分子ワイヤーの電荷輸送機構

山田 亮¹・田中彰治²・埴田博一¹¹大阪大学大学院基礎工学研究科 ☎ 560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3²分子科学研究所 ☎ 444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38 番地

(2011 年 6 月 15 日受付；2011 年 8 月 9 日掲載決定)

Carrier Transport Mechanisms in Molecular Wires

Ryo YAMADA¹, Shoji TANAKA² and Hirokazu TADA¹¹Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531²Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received June 15, 2011 ; Accepted August 9, 2011)

The mechanism of charge transport through single molecules is a key issue in molecular electronics. In addition to tunneling transport, the thermally activated process plays an important role in some cases. This article introduces our experimental results on the transition of the charge transport mechanism from the tunneling to thermally activated process as a function of molecular length in π -conjugated molecular wires.

KEYWORDS : molecular electronics, tunneling, hopping

1. は じ め に

分子一つを電極に固定し電子素子をつくる分子エレクトロニクスは、微細化の極限としてだけではなく、パルク物性を利用したこれまでの固体素子とは異なる動作原理が利用可能と期待されることから、次世代の情報処理を切り開く分野として注目されている。

1974 年に、Ratner らが、分子ダイオードの提案をして以降¹⁾、数々の実験的研究が試みられてきた。2000 年を過ぎ、ようやく、定量的に金属/単分子/金属接合（単分子接合）の電気伝導度を評価する手法が確立してきた。その後、詳細な研究の積み重ねによる実験技術の向上と理論計算の発達による着実な進展により、2009 年になり、単分子接合による整流性が確認されるなど²⁾、ここ数年で数々の興味深い能動機能が実証され、使用される分子もより高度に設計されるようになっている。

分子素子を実現する上では、電荷輸送機構の理解と制御はきわめて重要である。Fig. 1 に概念図を示すように、単分子接合では、電荷が波として分子をすり抜けて

いくトンネル伝導と、局在した電荷が分子内を移動する電荷注入型の二つの輸送機構が考えられる。これまでに観測された電荷輸送機構は、トンネル機構がほとんどであり、素子の動作もトンネル機構を前提に考察されることが多かった。しかし、ここ数年の研究で、条件が整うと電荷注入型の輸送機構が支配的になることがわかり³⁾、トンネル以外の輸送機構を利用した素子を開発できる可能性が示されている。

本稿では、オリゴチオフェン分子の電気伝導度測定により、分子長によってトンネル伝導から電荷注入型の輸送機構である熱活性型のホッピング伝導へと変化することを実験的に明らかにした結果について紹介する⁴⁻⁶⁾。

2. 分子の長さ伝導機構

単分子接合において、分子が長くなるとともに、トンネル伝導の寄与が小さくなりホッピング伝導が現れることが予測されていた⁷⁾。ホッピング伝導とトンネル伝導を見分けるためには、電気伝導度の温度依存性と分子長依存性を調べるとよい。トンネル伝導の場合は、電気伝導度は温度に依存しないのに対し、ホッピング伝導ではアレニウス型の変化を示す。また、電気抵抗の距離依存

性は、トンネル伝導の場合は指数関数的なのに対し、ホッピング伝導では直線的になる。後者では電気抵抗が、ホッピングサイトの数に比例して変化するためである。トンネル伝導よりもホッピング伝導が優勢になりはじめる長さのことを crossover length (CL) と呼ぶ。

トンネルからホッピングへの変化は、分子ワイヤーの両端にドナー分子とアクセプター分子を結合させたトライアゾ系の光励起の電子移動計測や⁸⁾、自己組織化単分子膜を利用した電気化学計測による電子移動速度の研究⁹⁾、あるいは DNA 中のホール輸送距離の測定¹⁰⁾、などから明らかにされており、同様の現象が単分子接合の電荷輸送においても発現すると期待できる。

3. π 共役系分子ワイヤーの β とホッピング伝導

単分子接合では、これまで、ほとんどの場合、電気抵抗 R が、分子長 l に対して $R = R_0 \exp(\beta l)$ という指数的な変化を示すことから、伝導機構がトンネルであるとの結論が導かれていた。 R_0 と β は定数である。 β が小さければより遠くまで電荷を輸送できることを表すため、分子ワイヤーの性能指数としてしばしば β が用いられる。

π 電子系をもつ分子の β は、真空ギャップ ($\beta = 2 \text{ \AA}^{-1}$) とくらべ 1/10 程度となることが知られており、ポルフィリン分子ワイヤーでは $\beta = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ と、非常に小さい値も報告されている¹¹⁾。しかし、 $\beta < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ともなると、 l の変化に対して線形に変化していると見なすこともできる。このため、観測している電流は、トンネル伝導だけではなくホッピング伝導の寄与があるのではないかと、あるいは、単にホッピング伝導領域を観測しているのではないかと、という懸念が生まれ、両伝導機構が重なる(あるいは、切り替わる) CL がどの程度の長さなのか問題となっている。

電荷輸送機構を知るためには長さ依存性だけでなく温度依存性をあわせて知る必要があるが、測定の困難さから、温度依存性を広い温度範囲でおこなった例は少ない。

Fig. 1. (color online). Schematic drawings of charge transport mechanisms in molecular junctions.

4. 測定方法：ブレイクジャンクション法

これまでに単分子接合の電気伝導度の測定を実現するために、さまざまな方法が提案されてきた¹²⁾。最近では、ブレイクジャンクション (BJ) 法と呼ばれる方法が主流となっている。この手法では、分子を含む溶液中で金属ワイヤーを精密に制御しながら引きちぎるときに、過渡的にできる電極/分子/電極接合を利用する。統計的な取り扱いに必要な数百回におよぶ測定を比較的簡単に繰り返すことが可能なことが最大の特徴といえる。

BJ 法は、超伝導ワイヤーを利用したトンネル接合の研究のため、Moreland と Ekin らによって開発された¹³⁾。1997 年、Reed らによって、分子接合の研究に初めて利用され¹⁴⁾、さらに 2002 年、非弾性トンネルスペクトルを含めた高度な測定が可能であることが報告され¹⁵⁾、その能力の高さが示された。2003 年、Xu と Tao らによって、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を利用した BJ 法と、電気伝導度の頻度分布解析の有用性が示され¹⁶⁾、単分子接合の電気伝導度の定量的な取り扱いが行われるようになった。

Fig. 2a に STM-BJ 法の手順を示す。電流を測りながら STM の針 (金ワイヤー) を基板 (金単結晶) にぶつけた後、引き離す。引き離す際、単一金原子からなる接点

Fig. 2. (color online). Schematic drawings of formation process of molecular junctions by the BJ method (a) and relationship between plateaus in BJ measurement and peaks in conductance histogram (b).

ができると量子化された電気伝導度 ($G_0 = 2e^2/h = 77.4 \mu\text{S}$) が観測される。さらに針を引き離すと、偶発的に分子が針と基板間に架橋される。分子が架橋しないときには針の引き上げ距離に対して電流が滑らかに変化するのに対し、分子が架橋されると電流に「ひっかかり」が観測される。このような計測を数百回繰り返し、得られた電気伝導度変化の頻度分布を作成すると (Fig. 2b), 極大値から最も安定な単一分子の電気伝導度が決定できる。基板と探針の間のバイアス電圧を変化させながら頻度分布をとることで、電流-電圧特性を得ることもできる。

STM を利用し、分子接合が形成された状態を数秒程度維持することも可能であるため、頻度分布によらず直接分子接合の電流-電圧特性を測定することも可能である。導電性探針を利用した原子顕微鏡を利用することで、分子接合に加わった応力と電流の関係を明らかにしたり¹⁷⁾、探針と基板の間に温度差をつくり、単分子接合の熱起電力を測定する例も報告されるなど¹⁸⁾、分子接合の様々な物性が測定されている。

5. 実験結果と考察

5.1 実験条件

Fig. 3 に使用した分子の構造を示す。オリゴチオフェンの両末端に電極と結合させるための SCN 基を付与してある。分子長は、チオフェン環数にして 5-23, 長さにして 2-9 nm まで変化させた。 β 位に存在しているアルキル基により溶解度を稼ぎ、アルキルシリル基により分子間でのキャリア移動を極力妨げるように設計されている。以後、分子を n 量体 (n はチオフェン環数) と記す。

測定は、ヘキサデカンあるいはメシチレンを溶媒とする各分子の 1 mM 溶液中、基板はマイカ上に蒸着し、作製した金 (111) を利用した。室温以上の測定は、アルゴン雰囲気中、室温未満の温度における測定は真空中で行った。

5.2 結果と考察 1: 分子長依存性

Fig. 4a に 5 量体の溶液中で STM の針と基板を繰り返し衝突させ、引き離した際の電流変化を示す。純粋な溶媒中では滑らかな電流の減少が観測されるのに対し、分子が溶けている溶液中では「ひっかかり」が観測されて

Fig. 3. Structure of the oligothiophene molecule used in the present study.

いる。この「ひっかかり」がみられるカーブを多数 (~ 300 本程度) 集め、電気伝導度の頻度分布図を作製したのが Fig. 4b である。頻度分布には、等間隔のピークが観測された。これらのピークは電極間に、複数個の分子が並列に存在したために生じたと考えられる。したがって最も小さい電気伝導度値を分子一本の電気伝導度と解釈した。同様の測定を、バイアス電圧を変えながら行うことで分子の電流-電圧特性を評価することが可能で、 ± 0.1 の範囲でほぼ直線関係が得られた。このバイアス領域を超えると電流変化に分子の存在を示す「ひっかかり」が観測できなくなり、分子/電極接合が不安定となっていることが示唆された。

Fig. 5a に同様の測定を種々の長さの分子に対して、バイアス電圧 0.1 V で測定された電気抵抗の分子長依存性を、片対数表示で示す。17 量体を境にして傾きが変わる直線関係が見られた。5-17 量体の領域では $\beta = 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ と求められた。 R_c は、 $l=0$, すなわち分子長がゼロのときの電気抵抗に相当するため、分子/金属の接合部の接触抵抗を表す指標として用いられ、同じく Fig. 5a から $R_c = 7.7 \times 10^5 \Omega$ と求められた。この値は、アルカンジチオールに対して求められている $1.6 \times 10^4 \Omega$ ¹⁹⁾ よりも大きな値であることから、今回用いた分子における接触抵抗がチオール結合よりも高いことがわかる。まとめると、今回用いた分子は、分子内の電気伝導は良いが接

Fig. 4. (a) Current transient curves obtained in BJ measurements. (b) Conductance histogram created from ~ 500 curves.

Fig. 5. Semilog (a) and linear (b) plot of the resistance as a function of molecular length.

触抵抗がやや大きめである、と結論づけることができる²⁰⁾。

17 量体より長い分子では、短い分子に比べると傾きがより小さくなり、 $\beta = 0.08 \text{ Å}^{-1}$ であった。Fig. 5b に、分子長に対して電気抵抗をリニアにプロットしたグラフを示す。このグラフをみると、17 量体より長い分子では、電気抵抗はほぼ直線的な変化をしていると見なすことができる。この結果は、17 量体近辺の長さで分子内の伝導機構がトンネルからホッピングへと変化したことを表している。

5.3 結果と考察 2：温度依存性

電気抵抗の分子長依存性が変化する前後である 5 量体、14 量体および 17 量体について、電気伝導度の温度依存性を測定した。Fig. 6 に結果を示す。5 量体では温度依存性は観察されず、17 量体では温度の上昇とともに電気伝導度が増加した。この結果は、長さ依存性の結果とよく対応し、5 量体はトンネル伝導、17 量体はホッピング伝導が主要な伝導機構であることを示している。アーレニウスプロットの傾きから求めた活性化エネルギーはおおよそ 0.3 eV であった。

14 量体の電気伝導度は、室温以下ではほぼ一定、室温以上では温度が上昇すると共に上昇した。この結果の解釈には次の二通りの考え方がある。①温度によって電荷輸送機構が変化し、低温ではトンネル伝導が主体的で、十分な活性化エネルギーを得た後はホッピング伝導が主体的となる。②高温領域でも、伝導機構はトンネル

Fig. 6. Arrhenius plot of the conductance of 5, 14 and 17-thiophene oligomers.

のみであるが、電極内の電子の熱励起によるフェルミレベルの広がり反映される²¹⁾。②についてより詳しく説明する。分子接合におけるトンネル確率は、分子軌道に由来する伝導チャンネルに相当するエネルギー位置で極大値を持つ。通常、電極のフェルミレベルは、このトンネル確率の極大値から外れた位置にあるが、熱励起により、より極大値に近い高いエネルギー位置からのトンネリング成分が加わるようになり、電気伝導度を増加させる。このため、伝導機構そのものは熱活性過程を持たないが、フェルミレベル近傍の電荷の熱励起状態を反映した温度依存性が電気伝導度に現れる。

仮に、②の電極内の電荷の熱励起が原因であるならば、5 量体においても同様の挙動が観察されると期待されるが、5 量体では同じ温度領域にさしかかっても電気伝導度の変化は見られない。また、温度依存性がみられる部分では、長さ依存性からホッピング伝導と帰属できる 17 量体とほぼ同じ活性化エネルギーを示している。したがって、14 量体で観測された温度依存性の変化は、伝導機構の変化を反映していると考えられる。

14 量体の結果をより詳しく見てみると、電気伝導度が急峻に上昇し始める直前には、ゆるやかな上昇が観測されており、トンネルとホッピングが共存している可能性が示唆される。温度が高い領域で、より長い 17 量体が 14 量体よりも高い電気伝導度を示していることは、分子内に注入された電荷数や移動度が分子長によって異なっていることを示しており興味深い。CL における分子内の電荷輸送機構を取り扱うには、ホッピング伝導とトンネル伝導を統一的に扱う理論の開発が必要で²²⁾、今後の進展が期待される。

同様の伝導機構の分子長依存性は、他のグループからも報告されている^{5, 6, 23~28)}。Fig. 7 にこれまでに報告された分子の分子構造、CL、およびホッピング伝導の活性化エネルギーを示す。分子構造は異なっているものの、ほ

Fig. 7. Structures of molecules showing crossover between tunneling and hopping.

ほ同程度の活性化エネルギーと CL が観測されている。

分子ワイヤーにおける電荷輸送の活性化エネルギーの起源を考察するため、よく研究が進んでいるトライアゾ系における解釈をみてみよう²⁹⁾。トライアゾ系の分子では、電荷を注入するドナー分子と、電荷を受け取るアクセプター性の分子が分子ワイヤーの両端に取り付けてある。局在した電荷が分子ワイヤー中を移動するためには、分子ワイヤーへの電荷注入と、分子ワイヤー内での電荷移動過程を考える必要がある。実際の分子ワイヤーは理想的にまっすぐに伸びているわけではなく、熱運動により曲がったりねじれたりしているため、 π 電子系が分子中でいくつかに分離された状態にある。この分離した π 軌道間を電荷が移動するプロセスがホッピング伝導の正体であり、活性化エネルギーの正体は、 π 電子系が電荷が移動するのに有利なように重なり合う配置をとる、すなわち分子のねじれを一瞬解消させるために必要なエネルギーである、と解釈できる。分子のねじれ解消により電荷移動が行われることを conformational gating と呼ぶ。

熱励起過程を伴う分子内サイト間、あるいは分子間の電子移動過程は、Marcus 理論に沿って考えることができる³⁰⁾。分子を構成する原子核、あるいは周辺環境のイオンや分子の配置が変化することにより、電子移動をおこすことのできる配置やエネルギーレベルが形成される。興味深い報告例として、分子接合がおかれた周辺環境により伝導機構が変化することが知られている。Tao らは、perylene tetracarboxylic diimide 誘導体分子を用い

た単分子接合の電気伝導度が、極性溶媒中では温度依存性を示すのに対し、非極性溶媒中では温度依存性を示さないことを報告した³¹⁾。この結果は、非極性溶媒中ではトンネル伝導であるのに対して、極性溶媒中では、いわば高速の電気化学反応によって電荷輸送が実現されていることを示しており、伝導機構の選択において再配向エネルギーが重要な役割を担っていることを示している。

実験結果を解釈する上では、意図的に溶媒を用いていない場合でも、ごく微量の極性分子が系に含まれている可能性や、電極に吸着した他の多くの分子に取り囲まれている状態であることも考慮する必要があり^{32, 33)}、伝導機構の解明には、輸送されている電荷担体の正体や周辺環境の影響などについて理論と実験の両面からの更なる研究が必要である。

6. ま と め

単分子接合において、分子の長さに依存してトンネル伝導とホッピング伝導が発現することが実験的に示された。伝導機構の移り変わりの原理や活性化エネルギーの起源および電荷担体の正体や分子内での電荷密度など、不明な点が多く残されている。分子内の伝導機構の研究は、単分子接合だけでなく、導電性高分子などのバルク物質の電子物性を理解する上でも重要であり、理論と実験の両側面での研究の発展が望まれる。

ここ 10 年の研究の進展により、単分子接合の伝導機構の詳細に踏み込んだ議論が可能となりつつあり、ごく最近、ポルフィリン分子ワイヤーの電気伝導度が温度依

存性を示すものの、伝導機構はトンネリングとして解釈可能であるとの報告もなされ、より深い議論が行われている³⁴⁾。最近では、単分子接合の磁気抵抗効果など、電子の持つ電荷だけでなくスピンの依存した伝導特性に関する実験報告も出始めるなど³⁵⁾、単分子接合の物性物理が今後より発展していくことが期待される。

謝 辞

本報告で紹介した実験結果は、能年智治、熊澤宏晃、野口元輝、Lee See Kei の学生諸氏の協力による。この場を借りてお礼申し上げる。

文 献

- 1) A. Aviram and M.A. Ratner : Chem. Phys. Lett. **29**, 277 (1974).
- 2) I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M.A. Kozhusher, I.I. Oleynik and N.J. Tao : Nat. Chem. **1**, 635 (2009).
- 3) L. Lue, S.H. Choi and C.D. Frisbie : Chem. Mater. **23**, 631 (2011).
- 4) R. Yamada, H. Kumazawa, T. Noutoshi, S. Tanaka and H. Tada : Nano Lett. **8**, 1237 (2008).
- 5) R. Yamada, H. Kumazawa, S. Tanaka and H. Tada : Appl. Phys. Express **2**, 25002 (2009).
- 6) S.K. Lee, R. Yamada, H. Tada and S. Tanaka : Functional Materials Letters **3**, 245 (2010).
- 7) C. Joachim and M.A. Ratner : PNAS **102**, 8801 (2005).
- 8) W.B. Davis, W.A. Svec, M.A. Ratner and M.R. Wasielewski : Nature **396**, 60 (1998).
- 9) A. Paul, R.M. Watson, E. Wierzbinski, K.L. Davis, A. Sha, C. Achim and D.H. Waldeck : J. Phys. Chem. B **114**, 14140 (2010).
- 10) B. Giese, J. Amaudrut, A. -K. Köhler, M. Spormann and S. Wessely : Nature **412**, 318 (2001).
- 11) G. Sedghi, K. Sawada, L.J. Esdaile, M. Hoffman, H.L. Anderson, D. Bethell, W. Haiss, S.J. Higgins and R.J. Nichols : J. Am. Chem. Soc. **130**, 8582 (2008).
- 12) F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li and N.J. Tao : Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 535 (2007).
- 13) J. Moreland and J.W. Ekin : J. Appl. Phys. **58**, 3888 (1985).
- 14) M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T. P. Burgin and J.M. Tour : Science **278**, 252 (1997).
- 15) R.H.M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N.D. Lang, M.C. van Hemert and J.M. van Ruitenbeek : Nature **419**, 906 (2002).
- 16) B. Xu and N.J. Tao : Science **301**, 1221 (2003).
- 17) B. Xu, X. Xiao and N.J. Tao : J. Am. Chem. Soc. **125**, 16164 (2003).
- 18) P. Reddy, S. -Y. Jang, R.A. Segalman and A. Majumdar : Science **315**, 1568 (2007).
- 19) X. Li, J. He, J. Hihath, B. Xu, S.M. Lindsay and N.J. Tao : J. Am. Chem. Soc. **126**, 2135 (2006).
- 20) ただし、分子末端のどこまでがコンタクトとして作用しているかは定かではないので、単純な比較はできない。
- 21) M. Poot, E. Osario, K. O'Neill, J.M. Thijssen, D. Vanmaekelbergh, C.A. van Walree, L.W. Jenneskens and H.S.J. van der Zant : Nano Lett. **6**, 1031 (2006).
- 22) H. Liu, Z. Zhao, N. Wang, C. Yu and J. Zhao : J. Comput. Chem. **32**, 1687 (2011).
- 23) S.H. Choi, B.S. Kim and C.D. Frisbie : Science **320**, 1482 (2008).
- 24) Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang and F. Wang : ACS nano **3**, 3861 (2009).
- 25) S.H. Choi, C. Risko, M.C.R. Delgado, B.S. Kim, J.-L. Brédas and C.D. Frisbie : J. Am. Chem. Soc. **132**, 4358 (2010).
- 26) T. Hines, I. Díez-Pérez, J. Hihath, H. Liu, Z. -S. Wang, J. Zhao, G. Zhou, K. Müllen and N.J. Tao : J. Am. Chem. Soc. **132**, 11658 (2010).
- 27) L. Luo and C.D. Frisbie : J. Am. Chem. Soc. **132**, 8854 (2010).
- 28) S.H. Choi and C.D. Frisbie : J. Am. Chem. Soc. **132**, 16191 (2010).
- 29) W.B. Davis, M.A. Ratner and M.R. Wasielewski : J. Am. Chem. Soc. **123**, 7877 (2001).
- 30) 渡辺 正, 中林誠一郎 : “電子移動の化学—電気化学入門” (朝倉書店, 1996).
- 31) X. Li, J. Hihath, F. Chen, T. Masuda, L. Zang and N. Tao : J. Am. Chem. Soc. **129**, 11535 (2007).
- 32) E. Leary, H. Höbenreich, S.J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R.J. Nichols, C.M. Finch, I. Grace, C.J. Lambert, R. McGrath and J. Smerdon : Phys. Rev. Lett. **102**, 086801 (2009).
- 33) V. Fatemi, M. Kamenetska, J.B. Neaton and L. Venkataraman : Nano Lett. **11**, 1988 (2011).
- 34) G. Sedghi, V.M. García-Suárez, L.J. Esdaile, H.L. Anderson, C.J. Lambert, S. Martín, D. Bethell, S.J. Higgins, M. Elliott, N. Bennett, J.E. Macdonald and R.J. Nichols : Nature Nanotech. **6**, 517 (2011).
- 35) R. Yamada, M. Noguchi and H. Tada : Appl. Phys. Lett. **98**, 053110 (2011).