

## Pt ナノ電極間を架橋した不飽和炭化水素分子ワイヤの電子伝導特性

(東工大院理工) ○中住友香, 金子哲, 松下龍二, 木口学

【序】 単一分子を電子素子として用いる単分子エレクトロニクスはシリコンを中心とした従来のデバイスに代わる次世代の技術として注目されている。特に、単分子ワイヤは、最小の電子配線としての応用の可能性があるため、オリゴチオフェンワイヤなどを用いた多くの研究が行われてきた[1]。従来の単分子ワイヤでは、分子と電極の接合部位にチオール基などが用いられ、この接合部位が抵抗として働くため、単分子ワイヤの伝導度は金属単原子接合( $1G_0(=2e^2/h)$ )よりもはるかに小さい( $<0.001 G_0$ )という課題があった。デバイスへの応用を考えると高い伝導度を有する単分子ワイヤが求められている。先行研究において、 $\pi$  共役性を持つ分子を電極金属に直接接続すると、高い伝導度が得られることが報告された。そこで、 $\pi$  結合を持つ最も単純な不飽和炭化水素であるエチレン・アセチレンを用いて、高い伝導度を持つ単分子ワイヤを作製することを目的とした。

また、高い伝導度を持つ分子ワイヤを用いて伝導電子と分子振動の相互作用のメカニズムに関する議論を行った。伝導電子と分子振動の相互作用は分子接合の局所加熱、単分子の振動スペクトルの原理であるなど、単分子接合において重要な相互作用でありながら、実験的な検証があまり行われておらずその詳細は明らかとはなっていない。そこで本研究では 振動モードの少ないモデル分子であるエチレン・アセチレン単分子ワイヤについて、単分子の振動スペクトル計測を行い、単分子接合における伝導電子と分子振動の相互作用のメカニズムの解明を目指した。

【実験】 単分子接合の作製には Mechanically controllable break junction 法を用いた。電極金属には Pt を、試料ガスにはエチレン・アセチレンを用いた。単分子接合の形成は超高真空・10K にて行った。

【結果と考察】 Fig. 1(a) は Pt ナノ接合の伝導度の伸長距離依存性を示したコンダクタンストレースである。清浄な Pt ナノ接合は  $1.5 G_0$  を示したのちに破断し、エチレン・アセチレンが吸着した Pt ナノ接合は  $1 G_0$  を示した後に破断した。コンダクタンストレースを積算した Fig. 1(b)のコンダクタンシストグラムでは、清浄な Pt ナノ接合の場合は  $1.5 G_0$  に、エチレン・アセチレンが吸着した場合は  $1 G_0$  にピークが観測され、分子吸着により新たな構造が形成したことが示された。

分子吸着により形成した構造を明らかにするために、ナノ接合の電流電圧特性を利用した振動スペクトル計測を行った[2]。Fig.2(a), (b)はそれぞれ Pt ナノ接合にエチレン・アセチレンが吸着した場合の振動スペクトルの一例である。エチレン吸着時は 30 meV 付近に、アセチレン吸着時は 100meV 付近に振動励起に伴う伝導度の低下と  $d^2I/dV^2$  に dip が得られた。 $d^2I/dV^2$  の dip のエネルギーを振動モードのエネルギーとし、80 程度の単分子接合について振動モードのエネルギーを統計的に解析した。その結果、エチレン吸着時は 30, 60, 90~120 meV に、アセチレン吸着時は 40, 65, 95 meV に振動モードが観測された。得られた単分子接合の振動スペクトルを、先行研究の表面吸着系における振動スペク

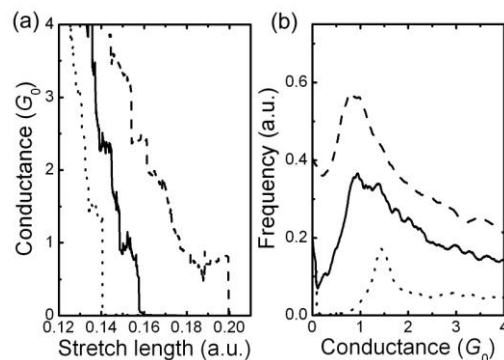


Fig. 1: Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース (b)コンダクタンシストグラム。点線が清浄時、実線がエチレン吸着時、破線がアセチレン吸着時の結果。

トル[3]と比較することで、Fig. 2 の挿入図のようにエチレンは di- $\sigma$  結合で、アセチレンは di- $\sigma$  結合と $\pi$  結合とで Pt ナノ電極と結合していることが明らかとなった。

また、エチレン単分子接合において観測されたモードは、Pt-C-C-Pt の構造を変形させるモードで、C-C 結合を軸とした束縛回転モードは観測されなかった。また、アセチレン単分子接合の場合は Pt-C-C-Pt の構造と Pt-C の $\pi$  結合を変形させるモードが観測された。ここで、

伝導電子によりこれらのモードが励起される要因について考察する。単分子接合の伝導度はフェルミ準位付近にある伝導軌道の性質に依存する。表面吸着系における電子分光と理論計算の先行研究から、フェルミ準位に最も近い軌道は LUMO で、この軌道は Pt-C-C-Pt に広がった軌道であることが報告されている[4]。エチレン単分子接合において観測されたモードは、この Pt-C-C-Pt 構造を変形させるモードであるので、伝導軌道を変形させるモードが伝導電子により励起されたと考えられる。また、アセチレンの場合でも伝導軌道を変形させるモードのみが観測された。以上より、振動励起により伝導軌道を変形させることで、伝導度の変調が起こる振動モードが、単分子の振動スペクトルでは観測されることが明らかとなった。

最後に、エチレン単分子接合の伝導度が  $1 G_0$  程度と高い伝導度を示した要因について考察する。まず、単分子接合の伝導度は透過率  $T$  を用いることで  $G = G_0 T$  と表すことができる。さらに  $T$  は伝導軌道が電極のフェルミ準位に近いことを仮定すると、以下のように表すことができる。

$$T = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(\varepsilon_0 - E_F)^2 - (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon_0$ ,  $E_F$ ,  $\Gamma_L(\Gamma_R)$  はそれぞれ伝導軌道のエネルギー、電極のフェルミエネルギー、分子と左(右)の電極との間のカップリング定数である。エチレン単分子接合の場合、伝導軌道が電極のフェルミ準位に近いことが知られており、分子と電極間のカップリングが対称的で強いと考えられる( $\Gamma_L + \Gamma_R > \varepsilon_0 - E_F$ ,  $\Gamma_L \sim \Gamma_R$ )。この条件では、 $T$  は 1 に近づく。よって、エチレン単分子接合は  $1 G_0$  の伝導度を持ったと考えられる。

【まとめ】 エチレン・アセチレン存在下の Pt ナノ接合の伝導度と、単分子の振動スペクトル計測を行った。これらの分子を用いて金属単原子接合同程度の高い伝導度を持つ最も単純な分子ワイヤを作製することに成功した。また、高い伝導度を有する単分子接合の場合、伝導軌道を変形させるモードが振動スペクトルにおいて観測されることが示された。これらの知見は選択則など単分子の振動分光における基礎的な特徴を解明する指針になると考えられる。

## 【Reference】

[1] R. Yamada *et al. Nano Lett.* **8**, 1237 (2008). [2] T. Nakazumi *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 923 (2010). [3] J. M. Essen *et al. Surf. Sci.* **601**, 3472(2007). H. Ibach and S. Lehwald *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 407(1978). [4] J. A. Horsley *et al. J. Phys. Chem.* **83**, 3146(1985).

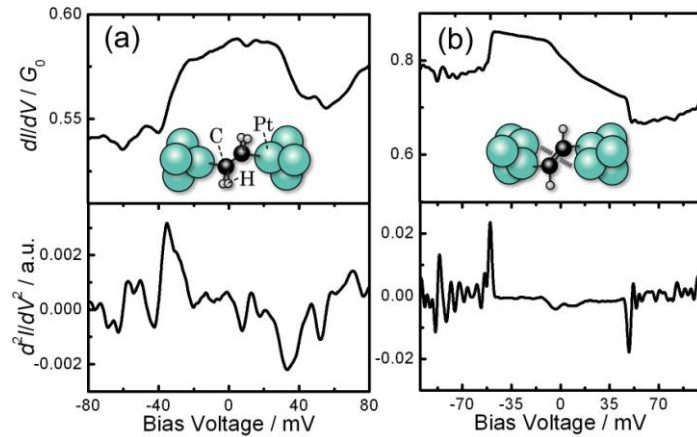


Fig. 2: (a)エチレン吸着時、(b)アセチレン吸着時の Pt ナノ接合の振動スペクトル。挿入図：(a)エチレン単分子接合、(b)アセチレン単分子接合のモデル図。