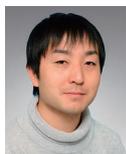


単一分子ダイオードの設計と創製



大戸 達彦

大阪大学大学院
基礎工学研究科
ohto@molelectronics.jp



山田 亮

大阪大学大学院
基礎工学研究科
yamada@molelectronics.jp



畠田 博一

大阪大学大学院
基礎工学研究科
tada@molelectronics.jp

分子は、人工的に構造を設計し、量産することのできる最小の単位といえる。単一分子の電気伝導についての理解は、密度汎関数法と非平衡グリーン関数法を組み合わせた第一原理計算と、金属細線を引っ張ることで分子を架橋させるブレイクジャンクション法を用いた単一分子の電流-電圧曲線の測定によって進展してきた。一つ一つの分子に電子回路としての機能をもたせようとする試みの中で、単一分子ダイオードの創製は、単一分子の電気伝導について理解を深めるための最適の例である。

1974年に Aviram と Ratner によって初めて提唱された単一分子ダイオードは、ホールを流しやすいドナー部位と電子を流しやすいアクセプター部位を連結させた構造であり、一見すると半導体の p-n 接合と似た設計指針となっている。その後の単一分子ダイオードも、この指針に沿って分子設計されることが多かった。

しかし近年、分子軌道準位を介した**トンネル伝導**モデルに立脚すれば、ドナー・アクセプターを連結される分子設計によって必ずしも高い整流比が低い電圧で得られるわけではないことが明らかになってきた。

孤立系では離散的なエネルギー準位をもつ分子軌道は、電極の電子状態とのカップリング（電子状態の混成の強さ）によって、広がりをもった混成準位を形成する。トンネル伝導においては、対向する二つの電極のフェルミ準位に挟まれたバイアス窓に存在する混成準位の状態密度の大きさに電流が比例する。このようなモデルに立脚すると、**分子軌道のエネルギー準位と電極とのカップリングのうちいずれかが電圧によって変化し、電圧の方向によってその変化が**

異なれば整流が起こることになる。このことから、単一分子において整流特性が発現する原因は、次のように分類できる。

(i) 分子軌道準位のエネルギーシフト

分子構造が非対称で分子軌道が偏っていると、そうした分子軌道は左右いずれかの電極の電子状態と強く結合する。電圧が印加された場合、強く結合した電極の電位に引きずられるように分子軌道準位が移動する。左右の電極のフェルミ準位に挟まれるバイアス窓に分子軌道が取り込まれるかどうかは電圧の方向によって逆になるため、整流特性が現れる。

(ii) 電圧によるカップリング比の変化

分子軌道と左右の電極へのカップリングの比が小さいと、トンネル伝導が起こる確率が低下する。このことを利用し、電圧によって分子軌道の偏りを制御することで整流を起こすことができる。

(iii) 複数の局在分子軌道準位の共鳴

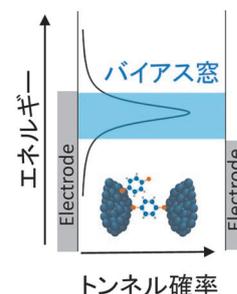
上記二つの場合と異なり、分子内で分子軌道が分断されている場合、分子軌道は左右いずれか、強く結合している方のフェルミ準位に追従してエネルギーシフトを起こす。ある電圧で分子軌道準位が揃う（共鳴する）と、分子全体に非局在化した軌道が形成され、大きな電流を流すことができる。

上記のような考察に基づき、最近では整流比の高い単一分子ダイオードが次々と提案または実際に合成されている。架橋中の分子構造を原子レベルで直接観測することは難しく、また高い電圧が印加された状況の第一原理計算には未だ困難があるため、解決すべき問題は多々あるものの、今後も実験と理論の協奏による単一分子ダイオードの開発は加速していくであろう。

用語解説

トンネル伝導：

通常の導体では、電子は電子状態（バンド）を経由することで伝導する。しかし分子一つの長さ、つまり数ナノメートル程度の電極間距離では、電極間に何もなかったとしても、電子は一方の電極から反対側の電極へトンネルすることができる。単一分子接合においては、分子軌道準位が電極のフェルミ準位に近く、さらに分子軌道と両方の電極の電子状態が混成していればトンネル確率が高まる。



単一分子接合とトンネル伝導の模式図。トンネル確率は分子軌道の状態密度分布に比例し、左右の電極のフェルミ準位の差によって形成されるバイアス窓の範囲でトンネル確率を積分することで電流が得られる。

分子軌道：

分子を構成する原子の原子軌道の重なりによって生成する一電子軌道で、分子内の電子分布を知ることができる。原子軌道の場合と同様、一つの分子軌道に入る電子は二個までで、そのスピンは対になっている必要がある。電子の出入りに特に関係する最高被占軌道と最低空軌道はそれぞれ HOMO, LUMO とよばれる。