

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：32657

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15395

研究課題名（和文）2次元物質TaS<sub>2</sub>のCDW相転移における異種物質との相互作用の影響の解明研究課題名（英文）Effect of interaction with external molecules on CDW phase transition of two-dimensional 1T-TaS<sub>2</sub>

研究代表者

石黒 康志 (ISHIGURO, Yasushi)

東京電機大学・工学部・助教

研究者番号：20833114

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：2次元物質として知られている二硫化タンタル(1T-TaS<sub>2</sub>)の薄層は、バルクとは異なる電荷密度波(CDW)相転移挙動を示すことが報告されているが、そのメカニズムについては未解明な部分が多い。特に薄層では、表面に吸着した異種分子の影響を大きく受けると考えられる。本研究では、薄層のCDW相転移のメカニズムを解明するために、1T-TaS<sub>2</sub>の表面に水素分子を吸着させた際に、各CDW相における電気伝導性変化を調べた。500 KにおけるICCDW相と350 KにおけるNCCDW相では水素分子が吸着した際に電気伝導性の変化が異なり、表面に吸着した分子の影響がCDW相によって異なることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

薄層のCDW相転移現象において吸着分子の影響を調べた研究例はこれまでに報告されていない。今回の成果は、吸着分子の影響がCDW相の違いによって異なることを示しており、今後は他の分子吸着の影響や、基板の影響などを調べることによって、薄層のCDW相転移のメカニズムの解明に繋がることが期待される。またこの成果によってCDW相転移の基本原則の解明だけでなく、分子吸着による電気伝導性変化を利用したガスセンサ等の応用などにも繋がることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Tantalum disulfide (1T-TaS<sub>2</sub>) is known as a two-dimensional material. The thin film of the 1T-TaS<sub>2</sub> exhibits charge density wave (CDW) phase transition behavior, but the behavior is different from that of the bulk 1T-TaS<sub>2</sub>. In the thin layer, the adsorbed molecules on the surface have a great influence on the CDW phase transition, but the mechanism of the CDW phase transition in the thin film is unknown. In order to elucidate the mechanism, change in conductivity of each CDW phase when hydrogen molecules were adsorbed on the surface of 1T-TaS<sub>2</sub> was investigated. The change in the electrical conductivity differs between the ICCDW phase at 500 K and the NCCDW phase at 350 K when hydrogen molecules are adsorbed, indicating that the effect of the adsorbed molecules on the surface differs between the ICCDW phase and the NCCDW phase.

研究分野：材料物性

キーワード：2次元物質 遷移金属ダイカルコゲナイド CDW相転移 ガス吸着 水素センサ

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

近年、グラフェンや  $\text{MoS}_2$  といった「2次元物質」がバルクの層状物質をテープで劈開することで容易に単層あるいは数層の試料として単離できることが分かっている。その薄層特有の物性に注目が集まっている。遷移金属原子と硫黄 (S) などのカルコゲン原子の組み合わせで構成された遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) の1つである  $\text{TaS}_2$  においても、古くから電荷密度波 (CDW) 相転移を示すことが知られていたが、近年は劈開した試料における CDW 相転移の挙動が注目されている。劈開で得られた2次元の  $\text{TaS}_2$  では低温領域 ( $\sim 200\text{ K}$ ) の CDW 相転移 (CCDW-NCCDW) の挙動がバルク結晶とは異なり、転移温度のシフトや転移に伴う電気伝導度の変化率が減少することが明らかになっている [1, 2]。また2次元化した  $\text{TaS}_2$  においては高温領域 ( $350\text{ K}$  程度) の CDW 相転移 (NCCDW-ICCDW) の挙動についてもバルク結晶とは異なっていること、また低温領域の転移の挙動とは逆に昇温と降温過程で生じる転移温度のヒステリシス ( $\Delta T$ ) が層数の減少とともに小さくなることを最近、申請者が報告している [3]。このように2次元化された  $\text{TaS}_2$  の CDW 相転移はバルク結晶とは異なる挙動を示すが、その原理は明らかになっていない。3次元物質とは異なり、「2次元物質」においては基板や表面吸着分子との界面相互作用がその物性に大きな影響を及ぼすことが知られている (図1)。本研究では、未解明である「2次元物質」における CDW 相転移のバルク結晶とは異なる挙動の発現原理について、基板との相互作用および表面吸着分子との相互作用の影響といった化学的環境効果の観点を含めて CDW 相転移の原理の解明に取り組んだ。

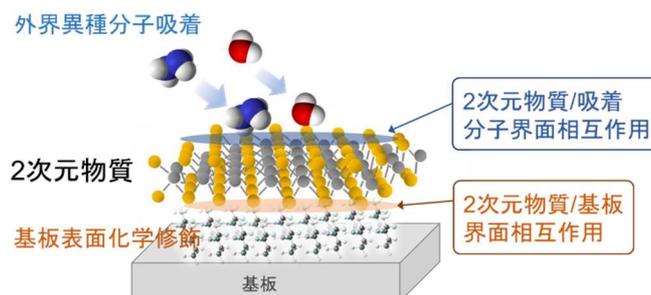


図1. 2次元物質における環境効果

### 2. 研究の目的

背景で述べたように、2次元の  $\text{TaS}_2$  の CDW 相転移における転移温度のヒステリシスの大きさや電気伝導度などの物性の変化量はバルクの  $\text{TaS}_2$  とは異なっている。この原理を明らかにするためには、2次元化された物質においては基板との相互作用や表面吸着分子との相互作用が顕著になることを取り入れた考察が必要である。本研究の目的は、未解明である2次元の  $\text{TaS}_2$  の CDW 相転移の挙動について、 $\text{TaS}_2$  表面への気体分子吸着により吸着分子との間に働く相互作用の影響を電気伝導度や温度可変ラマンスペクトルの測定によって明らかにし、その原理を解明することである。

### 3. 研究の方法

$\text{TaS}_2$  表面へ分子が吸着した際の CDW 相転移への影響を明らかにするために、分子吸着前後の電気伝導度の変化を測定する。 $\text{TaS}_2$  の電気伝導度は CDW 相転移前後で大きく変化することが知られている。電気伝導度の温度依存性を真空下およびガス雰囲気下で調べることで、ガス吸着が CDW 相転移に及ぼす影響を考察する。

電気伝導性を評価するためのデバイスは熱酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) 付き Si 基板上へテープはく離法によってへき開した TaS<sub>2</sub> を転写し、その上に電子線描画プロセスを用いて電極を作製した。そのデバイスを真空チャンバー内に設置し、真空下およびガス雰囲気下で電気伝導度の温度依存性を評価した。

#### 4. 研究成果

図 2 (a)に TaS<sub>2</sub> の NCCDW 相状態における水素ガス導入前後の電気抵抗の変化の様子を示す。この結果から NCCDW 相においては、水素ガス導入前後で電気抵抗に変化が観測されず、水素ガス分子吸着が電気伝導性に影響しないことが分かった。一方で、図 2 (b)に示すように TaS<sub>2</sub> の ICCDW 相状態における水素ガス導入前後の電気抵抗の変化では、水素ガスの導入によって電気抵抗の減少が観測された。この電気抵抗の変化は水素ガスの分圧の増加に伴い増加することも分かった。このようにへき開した TaS<sub>2</sub> の NCCDW 相と ICCDW 相での水素ガス分子吸着に伴う電気伝導性変化の違いについては、NCCDW 相と ICCDW 相の電子構造の違いによるものと考えられる。Tsai らの理論研究で、様々な TMD と水素の吸着性について調べられており、TMD の電子構造においてフェルミレベル近傍の電子密度が多いほど水素が吸着しやすいことが示されている [4]。TaS<sub>2</sub> においては NCCDW 相と ICCDW 相で電子構造が異なり、ICCDW 相は金属であるのに対して NCCDW 相はわずかにバンドギャップを生じることが知られている。この電子構造の違いにより、ICCDW 相では水素が吸着して電気伝導性に変化を与えたと考えられる。また水素が吸脱着をしたあとの TaS<sub>2</sub> のラマンスペクトルを測定したところ、吸着前のスペクトルと変化がないことから、水素の吸脱着が TaS<sub>2</sub> の化学構造には影響を及ぼさないことが示唆される。本研究によって、薄層の TaS<sub>2</sub> は CDW 相の違いによって異なる水素吸着性を示すことが明らかになった。今後も、他のガス分子種の吸着の影響や基板の影響等を調べていくことで、薄層特有の CDW 相転移の現象の解明に繋がることが期待される。

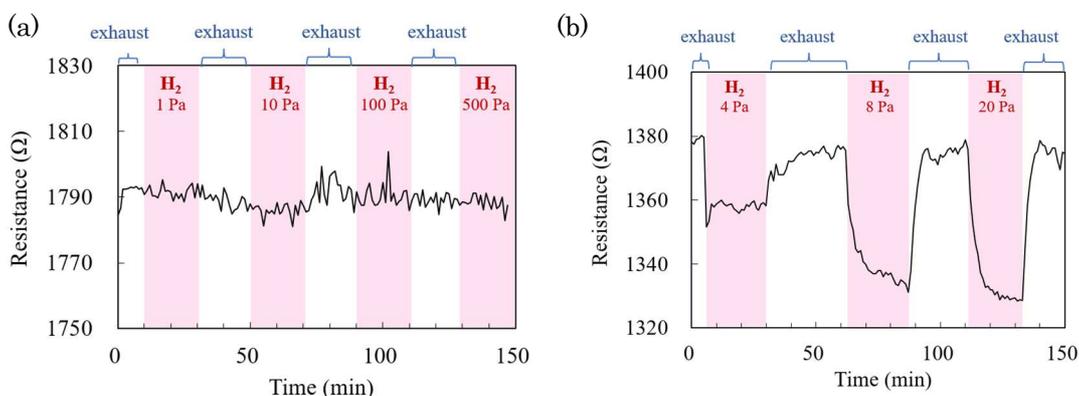


図 2. TaS<sub>2</sub> の電気伝導性の水素ガス分子吸着依存性 (a) NCCDW 相および(b) ICCDW 相

#### <引用文献>

- [1] Tsen, A. W. et al., Structure and Control of Charge Density Waves in Two-Dimensional 1T-TaS<sub>2</sub>. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112*, 15054–15059.
- [2] Yoshida, M. et al., Memristive Phase Switching in Two-Dimensional 1T-TaS<sub>2</sub> Crystals. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, 1–7.
- [3] Ishiguro, Y. et al., Layer Number Dependence of Charge Density Wave Phase Transition between Nearly-Commensurate and Incommensurate Phases in 1T-TaS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 27176–27184.
- [4] Tsai, C. et al., *Theoretical insights into the hydrogen evolution activity of layered transition metal dichalcogenides. Surf. Sci.*, **2015**, *640*, 133–140.

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 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishiguro Yasushi, Bogdanov Kirill, Kodama Naoko, Ogiba Mizuki, Ohno Tatsuya, Baranov Alexander, Takai Kazuyuki	4. 巻 124
2. 論文標題 Layer Number Dependence of Charge Density Wave Phase Transition Between Nearly-Commensurate and Incommensurate Phases in 1T-TaS <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27176 ~ 27184
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c08414	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 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石黒康志・重久雄大・小幡吉徳・高井和之
2. 発表標題 グラフェンの電子物性における水素分子吸着と欠陥の効果
3. 学会等名 第47回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasushi Ishiguro, Naoko Kodama, Kirill Bogdanov, Alexander Baranov, Kazuyuki Takai
2. 発表標題 Hydrogen adsorption effects on the electronic properties of TaS <sub>2</sub>
3. 学会等名 第59回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石黒 康志, 小幡 吉徳, 西村 智朗, 高井 和之
2. 発表標題 エピタキシャルグラフェンに導入した 欠陥の化学構造の制御および電子物性への影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yudai Shigehisa, Yoshinori Obata, Yasushi Ishiguro, Kazuyuki Takai
2. 発表標題 Adsorption effects of molecular Hydrogen on the electronic transport properties of Graphene
3. 学会等名 第58回フラレン・ナノチューブ・グラフェン学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yudai Shigehisa, Yoshinori Obata, Yasushi Ishiguro, Kazuyuki Takai
2. 発表標題 グラフェンの電子物性における水素分子吸着と欠陥の効果
3. 学会等名 第38回イオンビーム工学研究所シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上 禪, 石黒 康志, Alexander Baranov, Igor Nabiev, 高井 和之
2. 発表標題 Elucidation of charge interactions between graphene and quantum dots
3. 学会等名 第60回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jianwei Fu, 広部 元気, 石黒 康志, 高井 和之
2. 発表標題 Micro-patterning of graphite by Lithographic method
3. 学会等名 第60回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日高 拓海, 石黒 康志, 中村 康輔, 西村 智朗, 高井 和之
2. 発表標題 Modulation of electronic properties of graphene by B+ / N+ beam irradiation
3. 学会等名 第61回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日高 拓海, 吉本 紘輝, 中村 康輔, Zhao Yangzhou, 石黒 康志, 西村 智朗, 高井 和之
2. 発表標題 グラフェンへのB+ / N+ ビーム照射による構造・電子輸送の変調
3. 学会等名 第48回 炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石黒 康志, 児玉 尚子, Kirill Bogdanov, Alexander Baranov, 高井 和之
2. 発表標題 TaS <sub>2</sub> への水素吸着による電子物性への影響
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石黒 康志, 児玉 尚子, Kirill Bogdanov, Alexander Baranov, 高井 和之
2. 発表標題 TaS <sub>2</sub> の NCCDW-ICCDW相転移における層数依存性
3. 学会等名 第39回法政大学イオンビーム工学研究所シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yasushi Ishiguro, Naoko Kodama, Kirill Bogdanov, Alexander Baranov, Kazuyuki Takai
2. 発表標題 Layer-number dependence of NCCDW-ICCDW phase transition in 1T-TaS2
3. 学会等名 Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京電機大学 教員情報ページ  <a href="https://ra-data.dendai.ac.jp/tduhp/KgApp/k03/resid/S000054">https://ra-data.dendai.ac.jp/tduhp/KgApp/k03/resid/S000054</a></p> <p>法政大学 生命科学部 高井研究室ホームページ  <a href="http://takailab.ws.hosei.ac.jp/">http://takailab.ws.hosei.ac.jp/</a></p>
---

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

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
---------	---------