

少数分子の電気伝導特性

小川 琢 治

自然科学研究機構 分子科学研究所 分子スケールナノサイエンスセンター
 ☎ 444-8787 愛知県岡崎市明大寺町東山 5-1

(2004年8月31日受理)

Electric Conduction of Small Number Molecules

Takuji OGAWA

Center for Molecular Scale Nano Science, Institute for Molecular Science, Institutes for Natural Sciences
 5-1 Higashiyama, Myodaiji-cho, Okazaki, Aichi 444-8787

(Received August 31, 2004)

Recent studies of electric conduction of small number molecules are reviewed. Topics of new methods to fabricate nano-gap electrodes, Coulomb blockade phenomena, KONDO effect, negative differential resistance, and temperature dependence are described.

1. 序 論

1つの分子の電気特性を計測しようとする実験には、物性科学者の本能を刺激するものがある。結晶や粉末を用いた電気特性計測の実験の場合、分子間の相互作用が物性を支配するし、分子間の相互作用は結晶構造や微粒子間の相互作用によって決まる。そして、結晶構造や微粒子間の相互作用は、予測したり制御したりすることが困難である。もし、1つの分子にテスターを当てるかのように電極を付けて電気特性を測ることができれば、そうした複雑な要素を全て取り除くことができ、分子構造だけで電気特性が決定できるシンプルな世界が広がっているような夢を見る。このシンプルな夢が、電子回路の究極的縮小化の方法としての現実からの要請と合わさって「分子エレクトロニクスデバイス」の研究が盛んに行われるようになった¹⁻⁵⁾。

2. ナノギャップ電極の作成方法

多くの有機分子はたとえ π 電子系を持っていても通常の意味では伝導体ではない。後から述べるように実際には非常に複雑な現象が起こるのだが、仮にトンネル効果

だけで電子が輸送されるとすると、分子の抵抗 R は現象的に次の式で表すことができる。

$$R = R_0 \exp(\beta d)$$

R_0 は有効接触抵抗、 β は減衰定数、 d は分子の長さを表す。自己集合単分子膜(SAM)をサンプルとして電導性原子間力顕微鏡(C-AFM)で計測した実験結果は、この式が良く成立していることを示している³⁾。1.5 nm程度の長さの分子で56 M Ω 程度であり、長くなると指数的に抵抗が増えていく。石田らの実験では、オリゴフェニレン系で、 $R_0 = 1.8 \times 10^4 \Omega$ 、 $\beta = 0.57 \text{ \AA}^{-1}$ の値が得られている。1 Vの電圧で1 pA(= 1×10^{-12} A)の電流を計測するのが限界であるとする、単純計算で3 nm以上の長さの単一分子の電気特性を計測することは困難になる。

そのためできるだけ小さなギャップを持つ電極を作ることが必要になる。通常の電子線リソグラフィーでは、電子線レジストの分子の大きさや電子線の散乱などの影響で7 nm以下のパターンを作ることは困難とされている。これ以下のギャップを作るために、様々な手法が開発されてきた^{6, 7)}。

最初に単一・少数分子電気伝導の実験に成功した方法は機械的あるいは電界を掛けて、金属細線やリソグラフィーで作成した金属の微少接合部を破断して1 nm程

E-mail: ogawat@ims.ac.jp

度のギャップを作る方法である。これは Break junction 法と呼ばれている。元々は、金属や超伝導体を材料に行われていた方法であるが、1997年に単一・少数有機分子の電気伝導測定に初めて用いられた⁸⁾。リソグラフィーのようにパターン作成途中に有機分子を用いずにナノギャップを作ることができるため、表面がターゲット分子以外の分子で汚染されるおそれがないというメリットがある。この方法では、あらかじめ対象分子のSAM膜を電極表面にしておくことで、破断時に高い確率でギャップ内に対象分子が入っていくようにしてあるため、比較的容易に電極/分子/電極構造を作ることができるメリットがあり、多くの単分子/少数分子伝導の実験において利用されている⁹⁻¹⁸⁾。一方で、「ひきちぎる」という荒い方法で切断面を作るため、切断面形状の再現性が悪く、表面状態が明確でないとの欠点がある。また、基礎研究としては良い方法であるが、更に高次の構造に組み上げていく場合には適切な方法ではない。そのため、最近次のような新規手法で比較的容易に、しかも電子線リソグラフィーを用いずに分子レベルのギャップを作る方法が開発されてきた^{6,7)}。

ひとつは、収束イオンビーム (FIB) 加工装置を利用する方法である。FIBとは、ガリウムのような重たいイオンのビームを収束、加速、走査して対象物に衝突させ、

スパッタリング効果で対象物を削り取る方法であるが、永瀬らはこの手法で5 nmのギャップを作成している¹⁹⁾ (Fig. 1)。

走査プローブ顕微鏡 (SPM) によるパターン形成を利用する方法もある²⁰⁾。石橋らは、電導性原子間力顕微鏡を利用して電子線レジスト上にパターンを描き最小線幅27 nmの電極を作成している^{21, 22)}。

Fig. 2に示したように何らかの方法で最初に作った構造体に対して斜め方向から蒸着をすることで、狭いギャップを作成する手法がある。これを傾斜蒸着 (Shadow evaporation) 法という²³⁻²⁵⁾。内藤らは、この手法を利用して10 nm以下のギャップを持つ電極を作成している²⁶⁾。

分子を鋳型に使うギャップを作る方法がある。これを分子定規法 (Molecular ruler method) と呼んでいる²⁷⁻³⁰⁾。この方法は、元のパターン (親構造) の上にSAM膜を積層させ、その分子の大きさをギャップ幅を調整する方法で、SAM膜の用いる分子の長さや積層数により、14~42 nm程度のギャップを作ることに成功している。この方法を利用して、分子定規により望みの場所にナノギャップを作成する手法が最近、田中らにより報告された³⁰⁾ (Fig. 3)。

インプリント (Imprint) とは、「押印」のことである。

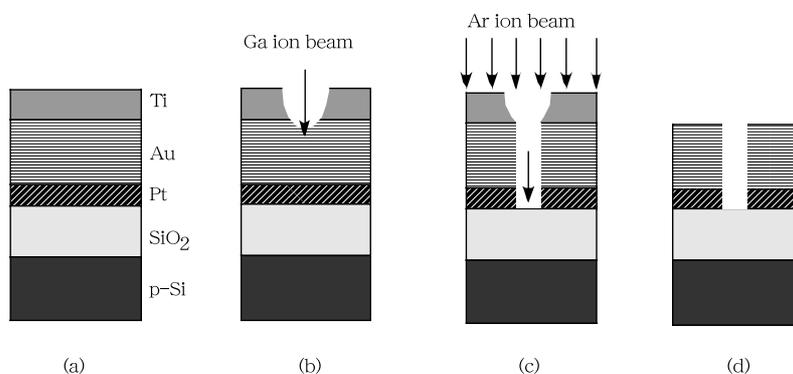


Fig. 1. Fabrication procedure (a→d) of 5 nm gap electrodes by using FIB.

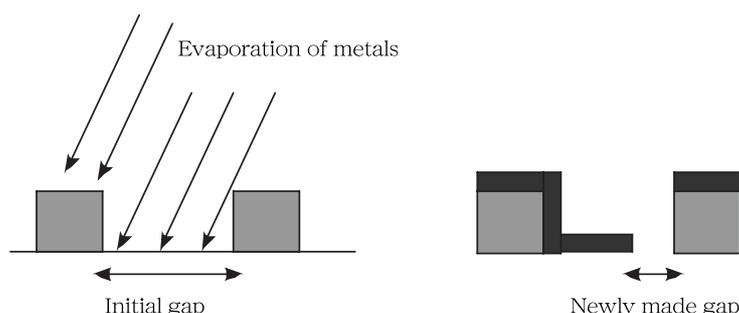


Fig. 2. Schematic diagram of shadow evaporation.

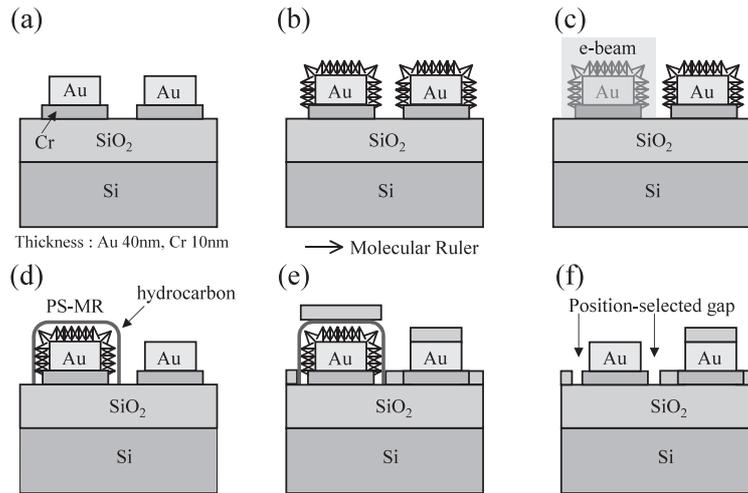


Fig. 3. Fabrication procedure (a→f) of nano-gap electrodes by using the position-selected molecular ruler method.³⁰⁾

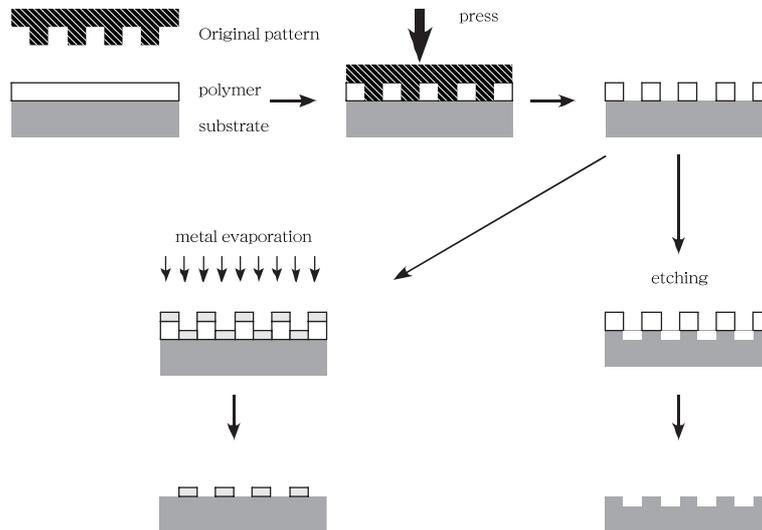


Fig. 4. Fabrication procedure of nano structures by nano-imprint.

電子線リソグラフィーなどで作成した原版をレジスト層に物理的に押しつけることで原版のパターンをレジストに転写し、このレジストのパターンをエッチングなどの手法で下の基板に複製する方法をナノインプリントと呼んでいる (Fig. 4)。この方法で、10 nm 以下のパターンの転写が可能なので、電子線リソグラフィーよりも安価に短時間での大量生産が可能である³¹⁻⁴²⁾。しかし、光リソグラフィーや電子線リソグラフィーに比べると、歩留まりが低い点が欠点である。最近では大きなウエファーに対してナノインプリントを用いてパターンニングを行っている報告もある⁴³⁻⁴⁶⁾。10 nm 以下のギャップを、ナノインプリントで作成した報告もある³⁹⁾。

3. 単分子・少数分子電気特性の計測

前項の最初に分子を通しての電子輸送の機構としてトンネル機構を紹介して、電導性原子間力顕微鏡を利用した実験では良く成立していると述べた。SAM-電導性原子間力顕微鏡を用いた実験の弱点の1つは、I-V 特性を計測する場合の電圧範囲が広くとれないことである。報告されている典型例では、せいぜいが ± 0.2 V 程度である。これは、SAMの基板側は共有結合で結ばれており力学的に強固であるが、カンチレバー/分子間は物理接触であり固定されていないので、高い電圧を掛けると電界で分子が動き正確なI-Vが得られないためである。ナノギャップ電極を用いた実験では、多くの場合分子の両

端が電極に結合しているため、より広い電圧範囲での計測が可能になる。また、分子として低電圧でレドックス可能な物を用いることでも面白い現象が観測されてくる。そうした実験においては、単純なトンネル機構による電子輸送以外の多彩な現象が報告されている。

(1) 共鳴トンネル現象⁴⁷⁻⁵⁷⁾

もっとも初期に報告された「単一分子電子伝導」の報告においては、機械的に破断した金の細線の間をベンゼンジチオールを結合した素子を用いている⁸⁾。その素子の I-V 曲線を数値微分して求めた dI/dV -V 曲線にピークが見られ、その形状が共鳴トンネル現象を仮定して計算した結果と一致することから、この実験において単分子の電子伝導の観測に成功し、共鳴トンネルが見られたとしている。

(2) クーロンブロック現象、KONDO 効果

Park らは、電界により破断した金の細線の間をコバルト錯体の分子でつないだ素子を作った^{17, 18)}。この素子においては、ゲート電極の効果があり、明確なクーロンブロック現象が見られた。コバルト錯体と電極を結合する腕が短い場合には KONDO 効果が見られているが、これは電荷がプールされてスピンの分子に残りこれを通じた共鳴トンネルが見られると解釈できる。

(3) 負の微分抵抗 (NDR)

π 共役芳香族チオールを、ナノポアを用いて素子化して I-V を計測したところ、ある電圧以上で電圧を上げるに従い電流がかえって減る、負の微分抵抗 (NDR) が観測されたとの報告がある^{58, 59)}。この有機分子素子の NDR の機構については、多くの議論がある。最初の論文では、分子がある電圧で「チャージング」されアニオンラジカルが生じることで伝導度が上がり、さらにそれ以上電圧が上がるとジアニオンになって閉殻系になるので伝導度が下がると説明されている。

Cahen らは、分子の永久双極子がデバイスの電気特性に大きな影響を与えることを明らかにし⁶⁰⁻⁶⁵⁾、その中で分子の双極子の変化により説明できる NDR があることを示した。

電気化学的にレドックス反応が容易な分子の自己集合単分子膜 (SAM) において、共鳴トンネル機構での NDR が見られるとの報告もある^{66, 67)}。

現時点で報告されている事実だけでは、見かけの NDR には様々な原因があるのか、同じ現象を見ていてその説明が異なるだけなのかを明らかにすることは困難である。

(4) 温度依存性からの伝導機構の考察

伝導機構を議論する上で温度依存性は重要なパラメータである。Reed らの実験でピフェニルメルカプタンを

Au-Ti-SAM-Au のナノホールでデバイス化して計測した系では大きな温度依存性が見られ、次の熱電子機構の式で良く記述することができた⁶⁸⁾。

$$I = AT^2 e^{a\sqrt{V} - q\Phi/kT}, a = \frac{q}{2} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 d}}$$

同じグループのフェニレン (ビスイソニトリル) を用いた実験では、熱電子機構とホッピング機構が見られ、低電圧領域ではホッピング機構が主であった⁶⁹⁾。ところが、分子をオクタンジチオールにすると、全く温度依存性が見られない。このことから、著者らはこの分子においてはトンネル機構により電子が輸送されているとしている。また、 d^2I/dV^2 -V スペクトルにおいて、アルカンの振動モードが観測されたことから単なる真空ギャップのトンネル伝導を見ているのではないことも明らかである⁷⁰⁾。同じグループの同じ手法による計測であるので、分子の電子的性質が伝導機構に影響したと考えるのが合理的であろう。

Allara らは、 π 共役ビスメルカプタンをブレイクジャンクションを用いて計測し、その温度依存性をアレニウスプロットしたところ、1本の直線にならず、温度依存性のある高温領域と、ほとんどない低温領域に分かれることを示した⁷¹⁾。前者は非コヒーレントなホッピング機構、後者はコヒーレントな超交換トンネル機構であるとされている⁷²⁾。

ギャップ長が約 15 nm の金電極に π 共役ルテニウム錯体のポリマーを乗せた素子を用いた実験が行われている^{73, 74)}。電極間に存在する分子の数は、粗い見積もりで数百個程度であるが、1つ1つのデバイスの電気特性の再現性は高く、 ± 10 V の電圧範囲でスキャンを繰り返しても特性の変化はない。これらの素子の I-V 特性の温度依存性を計測した。Schottky エミッション、Frankel-Pool, ホッピング, Fowler-Nordheim, 直接トンネルなどのモデルを用いてフィッティングを行ったところ、どれか1つのモデルで完璧にフィットすることはできなかったが、複数のモデルの線形結合でその係数を調整すると良い一致が得られることがわかった。

単純なトンネリングだけが分子中の電子輸送機構であると 3 nm 以上の距離には到達できない。一方もし、分子中の電子のコヒーレンシーが保持できるのであれば、そのコヒーレント長までは共鳴トンネルによって減衰なしに電子が輸送できるはずであるが、今のところそうした理想的な共鳴トンネル現象は分子においては観測されていない。最後の例で示したようにトンネル領域を越える電子輸送は、様々な散乱過程を経た複雑な機構で行われているようである。

光励起電子移動がトンネル領域を越えた距離でも非常

に速い速度で起こることを見ると、分子のLUMOに効率よく電子が注入できれば分子軌道を利用した効率の良い電子輸送が起こってもおかしくはないような気がする。分子を電極をつなげた系で効率が落ちるのは、やはり電極/分子の接合部での電子散乱が輸送全体のボトルネックになっているためかもしれない。これを改善するには、電極金属の選択や、有機分子と電極の結合法の選択が重要になるであろう。計測技術は、かなりの進展が見られたので、有機分子の設計と電極接合部の設計が今後益々重要になるであろう。

文 献

- 1) D.M. Adams, L. Brus, C.E.D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C.R. Kagan, P.V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R.A. Marcus, R.M. Metzger, M.E. Michel-Beyerle, J.R. Miller, M.D. Newton, D.R. Rolison, O. Sankey, K.S. Schanze, J. Yardley and X.Y. Zhu: *J. Phys. Chem. B* **107**, 6668 (2003).
- 2) W. Wang, T. Lee, M. Kamdar, M.A. Reed, M.P. Stewart, J.J. Hwang and J.M. Tour: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1006**, 36 (2003).
- 3) T. Ishida, W. Mizutani, T.T. Liang, H. Azebara, K. Miyake, S. Sasaki and H. Tokumoto: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1006**, 164 (2003).
- 4) J.G. Kushmerick, S.K. Pollack, J.C. Yang, J. Naciri, D.B. Holt, M.A. Ratner and R. Shashidhar: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1006**, 277 (2003).
- 5) T.H. Lee, W.Y. Wang and M.A. Reed: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1006**, 21 (2003).
- 6) Y.N. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul and G.M. Whitesides: *Chem. Rev.* **99**, 1823 (1999).
- 7) Y. Chen and A. Pepin: *Electrophoresis* **22**, 187 (2001).
- 8) M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin and J.M. Tour: *Science* **278**, 252 (1997).
- 9) M.A. Reed, C. Zhou, M.R. Deshpande, C.J. Muller, T.P. Burgin, L. Jones and J.M. Tour: *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **852**, 133 (1998).
- 10) C. Kergueris, J.P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbina, M. Magoga and C. Joachim: *Phys. Rev. B* **59**, 12505 (1999).
- 11) H.X. He, C.Z. Li and N.J. Tao: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 811 (2001).
- 12) R.H.M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N.D. Lang, M.C. Van Hemert and J.M. Van Ruitenbeek: *Nature* **419**, 906 (2002).
- 13) H.B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs and H. Von Lohneysen: *Chem. Phys.* **281**, 113 (2002).
- 14) H. Park, A.K.L. Lim, J. Park, A.P. Alivisatos and P.L. Mceuen: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301 (1999).
- 15) H. Park, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, J. Park and P.L. Mceuen: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 301 (1999).
- 16) H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos and P.L. Mceuen: *Nature* **407**, 57 (2000).
- 17) J. Park, A.N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, M. Rinkoski, J.P. Sethna, H.D. Abrunga, P.L. Mceuen and D.C. Ralph: *Nature* **417**, 722 (2002).
- 18) W.J. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long and H. Park: *Nature* **417**, 725 (2002).
- 19) T. Nagase, T. Kubota and S. Mashiko: *Thin Solid Films* **438/439**, 374 (2003).
- 20) D. Wouters and U.S. Schubert: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 2480 (2004).
- 21) M. Ishibashi, S. Heike, H. Kajiyama, Y. Wada and T. Hashizume: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1581 (1998).
- 22) M. Ishibashi, N. Sugita, S. Heike, H. Kajiyama and T. Hashizume: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2445 (1999).
- 23) E.T.T. Jones, O.M. Chyan and M.S. Wrighton: *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 5526 (1987).
- 24) H. Boeve, R.J.M. Van De Veerdonk, B. Dutta, J. De Boeck, J.S. Moodera and G. Borghs: *J. Appl. Phys.* **83**, 6700 (1998).
- 25) G. Philipp, T. Weimann, P. Hinze, M. Burghard and J. Weis: *Microelectron. Eng.* **46**, 157 (1999).
- 26) Y. Naitoh, K. Tsukagoshi, K. Murata and W. Mizutani: *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **1**, 41 (2003).
- 27) A. Hatzor and P.S. Weiss: *Science* **291**, 1019 (2001).
- 28) M.E. Anderson, R.K. Smith, Z.J. Donhauser, A. Hatzor, P.A. Lewis, L.P. Tan, H. Tanaka, M.W. Horn and P.S. Weiss: *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2739 (2002).
- 29) M.E. Anderson, L.P. Tan, H. Tanaka, M. Mihok, H. Lee, M.W. Horn and P.S. Weiss: *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 3116 (2003).
- 30) H. Tanaka, M.E. Anderson, M.W. Horn and P.S. Weiss: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L 950 (2004).
- 31) M. Austin and S.Y. Chou: *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 665 (2002).
- 32) M.D. Austin and S.Y. Chou: *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4431 (2002).
- 33) Y. Igaku, S. Matsui, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu, M. Komuro and H. Hiroshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 4198 (2002).
- 34) M.D. Austin and S.Y. Chou: *Nano Lett.* **3**, 1687 (2003).
- 35) Y. Chen, D.A.A. Ohlberg, X.M. Li, D.R. Stewart, R.S. Williams, J.O. Jeppesen, K.A. Nielsen, J.F. Stoddart, D. L. Olynick and E. Anderson: *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1610 (2003).
- 36) Y. Hirai, S. Yoshida, N. Takagi, Y. Tanaka, H. Yabe, K. Sasaki, H. Sumitani and K. Yamamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3863 (2003).
- 37) S. Matsui, Y. Igaku, H. Ishigaki, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, H. Namatsu and M. Komuro: *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 688 (2003).
- 38) T. Ono, C. Konoma, H. Miyashita, Y. Kanamori and M. Esashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 3867 (2003).
- 39) M.D. Austin, H.X. Ge, W. Wu, M.T. Li, Z.N. Yu, D. Wasserman, S.A. Lyon and S.Y. Chou: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5299 (2004).
- 40) G.Y. Jung, S. Ganapathiappan, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.

- L. Olynick, Y. Chen, W.M. Tong and R.S. Williams: Applied Physics a-Materials Science & Processing **78**, 1169 (2004).
- 41) T. Martensson, P. Carlberg, M. Borgstrom, L. Montelius, W. Seifert and L. Samuelson: Nano Lett. **4**, 699 (2004).
- 42) M. Otto, M. Bender, F. Richter, B. Hadam, T. Kliem, R. Jede, B. Spangenberg and H. Kurz: Microelectron. Eng. **73/74**, 152 (2004).
- 43) M.T. Li, L. Chen, W. Zhang and S.Y. Chou: Nanotechnology **14**, 33 (2003).
- 44) W. Zhang and S.Y. Chou: Appl. Phys. Lett. **83**, 1632 (2003).
- 45) C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis and R. Pelzer: Microelectron. Eng. **73/74**, 172 (2004).
- 46) U. Plachetka, M. Bender, A. Fuchs, B. Vratzov, T. Glinsner, F. Lindner and H. Kurz: Microelectron. Eng. **73/74**, 167 (2004).
- 47) M. Magoga and C. Joachim: NATO ASI Ser. Ser. E **341**, 219 (1997).
- 48) M. Magoga and C. Joachim: Phys. Rev. B **56**, 4722 (1997).
- 49) S. Nakanishi and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3805 (1998).
- 50) S. Nakanishi and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 1400 (1998).
- 51) S. Nakanishi and M. Tsukada: Surf. Sci. **438**, 305 (1999).
- 52) N. Kobayashi and M. Tsukada: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 3805 (1999).
- 53) K. Tagami and M. Tsukada: Curr. Appl. Phys. **3**, 439 (2003).
- 54) K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge and P. Ordejon: Ann. N.Y. Acad. Sci. **1006**, 212 (2003).
- 55) C.K. Wang and Y. Luo: J. Chem. Phys. **119**, 4923 (2003).
- 56) Y.Q. Xue and M.A. Ratner: Phys. Rev. B **68**, 115406 (2003).
- 57) Y.Q. Xue and M.A. Ratner: Phys. Rev. B **68**, 115407 (2003).
- 58) J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett and J.M. Tour: Science **286**, 1550 (1999).
- 59) J. Chen, W. Wang, M.A. Reed, A.M. Rawlett, D.W. Price and J.M. Tour: Appl. Phys. Lett. **77**, 1224 (2000).
- 60) D.G. Wu, J. Ghabboun, J.M.L. Martin and D. Cahen: J. Phys. Chem. B **105**, 12011 (2001).
- 61) Y. Selzer, A. Salomon, J. Ghabboun and D. Cahen: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **41**, 827 (2002).
- 62) Y. Selzer, A. Salomon and D. Cahen: J. Phys. Chem. B **106**, 10432 (2002).
- 63) D. Cahen and G. Hodes: Adv. Mater. **14**, 789 (2002).
- 64) A. Vilan, J. Ghabboun and D. Cahen: J. Phys. Chem. B **107**, 6360 (2003).
- 65) A. Salomon, D. Berkovich and D. Cahen: Appl. Phys. Lett. **82**, 1051 (2003).
- 66) C.B. Gorman, R.L. Carroll and R.R. Fuierer: Langmuir **17**, 6923 (2001).
- 67) R.A. Wassel, G.M. Credo, R.R. Fuierer, D.L. Feldheim and C.B. Gorman: J. Am. Chem. Soc. **126**, 295 (2004).
- 68) C. Zhou, M.R. Deshpande and M.A. Reed: Appl. Phys. Lett. **71**, 611 (1997).
- 69) J. Chen, L.C. Calvet, M.A. Reed, D.W. Carr, D.S. Grubisha and D.W. Bennett: Chem. Phys. Lett. **313**, 741 (1999).
- 70) W.Y. Wang, T. Lee, I. Kretzschmar and M.A. Reed: Nano Lett. **4**, 643 (2004).
- 71) Y. Selzer, M.A. Cabassi, T.S. Mayer and D.L. Allara: J. Am. Chem. Soc. **126**, 4052 (2004).
- 72) E.G. Petrov, Y.V. Shevchenko, V.I. Teslenko and V. May: J. Chem. Phys. **115**, 7107 (2001).
- 73) K. Araki, H. Endo, G. Masuda and T. Ogawa: Chem. Eur. J. **10**, 3331 (2004).
- 74) K. Araki, H. Endo, H. Tanaka and T. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L 634 (2004).