

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410073

研究課題名(和文) CDWナノリボンの電子物性の制御の研究

研究課題名(英文) Study on electronic-property control of CDW nanoribbons

研究代表者

枝 和男 (Eda, Kazuo)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：00193996

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：CDW物質として光応答やバリスティック伝導を示すことが期待されるアルカリ金属モリブデンブルーブロンズのナノリボンの生成メカニズムを明らかにするとともにそれらナノリボンの調製の条件を単相合成に適したものに改良することに成功した。また、本計画の研究過程で新たに見出された高い還元度をもつ α -MoO₃ナノリボンを様々な還元度や粒子状態につくり分ける方法を見出すとともにそのナノリボンが室温でも興味深いガス検知能力を持つこと示すことができた。

研究成果の概要(英文)：Molybdenum blue bronze (MBB) is a CDW (charge density wave) material and its nanosized particles are expected to exhibit good photo-response and ballistic electron conduction. We revealed the formation mechanism of MBB nanoribbons and succeeded in finding out suitable conditions of their single-phase or nearly single-phase preparations.

Furthermore, we succeeded in preparing various kinds of partially reduced α -MoO₃ nanoribbons, the formation of which was found in this research program, and revealed they exhibit interesting properties for various gas detections.

研究分野：固体化学

キーワード：CDW nano particles molybdenum oxide

1. 研究開始当初の背景

(1) 水熱法は、水熱条件下にある溶媒が高い溶解能をもつことを利用した合成法であり、難溶性の化合物でさえ溶解し、物質形成を容易にする非常に有効な方法である。しかし、我々はこの方法を少し違った視点、すなわち、“水熱条件下にある溶媒の高い溶解性”ではなく、“水熱条件下という活性で特異な環境”に着目し、水熱条件下で溶け残る固相が起こす反応について調べ、出発物質の構造を受け継がせることによって生成系の構造制御を可能とする手段として新たな物質の合成法の開発を目指す研究を行ってきた[文献 1. Eda *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **178**, 158 (2005)] .

(2) その研究で固相反応における構造転換前後の構造不整合により結晶の細片化が起こる系があることを見出し[文献 2. Eda *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **183**, 1334 (2010)] ,その細片化とその後の方向選択的な結晶成長を組み合わせるにより、最近、光に応答することで注目されている[文献 3. Ogawa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 256401 (2001)]カリウムブループロンズ $K_{0.3}MoO_3$ を単相ナノリボンに調製する方法を開発することに成功した[文献 4. T. Nishida *et al.*, *Chemistry Letters*, **42**, 1514-1516 (2013)] .

(3) ブループロンズ $M_{0.3}MoO_3$ は常温で 1 次元金属、低温で金属-半導体転移を起こして電荷密度波(CDW)状態を取り、CDW の滑り運動に由来した非線形電気伝導やメモリー効果などの興味深い物性を示す CDW 物質である。CDW 相の出現には系内の伝導鎖間の相互作用が大きく関わっており、結晶のサイズによりその振る舞いが大きく変わることが知られており、1 部の CDW 物質 ($NbSe_3$, $o-TaS_3$) では試料のナノサイズ化により CDW 相が抑制され、まだ議論の余地は残るが、バリスティック伝導などの興味深い挙動に関わるラティンジャー電子液体(LL)相が出現したとする報告もある[文献 5. *Microelectron. Eng.*, **69**, 549 (2003); 文献 6. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 176602 (2004)] .

(4) ブループロンズでは、層間の陽イオンの種類と濃度を変えることによって、伝導鎖の構造を変化させることなく、「電子系の次元性」や「不純物特性」などの因子を変化させることができる。このため、他の多くの CDW 物質と異なり、これらの因子と LL 相や CDW 相に関わる物性との関係を直接調べることができると考えられるが、ブループロンズは蒸気輸送成長などによる合成が難しく、これまでナノリボンなどの形状に調製することはできなかった。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、単相合成に成功している $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの水熱条件下での生成プロセスを明らかにし、その情報を部分的にはあるが合成に成功しているセシウムブループロンズ $Cs_{0.3}MoO_3$ やカリウム・セシウム混晶 $K_xCs_{0.3-x}MoO_3$ のナノリボンの単相合成の実現のために利用する。

(2) 当初目的では、(1)の成果を利用して、様々な組成・サイズをもつブループロンズ・ナノリボンを調製し、単一ナノリボンとしての構造や電子物性を調べ、それらナノリボンの“LL相”や“CDW相”に関わる物性の制御について明らかにすることであったが、予定した電極形成法では目的の計測が叶わないため、電子線リソグラフィ設備などをもつ研究機関との将来の共同研究を目指してブループロンズ・ナノリボンの材料特性の収集を行う。

(3)(2)の一環として、魅力ある新たなナノリボン材料の探索のため、本研究の過程で見出された高い還元度を持つ $-MoO_3$ ナノリボンの調製法の開発を行い、得られるナノリボンの材料特性の収集を行い、電子線リソグラフィ設備を用いた共同研究の実施に向けた研究対象の開発を行う。

3. 研究の方法

(1)既に確立している $K_{0.3}MoO_3$ の単相ナノリボン調製条件下での構造転換過程を追跡し、走査電子顕微鏡(SEM)観察・粉末X線回折・走査透過電子顕微鏡(STEM)観察により、構造変換挙動の詳細を捉え、構造変換メカニズムを明らかにする。

(2)(1)で得られた知見を参考にして、これまでの研究で分かっている $Cs_{0.3}MoO_3$ や $K_xCs_{0.3-x}MoO_3$ ナノリボンの合成条件の改良を行い、単相でのナノリボン調製条件の確立を行うとともに、これらブループロンズのナノリボン生成における $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの生成メカニズムとの違いを明らかにする。

(3)合成されたナノリボン試料から適当なサイズのナノリボン粒子を分離・分散させる溶媒や処理条件を明らかにし、それを用いて単一ナノリボン粒子を基板上に載置して、単一ナノリボン粒子の電流-電圧特性やその温度変化の測定を行う。

(4)本研究の過程で見出された $-MoO_3$ ナノリボンを様々な条件で合成を行い、得られるナノリボンの組成・構造・電気物性を調べる。

4. 研究成果

(1) $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの生成過程を詳細に調べたところ、その生成は出発物質の特定の

X線回折ピークの消失後に起こる事が明らかになった(図1). 結晶構造因子の解析やそれに基づいたX線回折パターンのシミュレーションなどから, この回折ピーク消失は半位相ずれた酸化物骨格の形成と関係する構造欠陥の出現によるものと

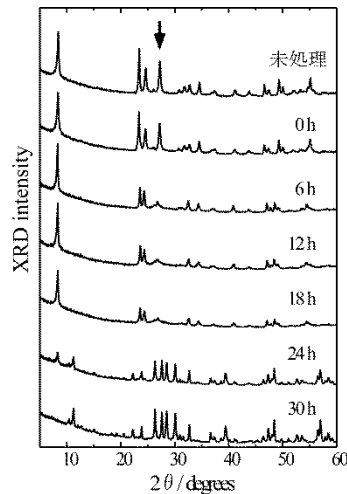


図1. XRDパターン: $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの生成過程

帰属できた. また, EDで調べたところ $K_{0.3}MoO_3$ への構造転換前の出発物質には, 処理前には見られなかった長範囲規則構造による二つに割れ長く広がったスポットが観察でき(図2), 上述した酸化物骨格の構造欠陥と関連した2次元の長範囲規則構造が構造中に形成されることがわかった. それに伴って生じる歪により $K_{0.3}MoO_3$ への固相構造転換が進むことが示唆される.

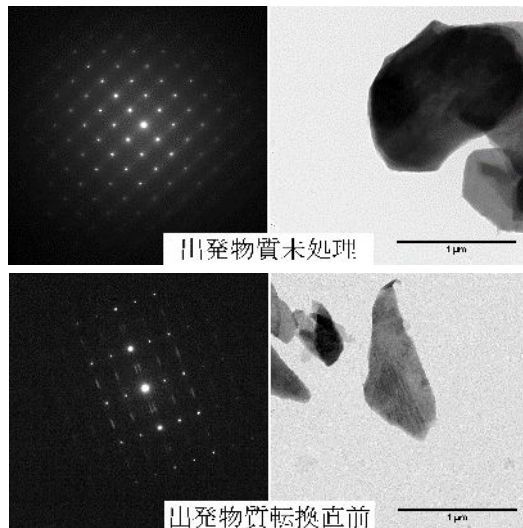


図2. TEMとED像: $K_{0.3}MoO_3$ の構造転換前試料

(2)これまでの我々の研究で分かっている $Cs_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの調製方法を参考に, 様々な条件をつめて合成法の改良を行ったところ, 我々以外の研究グループが合成できていない, 伝導鎖間の最も広がったブルーブロンズである $Cs_{0.3}MoO_3$ のナノリボンをほぼ単相で調製する方法を確立することができた(図3,4). そして, その条件を用いて $Cs_{0.3}MoO_3$ ナノリボンの生成過程を追跡したところ, $Cs_{0.3}MoO_3$ の生成の場合には出発物質からまず $Cs_2Mo_4O_{13}$ の生成が起こり, この $Cs_2Mo_4O_{13}$ 相の消費・消失に伴って $Cs_{0.3}MoO_3$ ナノリボンが生成する. このため,

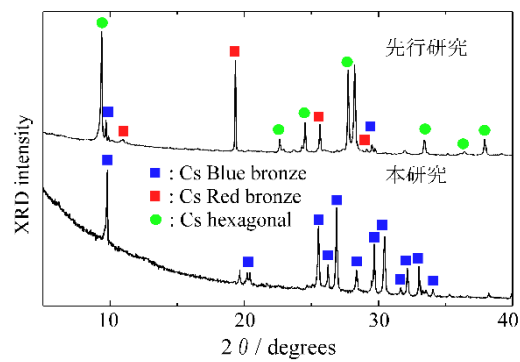


図3. XRDパターン: $Cs_{0.3}MoO_3$ ナノリボン

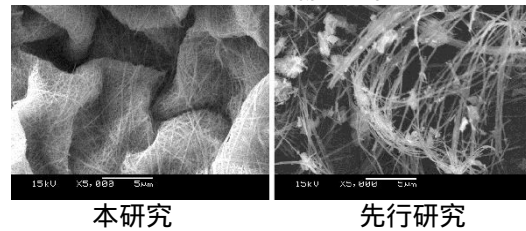


図4. SEM像: $Cs_{0.3}MoO_3$ ナノリボン

$Cs_{0.3}MoO_3$ の生成は必ずしも固相で進行するとは限らず, 溶液から直接形成される可能性もあることが分かった. そして, その調製条件は, $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボンのものとはかなり異なっており, 混晶系 $K_xCs_{0.3-x}MoO_3$ ナノリボンの調製にはその二つの方法に基づいた調製法を用いることが可能であることもわかった. しかし, いずれの場合も主成分側に圧倒的に偏った組成の $K_xCs_{0.3-x}MoO_3$ ナノリボンの合成しか実現することはできなかった.

(3)合成されたナノリボン試料を様々な溶媒や分散条件で分散させた分散液をシリコン基盤に滴下し, 乾燥後のナノリボン粒子のサイズや分散状態

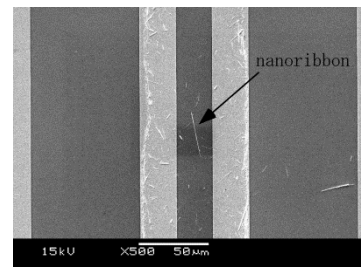


図5. 基板上的 $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボン

をSEMにより観察し, 適当なサイズのナノリボン粒子を分離・分散させる条件を確立することができた. その分散液を電極が配されたシリコン基盤に滴下したところ, 溶媒の乾燥過程で電極に沿って溶媒が流れ, 電極間を跨ぐようなナノリボン粒子の載置が可能ではないことが分かった(図5). したがって, 研究目的の達成には我々が保有していない電子線リソグラフィーなどによる試料上への電極形成が必要であるため, 共同研究などによる将来の実現を見据えて, 現時点で可能な方法での $K_{0.3}MoO_3$ ナノリボン試料の物性評価を行った. 図6は圧粉体試料に銀ペーストにより4端子を形成して室温から4 Kの温度領域での測定により得られた抵抗温度特性を示したものである. 低温域では装置の測定限界を超えたため, 正しい抵抗は測定できていないが全温度領域で半導体の性質を示しており, 粒

子間の接触抵抗の寄与が考えられる。単一粒子に2端子を形成した場合の結果は、図7に示される。この場合も電極との接触抵抗のため全領域で半導体的であった。以下に示す -MoO₃ ほどではないが、ガスへの応答も示した。

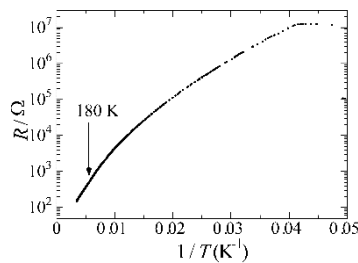


図6. 抵抗温度特性: K_{0.3}MoO₃ ナノリボン4端子圧粉体測定

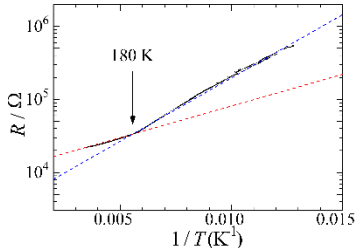


図7. 抵抗温度特性: K_{0.3}MoO₃ ナノリボン2端子単粒子測定

(4)処理温度や処理時間を様々に変えて、-MoO₃ナノリボンの生成を調べたところ、図8に示すようなしなやかな紙状自立シートとして形成できるナノリボンが調製できることがわかった(図9)。ナノリボンは、図9のED像が示すように -MoO₃に同定できるが、調製条件により、濃青色から灰白色まで様々な還元状態やナノ粒子状態のナノリボンとして作り分けることもできた(図10)。電気物性などを調べるため、紙状に形成したシートの1部を切り出し、伝導性ペーストで電極を描き、電

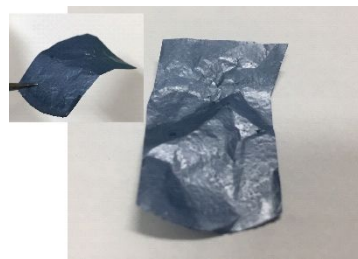


図8. MoO₃ナノリボンシート

気抵抗を測定したところ通常の計測機器の抵抗測定領域内の抵抗を示した。また、抵抗変化を用いて、ガス検知能を調べたところ、室温でもH₂やエタノールに反応することも明らかになった(図11)。

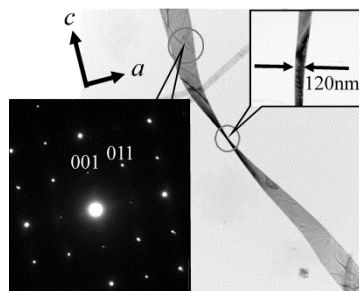


図9. TEMとED像: MoO₃ナノリボン

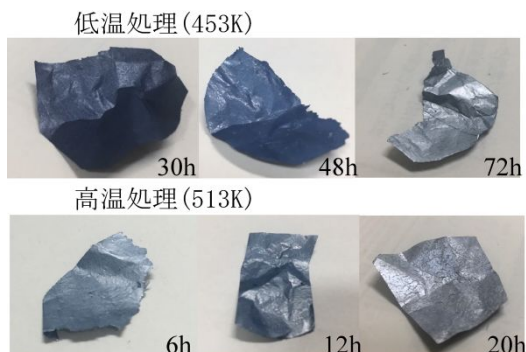


図10. SEM像: 種々のナノリボンシート

気抵抗を測定したところ通常の計測機器の抵抗測定領域内の抵抗を示した。また、抵抗変化を用いて、ガス検知能を調べたところ、室温でもH₂やエタノールに反応することも明らかになった(図11)。

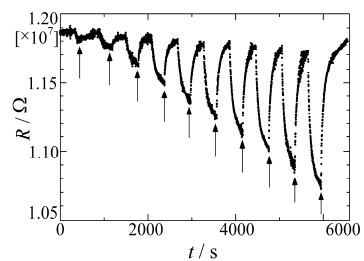


図11. MoO₃ナノリボンシートのH₂の濃度に対する応答

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

1)西田孝昌・新垣圭悟・枝和男, -MoO₃ナノリボンの調製とそのガス検知特性, 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年 3 月 18 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川県).

2) T. Nishida, T. Okazaki, K. Eda, T. Yanagida, Preparation and electrical properties of molybdenum blue bronze nanoribbons, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015 年 12 月 17 日, Honolulu, Hawaii, USA).

3)西田孝昌, 枝和男, Mo_{0.3}MoO₃ ナノリボンの電気物性, 日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉県).

4)小池謙太, 枝和男, 西田孝昌, 酸化物ナノリボンの機能探索: 電気学的手法による触媒能の研究, 日本化学会第 95 春季年会 (2015 年 3 月 26 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 千葉県).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~eda/>

6. 研究組織

(1)研究代表者
枝和男 (EDA, Kazuo)
神戸大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 00193996

(2)研究分担者
高橋一志 (Takahashi, Kazuyuki)
神戸大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60342953