

## 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25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2008～2012

課題番号：20108011

研究課題名（和文） 走査型プローブ顕微鏡による高次 $\pi$ 空間系分子の精密電子物性計測と電子機能の発現

研究課題名（英文） Study of new functions of highly elaborated p-space molecules by scanning tunneling microscope

研究代表者

真島 豊 (MAJIMA YUTAKA)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号：40293071

研究成果の概要（和文）：本研究では、三角形のボウル型の $14\pi$ 芳香族であるサブポルフィン（subporphyrin）を京都大学大須賀研究室に合成して頂き、それらの電子物性を、走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いて検討した。その結果、HOMOとHOMO-1のDOSがエネルギー方向に孤立して存在しており、サブポルフィンがSTM探針先端に付着した状態で、サブポルフィン分子に対してトンネルする状況において、HOMOからLUMOへの準位間のトンネルにより、ピークバレー比2.6の負性微分抵抗現象が再現性良く観察され、分子共鳴トンネルダイオードとしてサブポルフィンが機能することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Tribenzosubporphyrins are boron(III)-chelated triangular bowl-shaped ring-contracted porphyrins that possess a  $14\pi$ -aromatic circuit. When using a W scanning tunneling microscopy (STM) tip doped with pre-adsorbed tribenzosubporphine-cation, negative differential resistance (NDR) phenomena were clearly observed in a reproducible manner with a peak-to-valley ratio of 2.6, a value confirmed by spatial mapping conductance measurements. Collectively, the observed NDR phenomena have been attributed to effective molecular resonant tunneling between a neutral tribenzosubporphine anchored to the metal surface and a W tip-doped with pre-adsorbed tribenzosubporphine cation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2010年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2011年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2012年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
総計	22,800,000	6,840,000	29,640,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：STM、ポルフィリン、共鳴トンネルダイオード

### 1. 研究開始当初の背景

分子デバイスは、 $\pi$ 空間系分子の機能を利用してナノスケールでの電子デバイスであり、次世代デバイス候補として活発に研究されている。高次に組織化された $\pi$ 空間系分子は分子内の導電性を分子構造により制御することが可能な分子デバイスの有望な機能部品である。 $\pi$ 空間系分子を分子デバイスの機能部品として利用するためには、走査型トンネル顕微鏡 (STM) により分子分解能で観察し、走査型トンネルスペクトロスコーピー (STS) により分子内コンダクタンスを精密に計測することにより、 $\pi$ 空間系分子の新しい電子機能を明らかにすることが重要である。また、固体基板上デバイスへの展開として、ナノギャップ電極に $\pi$ 空間系分子を埋め込んだ分子デバイスを作製する試みを併せて行うことにより、単一 $\pi$ 空間系分子の新しい機能の発見とデバイス化を一貫して行うことができるようになる。

### 2. 研究の目的

本研究では、本新学術領域研究で合成される高次に組織化された $\pi$ 空間系分子を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により分子分解能で観察し、走査型トンネルスペクトロスコーピー (STS) により分子内コンダクタンスを精密に計測することにより、 $\pi$ 空間系分子の新しい電子機能を明らかにすることを目的とする。また、無電解めっきを用いて作製したギャップ長 5 nm のナノギャップ電極に、 $\pi$ 空間系分子を埋め込んだ分子デバイスを作製することを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $\pi$ 空間系分子を分子分解能走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観察し、走査型トンネルスペクトロスコーピー (STS) により分子内コンダクタンスを精密に計測することにより、以下のように $\pi$ 空間系分子の新しい電子機能を明らかにし、ナノギャップ電極に $\pi$ 空間系分子を埋め込んだ分子デバイスを作製することを試みた。

(1) 高次に組織化された $\pi$ 空間系分子を Au(111)基板上あるいは Au(111)基板上に形成した自己組織化単分子膜上に置き、1pA 精度の超高真空走査型トンネル顕微鏡 (STM) により分子分解能で観察し、走査型トンネルスペクトロスコーピー (STS) により分子内コンダクタンスを精密に計測する。  
(2) 無電解めっきにより、5 nm 以下のギャップを有するナノギャップ電極を作製する。無電解めっき溶液は、医薬品であるヨードチンキに金を溶かした溶液に還元剤としてアスコルビン酸 (ビタミンC) を加えたものを用いる。

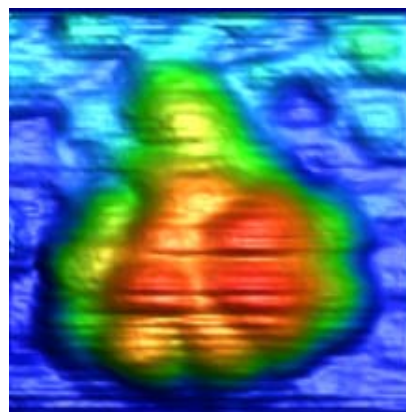
(3) ナノギャップ電極上に、自己組織化単分子膜を成膜することにより、安定した接合面を有するナノメートルオーダーのトンネルギャップを作製する。

(4)  $\pi$ 空間系分子を蒸着法あるいは湿式法により、ナノギャップ電極に導入することにより分子デバイスを作製する。

(5) 作製した分子デバイスにおいて電流-電圧特性を測定する。

### 4. 研究成果

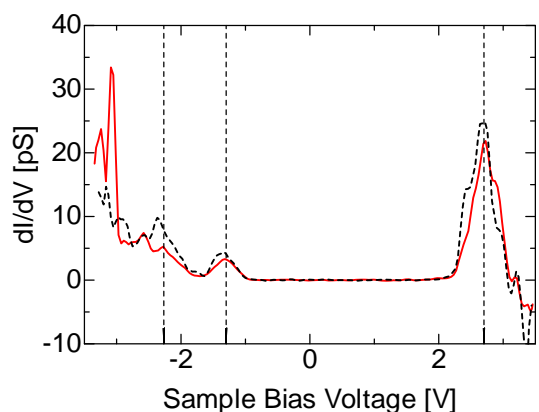
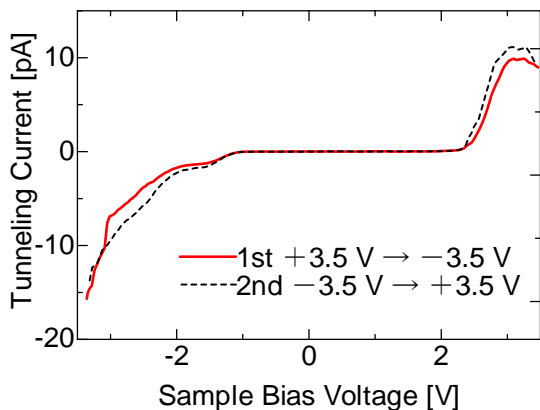
三角形のボウル型の 14 $\pi$ 芳香族であるサブポルフィンB原子置換してアルカンチオール基を付与した誘導体を (京都大学大須賀篤弘研究室に合成して頂いた)、アルカンチオール SAM 中に挿入したトリベンズサブポルフィン誘導体の分子分解能 STM 像を観察した。この STM 像ではトリベンズサブポルフィン Au(111) 基板に対してやや傾きつつ平行に静止しており、外周はトリベンズサブポルフィンの三角形構造が確認でき、内部には複雑な節が観察されている。サンプル電圧は、-2.0V であり、極性が負であることから、HOMO 側の軌道を観察していることになる。密度汎関数 (DFT) 法により Kohn-Sham 軌道を計算した結果と、STM 像は良い一致を示しており、観察された節構造は HOMO 軌道と HOMO-1 軌道が重なり合ったものに対応していることが分かった。



トリベンズサブポルフィン誘導体の STM 像

トリベンズサブポルフィン誘導体の STS 測定結果を以下に示す。上段は I-V 測定結果、下段は一階微分することで得られた dI/dV-V 特性である。dI/dV-V 特性では、微分コンダクタンスピークが 3 つ観測されており、負側の -1.3 V が最高被占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)、-2.3 V が HOMO-1、正側の 2.7 V が最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) にそれぞれ対応している。トリベンズサブポル

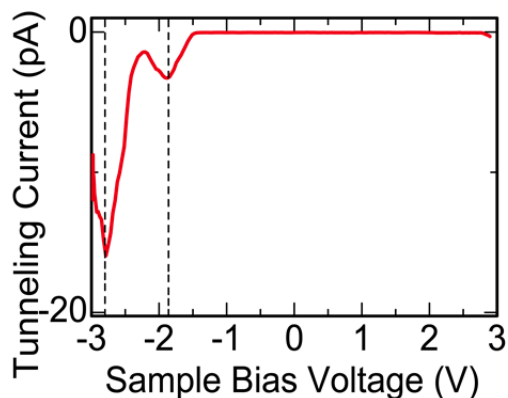
インは、コンパクトな $\pi$ 空間系分子であるため、分子軌道のエネルギー準位(DOS)がエネルギー方向に離散化する傾向にある。そのため、HOMOとHOMO-1の2つの微分コンダクタンスピークがはっきりと分離することができている。



トリベンゾサブポルフィン誘導体のSTS(I-V)測定結果(上)と $dI/dV-V$ 結果(下)

トリベンゾサブポルフィンがSTM探針に付着した状態での、トリベンゾサブポルフィン誘導体のSTSを測定した結果を以下に示す。 $-1.9$  V付近にピーク電流を持つ負性微分抵抗現象が観測されている。 $-1.9$  V $\sim$  $-2.3$  Vの領域においては、負方向に電圧が増加しているのにも関わらず、トンネル電流の絶対値は減少している。ピーク/バレイ比は、2.6である。この負性微分抵抗現象は、トリベンゾサブポルフィン分子間の分子共鳴トンネルダイオードとして説明することができる。

本研究では、分子デバイスの構築に向けて、無電解メッキによりナノギャップ電極を作製する手法を確立した。初期電極の平均ギャップ長 $25$  nmに対して、無電解メッキ後のナノギャップ電極のギャップ長は $3.7$  nm、標準偏差 $1.7$  nmにて、歩留まり $90\%$ でナノギャップ電極を作製する手法を確立した。また、このナノギャップ電極間に $\pi$ 共役系分子を吸着させた分子デバイスの作製に取り組んだ。本研究では、本新学術領域研究の研究代表



トリベンゾサブポルフィンがSTM探針に付着した状態での、トリベンゾサブポルフィンサンプルのSTS測定結果

者との共同研究により、 $\pi$ 空間分子の新しい機能として、トリベンゾサブポルフィンにおける負性微分抵抗現象を分子上のSTSマッピングにより再現性を含めて明らかにし、トリベンゾサブポルフィン分子が分子共鳴トンネルダイオードとして機能することを明らかにした。

今後、ナノギャップ電極に $\pi$ 共役系分子を導入した分子デバイスを構築し、これまでに見出してきた分子共鳴トンネルダイオード現象などを、固体基板上デバイスとしても機能することを実証することを目指す。

#### 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 20 件)

- Shinya Kano, Yasuo Azuma, Kosuke Maeda, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Luke W. Smith, Charles G. Smith, and Yutaka Majima, Ideal Discrete Energy Levels in Synthesized Au Nanoparticles for Chemically Assembled Single-Electron Transistors, *ACS Nano*, **6**, (2012) 9972-9977. 査読有  
DOI: 10.1021/nn303585g
- Victor M. Serdio V., Yasuo Azuma, Shuhei Takeshita, Taro Muraki, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima, Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating, *Nanoscale*, **4**, (2012), 7161-7167. 査読有  
DOI: 10.1039/C2NR32232C
- Hyunmo Koo, Shinya Kano, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, Gyujin Cho, and Yutaka Majima, Characterization of thiol-functionalized oligo(phenylene-ethynylene)-protected Au

- nanoparticles by scanning tunneling microscopy and spectroscopy; *Appl. Phys. Lett.*, **101**, (2012), 083115-1-5. 査読有  
DOI: 10.1063/1.4747720
4. Yutaka Majima,  
Single-Electron Transistor made by Au Nanoparticles and Nanogap Electrodes; *The Journal of the Vacuum Society of Japan*, **55** (2012) 328-332. 査読有  
DOI 10.3131/jvsj2.55.328.
  5. L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J. Albino Aguiar, and Yutaka Majima,  
Crystallization and electrical resistivity of Cu<sub>2</sub>O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates, *Thin Solid Films*, **520**, (2012) 6368-6374. 査読有  
DOI 10.1016/j.tsf.2012.06.043
  6. Suguru Tanaka, Yasuo Azuma, and Yutaka Majima,  
Secondary Resonance Magnetic Force Microscopy, *J. Appl. Phys.*, **111**, (2012) 084312-1-4. 査読有  
DOI 10.1063/1.4705400
  7. Shigeki Hattori, Shinya Kano, Yasuo Azuma, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Coulomb blockade behaviors in individual Au nanoparticles as observed through noncontact atomic force spectroscopy at room temperature, *Nanotechnology*, **23**, (2012) 185704-1-9. 査読有  
DOI 10.1088/0957-4484/23/18/185704
  8. Kosuke Maeda, Norio Okabayashi, Shinya Kano, Shuhei Takeshita, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor; *ACS Nano*, **6**, (2012) 2798-2803. 査読有  
DOI 10.1021/nn3003086
  9. Norio Okabayashi, Kosuke Maeda, Taro Muraki, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, (2012), 033101-1-3. 査読有  
DOI: 10.1063/1.3676191
  10. Masanori Sakamoto, Daisuke Tanaka, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Yoshihiro Minagawa, Yutaka Majima, and Teranishi Toshiharu,  
Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Au Cluster, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, (2012), 816–819. 査読有  
DOI: 10.1021/ja209634g
  11. Yasuo Azuma, Seiichi Suzuki, Kosuke Maeda, Norio Okabayashi, Daisuke Tanaka, Masanori Sakamoto, Toshiharu Teranishi, mark R. Buitelaar, Charles G. Smith, and Yutaka Majima,  
Nanoparticle single-electron transistor with metal-bridged top-gate and nanogap electrodes, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, (2011), 073109-1-3. 査読有  
DOI 10.1063/1.3626036
  12. Yasuo Azuma, Norihiro Kobayashi, Simon Chorley, Jonathan Prance, Charles G. Smith, Daisuke Tanaka, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Individual transport of electrons through a chemisorbed Au nanodot in Coulomb blockade electron shuttles, *J. Appl. Phys.*, **109**, (2011) 024303-1-5. 査読有  
DOI 10.1063/1.3626036
  13. Angel Bustamante, Luis De Los Santos Valladares, Jesús Flores, Crispin H. W. Barnes, and Yutaka Majima,  
Aging effect in CaLaBa{Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>}<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> with 0 ≤ x ≤ 0.07 studied by Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact.*, **203**, (2011), 119–124. 査読有  
DOI 10.1007/s10751-011-0371-z
  14. Luis De Los Santos Valladares, Lizbet Leon Felix, Angel Bustamante Dominguez, Thanos Mitrelias, Francois Sfigakis, Saiful I Khondaker, Crispin H W Barnes, and Yutaka Majima,  
Controlled Electroplating and Electromigration in Nickel Electrodes for Nanogap Formation, *Nanotechnology*, **21**, (2010) 445304-1-8. 査読有  
DOI 10.1088/0957-4484/44/445304
  15. Luis De Los Santos Valladares, Angel Bustamante Dominguez, Justin Llandro, Seiichi Suzuki, Thanos Mitrelias, Richard

- Bellido Quispe, Crispin H. W. Barnes, and Yutaka Majima,  
Attaching Thiolated Superconductor Grains on Gold Surfaces for Nanoelectronics Applications, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, (2010) 093102-1-5. 査読有  
DOI 10.1143/JJAP.49.093102
16. Shinya Kano, Yasuo Azuma, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Room-Temperature Coulomb Blockade from Chemically Synthesized Au Nanoparticles Stabilized by Acid-Base Interaction. *Appl. Phys. Express*, **3**, (2010) 105003-1-3. 査読有  
DOI 10.1143/APEX.3.105003
17. Masachika Iwamoto, Daisuke Ogawa, Yuhsuke Yasutake, Yasuo Azuma, Hisashi Umemoto, Kazunori Ohashi, Noriko Izumi, Hisanori Shinohara, and Yutaka Majima,  
Molecular Orientation of Individual Lu@C<sub>82</sub> Molecules Demonstrated by Scanning Tunneling Microscopy; *J. Phys. Chem. C*, **114**, (2010),14704-14709. 査読有  
DOI 10.1021/jp1023394
18. Yasuo Azuma, Yuhsuke Yasutake, Keijiro Kono, Masayuki Kanehara, Toshiharu Teranishi, and Yutaka Majima,  
Single-Electron Transistor Fabricated by Two Bottom-Up Processes of Electroless Au Plating and Chemisorption of Au Nanoparticle, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 090206-1-3. 査読有  
DOI 10.1143/JJAP.49.090206
19. Shigeki Hattori, Shinya Kano, Yasuo Azuma, and Yutaka Majima,  
Surface Potential of 1,10-Decanedithiol Molecules Inserted into Octanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111), *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 8120-8125. 査読有  
DOI 10.1021/jp101998q
20. Seiichi Suzuki, Yuhsuke Yasutake, and Yutaka Majima:  
Interface Trap Level in Top-Contact Pentacene Thin-Film Transistors evaluated by Displacement Current Measurement; *Org. Electron.*, **11** (2010) 594-598. 査読有  
DOI 10.1016/j.orgel.2009.12.020
- [学会発表] (計 60 件、主要なものを記載)
- Yutaka Majima, Shuhei Takeshita, Victor M. Serdio V., Yasuo Azuma,  
Nanogap Separation Control on Electroless Gold Plated (EGP) Nanogap Electrodes for Molecular Devices, 4<sup>th</sup> International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and Its Function, (Hamamatsu, Japan), P-15, (2012) 11/13-11/14.
  - Victor M. Serdio V., Shuhei Takeshita, Daniel E. Hurtado S., Yasuo Azuma, Yutaka Majima,  
Nanogap Electrodes Towards Molecular Devices by Molecular Ruler Electroless Gold Plating (MoREP), 4<sup>th</sup> International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and Its Function, (Hamamatsu, Japan), P-35, (2012) 11/13-11/14.
  - 武下宗平、Victor M. Serdio V.、真島 豊、  
分子定規無電解金メッキ (MoREP) 法による 2 nm のナノギャップ電極の作製、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 8 回公開シンポジウム(石川)、P-39、(2012) 7/19-20
  - 真島 豊、東 康男、小川大介、岩本全央、  
鶴巻英治、大須賀篤弘、  
無電解金メッキナノギャップ電極を用いたトリベンゾサブポルフィン分子デバイスの構築、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 8 回公開シンポジウム(石川)、P-18、(2012) 7/19-20
  - 真島 豊、皆川慶嘉、岡林則夫、薛 婧、中  
西和嘉、磯部寛之、  
環状ナフタレン分子 CNAP の STM 観察、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 7 回公開シンポジウム(松山)、P-18、(2012) 3/13-14
  - Yutaka Majima, Daisuke Ogawa, Masachika Iwamoto, Yasuo Azuma, Norio Okabayashi, Eiji Tsurumaki, Atsuhiko Osuka,  
Molecular Resonant Tunneling Diodes, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and its Function. (Ibaraki, Japan), R-4, (2011), 11/18-19.
  - 真島 豊、小川大介、岩本全央、鈴木宏貴、  
東 康男、鶴巻英治、大須賀篤弘、  
トリベンゾサブポルフィンによる分子共鳴トンネルダイオード、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 6 回公開シンポジウム(岡崎)、P-22、(2012) 7/19-20
  - 真島 豊、岡林則夫、前田幸祐、村木太

郎, 田中大介, 寺西利治、  
無電解金メッキナノギャップ電極を用いた単一金ナノ粒子単電子トランジスタ、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 5 回公開シンポジウム(大阪), P-18、(2011) 3/22-23

9. 鈴木宏貴, 小川大輔, 岡林則夫, 一杉俊平, 中西和嘉, 磯部寛之, 真島 豊:  
自己組織化単分子膜上におけるアントラセンダイマーの STM 観察、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 5 回公開シンポジウム(大阪), P-36、(2011) 3/22-23

10. Yutaka Majima, Daisuke Ogawa, Norio Okabayashi, Shunpei Hitosugi, Waka Nakanishi, Hiroyuki Isobe,  
Aligned Disilanyl Double-Pillared Bisanthracene on Alkanethiol Self-Assembled Monolayer observed by Molecular Resolution STM, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -Space and Its Function, (Kyoto, Japan), P-18, (2010) 11/13-14.

11. Yutaka Majima,  
Single Molecular Orientation Switching Mechanism of Endohedral Metallofullerene by molecular Resolution STM/STS, 1<sup>st</sup> International Symposium on Emergence of Highly Elaborated  $\pi$ -space and Its Function, (Osaka, Japan) R-8 (2009) 12/19,

12. 真島 豊、  
分子分解能 STM/STS による  $\pi$  空間分子の精密電子物性計測と電子機能、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 2 回公開シンポジウム(京都)、23、(2009)、8/27、

13. 真島 豊、  
分子分解能 STM・STS による  $\pi$  空間系分子の精密電子物性計測と電子機能の発現、京都大学大学院理学研究科大須賀研セミナー、(2009). 2/20

14. 真島 豊、  
走査型プローブ顕微鏡による高次  $\pi$  空間系分子の精密電子物性計測と電子機能の発現、「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」第 1 回公開シンポジウム(東京), A3-2, (2009)、1/31-2/1、

[図書] (計 1 件)

1. 真島 豊 他(62 名共著)  
「高次  $\pi$  空間の創発と機能開発」  
(監修: 赤阪 健、大須賀篤弘、福住俊一、神取秀樹、シーエムシー出版)、発

行日 2013 年 3 月 1 日、(第 3 章第 8 節担当)、総ページ数 245 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 共鳴トンネルダイオード及びその製造方法

発明者: 真島 豊、東 康男、小川大輔

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特開 2012-190859

出願年月日: 2011 年 3 月 8 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ:

<http://www.msl.titech.ac.jp/~majima/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真島 豊 (MAJIMA YUTAKA)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・教授

研究者番号: 40293071