

金表面における三脚分子の自己組織化膜の

形成過程と膜の伝導特性に関する理論的研究

(東大院・工 * , 産総研 **) ○須藤翔太郎 * , 中村恒夫 **, 山下晃一 *

[序]

自己組織化単分子膜 (SAM 膜) とは、固体表面上に有機分子などが規則的に配列することによって形成される薄膜のことであり、高い安定性と配向性を持った膜を容易に作製することができる。また、吸着分子の分子構造を変化させることによって、表面に対して様々な機能を付与することができ、有機エレクトロニクス分野などへの応用が期待されている。しかし、実用化に当たっては、再現性良く高品質の膜を作製する為の知識が不足している。そのため、膜成長プロセスを原子・分子レベルで解析することが必要になってくる。

実験によるとプロモアダマントリチオール (BATT) 分子は図 1 に示すように、金の (111) 表面に三つの S 原子を介して吸着し、規則的な SAM 膜を形成することが分かっている[1]。本研究の目的は、①この SAM 膜の形成プロセスを kinetic Monte Carlo (kMC) シミュレーションを用いて理論的に解析することと、②BATT 誘導体の伝導特性の鎖長依存性を非平衡グリーン関数法 (NEGF) と密度汎関数法 (DFT) により解析することである。

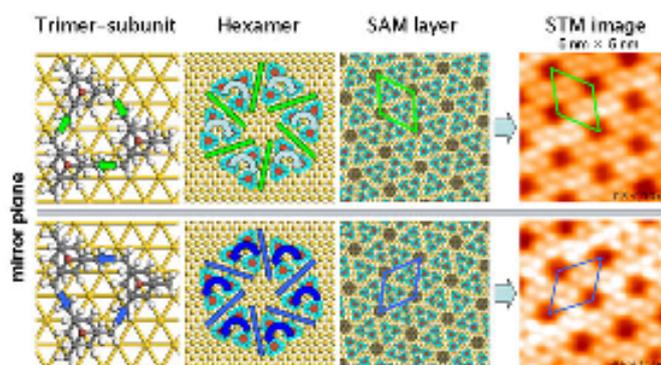


図 1 金表面に吸着した BATT 分子が構成する周期構造[1]

[計算モデルと手法]

本稿では前述の目的②で述べた、伝導特性解析の際に用いた計算モデルと手法について述べる。

本研究では、BATT 分子の上部にオリゴフェニレンエチニレン (OPE) ユニットを導入して、分子鎖の長さを変化させた際の、伝導特性の変化を調べる。以降、フェニル基の個数が n 個の分子を OPE_n と呼ぶ。例として、 OPE_3 分子が金表面に吸着し、その上に STM チップを付けたモデルを図 2 に示す。STM チップは金表面に四角錐の形をした Au_5 クラスタを付けることにより表現した。また、表面再構成の影響は考えずに、表面も理想的なバルクの構造と同じであるとして計算を行った。バルクの構造としては fcc 構造を採用し、格子定数は実験値から 4.08 \AA とした。また、金電極は一層が 6×6 の Au 原子からなるとして、周期境界条件を課して記述した。

解析手法は密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた、DFT+NEGF 法を用いた。各原子は価電子が Au: $5d^{10}6s^1$ 、C: $2s^22p^2$ 、H: $1s^1$ 、S: $3s^23p^4$ 、Br: $4s^24p^5$ として、内殻電子は擬ポテンシャルを用いて表した。基底関数は、数値型基底を用いて展開し、計算精度は金は SZP でその他の原子では DZP を用いた。相関交換汎関数は GGA-PBE を用いた。DFT+NEGF 法においては、注目する系を、L (左側半無限電極)、c (散乱領域)、R (右側半無限電極) の三つの領域に分けて (図 2)、DFT で求

めた c 領域のハミルトニアンに対して、 L 、 R 領域の影響を自己エネルギー項として加え、これから得られる非平衡グリーン関数を自己無頓着に解くことによって、非平衡状態の種々の物理量を計算する。 k 点は、 c 領域は $2 \times 2 \times 1$ 、 L 、 R 領域は $2 \times 2 \times 20$ でサンプリングした。計算パッケージは、当研究室で開発された HiRUNE[2]を用いた。

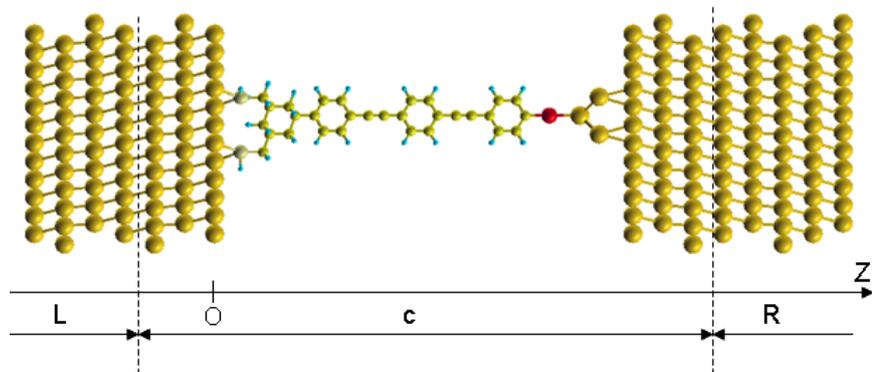


図 2 計算で用いるモデル図

【結果と考察】

伝導計算に先立って、 n が 1 から 5 の場合の OPE n 分子のエネルギー準位を計算した。計算で得られた HOMO と LUMO、およびそれらのエネルギーギャップ E_g と n の値の関係を図 3 に示す。図 3 によると n の値が大きくなるにしたがって、 E_g が段々と小さくなっていくのが分かる。これは、末端官能基がアミンの場合の OPE の計算結果と一致している[3]。また、前述の分子の STM による単一分子の抵抗測定実験

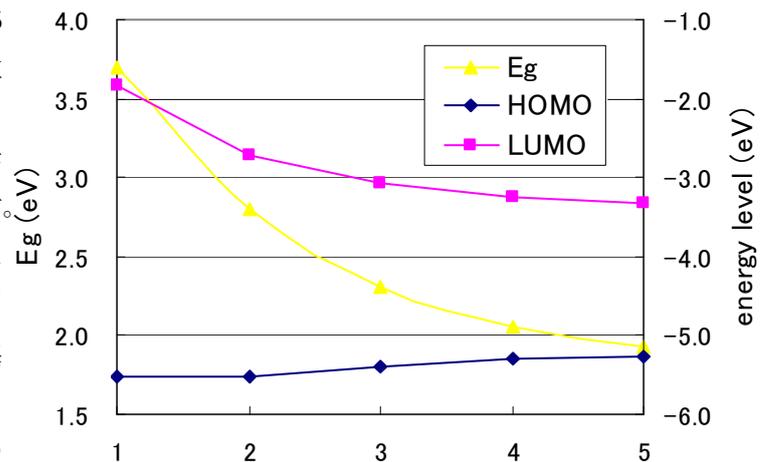


図 3 n の値とエネルギー準位の関係

によると、分子鎖の長さが 2.75nm になる近辺において、伝導機構がトンネリングからホッピングに変化していることが分かった[3]。これらの結果から、本研究で対象としている分子でも、分子抵抗またはコンダクタンスの鎖長依存性が変化する点が存在することが推測される。

当日は実際に伝導計算を行った結果と、kMC シミュレーションによる SAM 膜形成プロセスの解析の結果も報告する予定である。

【参考文献】

- [1]S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa and M. Kawai, J. Am. Chem.Soc., 129 (2007) , 2511
- [2]H. Nakamura and K.Yamashita, JCP, 125 (2006) , 359
- [3]Q.Lu, K.Lu, H.Zhang, Z.Du, X.Wang, and F.Wang, ACS nano, 12 (2009) , 3861