

有機・無機ハイブリッドデバイス(単一分子技術)

梶 貴博 照井通文 山田俊樹 上田里永子 井上振一郎 大友 明

単一分子系と無機媒体や微小ギャップ電極を組み合わせた有機・無機ハイブリッド光デバイス、電子デバイスの研究開発を行った。単一分子とフォトニック結晶を複合した新規光デバイスにより、分子の光利用の効率化と光機能制御が可能であることを示した。 π 共役系分子でナノギャップ電極間を架橋した単分子 SET (単電子トランジスタ) や、金ナノ粒子を介して分子接合を複数連結したナノ粒子 SET の特性について調査した。

1 まえがき

有機材料は、無機材料と比べて遜色ないかそれ以上の機能を有する材料、無機材料の機能を補完もしくは相互補完する材料として近年改めて評価されており、光デバイスや電子デバイス材料として実用レベルでの利用も進んでいる。このような実用化、産業化には、有機材料自身の材料開発だけではなく、無機デバイスと複合化するための技術開発も大きく貢献している。一方、次世代の光・電子デバイスの開発のためには、バルクサイズからナノメートルサイズ、分子サイズまでスケールダウンした有機材料を利用することが重要になる。有機材料を分子レベルまでスケールダウンすることで、バルクの材料では困難であった単一光子や単一電子の操作や制御が可能になる。これにより、超省エネルギーで動作する光・電子デバイス、量子的な原理に基づいて情報処理を行うデバイスが実現するものと期待される。このような分子レベルの有機材料を用いるデバイスにおいても、素子の量子的な機能を効率的に利用したり信号を入出力したりするために、無機材料とのハイブリッド化が重要になる。本稿では、単一分子系と微細加工技術などのトップダウン技術を用いて作製される無機媒体や微小ギャップ電極を組み合わせた有機・無機ハイブリッド (1) 光デバイス、(2) 電子デバイスの開発に関して本グループで進めてきた研究成果について概説する。(1) 光デバイスに関しては、単一分子系と無機媒体を用いることで、高効率な単一光子の発生や、発光制御や電子励起状態寿命制御による分子の光機能制御が可能になることを示す。また、(2) 電子デバイスに関しては、有機材料の多様性を生かしたナノ電極接合の構築や、機能性分子を生かした単一電子トランジスタ制御が可能になることを示す。

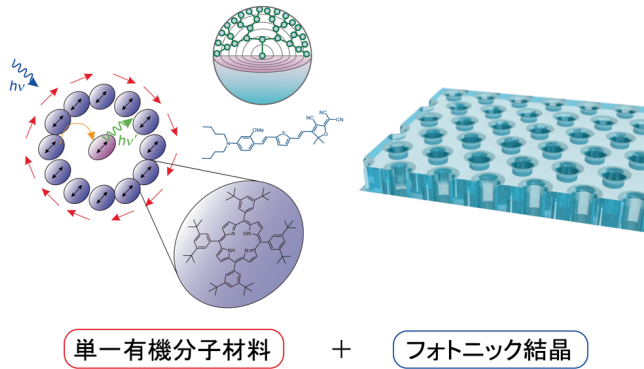
2 有機・無機ハイブリッド光デバイス (単一分子技術 1)

2.1 はじめに

2.1.1 単一有機分子・無機ハイブリッド光デバイス

光機能性有機材料は、有機 EL や光電変換デバイス、光スイッチング (変調) デバイス、レーザーデバイスなどの材料として注目を集めている。バルクの有機材料を用いたこれらの光デバイスは、主に古典的な光の発生や変換、操作を目的としていた。一方、有機材料を極限まで微小化した形態である単一有機分子は、単一の量子系としての利用が可能になる。そのため、単一分子は、単一原子や量子ドットなどと同様に、量子情報通信や量子暗号に必要な単一光子を発生・受信するためのアンテナ素子^{[1][2]}、ならびに光スイッチング素子やレーザー素子としての利用が期待されている。単一分子を用いる利点としては、種類が豊富であり分子設計により多様な機能を獲得できる点、固体中で使用できるため扱いが容易である点、素子間の個体差がなく適切な環境に配置することで正確に波長がチューニングされた光子を利用できる点などが挙げられる。

単一有機分子を利用した光デバイスを実現するにあたり、有機材料のサイズをナノスケールや分子スケールまでスケールダウンするだけでは、光と分子の相互作用が足りないために、実用的な機能を得ることは容易でない。単一分子を光デバイス素子として利用するためには、吸収断面積が非常に小さい単一分子に対して効率よく光を作用させたり、単一分子から効率よく光を取り出したり、単一分子の光機能を自在に制御したりするための技術開発が必要となる。そこで我々は、ナノメートルスケールの微小空間において光閉じ込めや伝搬制御を可能にするフォトニック結晶 (PC) に着目した。フォトニック結晶は、光吸収のない誘電体を材料として用いることで吸収による光損失を防ぐこと



→ 分子光デバイス (→単一光子レベルでの光操作)
(単一有機分子・無機ハイブリッドデバイス)

図1 単一有機分子・無機ハイブリッド光デバイスの概念図

ができるため、微弱な光を利用する単一分子光デバイスでの利用に適している。本稿前半では、本研究グループが進めてきたフォトニック結晶と単一分子系を組み合わせた新規な有機・無機ハイブリッド光デバイス作製に関する研究成果について述べる (図1)。

2.1.2 単一分子分光とフォトニック結晶の利用

単一分子からの光信号の検出の起源は、1989年の単一分子の吸収信号の検出^[3]、その翌年の単一分子の蛍光励起信号の検出^[4]に遡る。そして2000年には、単一分子を利用した室温でのオンデマンドな単一光子発生が実証された^[1]。2000年代以降、アバランシェフォトダイオードや光電子増倍管などの高感度な光検出器の普及が進み、光捕集機能^[5]や光スイッチング機能^[6]など様々な光機能を有した単一分子系の分光研究が展開されている。しかし、これまでの単一分子分光研究は、分子自身の性質の解明を目指した研究が多く、デバイス化を意識した研究は少なかった。そのため、ナノメートルスケールでの光制御を可能にする金属や無機材料からなるナノ構造を積極的に利用した単一分子光デバイスに関する研究開発も進んでいなかった。特に、金属のナノ構造を用いたプラズモニックデバイスにおける単一分子の蛍光増強の観測などの研究は行われてきたものの^[7]、誘電体の周期的な構造からなるフォトニックデバイス (フォトニック結晶) による単一分子の光利用の効率化や光機能制御を目指した研究は、これまでほとんど行われていなかった。そのような中、我々は、単一分子蛍光測定と組み合わせ可能なフォトニック結晶の材料を新たに探索するところから研究を開始し^[8]、フォトニック結晶の利用による単一分子の光励起と光取り出しの効率化^[9]、さらには、フォトニックバンドギャップの効果を利用した単一分子の発光制御^[10]に世界にさきがけて成功した。これらの研究成果は、ナノフォトニック構造を用いて単一分子系

の光利用や光機能を制御するための基盤技術として重要であり、本結果をもとにこの研究分野が大きく発展していくものと期待している。

2.2 単一分子の発光制御を実現するフォトニック結晶プラットフォームの開発

2.2.1 低バックグラウンド発光のフォトニック結晶の作製

これまでに用いられてきたフォトニック結晶の材料として、Si, InP, GaAsなどの半導体や無機材料が挙げられる。これらの材料は、屈折率が大きいことに加えて汎用的な微細加工プロセスが利用可能なため多くの研究で用いられている。一方で、単一分子などの微量の有機材料の発光制御を実現するフォトニック結晶材料が持つべき特性として、有機材料からの微弱な蛍光信号が埋没しないよう、フォトニック結晶材料自身のバックグラウンド発光が非常に小さいことが重要なポイントとなる。また、単一分子の分光研究は、可視光領域において高い量子効率での光検出が可能なアバランシェフォトダイオードや光電子増倍管を利用して発展してきた経緯があり、可視光領域においてフォトニック結晶材料として使用可能である (透明である) というのも必要な条件となる。これらの条件を満たす材料として、我々は五酸化タンタル (Ta_2O_5) や二酸化チタン (TiO_2) などの無機酸化物材料を用いることにした。五酸化タンタルは屈折率が2程度であり、およそ300 nmの以上の紫外・可視光領域で透明である。また、二酸化チタンは屈折率が2.4程度と更に大きい。使用可能な波長領域は、およそ400 nm以上となる。一方、これらの酸化物材料は、酸素欠損部位などから発光することが知られており、バックグラウンド発光の原因となる。我々は、酸素雰囲気下で基板を熱アニーリングすることで酸素欠損部位を除去し、バックグラウンド発光を低減させることに成功した^[8]。図2 (a) に、カバーガラス上に電子ビーム蒸着で形成した五酸化タンタル薄膜を電子ビームリソグラフィーとドライエッチングにより微細加工して作製した2次元 (スラブ型) フォトニック結晶基板の模式図を示している。また、図2 (b) に各種基板のバックグラウンド発光の励起光強度依存性を示している。実験では、開口数0.90の100倍対物レンズを用いてピコ秒チタンサファイアレーザーの第二次高調波 (488 nm) を基板へ照射し、光電子増倍管により発光を検出した。励起光強度によらず、五酸化タンタル基板のバックグラウンド発光は、カバーガラス単独の場合と同程度であった。格子定数 [規則的に配列した空孔の間隔 (a)] が360 nmのフォトニック結晶上では、若干のバックグラウンド発光の増加が見られたが、一般的な単一分子

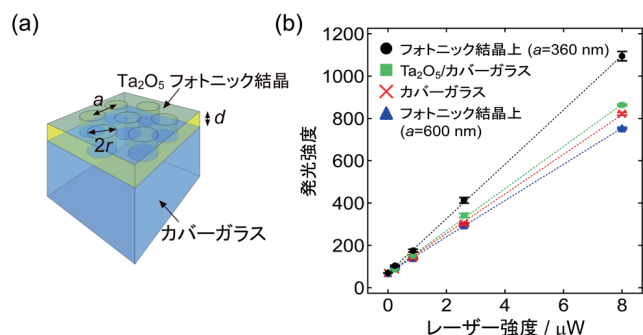


図2 (a) 五酸化タンタルフォトニック結晶基板の模式図と (b) バックグラウンド発光の励起光強度依存性

蛍光測定時の励起光強度 ($2.6\mu\text{W}$) でも 410 カウント/秒程度と小さく、作製したフォトニック結晶基板は単一分子蛍光測定で使用できることが確認された。

2.2.2 2次元フォトニック結晶を用いた単一分子の蛍光増強

次に、実際にフォトニック結晶の効果を利用して、単一分子の効率的な光励起と光取り出し効率の向上による蛍光増強の観測を目指して実験を行った^[9]。フォトニック結晶の格子定数の大きさによって構造に共鳴する励起光および蛍光の周波数が変化するため、特定の格子定数のフォトニック結晶上で蛍光増強が観測されるはずである。ポリメチルメタクリレート (PMMA) をマトリックスとし、蛍光色素であるペリレンビスイミド誘導体を極低濃度でフォトニック結晶基板上にスピンコートした。図3 (a-d) は、フォトニック結晶領域外 (a, b) および 390 nm の格子定数をもつフォトニック結晶領域 (c, d) の共焦点蛍光顕微鏡画像 (a, c) とそれらに対応する単一分子の蛍光強度の時間変化 (b, d) の代表的な結果である。蛍光強度の一段階でのバックグラウンドレベルへの低下は、単一分子の光退色に対応する。格子定数 390 nm のフォトニック結晶上で、平均で 3 倍以上の蛍光増強が観測された。蛍光増強のメカニズムを考察するため、時間領域差分法に

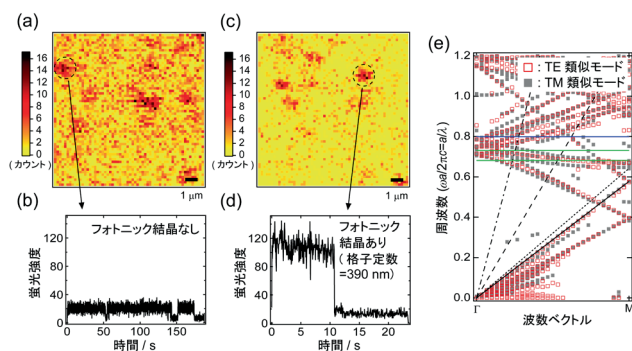


図3 (a, b) フォトニック結晶外および (c, d) 格子定数 390 nm のフォトニック結晶領域の (a, c) 共焦点蛍光顕微鏡画像、(b, d) 単一分子の蛍光強度の時間変化、(e) フォトニックバンド構造

よる電磁場シミュレーションを行い、横電場 (TE) 方向と横磁場 (TM) 方向のモードについてのフォトニックバンド構造を得た (図3 (e))。図中の青線と緑線は、それぞれ格子定数 390 nm の場合の励起光とペリレンビスイミド誘導体の蛍光ピークの周波数を示している。高開口数の対物レンズを用いた場合、励起光および蛍光は基板平面方向についても波数成分をもつため、 Γ -M間の広い範囲での光とモードの結合が重要になる。励起光波長に対応する青線と多くのモードが (特に Γ 点付近で) 多く交差していることから、励起光の構造との共鳴による励起光増強が起きていると考えられる。一方、蛍光ピーク波長に対応する緑線と多くのモードの交差は、蛍光の構造との共鳴による蛍光の取り出し効率の向上を示すものと考えられる。これら2つのメカニズムにより、蛍光増強が説明される。

2.2.3 「ナノ輻射場」を用いた単一分子の発光制御

フォトニック結晶がもつ特筆すべき性質として、単位体積・単位周波数あたりに含まれる電磁モード数 (光の状態密度) を制御できる点が挙げられる。一方、フェルミの黄金則から、放射双極子の放射 (発光) 速度は、双極子が存在する空間位置での光の状態密度の大きさに依存することが知られている。すなわち、フォトニック結晶を用いることで光の状態密度が自在に制御された「ナノ輻射場」を作ることができれば、分子の光利用の効率化だけでなく、分子自身の蛍光放射速度の制御や、種々の光化学・物理過程の反応収率を決定する電子励起状態寿命の制御が実現できる。これにより、分子光デバイスの光機能制御やレーザー発振などの新規機能の創出も可能になる。以下の実験では、光の状態密度がゼロになる (現実的には、非常に小さくなる) 波長領域であるフォトニックバンドギャップ (PBG) を有するフォトニック結晶を用い、フォトニック結晶上に存在する単一分子の蛍光放射速度の制御を行った^[10]。分子の発光スペクトルとフォトニックバンドギャップの波長領域が重なる場合、分子が発光するために必要な光のモードが存在しないために、蛍光放射速度が大幅に低下する (図4)。それに伴い蛍光寿命が大幅に延びるものと予想される。

図5 (a, b) に、二酸化チタンを材料として作製したエアーブリッジ構造のフォトニック結晶の模式図と走査電子顕微鏡画像を示す。作製したフォトニック結晶は、横電場 (TE) 方向のモードについてフォトニックバンドギャップを有することが、フォトニックバンド構造から確認できる (図5 (c))。図6に示すように、格子定数が 240 nm のとき、ペリレンビスイミド誘導体の発光スペクトルとフォトニックバンドギャップの波長領域の重なりが最大となり、発光速度の大幅な低下

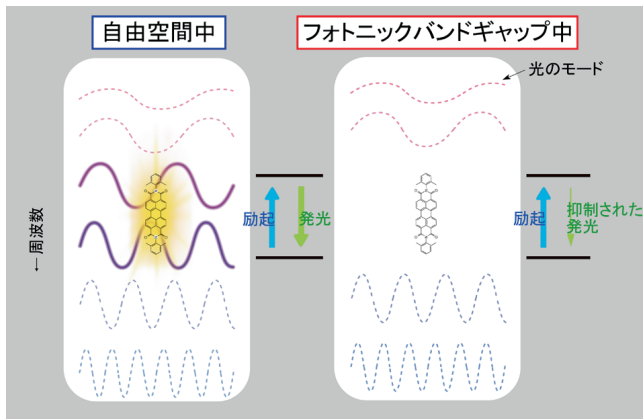


図4 フォトニックバンドギャップによる分子の発光抑制の概念図

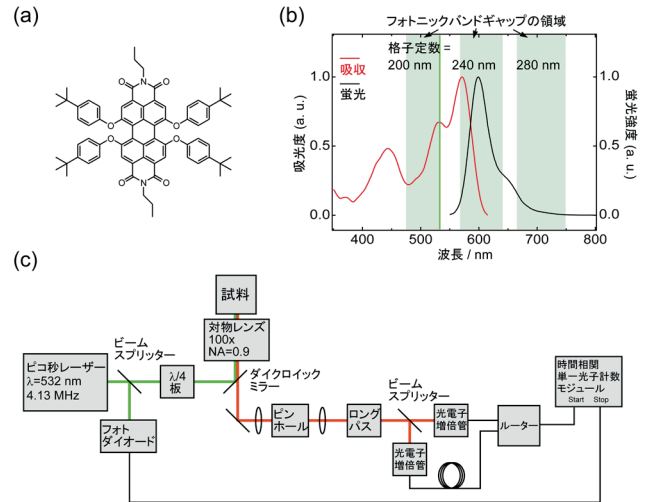


図6 (a) 発光制御に使用した蛍光色素の構造、(b) 蛍光色素の吸収・発光スペクトルとフォトニックバンドギャップの波長領域、(c) 実験装置の模式図

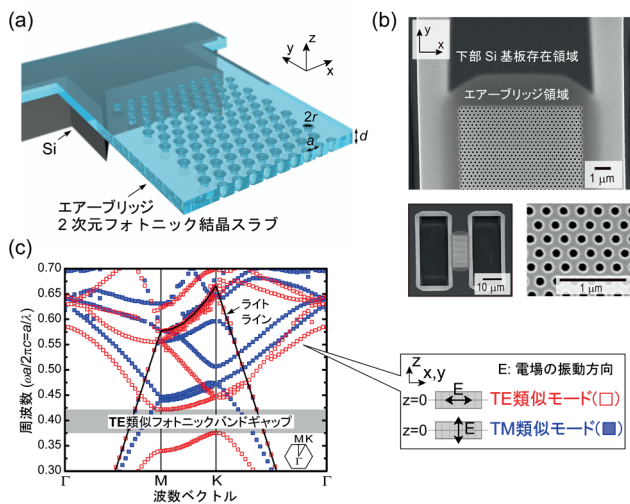


図5 (a) エアブリッジ構造をもつフォトニック結晶の模式図、(b) 走査電子顕微鏡画像、(c) フォトニックバンド構造

が見込まれる。単一分子蛍光測定は、図6(c)に示す共焦点蛍光顕微鏡装置を用いて行った。図7(a)は、色素を塗布したエアブリッジ領域の蛍光画像である。単一分子に対応すると思われる多数の蛍光スポットが観測された。図7(b-g)は、フォトニック結晶外(b-d)と格子定数240 nmのフォトニック結晶上(e-g)に存在する単一分子の蛍光強度の時間変化(b, e)、コインシデンスヒストグラム(c, f)、蛍光減衰曲線(d, g)の代表的な結果を示している。コインシデンスヒストグラムにおける時間原点での頻度の低下は、発光体からの単一光子放出を意味しており、単一分子由来の蛍光計測を支持するものである。蛍光減衰曲線を解析したところ、ペリレンビスイミド誘導体の通常の蛍光寿命(〜5 ns)と比較して、フォトニック結晶上では、蛍光寿命が最大で5.5倍(28.6 ns)まで長寿命化した分子が観測された。

このような蛍光寿命の長寿命化がフォトニックバンドギャップの効果によるものであることを裏付けるため、フォトニック結晶表面の各位置(図8(a))に配

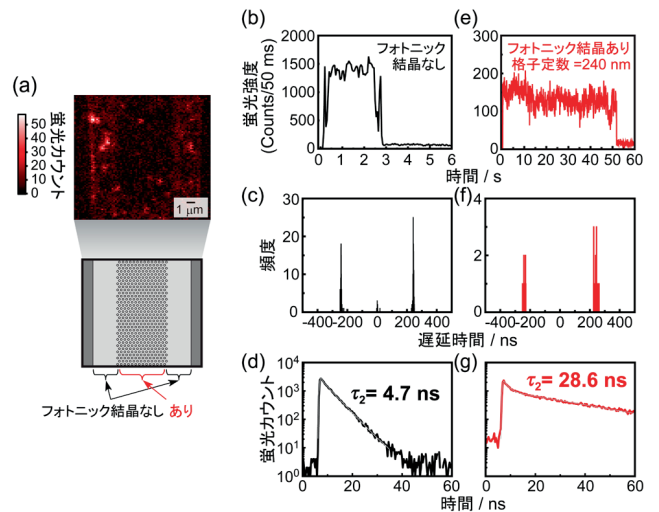


図7 (a) 色素を塗布したエアブリッジ部位の共焦点蛍光顕微鏡画像、(b-d) フォトニック結晶外と(e-g) 格子定数240 nmのフォトニック結晶上の(b, e) 単一分子の蛍光強度の時間変化、(c, f) コインシデンスヒストグラム、(d, g) 蛍光減衰曲線

置した放射双極子の蛍光輻射速度を計算した。図8(b)は、空孔内部のz対称面(C'点)に配置した平面方向(x方向)の放射双極子の蛍光輻射速度の計算結果である。フォトニックバンドギャップに対応する周波数領域(0.36 - 0.42)において、大幅に(〜0.1倍に)蛍光輻射速度が低下することが分かった。色素の蛍光量子収率(0.96)を考慮して計算した蛍光寿命の最大の伸び率は5.9倍となり、実験値と良い一致を示した。一方、放射双極子の方向が垂直方向である場合には大幅な蛍光輻射速度の低下は起こらないことが分かり、分子の配向が重要であることが明らかになった。本研究で観測されたような大幅な蛍光寿命の長寿命化は、バルクの有機材料についても、これまでほとんど観測されていなかった。というのも、放射双極子の方向がランダムであるバルクの有機材料の発光を抑制す

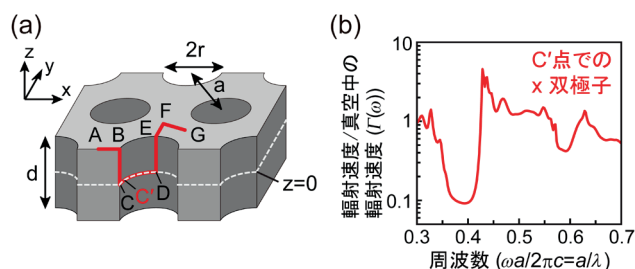


図8 (a) 放射双極子の配置位置と (b) C'点でのx放射双極子の蛍光放射速度の計算結果

るには、可視光領域において3次元のフォトニックバンドギャップを有する3次元フォトニック結晶が必要になるが、そのようなフォトニック結晶の作製は現在の技術を用いても容易でないためである。つまり、単一分子蛍光測定と2次元のフォトニックバンドギャップをもつ2次元フォトニック結晶を組み合わせた本研究手法によって初めてこのような大幅な長寿命化が観測できたと考えている。

2.2.4 単一分子光デバイスの今後の展望

単一分子光デバイスの今後の展望としては、フォトニック結晶中に作製した微小共振器と単一分子の結合を利用した単一分子レーザーデバイスや光スイッチングデバイス、単一光子操作を行うデバイスなどの実現に向けて研究を進めていく予定である。また、トップダウンの手法による分子配置だけではなく、自己組織化によるボトムアップの手法やSTMやAFMなどのプローブ顕微鏡を利用した操作技術により分子の位置や配向を制御する技術、ならびに分子の光劣化を克服する技術についても開発を行い、単一有機分子・無機ハイブリッド光デバイスを作製する手法を確立していきたいと考えている。

3 有機・無機ハイブリッド電子デバイス (単一分子技術 2)

3.1 はじめに

一組の電極間を単一分子で架橋した「単一分子接合」における電子素子機能は、1974年にAviramとRatnerによって初めて報告された^[11]。彼らは、一分子の中にいわばp-n接合を作ることで、その分子を介した電気伝導に整流性が現れることを理論的に示した。その後、Carterらは分子集積回路への応用に言及し、分子エレクトロニクス研究の端緒を開いた^[12]。これまでに、分子特有の機能に基づいたメモリやスイッチ等、多種多様な分子素子とそれらをつなぐ分子ワイヤ等のコンポーネントが提案、合成されている^[13]。

有機分子内での電荷移動は、グラフェンやカーボンナノチューブ等、 π 電子系材料の優れた特性からも想

像できるように、無機材料を凌駕するものも存在する。また、有機材料は一般には劣化しやすいように思われているが、水や酸素の他、相互作用を誘起する不純物分子を排除することで、エレクトロニクス素子としての応用に十分な耐久性を持たせることが可能である。

本来、有機分子はナノメートルスケールの微小構造体である。ばらつきの無い均一なエネルギー構造と、それに起因した固有の特性をデザインできる優れたナノ材料と考えられる。これは単分子エレクトロニクスではそのままデバイス機能の多様性や作製プロセスの自由度につながることを意味する。有機材料を孤立分子として扱うことで、新規な電子素子材料としての側面が現れてくる。省エネルギーかつ高機能な次世代エレクトロニクスに向けて分子材料が果たす役割への期待は大きい。

著者らは、新規な低消費電力デバイスとして、分子を単一レベルで活用した単電子トランジスタ (SET) の研究開発を行ってきた。SETは、クーロン島と呼ばれるナノメートルサイズの微小電極の帯電エネルギーに起因したクーロンブロック現象を利用して、電子1つひとつの移動を制御する超省エネルギーデバイスである^[14]。同時に、マルチドット、マルチゲート化等、素子構造の工夫により一素子で論理演算も可能とするなど高機能素子としてのポテンシャルも兼ね備えている^[15]。しかしながら、その原理上、ナノメートルサイズの微細構造を必要とし、微細加工技術の制約を受けるため、SETの高機能性は未だ十分に発揮されていない。我々は、有機分子が優れたナノ構造体である点に着目し、これをSETに利用することで、微細加工の制約を打破し、素子本来の高機能性を引き出せると考えた。これまで、分子接合を利用したSETには、大きく2つのタイプが報告されている。1つは、有機分子そのものをクーロン島として用いた「単分子SET」、^[16]もう1つは金属や半導体微粒子等のクーロン島とソース、ドレイン電極間を隔てるトンネル層として有機分子を用いた「ナノ粒子SET」^[17]である。後者は、本来の意味での単分子デバイスとは異なるが、複数の分子接合の直列接続において現れる高次の機能性を利用した系とも捉えられる。本稿後半では、これらの成果の概要を紹介する。

3.2 単分子 SET

SETは、ソース、ドレイン、ゲートの各電極とクーロン島と呼ばれる微小電極から成る。クーロン島とソース、ドレイン電極とはトンネル層を介した電荷のやり取りが可能であり、ゲート電極とは絶縁層により隔てられている。クーロン島とソース、ドレイン電極の間で電荷が1つ移動すると、クーロン島の静電エネ

2 有機ナノデバイス

ルギーは $e^2/2C$ だけ増加する。ここで、 e は電気素量、 C はクーロン島の静電容量である。クーロン島のサイズがナノメートルスケールまで縮小されると、静電エネルギーが熱エネルギーよりも十分に大きい系が（通常 10 K 以下の低温で）実現する。この場合、電源から静電エネルギーの増加分を補償するエネルギーを供給しなければ、クーロン島を介した電荷の移動は、たとえ電子 1 つであっても禁止される。この現象はクーロンブロッケイドと呼ばれ、SET 動作の基本原則となっている。この原理を利用し、クーロン島のポテンシャルを変化させることで、ソース・ドレイン間の電荷移動を制御するデバイスが SET である^{[14][15]}。クーロン島のサイズが小さい程、静電エネルギーが増加し、クーロンブロッケイドが顕在化するため、高温でも動作するより実用的な SET が得られる。分子はそのサイズが 1 nm 程であり、静電エネルギーは孤立分子では 1 V を超える。したがって、分子をクーロン島として利用すれば、ユニークな機能性と室温動作も可能な高性能 SET の実現が期待される^[18]。これらの点が、単分子 SET の利点であろう。

単分子 SET は、数ナノメートル以下の間隔で向かい合う一対の電極（ナノギャップ電極）と電極間を架橋する π 共役系分子（クーロン島）、およびゲート電極で構成される（図 9）。我々は、Park らの先行研究^[19] に倣ってエレクトロマイグレーション (EM) 法によってナノギャップ電極を作製している。EM 法では、電子線リソグラフィにより描画された微細な Au リード線を通電断線することによりナノギャップ電極を得る。我々の設計では、幅:長さ:厚さ = 100 nm : 200 nm : 20 nm である。（図 9 (a, b)）。この手法によって得られるギャップ幅は通常、数~数十 nm の間でばらつくが、破断条件をフィードバック制御することによって、非常に狭いギャップ電極を再現性よく作製できることも報告されている^[20]。ナノギャップ電極を測定対象分子で架橋することで分子接合を得るのだが、分子数と配向を制御して基板上に固定されたナノギャップ電極間を架橋する手法は、現在のところ確立されていない。

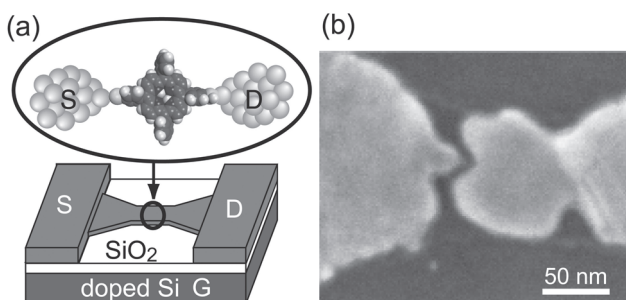


図 9 (a) 単分子接合模式図 (b) EM 法によって作製されたナノギャップ電極の SEM 像

現時点では、測定対象分子の溶液を電極表面に滴下し乾燥させる、もしくは金-チオール反応を用いて電極表面に付着させる等、確率的にギャップ電極間を架橋させる手法が一般的である^{[16][19]}。作製法の詳細については、以前の報告を参照されたい^[21]。

図 10 は我々が作製したポルフィリン誘導体分子接合で観測された SET 特性である。横軸がゲート電圧 (V_G)、縦軸がドレイン電圧 (V_D)、カラースケールで微分コンダクタンス (dI/dV_D) を示している。図 10 に見られる幾何学的なパターンは、SET に特有のもので、クーロン・ダイヤモンドと呼ばれている。この特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギー (e^2/C) は、200 meV 以上となっており、リソグラフィで作られた SET^[22] や後述するナノ粒子 SET の帯電エネルギーと比較してもかなり大きい。分子の帯電エネルギーの大きさを反映したものと考えられる。しかしながら、EM 法により作製されたナノギャップ電極では、ナノギャップの形成過程で電極間に金属微粒子が散乱し、それらがクーロン島として機能することにより、分子の有無に関わらず SET 特性が観測されることが報告されている^[23]。したがって、SET 特性の観測だけでは、得られた特性が分子由来であることを結論するには十分ではない。分子をクーロン島とした SET の特徴の 1 つは、分子振動に由来した励起準位の存在である^[16]。クーロン島内の励起準位は、三角形の辺（基底準位）に平行な直線として観測される。図 10 を見ると、基底準位から約 40 meV の位置に励起準位が現れている。この大きさは、ポルフィリン骨格の振動モード ($334 \text{ cm}^{-1} \approx 41 \text{ meV}$) と一致する^[24]。また、図 10 には負性微分抵抗が現れている。この結果は、クーロン島のエネルギー準位が離散的であると仮定すると説明できる^[25]。これらの結果から、この素子では EM の過程で電極間に散乱した金属微粒子ではなく、ポルフィリン分子がクーロン島として機能しているものと考えられる。

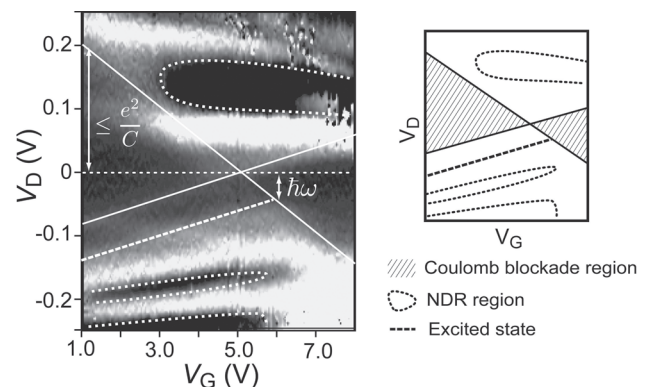


図 10 ポルフィリン SET の微分コンダクタンスとゲート電圧マッピング

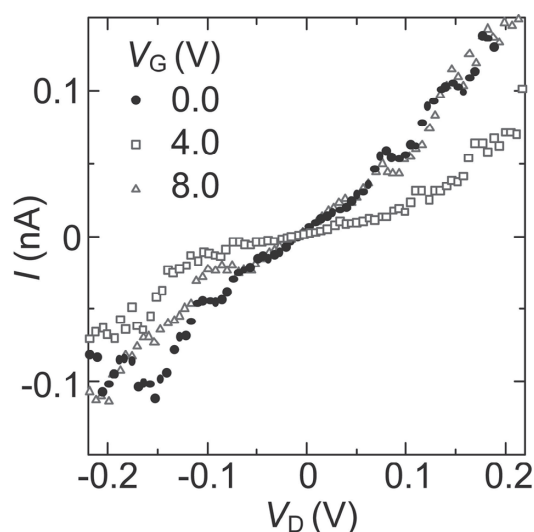


図 11 ポルフィリン分子の電流-ドレイン電圧のゲート電圧依存性

図 11 は、このデバイスの室温における電流-電圧 ($I - V_D$) 特性である。クーロンブロッケイドは明瞭ではないが、 $I - V_D$ カーブがゲート電圧によって変調されている様子が確認できる。この変化はゲート電圧に対して単調ではなく、一旦減少してから増加する周期性を示しており、室温でも単電子輸送が支配的であることを示唆している。動作温度の高さは、分子クーロン島の帯電エネルギーの大きさを反映した単分子 SET の特長のひとつと言えるだろう。

我々は、 C_{60} やオリゴチオフェン 9 量体を用いた分子接合も試作し、低温 (11 K) でクーロン・ダイヤモンドを観測している (図 12 (a, b))。いずれも、100 meV 以上の帯電エネルギーと分子振動に対応する励起準位が得られている。しかし、このような SET 特性が得られる割合は、残念ながら作製した全接合の数%程度に留まる。素子作製過程に含まれる確率的要素はその原因の 1 つであろう。例えば、我々の条件で作製したナノギャップ電極のギャップ幅は数~数十 nm の間にばらつく。また、電極表面に付着した分子がどのような機構でギャップ間を架橋するか、といったことも未だ不明である。ナノギャップ間の分子の直接観察が困難であることも、作製条件の改善において大きな障害の 1 つである。素子作製上の課題の克服と同時に、適切な分子設計も重要なポイントになる。単分子 SET では、電極から分子に電荷を「注入」することが本質的に必要になるが、実際の分子接合では、伝導電子は分子を透過して対向電極へ抜ける過程を経ることが多い。我々が作製したポルフィリン分子接合の中にも、ナノギャップを架橋した分子が、クーロン島ではなくトンネル障壁として機能するケースが数多く見受けられた^{[21][26]}。これらの接合では、電極から注入された電荷が、分子軌道を介することなく対向電極へすり抜けて

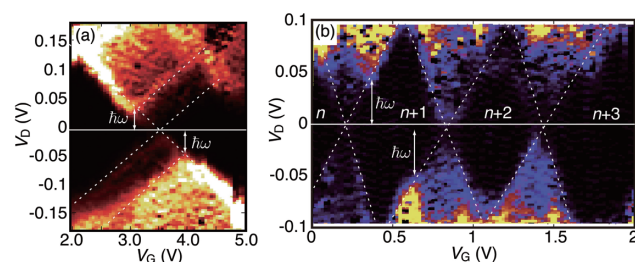


図 12 (a) C_{60} SET の微分コンダクタンス-ドレイン電圧、ゲート電圧依存性 (b) オリゴチオフェン 9 量体 SET

いることになる。どのような条件で分子への電荷注入が可能になるかを明らかにすることは、分子エレクトロニクスにおける今後の大きな課題の 1 つであろう。おそらく、「単電子素子型」の単分子トランジスタを得るためには、電極との接触を制御し、 π 共役系分子軌道を空間的に孤立させ、伝導電子を受け入れる大きな状態密度を電極のフェルミレベル付近に持たせることが、分子設計として必要になると考えられる。

3.3 ナノ粒子 SET

粒径が数~数十 nm の金属および半導体ナノ粒子は、湿式化学を使って比較的容易に合成することができ、均一な粒径のナノ粒子が分散した溶液として得られる。各種ナノ粒子材料は、特異な光学特性を示すフォトンクス材料として注目を集めているが、1996 年頃からナノスケールエレクトロニクス素子の構成要素として使われ始めている^{[27][28]}。Klein らは、1996 年にワイヤ状分子で被覆したナノギャップ電極間を CdSe ナノ粒子で架橋し、ナノ粒子をクーロン島、ワイヤ状の分子をトンネル層とした「ナノ粒子 SET」を報告した^{[17][29]}。同じ頃から、単一もしくは少数の単分子膜/金ナノ粒子 (GNP) 複合材料等でナノギャップ電極間を架橋した系における単電子輸送特性がいくつか報告されている^{[30][31]}。最近では Majima らにより GNP-SET をボトムアッププロセスで精度よく作製できることが示され、^[32] 2 重ゲート構造の GNP-SET において 6 種類 (XOR, XNOR, NAND, OR, NOR, AND) の論理演算動作がデモンストレーションされるなど^[33]、作製技術、再現性は著しく向上した。

図 13 (b) は、オリゴチオフェン 3 量体 (3T) 被覆の GNP (直径 6 nm) を使って作製した SET の特性である。図 13 (a) はこのデバイスの SEM 像だが、電極間に 2 つの GNP が見られる。このデバイスはこれらが直列に接続されたクーロン島として機能する二重ドット SET となっている。詳しくは述べないが、一方の GNP の帯電により、もう一方の GNP のポテンシャルが変化する様子も観測されている (図 13 (b) 中の 25 meV の電位シフトがそれにあたる)^[34]。特性から

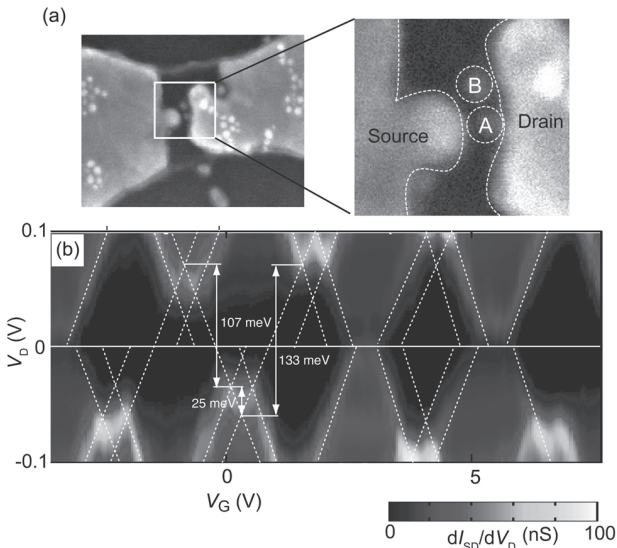


図 13 (a) 金ナノ粒子-3 量体分子ハイブリッドの SET の SEM 像。(b) クーロン・ダイヤモンド

見積もられる GNP の帯電エネルギーは、2 つとも 100 meV 程度となり、GNP の粒径から予想される値と良い一致を示す。3T は分子両端にチオール基を持ち、ソース・ドレイン電極とナノ粒子間を結合させ、トンネル層として機能している。これまで報告されている多くのナノ粒子 SET ではアルカンジチオールがトンネル層として利用されているが、このデバイスでは π 共役系分子の高い電子透過率を反映して、コンダクタンスが非常に大きい（アルカンジチオールを用いた類似素子の 100 倍程度^[32]）という特徴がある。これらの結果は、ナノ粒子 SET に π 共役系分子を使用することにより on-off 比、S/N 比、動作速度等のデバイス特性の向上が期待できることを示唆している。また、この系では分子ワイヤの大きなトンネルコンダクタンスに起因して、非弾性協調トンネル等の興味深い電気伝導現象が現れているが^[34]、ここでは詳細は割愛する。

なお、このナノ粒子は、互いに連結し自発的にネットワーク構造を作る。我々は、GNP が一列に連結した 1 次元ネットワークでは、GNP に形成される静電容量が単独でナノギャップに挟まれた場合よりも小さくなるため、GNP 間の電荷移動に必要な活性化エネルギー（帯電エネルギー）が大きくなることを見出している^[35]。これを利用すれば、より高温で動作する SET や、高度な機能を持つ多重ドット単電子素子への発展も期待される。

3.4 光照射スイッチング SET

ナノ粒子と有機分子からなるハイブリッド材は有機分子の機能をナノメートルサイズに導入しやすい利点がある。我々は、オリゴチオフェンを基本骨格とする分子と金ナノ粒子からなるハイブリッド材を用いた

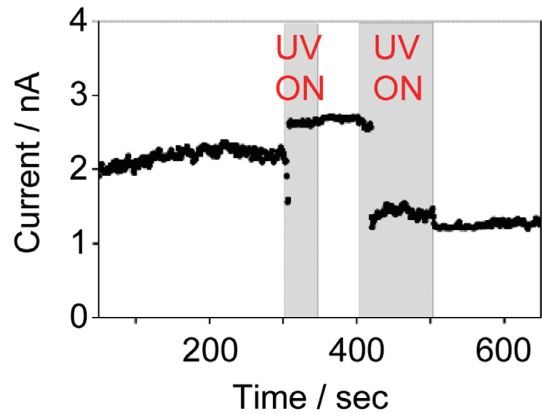


図 14 紫外光照射による電流の変化。 $V_{SD} = 50$ mV, $V_G = 0$ V。紫外光を照射している間はグレー領域で示されている

SET において光誘起による不連続な電流変化を観測した。SET 構造はこれまでの試料と同等であるので省略する。 dI/dV_{SD} の各ゲート電圧マッピングにおいて明瞭なクーロン・ダイヤモンドが観測され、ハイブリッド材が良い中間電極として機能していることが確認された。

この試料に紫外光 ($\lambda < 450$ nm) を照射し、同時に電流値を測定した (図 14)。非照射時は電流は変化しないが、紫外光で照射された時、電流は瞬時に 2.0 nA から 2.7 nA に変化した。高い電流値の状態は照射停止後も保持されている。再度紫外光を照射すると、電流は 10 秒ほど 2.7 nA を保持した後、急に 1.5 nA に減少した。照射停止後、電流値は 1.5 nA を保持し続けた。この現象は同様の手法で作製された他の試料でも観測され、再現性の高いものである。紫外光を数千秒照射した場合、10 回程度の急激な電流変化が必ず見られた。この不連続な電流の変化は単分子レベルの変化に基づくものであると考えられる。もし、多数の分子によるものであるならば、必然的に電流の変化は連続的になるからである。

この現象の照射光強度依存性も調べた。弱い光照射 (0.032 mW/cm²) では光反応は見られなかったが、強い光照射 (1.3 mW/cm²) では電流変化の周期が劇的に増加した。波長 520 nm の単色光の照射では、電流のデジタル型の変化は観測されなかった。1 個のオリゴチオフェン分子は 520 nm の光を吸収せず、金ナノ粒子は強いプラズモン吸収を示すことがその理由である。それ故、紫外光照射下での電流の急な変化は、オリゴチオフェン分子の電子的励起によるものと考えられる。

このデジタル的变化の機構を調べるため、光照射前後で各ゲート電圧における $I - V_{SD}$ を測定した (図 15)。 $I - V_{SD}$ 曲線の形状において光照射後に重要な変化が見られた。電極とナノ粒子間のオリゴチオフェン分子のコンダクタンスに依存する $I - V_{SD}$ の傾きは、光照射に

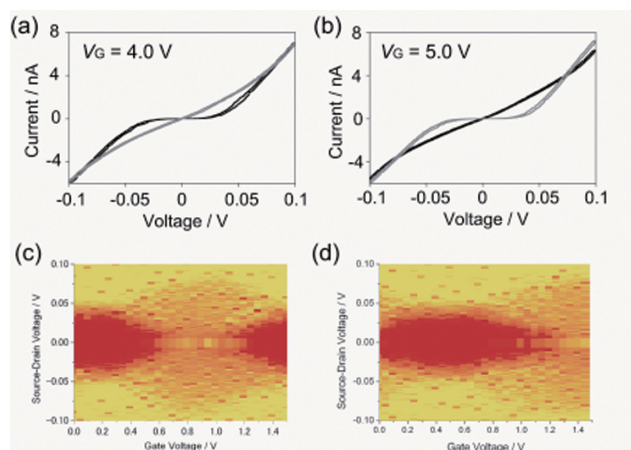


図 15 異なるゲート電圧における $I-V_{SD}$ 特性。上段の図、黒線は紫外光照射前、グレー線は紫外光照射後である。(a) $V_g = 4.0$ V、(b) 5.0 V。下段図、紫外光照射前後の dI/dV_{SD} マッピング。(c) 照射前、(d) 照射後。微分コンダクタンスはカラースケールで示されており、濃い赤 (0 nS) から明い黄 (100 nS) である。

よってはほとんど変化しないことを示した。しかしながら、クーロン・ブロックの閾電圧 (V_{Th}) は変化することを示している。この現象は電流の急な変化は分子間の接続の変化ではなく、ゲート電圧によって制御されるクーロン・アイランドのエネルギーレベルの変化の結果であることを示している。

光照射効果の定量的な評価として、光照射前後の微分コンダクタンスマップを比較した(図 15(c, d))。照射前では、 $V_g = 0 \sim 1.5$ V において、2つのダイヤモンド構造が観測された。照射後では、1つのダイヤモンドしか観測されなかった。接合のキャパシタンスと帯電エネルギーは、照射前後でほとんど一致している。この結果は、トンネル障壁のコンダクタンスとキャパシタンスによって特徴づけられる、SET の最初の状態は光照射によって変化しないことを示している。それよりも、光照射はクーロン島のポテンシャル、つまりクーロン・ダイヤモンドの位置を変化させている。これらの結果から、光照射による急な電流の変化は金ナノ粒子のプラズモン励起ではなく、オリゴチオフェン分子の変化に起因することが判明した。

このハイブリッド材の SET では、片側のみ金ナノ粒子に吸着している（オープン・エンド）分子が存在する。1つは電極と金ナノ粒子を架橋している分子であるが、トンネル障壁のコンダクタンスとキャパシタンスは光照射では変化しなかったことから、この架橋分子は光照射で変化していないことを示している。もう1つは、片側のみ金ナノ粒子に吸着している（オープン・エンド）分子である。オープン・エンド分子のコンダクタンスは接合のコンダクタンスにはほとんど影響しない。しかし、この分子の構造変化によって、金ナノ粒子のポテンシャルが擾乱される。接合のコンダ

クタンスが光照射によってはほとんど変化しないことから、オープン・エンド分子の構造変化が電流のデジタル的变化の原因であると考えられる。我々は、電流の急な変化は照射時間が長くなると頻繁に観測されていることから、電流の変化が個々の分子の可逆的变化に起因すると考えている。ここで言う分子の変化そのものはまだ不明であるが、分子の形態の変化に伴う分極の変化が最も考えられる理由であろう^[36]。

4 まとめ

本稿前半では、単一分子系とフォトニック結晶を組み合わせた有機・無機ハイブリッド光デバイス作製に関する我々の研究成果について紹介した。我々が提案する新しいデバイスを用いることで、光とフォトニック結晶のモードの結合を利用した単一分子の効率的な光利用と、制御されたナノ輻射場を利用した単一分子の発光寿命制御が可能であることを世界にさきがけて示した。これらの実験において、フォトニック結晶上での単一分子の位置や配向が、分子の効率的な光利用や発光制御のために重要であることが明らかになった。本研究で開発した技術に、様々な分子配置・操作技術を導入することで、単一光子レベルでの光操作を行う単一分子光デバイスの実現に近づくものと考えられる。

本稿後半では、単分子エレクトロニクス素子の中でも特に単一電荷輸送特性を利用したデバイスについて、我々の研究成果を中心に紹介した。単分子 SET では、非常に大きな帯電エネルギーが得られるため、室温動作や分子由来の機能性を活用したユニークなデバイスに発展するポテンシャルを持っているが、依然として十分な再現性が得られない状態にある。ナノギャップ電極の作製や分子の架橋法など作製技術の向上と同時に、電極から分子への電荷注入がどのような条件で実現するか、という課題に取り組むことが必要と考えられる。ナノ粒子 SET は、近年、作製技術や再現性が向上してきている。動作温度や歩留まりがさらに向上すれば、実用的なデバイスに発展する可能性がある。また、分子の機能性を単一レベルで利用することで、SET が本来持つ高機能性を引き出せる可能性がある。現在、分子を含めた素子構造の最適化により、さらなる高機能 SET への展開を目指している。分子接合にとらわれず、分子の機能性を単一レベルで活用することを考えれば、分子デバイスの多様性はさらに広がる。今後、分子材料が積極的にナノエレクトロニクスで活用され、省エネルギーかつ高機能な次世代デバイスの発展に寄与していくことを期待する。

謝辞

本稿前半で紹介した研究におきまして、試料の提供を頂きました伊都将司助教（大阪大）と宮坂博教授（大阪大）に感謝申し上げます。本稿後半で紹介した研究は野口裕氏（千葉大）との共同研究です。また、ポルフィリン誘導体分子接合に関する研究は大阪府立大の永瀬隆氏と、9量体およびGNP/3Tを用いたSETに関する研究は松下未知雄氏（名古屋大）と、光反応SETに関する研究は山口英裕氏（九州大）、松田建児氏（京都大）との共同研究でもあります。関係諸氏に感謝いたします。

【参考文献】

- 1 B. Lounis and W. E. Moerner, "Single Photons on Demand from a Single Molecule at Room Temperature," *Nature*, Vol. 407, pp. 491-493, 2000.
- 2 Y. L. A. Rezus, S. G. Walt, R. Lettow, A. Renn, G. Zumofen, S. Götzinger, and V. Sandoghdar, "Single-Photon Spectroscopy of a Single Molecule," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 108, pp. 093601, 2012.
- 3 W. E. Moerner and L. Kador, "Optical Detection and Spectroscopy of Single Molecules in a Solid," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 62, pp. 2535-2538, 1989.
- 4 M. Orrit and J. Bernard, "Single Pentacene Molecules Detected by Fluorescence Excitation in a *p*-Terphenyl Crystal," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, pp. 2716-2719, 1990.
- 5 J. Hofkens, M. Maus, T. Gensch, T. Vosch, M. Cotlet, F. Köhn, A. Herrmann, K. Müllen, and F. De Schryver, "Probing Photophysical Processes in Individual Multichromophoric Dendrimers by Single-Molecule Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, pp. 9278-9288, 2000.
- 6 M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, and T. Kawai, "A Digital Fluorescent Molecular Photoswitch," *Nature*, Vol. 420, pp. 759-760, 2002.
- 7 A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner, "Large Single-Molecule Fluorescence Enhancements Produced by a Bowtie Nanoantenna," *Nat. Photonics*, Vol. 3, pp. 654-657, 2009.
- 8 T. Kajii, T. Yamada, R. Ueda, X. Xu, and A. Otomo, "Fabrication of Two-Dimensional Ta₂O₅ Photonic Crystal Slabs with Ultra-Low Background Emission toward Highly Sensitive Fluorescence Spectroscopy," *Opt. Express*, Vol. 19, pp. 1422-1428, 2011.
- 9 T. Kajii, T. Yamada, R. Ueda, and A. Otomo, "Enhanced Fluorescence Emission from Single Molecules on a Two-Dimensional Photonic Crystal Slab with Low Background Emission," *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 2, pp. 1651-1656, 2011.
- 10 T. Kajii, T. Yamada, S. Ito, H. Miyasaka, R. Ueda, S. Inoue, and A. Otomo, "Controlled Spontaneous Emission of Single Molecules in a Two-Dimensional Photonic Band Gap," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp. 106-109, 2013.
- 11 A. Aviram and M. A. Ratner, "Molecular Rectifiers," *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 29, pp. 277-283, 1974.
- 12 Edited by F. L. Carter, "Molecular Electronic Devices II," Marcel Dekker, New York, 1989.
- 13 C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram, "Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices," *Nature*, Vol. 408, pp. 541-548, 2000.
- 14 Edited by H. Grabert and M. H. Devoret, "Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures (NATO Science Series B: Physics)," Springer, 1992.
- 15 Yasuo Takahashi, "Integrated Circuits Made of Silicon Single-Electron Devices", *OYO BUTURI*, Vol. 77, pp. 281-285, 2008. [in Japanese]
- 16 H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, "Nanomechanical Oscillations in a Single-C60 Transistor," *Nature*, Vol. 407, pp. 57-60, 2000.
- 17 D. L. Klein, R. Roth, A. K. L. Lim, A. P. Alivisatos, and P. L. McEuen, "A Single-Electron Transistor Made from a Cadmium Selenide Nanocrystal," *Nature*, Vol. 389, pp. 699-701, 1997.
- 18 T. Kubota, H. Hasegawa, and S. Mashiko, "Fabrication of Single-Molecular Device and Conductive Molecular Nanowire," *OYO BUTURI*, Vol. 75, pp. 0327-0331, 2006. [in Japanese]
- 19 J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yalsh, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abrunga, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, "Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-Atom Transistors," *Nature*, Vol. 417, pp. 722-725, 2002.
- 20 D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, Michael J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson, "Controlled Fabrication of Nanogaps in Ambient Environment for Molecular Electronics," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, pp. 043109-1-3, 2005.
- 21 Y. Noguchi, "Fabrication of Transistor-Type Molecular Junctions and Their Charge Transport Properties," *OYO BUTURI*, Vol. 79, pp. 1014-1018, 2010. [in Japanese]
- 22 Y. Ono, A. Fujiwara, K. Nishiguchi, H. Inokawa, and Y. Takahashi, "Manipulation and Detection of Single Electrons for Future Information Processing," *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, pp. 031101-1-19, 2005.
- 23 A. A. Houck, J. Labaziewicz, E. K. Chan, J. A. Folk, and I. L. Chuang, "Kondo Effect in Electromigrated Gold Break Junctions," *Nano Lett.*, Vol. 5, pp. 1685-1688, 2005.
- 24 P. Stein, A. Ulman, and T. G. Spiro, "Resonance Raman Spectra of S2TPP, SSe2TPP, Se2TPP, and H2TPP: Extended Tetraphenylporphyrine Vibrational Assignments and Bonding Effects," *J. Phys. Chem.*, Vol. 88, pp. 369-374, 1984.
- 25 Y. Noguchi, R. Ueda, T. Kubota, T. Kamikado, S. Yokoyama, and T. Nagase, "Observation of Negative Differential Resistance and Single-Electron Tunneling in Electromigrated Break Junctions," *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 2762-2766, 2008.
- 26 Y. Noguchi, T. Nagase, R. Ueda, T. Kamikado, T. Kobota, and S. Mashiko, "Fowler-Nordheim Tunneling in Electromigrated Break Junctions with Porphyrin Molecules," *J. J. Appl. Phys.*, Vol. 46, pp. 2683-2686, 2007.
- 27 A. Z. Zabet-Khosousi and A. -A. Dhirani, "Charge Transport in Nanoparticles Assemblies," *Chem. Rev.*, Vol. 108, pp. 4072-4124, 2008.
- 28 T. Sugawara and M. M. Matsushita, "Spintronics in Organic π -electronic Systems," *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, pp. 1738-1753, 2009.
- 29 D. L. Klein, P. L. McEuen, J. E. B. Katari, R. Roth, and A. P. Alivisatos, "An Approach to Electrical Studies of Single Nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, pp. 2574-2576, 1996.
- 30 T. Sato, H. Ahmed, D. Brown, and B. F. G. Johnson, "Single Electron Transistor Using a Molecularly Linked Gold Colloidal Particle Chain," *J. Appl. Phys.*, Vol. 82, pp. 696-701, 1997.
- 31 A. Bezryadin, C. Dekker, and G. Schmid, "Electrostatic Trapping of Single Conducting Nanoparticles Between Nanoelectrodes," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, pp. 1273-1275, 1997.
- 32 N. Okabayashi, K. Maeda, T. Muraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, "Uniform Charging Energy of Single-Electron Transistors by Using Size-Controlled Au Nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, pp. 033101-1-3, 2012.
- 33 K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, "Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor," *ACS Nano*, Vol. 6, pp. 2798-2803, 2012.
- 34 Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, and T. Sugawara, "Super-Periodic Conductance in a Molecularly Wired Double-Dot System Self-Assembled in a Nanogap Electrode," *J. Appl. Phys.*, Vol.

- 108, pp. 094313-1-5, 2011.
- 35 Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Charge Transport in Various Dimensions of Small Networks Composed of Gold Nanoparticles and Terthiophene Wire-Molecules," Appl. Phys. Lett., Vol. 98, pp. 263114-1-3, 2011.
- 36 F. Nishiyama, K. Ogawa, S. Tanaka, T. Yokoyama, "Direct Conformational Analysis of a 10 nm Long Oligothiophene Wire," J. Phys. Chem. B Vol. 112, pp. 5272-5275, 2011.



大友 明 (おおとも あきら)
未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室室長
Ph.D.
ナノフォトニクス、非線形光学



梶 貴博 (かじ たかひろ)
未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室研究員
博士 (工学)
レーザー光化学、単一分子分光、ナノフォ
トニクス



照井通文 (てるい としふみ)
経営企画部企画戦略室プランニングマネージャー
博士 (理学)
物性物理、薄膜、走査型探針顕微鏡、ナノ電
子物性



山田俊樹 (やまだ としき)
未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室主任研究員
博士 (工学)
有機材料物性・光計測、ナノ材料



上田里永子 (うえだ りえこ)
未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室有期
技術員ナノ構造作製



井上振一郎 (いのうえ しんいちろう)
未来 ICT 研究所ナノ ICT 研究室主任研究員
博士 (工学)
光エレクトロニクス、ナノ微細加工、有機
非線形光学、ナノフォトニックデバイス