



平成 25 年 9 月 13 日

東京工業大学  
京都大学

## 分子から分子への共鳴トンネル現象を世界で初めて確認

～分子間共鳴トンネルダイオードの実現に道～

### 【要点】

- 走査型トンネル顕微鏡を用いて分子軌道間の共鳴トンネル現象を観察
- 分子間の共鳴トンネル現象の確認は世界初
- 分子軌道を用いた分子間共鳴トンネルダイオードの実現に道

### 【概要】

東京工業大学応用セラミックス研究所の真島豊教授と京都大学理学系研究科の大須賀篤弘教授は、分子から分子への共鳴トンネル現象（用語 1）を世界で初めて確認した。走査型トンネル顕微鏡（STM、用語 2）を用いて、STM 探針に分子が付着していない状態と付着している状態を判別し、基板上の分子から STM 探針に付着している分子へのトンネル過程が共鳴トンネル現象により説明できることを明らかにした。この成果は分子間共鳴トンネルダイオードを発信器などへ応用する道を開くものである。

用いた分子はサブポルフィリンと呼ばれる三角形構造のコンパクトな  $\pi$  共役系分子（用語 3）であり、最高非占有軌道（HOMO、用語 4）と HOMO-1 のそれぞれのエネルギー準位が孤立している。これにより、HOMO と HOMO-1 の 2 つの軌道に対応した 2 つの負性微分抵抗現象（用語 5）を観察した。

この成果は、半導体量子井戸構造の量子化準位を利用してきた共鳴トンネルダイオードが、分子軌道のエネルギー準位を用いても実現できることを示唆している。分子構造には一意性があることから、分子構造ならびに素子構造を最適化することにより素子特性の安定性を向上することが期待できる。

この研究は、サブポルフィリンを京大で合成し、分子間共鳴トンネルダイオード特性を東工大が確認した。米国の科学誌「ジャーナルオブアメリカンケミカルソサイエティ」9月号に掲載される。

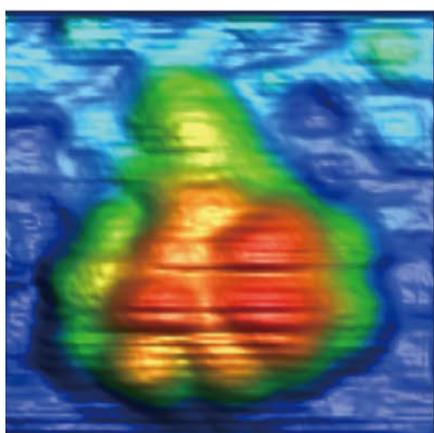
## ●研究成果

光合成で光電子移動を引き起こすポルフィリンは4つのピロール（用語6）を骨格としているのに対して、サブポルフィリンは3つのピロールを骨格としたコンパクトな $\pi$ 共役系分子である。 $\pi$ 共役系がコンパクトになると、最高被占有軌道（HOMO）と最低空軌道（LUMO、用語4）間のエネルギーギャップ（HOMO-LUMO ギャップ）が広がり、HOMOとその下の軌道である HOMO-1 のエネルギー差も広がり、HOMO と HOMO-1 の準位がエネルギー方向に孤立することが予想されていた。

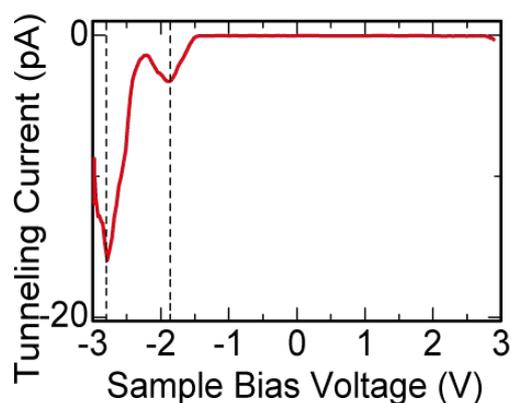
STM にてサブポルフィリン分子を観察し、下左図にあるような三角形構造中の分子軌道を観察することに成功した。このサブポルフィリンは、基板から離れてしばしば STM 探針先端に付着する。STM 探針先端にサブポルフィリンが付着したことは、走査トンネル分光(STS、用語2)を用いて明瞭に判別できる。

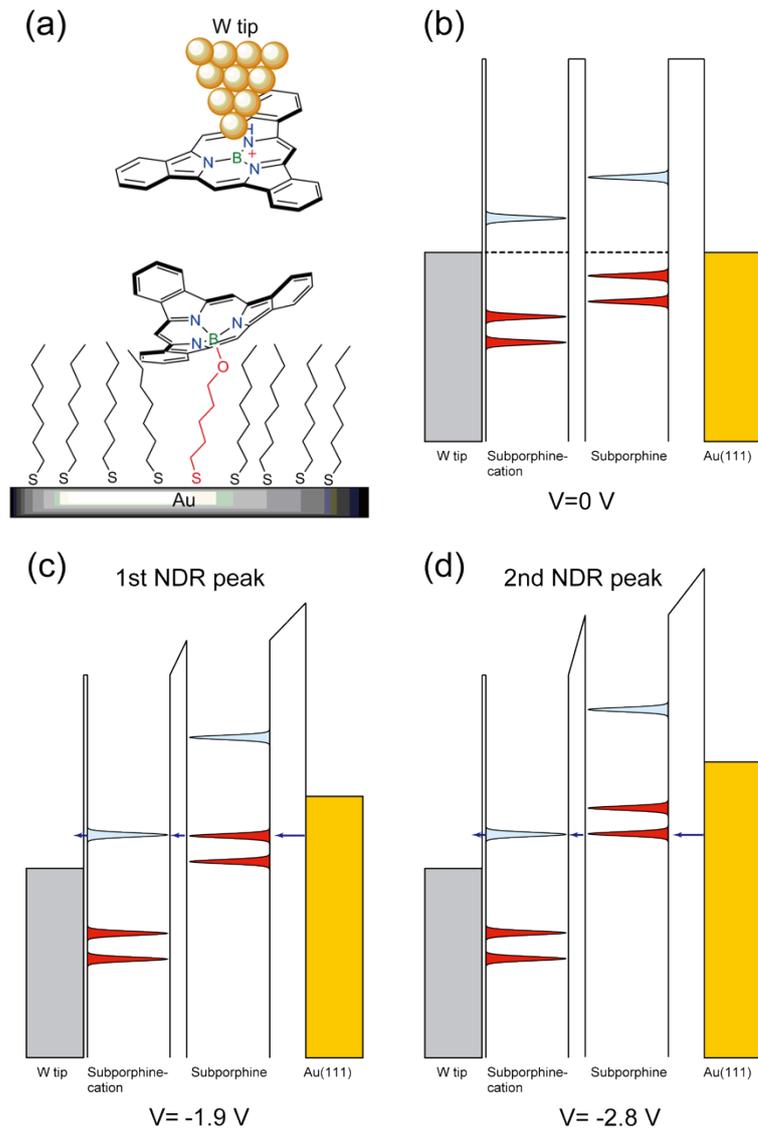
STM 探針先端にサブポルフィリンが付着した状態（次ページ図(a)に概略図）で、基板上のサブポルフィリン分子に対して、STS の空間マッピングを  $2.5 \times 2.5 \text{ nm}^2$  範囲上の  $8 \times 8$ （計 64 点）の格子点で行ったところ、下右図に示すような負性微分抵抗を含む電流-電圧特性を繰り返し観察した。この現象を解析したところ、次ページ図(b)-(d)に示すようなバンド図となっていることを明らかにした。

すなわち、基板上サブポルフィリンの HOMO(赤色)と STM 探針に付着したサブポルフィリンの LUMO(水色)が  $-1.9 \text{ V}$  で同じレベルに揃った時に共鳴トンネル現象が起き、HOMO から LUMO に電子がトンネルし、電流がピークとなる（図(c)）。さらに電圧を高くすると軌道間のエネルギー準位の重なりが減少することにより、電圧の絶対値が大きくなるにも関わらず電流値は減少する（これを負性微分抵抗現象と言う）。さらに電圧を高くし  $-2.8 \text{ V}$  にすると、今度は基板上サブポルフィリンの HOMO-1 が LUMO と揃い、共鳴トンネル現象により、電流がピークとなる（図(d)）。



Molecular Resonant Tunneling





### ●背景

共鳴トンネルダイオードは、量子準位を介したトンネル確率の共鳴的増大により負性微分抵抗を持つため、最近ではテラヘルツ発信器などに応用されている。一般的には、複雑な半導体プロセスを用いて、化合物半導体の量子井戸構造を構築して作製している。 $\pi$ 共役系分子は、量子井戸の準位に相当する分子軌道を有しているため、簡便に共鳴トンネルダイオードを構築できる可能性がある。分子を用いた共鳴トンネル現象が起きることが報告されていたが、より高度な優れた性能が期待できる分子間の共鳴トンネル現象は、これまで確認されていなかった。

## ●研究の経緯

サブポルフィン単一分子の STM による単一分子の観察および STS による電流-電圧測定の間マッピングを緻密に行ったところ、サブポルフィン分子間における負性微分抵抗現象を発見し、分子軌道のエネルギー準位間の共鳴トンネル現象として説明できることを明らかにした。

## ●今後の展開

固体基板上で安定に動作する分子間共鳴トンネルダイオードを簡便に作製する手法の確立を目指す。無電解メッキ技術を用いてナノギャップ電極のギャップ長をサブナノメートルオーダーで制御してナノギャップ電極を作製する技術を真島研究室は有している。このナノギャップ電極間に分子を対向させて挿入した素子を作製し、分子間共鳴トンネルダイオードを用いた発信器を実現することを目指す。

## 【用語説明】

- (注1) 共鳴トンネル効果：トンネル効果の一種。二つのポテンシャルの壁（ポテンシャル障壁）をもつ量子井戸構造で、入射してくる電子のエネルギーが、二つのポテンシャル障壁に閉じこめられた電子のエネルギーと一致した時、エネルギーの減衰なしに障壁を通り抜ける現象。
- (注2) 走査型トンネル顕微鏡（STM）、走査トンネル分光（STS）：STMは非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測する顕微鏡。STSは探針を基板に対してサブナノメートルの距離で静止して、電流-電圧特性を測定する電子的な分光法。
- (注3)  $\pi$  共役系分子： $\pi$  結合の非局在化が分子上に広がっている分子。共役の度合いにより、分子の半導体性が付与される。
- (注4) 最高被占有軌道(HOMO)、最低空軌道(LUMO)：HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)は電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道で、LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)は電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道である。合わせてフロンティア軌道と呼ばれる。
- (注5) 負性微分抵抗：電圧を加えるほどに電流量が減少する現象。
- (注6) ピロール：窒素1原子を含む複素環式五員環芳香族化合物。

## 【問い合わせ先】

東京工業大学応用セラミックス研究所教授 真島 豊

Email: majima@msl.titech.ac.jp

TEL: 045-924-5309 FAX: 045-924-5376