

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月5日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14088

研究課題名（和文）構造制御による1次元遷移金属カルコゲナイドの機能開拓

研究課題名（英文）Exploration of function of one-dimensional transition metal dichalcogenides by structure control

研究代表者

蓬田 陽平 (Yomogida, Yohei)

首都大学東京・理学研究科・助教

研究者番号：90647158

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：1次元構造を有する半導体材料では、優れたトランジスタ特性・熱電変換特性が期待されており、その物質開発は、IoT社会に必要となるフレキシブルデバイス・環境発電デバイスの実現に重要な課題である。本研究では、層状化合物である遷移金属カルコゲナイドに着目し、その1次元ナノチューブ構造体（TMDC-NT）の物質開発を行った。これまで問題となっていた合成試料の不均一性を解決するために、TMDC-NTの構造制御を行い、均一な直径・層数の試料を得る技術の開発に成功した。本構造制御技術により、これまでの不均一な試料では見出だせなかった物性の理解が可能となり、構造に相関する光物性・トランジスタ特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1次元物質の中でも、層状物質を筒状に巻いたナノチューブ物質は、半導体デバイス特性のゆらぎの要因となる端構造の影響が少なく、円周方向の歪みにより他の物質には無いユニークな物性を示す。その代表であるカーボンナノチューブが、巻き方により金属型が混在する問題を抱える一方で、巻き方によらず100%半導体のTMDC-NTは、半導体デバイス応用に最適なナノチューブ物質である。本構造制御技術は、物性研究や応用の際に問題となる試料の不均一性を解決するものであり、結果として良好なトランジスタ特性を示す試料が得られている。今後、そのユニークな機能を活かしたフレキシブルデバイス・環境発電デバイスへの展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：Semiconducting materials with one-dimensional structures are expected to have high-performance transistor properties and thermoelectric properties, and thus research on such materials are important for a realization of flexible and energy harvesting devices for IoT. In this study, we focused on layered materials transition metal dichalcogenides and conducted research on their one-dimensional nanotube structures (TMDC-NTs). To overcome the previous problem related to an inhomogeneity of synthesized TMDC-NTs, we tried to control the structure of TMDC-NTs and succeeded in developing a novel method to obtain TMDC-NTs with a uniform diameter and wall number. This structure control enables us to understand the physical properties that are not observed in the inhomogeneous sample and to clarify the optical properties and transistor properties that strongly depend on their structures.

研究分野：ナノ材料工学

キーワード：遷移金属カルコゲナイドナノチューブ 遷移金属カルコゲナイド ナノチューブ 構造制御 電気二重層トランジスタ トランジスタ 層状化合物 無機ナノチューブ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

1次元電子構造を有する半導体材料では、優れたトランジスタ特性・熱電変換特性が期待されており、その物質開発は、IoT社会に必要なフレキシブルデバイス・環境発電デバイスの実現に重要な課題である。その中でも、層状物質を筒状に巻いたナノチューブ物質は、上記デバイス特性のゆらぎの要因となる端構造の影響が少ない1次元構造を有し、円周方向の歪みや周期境界条件により2次元物質には無いユニークな物性を示す。しかし、その代表であるカーボンナノチューブでは、グラフェンの巻き方により金属型が混在し、1%以下の金属型の混入でデバイス特性が劣化するという応用上の課題がある。

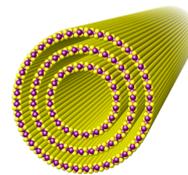


図1：遷移金属カルコゲナイドナノチューブ (TMDC-NT)

そのような背景の下、研究代表者らは、巻き方によらず100%半導体である遷移金属カルコゲナイドナノチューブ(図1、TMDC-NT)

に着目し、薄膜トランジスタの実現 (M. Sugahara, Y. Yomogida et al, Appl. Phys. Express, 2016)、熱電特性の解明 (H. Kawai, Y. Yomogida et al, Appl. Phys. Express, 2016) 等、物性研究の基盤技術を構築してきた。しかし、上記の申請者らの研究を含め、これまで1次元構造に由来する機能が実験的に見出されたことは無い。その要因として、試料の構造の問題が考えられる。用いる市販試料には、大直径・多層数のバルク(3次元)的な試料も多く含まれており、これらの試料では1次元構造特有の機能は失われていると考えられる。申請者は、このバルク的な試料の存在や試料構造の不均一性が1次元性を抑制しているのではないかと考え、TMDC-NTの低次元化・均一化を行い、機能開拓に繋げる本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、申請者の有するナノ材料の精密精製技術を駆使し、未だ成されていない低次元(小直径・少層数)かつ均一な構造の1次元TMDC材料を創出する。さらに、構造・フェルミレベルをパラメータとしてその物性を系統的に解明し、デバイス応用に向けた1次元TMDCの機能開拓に繋げる。

カーボンナノチューブ(CNT)の精密分離精製で培った技術を市販TMDC-NTに適用する。これらの手法は、対象のサイズや密度の違いにより分離する手法であり、同じスケールの広範なナノ材料に適用されている。分離で得られた試料の構造評価を通じ、どの分離条件でどのような構造が得られるのかを明らかにし、直径・層数・長さの均一なTMDC-NTを得る技術を確認する。また少層数・小直径の試料作製に特化した合成法を導入し、アプローチでも構造制御を行う。小直径の酸化ナノワイヤを合成し、その構造を維持しつつ硫化することで、小直径のTMDC-NTを得る技術を確認する。

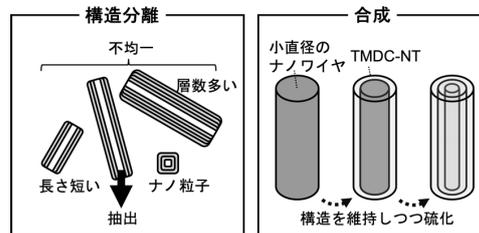


図2：TMDC-NTの構造制御

3. 研究の方法

(1) TMDC-NTの構造制御

TMDC-NTの均一化および低次元化のために、市販の WS_2 -NTを界面活性剤水溶液に分散させ、密度の違いで試料を分離する遠心分離を行う。得られた試料を電子顕微鏡観察により評価し、少層数・小直径の均一な試料を得る手法を確認する。また、TMDC-NTの低次元化のために、ソルボサーマル合成によりMDC-NTの前駆体となる酸化ナノワイヤを合成し、その構造を維持しつつ硫化することで小直径のTMDC-NTを得る。得られた試料を電子顕微鏡観察により評価し、少層数・小直径の試料を得る手法を確認する。

(2) 構造制御されたTMDC-NTの機能開拓

あらかじめTEMで構造の評価を行った直径・層数が異なる試料を用意し、試料構造に依存する物性の変化を観測する。また、トランジスタ構造を用いてTMDC-NTのフェルミレベルを系統的に制御し、構造制御による物性の変化を観測する。

4. 研究成果

(1) TMDC-NT の構造制御

TMDC-NT の市販試料を原料として構造分離による構造制御を行った。TMDC-NT に液相法を適用するため、様々な界面活性剤を用いて TMDC-NT の分散性を系統的に調べた。非イオン性界面活性剤を用いることにより、TMDC-NT の分散性が向上することが分かり、安定な分散液が得られた。次に、非イオン性界面活性剤の 1 つ Triton X-100 に分散した TMDC-NT の分散液に遠心分離を施し、TMDC-NT の構造分離が可能か調べた。遠心分離を施すことで、密度の小さい小直径・少層数の試料が上澄みに残り、その遠心加速度の調整により上澄みに残る試料の構造を系統的に制御することが分かった。市販試料は、平均直径 124 nm、平均層数 30 層以上であったが、遠心分離により平均直径 32 nm、平均層数 13 層の TMDC-NT が得られた。本手法は、TMDC-NT の合成後の構造制御手法であり、TMDC-NT を均一化する唯一の手法であるが、得られる試料の構造は、原料に強く依存し、小直径試料を含まない市販試料では、それ以降の低次元化は困難であった。

市販試料より小直径の TMDC-NT を含む合成試料を得るため、TMDC-NT の合成を試みた。六塩化タングステンとエタノールのソルボサーマル反応により、平均直径 17 nm のナノワイヤを得た後 (図 4 左)、アルゴン雰囲気中で硫黄蒸気と反応させ、 WS_2 -NT に変化させた。反応温度を系統的に変化し、得られた試料構造の関係を調べたところ、 800°C 以下で硫化することにより、ナノワイヤの構造を維持したまま硫化でき、平均直径 20 nm、平均層数 9 層の WS_2 -NT が得られた。最小で 3 層の WS_2 -NT が得られ、今後構造分離と組み合わせることにより、更なる低次元化が可能であると期待される。また、本手法を用いて、二セレン化タングステンナノチューブ (WSe_2 -NT) を初めて合成し、様々な TMDC-NT に適用できることを見出した。

(2) 構造制御された TMDC-NT の機能開拓

TMDC-NT の構造と物性の相関を明らかにするために、(1) で系統的に直径・層数を変えた WS_2 -NT の光吸収スペクトルを測定した。試料の直径・層数の低減に伴い、光吸収ピークは低波長側にシフトし (図 5 左)、その波長は WS_2 -NT の直径・層数に依存した (図 5 右)。光吸収波長は、 WS_2 -NT の光学バンドギャップに対応することから、構造分離により WS_2 -NT のバンドギャップが変化していると考えられる。計算によると、低波長シフトは層数の低減に対応しており、実際の分離結果と一致する。このように、構造を系統的に制御した均一な試料を用意することで、TMDC-NT の構造と光物性の相関関係を初めて明らかにした。この関係を利用することで、光学測定の結果から試料構造を簡便に推定可能である。

さらに、構造制御された TMDC-NT の電気伝導特性を明らかにするために、(2) で合成した平均直径 20 nm の TMDC-NT 薄膜に対し、イオン液体をゲート絶縁体として用いたトランジスタを作製し、そのトランジスタ特性を調べた (図 6 左)。トランジスタは両極性で動作し、オンオフ比 (トランジスタのスイッチング性能の指標) 10^3 、易動度 $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以上と、市販試料の結果と比べて遜色のない特性を示した (図 6 右)。また、しきい値電圧 (電流の立ち上がる電圧) は、ホール側・電子側合わせて 2 V 程度となり、以前の市販試料の結果 (2.5 V) と比較すると、0.5 V 程度低い電圧で駆動している。しきい値電圧は TMDC-NT のバンドギャップと相関することが知られており、しきい

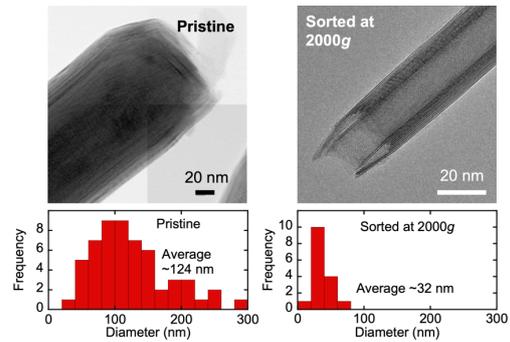


図 3 : 分離前 (左) と分離後 (右) の WS_2 -NT の電子顕微鏡像と直径分布

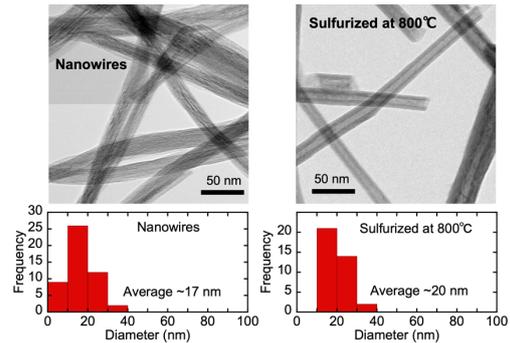


図 4 : ナノワイヤ (左) とその硫化により得られた WS_2 -NT (右) の電子顕微鏡像と直径分布

組み合わせることにより、更なる低次元化が可能

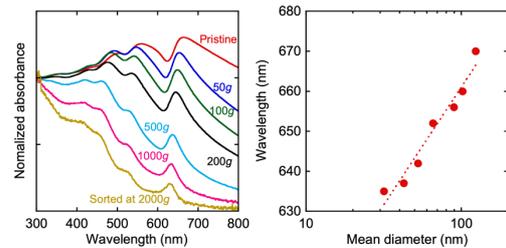


図 5 : 構造分離による WS_2 -NT の光吸収波長の変化 (左) とその直径依存性 (右)

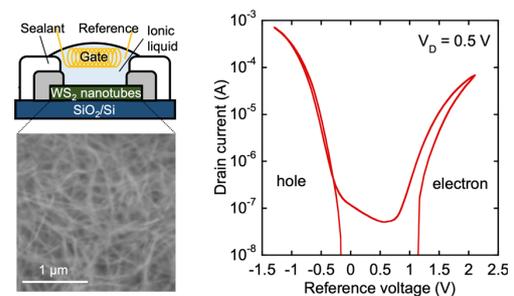


図 6 : 小直径の WS_2 -NT 薄膜を用いたトランジスタ (左) とその両極性動作 (左)

値電圧は TMDC-NT のバンドギャップと相関することが知られており、しきい

値電圧の低減は、バンドギャップの低減、そして計算によると試料層数の低減と一致する。今後は、本研究で開発した構造分離と組み合わせることで、より低次元（小直径・少層数）の均一な構造の試料を作製し、TMDC-NT 特有の機能を更に開拓していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 13 件）

（主たるもののみ記載）

- (1) Yomogida Yohei, Liu Zheng, Ichinose Yota, Yanagi Kazuhiro, "Sorting Transition-Metal Dichalcogenide Nanotubes by Centrifugation", ACS Omega 3, 2018 年、査読有り

〔学会発表〕（計 50 件）

（主たるもののみ記載）

- (1) 蓬田陽平、劉崢、柳和宏、二硫化タングステンナノチューブの構造分離、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年
- (2) Yomogida Yohei, Yanagi Kazuhiro, Diameter control of surfactant-wrapped WS2 nanotubes through centrifugation, 第 53 回フラーレンナノチューブグラフィックスシンポジウム、2017 年
- (3) 蓬田陽平、劉崢、柳和宏、遷移金属カルコゲナイドナノチューブの合成と精製、ナノカーボンワークショップ 2018、2018 年
- (4) Yohei Yomogida, Kazuhiro Yanagi, Carrier transport properties of WS2 nanotubes obtained from solvothermally synthesized W18049 nanowires, The 55th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2018 年
- (5) Yohei Yomogida, Kazuhiro Yanagi, Controlling temperature and sulfur addition for synthesis of thin WS2 nanotubes, The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 2019 年
- (6) 蓬田陽平、柳和宏、小直径二硫化タングステンナノチューブの合成とトランジスタ特性、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019 年

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<https://researchmap.jp/7000003378/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

研究代表者氏名：蓬田陽平

ローマ字氏名：Yohei Yomogida

所属研究機関名：首都大学東京

部局名：理学研究科

職名：助教

研究者番号（8 桁）：90647158

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：柳和宏

ローマ字氏名：Kazuhiro Yanagi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。