

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14101

研究課題名(和文)イオンスイッチ分子トランジスタの創出

研究課題名(英文)Development of Ion-switchable Molecular Transistor

研究代表者

西原 禎文(Nishihara, Sadafumi)

広島大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00405341

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：トランジスタは電流、電圧増幅や電子回路作製に欠くことのできない基礎的な半導体素子として知られている。一般的な電子トランジスタは電圧信号の印加によってゲートの開閉を行うが、最近になって、磁場や光によってゲート開閉を行う新しい駆動方式を有したトランジスタが開発されている。この様な背景の中、本研究では水溶液中のイオン種によってゲート開閉が可能な新種の化学トランジスタ開発を目指して研究を行った。具体的には、水溶液中の金属イオンと塩内の金属イオンを自在に交換できる性質を有した $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ を用いて研究を進めた。

研究成果の概要(英文)：A transistor is the fundamental electronic device used for switching or amplifying electric signals and electric power. On the conventional transistor, its gate is controlled by an electric field, while on the curious transistor, it is often achieved by magnetic field and light irradiation and so on. In this study, we aimed to develop the ion-switchable molecular transistor which is operated by solid-state ion exchange function of $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

研究分野：物性化学

キーワード：分子デバイス 分子トランジスタ イオン交換 キャリアドーピング スwitching

1. 研究開始当初の背景

次世代デバイスの有力候補とされている分子エレクトロニクス材料は、従来のシリコンデバイスでは到達し得ない高集積化や高機能化が期待されている。実際、多環芳香族化合物を用いた単分子トランジスタなど、これまでに数多くの分子素子が開発され、現在も盛んに研究が行われている。しかし、これら分子エレクトロニクス分野では、シリコンデバイスの後継となり得る材料の開発を目標としてきた為、シリコンデバイスの機能を分子で再現することが研究の中心であった。この様な背景の中、本研究では、分子特有の機能をエレクトロニクス材料に組み込むことで、新しいタイプの分子トランジスタの創出を目指した。本研究の達成により、既存の電子素子の常識に捕らわれない「分子デバイスのみが到達可能な新しい領域」を提案できるものとする。

2. 研究の目的

研究代表者はこれまでに、局在電子系を形成する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 結晶内に、 Li^+ イオンとクラウンエーテルからなるイオンチャンネル構造を導入することに成功している。さらに、固体 ^7Li -NMR測定、誘電率測定、インピーダンス測定から、チャンネル内での Li^+ イオン伝導を確認している。また、異種イオンを含んだ水溶液に本系を浸すことで、チャンネル構造を通じて結晶内の全ての Li^+ イオンが、水溶液中のイオンに置き換わることを明らかにした。本研究では、この特異な固相イオン交換機構から着想を得て、溶液内のイオン種によって電気伝導度を制御できる「イオンスイッチ分子トランジスタ」の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究の目的は、「イオンスイッチ分子トランジスタ」の開発である。具体的には、電子受容性 A^{n+} イオンを結晶内に導入することで局在電子系にホールドーピングを、電子供与性 D^{n+} イオンを導入することで電子ドーピングを行う。これにより、局在電子系の電子状態を制御することが可能となり、イオン種による結晶の電気伝導度制御が可能になる。

さらに、電子受容性 A^{n+} イオンと電子供与性 D^{n+} イオンを繰り返し結晶内に導入することで、ホールドーピングと電子ドーピングの連続実現が可能となる。これにより、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 局在電子系の導電化と絶縁化を自在に制御でき、「イオンスイッチ分子トランジスタ」の開発に繋がる。

4. 研究成果

(a) リチウムイオン伝導度の精密評価

本研究で用いた固相イオン交換機構は、結晶中での Li^+ イオン伝導に基づいている。このことから、固相イオン交換実験をより効率的に遂行するため、結晶中での Li^+ イオン伝導度を精密に評価する必要があった。そこで、本系の単結晶試料を用いて、インピーダンススペクトルの温度依存性を測定した。実験では、イオンチャンネルの方向に交流電場を印加し、金電極を用いて4端子法で測定を行った。脱水後の本系に関して、インピーダンススペクトルに温度依存性が確認されたとともに、低周波数側に線形的な挙動が観測された【図1】。

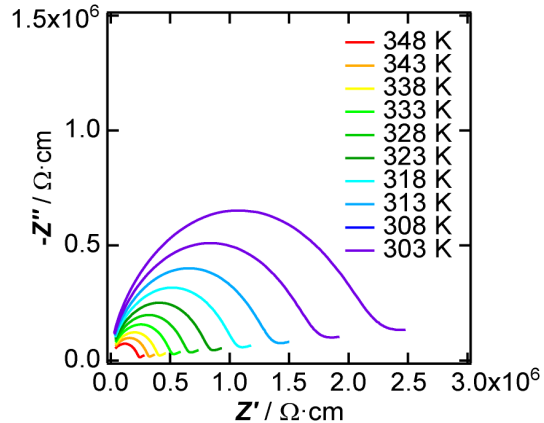


図1. 本系のインピーダンススペクトルの温度依存性

これは一般に Warburg インピーダンスと呼ばれており、電極と試料の界面において発生したキャパシタンス成分に由来する。この Warburg インピーダンスは、混合伝導体においてイオン伝導成分が支配的なときに観測されることが知られている。この時、348 Kでの Li^+ イオン伝導度は $4.1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と見積もられ、活性化エネルギーは460 meVと算出された。また、イオンチャンネル方向ではない方向にインピーダンススペクトル

ルを測定したところ、 Li^+ イオン伝導度の1桁低下が確認された。これは、 Li^+ イオン伝導に異方性があることを示している。

(b) 固相イオン交換機構の精査

続いて、本研究で扱う固相イオン交換機構について、精査した結果を示す。実験では、1 Mの塩化カリウム水溶液に、本系の単結晶を 30°C 、24 時間浸した。電子線マイクロプローブアナライザ (EPMA) 測定及び誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析より、結晶中の Li^+ イオンが水溶液中の K^+ イオンと完全に交換されたことを突き止めた。また、イオン交換の条件を精密に評価するため、水溶液の濃度、温度、浸す時間という各種パラメーターを制御し、イオン交換実験の必要条件を割り出した。この結果、 K^+ イオンへの交換は、0.01 ~ 1 M という濃度、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ という温度、2 時間以上という時間の、以上3条件が必要であるということが判明した。このことは、IRスペクトルや EPMA 測定などから評価した。

(c) 電子受容性 A^{n+} イオンの導入

「イオンスイッチ分子トランジスタ」実現の初段階として、電子受容性イオンである Cu^{2+} イオンへの固相イオン交換を行った。実験では、 10^{-3} M の塩化銅水溶液に、本系の単結晶を 30°C 、24 時間浸した。EPMA 測定、ICP 発光分光分析、X線光電子分光測定、IRスペクトル及びUVスペクトル測定、磁化率測定を行い、物性を評価した。その結果、結晶中の Li^+ イオンが Cu^{2+} イオンと交換されるのに伴い、局在電子系を形成する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 相から Cu^{2+} イオンへの電子移動の発生が確認された。

(d) 電子供与性 D^{n+} イオンの導入

本研究では、次段階として、電子供与性 D^{n+} イオンの候補の一つである、 Co^{2+} イオンへの固相イオン交換を行った。実験では、 10^{-3} M の塩化コバルト水溶液に、本系の単結晶を 30°C 、24 時間浸した。EPMA 測定及びICP 発光分光分析より、結晶中の Li^+ イオンが水溶液中の Co^{2+} イオンと交換されたことを確認した。また、赤外スペクトル (IR) 及び紫外可視スペクトル (UV) ス

ペクトル測定から、電荷移動に由来するCTバンドがUV領域からIR領域にシフトしたことが示唆された。実際に、 Co^{2+} 交換体の直流比抵抗を測定したところ、室温での比抵抗が7桁低下していた【図2】。

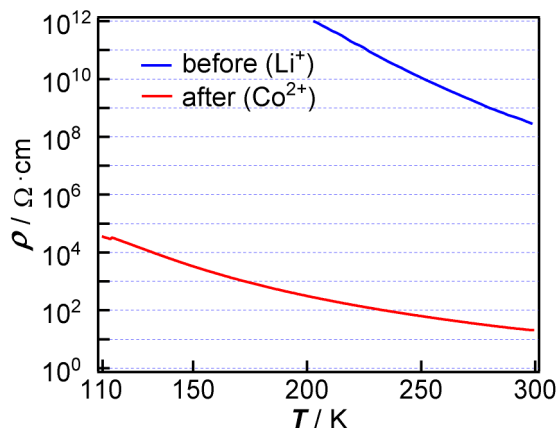


図2. 交換前の試料と Co^{2+} 交換体の直流比抵抗の温度依存性

次に、SQUID磁束系を用いて磁化率の温度依存性を測定した結果を示す【図3】。

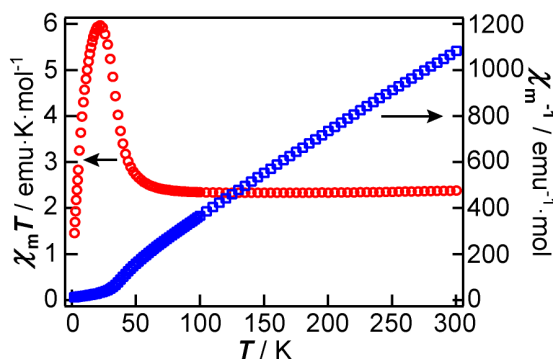


図3. Co^{2+} 交換体の磁化率温度依存曲線。 $\chi_m T$ - T プロット()および χ_m^{-1} - T プロット()。 χ_m^{-1} - T プロットをキュリーワイスの式を用いてフィッティングしたところ、ワイス温度は 9.4 K と見積もられた。また、交流磁化率を測定したところ、強磁性的な長距離秩序に由来するピークが顕著に観測された。以上のことから、 Co^{2+} イオンに交換することで強磁性を示す可能性が示唆された。さらに、 Co^{2+} 交換体の粉末X線回折測定を行ったところ、交換前の試料の回折パターンとほぼ同一のものが得られたことから、 Co^{2+} イオンへの交換による結晶構造の変化は起こっていないことが示唆された。

(e) 繰り返しイオン交換と電気伝導度スイ

スイッチングの実現

前項で記述したように、 Co^{2+} イオンに交換した場合、本系の結晶構造は維持されていると考えられる。そこで、本系中の Li^+ イオンを電子供与性 Co^{2+} イオンに交換した後、電子受容性 Cu^{2+} イオンに交換することで、「イオンスイッチ分子トランジスタ」の開発を目指した。実験では、本系の単結晶を 10^{-3} Mの塩化コバルト水溶液に浸した後、その結晶を 10^{-3} Mの塩化銅水溶液に浸した。EPMA測定の結果から、コバルト及び銅のどちらのイオンも結晶中に含まれていることが確認された。また、この試料について直流比抵抗の温度依存性を測定したところ、室温での比抵抗が1桁上昇していた【図4】。この結果は、固相イオン交換による電気伝導度スイッチングの足掛かりを得たことを示している。

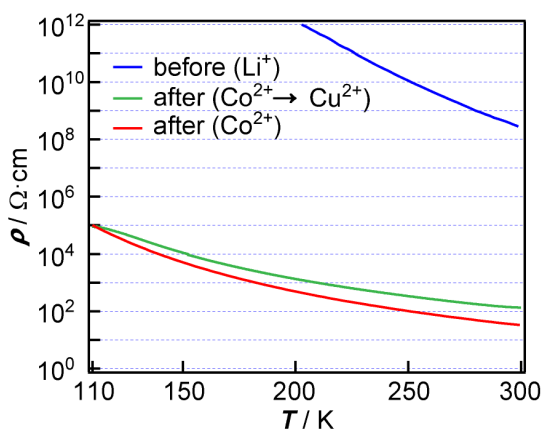


図4. $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 交換体の直流比抵抗の温度依存性

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13件)

1. “Preparation of Preyssler-type Phosphotungstate with One Central Potassium Cation and Potassium Cation Migration into the Preyssler Molecule to form Di-Potassium-Encapsulated Derivative”, A. Hayashi, M. N. K. Wihadi, H. Ota, X. López, K. Ichihashi, S. Nishihara, K. Inoue, N. Tsunoji, T. Sano, M. Sadakane, *ACS Omega*, 3(2), 2363-2373 (2018). 査読有
2. “Magnetic solitons and magnetic phase diagram of the hexagonal chiral crystal CrNb_3S_6 in oblique magnetic fields”, J. Yonemura, Y. Shimamoto, T. Kida, D. Yoshizawa, Y. Kousaka, S. Nishihara, F. J. T. Goncalves, J. Akimitsu, K. Inoue, M. Hagiwara, Y. Togawa, *Phys. Rev. B*, 96(18), 184423-1-9 (2017). 査読有
3. “Co-Crystallization of Achiral Components into Chiral Network by Supramolecular Interactions: Coordination Complexes Organic Radical”, Y. L. Gao, K. Y. Maryunina, S. Hatano, S. Nishihara, K. Inoue, M. Kurmoo, *Cryst. Growth Des.*, 17(9), 4893-4899 (2017) 査読有
4. “(Azulene-1,3-diyl)-bis(nitronyl nitroxide) and -bis(iminonitroxide) and Their Copper Complexes”, M. Haraguchi, E. Tretyakov, N. Gritsan, G. Romanenko, D. Gorbunov, A. Bogomyakov, K. Maryunina, S. Suzuki, K. Masatoshi, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, S. Nishihara, K. Inoue, K. Okada, *Chem. Asian J.*, 12 (22), 2929-2941 (2017). 査読有
5. “Coupling of Magnetic and Elastic Domains in the Organic Inorganic Layered Perovskite-like $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4$ ”, Y. Nakayama, S. Nishihara, K. Inoue, T. Suzuki, M. Kurmoo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(32), 9367-9370 (2017). 査読有
6. “Two new sandwich-type manganese {Mn5} substituted polyoxotungstates: syntheses, crystal structures, electrochemistry and magnetic properties”, R. Gupta, I. Khan, F. Hussain, A. M. Bossoh, I. M. Mbomekallé, P. D. Oliveira, M. Sadakane, C. Kato, K. Ichihashi, K. Inoue, S. Nishihara, *Inorg. Chem.*, 56(15), 8759-8767 (2017). 査読有
7. “Dielectric Anomaly Observed for Doubly Reduced Mixed-valence Polyoxometalate” I. Nakamura, R. Tsunashima, S. Nishihara, K. Inoue, T. Akutagawa, *Chem. Commun.*, 53,

- 6824-6827 (2017). 査読有
8. "Collective resonant dynamics of the chiral spin soliton lattice in a monoaxial chiral magnetic crystal" F. J. T. Goncalves, T. Sogo, Y. Shimamoto, Y. Kousaka, J. Akimitsu, S. Nishihara, K. Inoue, D. Yoshizawa, M. Hagiwara, M. Mito, R. L. Stamps, I. G. Bostrem, V. E. Sinityn, A. S. Ovchinnikov, J. Kishine, and Y. Togawa, *Phys. Rev. B*, 95(10), 104415-1-5 (2017). 査読有
 9. "Synthesis, Characterisation, and Structure of a Reduced Preyssler-Type Polyoxometalate" C. Kato, K. Y. Maryunina, K. Inoue, S. Yamaguchi, H. Miyaoka, A. Hayashi, M. Sadakane, R. Tsunashima, S. Nishihara, *Chem. Lett.*, 46(4), 602-604 (2017). 査読有
 10. "Synthesis of ϵ -Keggin-type Cobaltomolybdate-based 3D Framework Material and Characterization Using Atomic-scale HAADF-STEM and XANES" T. Igarashi, Z. Zhang, T. Haioka, N. Iseki, N. Hiyoshi, N. Sakaguchi, C. Kato, S. Nishihara, K. Inoue, A. Yamamoto, H. Yoshida, N. Tsunoji, W. Ueda, T. Sano, M. Sadakane, *Inorg. Chem.*, 56(4), 2042-2049 (2017). 査読有
 11. "NMR study on the quasi one-dimensional quantum spin magnet with ladder structure" S. Kobori, K. Matsui, H. Kuwahara, T. Goto, X. Zhang, Y. Nakano, S. Nishihara, K. Inoue, T. Sasaki, *Hyper. Inter.*, 237, 116-1-7 (2016). 査読有
 12. "Lanthanoid template isolation of alpha-(1,5) isomer of di-Cobalt (II) substituted Keggin type phosphotungstates: Syntheses, characterization and magnetic properties" R. Gupta, F. Hussain, M. Sadakane, C. Kato, K. Inoue, S. Nishihara, *Inorg. Chem.*, 55(17), 8292-8300 (2016). 査読有
 13. "Phase transitions and off-stoichiometric effects of vanadium spinel oxide CoV_2O_4 ", S. Shimono, H. Ishibashi, S. Kawaguchi, H. Iwane, S. Nishihara, K. Inoue, S. Mori, Y. Kubota, *Mater. Res. Express*, 3, 066101-1-10 (2016). 査読有
- [学会発表](計 90 件)
1. (招待講演) S. Nishihara, "Rational Design of Novel Molecular Devices" the 2018 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia, 2018, Okinawa
 2. K. Ichihashi, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Nishihara, "Development of ion-switch transistor using solid-state ion exchange" 日本化学会第 98 春季年会, 2018 年, 千葉
 3. 市橋克哉、今野大輔、マリユニナクセニヤ、井上克也、豊田和弘、芥川智行、中村貴義、西原禎文 "Li₂([18]crown-6)₃[Ni(dmit)₂]₂(H₂O)₄ の固相イオン交換機能を利用した磁性制御" 第 11 回分子科学討論会, 2017 年, 神戸
 4. K. Ichihashi, S. Nishihara, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Electronic State Control of Carrier-doped [Ni(dmit)₂] Spin Ladder Compound" 6th Asian Conference on Coordination Chemistry, 2017, Melbourne (Australia)
 5. K. Ichihashi, S. Nishihara, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Achievement of Carrier-doping on Molecular Spin Ladder by Using Ion Channel Structure" 3rd Japan-China Joint Meeting on the Exploring a Frontier in Molecular Ferroelectric Material, 2017, Nanjing (China)
 6. K. Ichihashi, S. Nishihara, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, T.

- Akutagawa, T. Nakamura, "Evaluation of Electronic State for Carrier-doped Molecular Spin Ladder, $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ " VII International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets" 2017, Niigata
7. K. Ichihashi, S. Nishihara, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Carrier Doping in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ Spin Ladder Having Ion Channel Structure" ISCOM Satellite Meeting, 2016, Hiroshima
8. K. Ichihashi, S. Nishihara, D. Konno, K. Maryunina, K. Inoue, K. Toyoda, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Carrier Doping in $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ Spin Ladder by Using Solid State Ion Exchange" The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016, Sendai
9. R. Machida, S. Nishihara, K. Kunishio, K. Maryunina, K. Inoue, T. Akutagawa, T. Nakamura, "Attempt to carrier-doping in a molecular spin ladder, $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ " The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016, Sendai
10. 市橋克哉, 西原禎文, 今野大輔, マリユニナクセニヤ, 井上克也, 豊田和弘, 芥川智行, 中村貴義, "固相イオン交換を利用した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩へのキャリアドーピングの実現と電子状態評価" 日本化学会第 97 春季大会, 2017 年, 横浜
11. 町田亮, 國塩和久, 西原禎文, マリユニナクセニヤ, 井上克也, 芥川智行, 中村貴義, "超分子カチオン構造 $[\text{Ph}(\text{NH}_3)]([\text{18}]\text{crown-6})$ を利用した $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ スピラダーへのキャリアドーピング" 第 10 回分子科学討論会, 2017 年, 神戸
12. 市橋克哉, 西原禎文, 今野大輔, マリユニナクセニヤ, 井上克也, 豊田和弘, 芥川智行, 中村貴義, "イオンチャンネル構造を利用した結晶中でのイオン交換の実現" 第 14 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2017 年, 高知
- 13.(招待講演) S. Nishihara, "Effects of Carrier-Doping on Spin Ladder, $\text{Li}_2([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2(\text{H}_2\text{O})_4$ " Mini-meeting in Edinburgh, 2016 年, Edinburgh (UK)
- 14.(招待講演) S. Nishihara, "Achievement of Carrier-Doping on Molecular Spin Ladder by Using Ion Channel Structure" Mini-meeting in Glasgow, 2016 年, Glasgow (UK)
- (他 76 件)
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 1 件)
- 名称: マルチフェロイック材料及びそれを用いたメモリ
- 発明者: 西原禎文、丸山莉央、加藤智佐都、井上克也
- 権利者: 広島大学
- 種類: 特許
- 番号: 特願 2016-165693
- 出願年月日: 2016 年 8 月 26 日
- 国内外の別: 国内
- 〔その他〕
- ホームページ等
- <http://home.hiroshima-u.ac.jp/kotai/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 西原 禎文 (NISHIHARA, Sadafumi)
- 広島大学・大学院理学研究科・准教授
- 研究者番号: 00405341
- (2) 研究分担者
- 河口 彰吾 (KAWAGUCHI, Shogo)
- 公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員
- 研究者番号: 10749972