

1P092 単一分子ジャンクションのダイオード特性に関する理論的研究

(九大先導研¹、KRI²、チッソ³)

○野崎大二郎¹、山口洋一²、近藤正一³、
吉澤一成¹

【序】独立した機能を持つ単一の分子素子を集積させ、分子スケールでのコンピュータを構築する試みに向けた単一分子素子の基礎研究が近年盛んに行われている。本研究では分子スケールでのデバイスの中で最も基本的なデバイスの一つである整流素子を、P型を持つとする分子とN型を持つとするフッ素置換を施した分子から設計した。そして、設計した分子ジャンクションのコンダクタンス（透過確率）をグリーン関数法で求めることにより、その単一分子ジャンクションのダイオード特性を検討することを目的としている。

【計算方法】本研究では、分子末端のチオールを解して金電極に架橋された分子ジャンクションを3つの分子長について図1のようにクラスターでモデル化している。P型に見立てた無置換の分子とフッ素置換を施しN型に見立てた分子を、フェニル基を介して接続し、分子スケールのPNジャンクションを設計した。分子デバイスの電子状態は密度汎関数法のひとつであるB3LYP法を用いて求めた。基底関数には金原子はChristiansenらが開発した最小基底及び有効核ポテンシャル、その他の原子にはLANL2DZを用いた。電子状態計算の結果を用いて、グリーン関数（次式）によりコンダクタンス（透過係数T）を求めた。

$$T(E) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G_C^R(E)\Gamma_R(E)G_C^A(E)]$$

$$G_C^{R/A}(E) = [EI - F_C - \Sigma_L^{R/A}(E) - \Sigma_R^{R/A}(E)]^{-1}$$

但し、

$$\Gamma_k(E) = i\{\Sigma_k^R(E) - \Sigma_k^A(E)\} \quad \text{である。}$$

ここで F_C は分子領域の（直交基底表現の）Fock 行列、 Σ は自己エネルギー（電極）である。

【結果と考察】図2に本計算により得られた平衡状態での電子または正孔の入射エネルギーEに対する透過係数曲線を分子長の違うデバイスごとに示す。図2の横軸は、金電極のフェルミエネルギーを基準にとっている。この図からバイアスを掛けていない状態での電子の透過確率は、分子の長さに応じて指数関数的に減衰している。これはバリスティックな電子の電極間の伝導が指数関数的に減衰することを意味しており分子ワイヤーの性質を反映している。また、フェルミ準位以上での電子の入射に対して電子の透過確率が小さいのに対し、フェルミ準位以下

からの正孔に対しては、透過確率が著しく大きい。この違いが何に起因するのかを調べるために拡張分子のエネルギー準位とその分子軌道分布を解析した。その結果、非占有軌道はフェルミ準位からエネルギー的に遠い位置に存在し、なおかつ分子軌道が有機分子全体に分布していないのに対し、占有軌道準位はフェルミ準位付近に存在し、分子軌道も有機分子全体に非局在化していることがわかった。このことからこの分子はホール輸送により電流を流すと予想される。

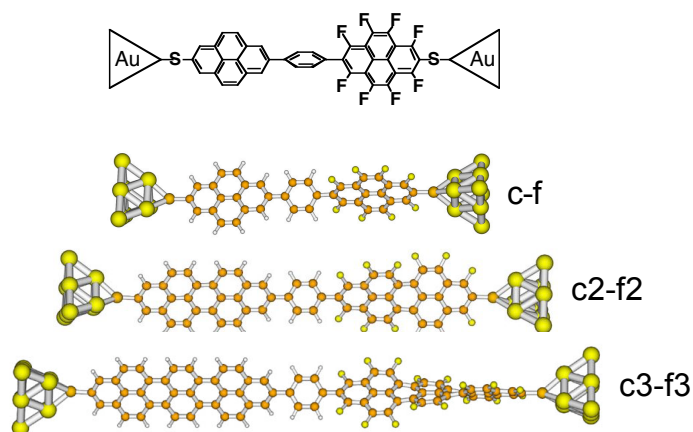


図1. 設計した分子ジャンクション

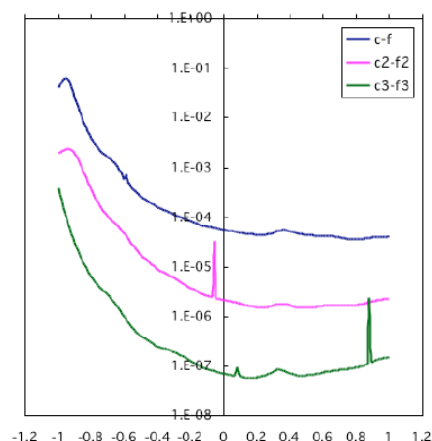


図2. 分子ジャンクションにおける電子の透過確率

【今後の展望】 現在、バイアスを掛けた状態での、つまり非平衡状態におけるキャリアの透過確率については只今検討中である。キャリアの透過確率が印可バイアスに強く依存するならば順バイアスと逆バイアスにおいて電流の差が生じるため整流作用が期待される。

【参考文献】

- [1] A. Aviram, M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 277.
- [2] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [3] T. Tada, S. Hamayama, M. Kondo, K. Yoshizawa, Phys. Chem. B 109 (2005) 12443.
- [4] T. Tada, M. Kondo, K. Yoshizawa, J. Chem. Phys. 121 (2004) 8050.