

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15392

研究課題名（和文）合成と精製による遷移金属カルコゲナイドナノチューブの1次元化と物性解明

研究課題名（英文）Creation of one-dimensional transition metal dichalcogenide nanotubes by synthesis and purification and elucidation of their physical properties

研究代表者

蓬田 陽平（Yomogida, Yohei）

東京都立大学・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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、層状物質を筒状に巻いた遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ（TMDC-NT）の合成技術を開発し、構造制御技術と組み合わせることで、未だ実現されていない均一な構造かつ様々な組成の1次元TMDC-NTを創製し、その物性を解明した。具体的には、液相合成前駆体を用いた小径（1次元）TMDC-NTの合成法の開発、様々な組成の1次元TMDC-NTの実現、液相合成前駆体から合成される1次元TMDC-NTの高品位化、合成と構造制御によるTMDC-NTのさらなる1次元化（直径低減）、1次元TMDC-NTのトランジスタ応用・ヘテロ応用を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、層状物質を筒状に巻いた遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ（TMDC-NT）の合成技術を開発し、構造制御技術と組み合わせることで、未だ実現されていない均一な構造かつ様々な組成の1次元TMDC-NTを創製し、その物性を解明した。本成果は、従来の大量合成試料に比べて大幅な直径低減（1次元化）を可能にし、組成の自由度を活かした研究展開を可能にする成果である。また、物性開拓・デバイス性能向上に重要な均一性を確保する上で重要な成果である。今後、本研究を基盤としたさらなるTMDC-NT一次元化の研究、1次元TMDC-NTを用いた新奇物性開拓・デバイス応用の進展が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a synthesis technique for transition metal dichalcogenide nanotubes (TMDC-NTs), which are cylindrical layered materials, and combined it with structure control technique to create one-dimensional TMDC-NTs with a uniform structure and various compositions, which have not yet been realized, and elucidated their physical properties. Specifically, (1) development of synthesis method for small diameter (1D) TMDC-NTs using liquid-phase synthesis precursors, (2) realization of 1D TMDC-NTs of various compositions, (3) improvement of the quality of 1D TMDC-NTs synthesized from the liquid-phase synthesis precursors, and (4) development of the Further 1D TMDC-NTs (diameter reduction) by synthesis and structure control, and (5) Realization of transistor and hetero applications of 1D TMDC-NTs.

研究分野：ナノ構造科学

キーワード：ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

層状化合物を筒状に巻いた遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ(TMDC-NT、**図1**)では、カイラル(らせん)構造に由来した巨大なバルク光起電力効果や、1次元構造に由来した大面積触媒応用等ユニークな研究展開が期待されている。TMDC-NTの物性は、TMDC-NTの構造・組成に依存するため、構造・組成の制御は新奇物性開拓・デバイス性能向上に向けて重要な課題である。例えば、より1次元的な構造の(小径の)試料は、カイラル構造の特徴がより顕著になり、触媒における表面積の面でも有利となる。また、TMDCは、 MX_2 ($M = Mo, W; X = S, Se$)で表され、その組成は、デバイス応用に向けたバンドエンジニアリングに欠かせない要素である。しかし、それらのTMDC-NTの構造・組成の自由度を活かした研究は、合成法の問題により実現されていない。

TMDC-NTの合成は、典型的には、酸化物のナノワイヤ前駆体のカルコゲン化によって行われ、両者の構造には相関がある(**図2**)。しかし、現在の大量合成法では、前駆体の構造が制御されておらず、得られるTMDC-NTの構造はバルク的(平均直径80nm)かつ大きなばらつきがあり(± 50 nm以上)その組成も WS_2 に制限されるという問題があった。TMDC-NTの構造・組成の自由度を活かすためには、バルク的ではなく小径の、様々な組成の、均一なTMDC-NTの合成が求められる。

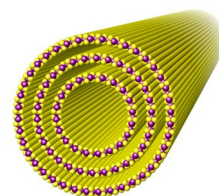


図1 : TMDC-NT

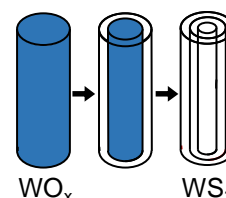


図2 : WS_2 -NTの合成、前駆体(左)とそれから得られるTMDC-NT(右)

2. 研究の目的

本研究では、小径試料の生成に特化した合成法を導入し、申請者の有する構造制御技術と組み合わせることで、未だ実現されていない均一な構造かつ様々な組成の1次元TMDC-NTを創製する。さらに、トランジスタ構造によるフェルミレベルの制御を駆使し、そのユニークな物性を解明する。

3. 研究の方法

本研究の目的は、均一な構造かつ様々な組成の1次元TMDC-NTの創製とその物性解明であり、本目的達成を最も効果的に導く戦略として以下の5項目の方法を用いた。

- (1) 液相合成前駆体を用いた小径(1次元)TMDC-NTの合成法の開発: 1次元TMDC-NTを実現するために、前駆体の直径を低減することで、合成されるTMDC-NTの直径を低減する戦略を採用した。小径のナノワイヤ合成法として知られるソルボサーマル合成(液相合成)法を導入し、小径の酸化タングステンナノワイヤ(WO_x -NW)の合成およびそれを前駆体とした小径の二硫化タングステンナノチューブ(WS_2 -NT)の合成を試みた。
- (2) 様々な組成の1次元TMDC-NTの実現: (1)の研究により、1次元TMDC-NTの合成が可能になったが、その組成は WS_2 に制限されていた。そこで、合成に用いる前駆体・カルコゲンの種類を変え、様々な組成のTMDC-NTの合成を試みた。
- (3) 液相合成前駆体から合成される1次元TMDC-NTの高品位化: (1)の研究により、1次元TMDC-NTの合成が可能になったが、得られる試料は、1次元的なナノチューブ以外に、ナノ粒子・ナノフレーク等の構造不純物を含んでおり、構造の不均一の問題があった。そこで、合成のパラメータである、硫化温度や硫化タイミングを精密に制御し、それらの構造不純物の除去が可能かどうかを調べた。
- (4) 合成と構造制御によるTMDC-NTのさらなる1次元化(直径低減): (1)の研究により、1次元TMDC-NTの合成が可能になったが、その直径は20nm程度に制限されており、液相合成前駆体の構造が制限要因である可能性が示唆された。液相合成前駆体は、直径5nm以下の単結晶の WO_x -NWが束になった多結晶の WO_x -NWであり、これは、多結晶の WO_x -NWを解いて、より小径の前駆体を得る余地が残されていることを示唆する。そこで、分散剤を用いて液中分散させることにより、前駆体の直径低減が可能かどうか、さらにはそれがTMDC-NTの直径低減につながるかどうかを調べた。
- (5) 1次元TMDC-NTのトランジスタ応用・ヘテロ応用: 得られた1次元TMDC-NTのデバイス応用の可能性を示すため、 WS_2 -NT・ WSe_2 -NT薄膜の電気伝導特性をトランジスタ構造により評価した。また、バンドエンジニアリング応用の一環として、異なるTMDC-NTを

同軸積層させたヘテロ接合構造の作製を行った。

4. 研究成果

- (1) 液相合成前駆体を用いた小径 (1次元) TMDC-NT の合成法の開発: 小径の TMDC-NT を得るために、六塩化タングステンのソルボサーマル反応により WO_x -NW を合成し、その平均直径が 17 nm であること、またその多くが小径の単結晶 WO_x -NW からなる多結晶ナノワイヤであることを明らかにした (図3)。また、得られた WO_x -NW を硫黄の供給によりカルコゲン化し、TMDC-NT の合成を試みたところ、平均直径 20 nm の WS_2 -NT が得られた。これは、従来の大量合成試料 (80-100 nm) に比べて大幅な直径低減 (1次元化) を実現していることを示す。
- (2) 様々な組成の 1次元 TMDC-NT の実現: 前駆体・カルコゲンの種類を変えて、様々な組成の TMDC-NT の合成を試みた。カルコゲンにセレンを用いて、(1)と同様の条件で合成を行ったところ、セレン化が進行せず、TMDC-NT は合成されなかった。これは、反応促進剤である水素の導入により解決され、 WSe_2 -NT の合成に成功した (図4)。また、カルコゲンにテルルを用いた実験では、同じ前駆体を用いたにもかかわらず、ナノチューブとは異なる構造が得られることが分かった。このように、種類を変えるだけの単純な実験とはいかなかったが、種類に応じて合成条件を最適化していった結果、最終的に、 $WS_2 \cdot WSe_2 \cdot MoS_2 \cdot MoSe_2$ の TMDC-NT に加え、 $NbS_2 \cdot NbSe_2$ のコアシェルナノワイヤ、 WTe_2 のナノリボン等を得ることに成功した。これは、 WS_2 に制限されている研究の状況を変え、組成の自由度を活かした研究展開を可能とする成果である。
- (3) 液相合成前駆体から合成される 1次元 TMDC-NT の高品位化: 合成される TMDC-NT の均一性を向上するために、合成のパラメータである硫化温度や硫化タイミングを精密に制御し、不均一性の要因となっている構造不純物の除去を試みた。まず、硫化温度を精密に制御して合成を行ったところ、 WS_2 -NT の合成に適した温度は 830-800 度であり、それ以上の温度では、前駆体の構造が壊れてナノ粒子が形成され、それ以下の温度では、ナノチューブの結晶性が低下することが分かった。続いて、硫化温度を 830 度に固定し、硫化のタイミングを変化させて合成を行ったところ、前駆体を高温環境に晒す前に硫化を始めたほうが、ナノフレークの形成が抑えられることが分かり、結果として構造不純物が除去された高品位な TMDC-NT を得ることに成功した (図5)。これは、物性開拓・デバイス性能向上に重要な均一性を確保する上で重要な成果である。
- (4) 合成と構造制御による TMDC-NT のさらなる 1次元化 (直径低減): TMDC-NT のさらなる 1次元化のために、前駆体である多結晶の WO_x -NW を分散させることにより、前駆体 WO_x -NW の直径低減、および合成される TMDC-NT の直径低減を試みた。分散剤としてポリエチレングリコールを用いて、 WO_x -NW をエタノール中に分散させたところ、 WO_x -NW の直径が低減し (平均直径 10 nm 以下)、それにともない WS_2 -NT のさらなる 1次元化に成功した (平均直径 15 nm)。本手法では、直径 10 nm 以下の WS_2 -NT も得ることが可能であり、今後分散の工夫や遠心分離の利用等により、さらなる 1次元化が可能と考えている。
- (5) 1次元 TMDC-NT のトランジスタ応用・ヘテロ応用: 合成された WSe_2 -NT 薄膜を用いてトランジスタを作製し、その両極性伝導を初めて明らかにした (図6)。4桁以上のオンオフ比、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超えるキャリア移動度が得られ、他の TMDC のネットワーク薄膜に比べて高い性能となった。高性能が得られた理由として、 $1 \mu\text{m}$ 以上の長さを有する TMDC-NT では、伝導を阻害する接合の影響が小さいことが考えられる。これらは、1次元 TMDC-NT のデバイス応用に重要な知見と考えている。

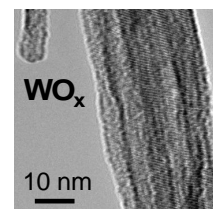


図3: 多結晶ナノワイヤ前駆体

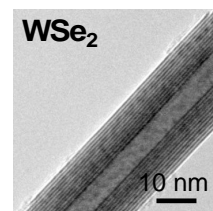


図4: WSe_2 -NT の TEM 像

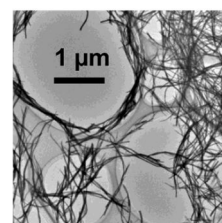


図5: 構造不純物が除去された高品位 TMDC-NT の TEM 像

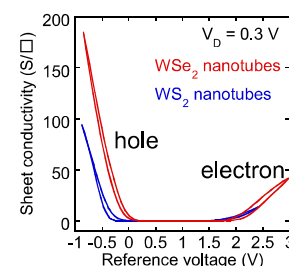


図6: 1次元 TMDC-NT の両極性トランジスタ特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yomogida Yohei, Kainuma Yoshiki, Endo Takahiko, Miyata Yasumitsu, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 116
2. 論文標題 Synthesis and ambipolar transistor properties of tungsten diselenide nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 203106 ~ 203106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005314	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 -
1. 著者名 Nishidome Hiroyuki, Nagai Kohei, Uchida Kento, Ichinose Yota, Yomogida Yohei, Miyata Yasumitsu, Tanaka Koichiro, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Control of High-Harmonic Generation by Tuning the Electronic Structure and Carrier Injection	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 6215 ~ 6221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c02717	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 -
1. 著者名 Ueji Kan, Matsuoka Yuya, Yagi Takashi, Yomogida Yohei, Ichinose Yota, Yoshida Akari, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 117
2. 論文標題 In situ time-domain thermoreflectance measurements using Au as the transducer during electrolyte gating	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 133104 ~ 133104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0023524	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 -
1. 著者名 Yomogida Yohei, Tanaka Takeshi, Tsuzuki Mayumi, Wei Xiaojun, Kataura Hiromichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Automatic Sorting of Single-Chirality Single-Wall Carbon Nanotubes Using Hydrophobic Cholates: Implications for Multicolor Near-Infrared Optical Technologies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 11289 ~ 11297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c02389	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

1. 著者名 Yomogida Yohei, Nagano Mai, Hamasaki Hiromu, Hirahara Kaori, Miyata Yasumitsu, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 60
2. 論文標題 Synthesis of relatively small-diameter tungsten ditelluride nanowires from solution-grown tungsten oxide nanowires	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SCCD02 ~ SCCD02
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/abe201	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 -

1. 著者名 Ichinose Yota, Matsubara Manaho, Yomogida Yohei, Yoshida Akari, Ueji Kan, Kanahashi Kaito, Pu Jiang, Takenobu Taishi, Yamamoto Takahiro, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 5
2. 論文標題 One-dimensionality of thermoelectric properties of semiconducting nanomaterials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 25404
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.025404	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 -

1. 著者名 Yomogida Yohei, Miyata Yasumitsu, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Transistor properties of relatively small-diameter tungsten disulfide nanotubes obtained by sulfurization of solution-synthesized tungsten oxide nanowires	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 085001 ~ 085001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab2acb	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 -

1. 著者名 Ichinose Yota, Yoshida Akari, Horiuchi Kanako, Fukuhara Kengo, Komatsu Natsumi, Gao Weilu, Yomogida Yohei, Matsubara Manaho, Yamamoto Takahiro, Kono Junichiro, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 19
2. 論文標題 Solving the Thermoelectric Trade-Off Problem with Metallic Carbon Nanotubes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 7370 ~ 7376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b03022	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

1. 著者名 Ueji Kan, Matsuoka Yuya, Matsuo Hiroyuki, Yomogida Yohei, Nomoto Kuniharu, Miyamura Kazuo, Yagi Takashi, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 58
2. 論文標題 Thermophysical properties of a single-wall carbon nanotube thin film on Au electrodes evaluated by a time-domain thermoreflectance method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 128006 ~ 128006
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab57b7	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 -

1. 著者名 Wei Xiaojun, Tanaka Takeshi, Li Shilong, Tsuzuki Mayumi, Wang Guowei, Yao Zhihui, Li Linhai, Yomogida Yohei, Hirano Atsushi, Liu Huaping, Kataura Hiromichi	4. 巻 20
2. 論文標題 Photoluminescence Quantum Yield of Single-Wall Carbon Nanotubes Corrected for the Photon Reabsorption Effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 410 ~ 417
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b04095	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

1. 著者名 Komatsu Natsumi, Nakamura Motonori, Ghosh Saunab, Kim Daeun, Chen Haoze, Katagiri Atsuhiko, Yomogida Yohei, Gao Weilu, Yanagi Kazuhiro, Kono Junichiro	4. 巻 20
2. 論文標題 Groove-Assisted Global Spontaneous Alignment of Carbon Nanotubes in Vacuum Filtration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2332 ~ 2338
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.9b04764	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

1. 著者名 Yomogida Yohei, Kainuma Yoshiki, Endo Takahiko, Miyata Yasumitsu, Yanagi Kazuhiro	4. 巻 116
2. 論文標題 Synthesis and ambipolar transistor properties of tungsten diselenide nanotubes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 203106 ~ 203106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0005314	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11件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Ryoga Tanaka, Yohei Yomogida, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 Synthesis of NbSe ₂ nanowires by selenization of niobium oxide nanowires
3. 学会等名 The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Mai Nagano, Yohei Yomogida, Yasumitsu Miyata, and Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 Tellurization of solution-synthesized tungsten oxide nanowires
3. 学会等名 The 59th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yohei Yomogida, Ryoga Tanaka, Mai Nagano, Yasumitsu Miyata and Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 Synthesis of 1D Transition-Metal Dichalcogenides by Chalcogenization of Transition-Metal Oxide Nanowires
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryoga Tanaka, Yohei Yomogida, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 High-yield synthesis of MoS ₂ and MoSe ₂ nanotubes
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mai Nagano, Yohei Yomogida, Hiromu Hamasaki, Kaori Hirahara, Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi
2. 発表標題 Synthesis of WTe ₂ nanowires by tellurization of tungsten oxide nanowires and origin of non-formation of tubular structure
3. 学会等名 The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yohei Yomogida
2. 発表標題 Synthesis of WSe ₂ nanotubes by selenization of tungsten oxide nanowires
3. 学会等名 第57回フラーレン・ナノチューブ・グラフェンシン総合シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 逢田陽平
2. 発表標題 直径の異なる無機ナノチューブの光学特性と伝導特性
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yohei Yomogida
2. 発表標題 Synthesis and sorting of inorganic nanotubes
3. 学会等名 Recent progress in graphene & 2D materials research (RPGR 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yohei Yomogida
2. 発表標題 Synthesis of Relatively Small Diameter Inorganic Nanotubes by Sulfurization of Solution synthesized Nanowire Precursors and Their Transistor Properties
3. 学会等名 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yohei Yomogida
2. 発表標題 Optical properties of inorganic nanotubes with different diameters
3. 学会等名 第58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 2020年

1. 発表者名 逢田陽平
2. 発表標題 カイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの熱電物性
3. 学会等名 日本物理学会第75回秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 遷移金属カルコゲナイドナノチューブの製造方法	発明者 逢田陽平、柳和宏、 田中涼雅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021- 25512	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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