

分子ナノワイヤー型半導体を活用した 光電デバイス開発

公立千歳科学技術大学

脇坂 聖憲,* 村国 叶, 白石 桜太

1. 研究背景

近年、次世代情報通信技術や光電子デバイスの高度化に向けて、従来のシリコン半導体に加え、強相関電子系や低次元電子系を利用した新規機能性材料の開発が活発に進められている。その中でも、一次元電子系に由来する特異な電子状態と優れた光応答特性を併せ持つ分子性半導体は、新たな光電子材料として注目を集めている。

ハロゲン架橋金属錯体は、金属イオンとハロゲン化物イオンが交互に連結した一次元鎖構造を有する分子ナノワイヤー型化合物であり、強い一次元性に起因した異方的電子物性を示す(図1) [1]。この化合物では、電子相関と電子格子相互作用の競合により、多様な電子状態が発現することが知られている。代表的には、全ての金属サイトが3価となるモット絶縁体状態、あるいは2価と4価が交互に配列した電荷密度波型パイエルス絶縁体状態が挙げられる。このような特異な電子状態は、一次元バンド構造と強相関効果に由来する。また、ハロゲン架橋金属錯体は優れた光学特性を有し、三次非線形光学応答や光誘起相転移などの現象が報告されている [2]。さらに、金属元素、ハロゲン種、有機配位子を組み合わせることで、電子状態や結晶構造を柔軟に制御できるという特徴を持つ。この高い分子設計性は、従来の無機半導体には見られない利点であり、機能性光電子材料としての応用が期待されている。

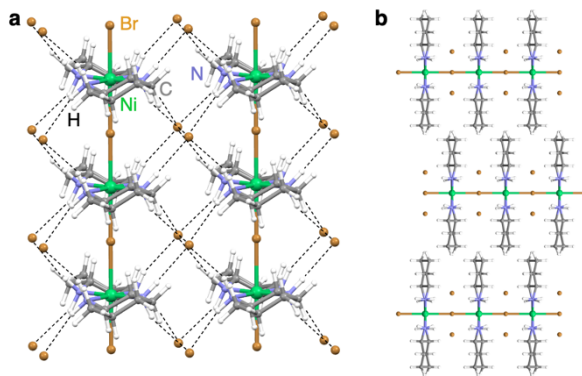


図 1. ハロゲン架橋金属錯体である $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の結晶構造. (a) 一次元および二次元構造, (b) 積層構造.

我々のグループではこれまでに、Ni 型および Pd 型ハロゲン架橋金属錯体を用いたヘテロ構造の創製に成功し、一次元異方的な光学特性ならびに、原子レベルで精密に接合された一次元ヘテロ接合におけるオーミック電流の観測を報告してきた [3,4]。そこで本研究では、ハロゲン架橋金属錯体のヘテロ構造化のさらなる展開を目指し、Ni 系および Pt 系ハロゲン架橋金属錯体である $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ および $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ を基盤とした新規ヘテロ構造の構築を検討した。さらにデバイス化を志向し、Ni 系単結晶における電極材料依存の電気物性についても検討した。

2. 実験

2.1. 試薬

NiBr₂、1R,2R-シクロヘキサレンジアミン(chxn)、テトラブチルアンモニウムブロミド(TBABr)、メタノール (MeOH) は和光純薬工業株式会社から購入した。PtBr₂ はシグマアルドリッチ社から購入した。[Ni(chxn)₃]Br₂·2H₂O および[Pt(chxn)₂]Br₂は既報の手順にしたがって合成した。

2.2 [Ni(chxn)₂]Br₂ の合成

[Ni(chxn)₃]Br₂ · 2H₂O 1594 mg (2.67 mmol) および NiBr₂ 290 mg (1.33 mmol) に MeOH を 100 mL 加えて 1 時間リフラックスすることにより青色の溶液が得られた。この溶液を 2 mL 分取し、MeOH 2 mL で希釈し、TBABr を 516 mg (1.6 mmol) を加えた。白金電極を用いて 20 μA で 2 日間電気分解を行ったところ赤黒色の光沢のある結晶が陽極に析出した。この結晶を MeOH で洗浄し、デシケーター中で一晩乾燥後、白金電極から外して回収した。

2.3. Ni/Pt/Ni ヘテロ構造の合成

[Pt(chxn)₂]Br₂ 23 mg (10 μmol) の MeOH (4 ml) 懸濁液に TBABr 516 mg (1.6 mmol) を加えた溶液を調整した。上記と同様の手順で得られた MeOH 洗浄後の電極上の[Ni(chxn)₂]Br₂の結晶をこの Pt 溶液に浸したところ結晶が金色に変化した。この結晶を MeOH で洗浄後、上記と同様の Ni 溶液に浸して 20 μA で 2 日間電気分解を行ったところ赤黒色の光沢のある結晶に成長した。この結晶を MeOH で洗浄し、デシケーター中で一晩乾燥後、白金電極から外して回収した。

2.4. 測定

電界放出形走査電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 分析は、日本電子製 JSM-7800F を用いて行った。観察試料として、Ni/Pt/Ni ヘテロ構造結晶をカミソリで劈開し、適切な結晶片を銅板上にカーボンテープで固定した。

電気物性測定は、Raspberry Pi Foundation 製ラズベリーパイおよびデジタル-アナログ変換器を用いて行った。電圧は 0.1 s のパルスで 1 s ごとに印加するよう設定し、10 回平均した値を測定値として用いた。試料として、[Ni(chxn)₂]Br₂ 単結晶をカバーガラス上に両面テープで固定し、一次元鎖方向に対応する側面へ、カーボンペーストを用いて直径 0.05 mm の銅線を接着した。結晶サイズは、光学顕微鏡像を用いて直方体近似により算出した。

3. 結果と考察

3.1. ヘテロ構造合成

Ni 系ハロゲン架橋金属錯体の原料錯体である[Ni(chxn)₂]Br₂は単離されていないため、前駆体であるトリス体[Ni(chxn)₃]Br₂と NiBr₂を 2:1 で混合することにより、溶液中で調製した。この溶液を電解酸化すると、Ni(II)が Ni(III)へ酸化されるとともに結晶化が進行し、ハロゲン架橋金属錯体[Ni(chxn)₂]Br₂の単結晶が得られた。この単結晶を、Pt 系ハロゲン架橋金属錯体の原料錯体である[Pt(chxn)₂]Br₂溶液に浸漬したところ、結晶表面が金色にコーティングされることが分

かった (図 2)。この金属光沢を有する金色は、Pt 系ハロゲン架橋金属錯体 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶に特有のものであることから、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶表面に $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶が析出したものと考えられる。したがって、一部の Pt(II)は Pt(IV)へ酸化されていると推察される。本反応では、単に溶液へ浸漬したのみで通電を行っていないことから、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶と溶液中の $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]\text{Br}_2$ との間で自動酸化還元反応が生じていることが示唆される。すなわち、溶液中の $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]^{2+}$ の一部が $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶表面において $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]^{4+}$ へ酸化され、 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]^{2+}$ および $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]^{4+}$ が交互に配列することで、 $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 結晶がエピタキシャル的に成長したと考えられる。さらに、この Ni/Pt ヘテロ構造結晶を再度 Ni 原料錯体溶液中で電解酸化することにより、最外層が $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ で覆われた三層構造の Ni/Pt/Ni ヘテロ構造結晶を得た。この結晶をハロゲン架橋金属錯体のファンデルワールス層に沿って劈開し、SEM-EDS 分析を行った (図 3)。

劈開面には部分的にステップ構造が見られたものの、全体としてはほぼ平坦であった。なお、結晶左端に観察された円形の窪みは、電極接触部位に対応している (図 3a)。このスケールでの EDX マッピングでは Ni が一様に分布しており、Pt は観測されなかった (図 3b)。しかし、より高倍率で観察したところ (図 3c,d)、ヘテロ構造界面と考えられる位置において、Pt に対応する赤色のラインが確認された。こ

のような Ni 系および Pt 系ハロゲン架橋金属錯体からなるヘテロ構造の報告例はこれまでになく、本研究により初めて作製に成功したといえる。また、ヘテロ構造の中間層である $[\text{Pt}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 層は非常に薄く、その厚さはマイクロメートルオーダー、あるいはそれ以下であることが示唆される。さらなる高倍率観察も試みたが、電子線ダメージにより結晶が著しく損傷したため、現時点では詳細な観察は困難であった。したがって、高倍率像の取得および Pt 層厚さの精密評価は今後の課題である。

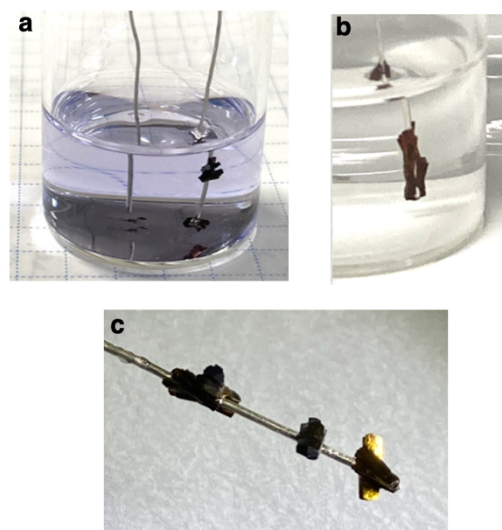


図 2. (a) 電解によって陽極 (白金電極) 上に生成した $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ の結晶. (b) $[\text{Pt}(\text{chxn})_2]^{2+}$ の溶液に浸した時の状態. (c) 浸した後に取り出した際の写真.

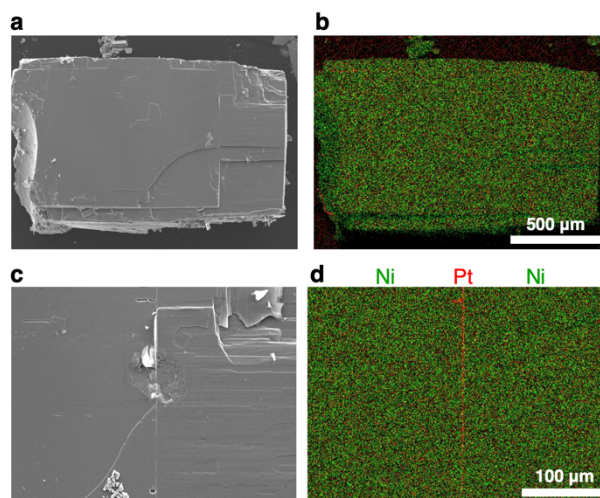


図 3. Ni/Pt/Ni ヘテロ構造の (a) STM および (b) EDX 元素マッピング像. (c, d) それぞれの高倍率像. 緑は Ni, 赤は Pt を表す.

3.2. 単結晶の電気物性説明

[Ni(chxn)₂Br]Br₂ は強い異方性を有する材料であり、単結晶の長軸方向は一次元鎖方向に対応するため、この方向に高い伝導性を示す。単結晶側面にプローブとしてカーボンペーストおよび銀ペーストを接着し、二端子法による電流電圧特性測定を室温で行った (図 4)。得られた電流電圧曲線は次式の多項式で近似して解析した (式 1)。ジュール熱などに起因する非線形成分の影響を排除するため、電気伝導度の評価には電圧 0 における微分コンダクタンスを用いた (式 2)。

$$I = aV^3 + bV \quad (1)$$

$$\frac{dI}{dV}(V=0) = b \quad (2)$$

両方のプローブにカーボンペーストを用いた場合、電流電圧特性はほぼ直線形を示し、オーミック接触であることが分かった (図 4a)。このときの伝導度は $2.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、文献値と同程度であった [5]。一方、片側にカーボンペースト、もう片側に銀ペーストを用いた場合には、電流電圧特性は非線形な S 字型を示した (図 4b)。このときの伝導度は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、両端にカーボンペーストを用いた場合と比較して一桁低下した。銀ペーストの主成分は金属 Ag であるため、半導体である [Ni(chxn)₂Br]Br₂ との接触によりショットキー障壁が形成される可能性が考えられる。しかし、一般にショットキー接触では電流電圧特性が正負電圧に対して非対称となることから、本系の S 字型特性は単純なショットキー障壁によるものではないと考えられる。現時点では、[Ni(chxn)₂Br]Br₂ と金属 Ag との界面において酸化還元反応が生じ、Ni(III)が Ni(II)へ還元される一方で Ag が Ag⁺へ酸化され、その結果として AgBr からなる絶縁層が形成されている可能性を考えている。低電圧領域ではこの絶縁層により電流が抑制されるが、高電圧印加時にはキャリアが絶縁層を通過することで電流が流れるものと推察される。トランジスタなどの半導体デバイスへ応用する上では、界面絶縁層の形成および制御が重要となる。このような塗布プロセスに伴う自発的な絶縁層形成は、従来のシリコン系半導体には見られない特徴であり、分子性半導体特有の界面物性として興味深い。

4. まとめ

本研究では、Ni 系および Pt 系ハロゲン架橋金属錯体を用いた新規ヘテロ構造の構築を検討した。[Ni(chxn)₂Br]Br₂ 単結晶を [Pt(chxn)₂]Br₂ 溶液へ浸漬することで、結晶表面に [Pt(chxn)₂Br]Br₂ がエピタキシャル成長した Ni/Pt ヘテロ構造を形成し、さらに再電解酸化により Ni/Pt/Ni 三層ヘテロ構造の作製に成功した。SEM-EDS 分析によってヘテロ界面に対応する Pt 分布が観測された。

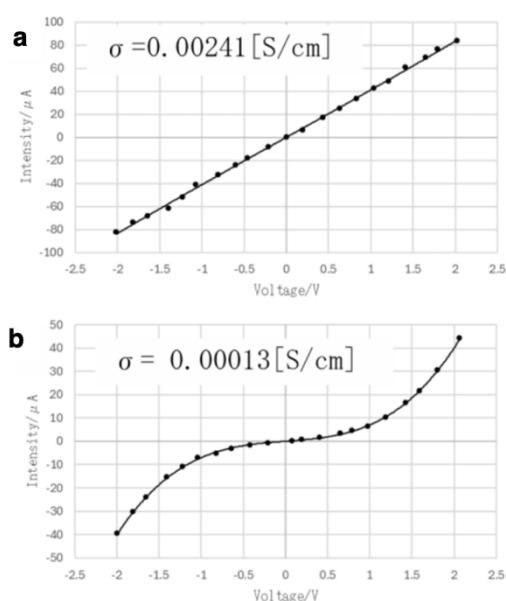


図 4. [Ni(chxn)₂Br]Br₂ 単結晶の (a) カーボンペーストおよび (b) カーボンペーストおよび銀ペーストをプローブとして用いた場合の電流電圧特性。

また、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 単結晶の電流電圧特性測定では、カーボン電極ではオーミック接触を示した一方、銀電極では S 字型の非線形特性が観測された。これは界面に形成された絶縁層に起因する可能性が示唆され、分子性半導体特有の界面制御の新たな可能性が示された。

5. 謝辞

研究助成をいただきました天野工業技術研究所財団に深く感謝申し上げます。また、装置利用に関してご協力いただきました公立千歳科学技術大学マテリアル先端リサーチインフラ事業 (ARIM-CIST) に感謝申し上げます。

6. 参考文献

- [1] M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 209.
- [2] H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Nature* **2000**, *405*, 929–932.
- [3] M. Wakizaka, S. Kumagai, H. Wu, T. Sonobe, H. Iguchi, T. Yoshida, M. Yamashita, S. Takaishi, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1188.
- [4] M. Wakizaka, K. Ishiguro, T. Yoshida, H. Iguchi, T. Tsumuraya, H. Ito, M. Yamashita, S. Takaishi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2025**, *17*, 14322.
- [5] M. Wakizaka, H. Iguchi, S. Takaishi, M. Yamashita, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 2947–2951.