# 千葉大学審査学位論文(要約)(Summary)

融合科学研究科 ナノサイエンス 専攻 ナノ物性 コース Division

Graduate School

Department

学生証番号 <u>13YD0105</u> Student ID Number

氏名 山本 真人 Name

論文題名(外国語の場合は、その和訳を併記)

Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)

分子フローティングゲートによる単電子トランジスタの光機能化に関する研究

### 博士論文要約

分子フローティングゲートによる単電子トランジスタの光機能化に関する研究

千葉大学融合科学研究科 ナノサイエンス専攻 ナノ物性コース 山本 真人

## <u>はじめに</u>

単電子トランジスタ(SET)は,低消費エネルギ ー性かつ単一素子における単純なスイッチ以上の 高機能性(論理演算,多値,単電子メモリ,etc.)をあ わせ持つ次世代型電子素子である<sup>[1,2,3]</sup>.

近年,有機分子を用いたボトムアッププロセス による高機能性 SET の実現が注目されている<sup>[4-7]</sup>. 典型的な機能性分子のサイズは 1~2 nm であり, 分子そのものをクーロン島として利用できる.さ らに,光,磁場,熱特性を持つ様々な種類の分子を, 化学合成によって創ることができる.機能性分子



図 1. (i)分子フローティングゲート SET (ii)エネルギーダイアグラム (iii)スタビ リティダイアグラム

をクーロン島として利用することで、分子の機能性を活かした単電子素子(単分子 SET)が 実現可能である.しかしながら、単分子 SET を作製するためには、小さな分子を捕まえる ための数ナノメートルのギャップ幅をもつナノギャップ電極を作製し、かつ効率よく分子 をナノギャップ間に導入する機構が必要である.また、分子内の電気伝導は電極との接合 状態を始めたとした周期環境に大きく依存し、安定した素子特性を得ることが難しい.

一方,無機有機物混合材料であるナノ粒子もクーロン島として注目されている[8].ナノ 粒子は、コアとなる金属や半導体原子の集合体を被覆材として有機分子が覆った構造をと っている.湿式科学を用いて粒径が数ナノメートルのナノ粒子を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.最近では、金ナノ粒子 (AuNP)-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、二重ゲート構 造の AuNP-SET において 6 種類(XOR, XNOR, NAND, OR, AND)の論理演算がデモンスト レーションされるなど、作製技術、再現性は著しく向上してきた<sup>[9,10]</sup>.しかしながら、ナノ 粒子 SET における有機分子は単純なトンネル障壁として機能している.SET の高機能化に はクーロン島周辺の作り込みが必要となり、有機分子の機能性は活かしきれていない.

そこで,有機分子の機能性を SET 上で活かす新しい素子構造として,分子フローティン グゲート SET を提案する(図 1). SET は本来,クーロン島周辺の電荷分布に非常で敏感であ

る. 光誘起電荷移動によりクーロン島近傍の分子を帯電させることで、 クーロン島のポテ ンシャルが変化し SET のコンダクタンスが変化することが期待される. 色素分子やフォト クロミック分子のような光機能性分子を用いれば光を入力信号とする「光ゲート」が利用 できる. クーロン島周辺の狭い空間にゲート電極を作り込む必要がなく, 分子の豊富な光 応答性を介して, 波長選択性を SET に持たすこともできる。さらに分子は SET のクーロン 島と比べて十分小さいため、クーロン島近傍に複数配置することが可能である. 分子数は デバイスの状態に相当し、孤立分子を一つずつ帯電させることができれば、多重ゲート SET と同様の機能が期待できる. 有機分子を光制御のフローティングゲートとして用いる点が, これまでの類似素子との相違点であり、この工夫によって単電子素子が単純なスイッチ以 上の高機能性を発揮する為に必要な多入力系が比較的容易に実現できるという特長がある. 本研究では, 分子フローティング SET のモデル素子として銅フタロシアニン(copper phthalocyanine: CuPc)とテトラターシャリーブチル銅フタロシアニン(tetra-tert-butyl copper phthalocyanine: ttbCuPc)を分子フローティングゲートとして金属ナノ粒子 SET に 添加した色素ドープ SET を作製し, 光応答性の実証, および分子フローティングゲート特 性の解析を目的とした. 測定は、低温プローバー(13 K,~10<sup>-5</sup> Pa)で行い、光照射の光源は Xe ランプを用い、波長選択はバンドパスフィルタを利用した.

#### 第3章 CuPc/AuNP-SET の光応答特性

エレクトロマイグレーション法により SiO<sub>2</sub>/p++Si 基板上に金ナノギャップ電極を形成する<sup>[4]</sup>. クーロ ン島には、オクタンジチオール(C8DT)/ヘプタンチ オール(C7T)混合被覆の AuNP(粒径 6 nm, クロロホ ルム溶媒)を使用した. 被覆材の C7T と C8DT のモル 濃度比は 1000:3 となるように AuNP 分散溶液を調整 した. ナノギャップ電極基板を AuNP 分散溶液に一 日浸漬後、クロロホルム溶媒で2回リンスし、窒素ガ ンで乾燥させて AuNP-SET を得た. ここで、チオー ル基と金は化学吸着で強く接合することが知られて いる. 両端にチオール基をもつ C8DT を被覆分子と して利用することで、ナノギャップ電極と AuNP が 化学吸着によって強く接合することを期待した.



AuNP-SET に対し真空加熱蒸着により CuPc を少量添加し, 色素ドープ SET(CuPc/AuNP-SET)を作製した(図 2(a)). 図 2(b)に材料の光吸収スペクトルを示す.

図 3(a), (b)は, CuPc を平均膜厚 5 Å(0.8 nm<sup>-2</sup>)蒸着した CuPc(5Å)/AuNP-SET の光照 射前後(波長: 520 nm, 光強度: 198 mW/cm<sup>2</sup>, 照射時間: 5 s)のスタビリティダイアグラムで ある.  $V_G = 0 V$ から開始し,各  $V_G$ に対して  $V_D &\epsilon - 0.1 V$ から 0.1 Vまで掃引させながら 測定している. クーロンブロッケイド領域  $(dI_{SD}/dV_D = 0)$ が,ゲート電圧に対して繰り 返し現れており,光照射前後どちらも単電 子輸送が支配的であることを表している. ここで,光照射前では連続的にクーロンブ ロッケイドが変化しているのに対して,光 照射後のスタビリティダイアグラムでは  $V_G = 0.67 V$ で不連続な変化が生じている (図 3(b)の破線部).光照射前後で比較する と,光照射前の構造( $0.3 < V_G < 0.9$ )と同様 の構造が光照射後には全体的にシフトして



因 5. 元時起入イックシンドに (a), (D)元 照射前後のスタビリティダイアグラム. (c), (d) *I*<sub>SD</sub>-*V*<sub>D</sub>特性比較

いるように見える(0.1 <  $V_{G}$  < 0.7). 図 3(c), (d)は, (a),(b)で示しているゲート電圧  $V_{1}(=V_{1})$ ,  $V_{2}, V_{3}(=V_{3})$ での  $I_{SD}$ - $V_{D}$ 特性の比較を表している. 光照射後に不連続な変化が生じている閾 値電圧( $V_{G}$  = 0.67 V)以下のバイアス領域の電圧 Viでは, 光照射前後で  $I_{SD}$ - $V_{D}$ 特性が異なっ ている. しかし,  $V_{2}$ = $V_{1}$ -0.3 と  $V_{1}$ での  $I_{SD}$ - $V_{D}$ 特性は一致している. 一方, 図 3(d)のように, 閾値電圧以上での  $I_{SD}$ - $V_{D}$ 特性は一致している. ここで, スタビリティダイアグラムのゲー ト軸に沿ったシフトは, クーロン島のポテンシャルシフトによるものであり, 光照射によ ってクーロン島周辺の電荷分布変化が生じているとわかる<sup>[11]</sup>. 今, スタビリティダイアグ ラムは負にシフトしていることから, クーロン島周辺の電荷分布は正になっていると予想 される.

CuPcの中性状態と帯電状態を保持する双安定性は走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた 実験で報告されている. Swart らは, CuPc/NaCl/Cu(100)の系において, CuPc アニオン (CuPc<sup>-</sup>)がSTM チップからの電子注入(正バイアス印加)によって誘起され, 十分な負バイア スを印加するまで CuPc<sup>-</sup>が保持されることを示した<sup>[12]</sup>. この双安定性は, CuPc 分子と NaCl 基板における静電遮蔽と構造緩和からなる緩和エネルギー(*ΔE*<sub>rel</sub>)によるものだと説明 している.また, Wu らはマグネシウムポルフィリン(MgP)が酸化 NiAl 上で帯電することを 示している<sup>[13]</sup>. ここで, MgP の帯電は光誘起もしくはSTM チップからの電子注入によって 生じる.

今, STM 系とは異なっているが, CuPc(5Å)/AuNP-SET のスタビリティダイアグラムの シフトは, CuPc の双安定性に起因するものであると考えられる. 光照射によって負側にシ フトしており, クーロン島周辺の電荷分布は正に変化しているとわかる. CuPc 蒸着前は, 可逆的な変化は得られていない. 従って, 光照射によって CuPc が初期状態から正に帯電し たと考えられる(CuPe  $\rightarrow$  CuPe<sup>+</sup>).また, CuPe<sup>+</sup>は閾値電圧( $V_{th} = V_G = 0.64 \text{ V}$ )が加えら れるまでは帯電状態を保持している.図4に, 光誘起スイッチングの動作機構を示す.簡単 のため、ナノギャップ間には単一の AuNP が あり、光応答している分子は孤立した単一の CuPe と仮定する.まず初めに、光照射により CuPe がエキシトンを生成する(図4(a)の(i)と (ii)).励起された電子が、C8DT/C7Tのトンネ ル障壁を通りソース、ドレイン電極もしくは AuNP へ電荷移動を起こす(図4(b)の(iii)).結 果として、CuPe は正に帯電し、 $\Delta E_{rel}$ が大きい 時に帯電状態が安定化する(図4(b)の(iv)と (c)).



図 4. CuPc(5Å)/AuNP-SET の光応答動作機構

ここで、*E*<sub>CuPe</sub>は初期状態でのCuPcの最高占有準位(HOMO)を表している.光誘起帯電後 は、*E*<sub>CuPe</sub>から*E*<sub>CuPe+</sub>へと変化する.ここで、*E*<sub>CuPe+</sub> = *E*<sub>CuPe</sub> + *E*<sub>cm</sub>-*ΔE*<sub>rel</sub>であり、*E*<sub>cm</sub>は CuPc の帯電エネルギーである.電荷移動を起こす先の電極のフェルミ準位(*E*<sub>F</sub>)と*E*<sub>CuPe+</sub>とのエネ ルギー差は*E*<sub>cm</sub>/2より小さい時、電極から帯電した分子への電荷注入がクーロンブロッケイ ドにより抑制される.結果として、光照射後であっても分子の帯電状態が保持されると考 えられる.外部電圧(*V*<sub>D</sub> もしくは *V*<sub>G</sub>)、熱、光刺激によってクーロンブロッケイドを超える +分なエネルギーが加えられたとき、帯電した分子に電子が注入されて、初期状態に戻る (図 4(d)の(vii)).

CuPc と AuNP との静電接合に依存して、CuPc+は AuNP のポテンシャルを $\Delta V_{AuNP}$ だけ 下にシフトさせる(図 4(f)). ここで、ポテンシャルシフトの大きさは、 $\Delta V_{AuNP} = (C_2/C_3) \Delta V_G$ から求まる.  $C_G$ ,  $\Delta V_G$ は AuNP のゲート容量とスタビリティダイアグラムのシフト量である. 図 3(b)から、スタビリティダイアグラムのシフトは、 $V_G = V_{th} \sim 0.64$  V 印加まで保持してい る.  $V_{th}$ を超えた時、 $|E_{CuPc+} - E_F| < E_{cm}/2$ が解消されて、電子が帯電した分子に注入される. 結果として、クーロン島のポテンシャルは初期状態に戻る.以上のように、CuPc(5 Å)/AuNP-SET における光誘起スイッチングの動作機構を考察し、CuPc が分子フローティ ングゲートとして機能することを示した<sup>[14]</sup>.

次に、別の AuNP-SET に対して CuPc を平均膜厚 11Å(密度: 1.7 nm<sup>-2</sup>)だけ蒸着した CuPc(11Å)/AuNP-SET の光応答性について議論していく.ここで、二つの AuNP-SET の 作製工程は同様である.図5(a)-(e)は V<sub>D</sub> = -0.2 Vでの I<sub>SD</sub>-t特性である.図5(a)は暗状態(測

定中光照射なし), (b)-(e) は測定中の 60~660 s に光照射を行っている. 照射し た光は, 波長 400~700 nm で, 照射強度 はフォトンフラックスを 5×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> になるように Xe ランプの出力調整を行 った. 暗状態での電流値は測定中で一定 の値をとっており, 安定しているといえ る. 一方, 光照射下の電流値は階段状の 電流値の増減が観察された. 光照射後は, 波長 500, 600, 700 nm 照射後の電流値 は, 照射前同様に一定値を示すが, 初期 状態と比べて電流値は変化している. ま た, 400 nm 照射後では電流値のゆっく りとした減衰がみられた. 光照射下の変 化に注目すると, 600, 700 nm の長波長



照射の方が変動の大きさや、変化の頻度が強調されてみえる.この波長帯は、CuPcの光吸 収と相関があり、CuPcの光吸収によって電流値ゆらぎが強調されているといえる.一方、 AuNPは520 nm 近傍で局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)のピークがあるが(図 2(b)参照)、 今回の光応答ではLSPRは影響していないといえる.例えば、光電流による電流値の変化で あれば、エネルギーの高い短波長側で電流値変化が強調されると考えられるが、結果とは 一致しない.また、光電流による変化であれば、照射中の電流値が増加するが、今回の結果 では、増減が起きている.従って、単純な光電流による影響ではないと判断できる.また、 図 5(f)-(j)は電流値のヒストグラムとガウス関数によるフィッティングを表している.光照 射なしでは、電流値は安定しており、ヒストグラムに単一ピークが現れた.一方で、600、 700 nm 照射下の電流値ヒストグラムにおいて、ピーク数が多く現れている.ヒストグラム におけるピークは、電流値の変化が離散的な素子状態の遷移が誘起されていることを示唆 しており、分子フローティングゲートによる多重ゲート SET 実現への展望を得た<sup>[15]</sup>.

#### <u>第5章 ttbCuPc/AgNP-SET の光応答特性</u>

クーロン島に銀ナノ粒子(AgNP), 分子フローティングゲートには ttbCuPc を利用した色 素ドープ SET を作製した(ttbCuPc/AgNP-SET). AgNP は, 他金属と比べて大きな LSPR を持つことが知られており, 孤立状態では 420 nm, 金基板上では伝搬型プラズモンとその 相互作用によって 500 nm に共鳴ピークを持つ. LSPR を利用することで光応答の高感度化 が期待した. 一方, ttbCuPc の電子構造は CuPc と同様であり低温で双安定性を保つことが でき, かつターシャルブチル基によって分散性が高まることによる多重ゲート構造への展 開を期待した. ナノギャップ電極の作製工程は AuNP-SET と同様に行った. クーロン島 には、ミリスチン酸被覆 AgNP と、 C8DT/C7T 混合被覆 AgNP の2種類のナ ノ粒子(粒径 5 nm)を試した. どちらを用 いても SET 動作を確認することができ、 AgNP がクーロン島として機能すること を実証した. しかし、チオール基を含んだ 被覆材を用いた SET の方が、SET 特性を 示す素子の歩留まりは約 10 倍高かった.



AgNP-SET に対して ttbCuPc を少量添

加(0.9 nm<sup>-2</sup>)し, ttbCuPc/AgNP-SET を作製した.素子構造の概念図と利用した材料の光吸 収スペクトルを図 6(a), (b)に示す.

図 7(a)は、光照射(波長: 500 nm、照射強度: 104 mW/cm<sup>2</sup>)を行いながら測定したスタビリ ティダイアグラムである.スタビリティダイアグラムは  $V_{\rm G}$  = -4.5 V(図 7(a)破線部)で急峻



図 7. ttbCuPc/AgNP-SET のスタビリティダイアグラム (a)500 nm 照射下(照 射強度: 104 mW/cm<sup>2</sup>). (b)600 nm 照射下(照射強度: 108 mW/cm<sup>2</sup>). (c)暗状態

な変化が生じている. ここで、変化前後の素子状態をそれぞれ State A, B と定義する. 図 7(b), (c)は光照射(波長: 600 nm, 照射強度: 108 mW/cm<sup>2</sup>)を行いながら測定したスタビリテ ィダイアグラム、および光照射を行わずに測定したスタビリティダイアグラムである. な お、二つの測定は連続して行った. 600 nm 照射下のスタビリティダイアグラムでは、不連 続な変化が三回観察された( $V_{\rm G}$  = -3.8, 1.8, 4.4 V, 図 7(b)破線部). 各変化後の状態を State C, D, E, F と定義する. ここで、State C の前の素子状態は State B である. また、図 7(c) から、暗状態では測定中にスタビリティダイアグラムの変化が生じないことがわかる.

図 8(a)は、V<sub>G</sub> = -4.6 V における Initial state および State A の I<sub>SD</sub>- V<sub>D</sub> 特性であり、光照射

直後には光応答が生じていないといえる. ここで, Initial state は図 7(a)測定前の暗状態で 測定している. 図 8(b)は Initial state と State B の比較である.  $V_G = 2 V$ では,  $I_{SD}$ - $V_D$ 特性 は変化している. 一方, State B の  $V_G = 3.6 V$ での  $I_{SD}$ - $V_D$ 特性は Initial state と一致した. このことから, スタビリティダイアグラムで観察された急峻な変化は,素子構造の変化に よるものではなく, クーロン島周辺の電荷分布変化による, クーロン島のポテンシャルシ フトによるものだとわかる. この時, Initial state からのポテンシャルシフト( $\Delta V_G$ )は+1.6 V である. 同様にして, 600 nm 照射下の各素子状態の $\Delta V_G$ は  $I_{SD}$ - $V_D$ 特性の比較からそれぞれ 0.8, 0.7, -1.0, -2.6 V である(図 8(c)-(f)).

Initial state を基準( $\Delta V_{\rm G}$  = 0)とし、光応答( $\Delta V_{\rm G}$ の遷移)を各素子状態に対してまとめたグ ラフを図 9(a)に示す.なお、測定は左から右の順で行った.ここで、w/o state は ttbCuPc 蒸 着前の素子状態を表す.ここで、 $\Delta V_{\rm G} > 0$ ではスタビリティダイアグラムが正にシフトして おり、Initial state と比べてクーロン島周辺の電荷分布が負に変化したことを意味している. 反対に $\Delta V_{\rm G} < 0$ ならば電荷分布は正に変化している<sup>[16]</sup>.



分子蒸着によって $\Delta V_{G}$  が~0.1 程度減少し, Initial state から State A までも $\Delta V_{G}$  は~0.1 範囲内で変化している. 500 nm 照射による光応答(State A→State B)では $\Delta V_{G}$  は+1.6 V と 10 倍以上の変化が起き, クーロン島周辺の電荷分布が負に変化したとわかる. 一方, 600 nm 照射下では,  $\Delta V_{G}$ が徐々に減少していった(State C→State F). さらに, State E, State F では  $\Delta V_{G} < 0$  となり, クーロン島周辺が正に反転したとわかる.

スタビリティダイアグラムのシフトは暗状態や測定間で生じることがある. この時,  $\Delta V_{\rm G}$ は~0.1 V であり,不可逆的な応答を示す. 今, w/o state→Initial state に見られる $\Delta V_{\rm G}$ は ~0.1 V であることから, Initial state は中性状態であるといえる. また, State A までの変化 も測定間でも誤差の範疇であり, State A も中性状態を保持していると考えられる. 波長 500 nm, 600 nm の光照 射下における $\Delta V_G$ は測定間に生 じるばらつきと比べて 10 倍以 上大きな値となっており,暗状 態や ttbCuPc 添加前後に観測 される $\Delta V_G$ とは異なる応答であ るといえる.このようなスタビ リティダイアグラムの大きなシ フトは,ttbCuPc 添加後のみに 観察されていることから,光応 答は ttbCuPc 由来であるとい える. 今,600 nm 照射下の $\Delta V_G$ は常に減少していっており,ク ーロン島周辺の電荷分布が正に



図 9. ttbCuPc/AgNP-SET の光応答(a)各素子状態における *ΔV*G (b)500 nm 照射による光応答の概念図 (c) 600 nm 照射下による光応答の概念図

なっている. 図 6(b)から, ttbCuPc は 600 nm 近傍に有限の光吸収をもっている.この応答は, CuPc/AuNP-SET で観察されたスタビリティダイアグラムのシフトとも対応しており, ttbCuPc が CuPc 光誘起電荷移動帯電によって正に帯電し,分子フローティングゲートとし て機能していること考えられる.また,State C→State F までの素子状態遷移は離散的であ り,複数の ttbCuPc が独立して光応答していることが期待される.

一方,500 nm 照射で観察された *A* VG の正側への変化は,ttbCuPc が負に帯電していること を示唆している. 今,図 6(b)の光吸収スペクトルから,ttbCuPc は 500 nm では光吸収が小 さく,これまでの分子の照射光吸収による光応答ではないと考えられる.一方で,AgNP は 500 nm 近傍に LSPR を示している.従って,500 nm 照射下では AgNP とttbCuPc の相互 作用を介した光応答が生じていると考えられる. 例えば,LSPR 励起による AgNP からの電 子注入が誘起されることが期待される<sup>[17, 18]</sup>. AgNP からの電子注入方向は,ソース/ドレイ ン電極もしくは分子フローティングゲートとして機能している ttbCuPc 分子への 2 つが考 えられる. LSPR 準位からの電子注入はフェムト秒オーダーで生じるとされており<sup>[19]</sup>, AgNP から他電極へ直接電子が移動した場合には *I*sp- Vb測定では検出することができない. 一方,電子注入によって ttbCuPc が負帯電を起こした場合,帯電が解けるまでは *I*sp- Vb測 定で検出することができる.従って,500 nm 照射下で観測された光応答は AgNP の LSPR に起因した,新たな ttbCuPc の光誘起電荷移動帯電であると期待できる.以上の考察によ る,光誘起電荷移動帯電の動作機構の概念図を図 9(b), (c)に示す.

ttbCuPc/AgNP-SET では,600 nm 照射によってスタビリティダイアグラムは負側に複数

回シフトした. これは、ttbCuPcの光誘起電荷移動帯電によるクーロン島のポテンシャルシ フトであり、独立した複数の分子が分子フローティングゲートとして機能していることを 示唆している. 一方、500 nm 照射によるスタビリティダイアグラムの正側シフトは、 ttbCuPc/AgnP-SET 特有のものであり、ttbCuPc は 500 nm 近傍では光吸収が小さく ttbCuPc の光吸収由来の光応答ではないと考えられる. 今, クーロン島として利用した AgNP は金基板上では 500 nm に LSPR を示す。また、分子蒸着前には光応答を示していな い. 従って、500 nm 照射で観察されたスタビリティダイアグラムのシフトは、AgNP と ttbCuPcの相互作用による分子の負帯電現象であると考えた. この結果は、クーロン島の光 機能によって分子フローティングゲートの光応答を拡張できることを示唆している<sup>[20]</sup>.

#### まとめ

本研究では、有機分子のフローティングゲートとしての機能性を示すために、色素ドー プ SET(CuPc/AuNP--SET, ttbCuPc/AgNP--SET)を作製し、素子の光応答性について解析 を行った. CuPcをAuNP-SETに添加することで、CuPcの光吸収由来の光応答性を得た. 蒸 着量の異なる 2 種類の素子において光照射によるクーロン島のポテンシャルシフトのよる コンダクタンスの変化を観測できた. しかし、各素子でのポテンシャルのシフト量や、変化 状態の寿命などの制御には至らなかった.

AgNP-SET の動作実証に初めて成功した. SET 特性は、金属ナノ粒子に特徴的な単一周 期のスタビリティダイアグラムは観察されたが、AuNP-SET と異なり、非一様な状態密度 を有していることを示唆する結果であった.本研究では、AgNP-SET の伝導特性を詳細解 析も今後の課題である.ttbCuPc/AgNP-SET では、照射する波長によってスタビリティダ イアグラムが正負にシフトする結果を得た.スタビリティダイアグラムの正側シフトは、 分子の負帯電を示した.この結果は、AgNPとttbCuPcの相互作用による新たな光応答であ り、素子特性だけでなく分子の帯電現象に関する興味深い結果を得ることができた.

本研究を通して,SET 上で分子をフローティングゲートとして活用できることを実証した.本研究では,CuPcやttbCuPcといった色素分子を利用したが,周辺分子とクーロン島との電荷授受および分子の帯電現象が分子フローティングゲートの根幹であり,他分子の利用も可能である.また,光だけでなく,磁場,熱といった他の外部刺激を採用することで分子フローティングゲート機構の機能拡張が期待できる.また,分子導入法を改善することで,光応答の安定化も期待できる.

また,複数種の分子を添加することで,光応答の拡張も可能である.例えば,異なる吸収 波長帯を持つ分子を添加した場合,照射した光の波長に応じて出力特性を変化させること ができる.これは,いくつかの波長が混ざった光を照射した際には波長を選別する光セン サ,または A-D コンバータとしての機能を持たすことができる.分子の光吸収の偏光性を 活用することで,量子コンピュータへの応用展開が期待できる.

# 参考文献

- [1] K. K. Likharev, Proc. IEEE., 87, 606 (1999)
- [2] M. A. Kastner, *Review of Modern Physics*, **64**, 849 (1992)
- [3] Y. Takahashi, OYO BUTURI, 77, 281 (2008)
- [4] H. Park, et al, Nature, 407, 57 (2008)
- [5] S. Kubatkin, et al, Nature, 425, 698 (2003)
- [6] Y. Noguchi, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 2683 (2007)
- [7] J. H. Pablo, et al, *Nature*, **429**, 389 (2004)
- [8] D. L. Klein, et al, *Nature*, **389**, 699 (1997)
- [9] N. Okabayashi, et al, Appl. Phys. Lett., 100, 033101 (2012)
- [10] K. Maeda2012, et al, ACS Nano, 6, 2798 (2012)
- [11] Y. Noguchi, et al, J. Appl. Phys., 97, 073513 (2005)
- [12] I. Swart, et al, Nano. Lett., 11, 1580 (2011)
- [13] S. W. Wu and W. Ho, Science, **312**, 1362 (2006)
- [14] M. Yamamoto, et al, Appl. Phys. Lett., 101, 023103 (2012)
- [15] M. Yamamoto, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 53, 01AC02 (2014)
- [16] Y. Noguchi, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 52, 110102 (2013)
- [17] S. Sarina, et al, *Green Chem*, **15**, 1814 (2013)
- [18] J. S. Sekhon and S. S. Verma, *Plasmonics*, 6, 311 (2011)
- [19] A. Furube, et al, J. Am. Chem. Soc., **129**, 14852 (2007)
- [20] M. Yamamoto, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 1, 1 (2016)