

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」
平成 16 年度採択研究代表者

浅井 美博

((独) 産業技術総合研究所計算科学研究部門 研究グループ長)

「単一分子伝導・接合シミュレーション」

1. 研究実施の概要

一分子という極微な“物質”を巨視的な電位差の下に置き、その伝導特性を工学的に利用しようとする試み、即ち分子エレクトロニクス研究において、現在最も重要な事はその物理と化学に関する基礎的な理解を確実に深める事である。当該研究課題のねらいは、この様な工学応用可能性を念頭に置き、単一分子電気伝導に対する界面接合状態や散逸過程の影響に関する学理を確立する事にある。

昨年度の研究で非弾性電流の電子状態理論を開発し、それを用いた計算結果を報告した。本年度の研究では (1) コンダクタンスの長さ依存性に関する理論、(2) 第一原理リカージョン転送行列法に基づく非平衡電流計算、(3) 第一原理 embedding potential 法を用いたフィールド・エミッション電流計算、(4) 非弾性電流の実験測定、等の問題で著しい成果が得られた。これらを以下に詳述する。この他にも第一原理大規模伝導計算、界面効果の電子状態計算、シリコン・有機分子接合系の電気伝導特性に関する実験研究等、多くの問題に関して重要な進展が得られつつある。

今年度までに実施した研究のポイントは、伝導に対する界面接合状態や散乱過程の影響を広範な電極・分子系に対して精密に計算する為の理論手法が世界で始めて開発され、一般原理に関する理論研究も着実に進展したという事である。一方、良く定義された系での実験研究も着実に進展している。今後、これらの成果を背景とする事により始めて可能になる理論と実験の詳細な比較検討を行う事により、単一分子伝導における電極問題の解明に努める予定である。

2. 研究実施内容

以下の4つの問題に関して研究を実施し、解決に至り、論文発表を行った。

(1) コンダクタンスの長さ依存性に関する理論

分子と原子ワイヤー等のコンダクタンスの長さ(L)依存性が定性的に異なった振る舞いを示す事が実験的に知られている。前者は指数関数的な長さ依存性を示すが、後者は振動的な長さ依存性を示す。この振る舞いに対する理解を深める為に tight-binding モデルを用いコン

ダクタンスの長さ依存性を解析的に研究した。研究の結果、バリスティック・コンダクタンスの長さ依存性には指数関数的な振る舞いと振動的な振る舞いの二種類が存在する事が確認された。更に、これらの振る舞いを決定付ける重要な物理パラメーターは、(a)電極フェルミエネルギーと一次元鎖中の原子ポテンシャルのエネルギー差、及び(b)接合部の有効トランスファー積分の二つである事が判明した。更に接合部の有効トランスファー積分が一次元鎖のトランスファー積分と同じ絶対値を持つときには、単純な準位共鳴的な考え方は完全に破綻し、フェルミ準位上に一次元鎖の状態密度が無いにも拘わらず完全透過が実現する事という注目すべき事実を発見した。コンダクタンスに対する摂動効果を dephasing モデルを用いて調べた。指数関数的な長さ依存性を示す領域(分子)では dephasing の影響は殆ど見られないが、振動領域(原子ワイヤー)においては dephasing の影響が非常に大きく、振動的な振る舞いが減衰振動に変化する事が判明した。電極フェルミ準位と大きなギャップを持つ分子のコンダクタンスの長さ依存性は電子格子相互作用等の摂動に大きな影響を受けないが、共鳴領域にある原子ワイヤーのコンダクタンスの長さ依存性は 摂動に大きく影響される。この事は分子エレクトロニクス研究を進める際に、強く認識する必要がある。

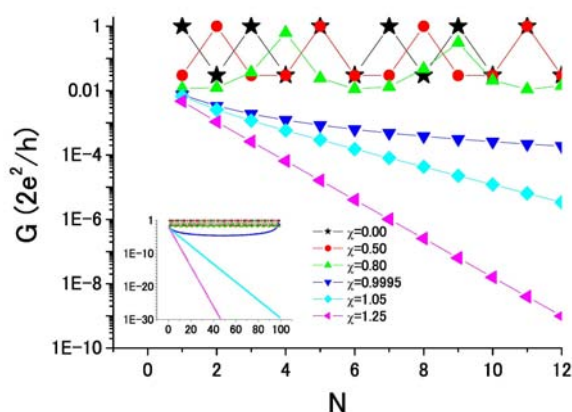
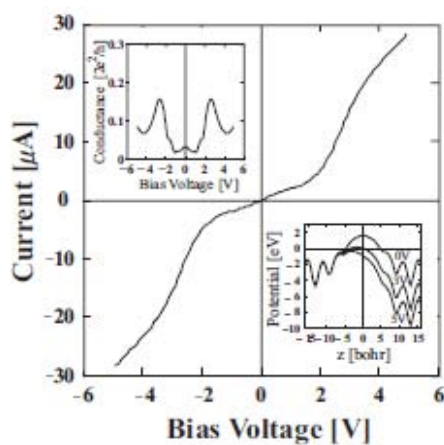


図1：コンダクタンス G の長さ N 依存性。異なるプロットは異なるエネルギー差を用いた事を示す。エネルギー差が大きくなるにつれ振動周期は増大し、ついには指数関数的な振る舞いに変化する。有効接合トランスファー積分を変化させるとエネルギー差0の時（黒い星印）の偶奇振動が反転する。

(2) 第一原理リカージョン転送行列法に基づく非平衡電流計算

究極デバイスを構築する目的で、電極に接合したナノメートルサイズの単一分子系の伝導測定の実験が盛んに行われている。ところが、単一分子は非常に小さいため、これまで電子顕微鏡や SPM などを用いても電極にきちんと接合されているという確証は得られていない。これらの電極接合単一分子系の電気伝導実験では、単一分子の種類に依らずしばしば類似の非線形な電気伝導データが得られている。これらの伝導データを基にして、挟まれた単一分子の電子状



(図2) 非線形な電流・電圧特性の一例。左上はコンダクタンス、右下はポテンシャル障壁の電圧依存性。

態を議論することがよく行われるが、単一分子系の伝導との関連は定かではない。

そこで、ここでは単一分子をなくした電極のみを考え、電極間の距離を変化させながら電流・電圧特性の第一原理伝導計算を行った。その結果、電極間の接合が上手く形成されている場合には、伝導チャンネルが形成されて線形な伝導特性が現れるが、電極間の接合が不完全になるにつれ、大きな非線形性が現れることが分かった。この原因を調べたところ、電極間の接合が不完全な場合は真空層に大きなポテンシャル障壁が生じトンネル現象が伝導の主体になるのに対し、大きな電圧の付加によりポテンシャル障壁の減少が起こり、伝導の主体が弾道電流に変化するためと分かった。得られた非線形な電気伝導特性は、単一分子系の伝導測定でしばしば得られるものと非常に類似しており、この計算から単一分子系実験で測定される伝導特性の解析には電極効果が大きく反映されている可能性があり、注意が必要なことが分かった。

(3) 第一原理 embedding potential 法を用いたフィールド・エミッション電流計算

トンネル電流に関する Bardeen の摂動論と、2 電極間のバリスティックな電子伝導に関する Landauer 式を、Inglesfield のエムベディング理論を用いて定式化することにより、両者の適用範囲・誤差を議論した。具体的には、トンネル障壁を挟んだ 2 電極系を考え、障壁内に系を 2 分する界面 S を定義する。 S の右系（左系）に対するエムベディングポテンシャルを Σ_R (Σ_L) とすると Landauer 公式は Σ_R 、 Σ_L のみを用いて表せる。

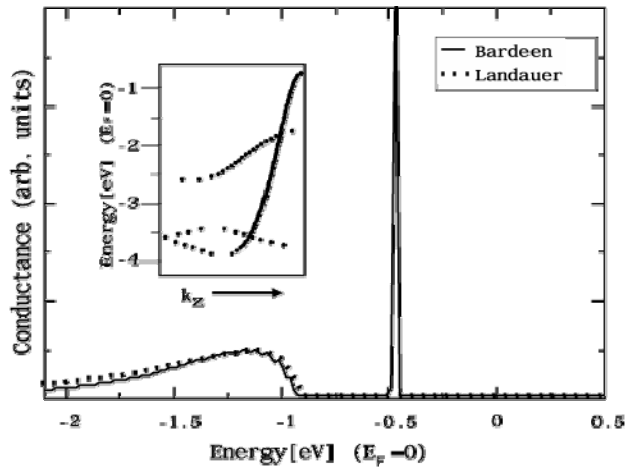


図 3 : Cu(111)面 2 電極間に真空を挟んだ系での電子トンネル伝導度(Γ 点のみ)。

一方、Bardeen の摂動論では左系と右系を完全に分離するため、左系（右系）に対して S の右側（左側）領域に滑らかな真空障壁ポテンシャルを導入する。この人為的障壁ポテンシャルに対するエムベディングポテンシャルを Σ_R^0 (Σ_L^0) とすると、Bardeen のトンネル電流の式は Σ_R 、 Σ_L 、 Σ_R^0 、 Σ_L^0 で表せる。2 式を比較することにより、バルク準位間のトンネルに関しては両公式の誤差が $(\Sigma_R - \Sigma_R^0)(\Sigma_L - \Sigma_L^0)$ のオーダーであることを示した。他方、Landauer 公式は表面状態によるトンネル電流が含まないため、対応する一電子エネルギーでは両公式は一致しない。例として図 3 に Cu(111)電極間に真空を挟んだサンドイッチ系でのトンネル伝導度を示す。両公式は -1eV 以下のバルク準位間の電流に関して一致するが、

Landauer 公式は表面準位間のホッピングによる電流を含まないことが分る。

(4) 非弾性電流の実験測定

STM探針から金属表面に吸着した *cis*-2-butene 分子に直接電子を注入し、非弾性トンネル電子による振動励起を介した分子の運動を調べた。分子はこの過程で、幾何的に等価な4つの吸着サイト間を運動するが、注入された電子当たりの運動確率はSTM探針と試料(分子)間のバイアス電圧に強く依存する。分子の運動確率とバイアス電圧の関係(アクションスペクトル)には図4に示すように、顕著な複数の臨界バイアスが観測され、それぞれの臨界値は電子の運動エネルギーに換算すると、吸着した分子の振動エネルギーに対応する。エネルギーの小さいほうから、基板と分子間の伸縮振動、CH₃変角振動、C-C伸縮振動およびCH₃伸縮振動と归属された。これらの振動モードが励起される理由は、フェルミレベル近傍に出現する金属基板と分子とが形成する電子状態が強く関与し、共鳴的な電子トンネルにより摂動を受ける振動モードが励起されたとして理解できる。一方、分子を介しての伝導度の測定では、基板と分子間の伸縮振動およびCH₃伸縮振動領域にのみ伝導度の変化が観測された。(図5)

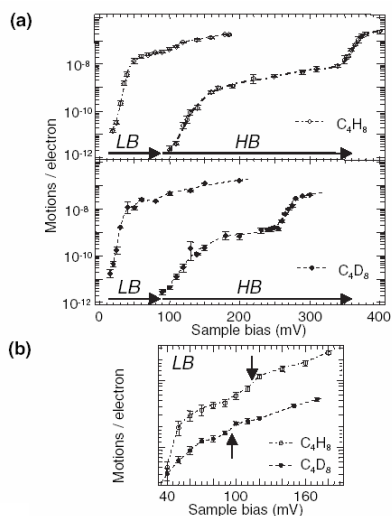


図4 (a) Action spectra for described motions both of C₄H₈ (upper) and of C₄D₈ (lower). Data were taken under fixed tunneling current of 3 nA for C₄H₈ and of 2 nA for C₄D₈. (b) Magnification of the action spectrum for low barrier motion at around the threshold energy. Slight increase in the yield was observed around 115 mV for C₄H₈ and 95 mV for C₄D₈, as indicated by arrows, respectively.

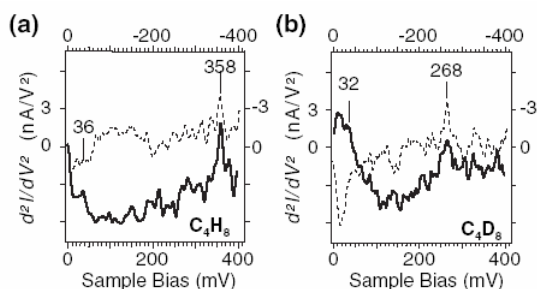


図5 STM-IETS spectra taken over (a) C₄H₈ and (b) C₄D₈. Solid lines and dashed lines represent vibrational spectra of the positive and negative bias range, respectively. The background spectrum taken over bare Pd(110) surface has been subtracted from each spectrum. All spectra were obtained at a tunneling gap set point of 0.25 nA and 20 mV, and $V_{\text{rms}} = 15$ mV ac modulation at 797 Hz. Each spectrum is the average of 16 bias voltage ramps.

3. 研究実施体制

「理論」グループ

- ①研究分担グループ長：浅井 美博（産業技術総合研究所 計算科学研究部門、グループ長）
- ②研究項目：単一分子電気伝導の理論

「伝導シミュレーション」グループ

①研究分担グループ長：広瀬 賢二（日本電気(株) 基礎・環境研、主任）

②研究項目：電極間分子の電気伝導シミュレーション

「構造シミュレーション」グループ

①研究分担グループ長：森川 良忠（大阪大学産業科学研究所、助教授）

②研究項目：有機分子・金属界面及び有機分子・シリコン界面の構造、電子状態、及び、接合反応過程に関する理論シミュレーション

「表面化学」グループ

①研究分担グループ長：川合 真紀（東京大学大学院新領域創成科学研究科、教授）

②研究項目：単一分子の電気伝導に関する実験

「シリコン表面」グループ

①研究分担グループ長：吉信 淳（東京大学 物性研究所、助教授）

②研究項目：シリコン表面に結合した有機分子のトンネル分光による単一分子物性の研究

4. 主な研究成果の発表

(1) 論文（原著論文）発表

- 著者氏名: Yoshihiro Asai, and Hidetoshi Fukuyama

論文題名: Theory of length dependent conductance of one-dimensional chain

書誌事項: Physical Review B, Vol.72, P.085431_1-14 (2005)

発表日付: 20050815

- 著者氏名: Takeshi Nakanishi, and Tsuneya Ando

論文題名: Conductivity in Carbon Nanotubes with Aharonov-Bohm Flux

書誌事項: Journal of Physical Society of Japan, Vol.74, No.11, P.3027-3034 (2005)

発表日付: 20051100

- 著者氏名: Tomomi Shimazaki, Hitoshi Maruyama, Yoshihiro Asai, and Koichi Yamashita

論文題名: A theoretical study of molecular conduction. II. A Hartree-Fock approach to transmission probability

書誌事項: Journal of Chemical Physics, Vol 123, P.16411_1-10 (2005)

発表日付: 20051027

- 著者氏名: Tohru Nakamura, Takayuki Miyamae, Daisuke Yoshimura, Nobuhiko Kobayashi, Hisakazu Nozoye, and Mutsuyoshi Matsumoto

論文題名: Alkyl Chain Conformation and the Electronic Structure of Octyl Heavy

Chalcogenolate Monolayers Adsorbed on Au(111)

書誌事項:Langmuir 21 5026 (2005)

発表日付:20050429

- 著者氏名:Yusuke Asari,Jun Nara, Nobuhiko Kobayashi, and Takahisa Ohno
論文題名:Effect of crystalline electrodes on the transport properties of Al monatomic wires at finite biases
書誌事項:Physical Review B 72, 035459 (2005)
発表日付:20050728
- 著者氏名:Yusuke Asari,Jun Nara, Nobuhiko Kobayashi, and Takahisa Ohno
論文題名: π Channel Effects in Transport Properties of Al Nanowires at Finite Biases
書誌事項:Japanese Journal of Applied Physics 44 (2005) 6317
発表日付:20050805
- 著者氏名:Jun Nara, W.T.Geng, Hiori Kino, Nobuhiko Kobayashi, Takahisa Ohno
論文題名:Theoretical study of electron transport properties of an organic molecule
書誌事項:Materials Science Poland 23 383 (2005)
発表日付:20050600
- 著者氏名:S. Yanagisawa and Y. Morikawa
論文題名:Theoretical Investigation on the Electronic Structure of the Alq_3/Al Interface
書誌事項:Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, p. 413-416 (2006)
発表日付:20060120
- 著者氏名:S. Yanagisawa and Y. Morikawa
論文題名:Important role of molecular permanent dipoles of Alq_3/Al interface studied from first-principles
書誌事項:Chemical Physics Letters 420, 523-528, 2006
発表日付:20060321
- 整理番号:160802005
著者氏名:M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai
論文題名:Scanning tunneling microscope imaging of $(\text{CH}_3\text{S})(2)$ on Cu(111)
書誌事項:Langmuir, Vol.21, No.11, P.4779-4781 (2005)
発表日付:20050524
- 著者氏名:Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh, and Maki Kawai
論文題名:One-dimensional Fe nanostructures formed on vicinal Au(111) surfaces
書誌事項:Journal of the Physical Society of Japan, Vol.74, No.7, P.2033-2044 (2005)
発表日付:20050700
- 著者氏名:M. Ohara, Y. Kim, and M. Kawai
論文題名:Direct observation of conformational isomers of $(\text{CH}_3\text{S})(2)$ molecules on Cu

(111)

書誌事項:Japanese Journal of Applied Physics Part I-Regular Papers Brief
Communications & Review Papers, Part 1 Vol.44, No.7B, P.5390-5392 (2005)

発表日付:20050700

- 著者氏名:C. Matsumoto, Y. Kim, T. Okawa, Y. Sainoo, and M. Kawai
論文題名:Low-temperature STM investigation of acetylene on Pd(111)
書誌事項:Surface Science, Vol.587, No.1-2, P.19-24 (2005)
発表日付:20050801
- 著者氏名:Y. Yamashita, S. Yamamoto, K. Mukai, J. Yoshinobu, Y. Harada, T.
Tokushima, T. Takeuchi, Y. Takata, S. Shin, K. Akagi, and S. Tsuneyuki
論文題名:Direct observation of site-specific valence electronic structure at the SiO₂ / Si
interface
書誌事項:PHYSICAL REVIEW B 73, 045336 2006
発表日付:20060200
- 著者氏名:Masayuki Wakatsuchi, Hiroyuki S. Kato, Taro Yamada, and Maki Kawai
論文題名:Interface control between pentacene film and Si(001) by chemisorbed buffer
monolayer
書誌事項:Jap. J. Appl. Phys. 44, 514-518 2005
- 著者氏名:Hideki Fujisawa, Susumu Shiraki, Masashi Nantoh and Maki Kawai
論文題名:Electronic structures of nanostructured transition metals on the Au(788)
surface
書誌事項:Surf. Interface Anal. 37, 124-128 2005
- 著者氏名:Hideki Fujisawa, Susumu Shiraki, Masashi Furukawa, Masashi Nantoh and Maki
Kawai, T. Nakamura and T. Muro
論文題名:Electronic and magnetic structures of Fe on a vicinal Au(111) surface
書誌事項:J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 144-147, 519-523 2005
- 著者氏名:Michiaki Ohara, Yousoo Kim and Maki Kawai
論文題名:Scanning tunneling microscope imaging of (CH₃S)₂ on Cu(111)
書誌事項:Langmuir 21, 4779-4781 2005
- 整理番号:
著者氏名:Susumu Shiraki, Hideki Fujisawa, Masashi Nantoh and Maki Kawai
論文題名:One-dimensional Fe nanostructures formed on vicinal Au(111) surfaces
書誌事項:J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2033-2044 2005
- 著者氏名:Takahiro Kondo, Hiroyuki S. Kato, Taro Yamada, Shigehiko Yamamoto and
Maki Kawai
論文題名:Rainbow scattering of CO and N₂ from LiF(001)

- 書誌事項: J. Chem. Phys. 122, 244713, 1-10 2005
- 著者氏名: Chikako Matsumoto, Yousoo Kim, Toshiro Okawa, Yasuyuki Sainoo and Maki Kawai
- 論文題名: Low-temperature STM investigation of acetylene on Pd(111)
- 書誌事項: Surf. Sci. 587, 19-24 2005
- 著者氏名: Michiaki Ohara, Yousoo Kim and Maki Kawai
- 論文題名: Direct observation of conformational isomers of (CH₃S)₂ molecules on Cu(111)
- 書誌事項: Jpn. J. Appl. Phys. 44, 5390-5392 2005
- 著者氏名: Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai
- 論文題名: Controlled fabrication of 1D molecular lines across the dimer rows on the Si(100)-(2×1)-H surface through the radical chain reaction
- 書誌事項: J. Am. Chem. Soc. 127, 15030-15031 2005
- 整理番号:
- 著者氏名: Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, and Maki Kawai
- 論文題名: Fabrication of interconnected 1D molecular lines along and across the dimer rows on the Si(100)-(2×1)-H surface through the radical chain reaction
- 書誌事項: J. Phys. Chem. B 109, 23129-23133 2005
- 著者氏名: Yasuyuki Sainoo, Yousoo Kim, Toshiro Okawa, Tadahiro Komeda, Hidemi Shigekawa, and Maki Kawai
- 論文題名: Excitation of Molecular Vibrational Modes with Inelastic Scanning Tunneling Microscopy Processes: Examination through Action Spectra of cis-2-Butene on Pd(110)
- 書誌事項: Physical Review Letters 95, 246102 2005
- 著者氏名: K.H. Lee and J.J. Yu
- 論文題名: Ab initio study of pentacene on Au(001) surface
- 書誌事項: Surface Science, vol. 589, p. 8-18 2005