2B17

Ag 電極ナノギャップ中の C_{60} がもたらす電気伝導スイッチング機構に関する理論的研究

（東大院工）河合宏樹、大戸達彦、山下晃一

Theoretical study on the switching mechanism of nanoelectromechanical Ag-C_{60}-Ag molecular device

(Univ. Tokyo) Hiroki Kawai, Tatsuhiko Ohto, Koichi Yamashita

【序】ナノギャップで隔てられた金属電極間に単一分子を補足させた系には、トランジスタやダイオードとしての性質を示すものがあり、それらは単分子電子デバイスとして知られている。分子サイズのデバイスはナノテクノロジーの発展に貢献するものとして大きく期待されているが、実際の応用に至るには未だ課題が多く、機能の制御やメカニズムの解明を目指して、実験と理論の両面から盛んに研究が行われている。

電圧や光など、外部からの刺激によってコンダクタンスを変化させる単分子電子デバイスは分子スイッチと呼ばれており、約 2nm の Ag ナノギャップ間に C_{60} 単分子が非対称に補足された系（Ag-C_{60}-Ag）は、そのひとつとして報告されている（図 1(a)）[1]。この系は電圧の掃引に伴い、コンダクタンスの高い Hi state と、低い Lo state の間をスイッチする（図 1(b)）。このようなスイッチングは、片側の Ag 電極に吸着している C_{60} 分子の配向が変化するために起こると考えられているが、どのような Ag 表面構造に対して、どういった配向の変化をするのかは明らかになっていない。また、配向変化が電流に誘起される原因についても、明確な説明はされていない。そこで本研究では、この Ag-C_{60}-Ag 系のスイッチング機構について第一原理計算手法を用いて調べた。

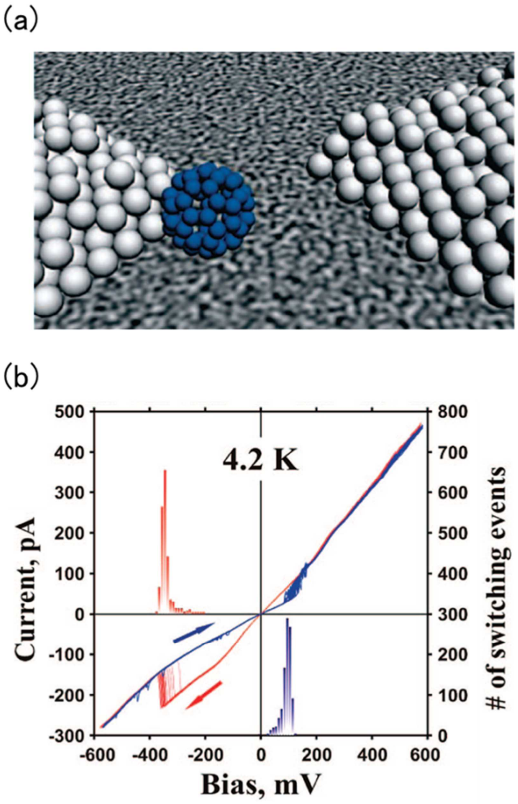

図 1 (a)Ag-C_{60}-Ag 分子デバイス[1]
(b) Ag-C_{60}-Ag 系の I-V 曲線[1]

【モデル・計算手法】Ag の最安定面は(111)面であるが、Ag-C_{60}-Ag 系での Ag 電極は急冷蒸着法で作成されたアモルファス構造であるため、C_{60} 吸着サイトが Ag(111)面構造であるとは限らない。Ag-C_{60}-Ag 系における dI/dV スペクトルは、Ag(100)上の C_{60} について STM で測定した結果[2]に一致すると報告されていることから[1]、本研究では Ag(100)面における C_{60} 吸着モデルについて検討を行った。

Ag(100)上における C_{60} 単分子膜の吸着構造については、過去に多くの研究がなされている。STM による観測から、主となる C_{60} の吸着構造は、2 つの六員環を隔てる C=C 結合（6:6 bond）が On-top サイトに吸着したものであると言われている[2]。また、C_{60} の吸着に伴い表面の再構成が引き起こされ、その結果 C_{60} が Ag の欠陥サイトに吸着することも報告されている[3]。以上を踏まえ、清浄表面と Ag4 原子が外れた欠陥サイトを持つ Ag(100)表面モデルのそれぞれについて、Hi state 及び Lo state に対応する C_{60} の吸着構造を探索することとする。

構造最適化や吸着エネルギー計算には、数値型局在基底関数を用いた DFT 計算パッケージである SIESTA を用いた。交換相関汎関数には LDA を用いた。Ag-C_{60}-Ag 系の透過係数及び *I*-*V* 曲線は、先に得られた最適構造から分子架橋モデルを作成し、TranSIESTA による非平衡グリーン関数法を用いて計算した。

【結果】清浄表面及び欠陥サイトのそれぞれについて、Hi state 及び Lo state となる C_{60} の吸着構造を探索した。C_{60} の吸着構造として、6:6 bond が On-top に吸着した構造の他にも、五員環と六員環を隔てる C-C 結合(5:6 bond)が配向している構造、また五員環や六員環の重心が配向している構造など、様々なものが考えられる。吸着エネルギーの計算結果から、最安定構造は、清浄表面と欠陥サイトともに 6:6 bond が配向しているものとなり、その次に安定な構造は、清浄表面上では 5:6 bond が配向したもの、欠陥サイト上では五員環が配向したものとなることが分かった（図 2）。これらの構造について *I*-*V* 曲線を計算した結果、どちらの場合も実験で観測されたゼロバイアス付近での曲線の交差が再現された(図 3)。

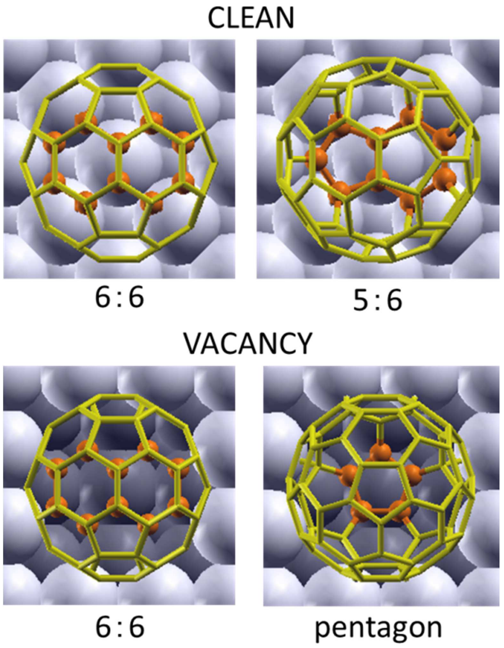

図 2 清浄表面及び欠陥サイトにおける最安定構造(左)と準安定構造（右)。Ag 表面に面している C 原子は橙色で示す。

当日の発表では、両状態間の活性化エネルギーや electron-phonon カップリングの計算結果を示すことで、清浄表面と欠陥サイトのどちらでスイッチングが起きているのか明らかにし、また構造間を遷移するメカニズムについても論じる予定である。

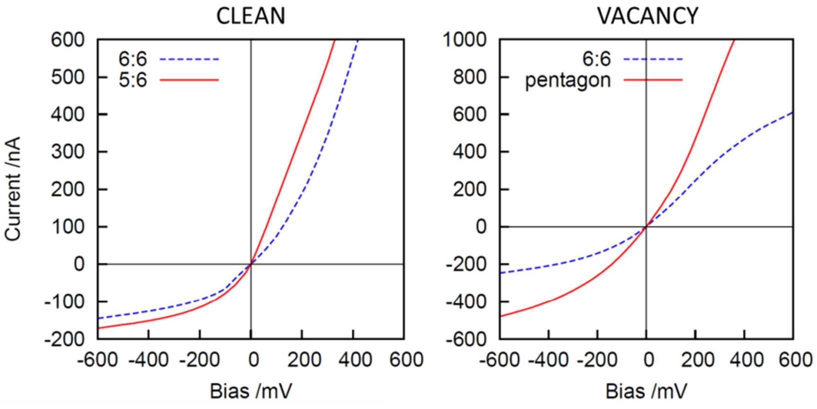

図 3 非平衡グリーン関数法による *I*-*V* 曲線

【引用】[1] A.V. Danilov, *et.al*, *Nano Lett.* **8**, 2393 (2008) [2] X. Lu, *et.al*, *Phys. Rev. Lett*, **90**, 096802 (2003) [3] C-L. Hsu, W. W. Pai, *Phys. Rev. B*, **68**, 245414 (2003)