単分子トランジスター入門 ―正統クーロン閉塞模型―

西 嶋 光 昭*1

Introduction to Single-Molecule Transistor —Orthodox Coulomb-Blockade Model—

Mitsuaki NISHIJIMA*1

*1Kyoto University, professor emeritus

(Received March 24, 2009, Accepted July 15, 2009)

Basic concepts, within the so-called Coulomb-blockade model, of a single-molecule transistor are reviewed. Beginning with a short summary of the experimental methods, the basic model of the electron transport theory, its single-electron-transistor limit, transport through a multi-level quantum dot (molecule), and the transport through a molecule with excited (vibrational) levels are discussed. Representative experimental results are given. Theories on the interaction between tunneling electrons and the molecular vibration are briefly described.

1. はじめに

人工的に作った量子ドット(quantum dot)に電流を流そうとすると、個々の電子によるドットの帯電現象やドットの エネルギー準位の量子化などを考慮しなければならない.こ のような量子ドットの電子輸送の研究は、これまでに大幅な 進歩を遂げてきた¹⁻³⁾.

一方,量子ドットの研究を,分子・ナノチューブ・ナノ結 晶などの化学的ナノ構造の電子輸送の研究に応用する研究 も,最近多く行われるようになってきた⁴⁾.

最も単純な電極-単分子-電極構造は、単分子の両端を単一 原子を通して、電極(Au, C, Si電極など)に化学結合(S-Au, C-C, C-Si 結合など)を形成させた分子ワイヤーである. Landauer⁵⁾は電荷がこのような構造を干渉性弾性散乱(coherent elastic scatterting)過程によって通過すると仮定し た.

電極間に印加する電圧を *V*,流れる電流を*I*とすると,一般に $G = \partial I / \partial V$ を電気伝導度(コンダクタンス, conductance)と定義する. Landauer によると,弾性散乱過程の電気伝導度 *G*は(バイアス電圧が低い場合)次式で与えられる(Landauer の式, Landauer formula)^{5,6}:

$$G = (2e^2/h) \sum_{ij} T_{ij} \tag{1}$$

ここで, e:電子の電荷 (=1.60×10⁻¹⁹ C), h:プランク定 数, $T_{ij}:$ 入射チャンネル i から出射チャンネルjへの透過確 率である [i, jは分子ワイヤーの方向(電流の流れる方向) に垂直な横モードの量子数;ワイヤーの断面がナノスケール であることに起因する]. 理想的な伝導チャンネル(透過確 率=1) が一つある場合には, $G=G_0=2e^2/h=(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ ~77.5 μ S [1S (ジーメンス, siemens)=1/ Ω =1モー (mho)], 伝導度量子(quantum of conductance)] とな る^{*2,*3}. 金電極-金原子-金電極構造(点接触, point contact) の伝導度は G。であることが、実験的に知られている^{7,8)}.

分子の場合について透過確率を計算すると、伝導度 G は 次式で与えられる⁶⁾:

 $G = (2e^2/h) \operatorname{Tr}[G^{(M)}\Gamma^{(R)}G^{(M)\dagger}\Gamma^{(L)}]$ (2) ここで、Tr は分子の状態に関するトレース(trace、対角成 分の総和)、 $G^{(M)}$ は分子両端間の電子散乱を記述するグリー ン関数(Green's function)である、 $\Gamma^{(R)}[\Gamma^{(L)}]$ は分子と右 [左]電極間のカップリングを記述するスペクトル密度 (spectral density)である、電極-単分子-電極構造が既知で あれば、G は電子構造理論を用いて計算することができる.

単分子の電子輸送の実験には(2端子)分子ワイヤーを用いた研究が(比較的多く)行われている.しかし,本稿では(3端子)単分子トランジスターの研究を中心に,電子輸送の基本的な概念("正統クーロン閉塞模型")や研究をレビューしたい.トランジスター構造の場合,ゲート電極にバイアス 電圧を印加できるので,分子のエネルギー準位位置を人為的に変化させることができ,電子輸送に関するより詳細な情報 を得ることができる.

Fig.1右下に、 C_{60} トランジスターの構造と電気測定回路 を示す⁹⁾. C_{60} トランジスターは C_{60} 、ソース (source)、ド レイン (drain)、(C_{60} の静電ポテンシャルを変えるための) ゲート (gate) 電極から成り立つ.[この例では、ゲート電 極には縮退ドープSiウエーファーが使われており、トラン ジスター構造はそのウエーファー上のSiO₂絶縁層の上に作 られている.]測定回路において、 $V(V_{G})$ はソース (ゲー ト) 電極に印加された電圧、Iはドレイン電極を流れる電 流、を表す.

誁

^{*1} E-mail: nishihv@ybb.ne.jp (京都大学名誉教授)

^{*2} 簡単には, $I = \Delta nqv = [D(\varepsilon)qV/L]qv = (2e^2/h)V$ より, $G_o = I/V = 2e^2/h$ となる $[q = -e, D(\varepsilon) = (L/\pi\hbar)(m/2\varepsilon)^{1/2} = 2L/hv]$, C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, New York, 2005). T = 1であっても電極間の伝導度は, ワイヤーに単位時間あたりに注入できる電子(波束)の数が制限される(量子力学的効果)ため, 有限となることに注意.

^{*3} $R_0 = h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$ を抵抗量子 (quantum of resistance) とよぶ.



Fig. 1 (lower right) Structure of a C_{60} transistor and the electrical-measurement circuit. (center) Examples of the measured current-voltage (*I*–*V*) curves. (upper left) Bias-voltage dependences of the conductance ($\sim I/V$). Reprinted with permission from ref. 9.

Fig. 1 中央に C_{60} トランジスターの電流-電圧(*I*-*V*)曲線の測定例を示す(パラメーター:ゲート電圧 V_G ,温度 *T* = 1.5 K)⁹⁾. バイアス電圧 V=0 V 近傍では電流はゼロであり、電圧を上げていくと階段状に増加する.ゲート電圧 V_G を変えると、伝導度がゼロの領域(伝導度間隙, conductance gap)が変化する.

これまでに,単分子トランジスターで調べられた分子と主 な研究内容を,**Table 1**にまとめた.これまで報告された単 分子トランジスターに関するレビューについては,文 献¹⁰⁻¹²⁾を参照されたい.

2. 単分子トランジスター接合の作製方法

接合(junction)の作製には、大別すると(1)電位移動(エ レクトロマイグレーション、electromigration),(2)斜め(角 度、影)蒸着 [oblique (angle, shadow) evaporation],(3)機 械操作 (mechanical manipulation) などが使われている¹¹⁾. 機械操作はさらに機械的制御破断接合(mechanically controlled break junction, MCBJ)を作る方法、走査プローブ顕 微鏡 [STM,(伝導性探針つき, conducting, conductive) AFM] などを用いる方法に分類される.詳細については文 献¹¹⁾や個々の論文を参照されたい、本稿では具体例として, C_{60} トランジスター接合の作製方法を記す⁹⁾.

まず電子ビーム・リソグラフィー (electron-beam lithography)を用いて一対の(つながれた)金電極をつく る.次に C_{60} の希薄トルエン溶液を金電極に塗布する.その 後,エレクトロマイグレーションによって,電極間に間隙を つくる.間隙位置における電極の幅(厚さ)は100(15)nm 程度である.間隙は一様ではなく,最も狭い間隙(1nm程 度)は両金属電極の小さな出っ張りの間に形成される.

電極間にバイアス電圧 Vを印加して、電極間を流れる電流 Iを測定すると、伝導度($\sim I/V$)ははじめ低電圧で急激に減少し(Fig. 1 左上、黒矢印)、バイアス電圧が約 2 V に近づくと約0.05 mS になる(Fig. 1 左上、黒曲線). [C_{60} 溶液を塗布していない場合は、この変化は観察されない(Fig.

1 左上, 灰曲線).] バイアス電圧をさらに上げていくと伝導 度はさらに小さくなって, 接合はトンネリング領域に入る (Fig. 1 左上, 白抜き矢印).

3. 単分子トランジスターの電気伝導の理論

モデル・ハミルトニアンを用いる方法とアブ・イニシオ (ab initio,量子化学)計算に大別されるが,ここではモデ ル・ハミルトニアンを用いる方法について述べる.

単分子トランジスターのハミルトニアンは次式で表すこと ができる¹¹⁾:

$$H = H_{\text{Se, De}} + H_{\text{Me}} + H_{\text{Mv}} + H_{\text{Sv, Dv}} + H_{\text{t}} + H_{\text{Me-Mv}} + H_{\text{Mv-Sv/Dv}}$$
(3)

 $H_{\text{Se, De}} = \sum_{\sigma, \alpha=\text{S, D}} \varepsilon_{\sigma\alpha}(\boldsymbol{k}) c_{\boldsymbol{k}\sigma,\alpha}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\sigma,\alpha} : \mathcal{V} - \mathcal{X} (S)$ およびドレ イン (D) 電極の電子状態を記述する [$\varepsilon_{\sigma\alpha}(\boldsymbol{k})$: 波数ベクト

ル*k*,スピン状態*σ*をもつソースまたはドレイン (α) の軌 道エネルギー, $c_{k\sigma,\alpha}^{\dagger}(c_{k\sigma,\alpha})$:電子生成(消滅)演算子].

 $H_{Me} = \sum_{i} p_{i}^{2}/2m + \sum_{i \neq j} e^{2}/|r_{i} - r_{j}| + (電子とイオン・コアの)$ 引力相互作用) + (分子内電子とソース・ドレイン電極内電子の反発相互作用):ソース-ドレイン間にある分子内電子の 電子状態を記述する ($p_{i}: i$ 番目の電子の運動量, m: 質量, $e: 電荷, r_{i}: 位置$).

 $H_{Mv} = \sum_{l} \hbar \omega_l a_l^{\dagger} a_l :$ 分子振動を記述する [$\hbar \omega_l :$ 振動エネル ギー, l :振動モード, $a_l^{\dagger}(a_l) :$ 分子振動の生成(消滅)演算 子]. 分子の重心運動も含める.

$$H_{\text{Sv, Dv}} = \sum_{q} \hbar \Omega_q b_q^{\dagger} b_q : \mathcal{Y} - \mathcal{X} \cdot \mathbb{F} \mathcal{V} / \mathcal{Y} \mathcal{O}$$

$$(\mathcal{I} \mathcal{V}) \quad \mathcal{F} = \sum_{q} \hbar \Omega_q b_q^{\dagger} b_q : \mathcal{I} - \mathcal{I} \mathcal{I} = \mathcal{I}$$

フォノン)を記述する [$\hbar \Omega_q$:振動エネルギー, q:振動モード, $b_q^{\dagger}(b_q)$:生成(消滅)演算子].

 $H_{t} = \sum_{k\sigma, n, \alpha=S, D} t_{nk, \alpha}(\{x_{l}\})[c_{k\sigma, \alpha}^{\dagger}d_{n\sigma} + HC]: \mathcal{Y} - \mathcal{X} \cdot \mathbb{F} \mathcal{V} \mathcal{A}$ $\mathcal{Y} - \mathcal{P} \mathcal{F}$ 間のトンネリングを記述する $[t_{nk, \alpha}: \mathbb{F} \mathcal{Y} \mathcal{A} \mathcal{Y} \mathcal{I} \mathcal{I}$ 行列要素, $x_{l}: \mathcal{P} \mathcal{F}$ 振動の変位演算 $\mathcal{F}(\propto a_{l}^{\dagger} + a_{l}), d_{n\sigma}(d_{n\sigma}^{\dagger}):$ エネルギー準位 $n, \mathcal{X} \mathcal{C} \mathcal{Y} \sigma$ をもつ分子内電子の消滅(生成) 演算子, HC: エルミート共役].

 $H_{\text{Me-Mv}} = \sum_{n\sigma, l} \lambda_{nl} x_l \hbar \omega_l d_{n\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma}$: 分子内電子と分子振動のカッ プリングを記述する (λ_{nl} : カップリング定数).

 $H_{Mv-Sv/Dv} = \sum_{l_q} \beta_{l_q} x_l X_q : 分子振動とソース・ドレイン電極の振動 (バルク・フォノン)のカップリングを記述する (\beta_{l_q}: カップリング定数, X_q: バルク・フォノンの変位演算子).$

4. 単電子トランジスター極限

通常の単電子トランジスター極限では、振動の自由度を全く無視し、 $H=H_{Se, De}+H_{Me}+H_t$ だけを考慮する.

また、分子-電極間の電子間反発項を単純に一定の電気容量をもつ古典的なキャパシター(全電気容量: $C=C_{\rm S}+C_{\rm D}+C_{\rm G}, C_{\rm S}: 分子-ソース, C_{\rm D}: 分子-ドレイン, C_{\rm G}: 分子-ゲー$

C₆₀ :

 $Resonance\ inelastic\ tunneling\ via\ vibronic\ excited-levels\ (vibrations\ :\ intramolecular\ vibration,\ substrate-molecule\ vibration) \ [Park^{9]} \ [Park$

Conjugated	l molecules	(oligothiop	henes, T2	2, T3,	TBT, T	4):	
Resonanc	e inelastic tu	inneling via	vibronic e	excited	-levels [Zhitenev ²	ך (5

Co complexes (Co-terpyridal complexes, [Co (tpy-(CH₂)₅-SH)₂]²⁺, [Co (tpy-SH)₂]²⁺) :

Resonance inelastic tunneling via electronic excited-levels, Zeeman splitting, Kondo effect (magnetic-field temperature dependences) [Park²⁴]

V₂ molecule [divanadium molecule, N, N', N"-trimethyl-1, 4, 7-triazacyclononane)₂-V₂ (CN)₄ (μ -C₄N₄)]: Kondo effect (magnetic-field temperature dependences), Zeeman splitting [Liang²⁶]

 π -conjugated molecule [p-phenylenevinylene oligomer, oligophenylenevinylene, OPV5, (E, E)-1, 4-bis{4-{(E)-4-(tert-butylthio) styryl}} benzene]:

Multiple charge states (N-4, \cdots , N-1, N, N+1, \cdots , N+4), image-charge effect [Kubatkin¹⁶]

[2] rotaxane derivatives (AR⁴⁺, SR⁴⁺, AD, SD) :

Multiple charge states [Yu²⁷]

 C_{60} :

Resonance inelastic tunneling via vibronic excited-states, Kondo effect [Yu²⁸]

π -conjugated molecule (OPV5) :

Image-charge effect [Kubatkin²⁹⁾]

C_{60} :

Effects of ferromagnetic (Ni) electrodes on Kondo effect \cdot electron correlation, magnetic-field \cdot temperature dependences, increase of the magnetoresistance [Pasupathy³⁰]

$Transition-metal\ complex\ [transition-metal\ (M)\ complex\ (M=Co)]:$

Inelastic cotunneling (vibrational excitation), Kondo effect $[Yu^{31}]$

C_{140} :

Resonance inelastic tunneling via vibronic excitation (vibration : intramolecular stretch vibration) [Pasupathy³²]

C₆₀ :

Supression of the Coulomb blockade, appearance of negative resistance (by sample preparation in high vacuum) $[Danilov^{21}]$

 $Transition-metal \ complexes \ [transition-metal \ (M) \ complexes \ (M=Co, \ Cu, \ Zn)]:$

Kondo effect, temperature dependence [Yu³³]

3-metal molecules [trimetal molecules : trinuclear dipyridylamido complexes, Cu_3 (dpa)₄ Cl_2 , Ni_3 (dpa)₄ Cl_2 (dpa=2, 2'-dipyridylamide)]:

Resonance inelastic tunneling via vibronic excited-levels (vibration : intramolecular vibration) [Chae³⁴]

Magnetic molecules $[Mn_{12}O_{12} (O_2C-R-SAc)_{16} (H_2O)_4, R = \{C_6H_4, C_{15}H_{30}\}; Mn_{12}$ -acetate derivatives, single-molecule magnets]: Observations of complete-current-supression region negative resistance, spin characteristics of the molecules (high-spin ground state, magnetic excitation) and tunneling [Heersche³⁵]

σ - π - σ conjugated molecule (sulfur end-functionalized tercyclohexylidene) :

Electron transport via a single level, temperature dependence originating from the Fermi distribution of electrodes (10–300 K) [Poot³⁶]

Bipyridyl-dinitro oligophenylene-ethynylene dithiol, BPDN-DT :

Switching phenomena and hysteresis [Keane³⁷]

Magnetic molecule $[Mn_{12}O_{12} (O_2C-R)_{16} (H_2O)_4, R = functional group; Mn_{12} derivative, single-molecule magnet]: Magnetic-field-dependent measurements, intramolecular exchange interaction magnetic anisotropy and tunneling <math>[Jo^{38}]$

π -conjugated molecule [oligophenylenevinylene (OPV3) derivative] :

Control of the molecule–electrode coupling by the use of the intramolecular tunneling barrier, and the electron–transport mechanism [Danilov³⁹]

π -conjugated molecule (OPV5) :

Electronic excitation (finite-bias singlet-triplet Kondo effect, etc.), magnetic-field dependence [Osorio⁴⁰]

Transition-metal complexes (ferrocene [(Cp)₂Feⁿ⁺], tris (2, 2'-bipyridine) ion [(bpy)₃Feⁿ⁺]) : What is a specific term is the factor [de Leen(1)]

Vibrational excitation, Frank-Condon factor [de Leon⁴¹]

ト間の寄与)を用いて近似する ["一定相互作用(constant interaction)" 模型]. この場合, H_{Me} は次式で表すことがで きる¹³⁾.

$$H_{\rm Me} = \sum_{n\sigma} \varepsilon_{n\sigma} d_{n\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma} + E(N)$$
$$E(N) = (Ne)^2 / 2C - eV_{\rm G}N$$
$$N = \sum_{\sigma} d_{n\sigma}^{\dagger} d_{n\sigma}$$
(4)

[$\varepsilon_{n\sigma}$: 分子の軌道エネルギー, n: エネルギー準位, σ : ス ピン, $d_{n\sigma}^{\dagger}(d_{n\sigma})$: 電子の生成(消滅) 演算子, E(N): 分子 内電子(N: 電子総数)の全静電ポテンシャル・エネルギー (帯電エネルギーとゲート電圧が寄与するポテンシャル・エ ネルギーの和, V_{G} : ゲート電圧)].

以下では、特に断らない限り、さらに、 $\varepsilon_{n\sigma}$ はスピン(σ) に依存せず、 $t_{nk,\alpha}$ は波数ベクトル(k)に依存しないと仮定 する.なお、一個の分子は(とくに振動励起が関与するとい う重要な差異を除けば)量子ドットの極限と考えられるの で、以下では"分子"と"ドット"は区別しない.

4.1 単電子トランジスター入門

4.1.1 N, N+1 量子ドットの電気化学ポテンシャル

単電子トランジスターの等価回路を Fig. 2 に示す¹⁰⁾.量 子ドット(QD)がソース、ドレイン、ゲートの3つの電極 で囲まれている. Vはバイアス電圧、 V_G はゲート電圧であ る.また、ドットは静電容量(C_S, C_D, C_G)を通して3つの 電極とカップリングしている.ドットはトンネリング障壁を 通してソース・ドレインに接続されている($\Gamma_{S(D)}$:トンネ リングによる軌道エネルギーの広がり)ので、ドット上の電 子数 Nはよく規定されている.

まず3つの電極電圧の効果を無視しよう. $C = C_{\rm S} + C_{\rm D} + C_{\rm G}$ とすると、N個の電子をもつドット(N電子ドット)の 全静電ポテンシャル・エネルギーは (Ne)²/2C となる(Cはドット電子数に依存しないと仮定する).

i電子ドットの化学ポテンシャルを *E*_i とすると,(電子間 相互作用を無視すると,*E*_i は *i* 番目の電子が占有する軌道の 軌道エネルギーであるので)*N*電子ドットの全エネルギー

は $U(N) = \sum_{i=1}^{N} E_i + (Ne)^2 / 2C$ で与えられる. 同様にして.

 $U(N-1) = \sum_{i=1}^{N-1} E_i + [(N-1)e]^2/2C$ で与えられる.





Fig. 2 Equivalent circuit of a single-electron transistor. Reprinted with permission from ref. 10.

目の電子をドットに付加するのに必要な極小エネルギー)は $\mu_N \equiv U(N) - U(N-1) = E_N + (N-1/2)e^2/C$ (5)

で与えられる.

同様にして、 $\mu_{N+1} = \mu_N + e^2/C + \Delta E$ で与えられる ($\Delta E = E_{N+1} - E_N$;ドットの互いに隣り合うエネルギー準位間のエネルギー間隙;以下では、Nに依存しないと仮定する).よって、(N+1) 番目の電子のエネルギーはN番目の電子のエネルギーよりも $e^2/C + \Delta E$ (=電荷付加エネルギー, charge addition energy) だけ大きくなる.ここで e^2/C (= E_c)は電子間反発に打ち勝つためのエネルギー[便宜上、帯電エネルギー(charging energy) とよぶ^{*4,*5}]である.

4.1.2 電極電圧の効果

3つの電極電圧の効果を考慮すると,

$$\mu_N = U(N) - U(N-1) = E_N + (N-1/2)e^2/C - eV_{dot}$$
(6)

で与えられる.ここで V_{dot} (ドットの"電圧")は次式で与 えられる(注:Fig.2の場合, $V_{D}=0$):

$$V_{\rm dot} = (1/C) \sum_{i=S, \, D, \, G} C_i V_i = (C_S/C) \, V + (C_G/C) \, V_G$$
(7)

(6),(7)から,バイアス(ゲート)電圧の変化 $\Delta V (\Delta V_G)$ によってもたらされる,N電子ドットの電気化学ポテンシャルの変化 $\Delta \mu_N \varepsilon$,求めることができる:

 $\Delta \mu_N = -e[(C_S/C) \Delta V + (C_G/C) \Delta V_G]$ (8) すなわち,電極電圧が μ_N を制御する効率は電極の容量と全 容量の比に比例する.

4.1.3 エネルギー準位図と伝導度曲線

Fig. 3に単電子トランジスターのエネルギー準位図の例 を示す¹⁰⁾. $\mu_{S}(\mu_{D})$ はソース(ドレイン)の電気化学ポテン シャル, $k_{B}T$ は熱エネルギー, Γ はドットの電子準位エネル ギーの広がりである. $eV(>0) = \mu_{D} - \mu_{S} \sim 0$, $\mu_{D} = 0$ と仮定 した. ドットには N 個の電子があり, μ_{N} 以下の準位は電子 で満たされている. μ_{N+1} は, μ_{S} , μ_{D} よりも上にあるので, 電子で満たされていない. いいかえれば, 電流は電荷付加エ ネルギーによって"閉塞"(クーロン閉塞, クーロン・ブロ ッケード, Coulomb blockade) されている. ゲート電圧 V_{G} をプラス(マイナス)側に掃引すると,ドットの電気化学ポ



Fig. 3 Energy diagram of a single-electron transistor. Reprinted with permission from ref. 10.

*4 一般に, e²/2C を帯電エネルギーとよぶ.

^{*5} 電荷付加エネルギーはイオン化エネルギーと電子親和力との差 のエネルギーで与えられる³⁾.



Fig. 4 Gate-voltage dependence of the conductance. Reprinted with permission from ref. 10.

テンシャルが下がる(上がる)ので、ドットにある電子数を 変化させることができる.

Fig. 4 に ($eV \sim 0$ における) 伝導度(G) のゲート電圧依存性(伝導度曲線)の例を示した¹⁰. 伝導度曲線は一連の ピーク(クーロン・ピーク, Coulomb peak) と谷(クーロン谷, Coulomb valley)を示す(クーロン振動, Coulomb oscillation).谷ではドットの電子数は一定(…, N-1, N, N+1,…)であり,電流は電荷付加エネルギーによって閉塞 されている.伝導度ピークにおいては、ドット内の電子数は 近接する2つの電荷状態間を振動する.例えば,N電子谷 と(N+1)電子谷との間の伝導度ピークでは、Nおよび (N+1)電子状態間を振動させながら,電流を運ぶ.

4.1.4 必要条件

単電子トランジスターでは一個の電子を制御する.これに は次の条件が成り立たなければならない(Fig. 3):

1. $E_{\rm c} + \Delta E \gg k_{\rm B} T$

ー個の電子を分子へ付加するのに必要なエネルギー (E_c + ΔE) (電荷付加エネルギー) が熱エネルギー (k_BT) より も十分大きい.

2. $\Delta E \gg k_{\rm B}T$

分子を"量子ドット"として扱う.

3. $\Gamma \ll k_{\rm B}T$

トンネリングによる,軌道エネルギーの広がり $\Gamma = \Gamma_{\rm S} + \Gamma_{\rm D}$ を,熱エネルギーに比べて無視する. $\Gamma_{\rm S(D)} = \hbar \gamma [\gamma: トンネ$ リング速度=単位時間あたりのトンネリング確率(トンネリング電子数);V~0の場合, $\gamma = (2\pi/\hbar) |t_{\rm S(D)}|^2 \rho_{\rm S(D)}(E_{\rm F}), t_{\rm S(D)}:分子-電極間のトンネリング行列要素,<math>\rho_{\rm S(D)}(E_{\rm F}):$ フェルミ準位における電極の電子状態密度]^{14),*6}.

4.1.5 単準位量子ドット

最も簡単な単電子トランジスターは、ドットに一つの準位 μ_{N+1} (Fig. 3) だけが、存在する場合である(単準位量子ド ット). この場合、ドットには N 電子状態(μ_{N+1} に電子が ない)と、(N+1)電子状態(μ_{N+1} に1個の電子がある) の2つしかない、電子輸送の際には、量子ドットがこの2 つの状態のどちらかをとり、電流が流れる. Fig. 3の場合 ($eV = \mu_D - \mu_S \sim 0, \mu_D = 0$)、 $V_G = 0$ では、 μ_{N+1} が μ_S, μ_D より も上にあるので、4.1.3に述べたように、電流は流れない. (8)式から、 $eV_G > E_o(C/C_G)$ ($E_o: V, V_G = 0$ における μ_{N+1}



Fig. 5 An example of the diamond plot. Reprinted with permission from ref. 10.

値)の場合も、(N+1)電子状態が常に占有されているので、 電流は流れない.電子輸送が許容されるのは、 μ_N +1、 μ_S 、 μ_D のエネルギー位置がほぼ同じになる、 $eV_G \sim E_o(C/C_G)$ の 場合である.この場合、一個の電子がドットとソース・ドレ イン間を自由に飛び回る.この場合のゲート電圧は横断 (crossing)電圧とよび、

 $V_{\rm c} = (E_{\rm o}/e) (C/C_{\rm G})$ (9) で与えられる.

電子輸送は確率過程であり電流や伝導度の定量的な解析に は,統計的手法を用いて,Nまたは(N+1)電子状態にあ る確率の時間変化に関する速度方程式を解く¹⁰⁾.

4.2 多重電荷状態をもつ量子ドット:クーロン閉塞の正 統理論(orthodox theory)

例えば、ドレインにあった電子一個がドットへ入ってきた後、続いて(sequentially;時間~ \hbar/E_c 以降に)ドットから ソースへ出ていくという、2つの1次トンネリング過程が続いておこる"順次"共鳴トンネリング(シーケンシャル共鳴 トンネリング、sequential resonant tunneling)の場合につ いて、得られている主な結果を記す^{2,10}.

4.1.5では 2 つの電荷状態 (N, N+1) しかもたないドットについて考えた.しかし,多くのドットは 2 つ以上の電子で占有され,多重電荷状態 (multiple charge states) がみられる.以下では,その最も簡単な例として,3 つの電荷状態 (N, N+1, N+2) をもつドットを考えよう.

Fig. 5に多重電荷状態 *N*, *N*+1, *N*+2 (0, 1–, 2–) をもつ ドットについて,一次速度方程式を解いて得られた, $\partial I/\partial V$ (=*G*, 伝導度-明るさに比例) –*V*–*V*_G 図 ["ダイヤモンド図 (diamond plot)",安定性図 (stability plot)]の例を示す¹⁰⁾. ダイヤモンドの形状をした部分 [クーロン・ダイヤモンド (Coulomb diamond)]の内部は電流が流れない領域 [クー ロン閉塞領域,電荷安定 (charge stability)領域]である. ダイヤモンドの境界部分 (Fig. 5 の点 P1 で交差する一対の 辺)の勾配は *C*_G/(*C*_G + *C*_D), – *C*_G/*C*_S で与えられる. これ らの辺では,量子ドットの準位位置 μ_{N+1} がそれぞれソー ス,ドレインのフェルミ準位位置と一致する.ダイヤモンド の高さおよび幅はそれぞれ, (*E*_c + ΔE)/*e*, [(*E*_c + ΔE)/*e*] (*C*/*C*_G) で与えられる.

Fig. 5 において V=0 となる条件下で、 $V_{\rm G}=V_{\rm C1}$ となる点 を"電荷縮退点 (charge degeneracy point)"と呼ぶ、縮退

^{*6} E_c≫Γの場合, Γ~ħ/R_tC [R_t:トンネリング抵抗 (tunneling resistance);オーム抵抗と混同しないこと]であるので, R_t≫ R₀ (抵抗量子)となる.

点では、全電子数が $N \ge N+1$ の分子のヘルムホルツ自由 エネルギー(Helmholtz free energy)が、同じになる¹⁴⁾. また、 $V_{\rm G} = V_{\rm C1}$ 前後で $V_{\rm G}$ 値を大きくすると、ドットの有す る全電子数はNからN+1へと1だけ変化する.

単電子共鳴トンネリングが可能な領域は,縮退点近傍を含 むダイヤモンドの境界領域である.縮退点ではドットの準位 位置 μ_{N+1} が,ソース・ドレインのフェルミ準位位置と一致 するので,共鳴トンネリング電流が流れる.縮退点近傍にお ける伝導度は,

$$G(V=0, V_{\rm G}) = \partial I/\partial V = (e^2/4hk_{\rm B}T) (\Gamma_{\rm S}\Gamma_{\rm D}/\Gamma_{\rm S} + \Gamma_{\rm D})$$
$$\cosh^{-2}[e(C_{\rm G}/C) (V_{\rm G} - V_{\rm C})/2k_{\rm B}T]$$
(10)

で与えられる^{10,15)}. $G(V=0, V_G)$ の半値全幅 (FWHM) は 3.525 $(k_B T/e)$ (C/C_G) である. ここで C_G/C (= α) をゲー ト効率因子 (gate efficiency factor) と呼ぶ.

上では3つの電荷状態のある場合を考えたが、4つ以上の 電荷状態がある場合も、解析方法は同様である.

Kubatkin ら¹⁶) は π 共役分子 OPV5 [oligophenylenevinylene, (E,E)-1,4-bis{4-{(E)-4-(tert-butylthio)styryl}}benzene] を用いたトランジスターに関して、9 個の多重電荷状 態 (*N*-4, …, *N*-1, *N*, *N*+1, …, *N*+4) を見出している (**Fig. 6**). OPV5 はベンゼン環 5 個を含む大きな分子であ る. なお, このトランジスターは真空中にて, 斜め蒸着(2) によって作製された.

4.3 励起状態をもつ量子ドット

これまで考えたドット $(N, N+1, \cdots)$ の電荷状態はすべ て基底状態にあった ("基底状態遷移"が起こる). ここでは 励起状態をもつドット ("励起状態遷移"が起こる)を考え よう.

最も単純な場合は、ドットにN, N+1の2つの電荷状態 があり、N状態が基底状態にあり、(N+1)電荷状態が基底 状態と一つの励起状態の2準位状態をもつ場合である.こ の場合でも(すでに速度方程式は複雑になるが)、先の場合 と同様に、シーケンシャル共鳴トンネリングする場合の $G(V, V_G)$ を計算することができる¹⁰⁾.励起状態を経由す るトンネリングが可能な領域はクーロン・ダイヤモンドの辺 に平行に現れる.また、励起状態と基底状態の $\partial I/\partial V$ 線が 交差するバイアス電圧(V)から、ドットの励起エネルギー



Fig. 6 The $\partial I/\partial V - V - V_G$ plot of an OPV5 transistor. Reprinted with permission from ref. 16.

 $E^*=eV$ を求めることができる(具体例を以下に示す).励 起状態を経由する電気伝導は共鳴非弾性伝導(トンネリング) [resonant inelastic conduction (tunneling);非干渉(incoherent)トンネリングである]という.また,この現象を用 いた励起状態の観測手法を共鳴非弾性電子トンネリング分光 [resonance (resonant) inelastic electron tunneling spectroscopy, RIETS] という*7.

分子の励起状態には電子励起,振動励起などが考えられる.電子励起には振動励起を伴う場合(振電励起)がある. 振電励起は、例えば基底状態にある分子に電子を付加すると、振動励起された負イオンになる場合である. Fig. 7 にシーケンシャル・トンネリング描像を用いて、振電励起状態を経由する共鳴非弾性トンネリング模型を示す¹⁸⁾. この場合、遷移速度には、(電子遷移の時間スケールではイオン・コアは固定されていると仮定する)フランク-コンドン因子(Franck-Condon factor, $q = | \int \Psi_c^* \Psi_g dr |^2)$ を考慮する必要がある.負イオンについては、近くにある電極に現れる鏡像電



Fig. 7 Model of the resonance inelastic tunneling via vibronic excited-states. Reprinted with permission from ref. 18.

7 詳しくは, ソース-ドットおよびドット-ドレイン間のトンネリ ング障壁が非対称であると、励起状態を経由する伝導が V>0 または V<0のどちらか片側でしか観測されない場合などがあ る. この原因は単純には、電子が幅の厚いトンネリング障壁を 通過することが、電気伝導の律速過程となることにある.例え ば、ドット-ドレイン間のトンネリング障壁幅がソース-ドレイ ン間の障壁幅に比べて、ずっと厚いと仮定しよう(Fig. 3). V >0の場合,バイアス電圧を増していくと,励起状態を経由す るトンネリングが可能となる電圧(V=E/e)から、ドレイン からソースへ流れる電子流が増え、dI/dVにピークがみられ る. 一方, V<0の場合, |V|=E*/eになると, 励起状態を経 由したソースからドレインへの電子トンネリングが可能とな る.しかし、ソースからドレインへ流れるトンネリング電子流 はほとんど増えない. トンネリング速度がドット-ドレイン間 の厚い障壁によって、制限されているからである(電子間反発 によって、ドット内に1個の電子が入っていると、次の電子 はドットへ入れないことに注意). 詳細については文献^{10,17)}を 参照されたい.



Fig. 8 The $\partial I/\partial V - V - V_G$ plot of a C₆₀ transistor. Reprinted with permission from ref. 9.

荷による局所電場効果も考慮しなければならない.また,振動励起には分子内および分子-基板間振動励起が考えられる.

共鳴非弾性伝導を通して、分子の振電励起状態を調べる実 験手法を特に、振電分光(vibronic spectroscopy)と呼ぶ.

Fig. 8 は、Park $ら^{9}$ によって測定された、 C_{60} トランジス ターの $\partial I/\partial V - V - V_G$ 図を示す [黒三角: クーロン閉塞領域 (0 nS),明るい線:伝導度のピーク (~30 nS)]. $V_{\rm G} < V_{\rm c}$ (電荷縮退点)でみられる明るい線は、電子が電極から C60ⁿ⁻ ヘトンネリングして,基底状態または励起状態のC₆₀⁽ⁿ⁺¹⁾⁻ が生成されることに対応している(ある電荷状態の閉塞領域 で終わっている明るい線はその電荷状態の励起状態に対応す る). $V_{\rm G} > V_{\rm c}$ でみられる明るい線は,電子が $C_{60}^{(n+1)-}$ から 電極ヘトンネリングして,基底状態または励起状態のC60ⁿ⁻ が生成されることに対応する.励起状態の線と基底状態の線 の交差する点(白矢印)にたいするバイアス電圧から、励起 エネルギーは5meV と見積もることができる. これは C₆₀-基板間伸縮振動励起に起因すると考えられる. この電子輸送 の機構は、電子が電極間で振動する C60 を介して輸送される ので、シャトル (shuttle、"連続往復機") 機構とよばれて いる^{19,20)}.なお、Park ら⁹⁾の用いた試料の作製方法は2で 述べたが、斜め蒸着によって極低温(4K)・高真空下で作 製すると、C60-金電極間のカップリングが強くなり、クーロ ン閉塞は観測されない21).

4.3.1 トンネリング電子と分子振動との相互作用の理論

単分子トランジスターでは、分子に一個の電子を付加した り、分子から電子を除去するので、分子の形状や分子--電極 間相対位置の変化する可能性がある。例えば、負イオン状態 が形成されると、ソース・ドレイン電極がつくる鏡像ポテン シャルによって、イオンの歪む可能性もあろう。これらの変 化は、関与するエネルギーが小さくなく、時間スケールもト ンネリング電子が分子を通過する時間と同程度であるので、 観測される伝導スペクトルに影響を与えるであろう。

分子の形状変化はトンネリング電子と分子の分子振動(以下,フォノンと呼ぶ)とのカップリングに,相対位置変化は トンネリング行列要素に影響を与える.この電子-フォノン 相互作用の影響に関して,多くの理論研究が進められてお り,以下に代表的な例を記す.

Mitra ら²²⁾は、トンネリング電子と単一の振動モードをも



Fig. 9 Calculated regions of the $k_{\rm B}T/\Gamma - \lambda \hbar \omega_{\rm o}/\Gamma$ plot. Reprinted with permission from ref. 22.

つフォノンとの相互作用の影響を,フォノンが熱平衡状態に ある場合 [(フォノンと電極のバルク・フォノンとの相互作 用による)フォノン緩和速度が電子トンネリング速度に比べ て大きい]と,ない場合の両方について密度行列(density matrix)表現を用いて解析した.分子-電極カップリングが 弱い $(k_{\rm B}T/\Gamma > 1, T: 温度, \Gamma: 電極とのカップリングによ$ る分子のエネルギー準位の広がり;相対的に"高温"である) 系は"古典"領域にあり、伝導度は、速度方程式を色々なパ ラメーター値にたいして数値計算によって解いて, 求められ た (**Fig. 9**). 分子-電極カップリングが強い ($k_{\rm B}T/\Gamma < 1$; "低温")系は量子論領域にあり、とくに電子-フォノン・カ ップリングが弱い場合 ($\lambda\hbar\omega_0/\Gamma < 1, \lambda$:電子-フォノン・カ ップリング定数, ħω₀:フォノンの振動エネルギー) につい て, 摂動計算(Keldish 形式)が行われた.分子の電子状態 密度のフォノンによって誘起された再規格化 (renormalization, くりこみ)と分子-電極カップリングのフォノン誘起 再規格化との相互作用の重要性が指摘された.フォノンが熱 平衡状態にあるかないかによって、伝導度に差異が現れた.

Koch と von Oppen²³⁾は、分子-電極カップリングが弱く 電子-フォノン・カップリングが強い領域において、フラン ク-コンドン因子の効果によって、(低バイアス電圧領域で) トンネリング電流が(電荷縮退点近傍でも)大幅に減少する こと(フランク-コンドン閉塞, Franck-Condon blockade) を予言した.電子-フォノン・カップリングが強い場合、中 性状態と負イオン状態の振動基底状態の位置が大きく変位す る可能性が高く、フランク-コンドン因子が小さくなる.

4.4 スピンをもつ量子ドット

これまでドットの電子状態のスピン縮退(spin degeneracy)を無視してきた. ここではスピンの寄与を考えよう. ある電荷状態の全スピンをSとする. S=0の場合は1重項 (singlet) であり,スピン縮退はない. S=1/2の場合は2重 項 (doublet) であり,同じエネルギーをもつ2つのスピン 縮退状態 ($S_z = +1/2, -1/2$)がある. 一般にスピンがSの 場合, (2S+1) 個の縮退状態がある.

S=0のドットについて考えよう.トンネリングによって 1個の電子が追加されると、ドットはS=1/2状態になり、2 準位状態 ($S_z = +1/2, -1/2$)をもつ.ドットに磁場 Bが印 加されていない (B=0)場合、2つの準位は縮退しており、 2つの状態へのトンネリング確率は同じである(この場合、



Fig. 10 The $\partial I/\partial V - V - V_G$ plot of a transition-metal-complex $[Co(tpy-(CH_2)_5-SH)_2]$ transistor (magnetic field: 6 T). Reprinted with permission from ref. 24.

励起状態はないが、その代わり2つの基底状態があり、厳 密には4.3の2準位状態モデルと同様の解析をしなければな らない). (z軸方向に)磁場**B**が印加されると、ゼーマン (Zeeman)分裂によって上[下]向きスピン状態 $S_z = +1/2$ [-1/2]のエネルギーは $U(N+1) + g\mu_B B/2 [U(N+1) - g\mu_B B/2]$ となる $[g:g因子, \mu_B: ボーア・マグネトン$ (Bohr magneton)].エネルギー差 $g\mu_B B$ をゼーマン・エネ ルギーという.

Fig. 10に遷移金属錯体 $[Co(tpy-(CH_2)_5-SH)_2]$ トラン ジスターの $\partial I/\partial V-V-V_G$ 図 (矢印:トンネリング電子のス ピン,磁場:6T)を示す²⁴⁾. 左および右側の黒三角 (クー ロン閉塞領域) はそれぞれ, $Co^{3+}(S=0)$, $Co^{2+}(S=1/2)$ に 対応する. $[Co^{2+}$ は奇数個の電子をもつイオンで, クラマー ス縮退 (Kramers degeneracy) しており,磁場が無いとき のエネルギー準位は2重に縮退している.] Co^{2+} 状態の最低 エネルギー準位のゼーマン分裂によって,新しい準位(白三 角)が現れる.

5. おわりに

本稿では(3端子)単分子トランジスターの研究を中心に, 電子輸送の基本的な概念("正統クーロン閉塞模型")や研究 をレビューした.正統クーロン閉塞模型を越える効果に関す る研究のレビューは,次回に報告する予定である.

本稿を書くにあたり、非常に有益な情報を頂いた P. L. McEuen 教授(コーネル大学)、J. Park 助教授(コーネル 大学)、D. Natelson 教授(ライス大学)に感謝したい.ま た、図の転載許可を頂いた P. L. McEuen 教授、J. Park 助 教授、T. Bjørnholm 教授(コペンハーゲン大学)、W. Ho 教授(カリフォルニア大学)、A. J. Millis 教授(コーネル大 学)、および出版社に謝意を表したい.最後に、電子投稿に 際しご協力頂いた、間瀬一彦准教授(高エネ研)に感謝する.

〔文献〕

- 1) D. V. Averin and K. K. Likharev: in *Mesoscopic Phenomena in Solids*, eds. B. L. Altshuler, P. A. Lee and R. A. Webb (Elsevier, Amsterdam, 1991) p. 173.
- L. P. Kouwenhoven, C. M. Marcus, P. L. McEuen, S. Tarucha, R. M. Westervelt and N. S. Wingreen: in *Mesoscopic Electron Transport*, eds. L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven and G. Schön

(Kluwer, Dordrecht, 1996) p. 105.

- L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing and S. Tarucha: Rep. Prog. Phys., 64 (2001) 701.
- 4) A. Nitzan and M. A. Ratner: Science, **300** (2003) 1384.
- 5) R. Landauer: IBM J. Res. Dev., 1 (1957) 223.
- 6) A. Nitzan: Ann. Rev. Phys. Chem., **52** (2001) 681.
- N. Agraït, A. L. Yeyati and J. M. van Ruitenbeek: Phys. Rep., 377 (2003) 81.
- 8) A. Sakai: Hyomen Kagaku, **20** (1999) 554.
- H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos and P. L. McEuen: Nature, 407 (2000) 57.
- 10) J. Park: PhD thesis, Univ. of California, Berkeley (2003).
- D. Natelson: in *Handbook of Organic Electronics and Photonics*, Vol. 3, ed. H. S. Nalwa (American Scientific, Stevenson Ranch, CA, 2007) p. 1.
- 12) Y. Selzer and D. L. Allara: Ann. Rev. Phys. Chem., 57 (2006) 593.
- 13) M. Pustilnik and L. Glazman: J. Phys. C, 16 (2004) R513.
- 14) J. G. Lu: in *Introduction to Nanoscale Science and Technology*, eds. M. Di Ventra, S. Evoy and J. R. Heflin, Jr. (Kluwer, Boston, 2004) p. 283.
- 15) C. W. J. Beenakker: Phys. Rev. B, 44 (1991) 1646.
- 16) S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegård and T. Bjørnholm: Nature, 425 (2003) 698.
- 17) S. W. Wu, G. V. Nazin, X. Chen, X. H. Qiu and W. Ho: Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 236802.
- 18) G. V. Nazin, S. W. Wu and W. Ho: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 102 (2005) 8832.
- 19) L. Y. Gorelik, A. Isacsson, M. V. Voinova, B. Kasemo, R. I. Shekhter and M. Jonson: Phys. Rev. Lett., 80 (1998) 4526.
- 20) D. Fedorets, L. Y. Gorelik, R. I. Shekhter and M. Jonson: Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 166801.
- A. V. Danilov, S. E. Kubatkin, S. G. Kafanov and T. Bjørnholm: Faraday Discuss., 131 (2006) 337.
- 22) A. Mitra, I. Aleiner and A. J. Millis: Phys. Rev. B, 69 (2004) 245302.
- 23) J. Koch and F. von Oppen: Phys. Rev. Lett., 94 (2005) 206804.
- 24) J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruña, P. L. McEuen and D. C. Ralph: Nature, **417** (2002) 722.
- 25) N. B. Zhitenev, H. Meng and Z. Bao: Phys. Rev. Lett., 88 (2002) 226801.
- 26) W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long and H. Park: Nature, 417 (2002) 725.
- H. Yu, Y. Luo, K. Beverly, J. F. Stoddart, H.-R. Tseng and J. R. Heath: Angew. Chem., 115 (2003) 5884.
- 28) L. H. Yu and D. Natelson: Nano Lett., 4 (2004) 79.
- 29) S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjort, J. Cornil, J.-L. Brédas, N. Stuhr-Hansen, P. Hedegård and T. Bjørnholm: Curr. Appl. Phys., 4 (2004) 554.
- A. N. Pasupathy, R. C. Bialczak, J. Martinek, J. E. Grose, L. A. K. Donev, P. L. McEuen and D. C. Ralph: Science, **306** (2004) 86.
- 31) L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, M. P. Stewart, J. M. Tour and D. Natelson: Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 266802.
- A. N. Pasupathy, J. Park, C. Chang, A. V. Soldatov, S. Lebedkin, R. C. Bialczak, J. E. Grose, L. A. K. Donev, J. P. Sethna, D. C. Ralph and P. L. McEuen: Nano Lett., 5 (2005) 203.
- 33) L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek, L. Cheng, J. M. Tour, T. Baruah, M. R. Pederson and D. Natelson: Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 256803.
- 34) D.-H. Chae, J. F. Berry, S. Jung, F. A. Cotton, C. A. Murillo and Z. Yao: Nano Lett., 6 (2006) 165.
- 35) H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello and A. Cornia: Phys. Rev. Lett., 96 (2006) 206801.
- 36) M. Poot, E. Osorio, 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 (2006) 1031.

- 37) Z. K. Keane, J. W. Ciszek, J. M. Tour and D. Natelson: Nano Lett., 6 (2006) 1518.
- M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol,
 E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park and D.
 C. Ralph: Nano Lett., 6 (2006) 2014.
- 39) A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegård, N. Stuhr-

Hansen, K. Moth-Poulsen and T. Bjørnholm: Nano Lett., 8 (2008) 1.

- 40) E. A. Osorio, K. O'Neill, M. Wegewijis, N. Stuhr-Hansen, J. Paaske, T. Bjørnholm and H. S. J. van der Zant: Nano Lett., 7 (2007) 3336.
- 41) N. P. de Leon, W. Liang, Q. Gu and H. Park: Nano Lett., 8 (2008) 2963.