

2P061

単分子接合の形成機構

(阪大産研) ○谷本幸枝, 森川高典, 横田一道, 筒井真楠, 谷口正輝

Forming mechanism of single-molecule junction

(ISIR Osaka Univ.) ○Sachie Tanimoto, Takanori Morikawa, Kazumiti Yokota,
Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi

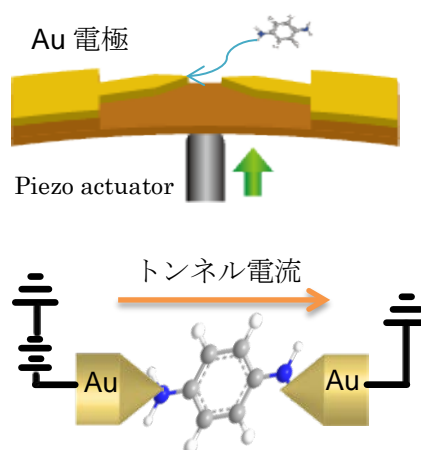
【背景】

当研究室では一分子トンネル電流を指標とした次世代DNAシーケンシングの確立を目標とし、単分子電気伝導度や熱起電力の計測を行っている。本研究では分子サイズ(~1 nm)のAu電極ギャップを作製し単分子を捕獲・電導度測定を行い、測定分子の形状や金電極間距離の変化による単分子の電気伝導度変化からAu電極と分子の接合形成機構について考察した。

【実験・結果】

単分子捕獲・計測用のナノAu電極はリン青銅板上にフォトリソグラフィや電子線リソグラフィ、イオン反応性エッチング技術を用いて作製した。このフリースタANDINGな電極を三点曲げの要領で、基板ごと下から機械的に湾曲させることで、中央部に任意の大きさのAuナノギャップが形成される(Mechanically-Controlled Break Junction : MCBJ法、図1)。

図1 上:MCBJ法の概略図。架橋状のAu電極を湾曲させることで中央部の接点が切れて隙間ができる。
下:Au電極と分子の接合図。



本研究ではこの MCBJ 法を用いて単分子電気伝導度計測を行った。また Au ナノ電極は SiO₂ 成膜による絶縁被覆を施しており、より安定したナノギャップや分子接合が保てるようになっている。

計測対象分子は、アミノ基のベンゼン二置換体であるフェニレンジアミン(PDA)を選択した。オルト、メタ、パラの三種類の構造異性体の PDA 水溶液 1μM を調整し、水中における一分子捕獲・計測を行った。

一回の計測は Au ギャップの大きさを維持した状態で 10 分間トンネル電流値を計測した。各異性体でこの計測を電極間距離~1 nm の範囲で行い、各電極間距離に対する電気伝導度の変化を見るため二次元ヒストグラムを作製した(図2)。

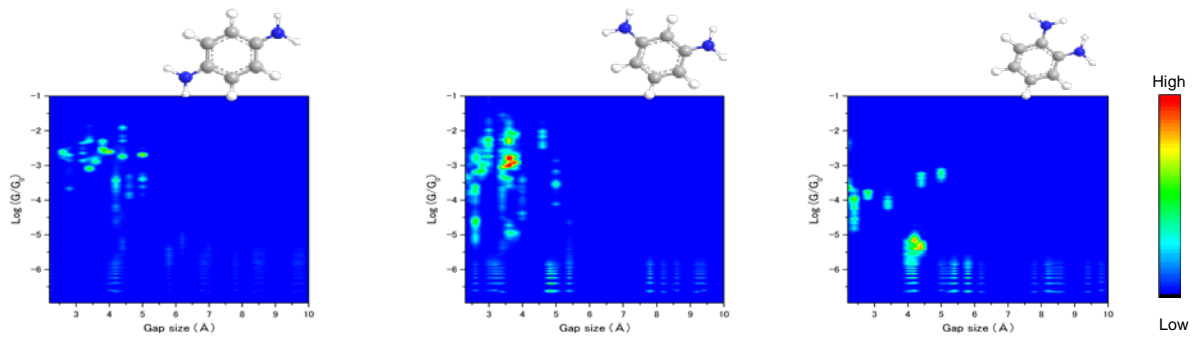


図 2 PDA 異性体の電気伝導度計測結果 (電極ギャップサイズ(Å) vs 電気伝導度(log(G))
左から順にパラ、メタ、オルト位に置換基を持つ PDA 1 μ M 水溶液の計測結果

【考察】

この結果を PDA 分子の形状と Au 電極間距離、分子-電極の接合状態から考察する。

一般的に PDA 分子は両端の電極とアミノ基がそれぞれ接合することによって電気伝導が計測される。PDA のアミノ基間の距離はそれぞれ 2.86 Å(オルト)、4.96 Å(メタ)、5.72 Å(パラ)であり、電極ギャップがこれらよりも短い場所では文献値に近い電気伝導度が検出されている(図 3a,p-PDA の文献値 $6.4 \times 10^{-3} G_0$ ^{※1})。

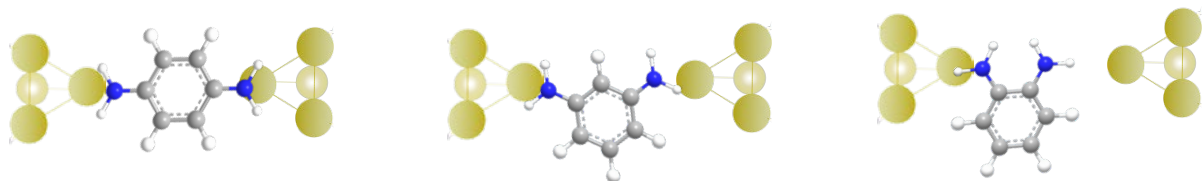


図 3a Au 電極先端と PDA 分子の接合図 (同一ギャップサイズでの PDA 異性体の接合状態)

一方で o-PDA の分布では 3 Å以上の電極間距離でも電気伝導度が計測されている。この両端が Au-NH₂ 接合の場合より値が低い電気伝導度は電極との接合状態が異なると考えられる。アミノ基から o-PDA の C 元素までの距離は最長で 4.25 Åあり、Au-NH₂ 接合よりも弱い接合を片側の電極で起こしていると予測できる(図 3b)。

同一ギャップ距離での分布が広い m-PDA の接合は以上の結果を踏まえると両側、片側の Au-NH₂ 接合がどちらも起こり得ることが示唆される。

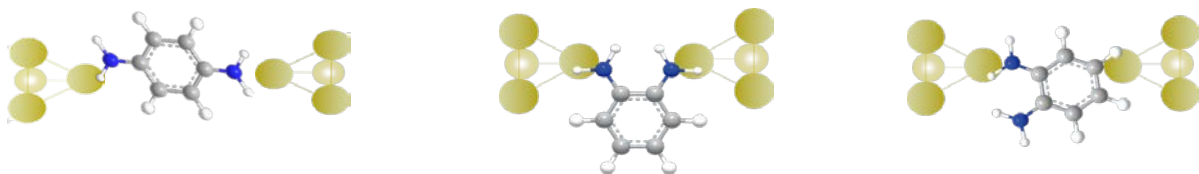


図 3b Au 電極先端と PDA 分子の接合図 (官能基の位置による接合状態の変化)

以上のことから MCBJ を用いた単分子計測ではナノレベルの電極間距離の変化や分子レベルでの構造の相違から、検出される電気伝導度の大きさに変化が分子由来の表れることが分かった。

※1…L. Venkataraman et al., Nature, 24, 905 (2006)