

**湿度で ON/OFF スwitching できる分子ダイオードの
作製に世界で初めて成功**
～スイス、オランダの大学との国際共同研究成果が
Nature Nanotechnology 誌に掲載～

学校法人 中央大学

概 要

中央大学理工学部応用化学科 教授 芳賀正明と研究開発機構准教授 小澤寛晃がベルン大学(スイス)およびライデン大学、デルフト工科大学(オランダ)と連携した国際共同研究グループは、湿度によって ON/OFF 動作する金属錯体をベースとした分子ダイオードを見出しました。分子ダイオードは近年研究が本格化し、これまでも多くの研究者による様々な機構のものが確認されていますが、外部環境に応答して整流比が数千倍変化する分子ダイオードは知られていませんでした。

本研究で得られた成果は、分子レベルでの水分やアルコール検出などのセンサーの微小化に寄与できるものとして期待されます。

【研究者】 芳賀正明 中央大学理工学部 教授 (応用化学科)
小澤寛晃 中央大学研究開発機構 機構准教授

【発表(雑誌・学会)】

雑誌名 : Nature Nanotechnology (Nature Publishing Group ,Published online:04 December 2017)
論文タイトル : Humidity-controlled rectification switching in ruthenium-complex molecular junctions

本研究成果は、科学研究費助成事業(文部科学省)新学術領域「配位アシンメトリー」公募研究(2017- 2019)ならびに、日本私立学校振興・共済事業団「平成 29 年度学術研究振興資金」の支援を受けて得られたものです。

【研究内容】

1. 背景

私達が普通に目にする様々な部品や機械をナノサイズに微小化する科学は、ファインマンが1959年に行った講演「There's Plenty of Room at the Bottom」が端緒といわれており、ナノテクノロジーの基本です。2016年のノーベル化学賞は「分子機械の設計および合成」を行った Sauvage, Stoddard, Feringa の3人に贈られました。彼らの受賞理由は、化学的にプログラムされた分子が外部信号に応じて動作することを初めて明らかにしたことにあります。同様に、分子を積み上げるボトムアップ法によりシリコンデバイスに替わる分子ダイオードや分子トランジスターなど、ナノスケールで働く「分子エレクトロニクス」^{注1}の研究が2000年代から本格化しています。現在ではこれら分子エレクトロニクスが、シリコンの微細加工で作製される CPU や DRAM チップの限界を超える重要な要素技術として期待されており、最近では単一分子の伝導性を再現性よく測定する手法も確立されたことから、新規のエレクトロニクス材料研究は新たな段階を迎えています。

2. 研究内容と成果

今回本研究チームは、透明導電性電極としてよく用いられる酸化インジウムスズ電極(ITO)上に金属錯体を固定し、ベルン大学(スイス)、ライデン大学(オランダ)との連携により、錯体の単一分子伝導を測定したところ、外部の湿度に応じて一方向に電流が流れる度合い(整流比)が従来の数値を3桁以上増加する現象を見出しました。さらに、この整流比変化は外部の湿度の高低に応じて可逆的に変化することも確認しました。外部の湿度に感応する錯体分子は図1左に示した対称なルテニウム二核錯体であり、類似のルテニウム単核錯体(図1中央、右)では観察されませんでした。

このスイッチング現象のメカニズムは、高湿度になると基板とチップの間のチップ側に水が集まり基板表面に固定された錯体の対イオン(PF_6^-)の分布が非対称になることに起因します。これに伴い対称であった錯体のエネルギー準位^{注2}も非対称となることから、エネルギーギャップが生じ、電子が一方向に移動する(整流ダイオードになる)のです(図2)。この接合部の二核錯体分子周辺に水が非対称に分布することで非対称性が生まれ整流性が生じる現象は、デルフト工科大の理論計算グループとの連携により、密度汎関数と非平衡グリーン関数法を用いたモデル計算から証明されました。

3. 今後の展開

今回、外部の湿度に応じて可逆的に整流比が変化する分子ダイオードが見出されました。本研究で得られた成果は、分子レベルでの水分やアルコール検出などのセンサーの微小化に寄与でき、これまでにないデバイスの創製に繋がるものと期待されます。

スイス、オランダの研究機関とは2012年度より共同研究を行っており、本成果を含めこれまでに4本の論文を発表しています。本研究チームは今後もこの国際共同研究を継続発展させ、基板をITOだけでなくグラフェンや高配向性熱分解グラファイト(HOPG)に拡張するなどし、基板選択的に自己組織化できる金属錯体分子および混合原子価錯体やノンイノセント配位子錯体等を利用

した、新しいコンセプトをもつ分子エレクトロニクスを開発に取り組むことを計画しています。

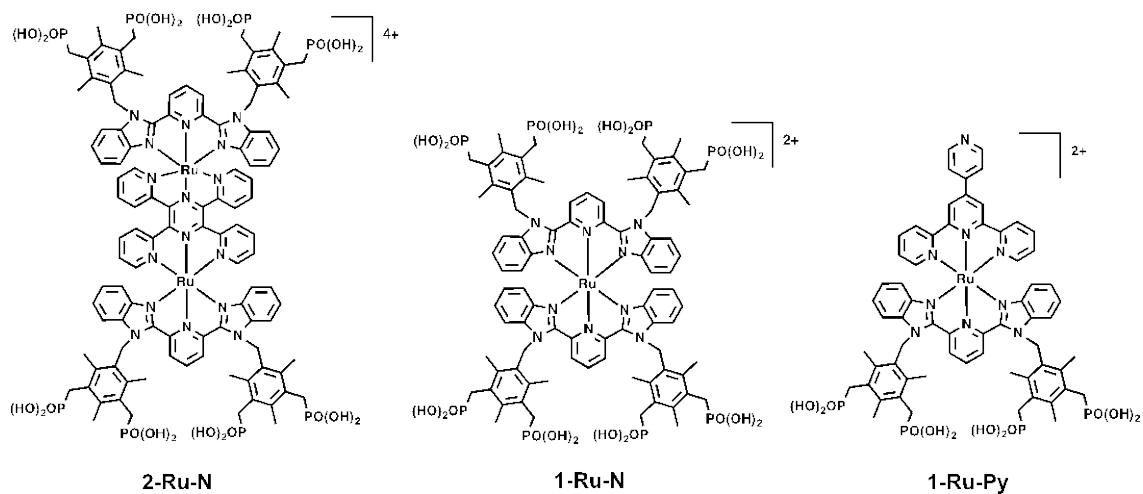


図1. 今回の実験に用いたルテニウム錯体。2-Ru-N(左)が湿度によってON/OFFする分子ダイオード機能を示した。1-Ru-N(中)、1-Ru-Py(右)では機能発現しない。

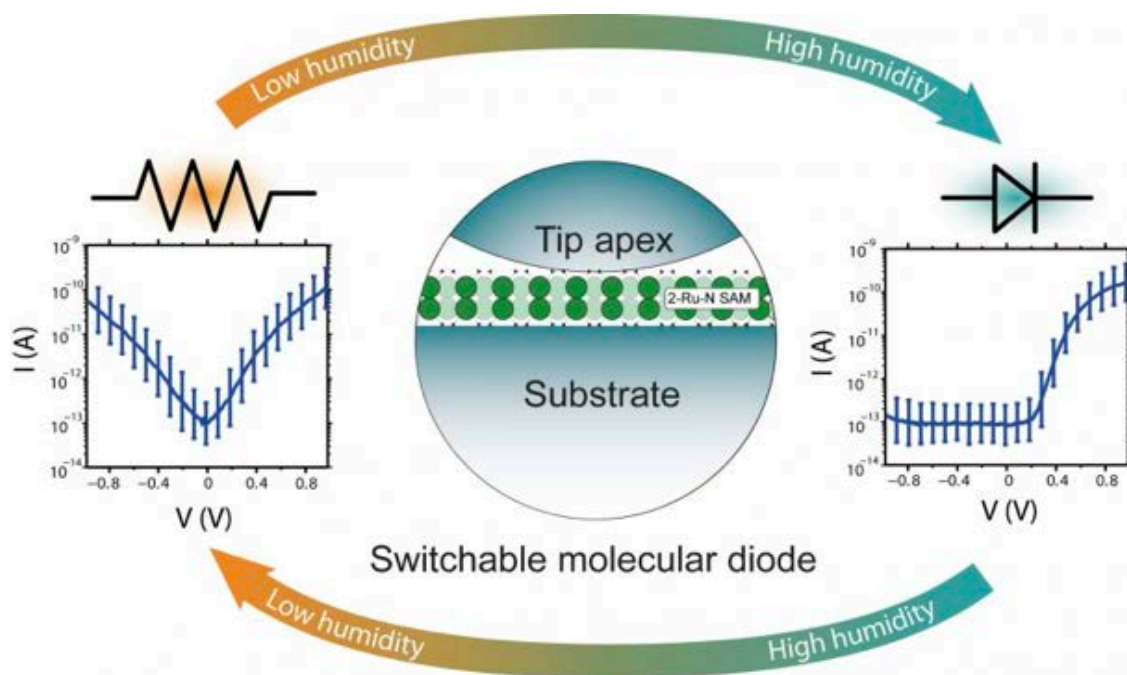


図2. ITO基板とITOチップの二端子間に挟まれた単一分子膜の湿度による電流-電圧の片対数 ($\log I - V$)プロットのスイッチング。高湿度になると、Tip apex(チップ側)に水が集まることで錯体(2-Ru-N SAM)の対イオンの分布に偏りが生まれ、二核錯体のエネルギー準位が非対称になり一方向に電流が流れる(整流)ようになる。この整流比の変化は外部の湿度の高低に応じて可逆的に変化する。

●この研究成果の基となった研究経費

- ・科学研究費助成事業(文部科学省)、新学術領域「配位アシンメトリー」公募研究、2017- 2019
- ・日本私立学校振興・共済事業団「平成 29 年度学術研究振興資金」

【お問い合わせ先】

<研究に関すること>

芳賀 正明 (ハガ マサアキ)

中央大学理工学部 教授 (応用化学科)

TEL : 03-3817-1908

E-mail: mhaga@kc.chuo-u.ac.jp

<広報に関すること>

加藤 裕幹 (カトウ ユウキ)

中央大学 研究支援室

TEL 03-3817-1603, FAX 03-3817-1677

E-mail: k-shien@tamajs.chuo-u.ac.jp

【用語解説】

注1) 分子エレクトロニクス

単分子の伝導性、磁性、酸化還元反応などの機能を利用した電子回路デバイス。

注2) エネルギー準位

それぞれの分子が特有にもつ量子化されたエネルギーのこと。物理的・化学的影響により錯体分子(中心金属と配位子の結合)に変化が起こると、エネルギー準位も変化する。