

第一原理計算によるフェロセンワイヤーの電気伝導性評価

(東北大学・金属材料研究所)

○水関博志、Rodion V. Belosludov、Amir A. Farajian、
Sang Uck Lee、上原朋樹、五十嵐伸昭、川添良幸

単一分子を用いて素子を作製する分子デバイスがポストシリコンテクノロジーの候補の一つとして注目されており[1]、分子デバイス材料として金属原子を2つのシクロペンタジエニル環で挟んだ構造を持つメタロセン $[M(C_5H_5)_2]$ ($M = Fe, V, Cr$ など) のような、内部に金属元素を有する π 共役構造の分子が金属元素による導電性制御の可能性のために有望とされている。本研究では中心金属が Fe であるフェロセン分子の電気伝導性を密度汎関数理論(DFT)と非平衡グリーン関数法(NEGF)を用いて評価し、フェロセンによる分子ワイヤー設計について検討した。

フェロセン分子 $[Fe(C_5H_5)_2]$ は2つのシクロペンタジエニル環でFe原子を挟んだサンドイッチ構造を持ち、安定な分子である。電気伝導にFeの3d電子が大きく寄与することが見出されている。しかし、フェロセンは大きなHOMO-LUMOギャップを持つために、分子軌道が電気伝導に寄与するために必要なバイアス電圧が高くなり、単一分子では分子ワイヤーとして用いることは不向きである[2]。したがってフェロセンの3d軌道間の相互作用を用いることで E_F 近傍に透過係数ピークを示す分子軌道を持つようなフェロセンオリゴマーを設計し、分子ワイヤー用分子を探索した。このようなフェロセンを用いた分子ワイヤー作製の際に重要となるフェロセン同士の接続方法について検討を行うためにフェロセン二量体の透過係数およびI-V特性を計算し、電気伝導性の評価を行った。計算モデルとしたのはFig.1のように硫黄原子を用いて分子を金電極に接続した系であり、フェロセン二量体として2つのフェロセンを-(CH)-基により共役に架橋したs-(bisferrocenyl) indacene-2,6-dithiolateと2つのシクロペンタジエニル環を直接縮合したbis(ferrocenyl) pentalene-2,5-dithiolateを計算対象とした。電気伝導性計算はTranSIESTA-Cプログラムを用いて行った[3]。Fig.2に示した2つのフェロセン二量体の透過係数からs-(bisferrocenyl) indacene-2,6-dithiolateの透過係数ピークがより E_F 寄りへシフトしており、分子ワイヤーとして高い特性を示すと考えられる。透過係数から計算された2つの二量体のI-V特性をFig.3に示す。電極軌道の寄与によりbis(ferrocenyl) pentalene-2,5-dithiolateは E_F 近傍においてわずかな透過係数を示しているため、小さいバイアス領域ではbis(ferrocenyl) pentalene-2,5-dithiolateの電流値の方が大きくなっている。本発表ではFeの3d電子の軌道による導電性への寄与について、FeをMgに置換した分子およびFe原子を取り除いた系との比較と分子軌道の広がりから議論する。

我々のグループでは第一原理計算と非平衡グリーン関数法を用いて原子・分子細線の安定構造と電気伝導特性を評価している[4]。ポスターではシクロデキストリンで被覆された導電性高分子(ポリアニリン、ポリチオフェン)、整流作用などの機能を持たせた有機分子、金属電極と有機分子の接続方法、シリコン表面上の原子細線についても議論する予定である。

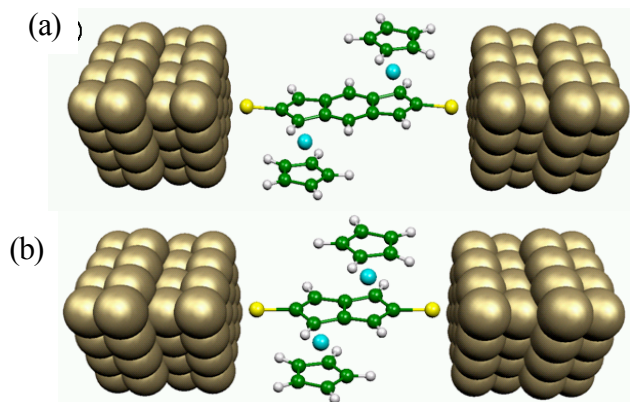


Fig.1 硫黄原子を用いて Au 電極と接続したフェロセン二量体: (a) s- (biferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate (b) bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate

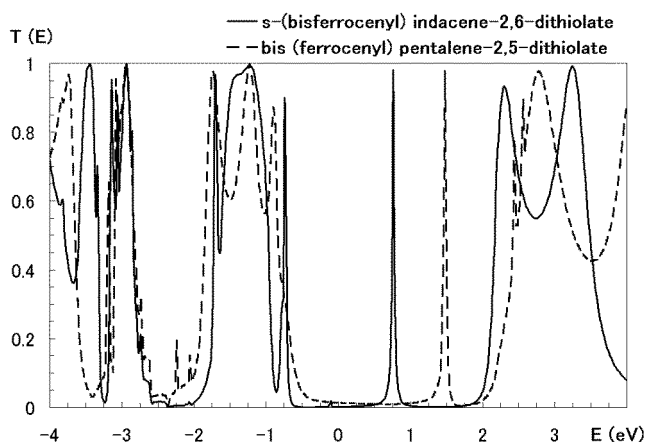


Fig.2 バイアス電圧 0V における s- (biferrocenyl) indacene- 2,6-dithiolate および bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate の透過係数

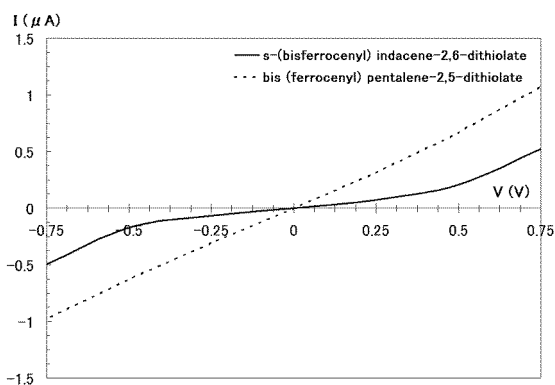


Fig.3 s- (biferrocenyl) indacene- 2,6- dithiolate および bis (ferrocenyl) pentalene-2,5- dithiolate の I-V 特性

[1] A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. **29** (1974) 277.

[2] T. Uehara, R. V. Belosludov, A. A. Farajian, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 3768.

[3] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, Phys. Rev. B **65** (2002) 165401.

[4] <http://www-lab.imr.edu/~mizuseki/nanowire-j.html>