

Ru 二核錯体を介した非線形電気伝導特性のスルーレート効果

Slew rate effect on nonlinear electrical characteristics via Ru dinuclear complex

阪大院理¹, Kyulux², 中大理工³ °村松 拓実¹, 大塚 洋一¹, 小澤 寛晃²,

芳賀 正明³, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, Kyulux², Chuo Univ.³, °Takumi Muramatsu¹, Yoichi Otsuka¹, Hiroaki Ozawa²,

Masa-saki Haga³, Takuya Matsumoto¹

E-mail: muramatsut17@chem.sci.osaka-u.ac.jp

分子素子の整流特性やメモリー特性、スイッチング特性などの実現には、分子が持つ非線形電流-電圧(I - V)特性の発現と機構解明が求められる。我々は、Ru 単核錯体を介した共鳴トンネル伝導により非線形 I - V 特性が実現することを報告した[1]。一方で Ru 二核錯体は、デザインされた架橋配位子を導入することで、制御された分子軌道[2]を介した非線形 I - V 特性の発現が期待される。

本研究では、架橋配位子が異なる Ru 二核錯体(Ru-N、Ru-C、Ru-1、Fig.1)の I - V 特性を、導電性探針原子間力顕微鏡を用いて検討した。試料は、ITO 基板上に Ru 二核錯体の自己組織化単分子膜(SAM)を作製した。スルーレートが異なる三角波電圧($1.4 \times 10^1 \sim 2.8 \times 10^3 \text{ Vs}^{-1}$, $1.8 \sim 3.6 \times 10^2 \text{ Hz}$)を印加した時の電流値を 300 回計測し、最頻値から I - V 特性を得た。対照実験には、ヘキシルホスホン酸(HPA)、オクチルホスホン酸(OPA)、オクタデシルホスホン酸(ODPA)の SAM を用いた。Fig.2(a)に最低スルーレート $1.4 \times 10^1 \text{ Vs}^{-1}$ の、Ru 二核錯体と HPA の I - V 特性を示す。全ての試料で非線形特性が得られた。負電圧の線形は全ての計測結果が類似しており、電極と分子間のショットキー障壁と分子のトンネル障壁を介したトンネル伝導モデルでフィッティングできたことから、負電圧の I - V 特性は ITO の電子状態を反映することが示唆された。一方、正電圧の電流値は、HPA と Ru-1 では非常に小さく、Ru-N と Ru-C では大きい。分子軌道エネルギーを DFT 計算で求めた結果、Ru-N と Ru-C の HOMO と LUMO はそれぞれ近い値を示した。電極のフェルミ準位を考慮すると、正電圧では LUMO を介した共鳴トンネル伝導が生じることが示唆された。また、1.5 V での電流値は、HPA はスルーレートに対してほぼ一定値を示すのに対し、Ru-C と Ru-1 は大きな変化、Ru-N は小さな変化を示した(Fig.2(b))。この結果は、Ru 錯体の誘起双極子と分子軌道エネルギーのスルーレートに依存する変化量の違いに起因した、実効的なトンネル障壁の変化によるものと考えられる。

[1] S. Nishijima et al., *Nanotechnology*, 29, 245205 (2018).

[2] T. Nagashima et al., *Organometallics*, 33, 4893 (2014)

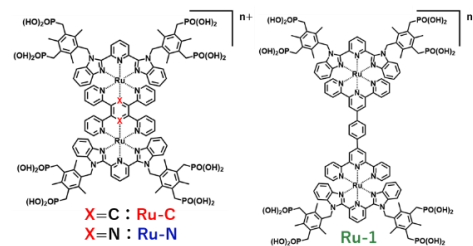


Fig.1 Molecular structure of Ru complex

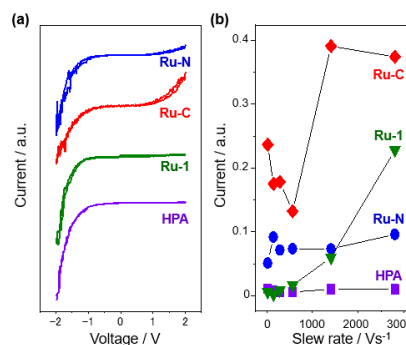


Fig.2 (a) I - V characteristics at the slew rate of $1.4 \times 10^1 \text{ Vs}^{-1}$

(b) Correlation between current at +1.5 V and slew rate