

Poster presentation | 17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials : 17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials (Poster)

📅 Tue. Sep 17, 2024 9:30 AM - 11:30 AM JST | Tue. Sep 17, 2024 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏢 P01
(Exhibition Hall A)

[17a-P01-1~66] 17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials (Poster)

[17a-P01-1]

The Effect of Iron Catalyst on Microwave-assisted Synthesis of Carbon Nano-wall

○Takamasa Enomoto¹, Miyu Kaneda², Hiroyuki Kobayashi^{1,2}, Shinpei Yamamoto¹, Naoshi Ikeda² (1.Sankei Giken Kogyo Co., Ltd., 2.Okayama Univ.)

[17a-P01-2]

Synthesis of hydrogen substituted graphdiyne onto fluorine-doped tin oxide substrates

○Hikaru Yamamoto¹, Chellamuthu Jeganathan¹, Hara Masanori¹, Yoshimura Masamichi¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[17a-P01-3]

Development of carbon nanotube anode for all-solid-state batteries with inorganic solid electrolyte

○Yuta Kurachi¹, Shuichi Arakawa¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[17a-P01-4]

Fabrication and evaluation of fullerene derivative-doped C₆₀ fullerene nanowhiskers

○Takato Shibata¹, Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[17a-P01-5]

Effect of Platinum Addition on Magnetic Properties of Iron-filled Carbon Nanotubes Grown on Nickel Catalyst Films

○Yuki Yano¹, Yuji Fujiwara¹, Sato Hideki¹ (1.Mie Univ.)

[17a-P01-6]

High-speed Synthesis and Characterization of B-doped Carbon Nano-wall

○Miyu Kaneda¹, Takaki Kayahara², Yukimasa Fukada³, Kenji Yoshii³, Tatsuo Fukuda³, Akitaka Yoshigoe³, Masaaki Kobata³, Naoshi Ikeda¹, Jun Kano¹, Tatsuo Fujii¹ (1.Grad. Sch. of Env. Life. Nat. Sci. and Tech., Okayama Univ., 2.Faculty of Science, Okayama Univ., 3.JAEA)

[17a-P01-7]

Tracking the growth rate of semiconducting and metallic carbon nanotubes under variable temperatures

○(M2)Ryuji Fujiwara¹, Shohei Chiashi¹, Shigeo Maruyama¹, Keigo Otsuka¹ (1.Univ. of Tokyo)

[17a-P01-8]

Elucidation of growth process of single-walled carbon nanotubes from Fe catalysts on alumina support layer by in situ XAFS measurement

○Jumpei Horiuchi¹, Shinya Mizuno¹, Takahiro Saida^{1,2}, Shigeya Naritsuka¹, Takahiro Maruyama^{1,2} (1.Meijo Univ., 2.Meijo Nano Res.)

[17a-P01-9]

Synthesis of nitrogen-doped expanded graphite for sodium-ion battery anodes

OTasuku Otsuka¹, G.R.A. Kumara², Masanori Hara¹, Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Tech. Inst., 2.Nat. Inst. Fund. Stud.)

◆ English Presentation

[17a-P01-10]

Separation of Catalysts from Carbon Nanotubes Synthesized by Microwave-Assisted Heating

OIPutu Abdi Karya¹, Masakatsu Fujii¹, Kohei Nakagawa², Yota Kageyama¹, Muhammad Al Jalali¹, Fumihiko Nishimura³, Toyohiko Nishiumi¹, Takayuki Asano¹, Seitaro Mitsudo¹ (1.Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui, 2.FIR, Univ. of Fukui, 3.HISAC, Univ. of Fukui)

[17a-P01-11]

Study on dispersant for new power generating paper based on carbon-nanotube-composite paper utilizing mist flow

OHiyu Mitsumaki¹, Koya Arai², Takahide Oya^{1,3} (1.Grad. School Eng. Sci., Yokohama National Univ, 2.Mitsubishi Materials, 3.IMS, Yokohama National Univ)

[17a-P01-12]

Improving power generation efficiency of paper dye-sensitized solar cells using carbon nanotube composite papers by Introducing TiO₂

OYi Kou¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad School Eng. Sci.,Yokohama National Univ., 2.IMS,Yokohama National Univ.)

[17a-P01-13]

Performance improvement of carbon nanotube composite thread transistors by using new surfactant for its making process

OHiroyuki Kodaira¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama National Univ, 2.IMS, Yokohama National Univ)

[17a-P01-14]

Battery-less temperature monitoring using CNT kirigami-thermoelectric device

ODaijiro Hongu¹, Ken Nishiura³, Hideki Uchida³, Masahiro Motosuke², Takashi Nakajima¹ (1.Dep. Of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci., 2.Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ. of Sci., 3.Zeon Corp.)

[17a-P01-15]

Voltage Application and Resistance Change to a-C Film using Gap Electrodes

ORikuta Nomura¹, Kazuyoshi Ueno¹ (1.Shibaura Inst. Tech.)

[17a-P01-16]

Soft actuator based on carbon nanotube composite papers using kirigami technique

ORyodai Toyomasu¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama National Univ., 2.IMS, Yokohama National Univ.)

[17a-P01-17]

Improving Sensitivity of CNT-based NO₂ Gas Sensor by Decorating TiO₂ Nano Particles

OHirokatsu Ito¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹ (1.Tokyo Univ. of Science, 2.Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology)

[17a-P01-18]

Contact formation between CNT@BNNT heteronanotubes and metal electrodes

OMakoto Shimizu¹, Taiki Inoue¹, Yoshihiro Kobayashi¹ (1.Osaka Univ.)

[17a-P01-19]

Development of pixel separation process for bolometric CNT infrared detectors

○Norika Fukuda¹, Tomo Tanaka^{1,2}, Noriyuki Tonouchi^{1,2}, Megumi Kanaori¹, Ryota Yuge^{1,2}
(1.AIST, 2.NEC)

[17a-P01-20]

Electrical Property Control of Nanocarbon Random Networks for Physical Reservoir Applications: Effects of Insulating Nanomaterial Addition

○Kento Suzuki¹, Taiki Inoue¹, Yuta Nishina², Yoshihiro Kobayashi¹ (1.Osaka Univ., 2.Okayama Univ.)

[17a-P01-21]

Power output improvement by multi-staged tribo-electric nano-generator using carbon nanotube composite papers

○Kazuki Okochi¹, Takahide Oya^{2,1} (1.YNU, 2.IMS, YNU)

[17a-P01-22]

Magnetic Properties of Polymer Nanofibers Containing Iron-filled Carbon Nanotubes

○Takumi Tsunekawa¹, Yuji Fujiwara¹, Hideki Sato¹ (1.Mie Univ.)

[17a-P01-23]

Graphene growth on Ge(110) from photoresist as a solid carbon source

○(M1)Reiji Takeda¹, Fumihiko Maeda¹ (1.Fukuoka Inst. of Tech.)

[17a-P01-24]

Step wandering process in graphene growth by Polymer-Assisted Sublimation Growth

○(M1)Takuto Nishina¹, Wataru Norimatsu¹ (1.Waseda Univ.)

[17a-P01-25]

Analysis of graphene growth mechanism on h-BN flakes

○(B)Aoi Sasanuma¹, Hayato Watanabe², Yunosuke Miyashita³, Ryosuke Takatsuka³, Kenji Watanabe⁵, Takashi Taniguchi⁵, Tatsuro Hanajiri^{1,3,4}, Ryouta Negishi^{1,3,4} (1.Toyo Univ., 2.Osaka Univ. Graduate School, 3.Toyo Univ. Graduate School, 4.BNC, 5.NIMS)

[17a-P01-26]

Chemical and structural analysis of Ni(111) for graphene growth applications

○Katsuyuki Yagi¹, Agus Subagyo¹, Makoto Sato¹, Makoto Owada¹, Koki Nakane¹, Eiji Hatta¹, Kazuhisa Sueoka¹ (1.Hokkaido Univ.)

[17a-P01-27]

Direct growth of graphene on substrates using a vacuum heating for bilayered C and Ni films

○(M2)Sato Makoto¹, Subagyo Agus¹, Owada Makoto¹, Yosino Fujinari¹, Nakane Kouki¹, Yagi Kazuyuki¹, Hatta Eiji¹, Sueoka Kazuhisa¹ (1.Hokkaido Univ.)

[17a-P01-28]

Dependence of EBAC images on gate voltage for K-doped few-layer graphene FETs

○Yuki Okigawa¹, Tomoaki Masuzawa², Hideaki Nakajima¹, Toshiya Okazaki¹, Takatoshi Yamada¹ (1.AIST, 2.Shizuoka Univ.)

[17a-P01-29]

Detailed analysis of graphene observation by optical microscope

○Mikihiko Kato¹, Xinwei Zhao¹ (1.Tokyo Univ. of Sci)

[17a-P01-30]

Characterization of Bromine- and Potassium-Doped Stacked Graphene by Raman Spectroscopy

○Tomoaki Masuzawa¹, Yuki Okigawa², Takatoshi Yamada² (1.Shizuoka Univ., 2.AIST)

[17a-P01-31]

Surface morphology and crystallinity of graphene oxide thin films reduced by high temperature annealing in ethanol vapor environment

○(M1)Satoshi Kanda¹, Naoki Shimazaki¹, Tomoaki Yamashita¹, Tomohumi Ukai², Shunji Kurosu², Tatsuro Hanajiri^{1,2}, Toru Maekawa², Yuta Nishina³, Ryota Negishi^{1,2} (1.Toyo Univ. Graduate School, 2.BNC, 3.Okayama Univ.)

[17a-P01-32]

Improved Homogeneity of High-Quantum-Yield Graphene Quantum Dots Separated via Column Chromatography

○(M2)Natsuno Ishii¹, Takuya Hosokai², Toshiki Sugai¹, Shota Kuwahara¹ (1.Toho Univ., 2.AIST)

[17a-P01-33]

Control of Electrical Properties of Stacked Graphene Using Molecular Modification

○Rion Ikoma¹, Hyoga Kasatani¹, Takeshi Watanabe¹, Shinji Koh¹ (1.Aoyama Gakuin Univ.)

[17a-P01-34]

Molecular dynamics of thermal property control in electron-irradiated graphene

○Ryohei Higashiyama¹, Kenji Yoshida¹, Masaaki Yasuda¹ (1.Osaka Met. Univ.)

[17a-P01-35]

Study of synthesis and electronic properties of turbostratic stacked multilayer graphene

○(M2)Tomoaki Yamashita¹, Tomofumi Ukai², Shunji Kurosu², Tatsuro Hanajiri^{1,2}, Toru Maekawa², Yuta Nishina³, Tomohiro Yamaguchi⁴, Koji Ishibashi⁴, Ryota Negishi^{1,2} (1.Toyo Univ. Graduate School, 2.Bio-nanoelectronics research center, 3.Okayama Univ., 4.RIKEN)

[17a-P01-36]

Electrical transport properties of graphene layers grown on h-BN flake

○(B)Yusei Terada¹, Yunosuke Miyashita², Kenji Watanabe⁴, Takashi Taniguchi⁴, Tatsuro Hanajiri^{1,2,3}, Ryota Negishi^{1,2,3} (1.Toyo Univ., 2.Toyo Univ. Graduate School, 3.BNC, 4.NIMS)

[17a-P01-37]

Raman spectroscopy analysis in graphene on plasmonic nano gratings

○Manabu Iwakawa¹, Shoichiro Fukushima¹, Masaaki Shimatani¹, Shinpei Ogawa¹ (1.Mitsubishi Electric)

[17a-P01-38]

Photo-thermoelectric effect-driven detection of optical communication wavelength light in graphene/hBN heterostructures

○Makoto Ogo¹, Yodai Sato¹, Byunghun Oh¹, Daichi Kozawa², Ryo Kitaura², Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Satoshi Moriyama¹, Junichi Fujikata³, Takuya Iwasaki² (1.Tokyo Denki Univ., 2.NIMS, 3.Tokushima Univ.)

[17a-P01-39]

Study on direct growth of graphene between electrodes using catalytic microstructures

○Makoto Owada¹, Agus Subagyo¹, Makoto Sato¹, Kouki Nakane¹, Katsuyuki Yagi¹, Eiji Hatta¹, Kazuhisa Sueoka¹ (1.Hokkaido Univ.)

[17a-P01-40]

Formation of SiO₂ film by ozone oxidation for graphene/Si solar cell application

○Tohya Yoshino¹, Agus Subagyo¹, Makoto Owada¹, Koki Nakane¹, Katuyuki Yagi¹, Eiji Hatta¹, Sueoka Kazuhisa¹ (1.Hokkaido Univ.)

[17a-P01-41]

Chemical etching of silicon with photochemically reduced graphene oxide

○(M1)Yuki Miura¹, Toru Utsunomiya¹, Takashi Ichii¹ (1.Kyoto Univ.)

[17a-P01-42]

Improvement of Doping Concentration in Multilayer Graphene Films by Thermal CVD

○Taisei Higashino¹, Kazuyoshi Ueno¹ (1.Shibaura Inst. Tech.)

[17a-P01-43]

Preparation of few layers graphene intercalated with Sr

○Hideyuki Yoshikawa¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹, Taichiro Nishio¹ (1.Tokyo Univ. of Science, 2.Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology)

[17a-P01-44]

Direct growth of BN thick film on Si substrate by atomic layer deposition

○Jun Usami¹, Yuki Okamoto¹, Takeshi Fuji¹ (1.AIST)

[17a-P01-45]

Selection of molybdenum precursors characteristic for MoS₂ layer number fine control.

○Yuki Ono¹, Yoshiki Sakuma², Takashi Matsumoto¹, Hiroki Yamada¹ (1.TTS, 2.NIMS)

[17a-P01-46]

Synthesis of TaS₂ continuous thin films by chemical vapor deposition with separated-flow system

○miu Ebashi¹, Takashi Yanase¹ (1.Toho univ.)

[17a-P01-47]

Observation of SHG in highly oriented MoS₂ monolayer films grown by MOCVD

○(M1)Asato Suzuki¹, Yoshiki Sakuma², Michio Ikezawa¹ (1.Tsukuba Univ., 2.NIMS)

[17a-P01-48]

Crystallinity evaluation of atomically layered films using fast Fourier transform of cross-sectional TEM images

○Naoki Matsunaga¹, Takanori Shirokura², Hitoshi Wakabayashi² (1.Tokyo Tech, 2.Innovative Research)

[17a-P01-49]

Observation of short-period Moiré superlattices by piezoresponse force microscopy

○Kota Tanaka¹, Hao Ou¹, Taishi Takenobu¹ (1.Nagoya Univ.)

[17a-P01-50]

Strain Modulation of MoS₂ by Tuning the Transfer Process

○Mitsuhiro OKADA¹, Yuki Okigawa¹, Takatoshi Yamada¹ (1.AIST)

[17a-P01-51]

Effect of intrinsic defects caused by off-stoichiometry on the physical properties of SnS thin films

○(D)Taichi Nogami¹, Daiki Motai¹, Issei Suzuki¹, Takahisa Omata¹ (1.Tohoku Univ.)

[17a-P01-52]

Synthesis of Janus Layered Group 13 Monochalcogenide Atomic Layers

○(M1)Shouhei Yamaguchi¹, Hong En Lim¹, Keiji Ueno¹ (1.Saitama Univ.)

[17a-P01-53]

Charge transfer doping of MoS₂ by in situ generation of dopant molecules

○Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Tokyo Univ.)

[17a-P01-54]

Dependence of Photocurrent of MoS₂-FET on the amount of the adsorbed CuNPc

○Tsuyoshi Takaoka¹, Gaku Kosuge², Haotian Liu², Kazuki Kurosawa², Sushen Chandra Devsharma², Atsushi Ando³, Tadahiro Komeda¹ (1.IMRAM, Tohoku Univ., 2.Sci, Tohoku Univ., 3.AIST)

[17a-P01-55]

Influence of interfacial layer on the inverse spin Hall effect of Bi₂Te₃/CoFeB

○Misako Morota¹, Shogo Hatayama¹, Wipakorn Jevasuwan², Naoki Fukata², Yuta Saito^{1,3} (1.AIST, 2.NIMS, 3.Tohoku Univ.)

◆ English Presentation

[17a-P01-56]

Electronic state modulation of MoS₂ using monovalent benzyl viologen solution

○Mao Xu¹, Chen Li¹, Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[17a-P01-57]

Insertion of Insulating Polymer Layer into Electrode Contact in WSe₂ MOSFET

○(M1)Ryoichiro Naoi¹, Durgadevi Elamaram¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[17a-P01-58]

The effect of electrode materials on MoTe₂ vertical devices

○Naoki Kumagai¹, Haruki Sugino¹, Kentaro Uzawa¹, Hirotaka Tsutsui¹, Takuya Iwasaki², Shu Nakahara³, Takayuki Tsukagoshi⁴, Katsuyoshi Komatsu⁴, Tadaomi Daibou⁴, Satoshi Moriyama¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.NIMS, 3.Tokyo Univ. Tech., 4.KIOXIA)

[17a-P01-59]

Environmental dependence of electrical properties in hBN/1L-MoTe₂ channel FETs

○(M1)Taku Yoshimura¹, Hiroshi Shigeno¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Yusuke Hoshi¹ (1.Tokyo City Univ., 2.NIMS)

[17a-P01-60]

Fabrication Process and Transistor Characteristics of MoS₂-FET toward Graphene/MoS₂ Hetero-Junction FET

○KENTO MIMURA¹, TAKAYUKI HASEGAWA¹, YOSHIYUKI HARADA¹, MASATOSHI KOYAMA¹, TOSHIHIKO MAEMOTO¹, AKIRA FUJIMOTO¹ (1.Osaka Inst Tech.)

◆ English Presentation

[17a-P01-61]

Enhanced MoS₂ Memristor Emulating Synaptic Behavior through Contact Engineering

○(P)Elamaran Durgadevi¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[17a-P01-62]

Floating gate FET based on MoS₂ with a TaO_x/TaS₂ heterostructure

○(M1)YUTARO SAHASHI¹, MITSURU INADA¹, SHINGO SATO¹, KEIJI UENO², MAHITO YAMAMOTO¹
(1.Kansai Univ, 2.Saitama Univ)

[17a-P01-63]

Characterization of VO_x/VSe₂ heterostructure-baesd ReRAM

○(M2)Yuta Nakamura¹, Mitsuru Inada¹, Keiji Ueno², Mahito Yamamoto¹ (1.Kansai Univ.,
2.Saitama Univ.)

[17a-P01-64]

Reduction of contact resistances in metal/MoS₂ junction by electric double layer doping

○(M1)Fumiya Minatogawa¹, Jyunya Mori¹, Takahiko Endo², Yasumitsu Miyata², Taishi
Takenobu¹ (1.Nagoya Univ., 2.Tokyo Metropolitan Univ.)

[17a-P01-65]

Electric double layer light-emitting devices of transition metal dichalcogenides

○Keisuke Yamada¹, Rei Usami¹, Koshi Oi¹, Takahiko Endo², Yasumitsu Miyata², Taishi
Takenobu¹ (1.Nagoya Univ., 2.Tokyo Metropolitan Univ.)

[17a-P01-66]

Photovoltaic properties of methylated germanane thin-film transistors

○Kohei Hachiya¹, Yuki Hiraoka¹, Hiroshi Tabata¹, Mitsuhiro Katayama¹, Osamu Kubo^{1,2}
(1.Osaka Univ., 2.Gihu Univ.)

マイクロ波によるカーボンナノウォール合成の鉄系触媒効果

The Effect of Iron Catalyst on Microwave-assisted Synthesis of Carbon Nano-wall

三恵技研工業株式会社¹, 岡山大学院環境自然²

○榎本 貴允¹, 金田 美優², 古林 宏之^{1,2}, 山本 真平¹, 池田 直²

Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.¹, Grad. Sch. of Env. Life. Nat. Sci. and Tech. Okayama Univ.²,

°Takamasa Enomoto¹, Miyu Kaneda², Hiroyuki Kobayashi^{1,2}, Shinpei Yamamoto¹, Naoshi Ikeda²

E-mail: h_enomoto@sankei-gk.co.jp

複数層のグラフェンからなる3次元構造体であるカーボンナノウォール(CNWs)は、グラフェンがもつ高い導電性によって優れた電磁波吸収性能を発揮することが期待されている^[1]。我々はこのCNWsを電磁波吸収部材として実用利用するために、CNWsを樹脂と混合することで成形体を形成することを考えているが、そのためには粉末状のCNWsを得る必要がある。しかしCNWsは基板上への合成例がほとんどであり、粉末状でのCNWs合成手段は提案されていなかった。そこで、我々はFigure 1に示すようなマイクロ波によって固体炭素を炭素プラズマ化させるプロセスを用いてCNWsをミルドした粉末状のカーボンファイバー(CF)上に合成する装置を発明した^[1,2]。

カーボンナノチューブ合成では金属触媒を用いて成長を促進させ収率を向上させる手法が知られているが^[3]、CNWs合成では報告は少ない。そこで本研究はマイクロ波を用いたCNWs合成で、金属触媒として鉄触媒の効果を調べ、CNWs合成に最適な鉄触媒添加量を探索しCNWsの収率向上に適切な条件を得ることを目的とした。

CNWsの合成は上記マイクロ波装置で実施し、鉄触媒はミルドした粉末状のCFを鉄アセチルアセトナート[Fe(acac)₃]溶液に浸漬し、乾燥し溶媒を除去することで添加した。

本実験により得られたCNWs被覆率の鉄触媒添加量依存性をFigure 2に示す。鉄触媒添加量はCF単位重さ当たりの[Fe(acac)₃]分子モル数としている。また、ここでCNWsの被覆率はランダムに選んだ30本のCFを走査型電子顕微鏡で50,000倍に拡大して観察し、CNWs形成が確認されたCFの割合から求めた。点線で示すように、CNWs被覆率は鉄触媒添加量0.14 mmol/g付近で最大となった。鉄触媒によってCNWsの成長が促進された一方で、CNWsを被覆する先であるCF自体も分解する可能性があり、成長と分解のバランスから最適な添加量が存在すると考えられる。

<参考文献>

[1] 特開 2021-57545 [2] 特開 2019-99989 [3] S. Sato, *et al.*, *J. Aerosol Res.*, **20**, 108-115, 2019.

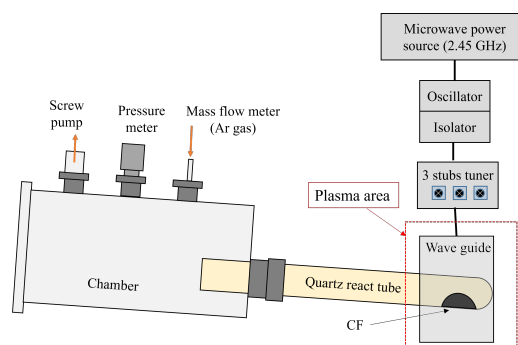


Figure 1. Schematic diagram of the equipment used for the CNWs-synthesis

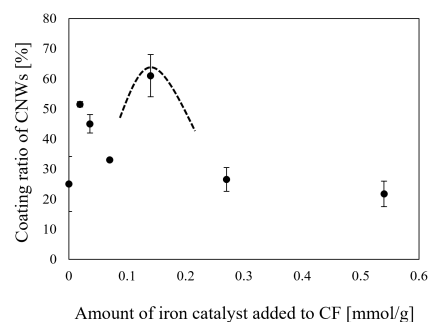


Figure 2. Relationship between coating ratio of CNWs and amount of iron catalyst added to CF

フッ素ドーパ酸化スズ上への水素置換グラフィジンの合成

Synthesis of hydrogen substituted graphdiyne onto fluorine-doped tin oxide substrates

豊田工大工[○](M2) 山本 輝, (P) Jeganathan Chellamuthu, 原 正則, 吉村 雅満

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

[○]Hikaru Yamamoto, Jeganathan Chellamuthu, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura

E-mail: sd23444@toyota-ti.ac.jp

近年、持続開発社会の実現に向けて、高性能太陽電池の開発や実用化が進められている。簡便に作製でき、意匠性のある色素増感太陽電池 (DSSC) は、シリコン系太陽電池 (>26%^{[1])} と比較してエネルギー変換効率 (PCE) が低い。高い伝導率^[2]と多くの細孔構造を持つ水素置換グラフィジイン (HsGDY) は DSSC の PCE を向上させる対極材料として期待されている。これまでに、Cu^[3]などの金属基板上への合成法の報告はあるが、DSSC への応用のためには、透明なフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) 上への合成を行う必要がある。本報告では、①液体触媒法と②挟み込み法により HsGDY の合成を試みたので報告する。

①では copper(II) acetate と polyvinylpyrrolidone 水溶液を FTO 基板上にスピコートし、②では 2 つの FTO 基板間に、ethanol, acetone, HCl で 10 分ずつ洗浄した Cu 基板を挟み込む(Fig.1)。次に、1,3,5-Triethynylbenzene、pyridine、piperidine の混合溶液に 60℃で 1 日浸して合成した。原子間力顕微鏡(AFM)から、両者とも HsGDY 特有のネットワーク構造が観察され(Fig.2)、Raman 分光法から、1935 cm⁻¹、および、2225 cm⁻¹ 付近に-C≡C-由来のピークが確認でき(Fig.3)、両手法とも HsGDY 合成が可能であることがわかった。

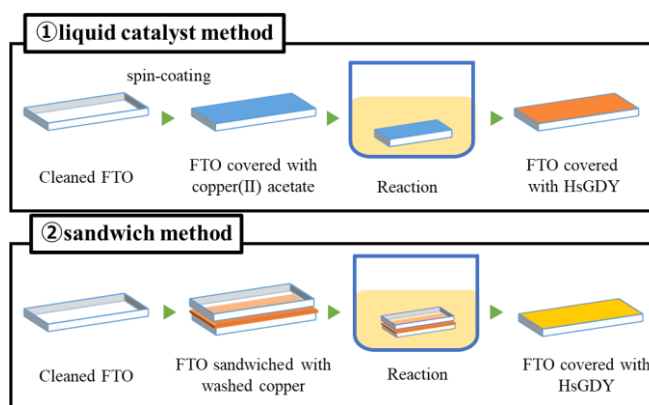


Fig.1 ①liquid catalyst method and ②sandwich method

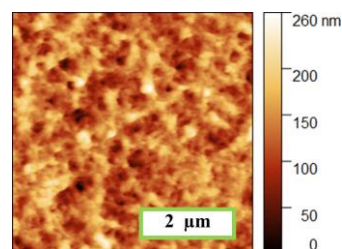


Fig.2 AFM image of HsGDY

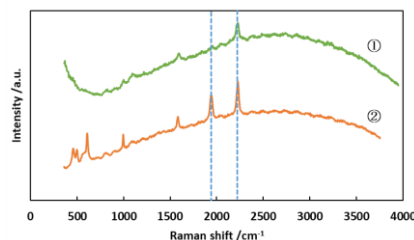


Fig.3 Raman spectrum of HsGDY

参考文献:

- [1] W. Cui *et al.*, *Materials Today Nano*, **22**, 100329 (2023).
- [2] J. Li *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **31**, 2100994 (2021).
- [3] J. He *et al.*, *Nature Communications*, **8**, 1172 (2017).

無機固体電解質を用いた全固体電池用カーボンナノチューブ負極の開発

Development of carbon nanotube anode for all-solid-state batteries with inorganic solid electrolyte

豊田工大工 〇(M2)倉地雄太, 荒川 修一, 原 正則, 吉村 雅満

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

〇Yuta Kurachi, Shuichi Arakawa, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura

E-mail: sd23418@toyota-ti.ac.jp

近年、環境問題への意識の高まりによって電気自動車の普及が進んでいる。しかし電気自動車に用いられるリチウムイオン二次電池の安全性に課題があり、従来の液体電解質を固体電解質に置き換えた全固体電池が注目を集めている。全固体電池は高い安全性や広い電位窓などの利点を持つ^[1]が、固体電解質と電極界面が不安定なため、充放電時に負極が体積膨張した際に固体電解質粒子が剥がれやすい^[2]。そこで本研究では全固体電池内部の界面接触性改善のために、 7.0×10^{-4} S/cm と高いイオン伝導度を持つ酸化物系固体電解質 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)^[3] 上に柔軟な材料であるカーボンナノチューブ(CNT)の直接合成を試みた。

まずアセトンとエタノールで 10 分洗浄し、UV-オゾン処理を施した SiO_2/Si 基板の上に、LATP の分散溶液をスピコートした。さらに触媒持層である Al を 10 nm スパッタ、Co 触媒を 4 nm 蒸着し、4 種類(5, 10, 15, 20 分)の合成時間でアルコール触媒化学気相成長法(ACCVd)を行い CNT を合成し、走査型電子顕微鏡(SEM)とラマン分光法により評価を行った。

Fig.1 に示す SEM 像より LATP 粒子上にワイヤー状の物質が成長していることが確認された。また、ラマン分光法から LATP 上で 1600 cm^{-1} 付近に炭素六員環由来のピークが確認され、合成時間の増加に伴ってそのピーク強度が増している。したがって、LATP 上に CNT が成長したことがわかった。

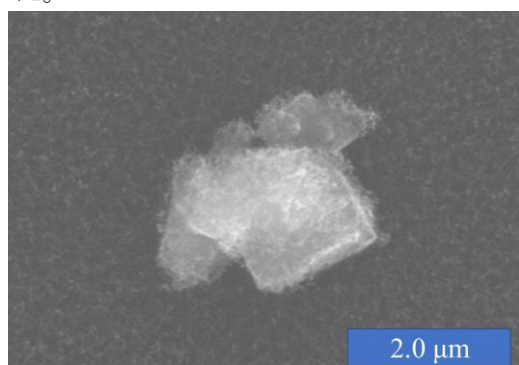


Fig.1 SEM image of LATP particles after ACCVD.

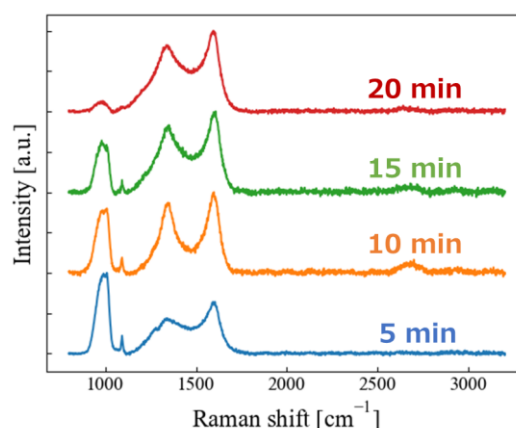


Fig.2 Raman spectra of LATP particles after ACCVD.

参考文献

- [1] S. Lou *et al.*, Advanced Materials, 33, 2000721 (2021).
- [2] D. Ren *et al.*, eTransportation, 18, 100272 (2023).
- [3] M.S. Shalaby *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, 969, 172318 (2023).

フラーレン誘導体添加C₆₀フラーレンナノウィスカーの作製と評価 Fabrication and evaluation of fullerene derivative-doped C₆₀ fullerene nanowhiskers

豊田工大工 〇(M2) 柴田 貴斗, 原 正則, 吉村 雅満

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

〇Takato Shibata, Masanori Hara, Masamichi Yoshimura

E-mail: sd23421@toyota-ti.ac.jp

C₆₀ フラーレンから構成される C₆₀ フラーレンナノウィスカー (C₆₀NW) は、大きな電子受容性と優れた機械的特性を持つことから有機太陽電池などの半導体や送電線材料として注目されている^[1]。しかし、C₆₀NW は $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ と極めて高い電気抵抗性を示すことが問題として挙げられている^[2]。そこで本研究では導電性の向上を目的とし、C₆₀ に官能基が付加されたフラーレン誘導体の一つである、フェニル C61 酪酸メチルエステル(PCBM)を C₆₀NW に添加することを試みた。

PCBM 添加 C₆₀NW の作製には液-液界面析出法 (LLIP 法) を用いた^[3]。C₆₀ フラーレン 1.6 mg と PCBM (1, 5, 10 mg の三通り)を混合させた粉末を C₆₀ 良溶媒である m-キシレン 1 ml に溶解した PCBM 添加 C₆₀ 飽和溶液と、C₆₀ 貧溶媒である 2-プロパノールを用いた。LLIP 法は室温下で行われ、走査型電子顕微鏡(SEM)と粉末 X 線回折法(XRD)を用いて評価を行った。

Fig.1 に示す SEM 像から直径 300 ~ 1000 nm 程度で、長さ 1 ~ 100 μm 程度のワイヤー状結晶が確認された。また、Fig.2 に示した XRD 回折パターンから、C₆₀NW と比較して PCBM 1 mg を添加した結晶では六方晶の回折面を示す 3 種類((110)面, (210)面, (410)面)の回折角が高角度側へそれぞれ(0.32°, 0.28°, 0.24°)シフト、すなわち格子間隔が短くなっていることが確認された。これは格子定数で約 0.5 Å の変化に相当し、PCBM が添加されたことによる格子の歪みに起因すると考えられる。また、当日は導電性についても議論する。

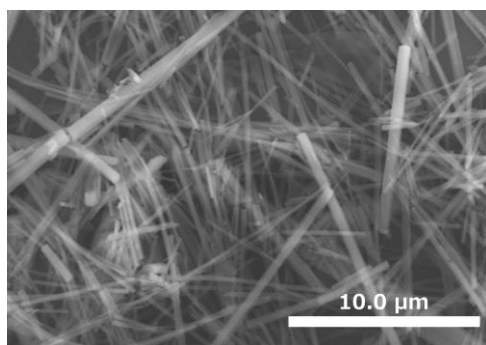


Fig.1 SEM image of 1mg PCBM-doped C₆₀NW.

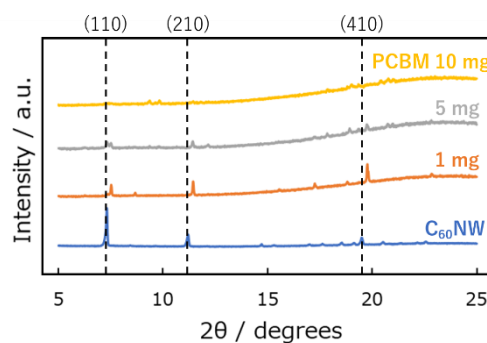


Fig.2 XRD pattern of PCBM-doped C₆₀NW.

参考文献

- [1] P. R. Somani, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **91**, 173503 (2007).
- [2] K. Miyazawa *et al.*, Surf. Interface Anal., **35**, 117-120 (2003).
- [3] K. Miyazawa, *et al.*, J. Mater. Res., **17**, 83 (2002).

ニッケル触媒薄膜上に成長させた鉄内包カーボンナノチューブの 磁気特性におけるプラチナ添加の効果

Effect of Platinum Addition on Magnetic Properties of Iron-filled Carbon Nanotubes Grown on Nickel Catalyst Films

三重大院工 ○(M2) 矢野裕己, 藤原裕司, 佐藤英樹

Mie Univ., ○Yuki Yano, Yuji Fujiwara, Hideki Sato

E-mail: sato@elec.mie-u.ac.jp

【背景および目的】カーボンナノチューブ(CNT)の空洞部分に鉄(Fe)ナノワイヤが充填された鉄内包 CNT (Fe@CNT)は、永久磁石の性能を示す指標の1つである保磁力が高い値を示し、硬質強磁性材料として有望である[1]。我々はこれまで、従来よりも高い保磁力を有する Fe@CNT の実現を目指して研究を行い、その成長用触媒薄膜にプラチナ(Pt)を添加することで保磁力が大幅に向上すること[2]、またニッケル(Ni)を成長用触媒薄膜に使用することでも保磁力が向上することを確認した[3]。本研究では Fe@CNT のさらなる磁気特性向上を目的として、Fe@CNT 成長用触媒薄膜に Pt/Ni 積層薄膜を使用し、成長する Fe@CNT の磁気特性に与える影響を調査した。

【実験方法】Fe@CNT の合成にはフェロセンを前駆体として使用した CVD 法を用いた。熱酸化膜 (300 nm) 付き Si 基板上に、真空蒸着法により Ni 薄膜 (1.0 nm) を成膜し、その上に Pt 薄膜 (0.1~1.0 nm) を成膜したものを Fe@CNT 成長用基板とした。この基板を CVD リアクター内に設置し、その内部をアルゴン(Ar)置換した。その後、リアクターを 815℃まで昇温し、昇華したフェロセンを Ar とともに導入して 10 分間 CVD を行い Fe@CNT を成長させた。成長した Fe@CNT の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

【結果】図 1(a)に、SEM 観察により得た Fe@CNT 長さの Pt/Ni 触媒膜厚比依存性を示す。これより Fe@CNT の成長長さはおおむね 4~6 μm の範囲で分布していることが分かる。図 2(b)に、Fe@CNT の保磁力の Pt/Ni 触媒膜厚比依存性を示す。触媒膜厚比が Pt/Ni = 0.2 nm/1.0 nm の基板を用いて Fe@CNT を成長させた場合に、最大保磁力 2.19 kOe が得られており、これよりも Pt 膜厚が増加すると保磁力は減少する傾向が見られる。この結果から、Ni 層の 20%程度の膜厚の Pt 層を Ni 薄膜上に形成することで、Ni 単層膜を用いるよりも保磁力が増加することが分かった。これは、Pt が Fe@CNT 内のナノワイヤの結晶磁気異方性に影響を与えていることを示唆している。

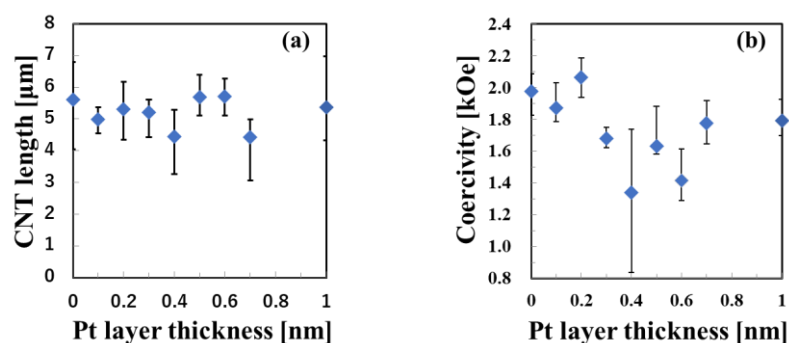


Fig.1 Dependence of (a) length of Fe@CNT and (b) coercivity of Fe@CNTs on thickness of the Pt layer.

【謝辞】本研究は科学研究費補助金(No. 22K04872)の助成を受けて行われた。

[1] H. Sato et al, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 11NL03 (2013).

[2] T. Kaneko et. al, Vacuum 87, 187 (2013).

[3] T. Eisuke et al, J. Vac. Sci. Technol. A 34, 02D105 (2016).

ホウ素ドーピングカーボンナノウォールの高速合成と物性

High-speed Synthesis and Characterization of B-doped Carbon Nano-wall

岡山大学院環境自然¹, 岡山大理², 原子力機構³

◦金田 美優¹, 萱原 空輝², 深田 幸正³, 吉井 賢資³, 福田 竜生³,

吉越 章隆³, 小島 雅明³, 池田 直¹, 狩野 旬¹, 藤井 達生¹

Grad. Sch. of Env. Life. Nat. Sci. and Tech., Okayama Univ.¹,

Faculty of Science, Okayama Univ.², JAEA³

◦Miyu Kaneda¹, Takaki Kayahara², Yukimasa Fukada³, Kenji Yoshii³, Tatsuo Fukuda³,

Akitaka Yoshigoe³, Masaaki Kobata³, Naoshi Ikeda¹, Jun Kano¹, Tatsuo Fujii¹

E-mail: p9tf06iu@s.okayama-u.ac.jp

カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェン(GP)などの新しい炭素素材は, 高い強度, 電気伝導性, 伝熱特性などに優れ, 産業応用のために CNT や GP を大量に安価に製造する技術開発が行われている。そこでは安価で安定供給が可能な材料を用い, さらに低コスト装置による短時間の生産が求められる。我々はここまで, 電子レンジの 2.45 GHz 電磁波を用いるプラズマ発生装置を開発し, 低圧 Ar ガスプラズマにより固体炭素から炭素プラズマを誘起し, その再配列によってカーボンナノウォール(CNW)を高速に形成する技術を発見・解明してきた[1]。今回は CNW へのホウ素 B (p 型半導体のアクセプタ)ドーピングを試み, その特性評価について報告する。

炭素材料はキャリアドーピングにより半導体特性が変化する [2]。一般的に CNW は CVD 法で合成されるが, 本研究では B_4C 粉末と活性炭の混合物と, 基板となる石英や Si を反応場に置き, 400 W のマイクロ波を数分照射することで合成した。合成した試料は SPring-8, BL23SU での XPS 測定から B のドーピングを確認した(Figure 1)。ガラス基板上的 CNW および B ドーピング CNW について抵抗値の温度変化測定を行った。CNW 表面に電極を 2 箇所作製し, 180 ~ 300 K における抵抗値測定を行ったところ, いずれも温度上昇に伴い抵抗値は低下した。Figure 2 に示すアレニウス・プロットから, B ドーピングによって CNW の活性化エネルギーが小さくなることがわかった。また, n-Si 基板上的 B ドーピング CNW について電流電圧 I - V 測定を行った。n-Si 基板と CNW 上の ITO を電極として測定を行ったところ, 順方向に 0.2 V 程度の電圧降下を確認した (Figure 3)。この結果は, B は CNW の中でアクセプタの役割を持ち, キャリア濃度の上昇をもたらしたものと考えられる。

<参考文献> [1] 特願 2017-229887. [2] Stanislav A. E, *et al*, *Sci. Rep.* **9**, 6716, 2019.

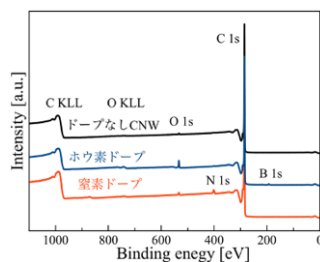


Figure 1. XPS results for non-doped and B-doped CNW

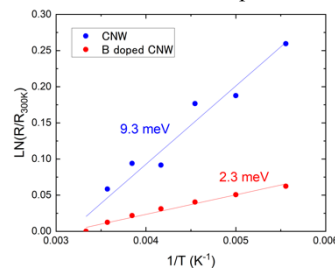


Figure 2. B-doped CNW shows lower activation energy than that of non-doped one.

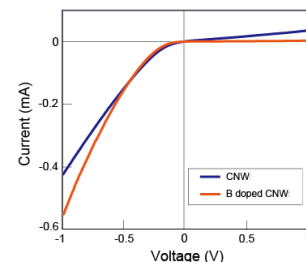


Figure 3. I-V characteristics of non-doped and B-doped CNW.

変動温度下における半導体型および金属型カーボンナノチューブ の成長速度追跡

Tracking the growth rate of semiconducting and metallic carbon nanotubes
under variable temperatures

東大工 ○(M2) 藤原 隆二, 千足 昇平, 丸山 茂夫, 大塚 慶吾

Univ. of Tokyo, Ryuji Fujiwara, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama, Keigo Otsuka

E-mail: otsuka@photon.t.u-tokyo.ac.jp

半導体カーボンナノチューブ (CNT) は、高いキャリア移動度や約 1 nm の直径に由来する短チャネル効果の抑制などの特徴から、次世代の半導体チャネル材料として期待されている[1]。半導体応用には高純度の半導体 CNT が要求され、それには各種の合成条件が CNT の成長にどのように影響するか詳細に理解することが有効となる。例えば、複数の先行研究において、ある合成温度帯で半導体 CNT の比率が高くなるという結果が示されているが[2,3]、その機構について明確な説明はなされていない。本研究では、個々の CNT の成長速度に焦点を当てることで、CNT の選択合成において温度の及ぼす影響を理解し、精密な合成制御への指針を得ることを目的とする。

合成温度を 800-875°C の範囲で連続的に昇降させながら、エタノールを炭素源とした同位体ラベリング合成[4]を行い、個々の CNT の成長過程を追跡した。Figure 1a に示すラマンマッピング像を分析することで、温度変化に追従して成長が加減速したことが分かる (Fig. 1b)。成長速度に関するアレニウスプロットの傾きを集計したところ (Fig. 1c)、半導体 CNT と金属 CNT における成長速度の温度依存性に顕著な差は見られなかった (Fig. 1d)。また、昇温時の見かけの活性化エネルギーは、800°C 前後での先行研究 (~1 eV [4]) や降温時と比較して著しく大きいことから、高温下における触媒の不可逆的な変化が成長速度に影響を及ぼした可能性がある。本発表では、金属および半導体 CNT の成長速度や成長開始タイミングの温度依存性などの観点から、選択合成の可能性について議論する。

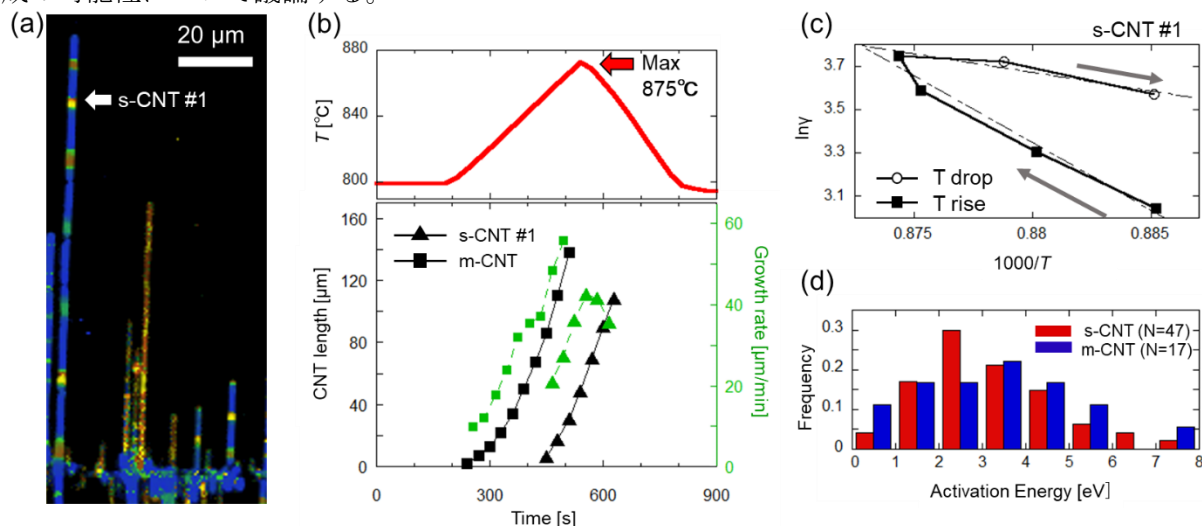


Figure. 1(a) Raman mapping image, which is color-coded by intensity and peak position of G band. (b) Transition of synthesis temperature T (top) and time evolution of CNT length and growth rate γ (bottom). (c) Arrhenius plot of growth rate of one of the semiconducting CNT. (d) The distribution of effective activation energy during the temperature rises for semiconducting CNTs and metallic CNTs.

[1] C. Qiu *et al.*, *Science* **355**, 271 (2017).

[2] X. Zhao *et al.*, *Nano Research* **16**, 12720 (2023).

[3] X. Li *et al.*, *ACS Nano* **16**, 232 (2022).

[4] K. Otsuka *et al.*, *ACS Nano* **12**, 3994 (2018)

その場 XAFS 測定による Al_2O_3 担体上の Fe 触媒からの 単層カーボンナノチューブ生成過程の解明

Elucidation of growth process of single-walled carbon nanotubes from Fe catalysts on
alumina support layer by *in situ* XAFS measurement

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研² ◯堀内 順平¹, 水野 慎也¹, 才田 隆広^{1,2}, 成塚 重弥¹,
丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

◯Jumpei Horiuchi¹, Shinya Mizuno¹, Takahiro Saida^{1,2}, Shigeya Naritsuka¹,

Takahiro Maruyama^{1,2}

E-mail: takamaru@meijo-u.ac.jp

はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、エレクトロニクス分野への応用が期待されている物質である。しかし、その成長メカニズムは未解明な点が多く、応用が困難となっている。成長メカニズムの解明には、SWCNT 生成中の触媒状態を観察するその場測定が必須となる。このため我々は、対象元素やその近接元素の解析が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)測定に注目した。過去の研究では、X 線を透過する BN 担体を用いたその場 XAFS 測定を行ってきた[1]。本研究では、より一般的な CNT 成長条件に近づけるために Al_2O_3 を担体として用い、その場 XAFS 測定による SWCNT 成長中の Fe 触媒の化学状態の分析によって、SWCNT 生成過程の解明を目指した。

実験方法

硝酸鉄九水和物とアルミナスラリー、純水を混合・焼成したものを粉碎・加圧してペレットを作製し、これを XAFS 測定用の試料とした。本試料を XAFS 測定用ビームラインに設置された CVD 装置内に取り付け、キャリアガス Ar/H_2 を 1000 sccm 導入して 800°C まで昇温を行った。昇温後、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ガスを 100 sccm 導入して 10 分間 CNT 成長を行った。昇温・成長中に 1 分毎に Fe K 吸収端の XAFS 測定を行った。測定はいちシンクロトロン光センターの BL11S2 において行った。また、成長後の試料をラマン分光、TEM、および SEM を用いて評価を行った。

結果と考察

ラマン分光測定、SEM および TEM 観察から、XAFS 測定後の試料全体から SWCNT の成長が確認でき、担体を BN から Al_2O_3 に変えたことによって SWCNT 生成量を増加させることに成功した。図 1(a)、(b)に昇温中の XANES スペクトル、及び CNT 成長中の XAFS スペクトルの EXAFS 領域から得られた RSF を示す。昇温開始直後の Fe 触媒は $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に近い状態であるが、昇温とともに還元が進行し、600°C で FeO に、成長温度である 800°C 付近では部分的に金属 Fe への還元がみられた。また、図 1(b)から、Fe 触媒は成長開始後に部分的に炭化物を形成することがわかった。

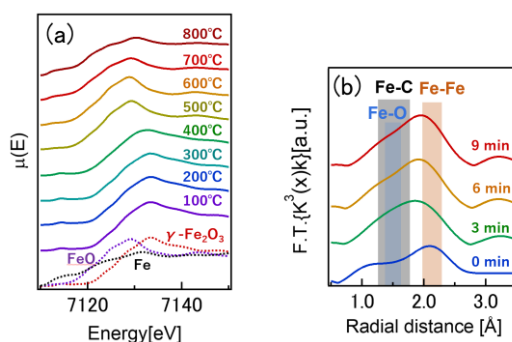


図 1 (a) 昇温時の XANES スペクトルと
(b) CNT 成長中の RSF

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究 (B) 19H02563、名城大学ナノマテリアル研究センター、および文科省マテリアル先端リサーチインフラ事業 (分子科学研究所) の支援を受けて行なった。

参考文献

[1] 柄澤他, 2021 年応用物理学会秋季学術講演会 23p-P13-2.

SIB 負極用窒素ドーピング膨張化グラファイトの作製

Synthesis of nitrogen-doped expanded graphite for sodium-ion battery anodes

豊田工大工¹, NIFS² ○(M2)大塚 丞¹, G. R. A. Kumara², 原 正則¹, 吉村 雅満¹

Toyota Technological Institute¹, National Institute of Fundamental Studies²

○Tasuku Otsuka¹, G.R.A. Kumara², Masanori Hara¹ and Masamichi Yoshimura¹

E-mail: sd23405@toyota-ti.ac.jp

持続可能なエネルギー源の需要が高まる中、ナトリウムイオン電池(SIB)はその豊富な資源と低コストにより注目されている^[1]。SIB の性能向上のためには高性能な負極材料の開発が必要であるが、リチウムイオン電池に用いられているグラファイトはナトリウムの吸着が困難であり、グラファイトの層間を広げた膨張化グラファイト(EG)がその代替材料の一つとして考えられている^[2]。また、炭素系材料に窒素をドーピングすることで SIB としての性能を大幅に向上させることも知られている^[3]。そこで本研究では SIB の負極材料として用いるために、EG に窒素をドーピングした窒素ドーピング EG(NEG)を作製した。

EG と尿素を重量比 1:5 の比率で混合し、室温で 1 時間超音波処理をし、24 時間凍結乾燥させた後、管状炉で窒素雰囲気下、3 種類の合成温度(700, 800, 900 °C)で 1 時間熱分解し NEG を得た。これらの試料を X 線光電子分光法(XPS)とラマン分光法により評価した。

Fig.1 に示す XPS の結果から、Pyridinic N、Pyrrolic N、Graphitic N、N-oxide の 4 種類の窒素含有構造に由来するピークが現れた。また Fig. 2 に示すラマン分光法の G ピークが 6 cm⁻¹ 低波数側にシフトしており、引張応力が生じていることが確認できる。以上により、EG の炭素六員環構造内に窒素がドーピングされたことがわかった。

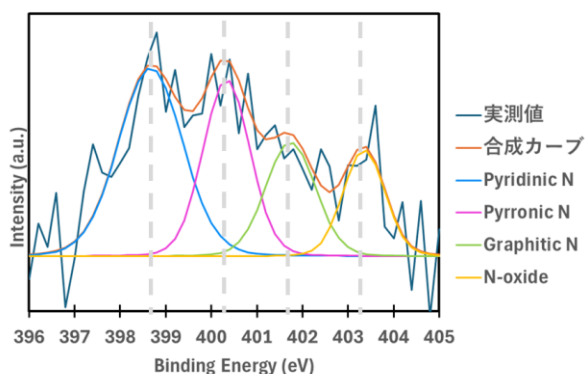


Fig. 1 Narrow N1s profiles of NEG(800 °C).

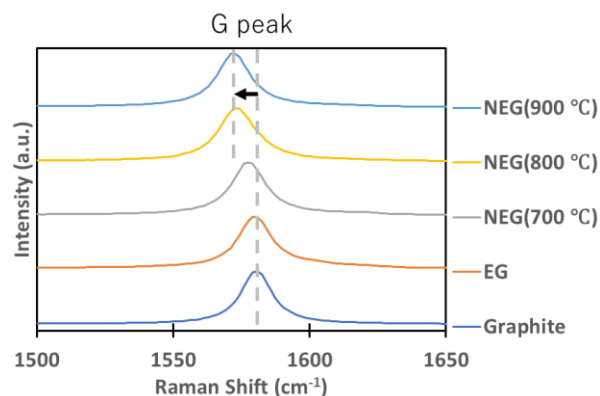


Fig. 2 Raman spectra for graphite, EG and NEG synthesized at various temperatures.

参考文献

- [1] M. D. Slater, *et al.*, Adv. Funct. Mater., 23, 947–958 (2013).
- [2] Y. Wen, *et al.*, Nat. Commun., 5, 4033 (2014).
- [3] H. Liu, *et al.*, J. Power Sources, 319, 195–201 (2016).

カーボンナノチューブ複合紙による蒸気発電紙のための分散剤の検討

Study on dispersant for new power generating paper

based on carbon-nanotube-composite paper utilizing mist flow

○三巻 飛由¹, 新井 皓也², 大矢 剛嗣^{1,3}, ¹横国大院理工, ²三菱マテリアル, ³横国大 IMS

○Hiyu Mitsumaki¹, Koya Arai², Takahide Oya¹

¹Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., ²Mitsubishi Materials, ³IMS, Yokohama Nat'l Univ.

E-mail: mitsumaki-hiyu-vr@ynu.jp

1. はじめに

世界のエネルギー問題への対応としてエネルギーハーベストが耳目を集めている。エネルギーハーベストとは熱や光、振動といった普段の環境で捨てられているエネルギーを発電に利用するものであり、発電規模は大きくはないが、低消費電力分野での応用が期待される。そこで本研究では、カーボンナノチューブ (以下 CNT) が持つ高い電気伝導性を利用することで、水蒸気のもつエネルギーを利用した新たな発電方法の開拓を目的とする。CNT は高い導電性を持つ一方で、単体ではナノスケールで存在し、扱いには工夫が必要であるため、本研究では紙と複合し「CNT 複合紙」^[1]として利用する。前回は、CNT の含有量や噴射する水蒸気の種類を変化させることによって発電原理の検討を進めた^[2]。その際に分散剤が発電に及ぼす影響が明確でないという課題が生じたため、今回は CNT 複合紙作製時の分散剤を複数使用し、それぞれの実験結果について比較検討を行った。

2. 実験方法

純水 30 mg と単層 CNT(SG101) 20 mg に対して分散剤 5 種類 (SDS, カテキン, セルロースナノファイバー(CNF, 日本製紙社提供), Brij, DODMAC(陽性界面活性剤)) をそれぞれ加えたものを超音波分散し、CNT 分散液を作製する。さらに、純水 150 mg とパルプ(ユーカリ由来) 500 mg を攪拌機で分散し、パルプ分散液を作製する。この二つの分散液を混合し、紙漉き法および熱プレスにより CNT 複合紙を作製する。ファラデー電流や静電気の影響を抑制する目的で CNT 複合紙を帯電防止フィルム上にカーボンテープで設置し、さらにテープの剥離を防ぐためクリップで固定した状態で 10 分間蒸気を当てる(Fig. 1)。生じた起電力を 5 秒毎にデジタルマルチメータを用いて測定する。これを各サンプルに対し 5 回行う。

3. 実験結果

SDS とカテキンによって CNT を分散した複合紙に対して水道水を用いた蒸気(超音波による常温ミスト)を 10 分間当てた結果を Fig. 2 に示す。それぞれの平均 EMF 値は SDS が 0.062 mV, カテキンが 0.050 mV で SDS のほうが大きかった。これは SDS が水蒸気に反応し、イオン化することによってカテキンよりも電荷供給能力が向上したからだと考えられる。今回の検討により、蒸気発電のためには分散剤の選択も重要となることが示唆された。詳細及び他の分散剤を使用した際の結果は講演にて報告する。

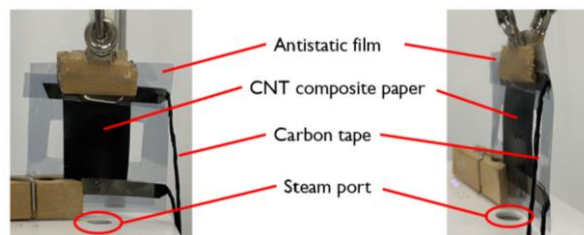


Fig. 1 Method for exposing sample to mist.

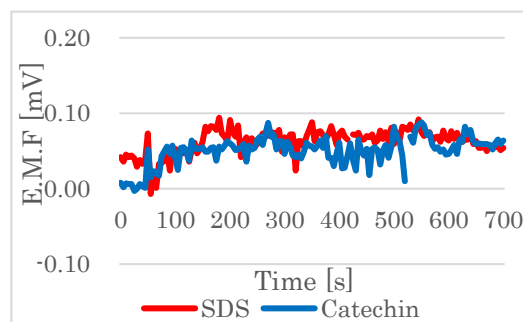


Fig. 2 Electromotive force obtained from samples

謝辞

本研究の遂行にあたり CNF 試料を提供いただいた日本製紙(株) 研究開発本部 村松利一氏、佐藤伸治氏に感謝を申し上げる。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽) (JP23K17814) の助成を受け実施された。

参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon, 46, pp. 169-171, 2008.
- [2] 三巻, 他, 第 71 回応物春季学術講演会, 23p-32A-8, 2024.

TiO₂ 導入による CNT 複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の発電効率向上検討

Improving power generation efficiency of paper dye-sensitized solar cells using carbon nanotube composite papers by Introducing TiO₂

○寇 禎¹、大矢 剛嗣^{1,2} (1 横国大院理工, 2 横国大 IMS)

○Y. Kou¹, T. Oya^{1,2} (1 Grad School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.)

E-mail: kou-yi-zt@ynu.jp

【はじめに】

近年、環境問題への関心が高まる中で、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギー源への関心がますます高まっている。本研究では、色素増感太陽電池^[1] (DSSC) と呼ばれる新しいタイプの太陽電池に着目する。DSSC では色素の酸化還元反応を利用して電力を生む。本研究では、CNT 複合紙^[2] (CNTCP) と呼ばれる CNT と紙の複合材料を正極と負極として利用することで、低コストで環境に優しい“紙 DSSC”の実現を目指している。前回の報告^[3]では、光電変換効率の向上のために、従来の研究で使用していたムラサキイモ色素とは異なるエネルギー準位を持つと考えられる色々な色素を導入し、染色方法を改良した。今回は光電変換効率をさらに向上させるために、Tetrabutyl Orthotitanate (TBOT) の加水分解により得られる酸化チタン微粒子の複合紙への導入により TiO₂-CNT 複合紙を作製した。この作製方法は酸化チタン薄膜の利用と比較して、より簡単である。TiO₂を導入することで、電荷輸送効率を向上させ、光電変換に寄与する電荷キャリアの数を増加させ、光電変換効率が向上する^[4]と考えられる。

【実験方法】

単層 CNT (Hipco) : 48mg、ドデシル硫酸ナトリウム: 70mg をエタノール: 36ml 中で 60 分間超音波分散し、金属型 CNT 分散液とする。同様に半導体型 CNT (6,5) : 4mg とムラサキイモ色素: 36mg を純水: 18ml 中で超音波分散し半導体型 CNT 分散液を用意する。得られた金属型 CNT 分散液を 50 度に加熱し、攪拌を行う。その後、TBOT:0.16ml と純水:1ml を導入し、50 度で 10 分間加熱しながら攪拌する。次に、その溶液を pH7~8 に調整する。また、パルプ: 1g を純水: 100ml 中で攪拌機を用いて 1 時間分散しパルプ分散液を用意する。パルプ分散液と金属型 CNT 分散液を混合し、その混合液を紙漉き法 (和紙作りに学んだ製紙方法) により金属型 CNT 複合紙を作製する。同様に半導体型 CNT 分散液を基に

半導体型 CNT 複合紙を作製する。その後熱プレス機により、それぞれの複合紙を乾燥させ、整形する。

ヨウ素とヨウ化カリウムをアセトニトリル中に 60℃ で溶解させる、完全に溶解した後、同条件で PEG (ポリエチレングリコール) を追加し、2 時間後に完全分散させた後、さらに PVDF (ポリフッ化ビニルデン) を追加し、80℃で分散を 4 時間行うことで電解液を得る。この分散液を 80℃のオーブンにてアセトニトリルの大部分を蒸発させることで、粘り気がある電解液とする。

上記 2 種の複合紙の間にこの電解液を滴下させた。電解液に残存するアセトニトリルを常温にて最終的に蒸発させることで電解液をゲル化し、目的の DSSC 紙を作製する。その後、疑似太陽光(1000W/m²)を照射し、半導体パラメーターアナライザを用いて I-V 特性を評価した。その結果、TiO₂-CNT 複合紙とする手法がある程度有効であることが確認された。具体的には、前回報告までの紙 DSSC では、最大発電効率は $2.34 \times 10^{-3}\%$ であり、発電性能指数であるフィルファクター(FF)は 0.228 であったが、TBOT を導入後、発電効率と FF はそれぞれ $10.469 \times 10^{-3}\%$ と 0.244 に向上した。詳細と結果については講演にて報告する。

【謝辞】

本研究の遂行にあたり、貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル(株)イノベーションセンターの新井皓也氏に感謝申し上げる。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814) の助成を受け実施された。

【参考文献】

- [1] 荒川裕則, “色素増感型太陽電池の最新技術 II”, (シーエムシー出版), 2007.
- [2] T. Oya, et al., Carbon **46**, pp. 169-171, 2008.
- [3] 寇, 他, 第 71 回応物春季学術講演会, 22p-P07-22, 2024.
- [4] S. Aseena, et al., Ceramics International **46.18**, pp. 28355-28362, 2020.

新規分散剤によるカーボンナノチューブ複合糸トランジスタの性能向上検討

Performance improvement of carbon nanotube composite thread transistors
by using new surfactant for its making process横国大院理工¹, 横国大 IMS², 〇小平 弘樹¹, 大矢 剛嗣^{1,2}Yokohama National Univ.¹, IMS, Yokohama National Univ.², 〇Hiroki Kodaira¹, Takahide Oya^{1,2}

E-mail: kodaira-hiroki-vt@ynu.jp

【研究背景・目的】

IoT デジタルツールの発展の中で、モノとヒトを繋げる端末としてウェアラブルデバイスが開発されている。これらの開発の中でウェアラブルデバイスの課題である柔軟性と伸縮性を解決するためのフレキシブル材料であるスマートテキスタイルに注目が集まっている。本研究室では、カーボンナノチューブ(以下CNT)と糸を複合させた材料である「CNT 複合糸」を開発した。CNT 複合糸は、CNT と糸の両方の良さを持つ材料であり、これを用いたスマートテキスタイル応用を目標としている。

本研究では、CNT 複合糸を組み合わせることで作製される糸トランジスタ^[1]の性能向上を目的とする。以前の報告では^[2]、半導体型 CNT 複合糸に残留する分散剤が引き起こす高いオフ電流に対し、強力な分散剤である Brij[®]100 を用いることで分散剤の量が減り、その結果オフ電流の低減に成功した。この結果を踏まえて、今回の報告では新規分散剤として DMF を導入する。DMF は CNT の分散が可能な溶媒で、沸点が 154°C であるため複合糸作製時に熱処理によって除去することが可能であり、これによって更なるオフ電流の低減が見込める。

【実験】

糸トランジスタは Fig. 1 に示すように、金属型 CNT 複合糸と半導体型 CNT 複合糸、イオンゲルによって構成されている。チャネルとしての半導体型 CNT 複合糸とゲート電極としての金属型 CNT 複合糸の間に高温のイオンゲルを滴下し、室温で硬化させることで作製する。

作製した複数の糸トランジスタの特性について、半導体パラメータアナライザを用いて評価した。測定の結果、分散剤 DMF によって作製した糸トランジスタは以前より大幅にオフ電流が減少し、従来の糸トランジスタと比較し

てオンオフ比が 2.4 倍向上した(Fig.2)。詳細については講演で報告する。

【謝辞】

本研究の遂行にあたり貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル(株)の新井皓也氏に感謝申し上げる。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814) の助成を受け実施された。

【参考文献】

- [1] 北村隼人, 大矢剛嗣, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-PB3-9, (2018).
- [2] 小平弘樹, 大矢剛嗣, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A306-12, (2023).

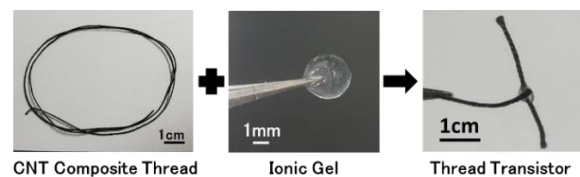


Fig. 1 Thread transistor.

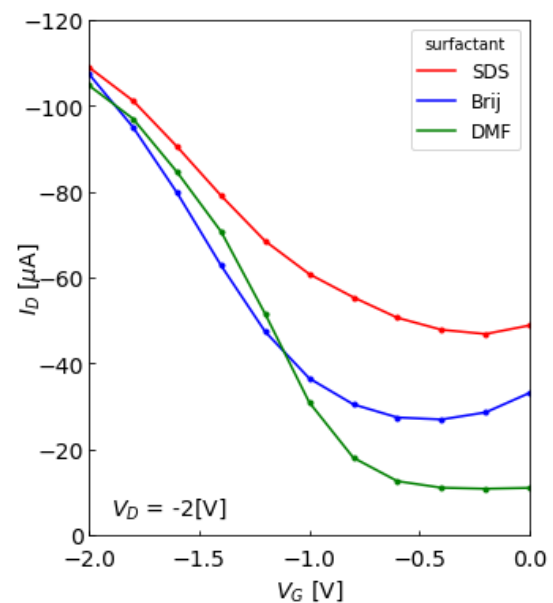


Fig. 2 Transfer curve.

CNT 切紙熱電デバイスを活用したバッテリーレス温度モニタリング

Battery-less temperature monitoring using CNT kirigami-thermoelectric device

(東理大物工¹, 東理大機械², 日本ゼオン³)

○(M2) 本宮大二朗¹, 西浦憲³, 内田秀樹³, 元祐昌廣², 中嶋宇史¹

Dep. Of Appl. Phys., Tokyo Univ. of Sci.¹, Dept. of Mech. Eng., Tokyo Univ. of Sci.², Zeon Corp.³

○Daijiro Hongu¹, Ken Nishiura³, Hideki Uchida³, Masahiro Motosuke², Takashi Nakajima¹

E-mail: 8423554@ed.tus.ac.jp

【緒言】切紙は切れ込みをパターン配置したシート構造であり、自由度の高い3次元構造を容易に実現することができる。また、切紙の形状によって機械的特性を任意に設計可能であり、可動部や曲面で温度差を獲得することにより、熱電発電を可能にする。また、構造的に熱電素子の直列接続が実現できるため、負荷に合わせてインピーダンス整合を実現しやすいという利点を有する。本研究では、熱配管等の曲面を有する熱源部における熱電発電を想定し、CNTの切紙構造からなるデバイスを用いて、バッテリーレスで動作可能なモニタリングデバイスを開発したので、その結果について報告する。

【結果と考察】熱電素子としては、日本ゼオン社製単層カーボンナノチューブ(SG-SWCNT)バックーパーペーパーを作製した。Fig.1 に示すように、ポリイミド基板上にCNTを実装し、切り込みを入れることで熱源に対して素子を直立させ、温度差を獲得できるように設計した。実験では、熱電デバイスを直径200mmの円筒状熱源表面に設置し、95~130°Cの表面温度の変化に応じた熱電出力を得た。その後、DC-DCコンバータを用いて昇圧し、キャパシタに充電するとともに、DC-DCコンバータの電圧監視機能によって、充放電を繰り返しながら無線送信をバッテリーレスで行った。Fig.2 に示すように、無線送信間隔は熱源温度の大きさに依存し、高温ほど送信頻度が高くなることを確認することができた。120°C以上においてはCNT周りの温度差が生じにくくなることが予想されるが、無線の送信間隔から設置対象の温度を一意的に決定することができると結論づけた。以上の結果は、CNT切紙熱電デバイスが様々な形状に対して温度センサとして動作可能であることを示している。

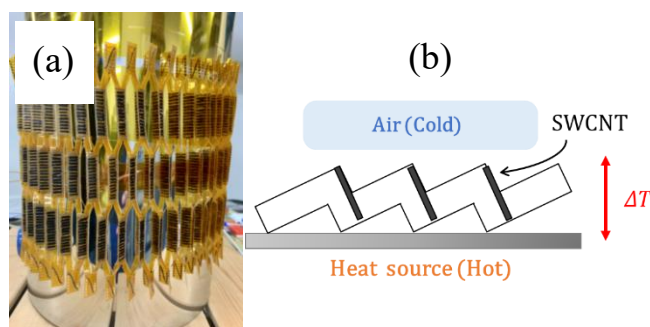


Fig.1 CNT kirigami-thermoelectric device placed on a heat source (a) and (b) schematic image of temperature difference formation.

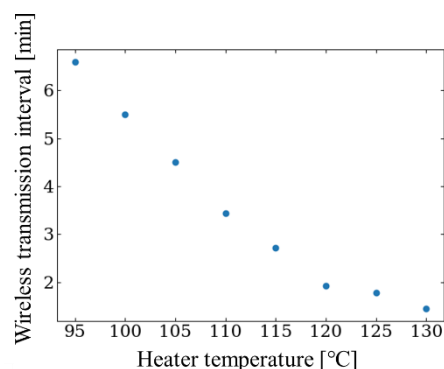


Fig.2 Dependence of wireless transmission interval on heater temperature.

ギャップ電極を用いたアモルファスカーボン膜への電圧印加と抵抗変化

Voltage Application and Resistance Change to a-C Film using Gap Electrodes

芝浦工大院¹, 野村 陸太¹, 上野 和良¹

Shibaura Inst. Tech.¹, Rikuta Nomura¹, Kazuyoshi Ueno¹

E-mail: ueno@shibaura-it.ac.jp

【はじめに】近年、AIへの応用を目指した抵抗変化型メモリ(ReRAM)の研究が盛んにおこなわれており、抵抗変化層にアモルファスカーボン(a-C)を用い、a-C層を上下の電極で挟んだReRAMが提案されている。また、その抵抗変化メカニズムとして電流による局所的なa-Cの構造変化の可能性が指摘されている[1]。一方、a-Cを上下電極で挟んだ構造では、局所的な構造変化箇所を特定することが難しい。そこで本研究では、ギャップ電極を用いてa-C膜に電流を横方法に流す構造の素子を作製し、電圧印加による抵抗変化を調べた。

【実験方法】1.0cm×3.5cm角のSiO₂(100nm)/Si基板上にRFマグネトロンスパッタ法を用いて5nmのa-Cを成膜した。次にFig.1に示すように、フォトリソグラフィを用いて、第1金電極(Au-1st)パターンを形成した。次に第2金電極(Au-2nd)を、第1金電極パターンエッジの影の部分にAuが堆積しないように蒸着角度を変化させた傾斜蒸着法により、様々な幅のAuのギャップ電極を形成した[2]。作製したAuギャップ電極間に、5V/sのステップで最大電圧40Vまで繰り返し印加し、電流-電圧(I-V)特性の変化を調べた。

【結果と考察】2回目の蒸着角度を変化させることで、ギャップ幅15nmから82nmの間のギャップ電極が形成できた。Fig. 2に~40nmギャップのサンプルに、40Vまでの電圧を繰り返し印加した時のI-V特性変化を示す。3回目の印加後に、35V~40Vの間でわずかに電流の増加が見られ、4回目以降の印加では、大きく電流が増加した。この結果から繰り返し電圧をギャップ間に印加したことでギャップ電極間の抵抗が変化した可能性が考えられる。

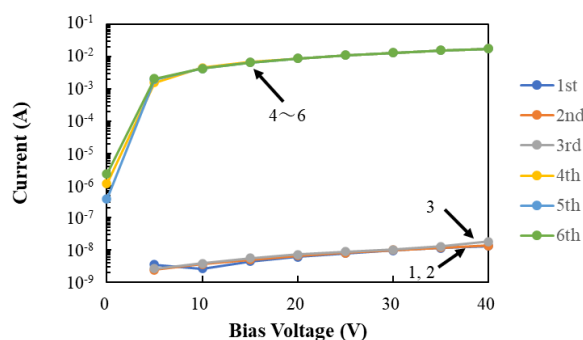
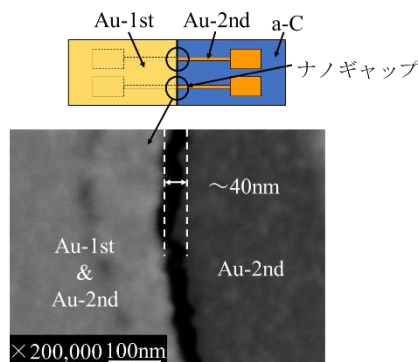


Fig.1. Fabricated Au gap test-structure on a-C. Fig.2. Evolution of I-V curve between gap electrodes.

【謝辞】本研究は科研費(JP 22K04222)の助成を受けた。

【参考文献】[1] T. Raeber, et al., Carbon **136** (2018) 280.

[2] 内藤泰久, Electrochemistry **77** (2009) 890.

切り紙技術を用いたカーボンナノチューブ複合紙アクチュエータ Soft actuator based on carbon nanotube composite papers using kirigami technique

○豊増 遼大¹, 大矢 剛嗣^{1,2}, ¹横国大院理工, ²横国大 IMS

○Ryodai Toyomasu, Takahide Oya

¹Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., ²IMS, Yokohama Nat'l Univ.

E-mail: toyomasu-ryodai-hc@ynu.jp

1. 研究背景・目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、優れた特性を持つナノ炭素素材である。一方で、単体では扱いづらく、他の材料と複合することで用いられている。本研究では、身近な材料である紙と複合する(CNT複合紙^[1]とする)ことで応用展開を進めている。

近年、柔らかいアクチュエータである、ソフトアクチュエータが医療福祉等で求められている。本研究では CNT 複合紙を用いたイオン導電性のソフトアクチュエータの開発を進めている。これまでに、本ソフトアクチュエータの種々の特性を報告した^[2]。今回は紙の持つ容易な加工性を活かし、切り紙技術^[3]を取り入れたソフトアクチュエータを作製し、動作を調べることを目的とした。

2. 実験

本研究における CNT 複合紙は和紙作りを倣い、作製した。まず超音波分散により CNT(ZEONANO®-SG101)分散液(0.1wt%)と攪拌によりパルプ分散液(0.1wt%)を作製し、混合した液体を専用の装置に流し込み、脱水を行う。最後に 100°Cの熱プレスで 30 分間乾燥し、CNT 複合紙を作製した。

作製した CNT 複合紙を二枚に切り出し、それぞれに切込み^[3]を入れ、電極層とした。次に、同サイズの紙を用意し、イオン液体(EMI-TFSI)を含浸させ、電解質層とした。電極層の CNT 複合紙二枚で電解質層の含浸紙を挟み、三層構造のソフトアクチュエータを作製した。

3. 結果と考察

作製した素子の構造を Fig. 1 に示す。電圧を印加する部分は、向かい合わないよう配置し、イオンの駆動に影響を与えないようにした。

Fig. 2 に切込み前後の電極層(CNT 複合紙)の硬さの違いを示す。切れ込みを入れたことで、紙の強度が下がり、曲がりやすくなっていることが確認できた。Fig. 3 に電圧 3V(DC)を印加した際の動作の様子を示す。従来であれば、数

mm 程度の曲げ変位が発生するが、今回は従来では見られない、三次元的なねじれの動きが確認された。これは電極層の切込みによるものだと考えている^[3]。さらに、切込みパターンを変化させることで、曲げ変位や三次元的な動きが変化すると考えている。詳細は講演にて述べる。

謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル(株)の新井皓也氏に感謝申し上げる。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814) の助成を受け実施された。

参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169, 2008.
- [2] 豊増, 他, 第 71 回応物春季学術講演会, 22p-P07-20, 2024.
- [3] M. Isobe, K. Okumura, Scientific reports, 2016.

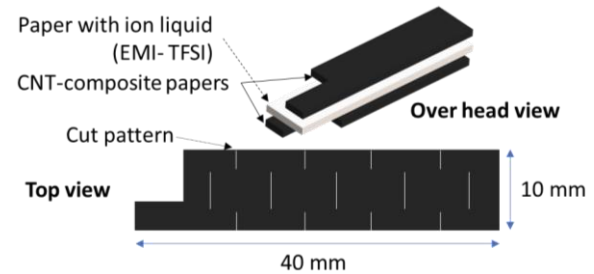


Fig. 1 Structure of proposed soft actuator using CNT-composite papers

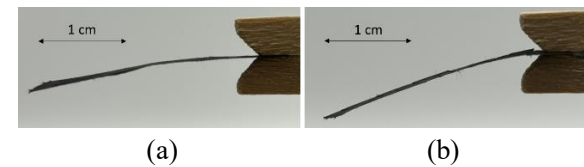


Fig. 2 Strength of CNT-composite papers
(a) Previous sample (b) With cut

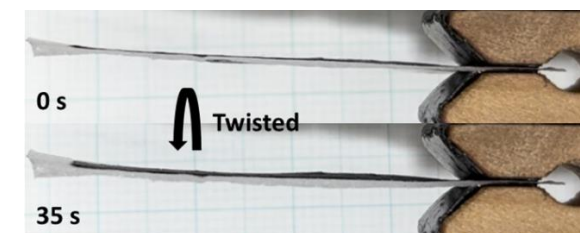


Fig. 3 Actuator movement under potential of 3V

TiO₂ 添加による CNT 利用 NO₂ ガスセンサの高感度化

Improving Sensitivity of CNT-based NO₂ Gas Sensor by Decorating TiO₂ Nano Particles

東理大理¹、東洋大工技研² ○伊東博克¹、村山真理子^{1,2}、趙新為¹

Tokyo Univ. of Science¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

○ Hirokatsu Ito¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹

E-mail: xwzhao@rs.tus.ac.jp

【背景】

現状使用されているNO₂ ガスセンサは大きく重く、設置自由度が限られているため、小型軽量なセンサによる、多測定点での柔軟な大気測定が必要とされている。そこで、比表面積が大きく構成元素が全て表面に存在し、微量のガス吸着に対しても敏感に物性が変化するCNTを用いた小型軽量なセンサが注目されている。我々は、NO₂ ガスセンサとして高性能を示す(n,m)=(9,4)のカイラリティを持つCNTと同等かそれ以上の性能を、他のカイラリティでも達成するために研究を行っている。本研究の目的は、入手困難な(9,4)のCNTの代わりに、現在市販化もされている、入手の容易な(6,5)のカイラリティをもつCNTを用いて、小型軽量かつ高感度なNO₂ ガスセンサ作成を実現することである。

【実験手順】

ガスセンサは以下の方法で作成した。センサに用いる電極の形状はくし形電極とし、電極は300 nmの酸化被膜付Siウェーハを基板として、Tiを10 nm、Auを100 nm成膜し、その後リソグラフィにより、くし歯長1.8 mm、L/S幅ともに5 μmのくし形電極を作成した。添加用のTiO₂は粒径6 nmのアナターゼ型TiO₂を使用した。センサはTiO₂の0.01 wt%懸濁液とCNTの0.1 wt%懸濁液を同量ずつ混ぜ、超音波ホモジナイザーにより均一に分散させた溶液をくし形電極に滴下することで作成した。実験手順は、チャンバー内に設置されたCNTセンサに対して大気希釈の5 ppmのNO₂ガスを流入し、4端子法にて抵抗値の変化を測定した。実験は(6,5)CNTの懸濁液と複数形状の半導体型CNTからなる懸濁液、さらにこれらのCNT懸濁液それぞれにTiO₂を添加したものをを用いて、4種類行った。

【結果】

CNT のみを滴下して作成したセンサの NO₂ ガス応答を Fig.1 に示す。なお、センサの初期抵抗値は 99.4 kΩ だった。

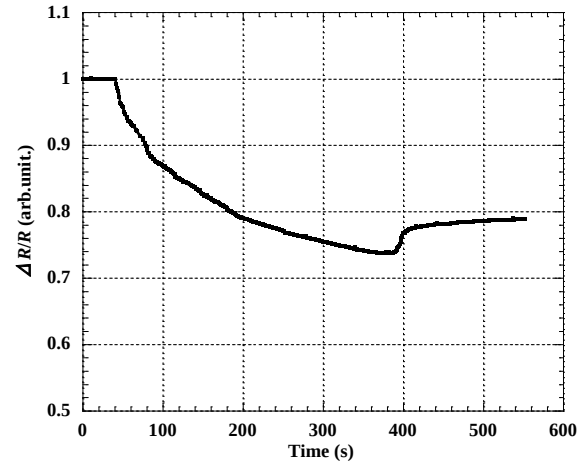


Fig.1 Response to NO₂ gas contact of gas sensors using CNTs only.

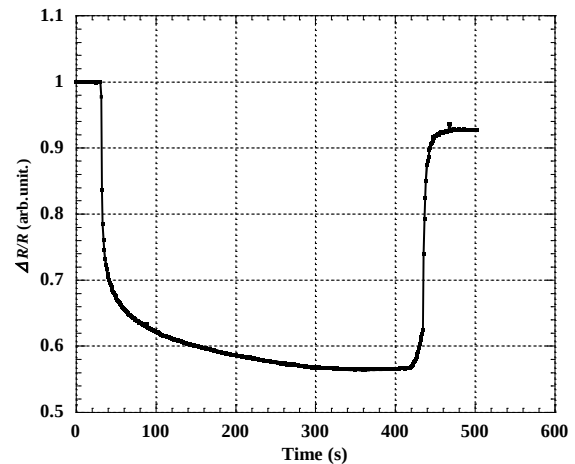


Fig.2 Response to NO₂ gas contact of gas sensors using TiO₂-doped CNTs.

また、CNT に TiO₂ を添加したセンサの NO₂ ガス応答を、Fig.2 に示す。センサの初期抵抗値は 406 Ω だった。TiO₂ を添加したセンサは (6,5)CNT のみを用いたセンサと比較して規格化応答が 1.48 倍に増加し、センサの初期抵抗は 244 倍に増加した。詳細は当日述べる。本研究 (の一部) は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業 (課題番号 JPMXP1224NM0001) の支援を受けた。

CNT@BNNT ヘテロナノチューブと金属電極間のコンタクト形成

Contact formation between CNT@BNNT heteronanotubes and metal electrodes

阪大院工¹ ○清水一理¹, 井ノ上泰輝¹, 小林慶裕¹

Osaka Univ.¹ ○M. Shimizu¹, T. Inoue¹, Y. Kobayashi¹

E-mail: shimizmkt@ap.eng.osaka-u.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNT) 上に窒化ホウ素ナノチューブ (BNNT) を被覆合成したヘテロナノチューブ (ヘテロ NT) [1, 2]は、内層の CNT が周囲物質から保護され、優れた特性を示す[3]。デバイス作製のため、電極直下の BNNT によるコンタクト阻害の解決が必要である。先行研究では XeF₂ ガスにより BNNT が選択的にエッチングされた[3]。また、2次元物質である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) とグラフェンの積層構造では、CF₄ プラズマによる高選択比の h-BN エッチングが報告された[4]。本研究では、簡便なコンタクト形成のため、(i) BNNT 層の絶縁破壊による CNT-金属電極間の導通と(b) CF₄ プラズマによる BNNT 選択的除去の2つの手法を提案する (Fig. 1(a))。

以前報告した手法[5]により熱酸化シリコン基板上に CNT@BNNT ヘテロ NT を転写し、電極を形成することでバックゲート型電界効果トランジスタ (FET) を作製した。大気中でのドレイン電圧印加によるコンタクト部分の BNNT の絶縁破壊を行い、処理前後の電流電圧 (I - V) 特性を比較した。また、機械剥離した h-BN を CF₄ プラズマに曝露し、原子間力顕微鏡によりエッチング深さを測定した。さらに、CF₄ プラズマが CNT に与える影響を分析するため、水晶基板上の CNT をプラズマ処理し、その前後の試料をラマン分光法および走査型電子顕微鏡 (SEM) で評価した。

(i)に関して、絶縁破壊処理前後の I - V 特性を Fig. 1(b)に示す。処理後にドレイン電流が増加したことから、電極下の BNNT 層の一部が絶縁破壊したと考えられる。さらに高電圧で処理すると、ドレイン電流が著しく低下した。高電圧印加により内部の CNT も破断したと考えられる。絶縁破壊によるコンタクト形成には印加電圧の正確な調整が必要となる。(ii)に関して、CF₄ プラズマにより h-BN がエッチングされることを

確認した。CNT を同様にプラズマ処理したところ、一部の CNT が消失する一方で多くの CNT が残存した (Fig. 1(c))。ラマン分光法により G/D 比の平均が 30 から 6 まで減少したことを確認した。今後、CNT へのダメージ

抑制のためのプラズマ条件最適化、および CNT@BNNT への適用と電極形成後の I - V 特性評価が必要である。

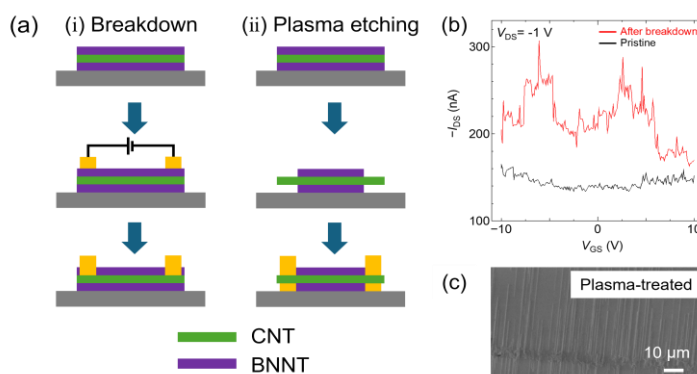


Fig. 1 (a) Schematic images of (i) breakdown and (ii) plasma etching. (b) I - V characteristics of heteroNTs. (c) SEM image of plasma treated CNTs.

[1] R. Xiang et al., *Science* **367** (2020) 537. [2] M. Kato et al., *Appl. Phys. Express* **16** (2023) 035001. [3] K. Otsuka et al., *Nano Res.* **16** (2023), 12840. [4] Y. Seo et al., *Appl. Phys. Lett.* **117** (2020) 243101. [5] 清水他、2023 年秋季応用物理学会 22a-A306-9.

ボロメータ型 CNT 赤外線検出器の素子分離プロセス開発

Development of pixel separation process for bolometric CNT infrared detectors

産総研¹, 日本電気² ○福田紀香¹, 田中朋^{1,2}, 殿内規之^{1,2}, 金折恵¹, 弓削亮太^{1,2}

AIST¹, NEC² ○N. Fukuda¹, T. Tanaka^{1,2}, N. Tonouchi^{1,2}, M. Kanaori¹ and R. Yuge^{1,2}

E-mail: norika.fukuda@aist.go.jp

カーボンナノチューブ(CNT)は、炭素の六員環で作られたシートを直径数 nm 程度の円筒状に丸めた形状を持つ炭素同素体の一つである。我々は、CNT ネットワークをチャネルとする Thin Film Transistor (TFT)の大きな抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance : TCR)に着目し、ボロメータ型赤外線イメージセンサへの応用を目指している。これまでに我々は、ディスペンサーで形成した Poly(4-Vinylpyridine) (P4VP)膜を上層保護膜とした TFT において従来用いられてきた酸化バナジウム(-2 %/K)よりも高い TCR を示すことを明らかにしてきた^[1]。現在はイメージングセンサに向けた集積化のため、P4VP 膜の微細パターンニングプロセスの開発を行っている。現在想定している印刷型赤外線イメージセンサ素子の断面図を Fig.1 に示す。チャネル部に CNT を用いたバックゲート型 TFT の下部に断熱層としてパリレン膜を持ち、上部に保護膜と光吸収層を持つ構造である。前回同様に上層保護膜をディスペンサーで形成した TFT(Sample A)と、スピコート法、レジストパターンニング及びエッチングにより素子分離した TFT(Sample B)の電気特性を比較した。

Fig.2 に TFT の外観写真を示す。Sample A は上層保護膜がチャネル部より広範囲に形成されているのに対し、Sample B はチャネル部より一回り大きい上層保護膜となっている。保護膜に覆われていない CNT はアッシングにより除去した。電気特性の比較結果を Fig.3 に示す。Sample A に比べて Sample B は IV カーブの off 点が大きくマイナス側にシフトしており、レジストプロセスが P4VP に影響を与えたことを示唆している。また、Sample A ではゲートリークが大きく TFT 動作に影響を与えた。これは、上層保護膜に対してチャネル部が非常に小さいためチャネル部外にも大きく CNT ネットワークが残っていることに起因すると考えている。これらの結果から、集積化には P4VP に影響を与えない素子分離プロセスの開発が重要であることが明らかになった。

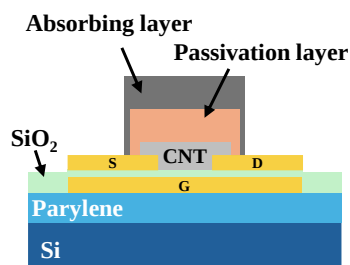


Fig. 1. Schematic device cross section image.

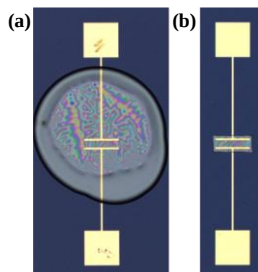


Fig. 2. Photo images of (a) Sample A and (b) Sample B.

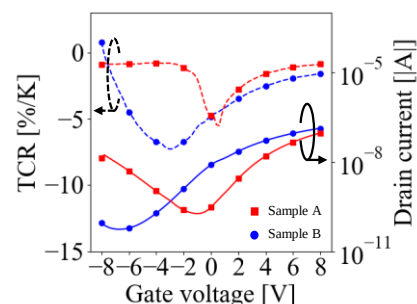


Fig. 3. Measured drain current and calculated TCR.

参考文献

[1] 殿内規之他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-32A-7(2024).

本研究の一部は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けたものである。

物理リザーブ応用に向けたナノカーボンランダムネットワークの 電気特性制御：絶縁性ナノ材料添加の影響

Electrical Property Control of Nanocarbon Random Networks for Physical Reservoir Applications: Effects of Insulating Nanomaterial Addition

阪大院工¹, 岡山大² ○鈴木賢斗¹, 井ノ上泰輝¹, 仁科勇太², 小林慶裕¹

Osaka Univ.¹, Okayama Univ.², ○K. Suzuki¹, T. Inoue¹, Y. Nishina², Y. Kobayashi¹

E-mail: kento.suzuki@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】機械学習の手法の一つであるリザーブ計算は、時系列データの高速分類が可能な技術として注目されている。時系列データの変換処理は高速計算機上で行うことが多いが、計算負荷が課題となっている。この処理をソフトウェアではなく物理現象で実現する物理リザーブでは、更なる高速化、低消費電力化が期待される[1]。これまでにカーボンナノチューブ(CNT)・ポリ酸のネットワーク構造によるリザーブ動作[2]などが報告されている。物理リザーブの性能向上には非線形な結合、ネットワークのランダム性、時定数の向上、測定前後の堅牢性が必要であり、多様な材料系に展開して比較検討し、動作原理の解明が求められる。また、薄膜より高いネットワークのランダム性が見込まれる3次元構造は、物理リザーブの性能向上につながると考えられる。本研究では、これらの要素を満たす構造を生み出すために CNT、グラフェン、六方晶窒化ホウ素(h-BN)、ナノダイヤモンド(ND)を複合化したランダムネットワーク作製方法を開発した。具体的には薄膜、スポンジの2種類の形態でネットワークを作製し、リザーブ動作の基礎となる電流・電圧特性における非線形性および高次元性(異なる端子間での応答の違い)を調べた。

【実験】CNT 水分散液は日本ゼオン社製(0.2 wt%)のものを 100 倍希釈して使用した。酸化グラフェン(GO)水分散液は改良 Hummers 法[3]により作製した。h-BN 分散液は、粉末状結晶を超音波処理と遠心分離によりイソプロパノール(IPA)中に分散・剥離[4]することで作製した。ND 水分散液はダイセル社製の爆轟法によるものを用いた。薄膜状サンプルは、CNT 水分散液と h-BN 分散液を混合し、真空濾過法により作製した。スポンジ状サンプルは、GO 水分散液と h-BN 分散液または ND 分散液を混合して凍結乾燥し、アルゴン/エタノール雰囲気中 1500°Cで 1 時間の還元・修復処理を行うことで、還元型 GO(rGO)スポンジとして作製した[5]。サンプルの構造解析は、走査型電子顕微鏡(SEM)とラマン分光法(励起波長 532 nm)により行った。電流・電圧特性は、薄膜には銀ペーストを塗布してプローブを接触させることで、スポンジには直接プローブを刺すことで、異なる多数の接触点間の測定により評価した。

【結果】SEM により、CNT/h-BN 薄膜では CNT のネットワーク構造の間に h-BN が入り込む構造が観察された。rGO/h-BN スポンジでも h-BN が観察されたが、ごく少量だった。ラマン分光法で解析した結果、CNT/h-BN 薄膜では G バンド、D バンド、G' バンド、h-BN 由来のピークが観察された。また rGO スポンジと rGO/ND スポンジを比較し D/G 比や G' バンドなどに変化がみられた。一方で rGO/h-BN スポンジでは G バンド、D バンド、G' バンドは観察されたが、h-BN 由来のピークは観察されなかった。電気測定において CNT/h-BN 薄膜では、剥離や遠心分離の条件を最適化することで、電流・電圧特性における非線形性が確認された。非線形性が確認されたものと同様の条件のサンプルにおいて6つの端子間で電流・電圧特性を測定したところ、高次元性が観測された(Fig. 1)。また、rGO スポンジ、rGO/h-BN スポンジ、rGO/ND スポンジでも同様に電流・電圧特性での非線形性が観測された。しかし h-BN や ND を混合したことによる抵抗値や非線形性の変化は見られなかった。rGO/h-BN スポンジでは h-BN 分散液の濃度の低さや IPA の凝固点の関係で分散液の量を増加させるとスポンジ構造が維持できない。そのため今後は h-BN 分散液の濃度を高める必要があると考えられる。rGO は2次元材料でありCNTに比べて平面的サイズが大きいので、rGO同士で接点を持たないようにするためにより多量の絶縁体材料が必要だと考えられる。rGO/ND スポンジにおいても同様に ND の量を増加させる必要がある。また薄膜と同様に異なる端子間で電流・電圧特性を測定した結果、高次元性が観測された(Fig. 2)。スポンジ形状でも抵抗値や非線形性の変化が見られるほどの量の絶縁体を混合することでさらなる高次元化や物理リザーブとしての利用が期待される。

謝辞: 本研究の一部は科研費の援助により実施した。SEM の使用にあたり電頭センターの支援を受けた。ND 分散液はダイセル社の提供を受けた。

[1] G. Tanaka et al., Neural Networks 115 (2019) 100. [2] S. Azhari et al., Nanoscale 15 (2023) 8169. [3] N. Morimoto et al., Sci. Rep. 6 (2016) 21715. [4] G. H. Lee et al., Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 243114. [5] Z. Xu et al., Carbon 185 (2021) 368.

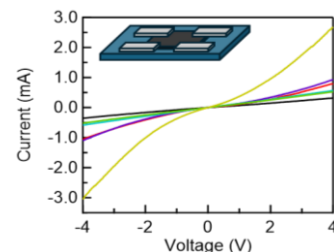


Fig. 1 I-V characteristics of CNT/h-BN thin film measured with different combinations of electrodes. Inset: schematic image.

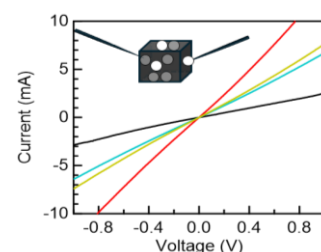


Fig. 2 I-V characteristics of rGO sponge measured with different positions of electrode contacts. Inset: schematic image.

カーボンナノチューブ複合紙を用いたトライボ発電の 直列化による出力向上検討

Power output improvement by multi-staged tribo-electric nano-generator using carbon nanotube composite papers

○大河内 一輝¹, 大矢 剛嗣^{1,2} (1 横国大院理工, 2 横国大 IMS)

○Kazuki Okochi¹, Takahide Oya²

1 Grad School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

E-mail: okochi-kazuki-zj@ynu.jp

1. 研究背景・目的

センサ電源として、環境中の未利用エネルギーから電力を得るエネルギーハーベスティングが注目される。その中で構造が極めてシンプルで摩擦帯電を用いる Tribo-electric nano-generator(TENG)素子について精力的に研究が行われている。TENG は2つの異なる材料間での接触帯電とそれに続く静電誘導の組み合わせにより交流電圧を発生する発電方式である。

本研究ではカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, 以下 CNT) 複合紙を用いたトライボ発電素子の研究に取り組んでいる。CNT は高い電気伝導性、高強度、比表面積が大きいなどの優れた性質を持つ。我々は加工が容易で身近な材料である紙と複合し、CNT 複合紙とし、さまざまな分野への応用展開を目指している^[1]。

これまでに、CNT 複合紙をトライボ発電素子とし、垂直方向の振動から発電する CNT 複合紙トライボ発電が実現可能であることについて報告している^[2]。今回は形状を生かし多段化することによる出力向上の検討を進めた。

2. トライボ発電の原理

本研究におけるトライボ発電の構造を Fig. 1^[3]に示す。これは接触分離型と呼ばれる。この方式では、垂直接触の瞬間に一方の電極に電子が移動し電位を作り、分離された摩擦電荷によって生成された静電界のバランスをとり、これにより電流パルスが生成される。外力によってギャップが再び閉じられると、摩擦電荷が近接し、摩擦電位差がなくなることで、電子が回路に逆流して逆極性の電流パルスを生成する。

3. 実験方法・結果

CNT 複合紙は、紙漉き法という和紙作りに学んだ方法により簡便に作製できる。具体的には、CNT 分散液とパルプ分散液の混合液を作製し、装置を用いて脱水、熱プレスにより CNT 複合紙の成形・乾燥を行う。ここでは作製した CNT 複合紙を1辺 3cm の正方形に切り出す。

一定振動発生装置を用いて、提案の CNT 複合紙に Al 板電極が一定リズムにてタップすることでトライボ発電を行い評価する。Fig. 2 に単層 CNT (SG101) を 20 mg、SDS を 50 mg、パルプ (ユーカリ由来) を 100 mg とレーヨン 400 mg を使用して作製した 3 枚のサンプルを直列に接続したものの出力結果を示す。結果より、発電素子を直列接続することで、単体の出力と比べて発電出力の向上が確認された。その他検討項目等、詳細は講演に報告する。

参考文献

[1] T. Oya, et al., Carbon **46**, pp. 169-171, 2008.

[2] 大河内 他, 秋季応物講演会, 22p-A306-17, 2023.

謝辞

本研究の遂行にあたり貴重なご意見をいただいた、三菱マテリアル(株)の新井皓也氏に感謝申し上げます。また、本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814) の助成を受け実施された。

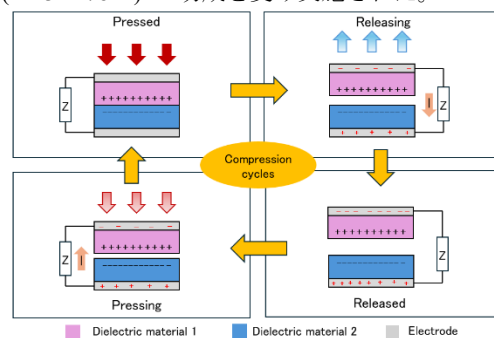


Fig. 1 Contact-separated operating process.

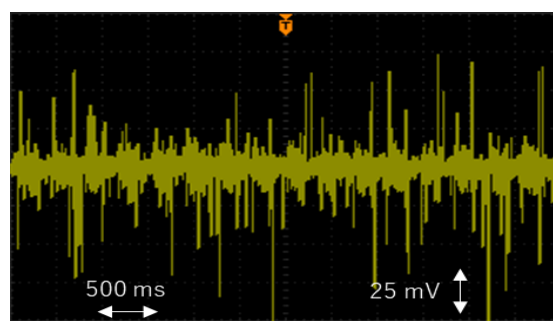


Fig. 2 Result of power generation from sample.

鉄内包カーボンナノチューブ含有ポリマーナノファイバーの磁気特性

Magnetic Properties of Polymer Nanofibers Containing Iron-filled Carbon Nanotubes

三重大院工 〇(M2) 恒川 拓光, 藤原裕司, 佐藤英樹

Mie Univ. 〇Takumi Tsunekawa, Yuji Fujiwara, Hideki Sato

E-mail: sato@elec.mie-u.ac.jp

【はじめに】鉄内包カーボンナノチューブ(Fe@CNT)は, CNT の空洞部分に内包される鉄ナノワイヤの形状磁気異方性や結晶磁気異方性に起因する高保磁力を示し, 磁気デバイスへの応用が期待されている[1]。さらに Fe@CNT とポリマーを複合化させてナノファイバーにすることで, 強磁性を有するポリマーナノファイバー (PNF) の創製が可能になる。我々はポリマー繊維の形成に用いられるエレクトロスピンニング法に注目し, ポリマーと Fe@CNT の混合溶液を用いて, Fe@CNT を含有する PNF を作製している。本研究では Fe@CNT 含有 PNF 磁気特性の向上のため, Fe@CNT の分散濃度の異なるポリマー溶液を用いて Fe@CNT 含有 PNF を作製し, その特性を評価した。

【実験方法】Fe@CNT はフェロセンを原料とした熱 CVD 法で, 1 cm 角の SiO₂ 膜付 Si 基板に成長させた。その成長密度は約 $5 \times 10^9 / \text{cm}^2$ であり, これを界面活性剤入りの純水に加えて超音波分散させ, さらにこれにポリビニルアルコールを加え超音波分散させることで Fe@CNT 含有ポリマー溶液を作製した。溶液を金属ノズル (長さ 8.3 cm, 口径 1 mm) とつながったシリンジに装填し, ノズルに高電圧 (12.5 kV) を印加することでノズル先端から Fe@CNT 含有ポリマー溶液を吐出させ, 接地した金属コレクタ上にシート状 PNF を堆積させた。作製した PNF は, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および振動試料型磁力計 (VSM) で評価した。本実験では, 10 g のポリマー溶液中に Fe@CNT 成長基板 10 枚分 (Fe@CNT 約 5×10^{10} 本) の Fe@CNT が分散されたものを標準濃度の溶液とした。

【結果】作製した PNF の SEM 像を, Fig.1 に示す。標準濃度及びその 2 倍の Fe@CNT 濃度のポリマー溶液を使用した場合では, それぞれ平均直径 337 nm, 419 nm の Fe@CNT 含有 PNF が得られた。一方, 標準濃度の 3 倍の濃度の溶液を使用した場合は, Fe@CNT の一部が PNF 中に分散されず, 局所的に凝集することが確認された。Fig.2 に, VSM で測定したシート状 PNF の磁化曲線を示す。含有されている Fe@CNT に起因する強磁性が見られる。また Fe@CNT の分散濃度を高めることで, PNF の磁化も増加していることが分かる。この結果から, 原料ポリマー溶液中の Fe@CNT 含有量を増加させて PNF を作製することで, その強磁性を増強できることが分かった。

【謝辞】本研究は科学研究費補助金(No. 22K04872)の助成を受けて行われた。

【参考文献】 [1] A. Nagata, et al., Vacuum, 87, 182 (2013).

[2] M. Fujii, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 62, SN1014 (2023)

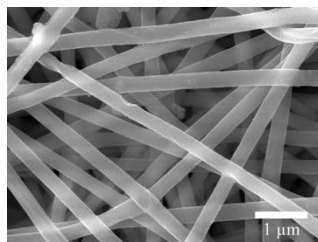


Fig.1 SEM image of polymer nanofibers formed using polymer solution with standard concentration of Fe@CNT.

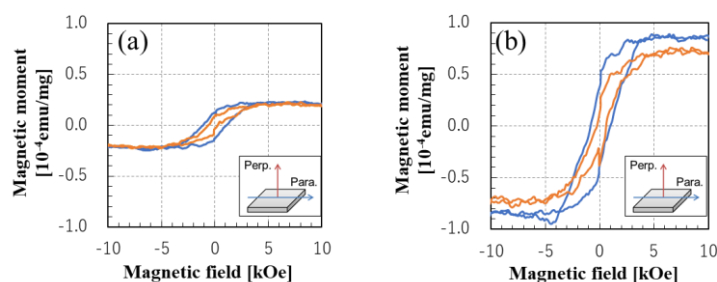


Fig.2 Magnetization curves of polymer nanofibers formed using polymer solutions with (a) standard concentration and (b) twice the standard concentration of Fe@CNT.

レジストを固体材料として用いた Ge (110) 上へのグラフェン成長

Graphene growth on Ge(110) from photoresist as a solid carbon source



福岡工大 ^{○(M1C)}武田 怜士, 前田 文彦

Fukuoka Inst. Tech., ^{○(M1C)}Reiji Takeda, Fumihiko Maeda

E-mail: mam24107@bene.fit.ac.jp

【はじめに】化学気相成長 (CVD) 法は、低コストで大面積化が可能なグラフェンの成長法として代表的な方法であるが、材料ガスやキャリアガスを使用するため、ウェハ全体に均一なグラフェンを形成するにはその流れを精密に制御することが不可欠である。そこで、この問題を回避する目的でレジスト等の有機高分子薄膜を形成後加熱によってグラフェンの成長が試みられ、Cu や Ni などの金属を用いたグラフェン成長が報告されている[1, 2]。ここで、ドメインサイズの大きなグラフェンの形成には単結晶基板が望ましいが、金属単結晶の入手は容易ではない。そこで、金属に比べて安価で大面積な基板が入手できる Ge ウェハに注目した。Ge は、Cu と同様に炭素固溶度が低く CVD 成長で単相グラフェン成長の実績がある。そのため、固体材料を用いても高品質なグラフェンが成長可能と考え、レジストを固体材料としたグラフェン成長をはじめて試みた。

【実験】用いた基板は Ge(110)で、レジスト液は S1818 である。このレジストをアセトンで 5 倍に希釈してスピコートによって塗布した(500nm)。雰囲気ガスは Ar(200sccm)または Ar+水素(3%)の混合ガスを用い、成長温度は 900℃で加熱時間を変えて実験を行った。

【結果と考察】Fig.1 に Ar ガスを用いた場合に加熱時間を 1~7 分まで変えた実験の結果を示す。どのスペクトルでも G バンドピークと D バンドピークが観測され、1~3 分では 2D バンドピークがピークとして観測された。また、Ar と水素の混合ガスでは、同様に G, D バンドピークが観測され、2D バンドピークは全ての加熱時間でピークとして観測できた(Fig.2)。観測された 2D バンドはいずれも G バンドに比べてかなり小さく、D バンドピークも大きいことから、結晶性は良くなく、ドメインサイズも小さいことがわかるが、Ge 基板に固体材料を用いてグラフェンを成長できることを初めて示した。これらのスペクトルを比べると、いずれも 3 分で G, D バンドのピークの半値幅が小さく、2D バンドピークも大きい。これは、はじめは加熱時間の増加に伴って結晶性が向上するが、さらに長時間加熱すると炭素が凝集することによって 2 次元性が弱まって劣化している結果と考えられる。また、いずれ試料も加熱後の表面白濁が目視で確認されたことから、Ge 表面の roughness が顕著に悪化することが高品質化の障害となっていると示唆される。

参考文献 [1] Zh. Sun, et al., Nature 468, 549 (2010). [2] Zh. Peng, et al., ACS Nano 5, 8241 (2011).

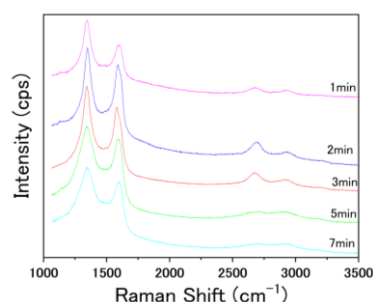


Fig.1 Raman spectra captured after the growth under the flow of Ar growth time

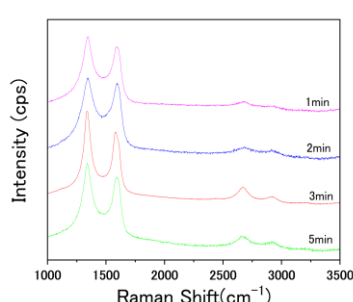


Fig.2 Raman spectra captured after the growth under the gas flow of mixture of Ar and hydrogen

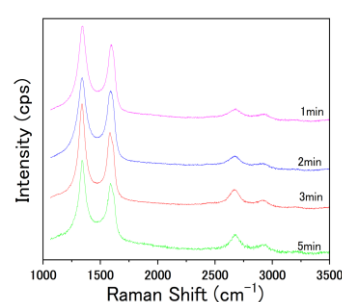


Fig.3 Raman spectra captured after thin film graphene growth: from 1 to 5 minutes growth time

ポリマーアシスト SiC 熱分解グラフェン成長における ステップのワンダリング過程

Step wandering process in graphene growth by Polymer-Assisted Sublimation Growth

早大理工¹ ○(M1)仁科 匠人¹, 乗松 航¹

Waseda Univ.¹, [○]Nishina Takuto¹, Norimatsu Wataru¹

E-mail: older358@toki.waseda.jp

1. 緒言

SiC(0001)基板に炭素を含有するポリマーを塗布して加熱すると、分解されたポリマーを炭素源としてバッファー層およびグラフェンが形成されることが知られている[1]。この手法はポリマーアシスト熱分解成長 (PASG) 法と呼ばれ、ステップバンチングを抑制してグラフェンを形成することが可能である[2]。また、試料表面で不均一な表面拡散が生じる場合、ステップの湾曲 (ステップワンダリング) が生じることが知られている[3]。グラフェン中の電子はステップで散乱されるため、ステップワンダリングも最小限に抑えることが望ましい。ステップワンダリング抑制の手がかりを得るために本研究では、PASG 法によるグラフェン成長の際に生じるステップワンダリングの過程を調べた。

2. 実験方法

4H-SiC(0001)単結晶基板上に、フォトレジスト用ポリマーAZ-5214E をイソプロパノールに対して 2000 ppm で溶解したものをスピコート法により塗布した。この基板を Ar 雰囲気中 1700°C で加熱することで、グラフェン試料を作製した。ここで、1700°C に昇温後の保持時間を 1~10 分の間で変化させることで、グラフェン形成の段階が異なる試料を作製した。得られた試料は、ラマン分光測定および原子間力顕微鏡 (AFM) 観察により評価した。

3. 結果と考察

Figure 1 に、各段階でのグラフェン/SiC 基板の AFM 形状像を示す。Figure 1(a)では、矢印で示す位置に、平行なステップの一部を侵食するような基板の分解が観察された。Figure 1(b)および(c)で観察されたように、この領域が加熱の進行に従って徐々に拡大することで、湾曲したステップが形成された。Figure 1(c)と(d)の比較から、保持時間 2 分間以上では表面形態があまり変わらないことがわかった。これは、表面をグラフェンが被覆することで、SiC 表面の原子の運動が強く抑制されたためであると考えられる[4]。この事実は、表面原子の移動が起こり始める前に試料全面をグラフェンが被覆すれば、ステップワンダリングが抑制されることを示唆している。

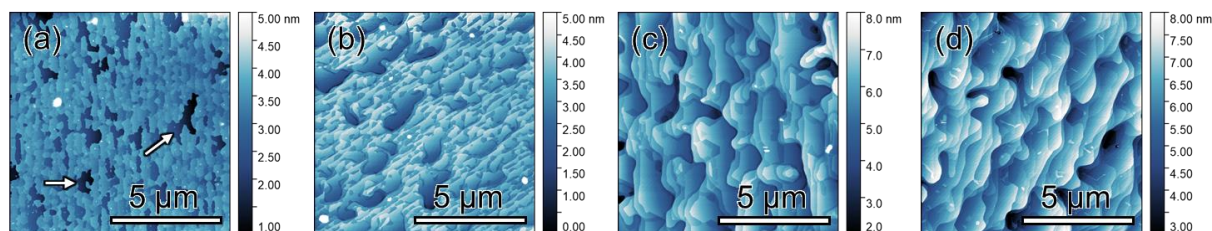


Figure 1 AFM topography images of the graphene/SiC samples with different heating time at 1700°C. (a) 0 min., (b) 1 min., (c) 2 min. and (d) 10 min.

[1] M. Kruskopf, *et al.*, *2D Mater.* **3**, 041002 (2016).

[2] D. M. Pakdehi, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 6039-6045 (2018).

[3] S. Kondo, *et al.*, *J. Crystal Growth* **362** 6–12 (2013)

[4] J. Bao, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 081602 (2016).

六方晶窒化ホウ素フレーク上のグラフェン気相成長機構の解析

Analysis of graphene growth mechanism on h-BN flakes

○笹沼 碧¹, 渡邊 颯人¹, 宮下 裕乃介², 高塚 亮輔²,
渡邊 賢司⁴, 谷口 尚⁴, 花尻 達郎^{1,2,3}, 根岸 良太^{1,2,3}

¹Toyo University, ²Graduate School of Science and Engineering, Toyo University

³Bio-nano Electronics Research Center, ⁴NIMS

○A. Sasanuma¹, H. Watanabe¹, Y. Miyashita², R. Takatsuka²,
K. Watanabe⁴, T. Taniguchi⁴, T. Hanajiri^{1,2,3}, R. Negishi^{1,2,3}

E-mail: s16C02100863@toyo.jp

【はじめに】 乱層積層した多層グラフェンでは、最安定構造である AB 積層の多層グラフェンと比べ、層間相互作用が弱い。そのため、多層構造であるにも関わらず、単層グラフェンの電子構造である、線形分散特性を保持する[1]。これまでの研究で、グラフェンと同様の六員環構造を有する六方晶窒化ホウ素フレーク(h-BN)を固体テンプレートとした気相-固相成長により、多層グラフェンが形成することを報告してきた[2]。本研究では、ファンデルワールスヘテロエピタキシー成長の温度特性から形成メカニズムを検討したので、報告する。

【実験方法】 機械剥離法により壁開して剥離化した h-BN フレークを水晶基板上へ転写した。その基板上へエタノールを炭素源、Ar/H₂ (2%) ガスをキャリアガスとして、赤外線加熱炉により 1200~1450°C の成長温度で h-BN フレーク上へグラフェンの形成を行った。グラフェンの層数や結晶性はラマン分光法測定により求め、グラフェンアイランドの高さと大きさは原子間力顕微鏡(AFM・Jupiter・Oxford Instruments Inc.)により評価し、グラフェンの結晶成長メカニズムの解析を行った。

【結果と考察】 Fig.1 に(a)1400°C、(b)1300°C で成長したグラフェンの AFM 像を示す。1400°C では h-BN 上に直径約 4μm の単層グラフェンが、1300°C では直径約 300nm の単層グラフェンが成長している。Fig.2 にグラフェンを成長させたときの単一のアイランドサイズの温度依存性を示す。温度が上昇するにつれて単一のアイランドサイズが指数関数的に大きくなっていることが分かる。Fig.3 に 1400°C で成長したグラフェンのラマンスペクトルを示す。h-BN に起因したピーク(1360cm⁻¹)に加えて、G バンド領域(1600cm⁻¹)、2D バンド領域(2700cm⁻¹)にピークが観察されている。D バンド(1350cm⁻¹)のピークについてはローレンツ関数を用いたカーブフィッティングによりスペクトル解析を行ったところ、非常に小さい強度であることが分かった。2D バンドピークに着目すると、G バンドピーク強度の2~3 倍の値を示していることから、AFM の高さ分布の結果を踏まえて、単層の物性が顕著に表れていることを示唆している。以上の結果から h-BN 上のグラフェンの気相成長において、成長温度の高温化は、炭素の表面拡散長を大きくし、核形成したグラフェン島のエッジサイトへの炭素の取り込みを活性化するため、単結晶サイズを拡張させる効果があると結論付ける。

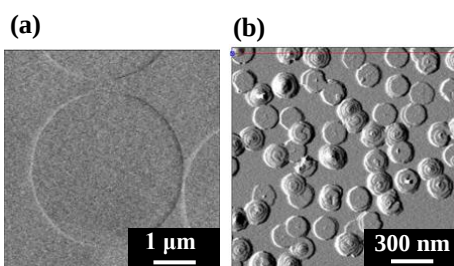


Fig.1 AFM images of grown graphene islands on h-BN flake at (a) 1400°C and (b) 1300°C.

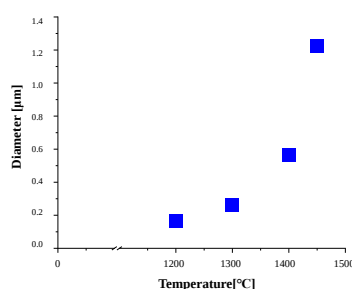


Fig.2 Graph of the size of grown graphene island vs. growth temperatures.

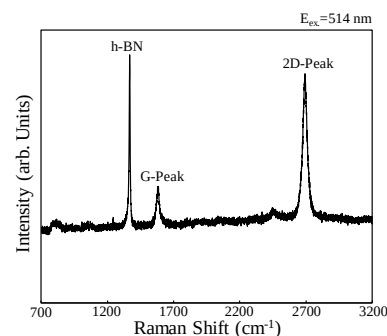


Fig.3 Raman spectrum observed from the single domain of grown graphene island with monolayer height.

謝辞 本研究の一部は科研費(22K04865)および井上円了研究助成金、BN 研究センターの援助を受けて実施しました。

参考文献 [1] S. Latil, et al., Phys. Rev. B **76**, 201402(R) (2007). [2] 宮下 裕乃介 他 第 71 回春期応物 22p-P07-31.

グラフェン成長応用に向けた Ni(111)の組成分析および構造評価

Chemical and structural analysis of Ni(111) for graphene growth applications

北大院情 ○(M1)八木遂行, Subagyo Agus, (M2)佐藤真, (M2)大和田真, (M1)中根晃紀, 八田英嗣,
末岡和久

Graduate School of IST, Hokkaido Univ., °K. Yagi, A. Subagyo, M. Sato, M. Owada, K. Nakane,
E. Hatta and K. Sueoka

E-mail: yagi.katsuyuki.m0@elms.hokudai.ac.jp; agus_subagyo@ist.hokudai.ac.jp

二次元物質のグラフェンは、そのキャリア移動度の高さ、高透光性、機械的柔軟性から、タッチパネルのような透明電極、高周波トランジスタ、集積回路など様々な応用が期待されている[1-4]。電子デバイスへの応用では、大面積で均一な単結晶グラフェンが求められ、一般的には熱化学気相成長法(熱 CVD) 法によってグラフェン成長をおこなう[5, 6]。低コストの要求に伴い、熱 CVD 法の他にプラズマ CVD 法や真空加熱法なども開発されている[7, 8]。いずれの方法において、触媒材料である Cu や Ni の結晶構造や酸素不純物の有無がグラフェン高品に影響を与える。グラフェンを成長させる前に水素ガス雰囲気中で結晶化と清浄化をおこなうため、フォイル材や大気中に暴露された薄膜の触媒の酸化物の除去に有効である。一方、アモルファスカーボン炭素源とした真空加熱法においては水素ガスを導入しない場合もあり、触媒の不純物がグラフェン成長に与える影響についての議論がほとんどなされていない。本研究は、Ni 膜触媒表面の組成を分析し、真空加熱した際の結晶構造に与える影響を調べる目的でおこなった。

Ni 膜触媒はスパッタ装置を用いて成膜した。基板、Ni(111)単結晶基板を作製するためには、ミスマッチが比較的小さい α -Al₂O₃(0001)を用いることとした。比較として SiO₂/Si 基板も用いた。真空度 4×10^{-1} Pa を保ちながら表 1 の温度で Ni を 300nm 成膜した。成膜温度は、室温と 300°Cでおこない、その効果も調べた。作製した試料を電気炉によって、真空中(4.5×10^{-2} Pa)と真空中に水素を導入(水素 4%, 窒素 96%, 3.4×10^1 Pa)した条件で 900°Cの温度を保ちながら 30 分間加熱した。加熱する前に Ni 膜は大気中に暴露されているため、XPS を用いて組成分析をおこない、加熱後にどのように変化するかも調べた。結晶構造は XRD を用いて調べた。

XPS 測定より、Ni 膜の表面が酸化されることが分かった。なお、表面を Ar⁺イオンスパッタによりエッチングした後の酸化物はほぼなくなったので成膜中による酸化はないと考えられる。水素を導入した真空加熱後は、XRD より Ni 膜が(111)結晶面になる傾向にあるが、Ni 酸化物由来のピークもみられ、XPS 測定結果からも確認した。また、加熱後の Ni 表面を数回 Ar⁺イオンスパッタによりエッチングしても酸素が残り、真空加熱によって Ni が内部まで酸化されたことが分かった。一方確認のため、水素導入した真空加熱の場合は、Ni 酸化膜由来の XRD ピークが見られたが減少することが分かった。したがって、基板に炭素を成膜した後に Ni 膜触媒を成膜した Ni/C 構造の触媒の真空加熱によるグラフェン成長が多く報告されているが、炭素を Ni 表面上に成膜した方が Ni の酸化を防止できるためグラフェン品質改善に繋がると考えられる。

References:

- [1]. K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [2]. Y.-M. Lin *et al.*, Science **327**, 662 (2010).
- [3]. G. Eda *et al.*, Nat. Nanotech. **3**, 270 (2008).
- [4]. M. Xu *et al.*, Small **5**, 2638 (2009).
- [5]. X. Chen *et al.*, Synthetic Metals **210**, 95–108 (2015).
- [6]. Y. Hu *et al.*, Science **56**, 3220–3229 (2021).
- [7]. J. Wang *et al.*, New Carbon Material **35**, 193–208 (2020).
- [8]. J. Hpfrichter *et al.*, Nano Lett. **10**, 36–42 (2010).

C と Ni の二層膜の真空加熱法による基板へのグラフェン直接成長

Direct growth of graphene on substrates using a vacuum heating for bilayered C and Ni films

北大院情 ○(M2) 佐藤真, Subagyo Agus, (M2) 大和田真, (M2) 芳野藤也, (M1) 中根晃紀,
(M1) 八木遂行, 八田英嗣, 末岡和久

Graduate School of IST, Hokkaido Univ. ○M. Sato, A. Subagyo, M. Owada, F. Yoshino, K. Nakane,
K. Yagi, E. Hatta and K. Sueoka

E-mail: stmkt1127@eis.hokudai.ac.jp; agus_subagyo@ist.hokudai.ac.jp

電氣的, 光学的, 高機械的強度, 柔軟性などの優れた特性をもつ二次元物質であるグラフェンは, 高周波トランジスタ, 太陽電池, 透明電極, センサーなど幅広い分野への応用が期待されている[1-3]. グラフェンは, 熱化学気相成長法 (CVD 法) [4-7]や, 固体炭素源を金属上で加熱する方法などにより成長させる[8, 9]. デバイス応用のために, 通常は, グラフェンをポリメタクリル酸メチル(PMMA)で保護したうえで金属触媒をウェットエッチングし, 基板上に転写する必要がある. 転写する際にグラフェンが破れたりするなどグラフェンの品質が低下し, また, PMMA が化学薬品で除去する際はグラフェン表面に残ってしまうなどが問題となっており, 転写不要のグラフェン成長の研究も進められている. 転写不要のグラフェン成長法として, Ni 金属膜を触媒, 固体炭素を原料とした二層膜の加熱法が挙げられ[8, 9], 加熱中において, 炭素原子が Ni 膜中に拡散し, 冷却時に表面と Ni-SiO₂ 界面に析出・偏析することによってグラフェンが成長する. 成長後の触媒の除去が必要であるなどの課題もある. この方法においては, 加熱温度と時間, 触媒の膜厚の調整によって触媒金属が残らない報告もある. 本研究は, 炭素とニッケルの二層膜触媒を用いてグラフェンを SiO₂ 基板や Al₂O₃ 基板に直接成長させる目的で, Ni と炭素の膜厚とそれらの成膜順番, さらに加熱温度による影響を調べた.

Fig. 1 は 900°C で加熱した Ni/C 二層膜から取得したラマン分光の結果を示す. 図より, SiO₂ 基板と比較して Al₂O₃ 基板を用いた方が Ni と C の構造による影響が多く, 基板に Ni と C の順で成膜した方がアモルファスカーボンが少なくなるということが分かった. 当日は SEM 像などの結果と併せて詳細を報告する.

References:

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004)
- [2] K. S. Novoselov *et al.*, Nature **438**, 197 (2005)
- [3] R. R. Nair *et al.*, Science **320**, 138 (2008)
- [4] K. S. Kim *et al.*, Nature **457**, 706 (2009)
- [5] X. S. Li *et al.*, Science **324** 1312 (2009)
- [6] X. Li *et al.*, Nano Lett. **9** 4359 (2009)
- [7] A. Reina *et al.*, Nano Lett. **9** 30 (2008)
- [8] Z. Sun *et al.*, Nature **468** 549 (2010)
- [9] J. Kwak *et al.*, Nature Commun. **3**, 645 (2012)

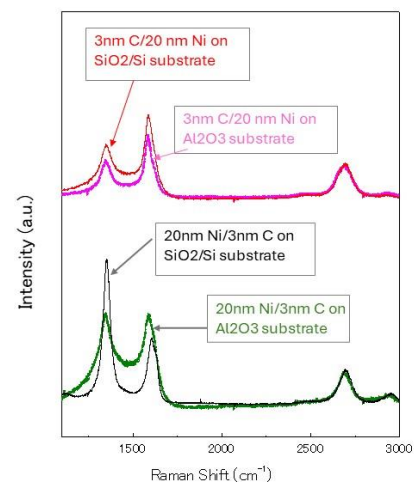


Fig. 1 Raman spectra of graphene grown by vacuum annealing

K 添加多層グラフェン FET における EBAC 像のゲート電圧依存性

Dependence of EBAC images on gate voltage for K-doped few-layer graphene FETs

産総研¹, 静大² ○沖川 侑揮¹, 増澤 智昭², 中島 秀朗¹, 岡崎 俊也¹, 山田 貴壽¹

AIST¹, Shizuoka Univ.², Y. Okigawa¹, T. Masuzawa², H. Nakajima¹, T. Okazaki¹, and T. Yamada¹

E-mail: okigawa.yuki@aist.go.jp

【はじめに】 グラフェンエレクトロニクス実現において、グラフェン面内での均一なフェルミ準位制御および伝導型制御は重要である。これまでに、カリウム(K)添加グラフェンによる n 型伝導実証[1]に加え、FET チャンネル内での電子線吸収法(EBAC)評価からグラフェンのフェルミ準位と電流パスの関係を明らかにした[2]。本研究では、伝導機構の理解を深めるため、ゲート電圧変調による EBAC 像の変化を調べた[3]。

【実験方法および結果】 PMMA を用いた転写法にて、Ni 箔上に合成された CVD 多層グラフェン (~40 nm) を石英基板に転写した。KOH 処理により K を添加した。テープ剥離により、石英上 K 添加多層グラフェンを薄片化 (厚み~4 nm) し、SiO₂/Si 基板に転写した。作製したバックゲート型 4 端子素子のシート抵抗のゲート電圧特性から、n 型伝導を確認した[3]。EBAC は、SEM 装置内にてソース-ドレイン電極間に電圧印加した状態で、チャンネルに電子線照射することで、電子線吸収電流を可視化した EBAC 像が得られる。図 1(a)-(c)に EBAC 像のゲート電圧依存性を示す。EBAC 像での暗・明領域はそれぞれ抵抗の大・小に対応する。暗領域は E_F がディラック点から近いことを意味する。V_{GS} = 5 V 及び 0 V の場合、EBAC 像では領域 I, IV が暗く、領域 II, III が明るい。n 型伝導の範囲内でゲート変調させていることを考慮すると、V_{GS} = 5 V 及び 0 V では、全領域のキャリア伝導が電子であり、領域 I, IV は E_F がディラック点から近く、領域 II, III は E_F がディラック点から遠い。一方、V_{GS} = -5 V の EBAC 像では、V_{GS} = 5 V 及び 0 V の EBAC 像とは異なり、領域 I, III が暗く、領域 II, IV が明るくなり、領域 III, IV でコントラストが反転した。V_{GS} = -5 V 印加により、領域 III では E_F がディラック点に近づき、領域 IV では E_F がディラック点から遠ざかったことに相当する。これは、領域 IV での伝導キャリアが電子からホールに変わり、各領域での抵抗の関係に変化が生じたことが原因として考えられる。上記考察から、バンド図は図 1(d)-(f)になると推測される。

【謝辞】 本研究の一部は、JSPS 科研費 JP20H02191、JP22H01534 の助成を受けて行った。

【参考文献】 [1] T. Yamada *et al*, *APL*, **112** 043105 (2018). [2] 沖川他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-P01-41. [3] Y. Okigawa *et al*, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **57**, 075302 (2024).

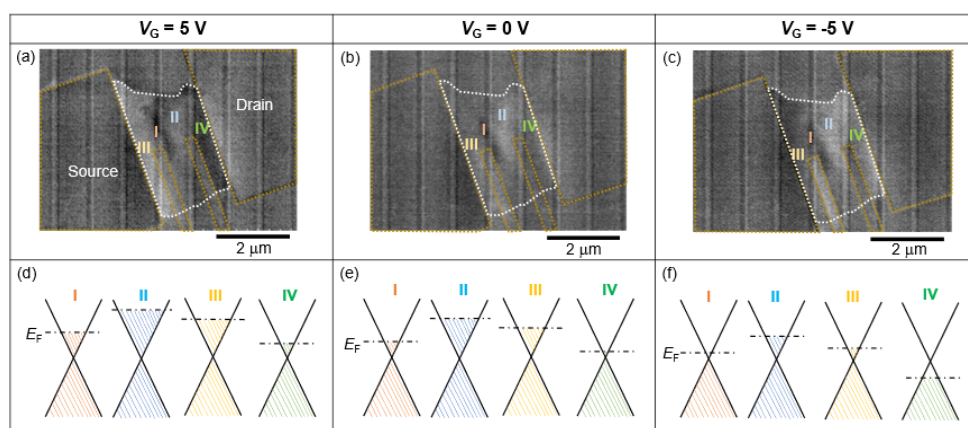


図 1 (a) (b) (c) V_G=5, 0, -5V 印加時の EBAC 像, (d)(e)(f) V_G=5, 0, -5V 印加時のバンド図

光学顕微鏡によるグラフェン観察の詳細分析 Detailed analysis of graphene observation by optical microscope

東理大理 加藤 幹大、趙 新為

Tokyo Univ. of Science, °Mikihiro Kato and Xinwei Zhao

E-mail: 1214702@alumni.tus.ac.jp

【はじめに】

グラフェンを含む2次元層状物質は、可視光に対して、 SiO_2 基板の厚さと総数に応じ異なる反射率を示し、その結果光学コントラストが変化する事が知られている[1]。我々は、図 1 に示す光学顕微鏡のシステムを使用して、様々な条件下で SiO_2 基板および金属基板上の単層、多層グラフェンのその場観察を行ってきた[2]。より鮮明なグラフェンのその場光学顕微鏡像を得るため、顕微鏡上で行われるガンマ補正、エッジ補正、色補正などの処理およびサンプルの光学像の RGB に対して二値化などの処理から、その場観察にも最適な観察条件の検討をした。

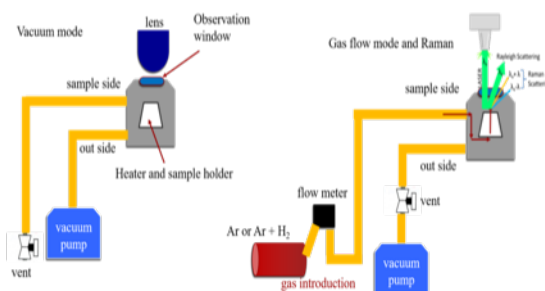


図 1. 測定装置の概略図

【実験】

使用した光学顕微鏡のスペックは以下、Hirox 社 (KH-7700)、倍率 140~1400 倍、光源 60W メタルハライドランプである。画像を撮影する際のガンマ補正、エッジ補正、色補正などのパラメータを変化させ、顕微鏡画像を撮影した。今回は SiO_2 基板上的の単層グラフェンを対象に観察を行った。

【結果】

図 2 に SiO_2 基板上的の単層グラフェンの光学顕微鏡像を示す。A の画像を基準として、B はコントラストの強調 (ガンマ補正) と色補正が加えられた画像である。単層グラフェンの存在が基準画像 A より強調されている事が確認できた。C はガンマ補正に加えて、ホワイトバランスを調整した画像である。この画像では基板と単層グラフェンがさらに鮮明に観察された。また、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の値を二値化したところ、赤 (R) の成分が多くなっていたことから、 SiO_2 基板上的の単層グラフェンの観察にはホワイトバランスの調整は有効な手段であることがわかった。 SiO_2 基板上的の多層グラフェンにおいても同様な傾向が見られた。詳細については当日報告する。

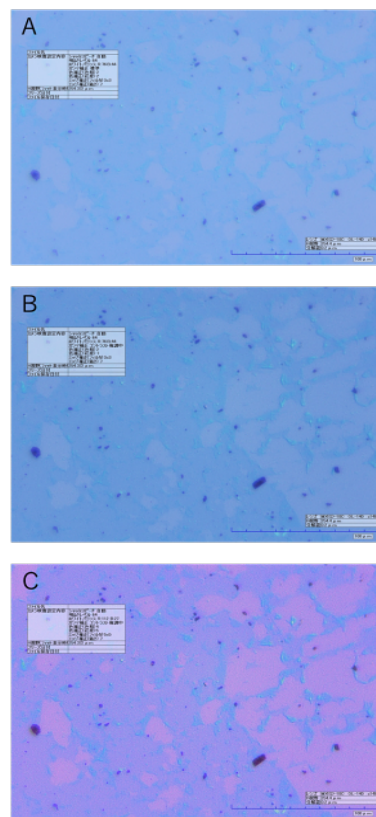


図 2. SiO_2 基板上単層グラフェンの光学顕微鏡像

[1] B. Ma, et al., Carbon 109, 384 (2016).

[2] M. kato, et al., Applied Surface Science Advances 6 (2021): 100138.

ラマン分光法による臭素及びカリウム添加積層グラフェンの評価

Characterization of Bromine- and Potassium-Doped Stacked Graphene by Raman Spectroscopy

静岡大¹, 産総研², [○]増澤 智昭¹, 沖川 侑揮², 山田 貴壽²

Shizuoka Univ.¹, AIST², [○]Tomoaki Masuzawa¹, Yuki Okigawa², Takatoshi Yamada²

E-mail: masuzawa.tomoaki@shizuoka.ac.jp, takatoshi-yamada@aist.go.jp

グラフェン電子・光デバイスの実用化には、グラフェンのフェルミ準位の制御が重要である。グラフェンのキャリア密度とフェルミ準位は、FET 構造へのゲート電圧印加で変調されるが[1, 2]、FET 構造の作製が必要な点、フェルミ準位を制御するため常時エネルギーが必要である点が課題である。グラファイトに電子や正孔を添加する方法として、層間挿入(intercalation)がよく知られているが、この方法は高真空中で比較的高温での処理を必要とする。我々はこれまでに、室温でのウェットプロセスを用いて、カリウム (K) 添加によるグラフェンの電子密度の増加に成功し、外部電圧なしで静的なフェルミ準位制御の可能性を示した[3]。正孔ドーピングに関しては、カーボンナノチューブにおいて臭素(Br)がアクセプターとして機能すると報告されており[4]、Br 添加をグラフェンに適応できれば、グラフェンの正孔密度が変調できると考えた。本研究では、異なる K 濃度と Br 濃度の溶液を調製し、ウェットプロセスによるグラフェン不純物添加およびラマン分光法による評価を行った。

石英基板上に CVD 単層グラフェンを 2 枚積層した試料を準備した。K と Br の添加には、それぞれ KOH 溶液と Br メタノール溶液を用いた。XPS 測定の結果、溶液濃度の増加に伴い、積層グラフェン中の K と Br の濃度が増加することがわかった[5]。ラマン分光法による構造分析では、K および Br 添加により D バンドの強度に大きな変化はなく (図 1)、本研究で提案するプロセスが非破壊的であることを確認した。また、グラフェンのキャリア密度を反映する G バンドのピーク位置が溶液濃度に依存することがわかった。

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 20H00354、20H02191、22H01534 の助成を受けて行われた。本研究の実験の一部は静岡大学浜松キャンパス共同利用機器センターの設備を用いて行われた。

参考文献

- [1] M. F. Craciun et al., *Nano Today* **6** 42 (2010).
- [2] E. Sano and T. Otsuji, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** 091605 (2009).
- [3] T. Yamada et al., *Mater. Res. Express* **6** 055009 (2019).
- [4] R. S. Lee et al., *Nature* **388**, 255 (1997).
- [5] T. Masuzawa et al., 17th International Conference on New Diamond and Nano Carbons, May 27-30, Sydney, Australia (2024).

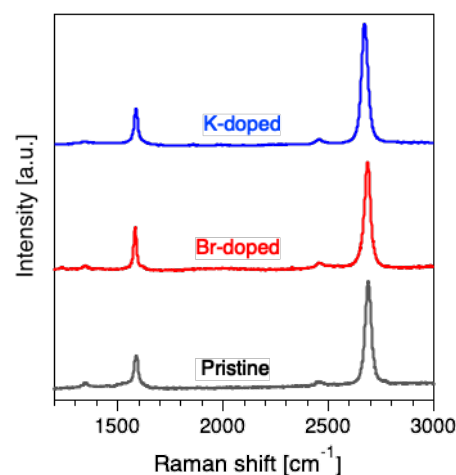


図 1 K および Br 添加積層グラフェンのラマン分光スペクトル例

エタノール雰囲気高温還元した酸化グラフェン薄膜の表面形状と結晶性

Surface morphology and crystallinity of graphene oxide thin films reduced by high temperature annealing in ethanol vapor environment

○(M1)神田 哲志^{1*}, (M1)島崎 直希¹, (M2)山下 朋晃¹、鶴飼 智文², 黒須 俊治²,
花尻 達郎^{1,2}, 前川 透²、仁科 勇太³, 根岸 良太^{1,2}

東洋大院理工¹, 東洋大バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター², 岡山大学³
Toyo Univ. Graduate School¹, Bio-nanoelectronics research center², Okayama Univ.³

[○]S. Kanda¹, N. Shimazaki¹, T. Yamashita¹, T. Ukai², S. Kurosu²,

T. Hanajiri^{1,2}, T. Maekawa^{1,2}, Y. Nishina³, R. Negishi^{1,2}

* E-mail: s36C02400048@toyo.jp

【はじめに】 安価に大量合成可能な酸化グラフェン(GO)は、還元することで電子材料としての応用が期待される。エタノール雰囲気高温還元することにより、GO 内に残存する欠陥構造を修復し、高結晶性の還元型酸化グラフェン(rGO)薄膜を形成することが可能である[1,2]。特に、1400℃以上での処理において、この結晶性の向上が顕在化する[2,3]。同時に、処理温度の上昇はエタノールガスの熱分解能力を高めるため、欠陥構造の修復のみならず GO 薄膜表面へのアモルファスライクな炭素凝集体の堆積をも引き起こすことが予測される。そこで本研究では、還元温度とエタノール供給量による GO 薄膜表面への影響を調べることで、高結晶性 rGO の形成に向けた効果的な構造修復過程について検討した。

【実験内容】 オゾンクリーニング処理後、3-amino-propyl-trimethoxysilane (APTMS) 処理した熔融石英基板を酸化グラフェン水分散液へ浸漬することで GO 薄膜を作製した。マスフローコントローラーで流量調整したエタノールおよび、キャリアガスである Ar を流し、赤外線加熱炉により還元処理を行った。その後、rGO 薄膜の結晶性および膜厚を顕微ラマン分光測定 (LabRAM・HORIBA)、表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM/Jupiter・Oxford Instruments) により評価した。

【結果と考察】 還元温度 1400℃で全圧を 1.33kPa で固定し、エタノール分圧を変化させた rGO 薄膜表面に対して AFM 測定により評価した二乗平均平方根 (RMS) ラフネスを図1に示す。図 1 より、エタノール分圧の増加に伴って表面 RMS ラフネスも増加していることが分かる。また、図 2 に図 1 と同様エタノール分圧を変化させたときの結晶粒サイズを示す。ここで、結晶粒サイズはラマン分光測定から得られる G バンドと D バンドの強度比から算出された[4]。図 2 より、エタノール分圧の増加に伴い結晶粒サイズの増加がみられる。しかし、1.33Pa~2.67Pa の領域では結晶粒サイズの増加がほぼ頭打ちとなっている。還元温度 1400℃において、エタノールが結晶性を有意に向上させるのは 1.33Pa 程度までであり、それ以降は rGO の表面 RMS ラフネスの増大を引き起こす。図 3 に還元温度 1400℃、エタノール分圧 2.67Pa での AFM 像を示す。図 3 より、rGO 上に単原子層厚さのステップ構造を有する六角形のグラフェンアイランドが形成していることが分かる。このことから、GO 表面にエピタキシャル成長したグラフェンが、パッチワーク的に空乏欠陥構造を修復して、結晶性を飛躍的に向上させているものと結論付ける。

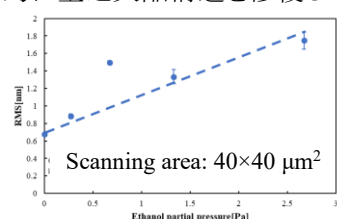


Fig. 1 RMS roughness of the rGO thin films prepared by thermal annealing with various partial pressure of ethanol vapor.

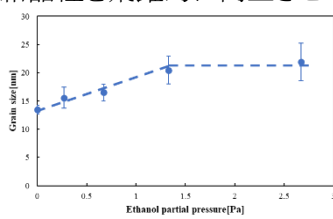


Fig. 2 Grain size estimated from rGO thin films prepared by thermal annealing with various partial pressure of ethanol vapor.

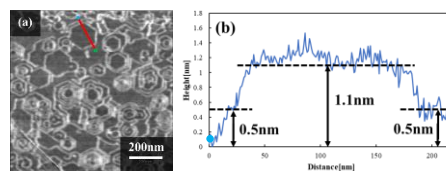


Fig. 3 (a) AFM image of the GO surface prepared by thermal annealing at 1400℃ with ethanol partial pressure of 2.67Pa and (b) height profile of red line as shown in (a).

謝辞 本研究の一部は科研費(22K04865)および井上円了研究助成金、BN 研究センターの援助を受けて実施しました。

[1] Negishi, R., et al., *Sci. Rep.*, **6**, 28936 (2016). [2] Ishida, T., et al., *Appl. Phys. Express*, **9**, 025103 (2016). [3] 山下 朋晃 他., 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 15a-PA01-27 (2023). [4] L. G. Cançado et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 163106 (2006).

カラムクロマトグラフィーによる高量子収率グラフェン量子ドットの均一性の向上

Improved Homogeneity of High-Quantum-Yield Graphene Quantum Dots Separated via Column Chromatography

東邦大院理¹, 産総研², [○](M2)石井 夏野¹, 細貝 拓也², 菅井 俊樹¹, 栞原 彰太¹
Toho Univ.¹, AIST², [○]Natsuno Ishii¹, Takuya Hosokai², Toshiki Sugai¹, Shota Kuwahara¹
E-mail: 6123002i@st.toho-u.ac.jp

グラフェン量子ドット(GQD)は、毒性が低く、量子サイズ効果など特異な光学特性を有しているため、光学デバイスやバイオイメージングなどへの応用が期待されている。現在、GQD は様々な合成法により生成されているが、GQD の量子収率(QY)は低く、また多分散性や不均一な表面状態により GQD の発光の単色性が低いため、実用化が制限されている。一方、城らはベンジルアルコールでエステル化した有機溶解性の GQD(GQD-Bn)を合成し、25 %の QY を得たと報告し^[1]、さらに、Wu らはサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって GQD のサイズを、Zhu らはシリカゲルカラムクロマトグラフィー(SGCC)によって GQD の表面状態を制御した^[2,3]。本研究では、GQD の実用化に向けて QY の向上及びサイズと表面状態の制御を目的とし、GQD-Bn を SGCC 及び SEC によって分離精製した。

既報のとおり GQD-Bn を合成した^[1]。合成した GQD-Bn をヘキサン/酢酸エチル(10:1 v/v)、酢酸エチル、メタノールを展開溶媒として用いた SGCC により極性分離し、3 個のフラクション(GQD-Bn-L、-M、-H)を得た。さらに、トルエンに分散させた GQD-Bn-L をバイオビーズ S-X1 を用いた SEC によりサイズ分離し、14 個のフラクションを得た。

表 1 に極性分離した GQD-Bn の最大励起波長 $\lambda_{ex,max}$ 、最大蛍光波長 $\lambda_{em,max}$ 、QY をまとめた。GQD-Bn-L のみ分離前より QY が 4.3 %向上した。また、図 1 にサイズ分離した GQD-Bn-L の各フラクションの最大蛍光波長及び QY を示す。フラクションが進むにつれて量子サイズ効果により $\lambda_{em,max}$ がブルーシフトし、フラクション 6 では未分離の GQD-Bn よりも 21.9 %、GQD-Bn-L よりも 17.6 %も QY が向上した。

- [1] S. Tachi, *et al.*, *Sci. Rep.*, **9**, 14115, 2019.
[2] S. Zhu, *et al.*, *RSC Adv.*, **2**, 2717, 2012.
[3] W. Wu, *et al.*, *RSC Adv.*, **2**, 18898, 2019.

Table 1. Fluorescence properties of GQD-Bn separated based on polarity

Sample	$\lambda_{ex,max}$	$\lambda_{em,max}$	QY
	/ nm	/ nm	/ %
Nonseparated	380	433	32.0
GQD-Bn-L	380	415	36.3
GQD-Bn-M	380	433	27.5
GQD-Bn-H	380	430	8.4

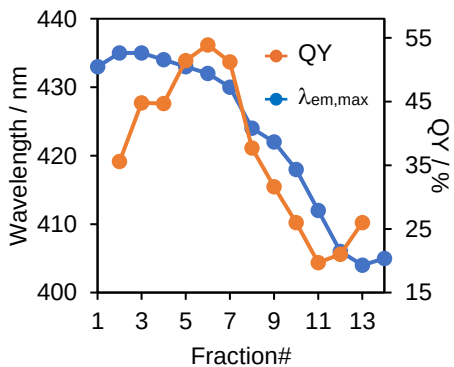


Figure 1. Maximum intensity emission wavelength and QY of GQD-Bn-L separated based on particle-diameter

分子修飾を利用した積層グラフェンの電気特性制御

Control of Electrical Properties of Stacked Graphene Using Molecular Modification

青学大理工, ○(M1)生駒 璃音, (M2)笠谷 彪雅, 渡辺 剛志, 黄 晋二

Aoyama Gakuin Univ., ○R. Ikoma, H. Kasatani, T. Watanabe, S. Koh

E-mail: rioni@ee.aoyama.ac.jp

特異な電子構造を有するグラフェンは様々な電子デバイスへの応用が期待されており、バンドギャップ形成などグラフェンの電子構造を制御する研究が盛んに行われている。本研究では、共有結合分子修飾によるグラフェンの電気特性制御を目的とし、電子求引性と電子供与性の官能基を有する分子をグラフェンに共有結合させ、それらがグラフェンの電気特性に及ぼす影響を評価した。

CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて Cu 上にグラフェンを成長させ、PMMA (poly methyl methacrylate) 支持転写法により、石英ガラス基板上に単層グラフェン (mGr)、2 層積層グラフェン (bGr) を作製した。Fig.1 にグラフェンの表面修飾の模式図を示す。サイクリックボルタンメトリー (CV) を利用したジアゾニウム塩還元を行い、ニトロフェニル基 (NO_2) またはメトキシフェニル基 (OCH_3) を修飾した。作製した mGr 及び bGr の分子修飾前後の電気特性をホール効果測定により評価した。また、修飾時の電気量からニトロフェニル基の固定化量を算出した。

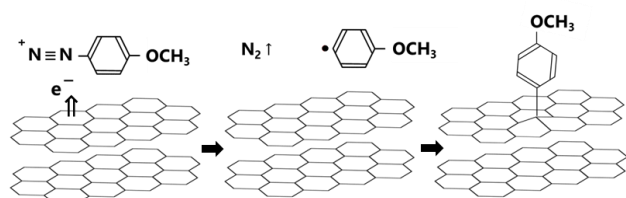


Figure.1 Schematic image of surface modification.

Table.1 にホール効果測定結果を示す。単層グラフェンにニトロフェニル基を修飾すると、キャリア密度が増加したが、キャリア移動度が減少し、結果としてシート抵抗が増加した。これは、分子との共有結合によりグラフェンの一部の炭素原子

が sp^2 混成から sp^3 混成に変化したためだと考えられる。一方、積層グラフェンに修飾して作製した NO_2/bGr 電極では、キャリア密度が増加し、シート抵抗が減少した。また、ニトロフェニル基修飾時の電気量から見積もられた表面分子密度は、単層グラフェン電極では炭素原子 3.5 個に 1 個、積層グラフェン電極は表面の炭素原子 4.3 個に 1 個の割合であった。従って、上層のみが共有結合分子修飾に使われ、下層は電荷輸送層として機能していると考えられる。

キャリア密度の増加は、電子求引性のニトロフェニル基が、グラフェンの電子を引き寄せ、正孔密度を大きく増加させた結果と考えられる。一方、電子供与性のメトキシフェニル基を修飾した積層グラフェン (OCH_3/bGr) 電極では、分子修飾によるキャリア密度の減少とシート抵抗の増加が観測され、修飾分子の電子供与性と電子求引性の違いがグラフェンの電気特性に影響を与えることが明らかとなった。

Table.1 Results of Hall effect measurements.

Samples	Modification	Carrier Mobility [cm^2/Vs]	Carrier Density [$\times 10^{12} \text{cm}^{-2}$]	Sheet Resistance [Ω/sq]
NO_2/mGr	Before	1420	5.49	804
	After	229	31.4	868
NO_2/bGr	Before	2160	6.44	448
	After	1150	19.1	254
OCH_3/bGr	Before	1830	7.28	467
	After	2040	6.51	469

ジアゾニウム塩還元を用いて、ニトロフェニル基、メトキシフェニル基を積層グラフェン表面に共有結合修飾した結果、修飾する官能基の性質に応じたグラフェンの電気特性の変化が観測され、グラフェンの電気特性を制御することに成功した。

電子線改質によるグラフェンの熱輸送制御の分子動力学解析

Molecular dynamics of thermal property control in electron-irradiated graphene

阪公大院工, °東山 稜平, 吉田 健二, 安田 雅昭

Dept. of Physics and Electronics, Osaka Met. Univ.

°Ryohei Higashiyama, Kenji Yoshida, Masaaki Yasuda

E-mail: yasuda.masaaki@omu.ac.jp

はじめに ナノ材料は構造改変により物性制御を行うことが可能である。我々はグラフェンを対象に電子線改質を利用した熱特性制御の可能性を分子動力学法により研究して来た[1]。本研究では、電子線照射効果を組み込んだ分子動力学法を用いて照射損傷が生じたグラフェン構造を再現し、フォノンの分散関係を解析するとともに、欠陥の配置に依存した熱輸送特性を解析した。

シミュレーションモデル 一定の時間間隔で電子照射効果を導入しながら、照射損傷を持つグラフェンの構造を分子動力学法により再現した。電子照射効果は弾性衝突断面積を用いて確率的に入射電子からランダムに選択された炭素原子へ運動量を移行することにより再現した。得られたグラフェンの構造に対し、フォノンの分散関係や状態密度および熱伝導率を分子動力学解析した。

解析結果 まず、電子線照射により空孔欠陥を 3%導入したグラフェンに対してフォノンの分散関係と状態密度を解析した結果を照射前のものと比較して Fig.1 に示す。空孔欠陥の導入によりフォノンの各モードは低周波側にシフトし、光学フォノン (LO : 面内縦波と ZO : 面外横波) のピーク強度が顕著に低下した。分子動力学で対象とするナノサイズのグラフェンでは特に光学フォノンが空孔欠陥により散乱されやすいと考えられる。欠陥の導入位置を変えて電子線照射したグラフェンナノリボンに熱浴を設定し、熱伝導率を解析した結果を Fig.2 に示す。挿入図が比較した欠陥構造であり、図の矢印の向きの熱伝導率を求めている。照射時間が長くなり欠陥数が増加するとどちらの構造も熱伝導率が低下するが、熱流の方向に対して欠陥のない領域がある構造 1 の方が、光学フォノンが散乱を受けないパスが存在するために熱伝導率の低下が抑制された。

謝辞 本研究は谷川熱技術振興基金の令和 5 年度研究助成により行われた。

[1] 吉田他: 2022 年 第 83 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 22p-C102-4.

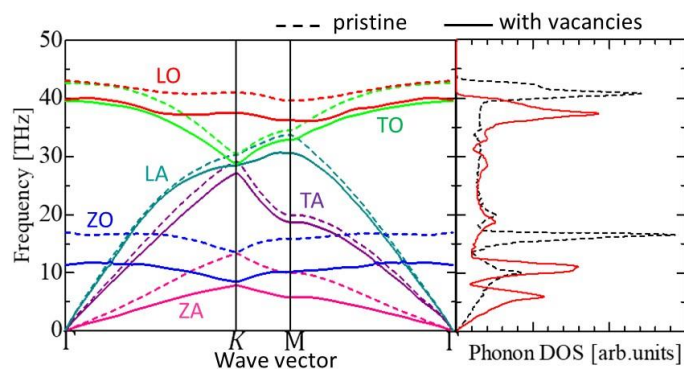


Fig.1: Electron irradiation effects on phonon dispersion for graphene nanoribbon.

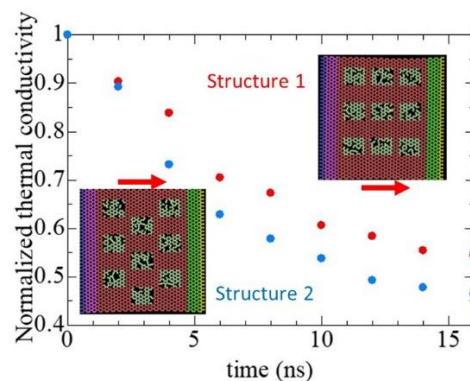


Fig.2: Thermal conductivities as a function of irradiation time in graphene nanoribbon.

乱層積層した多層グラフェンの合成と電子輸送特性に関する研究
Study of synthesis and electronic properties of turbostratic stacked multilayer graphene

◦ (M2) 山下 朋晃^{1*}, 鶴飼 智文², 黒須 俊治², 花尻 達郎^{1,2}, 前川 透²,
仁科 勇太³, 山口 智弘⁴, 石橋 幸治⁴, 根岸 良太^{1,2}
東洋大院理工¹, バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター², 岡山大学³, 理化学研究所⁴
Toyo Univ. Graduate School¹, Bio-nanoelectronics research center², Okayama Univ.³, RIKEN⁴
◦ T. Yamashita¹, T. Ukai², S. Kurosu², T. Hanajiri^{1,2}, T. Maekawa²,
Y. Nishina³, T. Yamaguchi⁴, K. Ishibashi⁴, R. Negishi^{1,2}
* E-mail: s36C02300070@toyo.jp

【はじめに】線形分散型の電子構造を有するグラフェンは、他の物質では見られない特異な物性を示す。その一つとして、テラヘルツ帯での電磁波発光・吸収が注目されている[1]。単層グラフェンの場合、透過率が高いため光に対する利得が少ない。そのため、利得向上には多層化が必要である。しかしながら、最安定構造である Bernal 構造の多層グラフェンは層間相互作用が大きいので、電子構造がグラファイトと同様となり線形分散が消失する。層間相互作用が小さい乱層積層を持つ多層グラフェンならば、その電子特性を失わないことが期待される[2]。これまで、酸化グラフェン(GO)薄膜の還元により、乱層積層した多層グラフェンの合成が可能であることを明らかにしてきた[3]。本研究では、酸化グラフェンの1400℃以上の超高温還元処理による多層グラフェンの高結晶化と、グラフェンチャネルによる電界効果型トランジスタの作製により解析した電気特性について報告する。

【実験内容】キャリアガスとして Ar を 250sccm、炭素供給用ガスとしてエタノールを 1.0sccm 流入し、1000-1400℃で還元することで多層グラフェン(rGO)薄膜を合成した。その後、EB 描画装置を用いてパターンニングを行い、EB 蒸着装置を用いて Ti を 10nm、Au を 80nm 成膜して rGO をチャネルとした電界効果型トランジスタを作製し、4 端子測定による電気移動度測定を行った。その後、絶縁膜として原子層堆積法(ALD)により HfO₂ を 30nm 成膜した。最後に、チャネル上にゲート電極を作製し、ゲート特性を測定した。

【実験結果と考察】1000℃から 1440℃までの還元温度によるラマンスペクトルを図 1 に示す。加熱温度の上昇と共に、欠陥構造に起因する D バンド領域のピーク強度が減少し、炭素結合に起因する G バンドピークと、二重共鳴散乱過程に起因する 2D バンドピークが上昇していることが分かる。1400℃還元でのラマンスペクトルから、2D バンドピークをローレンツ関数でフィッティング解析した結果を図 2 に示す。点線の単相グラフェンバルク成分が約 80 パーセントを占め、還元した多層グラフェンが高い割合で乱層積層していることが計算で求められた。ホール測定による電気特性の測定結果を表 1 に示す。多くのサンプルで 300cm²/Vs 前後の高い電気移動度が観察された。以上の結果から、1400℃付近によるエタノール加熱還元処理において、効率的な六員環構造修復を可能にし、高結晶性かつ乱層積層した多層グラフェンの合成に成功したと結論付ける。

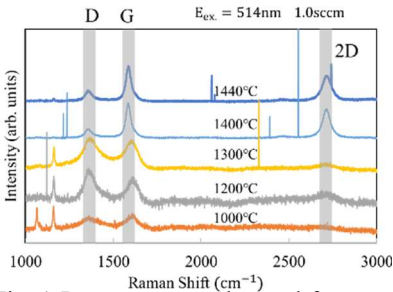


Fig. 1 Raman spectra observed from rGO prepared by various treatment temperature.

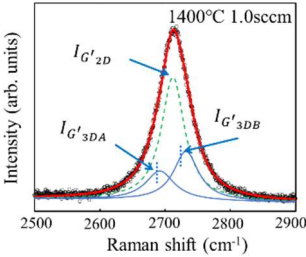


Fig. 2 Fitting analysis of the 2D-band spectrum observed from rGO at 1400°C.

Table 1 Hall measurements of the rGO thin films at 1400 °C.

	Sample A	Sample B
Sheet resistibility (Ω/sq)	1834	99.56
Carrier density (/cm²)	+9.314 × 10 ¹³	+2.304 × 10 ¹⁴
Carrier mobility (cm²/Vs)	365	272

- Sample A:1400℃, 0.5sccm
- Sample B:1400℃, 1.0sccm

謝辞 本研究の一部は科研費(22K04865)および井上円了研究助成金、BN 研究センターの援助を受けて実施しました。

参考文献 [1] L. Ju *et al.*, Nat. Nanotechnol., **6** (2010) 630 [2] S. Latil, *et al.*, PRB **76** (2007) 201402. [3] R. Negishi, *et al.*, Sci. Reports, **6** (2016) 28936.

六方晶窒化ホウ素フレーク上に気相成長させた グラフェンの電子物性解析

Electrical transport properties of graphene layers grown on h-BN flake

○寺田 祐晟¹ 宮下 裕乃介², 渡邊 賢司⁴, 谷口 尚⁴, 花尻 達郎^{1,2,3}, 根岸 良太^{1,2,3}

¹Toyo University²Graduate School of Science and Engineering, Toyo University

³Bio-nano Electronics Research Center, ⁴NIMS

○Y. Terada¹, Y. Miyashita², K. Watanabe⁴, T. Taniguchi⁴, R. Negishi^{1,2,3}

E-mail: s16C02100920@toyo.jp

【はじめに】層間相互作用の弱い乱層積層した多層グラフェンでは、グラファイト化せずに単層グラフェンが持つ線形分散の電子構造を保持する[1]。これまでの研究では、グラフェンと同様の六員環構造を有する六方晶窒化ホウ素をテンプレートとした気相-固相成長により、新たなグラフェン構造が形成し、ファンデルワールスヘテロエピタキシャル成長により形成したグラフェンが乱層積層構造を形成していることを報告してきた。[2][3]。本研究では、気相-固相成長したグラフェンアイランドの電子物性を調べた。

【実験】機械剥離法によって薄膜化した h-BN フレークを水晶基板上へ転写しテンプレートを作成した。その後赤外線加熱炉を用いて、エタノールを炭素源とし、1300-1400°Cで加熱することで h-BN フレーク上へグラフェンを成長させた。成長後のグラフェンは、原子間力顕微鏡(AFM/Jupiter Oxford Instruments Inc.)やラマン分光装置(LabRAM・堀場)によって表面構造と結晶性の評価を行った。電気特性評価はグラフェンをチャンネルとした電界効果型トランジスタを作成し、電流-電圧特性を室温で行った。

【結果と考察】図1にh-BN フレーク上に成長させたグラフェンに対するAFM像を示す。図1(a),(b)は多層グラフェン(以下試料 a)のAFM像と高さ分布であり、(c),(d)は単層グラフェン(以下試料 b)のAFM像と高さ分布である。図2に二つの試料から観察したラマンスペクトルを示す。多層グラフェンと単層グラフェンのラマンスペクトルを比較すると、多層グラフェンの方が比較的高いDバンドがh-BNピークのショルダーとして観察された。多層グラフェンでは、核形成した複数のグラフェン島がドメイン境界を形成しているため、結晶性が低下したものと考えられる。一方、単一島である単層グラフェン(図1(c))では、Dバンドのピーク強度は極めて小さい。さらに、Gバンドに対して2Dバンドの強度が高いことから、線形分散の電子構造の形成を示唆している。図3(a)は試料 a をトランジスタ化した時の光学顕微鏡像であり、図3(b)はI-V測定の結果である。図3(b)より5つのパターンにおけるI-V測定から計算された平均の抵抗値は81.3[Ω]であり、Cu-CVD法で作製された単層グラフェンが有する抵抗値[4]と比較するとはるかに小さい。これは、多層グラフェン構造に起因しているためと考えられる。今後は、単一の単層グラフェンの島上にチャンネルを作製し、電気測定を行うことで、単一グラフェン島の電子構造の解明を進める。

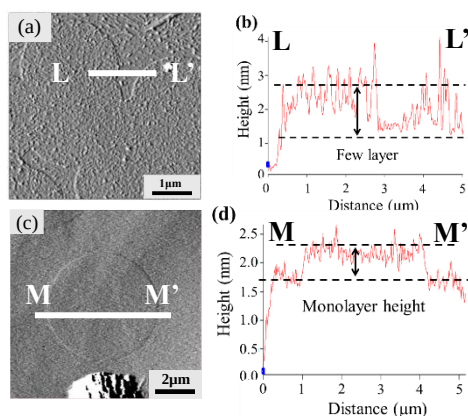


Fig. 1 AFM images of (a) multilayer graphene and (c) single layer graphene, and height profiles along (b) L-L' and (d) M-M' lines, respectively.

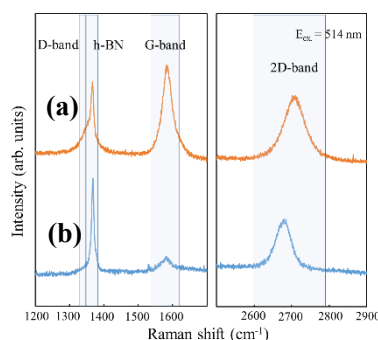


Fig.2 Raman spectra observed from (a) multilayer graphene and (b) single layer graphene.

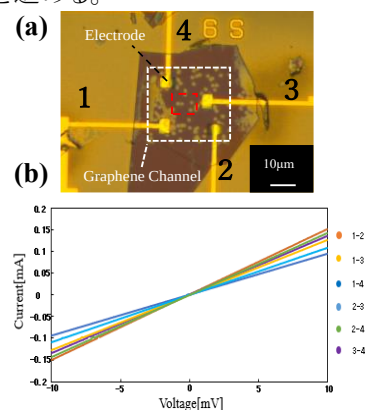


Fig.3 current-voltage curves obtained from grown graphene channel.

謝辞 本研究の一部は科研費(22K04865)および井上円了研究助成金、BN 研究センターの援助を受けて実施しました。

参考文献 [1] S. Latil, et al., Phys. Rev. B **76**, 201402(R) (2007). [2] 宮下 裕乃介 第 71 回春季応物 22p-P07-31. [3] 渡邊 颯人他 第 84 回秋季応物 19p-P01-33. [4] X. S. Li et al., Nano Lett., vol. 9, 4359 (2009).

プラズモニックナノ格子上的グラフェンに対するラマンスペクトル分析

Raman spectroscopy analysis in graphene on plasmonic nano gratings

三菱電機株式会社 ○岩川 学, 福島 昌一郎, 嶋谷 政彰, 小川 新平

Mitsubishi Electric Corp.

°Manabu Iwakawa, Shoichiro Fukushima, Masaaki Shimatani, and Shinpei Ogawa

E-mail: Iwakawa.Manabu@cj.MitsubishiElectric.co.jp

【背景】我々は世界初となるグラフェン赤外線イメージセンサ¹や可視イメージセンサ²を報告した。さらに次世代型として高機能グラフェン赤外線イメージセンサを開発している。

【高機能化】従来の赤外線イメージセンサは波長や偏光を識別することは不可能であった。特定の波長や偏光を識別することができれば、火災検知やガス検知、自然物や人工物を画像的に判別する高機能赤外線イメージセンサの実現が期待できる。

【グラフェン/プラズモニックナノ格子】Fig. 1(a)は前回提案したグラフェンをプラズモニックナノ格子上に形成した構造である^{3, 4}。プラズモニックナノ格子に形成されているスリットは周期(p) $3.0\mu\text{m}$ 、高さ(d) $1.5\mu\text{m}$ 、幅(w) 100nm の高アスペクト比(d/w)を有する。プラズモニックナノ格子による表面プラズモン共鳴によって、グラフェンの吸収が波長/偏光選択的に増強され、グラフェンのフェルミレベルによって共鳴波長が大きく変調されることを示した。グラフェンのフェルミレベルは接触するプラズモニックナノスリットの金属からのドーピングによって影響を受ける。つまり、吸収波長の変調にはスリット上のグラフェンのドーピングレベルが重要である。よって、今回、プラズモニックナノ格子上的グラフェンについて、ラマンスペクトル測定を実施した。結果を Fig. 1(b)に示す。ナノ格子上には Au 上のグラフェンと溝上のグラフェンが存在しているが、両者のラマンスペクトルではピークシフトがほぼなく、同様のスペクトルを示した。詳細は当日発表する。

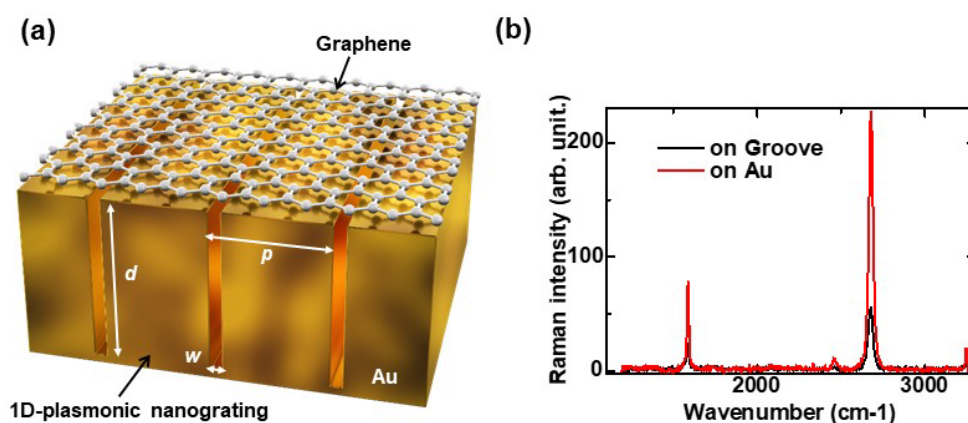


Fig.1 (a) Schematic of graphene/plasmonic nano gratings. (b) Raman spectra of graphene on grooves and Au.

【参考文献】

- 嶋谷政彰、福島 昌一郎, 岩川 学, 小川 新平, 第 70 回応用物理学会春季講演会 2023 年 3 月 17 日.
- 嶋谷政彰、福島 昌一郎, 岩川 学, 小川 新平, 第 71 回応用物理学会春季講演会 2024 年 3 月 24 日.
- S. Ogawa and M. Kimata, Opt. Mater. Express 7(2), 633 (2017).
- S. Ogawa, M. Iwakawa, M. Shimatani, S. Fukushima, J. Appl. Phys. 135, 153107 (2024)

グラフェン/hBN 構造における光熱電効果による光通信波長光の検出

Photo-thermoelectric effect-driven detection of optical communication wavelength light in graphene/hBN heterostructures

東京電機大¹, 物材機構², 徳島大³, [○]大胡 真実¹, 佐藤 遥大¹, オ ビュンフン¹, 小澤 大知²,
北浦 良², 渡邊 賢司², 谷口 尚², 森山 悟士¹, 藤方 潤一³, 岩崎 拓哉²

Tokyo Denki Univ.¹, NIMS², Tokushima Univ.³

[○]Makoto Ogo¹, Yodai Sato¹, Byunghun Oh¹, Daichi Kozawa², Ryo Kitaura², Kenji Watanabe²,
Takashi Taniguchi², Satoshi Moriyama¹, Junichi Fujikata³, and Takuya Iwasaki²

E-mail: 23kmj09@ms.dendai.ac.jp

グラフェンは優れた電子・光学特性を持つことから、光通信帯域における高速光電子素子の構成要素として期待されている。波長 1550 nm に対して、これまで Si、SiN 光導波路結合型グラフェン素子等の光応答特性が報告されているが、化学気相成長グラフェンや品質劣化を招くゲート絶縁膜の使用により、グラフェン素子の品質・性能は制限されている[1]。高品質グラフェン素子における光通信帯域の光検出特性を調べ、その光応答メカニズムを理解することは、グラフェン光検出器の性能を向上させる上で重要である。本研究では、六方晶窒化ホウ素 (hBN) を用いた SiO₂/Si 基板上的の高品質グラフェン素子を作製し、波長 1550 nm に対する光応答特性を調べた。

機械的剥離によるグラフェン、hBN を用いて、ドライ転写法により hBN/グラフェン/hBN 積層構造を作製し、電子線リソグラフィ、エッチング、蒸着により電極を作製した (Fig.1(a))。ソース-ドレイン間 (V_{sd})、Si バックゲート (V_g) に DC 電圧を印加し、ドレイン電流 (I_d) を計測した。

Fig.1(b)に室温、 $V_g = 1$ V および -1 V 印加時の光照射に対する I_d の経時変化を示す ($V_{sd} = 0$)。光照射 ON/OFF に対応した I_d の増減を観測した。また、 V_g に依存して光電流の極性が反転していることがわかる。Fig.1(c)に Mott の式から導出したゼーベック係数 S と各光強度に対する光電流 I_{ph} ($V_{sd} = 0$) の V_g 依存性を示す。 I_{ph} は V_g 、光強度に依存しており、室温、ゼロバイアス下での最大検出感度は ~ 0.55 mAW⁻¹ となった。また、 S と I_{ph} は共に電荷中性点 ($V_g \sim 0$ V) で符号が反転していることがわかる。これらの温度依存性等を解析した結果、ゼロバイアス下における光電流生成メカニズムは光熱電効果が支配的であることが示唆された[2]。この結果は、高品質化 (S 向上) および素子構造を非対称的に設計することで、より検出感度が向上する可能性を示している。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 (JP21H01400, JP21H01749, JP22H01555, JP22H01893, JP23H00274, JP23H05469)、文科省 ARIM 事業 (JPMXP1224NM5118, 24NM5392) の支援を受けて行われた。

参考文献 [1] J. E. Muench, et al., Nano Lett. **19**, 7632 (2019). [2] T. Iwasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 030903 (2024).

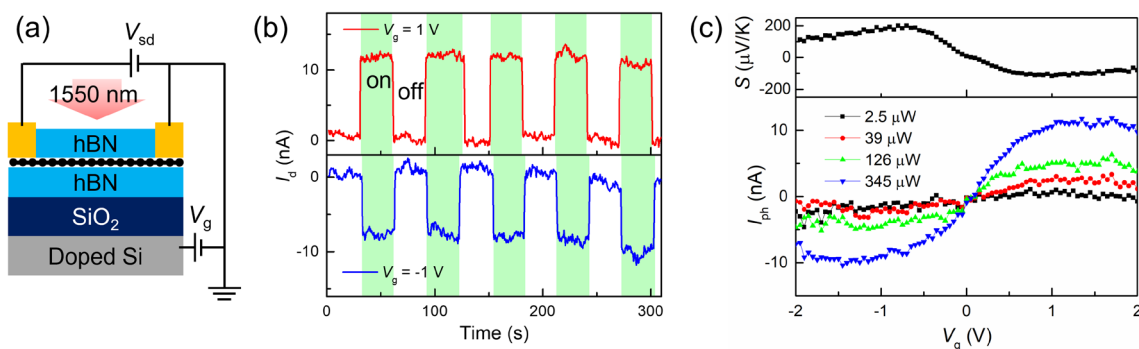


Fig.1. (a) Schematic cross-section of our device. (b) Zero-bias switching cycles. The green-shaded region represents the data from the device under illumination. (c) S (top) and zero-bias I_{ph} (bottom) as a function of V_g .

触媒微細構造を用いた電極間のグラフェン直接成長に関する研究

Study on direct growth of graphene between electrodes using catalytic microstructures

北大院情 ○(M2)大和田真, Subagyo Agus, (M2)佐藤真, (M1)中根晃紀, (M1)八木遂行, 八田英嗣, 末岡和久

Graduate School of IST, Hokkaido Univ. ○M. Owada, A. Subagyo, M. Sato, K. Nakane, K. Yagi, E. Hatta and K. Sueoka

E-mail: omak@eis.hokudai.ac.jp; agus_subagyo@ist.hokudai.ac.jp

グラフェンを応用する電子デバイスの性能は、グラフェンと金属との接合の特性に大きく依存し、低い接合抵抗が高性能のグラフェンデバイスの実現に不可欠である[1,2]. これまでは、主にサイド接合構造のグラフェンデバイスが多く報告されているが、接合抵抗が低いエンド (エッジ) 接合構造の研究成果も多く報告され、また、様々な金属材料が使用されている[2-7]. しかし、デバイス作製においては、環境の影響も大きく、同じ金属に対する接合抵抗値のバラツキがあり、接合形成技術は確立されていない. 大きな要因の一つとして、デバイス基板への転写やデバイス作製プロセスにおけるレジスト残渣・汚染などが挙げられるため、レジストフリー工程が求められる. Ni/C 二層膜の高速真空加熱法は[8-10], デバイス基板への転写が不要なグラフェン作製技術として注目されているが、グラフェンや電極部のパターニングがリソグラフィ法でおこなうため、やはりレジスト残渣の課題が残っている. 我々は、予めパターニングした Ni/C 膜を真空加熱する方法を用いてグラフェン成長とグラフェンと電極間の接合を同時におこなうデバイス作製を検討した[片岡応物]. しかし、電極部より小さくしたチャンネル部の選択的グラフェンの成長の実現が困難であった. そこで本研究は、この方法を改善する目的として、電極部とチャンネル部の Ni の厚さに差を設けた構造と、チャンネル部の Ni のエレクトロマイグレーション法による破断を試みた.

Fig. 1 は、真空加熱した Ni(50nm)/C(4nm) からなるデバイスの SEM 像を示す. エレクトロマイグレーションをおこなう前は、真空度 1×10^{-3} Pa 以下、昇温時間 2 分、加熱温度 850°C、加熱時間 3 分の条件で真空加熱したが、チャンネル部の Ni の破断が確認できなかった. しかし、エレクトロマイグレーションをおこなった後はチャンネル部が破断することが分かった (Fig. 1(a)の SEM 像を参照). チャンネル部をラマン分光の測定をおこなった結果、Fig. 1(b)に示すようにグラフェンが形成されることが分かった. 多層グラフェンが形成されたため電気特性はゲート応答を示さないことも分かった. ゲート応答のトランジスタ特性を得るために今後は Ni と C の膜厚の最適化が必要であると考えている.

References:

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004).
- [2] L. Wang *et al.*, Science **342**, 614(2013).
- [3] Y. Matsuda, *et al.*, J. P. C. C **114**, 17845 (2010).
- [4] J. J. Palacios *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 106801 (2003).
- [5] L. Wang *et al.*, Science **342**, 614(2013).
- [6] G. Fiori *et al.* Nature Nanotechnology **9**, 768 (2014).
- [7] H. Liu, H. Kind and T. Ohno, Phys. Rev. B **86**, 155434 (2012).
- [8] S. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **94**, 062107-1 (2009).
- [9] T. Chu and Z. Chen, ACS Nano **8**, 3584 (2014).
- [10] Rodriguez-Manzo *et al.*, ACS Nano **5**, 1529 (2011)

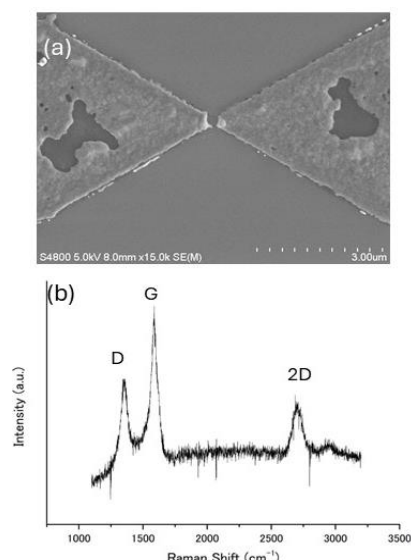


Fig. 1 (a) SEM image of a graphene device after eletromigration (b) Raman spectrum obtained on the graphene channel

グラフェン/Si 太陽電池応用に向けたオゾン酸化法による SiO₂ パッシベーション膜の形成と評価

Formation of SiO₂ film by ozone oxidation for graphene/Si solar cell application

北大院情 ○(M2) 芳野藤也, Subagyo Agus, 大和田真, 中根晃紀, 八木遂行, 八田英嗣, 末岡和久

○T. Yoshino, A. Subagyo, M. Owada, K. Nakane, K. Yagi, E. Hatta and K. Sueoka

E-mail: oubutsu@jsap.or.jp

炭素が六角形の網目状に結合した2次元構造グラフェンは、その特異な電氣的・光学的特性から高速トランジスタ、集積回路、センサー、太陽電池、蓄電デバイスなど次世代電子デバイス材料として注目されている^[1-5]。グラフェンをシリコンのショットキー障壁型太陽電池の透明電極としての応用開発に関心が高まっており、その電力変換効率は15.8%に達している^[6]。また、近年シリコンのp-n接合型太陽電池の電極にも応用され、その電力変換効率は18.8%に達している^[7]。実用化するには、さらなる電力変換効率の向上と製造のコストダウンなどの課題が残っている。グラフェン/Siショットキー障壁型太陽電池における電力変換効率の向上をするには、SiO₂などのパッシベーション膜による接合界面特性改善やキャリアドーピング、グラフェン転写法とグラフェン層数の最適化などが挙げられる^[8,9]。本研究は、SiO₂パッシベーション膜の形成法に着目し、オゾン酸化法を用いることにより膜厚制御とSiO₂/Si界面特性の改善を図る目的でおこなった。

シリコン基板の酸化膜をフッ酸により除去して超純水による洗浄をおこなった後、オゾン発生器を用いて300度の加熱をおこなった。5分～45分間のオゾン酸化をおこなった結果、エリプソメーター測定により15分間の加熱では約2nmのSiO₂膜が得られることが分かった。最適なSiO₂膜厚は約1.5nmとされているため、5、10、15分のオゾン酸化によるSiO₂のパッシベーション膜を形成したグラフェン/Siショットキー障壁型太陽電池を作製した。グラフェン電極は、破れなどの転写法に課題があるため、本研究では、グラフェンの直接成長を試みた。Fig.1は、SiO₂膜上にCを1nm、Niを5nm成膜した2層膜の500℃での真空加熱により作製したグラフェンのラマン分光スペクトルを示す。グラフェン由来のGと2Dピークが確認できるためグラフェンは形成できているが、欠陥由来のDピークが大きく、またアモルファスカーボンも多く含まれていることが分かった。太陽電池の電力変換効率も低いため、グラフェン電極作製の最適化が不可欠であると考えている。また、SiO₂/Si界面特性やSiO₂膜厚の影響についても調べる必要があると考えている。

- [1] K.S. Novoselov¹ et al., Science **306**, 666(2004).
- [2] Y.-M. Lin et al., Science **327**, 662 (2010).
- [3] J. Yan et al., Nat. Nanotech. **7**, 472 (2012)).
- [4] G. Eda et al., Nat. Nanotech. **3**, 270 (2008) .
- [5] X. Miao et al., Nano Lett. **12** , 2745 (2012).
- [6] X. Kong et al., RSC Adv. **874**, 863 (2019).
- [7] Q. Gao et al., Adv. Mater. Interfaces **9**, 24 (2022).
- [8] Ma, J et al. Nano Lett. **160**, 76 (2018)
- [9] X. Miao et al. Nano Lett. **6**, 2745 (2012)

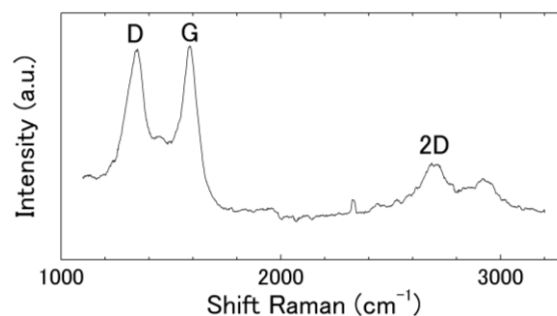


Fig. 1 Raman spectrum obtained on vacuum-annealed Ni/C films at 500°C

酸化グラフェン光還元体を利用したシリコンエッチング

Chemical etching of silicon with photochemically reduced graphene oxide

京大院工, °(M1)三浦 有貴, 宇都宮 徹, 一井 崇

Kyoto Univ., °Yuki Miura, Toru Utsunomiya, Takashi Ichii

E-mail: miura.yuki.88c@st.kyoto-u.ac.jp

シリコン表面微細加工技術の一つとして貴金属や炭素材料を触媒としたアシストエッチングが注目されている. 当研究室では二次元炭素材料である酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO) を用いたシリコンエッチングを報告してきた¹. しかし, 同時にサイドエッチングが生じるなど GO を用いたアシストエッチングの反応機構については未解明な点が残されている. 今回我々は触媒機構解明及び, エッチング反応制御のため, 炭素材料における触媒活性点として議論される構造欠陥に注目した. GO は高真空環境下 (10^{-3} Pa 以下) で真空紫外 (Vacuum Ultra Violet: VUV) 光を照射することで酸素含有官能基が励起・脱離され, GO シート面内の構造欠陥が修復され, 酸化グラフェン還元体 (Reduced Graphene Oxide: rGO) となる². 本研究では GO と rGO それぞれを担持したシリコン基板をエッチング液に浸漬し, エッチング挙動を比較することで GO シート面内構造がエッチング挙動に与える影響を調べた.

GO を(100)配向の p 型 Si 基板上にスピンコート法を用いて担持した. この試料を高真空環境下で VUV 光を照射することで, GO を光還元した. 各試料をフッ酸と硝酸からなるエッチング液に 33 °C で 32 分間浸漬することで液相エッチングを行った. Fig. (a, b) にエッチング後の各試料表面の AFM 表面形状像と高さプロファイルを示す. GO を担持した Si 基板は GO シート被覆部が非被覆部と比較して 200 nm 程度深くなっており, シート被覆部の優先的なエッチングが示唆された. 一方で rGO を担持した Si 基板は rGO シート被覆部の周縁部は非被覆部と比較して 100 nm 程度深くなっており, 優先的なエッチングが示唆された. それに対して, rGO シート中心部は非被覆部と比べて 200 nm ほど高くなっており, エッチングの進行が遅いことが示唆された. このことから VUV 光還元によって GO シート面内の構造欠陥が修復され, rGO シートがエッチングを阻害するマスクとして機能していると考えられる.

参考文献

- 1) W. Kubota, et al., *Langmuir* **37**, 9920 (2021).
- 2) Y. Tu et al., *Carbon* **119**, 82 (2017).

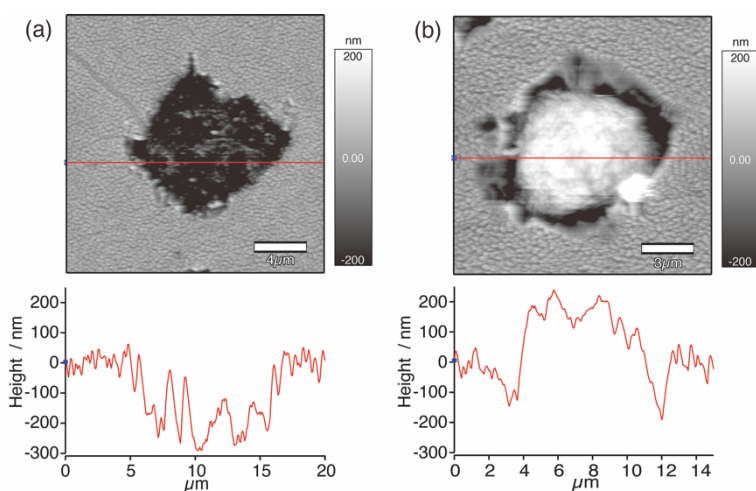


Fig. (a, b) AFM topographic images and height profile of the (a) GO- and (b) rGO-deposited Si substrate after liquid-phase etching at 33 °C for 32 min.

熱 CVD による多層グラフェン膜へのドーピング濃度向上

Improvement of Doping Concentration in Multilayer Graphene Films by Thermal CVD

芝浦工大院¹, °(M2) 東野 太政¹, 上野 和良¹

Shibaura Inst. Tech.¹, °(M2) Taisei Higashino¹, Kazuyoshi Ueno¹

E-mail: ueno@shibaura-it.ac.jp

【緒言】現在 RF デバイスに用いられている銅 (Cu) では、長さによってインダクタンス値が決定されるため、小型化には物理的な限界がある。多層グラフェン (MLG : multi-layer graphene) では長い平均自由行程による大きな力学インダクタンスの効果で、銅よりも高いインダクタンス密度を実現でき、小型化が期待される[1]。先に、MLG 膜の均一性と結晶性を改善した分割 CVD 法による MLG 膜に五塩化モリブデン (MoCl_5) をインターカレーションドーピングし、MLG/Ni ハイブリット構造のパッチアンテナを試作し、共振周波数のシフトにより小型化の可能性を示した[2]。本研究では、さらにドーピング時の密閉性改善と薬品量増加により、ドーピング濃度向上を図った。

【実験方法】10mm×10mm 角の SiO_2 (100nm) /Si 基板上に、スパッタリングにより触媒金属として Ni (300nm) を成膜した。次に、先に報告した分割 CVD 法[2]によりエタノールを原料として 900℃の熱 CVD を行い、Ni 上に MLG 膜を堆積した。その基板を内径 11mm のガラスカプセル内に MoCl_5 (0.0374g)、 MoO_3 (0.0073g) とともに封入し、ガラス管内に設置した後、電気炉を用いて 300℃で 30 分間加熱し MoCl_5 インタカレーションを行った。本研究では、加熱中に発生した反応ガスがガラス管から漏れないようにガラス管の密閉性を改善した。さらに前述の薬品量を 2 倍、3 倍と増やしてドーピングし、ラマンスペクトルの変化によりドーピング効果を評価した。

【実験結果】Fig.1 に熱 CVD 後のラマンスペクトルを示す。MLG の結晶性を表す G/D 比はすべてのサンプルで 40 前後と高い値が得られた。Fig.2 にドーピング前後のラマンスペクトルを示す。密閉性改善により改善前より G ピークのシフト量が大きくなった。また、Fig.2 に示すように薬品量の増加に伴い G ピークの高周波数へのシフトが増加した。密閉性の改善と薬品量の増加により、カプセル内のインターカレート分子の分圧が高くなり、ドーピング濃度が増加したと考えられる。

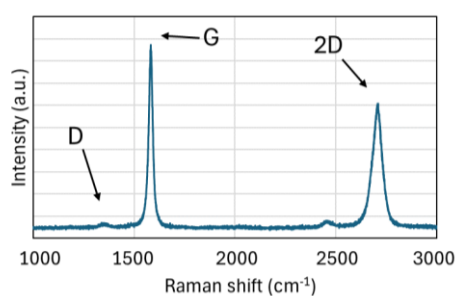


Fig.1. Raman spectra of CVD-MLG.

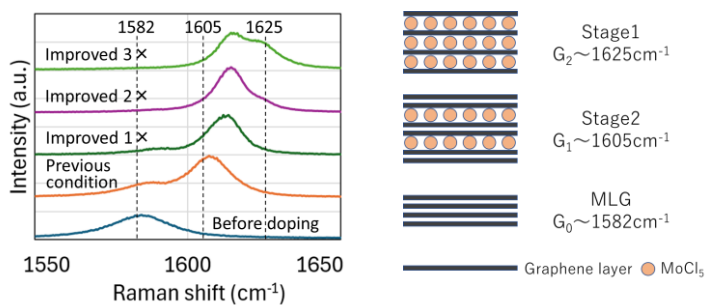


Fig.2. Raman spectra before and after doping.

【参考文献】 [1] J. Kang, et al., Nature Electronics 1 (2018) 46.

[2] K. Masukawa, K. Ueno, ADMETA Plus 2023 (Tokyo, 2023) 7-3.

Sr をインターカレートした数層グラフェンの作製

Preparation of few layers graphene intercalated with Sr

東理大理¹, 東洋大工技研² °吉川英恕¹, 村山真理子^{1,2}, 趙新為¹, 西尾太一郎¹

Tokyo Univ. of Science¹, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology²

°Hideyuki Yoshikawa¹, Mariko Murayama^{1,2}, Xinwei Zhao¹, Taichiro Nishio¹

E-mail: nishio@rs.tus.ac.jp

【背景】

グラフェンは、単層の炭素原子からなる六角形の蜂の巣状の構造をもっており、半金属であるが、超伝導は示さない。近年、グラフェンを超伝導化すると非従来型超伝導が現れる可能性が指摘されている。また、二層または数層グラフェンにおいて、アルカリ金属 (AM) をインターカレートすることによりバルクのグラファイト層間化合物 (GIC) と比べ超伝導転移温度 (T_c) が大幅に向上することが報告されている。このようにグラフェンの超伝導化は大変興味深い内容を含んでおり、研究の進展が望まれる。しかしながら、これまでインターカレートされた二層または数層グラフェンの作製例が少ないため、思うように進んでいない。そこで本研究においてアルカリ土類金属 (AE) に注目し、数層グラフェンに対して AE によるインターカレーションを試みた。

【実験と結果】

まず、本研究では気相法にて加熱時間 168h で Sr のインターカレーションができる最低温度を、HOPG 片を用いて調べた。ラマン分光と X 線回折法による構造解析から 320°C を合成可能な最低温度と結論付けた。つづいて、3~5 層グラフェン基板を Sr 片とともに石英管に真空封入し、加熱炉で 168h、加熱温度 320°C で加熱することでインターカレーションを行った。この試料の Raman スペクトルを測定したところ部分的な場所で 1584 cm^{-1} の G バンドが 1556 cm^{-1} までシフトし、Sr によるドーピングが起こり、高いキャリア濃度を示唆する結果が得られた。ピークのシフトと 2D バンドの消失は数層グラフェンのインターカレーションに見られる基本的な現象でインターカレーションの成功を示唆している。

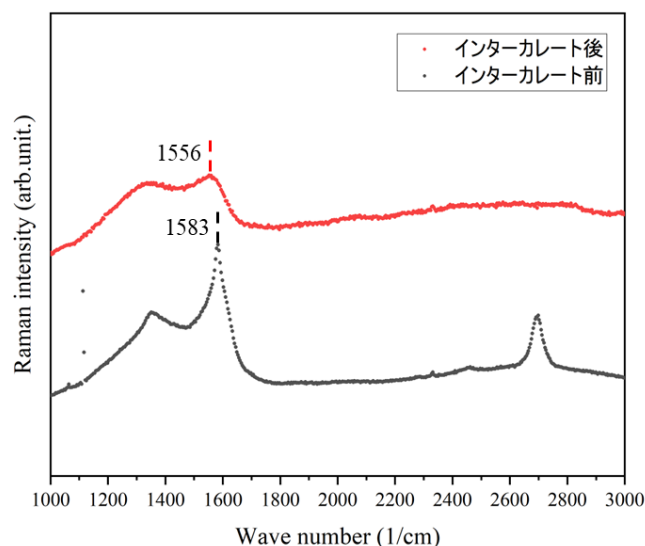


Fig.1 Raman spectra of C_6SrC_6 , and few layer graphene

原子層堆積法による厚膜 BN の Si 基板への直接成長

Direct growth of BN thick film on Si substrate by atomic layer deposition

産総研, °宇佐美 潤, 岡本 有貴, 藤井 健志

AIST, °Jun Usami, Yuki Okamoto, Takeshi Fujii

E-mail: t-fujii@aist.go.jp

近年、六方晶窒化ホウ素 (BN) 薄膜は 2 次元材料の基材として広く使用されている。また、その絶縁性や熱伝導性も興味深く、これらの特性を生かし Si ベースのトレンチ構造デバイスや MEMS などに組み込むことで新規デバイスへの応用が期待できる。これらのデバイスでは基板に垂直な側壁への成膜が必要であり、さらに、産業応用には Si をベースとした一般的なプロセスで作製できることが好ましい。そこで、カバレッジや層数制御性の高い原子層堆積法 (ALD) が BN 形成[1,2]の有用な成膜方法であると考えられる。今回、ALD によって Si 基板上に数 10nm の厚膜で層状構造を持つ BN 膜が成長かの確認を目的に、成膜条件の検討を行った。

基板は有機洗浄を行った 15 mm 角の Si(001)基板を用いた。ALD は横型炉を用い、ボロンのプリカーサーとして BCl_3 、窒素のプリカーサーとして NH_3 、キャリアガスとして Ar を用いた。成膜条件として、流量、供給時間、パージ時間を BCl_3 : 3 sccm、7 sec、10 sec、 NH_3 : 70 sccm、5 sec、10 sec とし、200 サイクル成膜を行った。また、成膜温度を 800°C から 1150°C まで変化させ、成長される BN 膜の膜質について赤外分光 (IR) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) の評価を行った。

ALD にて成長した BN 膜の IR スペクトルは図 1 に示すように B-N 結合の面内伸縮モードである 1370 cm^{-1} 付近に強いピークが得られ、すべての温度域で BN が形成されていることが示唆された。また、TEM 観察の結果、図 2(a)に示すように 900°C では積層構造は見られるものの連続性が見られず 3 次元的に成長しているのに対し、 1100°C では連続の高い層構造が確認された。この温度による膜構造の違いは、熱エネルギーによる 2 次元的な結晶化が促進されたためであると考えられる。以上より、ALD によって 20 nm 以上の厚膜 BN 膜が形成されていることを確認し、更なる成膜条件の最適化により、より連続性の高い層状の BN 膜の形成が期待される。

【参考文献】

- [1] H. Park et al., Scientific Reports **7**, 40091 (2017).
- [2] N. Uene et al., Computational Materials Science **217**, 111919 (2023).

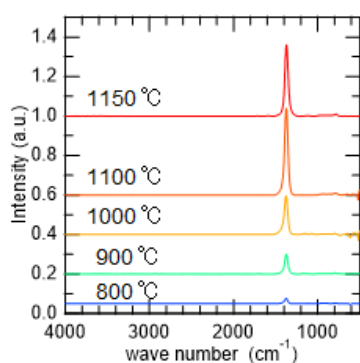


図 1. BN 膜の IR スペクトル

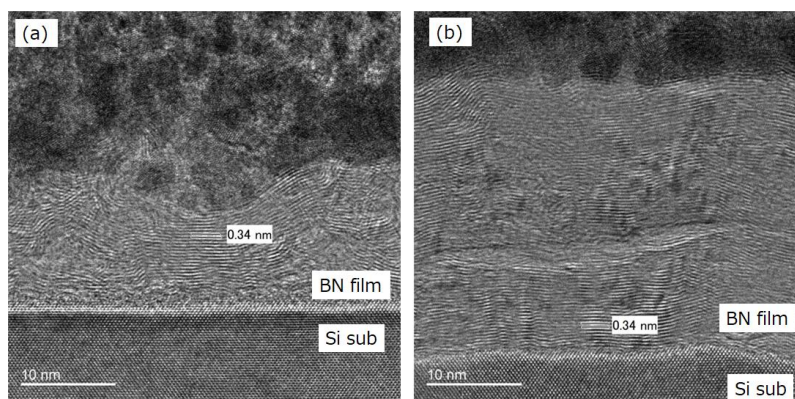


図 2 BN 膜の断面 TEM 像 成膜温度(a)900°C、(a)1100°C

MoS₂ 層数制御に向けたモリブデンプリカーサの特徴と選択
Selection of molybdenum precursors characteristic for MoS₂ layer number fine control.
東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ株式会社¹, 国立研究開発法人物質・材料研究機構²

○小野 佑樹¹, 佐久間 芳樹², 松本 貴士¹, 山田 浩樹¹

Tokyo Electron Technology Solutions Limited¹, National Institute for Materials Science²,

○Yuki Ono¹, Yoshiki Sakuma², Takashi Matsumoto¹, Hiroki Yamada¹

E-mail: yuki.ono@tel.com

1. 背景・目的

ロジックデバイスの 1 nm 世代以降のトランジスタ構造として CFET の研究開発が進められており、スケーリングによる短チャネル効果とキャリア移動度が低下する問題の解決策として遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)が大きな注目を集めている。我々は TMDC の大面積成膜装置開発へ向けて、モリブデン原料の違いでの結晶成長への影響について MOCVD 装置実験を行うとともに分子動力学シミュレーションによる解析も行った。

2. 実験・結果

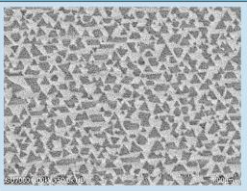
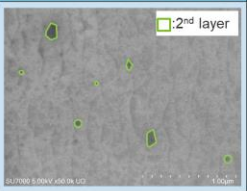
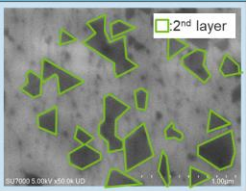
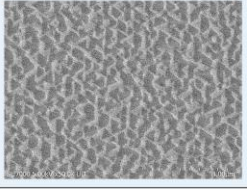
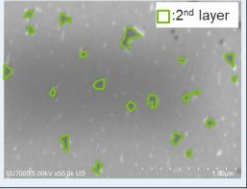
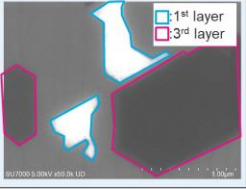
MOCVD 装置実験ではサファイア C 面基板(オフ角 0.15°)の上に硫黄原料として H₂S、モリブデン原料として Mo(CO)₆、MoO₂Cl₂ を比較して MoS₂ 結晶成長を行った[1-3]。比較するため単層ドメインが独立している状態から 2 層目が成長している状態まで成膜時間振りを行った。

結果は単層ドメインの状態では原料で大きな差異は無く、成膜時間を増やし 1 層目が全面被覆すると Mo(CO)₆ は 1 層目が全面被覆する前に 2 層目の成長も始まるが、MoO₂Cl₂ では 1 層目が全面被覆するまで 2 層目の成長は始まらなかった。1 層目の全面被覆後は Mo(CO)₆ で 2 層目の成長とともに 3 層目以上の成長を確認した。

シミュレーションではサファイア C 面と MoS₂ 表面への各原料の表面反応に着目して解析を進めた。その結果、サファイア表面では原料による差が見られないが、欠損の無い MoS₂ 表面では Mo(CO)₆ だけが反応する解析結果が示された。これは先述の実験結果と合致するものである。

結果の詳細については当日報告する。

Table: SEM image of MoS₂ by MOCVD.

モリブデン原料	30min成長(孤立ドメイン状態)	50~60min成長(1層目全面被覆付近)	120min成長(2層目成長)
MoO ₂ Cl ₂			
Mo(CO) ₆			

3. 結論

モリブデン原料の特性が層数制御に大きな影響を与え、MoO₂Cl₂ は準セルフリミット機構により 1 層目の制御性が非常に高く、Mo(CO)₆ は 2 層目以降も結晶成長を促進できることを確認した。

[1] 佐久間 他：第 77 回応用物理学会秋季学術講演会（2016 年 9 月），13p-P5-52.

[2] 佐久間 他：第 79 回応用物理学会秋季学術講演会（2018 年 9 月），18p-PB3-77

[3] X. Yang et al., Appl. Surf. Sci., <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157756>

流路分離式化学気相蒸着装置を用いた TaS₂ 連続膜の合成

Synthesis of TaS₂ continuous thin films by chemical vapor deposition with separated-flow system

東邦大理,[○](M1)江橋 美羽, 柳瀬 隆

Toho Univ.¹,[○]Miu Ebashi¹, Takashi Yanase¹

E-mail: 6124002e@st.toho-u.ac.jp

[背景] 遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は遷移金属(Ta や Mo など)とカルコゲン(S,Se,Te)からなる二次元物質群で、多様な性質を示すことから注目されている。その中でも TaS₂は電荷密度波を示し、1T-TaS₂は 180 K で金属-絶縁体転移を起こす^[1]ことから、スイッチングデバイスへの応用が期待されている。実用化には均一かつ連続なエピタキシャル薄膜を合成する必要がある。本研究では、独自に開発した流路分離式化学気相蒸着(CVD)装置^[2]を用いて TaS₂薄膜の合成を試みた。

[実験] Fig.1 に本研究で利用した流路分離式

CVD 装置の概略図を示している。我々の装置の特長は、原料と基板を完全に分離し、原料を大気から完全に遮断していることにある。その結果、原料酸化およびクロスコンタミネーションを避けられる。さらに各原料の加熱温度、反応温度、ガス流量はコンピューター制御されており、精密な合成が可能である。反応条件を制御することで、ドメインの大きさや膜厚を制御できる。今回はガス全体における水素の分率を 0.08–0.16%、反応温度を 800-950 °C の範囲で制御し、反応時間を 300 秒に固定して実験を行った。基板には c 面サファイアを用いた。

[結果・考察] Fig.2 に合成した薄膜の光学顕微鏡(OM)像を示す。連続膜の形成を確認できるが、ところどころ基板に対して立った結晶(矢印部分)が観察された。現在は連続膜が形成し、かつ微結晶が生成しない条件を探っている。

連続膜を安定して合成できるようになったが、1T 相と 2H 相の確実な作り分けには至っていない。1T 相の合成に必要な急冷機構を取り付けているところであり、当日は 1T 相合成に関する最新の情報をお話する。

[参考文献]

[1] S. Djindjic Mijin et al., *Phys. Rev. B*, **103**, 245133, 2021.

[2] Takashi Yanase et al., *CrystEngComm*, **26**, 341, 2024.

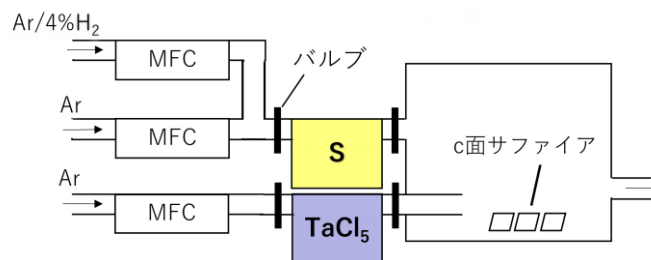


Fig.1 Schematic of CVD apparatus with separate-flow system.

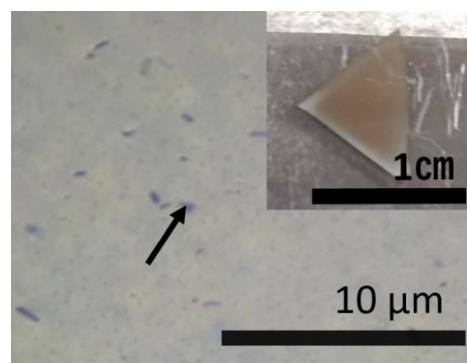


Fig.2 OM image and photo (inset) of thin film.

MOCVD 法で成膜した高配向 MoS₂ 単層膜の SHG 観測

Observation of SHG in highly oriented MoS₂ monolayer films grown by MOCVD

筑波大物理¹, 物材機構² [○](M1) 鈴木 諒人¹, 佐久間 芳樹², 池沢 道男¹

Tsukuba Univ.¹, NIMS.², [○]Asato Suzuki¹, Yoshiki Sakuma², Michio Ikezawa¹

E-mail: s2420177@u.tsukuba.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の将来のデバイス応用のために、大面積ウエハ上に結晶方位が完全に揃った TMDC 単層膜を得るための成膜技術が必要とされている。最近では MOCVD 法による C 面サファイア上での高配向 MoS₂ 単層膜が形成可能になってきた[1]。成膜後の配向性の評価には電子顕微鏡像や電子回折が主に利用されてきたが、前処理不要で、より広い領域を調べるための簡便な方法として、光学顕微鏡下での第二高調波発生 (SHG) 観測が有望である。今回、我々は高配向 MoS₂ 単層膜を含む、異なる条件で成膜された MoS₂ 単層膜について SHG 測定を行い、結果を比較した。

用いた試料は、MOCVD 法で C 面サファイア基板上に成膜された MoS₂ 単層膜を SiO₂/Si 基板上に転写したものである。チタンサファイアレーザー発振器からの励起光 (波長 810 nm、パルス幅約 100 fs、繰り返し周波数 82MHz、強度 1 mW) を直線偏光子と半波長板を通して偏光面を制御し、80 倍対物レンズによって試料表面に集光した。発生した SHG 光は同じ対物レンズを通り、検出用の半波長板と直線偏光子を通して、光検出器に送られる。成膜時の基板温度を 850°C として得られた試料(a)と、基板温度 950°C で成膜された試料(b)について調べた。試料(a)は回転ドメイン・反転ドメインなどを多く含むが、試料(b)は高い配向性を有していることが電子回折等により分かっている。SHG の強度の偏光依存性の極座標プロットから結晶方位を反映した 6 回対称な図形を取得し、SHG が強く得られる励起・検出偏光を選んで正方形領域 (5 μm 角) を 2 次元的に掃引して SHG 強度分布を得た (Fig. 1)。二つの結果を比較すると、(a)の方は(b)の 10 分の 1 程度の SHG 強度しかなく、強度が場所によって大きく変化した。暗く見える場所は MoS₂ 膜が成長していないわけではなく、結晶方位が回転したドメインになっているためであることが、その点での偏光依存性から確認された。一方、(b)の試料では SHG 強度が高く、面内の一様性も高い。偏光依存性は面内のどこでも同じであり、結晶方位が揃っている事を反映していると考えられる。このように SHG 検出は微小なドメインの配向分布に敏感であり、高配向 TMDC 膜の実現に向けた評価法として有用であることが示された。

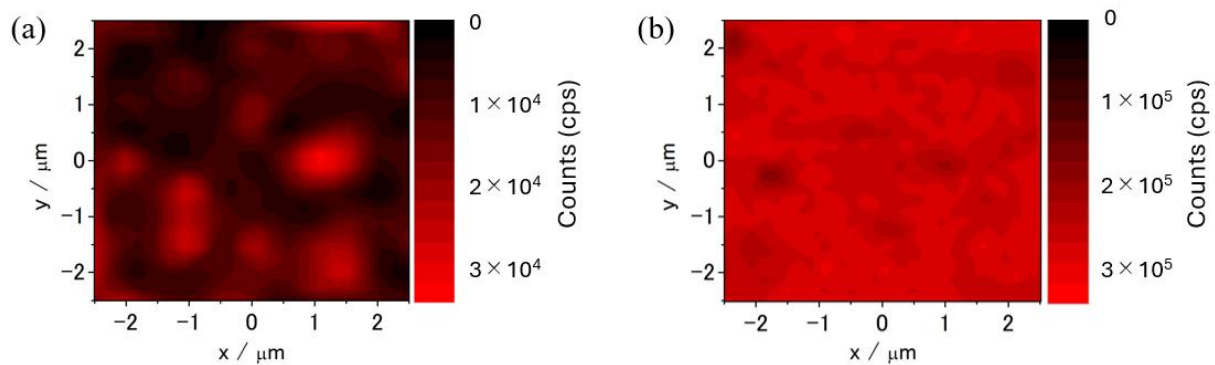


Fig. 1 : SHG intensity map of MoS₂ monolayer (a): Grown at 850°C. The color scale is 0 - 3.5×10⁴ cps. (b): Grown at 950°C. The color scale is 0 - 3.5×10⁵ cps.

[1] 佐久間 他：第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 (2023 年 9 月) 19a-A202-8.

断面 TEM 像の高速フーリエ変換による原子層状膜の結晶性評価 Crystallinity evaluation of atomically layered films using fast Fourier transform of cross-sectional TEM images

東工大 工学院¹、科学技術創成研究院² ○松永 尚樹¹, 白倉 孝典², 若林 整²

Naoki Matsunaga¹, Takanori Shirokura² and Hitoshi Wakabayashi²

School of Engineering¹ and Institute of Innovative Research², Tokyo Institute of Technology

E-mail: matsunaga.n.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】 MoS₂ を代表とする遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)膜はシリコンに代わるチャンネルとしての応用が期待されている。その結晶性を評価する手法として、TMDC の振動に由来する Raman ピークの半値幅(FWHM)が一般的に用いられる。しかし、試料に入射するレーザーと散乱光は、厚さや複素屈折率が異なる複数層からなるシステムにおいて多重反射の影響を受けてスペクトルの評価に影響を与える[1,2]。また、多層システムでは校正[3]が複雑になり評価が困難になる。

本研究では、下地に依らない原子層状膜の評価方法として断面 TEM 像の FFT による評価を提案する。これにより、断面 TEM 像における有限のグレインサイズの TMDC 膜において、下地が異なるサンプルの定性的な評価が期待される。

【方法】以前の研究[1]において評価した結晶性の異なる 4L-MoS₂ を RF マグネトロンスパッタリング法で用意した。それぞれの MoS₂ 膜の断面 TEM 像を端から正方形に切り出し、FFT を行う。切り出し位置をずらしながら FFT を行い得られたスペクトルを加算した。周波数空間で MoS₂ の層間距離に対応するピークを原点から円弧方向にプロットした。この計算は Python 3.9.7 で行った。

【結果】 Figure 1 に示すように結晶性は半値幅を用いることで評価できると考えられる。Figure 2 に得られたスペクトルをそれぞれ示す。カーブフィッティングを Voigt 関数で行うことで、ラマン分光により結晶性が高いと評価した MoS₂ 膜は、低い半値幅を示した。

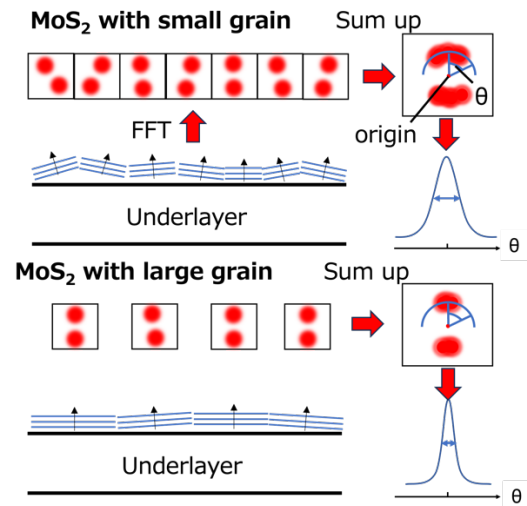


Figure 1: Conceptual diagrams of evaluation by FFT.

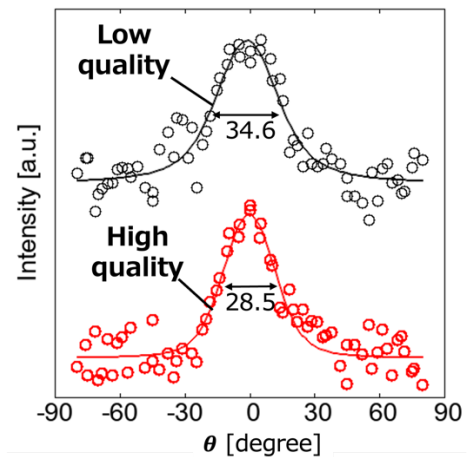


Figure 2: Spectra obtained by FFT of cross-sectional TEM images for different MoS₂ films.

【謝辞】本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業(JPJ011438)、及び JSPS 科研費(20H05880)の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] N, Matsunaga, *et al.*, EDTM, 2J-4, (2024).
- [2] Buscema, Michele, *et al.*, Nano research 7 (2014): 561-571.
- [3] N, Van Velson, *et al.*, Optics Express 28.23 (2020): 35272-35283.

圧電応答顕微鏡を用いた短周期モアレ超格子の観察

Observation of short-period Moiré superlattices by piezoresponse force microscopy

名大工 〇(M1)田中 幸太, (P)欧 昊, 竹延 大志

Nagoya Univ. 〇Kota Tanaka, Hao Ou, Taishi Takenobu

E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

近年、原子層材料の積層により生じるモアレ超格子は、非従来型超伝導に代表される非自明な現象を多く発現するため、大きな注目を集めている。特に、層間での格子緩和や歪みが構造に大きな影響を与えるため[1]、物性の理解には直接的な観測による構造変化の評価が不可欠であり、透過型電子顕微鏡 (TEM)・走査型トンネル顕微鏡 (STM)・圧電応答顕微鏡 (PFM) などを用いた直接観測が報告されている。高分解能だが観測範囲が限定される TEM や STM は比較的周期が短いモアレ超格子 (< 50 nm: 短周期モアレ超格子) の観察を得意とする一方、走査型顕微鏡の一種であり、表面の圧電応答を検出する PFM は比較的周期が長いモアレ超格子 (> 50 nm: 長周期モアレ超格子) の観察も可能である。その結果、AB および BA 積層により生じる層間の分極が PFM シグナルとして観察され、AA 積層を格子点とする三角形ドメインが報告されている[2]。対照的に、これまでの PFM 観察は長周期モアレ超格子に限定され、我々の報告まで短周期モアレ超格子の報告例はなく[3]、その分極構造は未解明であった。そこで本研究では、短周期モアレ超格子に着目し、分極構造の解明に取り組んだ。

二種のポリマーを用いたドライ転写法[4]によって hBN 上にねじれ二層 WSe₂ を作製し、観測を行った。その結果、先行研究と一致する長周期、及び短周期モアレ超格子が観測された (Figs. 1, 2)。AA 積層を格子点とするドメイン境界が明確な長周期と異なり、短周期ではドット状のモアレ超格子が観察された。そこで、電氣的斥力により層間距離が広がる AA 積層を確認するために PFM 像 (Fig. 2) と AFM (高さ) 像 (Fig. 3) の比較を行った結果、短周期における PFM シグナルは表面凹凸と明確に対応することが明らかとなった。これは、強い PFM 信号が AA 積層ドメイン上で観測されることを示唆する。講演では、以上の測定結果についてより詳細に説明し、この圧電応答の起源について議論する。

Fig. 1 Long-period moiré

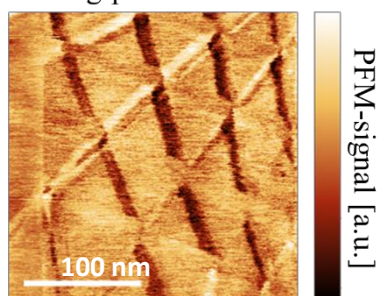
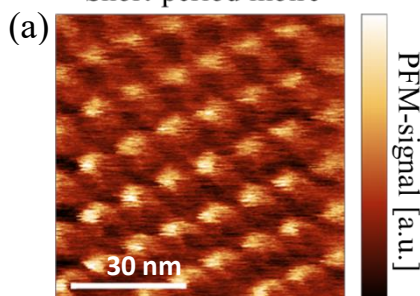


Fig. 2 Short-period moiré



Short-period moiré (AFM)

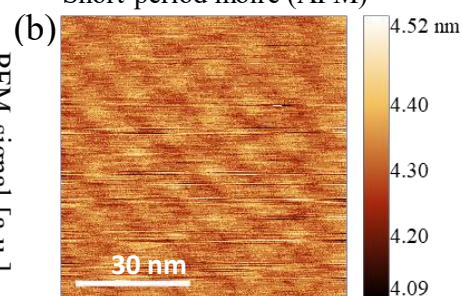


Fig. 1 PFM imaging of long-period moiré superlattice.

Fig. 2 (a) PFM imaging, and (b) AFM imaging of short-period moiré superlattice.

[1] K. Uchida, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **90**, 155451 (2014)., [2] X. Wang, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **17**, 367 (2022).,

[3] H. Ou, K. Tanaka, T. Takenobu *et al.*, submitted., [4] S. Masubuchi, *et al.*, *Sci. Rep.*, **12**, 10936 (2022).

転写プロセス改良を通じた MoS₂ の歪制御

Strain Modulation of MoS₂ by Tuning the Transfer Process

産総研¹ ○岡田 光博¹, 沖川 侑揮¹, 山田 貴壽¹

AIST¹, ○Mitsuhiro Okada¹, Yuki Okigawa¹, Takatoshi Yamada¹

E-mail: mi.okada@aist.go.jp

キャリア移動度増加のため、歪を印加する手法は半導体の一般的な技術として知られている[1]。ポスト Si 材料候補として注目を集めている MoS₂ はじめ遷移金属ダイカルコゲナイドでも歪印加による移動度増加が報告されている [2]。しかし、遷移金属ダイカルコゲナイドの表面は化学結合がないため、安定に歪を維持することが困難である。本研究では、CVD 法により合成した MoS₂ のウェット転写手法を改良することで、安定に歪を印加する方法を見出したので報告する。

図 1 に、プロセスの概要を示す。SiO₂/Si 基板上に CVD 法で合成した MoS₂ 上に PMMA をスピコートし、KOH 水溶液に浮かべた。SiO₂/Si 基板から PMMA/MoS₂ 膜を剥離後、純水でのリンスを複数回行って別の SiO₂/Si 基板で掬い上げた。試料を自然乾燥させた後、30 分間の真空加熱乾燥を行った。この加熱乾燥の条件が歪印加の鍵であると考え、本研究では加熱温度を室温(真空保管のみ)、50°C、160°C の 3 条件とした。Raman スペクトルの E' および A'₁ ピーク位置のシフトから歪やキャリア密度変化が評価できる[3]。各試料に印加された歪を、Raman マッピングによる E' および A'₁ ピーク位置のシフトで評価した。

図 2 に、各条件で真空加熱乾燥が終わった段階における ($\omega_{E'}$, $\omega_{A'_1}$) プロットを示す。キャリア密度は試料間で大きな変化はなかった。歪については、室温の結果を基準として、50°C 加熱では ~0.2% の圧縮歪が、160°C 加熱では ~0.3% の引張歪が印加されていることが明らかとなった。50°C 加熱では、PMMA の軟化により MoS₂ の形状変化とそれに伴う残留歪や皺の緩和が起こり、引張歪が解消されたと考えられる。また 160°C 加熱では、PMMA の熱膨張に伴い、MoS₂ 側に歪が印加された状態で MoS₂/基板の密着性が向上したことで、引張歪が印加されたと考えられる。転写プロセスの制御による歪印加は、今後 MoS₂ デバイスの実用化において着目すべき点である。

[1] S. E. Thompson *et al.*, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **25**, 191 (2004). [2] M. Hosseini *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**, 375104 (2015). [3] A.-Y. Lu *et al.*, *Adv. Mater.*, **34**, 2202911 (2022).

【謝辞】本研究は日本学術振興会科学研究費(若手)22K14570 の支援を受けて実施された。

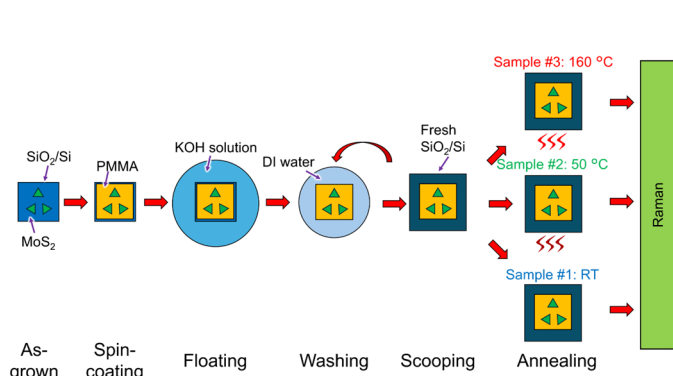


Figure 1. A schematic of the transfer process.

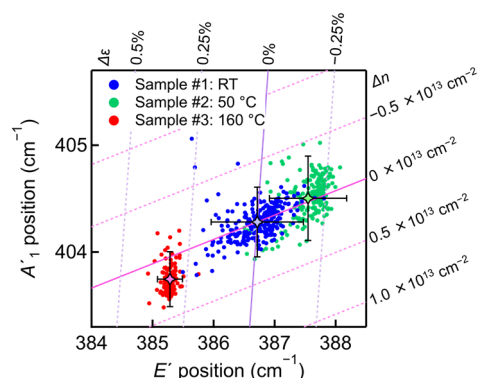


Figure 2. ($\omega_{E'}$, $\omega_{A'_1}$) plot of MoS₂ with various annealing conditions. Stars are the mean of the data.

化学量論組成からのずれに起因する内因性欠陥が SnS 薄膜の物性に与える影響

Effect of intrinsic defects caused by off-stoichiometry on the physical properties of SnS thin films

東北大¹, °(D)野上 大一¹, 茂田井 大輝¹, 鈴木 一誓¹, 小俣 孝久¹Tohoku Univ.¹, °Taichi Nogami¹, Daiki Motai¹, Issei Suzuki¹, Takahisa Omata¹

E-mail: nogami.taichi.r1@dc.tohoku.ac.jp

層状構造を有する SnS は、太陽電池に適した光学特性を有することから、新しい薄膜太陽電池材料として期待されている。半導体中の欠陥は電氣的・光学的性質に大きな影響を与えることから、第一原理を用いた理論計算により平衡下の SnS の欠陥の生成エンタルピーを評価した報告は多い[1,2]。しかし、デバイス応用に適した SnS 薄膜は非平衡下で作製され、その組成はしばしば化学量論組成から大きく外れる。本研究では、SnS 薄膜中の硫黄量を精密に制御できる「硫黄プラズマを重畳したスパッタリング法」を用いて作製した SnS 薄膜において、化学量論組成からのずれに起因した欠陥が電氣的・光学的性質に与える影響を調べた。

ターゲットに SnS 焼結体を用いた RF マグネトロンスパッタにより、300℃の SiO₂ ガラス基板上に SnS を堆積した。硫黄粉末を 90~105 °C に加熱することで得た硫黄蒸気に、RF を印可して硫黄プラズマを生成し、成膜中に基板表面へと照射した。

得られた SnS 薄膜の硫黄分率 (S/(Sn+S)) は硫黄プラズマの供給条件により 0.47 から 0.51 まで変化し、いずれも p 型伝導性を示した。Figure 1 に、伝導度の温度依存性から求めたアクセプタ準位と、硫黄の加熱温度の関係を示す。硫黄過剰側で浅かったアクセプタ準位は、硫黄欠損側では深くなり、価電子帯から~320 meV で一定となった。これに伴い、硫黄過剰側で~10¹⁹ cm⁻³ あったキャリア密度は、硫黄欠損下では~10¹⁵ cm⁻³ に急減少した (Figure 2)。スズ空孔(V_{Sn})は浅いアクセプタとして働くことが理論計算により示されており、硫黄過剰下での高いキャリア密度とつじつまが合う。一方で、硫黄欠損下では、硫黄空孔(V_S)と共にスズアンチサイト(Sn_S)が形成しやすい。理論計算では、フェルミ準位が p 型域にある場合、これらはそれぞれドナーとアクセプタとして働くことが報告されており[1,2]、これらの欠陥が補償しあうことで低いキャリア密度となったと推測される。Sn_S のアクセプタ準位(Sn_S⁰/Sn_S⁺¹)の計算値は 250-400 meV であり、本研究の実験値とおおよそ一致する。以上のことから、観察された電氣的特性の一連の変化は、化学量論組成を境に主要なアクセプタが変化したことを示している。なお、当日は欠陥が光学的特性に与える影響についても報告する。

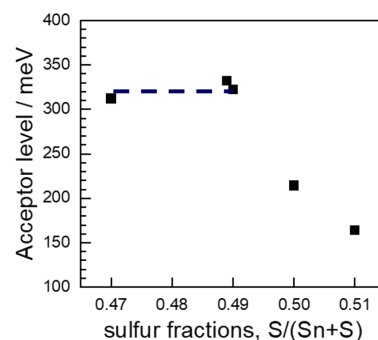


Figure 1. 作製した SnS 薄膜の硫黄分率と、伝導度の温度依存性から求めたアクセプタ準位

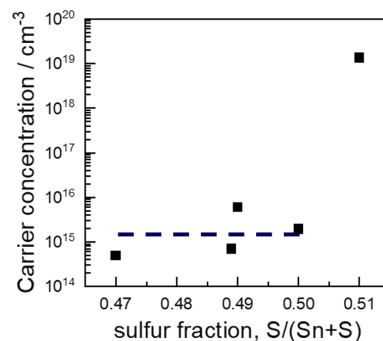


Figure 2. 作製した SnS 薄膜の硫黄分率とキャリア密度

[1] Fan-Young Ran et al., *Sci. Rep.* **5**, 10428(2015) [2] Julien Vidal et al., *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 032104(2012)

層状 13 族モノカルコゲナイド原子膜の Janus 化

Synthesis of Janus Layered Group 13 Monochalcogenide Atomic Layers

埼玉大院理工 [○]山口 頌平, リム ホンエン, 上野 啓司

Saitama Univ. [○]Shouhei Yamaguchi, Hong En Lim, Keiji Ueno

E-mail: s.yamaguchi.308@ms.saitama-u.ac.jp

層状 2 次元ナノ物質は、その特異な性質や層数により特性が変化するという点から、半導体素子などへの応用が期待されている。13 族元素 Ga と In、および 16 族カルコゲン元素 (S, Se, Te) からなる層状 13 族モノカルコゲナイド (GaS, GaSe, GaTe, InSe) も、古くから応用可能性が示され多くの研究が行われている⁽¹⁾。一方、層状物質において、その単位層が表と裏で違う元素や官能基修飾を持つものはヤヌス (Janus) 層状物質と呼ばれ、Janus 化前とは異なる性質を示すことが近年実証されている^(2,3)。本研究では層状 13 族モノカルコゲナイド原子膜について、表面のカルコゲン元素を他のカルコゲン元素に置換する Janus 化を試みている。今回は、単結晶を剥離転写して形成した GaSe 薄膜 (厚さ 20 nm 程度) を硫黄雰囲気下で加熱した試料について Raman スペクトルを測定し、理論計算により得られたスペクトルとの比較検討を行った。

理論計算は Gaussian16W で Hartree-Fock/6-31G 基底系にて行った。計算に用いた構造モデルを Fig. 1(a) に、計算された Raman スペクトルを Fig. 1(b)に示す。ガラス基板上に剥離転写した GaSe 薄膜試料の硫化は、昇華した硫黄を含む窒素気流下で試料を 500 °C、10 分間加熱して行った。この硫化された GaSe 薄膜の Raman スペクトルを Fig. 1 (c) に示す。硫化試料のスペクトルは純粋な GaSe, GaS 単結晶、あるいは両者が混晶化した $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ のラマンスペクトルとは異なる一方、理論計算結果とは一部 (Fig. 1(b), (c)中の色付●で示したピークの位置) が合致することが判明した。これらの結果から、GaSe 薄膜表面が部分的に Janus 化されていると期待できる。今後は密度汎関数法を用いたより正確な理論計算を行うと共に、単層 Janus Ga_2SSe の合成条件の探索を進める。

(1) A. Gousskov et al., Prog. Crystal Growth and Charact., **5**, 323-413 (1982).

(2) H. Suzuki et al., Nano Lett., **23**, 4533-4540 (2023).

(3) M. Kaneda et al., ACS Nano, **18**, 2772-2781 (2024).

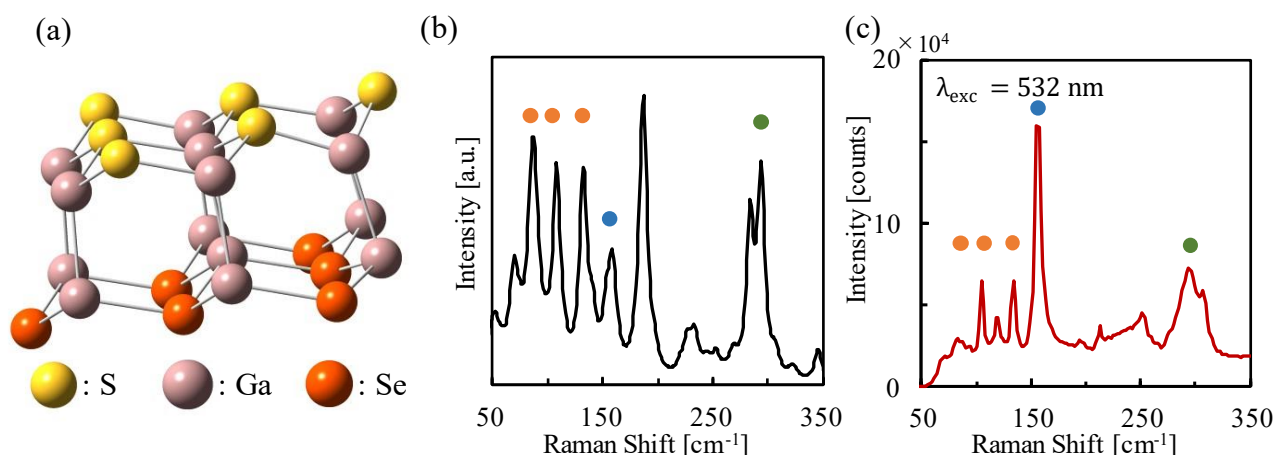


Fig. 1 (a) Structural model of Janus Ga₂SSe, (b) Calculated Raman spectrum of (a), (c) Raman spectrum of sulfurized GaSe.

Charge transfer doping of MoS₂ by in situ generation of dopant molecules

Tokyo Univ.¹

Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹

E-mail: kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

[Introduction] Atomically thin layered transition metal dichalcogenides (TMDCs) with 2D semiconducting property attracted much attention in next-generation electronics and optoelectronics.^[1,2] The electronic properties of TMDCs can be modulated by interface engineering of chemical doping such as the lone pair of triphenylphosphine (PPh₃).^[3] In this research, we achieved spontaneous n-doping on single-layer MoS₂ through an in situ reduction of triphenylphosphine oxide (PPh₃O) to PPh₃.

[Experiment] The processes of reduction of PPh₃O to PPh₃ is shown in **Figure 1**. A mixture of PPh₃O, H₃PO₃, and I₂ in toluene was added to a glass under nitrogen. After heating at 60 °C overnight, the intermediate of PPh₃I⁺-I⁻ was generated. PPh₃ can be synthesized through the quenching of superfluous iodide ions by water. Photoluminescence and Raman spectra of single-layer MoS₂ were measured after 30 min immersion in the mixture of each step.

[Results and discussion] Compared to original single-layer MoS₂, an increased PL intensity but almost same emission peak (original/oxidation 1.8913/1.8930 eV) and Raman spectra were obtained as a result of oxidation of MoS₂ by the intermediate of PPh₃I⁺-I⁻ or remaining I₂. Interestingly after the addition of H₂O which quenching iodide ions, PPh₃ was generated. PL intensity decreased with an emission peak red-shift from 1.8592 eV to 1.8375 eV, also in Raman spectrum, A_{1g} peak shifted to a lower wavenumber due to the suppression of vertical vibration mode at high electron concentrations, in addition, the full width at half maximum (fwhm) of the A_{1g} peak showed broadening from 4.3 to 16.4 cm⁻¹.

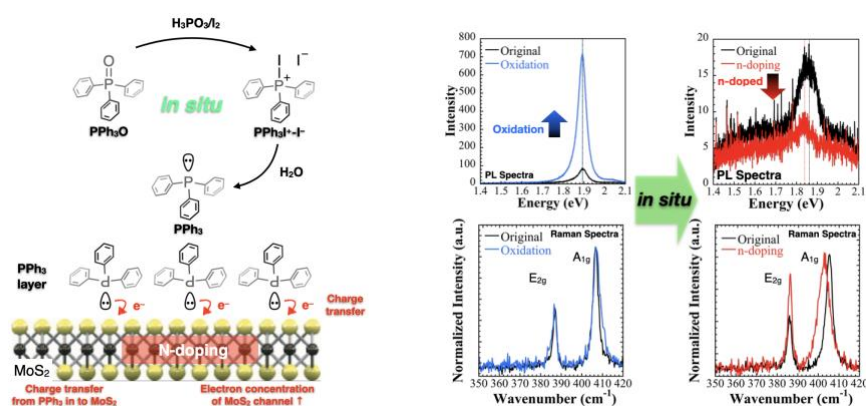


Figure 1. The reaction processes of dopant and photophysical properties of MoS₂ monolayer.

[References] 1) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacornetti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 147; 2) Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang, *ACS Nano* **2012**, 6, 74; 3) S. Jo, D. Kang, J. Shim, J. Jeon, M. H. Jeon, G. Yoo, J. Kim, J. Lee, G. Y. Yeom, S. Lee, H.-Y. Yu, C. Choi, J.-H. Park, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 4824–4831.

MoS₂-FET フォトカレントの銅ナフタロシアニン分子吸着量依存性

Dependence of Photocurrent of MoS₂-FET on the amount of the adsorbed CuNPc

東北大多元研¹, 東北大院理², 産総研³ ○高岡 毅¹, 小菅 楽², Liu Haotian², 黒澤一姫², Sushen

Chandra Devsharma², 安藤 淳³, 米田忠弘¹

IMRAM, Tohoku Univ.¹, Sci, Tohoku Univ.², AIST³, °Tsuyoshi Takaoka¹, Gaku Kosuge², Liu Haotian²,

Kazuki Kurosawa², Sushen Chandra Devsharma², Atsushi Ando³ and Tadahiro Komeda¹

E-mail: tsuyoshi.takaoka.b1@tohoku.ac.jp

1. はじめに：二硫化モリブデン (MoS₂) を含む遷移金属ダイカルコゲナイドは、原子層レベルの二次元薄膜を容易に作成でき、すぐれた電気特性をもつことから多くの注目を集めている。我々は、MoS₂ 原子層数層からなる電界効果トランジスタ (MoS₂-FET) を作成し、その表面に銅ナフタロシアニン分子 (CuNPc) を吸着し、単色光を照射したときの電気特性の変化を観測した。

2. 実験：酸化膜を形成したシリコン (gate) の表面に、剥離法を用いて MoS₂ を転写し、その両端に Au/Ti 電極 (source, drain) を蒸着して作成した Backgated MoS₂-FET を用いた。光照射装置の光源としてタングステンハロゲンランプを用い、光源からの光をモノクロメーターを用いて単色化したのちにサンプル表面に照射し、光照射中のドレイン電流を測定した (Figure 1 参照)。

3. 結果と考察：MoS₂-FET の pristine 表面の Id-Vg プロット (gate 電極への印加電圧 (Vg) に対する source-drain 電流 (Id)) を測定したのちに、チョッパーを用いてパルス化した単色光を照射し、時間に対する Id の変化を測定した。光照射に応じた Id の増加を照射した光の波長に対してプロットすることにより、光応答スペクトルを得ることができる。この MoS₂ 表面に CuNPc 分子を蒸着したのちに、光応答スペクトルを測定した (Figure 2 参照)。分子蒸着前後におけるスペクトルの違い、および以前に行った CuPc 分子蒸着表面との比較から MoS₂-FET の光応答を利用した分子センシングについて議論する。

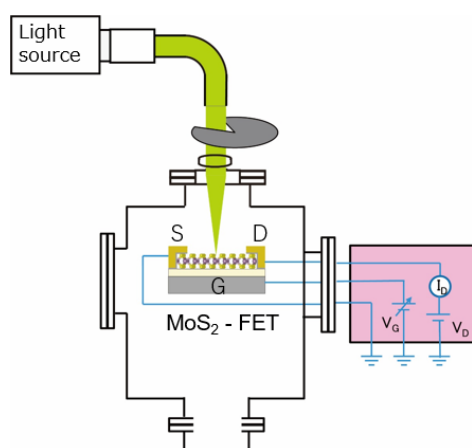


Figure 1. Schematic drawing of photo-current experiment.

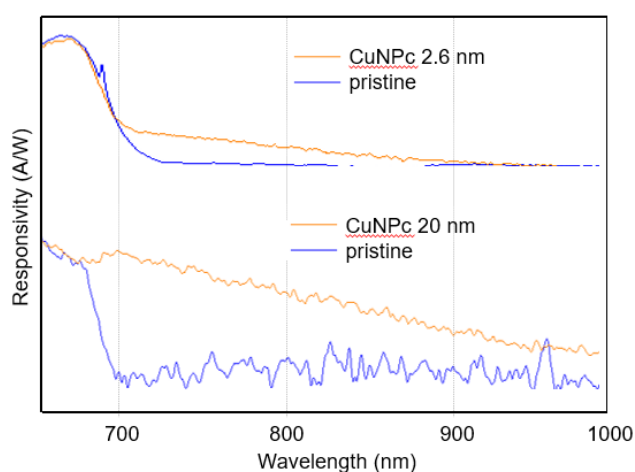


Figure 2. Photocurrent spectra of MoS₂-FET with CuNPc molecules.

【本研究は、JSPS 科研費 JP 23K23154 の助成と文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号 JPMXP1224NM0062 と JPMXP1224TU0052）の支援を受けています】

Bi₂Te₃/CoFeB の逆スピホール効果における界面層の影響 **Influence of interfacial layer on the inverse spin Hall effect of Bi₂Te₃/CoFeB**

産総研¹, 物材機構², 東北大³

○諸田 美砂子¹, 畑山 祥吾¹, ジェバスワン ウイパコーン², 深田直樹², 齊藤 雄太^{1,3}

AIST¹, NIMS², Tohoku Univ.³

○Misako Morota¹, Shogo Hatayama¹, Wipakorn Jevasuwan², Naoki Fukata², and Yuta Saito^{1,3}

E-mail: misako.morota@aist.go.jp

Bi₂Te₃[1]やSb₂Te₃[2]などのTe系層状材料は、強いスピン軌道相互作用をもつことから、電流からスピン流への高効率な変換が期待され、低消費電力スピントロニクスデバイスを実現するためのスピン源として有望視されている。これらの材料は、Teで終端された原子層で、van der Waals結合したTe-Teギャップを持つ特徴的な結晶構造を持ち、これが特殊な表面電子状態を示す。一方で、この表面状態は磁気近接効果の影響を強く受ける。さらに、Te系層状材料は界面で強磁性金属と反応し易く、層状構造が壊れることが明らかになっている[2]。そのため、スピン源としてこの材料をデバイスに応用するためにはスピン注入界面の構造を制御することが重要である。そこで本研究では、強磁性体CoFeBと層状材料Bi₂Te₃の間にTeを層間膜として挿入した積層試料を作製し、強磁性共鳴(FMR)法を用いてスピンポンピング効果によって誘起された起電力を測定した。CoFeB/Te/Bi₂Te₃の積層試料は表面熱酸化(SiO₂ (300 nm))したSi基板上に高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて作製した。Bi₂Te₃を所望の膜厚に成膜した後、同一チャンバー内で界面層のTeを膜厚3nm成膜し、連続して、CoFeBを膜厚5nmになるように成膜した。界面にTe層を挿入してもBi₂Te₃の層状結晶構造が保持されていることはXRDにより確認した。Fig.1に作製したCoFeB/Te/Bi₂Te₃積層試料と、比較のために、CoFeB/Te二層試料とCoFeB単層試料のFMRスペクトルを示す。強磁性層を含む積層試料において、FMRスペクトル線幅は磁気緩和の指標であり、強磁性層で励起されたスピン角運動量が非磁性層へ流れ込む(純スピン流)ことにより、磁気緩和することで線幅が増大する。Fig.1から、二層よりも三層試料の方が大幅に減少しているため、三層試料ではスピン注入量が減少していると推測される。講演ではこのFMRによって試料両端に誘起された起電力を計測した結果を報告し、層間膜Teの電流-スピン流変換効率への影響を議論する。

[1] Y. Saito *et al.*, *Nanoscale* **9** (2017) 15115.

[2] M. Morota *et al.*, *Surfaces and Interfaces* **51** (2024) 104486.

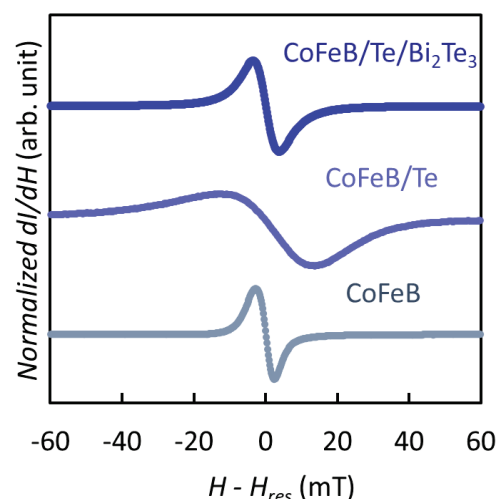


Fig.1 Ferromagnetic resonance spectra of the fabricated stacked samples.

カチオン性ベンジルビオロゲン溶液を介した MoS₂ への電子状態変調

Electronic state modulation of MoS₂ using monovalent benzyl viologen solution

東大総合 ○徐 茂, 李 辰, 劉 冠廷, 桐谷 乃輔

The Univ. of Tokyo, °M. Xu, C. Li, G Liu, D. Kiriya

E-mail: kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

Introduction

Two-dimensional (2D) semiconductors, typified by ultrathin layered transition metal dichalcogenides (TMDCs), offer a unique combination of electronic, optical, and mechanical properties, thereby making them promising alternatives for a variety of applications. In this regard, a wide range of molecular systems have been used to functionalize 2D TMDCs via covalent as well as non-covalent interactions, due to the incompatibility of TMDCs with current doping techniques such as ion implantation, diffusion, etc., which can cause fatal flaws in the 2D crystal [1]. One of the strong molecular dopants is benzyl viologen (BV⁰), which has higher reduction potentials above the Fermi level of most TMDCs, facilitating electron transfer to them. Although BV⁰ proved to be an effective dopant through the charge transfer accompanied by the two-electron redox reductions (Fig. 1(a)) at the interface formed with TMDCs, the role and effect of BV⁺ as an intermediate product therein has not been investigated due to the difficulty of its mass production and short lifetime as a highly reactive radical [2]. Therefore, this study focused on the interaction between BV⁺ and TMDCs (i.e., MoS₂), where a high-concentration BV⁺ solution was successfully prepared via forced electron supply achieved by electrochemical reaction (Fig. 1(b)), and simultaneously used for electronic state modulation of MoS₂. In addition, bulk MoS₂-based metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) were also fabricated to verify the property change caused by BV⁺ treatment.

Results and discussion

As shown in the cyclic voltammogram of Fig. 1(b), the cathodic peak (E_{pc}) of BV²⁺ was successfully observed at -0.558 V (vs. Ag/AgCl), at which BV⁺ was produced by the reductive reaction of BV²⁺ to BV⁺. At the same time, the reduction potential of BV²⁺ to BV⁺ was accordingly calculated to be -0.4935 V (vs. Ag/AgCl). Furthermore, MOSFET-typed transistors based on bulk MoS₂ were also fabricated and thereby the transfer characteristics after BV⁺ immersion were evaluated to verify the effectiveness of BV⁺ on the electronic state modulation of TMDs. Additional results such as device performance (Fig. 1(c)) will be presented during the forthcoming reporting session.

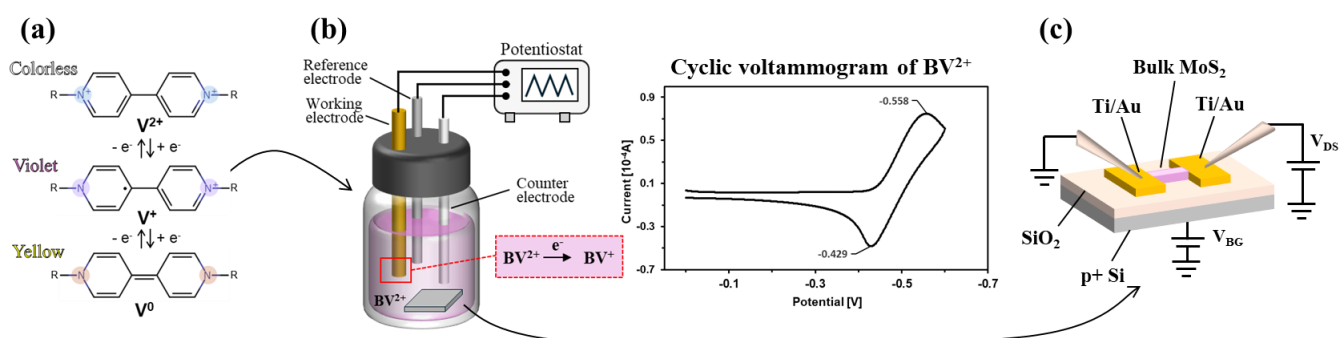


Fig. 1 (a) Two-electron redox reactions of benzyl viologen and the color dependence on valence, (b) Experimental setup for the treatment of MoS₂-based transistors and the cyclic voltammogram of BV²⁺, and (c) Schematic diagram of a bulk MoS₂-based MOSFET and its electrical characterization.

References

- [1] Bertolazzi S, Gobbi M, Zhao Y, Backes C and Samorì P 2018 Molecular chemistry approaches for tuning the properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides Chem. Soc. Rev. 47 6845–88
- [2] Kiriya D, Tosun M, Zhao P, Kang J S and Javey A 2014 Air-stable surface charge transfer doping of MoS₂ by benzyl viologen J. Am. Chem. Soc. 136 7853–6

WSe₂ MOSFET における電極コンタクトへの絶縁性ポリマー層の挿入

Insertion of Insulating Polymer Layer into Electrode Contact in WSe₂ MOSFET

東大院総合¹, [○](M1)直井 涼一郎¹, Durgadevi Elamaran¹, 桐谷 乃輔¹

The Univ. of Tokyo¹, [○]R. Naoi¹, D. Elamaran¹, D. Kiriya¹

E-mail: kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】金属と半導体の接合界面には、ショットキーバリアが形成される。ショットキーバリアは、金属種に依存してバリア高さが変わると期待されるが、2次元半導体においては、フェルミレベルピンングが生じることで電極依存性が小さいことが知られている。本研究では、フェルミレベルピンングを軽減するための手法開拓に取り組んだ。対象として用いた WSe₂ は2次元半導体として注目を集め、p型動作が期待されている。しかし、先行研究を参照すると、WSe₂ 電界効果型トランジスタ (Metal-oxide-semiconductor field-effect

transistor: MOSFET) は、両極性動作を示すことが知られている^[1]。そこで本研究では、電極直下に絶縁性ポリマー層を挿入する手法を開拓し、MOSFET の極性制御の可能性を検証したので報告をする (Fig. 1)。

【実験方法及び結果】機械的剥離法により WSe₂ を SiO₂/p⁺-Si 基板上に転写した。そのサンプルの上に絶縁性ポリマー溶液をキャストし、5分間静置した。その後、超純水でリンスし、電極を蒸着した。Fig. 2 に、Au を電極として用いた複数のデバイスの伝達特性を示す。ゲート電圧 (V_G) は 30 V から -30 V まで印加している。絶縁性ポリマーの挿入をしたものの、ドレイン電流が観測され、デバイスとしての動作を確認した。また、絶縁性ポリマー層を挿入したデバイスにおいては、p型の挙動が支配的となる傾向が確認された。加えて、絶縁性ポリマー層を挿入することで p型動作における閾値電圧は、挿入していない場合と比べて 5 V から 10 V ほど変化した。 $V_G = -30$ V におけるドレイン電流は絶縁性ポリマー層を挿入したデバイスにおいて、顕著な ON 電流を確認した。今後、異種金属を含め検証を行うことにより、絶縁性ポリマーの挿入の有効性について検証を行い、フェルミレベルピンングの軽減への有効性を検討する。

【まとめ】電極直下に薄い絶縁性ポリマー層を挿入する手法を開拓した。また、絶縁性ポリマーの挿入により、WSe₂ MOSFET において、p型挙動を示す傾向が得られた。発表当日は、仕事関数の異なる金属電極での結果とも比較し、議論を行う予定である。

【参考文献】 [1] Minho Yoon et al., J. Mater. Chem. C, 9, 9713(2021).

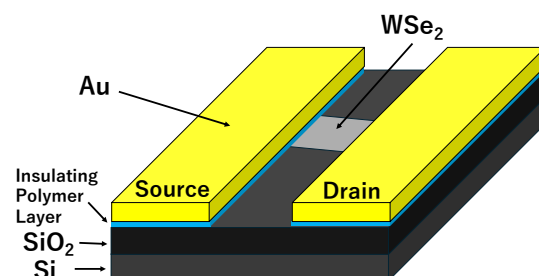
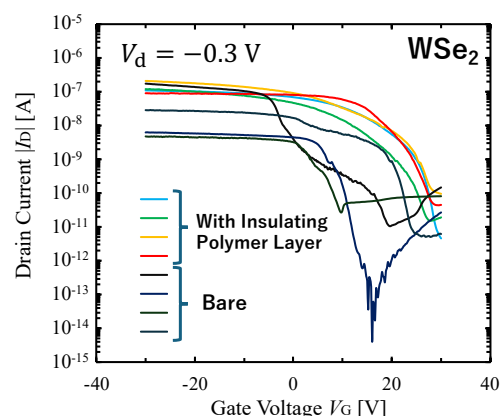


Fig.1 Device structure in this work.



WSe₂ MOSFETs with and without insulating polymer treatment.

MoTe₂ 縦型伝導素子における電極材料の影響

The effect of electrode materials on MoTe₂ vertical devices

東京電機大¹, 物材機構², 東京工科大³, キオクシア⁴, [○]熊谷直紀¹, 杉野温貴¹, 宇澤拳太郎¹,

筒井博隆¹, 岩崎拓哉², 中払周³, 塚越隆行⁴, 小松克伊⁴, 大坊忠臣⁴, 森山悟士¹

Tokyo Denki Univ.¹, NIMS², Tokyo Univ. Tech.³, KIOXIA⁴, [○]Naoki Kumagai¹, Haruki Sugino¹,

Kentaro Uzawa¹, Hirotaka Tsutsui¹, Takuya Iwasaki², Shu Nakaharai³, Takayuki Tsukagoshi⁴,

Katsuyoshi Komatsu⁴, Tadaomi Daibou⁴, and Satoshi Moriyama¹

E-mail: 23kmj13@ms.dendai.ac.jp

原子層物質である遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenides, TMDCs)を用いた相変化物性とデバイス応用が近年注目を集めている。特に Mo (モリブデン) および W (タングステン) から構成される TMDCs は、電子物性が大きく異なる複数の単層結晶構造を持つという、グラフェンには存在しない特徴を有し、相変化メモリなどの応用可能性が期待されている[1-3]。今回我々は相変化の電氣的制御を目指し、様々な電極材料で TMDCs の一つである MoTe₂ 薄膜を挟み込んだ縦型伝導素子を作製し、その電気伝導特性を評価したので報告する。

原子層材料である MoTe₂ 取り出しと積層構造の作製は、劈開法およびポリマースタンプを用いたドライ転写法を用いた [4]。電極材料として Au、Ag 等を用いて MoTe₂ を挟み込んだ構造を作製し、MoTe₂ を挟んだ上下の材料に対してコンタクトを取り、縦型伝導の電気伝導特性を評価した。Fig.1 に作製した典型的な素子の光学顕微鏡像を示す。素子構造は、同一の MoTe₂ 薄膜に対して異なる電極材料を組み合わせた縦型伝導部を測定できるように設計している。講演では、様々な膜厚の MoTe₂ 材料に対して電極材料を様々な組み合わせで作製した縦型伝導素子の電気伝導特性とその比較について報告する。

本研究の一部は、文科省 ARIM 事業 (JPMXP1224NM5118、24NM5392) の支援を受けて実施された。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21H01749 の助成を受けたものである。

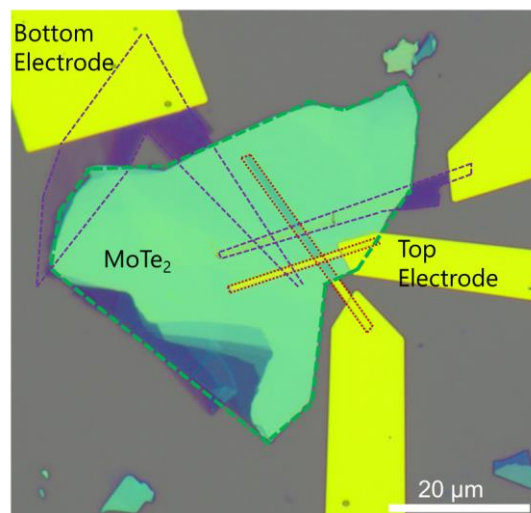


Fig.1: Optical microscope image of the typical MoTe₂ vertical devices.

[1] Y.-C. Lin, *et al.*, Nature Nanotechnology **9**, 391 (2014). [2] K.-A.N. Duerloo and E. J. Reed, ACS Nano **10**, 289 (2016). [3] F. Zhang *et al.*, Nature Materials **18**, 55 (2019). [4] T. Iwasaki *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 8533 (2020).

hBN/単層 MoTe₂ チャンネル FET における電気的特性の環境依存性

Environmental dependence of electrical properties in hBN/1L-MoTe₂ channel FETs

東京都市大¹, NIMS², ○(M1)吉村 拓¹, 滋野 博史¹, 渡邊 賢司², 谷口 尚², 星 裕介¹

Tokyo City Univ.¹, NIMS², °T. Yoshimura¹, H. Shigeno¹, K. Watanabe², T. Taniguchi², Y. Hoshi¹

E-mail: ty1720@icloud.com

二テルル化モリブデン (MoTe₂) 単分子膜は、極性制御が比較的容易であることや、両極性伝導特性を示すことから、トランジスタのチャンネル材料として非常に期待されている[1]。しかし MoTe₂ は、熱安定性が低いことや数日程度の大気暴露で容易に酸化されることが知られている。特に、H₂O や O₂ 分子がチャンネル表面に吸着した場合、吸着分子への電荷輸送が生じるため、FET の電気的特性に影響を与えることが報告されている[2]。一方、MoTe₂ 上に六方晶窒化ホウ素(hBN)キャップ層を堆積すると、酸化による結晶品質劣化を抑制できる。今回我々は、hBN キャップ層を有する単層 MoTe₂ チャンネル FET において、測定環境が FET の電気的特性に大きく影響を与えることを発見したので報告する。

まず、以前に報告した金剥離法を用いて単層 MoTe₂ を SiO₂/Si 基板上に作製した[3]。この単層 MoTe₂ 上にソース/ドレイン電極となるグラファイトと、キャップ層として六方晶窒化ホウ素(hBN)を積層することで、Si 基板をバックゲート電極とする hBN/単層 MoTe₂ チャンネル FET 構造を作製した。作製した試料の電気的特性は、高真空下またはガス置換可能なチャンバー内で測定した。

図 1(a)、1(b)は、大気下および高真空下($P=3.4 \times 10^{-2}$ Pa)における I_{SD} - V_G 特性を示している。いずれの場合においてもゲート電圧が正方向、負方向に増大することで I_{SD} が増加しており、両極性伝導特性を示している。大気下で測定した場合、 I_{SD} - V_G 特性に $\Delta V_H=9$ V 程度のヒステリシスが見られるが、高真空下においては $\Delta V_H=2$ V 程度に減少することが分かった。また減圧することで、 I_{SD} が最小値となる電圧(V_{CMP})が低電圧側にシフトすることが分かった。図 2 は ΔV_H と V_{CMP} のチャンバー内圧力依存性を示している。 ΔV_H と V_{CMP} はいずれも圧力に依存して大きく変化しており、MoTe₂ 上に hBN キャップ層を持つ場合においても環境依存性があることが分かった。また、大気開放することで ΔV_H と V_{CMP} は、図 1(a)の状態に戻ることを確認しており、大気中の H₂O や O₂ 分子の吸着が電気的特性に影響を与えていることが分かった。当日は、高真空状態から、N₂、O₂、大気でベントした場合の電気的特性についても示す予定である。

[1] Soonjin Kim et al., Appl. Sci.12, 3840 (2022). [2] Francesca Urban et al., 2D Mater. 6, 045049 (2019).

[3] 山村等, 応物秋予稿, 21p-P12-51 (2022).

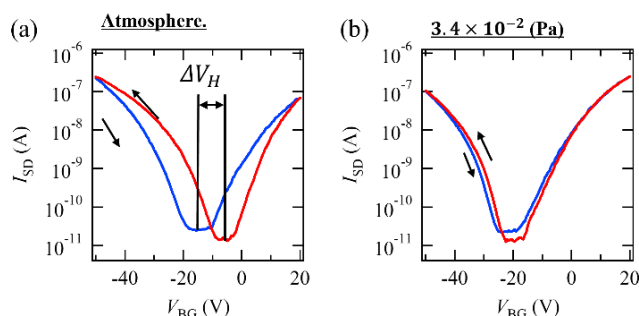


Figure 1. The transfer characteristics in monolayer 2H-MoTe₂ channel FET at $V_{SD}=-0.5$ V in (a) an atmosphere and (b) N₂ ambient.

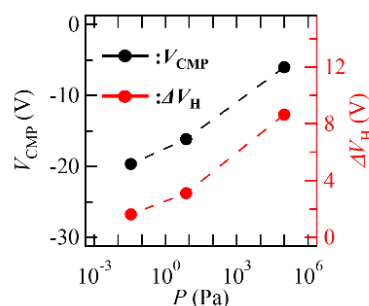


Figure 2. V_{CMP} and ΔV_H plotted as a function of pressure in the chamber.

Graphene/MoS₂ ヘテロ接合型 FET に向けた MoS₂-FET の作製プロセスおよびトランジスタ特性の評価

Fabrication Process and Transistor Characteristics of MoS₂-FET toward Graphene/MoS₂ Hetero-Junction FET

大阪工大 ナノ材研 ○三村 賢斗, 長谷川 尊之, 原田 義之, 小山 政俊, 前元 利彦, 藤元 章

Nanomaterials Microdevices Research Center, Osaka Institute of Technology

○K. Mimura, T. Hasegawa, Y. Harada, M. Koyama, T. Maemoto, A. Fujimoto

E-mail: m1m23331@st.oit.ac.jp

2次元材料のグラフェンや MoS₂などを積層させることで形成されるファンデルワールス(vdW)ヘテロ構造は, シリコンなどの従来のバルク材料にはない機能を付与できることから近年注目されているデバイス構造の1つとなっている. 2次元材料および High-k 材料を用いたトンネル電界効果トランジスタ(TFET)において, シリコンを用いた MOSFET よりもオン/オフ比が約2桁大きいことが報告されている[1,2]. 本研究では2次元材料を用いた FET のデバイス構造および作製プロセスを検討している. 電子ビーム蒸着装置を用いて酸化膜付きシリコン基板にモリブデンを約1nm蒸着し, 硫黄雰囲気中で加熱することで基板上に MoS₂を成長させた. 図1に MoS₂のラマンスペクトルを示し, E_{12g}と A_{1g}モードのピーク波数差から, 作製した試料は2層の MoS₂であることが確認された[3]. 次に, 図2に示す MoS₂単体のバックゲート型 FET を作製し, MoS₂-FET の静特性を測定した. 電極材料として Ti/Au を使用し, エッチングには酸素プラズマを用いた. 図3に MoS₂-FET の静特性を示す. 静特性の線形性がよく, 良好なオーミックコンタクトが成されていることが確認された. 一方, 伝達特性から MoS₂が p 型化していることが確認され, 作製プロセスにおいて酸素原子が MoS₂内に注入されている可能性が考えられる[4]. 本講演では, グラフェンと MoS₂の vdW ヘテロ接合型 FET の電気特性についても報告する.

【参考文献】

- [1] T. Roy *et al.*, Microelectronic Engineering, 109 117–119 (2013).
- [2] T. Kim *et al.*, Scientific Reports, 10 13101 (2020).
- [3] C. Lee *et al.*, ACS Nano, 4 2695–2700 (2010).
- [4] Adam T. Neal *et al.*, Appl. Phys. Lett., 110 193103 (2017).

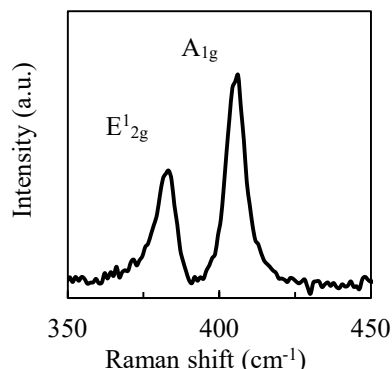


Fig.1 Raman spectrum of MoS₂



Fig.2 Device structure of MoS₂

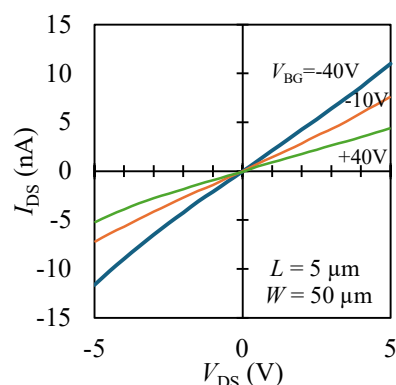


Fig.3 I_{DS} - V_{DS} plot of MoS₂-FET

Enhanced MoS₂ Memristor Emulating Synaptic Behavior through Contact Engineering

Durgadevi Elamaram¹, Daisuke Kiriya¹

¹Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo, Tokyo, Japan

E-mail: elamarandurga@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

The presence of hysteresis makes MoS₂ a promising candidate for memristors, suitable for neuromorphic applications where the gate and drain terminals function as pre- and postsynaptic terminals, with MoS₂ serving as the resistive channel. Contact engineering, which tunes the Schottky barrier through the bias-induced motion of defects, drives resistive switching in MoS₂ memristors [1]. In this study, we investigated the impact of inserting inorganic molecules, specifically AuCl₃, on MoS₂ MOSFET contacts to modulate their hysteresis. This was achieved by tuning the Schottky barrier height originating from the migration of defects, aiming to emulate synaptic behavior. MoS₂ flakes were exfoliated onto a SiO₂ layer on a heavily doped p-type silicon substrate, and two-terminal electrodes were patterned via photolithography, followed by inorganic molecular doping with AuCl₃ on the source/drain regions through drop-casting and annealing, with metal electrodes subsequently deposited using Au and a lift-off process. Fig. 1 illustrates the top and cross-sectional view of a MoS₂ memristor with AuCl₃ doping under the metal contacts.

Fig. 2 (a) shows the drain current (I_d)/ drain voltage (V_d) characteristics for different gate biases (V_g). The introduction of AuCl₃ lowered the Fermi level closer to the valence band and increased the trapped states in the band gap of MoS₂, resulting in a pronounced hysteresis effect. The hysteresis effect is more significant at negative gate voltages, indicating effective positive charge traps. Fig 2 (b) represents the excited post synaptic current (PSC) versus various drain pulse amplitudes. PSC increases with positive V_{ds} pulses, accelerating with larger amplitudes. After 50 pulses, PSC shows enhanced response to higher V_{ds} , highlighting memtransistor's ability in spike amplitude dependent plasticity (SADP).

Reference:

[1] V. K. Sangwan et. al., Nat. Nanotechnol. 2015, 10, 403.

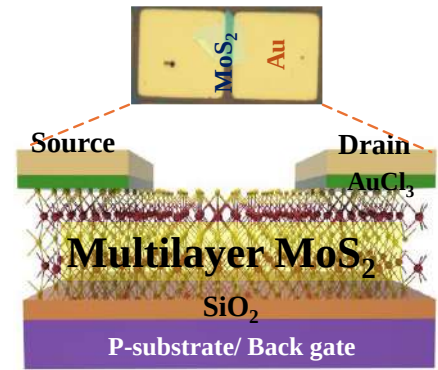


Fig. 1 Top and cross-sectional view of a fabricated MoS₂ memristor.

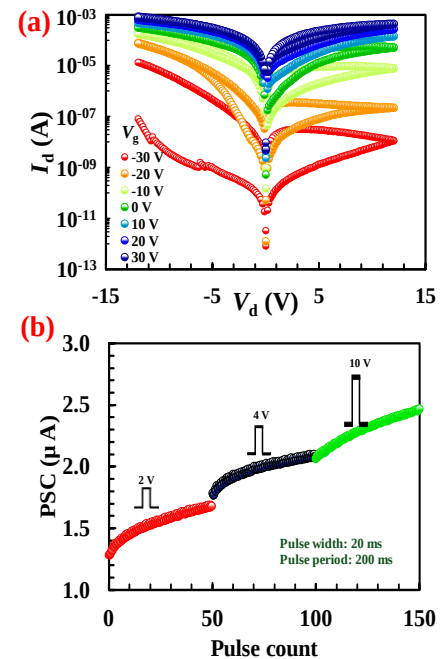


Fig. 2 (a) I-V characteristics at various gate bias V_g . (b) PSC versus various V_{ds} pulse amplitude.

TaO_x/TaS₂ ヘテロ構造を用いた MoS₂ 浮遊ゲート FET の作製

Floating gate FET based on MoS₂ with a TaO_x/TaS₂ heterostructure

関西大院理工¹, 埼玉大院理工², [○](M1)佐橋悠太郎¹, 稲田貢¹, 佐藤伸吾¹,
上野啓司², 山本真人¹

Kansai Univ.¹, Saitama Univ.², [○]Yutaro Sahashi¹, Mitsuru Inada¹, Shingo Sato¹, Keiji Ueno²,
Mahito Yamamoto¹

E-mail: k650665@kansai-u.ac.jp

浮遊ゲート FET は、半導体チャネル、トンネル絶縁層、浮遊ゲート、ゲート絶縁層、コントロールゲートの積層構造からなる汎用的な不揮発性メモリである。近年、原子レベルに薄く表面にダングリングボンドを持たない二次元材料を浮遊ゲート FET に応用すれば、既存のシリコン FET を超える高速・安定動作を実現できるとして注目されている。これまでの研究では、MoS₂ をチャネル、六方晶窒化ホウ素をトンネル絶縁層、多層グラフェンを浮遊ゲートとするファンデルワールスヘテロ構造を基に浮遊ゲート FET が作製されており、実際に 20 ns の高速動作が実現されている¹。本研究では、導電性の二次元層状物質である TaS₂ をオゾン酸化することによって得られた TaO_x/TaS₂ ヘテロ構造を利用することで浮遊ゲート FET の作製を試みた。

TaS₂ はバルク単結晶から Si/SiO₂(90 nm) 基板上に機械剥離したものを用いた。フォトリソグラフィと抵抗加熱蒸着によって TaS₂ に Ni(20 nm)/Au(100 nm) 電極を形成した後、オゾン雰囲気中で 250°C、5 分間加熱することで表面に TaO_x を形成した。次に、別基板上に剥離した MoS₂ を TaO_x/TaS₂ ヘテロ構造上に転写し Ni(20 nm)/Au(100 nm) のソース・ドレイン電極を作製することで、MoS₂ をチャネル、TaO_x をトンネル絶縁層、TaS₂ を浮遊ゲート、SiO₂ をゲート絶縁層、Si をコントロールゲートとする浮遊ゲート構造を完成させた(Fig. 1a)。

Figure 1b に示すように、TaS₂ をゲートとして電圧を掃引した場合、サブスレッショルドスイングが 150 mV/dec. の急峻なオン・オフスイッチが観測された。また、ゲートの往復掃引に対してほぼヒステリシスが観測されなかったことから、TaO_x 内や MoS₂ と TaO_x の界面における電荷トラップ密度は低いと考えられる。次に、Si をゲートとして -10 V から 10 V まで電圧を掃引したところ、およそ 10 V のヒステリシスが生じ(Fig. 1c)、これは電子が MoS₂ から TaS₂ に注入されトラップされたことによるものと考えられる。以上の結果より、TaO_x と TaS₂ がそれぞれトンネル層、浮遊ゲートとして機能することが分かった。当日の講演では、作製した浮遊ゲート FET の保持特性や動作速度についても議論する。

1. L. Liu *et al.*, Nat. Nanotech., 16, 874-881 (2021)

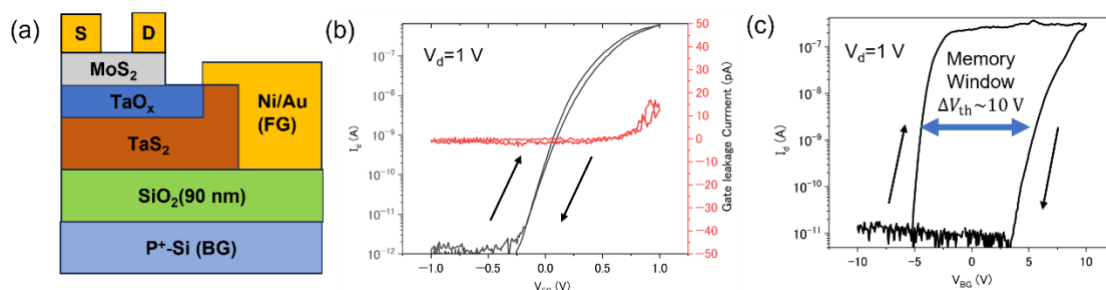


Figure 1. (a) Schematic of a floating gate memory with TaO_x/TaS₂ heterostructure. (b) drain current-floating gate voltage characteristic and (c) drain current-bag gate voltage characteristic of a flash memory

VO_x/VSe₂ ヘテロ構造における抵抗変化メモリ動作の評価Characterization of VO_x/VSe₂ heterostructure-based ReRAM関西大院理工¹, 埼玉大院理工², [○](M2) 中村 優太¹, 稲田 貢¹, 上野 啓司², 山本 真人¹Kansai Univ.¹, Saitama Univ.²,[○]Yuta Nakamura¹, Mitsuru Inada¹, Keiji Ueno², Mahito Yamamoto¹E-mail: k339514@kansai-u.ac.jp

抵抗変化メモリ (ReRAM) は、抵抗値を多段階的に変化できることから記憶と演算を単一素子内で実行可能なコンピューティングインメモリ (CiM) への応用が期待されている。しかし、ReRAM は動作電圧のばらつきが大きいため、その低減が CiM 実装に向けての重要な課題となっていた。過去には、二次元材料と表面酸化膜のヘテロ構造を抵抗変化層に用いることで、動作電圧のばらつきを抑制できることが報告されている¹。そこで、我々は極薄の自然酸化膜の形成が見込まれる 1T-VSe₂ を用いることで、低電圧かつ安定動作可能な ReRAM の作製を試みている。これまでは VO_x/VSe₂ ヘテロ構造に対して銀 (Ag) を電極に用いることで、動作電圧のばらつきが小さい ReRAM 動作を実現している²。しかし、これまでに作製した VO_x/VSe₂ ReRAM では繰り返し動作によって抵抗変化特性が劣化したため、保持特性や繰り返し耐性などのメモリ性能の評価までには至らなかった。これは、大気中での測定により Ag 電極の酸化が進行したことによるものと考えられる。そこで、今回は真空中で測定を行うことで、VO_x/VSe₂ ReRAM のメモリ性能を評価した。

VO_x/VSe₂ ReRAM の下部電極としては Si/SiO₂ (285 nm) 基板上に機械剥離したグラファイトを用いた。VSe₂ はバルク単結晶からポリマー上に機械剥離した後、グラファイト上に転写した。その後、膜厚 100 nm の Ag 電極を VSe₂ 上に作製した。VSe₂ は酸化反応性が高いため、剥離から電極作製までのプロセスにおいて表面に酸化膜が形成されていることが予測される。作製した VO_x/VSe₂ ReRAM の動作評価は、真空中 (~10⁻² Pa)、室温で行った。

Fig. 1a に示すように作製した VO_x/VSe₂ ReRAM は、Ag 電極に正の電圧を印加した際に低抵抗状態 (LRS) から高抵抗状態 (HRS) へリセットし、負の電圧を印加した際に高抵抗状態から低抵抗状態へとセットする、バイポーラ型の特徴を示した。28 回動作時のセット電圧とリセット電圧の平均値はそれぞれ -0.26 ± 0.05 V、0.18 ± 0.04 V となり、低電圧・安定動作が確認された。Fig. 1b は、±0.85 V の電圧をパルス幅 70 ms で繰り返し印加した際の結果を示しており、セットとリセットを 50 サイクル繰り返した後も、低抵抗状態と高抵抗状態それぞれの電流値の変化は 0.51 %、0.018 % であった。また、Fig. 1c は保持特性を示しており、低抵抗状態と高抵抗状態それぞれの電流値は 10³ s 後に 97 %、105 % 保持されていることが分かった。以上の結果より、VO_x/VSe₂ ReRAM が真空中において高い安定性を有することが分かり、適切な封止処理を施せば大気中でも安定動作を実現できる可能性が期待できる。

【参考文献】 1. Li *et al.*, Adv. Mater., 34, 2201488, (2022) 2. 中村他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-A202-6

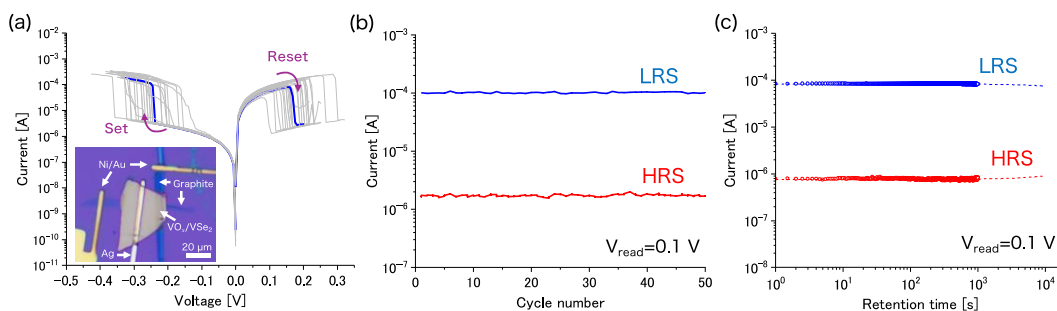


Figure 1. (a) Current-voltage characteristics, (b) endurance properties, and (c) retention properties of VO_x/VSe₂-based ReRAM. HRS and LRS stand for high and low resistance states.

電気二重層ドーピングによる金属/MoS₂ 接合における接触抵抗の低減 Reduction of contact resistances in metal/MoS₂ junction by electric double layer doping

名大工¹, 都立大理² ○(M1) 湊川 郁也¹, 森 順哉¹, 遠藤 尚彦², 宮田 耕充², 竹延 大志¹

Nagoya Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.²,

○Fumiya Minatogawa¹, J. Mori¹, T. Endo², Y. Miyata², T. Takenobu¹

E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) 単層膜は究極の二次元半導体として期待されるが、接触抵抗の低減が将来の実用化に向けた大きな課題である [1,2]。一般的に、接触抵抗 (R_c) の低減は不純物ドーピングにより行うが、二次元構造に起因するイオン化エネルギーの増大が TMDC 単層膜におけるドーピングを困難にしている [3]。そこで我々は、電解質を用いた電気二重層ドーピングに着目した。これまで本手法は、物性研究にのみ用いられ、我々が知る限り接触抵抗の低減を目指した報告はない。重要な点として、本手法において TMDC 単層膜に対する $10^{14}/\text{cm}^2$ を超える高密度なドーピングが既に実現されており[4]、新たな R_c 低減手法としての可能性を秘めている。本研究では、本手法による R_c 減少の確認と抵抗変化のメカニズム解明に挑戦した。

サイズが大きく四端子電極の作製が比較的容易なため、化学気相成長法を用いて合成された MoS₂ 単層膜を用いた。MoS₂ 単層膜は dry 転写法により SiO₂ 基板へ転写し、電解質には PS-PMMA-PS によりゲル化させたイオン液体である DEME-TFSI を、電極材料には Ni/Au を用いた。特に、TMDC と電極の相対位置が与える影響も評価するため非対称な構造を作製し (Fig. 1)、四端子電極により TMDC の抵抗率および R_c の評価を行った。Fig. 2 に示すように、TMDC の抵抗率および R_c はドーピングにより約 $1/10^3$ に減少し、電気二重層ドーピングが金属電極/TMDC 間の R_c 低減に極めて効果的なことが明らかとなった。発表では、非対称な構造により得られた接触抵抗の結果に基づき、電気二重層ドーピングにおける R_c 低減のメカニズムを考察する。

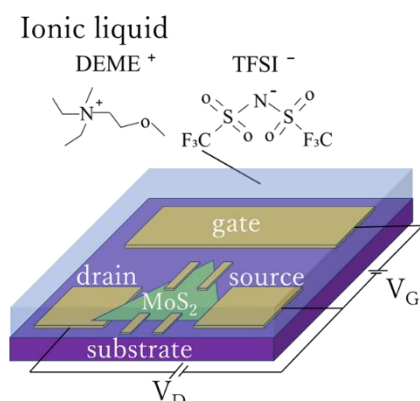


Fig. 1 Device and ionic liquid structures

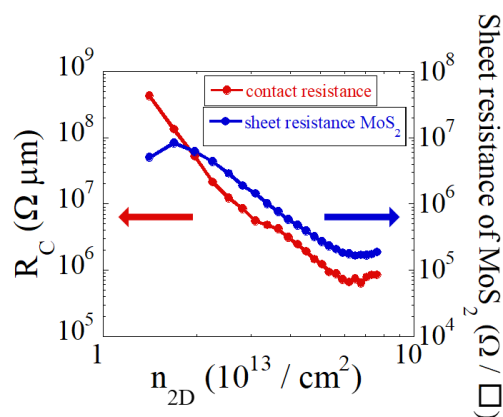


Fig. 2 Contact resistance and sheet resistance of MoS₂ vs carrier density n_{2D}

[1] P. -C. Shen *et al.*, Nature, 593, 211 (2021).,

[2] W. H. Chang *et al.*, Adv. Electron. Mater., 9, 2201091 (2023).,

[3] H. Gao *et al.*, Nano Lett. 20, 4095 (2020)., [4] H. Ou *et al.*, Phys. Rev. Mater., 6, 064005 (2022).

遷移金属ダイカルコゲナイドを用いた電気二重層発光素子

Electric double layer light-emitting devices of transition metal dichalcogenides

名大工¹, 都立大理²

○(M1)山田 圭佑¹, 宇佐美 怜¹, 大井 浩司¹, 遠藤 尚彦², 宮田 耕充², 竹延 大志¹

Nagoya Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.²,

°Keisuke Yamada¹, R. Usami¹, K. Oi¹, T. Endo², Y. Miyata², T. Takenobu¹

E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

我々は、電解質を用いた電気二重層ドーピングにより pn 接合を形成し、電流励起発光を実現する電気二重層発光素子 (Electric Double Layer Light-Emitting Device, EDLED) を遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) 単層膜・異種 TMDC の面内接合単層膜・異種 TMDC のファンデルワールス (vdW) ヘテロ構造など様々な二次元半導体において実現した。本素子は、半導体材料に二端子電極を形成後、電解質を塗布するだけの極めてシンプルな素子構造であり、二端子電極への電圧印加によりイオンの再配列が生じ、同時に電気二重層ドーピングによる pn 接合が形成され、電流励起発光に至ると考えられる[1,2]。しかしながら、電圧印加時のイオンの挙動は必ずしも明らかになっていない。そこで本研究では、電圧印加時のイオン挙動を解明するため、電気二重層ドーピングにおいて特有の現象であるイオンの移動に伴う電流の時間変化 (過渡応答) に着目し、新たに考案した等価回路に基づく定量的評価を試みた。

二次元半導体に Au/Ni 電極を蒸着し、ゲル化剤 (PS-PMMA-PS) とイオン液体 (DEME-TFSI) の混合溶液をスピコートした。その後、Fig. 1 に示すように、二端子間に電圧を印加し、イオンの移動に伴う電流の時間変化 (過渡応答) を測定した。Fig. 1 の横軸は時間を、上段の縦軸は印加電圧、下段の縦軸は二端子間の電流である。得られた過渡応答は電圧域に応じて以下の三種類の挙動に分けられる: (i) 一般的な指数関数的電流減少、(ii) 電流減少の大幅な鈍化、(iii) 電流増加。(i)は電極表面への電気二重層形成による変位電流と考えられ、等価回路に基づいて定量的な解析を行った結果、振る舞いが定量的に理解された。(ii)はドーピングによる試料抵抗の減少、(iii)は変位電流を大きく上回るドーピング効果を意味しており、講演では等価回路に基づいた定量評価について議論する。

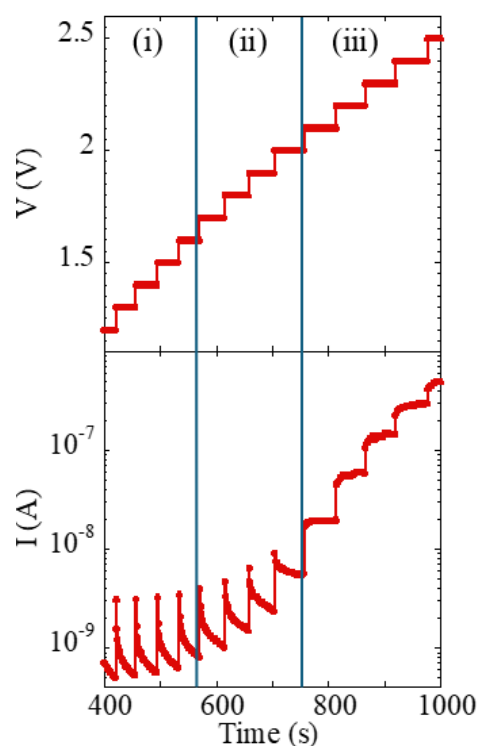


Fig. 1 Transient response of EDLED

[1] J. Pu, T. Takenobu *et. al.*, Adv. Mater., 29, 1606918 (2017).

[2] D. Kozawa, T. Takenobu *et. al.*, Appl. Phys. Lett., 109, 201107 (2016).

メチル化ゲルマナン薄膜トランジスタの光起電力特性

Photovoltaic properties of methylated germanane thin-film transistors

阪大院工¹, 岐阜大² ○蜂谷航平¹, 平岡 佑貴¹, 田畑 博史¹, 片山 光浩¹, 久保 理^{1,2}

Osaka Univ.¹, Gifu Univ.², ○K. Hachiya¹, Y. Hiraoka¹, H. Tabata¹, M. Katayama¹, O. Kubo^{1,2}

E-mail: kubo.osamu.u3@f.gifu-u.ac.jp

【研究背景】

近年、情報デバイスの小型化、省電力化、低コスト化への需要が急激に増加してきており、従来のシリコンテクノロジーデバイスではなく新原理デバイスやデバイス用新材料の探索が盛んに行われている。中でも、二硫化モリブデンなどの二次元層状物質^[1]は、電界効果トランジスタ (FET) や光電変換材料などの応用に期待されている。一方、シリコンやゲルマニウム (Ge) の原子層の両面を水素やメチル基等の配位子で終端することで、バンドギャップ、熱安定性、キャリア移動度を調整できる^[2]。我々はメチル基終端した Ge 原子層材料 (GeCH₃) に着目して研究を行っている (Fig. 1)。GeCH₃は約 1.8 eV の直接バンドギャップを持ち、正孔移動度が $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と理論的に予測されている^[3]。この GeCH₃ のバンドギャップが可視領域の光電変換用途に適しているため、太陽電池や光センサーなどの応用が期待されている。以前の応用物理学会で GeCH₃ の光電流特性について報告したが、今回はショットキー界面を用いた GeCH₃ 薄膜の光起電力特性について研究を行った結果について報告する。

【研究結果】

GeCH₃ の前駆体である CaGe₂ と CH₃I、H₂O を 1:30:10 のモル比となるよう溶媒 (CH₃CN) に加え、窒素雰囲気下、暗所、室温の下で 7 日間攪拌することで、CaGe₂ の Ca²⁺ が脱離し、Ge 層をメチル基が終端する。これをろ過し、得られた GeCH₃ を、エタノールを溶媒として液相剥離法によって SiO₂/Si 基板上に堆積させた。ラマン測定から堆積物が GeCH₃ であることを確認したのち、仕事関数の異なる金属をそれぞれソース、ドレイン電極としてバックゲート型 FET を作製した。以前の報告で、真空中では p 型動作を示すことを報告していたが、大気中で伝達特性の測定を行ったところ n 型特性を示した (Fig. 2)。次にこの FET に対して LED により異なる波長の照射下での I_{ds}-V_{ds} 測定を行った。光強度を一定にした測定の結果、赤 (625 nm)、緑 (525 nm) に比べて青 (470 nm) 色光での変換効率が高く、赤外光ではゼロであることがわかった (Fig. 3)。また、青色 LED の光強度を変化させて測定 (Fig. 4) を行ったところ、光強度を増加させることにより、光起電力が大きくなることを確認した。

本研究は JSPS 科研費 21H01813、村田学術振興財団、天野工業技術研究所の助成を受けて行われました。

References

- [1] G. R. Bhimanapati et al., *ACS nano*, **12**, 11509 (2015).
[2] Z. Ni et al., *Nano Lett.*, **12**, 113 (2012).

- [3] Y. Jing et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4252 (2015).
[4] S. Jiang et al., *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014).

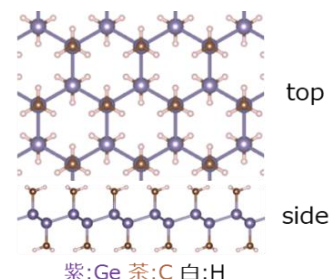


Fig.1 Structural model of GeCH₃.

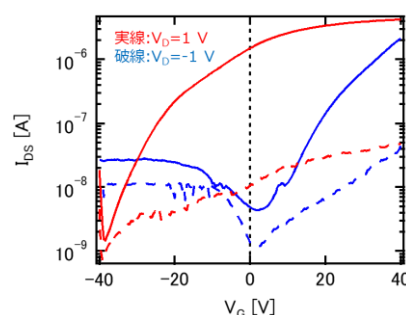


Fig. 2 I_{DS}-V_G characteristics of Ni/GeCH₃/Ti FET.

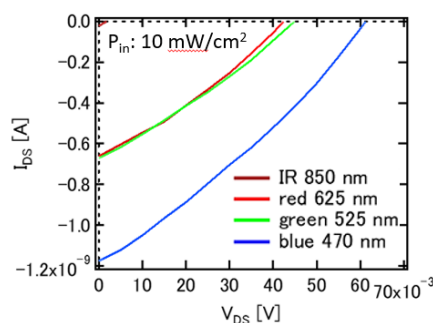


Fig. 3 I_{DS}-V_{DS} characteristics of Ni/GeCH₃/Ti FET.

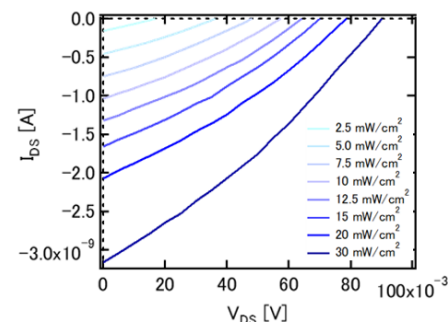


Fig. 4 Light power dependence of I_{DS}-V_{DS}.