

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651140

研究課題名(和文)有機分子 炭素ナノコンポジット材料を用いた2端子多経路確率共鳴素子の開発

研究課題名(英文)Development of two terminal stochastic resonance device using nano-carbon and organic molecular composit materials

研究代表者

赤井 恵 (Akai-Kasaya, Megumi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50437373

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は二端子間における多信号経路を持った確率共鳴素子を、カーボンナノチューブ(SWNT)を用いて作成し、集団的な信号透過による高効率な微弱信号受信装置の開発に取り組んだ。本研究では高い酸化還元性を備えた有機分子をSWNTに修飾させその効果を評価した。結果SWNTに修飾した分子へのチャージトラップの揺らぎがSWNTの電気伝導性を変化させ、二状態間の揺らぎ信号を観測した。本研究期間中にこれら独立雑音による確率共鳴効果の増大を示すことは出来なかったが、分子の一電子状態の揺らぎが雑音として現れることを示したことは、非常に科学的に重要な意義がある。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop a single-walled carbon nanotube (SWNT)-based stochastic resonance (SR) device, in which large number of SWNT individual junctions is one of the requirement to obtain pronounced collective SR effect. Our main concern is development of an SR device which has its own noise source by SWNT functionalization using molecule which has active redox site. We declare that the single electronic fluctuation of single molecule adsorbed on the SWNT wall can lead to the digit conductance fluctuation of the SWNT at room temperature and in atmosphere condition. The results insist that the collective noise in SWNT device consists of the respective single charge fluctuation event of the molecules. The noise generated by adsorbed molecule must appear independently on each signal transduction pass. We have great faith in the realization of collective SR effect in multi SWNT device with molecules as powerful and controllable noise source.

研究分野：ナノテクノロジー 分子デバイス 表面科学

キーワード：確立共鳴 カーボンナノチューブ ナノデバイス 単分子エレクトロニクス 生体模倣

1. 研究開始当初の背景

確率共鳴は氷河期の周期性を説明するために提案された(J. Phys. A 14, L453 (1981))。その後ザリガニ(Nature 373, 33 (1995))や魚(Nature 402, 291 (1999))、人間の視聴覚(Phys. Rev. Lett. 85 3740, 2000)といった生体の感覚器官でもその働きが確認されている。

確率共鳴の基本は、ある入力閾値を持った単安定系(興奮系)であり、閾値以下の微弱信号には応答しないが、雑音が入力信号に付加されると信号が検出可能になる。しかしこの単安定系一つでは雑音によって信号検出率は向上するものの、入力信号からの逸脱は大きく、ノイズ強度依存性も強い(Phys. Rev. E, 64 (2001) 031908)。そこでCollinsらは閾値応答素子を多素子化して並列処理することで、より複雑な信号伝達が可能であることを示した(Nature 376, 236 (1995))。ニューロンに見られるネットワーク構造はまさにこの多経路化を実現している例であると考えられている。

人工的にこの確率共鳴現象を再現しようという試みは、半導体ダイオードやトランジスタのような強い非線形応答性をもった閾値素子を用いて、比較的初期から行われていた(Phys. Lett. 97A, 5 (1983))。近年、システムのナノサイズ化を目的として、多数の非線形応答ナノサイズ素子を並べ、それぞれに独立の雑音を印加し、多経路確率共鳴現象を確かめた報告が数例なされた(Appl. Phys. Lett. 96, 194102 (2010), Appl. Phys. Lett. 96, 242108 (2010))。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機分子の構造揺らぎや非線形電荷移動特性を積極的に利用することによって単一素子における多経路確率共鳴現象を発現させることにある。サブマイクロメートル電極と有機分子-ナノカーボンコンポジット材料を用いて素子を作製し、二端

子間に多経路を持ち、その経路のそれぞれが非線形応答性と各々に相関のない自発雑音を生じさせることに取り組み、現実にも室温でも利用可能な、小型微弱信号検知素子の開発を目指す。

3. 研究の方法

非線形応答単分子-CNT コンポジット素子を作製する。サブマイクロメートル幅の並行電極間に金属性CNTに単分子で強い非線形応答性が期待出来る有機分子を修飾させ、電極間を架橋する。金属との接触部分及びCNT

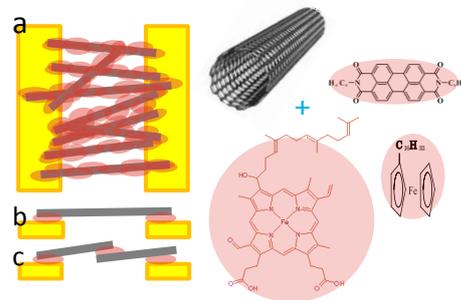


図1 素子構造と修飾分子候補

同士の連結部に単分子が存在し、分子部分には強電界効果が期待出来る。高いレドックス反応を示す分子を選び、分子自身の状態遷移によって雑音発生効果を期待する。分子修飾されたCNT溶媒を真空スプレー法もしくはスピコート法で電極上に薄膜化する。電極はボトムコンタクト、トップコンタクト両者で作製可能である。

また別の方法として電極間に半導体性のCNTを架橋させ、これらの持つゲート電圧に対する非線形応答を利用する。この場合雑音発生源はCNTへ直接寄与する何らかの別の雑音源を必要とする。

4. 研究成果

研究期間の初期に高いレドックス反応を持つ4種類の有機分子とCNTを組み合わせた確率共鳴素子を作製し、確率共鳴計測を行ったが、結果として高い確立共鳴を実現するには至らなかった。その理由として非線形応

答と雑音源を両方ともに接合点の分子接合に求めた為、両者が切り分けられず、効果の改善が上手くできなかったことが挙げられる。次にその両者を明確に分け、まずは非線形応答を確実にもたらす、ボトムコンタクト型単層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタ (SWNT-FET) 作製条件を模索した。図2に作製した SWNT-FET の AFM 像及び出力特性を示す。分子修飾による表面改質によって、スピコート法によっても安定して電極間に SWNT を架橋させることに成功した。また、SiO₂ と電極の段差を変化させることで、より段差のない平坦電極の方がより多い SWNT を架橋させることが判った。さらに電極段差が異なるだけに関わらず、FET の伝達特性に差が見られた。これは電極と SWNT の接点が FET 特性に影響を及ぼしている為であると考えている。これらの結果は Applied Physics Letters **105** (2014) 93506 に発表した。

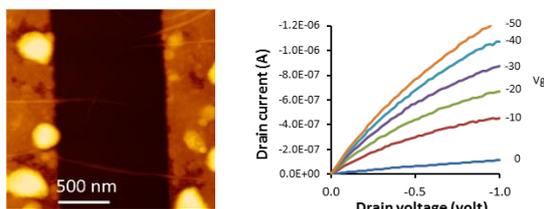


図2 (a) SWNT-FET チャンネル部分の AFM 像. (b) 出力特性.

また、確率共鳴の発現に必要な非線形応答システムとして SWNT-Cr 金属界面のショットキー障壁の利用とその制御を試みた。図3に作製した素子の AFM 像及び電流-電圧特性を示す。金電極と同様にスピコート法によって安定して電極間に SWNT が架橋している。SWNT-Cr 素子の特徴は強い I-V 非線形性である。この非線形性は再現性が高く、On-Off 値が数ボルトの範囲で約 10⁵ 程度の大きさがある。確率共鳴には高い On-Off 値と急峻な応答が必要であり、そのために十分な非線形性を示している。またこの素子は両極性を示し

た。本素子を用いて多形路確率共鳴効果を計測したところ、雑音強度に対する強い信号相関増加が見られた。これは FET による非線形性を利用した場合の約 3 倍に達した。しかしながら雑音印可によって素子の破損確率が高く Cr 素子は耐性が弱いことが判った。これ

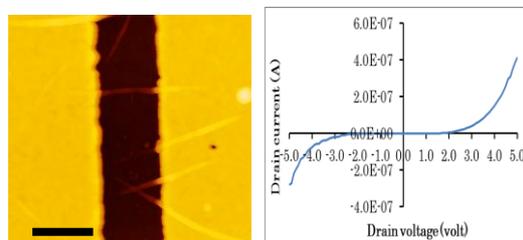


図3 (a) Cr-SWNT FET AFM 像. (b) 電極間の I-V 特性.

は非線形性を発現している CNT-Cr 界面のショットキー障壁部分で大きな熱が発生し、架橋を破壊してしまう為である。

次に SWNT-FET の雑音周波数特性を計測したところ、典型的な 1/f 雑音が観測された。そこで高い酸化還元反応活性が期待できる有機分子三種を SWNT に修飾させたところ、大きな雑音増加効果が得られた。また非常に本数の少ない SWNT 素子の場合では、二状態間の揺らぎが観測された。これは室温で単電子揺らぎ状態が確認できた非常に稀有な例である。SWNT の本数を増やし、分子の密度を増やしていくと雑音は増大するが、それらは分子それぞれの揺らぎの積算によるものであり、個々の雑音が独立の雑音源として機能することが明らかである。本研究期間中にこれら独立雑音による確率共鳴効果の増大を示すことは出来なかったが、分子の一電子

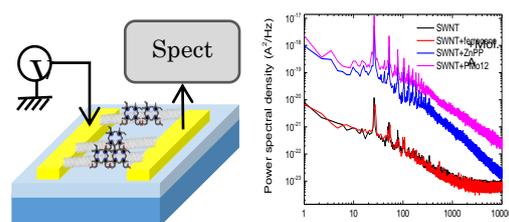


図4 分子修飾した SWNT-FET 模式図と、雑音パワースペクトル

状態の揺らぎが雑音として現れることを示したことは、非常に科学的に重要な意義があり、我々はこの独立雑音を利用することでナノスケールの材料を用い、量子状態の揺らぎを利用した人口の確率共鳴素子が実現すると強く確信するに至っている。

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 1 件)

Advantages of flattened electrode in bottom contact single-walled carbon nanotube field-effect transistor, A. Setiadi, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, Applied Physics Letters, 105, 93506 (2014)

[学会発表] (計 15 件)

M. Akai-Kasaya, S. Yamamoto, T. Asai and Y. Kuwahara, "Molecular Neuromorphic Learning Systems Consisting of Synaptic Devices on High-conductive Polypyrrole Films" CMOS Emerging Technologies Research conference, July 8, 2014 (Minatec in Grenoble, France)

M. Akai-Kasaya, A. Setiadi, T. Asai, Yuji Kuwahara, "Single-walled carbon nanotube devices exhibiting collective stochastic resonance" International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications (NOLTA2014), Sep. 14, 2014 (KKL Luzern Switzerland) 【招待講演】

M. Akai-Kasaya, Y. Kuwahara, "Coulomb brocade transport in two dimensional organic polymer layer" International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures (FON '14), Nov. 17, 2014 (Miraikagakukan Tokyo)

Setiadi, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, "Advantages of flattened electrode in bottom contact single-walled carbon nanotube field-effect transistor" International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures (FON '14), Nov. 17, 2014 (Miraikagakukan Tokyo)

D. N. Tuan, M. Akai-kasaya, T. Asai, A. Saito, Y. Kuwahara, "Study on Electropolymerization Micro-wiring System Imitating Axonal Growth of Artificial Neurons towards Machine Learning" International Symposium on the Functionality of Organized Nanostructures (FON '14), Nov. 17, 2014 (Miraikagakukan Tokyo)

D. N. Tuan, M. Akai-kasaya, T. Asai, A. Saito, Y. Kuwahara, "Synaptic Functions of Electro-polymerization Micro/nano Wiring System Using in Artificial Neural Network" American Physics Society (APS- March 2015) March 2-6, 2015 (Antonio, Texas, USA).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤井 恵 (大阪大学工学研究科)

研究者番号 : 5 0 4 3 7 3 7 3

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :