

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05607

研究課題名(和文)共役結合型層状化合物の機能化

研究課題名(英文)Optical properties of organic-terminated germanane dispersions by liquid exfoliation

研究代表者

橘 浩昭 (Tachibana, Hiroaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究グループ長

研究者番号：10357428

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機合成化学的手法によりCaGe<sub>2</sub>の前駆体に種々の置換基(アルキル基、アリール基、光学活性基)を有するヨウ化物を反応させることにより、層状ゲルマニウム化合物の層間にかさ高い置換基をインターカレートできることが分かった。得られた化合物は、超音波により種々のハロゲン系溶媒に短時間で分散させることができることを見出した。また、ハロゲン系溶媒中で作製した分散液の発光スペクトルを測定したところ、アルキル基の長さやアリール基の種類に依存して変化することも分かった。さらに最適なハロゲン系溶媒を選択することにより、室温下で回転するだけで簡便に分散液が得られることも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グラフェンの炭素原子がケイ素に置き換わったシリセン(シリコンの単原子層膜に相当)や、Geに置き換わったゲルマネン(Geの単原子層膜に相当)は大きなスピン・軌道相互作用により2次元トポロジカル絶縁体となることが予想され、これらの物質を用いた電界誘起トポロジカル・トランジスタなどへの応用が期待されている。それらの応用に適した層状ゲルマニウムの単原子層膜の安定な作製方法や製膜・デバイス化の方法を確立したことは意義がある。

研究成果の概要(英文)：We have found that organic-terminated layered germanane such as alkyl chains, aromatic, and chiral chains is well dispersed in halogenated solvents by liquid exfoliation, which stands stably for long times. The physical properties and structures of the dispersions were investigated by UV-visible, FT-IR and Raman spectroscopies. Furthermore, we have developed that dispersions for alkyl-terminated germanane can be fabricated by stirring in halogenated solvents at room temperature. A long alkyl chain intercalated between layered germanane is effective for fabrication of the dispersions, resulting in the more efficient exfoliation of layered germanane. The alkyl chain length affected suitable solvents for fabrication of dispersions and the concentrations. This simple, economical and practicable method of fabrication for alkyl-terminated germanane dispersions opens a possible route to develop optoelectronic device by solution process.

研究分野：有機機能材料

キーワード：層状ゲルマナン 超音波照射 分散液 発光

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンや遷移金属カルコゲン系の単原子層膜の作製やデバイス特性は、近年国内外問わず多くの研究報告がみられる。一方でゲルマニウム系の単原子層膜に関しては、原料の  $\text{CaGe}_2$  などの作製が困難、機械的剥離以外のよい単原子層膜作製法が確立されていない、などの理由で研究が遅れている。エレクトロニクス・フォトンクス分野での一層のデバイス微細化が要求されている。一方で2次元系材料のバルク材料とは異なる物性の利用が期待されている。

### 2. 研究の目的

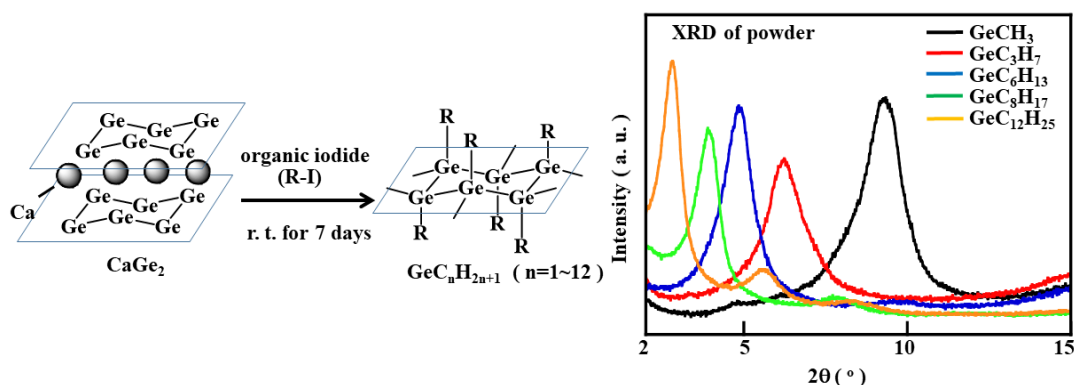
本研究課題の目的は、2次元の半導体である Ge ネットワークの層間に、有機化学的手法を用いて、Ge 層に側鎖基としてアルキル基、 $\pi$  共役系化合物 (特に、ドナー性、あるいはアクセプター性化合物)、および外部場 (特に光照射) 応答する官能基、発光中心を誘起する化合物 (励起子吸引基) を共有結合で結合させて、Ge 層の構造の摂動に伴う光学・電気特性の変化を調べ、最終的には、外部場に応答する機能性層状ゲルマニウム化合物を創製することを目的としている。

### 3. 研究の方法

前駆体となる層状  $\text{CaGe}_2$  などを用いて、有機合成化学的手法により層状ゲルマニウム化合物の構造に摂動を与える側鎖基 (機能性化合物) をスペーサーとして Ge ネットワークの層間にインターカレートし、Ge 層の構造の変調により層状ゲルマニウム化合物の半導体としての光学・電気特性を制御するというものである。これにより、印刷エレクトロニクスの分野に新しい機能材料を提供すると同時に『自在に化学修飾可能な2次元高分子半導体』ともいえる新奇なカテゴリの材料群の開拓の端緒とする。

### 4. 研究成果

(1) 有機合成化学的手法により  $\text{CaGe}_2$  の前駆体に長さ異なるヨウ化アルキルを反応させることにより、層状ゲルマニウム化合物の層間にかさ高い置換基をインターカレートできることが分かった ( $\text{GeC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n=1-12$ )。アルキル基の長さを長くすることにより、層状ゲルマニウム化合物の層間が大きくなるのが X 線回折法により粉末の構造解析を行うことにより明らかにした。長さが長いアルキル基をインターカレートした層状ゲルマニウム化合物は、長さが短いメチル基がインターカレートした層状ゲルマニウム化合物より、超音波により種々のハロゲン系溶媒に短時間で分散させることができることも分かった。また、得られた分散液の濃度を調べたところ、分散液の濃度はアルキル基の長さに依存することが分かった。ヘキシル基 ( $n=6$ ) とオクチル基 ( $n=8$ ) がインターカレートした層状ゲルマニウム化合物の分散液の濃度が最大濃度を示した。それよりもアルキル基の長さが長くなると、アルキル基間の強い相互作用により溶媒による溶媒和が妨げられるためであると考えられている。ハロゲン系溶媒中で作製した分散液の発光スペクトルを測定したところ、アルキル基の長さに依存して変化することも分かった。



(2) 有機合成化学的手法により  $\text{CaGe}_2$  の前駆体にヨウ化ベンゼン、ヨウ化ベンジル、フェネチルヨウ化物の3種類の芳香族環を有する化合物を反応させることにより得られた粉末を X 線回折法により構造解析を行うことにより、層状ゲルマニウム化合物の層間にかさ高い置換基をインターカレートできることを明らかにした。芳香族環をインターカレートした化合物を超音波によりイソプロパノールや N-メチルピロリドンに分散させることができることも分かった。また、得られた分散液の発光特性を調べたところ、芳香族環が、直接、結合している層状ゲルマニウムの分散液には可視領域に発光が見られないのに対して、芳香族環が層状ゲルマニウムから離れて結合している分散液の可視領域には赤色発光が観測された。

(3) 層状ゲルマニウム化合物 ( $\text{CaGe}_2$ ) と光学活性基を有するヨウ化物 ((S)-(-)-2-methyl-1-butyl iodide) をアセトニトリル中、室温下で1週間攪拌することにより、得られた粉末を X 線回折、ラマン測定、ならびに FT-IR 測定により解析した。それらの測定結果から、層状ゲルマニウム

化合物の層間に光学活性基が挿入されていることを明らかにした。得られた粉末を色々な溶媒に入れ、超音波照射による分散効果を調べたところ、ハロゲン系溶媒で安定な分散液が得られることが分かった。超音波照射により得られた分散液に紫外線を照射することにより、赤色発光を示すことも分かった。さらに適切なハロゲン系溶媒を選択することにより、室温で攪拌するだけで分散液が得られることも明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tachibana Hiroaki, Toda Naoya, Takada Noriyuki, Azumi Reiko	4. 巻 58
2. 論文標題 Highly concentrated dispersion of methyl-terminated germanane by liquid exfoliation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 105002 ~ 105002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab3875	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 橋 浩昭、高田 徳幸、安藤 淳、阿澄 玲子
2. 発表標題 層状ゲルマナンの光電物性
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Tachibana, T. Takada, R. Azumi
2. 発表標題 Optical properties of alkyl-intercalated germanane
3. 学会等名 15th European Conference on Molecular Electronics (ECME2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿澄 玲子、橋 浩昭
2. 発表標題 アルキル基がインターカレートされた層状ゲルマナンの物性(Physical properties of alkyl-intercalated germanane)
3. 学会等名 理研 - 産総研第5回量子技術イノベーションコア
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	阿澄 玲子  (AZUMI Reiko)  (40356366)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・領域長補佐   (82626)	
研究分担者	溝黒 登志子  (MIZOKURO Toshiiko)  (90358101)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員   (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------