

単一分子エレクトロニクス

～ようやくここまで、まだここまで～



技術解説

寿田博一*

Recent Progress in Single Molecule Electronics

Key Words : Single molecule, Carrier Transport, Break Junction, Interface

1個の分子の電気伝導度を計測する

1974年にAviramとRatnerが提唱したドナー分子とアクセプター分子の接合による分子整流器の概念[1]は、多くの研究者の興味をひき、分子の設計および合成技術と電極-分子-電極システムの作製技術および電気特性計測技術、さらには、単一分子システムにおけるキャリアの輸送機構に関する理論的取り扱いに大きな進展をもたらした。2000年までは技術的な難しさから、有機単分子膜を用いた擬似的な単分子計測が中心であったが、Reedら[2]およびTaoら[3]によって提案されたブレイクジャンクション(BJ)法の発展により、単一分子の電気伝導度の定量的な計測が活発に行われるようになった。

BJ法には、大きく分けて、図1(a)に示す走査トンネル顕微鏡(STM)を用いたSTM-BJ法と、図1(b)に示すリン青銅などの板バネ状の材料を基板に用いたメカニカルコントロール-BJ(MC-BJ)法がある。

STM-BJを例に、図1(c)に電気伝導度の変化を示す。金属電極が十分に離れているとき、電極間に電流は流れない(①)。電極を近づけて接触させると電流は急激に上昇する(②)。その後、電極対を引き離すと、金属原子数個ないし1個の太さからなる接点(ポイントコンタクト)が形成される。この

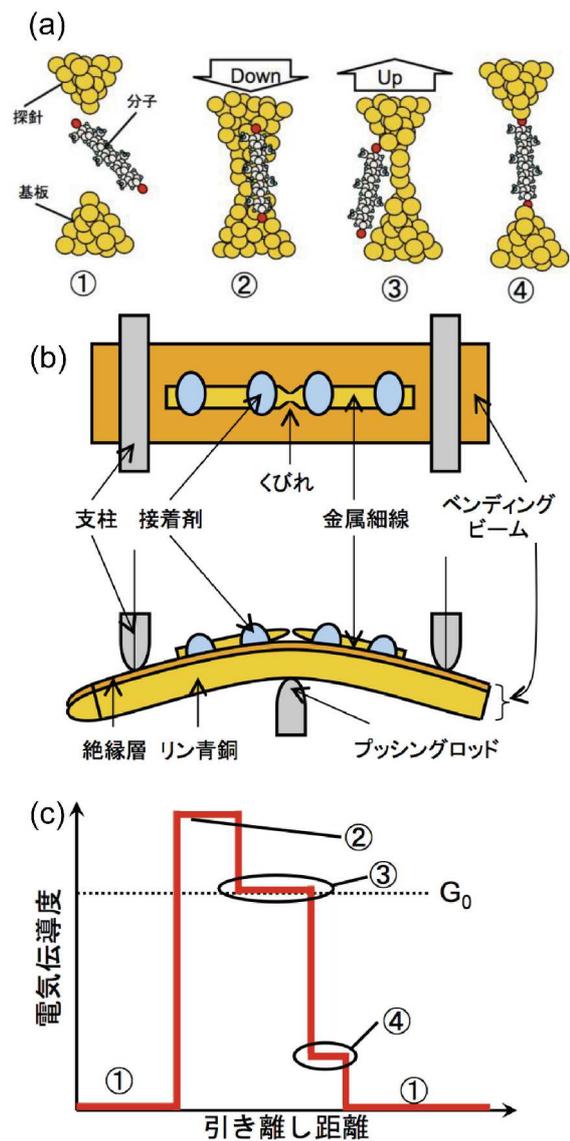


図1. (a) STM-BJ法, (b) MC-BJ法の概略, (c) ストレッチ曲線。

時の電気伝導度は量子化コンダクタンス $G_0 = 2e^2/h$ ($=77.4 \mu S$) の倍数をとる(③)。さらに電極間隔を広げるとポイントコンタクトが破断される。このと



*Hirokazu TADA

1962年5月生
 東京大学大学院理学系研究科化学専攻
 博士課程中退(1989年)
 現在、大阪大学 基礎工学研究科 教授
 博士(理学) 分子エレクトロニクス
 FAX: 06-6850-6433
 E-mail: tada@molelectronics.jp

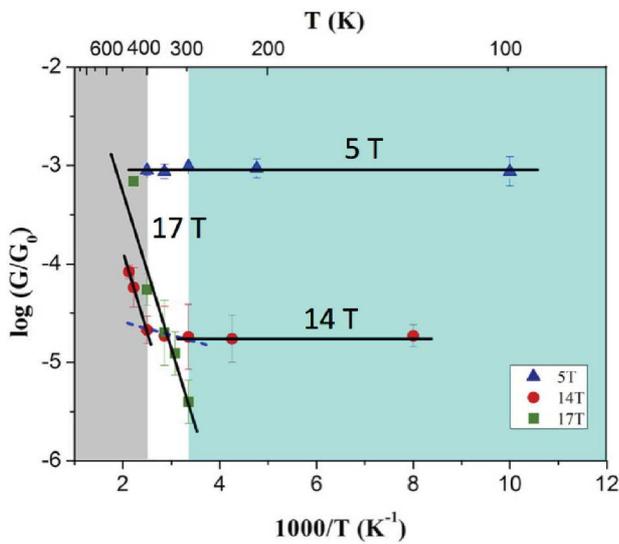


図4. オリゴチオフェン分子ワイヤー (5員環数5, 14, および17) の電気伝導度の温度依存性。

の分子では、低温領域ではトンネル伝導を、高温領域では、熱活性化型の伝導を示しており、両伝導型のクロスオーバーが確認される。

単一分子エレクトロニクスの進展

このように、BJ法により、金属-分子-金属接合のキャリア輸送機構に関する研究は飛躍的に進展し、整流特性 [8] や、電界効果トランジスタ特性 [9] も確認されている。これらの結果は、単一分子を用いた新しいスイッチング素子の可能性を期待させる。

しかしながら、金属-分子-金属のエレクトロニクスにおいては、無機半導体ナノ構造や、有機薄膜素子に比べ、性能面で画期的に優れた点は見いだされておらず、応用を見据えた新しい戦略の必要性を指摘されている。すでに、電気伝導における「ゆらぎ」や「ノイズ」を分子の組織化と協調動作によって積極的に利用し、新しい演算機能を持たせようとする研究もはじまっている。

一方で、スピントロニクスやサーモエレクトロニクスに目を向けると、金属-分子-金属接合の性能 (スピントロニクスでは磁気抵抗比、サーモエレクトロニクスでは無次元性能指数) が、理論計算では、バルク材料のそれを上回ることが予測されており [10, 11], 技術的にも実現可能なレベルに達していることを考えると、素子の作製および特性計測に挑戦することの意義は大きい。

以下では、STM-BJ法を用い、探針-分子-基板構造において、探針と基板の間に温度差をつけた時に生じる電圧、すなわち熱起電力の計測について紹介する [12]。図5に、測定システムの概要を示した [12, 13]。ペルチェ素子を用いて、基板の温度を制御している。

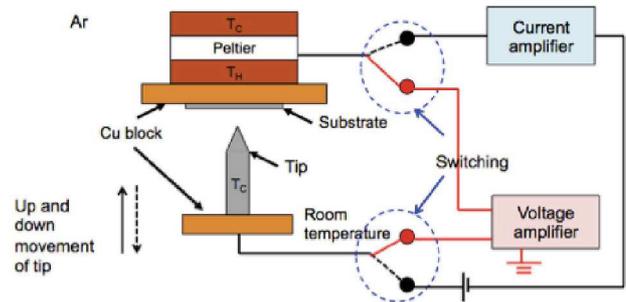


図5. STMを用いた単一分子のゼーベック係数測定システムの概要。STM探針と基板間に分子を架橋し、温度差を与えて熱起電力を計測する。アルゴン雰囲気中で計測している。

図6は、図2の長さ2.1 nmの分子 (5員環数5個) の熱起電力の値を温度差によってプロットしたものである。温度差とともに電圧が大きくなり、このことより正孔がキャリアであることがわかる。ピークに広がりが生じており、これは、分子の接合様式が多様であることに起因していると考えている。

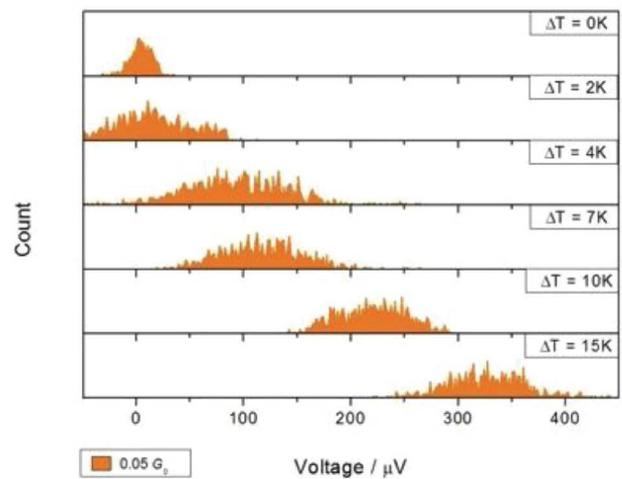


図6. オリゴチオフェン分子ワイヤー (2.1nm) の熱起電力計測。

図7は、電極として金およびニッケルを用いてベ

ンゼンジチオール (BDT) の熱起電力を計測した結果である。金を電極とした場合は、ゼーベック係数は正の値をとり、ニッケルを用いた場合は、負の値を示すことが判る。これは、キャリアとして、前者が正孔であるのに対して、後者は電子であることを示している。C₆₀やオリゴチオフェンでは、大きな変化は起こらなかったため、BDT分子に見られた変化は、分子と電極との相互作用の強さに起因していると考えられる。このことは、界面制御によりゼーベック係数の増大をもたらすことが可能であることを意味している。

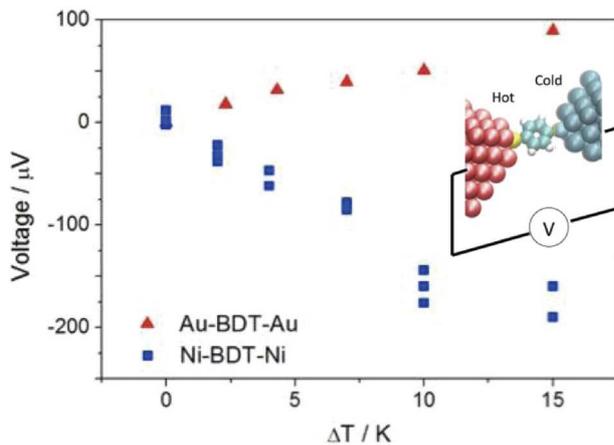


図7. Au-BDT-Au および Ni-BDT-Ni 接合の熱起電力測定結果。ゼーベック係数は、それぞれ $+7.4 \mu\text{V}$ および $-12.1 \mu\text{V}$ 。

第一原理計算を用いて考察したところ、Ni表面とBDTのスピンの依存した相互作用により、HOMOが、フェルミ準位をまたいで分裂し、状態密度(透過係数)の微分係数が反転することが示された。さらに、接合表面の粗さやNi電極の磁化方

向を変えて計算を行い、熱起電力がNi電極ではAu電極の場合よりも表面の粗さに敏感に変化すること、電極の磁化の平行・反平行で20%程度変化することを明らかにした。この結果は、分子と電極の接続界面が、物性に極めて大きな影響を与えることを示している。

このように、電極間に挿入された分子の電気特性に関する計測は、ここ10年で飛躍的に進歩した。同時に、これまでは測定上のノイズと考えられていた信号が、分子あるいは分子と電極の接続界面の構造的なゆらぎに起因することも明らかになってきた。今後は、こうした「ゆらぎ」を積極的に活用した素子を目指した研究が新しい展開をもたらすと期待される[14]。

参考文献

- [1] A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277(1974).
- [2] M. A. Reed et al., *Science* **278**, 252(1997).
- [3] B. Xu and N. J. Tao, *Science* **301**, 1221(2003).
- [4] A. Salomon et al., *Adv. Mater.* **15**, 1881 (2003).
- [5] R. Yamada et al., *Nano Lett.* **8**, 1237(2008).
- [6] R. Yamada et al., *Appl. Phys. Express* **2**, 025002 (2009).
- [7] S. K. Lee et al., *ACS Nano* **6**, 5078 (2012).
- [8] L. Diez Perez et al., *Nature Chem.* **1**, 635 (2009).
- [9] H. Song et al., *Nature* **462**, 1039 (2009).
- [10] S. Sanvito, *Nature Phys.* **6**, 562 (2010).
- [11] D. Nozaki et al., *Phys. Rev. B* **81**, 235406 (2010).
- [12] S. K. Lee et al., *Nano Lett.* **14**, 5276(2014).
- [13] P. Reddy et al., *Science* **315**, 1568(2007).
- [14] <http://www.molarch.jp>