技術解説

## 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~

夛田博一\*

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ークジャ 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ラブル-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



\*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@molectronics.jp



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 き,運良く分子が架橋されると電流値が一定の値を とる(④)。このようにして得られた電流変化をス トレッチング曲線とよぶ。MC-BJ 法では,プッシ ングロッドを制御よく上下させることにより,電極 間距離を精密に変化させる。数百回から数千回の計 測を繰り返し行い,電気伝導度のヒストグラムを作 成することにより,信頼性および再現性のある測定 値を導出する。

BJ 法を用いて,分子の種類や長さ,電極との接 合部の化学種を系統的に変化させて,電気伝導度と の関係を詳細に調べることが可能になっている。

一例として,我々のグループで取り組んだオリゴ チオフェン分子ワイヤーのSTM-BJ法による電気伝 導度の鎖長依存性および温度依存性の測定結果を紹 介する。

図2には用いた分子ワイヤーの構造を示した。合 成は、分子科学研究所・田中彰治博士による。すで に、5員環74個、分子鎖長166 nm にも達する分子 ワイヤーが合成、単離されている。電気伝導を担う チオフェンワイヤー部に対し、その外側を、あたか もビニールで被覆された導線のように、シリコン骨 格で覆う構造をとる工夫がされている。実際、この 分子の電気伝導度は、大気中でも1週間以上安定で ある。

図3は,分子ワイヤーの電気伝導度の値を分子鎖 長(5員環数)に対してプロットしたものである。 探針および基板は金を用いている。5員環14個以 下の短い分子では,電気伝導度は長さに対して指数 関数的に減少しているのに対し,17個以上の長さ では,減少が緩やかになっており,伝導機構に違い があることを示唆している。一般に,トンネル伝導 が支配的となる長さでの分子の電気伝導度(G)は, 長さ(L)に対して指数関数的に減少し,

 $G = G_i \exp(-\beta L)$ 

と表されることが知られている [4]。 $G_i$ は分子長を ゼロに外挿したときの電気伝導度に相当するため, 接触部分の電気伝導の大きさに関する情報を含んで いる。 $\beta$ はトンネル減衰定数で分子内のトンネル障 壁の高さを表し,主として分子の最高被占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) と 最低空軌道 (Lowest Unoccupied MO: LUMO)の 差で決まる。本実験で得られた $\beta$ の値 (0.14 Å<sup>-1</sup>) は, これまで計測された分子の値より小さく, HOMO-



図2. 分子ワイヤーの構造。 5員環の数と分子鎖長は,上から順に,5個(2.1nm), 8個(3.3nm),11個(4.4nm),14個(5.7nm)。図には 示していないが,5員環23個,分子鎖長9nmの分子 まで計測している。



図3. オリゴチオフェン分子ワイヤーの 電気伝導の分子鎖長依存性。

LUMO ギャップの小さな π 共役系では,分子鎖長 の変化に対する電気伝導度の減少が緩やかであるこ とを示している [5,6]。

図4に,3種類の分子ワイヤーの電気伝導度の温 度依存性を示す[7]。長さの短い分子(5員環数=5) では,温度依存性がほとんどなく,トンネル伝導が 支配的であるのに対し,長い分子(5員環数=17) では,熱活性化型の伝導を示していることがわかる。 活性化エネルギーはおよそ300 meV で,分子のね じれ運動がその起源と考えている。5員環数14個



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ー特性 [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べ

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。C<sub>60</sub>やオリゴチオフェンでは,大き な変化は起こらなかったので,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。





第一原理計算を用いて考察したところ,Ni表面 とBDTのスピンに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

- 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