

研究報告書

「光制御型有機単一電子デバイスの開発」

研究期間：平成21年10月～平成25年3月

研究者：野口 裕

1. 研究のねらい

単一電子素子は、電子一つ一つの輸送を制御することができる超省エネルギー素子である。同時に、マルチドット、マルチゲートなど、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。しかしながら、その原理上、ナノメートルサイズの構造を必要とし、微細加工技術の制約を受けるため、単一電子素子本来が持つポテンシャルは十分に発揮できていない。本研究では、有機分子が原子スケールで均一な構造を持つ優れたナノ構造体である点に着目し、これを単一電子素子に利用することで、その高機能性を引き出すことをねらいとした。これまでに、有機分子をクーロン島として利用した単一分子素子、トンネル層として利用したナノ粒子単一電子素子などが報告されていたが、本研究では、新たに分子をフローティングゲートとして利用したナノ粒子単一電子素子を提案した。化学合成により得られる直径数 nm の金ナノ粒子をクーロン島として使用することで、ボトムアッププロセスでの素子作製を可能にし、さらに単一電子素子の課題である高温動作への発展も期待できる。また、ナノ粒子と比較してもさらに小さい有機分子を用いることで、クーロン島周辺に複数のフローティングゲートを配置することが可能になる。光をゲート入力として用いれば、有機分子のもつ豊富な光応答性を介して、素子構造を変えることなく、波長選択性を持つマルチゲート単一電子素子へと展開させることも期待できる。有機分子と単一電子素子双方の特長を掛け合わせることで、省エネルギーかつ高機能性を併せ持つ光制御型有機単一電子素子の創成を目指した。

2. 研究成果

本研究の目的とする素子構造を図1に示す。素子は、 $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ 基板上に作製されたナノギャップ電極（ソース、ドレイン、ゲート電極）、金ナノ粒子（クーロン島）、被覆分子（トンネル層）、光機能性分子（フローティングゲート）から成る。この光制御型有機単一電子素子を実現するため、まず、その基盤となる金ナノ粒子単電子トランジスタ（GNP-SET）の作製工程、測定システムを確立する必要があった。本研究では、直径数nmの金微粒子を有機分子層で被覆したナノ粒子をエレクトロマイグレーション法で作製したナノギャップ電極中に溶液プロセスを介して吸着させ GNP-SET とする。GNP-SET は、光照射や電圧印加に対し十分に安定であることが要求される。本研究では、試行錯誤の結果、金に対して安定な化学結合を形成するチオール基を分子両端に有し、可視域に光吸収を持たない直鎖アルカン（オクタンジチオール：C8DT）を金ナノ粒子の被覆分子に用いることで、安定な GNP-SET を作製することに成功した。図 2 に得られたスタビリティダイアグラム（ $dI/dV_D - V_D - V_G$ 特性）を示す。クーロンダイヤモンドと呼ばれる SET 特有のパターンが明瞭に現れている。また、特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギーは、素子構造から予想される値と概ね一致し、

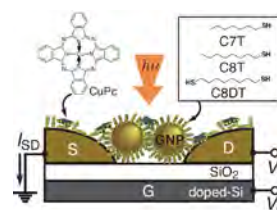


図1 色素ドーピング SET と使用した分子の構造

狙い通りの構造が作製できていることを示唆している。また、本研究では素子の作製中および作製後に吸着する不純物分子の影響や酸素を介した有機材料の劣化を避けるため、作製から測定までを大気暴露せずに行えるシステムを構築した。

安定した GNP-SET の作製条件および測定システムを確立した後、これに光機能性分子を少量

添加することでフローティングゲートとし、素子に分子由来の光応答性を付与することを試みた。ここで使用した光機能性分子、銅フタロシアニン(CuPc)は、有機太陽電池のドナー性材料やコピー機等の感光体ドラムの電荷発生層にも使用されている一般的な有機半導体で、600 nm 付近に強い光吸収帯を持ち、光を吸収すると周囲に電子を吐き出し、正に帯電しやすい性質を持つ。低温では、帯電状態を保持する双安定性を示すことも報告されている。したがって、分子フローティングゲートとして機能することが期待できる。

図 3 にCuPc添加したSETの光照射前後における $I_{SD}-V_D$ 特性を示した。照射した光は、波長：600 nm、強度：14.2 mW/cm²、時間：60 sである。電圧印加は、(i)0 Vから正に掃引、(ii)負に折り返して、(iii)0 Vに戻る、という順序で行っている。まず正バイアス側の電流特性を見ると、光照射後に電流値が減少しており、行き帰りは重なっている[図 3 (a)]。一方、負バイアスでは、行き帰りで電流特性が異なり、-0.47 V付近で初期状態に戻る挙動が見られる。このスイッチング特性は、光照射と電圧印加に対して繰り返し可逆的に観測されるが、スイッチング前後の特性は光照射時間(入射光子数)に依存しない[図 3 (b)]。すなわち、デバイスは二つの特定の状態間を行き来しており、連続的な状態は存在しない。一方、スイッチング挙動が観測される確率は、入射光子数を減少させると、それにほぼ比例して減少する。我々は、CuPc導入前後で、光照射特性を測定しているが、このようなスイッチング挙動は、CuPcドーパ素子に特有のものである。これらの結果より、このスイッチング特性は、単一CuPcもしくはクラスターが寄与しているものと考えられる。

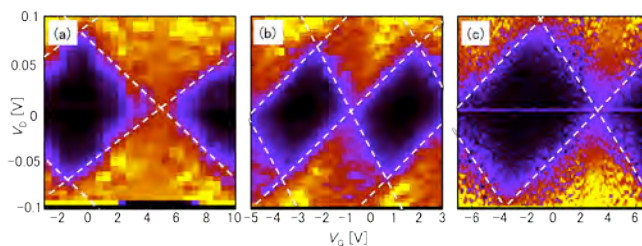


図 2 GNP-SET のスタビリティダイアグラム コンダクタンスレンジおよび帯電エネルギー (a) 0-1 nS, 78 meV (b) 0-80 nS, 66 meV,, (c) 0-0.15 nS, 96 meV

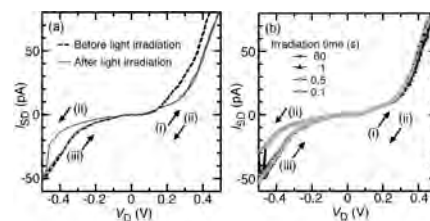


図 3 (a) (b)CuPc ドープ素子の光照射前後における $I_{SD}-V_D$ 特性(13 K)

観測されたスイッチング特性の起源を明らかにするため、CuPcドープ素子のスタビリティダイアグラムを測定した(図 4)。ゲート電圧 0 V から開始し、各電圧に対してドレイン電圧を -0.1 V から 0.1 V まで掃引させながら測定している。図 4 には、ゲート電圧に依存して変化するクーロンブロッケイド領域 ($dI/dV_D=0$) が現れており、このデバイスでは単電子輸送特性が支配的であることを示している。図 4

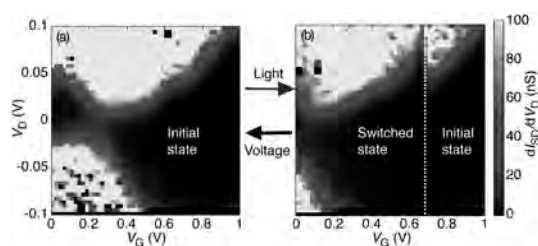


図 4 CuPcドープ素子のスタビリティダイアグラム (13 K)、(a) 光照射前、(b) 光照射後

(b) は光照射後の特性だが、コンダクタンスのパターンがゲート電圧軸に沿って負方向にシフトしている様子が分かる。ゲート電圧を増加させていくと、 0.67 V 付近で、コンダクタンスが不連続に変化する。これより高いゲート電圧領域では、特性は初期状態に一致する。これらの結果より、CuPcドープ素子で観測された光スイッチング特性は、SETのクーロン島 (GNP) のポテンシャルが近傍にあるCuPcの光誘起帯電の影響を受けて変化したことに起因すると考えられる。

図 5 に、色素ドープSETにおけるスイッチング挙動のメカニズムを示した。光照射による電流変化の直接の原因は、クーロン島となるGNPのポテンシャル変化である。スタビリティダイアグラムはゲート電圧軸に沿って負にシフトしたことから、GNPのポテンシャルは光照射後、正にシフトしたことになる[図 5 (a)]。このポテンシャル変化は、GNP近傍のCuPcが光照射によって正に帯電した結果と考えられる。CuPcは光照射後も一定の外部電圧が加えられるまで帯電状態を保持していることになるが、このような双安定性は、電荷の授受によって引き起こされる分子内外の構造緩和や遮蔽効果等によるものと考えられる[図 5 (b)]。緩和エネルギー (ΔE_{rel}) はCuPcの局所的な環境にも依るが、我々の系では数百 meV のオーダーである。緩和エネルギーを相殺するバイアスがゲートもしくはドレイン電圧印加により供給されると、電極からCuPcに電子が注入し、初期状態に戻る[図 5 (b)]。帯電メカニズムの詳細はまだ分かっていないが、類似現象の波長依存性からCuPcが光励起され電子を近傍の電極に放出することによるものと考えられる。

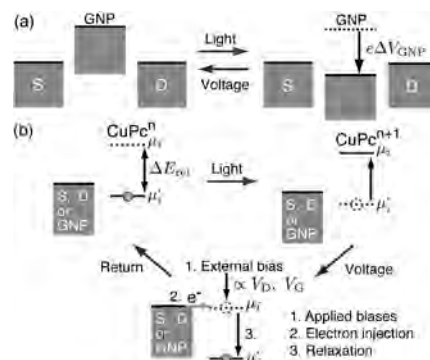


図 5 色素ドープ素子の動作メカニズム (a) GNP の光照射前後におけるポテンシャル変化、(b) CuPc の帯電機構

以上、本研究では、有機分子をフローティングゲートにしたナノ粒子 SET を提案し、光照射によるスイッチング効果を実証した。色素ドープによるSETへの光機能性の付与という新たな応用が示された。今後はドープ濃度の調整や分子の選択によって、マルチゲート化や波長選択性の導入を目指す。分子の機能性を単一レベルで利用し、デバイス特性として引き出せることをプローブ顕微鏡やブレイクジャンクション等の特殊な環境ではなく、デバイス構造で示す意義は大きい。これまで、単分子エレクトロニクス素子は、分子に直接電流を流すことを前提に素子構造、分子構造が考案されてきた。この場合、分子を二つの電極で接続することが必須となり、素子作製の難易度は非常に高い。そのため、素子作製および特性の再現性が常に問題とされてきた。ここで提案する色素ドープSETでは、色素分子と電

極との接続を必ずしも必要としない。素子構造が簡略化され、作製および素子特性の再現性は大きく向上することが期待できる。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。本研究をきっかけに、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。

3. 今後の展開

これまでの研究で、有機分子の添加により SET に光応答性が付与できることがわかった。今後この特性を活用し、高機能 SET へと展開する。分子ドープ密度や分子構造の制御によりマルチゲート動作や波長選択性の導入を可能にすると共に、ナノ粒子に直接機能性分子を結合させる等、素子構造の再現性を高め、光応答の制御性を向上させる。また、ナノ粒子微細化および直列接続、ナノギャップ電極の先鋭化など構造を工夫し高温動作への展開も目指していく。ドナー・アクセプタ型分子の電荷分離機能を用いた高速スイッチング動作など、新規機能性分子の探索も進めていく。単一分子の機能性を活かした高機能 SET をデモンストレーションすることで、これまでの分子接合を基本とした分子素子とは異なる新しい分子エレクトロニクスの形を提案する。

4. 自己評価

さきがけでの当初目標は、光制御型有機単電子デバイスの新規素子機能(A-D コンバータ、フレキシブル論理ゲート)のデモンストレーションであった。予定していた機能性分子の開発が遅れたこともあり、期間中に当初目標には届かなかったが、提案したアイデアの根幹となる分子の光機能性を介した単一電子素子の制御を実証することができた。本研究で示した色素ドープ SET は、当初提案したものよりも遥かに簡単なデバイス構造を持ち、汎用性も高い。分子を単一レベルで利用したエレクトロニクス素子として、これまでの分子接合素子とは異なる新しい構造を提案できたことが、本研究における最大の成果と考えている。

5. 研究総括の見解

野口研究者は、有機分子が原子スケールで均一な構造を持つ優れたナノ構造体である点に着目し、これを単一電子素子に利用することで、その高機能性を引き出すことをねらいとし、化学合成により得られる直径数 nm の金ナノ粒子をクーロン島、金粒子を被覆する有機分子をトンネル層、微小有機分子をフローティングゲートとして利用したナノ粒子単電子素子を提案しました。

このため野口研究者は、直径数 nm の金微粒子を有機分子層で被覆したナノ粒子を金のナノギャップ電極中に溶液プロセスを介して吸着させて単一電子デバイスを形成しました。なお、ナノギャップは細線に電流を流して切断するエレクトロマイグレーション法で作製したものです。野口研究者自身は化学合成系の研究者との共同研究を通じてさまざま分子を作製し、それを用いたデバイスを探索しました。試行錯誤の結果、金に対して安定な化学結合を形成するチオール基を分子両端に有し、可視域に光吸収を持たないオクタンジチオール:C8DT を金ナノ粒子の被覆分子に用いることで、安定な単一電子デバイスを作製することに成功しました。この素子の dI/dV -VD-VG 特性には、いわゆるクーロンダイヤモンドと呼ばれる単一電子デバイス特有のパターンが明瞭に見られました。また、特性から見積もられるクーロン島の帯電エネルギーは、素子構造から予想される値と概ね一致し、狙いどおりの構造が作製できていることがわかりまし

た。金粒子を被覆している有機分子長を制御することで単一電子デバイスの課題である高温動作への発展も期待できます。

金微粒子単一電子デバイスの確立を受けて、これに銅フタロシアニン(CuPc)という色素分子を少量添加することで分子フローティングゲートを付加しました。この結果、この素子に光を照射すると、クーロンダイヤモンドのパターンがゲート電圧軸に沿って負方向にシフトしている様子が見られ、ゲート電圧を増加させていくと0.67 V付近でコンダクタンスが不連続に変化し、暗状態にもどるという光スイッチング現象が見られました。この色素ドーブ単一電子デバイスでは、色素分子と電極との接続を必ずしも必要としないので素子構造が簡略化され、素子特性の再現性は大きく向上することが期待できます。

地方大学という制約の中で、有機分子を利用して再現性の高い機能デバイスを実現し、応用物理学会誌から寄稿を依頼されるまで研究レベルを高めた野口研究者の着眼点と努力には賞賛すべきものがあります。なお、せっかくの成果をイノベーションにつなげるために、知的所有権の取得にも力を注いでほしいと思います。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Yamamoto, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, "Photoinduced conductance switching in a dye-doped gold nanoparticle transistor", Appl. Phys. Lett. 101, 023103 (2012).
2. 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. 98, 263114 (2011).
3. Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Superperiodic conductance in a molecularly wired double-dot system self-assembled in a nanogap electrode", J. Appl. Phys. 108, 094313 (2010).
4. H. Yamaguchi, T. Terui, Y. Noguchi, R. Ueda, K. Nasu, A. Otomo, K. Matsuda, "A photoresponsive single electron transistor prepared from oligothiophene molecules and gold nanoparticles in a nanogap electrode", Appl. Phys. Lett. 96, 103117, (2010).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

学会発表

- [1] 山本真人, 照井通文, 上田里永子, 今津圭介, 玉田 薫, 坂野 豪, 松田建児, 石井久夫, 野口 裕, "分子フローティングゲート単一電子デバイスにおける光応答特性およびその波長依存性", 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, Mar./29/2013, 29a-G8-7. 【講演奨励賞受賞記念講演】
- [2] Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Photoinduced responses in a dye-doped gold nanoparticle single-electron device",

M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka, Japan. Mar./19/2013.

[3] Y. Noguchi, M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Gold Nanoparticle Single-Electron Transistors with Molecular Floating Gates", ICNME2012, Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan. Dec./12/2012.

[4] M. Yamamoto, Y. Noguchi, H. Ishii, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Wavelength Dependence of Photoresponse in a Copperphthalocyanine-Doped Gold Nanoparticle Single-Electron Device", Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Japan. Dec./12/2012.

[5] 山本真人, 照井通文, 上田里永子, 今津圭介, 玉田 薫, 坂野 豪, 松田建児, 石井久夫, 野口 裕, "色素分子をフローティングゲートにした光制御型有機単一電子デバイスにおけるスイッチング特性", 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学, 松山大学, Sep./11/2012, 11p-H1-15. 【第 33 回応用物理学会 講演奨励賞受賞】

[6] Y. Noguchi, M. Yamamoto, T. Terui, H. Ishii, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, "Light-induced conductance switching in a gold nanoparticle transistor functionalized by copper phthalocyanine", ICSM2012, Atlanta, USA (2012/7/9).

[7] M. Yamamoto, T. Terui, R. Ueda, K. Imazu, K. Tamada, T. Sakano, K. Matsuda, H. Ishii, Y. Noguchi, "Photoinduced conductance switching in a dye-doped single-electron device composed of molecule/gold-nanoparticle composite", ISOME2012, Tokyo, Japan (2012/6/7).

[8] 野口 裕, "単分子および金ナノ粒子トランジスタの電気伝導特性", 「単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築」2011年度第3回研究会 (2012/2/18). 【招待講演】

[9] 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", KJF-ICOME2011, Gyeongju, Korea (2011.9.17).

[10] M. Yamamoto, H. Ishii, T. Terui, Y. Noguchi, "Photoresponse of dye-doped single-electron devices composed of molecule/gold nanoparticle composites", KJF-ICOME2011, Gyeongju, Korea (2011.9.17).

[11] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. Yamamoto, H. Ishii, K. Matsuda, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Charge transport properties of gold nanoparticle/molecular hybrids in a nanogap electrode: Coulomb interactions of two gold nanoparticles and effect of network dimensionality on conductance", ECME2011, Barcelona, Spain (2011.9.7).

[12] 山本真人, 石井久夫, 照井通文, 野口 裕, "有機分子／金ナノ粒子複合材料を用いた色素ドープ単電子デバイスの光応答特性", 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学 (2011.9.1).

[13] H. YAMAGUCHI, T. TERUI, Y. NOGUCHI, R. UEDA, A. OTOMO, K. MATSUDA, "A Photoresponsive Single Electron Transistor Prepared from Diarylethene-Gold Nanoparticles Hybrid System", IKCOC-11, Kyoto, Japan (2009/11/10).

[14] 野口 裕, 照井通文, 片山卓也, 松下未知雄, 菅原 正, 「オリゴチオフエン型ワイヤー分子と金ナノ粒子からなる2重ドット単電子トランジスタにおけるクーロンダイヤモンドの超周期構造と粒子間相互作用」, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学 (2010/3/29).

[15] T. TERUI, Y. NAITOH, R. UEDA, A. OTOMO, Y. NOGUCHI, H. YAMAGUCHI, K. MATSUDA, "Photoinduced Potential Shift of Gold Nanoparticle Overlaid with Photochromic Molecules in the Nano-junction", March Meeting 2010, The American Physical Society, Portland, OR. (2010/3/16).

[16] Y. Noguchi, T. Terui, T. Katayama, M. M. Matsushita, T. Sugawara, "Charge Transport in Low-Dimensional Networks Composed of Molecularly Wired Gold Nanoparticles", ICSM2010, Kyoto, Japan (2010/7/4-9)

[17] 野口 裕、照井通文、片山卓也、松下未知雄、菅原 正、「金ナノ粒子／オリゴチオフェン複合体を用いた double-dot 単一電子トランジスタの電気伝導特性：超周期性、エネルギーレベルシフト、および協調トンネリング」、第 57 回応用物理学関係連合講演会、東海大学 (2010/3/19).

学会誌解説等

[1] 野口 裕, 山本 真人, "単一分子・ナノ粒子エレクトロニクス素子の開発", 日本画像学会誌, Vol. 53(1) pp. 43-50 (2013). 【依頼原稿】

[2] 野口 裕, "トランジスタ型分子接合の作製とその電気伝導特性", 応用物理 第 79 巻, 第 11 号 1014 (2010). 【依頼原稿】