、極めて低い伝導度しか得られていないが現状である。これは、強いキャリア散乱の存在を示唆しており、これによって量子物性の発現が妨げられていると考えられる。

金属-分子接合において高コンダクタンスを実現するには、分子の HOMO-LUMO ギャップを小さくし、安定かつ低エネルギー障壁の金属-分子接合を実現する必要がある。そこで、我々は金電極との接合部に硫黄(S)またはセレン(Se)を持つオリゴチオフエン分子ワイヤーの単分子コンダクタンスを微細加工 Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ)^[2] によって評価した。

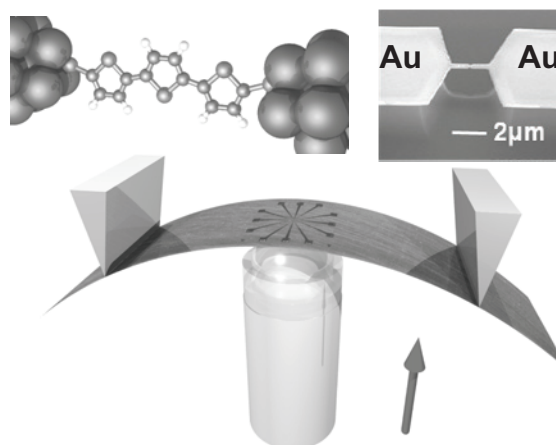


図 1. 微細加工 MCBJ の模式図と SEM 像

【実験】 オリゴチオフエン分子として 3 量体からなる 2,5''-bis(acetylthio)-5,2'5',2''-terthienyl (3TSAc) をもちいた。これにアンモニア水溶液を滴下することによってアセチル基を外し、両末端チオール³の 3 量体オリゴチオフエン(3TSH)を得ることができる。3TSH の可視紫外吸収スペクトルを測定した結果、 $\lambda = 390\text{nm}$ に吸収極大がみられた。従って 3TSH の HOMO-LUMO ギャップは 3.2eV と見積もられ、単分子伝導について多くの報告があるベンゼンジチオールの HOMO-LUMO ギャップ ($>5\text{eV}$) より小さなエネルギーギャップである。また、3TSH の THF 溶液に浸けた

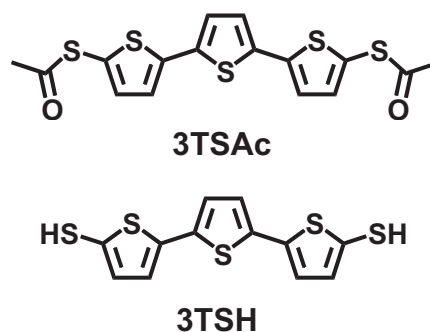


図 2. 測定分子の分子構造

Au 基板を X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)によって評価したところ、S(2p_{3/2})軌道電子のピークが $E_b = 162\text{eV}$ に測定され、Au-S 結合の形成を確認した。溶液(濃度 $10\mu\text{M}$)を微細加工 MCBJ に導入した後、ただちに真空引きし、 10^{-3}Pa において伝導測定を行った。バイアス電圧 0.2V においてコンダクタンストレースを測定し、コンダクタンシストグラムから単分子コンダクタンスを評価した。

【結果と考察】 3TSH 導入後には、金接点のみの場合や 3TSAc 導入後に見られる $1G_0$ のピーク以外に、新たなピーク構造が見られた。よって、これらのコンダクタンスピークは、両末端の硫黄による金電極間架橋状態が実現され、これによる電気伝導が測定された結果である。新たに生じたコンダクタンスピークは $0.1G_0$ 以上の領域にみられ、この値はこれまでに報告されている金属- π 共役分子-金属接合より大きな値であり、オリゴチオフェン分子によって高コンダクタンスな金属-分子接合が実現されていると考えられる。

図 4.は両末端硫黄(3TSH)及びセレン(3TSeH)のオリゴチオフェン分子のコンダクタンスヒストグラムである。3TSH では $0.1G_0$ と $0.2G_0$ 付近に、3T-SeH では $0.15G_0$ と $0.3G_0$ 付近に見られた。それぞれ整数倍のコンダクタンスが得られたことから、 $0.1G_0$ と $0.15G_0$ が単分子コンダクタンスであることが示唆される。また、これらの分子の HOMO-LUMO ギャップは同程度であるにもかかわらず、3TSH に比べ 3TSeH でコンダクタンスが 1.5 倍に増加した。これは、金属電極と分子とのレベルアライメントによるものと考えられ、過去の分光測定 [3],[4]とも対応する結果である。

【参考文献】

- [1] S. M. Lindsay, M. A. Ratner, *Adv. Mater.* 19 (2007), 23-31.
- [2] M. Tsutsui, K. Shoji, M. Taniguchi, T. Kawai, *Nano Lett.* 8 (2008) 345-349.
- [3] L. Patrone, S. Palacin, J. Charlier, F. Armand, J. P. Bourgoin, H. Tang, S. Gauthier, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 096802.
- [4] K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 5818-5819.

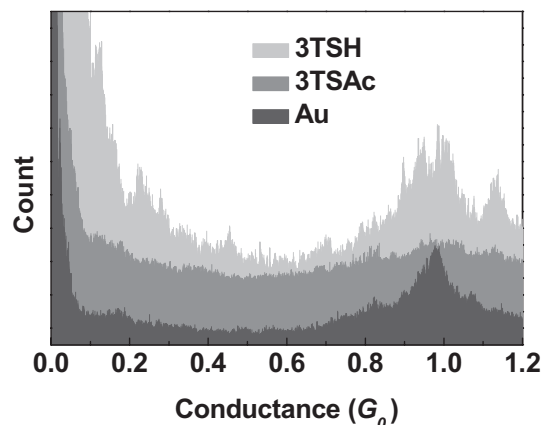


図 3. 金接点、3TSAc、及び 3TSH 導入後のコンダクタンスヒストグラム

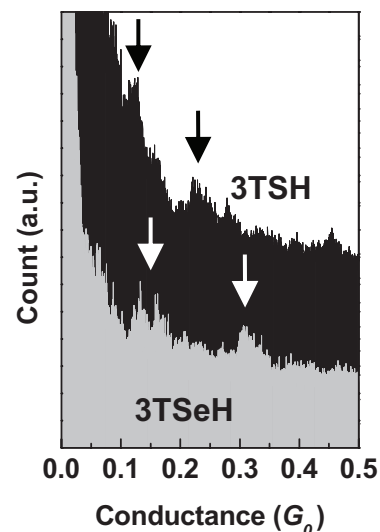


図 4. 3TSH と 3TSeH のコンダクタンスヒストグラム