

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月16日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21310068

研究課題名（和文） パリステック領域を超えたデバイス用有機分子の評価と探索

研究課題名（英文） Evaluation and Survey of Electron Transport through Organic Molecules for Molecular Devices

研究代表者

水関 博志 (MIZUSEKI HIROSHI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：00271966

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では第一原理計算と非平衡グリーン関数法を用いて、各種原子・分子細線の安定構造と電気伝導特性を評価している。シミュレーションを行った系は多岐にわたり、一部を水素化したグラフェンナノリボン、有機分子または窒素原子をドーピングしたカーボンナノチューブ、アダマンタンチオールを用いた金属電極との接続方法の検討などを研究対象にした。非局在化したフロンティア軌道の準位と金属電極のフェルミ準位との関連から、これらのナノワイヤーの量子輸送現象を決める因子を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This research project has covered a wide range of nanoscale materials, which have potential application in molecular electronics, such as graphene nanoribbons, nitrogen-doped capped carbon nanotubes, adamantane tripod linkage, and so on. In this report, we will present the transport properties of nanowires using the nonequilibrium Green's function approach and the density functional theory (DFT) of electronic structures using local orbital basis sets. Namely, we have investigated a relationship of the energy levels of delocalized frontier orbitals and Fermi level of metal electrodes and estimated the electronic transport properties through atomic and molecular wires.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2010年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2011年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：第一原理計算、非平衡グリーン関数法、遺伝的アルゴリズム、量子コンダクタンス、分子デバイス、分子架橋系、分子狭窄系、単一分子素子

1. 研究開始当初の背景

過去30年間、半導体技術は1年半で2倍

という他の如何なる技術も達成したことがない集積度の向上を続けてきた。現在のデバイスは45nmという高密度のデザインルール

で製造され、さらに数年先まではこの集積度の指数関数的向上が確実視されている。ところがこの微細化を今後も維持できると仮定すると2020年代にはデザインルールが数ナノメートルに、すなわち、細線化は原子・分子を1個ずつ制御したレベルに到達する。この微細な原子・分子細線を現在のIC中の配線のように繋ぎあわせた回路によって将来の集積回路は実現されると考えられる。しかし同時に、加工サイズが10nm以下になるとリーク電流が数十%を超え、現在のデバイス原理が適用出来なくなることが明白になってきた。すなわち、現在の「シリコンテクノロジー」がいずれ終焉を迎え、原子・分子の特性を基盤とする「ナノテクノロジー」を用いたデバイス製造が始まるものと考えられている。この次世代デバイスの有力候補の一つとして分子デバイスが挙げられている。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、第一原理計算と非平衡グリーン関数法を用いて有機分子および原子細線の電気伝導特性を評価してきた。また、研究代表者の水関らはアルプス電気(株)との共同研究で、光学フィルター多層膜の膜厚と屈折率を遺伝的アルゴリズムを用いて最適化した実績があり、またその計算手法に関して国内外で特許を公開している。この経験を活かして、本研究では分子デバイスに最適な有機分子を第一原理計算と遺伝的アルゴリズムを用いて探索する。本研究課題では、原子・分子を1個ずつ制御したナノスケールデバイスの構成要素を見いだすことを目的とする。

3. 研究の方法

現在までのところ、シミュレーションからの研究アプローチでは実験・測定が行われた分子に関するものが大半を占める。すなわち、新奇な有機分子の情報は実験に頼らねばならない状況である。本研究課題では、従来知られていない機能性有機分子を実験・測定ではなくシミュレーションを用いて探索することにある。そのために「第一原理計算」と「遺伝的アルゴリズム」をこの有機分子探索に活用する。これらの系の量子コンダクタンスは、非平衡グリーン関数法とランダウアの式を用いて解析を進める。

4. 研究成果

本研究課題では、第一原理計算および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量子コンダクタンスに関する研究

を行った。以下に主要な7種類の分子架橋系・分子狭窄系について得られた計算結果を説明する。

1) グラフェンナノリボン

第一原理計算と非平衡グリーン関数法を組み合わせた計算手法によりグラフェンナノリボンの量子輸送特性を求めた。タイトバインディング法でジグザグナノリボンから構成される電極を表現した結果および同じ系をGaussian03,09の周期境界条件下での計算結果が一致することを確認した後に、透過関数に見られる異常な「跳び」の起源をタイトバインディング法によるジグザグナノリボンのバンド構造から明らかにした。さらに、エッジに欠陥を持つジグザグナノリボンの量子輸送現象を調べ、この系に垂直電場を印加することにより電流値を制御可能であることを示した。

2) カーボン材料へのアミノ酸吸着

グラフェンまたはシングルウォールCNTと4種類のアミノ酸、フェニルアラニン(Phe)、ヒスチジン(His)、チロシン(Tyr)、トリプトファン(Trp)間の相互作用を材料の曲率と吸着エネルギーの関連性を調べた。計算手法はDFTとMP2とを用いた。両計算手法ともに系の安定構造は同じであり、アミノ酸の芳香族環は材料と平行に位置し、弱い π - π 相互作用が現れた。吸着エネルギーはCNTの方が小さく異なっているが、アミノ酸による違いはHis < Phe < Tyr < Trpと同じ傾向が見られた。また、大きい分極率を持つ分子が大きな吸着エネルギーを示す関係が現れた。アミノ酸の吸着前後の状態密度を比較した結果、CNT単体のフェルミ準位が吸着によるレッドシフトを示し、そのシフト量は分極率の大小と一致していることが明らかになった。

3) 有機分子をドーピングしたカーボンナノチューブ

TCNQ、TDAEなどのp-型、n-型の有機分子を内包させたカーボンナノチューブCNTはデバイスとして興味深い物性を示すことが期待される。本研究では、この系における有機分子の効果、1次元CNT中のp-n接合の整流作用を調べた。計算結果は、CNT内のp-型、n-型のドーパント効果に電荷移動が重要な役割を果たし、系の電気伝導特性を決定すること、その結果として、p-n接合ダイオード、すなわち、ツェナー・ダイオードを実現できることを示した。さらに、ドーピングしたCNTのデバイス性質は、CNT単体が本来持つ透過関数への影響はドーパントの種類、印加バイアスに依存することが明らかになった。これらの結果はナノエレクトロニクス分野においてCNTベースの様々な電子論理回路の設計、実現に役立つ

と期待される。

4) 窒素をドーブしたカーボンナノチューブ
2個の窒素をキャップ部にドーブしたカーボンナノチューブ(CNT)同士を向かい合わせた系の電気伝導特性を系統的に解析した。CNTとしてアームチェア(5,5)、ジグザグ(9,0)を用い、様々なサイトに窒素をドーブした系を計算した。窒素をドーブすることによる分子軌道の変化によりCNTジャンクションに新しいチャンネルが現れ、江崎ダイオードに似た負性微分抵抗(NDR)の振る舞いが見られた。さらに、NDR特性の起源を解明するために、広いバイアス電圧下での非局在化したフロンティア軌道と透過関数のバイアス電圧依存性を調べた。NDR特性は窒素をドーブしたサイトと窒素をドーブしたCNT同士を向き合わせた位置関係により強く影響を受けることが分かった。これらの結果はナノエレクトロニクス分野でCNTをベースとした論理回路作製に役立つと期待される。

5) アダマンタンチオールを用いた金属電極との接続

本研究課題では第一原理計算に基づく非平衡グリーン関数法を1個のチオール基または3個のチオール基を持つアダマンタンチオール adamantane trithiol (ATT)の系に適用し、この系の分子軌道準位と電気伝導特性を系統的に解析した。アダマンタン分子と金属電極間の強固な結合は安定な分子架橋構造を作り、界面の幾何学的不確定性を排除することが可能である。これにより、分子デバイスとして、分子が本来持っている物性および電気伝導特性を評価することができる。ATT基を持つ単一分子系が実際に使用される条件下での分子トランジスター接合の可能性を示し、バイアス印加時に透過特性が影響を受けないことを明らかにした。

6) 水素化したグラフェンナノリボン

ナノリボンを2つの「縞」に分ける水素化チェーンによりジグザググラフェンナノリボン(ZGNR)の電気伝導特性を担うチャンネルを開く方法を見いだした。ただし、全てのサイトを水素化させると高い導電性を有する半金属の性質を持つナノシートが絶縁体に変化する。また、各水素化チェーン近傍に2つのエッジ状態が現れる。5個から7個のチェーンのナノリボン(例えば5ZGNRH, 6ZGNRH, 7ZGNRH, 7ZGNR2H)は水素化チェーンにより電気導電性が向上する様子が明らかになった。この表記では7ZGNR2Hは7ZGNRに2個の水素化チェーンを含むことを示す。水素化チェーンを持つZGNRはナノエレクトロニクスおよびカーボンエレクトロニクスの分野において、金属電極や非線形デバイスの構成要素

として有望な材料であることを示した。

7) 金電極で挟んだ1,4-ベンゼンジチオール
密度汎関数理論と非平衡グリーン関数法を用いて1,4-benzenedithiol (BDT) 1,4-ベンゼンジチオールの電気伝導特性を自己無撞着に解いた。この分子を金電極で挟んだAu-BDT-Auの分子架橋系・分子狭窄系における弾性および非弾性トンネル特性を算定した。弾性トンネル現象の場合には、外部のゲート電場により、傾いたフェニル環分子を効率的に変調させ、電流を制御できることを示した。ゲート電圧の増加は分子接合部の金属電極と分子間の相互作用の変調に起因することを明らかにした。非弾性トンネル現象の場合には、自己無撞着ボルン・オープンハイマー近似の範囲内で、分子の振動モードにより電子トンネル現象過程が散乱されると仮定し、その非弾性電子トンネルスペクトルを求めた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

1. Y.-Y. Liang, H. Chen, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Gate-controlled Current and Inelastic Electron Tunneling Spectrum of Benzene: A Self-consistent Study", *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 144113. 査読有
2. D.-D. Wu, F. Jiang, G. Yin, H. Chen, Y.-Y. Liang, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Hydrogenation-chain-opened Conductive Channels in Zigzag Graphene Nanoribbons", *J. Appl. Phys.*, **110** (2011) 033712. 査読有
3. S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Electron Transport Characteristics of Organic Molecule Encapsulated Carbon Nanotubes", *Nanoscale*, **3** (2011) 1773-1779. 査読有
4. J. Wang, Y.-Y. Liang, H. Chen, P. Wang, R. Note, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Self-Consistent Study of Conjugated Aromatic Molecular Transistors", *Chin. Phys. Lett.*, **27** (2010) 067303. 査読有
5. S. U. Lee, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Rigid Adamantane Tripod Linkage for Well-defined Conductance of a Single-molecule Junction", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 11763-11769. 査読有
6. S. U. Lee, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Electron Transport Characteristics of One-Dimensional Heterojunctions with Multi-Nitrogen-Doped Capped Carbon

Nanotubes”, *Nanoscale*, **2** (2010) 2758-2764. 査読有

7. C. Rajesh, C. Majumder, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “A Theoretical Study on the Interaction of Aromatic Amino Acids with Graphene and Single Walled Carbon Nanotube”, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 124911. 査読有

8. S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “Designing Nanogadgetry for Nanoelectronic Devices with Nitrogen-Doped Capped Carbon Nanotubes”, *Small*, **5** (2009) 1769-1775. 査読有

9. G. Yin, Y.-Y. Liang, F. Jiang, H. Chen, P. Wang, R. Note, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “Polarization Induced Switching Effect in Graphene Nanoribbon Edge-Defect Junction”, *J. Chem. Phys.*, **131** (2009) 234706. 査読有

〔学会発表〕 (計 7 件)

1. H. Mizuseki, S. U. Lee, R. V. Belosludov, and Y. Kawazoe, “First-Principles Calculations on Transport Properties of Nanoscale Molecular Wires”, MRS Fall 2011 (Boston, MA, U.S.A., November 28, 2011.)

2. H. Mizuseki and Y. Kawazoe (Invited), “First-principles Study on Transport Properties of Nanoscale Conjugated Molecules”, Asian Consortium on Computational Materials Science -Third Working Group Meeting (ACCMS-WGM3), (Jeju, Korea, April 1, 2011.)

3. H. Mizuseki and Y. Kawazoe, “Quantum Transport of Nanoscale Materials by using *Ab Initio* Calculations and Nonequilibrium Green's Function Formalism”, Pacificchem2010, (Honolulu, Hawaii, U.S.A., December 15, 2010.)

4. H. Mizuseki, S. U. Lee, R. V. Belosludov, and Y. Kawazoe, “Quantum Conductance of Atomic and Molecular Bridges by Using First-principles Calculations and Nonequilibrium Green's Function Formalism”, MRS Fall 2010, (Boston, MA, U.S.A., December 1, 2010.)

5. H. Mizuseki, S. U. Lee, R. V. Belosludov, H. Chen, and Y. Kawazoe, “Transport Properties of Nanostructures by using First-principles Calculations and Nonequilibrium Green's function Formalism”, Psi_k-2010 conference, September 14, 2010, Berlin, Germany

6. H. Mizuseki, S. U. Lee, R. V. Belosludov, and Y. Kawazoe, “Transport Properties of Molecular Wires by using First-principles Calculations and Nonequilibrium Green's Function Formalism”, MRS Spring 2010, April 7, San Francisco, California

7. H. Mizuseki (Invited), “Transport Properties of Quantum Wires by First-Principles Calculations”, 4th International Workshop on Surface Physics

(IWSP2009), September 22, 2009, Łądek-Zdrój, Poland

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-lab.imr.tohoku.ac.jp/~mizuseki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水関 博志 (Mizuseki Hiroshi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00271966

(2) 研究分担者

川添 良幸 (Kawazoe Yoshiyuki)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：30091672
ベルスルドフ ロディオ
(Belosludov Rodion)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：10396517

西松 毅 (Nishimatsu Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・助授
研究者番号：70323095

佐原 亮二 (Sahara Ryoji)
東北大学・金属材料研究所・助授
研究者番号：30323075

ゴルジザデー ナルジェス
(Gorjizadeh Narjes)

東北大学・金属材料研究所・COE フェロー

研究者番号：90466574

(3)連携研究者
該当者無し