

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13667

研究課題名(和文)光電荷分離により駆動する脳型分子ネットワーク回路の創成

研究課題名(英文)Creation of neuromorphic circuit driven by photoinduced charge separation

研究代表者

松本 卓也(Matsumoto, Takuya)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50229556

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：分子太陽電池ともいえる分子間光電荷分離を用いて、固体分子神経回路ネットワークの駆動方法を探究した。金微粒子とポリアニリンから構成された分子ネットワークを形成し、回路としての動作を確認した。プラズモン励起により金微粒子と色素分子の間で電荷分離が起きていることを周波数変調ケルビンプローブ顕微鏡により画像として観察することに成功した。分子ネットワークにおいて、金微粒子ナノ光電池により駆動電位を得る可能性を示した。さらに分子ネットワーク内における光励起電子の時間空間追跡を可能とする手法を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The investigation is the development of elemental technology to drive solid state neuromorphic network device using photoinduced electron separation. 1. Circuit operation is confirmed for molecular network which consists of Au nanoparticle and polyaniline. 2. FM-Kelvin probe microscopy observation reveal charge separation between Au-nanoparticle and Ru-complex. 3. We developed time-resolved electrostatic force microscopy for tracking charge with microsecond and nanoscale resolution.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：分子エレクトロニクス 走査プローブ顕微鏡 プラズモン励起 分子ネットワーク 神経型デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

自己組織的に組み上がり、柔軟な動作を行う次世代の情報処理を目指して、神経回路に学んだ分子ネットワークデバイスの構築が模索されている。

申請者はこれまで、酸化還元活性分子と DNA の二次元ナノ構造体を構築し、神経細胞に相当するクーロンアイランドが協奏的に働き、ノイズにより誘起された出力信号の増幅、すなわち確率共鳴現象を観測した。(Matsumoto et al. *J. Chem. Phys.* (2013), Matsumoto et al. *Appl. Phys. Lett.* (2014)) この成果は、分子回路による脳型デバイスの可能性を示す第一歩であると位置づけられる。

上記成果を、大規模ネットワークに適用したところ、電極間電位差だけではネットワーク中心部の回路を駆動できないことが明らかになった。現代の半導体集積回路技術では、個々の素子に電源ラインを接続し、信号ラインを設計通りに配線する。しかし、ネットワーク中の個々の分子に、電源バイアス端子を設けることは現実的でない。

一方、自然界にはニューラルネットワーク(神経回路網)のように、溶液系の化学ポテンシャルを駆動力として働き、無定形ネットワークを基礎とする欠陥に寛容で柔軟な情報処理が存在する。そこで、生体の脳神経回路のように、ネットワーク全体に電気化学的な電位が供給されていることに着想を得て、光電荷分離によりネットワーク全体へ回路駆動電位を供給すれば良いと考えた。

## 2. 研究の目的

そこで、本研究では、分子太陽電池ともいえる分子間光電荷分離を用いて、人工分子ネットワークへの駆動電位とクロックを一挙に供給し、固体分子神経回路ネットワークの駆動方法を探究する。金微粒子と色素分子に着目し、金微粒子を組み込んだ分子ネットワークの回路としての動作を実証すること、

金微粒子による電荷供給の可能性を明らかにすること、さらに分子ネットワーク内における光励起電子の時間空間追跡を可能とする手法を開発すること、の3つの研究目標を設定した。

これらを通して、人工的に形成した分子ネットワークにより、神経型の情報処理を実現する道筋を探ることが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

上記目的を達成するため、以下の3つの項目に関する研究を行った。

### (1) 複数入出力を持つ分子ネットワーク系の構築と分子回路動作の実現

分子ネットワークに対して複数信号の入力と出力を行う必要がある。そのために分子ネットワークに対して、ナノスケールの複数の電極を形成する。金微粒子とポリアニリンで構成された分子ネットワークについて複

数電極を配置し、電気特性の計測を行った。

### (2) プラズモン共鳴を用いた、光照射によるネットワーク内部への駆動電位供給

分子ネットワークの入出力電極数を増やし、ネットワーク回路を大規模化しようとする、電極から遠い部位で駆動電位を確保する必要がある。半導体回路では、3端子デバイスを用いるので、バイアスラインからエネルギーが供給される。脳神経では、水溶液系に全体が浸されているので、細胞膜内外の電気化学ポテンシャルとして供給される。

そこで、本研究では、金微粒子の持つプラズモン共鳴により、ネットワーク全体を光励起することにより、ネットワーク内部へエネルギーを供給することを考えた。

プラズモン励起により、強い電場が発生し、分光学的な増強現象が起こることは広く知られている。また、微粒子添加による、光電流の増感反応も広く知られている。しかし、プラズモン共鳴による直接的な電荷移動を観測した例は極めて少ない。これは、プラズモンにより励起された電子の寿命は短く、すぐに再結合してしまうからである。そこで、金微粒子の下に電子的接続の良い Ru 錯体の自己組織化膜を置き、プラズモン励起によるホットエレクトロンを分子へ導き、電荷分離を行うことを試みた。

### (3) 時間空間分解静電気力顕微鏡による分子ネットワーク内電荷の追跡

分子ネットワークの電荷移動について、位置と時間を追跡して動作を追うことが必要である。そこで、時間分解静電気力顕微鏡の開発を行った。

## 4. 研究成果

### (1) 複数入出力を持つ分子ネットワーク系の構築と分子回路動作の実現

金粒子と自己ドーピング型ポリアニリンである SPAN を用いた分子ネットワークを構築した。ポリアニリンは測定限界に近い超薄膜状態であっても、また、二次ドーピングの不完全な状態で電流の流れにくい状況であっても、極低温の 10 K に至るまで、原点でコンダクタンスを有するオーミックな電気特性を示すことを、これまでの研究で明らかしている。

一方、熱蒸着法による金超薄膜は表面に多数の金微粒子が、お互いに接触することなく分散した状態である。この金微粒子分散試料は絶縁性を示す。

ところが、この金微粒子配列の上にポリアニリン水溶液を滴下して乾燥すると、ポリアニリンだけでも金微粒子だけでも観測されることのない、非線形な電流 - 電圧特性が偉ることを見出した。さらに、このときの電流の温度変化を測定すると、ポリアニリン単体の持つオーミックな線形のときよりも、はる

かに短いコヒーレント長が観測された。これらの結果は、金微粒子/ポリアニリン界面に形成した、局在的準位のためのホッピング伝導が実現していると思われる。

このような2次元ホッピング伝導系に複数の電極を取り出したデバイスを構築した。お互いに独立な3電極を得ることに成功した。3電極間の電気特性を測定すると、隣接電極との間に低抵抗になっているところはなく、ネットワーク内部で電流経路の混合が起こっていることが明らかになった。入出力の特性も、例えば、電極1の電位と電極2の電位のそれぞれに単純に比例した電流が電極3に得られるのではなく、ある電極の電位が他の2電極間の輸送特性に影響を及ぼしていることがわかった。これは、分子ネットワークが3端子素子として機能していることを示している。

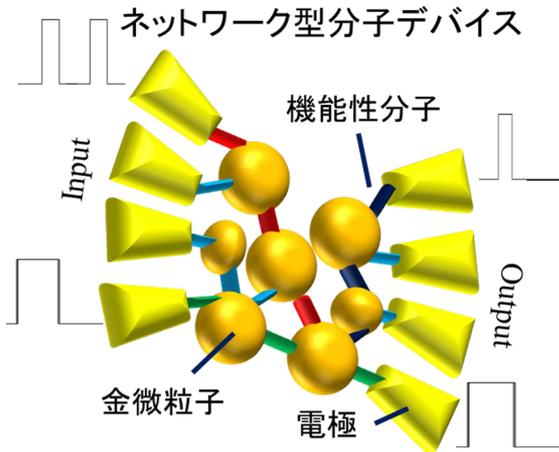


図1. 分子ネットワーク回路の概念図

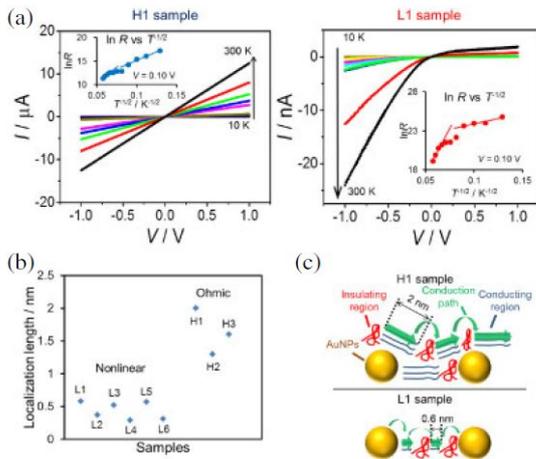


図2. 金微粒子/ポリアニリンネットワークにおける、非線形ホッピング伝導

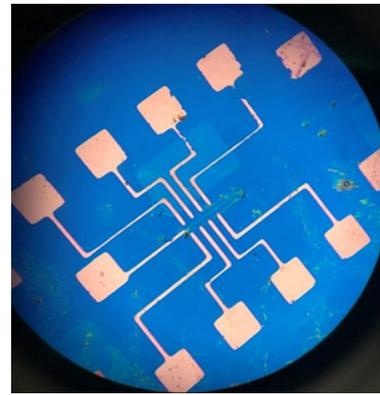


図3. 金微粒子/ポリアニリンネットワークに多電極を接続したデバイスの写真

(2) プラズモン共鳴を用いた、光照射によるネットワーク内部への駆動電位供給

NbをドープしたTiO<sub>2</sub>基板の上にRu錯体であるN719の自己組織化単分子膜を形成し、その上に金ナノ微粒子を置いた。周波数変調ケルビンプローブ顕微鏡により、表面電位の測定を行った。半導体レーザー光(532nm)照射時と非照射時で、明らかなポテンシャル画像の違いが表れた。さらに、金微粒子の周辺では、減衰長が約200nmのコントラストの変化が見られ、金微粒子の周りに電荷状況の異なる部分ができることが分かった。これらの結果は、プラズモン励起による電荷分離の実現を強く示唆しており、分子ネットワーク内に配置できるナノ光電池実現の可能性を示すものである。

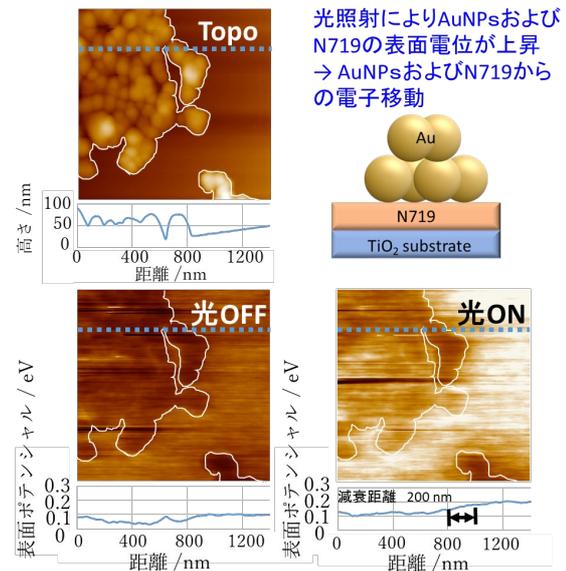


図4. 金微粒子/N719Ru錯体/TiO<sub>2</sub>基板のFM-KPFM画像。光ONとOFFで大きな違いが表れている。

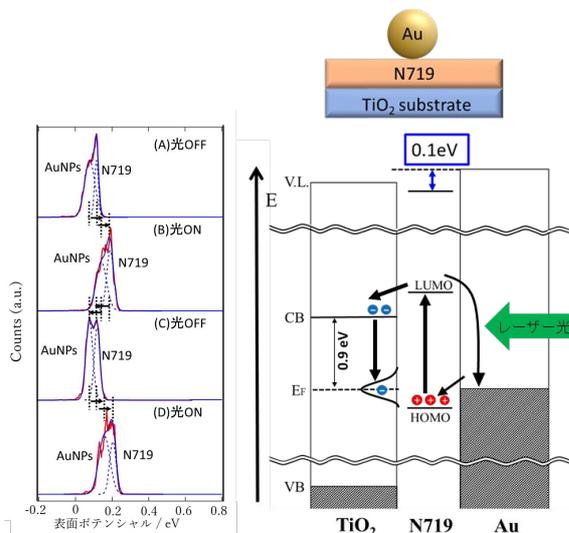


図5 左：表面ポテンシャルの変化、  
右：電子移動のメカニズム

### (3) 時間空間分解静電気力顕微鏡による分子ネットワーク内電荷の追跡

トンネリング、ホッピングによる電荷の動きを追うためには、絶縁体上で、マイクロ秒オーダーで電荷を画像化する方法が必要である。走査プローブ顕微鏡の一種である静電気力顕微鏡は、その原理から、本質的に遅い測定方法である。ところが、カンチレバーの振動はマイクロ秒からサブマイクロ秒オーダーの現象であるので、これと電荷の動きを同期させることにより、マイクロ秒レベルの時間分解能とナノメートルスケールの空間分解能を両立した観測が可能であると考えた。

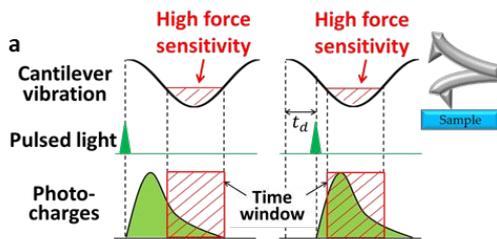


図6 時間分解静電気力顕微鏡の原理図

上記の方法を実現するために、探針の振動からトリガー信号を生成し、任意の遅延時間のあとレーザー照射を行うシステムを完成した。

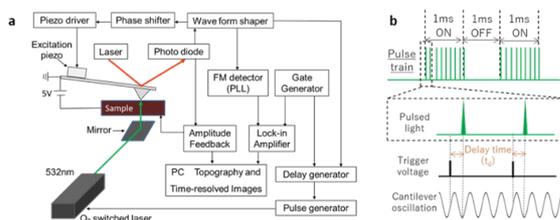


図7 装置構成と光パルスの時系列

有機太陽電池を試料として、電荷の生成と再結合を時間空間分解能で画像化することに成功した。

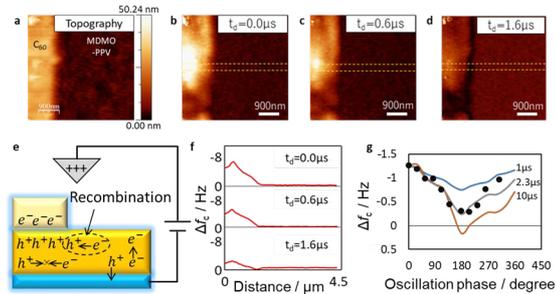


図7 有機太陽電池  $C_{60}$  / MDMO-PPV 表面の電荷生成と再結合の時間分解静電気力顕微鏡画像

### 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)(査読あり)

Conjugated electrical properties of Au Nanoparticle-polyaniline network, Yuki Usami, Yoichi Otsuka, Yasuhisa Naitoh, and Takuya Matsumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56 128001-1-3 (2017), DOI: 10.7567/JJAP.56.128001.

[学会発表](計3件)

K. Araki, Y. Ie, Y. Aso, H. Oyama, T. Matsumoto, Time-resolved charge mapping for organic solar cell by Electrostatic Force Microscope "Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai) January24-25 (1/24),2017, Kyoto City International House (Kyoto, Japan)

Y. Usami, Y. Otsuka, Y. Naitoh, T. Matsumoto, Electric properties of multi-channel molecular devices by self-doped polyaniline, "Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai), January24-25 (1/24),2017, Kyoto City International House (Kyoto, Japan)

M. Yamada, N. Tange, Y. Otsuka, T. Matsumoto, Probing electronic alignment between organic dye molecule and gold film interface by Kelvin probe force microscope "Symposium on Surface Science & Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-" (SSSN-Kansai), January24-25 (1/24),2017, Kyoto City International House (Kyoto, Japan)

[図書](計0件)

[産業財産権]なし

〔その他〕

ホームページ等 <http://nanochem.jp>

6．研究組織

(1)研究代表者

松本 卓也 (MATSUMOTO, Takuya)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：50229556

(3)連携研究者

芳賀 正明 (HAGA, Masaaki)

中央大学・理工学部・教授

研究者番号：70115723

大塚 洋一 (OTSUKA, Yoichi)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：70756460