

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(ポスター講演): 17 ナノカーボン・二次元材料 (ポスター)

## [17a-P01-1~66] 17 ナノカーボン・二次元材料 (ポスター)

[17a-P01-1]

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

○榎本 貴允<sup>1</sup>、金田 美優<sup>2</sup>、古林 宏之<sup>1,2</sup>、山本 真平<sup>1</sup>、池田 直<sup>2</sup> (1.三恵技研工業株式会社、2.岡山大学  
院環境自然)

[17a-P01-2]

フッ素ドーブ酸化スズ上への水素置換グラフィジンの合成

○山本 輝<sup>1</sup>、Chellamuthu Jeganathan<sup>1</sup>、原 正則<sup>1</sup>、吉村 雅満<sup>1</sup> (1.豊田工大工)

[17a-P01-3]

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

○倉地 雄太<sup>1</sup>、荒川 修一<sup>1</sup>、原 正則<sup>1</sup>、吉村 雅満<sup>1</sup> (1.豊田工大工)

[17a-P01-4]

フラーレン誘導体添加C<sub>60</sub>フラーレンナノウィスカーの作製と評価

○柴田 貴斗<sup>1</sup>、原 正則<sup>1</sup>、吉村 雅満<sup>1</sup> (1.豊田工大工)

[17a-P01-5]

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

○矢野 裕己<sup>1</sup>、藤原 裕司<sup>1</sup>、佐藤 英樹<sup>1</sup> (1.三重大院工)

[17a-P01-6]

ホウ素ドーブカーボンナノウォールの高速合成と特性

○金田 美優<sup>1</sup>、萱原 空輝<sup>2</sup>、深田 幸正<sup>3</sup>、吉井 賢資<sup>3</sup>、福田 竜生<sup>3</sup>、吉越 章隆<sup>3</sup>、小畠 雅明<sup>3</sup>、池田 直<sup>1</sup>、  
狩野 旬<sup>1</sup>、藤井 達生<sup>1</sup> (1.岡山大院環境自然、2.岡山大理、3.原子力機構)

[17a-P01-7]

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

○(M2)藤原 隆二<sup>1</sup>、千足 昇平<sup>1</sup>、丸山 茂夫<sup>1</sup>、大塚 慶吾<sup>1</sup> (1.東大工)

[17a-P01-8]

その場XAFS測定によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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

○堀内 順平<sup>1</sup>、水野 慎也<sup>1</sup>、才田 隆広<sup>1,2</sup>、成塚 重弥<sup>1</sup>、丸山 隆浩<sup>1,2</sup> (1.名城大理工、2.名城大ナノマテ  
研)

[17a-P01-9]

SIB 負極用窒素ドーブ膨張化グラファイトの作製

○大塚 丞<sup>1</sup>、Kumara G.R.A.<sup>2</sup>、原 正則<sup>1</sup>、吉村 雅満<sup>1</sup> (1.豊田工大工、2.NIFS)

[17a-P01-10]

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

○IPutu Abdi Karya<sup>1</sup>、Masakatsu Fujii<sup>1</sup>、Kohei Nakagawa<sup>2</sup>、Yota Kageyama<sup>1</sup>、Muhammad Al  
Jalali<sup>1</sup>、Fumihiko Nishimura<sup>3</sup>、Toyohiko Nishiumi<sup>1</sup>、Takayuki Asano<sup>1</sup>、Seitaro Mitsudo<sup>1</sup> (1.Dept. of  
Appl. Phys., Univ. of Fukui, 2.FIR, Univ. of Fukui, 3.HISAC, Univ. of Fukui)

[17a-P01-11]

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

○三巻 飛由<sup>1</sup>、新井 皓也<sup>2</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,3</sup> (1.横国大院理工、2.三菱マテリアル、3.横国大 IMS)

---

[17a-P01-12]

TiO<sub>2</sub>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

○KOU YI<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大院理工、2.横国大IMS)

---

[17a-P01-13]

新規分散剤によるカーボンナノチューブ複合系トランジスタの性能向上検討

○小平 弘樹<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大院理工、2.横国大IMS)

---

[17a-P01-14]

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

○本宮 大二朗<sup>1</sup>、西浦 憲<sup>3</sup>、内田 秀樹<sup>3</sup>、元祐 昌廣<sup>2</sup>、中嶋 宇史<sup>1</sup> (1.東理大物工、2.東理大機械、3.日本ゼオン)

---

[17a-P01-15]

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

○野村 陸太<sup>1</sup>、上野 和良<sup>1</sup> (1.芝浦工大院)

---

[17a-P01-16]

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

○豊増 遼大<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大院理工、2.横国大 IMS)

---

[17a-P01-17]

TiO<sub>2</sub>添加によるCNT利用NO<sub>2</sub>ガスセンサの高感度化

○伊東 博克<sup>1</sup>、村山 真理子<sup>1,2</sup>、趙 新為<sup>1</sup> (1.東理大理、2.東洋大工技研)

---

[17a-P01-18]

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

○清水 一理<sup>1</sup>、井ノ上 泰輝<sup>1</sup>、小林 慶裕<sup>1</sup> (1.阪大院工)

---

[17a-P01-19]

ボロメータ型CNT赤外線検出器の素子分離プロセス開発

○福田 紀香<sup>1</sup>、田中 朋<sup>1,2</sup>、殿内 規之<sup>1,2</sup>、金折 恵<sup>1</sup>、弓削 亮太<sup>1,2</sup> (1.産総研、2.日本電気)

---

[17a-P01-20]

物理リザーバー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

○鈴木 賢斗<sup>1</sup>、井ノ上 泰輝<sup>1</sup>、仁科 勇太<sup>2</sup>、小林 慶裕<sup>1</sup> (1.阪大院工、2.岡山大)

---

[17a-P01-21]

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

○大河内 一輝<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>2,1</sup> (1.横国大院理工、2.横国大 IMS)

---

[17a-P01-22]

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

○恒川 拓光<sup>1</sup>、藤原 裕司<sup>1</sup>、佐藤 英樹<sup>1</sup> (1.三重大院工)

---

[17a-P01-23]

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



○(M1)武田 怜士<sup>1</sup>、前田 文彦<sup>1</sup> (1.福工大工)

---

[17a-P01-24]

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

○(M1)仁科 匠人<sup>1</sup>、乗松 航<sup>1</sup> (1.早大理工)

---

[17a-P01-25]

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

○(B)笹沼 碧<sup>1</sup>、渡邊 颯人<sup>2</sup>、宮下 裕乃介<sup>3</sup>、高塚 亮輔<sup>3</sup>、渡邊 賢司<sup>5</sup>、谷口 尚<sup>5</sup>、花尻 達郎<sup>1,3,4</sup>、根岸 良太<sup>1,3,4</sup> (1.東洋大理工、2.大阪大学院、3.東洋大学院、4.BN研究センター、5.物質・材料研究機構)

---

[17a-P01-26]

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

○八木 遂行<sup>1</sup>、スバギョ アグス<sup>1</sup>、佐藤 真<sup>1</sup>、大和田 真<sup>1</sup>、中根 晃紀<sup>1</sup>、八田 英嗣<sup>1</sup>、末岡 和久<sup>1</sup> (1.北大院情)

---

[17a-P01-27]

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

○(M2)佐藤 真<sup>1</sup>、Subagyo Agus<sup>1</sup>、大和田 真<sup>1</sup>、芳野 藤也<sup>1</sup>、中根 晃紀<sup>1</sup>、八木 遂行<sup>1</sup>、八田 英嗣<sup>1</sup>、末岡 和久<sup>1</sup> (1.北大院情)

---

[17a-P01-28]

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

○沖川 侑揮<sup>1</sup>、増澤 智昭<sup>2</sup>、中島 秀朗<sup>1</sup>、岡崎 俊也<sup>1</sup>、山田 貴壽<sup>1</sup> (1.産総研、2.静大)

---

[17a-P01-29]

光学顕微鏡によるグラフェン観察の詳細分析

○加藤 幹大<sup>1</sup>、趙 新為<sup>1</sup> (1.東理大理)

---

[17a-P01-30]

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

○増澤 智昭<sup>1</sup>、沖川 侑揮<sup>2</sup>、山田 貴壽<sup>2</sup> (1.静岡大、2.産総研)

---

[17a-P01-31]

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

○(M1)神田 哲志<sup>1</sup>、島崎 直希<sup>1</sup>、山下 朋晃<sup>1</sup>、鵜飼 智文<sup>2</sup>、黒須 俊治<sup>2</sup>、花尻 達郎<sup>1,2</sup>、前川 透<sup>2</sup>、仁科 勇太<sup>3</sup>、根岸 良太<sup>1,2</sup> (1.東洋大院理工、2.BN研究センター、3.岡山大)

---

[17a-P01-32]

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

○(M2)石井 夏野<sup>1</sup>、細貝 拓也<sup>2</sup>、菅井 俊樹<sup>1</sup>、栗原 彰太<sup>1</sup> (1.東邦大院理、2.産総研)

---

[17a-P01-33]

分子修飾を利用した積層グラフェンの電気特性制御

○生駒 璃音<sup>1</sup>、笠谷 彪雅<sup>1</sup>、渡辺 剛志<sup>1</sup>、黄 晋二<sup>1</sup> (1.青学大理工)

---

[17a-P01-34]

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

○東山 稜平<sup>1</sup>、吉田 健二<sup>1</sup>、安田 雅昭<sup>1</sup> (1.阪公大院工)

---

[17a-P01-35]

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

○(M2)山下 朋晃<sup>1</sup>、鵜飼 智文<sup>2</sup>、黒須 俊治<sup>2</sup>、花尻 達郎<sup>1,2</sup>、前川 透<sup>2</sup>、仁科 勇太<sup>3</sup>、山口 智弘<sup>4</sup>、石橋 幸治<sup>4</sup>、根岸 良太<sup>1,2</sup> (1.東洋大院理工、2.BN研究センター、3.岡山大、4.理研)

---

[17a-P01-36]

六方晶窒化ホソ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

○(B)寺田 祐晟<sup>1</sup>、宮下 裕乃介<sup>2</sup>、渡邊 賢司<sup>4</sup>、谷口 尚<sup>4</sup>、花尻 達郎<sup>1,2,3</sup>、根岸 良太<sup>1,2,3</sup> (1.東洋大理工、2.東洋大学院、3.BN研究センター、4.物質・材料研究機構)

---

[17a-P01-37]

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

○岩川 学<sup>1</sup>、福島 昌一郎<sup>1</sup>、嶋谷 政彰<sup>1</sup>、小川 新平<sup>1</sup> (1.三菱電機株式会社)

---

[17a-P01-38]

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

○大胡 真実<sup>1</sup>、佐藤 遥大<sup>1</sup>、オ ビュンフン<sup>1</sup>、小澤 大知<sup>2</sup>、北浦 良<sup>2</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、森山 悟士<sup>1</sup>、藤方 潤一<sup>3</sup>、岩崎 拓哉<sup>2</sup> (1.東京電機大、2.物材機構、3.徳島大)

---

[17a-P01-39]

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

○大和田 真<sup>1</sup>、Subagyo Agus<sup>1</sup>、佐藤 真<sup>1</sup>、中根 晃紀<sup>1</sup>、八木 遂行<sup>1</sup>、八田 英嗣<sup>1</sup>、末岡 和久<sup>1</sup> (1.北大院情)

---

[17a-P01-40]

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SiO<sub>2</sub>パッシベーション膜の形成と評価

○芳野 藤也<sup>1</sup>、スバギョ アグス<sup>1</sup>、大和田 真<sup>1</sup>、中根 晃紀<sup>1</sup>、八木 遂行<sup>1</sup>、八田 英嗣<sup>1</sup>、末岡 和久<sup>1</sup> (1.北大院情)

---

[17a-P01-41]

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

○(M1)三浦 有貴<sup>1</sup>、宇都宮 徹<sup>1</sup>、一井 崇<sup>1</sup> (1.京大院工)

---

[17a-P01-42]

熱CVDによる多層グラフェン膜へのドーピング濃度向上

○東野 太政<sup>1</sup>、上野 和良<sup>1</sup> (1.芝浦工大)

---

[17a-P01-43]

Sr をインターカレートした数層グラフェンの作製

○吉川 英恕<sup>1</sup>、村山 真理子<sup>1,2</sup>、趙 新為<sup>1</sup>、西尾 太一郎<sup>1</sup> (1.東理大理、2.東洋大工技研)

---

[17a-P01-44]

原子層堆積法による厚膜 BN の Si 基板への直接成長

○宇佐美 潤<sup>1</sup>、岡本 有貴<sup>1</sup>、藤井 健志<sup>1</sup> (1.産総研)

---

[17a-P01-45]

MoS<sub>2</sub>層数制御に向けたモリブデンプリカーサの特徴と選択

○小野 佑樹<sup>1</sup>、佐久間 芳樹<sup>2</sup>、松本 貴士<sup>1</sup>、山田 浩樹<sup>1</sup> (1.TTS、2.NIMS)

---

[17a-P01-46]

流路分離式化学気相蒸着装置を用いたTaS<sub>2</sub>連続膜の合成

○江橋 美羽<sup>1</sup>、柳瀬 隆<sup>1</sup> (1.東邦大理)

---

[17a-P01-47]

MOCVD法で成膜した高配向MoS<sub>2</sub>単層膜のSHG観測○(M1)鈴木 諒人<sup>1</sup>、佐久間 芳樹<sup>2</sup>、池沢 道男<sup>1</sup> (1.筑波大物理、2.物材機構)

[17a-P01-48]

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

○松永 尚樹<sup>1</sup>、白倉 孝典<sup>2</sup>、若林 整<sup>2</sup> (1.東工大、2.科学技術創成研究院)

[17a-P01-49]

圧電応答顕微鏡を用いた短周期モアレ超格子の観察

○田中 幸太<sup>1</sup>、欧 昊<sup>1</sup>、竹延 大志<sup>1</sup> (1.名大工)

[17a-P01-50]

転写プロセス改良を通じたMoS<sub>2</sub>の歪制御○岡田 光博<sup>1</sup>、沖川 侑揮<sup>1</sup>、山田 貴壽<sup>1</sup> (1.産総研)

[17a-P01-51]

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

○(D)野上 大一<sup>1</sup>、茂田井 大輝<sup>1</sup>、鈴木 一誓<sup>1</sup>、小俣 孝久<sup>1</sup> (1.東北大)

[17a-P01-52]

層状13族モノカルコゲナイド原子膜のJanus化

○(M1)山口 頌平<sup>1</sup>、リム ホンエン<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>1</sup> (1.埼玉大院理工)

[17a-P01-53]

ドーパント分子をin situ生成したMoS<sub>2</sub>の電荷移動ドーピング○劉 冠廷<sup>1</sup>、桐谷 乃輔<sup>1</sup> (1.東大院総合)

[17a-P01-54]

MoS<sub>2</sub>-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○高岡 毅<sup>1</sup>、小菅 楽<sup>2</sup>、Liu Haotian<sup>2</sup>、黒澤 一姫<sup>2</sup>、Chandra Devsharma Sushen<sup>2</sup>、安藤 淳<sup>3</sup>、米田 忠弘<sup>1</sup> (1.東北大多元研、2.東北大院理、3.産総研)

[17a-P01-55]

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/CoFeBの逆スピンホール効果における界面層の影響○諸田 美砂子<sup>1</sup>、畑山 祥吾<sup>1</sup>、ジェバスワン ウイパコーン<sup>2</sup>、深田 直樹<sup>2</sup>、齊藤 雄太<sup>1,3</sup> (1.産総研、2.物材機構、3.東北大)

[17a-P01-56]

Electronic state modulation of MoS<sub>2</sub> using monovalent benzyl viologen solution○Mao Xu<sup>1</sup>, Chen Li<sup>1</sup>, Guanting Liu<sup>1</sup>, Daisuke Kiriya<sup>1</sup> (1.The Univ. of Tokyo)

[17a-P01-57]

WSe<sub>2</sub> 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○(M1)直井 涼一郎<sup>1</sup>、Durgadevi Elamaram<sup>1</sup>、桐谷 乃輔<sup>1</sup> (1.東大院総合)

[17a-P01-58]

MoTe<sub>2</sub>縦型伝導素子における電極材料の影響○熊谷 直紀<sup>1</sup>、杉野 温貴<sup>1</sup>、宇澤 拳太郎<sup>1</sup>、筒井 博隆<sup>1</sup>、岩崎 拓哉<sup>2</sup>、中払 周<sup>3</sup>、塚越 隆行<sup>4</sup>、小松 克伊<sup>4</sup>、大坊 忠臣<sup>4</sup>、森山 悟士<sup>1</sup> (1.東京電機大、2.物材機構、3.東京工科大、4.キオクシア)

[17a-P01-59]

hBN/単層MoTe<sub>2</sub>チャネルFETにおける電気的特性の環境依存性

○(M1)吉村 拓<sup>1</sup>、滋野 博史<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、星 裕介<sup>1</sup> (1.東京都市大、2.NIMS)

---

[17a-P01-60]

Graphene/MoS<sub>2</sub>ヘテロ接合型FETに向けたMoS<sub>2</sub>-FETの作製プロセスおよびトランジスタ特性の評価

○三村 賢斗<sup>1</sup>、長谷川 尊之<sup>1</sup>、原田 義之<sup>1</sup>、小山 正俊<sup>1</sup>、前元 利彦<sup>1</sup>、藤元 章<sup>1</sup> (1.大阪工大 ナノ材研)

---

[17a-P01-61]

Enhanced MoS<sub>2</sub> Memristor Emulating Synaptic Behavior through Contact Engineering

○(P)Elamaran Durgadevi<sup>1</sup>, Daisuke Kiriya<sup>1</sup> (1.The Univ. of Tokyo)

---

[17a-P01-62]

TaO<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub>ヘテロ構造を用いたMoS<sub>2</sub>浮遊ゲートFETの作製

○(M1)佐橋 悠太郎<sup>1</sup>、稲田 貢<sup>1</sup>、佐藤 伸吾<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、山本 真人<sup>1</sup> (1.関西大院理工、2.埼玉大院理工)

---

[17a-P01-63]

VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub>ヘテロ構造における抵抗変化メモリ動作の評価

○(M2)中村 優太<sup>1</sup>、稲田 貢<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、山本 真人<sup>1</sup> (1.関西大院理工、2.埼玉大院理工)

---

[17a-P01-64]

電気二重層ドーピングによる金属/MoS<sub>2</sub>接合における接触抵抗の低減

○(M1)湊川 郁也<sup>1</sup>、森 順哉<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>2</sup>、竹延 大志<sup>1</sup> (1.名大工、2.都立大理)

---

[17a-P01-65]

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

○山田 圭佑<sup>1</sup>、宇佐美 怜<sup>1</sup>、大井 浩司<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>2</sup>、竹延 大志<sup>1</sup> (1.名大工、2.都立大理)

---

[17a-P01-66]

メチル化ゲルマナン薄膜トランジスタの光起電力特性

○蜂谷 航平<sup>1</sup>、平岡 佑貴<sup>1</sup>、田畑 博史<sup>1</sup>、片山 光浩<sup>1</sup>、久保 理<sup>1,2</sup> (1.大阪院工、2.岐阜大)

---

## 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<sup>1</sup>, 岡山大学院環境自然<sup>2</sup>

○榎本 貴允<sup>1</sup>, 金田 美優<sup>2</sup>, 古林 宏之<sup>1,2</sup>, 山本 真平<sup>1</sup>, 池田 直<sup>2</sup>

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

°Takamasa Enomoto<sup>1</sup>, Miyu Kaneda<sup>2</sup>, Hiroyuki Kobayashi<sup>1,2</sup>, Shinpei Yamamoto<sup>1</sup>, Naoshi Ikeda<sup>2</sup>

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<sup>[1]</sup>。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<sup>[1,2]</sup>。

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<sup>[3]</sup>、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)<sub>3</sub>]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)<sub>3</sub>]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.

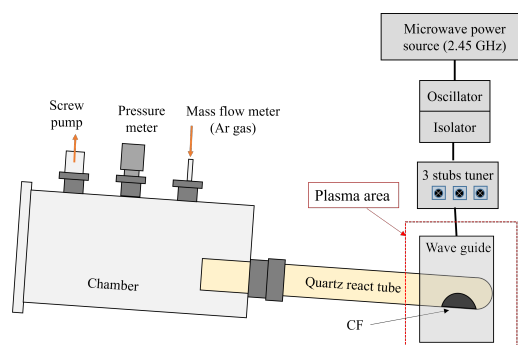


Figure 1. Schematic diagram of the equipment used for the CNWs-synthesis

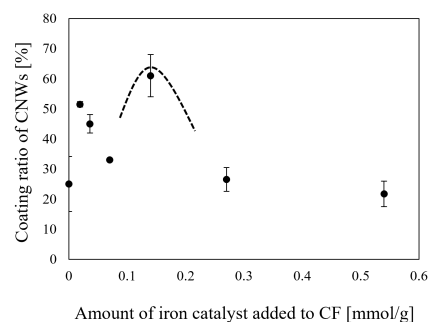


Figure 2. Relationship between coating ratio of CNWs and amount of iron catalyst added to CF

# 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<sup>○</sup>(M2) 山本 輝, (P) Jeganathan Chellamuthu, 原 正則, 吉村 雅満

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute

<sup>○</sup>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%<sup>[1])</sup> と比較してエネルギー変換効率 (PCE) が低い。高い伝導率<sup>[2]</sup>と多くの細孔構造を持つ水素置換グラフィジン (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<sup>[3]</sup>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<sup>-1</sup>、および、2225 cm<sup>-1</sup> 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。

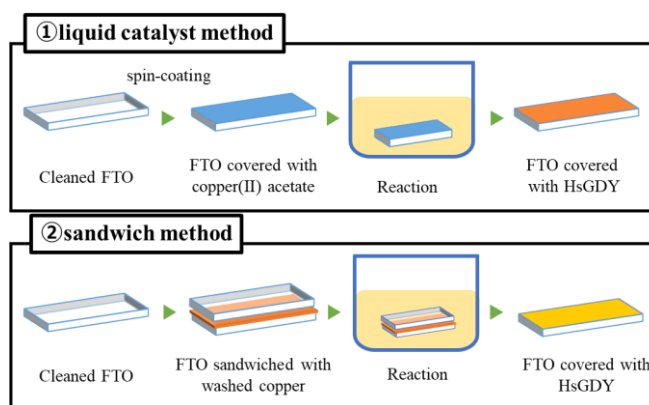


Fig.1 ①liquid catalyst method and ②sandwich method

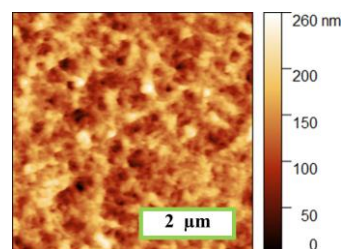


Fig.2 AFM image of HsGDY

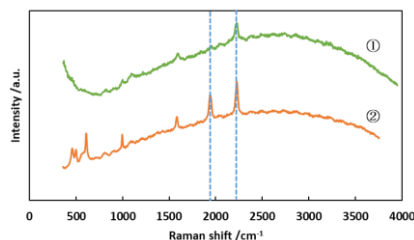


Fig.3 Raman spectrum of HsGDY

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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>。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、 $7.0 \times 10^{-4}$  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)<sup>[3]</sup> 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  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  $1600 \text{ cm}^{-1}$  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。

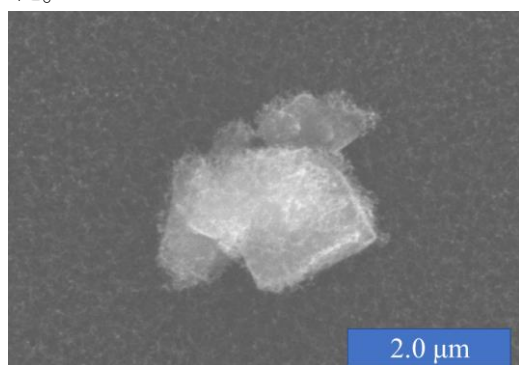


Fig.1 SEM image of LATP particles after ACCVD.

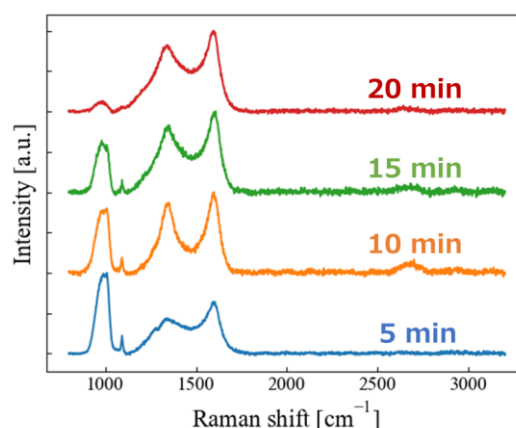


Fig.2 Raman spectra of LATP particles after ACCVD.

### 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C<sub>60</sub>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 C<sub>60</sub> 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

C<sub>60</sub> フラーレンから構成される C<sub>60</sub> フラーレンナノウィスカー (C<sub>60</sub>NW) 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<sup>[1]</sup>。しかし、C<sub>60</sub>NW 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<sup>[2]</sup>。そこで本研究では導電性の向上を目的とし、C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub>NW に添加することを試みた。

PCBM 添加 C<sub>60</sub>NW の作製には液-液界面析出法 (LLIP 法) を用いた<sup>[3]</sup>。C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> 良溶媒である m-キシレン 1 ml に溶解した PCBM 添加 C<sub>60</sub> 飽和溶液と、C<sub>60</sub> 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  $\mu\text{m}$  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、C<sub>60</sub>NW 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。

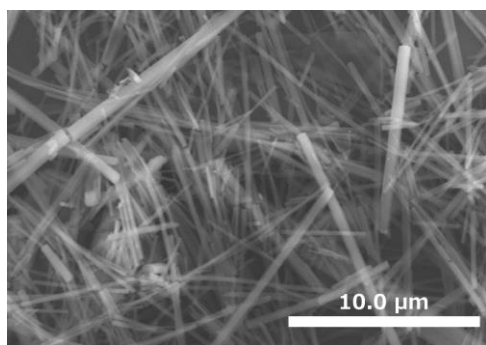


Fig.1 SEM image of 1mg PCBM-doped C<sub>60</sub>NW.

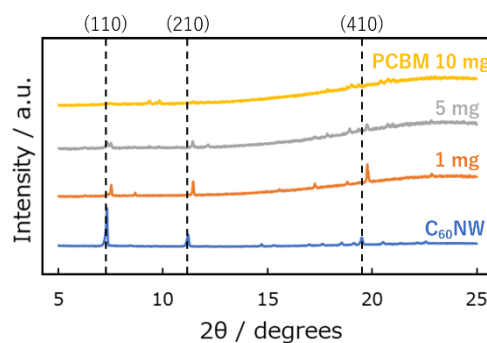


Fig.2 XRD pattern of PCBM-doped C<sub>60</sub>NW.

## 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  $\mu\text{m}$  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。

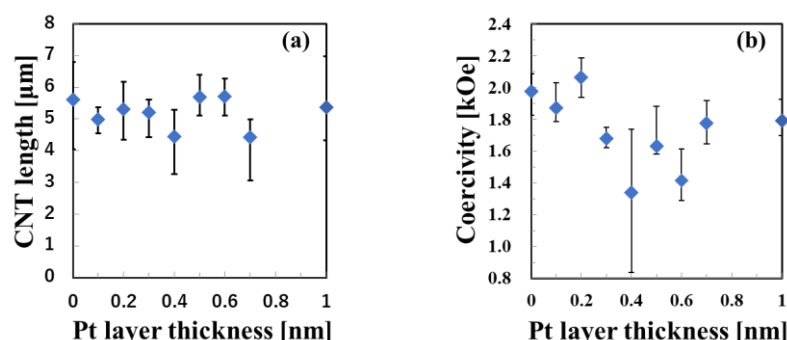


Fig.1 Dependence of (a) length of Fe@CNT and (b) coercivity of Fe@CNTs on thickness of the Pt layer.

【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<sup>1</sup>, 岡山大理<sup>2</sup>, 原子力機構<sup>3</sup>

○金田 美優<sup>1</sup>, 萱原 空輝<sup>2</sup>, 深田 幸正<sup>3</sup>, 吉井 賢資<sup>3</sup>, 福田 竜生<sup>3</sup>,

吉越 章隆<sup>3</sup>, 小島 雅明<sup>3</sup>, 池田 直<sup>1</sup>, 狩野 旬<sup>1</sup>, 藤井 達生<sup>1</sup>

Grad. Sch. of Env. Life. Nat. Sci. and Tech., Okayama Univ.<sup>1</sup>,

Faculty of Science, Okayama Univ.<sup>2</sup>, JAEA<sup>3</sup>

○Miyu Kaneda<sup>1</sup>, Takaki Kayahara<sup>2</sup>, Yukimasa Fukada<sup>3</sup>, Kenji Yoshii<sup>3</sup>, Tatsuo Fukuda<sup>3</sup>,

Akitaka Yoshigoe<sup>3</sup>, Masaaki Kobata<sup>3</sup>, Naoshi Ikeda<sup>1</sup>, Jun Kano<sup>1</sup>, Tatsuo Fujii<sup>1</sup>

E-mail: [p9tf06iu@s.okayama-u.ac.jp](mailto: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開発・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.

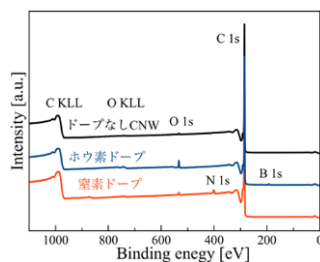


Figure 1. XPS results for non-doped and B-doped CNW

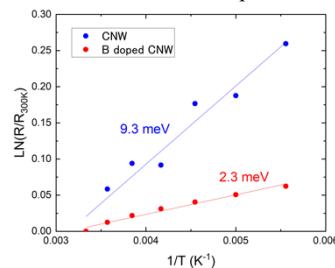


Figure 2. B-doped CNW shows lower activation energy than that of non-doped one.

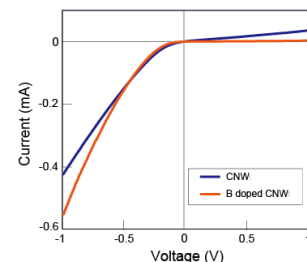


Figure 3. I-V characteristics of non-doped and B-doped CNW.

# 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。

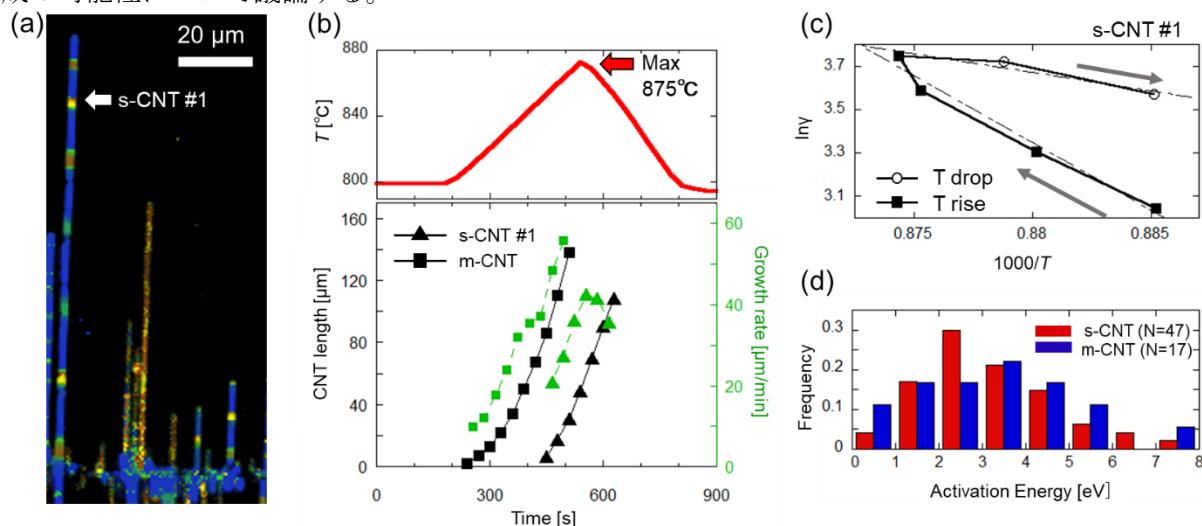


Figure. 1(a) Raman mapping image, which is color-coded by intensity and peak position of G band. (b) Transition of synthesis temperature  $T$  (top) and time evolution of CNT length and growth rate  $\gamma$  (bottom). (c) Arrhenius plot of growth rate of one of the semiconducting CNT. (d) The distribution 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 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 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<sup>1</sup>, 名城大ナノマテ研<sup>2</sup> ◯堀内 順平<sup>1</sup>, 水野 慎也<sup>1</sup>, 才田 隆広<sup>1,2</sup>, 成塚 重弥<sup>1</sup>,  
丸山 隆浩<sup>1,2</sup>

Meijo Univ.<sup>1</sup>, Meijo Nanomaterial Res. Center<sup>2</sup>

◯Jumpei Horiuchi<sup>1</sup>, Shinya Mizuno<sup>1</sup>, Takahiro Saida<sup>1,2</sup>, Shigeya Naritsuka<sup>1</sup>,

Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup>

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Ar}/\text{H}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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。

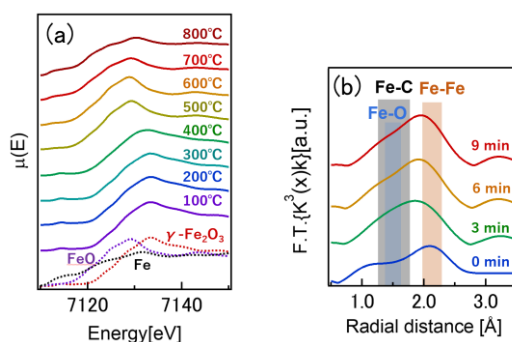


図 1 (a) 昇温時の XANES スペクトルと  
(b) CNT 成長中の RSF

### 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<sup>1</sup>, NIFS<sup>2</sup> ○(M2)大塚 丞<sup>1</sup>, G. R. A. Kumara<sup>2</sup>, 原 正則<sup>1</sup>, 吉村 雅満<sup>1</sup>

Toyota Technological Institute<sup>1</sup>, National Institute of Fundamental Studies<sup>2</sup>

○Tasuku Otsuka<sup>1</sup>, G.R.A. Kumara<sup>2</sup>, Masanori Hara<sup>1</sup> and Masamichi Yoshimura<sup>1</sup>

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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。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<sup>-1</sup> 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。

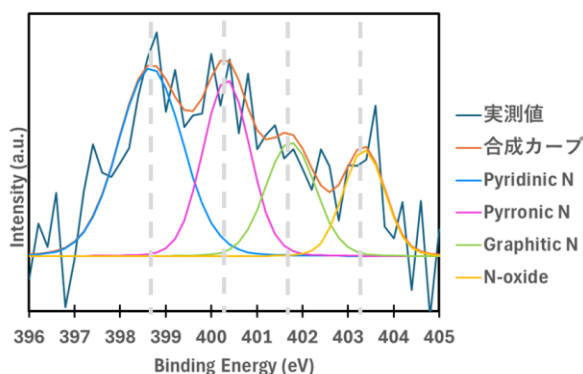


Fig. 1 Narrow N1s profiles of NEG(800 °C).

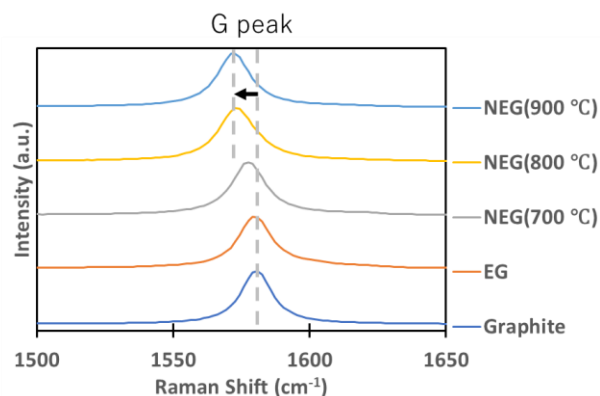


Fig. 2 Raman spectra for graphite, EG and NEG synthesized at various temperatures.

#### 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<sup>1</sup>, 新井 皓也<sup>2</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,3</sup>, <sup>1</sup>横国大院理工, <sup>2</sup>三菱マテリアル, <sup>3</sup>横国大 IMS

○Hiyu Mitsumaki<sup>1</sup>, Koya Arai<sup>2</sup>, Takahide Oya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., <sup>2</sup>Mitsubishi Materials, <sup>3</sup>IMS, 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」<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>。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。

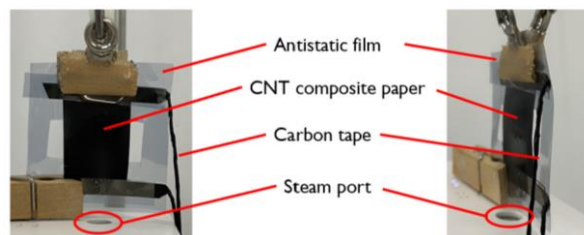


Fig. 1 Method for exposing sample to mist.

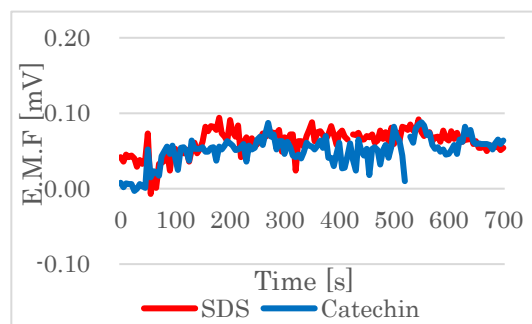


Fig. 2 Electromotive force obtained from samples

## 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.

# TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>

○寇 禎<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1 横国大院理工, 2 横国大 IMS)

○Y. Kou<sup>1</sup>, T. Oya<sup>1,2</sup> (1 Grad School Eng. Sci., Yokohama Nati'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nati'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<sup>[1]</sup> (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<sup>[2]</sup> (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<sup>[3]</sup>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 TiO<sub>2</sub>-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。TiO<sub>2</sub>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<sup>[4]</sup>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/m<sup>2</sup>)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、TiO<sub>2</sub>-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<sup>1</sup>, 横国大 IMS<sup>2</sup>, 〇小平 弘樹<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup>

Yokohama National Univ.<sup>1</sup>, IMS, Yokohama National Univ.<sup>2</sup>, 〇Hiroki Kodaira<sup>1</sup>, Takahide Oya<sup>1,2</sup>

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で作製される糸トランジスタ<sup>[1]</sup>の性能向上を目的とする。以前の報告では<sup>[2]</sup>、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).

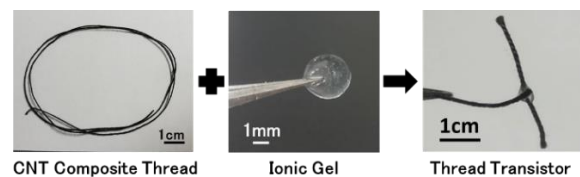


Fig. 1 Thread transistor.

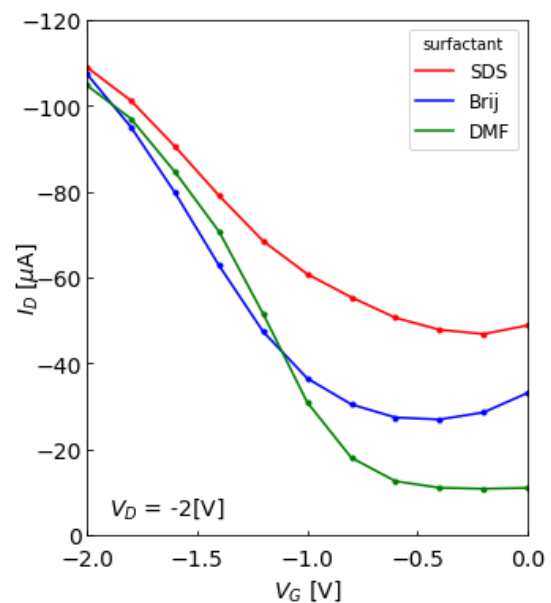


Fig. 2 Transfer curve.

# 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<sup>1</sup>, 東理大機械<sup>2</sup>, 日本ゼオン<sup>3</sup>)

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

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

○Daijiro Hongu<sup>1</sup>, Ken Nishiura<sup>3</sup>, Hideki Uchida<sup>3</sup>, Masahiro Motosuke<sup>2</sup>, Takashi Nakajima<sup>1</sup>

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。

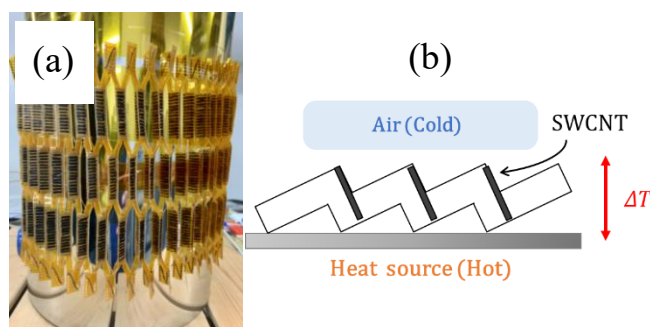


Fig.1 CNT kirigami-thermoelectric device placed on a heat source (a) and (b) schematic image of temperature difference formation.

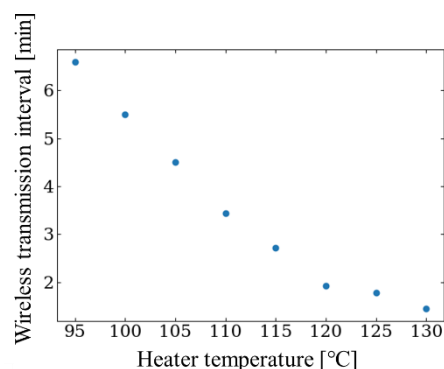


Fig.2 Dependence of wireless transmission interval on heater temperature.

# 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<sup>1</sup>, 野村 陸太<sup>1</sup>, 上野 和良<sup>1</sup>

Shibaura Inst. Tech.<sup>1</sup>, Rikuta Nomura<sup>1</sup>, Kazuyoshi Ueno<sup>1</sup>

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SiO<sub>2</sub>(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。

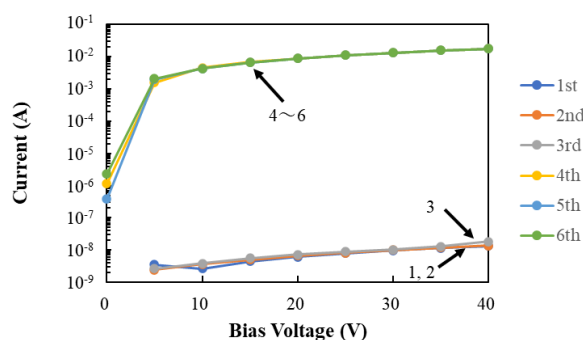
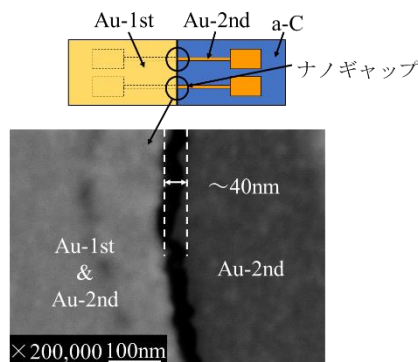


Fig.1. Fabricated Au gap test-structure on a-C. Fig.2. Evolution of I-V curve between gap electrodes.

【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<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup>, <sup>1</sup>横国大院理工, <sup>2</sup>横国大 IMS

○Ryodai Toyomasu, Takahide Oya

<sup>1</sup>Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., <sup>2</sup>IMS, 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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>。今回は紙の持つ容易な加工性を活かし、切り紙技術<sup>[3]</sup>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<sup>[3]</sup>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<sup>[3]</sup>。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.

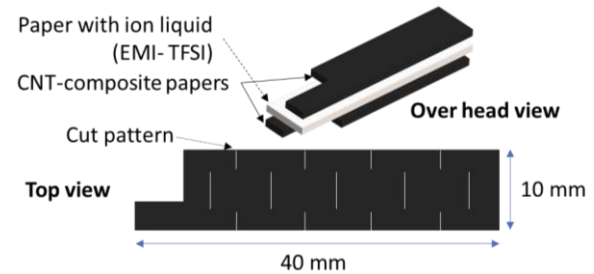


Fig. 1 Structure of proposed soft actuator using CNT-composite papers

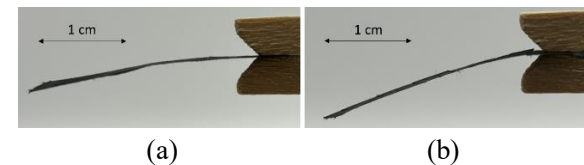


Fig. 2 Strength of CNT-composite papers  
(a) Previous sample (b) With cut

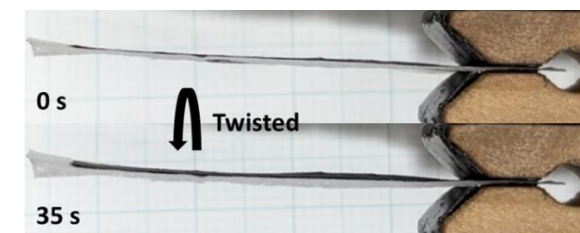


Fig. 3 Actuator movement under potential of 3V

## TiO<sub>2</sub> 添加による CNT 利用 NO<sub>2</sub> ガスセンサの高感度化

### Improving Sensitivity of CNT-based NO<sub>2</sub> Gas Sensor by Decorating TiO<sub>2</sub> Nano Particles

東理大理<sup>1</sup>、東洋大工技研<sup>2</sup> ○伊東博克<sup>1</sup>、村山真理子<sup>1,2</sup>、趙新為<sup>1</sup>

Tokyo Univ. of Science<sup>1</sup>, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology<sup>2</sup>

○ Hirokatsu Ito<sup>1</sup>, Mariko Murayama<sup>1,2</sup>, Xinwei Zhao<sup>1</sup>

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

#### 【背景】

現状使用されているNO<sub>2</sub> 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、NO<sub>2</sub> 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NO<sub>2</sub> 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TiO<sub>2</sub>は粒径6 nmのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>を使用した。センサはTiO<sub>2</sub>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NO<sub>2</sub>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TiO<sub>2</sub>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 NO<sub>2</sub> 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。

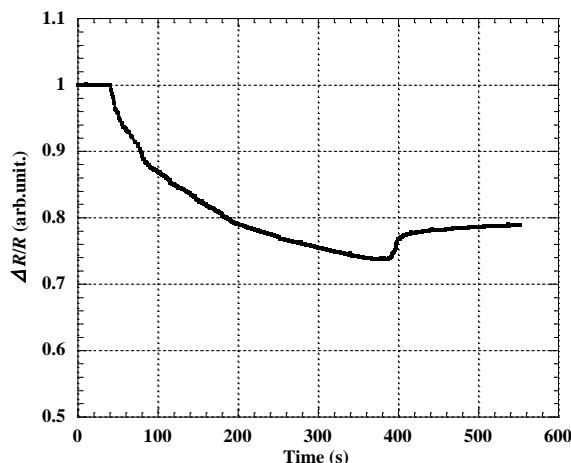


Fig.1 Response to NO<sub>2</sub> gas contact of gas sensors using CNTs only.

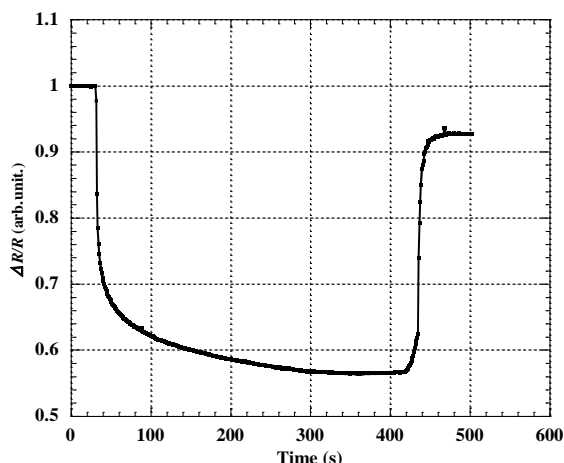


Fig.2 Response to NO<sub>2</sub> gas contact of gas sensors using TiO<sub>2</sub>-doped CNTs.

また、CNT に TiO<sub>2</sub> を添加したセンサの NO<sub>2</sub> 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。TiO<sub>2</sub> 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<sup>1</sup> ○清水一理<sup>1</sup>, 井ノ上泰輝<sup>1</sup>, 小林慶裕<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup> ○M. Shimizu<sup>1</sup>, T. Inoue<sup>1</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: shimizmk@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 XeF<sub>2</sub> 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、CF<sub>4</sub> 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) CF<sub>4</sub> 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 CF<sub>4</sub> 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、CF<sub>4</sub> 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、CF<sub>4</sub> 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。

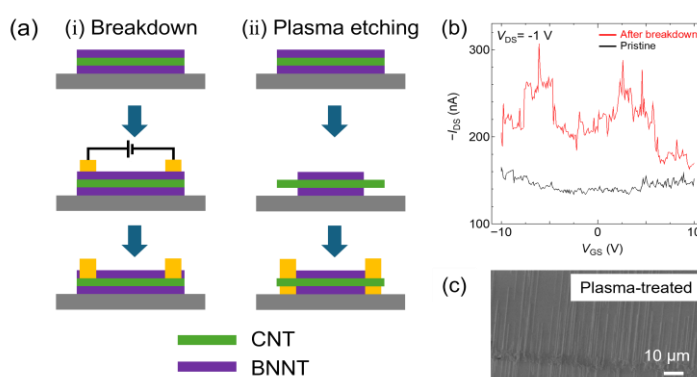


Fig. 1 (a) Schematic images of (i) breakdown and (ii) plasma etching. (b)  $I$ - $V$  characteristics of heteroNTs. (c) SEM image of plasma treated CNTs.

[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<sup>1</sup>, 日本電気<sup>2</sup> ○福田紀香<sup>1</sup>, 田中朋<sup>1,2</sup>, 殿内規之<sup>1,2</sup>, 金折恵<sup>1</sup>, 弓削亮太<sup>1,2</sup>

AIST<sup>1</sup>, NEC<sup>2</sup> ○N. Fukuda<sup>1</sup>, T. Tanaka<sup>1,2</sup>, N. Tonouchi<sup>1,2</sup>, M. Kanaori<sup>1</sup> and R. Yuge<sup>1,2</sup>

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<sup>[1]</sup>。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。

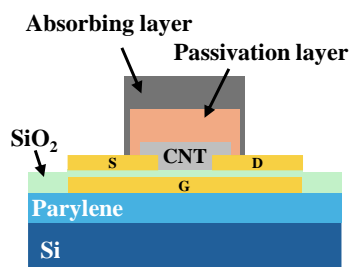


Fig. 1. Schematic device cross section image.

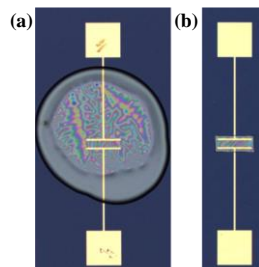


Fig. 2. Photo images of (a) Sample A and (b) Sample B.

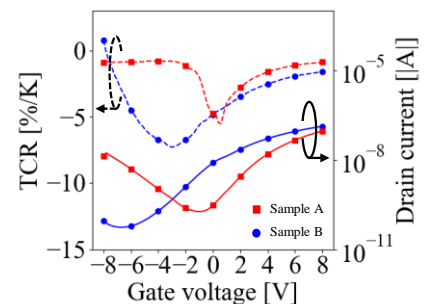


Fig. 3. Measured drain current and calculated TCR.

#### 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<sup>1</sup>, 岡山大<sup>2</sup> ○鈴木賢斗<sup>1</sup>, 井ノ上泰輝<sup>1</sup>, 仁科勇太<sup>2</sup>, 小林慶裕<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, Okayama Univ.<sup>2</sup>, ○K. Suzuki<sup>1</sup>, T. Inoue<sup>1</sup>, Y. Nishina<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: [kento.suzuki@ap.eng.osaka-u.ac.jp](mailto: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 の使用にあたり電顕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.

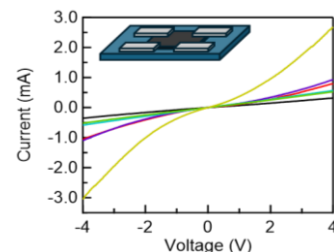


Fig. 1 *I-V* characteristics of CNT/h-BN thin film measured with different combinations of electrodes. Inset: schematic image.

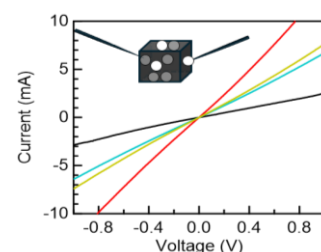


Fig. 2 *I-V* characteristics of rGO sponge measured with different positions of electrode contacts. Inset: schematic image.



# 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<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1 横国大院理工, 2 横国大 IMS)

○Kazuki Okochi<sup>1</sup>, Takahide Oya<sup>2</sup>

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<sup>[1]</sup>。

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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>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。

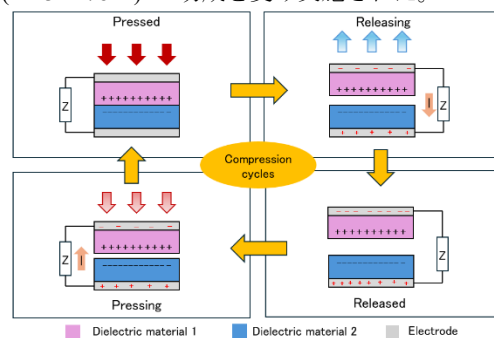


Fig. 1 Contact-separated operating process.

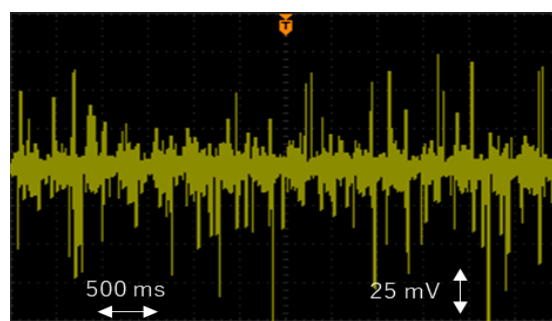


Fig. 2 Result of power generation from sample.

# 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 SiO<sub>2</sub> 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  $5 \times 10^{10}$  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)

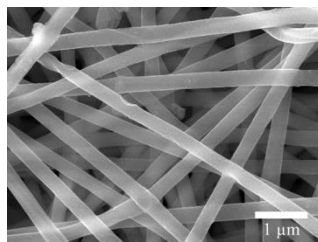


Fig.1 SEM image of polymer nanofibers formed using polymer solution with standard concentration of Fe@CNT.

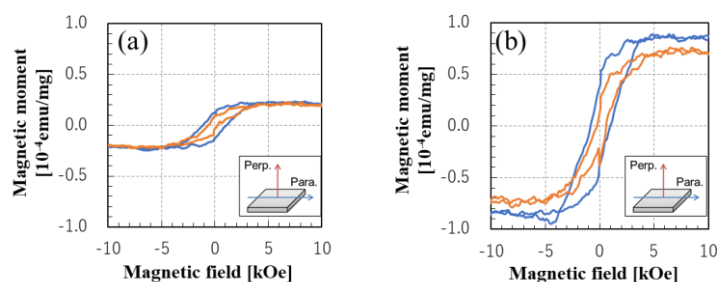


Fig.2 Magnetization curves of polymer nanofibers formed using polymer solutions with (a) standard concentration and (b) twice the standard concentration of Fe@CNT.

# 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 <sup>○(M1C)</sup>武田 怜士, 前田 文彦

Fukuoka Inst. Tech., <sup>○(M1C)</sup>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).

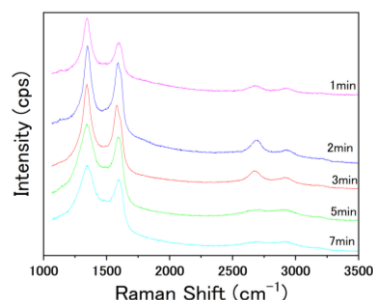


Fig.1 Raman spectra captured after the growth under the flow of Ar growth time

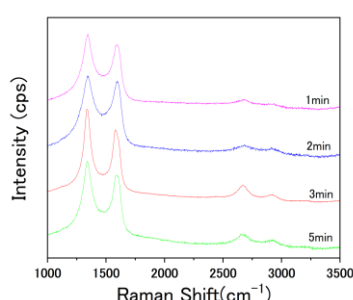


Fig.2 Raman spectra captured after the growth under the gas flow of mixture of Ar and hydrogen

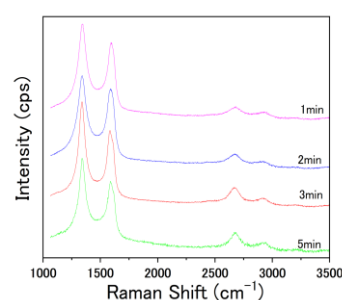


Fig.3 Raman spectra captured after thin film graphene growth: from 1 to 5 minutes growth time

# 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<sup>1</sup> ○(M1)仁科 匠人<sup>1</sup>, 乗松 航<sup>1</sup>

Waseda Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Nishina Takuto<sup>1</sup>, Norimatsu Wataru<sup>1</sup>

E-mail: older358@toki.waseda.jp

### 1. 緒言

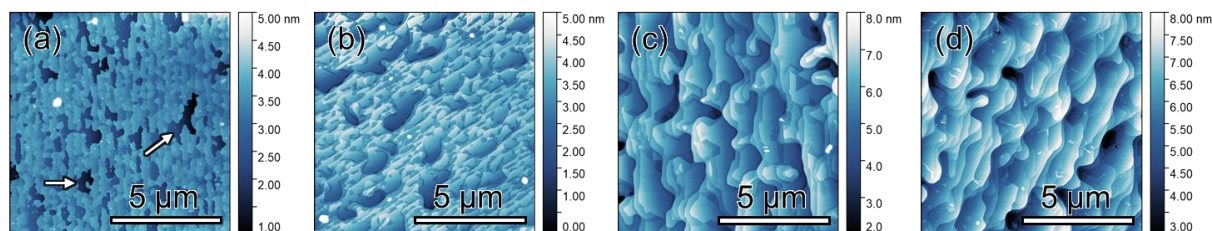
SiC(0001)基板に炭素を含有するポリマーを塗布して加熱すると、分解されたポリマーを炭素源としてバッファー層およびグラフェンが形成されることが知られている[1]。この手法はポリマーアシスト熱分解成長 (PASG) 法と呼ばれ、ステップバンチングを抑制してグラフェンを形成することが可能である[2]。また、試料表面で不均一な表面拡散が生じる場合、ステップの湾曲 (ステップワンダリング) が生じることが知られている[3]。グラフェン中の電子はステップで散乱されるため、ステップワンダリングも最小限に抑えることが望ましい。ステップワンダリング抑制の手がかりを得るために本研究では、PASG 法によるグ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、フォトリソ用ポリマー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<sup>1</sup>, 渡邊 颯人<sup>1</sup>, 宮下 裕乃介<sup>2</sup>, 高塚 亮輔<sup>2</sup>,  
渡邊 賢司<sup>4</sup>, 谷口 尚<sup>4</sup>, 花尻 達郎<sup>1,2,3</sup>, 根岸 良太<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Toyo University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Toyo University

<sup>3</sup>Bio-nano Electronics Research Center, <sup>4</sup>NIMS

○A. Sasanuma<sup>1</sup>, H. Watanabe<sup>1</sup>, Y. Miyashita<sup>2</sup>, R. Takatsuka<sup>2</sup>,  
K. Watanabe<sup>4</sup>, T. Taniguchi<sup>4</sup>, T. Hanajiri<sup>1,2,3</sup>, R. Negishi<sup>1,2,3</sup>

E-mail: [s16C02100863@toyo.jp](mailto: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/H<sub>2</sub> (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<sup>-1</sup>)に加えて、G バンド領域(1600cm<sup>-1</sup>)、2D バンド領域(2700cm<sup>-1</sup>)にピークが観察されている。D バンド(1350cm<sup>-1</sup>)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。

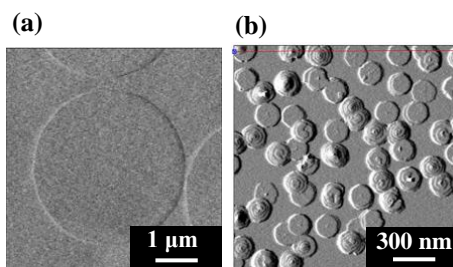


Fig.1 AFM images of grown graphene islands on h-BN flake at (a) 1400°C and (b) 1300°C.

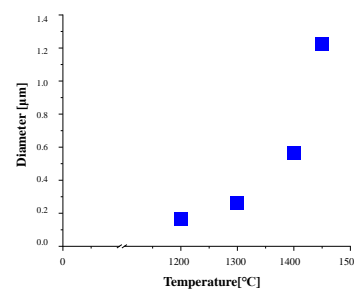


Fig.2 Graph of the size of grown graphene island vs. growth temperatures.

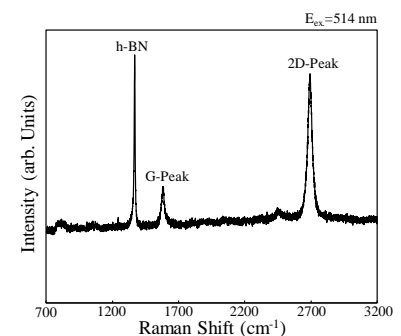


Fig.3 Raman spectrum observed from the single domain of grown graphene island with monolayer height.

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  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)を用いることとした。比較として SiO<sub>2</sub>/Si 基板も用いた。真空度  $4 \times 10^{-1}$  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( $4.5 \times 10^{-2}$  Pa)と真空中に水素を導入(水素 4%, 窒素 96%,  $3.4 \times 10^{-1}$  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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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-SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 基板や Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, SiO<sub>2</sub> 基板と比較して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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)

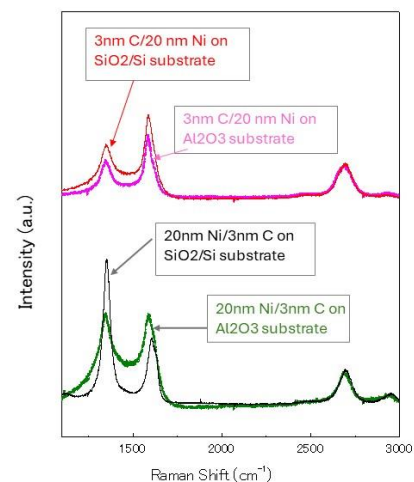


Fig. 1 Raman spectra of graphene grown by vacuum annealing

# 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<sup>1</sup>, 静大<sup>2</sup> ○沖川 侑揮<sup>1</sup>, 増澤 智昭<sup>2</sup>, 中島 秀朗<sup>1</sup>, 岡崎 俊也<sup>1</sup>, 山田 貴壽<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, Shizuoka Univ.<sup>2</sup>, Y. Okigawa<sup>1</sup>, T. Masuzawa<sup>2</sup>, H. Nakajima<sup>1</sup>, T. Okazaki<sup>1</sup>, and T. Yamada<sup>1</sup>

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、SiO<sub>2</sub>/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<sub>F</sub> がディラック点から近いことを意味する。V<sub>GS</sub> = 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<sub>GS</sub> = 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<sub>F</sub> がディラック点から近く、領域 II, III は E<sub>F</sub> がディラック点から遠い。一方、V<sub>GS</sub> = -5 V の EBAC 像では、V<sub>GS</sub> = 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<sub>GS</sub> = -5 V 印加により、領域 III では E<sub>F</sub> がディラック点に近づき、領域 IV では E<sub>F</sub> 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 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).

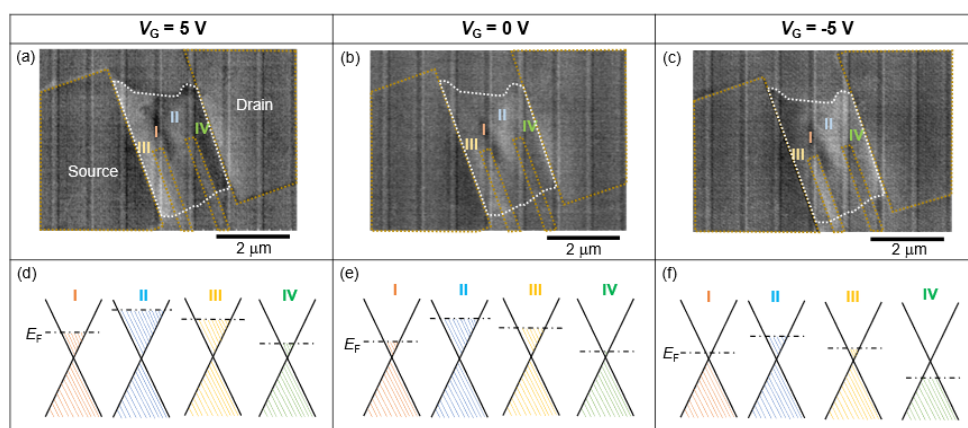


図 1 (a) (b) (c) V<sub>G</sub>=5, 0, -5V 印加時の EBAC 像, (d)(e)(f) V<sub>G</sub>=5, 0, -5V 印加時のバンド図



## 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、 $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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。

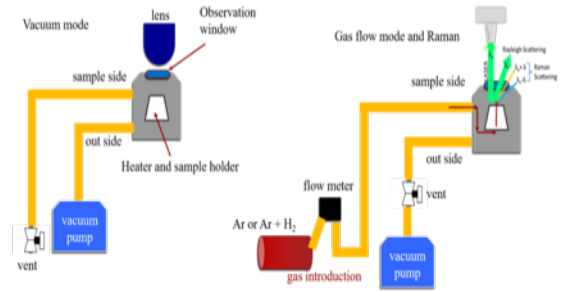


図 1. 測定装置の概略図

### 【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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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、 $\text{SiO}_2$  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。 $\text{SiO}_2$  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。

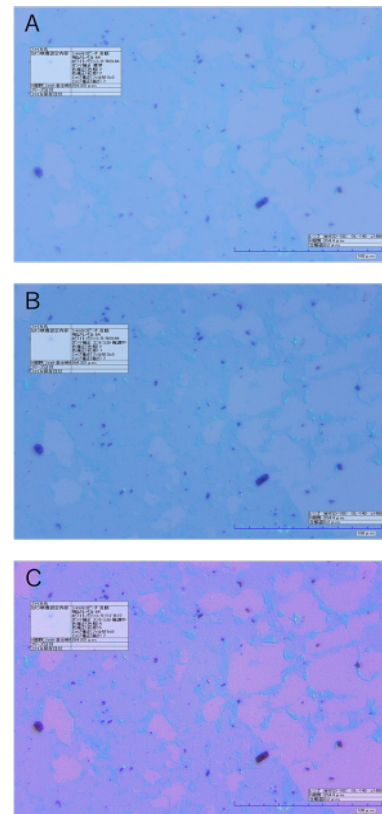


図 2.  $\text{SiO}_2$  基板上単層グラフェンの光学顕微鏡像

[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<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, <sup>○</sup>増澤 智昭<sup>1</sup>, 沖川 侑揮<sup>2</sup>, 山田 貴壽<sup>2</sup>

Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Tomoaki Masuzawa<sup>1</sup>, Yuki Okigawa<sup>2</sup>, Takatoshi Yamada<sup>2</sup>

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).

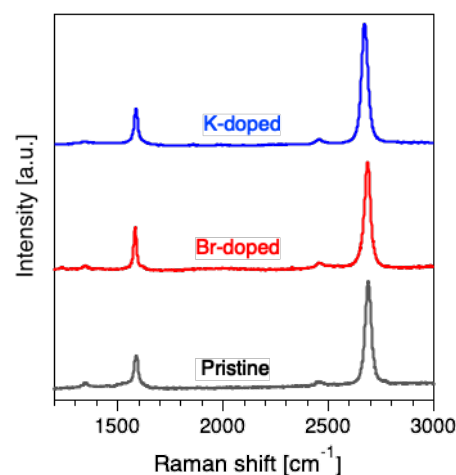


図 1 K および Br 添加積層グラフェンのラマン分光スペクトル例

# 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<sup>1\*</sup>, (M1) 島崎 直希<sup>1</sup>, (M2) 山下 朋晃<sup>1</sup>、鶴飼 智文<sup>2</sup>, 黒須 俊治<sup>2</sup>,  
花尻 達郎<sup>1,2</sup>, 前川 透<sup>2</sup>、仁科 勇太<sup>3</sup>, 根岸 良太<sup>1,2</sup>

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

<sup>○</sup>S. Kanda<sup>1</sup>, N. Shimazaki<sup>1</sup>, T. Yamashita<sup>1</sup>, T. Ukai<sup>2</sup>, S. Kurosu<sup>2</sup>,

T. Hanajiri<sup>1,2</sup>, T. Maekawa<sup>1,2</sup>, Y. Nishina<sup>3</sup>, R. Negishi<sup>1,2</sup>

\* 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。

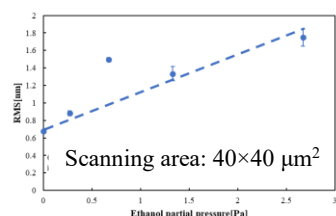


Fig. 1 RMS roughness of the rGO thin films prepared by thermal annealing with various partial pressure of ethanol vapor.

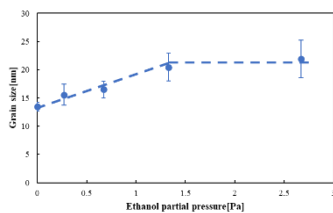


Fig. 2 Grain size estimated from rGO thin films prepared by thermal annealing with various partial pressure of ethanol vapor.

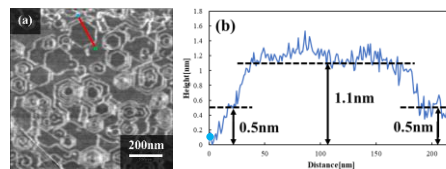


Fig. 3 (a) AFM image of the GO surface prepared by thermal annealing at 1400℃ with ethanol partial pressure of 2.67Pa and (b) height profile of red line as shown in (a).

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<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, <sup>○</sup>(M2)石井 夏野<sup>1</sup>, 細貝 拓也<sup>2</sup>, 菅井 俊樹<sup>1</sup>, 栞原 彰太<sup>1</sup>  
Toho Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Natsuno Ishii<sup>1</sup>, Takuya Hosokai<sup>2</sup>, Toshiki Sugai<sup>1</sup>, Shota Kuwahara<sup>1</sup>  
E-mail: [6123002i@st.toho-u.ac.jp](mailto: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<sup>[1]</sup>、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<sup>[2,3]</sup>。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<sup>[1]</sup>。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

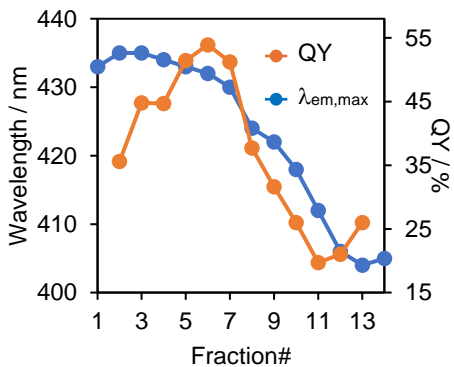


Figure 1. Maximum intensity emission wavelength and QY of GQD-Bn-L separated based on particle-diameter



## 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 ( $\text{NO}_2$ ) またはメトキシフェニル基 ( $\text{OCH}_3$ ) 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。

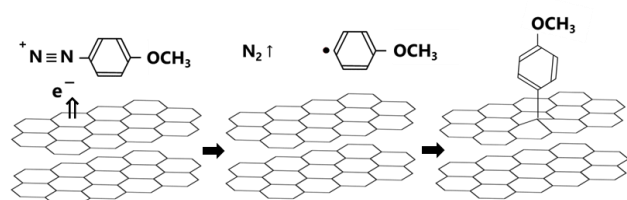


Figure.1 Schematic image of surface modification.

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  $\text{sp}^2$  混成から  $\text{sp}^3$  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  $\text{NO}_2/\text{bGr}$  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 ( $\text{OCH}_3/\text{bGr}$ ) 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 [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	Carrier Density [ $\times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ]	Sheet Resistance [ $\Omega/\text{sq}$ ]
$\text{NO}_2/\text{mGr}$	Before	1420	5.49	804
	After	229	31.4	868
$\text{NO}_2/\text{bGr}$	Before	2160	6.44	448
	After	1150	19.1	254
$\text{OCH}_3/\text{bGr}$	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.

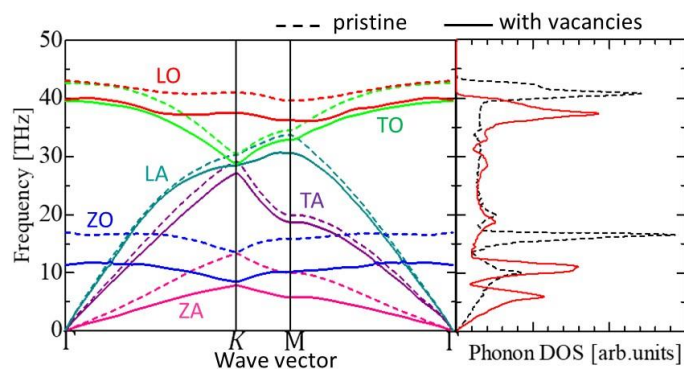


Fig.1: Electron irradiation effects on phonon dispersion for graphene nanoribbon.

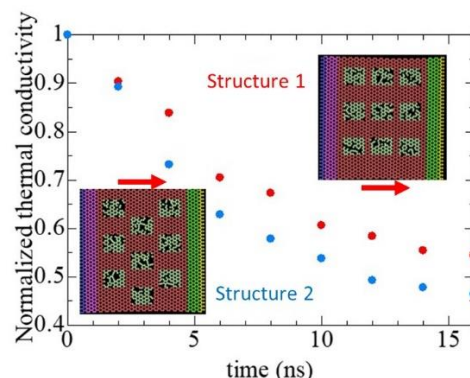


Fig.2: Thermal conductivities as a function of irradiation time in graphene nanoribbon.

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<sup>1\*</sup>, 鶴飼 智文<sup>2</sup>, 黒須 俊治<sup>2</sup>, 花尻 達郎<sup>1,2</sup>, 前川 透<sup>2</sup>,  
仁科 勇太<sup>3</sup>, 山口 智弘<sup>4</sup>, 石橋 幸治<sup>4</sup>, 根岸 良太<sup>1,2</sup>  
東洋大院理工<sup>1</sup>, バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター<sup>2</sup>, 岡山大学<sup>3</sup>, 理化学研究所<sup>4</sup>  
Toyo Univ. Graduate School<sup>1</sup>, Bio-nanoelectronics research center<sup>2</sup>, Okayama Univ.<sup>3</sup>, RIKEN<sup>4</sup>  
◦ T. Yamashita<sup>1</sup>, T. Ukai<sup>2</sup>, S. Kurosu<sup>2</sup>, T. Hanajiri<sup>1,2</sup>, T. Maekawa<sup>2</sup>,  
Y. Nishina<sup>3</sup>, T. Yamaguchi<sup>4</sup>, K. Ishibashi<sup>4</sup>, R. Negishi<sup>1,2</sup>  
\* 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 HfO<sub>2</sub> 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 300cm<sup>2</sup>/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。

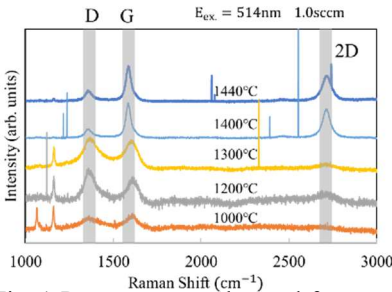


Fig. 1 Raman spectra observed from rGO prepared by various treatment temperature.

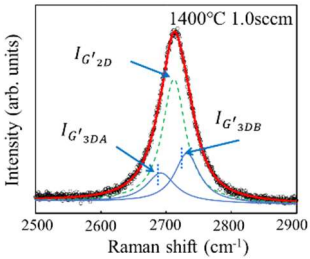


Fig. 2 Fitting analysis of the 2D-band spectrum observed from rGO at 1400°C.

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 <sup>13</sup>	+2.304 × 10 <sup>14</sup>
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<sup>1</sup> 宮下 裕乃介<sup>2</sup>, 渡邊 賢司<sup>4</sup>, 谷口 尚<sup>4</sup>, 花尻 達郎<sup>1,2,3</sup>, 根岸 良太<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Toyo University<sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, Toyo University

<sup>3</sup>Bio-nano Electronics Research Center, <sup>4</sup>NIMS

○Y. Terada<sup>1</sup>, Y. Miyashita<sup>2</sup>, K. Watanabe<sup>4</sup>, T. Taniguchi<sup>4</sup>, R. Negishi<sup>1,2,3</sup>

E-mail: [s16C02100920@toyo.jp](mailto: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℃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。

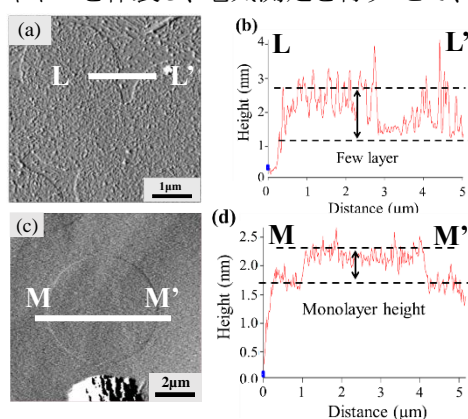


Fig. 1 AFM images of (a) multilayer graphene and (c) single layer graphene, and height profiles along (b) L-L' and (d) M-M' lines, respectively.

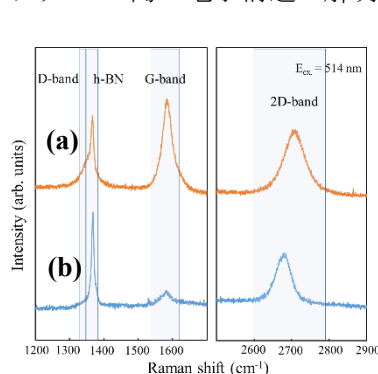


Fig.2 Raman spectra observed from (a) multilayer graphene and (b) single layer graphene.

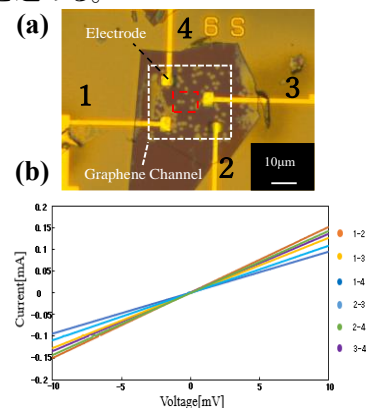


Fig.3 current-voltage curves obtained from grown graphene channel.

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<sup>1</sup>や可視イメージセンサ<sup>2</sup>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<sup>3, 4</sup>。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( $w$ ) $100\text{nm}$ 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。

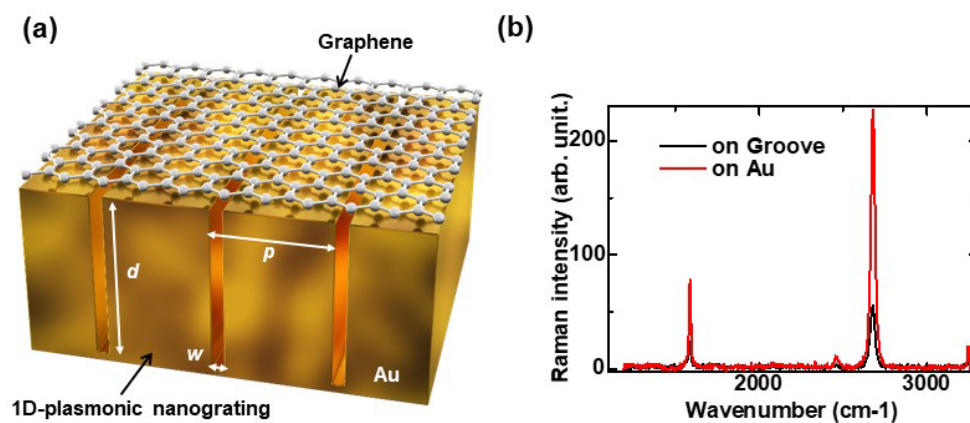


Fig.1 (a) Schematic of graphene/plasmonic nano gratings. (b) Raman spectra of graphene on grooves and Au.

### 【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<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, 徳島大<sup>3</sup>, <sup>○</sup>大胡 真実<sup>1</sup>, 佐藤 遥大<sup>1</sup>, オ ビュンフン<sup>1</sup>, 小澤 大知<sup>2</sup>,  
北浦 良<sup>2</sup>, 渡邊 賢司<sup>2</sup>, 谷口 尚<sup>2</sup>, 森山 悟士<sup>1</sup>, 藤方 潤一<sup>3</sup>, 岩崎 拓哉<sup>2</sup>

Tokyo Denki Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, Tokushima Univ.<sup>3</sup>

<sup>○</sup>Makoto Ogo<sup>1</sup>, Yodai Sato<sup>1</sup>, Byunghun Oh<sup>1</sup>, Daichi Kozawa<sup>2</sup>, Ryo Kitaura<sup>2</sup>, Kenji Watanabe<sup>2</sup>,  
Takashi Taniguchi<sup>2</sup>, Satoshi Moriyama<sup>1</sup>, Junichi Fujikata<sup>3</sup>, and Takuya Iwasaki<sup>2</sup>

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 SiO<sub>2</sub>/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  $\sim 0.55$  mAW<sup>-1</sup> 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).

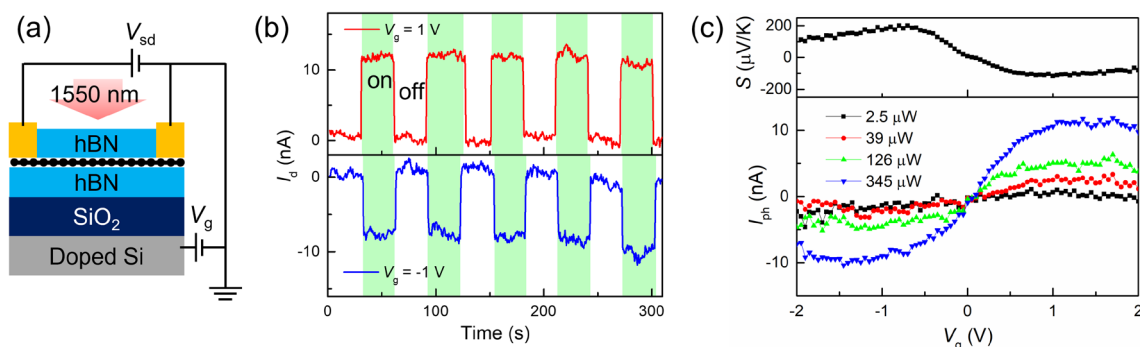


Fig.1. (a) Schematic cross-section of our device. (b) Zero-bias switching cycles. The green-shaded region represents the data from the device under illumination. (c)  $S$  (top) and zero-bias  $I_{ph}$  (bottom) as a function of  $V_g$ .



## 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  $1 \times 10^{-3}$  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)

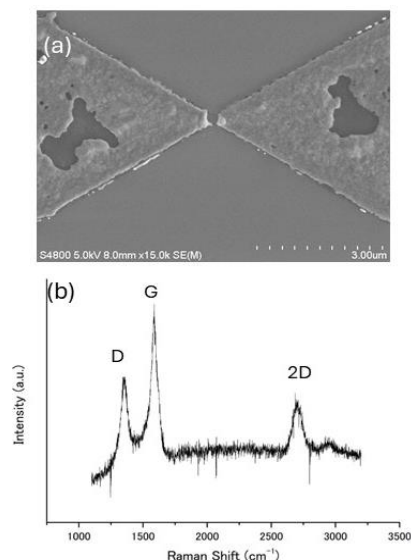


Fig. 1 (a) SEM image of a graphene device after eletromigration (b) Raman spectrum obtained on the graphene channel

## 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 SiO<sub>2</sub> パッシベーション膜の形成と評価

Formation of SiO<sub>2</sub> 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<sup>[1-5]</sup>。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<sup>[6]</sup>。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<sup>[7]</sup>。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、SiO<sub>2</sub>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<sup>[8,9]</sup>。本研究は、SiO<sub>2</sub>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SiO<sub>2</sub>/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SiO<sub>2</sub>膜が得られることが分かった。最適なSiO<sub>2</sub>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SiO<sub>2</sub>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、SiO<sub>2</sub>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、SiO<sub>2</sub>/Si界面特性やSiO<sub>2</sub>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. Novoselov 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)

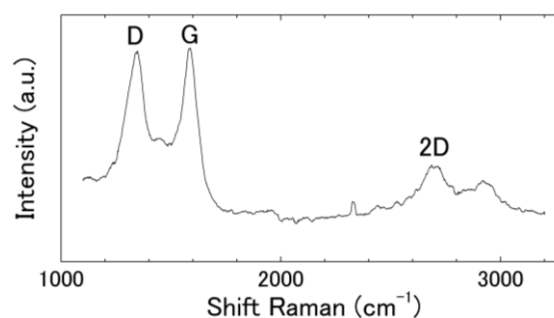


Fig. 1 Raman spectrum obtained on vacuum-annealed Ni/C films at 500°C

## 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<sup>1</sup>。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<sup>2</sup>。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).

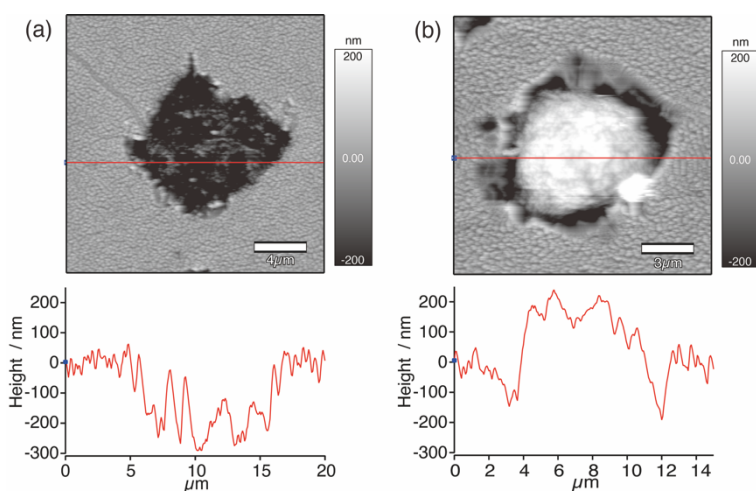


Fig. (a, b) AFM topographic images and height profile of the (a) GO- and (b) rGO-deposited Si substrate after liquid-phase etching at 33 °C for 32 min.

# 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<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M2) 東野 太政<sup>1</sup>, 上野 和良<sup>1</sup>

Shibaura Inst. Tech.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M2) Taisei Higashino<sup>1</sup>, Kazuyoshi Ueno<sup>1</sup>

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 ( $\text{MoCl}_5$ ) 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  $\text{SiO}_2$  (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  $\text{MoCl}_5$  (0.0374g) 、  $\text{MoO}_3$  (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  $\text{MoCl}_5$  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。

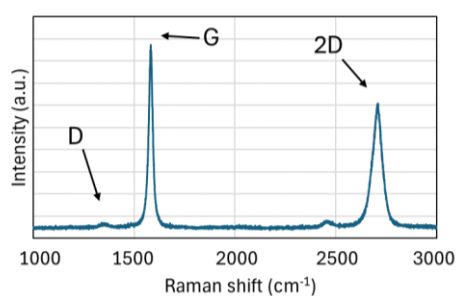


Fig.1. Raman spectra of CVD-MLG.

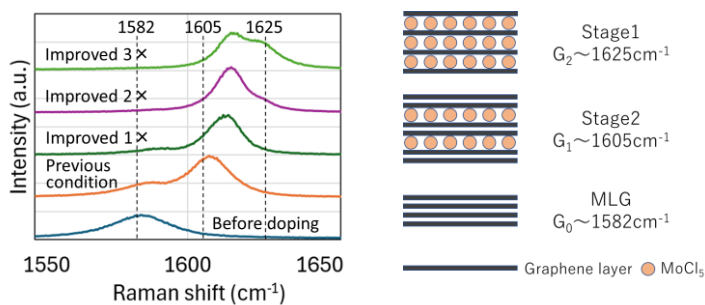


Fig.2. Raman spectra before and after doping.

【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<sup>1</sup>, 東洋大工技研<sup>2</sup> °吉川英恕<sup>1</sup>, 村山真理子<sup>1,2</sup>, 趙新為<sup>1</sup>, 西尾太郎<sup>1</sup>

Tokyo Univ. of Science<sup>1</sup>, Toyo Univ. Research Institute of Industrial Technology<sup>2</sup>

°Hideyuki Yoshikawa<sup>1</sup>, Mariko Murayama<sup>1,2</sup>, Xinwei Zhao<sup>1</sup>, Taichiro Nishio<sup>1</sup>

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  $\text{cm}^{-1}$  の G バンドが 1556  $\text{cm}^{-1}$  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。

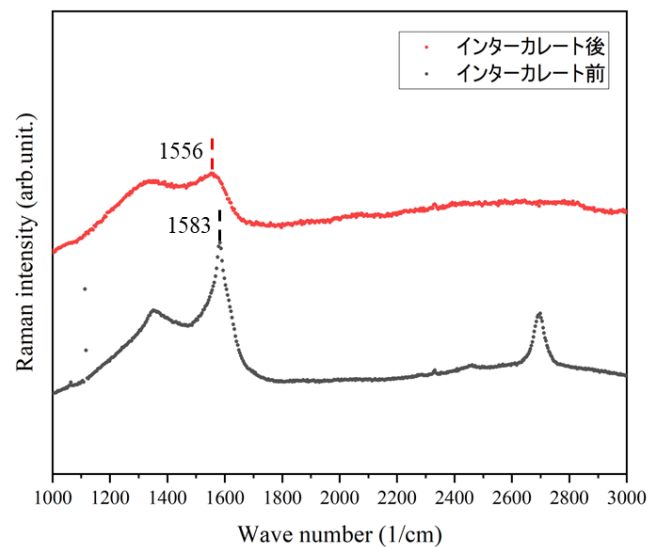


Fig.1 Raman spectra of  $\text{C}_6\text{SrC}_6$ , and few layer graphene



## 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  $\text{BCl}_3$ 、窒素のプリカーサーとして  $\text{NH}_3$ 、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  $\text{BCl}_3$  : 3 sccm、7 sec、10 sec、 $\text{NH}_3$  : 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  $\text{cm}^{-1}$  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).

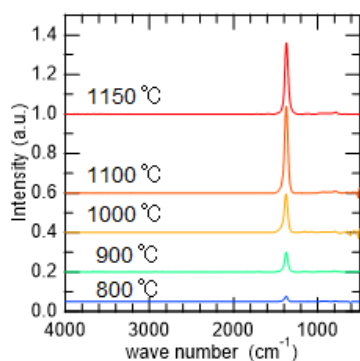


図 1. BN 膜の IR スペクトル

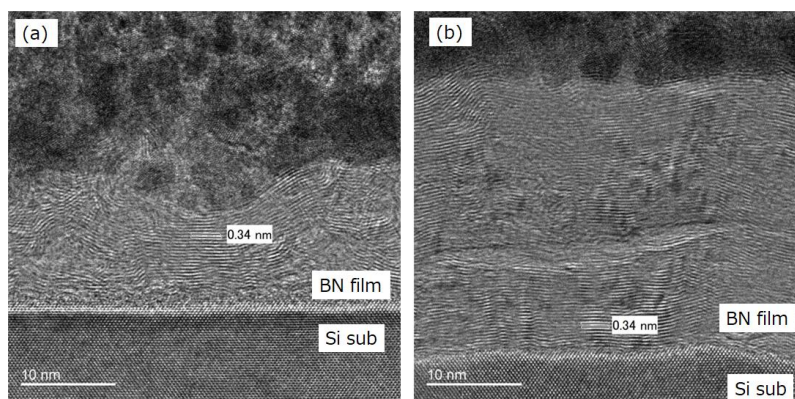


図 2 BN 膜の断面 TEM 像 成膜温度(a)900°C、(a)1100°C

## MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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<sup>1</sup>, 国立研究開発法人物質・材料研究機構<sup>2</sup>

○小野 佑樹<sup>1</sup>, 佐久間 芳樹<sup>2</sup>, 松本 貴士<sup>1</sup>, 山田 浩樹<sup>1</sup>

Tokyo Electron Technology Solutions Limited<sup>1</sup>, National Institute for Materials Science<sup>2</sup>,

○Yuki Ono<sup>1</sup>, Yoshiki Sakuma<sup>2</sup>, Takashi Matsumoto<sup>1</sup>, Hiroki Yamada<sup>1</sup>

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

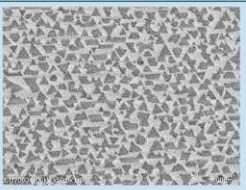
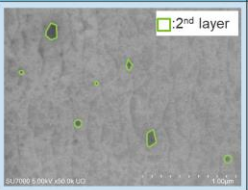
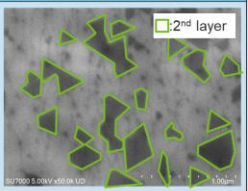
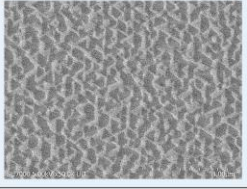
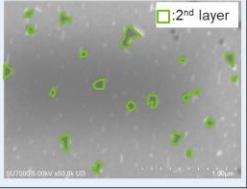
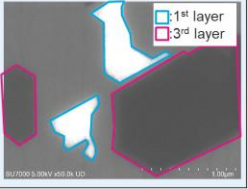
MOCVD 装置実験ではサファイア C 面基板(オフ角 0.15°)の上に硫黄原料として H<sub>2</sub>S、モリブデン原料として Mo(CO)<sub>6</sub>、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を比較して MoS<sub>2</sub> 結晶成長を行った[1-3]。比較するため単層ドメインが独立している状態から 2 層目が成長している状態まで成膜時間振りを行った。

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)<sub>6</sub> は 1 層目が全面被覆する前に 2 層目の成長も始まるが、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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)<sub>6</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 表面では Mo(CO)<sub>6</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			
Mo(CO) <sub>6</sub>			

### 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、MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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)<sub>6</sub> 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 TaS<sub>2</sub> 連続膜の合成 Synthesis of TaS<sub>2</sub> continuous thin films by chemical vapor deposition with separated-flow system

東邦大理,<sup>○</sup>(M1)江橋 美羽, 柳瀬 隆

Toho Univ.<sup>1</sup>,<sup>○</sup>Miu Ebashi<sup>1</sup>, Takashi Yanase<sup>1</sup>

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 TaS<sub>2</sub>は電荷密度波を示し、1T-TaS<sub>2</sub>は 180 K で金属-絶縁体転移を起こす<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>を用いて TaS<sub>2</sub>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.

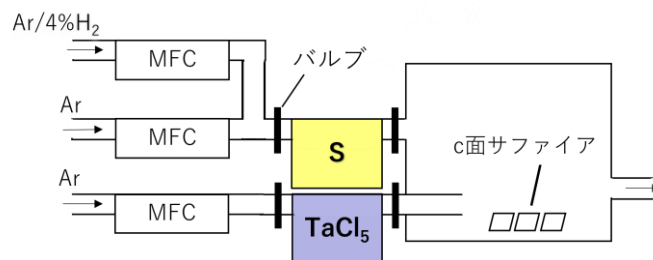


Fig.1 Schematic of CVD apparatus with separate-flow system.

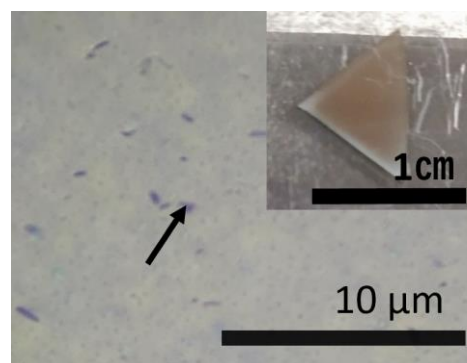


Fig.2 OM image and photo (inset) of thin film.



## MOCVD 法で成膜した高配向 MoS<sub>2</sub> 単層膜の SHG 観測

### Observation of SHG in highly oriented MoS<sub>2</sub> monolayer films grown by MOCVD

筑波大物理<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup> <sup>○</sup>(M1) 鈴木 諒人<sup>1</sup>, 佐久間 芳樹<sup>2</sup>, 池沢 道男<sup>1</sup>

Tsukuba Univ.<sup>1</sup>, NIMS.<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Asato Suzuki<sup>1</sup>, Yoshiki Sakuma<sup>2</sup>, Michio Ikezawa<sup>1</sup>

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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 単層膜を含む、異なる条件で成膜された MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 単層膜を SiO<sub>2</sub>/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過してから、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 MoS<sub>2</sub> 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。

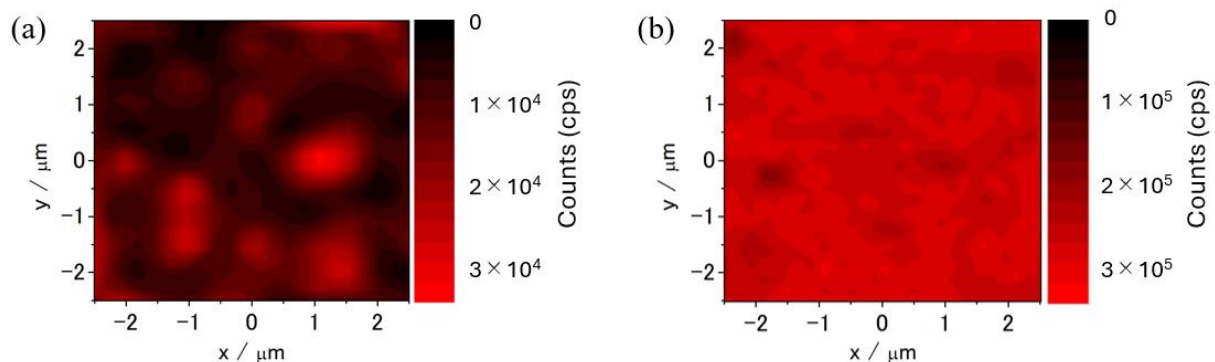


Fig. 1 : SHG intensity map of MoS<sub>2</sub> monolayer (a): Grown at 850°C. The color scale is 0 -  $3.5 \times 10^4$  cps. (b): Grown at 950°C. The color scale is 0 -  $3.5 \times 10^5$  cps.

[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<sup>1</sup>、科学技術創成研究院<sup>2</sup> ○松永 尚樹<sup>1</sup>, 白倉 孝典<sup>2</sup>, 若林 整<sup>2</sup>

Naoki Matsunaga<sup>1</sup>, Takanori Shirokura<sup>2</sup> and Hitoshi Wakabayashi<sup>2</sup>

School of Engineering<sup>1</sup> and Institute of Innovative Research<sup>2</sup>, Tokyo Institute of Technology

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

【緒言】 MoS<sub>2</sub> 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-MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 膜は、低い半値幅を示した。

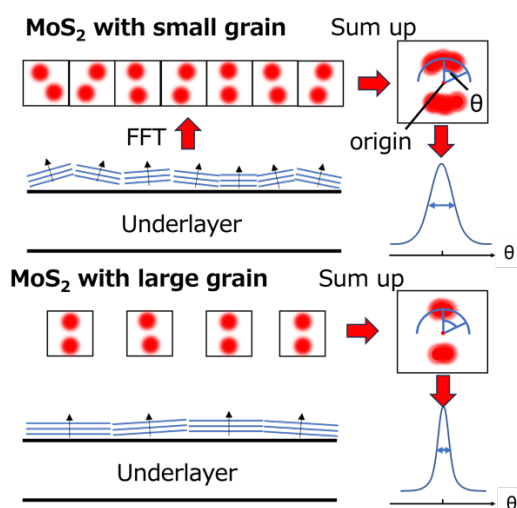


Figure 1: Conceptual diagrams of evaluation by FFT.

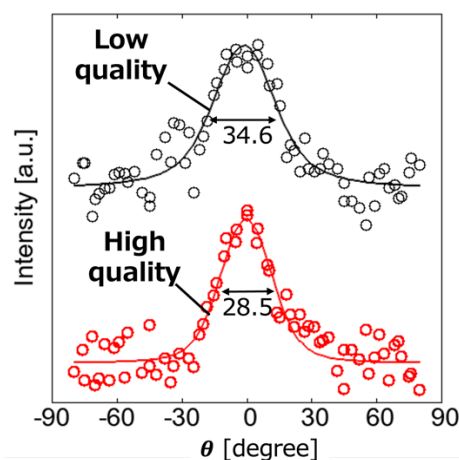


Figure 2: Spectra obtained by FFT of cross-sectional TEM images for different MoS<sub>2</sub> films.

【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

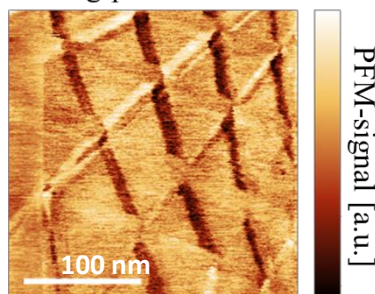
Nagoya Univ. 〇Kota Tanaka, Hao Ou, Taishi Takenobu

E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

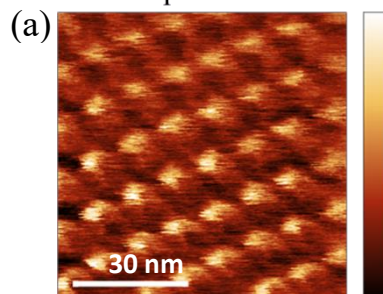
近年、原子層材料の積層により生じるモアレ超格子は、非従来型超伝導に代表される非自明な現象を多く発現するため、大きな注目を集めている。特に、層間での格子緩和や歪みが構造に大きな影響を与えるため[1]、物性の理解には直接的な観測による構造変化の評価が不可欠であり、透過型電子顕微鏡 (TEM)・走査型トンネル顕微鏡 (STM)・圧電応答顕微鏡 (PFM) などを用いた直接観測が報告されている。高分解能だが観測範囲が限定される TEM や STM は比較的周期が短いモアレ超格子 (< 50 nm: 短周期モアレ超格子) の観察を得意とする一方、走査型顕微鏡の一種であり、表面の圧電応答を検出する PFM 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 WSe<sub>2</sub> 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。

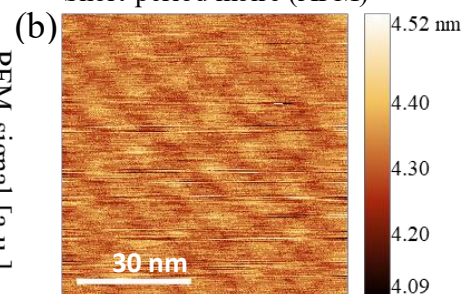
**Fig. 1** Long-period moiré



**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 MoS<sub>2</sub> の歪制御

### Strain Modulation of MoS<sub>2</sub> by Tuning the Transfer Process

産総研<sup>1</sup>, <sup>○</sup>岡田 光博<sup>1</sup>, 沖川 侑揮<sup>1</sup>, 山田 貴壽<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Mitsuhiro Okada<sup>1</sup>, Yuki Okigawa<sup>1</sup>, Takatoshi Yamada<sup>1</sup>

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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> 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。SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に CVD 法で合成した MoS<sub>2</sub> 上に PMMA をスピコートし、KOH 水溶液に浮かべた。SiO<sub>2</sub>/Si 基板から PMMA/MoS<sub>2</sub> 膜を剥離後、純水でのリンスを複数回行って別の SiO<sub>2</sub>/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<sub>1</sub>' 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<sub>1</sub>' 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 MoS<sub>2</sub> 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、MoS<sub>2</sub> 側に歪が印加された状態で MoS<sub>2</sub>/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 MoS<sub>2</sub> 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。

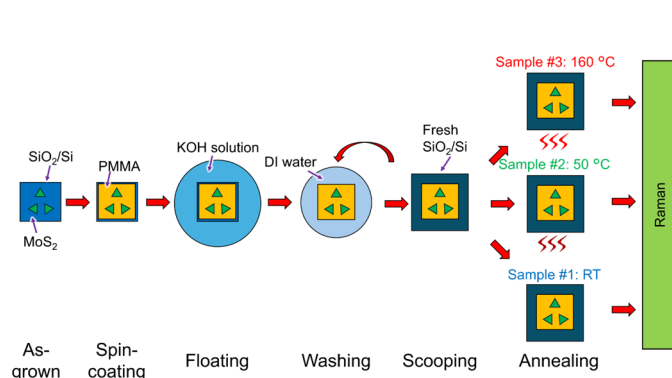


Figure 1. A schematic of the transfer process.

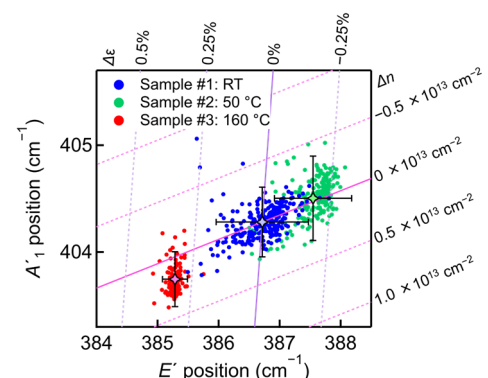


Figure 2. ( $\omega_{E'}$ ,  $\omega_{A_1'}$ ) plot of MoS<sub>2</sub> with various annealing conditions. Stars are the mean of the data.

## 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<sup>1</sup>, °(D)野上 大一<sup>1</sup>, 茂田井 大輝<sup>1</sup>, 鈴木 一誓<sup>1</sup>, 小俣 孝久<sup>1</sup>

Tohoku Univ.<sup>1</sup>, °Taichi Nogami<sup>1</sup>, Daiki Motai<sup>1</sup>, Issei Suzuki<sup>1</sup>, Takahisa Omata<sup>1</sup>

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 SiO<sub>2</sub> 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  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  あったキャリア密度は、硫黄欠損下では  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  に急減少した (Figure 2)。スズ空孔( $V_{\text{Sn}}$ )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( $V_{\text{S}}$ )と共にスズアンチサイト( $\text{Sn}_{\text{S}}$ )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。 $\text{Sn}_{\text{S}}$  のアクセプタ準位( $\text{Sn}_{\text{S}}^0/\text{Sn}_{\text{S}}^{+1}$ )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。

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

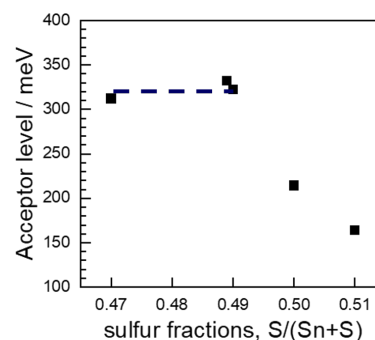


Figure 1. 作製した SnS 薄膜の硫黄分率と、伝導度の温度依存性から求めたアクセプタ準位

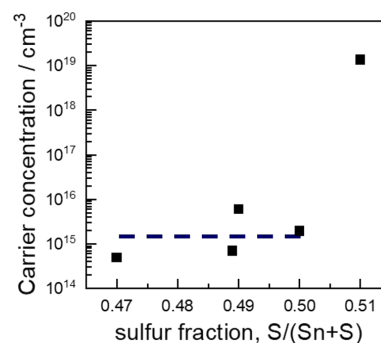


Figure 2. 作製した SnS 薄膜の硫黄分率とキャリア密度

## 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 <sup>○</sup>山口 頌平, リム ホンエン, 上野 啓司

Saitama Univ. <sup>○</sup>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<sup>(1)</sup>。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<sup>(2,3)</sup>。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  $\text{Ga}_2\text{SSe}$  の合成条件の探索を進める。

(1) A. Gouksov 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).

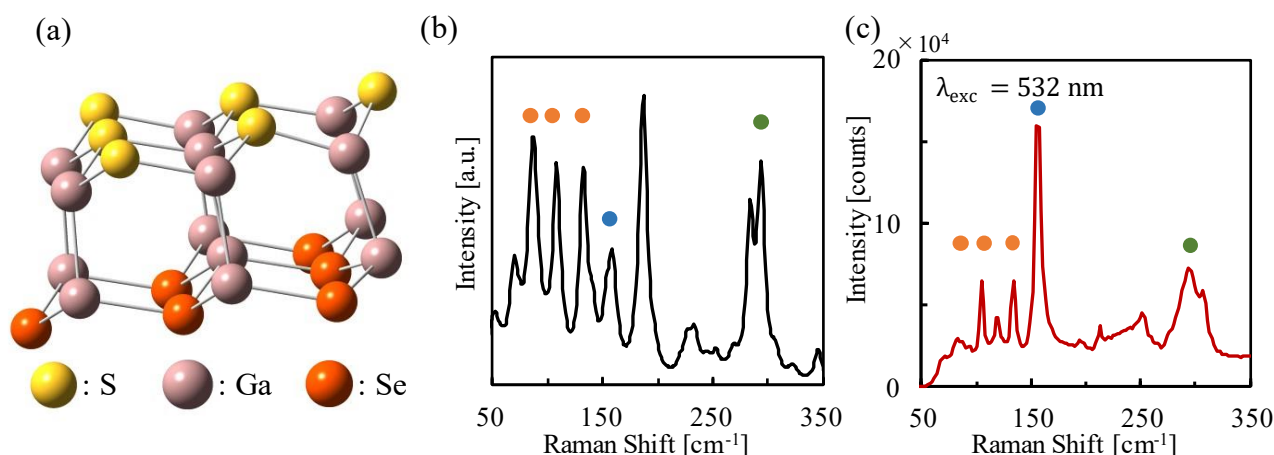


Fig. 1 (a) Structural model of Janus Ga<sub>2</sub>SSe, (b) Calculated Raman spectrum of (a), (c) Raman spectrum of sulfurized GaSe.



# Charge transfer doping of MoS<sub>2</sub> by in situ generation of dopant molecules

Tokyo Univ.<sup>1</sup>

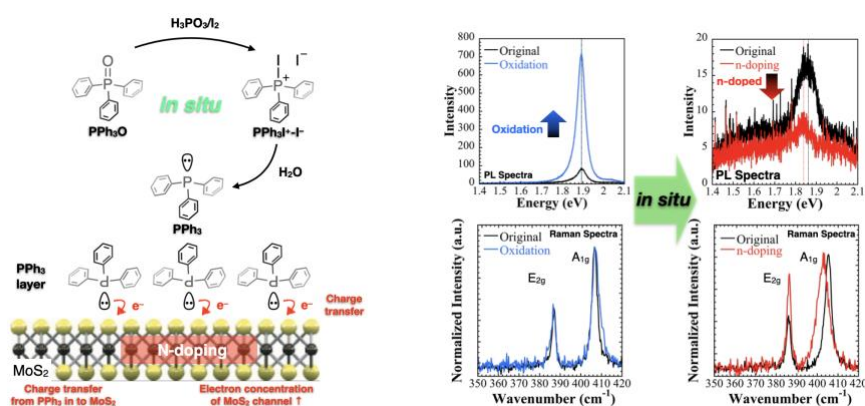
<sup>○</sup>Guanting Liu<sup>1</sup>, Daisuke Kiriya<sup>1</sup>

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.<sup>[1,2]</sup> The electronic properties of TMDCs can be modulated by interface engineering of chemical doping such as the lone pair of triphenylphosphine (PPh<sub>3</sub>).<sup>[3]</sup> In this research, we achieved spontaneous n-doping on single-layer MoS<sub>2</sub> through an in situ reduction of triphenylphosphine oxide (PPh<sub>3</sub>O) to PPh<sub>3</sub>.

**[Experiment]** The processes of reduction of PPh<sub>3</sub>O to PPh<sub>3</sub> is shown in **Figure 1**. A mixture of PPh<sub>3</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, and I<sub>2</sub> in toluene was added to a glass under nitrogen. After heating at 60 °C overnight, the intermediate of PPh<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-I<sup>-</sup> was generated. PPh<sub>3</sub> can be synthesized through the quenching of superfluous iodide ions by water. Photoluminescence and Raman spectra of single-layer MoS<sub>2</sub> were measured after 30 min immersion in the mixture of each step.

**[Results and discussion]** Compared to original single-layer MoS<sub>2</sub>, 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 MoS<sub>2</sub> by the intermediate of PPh<sub>3</sub>I<sup>+</sup>-I<sup>-</sup> or remaining I<sub>2</sub>. Interestingly after the addition of H<sub>2</sub>O which quenching iodide ions, PPh<sub>3</sub> was generated. PL intensity decreased with an emission peak red-shift from 1.8592 eV to 1.8375 eV, also in Raman spectrum, A<sub>1g</sub> 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<sub>1g</sub> peak showed broadening from 4.3 to 16.4 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 1.** The reaction processes of dopant and photophysical properties of MoS<sub>2</sub> 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.



## MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub>-FET on the amount of the adsorbed CuNPc

東北大多元研<sup>1</sup>, 東北大院理<sup>2</sup>, 産総研<sup>3</sup> ○高岡 毅<sup>1</sup>, 小菅 楽<sup>2</sup>, Liu Haotian<sup>2</sup>, 黒澤一姫<sup>2</sup>, Sushen

Chandra Devsharma<sup>2</sup>, 安藤 淳<sup>3</sup>, 米田忠弘<sup>1</sup>

IMRAM, Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Sci, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>, °Tsuyoshi Takaoka<sup>1</sup>, Gaku Kosuge<sup>2</sup>, Liu Haotian<sup>2</sup>,

Kazuki Kurosawa<sup>2</sup>, Sushen Chandra Devsharma<sup>2</sup>, Atsushi Ando<sup>3</sup> and Tadahiro Komeda<sup>1</sup>

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

1. はじめに：二硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) 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、MoS<sub>2</sub> 原子層数層からなる電界効果トランジスタ (MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub>-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：MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub>-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。

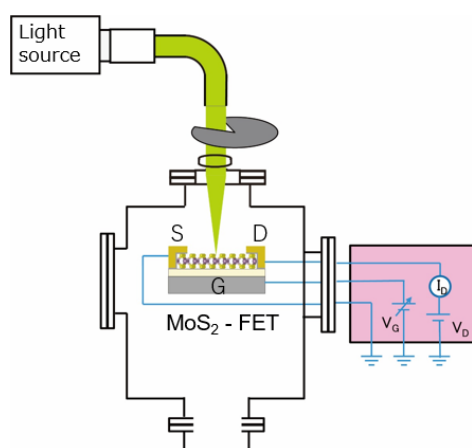


Figure 1. Schematic drawing of photo-current experiment.

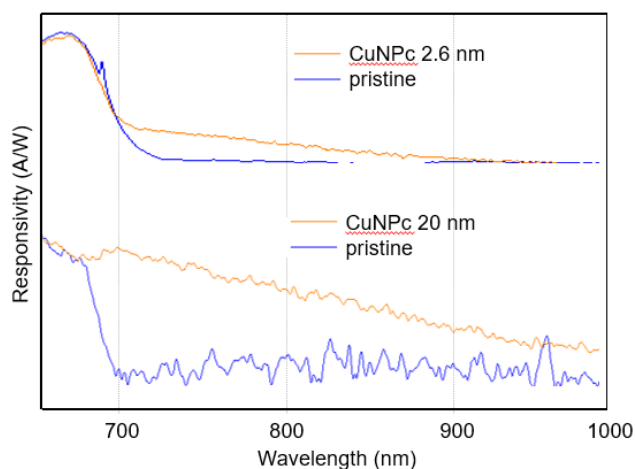


Figure 2. Photocurrent spectra of MoS<sub>2</sub>-FET with CuNPc molecules.

【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】

# $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoFeB}$ の逆スピン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 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoFeB}$

産総研<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, 東北大<sup>3</sup>

○諸田 美砂子<sup>1</sup>, 畑山 祥吾<sup>1</sup>, ジェバスワン ウイパコーン<sup>2</sup>, 深田直樹<sup>2</sup>, 齊藤 雄太<sup>1,3</sup>

AIST<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, Tohoku Univ.<sup>3</sup>

○Misako Morota<sup>1</sup>, Shogo Hatayama<sup>1</sup>, Wipakorn Jevasuwan<sup>2</sup>, Naoki Fukata<sup>2</sup>, and Yuta Saito<sup>1,3</sup>

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

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [1]や $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [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 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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。 $\text{CoFeB}/\text{Te}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の積層試料は表面熱酸化( $\text{SiO}_2$  (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。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 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 $\text{CoFeB}/\text{Te}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 積層試料と、比較のために、 $\text{CoFeB}/\text{Te}$ 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.

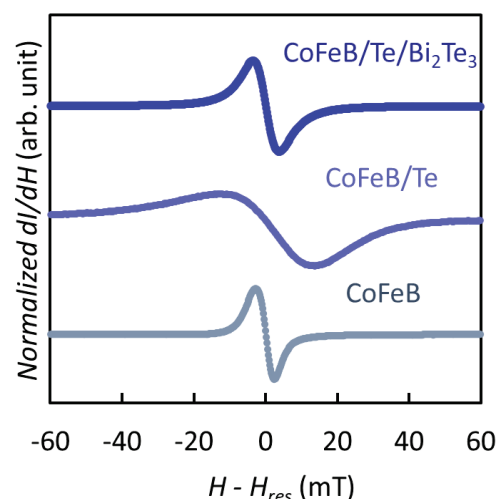


Fig.1 Ferromagnetic resonance spectra of the fabricated stacked samples.

# カチオン性ベンジルビオロゲン溶液を介した MoS<sub>2</sub> への電子状態変調

## Electronic state modulation of MoS<sub>2</sub> 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 (BV<sup>0</sup>), which has higher reduction potentials above the Fermi level of most TMDCs, facilitating electron transfer to them. Although BV<sup>0</sup> 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<sup>+</sup> 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<sup>+</sup> and TMDCs (i.e., MoS<sub>2</sub>), where a high-concentration BV<sup>+</sup> solution was successfully prepared via forced electron supply achieved by electrochemical reaction (Fig. 1(b)), and simultaneously used for electronic state modulation of MoS<sub>2</sub>. In addition, bulk MoS<sub>2</sub>-based metal-oxide-semiconductor field-effect transistors (MOSFETs) were also fabricated to verify the property change caused by BV<sup>+</sup> treatment.

### Results and discussion

As shown in the cyclic voltammogram of Fig. 1(b), the cathodic peak (E<sub>pc</sub>) of BV<sup>2+</sup> was successfully observed at -0.558 V (vs. Ag/AgCl), at which BV<sup>+</sup> was produced by the reductive reaction of BV<sup>2+</sup> to BV<sup>+</sup>. At the same time, the reduction potential of BV<sup>2+</sup> to BV<sup>+</sup> was accordingly calculated to be -0.4935 V (vs. Ag/AgCl). Furthermore, MOSFET-typed transistors based on bulk MoS<sub>2</sub> were also fabricated and thereby the transfer characteristics after BV<sup>+</sup> immersion were evaluated to verify the effectiveness of BV<sup>+</sup> on the electronic state modulation of TMDs. Additional results such as device performance (Fig. 1(c)) will be presented during the forthcoming reporting session.

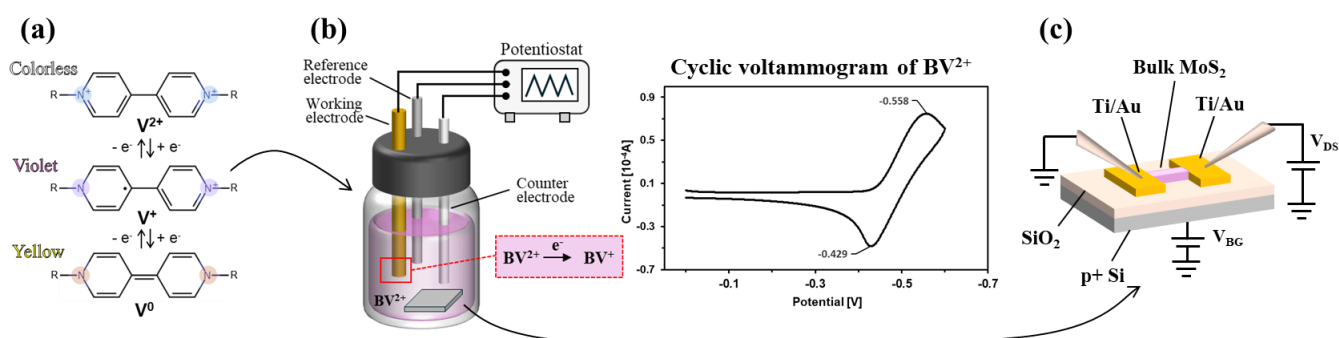


Fig. 1 (a) Two-electron redox reactions of benzyl viologen and the color dependence on valence, (b) Experimental setup for the treatment of MoS<sub>2</sub>-based transistors and the cyclic voltammogram of BV<sup>2+</sup>, and (c) Schematic diagram of a bulk MoS<sub>2</sub>-based MOSFET and its electrical 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 MoS<sub>2</sub> by benzyl viologen J. Am. Chem. Soc. 136 7853–6

# WSe<sub>2</sub> 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 WSe<sub>2</sub> MOSFET

東大院総合<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M1)直井 涼一郎<sup>1</sup>, Durgadevi Elamaran<sup>1</sup>, 桐谷 乃輔<sup>1</sup>

The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, <sup>○</sup>R. Naoi<sup>1</sup>, D. Elamaran<sup>1</sup>, D. Kiriya<sup>1</sup>

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 WSe<sub>2</sub> 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、WSe<sub>2</sub> 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<sup>[1]</sup>。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 WSe<sub>2</sub> を SiO<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-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、WSe<sub>2</sub> 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).

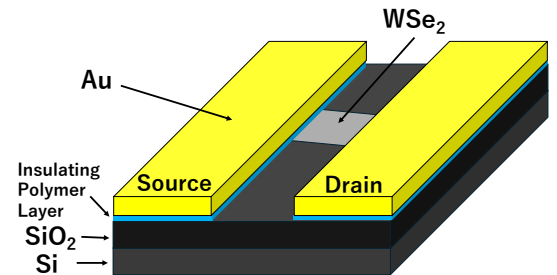
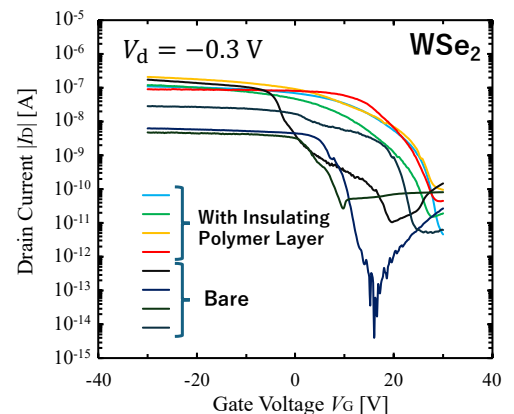


Fig.1 Device structure in this work.



WSe<sub>2</sub> MOSFETs with and without insulating polymer treatment.

## MoTe<sub>2</sub> 縦型伝導素子における電極材料の影響

### The effect of electrode materials on MoTe<sub>2</sub> vertical devices

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

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

Tokyo Denki Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, Tokyo Univ. Tech.<sup>3</sup>, KIOXIA<sup>4</sup>, <sup>○</sup>Naoki Kumagai<sup>1</sup>, Haruki Sugino<sup>1</sup>,

Kentaro Uzawa<sup>1</sup>, Hirotaka Tsutsui<sup>1</sup>, Takuya Iwasaki<sup>2</sup>, Shu Nakaharai<sup>3</sup>, Takayuki Tsukagoshi<sup>4</sup>,

Katsuyoshi Komatsu<sup>4</sup>, Tadaomi Daibou<sup>4</sup>, and Satoshi Moriyama<sup>1</sup>

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 MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> を挟み込んだ構造を作製し、MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> 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。

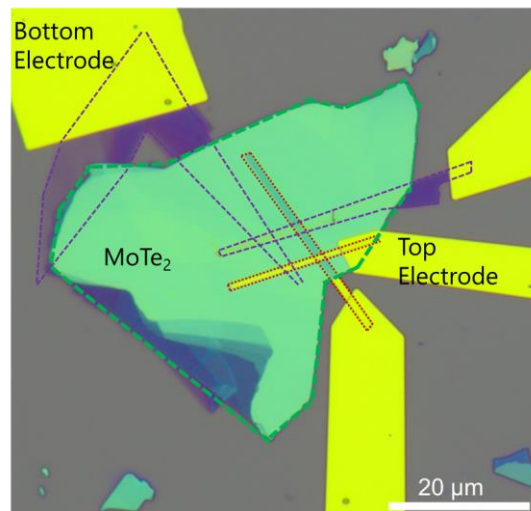


Fig.1: Optical microscope image of the typical MoTe<sub>2</sub> vertical devices.

[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 MoTe<sub>2</sub> 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-MoTe<sub>2</sub> channel FETs

東京都市大<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup> <sup>○</sup>(M1)吉村 拓<sup>1</sup>, 滋野 博史<sup>1</sup>, 渡邊 賢司<sup>2</sup>, 谷口 尚<sup>2</sup>, 星 裕介<sup>1</sup>

Tokyo City Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, <sup>○</sup>T. Yoshimura<sup>1</sup>, H. Shigeno<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>, T. Taniguchi<sup>2</sup>, Y. Hoshi<sup>1</sup>

E-mail: ty1720@icloud.com

二テルル化モリブデン (MoTe<sub>2</sub>) 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 MoTe<sub>2</sub> 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、H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> 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、MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> を SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に作製した[3]。この単層 MoTe<sub>2</sub> 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 MoTe<sub>2</sub> 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、高真空中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中( $P=3.4 \times 10^{-2}$  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、高真空中においては  $\Delta V_H=2$  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  $\Delta V_H$  と  $V_{CMP}$  のチャンバー内圧力依存性を示している。 $\Delta V_H$  と  $V_{CMP}$  はいずれも圧力に依存して大きく変化しており、MoTe<sub>2</sub> 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  $\Delta V_H$  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 H<sub>2</sub>O や O<sub>2</sub> 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、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、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).

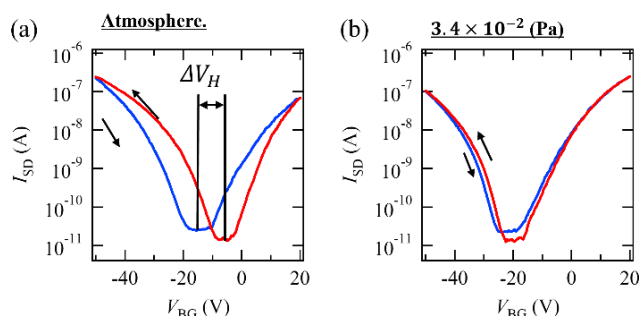


Figure 1. The transfer characteristics in monolayer 2H-MoTe<sub>2</sub> channel FET at  $V_{SD}=-0.5$  V in (a) an atmosphere and (b) N<sub>2</sub> ambient.

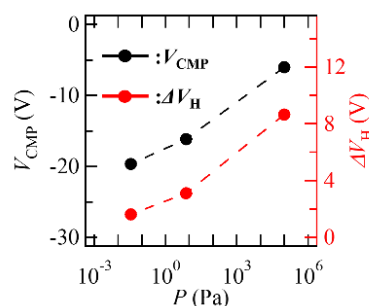


Figure 2.  $V_{CMP}$  and  $\Delta V_H$  plotted as a function of pressure in the chamber.

# Graphene/MoS<sub>2</sub> ヘテロ接合型 FET に向けた MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub>-FET toward Graphene/MoS<sub>2</sub> 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](mailto:m1m23331@st.oit.ac.jp)

2次元材料のグラフェンや MoS<sub>2</sub>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 MoS<sub>2</sub>を成長させた. 図 1 に MoS<sub>2</sub>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 MoS<sub>2</sub>であることが確認された[3]. 次に, 図 2 に示す MoS<sub>2</sub>単体のバックゲート型 FET を作製し, MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub>-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 MoS<sub>2</sub>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 MoS<sub>2</sub>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 MoS<sub>2</sub>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).

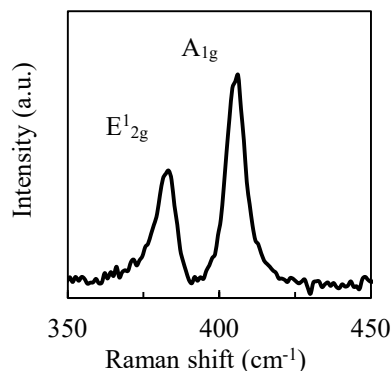


Fig.1 Raman spectrum of MoS<sub>2</sub>



Fig.2 Device structure of MoS<sub>2</sub>

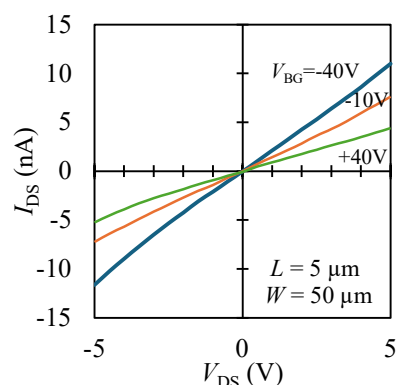


Fig.3  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  plot of MoS<sub>2</sub>-FET

# Enhanced MoS<sub>2</sub> Memristor Emulating Synaptic Behavior through Contact Engineering

Durgadevi Elamaram<sup>1</sup>, Daisuke Kiriya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Graduate 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 MoS<sub>2</sub> a promising candidate for memristors, suitable for neuromorphic applications where the gate and drain terminals function as pre- and postsynaptic terminals, with MoS<sub>2</sub> serving as the resistive channel. Contact engineering, which tunes the Schottky barrier through the bias-induced motion of defects, drives resistive switching in MoS<sub>2</sub> memristors [1]. In this study, we investigated the impact of inserting inorganic molecules, specifically AuCl<sub>3</sub>, on MoS<sub>2</sub> 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. MoS<sub>2</sub> flakes were exfoliated onto a SiO<sub>2</sub> layer on a heavily doped p-type silicon substrate, and two-terminal electrodes were patterned via photolithography, followed by inorganic molecular doping with AuCl<sub>3</sub> 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 MoS<sub>2</sub> memristor with AuCl<sub>3</sub> 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 AuCl<sub>3</sub> lowered the Fermi level closer to the valence band and increased the trapped states in the band gap of MoS<sub>2</sub>, 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 memristor's ability in spike amplitude dependent plasticity (SADP).

## Reference:

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

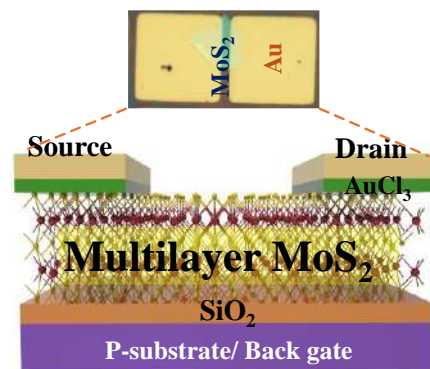


Fig. 1 Top and cross-sectional view of a fabricated MoS<sub>2</sub> memristor.

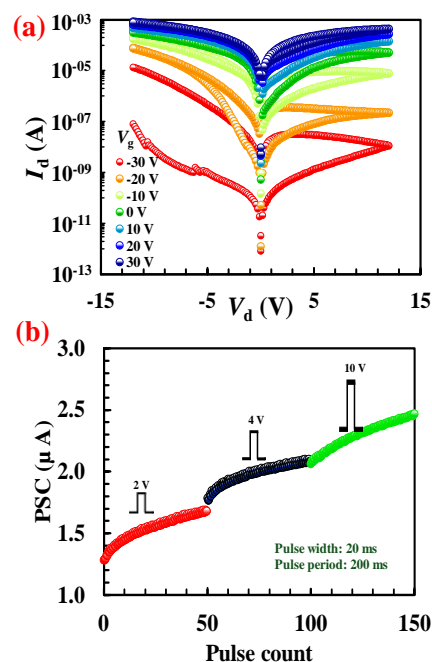


Fig. 2 (a) I-V characteristics at various gate bias  $V_g$ . (b) PSC versus various  $V_{ds}$  pulse amplitude.

## TaO<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub> ヘテロ構造を用いた MoS<sub>2</sub> 浮遊ゲート FET の作製

### Floating gate FET based on MoS<sub>2</sub> with a TaO<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub> heterostructure

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

Kansai Univ.<sup>1</sup>, Saitama Univ.<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Yutaro Sahashi<sup>1</sup>, Mitsuru Inada<sup>1</sup>, Shingo Sato<sup>1</sup>, Keiji Ueno<sup>2</sup>,  
Mahito Yamamoto<sup>1</sup>

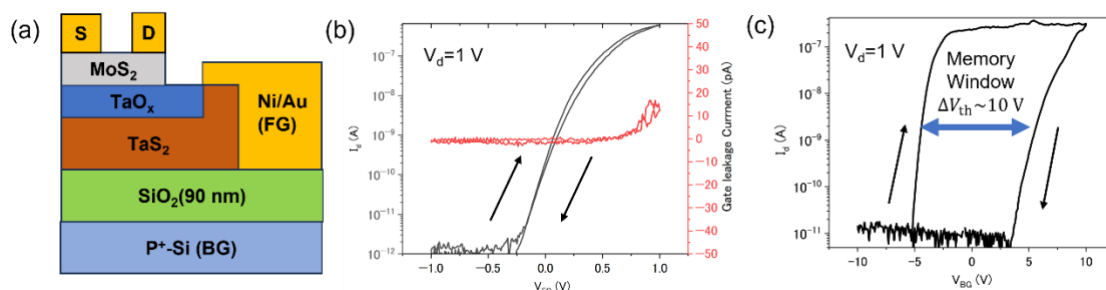
E-mail: k650665@kansai-u.ac.jp

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、MoS<sub>2</sub> 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<sup>1</sup>。本研究では、導電性の二次元層状物質である TaS<sub>2</sub> をオゾン酸化することによって得られた TaO<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub> 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。

TaS<sub>2</sub> はバルク単結晶から Si/SiO<sub>2</sub>(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 TaS<sub>2</sub> に Ni(20 nm)/Au(100 nm)電極を形成した後、オゾン雰囲気中で 250℃、5 分間加熱することで表面に TaO<sub>x</sub> を形成した。次に、別基板上に剥離した MoS<sub>2</sub> を TaO<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub> 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、MoS<sub>2</sub> をチャネル、TaO<sub>x</sub> をトンネル絶縁層、TaS<sub>2</sub> を浮遊ゲート、SiO<sub>2</sub> 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、TaS<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> 内や MoS<sub>2</sub> と TaO<sub>x</sub> 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 MoS<sub>2</sub> から TaS<sub>2</sub> 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<sub>x</sub> と TaS<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>/TaS<sub>2</sub> heterostructure. (b) drain current-floating gate voltage characteristic and (c) drain current-bag gate voltage characteristic of a flash memory



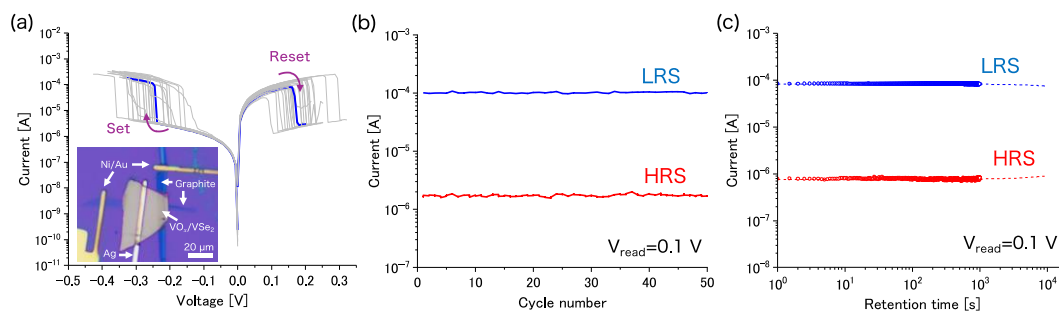
VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> ヘテロ構造における抵抗変化メモリ動作の評価Characterization of VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> heterostructure-based ReRAM関西大院理工<sup>1</sup>, 埼玉大院理工<sup>2</sup>, <sup>○</sup>(M2) 中村 優太<sup>1</sup>, 稲田 貢<sup>1</sup>, 上野 啓司<sup>2</sup>, 山本 真人<sup>1</sup>Kansai Univ.<sup>1</sup>, Saitama Univ.<sup>2</sup>,<sup>○</sup>Yuta Nakamura<sup>1</sup>, Mitsuru Inada<sup>1</sup>, Keiji Ueno<sup>2</sup>, Mahito Yamamoto<sup>1</sup>E-mail: [k339514@kansai-u.ac.jp](mailto: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<sup>1</sup>。そこで、我々は極薄の自然酸化膜の形成が見込まれる 1T-VSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> 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<sup>2</sup>。しかし、これまでに作製した VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> ReRAM のメモリ性能を評価した。

VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> ReRAM の下部電極としては Si/SiO<sub>2</sub> (285 nm) 基板上に機械剥離したグラファイトを用いた。VSe<sub>2</sub> 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 VSe<sub>2</sub> 上に作製した。VSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> ReRAM の動作評価は、真空中 (~10<sup>-2</sup> Pa)、室温で行った。

Fig. 1a に示すように作製した VO<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> 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 10<sup>3</sup> 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<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub> 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<sub>x</sub>/VSe<sub>2</sub>-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/MoS<sub>2</sub> 接合における接触抵抗の低減

## Reduction of contact resistances in metal/MoS<sub>2</sub> junction by electric double layer doping

名大工<sup>1</sup>, 都立大理<sup>2</sup> ◯(M1) 湊川 郁也<sup>1</sup>, 森 順哉<sup>1</sup>, 遠藤 尚彦<sup>2</sup>, 宮田 耕充<sup>2</sup>, 竹延 大志<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>2</sup>,

◯Fumiya Minatogawa<sup>1</sup>, J. Mori<sup>1</sup>, T. Endo<sup>2</sup>, Y. Miyata<sup>2</sup>, T. Takenobu<sup>1</sup>

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 MoS<sub>2</sub> 単層膜を用いた。MoS<sub>2</sub> 単層膜は dry 転写法により SiO<sub>2</sub> 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。

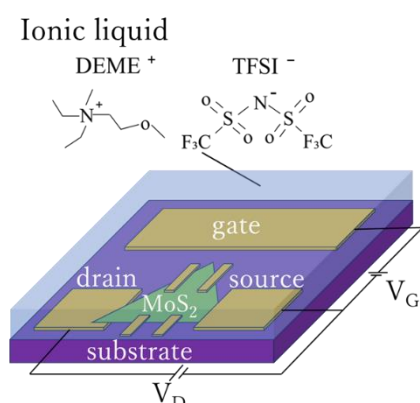


Fig. 1 Device and ionic liquid structures

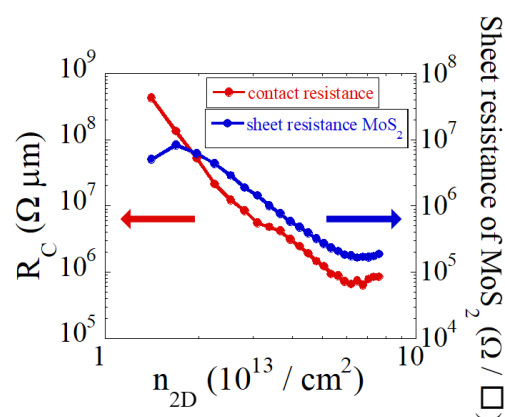


Fig. 2 Contact resistance and sheet resistance of MoS<sub>2</sub> vs carrier density  $n_{2D}$

[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<sup>1</sup>, 都立大理<sup>2</sup>

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

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>2</sup>,

°Keisuke Yamada<sup>1</sup>, R. Usami<sup>1</sup>, K. Oi<sup>1</sup>, T. Endo<sup>2</sup>, Y. Miyata<sup>2</sup>, T. Takenobu<sup>1</sup>

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。

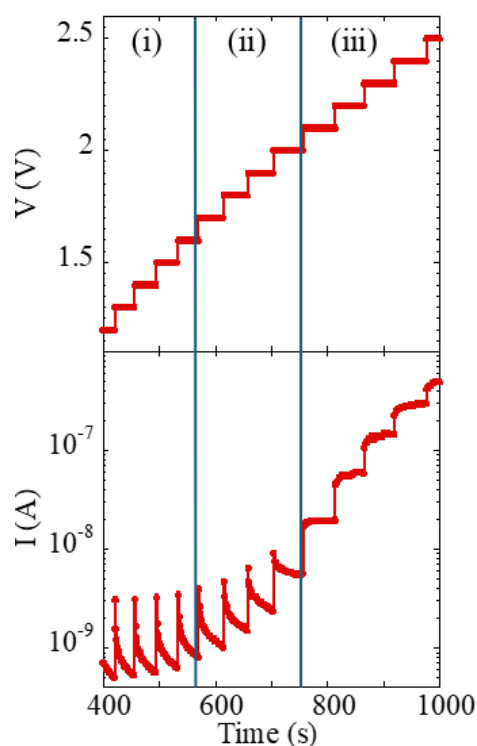


Fig. 1 Transient response of EDLED

[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<sup>1</sup>, 岐阜大<sup>2</sup> ○蜂谷航平<sup>1</sup>, 平岡 佑貴<sup>1</sup>, 田畑 博史<sup>1</sup>, 片山 光浩<sup>1</sup>, 久保 理<sup>1,2</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, Gifu Univ.<sup>2</sup>, ○K. Hachiya<sup>1</sup>, Y. Hiraoka<sup>1</sup>, H. Tabata<sup>1</sup>, M. Katayama<sup>1</sup>, O. Kubo<sup>1,2</sup>

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<sup>[1]</sup>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<sup>[2]</sup>。我々はメチル基終端した Ge 原子層材料 (GeCH<sub>3</sub>) に着目して研究を行っている (Fig. 1)。GeCH<sub>3</sub>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<sup>[3]</sup>。この GeCH<sub>3</sub> 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 GeCH<sub>3</sub> 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 GeCH<sub>3</sub> 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】

GeCH<sub>3</sub> の前駆体である CaGe<sub>2</sub> と CH<sub>3</sub>I、H<sub>2</sub>O を 1:30:10 のモル比となるよう溶媒 (CH<sub>3</sub>CN) 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、CaGe<sub>2</sub> の Ca<sup>2+</sup> 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 GeCH<sub>3</sub> を、エタノールを溶媒として液相剥離法によって SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に堆積させた。ラマン測定から堆積物が GeCH<sub>3</sub> 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<sub>ds</sub>-V<sub>ds</sub> 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).

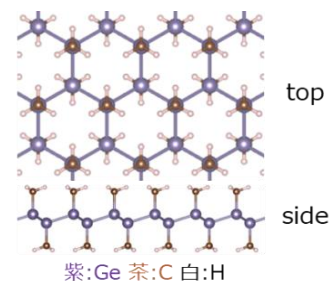


Fig. 1 Structural model of GeCH<sub>3</sub>.

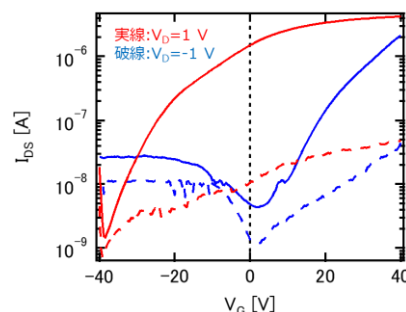


Fig. 2 I<sub>DS</sub>-V<sub>G</sub> characteristics of Ni/GeCH<sub>3</sub>/Ti FET.

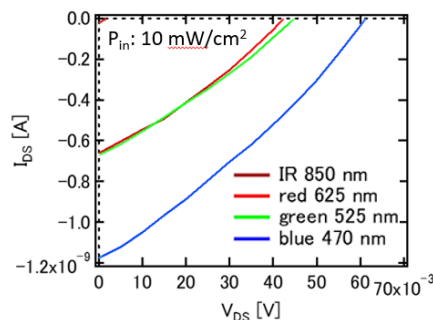


Fig. 3 I<sub>DS</sub>-V<sub>DS</sub> characteristics of Ni/GeCH<sub>3</sub>/Ti FET.

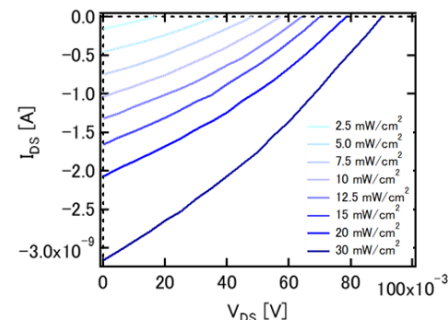


Fig. 4 Light power dependence of I<sub>DS</sub>-V<sub>DS</sub>.



17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.1 カーボンナノチューブ, 他のナノカーボン材料

## [16a-A31-1~11] 17.1 カーボンナノチューブ, 他のナノカーボン材料

[16a-A31-1]

AI支援によるカーボンナノチューブ・ナノカンチレバーの効率的な作製

○田所 幸浩<sup>1</sup>、舟山 啓太<sup>1</sup>、河野 圭祐<sup>1</sup>、三浦 篤<sup>1</sup>、廣谷 潤<sup>2</sup>、大野 雄高<sup>2</sup>、田中 宏哉<sup>1</sup> (1.豊田中研、2.名大)

[16a-A31-2]

カーボンナノチューブの負性容量

○平岡 圭太<sup>1</sup>、谷岡 優樹<sup>1</sup>、松尾 海飛<sup>1</sup>、白石 真弥<sup>1</sup>、孫 勇<sup>1</sup> (1.九工大工)

[16a-A31-3]

カーボンナノチューブ不揮発性メモリ素子におけるCNT潰れ構造の諸物性

○森本 崇宏<sup>1</sup>、山田 貴壽<sup>1</sup>、藤井 香里<sup>1</sup>、小橋 和文<sup>1</sup> (1.産総研)

[16a-A31-4]

コイルのない2抵抗構造の平面型インダクタの開発

○(M2)安永 光<sup>1</sup>、酒井 啓之<sup>1</sup>、白石 真弥<sup>1</sup>、孫 勇<sup>1</sup> (1.九工大工)

[16a-A31-5]

デバイス作製プロセスによるカーボンナノチューブへの影響：ラマンスペクトルにおけるG/D比の変化

○内山 晴貴<sup>1</sup>、武藤 大<sup>1</sup>、片浦 弘道<sup>2</sup>、大野 雄高<sup>1,3</sup> (1.名大工、2.産総研、3.名大未来研)

[16a-A31-6]

ポリマー配向を利用したカーボンマイクロコイルのらせん軸配向

○中島 悠輔<sup>1</sup>、望月 那生<sup>1</sup>、古川 怜<sup>1</sup> (1.電気通信大学)

[16a-A31-7]

カーボンナノチューブ複合紙を用いたガスセンサの金属粒子添加による応答性評価

○久保 竣太郎<sup>1</sup>、新井 皓也<sup>2</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,3</sup> (1.横国大院理工、2.三菱マテリアル、3.横国大 IMS)

[16a-A31-8]

半導体型CNTネットワークを用いたMEMSボロメータの低周波雑音特性

○田中 朋<sup>1,2</sup>、佐野 雅彦<sup>1</sup>、野口 将高<sup>1,2</sup>、宮崎 孝<sup>1,2</sup>、宮本 俊江<sup>1,2</sup>、金折 恵<sup>2</sup>、弓削 亮太<sup>1,2</sup> (1.日本電気、2.産総研)

[16a-A31-9]

n型化CNT複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の性能向上検討

○清水 千寛<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大院理工、2.横国大 IMS)

[16a-A31-10]

カーボンナノチューブ/グラフェンナノリボンネットワークのリザーバーコンピューティングへの応用

○(M2)古賀 優人<sup>1</sup>、宇佐美 雄生<sup>1,2</sup>、田中 啓文<sup>1,2</sup> (1.九工大生命体工、2.九工大Neumorphセンター)

[16a-A31-11]

カーボンナノチューブ複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の吸水性制御による性能向上検討

○舘 和英<sup>1</sup>、新井 皓也<sup>2</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,3</sup> (1.横国大理工、2.三菱マテリアル、3.横国大 IMS)

---

## AI 支援によるカーボンナノチューブ・ナノカンチレバーの効率的な作製

### Efficient AI-Assisted Fabrication of Carbon Nanotube-Based Nanocantilever

豊田中研<sup>1</sup>, 名大<sup>2</sup> ◯田所 幸浩<sup>1</sup>, 舟山 啓太<sup>1</sup>, 河野 圭祐<sup>1</sup>, 三浦 篤<sup>1</sup>, 廣谷 潤<sup>2</sup>, 大野 雄高<sup>2</sup>,  
田中 宏哉<sup>1</sup>

Toyota Central R&D Labs, Inc.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, ◯Yukihiro Tadokoro<sup>1</sup>, Keita Funayama<sup>1</sup>, Keisuke  
Kawano<sup>1</sup>, Atsushi Miura<sup>1</sup>, Jun Hirotani<sup>2</sup>, Yutaka Ohno<sup>2</sup>, Hiroya Tanaka<sup>1</sup>

E-mail: y.tadokoro@ieee.org

カーボンナノチューブ (CNT) から構築されたナノスケールのカンチレバー (ナノカンチレバー) は、基礎科学分野やセンシング応用などで従来より大きな注目を浴びている。しかし、従来の製造技術では、カンチレバーを形成するために必要な電極の配置や単一 CNT の精密観察などで膨大な手間と時間が必要となっている。

そこで本研究では、多数の CNT ベースのナノカンチレバーを効率的に製造するため、AI を用いた作成方法を提案する[1]。深層学習アルゴリズムを使用して基板上にランダムに配置された単一の CNT を SEM 画像より識別し、その正確な位置を測定する。これを基に単一 CNT それぞれに対してナノカンチレバーを形成するための電極位置 (x, y 座標及び角度) を算出する。この位置情報を用いて、EB 描画による電極形成の際に必要な CAD 図面を自動的に作成する。

この提案手法を用いて作製実験にトライした。まず、深層学習アルゴリズムとして Faster R-CNN[2]を使用し、学習モデルの訓練データとして 2080 個の単一 CNT を含む 1404 個の SEM 画像を準備した。モデルの学習を行った後に提案手法による作製実験を実施したところ、単一 CNT の認識から CAD 図面作成までの一連のプロセスがわずか 2 秒で完了した。これは、手動で行う際に必要な時間：約 12 時間に対して大幅に短縮された結果である。また、単一 CNT の測定誤差は認識された CNT の 90% で 200 nm となり、電極サイズ (幅 300nm、長さ 1μm) に十分収まるものである。その結果、1 回の作製プロセスで 34 個以上のナノカンチレバーの製造に成功した。

この高い精度と効率は、低電圧で出力電流を生成できる CNT ベースのナノカンチレバーを使用した大量のフィールドエミッタの開発に貢献し、先進的なセンシングや IoT デバイスの設計と実装[3]に新しい可能性を開くものである。

- [1] Y. Tadokoro, K. Funayama, K. Kawano et al. Artificial-intelligence-assisted mass fabrication of nanocantilevers from randomly positioned single carbon nanotubes. *Microsyst. Nanoeng.* **9**, 32 (2023)
- [2] S. Ren, K. He, R. Girshick, et al. Faster R-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks. In *Advances in Neural Information Processing System* (2015)
- [3] S. Ren, K. He, R. Girshick, et al. Faster R-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks. In *Advances in Neural Information Processing System* (2015)

## カーボンナノチューブの負性容量

### Negative capacitance of MWCNT pellet

九工大工, °(M2) 平岡 圭太, 谷岡 優樹, 松尾 海飛, 白石 真弥, 孫 勇

Kyushu Inst Univ., °Keita Hiraoka, Yuki Tanioka, Kaito Matsuo, Masaya Shiraishi, and Yong Sun

E-mail: hiraoka.keita155@mail.kyutech.jp

**[緒言]** コンデンサの薄型化に頼らずに静電容量を増大させ、トランジスタの高性能化を図るなどの応用が期待できることから、負性容量現象に注目した。本研究では、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の電気的特性の調査および負性容量の発生原理の探求を目的として実験を行った。

#### [実験方法]

多層カーボンナノチューブ粉末をプレスし、ペレット試料を作製した。試料の片面に導電性接着剤のついた Al 電極を付けてチャンバー内に入れ、Cu 電極を上から被せた。Figure 1 はチャンバー内部の試料設置の模式図である。上側の Cu 電極にはネジが取り付けられており、CNT と Cu 間の距離を縮めることができる。大気中および真空中で CNT-Cu 間距離、交流周波数、交流振幅及び直流バイアスを変化させながら容量の測定を行った。

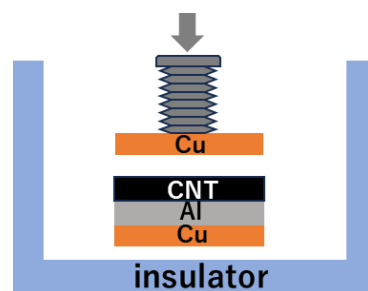


Figure 1 チャンバー内部の模式図

#### [結果と考察]

大気中と真空中で比較した結果、真空中の方が大きな負性容量を示した。figure2 は真空中において CNT-Cu 間距離、交流周波数および直流バイアスを変化させた際の容量を示した三次元グラフである(交流振幅 1.7V)。この結果から、負性容量の発生は交流周波数、CNT-Cu 間距離に大きく依存することがわかった。これらのことから、トンネル電流が発生しやすい条件において大きな負性容量を示しており、負性容量の発生にはト

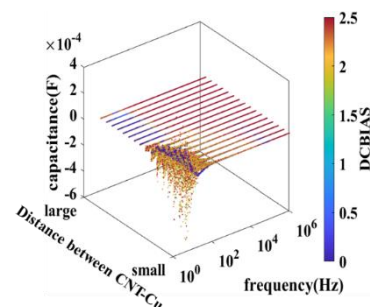


Figure 2 振幅 1.7V における容量

ンネル電流が寄与していると考えられる。また、交流振幅 1.7V における時定数を調査した結果、高周期側、すなわち低周波数側でより大きな時定数を示した。すなわち、低周波数領域において大きな時定数によって持続時間の長いトンネル電流が発生しており、このことから低周波数領域における負性容量発生はトンネル電流によるものであると考察した。

#### [結論]

真空中、低周波数領域において負性容量が観測された。電極間距離が小さいほど顕著にみられ、交流振幅や直流バイアスにも依存した。つまり、これらのパラメータを変えることで負性容量の発生やその大きさを制御できる可能性がある。さらに時定数を調査した結果、低周波数領域において時定数が大きくなっており、持続時間の長いトンネル電流が発生していることがわかった。以上の結果から、トンネル電流の存在が負性容量発生メカニズムに関わっていると考えられる。

#### [参考文献]

(1) Yong Sun, Kenta Kirimoto, Hayami Hattori, Yuto Kitamura, Enda Fan, and Koichi Onishi: Electric field and oxygen concentration-dependent transport properties of nano-graphene oxide, J. Appl. Phys. vol. 9, 095010 (2019)



# カーボンナノチューブ不揮発性メモリ素子における CNT 潰れ構造の諸物性

## Physical and electrical properties of collapsed carbon nanotubes inside nonvolatile memory resistors

産総研<sup>1</sup>

○森本崇宏<sup>1</sup>、山田貴壽<sup>1</sup>、藤井香里<sup>1</sup>、小橋和文<sup>1</sup>

AIST<sup>1</sup>

○Takahiro Morimoto<sup>1</sup>, Takatoshi Yamada<sup>1</sup>, Kaori Fujii<sup>1</sup>, Kazufumi Kobashi<sup>1</sup>,

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

カーボンナノチューブ (CNT) を用いた不揮発性メモリ素子 (CRAM) [1,2]は、メモリとしての高い基本特性 (不揮発性・高速書き込み性・高書き込み耐性・高い情報保持力) と商用化への高いポテンシャル (低コスト性・スケール性・既存半導体プロセスとの適応性) も備えた、抵抗変化型の次世代メモリ素子である。一方で、CRAM の抵抗変化時の物理機構や、電極/CNT 界面の挙動など、未解明な部分も多く残されており、特性向上に向けた設計指針を明確にするためにも、動作メカニズムの解明が求められている。前回 (第 71 回春季学術講演会) 応用物理学会[3]において、我々はこの CRAM 素子における基本構造が、CNT が潰れてスタック・バンドル化した構造であることを報告した。本講演では、これら CNT 潰れ構造が示す諸物性、特に特異な電気伝導特性を中心に報告を行う予定で有る。

図 1 (a)は CRAM 素子の基本構造である、円筒構造が潰れ扁平し積層した CNT の TEM 像である。これまで報告が有るように、CNT が扁平する事で金属的な CNT においても数十 meV 程度のエネルギーギャップが開くなど、潰れたことによる伝導特性の変化は CRAM の特性を理解するうえで重要なポイントとなって来る。そこで、単一の CNT 潰れバンドル構造の電気特性を評価する為に、SEM 観察下でのプロービングによる電気特性評価を試みた。IV 特性を繰り返し測定する事で、CRAM 素子における CNT 潰れバンドル構造は抵抗の不可逆的な低下と、線形の金属的な変化を示すことが明らかとなった。本講演では様々な CNT 種や処理条件との比較を示すとともに、CRAM 素子動作との関係性についても議論を行う予定である。この成果は、国立研究開発法人新

エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業 (JPNP21029) の結果得られたものです。

[1] D. C. Gilmer et al., Nanotechnology, 29, 134003 (2018)

[2] K. Hata, NT23, p103 (2023). [3]

森本崇宏 他、22p-32A-8 (2024)

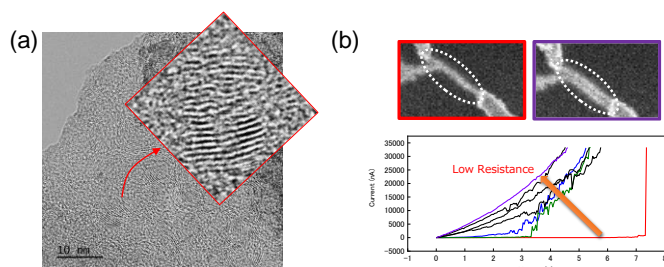


図 1 . (a) TEM image of the collapsed and stacked CNTs inside the CRAM. (b) SEM and IV characteristics for individual bundled collapsed CNT. The IV curves showed an apparent change in lower resistance and metallic-like behaviors.

## コイルのない2抵抗構造の平面型インダクタの開発

### Development of planar inductor with two-resistor structure without coil

九工大工, °(M2) 安永 光、酒井 啓行、白石 真弥、孫 勇

Kyushu Inst., °Hikaru Yasunaga, Hiroyuki Sakai, Masaya Shiraishi, and Yong Sun

E-mail: yasunaga.hikaru361@mail.kyutech.jp

#### 1. 緒言

電流が抵抗を通過する際、電子の移動速度が低下することにより抵抗の両端に電荷が蓄積し容量が形成される。微分電流 $dV/dR$ がオーム電流 $V/R$ より小さい場合、容量は正になる。逆に、オーム電流が大きい場合、容量は負になると考えられる。本研究では、負の微分抵抗を持つ多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の利用に加え、2抵抗 MWCNT/MWCNT 構造の界面に空間を作り、トンネル電流を発生させることで微分電流 $dV/dR$ を増加させ、この2抵抗構造の容量及びインダクタンス特性について調査した。

#### 2. 実験方法

MWCNT 粉末をプレスしペレットに成型、その後ペレットの片面にカーボン系粘着剤の付いたアルミ電極を貼り付けた。同一条件下で二つのペレットを作製し真空チャンバーに入れ、MWCNT ペレットが向かい合うように2抵抗構造を形成した。また、ネジを使い二つの抵抗間の距離( $d$ )を縮め接触面積を増加させながら、インピーダンスアナライザを用いて測定を行った。

#### 3. 結果と考察

図1(a)に直流バイアス及び交流振幅を2.5Vに固定した場合の、異なる $d$ における容量の周波数依存性を示す。図中のカラーバーは測定回数を表している。周波数が $10^4$  Hz以下の低周波領域では、 $d$ が大きい場合容量は正になり、小さい場合は負になった。 $d$ が小さい時、トンネル電流により抵抗 $R$ が減少し、 $dV/dR > V/R$ を満たしたため負性容量が発生したと考えられる。また、図1(b)に直流バイアス0V、AC振幅1~5Vにおけるインダクタンスの周波数依存性を示す。100 Hz以下の領域では $10^{-4}$  H、それ以上では $10^{-8}$  Hのインダクタンスが得られた。この結果より、コイルのない平面型インダクタの可能性が示唆された。

#### 4. 結論

2抵抗構造によりキャパシタが形成され、その容量値は2抵抗の界面構造と印加バイアスを変えることで、正から負まで変化させることができた。負性容量の生成には、2抵抗を通過する微分電流がオーム電流より大きくなければならず、トンネル電流の導入によりこれを実現することができた。また、負性容量はインダクタンスの存在を意味し、コイルのない平面型インダクタデバイスの実現が期待される。

参考文献 R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. Lond. A 119, 173 (1928).

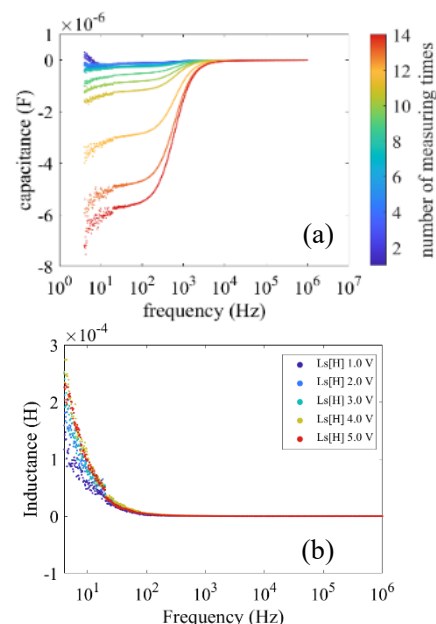


図1. 各抵抗間距離及びDCバイアスにおける容量(a)とインダクタンス(b)の周波数依存性

# デバイス作製プロセスによるカーボンナノチューブへの影響： ラマンスペクトルにおける G/D 比の変化

## The influence of device fabrication process on the carbon nanotubes: changes in G/D ratio in Raman spectra

名大工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, 名大未来研<sup>2</sup> ○内山 晴貴<sup>1</sup>, 武藤 大<sup>1</sup>, 片浦 弘道<sup>2</sup>, 大野 雄高<sup>1,3</sup>

Dept. of Electronics, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, IMASS, Nagoya Univ.<sup>3</sup>

○Haruki Uchiyama<sup>1</sup>, Dai Muto<sup>1</sup>, Hiromichi Kataura<sup>2</sup>, Yutaka Ohno<sup>1,3</sup>

E-mail: yohno@nagoya-u.jp

カーボンナノチューブ(CNT)薄膜トランジスタ(TFT)は高い移動度や機械的柔軟性を備え、フレキシブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。最近、低欠陥(G/D 比>300)の半導体 CNT を分離・精製する技術[1]が確立されたが、TFT 作製プロセスで G/D 比の著しい低下が確認された。本研究では、デバイス作製プロセスが CNT の G/D 比に与える影響を報告する。

Poly-L-lysine で修飾した Si / SiO<sub>2</sub> 基板を半導体 CNT 分散液(0.5 % コール酸ナトリウム)に浸漬し、高密度で均一な CNT 薄膜を成膜した。その試料((1)Pristine)に対して次の処理をそれぞれ施した試料を準備した：(2)アルカリ現像液 (MICROPOSIT, CD-26) 浸潤, (3)有機溶媒(MICROPOSIT, Remover 1165)浸潤, (4)紫外線露光, (5)フォトリソグリス(MICROPOSIT, S1813), (6)リフトオフレジスト(KAYAKU Advanced Materials, Inc., LOR3A)塗布。試料(5), (6)はベーク後, リムーバー1165 を用いてレジストを除去した。CNT の結晶性はラマン分光測定(532 nm, 10 kW/cm<sup>2</sup>)で評価した。

Fig. 1(a)に G<sup>+</sup>ピーク強度で規格化したラマン分光スペクトルを示す。G<sup>+</sup>/D 比 28 の試料(1)に対し, リムーバーに浸潤した試料(3)は G<sup>+</sup>/D 比が 55 に増加した。一方, LOR を使用した試料(6)では G<sup>+</sup>/D 比が 15 に悪化した。AFM で表面形状を測定したところ, Fig. 1(b)に示すように試料(6)は CNT 上に粒子状の汚れが確認された。レジストプロセスが CNT の G/D 比を低下させることから, 残渣除去プロセスや表面保護膜の導入が必要である。

[1] H. Kataura *et al.*, *The 66th FNTG general symposium*, 3-2 (2024).

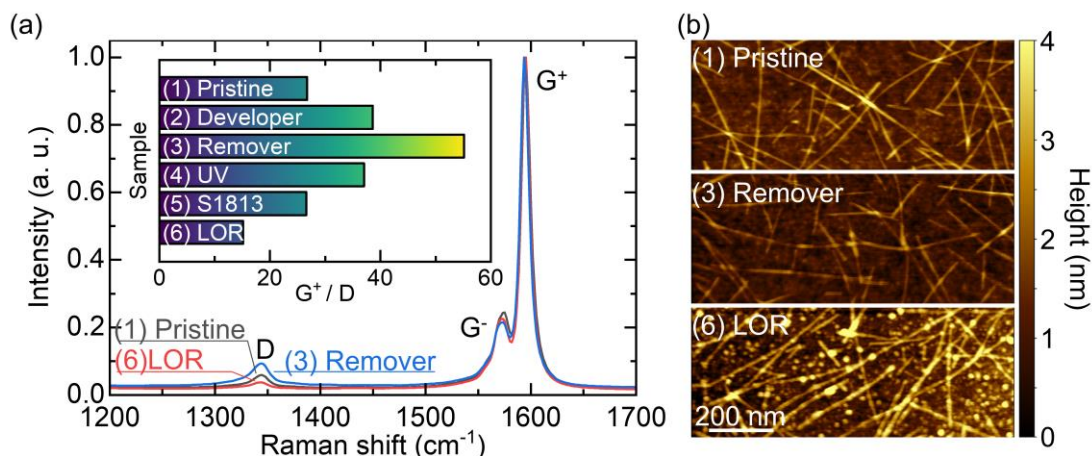


Figure 1. (a) Raman spectra of CNT normalized by the intensity of the G<sup>+</sup> peak. The inset shows the G<sup>+</sup>/D ratio after different processes. (b) AFM image of the CNT thin film.

**応用物理学会学術講演会予稿のタイトル****Title of Extended Abstract of the Japan Society of Applied Physics****応物大工<sup>1</sup>, 応物中研<sup>2</sup> ○(B)応物 太郎<sup>1</sup>, (M1)応物 花子<sup>2</sup>****Oubutsu Univ.<sup>1</sup>, Oubutsu Central Research Lab.<sup>2</sup>, °Taro Oubutsu<sup>1</sup>, Hanako Oubutsu<sup>2</sup>****E-mail: oubutsu@jsap.or.jp**

本文は1段組,あるいは2段組で作成してください。図表はカラーで作成しても結構です。予稿集DVDにはカラーのまま収録されます。図表とその説明文は英文を使用してください。明朝体とTimes Romanを本文のフォントとして使用することを推奨します。

★登壇者でポストク等の学生区分に関する記号を掲載希望の方は、プログラムに掲載することが可能です。

B: 学士課程あるいはそれに準ずる課程在籍者

M1: 修士課程 (博士前期課程) 第1学年在籍者

M2: 修士課程 (博士前期課程) 第2学年在籍者

D: 博士課程 (博士後期課程) 在籍者

P: ポストクの職に就いている研究者

プログラム記載例: ○(B)応物太郎<sup>1</sup>, (M1)応物花子<sup>2</sup> . . .



# カーボンナノチューブ複合紙を用いたガスセンサの 金属粒子添加による応答性評価

Evaluation for responsiveness of gas sensor using carbon-nanotube-composite paper  
with metal particle

横国大院理工<sup>1</sup>, 三菱マテリアル<sup>2</sup>, 横国大 IMS<sup>3</sup> °久保 竣太郎<sup>1</sup>, 新井 皓也<sup>2</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,3</sup>  
Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, Mitsubishi Materials<sup>2</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>3</sup>  
°Shuntaro Kubo<sup>1</sup>, Koya Arai<sup>2</sup>, Takahide Oya<sup>1,3</sup>  
E-mail: kubo-shuntaro-zy@ynu.jp

## 1. はじめに

ガスセンサは可燃性を有する水素や、人体に有毒である二酸化窒素や一酸化炭素などの気体を検出することで、人々の安全と健康を守る重要な役割を果たしている。また、その安全性を高めるためにガスセンサの高感度化や高速応答性が求められる。

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, 以下 CNT) は特定のガスに曝された際にそのガスに対して高い感度を示す<sup>[1]</sup>ことが知られており、ガスセンサとしての利用に注目が集まっている。しかし、CNT がナノスケールで単体では扱いにくいことが問題として挙げられる。そこで、本研究では複合材料として軽量、安価で取り扱いやすい紙と CNT とを複合した CNT 複合紙<sup>[2]</sup>を使用したガスセンサの開発を目標とする。

前回報告<sup>[3]</sup>では、CNT 複合紙の異なる形状による応答性について報告した。今回は金属粒子、特に ZnO の添加による CNT 複合紙のガスへの応答性の検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法及び結果

CNT 複合紙は和紙作りに用いられる紙漉き法に学んだ手法で作製する<sup>[2]</sup>。CNT 分散液には多層 CNT である NC7000 と分散剤として SDS、パルプ分散液にはユーカリ由来の物を用いる。二つの分散液を混合し、専用の機材を用いて脱水、熱プレスにより CNT 複合紙の形成、乾燥を行う。その後、作製した CNT 複合紙を適当な大きさに切り出し、硝酸に 1 時間浸すことで導電性を阻害する SDS を除去する。その後、ZnO を用いて作製した分散液を CNT 複合紙に添加しガスセンサ紙とする。

作製したガスセンサ紙を測定装置に接続しガスを流入させ抵抗値の変化を測定する。

CNT 複合紙を酸素ガスに曝することによる抵抗値変化の結果 (Fig.1) から ZnO を添加することでガスセンサ紙の酸素ガス応答性が変化することが確認できた。そのため CNT 複合紙に金属粒子を添加することでガスの応答性に影響を与え、ガスの選択性を高めることができる可能性があると考えられる。今後は酸素ガス以外のガスでの応答性変化についても検討を行う。詳細については講演にて報告する。

## 謝辞

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。また、本研究の遂行にあたりサポートいただいた(株)巴川コーポレーションに感謝申し上げる。

## 参考文献

- [1] O. K. Varghese, et al., Sensors and Actuators B 81, 32-41 (2001).
- [2] T. Oya, et al., Carbon 46, 169-171 (2008).
- [3] 久保 他, 第 71 回応物春季学術講演会, 22p-P07-15 (2024).

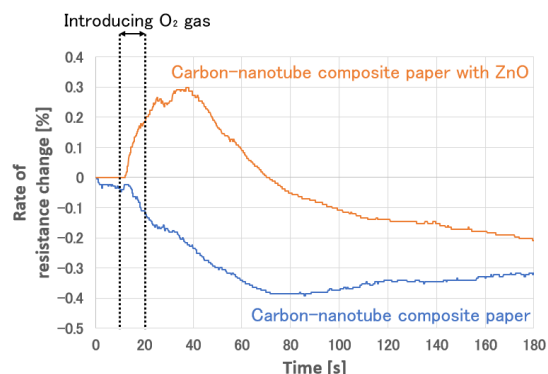


Fig.1 Rate of resistance change of carbon-nanotube-composite papers with and without ZnO.

# 半導体型 CNT ネットワークを用いた MEMS ボロメータの低周波雑音特性

## Low-frequency Noise of MEMS Bolometer with Semi-conducting CNT Networks

日本電気<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup>, ○田中 朋<sup>1,2</sup>, 佐野 雅彦<sup>1</sup>, 野口 将高<sup>1,2</sup>, 宮崎 孝<sup>1,2</sup>,

宮本 俊江<sup>1,2</sup>, 金折 恵<sup>2</sup>, 弓削 亮太<sup>1,2</sup>

NEC<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, ○Tomo Tanaka<sup>1,2</sup>, Masahiko Sano<sup>1</sup>, Masataka Noguchi<sup>1,2</sup>, Takashi Miyazaki<sup>1,2</sup>,

Toshie Miyamoto<sup>1,2</sup>, Megumi Kanaori<sup>2</sup>, Ryota Yuge<sup>1,2</sup>

E-mail: tomotanaka@nec.com

マイクロボロメータ型赤外線検出器は、冷却機構を必要とせず2次元アレイ化も容易な、安価で軽量の赤外線カメラの一つである。ボロメータ材料を内包した受光部は、基板と細い梁で電氣的熱的に接続される。受光部が赤外線を吸収すると温度が上昇し、それに伴うボロメータ材料の電気抵抗変化を読み出すことで、赤外線入射光量を算出する。そのため感度はボロメータ材料の抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance : TCR)に強く律速される。我々は電界誘起層形成法で抽出された半導体型カーボンナノチューブ(CNT)ネットワークが大きな TCR を持つことを見出し<sup>[1]</sup>、これを用いたマイクロボロメータ型赤外線検出アレイの製造プロセスを開発し、その感度特性を報告してきた<sup>[2]</sup>。今回その低周波雑音特性を評価した。

雑音の評価には、前回報告した感度測定と同様の単素子状の TEG (Test Element Group)<sup>[2]</sup>を用いた。Fig. 1 内にその評価系を示す。真空デューワー内に TEG が形成されたセンサチップを設置し、センサ素子とロード抵抗に直列に電圧を印加、センサ素子とロード抵抗間の電位をカレントアンプで増幅し、スペクトラルアナライザで雑音の周波数依存性を測定した。ロード抵抗はセンサ素子と同程度の抵抗値のものを選定した。Fig. 1 に低周波雑音の電圧依存性を示す。一般的に MEMS ボロメータは 100 Hz 未満

のフレームレートで用いられ、これを元に測定周波数範囲を設定した。雑音密度は周波数におおよそ反比例し、 $1/f$  雑音が支配的であることが分かった。今後の比検出能の向上には、高 TCR 化による感度向上に加え、 $1/f$  雑音の低減も重要であることが示唆された。

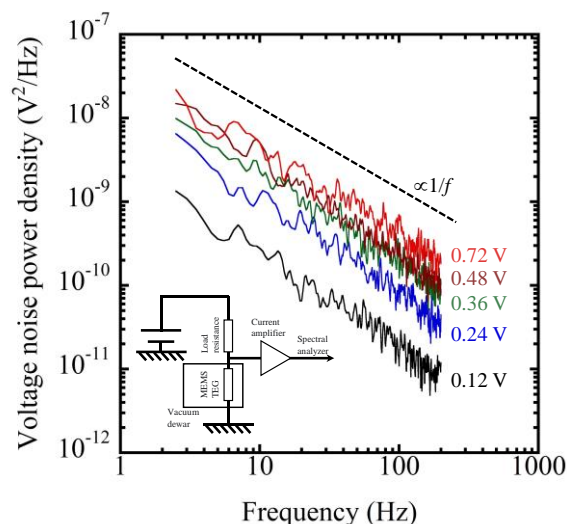


Fig. 1 Voltage noise power density and measurement setup.

### 参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*, Proc. SPIE **12534**, 125341U (2023).
- [2] 田中他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-32A-6 (2024).

【謝辞】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。

# n 型化 CNT 複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の性能向上検討

Study on improving power generating efficiency of paper dye-sensitized solar cell

using n-type semiconducting carbon-nanotube-composite-paper

横国大院理工<sup>1</sup>, 横国大 IMS<sup>2</sup>, 清水 千寛<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup>

Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>2</sup> C. Shimizu<sup>1</sup>, T. Oya<sup>2</sup>

E-mail: shimizu-chihiro-rt@ynu.jp

## 1. 研究背景・目的

環境問題への関心から、近年再生可能エネルギーが注目を集めている。その中でも太陽光発電・太陽電池の研究が盛んに行われている。本研究では、低コストで作製が容易な太陽電池である色素増感太陽電池（以下 DSSC）<sup>[1]</sup>に着目し、カーボンナノチューブ（以下 CNT）と組み合わせた DSSC 開発を目標としている。

CNT は様々な特性を持つ材料であるが、ナノスケールである点から単体での応用が困難である。そこで本研究では、CNT を紙の原材料であるパルプと混ぜ合わせることで扱いの容易な“CNT 複合紙<sup>[2]</sup>”を開発した。CNT はその構造により、金属的性質、半導体的性質を持つため、それぞれの性質を持った CNT 複合紙を正極と負極に用いることで紙製の DSSC を作製することが可能であり、環境の負荷が少ない紙デバイスの実現が期待される。

一般的に DSSC は n 型半導体電極を用いるため CNT 複合紙を n 型ドーピングする必要がある。以前の報告<sup>[3]</sup>では水酸化カリウムを用いたドーピングを行っていたが、n 型安定性などの課題があった。そこで今回の報告では、文献<sup>[4]</sup>を参考に、陽性界面活性剤であるジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド (DODMAC) による分散を行い、それを用いて CNT 複合紙を作製、アルゴン・水素雰囲気下でアニールすることで n 型 CNT 複合紙の作製を行う。この手法による n 型化によって n 型化の長期安定性が見込めるため、これを利用した紙 DSSC の作製と性能評価を目的とした。

## 2. 実験方法・結果

CNT 複合紙は紙漉き法により作製する。純水、CNT、DODMAC の混合液を超音波分散することで CNT 分散液を作製する。これと別に

用意したパルプ分散液を混合し、脱水、熱プレスにより複合紙を作製する。作製した半導体型 CNT 複合紙を赤外線加熱炉内に配置し、アルゴン、水素環境下でアニール処理を施すことで n 型ドーピングする。それを紙 DSSC に組み込み、疑似太陽光(1000W/m<sup>2</sup>)を照射し、半導体パラメータアナライザを用いて I-V 特性を測定した。結果として、従来の n 型ドーピング手法と比べて大幅な性能向上がみられた (Fig.1)。持続性等の詳細検討については講演にて報告する。

## 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**, 169, 2008.
- [3] 尾形 他, 応物秋季講演会, 5p-PA1-15, 2017.
- [4] Y. Amma, et al., Sci Rep **12**, 21603, 2022.

## 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、サポートいただいた(株)巴川コーポレーションに感謝申し上げます。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。

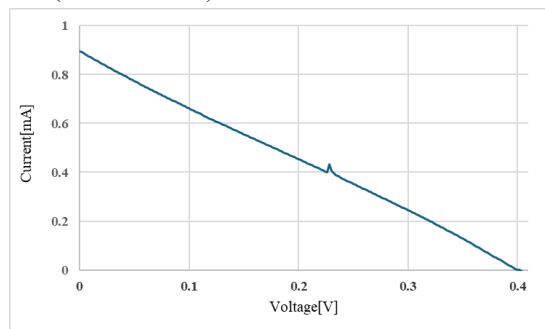


Fig.1 Current-voltage characteristics of paper dye-sensitized solar cell

## カーボンナノチューブ/グラフェンナノリボンネットワークの リザーバーコンピューティングへの応用

### Carbon nanotube/Graphene nanoribbon network for reservoir computing

九工大生命体工<sup>1</sup>, 九工大 Neumorph センター<sup>2</sup> 古賀 優人<sup>1</sup>, 宇佐美 雄生<sup>1,2</sup>, 田中 啓文<sup>1,2</sup>

Kyushu Inst. Tech. LSSE.<sup>1</sup>, Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center.<sup>2</sup>

○Yuto Koga<sup>1</sup>, Yuki Usami<sup>1,2</sup>, Hirofumi Tanaka<sup>1,2</sup>

E-mail: [tanaka@brain.kyutech.jp](mailto:tanaka@brain.kyutech.jp)

【緒言】リザーバーコンピューティング(RC)は、リザーバー層と出力層間の重み更新を行うため、従来の人工知能のシステムと比べ消費電力を減らすことが期待できる。最近では、リザーバー層を材料系で置換したインマテリアルリザーバーが報告されている<sup>[1]</sup>。本研究では、二層カーボンナノチューブ(DWNT)とグラフェンナノリボン(GNR)のネットワークをリザーバー層として利用した。線形電気特性を示す DWNT とジャンクション部分で非線形電気特性が発生する GNR<sup>[2]</sup>の混合物は多様な出力を示し、高い RC 性能につながると期待できる。

【実験方法】GNR は、アンジップ剤 poly[m-phenylenevinylene-co-(2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene)] (PmPV)を用いたアンジップ法により DWNT を長軸方向に切り開くことで作製した。本研究では、DWNT/GNR (PmPV 無)、DWNT/GNR (PmPV あり) 溶液を放射状パターン of 16 電極基板に滴下してサンプルを作製した。

【結果と考察】作製したサンプルの構造解析を AFM、SEM を用いて行ったところ、高さが 1nm 以下の線状物質が確認でき、DWNT をアンジップした GNR の生成に成功した (Fig. 1)。IV 計測と FFT 解析、リサージュ曲線の結果から PmPV 有 DWNT/GNR ネットワークが非線形電気特性と高次高調波特性、位相差 (Fig. 2) を示すことを確認した。最後に、FFT 解析に用いたものと同様の出力を使って波形生成タスクを行った。PmPV の存在により予測精度が 5% 向上 (Fig. 3) した。これらの結果から、PmPV がネットワーク内に存在することで、キャパシタンスの発生、そして波形生成の精度向上を実現し、IMRC として有用なデバイスの作製に成功した。

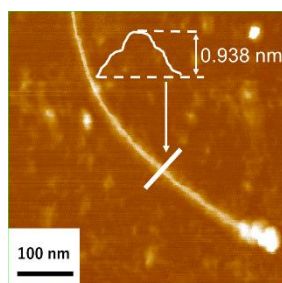


Figure 1. AFM image

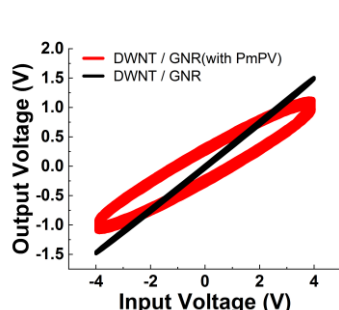


Figure 2. Lissajous plots

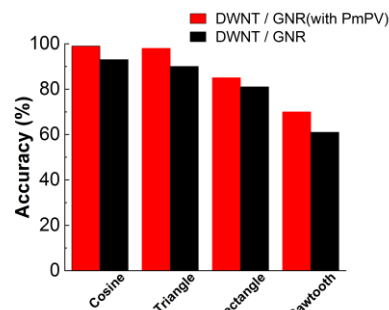


Figure 3. Result of waveform generation task

[参考文献] [1]T. Kotooka et al. Appl. Phys. Express 16, 014002 (2023).

[2] L. Bolin, (2016), (Master Thesis, Kyushu institute of technology)



## カーボンナノチューブ複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の 吸水性制御による性能向上検討

Improvement of power generating efficiency of transpiration-type thermoelectric power generation paper based on CNT-composite paper by controlling its liquid absorption ability  
横国大理工<sup>1</sup>, 三菱マテリアル<sup>2</sup>, 横国大 IMS<sup>3</sup>, 〇館 和英<sup>1</sup>, 新井 皓也<sup>2</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,3</sup>  
College Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.<sup>1</sup>, Mitsubishi Materials<sup>2</sup>, IMS, Yokohama Nat'l Univ.<sup>3</sup>  
Kazuhide Yakata<sup>1</sup>, Koya Arai<sup>2</sup>, Takahide Oya<sup>1,3</sup>

### 1. 研究背景・目的

熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電発電は、普段利用されることの少ない排熱からエネルギーを取り出せるという利点から、近年注目を集めている。本研究では大きなゼーベック係数を持ち、熱電材料として優れた特性を持つカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、それを利用した新たな熱電発電の開発を目標としている。

CNT は様々な特性を持つ材料であるがナノスケールである点から、単体で扱うことが困難である。そこで我々は CNT と紙を複合した“CNT 複合紙”を作製することで CNT の取り扱いを容易にする<sup>[1]</sup>。また、CNT 複合紙の元を成す材料の一つが紙であるという利点を活かし、液体を含んだ複合紙から液体が蒸発する際の気化熱を利用して温度差を生み出す、熱源を必要としない「蒸散型熱電発電紙」を開発した<sup>[2]</sup>。また、複合紙は材料・作製方法によって液体の吸いやすさを改変できることが分かっている。

そこで今回の報告では、二種類の作製方法を組み合わせて作製した二段構造の複合紙を用いた蒸散型熱電発電紙の検討を行う。通常 p 型の CNT 複合紙の一部分を水の吸いにくい構造で作製することで熱的な pn 接続型の実現が期待できる。

### 2. 実験方法

CNT 複合紙は和紙作りに用いられる紙漉き法を利用して作製する。純水と単層 CNT、分散剤として SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)を混合し超音波分散した分散液と、パルプを純水に分散させたパルプ分散液を混合する。紙漉きにより水分を取り除いたあとに、複合紙の半分を熱プレス、もう半分はプレスせずオーブンで乾燥させ、成型した。これによりプレスした側は低吸水性、オーブンのみでの乾燥をさせた側は高吸水性となる。作製した複合紙に関して、二種の成型方法の境界が容器内の純水に浸すように固定する(Fig.1)。このとき、高吸水側の上部では、毛細管現象によって持ち上げられた水が蒸発することによる気化熱によって、水に浸かっている下部より温度が低下する。一方で、低吸水性側では気化熱が生

じないため、上部が高温(室温)で下部が低温という状況が生じ、高吸水側から低吸水性側でより大きな温度差が獲得可能になる。

また比較のため、熱プレス乾燥のみ、オーブン乾燥のみで作製した複合紙の中央を純水に浸し、同様の方法で測定を行う。

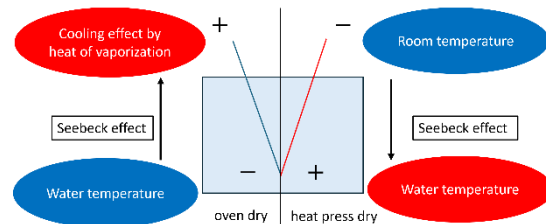


Fig. 1 Double-stage structure of transpiration type thermoelectric power generation paper

### 3. 実験結果

熱プレス、オーブン乾燥を行った複合紙(No.1)とオーブン乾燥のみを行った複合紙(No.2)、熱プレス乾燥のみを行った複合紙(No.3)の各測定結果を Table1 に示す。温度差 1K あたりの起電力は No.1 では  $78\mu\text{V/K}$ 、No.2 では  $20\mu\text{V/K}$  となった。Table1 により、熱プレス乾燥、オーブン乾燥のみでは大きな起電力は発生せず、熱プレス、オーブン乾燥ともに行った二段構造のデバイス是有効な起電力が生じたことがわかる。その他の条件での結果の詳細については、講演にて報告する。

Table 1 Experimental results. (T1: right side, and T2: left side temperatures in air.)

The number of papers	T1[°C]	T2[°C]	V[μV]
No.1	20.8	21.8	78
No.2	20.7	20.8	2
No.3	20.8	20.8	6

### 参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169 (2008).
- [2] 亀川 他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B203-8(2022).

### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽)(JP23K17814)の助成を受けて実施された。

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.1 カーボンナノチューブ, 他のナノカーボン材料

## [16p-A31-1~20] 17.1 カーボンナノチューブ, 他のナノカーボン材料

[16p-A31-1]

浮遊触媒気相成長法によるCNT合成条件最適化に向けたその場ラマン分光測定技術の開発

○新垣 良秋<sup>1</sup>、藤森 利彦<sup>1,2</sup>、鄭 サムエル<sup>1</sup>、藤田 淳一<sup>1</sup> (1.筑波大数理、2.住友電工)

[16p-A31-2]

Random network formation of carbon nanotubes suspended between nano-pillars via kite-growth mechanism

○劉 元嘉<sup>1</sup>、井ノ上 泰輝<sup>1</sup>、小林 慶裕<sup>1</sup> (1.阪大工)

[16p-A31-3]

CoとIr触媒を用いた液相合成法による単層カーボンナノチューブ成長

仲見 果倫<sup>1</sup>、カマル サラマ<sup>2</sup>、才田 隆広<sup>1,2</sup>、○丸山 隆浩<sup>1,2</sup> (1.名城大理工、2.名城大ナノマテ研)

[16p-A31-4]

CNT合成におけるFe触媒寿命へのY層効果

○Le Huy Khuong Duy<sup>1</sup>、杉目 恒志<sup>2</sup>、中野 貴之<sup>1</sup>、井上 翼<sup>1</sup> (1.静岡大院工、2.近畿大院総理工)

[16p-A31-5]

その場DRIFTS測定によるカーボンナノチューブ成長下における $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{SiO}_2$ 担持Co触媒粒子上でのエタノール分解過程の分析

○小山 征哉<sup>1</sup>、才田 隆広<sup>1,2</sup>、丸山 隆浩<sup>1,2</sup> (1.名城大理、2.名城ナノ研)

[16p-A31-6]

Thermal defect healing of various kinds of single-walled carbon nanotubes in reactive environment

○Man Shen<sup>1</sup>、Taiki Inoue<sup>1</sup>、Yoshihiro Kobayashi<sup>1</sup> (1.Osaka Univ. Appl Phys)

[16p-A31-7]

STM-TERSを用いた単層カーボンナノチューブのカイラル角とGバンド強度の相関の分析

○服部 卓磨<sup>1</sup>、瀬田 賢斗<sup>1</sup>、春名 泰成<sup>1</sup>、斎藤 彰<sup>1</sup>、桑原 裕司<sup>1</sup> (1.阪大院工)

[16p-A31-8]

単層カーボンナノチューブの成長に対する多機能ガス原料の速度論的影響の個別追跡

○大塚 慶吾<sup>1</sup>、堀澤 駿太<sup>1</sup>、丸山 茂夫<sup>1</sup> (1.東大工)

[16p-A31-9]

その場XAFS測定によるNi触媒からの単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明

○水野 慎也<sup>1</sup>、柄澤 周作<sup>1</sup>、才田 隆広<sup>1,2</sup>、成塚 重弥<sup>1</sup>、丸山 隆浩<sup>1,2</sup> (1.名城大理工、2.名城大ナノマテ研)

[16p-A31-10]

IrおよびCo触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長におけるバッファ層が与える効果の違い

○(M2)四本 真央<sup>1</sup>、才田 隆広<sup>1,2</sup>、春山 雄一<sup>3</sup>、成塚 重弥<sup>1</sup>、丸山 隆浩<sup>1,2</sup> (1.名城大理工、2.名城ナノマテリアル研究センター、3.兵庫県立大高度研)

---

[16p-A31-11]

ボンドオーダーベース機械学習原子間ポテンシャルによる新規超硬質炭素同素体の探索

○(D)小幡 郁真<sup>1</sup>、久間 馨<sup>2</sup>、大塚 慶吾<sup>1</sup>、丸山 茂夫<sup>1</sup> (1.東京大工、2.信州大先鋭材料研)

---

[16p-A31-12]

過渡熱応答測定によるCNTフォレストの熱抵抗評価

○渡辺 倭<sup>1</sup>、中野 貴之<sup>1</sup>、井上 翼<sup>1</sup> (1.静岡大院工)

---

[16p-A31-13]

TIM利用に向けたCNTフォレストのフィルム化

○奥村 友貴<sup>1</sup>、中野 貴之<sup>1</sup>、井上 翼<sup>1</sup> (1.静岡大院工)

---

[16p-A31-14]

カーボンナノチューブのドーピング状態における錯体化学と高耐熱化技術

○河崎 佳保<sup>1</sup>、小柴 康子<sup>1,2</sup>、衛 慶碩<sup>3,4</sup>、赤池 幸紀<sup>3</sup>、舟橋 正浩<sup>1,2</sup>、石田 謙司<sup>1,2,5</sup>、堀家 匠平<sup>1,2,3,6</sup> (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研ナノ材、4.筑波大院理、5.九大院工、6.神戸大環境セ)

---

[16p-A31-15]

ソフトアニオン配位によるp型カーボンナノチューブの特異なラマンスペクトル変化

○河崎 佳保<sup>1</sup>、西中 茉佑子<sup>1</sup>、小柴 康子<sup>1,2</sup>、衛 慶碩<sup>3,4</sup>、舟橋 正浩<sup>1,2</sup>、石田 謙司<sup>1,2,5</sup>、堀家 匠平<sup>1,2,3,6</sup> (1.神戸大院工、2.神戸大先端膜工学セ、3.産総研ナノ材、4.筑波大院理、5.九大院工、6.神戸大環境セ)

---

[16p-A31-16]

カーボンナノチューブ配向膜による高偏光度熱光源の開発

○(DC)俣野 眞一朗<sup>1</sup>、Zacheo Andrea<sup>1</sup>、志村 惟<sup>1</sup>、Yu Shengjie<sup>2</sup>、Doumani Jacques<sup>2</sup>、小松 夏実<sup>2</sup>、河野 淳一郎<sup>2</sup>、牧 英之<sup>1,3</sup> (1.慶大、2.ライス大、3.慶大スピントロニクス研究センター)

---

[16p-A31-17]

タンニン酸を用いた新規カーボンナノチューブヒドロゲルの開発

○大久保 敦康<sup>1</sup>、大矢 剛嗣<sup>1,2</sup> (1.横国大理工、2.横国大 IMS)

---

[16p-A31-18]

CNTを面直方向に電界整列させた樹脂シートの作製

○市来 宗一郎<sup>1</sup>、久保田 吉彦<sup>1</sup>、田中 直樹<sup>1</sup>、稲葉 優文<sup>1</sup>、中野 道彦<sup>1</sup>、末廣 純也<sup>1</sup> (1.九州大学)

---

[16p-A31-19]

ビニルシランを用いたCVD法による多層CNT上へのSiCコーティング

○大島 直人<sup>1</sup>、土射津 佑起<sup>1</sup>、上原 賢一<sup>2</sup>、福地 真也<sup>3</sup>、中井 康夫<sup>3</sup>、五島 敬史郎<sup>1</sup>、安原 重雄<sup>2</sup>、竹内 和歌奈<sup>1</sup> (1.愛知工業大学、2.株式会社ジャパンアドバンスケミカルズ、3.高圧ガス工業株式会社)

---

[16p-A31-20]

K平均法を用いたCNT/エポキシ樹脂複合材料界面の樹脂構造の分類

○平石 剣舞<sup>1</sup>、屋山 巴<sup>1</sup>、赤城 文子<sup>1</sup> (1.工学院大)

---

# 浮遊触媒気相成長法による高品質 CNT の連続合成条件獲得に向けた その場ラマン分光測定技術の開発

## Development of In-situ Raman spectroscopy methods

### for continuous synthesis of high-quality CNTs by floating catalyst vapor growth method

筑波大数理<sup>1</sup>, 住友電工<sup>2</sup> ○新垣 良秋<sup>1</sup>, 藤森 利彦<sup>1,2</sup>, 鄭 サムエル<sup>1</sup>, 藤田 淳一<sup>1</sup>

Univ. of Tsukuba<sup>1</sup>, Sumitomo Electric Industries, Ltd.<sup>2</sup>,

○Yoshiaki Shingaki<sup>1</sup>, Toshihiko Fujimori<sup>1,2</sup>, Samuel Jeong<sup>1</sup>, Jun-ichi Fujita<sup>1</sup>

E-mail: s2420296@u.tsukuba.ac.jp

カーボンナノチューブ(CNT)はその高強度かつ軽量という特性から高強度材料としての実用化が期待されている。実用化するには高品質かつ長尺な CNT を大量に合成する必要がある、浮遊触媒化学気相成長法(FCCVD 法)が CNT を連続的に合成する手法として注目されている。しかし、FCCVD 法では原料触媒の濃度やキャリアガス流量などの合成パラメーターによって CNT の品質や収率が大きく左右されるため、品質管理が課題となっている。そこで本研究では、FCCVD 法により合成された飛翔 CNT の品質を、合成直後にその場で評価するラマン分光技術を開発した。また、触媒原料濃度の変化が CNT 品質に与える影響をリアルタイムで観察し CNT 成長メカニズム解明を試みた。本技術は CNT 連続生産時の合成条件をリアルタイムでフィードバック制御する手法として期待される。

FCCVD 法による CNT 合成は炭素源としてエタノール溶媒を、CNT 成長用触媒としてフェロセンを用い 1000 °C の電気炉で行った。飛翔 CNT のラマンスペクトルを取得するために、合成炉下流部に励起光として 532 nm のレーザーを照射した。集光光学系と分光器を組み合わせることで飛翔 CNT からのストークス散乱光を取得した(Fig. 1)。Fig. 2 にそれぞれ触媒濃度の異なる二つの原料を投入し CNT を合成した際に取得したラマンスペクトルを示す。まず、1590 cm<sup>-1</sup>に見られるピークは CNT の六員環構造に起因する G-band であり、飛翔 CNT 由来のラマンスペクトルをとらえたものと考えられる。そして、不純物や欠陥由来の D-band(1350 cm<sup>-1</sup>)の強度は触媒濃度 0.1 wt% を用いて合成した CNT の方が触媒濃度 1 wt% を用いて合成した CNT よりも低いことがわかった。以上より、FCCVD 法によって合成した飛翔 CNT のその場ラマン分光技術を開発し触媒濃度変化による生成 CNT の品質をリアルタイムに評価することに成功した。当日は合成開始から終了時までの飛翔 CNT のラマンスペクトルの時間変化について詳細を報告する。

謝辞：本研究は、防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けて実施した

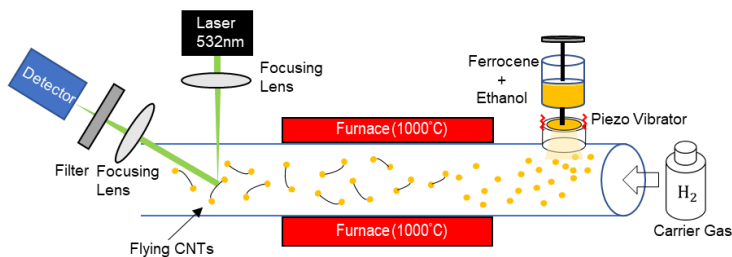


Fig. 1 In-situ Raman spectroscopy system of flying CNTs

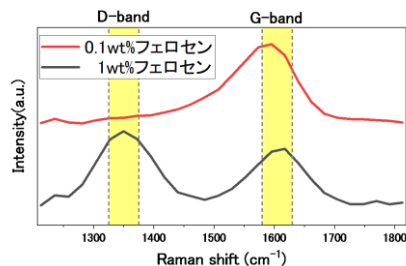


Fig. 2 Raman spectra of flying CNTs

## Random network formation of carbon nanotubes suspended between nano-pillars via kite-growth mechanism

Osaka Univ.<sup>1</sup>, °Yuanjia Liu<sup>1</sup>, Taiki Inoue<sup>1</sup>, Yoshihiro Kobayashi<sup>1</sup>

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

Carbon nanotube (CNT) networks have garnered considerable attention for their exceptional electronic properties. The self-assembly of CNT networks presents promising prospects for artificial neural networks, especially for physical reservoirs reliant on random networks [1]. Dai et al. have previously demonstrated extensive CNT networks using chemical vapor deposition (CVD) techniques [2], indicating controllable fabrication potential. Additionally, kite-growth [3,4] is effective to elongate the CNT array length suspended in the network [5], further propelling CNT networks in electronics. This study aims to explore the fabrication of CNT random networks connecting between nano-pillars with assistance of the kite growth process. By optimizing the pillar spacing on quartz substrates, we achieve a balance between longer CNT spans driven by kite growth and shorter CNT spans resulting from capture by closely spaced pillars. This approach streamlines synthesis while enhancing the structural and electronic properties of the CNT networks.

The CNT networks were synthesized at 930°C via kite-growth mechanism, utilizing FeCl<sub>3</sub> as the catalyst precursor and ethanol as the carbon source. Figure 1 shows the resulting CNT networks on the quartz substrate with pillars. A primary electron energy of 5 keV in scanning electron microscope (SEM) was selected for enhanced visualization of bridging CNTs. At lower primary electron energies, the CNTs on the substrate surface become very bright due to the influence of electron beam-induced current [6], which interferes with observation. According to the kite growth mechanism, the convection effect caused by the vertical temperature gradient lifts the CNTs on the pillars. Then, horizontal laminar flow carries and aligns the growing CNTs. However, if the pillars are close enough, this can cause perturbation of gas flow, leading to CNT oscillation. These pillars provide attachment points for the nearby oscillating CNTs. Once in contact, van der Waals forces capture the CNTs, causing them to form bridging structures regardless of the gas flow direction. Other CNTs that are not captured continue to follow the kite growth mechanism, forming bridges along the gas flow direction. The length of the bridging structures depends on the spacing between the pillars. If the spacing increases, the likelihood of CNTs being captured by closely pillars decreases, making it harder for bridging CNTs longer than 10 μm to form. On the other hand, CNTs along the gas flow direction can still span much longer distances, such as 50 μm or more, as determined by the kite growth mechanism. By designing specific pillar spacings, CNT networks with different structures can be easily achieved. This work paves the way for the application of random CNT networks in the field of artificial intelligence, particularly in serving as physical reservoirs.

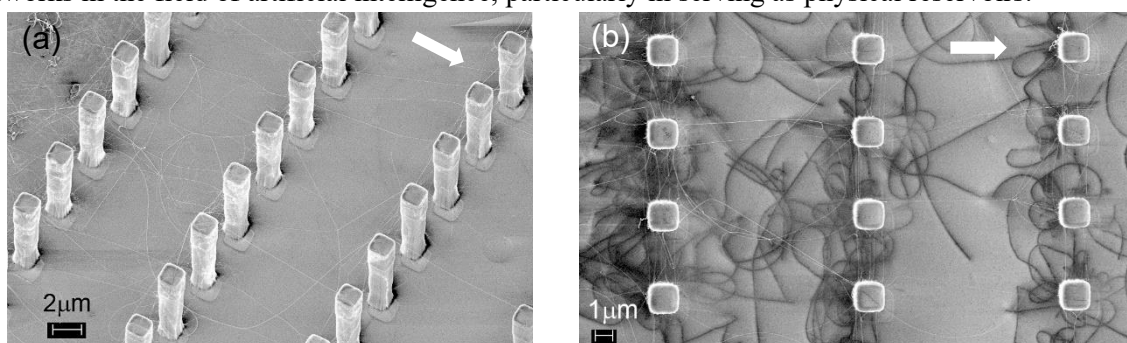


Fig.1 SEM images of CNT networks taken under different viewing angles. (a) Oblique View. (b) Top View. The white arrows indicate the direction of gas flow. Note that the black lines represent CNTs attached to the substrate, while the white lines depict bridging CNTs.

[1] H. Tanaka *et al.*, Neuromorph. Comput. Eng. 2 (2022) 022002.

[2] N.R. Franklin *et al.*, Adv. Mater. 12 (2000) 890. [3] S. Huang *et al.*, Nano Lett. 4 (2004) 1025.

[4] Y. Liu *et al.*, Carbon 214 (2023) 118309. [5] H. Liu *et al.*, Nanotechnol. 20 (2009) 345604.

[6] Y. Homma *et al.*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1750.

This work was partially supported by JSPS, KAKENHI, Nanofabrication Platform in Nanotechnology Open Facilities, and Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University.



# Co と Ir 触媒を用いた液相合成法による単層カーボンナノチューブ成長

## Liquid-phase synthesis of SWCNTs with Co and Ir catalysts

名城大理工<sup>1</sup>, 名城大ナノマテ研<sup>2</sup> 仲見 果倫<sup>1</sup>, カマル P サラマ<sup>2</sup>, 才田 隆広<sup>1,2</sup>,  
○丸山 隆浩

Meijo Univ.<sup>1</sup>, Meijo Nanomaterial Res. Center<sup>2</sup>, Univ. of Hyogo<sup>3</sup>

Karin Nakami<sup>1</sup>, Kamal P Sharma<sup>1</sup>, Takahiro Saida<sup>1,2</sup>, ○Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup>,

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

**はじめに** 炭素源となる液体中で触媒粒子を高温状態にすることで、カーボンナノチューブ(CNT)を生成させる液相合成 (LPS; Liquid-phase synthesis) 法が報告されている[1, 2]。LPS 法は真空装置が不要なため、低コストで CNT の作製が可能である。しかし、過去の報告では、垂直配向した CNT が得られる場合があるものの、生成する CNT のほとんどが多層であった。この原因として、LPS 法に用いた触媒の粒子サイズが十分に小さくなかったことが考えられる。本研究では、粒径数 nm の金属ナノ粒子を触媒として用い、エタノールを原料とする液相成長を行うことで、比較的高品質の単層 CNT (SWCNT) を得ることができたので報告する。

**実験方法** パルスアークプラズマ蒸着装置を用いて、Co および Ir 触媒ナノ粒子を SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に堆積させた。堆積量は放電パルス数(DPN)で制御した。これらの基板をエタノール中に浸したのち、通電加熱により、700~800℃の状態に保ち、10 分間の CNT 成長を行った。作製した試料をラマン分光, SEM および TEM 観察により評価した。

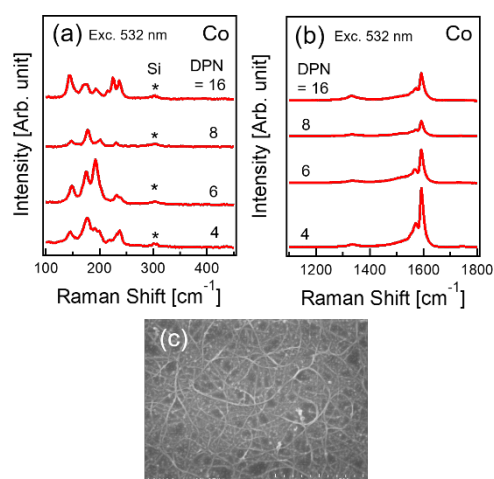
**結果と考察** Fig.1(a), (b)は、異なる放電パルス数 (DPN) で堆積させた Co 触媒を用いて、LPS 法により CNT 成長を行った試料のラマンスペクトルである。各スペクトルにおいて低波数領域に RBM ピークが、高波数領域に G バンドピークがみられることから SWCNT が成長していることがわかる。また、触媒堆積量が増えるにつれ、G バンドピーク強度が減少した。RBM ピークの波数から見積もった SWCNT 直径は主に 1.0 から 1.6 nm の間に分布していた。最適条件である放電パルス数 4 で堆積した触媒を用いて作製した SWCNT の G/D 比は 15 以上あり、LPS 法としては良好な結晶性をもつ SWCNT が得られた。また、SEM 観察から、最適成長条件では蜘蛛の巣状の SWCNT が生成していることがわかった(Fig. 1(c))。

Ir を触媒に用いた場合も、同様に LPS 法を行い、SWCNT が生成することがわかった。生成量は Co 触媒に比べると少ないものの、SWCNT 直径は 1.0 nm 以下で、CVD 法の場合と同様[3]、Ir 触媒からは細径の SWCNT が得られた[4]。

**謝辞** 本研究の一部は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) の支援を受けて実施した。

## 参考文献

- [1] H. Gamo et al. Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 6339.
- [2] K. Yamagiwa et al. Carbon 98 (2016) 225.
- [3] T. Maruyama et al. Appl. Surf. Sci. 509(2020) 145340.
- [4] T. Maruyama et al. *in press*, J. Nanoparticle Res.



**Fig. 1** (a) RBM region and (b) the high frequency region of Raman spectra of SWCNTs grown at 700°C by LPS with Co catalysts. (c) TEM image of SWCNTs grown at 700°C by LPS with Co catalysts deposited by 4 DPN.

# CNT 合成における Fe 触媒寿命への Y 層効果

## Effects of Y on Fe catalyst lifetime in carbon nanotube growth

静岡大院工<sup>1</sup>, 近畿大<sup>2</sup> ○レフイクーンユイ<sup>1</sup>, 杉目恒志<sup>2</sup>, 中野貴之<sup>1</sup>, 井上翼<sup>1</sup>

Shizuoka University<sup>1</sup>, Kindai University<sup>2</sup>, ○Le Huy Khuong Duy<sup>1</sup>, Hisashi Sugime<sup>2</sup>,

Takayuki Nakano<sup>1</sup>, Yoku Inoue<sup>1</sup>

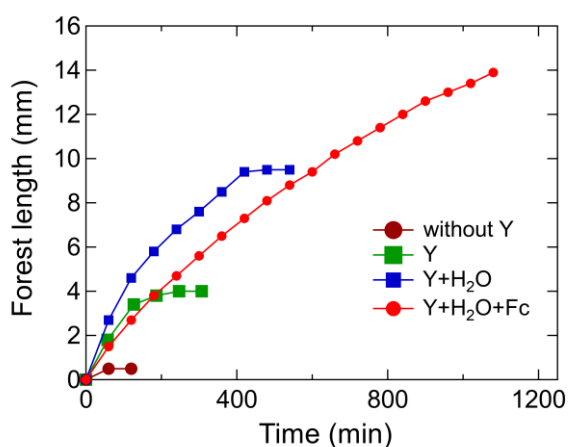
E-mail: le.huy.khuong.duy.19@shizuoka.ac.jp

**【緒言】** CNT (carbon nanotube) 成長過程において Fe 触媒状態は動的に変化しており、時間と共に横方向及び担持層方向へ拡散する。触媒ナノ粒子を定常状態に保つことは難しく、ある一定時間経過すると触媒失活が進み CNT 成長は停止する。これまで、触媒長寿命化には、酸化物の標準生成ギブスエネルギー ( $\Delta G$ ) が大きい Gd が顕著な効果を有することが報告されている[1]。本研究では、Gd よりも大きな  $\Delta G$  を持つ Y の Fe 触媒寿命長期化効果を調べた。

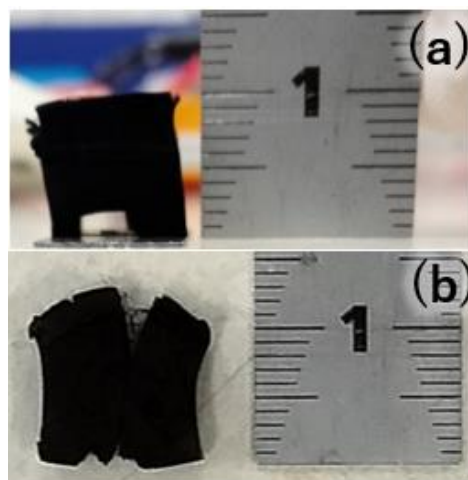
**【実験】** Si 基板上にスパッタリングにより SiO<sub>2</sub> (20nm)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3nm)、Y (0.24nm)、Fe (2.0nm) を成膜した。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を炭素源とし、コールドガス化学気相堆積法 (CVD 法) で CNT を合成した。また、成長促進のため H<sub>2</sub>O とフェロセンの蒸気をキャリアガス Ar とともに供給した。

**【結果と考察】** Fig.1 に CNT の成長時間と CNT フォレスト長の関係を示す。Y 層なしでは、成長は 2 時間程度で停止し長さは 0.5mm であった。一方、Y 層を導入した場合、CNT 成長は 6 時間程度継続し、長さは 4mm に達した。これらの結果から、Y 層の導入は明らかに触媒寿命の長期化に効果があると分かった。さらに H<sub>2</sub>O を供給すると、成長は 9 時間程度継続し長さは 9.5mm に達した。H<sub>2</sub>O に加えフェロセンを供給した場合、CNT は 18 時間成長し 13.8mm となった。Fig.2 に Y と H<sub>2</sub>O 及びフェロセンを導入して合成した CNT フォレストを示す。以上より、Y 層導入及び H<sub>2</sub>O、Fe 同時供給は触媒状態の長期安定化に寄与することがわかった。

**【参考文献】** [1] H. Sugime et al. Carbon **172**, 772-780 (2021).



**Fig.1** Growth profiles of the CNT forests without Y, with Y, with Y and H<sub>2</sub>O, with Y and H<sub>2</sub>O and ferrocene.



**Fig.2** CNT forests grown (a) with a Y layer and H<sub>2</sub>O, (b) with Y, H<sub>2</sub>O and ferrocene.

## その場 DRIFTS 測定によるカーボンナノチューブ成長下における $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ 担持 Co 触媒粒子上でのエタノール分解過程の分析

Analysis of dissociation process of ethanol on Co catalysts  
supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  by *in situ* DRIFTS measurement

名城大理工<sup>1</sup>, 名城大ナノマテ研<sup>2</sup> ○小山 征哉<sup>1</sup>, 才田 隆広<sup>1,2</sup>, 丸山 隆浩<sup>1,2</sup>

Meijo Univ.<sup>1</sup>, Meijo Nanomaterial Res. Center<sup>2</sup>, ○Yukiya Koyama<sup>1</sup>, Takahiro Saida<sup>1,2</sup>,

Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup>

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

### はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) の成長メカニズムに関しては未だ不明な点が多く、CNT 成長に一般に用いられる CVD 法において CNT 成長時の触媒表面での原料ガス分解過程を直接調べた報告はほとんどない。我々のグループでは、その場拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定に注目し、アルコール CVD 法における CNT 成長時の Co 触媒と Ir 触媒粒子表面での中間生成物について調べている。前回の応物学会では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  に担持された Co 触媒と Ir 触媒上での分解過程を報告した[1]。本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  に担持された Co 触媒上での中間生成物の温度依存性の分析を行い、分解経路の比較を行った。

### 実験方法

酢酸コバルト四水和物を  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  粉末にそれぞれ混合し、焼成して Co 触媒が酸化物の粉末に担持された試料を作製し、DRIFTS 測定に用いた。また比較のため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  粉末のみの試料も同様に作製し DRIFTS 測定に用いた。試料は  $300^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  までの温度範囲で  $100^\circ\text{C}$  ごとに測定を行った。目的温度まで昇温した後、エタノールガスを 5 Pa 供給し、10 分間 CNT 成長を行った。この間、1 分ごとに DRIFTS 測定を行い、担体による違いを比較した。CNT 成長後の試料は、ラマン分光、XPS、TEM 観察を用いて評価を行った。

### 結果と考察

図 1(a)、(b)に  $300^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  の各温度における Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Co/ $\text{SiO}_2$  の DRIFTS スペクトルを、また、図 1(c)、(d)に  $700^\circ\text{C}$  での DRIFT 測定後の試料の TEM 像を示す。Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合、各温度において  $1576$  と  $1447\text{ cm}^{-1}$  に acetate による吸収ピークがみられたのに対し、Co/ $\text{SiO}_2$  の場合は  $500^\circ\text{C}$  以上で  $1750\text{ cm}^{-1}$  に acetaldehyde 由来のピークがみられた。それぞれの試料において、中間生成物のピーク強度が温度により変化しており、中間生成物とエタノールの分解効率が温度により変わることがわかった。

$700^\circ\text{C}$  での DRIFT 測定後の試料に対しラマン分光測定を行ったところ G-band ピークが存在し、また TEM 観察からも CNT が成長していることが確認できた (図 1(c)、(d))。以上から、CNT 成長において、Co 触媒上でのエタノールの分解過程と中間生成物が担持体に用いる金属酸化物種により異なることが明らかとなった。

### 謝辞

本研究の一部は私立大学研究ブランディング事業、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) の支援を受けて行った。

### 参考文献

[1] 小山征哉他 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 22p-P07-1 (2024).

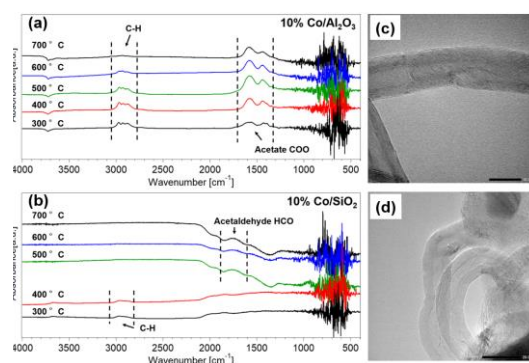


Fig.1 *In situ* DRIFTS spectra of (a) Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b) Co/ $\text{SiO}_2$  from  $300^\circ\text{C}$  to  $700^\circ\text{C}$  and TEM images after DRIFT analysis at  $700^\circ\text{C}$  for (c) Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (d) Co/ $\text{SiO}_2$ .

# Thermal defect healing of various kinds of single-walled carbon nanotubes in reactive environment

°Man Shen, Taiki Inoue, Yoshihiro Kobayashi

Department of Applied Physics, Osaka University, Osaka 565-0871, Japan

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

**[Introduction]** The extremely outstanding properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have attracted broad and extensive research interest since the discovery of them. However, the performances of as-synthesized SWCNTs are usually lower than our expectations because of the defects. To extract full potential of SWCNTs, defect healing is highly demanded. In the past research, we had achieved the defect healing at relatively low temperature on our as-synthesized SWCNTs from nanodiamond (ND) with the assistance of  $C_2H_2$ ,  $CO_2$  and the combination of  $C_2H_2$  and  $CO_2$  [1-3]. However, the amount of the SWCNTs grown on the substrate is too small. For practical applications, large-scale repair experiments are necessary. Here we employ our defect healing methods on super-growth CNTs (SG-CNT) which is a kind of commercial SWCNTs and compare the healing effect on different types of SWCNTs, including SG-CNTs and as-synthesized SWCNTs from ND (ND-CNTs). The results show that our defect healing methods, when applied to SG-CNTs, has completely different effects than ND-CNTs, which provides new experimental evidence for studying the defect healing mechanism of SWCNTs.

**[Experiment]** SG-CNTs powder (ZEONANO®SG101) with average diameter around 3–5 nm,  $I_G/I_D$  around 2.5 was purchased from Zeon Nano Technology Co., Ltd and used with no further treatment [4]. ND-CNTs with diameter 1–2 nm,  $I_G/I_D$  around 9 were grown from ND on Si substrate [1-3]. As shown in Fig. 1 (a), in two-stage defect healing, SG-CNTs were firstly heated in 0.5%  $CO_2$  under 950 °C for 1 min, then heated in 0.4%  $C_2H_2$  for 60 min at 1000 °C and repeat. As comparison, SG-CNTs were also heated in 0.5 %  $CO_2$  at 950 °C for 1 min. Defects in CNTs were analyzed by Raman spectroscopy based on the intensity ratio of the G-band to the D-band  $I_G/I_D$  with an excitation wavelength  $\lambda_{ex}$  of 633 nm. Thermogravimetric analysis (TGA) with sample mass ranged from 0.5–1.5 mg was carried out with 200 sccm air flowing using a heating rate of 5 °C/min from room temperature to 800 °C.

**[Result and discussion]** Fig. 1 (b) shows the TGA of SG-CNTs after different heat treatments. The peak temperatures ( $T_{peak}$ ) in the derivative thermogravimetric (DTG) can be used to analyze the oxidation stability and quality of the CNTs. Generally, the higher  $T_{peak}$ , the higher the quality of the CNTs. From Fig. 1(b), we can see that after heat treatment in  $CO_2$  and after the first two-stage defect healing, the  $T_{peak}$  decreased, indicating that the quality of SG-CNTs decreased after heat treatment in  $CO_2$  and the first two-stage defect healing, implying an increase in impurity and defect content. However, when the sample, which had already undergone the first two-stage defect healing, was healed again, the  $T_{peak}$  increased and became higher than that of pristine SG-CNTs. This indicates that the second two-stage defect healing improved the quality of SG-CNTs, reducing the impurity and defect content. This is different from the results we previously obtained from ND-CNTs [2,3]. Fig. 1 (c), (d) compares the changes in the  $I_G/I_D$  of ND-CNTs, the  $I_G/I_D$  of SG-CNTs, the  $T_{peak}$  of SG-CNTs as the number of defect healing increases. The different diameters of ND-CNTs and SG-CNTs may be the reason for the different result, since small diameter SWCNTs are usually more sensitive and active than large diameter SWCNTs.

## [References]

- [1] M. Wang et al., Appl. Phys. Express **16**, 015002 (2023). [2] M. Shen et al., 65th FNTG, 2P-9 (2023). [3] M. Shen et al., 71st JSAP Spring Meeting, 22p-PO7-11 (2024). [4] K. Hata et al., Science **306**, 1362 (2004).

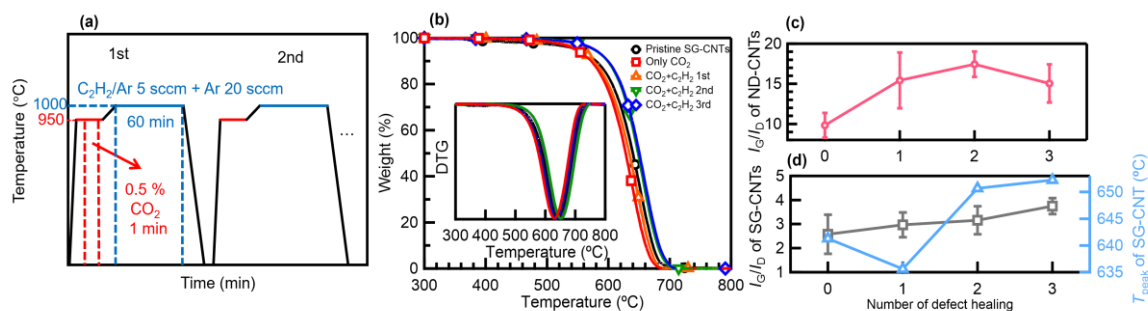


Fig.1 (a) Temperature-time schematic diagram of two-stage defect healing. (b) TGA of SG-CNTs after different heat treatments. Inset: DTG of SG-CNTs after different heat treatment respectively. (c) Changes in  $I_G/I_D$  of ND-CNTs (above graph). (d) Changes in  $I_G/I_D$  of SG-CNTs (bottom, left, black axis) and  $T_{peak}$  of SG-CNTs (bottom, right, blue axis).



# STM-TERS による単層カーボンナノチューブの G バンド強度とカイラル角の相関の解析

Analyze of correlation between chiral angle and G band intensity of single-walled  
carbon nanotube by STM-TERS

阪大院工<sup>1</sup> 服部卓磨<sup>1</sup>, 瀬田賢斗<sup>1</sup>, 春名泰成<sup>1</sup>, 齋藤彰<sup>1</sup>, 桑原裕司<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Takuma Hattori<sup>1</sup>, Seta Kento<sup>1</sup>, Taisei Haruna<sup>1</sup>, Akira Saito<sup>1</sup>, Yuji Kuwahara<sup>1</sup>,

E-mail: hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、特異な 1 次元のバンド構造に由来するさまざまな電子物性をもつ。SWCNT の巻き方は、カイラル指数とよばれるグラフェンナノシートの巻き方の向きによって定義されており、この巻き方によって電気伝導率やバンドギャップなどの電子物性を制御することができる。Raman 分光測定は、SWCNT の巻き方や電子物性を評価するために、古くから使われており、例えば、200-250 cm<sup>-1</sup> 付近の RBM モードは、SWCNT の半径の評価に、1580 cm<sup>-1</sup> 付近の G バンドの形状は、金属型、半導体型の識別に用いられてきた<sup>[1]</sup>。しかし、通常の Raman 分光測定では、光の回折限界によってその空間分解能が数  $\mu\text{m}$  程度に制限されていた。

走査トンネル顕微鏡(STM)の探針を用いた探針増強ラマン散乱(TERS)分光測定(STM-TERS)は、STM の原子分解能観察による、SWCNT のカイラル指数の同定、のひずみ、欠陥の評価に加えて、TERS によって振動情報を高空間分解能で取得することができる。これまでに、STM-TERS により、SWCNT の電子状態や欠陥を数 nm の空間分解能で調べられてきた<sup>[2,3]</sup>。しかし、原子分解能レベルで測定可能な STM の利点は生かされておらず、各々の SWCNT のカイラル指数については議論されてこなかった。そこで、本研究では、STM と TERS をさまざまな SWCNT について調べ、カイラル指数と Raman 分光、特に G バンドの強度をナノスケールの空間分解能で解析した。

グラスファイバー上に滴下した SWCNT を、超高真空下で、清浄化した Au(111)基板上に接触させることで、SWCNT を Au(111)基板に付着させた。始めに STM の原子分解能観察により、約 30 本の半導体の SWCNT について六角形構造を取得し、六角形構造の向きからカイラル指数を特定した。これらの SWCNT について TERS 測定を行ったところ、G-バンドの強度と G+のバンドの強度比が、カイラル角が 15-20 度付近で大きくなり、30 度付近では、小さくなることを明らかにした(Fig.1)。この結果は、カイラル角が大きいときに、G-バンドの強度に由来するフォノン電子相互作用が小さくなるためと考えられる<sup>[4]</sup>。本研究により、G-と G+バンドの強度比で、SWCNT のカイラル指数を評価できることが示唆された。

[1] A. Jorio *et al.*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2311 (2004).

[2] M. Liao *et al.*, Nano Lett. **16**, 4040(2016).

[3] S. Chaunchaiyakul *et al.*, Carbon **99**, 642 (2016).

[4] J. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B **72** 235408 (2005)

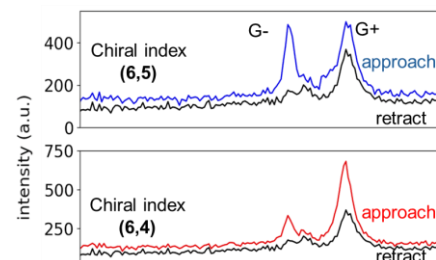


Fig. 1 STM-TER spectra of (upper) (6,5) and (lower) (6,4) SWCNT.



## 単層カーボンナノチューブの成長に対する多機能ガス原料の 速度論的影響の個別追跡

### One-by-one tracking of kinetic effects from multifunctional gas feedstock on the growth of single-walled carbon nanotubes

東大工 ○大塚 慶吾, (M2)堀澤 駿太, 丸山 茂夫

Univ. of Tokyo, Keigo Otsuka, Shunta Horisawa, Shigeo Maruyama

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

半導体カーボンナノチューブ (CNT) は、シリコンに代わる次世代チャネル材料としての潜在能力を有する[1]。デバイスにおいて清浄な界面や高次のアレイ構造を活用するためにも、直接的な選択合成が重要な課題であり、個々の CNT の成長速度への関心が高まっている[2]。最近我々は、メジャーな炭素源であるエタノールが触媒に炭素を供給するとともに、触媒上から炭素を取り除く機能を持つこと、また成長速度が両者のバランスで決定されることを個々の CNT に対して観察した[3]。エタノールとメタノールの混合ガスにより半導体 CNT を選択合成したという報告例[4]を念頭に置き、一般のアルコールについて触媒への炭素供給・除去能力の定量化、さらにその機構や CNT の電子構造への依存性を理解することが精密な合成制御には不可欠と考える。本研究では、CNT 合成中のメタノール添加が炭素供給レートや成長速度に与える影響を 1 本ごとに調べ、触媒微粒子上のアルコール分子吸着・解離プロセスを速度論的に理解することを目的とする。

エタノールを原料とした配向 CNT の合成中に、Fig. 1a に示すようにメタノールを間欠的に添加し、同位体ラベリング手法[3]によって成長の時間発展を個別に追跡した (Fig. 1b)。メタノールの添加量に応じて、成長が減速するだけでなく、CNT によっては (#2) 成長と短縮が入れ替わることがわかった。一方で、ラマンスペクトルから CNT を構成する炭素原子の起源を調べると (Fig. 1c)、メタノールは炭素源としても機能していることがわかる。Figure 1b,c から得られる情報を多数の CNT について集計することで、メタノールによる炭素供給と除去という相反する機能の量的関係を、速度論モデル[3]の枠組みにおいて整理した (Fig. 1d)。本講演では、金属 CNT と半導体 CNT の場合を比較するとともに、 $^{12}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}_2\text{OH}$  [5]やメタンを原料とする合成と併せて分析することで、触媒微粒子上のアルコール分子の吸着・解離プロセスを議論していく。

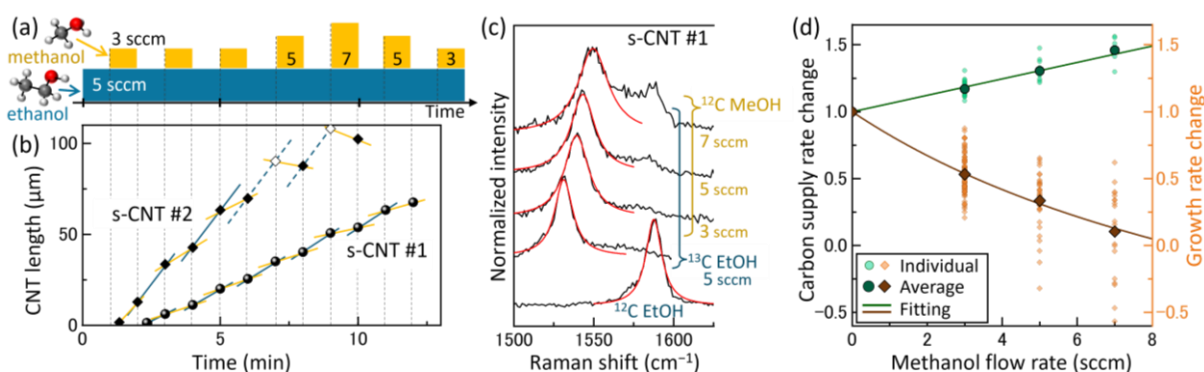


Figure 1 (a) Flow rate of methanol and ethanol during the growth of CNTs. (b) Representative growth curves of semiconducting CNTs. (c) G-mode Raman spectra of the nanotube parts grown from isotopically engineered methanol and ethanol. (d) Relative change of effective carbon supply rates and growth rates as a function of methanol flow rates for many CNTs. Fitting is based on the kinetic model proposed in ref. [3].

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

[2] B. I. Yakobson *et al.*, *Sci. Adv.* **8**, eadd4627 (2022).

[3] K. Otsuka *et al.*, *ACS Nano* **16**, 5627 (2022).

[4] L. Ding *et al.*, *Nano Lett.* **9**, 800 (2009).

[5] 大塚 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-A306-2 (2023).

## その場 XAFS 測定による Ni 触媒からの 単層カーボンナノチューブ成長メカニズムの解明

### Elucidation of growth mechanism of single-walled carbon nanotubes from Ni catalysts by *in situ* XAFS measurement

名城大理工<sup>1</sup>, 名城大ナノマテ研<sup>2</sup> ○水野 慎也<sup>1</sup>, 柄澤 周作<sup>1</sup>, 才田 隆広<sup>1,2</sup>, 成塚 重弥<sup>1</sup>,  
丸山 隆浩<sup>1,2</sup>

Meijo Univ.<sup>1</sup>, Meijo Nanomaterial Res. Center<sup>2</sup>

○Shinya Mizuno<sup>1</sup>, Shusaku Karasawa<sup>1</sup>, Takahiro Saida<sup>1,2</sup>, Shigeya Naritsuka<sup>1</sup>,  
Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup>

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、有望な材料であるが構造制御がなされていないため、実用化が進んでいない。構造制御の実現には、SWCNT の成長メカニズムの解明が重要であり、そのためには、その場測定により SWCNT 生成時の触媒の状態を明らかにすることが必要である。我々はこれまで、対象元素の近接元素の分析ができ、高温高压環境下での測定が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)測定に着目し、SWCNT の成長条件下でのオペランド測定を行い Co 触媒の SWCNT 成長中の化学状態を調べてきた。今回は同じ鉄族元素である Ni 触媒を用いた SWCNT 成長中のその場 XAFS 測定を行い、SWCNT 成長過程における Ni 触媒の触媒状態を分析した。

#### 実験方法

硝酸ニッケル・六水和物とアルミナ粉末を純水に分散し、混合・焼成したものを粉碎・加圧してペレットを作製し、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 セル内に取り付け、キャリアガスとして Ar/H<sub>2</sub>(3%)を 1000 sccm 導入して 750°Cまで昇温を行ったのち、Ar/H<sub>2</sub>を N<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(3%)に切り替え CNT 成長を行った。この間に 1 分毎に Ni K 吸収端の XAFS 測定を行った。測定はあいしンクロトン光センターの BL11S2 において行った。また、CNT 成長後の試料を Raman、TEM を用いて評価を行った。

#### 結果と考察

XAFS 測定後の試料のラマン分光測定および TEM 観察の結果から、SWCNT の成長が確認された。図 1(a)、(b)に昇温中および CNT 成長中の XANES スペクトルを示す。Ni 触媒は昇温開始から 450°Cまでは NiO や NiOOH に近い状態であったが、より高温になると部分的に還元が進み、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に近いスペクトルの形状をもつことから、酸素を介した Ni と Al 間の結合の形成が示唆された[1]。また、CNT 成長開始後、初期には NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に近い結合が残っていたが、成長時間が長くなると Ni 触媒は金属的な状態に近づいた。当日はより詳細な解析を踏まえて議論を行い、Co 触媒の結果との比較も行う。

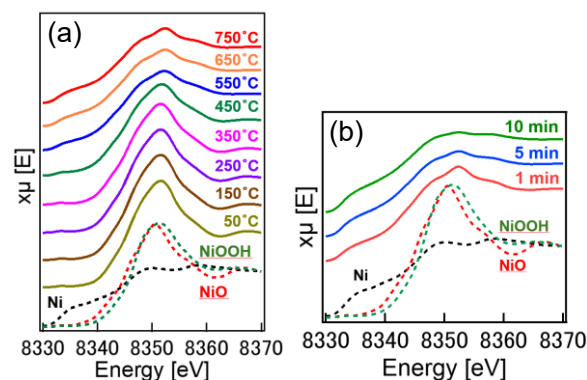


図 1 (a) 昇温時の Ni K-XANES スペクトル  
(b) SWCNT 成長中の XANES スペクトル

#### 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] S. Yoshioka et al, J. Phys. Chem. C, 125, 5269 (2021).

# Ir および Co 触媒を用いた単層カーボンナノチューブ成長における バッファ層が与える効果の違い

## Differences in the effects of buffer layers on single-walled carbon nanotube growth with Ir and Co catalysts

名城大理工<sup>1</sup>, 名城大ナノマテ研<sup>2</sup>, 兵庫県立大高度研<sup>3</sup> ○四本 真央<sup>1</sup>, 才田 隆広<sup>1,2</sup>,  
春山 雄一<sup>3</sup>, 成塚 重弥<sup>1</sup>, 丸山 隆浩<sup>1,2</sup>

Meijo Univ.<sup>1</sup>, Meijo Nanomaterial Res. Center<sup>2</sup>, Univ. of Hyogo<sup>3</sup>

○ (M1) Mao Yotsumoto<sup>1</sup>, Takahiro Saida<sup>1,2</sup>, Yuichi Haruyama<sup>3</sup>, Shigeya Naritsuka<sup>1</sup>,  
Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup>

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

### 1. 緒言

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の作製には、遷移金属ナノ粒子を触媒に用いた化学気相成長 (CVD) 法が広く用いられている。しかし、高温で SWCNT 成長を行うため、しばしば触媒粒子の凝集や表面下拡散が原因で触媒失活が起こってしまう。そこで、触媒と基板の間に触媒担持層としてバッファ層を導入することが試みられている[1]。我々はこれまで、Ir と Co を触媒に用いて、様々なバッファ層を導入して SWCNT 成長を行い、バッファ層と触媒の組み合わせにより、最適成長条件や CNT 成長様式が変化することを報告してきた[2]。本研究では、SiO<sub>2</sub>/Si 基板および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO の各バッファ層上に堆積させた Ir および Co 触媒を用いて SWCNT 成長を行い、バッファ層が CNT の成長様式に与える影響とその原因について調べた。

### 2. 実験方法

SiO<sub>2</sub>/Si 基板に RF 高周波スパッタ装置によりバッファ層 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO)を膜厚 20 nm 堆積させたのち、パルスアークプラズマガンを用いて、各バッファ層上に Ir, Co 触媒を 8 pulse 放電蒸着した。これらの基板に対し、Ir 触媒の場合、成長温度 600~850°C/EtOH 圧 40 Pa/成長時間 10 min で、Co 触媒の場合、成長温度 450~800°C/EtOH 圧 100 Pa/成長時間 10 min の条件で、コールドウォール CVD 装置を用いて SWCNT 成長を行った。比較のため、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に各触媒を直接堆積した試料についても、同様の実験を行った。成長後の試料をラマン分光法と走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

### 3. 結果と考察

SWCNT 成長量の指標としてラマンスペクトルの G band ピークと Si ピークの強度比 (G/Si 比) を用いた。Fig.1 に最も CNT の成長量が多かった Ir/SiO<sub>2</sub> と Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組み合わせに対する G/Si 比の成長温度依存性を示す。Ir 触媒は低温での SWCNT 成長量が非常に少なく、800°Cを超えると急激に成長量が増加した。Co 触媒の場合、低温の成長量は Ir 触媒よりも多く、700°Cで G/Si 比が最大となったが、それ以上の温度では成長量が急激に減少した。Fig.2 (a), (b)に各基板で最も成長量が多かった試料の断面 SEM 像を示す。どちらも垂直配向した SWCNT の成長が観察された。2つの触媒間で異なる成長様式を示す原因、および各バッファ層が触媒粒子に与える効果の違いに関して、当日議論を行う。

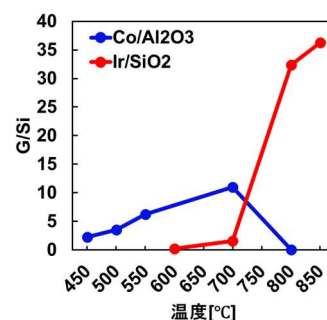


Fig 1 Temperature dependence of G/Si ratio (red: Ir/SiO<sub>2</sub>, blue: Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

謝辞 本研究の一部は名城大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) の支援を受けて実施した。

[1] C. Mattevi et al., *J. Phys. Chem. C* **112**, 12207 (2008).

[2] 四本真央他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会 22p-P07-2.

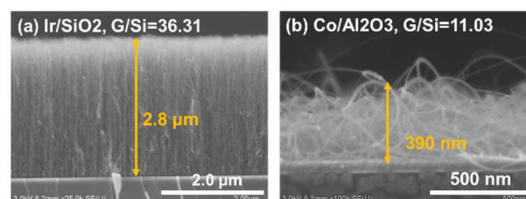


Fig 2 SEM image of SWCNTs grown under the optimal growth conditions: (a) Ir/SiO<sub>2</sub> (850°C), (b) Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (700°C).

# ボンドオーダーベース機械学習原子間ポテンシャルによる 新規超硬質炭素同素体の探索

## Exploration of New Superhard Carbon Allotropes by a Bond-Order-Based Machine-Learning Interatomic Potential

東京大工<sup>1</sup>, 信州大先鋭材料研<sup>2</sup> ○(D)小幡 郁真<sup>1</sup>, 久間 馨<sup>2</sup>, 大塚 慶吾<sup>1</sup>, 丸山 茂夫<sup>1</sup>

Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Shinshu Univ<sup>2</sup>, °Ikuma Kohata<sup>1</sup>, Kaoru Hisama<sup>2</sup>, Keigo Otsuka<sup>1</sup>,

and Shigeo Maruyama<sup>1</sup> E-mail: kohata@photon.t.u-tokyo.ac.jp

炭素同素体にはナノカーボンやダイヤモンドに代表されるような特異な物性を持つものが多く、新規物性探索のため、新たな炭素同素体を発見する試みが盛んに行われている。中でも Vickers 硬さが 40 GPa 以上の同素体は超硬質材料と呼ばれており、切削材やコーティング剤としての応用が期待されている。新規同素体の探索は理論計算では主に密度汎関数法(DFT)を用いて行われているが、大規模探索に際して計算コストがボトルネックとなる。DFT の計算コストを低減する手法として、機械学習原子間ポテンシャルが注目されているが、パラメータ数が多く表現力の高い機械学習モデルでは多くの学習データが必要で、推論速度も低下してしまうことが構造探索において問題となる。本研究ではボンドオーダー<sup>1</sup>に基づく物理的制約を機械学習モデルに組み込むことで、既存のモデルよりも少数の学習データ、パラメータから、原子構造のエネルギーを網羅的に再現できる機械学習ポテンシャルを開発した。この原子間ポテンシャルを用いて、random structure search (RSS)<sup>2</sup>を行うことで、12000 個の局所安定構造を生成した。この中から、動的、熱力学的に安定で超硬質の同素体を 72 構造発見した。この内、30 構造は既知の同素体であり、42 構造は Samara Carbon Allotrope Database<sup>3</sup> に登録されていない未知の同素体であった(Fig. 1)。これらの結果は開発した機械学習ポテンシャルが既知および未知の構造の安定性を予測できることを示しており、ダイヤモンドに次ぐワイドギャップ半導体や熱伝導性材料の探索にも応用が期待される。

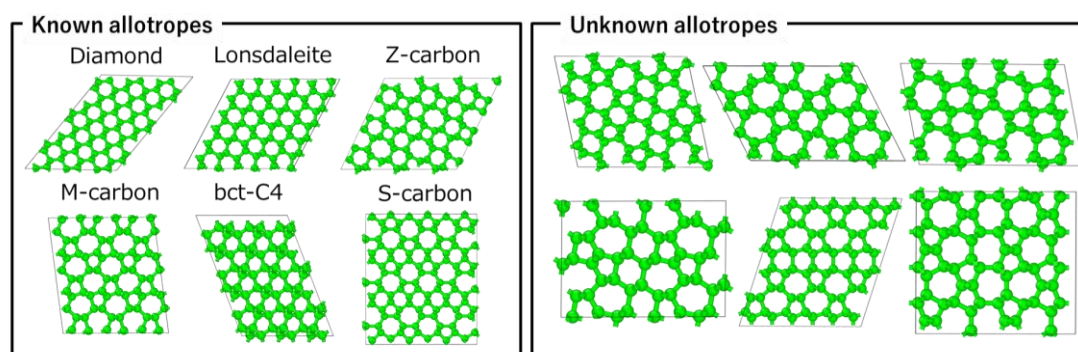


Fig. 1 Known and unknown superhard carbon allotropes found by the RSS. Diamond, Lonsdaleite, Z-carbon<sup>4</sup>, M-carbon<sup>5</sup>, bct-C4<sup>6</sup>, and S-carbon<sup>7</sup> are shown as examples of the found known allotropes.

- [1] Tersoff, Phys. Rev. B, 37, 6991 (1988). [2] Packard and Needs, J. Phys. Condens. Matter, 23, 053201 (2011). [3] Hoffman, et al., Angew. Chem. Int. Ed 55, 10962 (2016). [4] Amsler, et al., Phys. Rev. Lett. 108, 065501 (2012). [5] Li, et al., Phys. Rev. Lett. 102, 175506 (2009). [6] Umemoto, et. al., Phys. Rev. Lett. 104, 125504 (2010). [7] He, et. al., Solid State Commun. 152, 1560-1563 (2012).



## 過渡熱応答測定による CNT フォレストの熱抵抗評価

## Thermal resistance of CNT forests measured by transient thermal response

静岡大院<sup>1</sup> ◯渡辺倭<sup>1</sup>, 中野貴之<sup>1</sup>, 井上翼<sup>1</sup>Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, Yamato Watanabe<sup>1</sup>, Takayuki Nakano<sup>1</sup>, Yoku Inoue<sup>1</sup>

E-mail: watanabe.yamato@cnt.eng.shizuoka.ac.jp

【緒言】CNT フォレストは高い熱伝導性と柔軟性を持つことから熱界面材料(TIM)への応用が期待されている。CNT を TIM として実装する際、素材の熱伝導率に加え界面熱抵抗を考慮することが重要である。しかしながら、CNT フォレストを熱源と冷却器間に実装した際の界面及び CNT 部の熱輸送特性に関する研究は少ない。そこで、過渡熱応答測定により、自立 CNT フォレストの熱抵抗を評価した。

【実験】Si 基板上にスパッタリング法により、Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> 層を形成し、化学気相堆積(CVD)法により合成時間を変化させて異なる長さの CNT フォレストを合成した。その後 CNT フォレストを基板から剝離し、各試料の過渡熱応答を測定した。得られた過渡冷却曲線を数値演算して熱構造関数に変換し、ステップ構造を要素分解して試料の熱抵抗を見積もった。

【結果と考察】Fig.1 に長さ約 950  $\mu\text{m}$  の CNT フォレストの熱構造関数を示す。現れるステップから、界面熱抵抗を含んだ試料の熱抵抗値が 3.33  $\text{cm}^2\text{K/W}$  と推定される。Fig.2 に CNT フォレストのフォレスト長と熱抵抗の関係を示す。フォレスト長が増加するのに伴って熱抵抗が増加した。非線形な増加は、フォレスト長の増加に伴い CNT フォレストのマクロな熱伝導率が低下していることを示している。これは、CNT フォレストが長尺化するほど、根元部の密度が減少し熱伝導パスも減少していることに起因していると考えられる[1]。また、プロットの切片より界面熱抵抗が 0.5~1  $\text{cm}^2\text{K/W}$  程度と見積もられる。

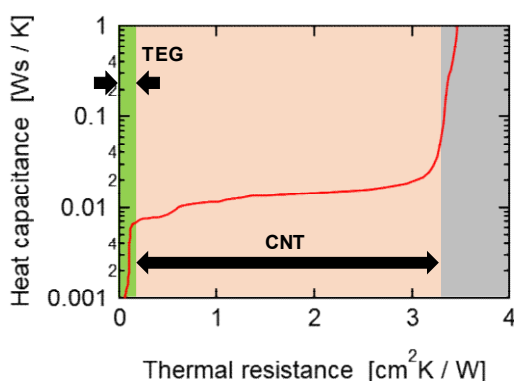


Fig.1 Thermal structure function of the CNT forest with a height of 950  $\mu\text{m}$ .

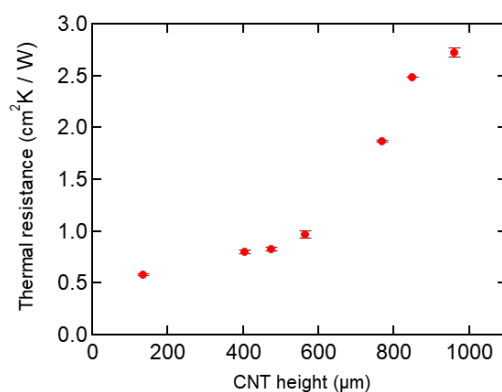


Fig.2 Relationship between thermal resistance and CNT forest length.

参考文献 [1] K. Nishita et al. Carbon 218, 118749 (2024).



## TIM 利用に向けた CNT フォレストのフィルム化

## CNT forest film for thermal interface materials

静岡大院<sup>1</sup>, <sup>○</sup>奥村友貴<sup>1</sup>, 中野貴之<sup>1</sup>, 井上翼<sup>1</sup>Shizuoka Univ.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Tomoki Okumura<sup>1</sup>, Takayuki Nakano<sup>1</sup>, Yoku Inoue<sup>1</sup>

E-mail: okumura@cnt.eng.shizuoka.ac.jp

【緒言】 近年、冷却システム的一端を担う熱界面材料(TIM)の高性能化が求められている。しかし、汎用 TIM である熱伝導グリースは高温下で伝熱効率が低下する。そこで、高い熱伝導率と柔軟性を併せ持つ固体材料である CNT フォレストは TIM への応用が期待されている。本研究では実装を想定し、CNT フォレストによるシート状 TIM の作製を行い、熱源、冷却源込みの系を模擬した熱抵抗評価を行った。

【実験】 Si 基板上にスパッタリングにより Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> の多層膜を形成した。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を炭素源とし、熱化学気相堆積(熱 CVD 法)にて高速加熱(110°C/min)[1]及び STEP 法[2]により、長さ 120 μm、密度 140 mg/cm<sup>3</sup> の高密度なフォレストを形成した。合成基板 2 枚で PVDC(10 μm)をサンドイッチし、高温加圧下で融着させることで TIM を作製した。自立 CNT フォレスト及び CNT-TIM の過渡熱特性を測定し、熱構造関数に変換することで熱抵抗を見積もった。

【結果と考察】 Fig.1 に CNT/PVDC/CNT 界面部の断面 SEM 像を示す。CNT の直線性が損なわれずに CNT フォレストが近接して接着している。接合部の PVDC 層は CNT 側に広がっておらず、CNT が PVDC 内部に侵入していると考えられる。Fig.2 に CNT-TIM の熱抵抗構造関数を示す。0.1 cm<sup>2</sup> K/W まで熱源の構造が現れた後、1.2cm<sup>2</sup> K/W 程度まで熱容量の小さい構造がありその後冷却源の大きな熱容量構造が見られる。このステップ構造より、熱源及び冷却器との接触部を含む CNT-TIM の熱抵抗を導出すると 0.97 cm<sup>2</sup> K/W と見積もられた。この結果から PVDC 層は熱抵抗障壁となっていないことが分かった。CNT 間に一部 PVDC が介在すると予想されるが、良好な熱的 CNT/CNT 接合が得られていると考えられる。

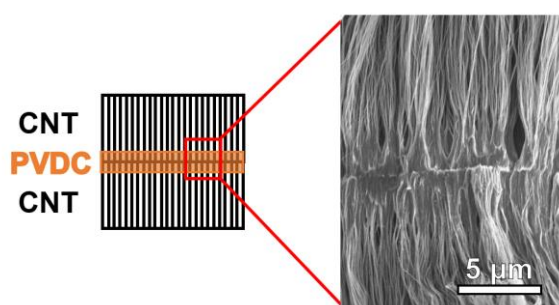


Fig.1 SEM image of the CNT/PVDC/CNT structure.

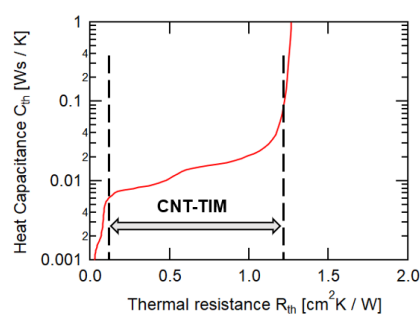


Fig.2 Thermal structure function of the CNT-TIM.

## 【参考文献】

[1] H. Inoue et al. Carbon **158**, 662-671(2020). [2] A. Kawabata et al. Carbon **52**, 110117(2013).

# カーボンナノチューブのドーピング状態における錯体化学と高耐熱化技術

Enhancing thermal stability of doped carbon nanotubes via complex chemistry

神戸大院工<sup>1</sup>, 神戸大先端膜工学セ<sup>2</sup>, 産総研ナノ材<sup>3</sup>, 筑波大院理<sup>4</sup>, 九大院工<sup>5</sup>, 神戸大環境セ<sup>6</sup>  
 ○(M2)河崎佳保<sup>1</sup>, 小柴康子<sup>1,2</sup>, 衛慶碩<sup>3,4</sup>, 赤池幸紀<sup>3</sup>, 舟橋正浩<sup>1,2</sup>, 石田謙司<sup>1,2,5</sup>, 堀家匠平<sup>1,2,3,6</sup>

Kobe Univ.<sup>1</sup>, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>,

Univ. Tsukuba<sup>4</sup>, Kyushu Univ.<sup>5</sup>, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.<sup>6</sup>

○K. Kawasaki<sup>1</sup>, Y. Koshiba<sup>1,2</sup>, Q. Wei<sup>3,4</sup>, K. Akaike<sup>3</sup>, M. Funahashi<sup>1,2</sup>, K. Ishida<sup>1,2,5</sup>, S. Horike<sup>1,2,3,6</sup>

E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

## 1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) のデバイス応用上、ドーピングによる多数キャリアの制御のほか、その安定性を確保することが不可欠となる。デバイスは駆動時に発熱を伴うため、ドーピング状態の耐熱性は特に重要な開発要素である。

当グループはこれまで、CNT のドーピング状態を『キャリア注入された CNT とその電荷補償のために吸着したイオンからなる錯体』と捉え、その安定性を理解する原理として HSAB (Hard and Soft Acid and Base) 則の有効性を指摘してきた<sup>1</sup>。CNT に注入された電荷は数 nm にわたり非局在化するため<sup>2</sup>、『軟らかいイオン』とみなされる。ゆえに、吸着イオンも同様に『軟らかい』ほど錯体としての安定性が得られ、耐熱性向上につながると予想される。

今回、CNT の p 型ドーピング状態について、アニオン種の豊富なプロトン酸に加え、分子性ドーパントを適用した CNT の耐熱性ならびにアニオンの硬さに関する定量的尺度『化学硬度』をもとに、HSAB 則の有効性を検証したので報告する。また、ドーピング後のカウンターアニオンを軟らかいものに置換する『イオン交換』によって安定性向上につながった結果も報告する。

## 2. 実験方法

アニオンの化学硬度を量子化学計算 (B3LYP/6-31G+(d,p) GD3) にて算出した。CNT 自立膜 (膜厚~30 μm) をプロトン酸または TCNQ 溶液に浸漬することでドーピングした。イオン交換にあたっては、硝酸ドーピング CNT 膜をリチウム塩 (Li-BOB、Li-TFSI、Li-TOS、Li-NFSI) のアセトン溶液に浸漬後、乾燥させた。ドーピング CNT 膜を 100 °C で保管の上、ゼーベック係数 ( $S$ ) および導電率 ( $\sigma$ ) の変化を追跡評価し、アニオン種に応じた耐熱性を比較した。

## 3. 結果と考察

化学硬度によるアニオンの軟らかさの序列は  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{BOB}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{TFSI}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{NFSI}^- < \text{BPSI}^- < \text{TOS}^- < \text{TCNQ}^{\bullet-}$  となった (Fig. 1a)。いずれのドーピング剤を用いた場合でも、 $\sigma$  は増加し、 $S$  は正符号のまま減少したことから、p 型ドーピングが確認された (Fig. 1b)。

ドーピングに伴い CNT には正電荷 (ホール) が導入され、その補償電荷としてドーピング剤由来のアニオンが吸着する。また、イオン交換を行った場合、Li 塩由来のアニオンが吸着する。HNO<sub>3</sub> ドーピング CNT 膜の Li-TFSI 処理前後における導電率の経時変化を代表して Fig. 1c に示す。相対的に軟らかい TFSI<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NFSI<sup>-</sup>、

BPSI<sup>-</sup>、TOS<sup>-</sup>、TCNQ<sup>•-</sup>が吸着した場合、100 °C における各パラメータの劣化は見られず、脱ドーピングは確認されなかった。一方、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BOB<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>といった硬いアニオンが吸着した場合、速やかに各パラメータがドーピング前の値へ変化し、吸着アニオンの化学硬度に応じた明確な耐熱性の違いが認められた。特に、HNO<sub>3</sub> ドーピング後、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を TFSI<sup>-</sup>に置換した場合、1 年半以上に渡り導電率を維持する驚異的な安定性の発現に成功した。

総じて、p 型 CNT における化学硬度に基づく安定性原理の有効性を示した。また、ドーピング状態安定化における汎用プロセスとしてのイオン交換手法の可能性を示した。

謝辞 本研究の一部は、JST さきがけ、JST-ASTEP、科研費若手研究の支援を受けて実施されました。

## 参考文献

- 1) Kawasaki *et al.*, *Commun. Mater.* **5**, 21 (2024).
- 2) Eckstein *et al.*, *ACS Nano* **11**, 10401 (2017).

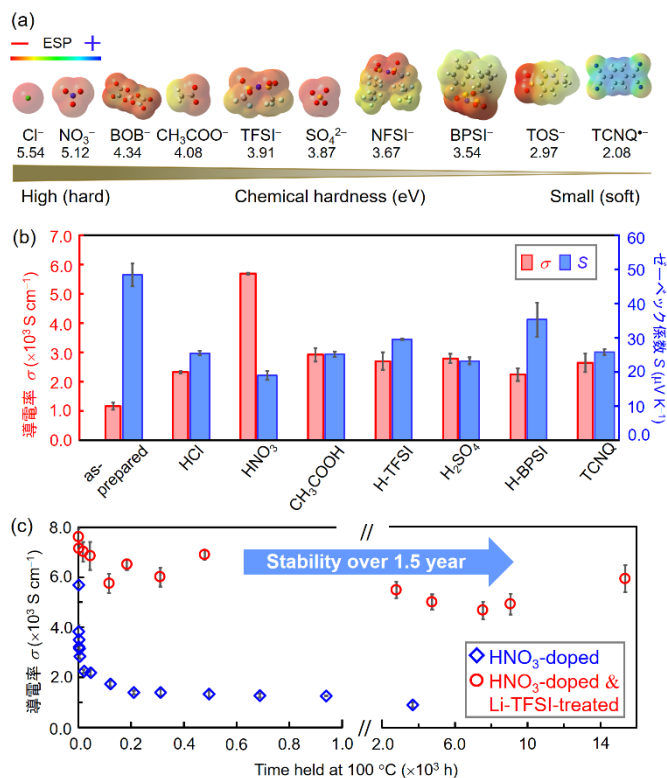


Fig.1 (a) Chemical hardness variations of anion species. (b) Changes of electrical conductivity ( $\sigma$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ) before and after doping. (c) Temporal changes of  $\sigma$  of HNO<sub>3</sub>-doped CNT films before and after Li-TFSI treatment.

# ソフトアニオン配位による p 型カーボンナノチューブの特異なラマンスペクトル変化

## Anomalous changes of Raman spectrum in soft-anion coordinated p-type carbon nanotubes

神戸大院工<sup>1</sup>, 神戸大先端膜工学セ<sup>2</sup>, 産総研ナノ材<sup>3</sup>, 筑波大院理<sup>4</sup>, 九大院工<sup>5</sup>, 神戸大環境セ<sup>6</sup>  
 ○(M2) 河崎佳保<sup>1</sup>, 西中茉佑子<sup>1</sup>, 小柴康子<sup>1,2</sup>, 衛慶碩<sup>3,4</sup>, 舟橋正浩<sup>1,2</sup>, 石田謙司<sup>1,2,5</sup>, 堀家匠平<sup>1,2,3,6</sup>  
 Kobe Univ.<sup>1</sup>, Res. Ctr. Membrane & Film Tech., Kobe Univ.<sup>2</sup>, AIST<sup>3</sup>,  
 Univ. Tsukuba<sup>4</sup>, Kyushu Univ.<sup>5</sup>, Ctr. Environ. Mgmt., Kobe Univ.<sup>6</sup>  
 ○K. Kawasaki<sup>1</sup>, M. Nishinaka<sup>1</sup>, Y. Koshiba<sup>1,2</sup>, Q. Wei<sup>3,4</sup>, M. Funahashi<sup>1,2</sup>, K. Ishida<sup>1,2,5</sup>, S. Horike<sup>1,2,3,6</sup>  
 E-mail: horike@crystal.kobe-u.ac.jp

### 1. 研究背景

カーボンナノチューブ (CNT) は高いキャリア移動度のほか、化学ドーピングによる極性 (p 型/n 型) 制御性を備えることから、トランジスタや熱電素子への応用が期待されている。

当研究グループはこれまで、ドーピング状態の安定性、特に耐熱性がデバイス応用上の重要な開発要素であるとの着想のもと、化学的にドーピングされた CNT の安定性を支配する原理として Hard and Soft Acid and Base (HSAB 則) の有効性を指摘するとともに、その定量的指標としての化学硬度の有用性を報告してきた<sup>1)</sup>。

特に、HNO<sub>3</sub> に代表されるプロトン酸は CNT に高密度のホールドーピングが可能であるものの、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> のような硬いアニオンとの錯状態は安定性に乏しいこと、TFSI<sup>-</sup> のような軟らかいアニオンへの置換により、空气中高温下にて長期間にわたりドーピング状態を安定化可能であることを見出してきた。

今回、HNO<sub>3</sub> ドーピング CNT について、TFSI アニオンへの置換に伴う特異なラマンスペクトルの変化を観測したので報告する。

### 2. 実験方法

単層 CNT の自立膜 (膜厚~30 μm) を硝酸浸漬によりドーピングした。当 CNT 膜を Li-TFSI のアセトン溶液に浸漬することで NO<sub>3</sub><sup>-</sup> から TFSI<sup>-</sup> への吸着イオン交換を行った。各処理前後にてラマンスペクトル (励起波長 532 nm) を取得するとともに、ゼーベック係数 ( $S$ ) と導電率 ( $\sigma$ ) を測定することで、ドーピング量とラマンスペクトルの変化の相関を調べた。

### 3. 結果と考察

HNO<sub>3</sub> ドーピング CNT 膜のラマンスペクトルは未処理膜と比較して変化しなかったが、HNO<sub>3</sub> ドーピング後に TFSI<sup>-</sup> へのイオン交換を施した場合、G<sup>+</sup> バンドピークの高波数シフトおよびスペクトル全体の顕著な強度減少が観測された (Fig. 1a)。特に G<sup>-</sup> バンドはほぼ消失した。ドーピング時の HNO<sub>3</sub> 濃度 (0–13 M) が高いほど、この変化は顕著であった (Fig. 1b)。また、未ドーピング試料を Li-TFSI 処理するのみでは、こうした変化は見られなかった。 $\sigma$  および  $S$  と G<sup>+</sup> バンドピーク位置を比較すると、 $\sigma$  が ~5200 S cm<sup>-1</sup> 以上、 $S$  が ~17 μV K<sup>-1</sup> 以下の高ドーピング状態にて顕著な高波数シフトが生じることが確認された (Fig. 1c, d)。

以上より、ラマンスペクトルの変化はホール

ドーピングのみではなく、『ホールドーピングとソフトアニオン配位の双方が生じる場合に特徴的に生じるもの』と言える。還元剤によりドーピング状態を解消させた場合、スペクトルが未ドーピング状態のものへと戻ったことから、共有結合の導入による不可逆なものではなく、また 532 nm における CNT の吸光度は一貫して変化しなかったことから、励起レーザー波長における吸収特性の変化によるものでもないと言える。

上記挙動のメカニズムについては解明の余地はあるが、『軟らかいアニオンと CNT との強い相互作用による sp<sup>2</sup> 炭素の振動抑制』をひとつの要因と考察している。分子振動の抑制はキャリアの格子散乱を抑制しうる。実際、TFSI<sup>-</sup> 置換後の CNT 膜では、HNO<sub>3</sub> ドーピング後の試料に比べ  $\sigma$  が 10% 増加する一方、 $S$  は変化を示さなかったことから、ソフトアニオン配位によってキャリア移動度が向上した可能性がある。

従来、電解液中における CNT への電位印加に伴うラマンスペクトル変化が報告されてきたが、本研究で得られた知見は、ドーピングとイオン交換を独立したプロセスとして実施することで明らかになった挙動と捉えている。

謝辞 本研究の一部は、JSTA-STEP、科研費若手研究の支援を受けて実施されました。

### 参考文献

1) Kawasaki *et al.*, *Commun. Mater.* **5**, 21 (2024).

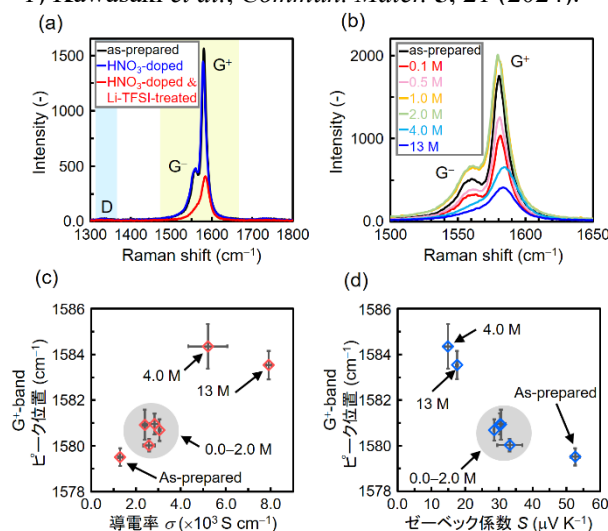


Fig.1 Raman spectra of (a) as-prepared, HNO<sub>3</sub>-doped (13 M), and Li-TFSI-treated CNT films, and (b) HNO<sub>3</sub>-doped (0–13 M) and Li-TFSI-treated CNT films. G<sup>+</sup>-band frequencies according to (c) electrical conductivity ( $\sigma$ ) and (d) Seebeck coefficient ( $S$ ).



# カーボンナノチューブ配向膜による高偏光度熱光源の開発

## Highly Polarized Thermal Emitter with an Aligned Carbon Nanotube Film on Silicon Chips



慶大<sup>1</sup>, ライス大<sup>2</sup>, 慶大スピントロニクス研究センター<sup>3</sup>

○(DC) 俣野眞一朗<sup>1</sup>, Andrea Zacheo<sup>1</sup>, 志村惟<sup>1</sup>, Shengjie Yu<sup>2</sup>, Jacques Doumani<sup>2</sup>, 小松夏実<sup>2</sup>, 河野淳一郎<sup>2</sup>, 牧英之<sup>1,3</sup>

Keio Univ.,<sup>1</sup> Rice Univ.,<sup>2</sup> Center for Spintronics Research Network, Keio Univ.<sup>3</sup>

○Shinichiro Matano,<sup>1</sup> Andrea Zacheo,<sup>1</sup> Yui Shimura,<sup>1</sup> Shengjie Yu,<sup>2</sup> Jacques Doumani,<sup>2</sup> Natsumi Komatsu,<sup>2</sup> Junichiro Kono,<sup>2</sup> and Hideyuki Maki<sup>1,3</sup>

E-mail: maki@appi.keio.ac.jp

偏光を用いた技術は、工業的な応用から基礎研究の分野まで幅広く用いられており、偏光技術に用いる新たな偏光光源として、シリコンチップに集積が可能であるナノカーボン材料を用いた発光デバイスが注目をされている<sup>1,2</sup>。本研究では、ナノカーボン材料であるカーボンナノチューブ(CNT)配向膜を用いて、ナノ架橋構造を組み込んだ新たな電圧印加型発光デバイス(Fig. 1a)を開発し、高偏光度の偏光熱光源を開発することに成功した<sup>3</sup>。CNT 配向膜は、CNT が高密度・高配向度に整列した単結晶膜であり、CNT のミクロな異方的物性が、マクロな膜全体で発現しているナノカーボン材料である<sup>4</sup>。CNT 配向膜架橋デバイスでは、Fig. 1b のように赤外領域で熱発光することが観測され、得られる赤外発光は、Fig. 1c の偏光特性で見られるように、高い偏光度を示した。そして、本研究におけるナノ架橋デバイスは、従来とは異なり、偏光度(DLP)が約 0.9 まで上昇し、CNT 配向膜からダイレクトな発光を得ることに成功した。CNT 配向膜の偏光熱光源は、微細加工技術によりマイクロ・ナノレベルでシリコンチップ上に集積できる可能性を秘めており、偏光応用技術への寄与が期待される。本研究の一部は、JST A-STEP、未来社会創造事業、GTIE、SPRING、JSPS PIRE プログラム、科研費、スピントロニクスネットワーク拠点、NIMS 微細加工プラットフォーム、慶大 潮田記念基金、アメリカ国立科学財団、Robert A. Welch 財団、空軍科学研究所、JST CREST、ライス大学 Carbon Hub の支援を受けて行われたものである。

### 参考文献

- [1] S. Matano *et al.*, *ACS Materials Lett.* **2022**, 4, 626–633.
- [2] S. Matano *et al.*, *Nano Lett.* **2023**, 23, 9817–9824.
- [3] A. Zacheo *et al.*, *ACS Nano*, published on June 3, 2024.
- [4] X. He *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11, 633–638.

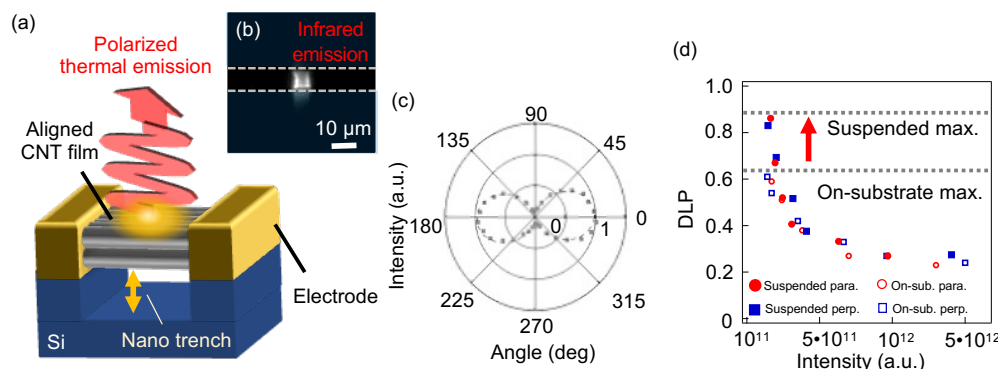


Fig. 1 (a) A schematic image of polarized thermal emission from a suspended aligned CNT film. (b) An infrared image of the thermal emission from the electrically-driven aligned CNT film. (c) Polarization property of thermal radiation from the suspended aligned CNT film device. (d) Polarization degree of the thermal radiation from the on-substrate and suspended devices.

## タンニン酸を用いた新規カーボンナノチューブヒドロゲルの開発

### Development of novel carbon nanotube hydrogels using tannic acid

1 横国大理工, 2 横国大 IMS, <sup>○</sup>大久保 敦康<sup>1</sup>, 大矢 剛嗣<sup>1,2</sup>

1 Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ., <sup>○</sup>Nobuyasu Okubo<sup>1</sup>, Takahide Oya<sup>1,2</sup>

Email: okubo-nobuyasu-bv@ynu.jp

#### 1. 研究背景・目的

カーボンナノチューブ(以下 CNT)は優れた機械強度や熱伝導性、電気特性などを持っているため、様々な分野において応用が期待されている物質である。しかし、CNT 同士の相互作用によってバンドル化してしまうなどの扱いづらさや、価格の問題などの課題が残っている。そこで、既存の物質に CNT を分散させることで複合材料を作製し、CNT の特性を活かそうという研究が行われている。本研究では、紙と CNT の複合材料を作製する中で偶然発見された<sup>[1]</sup>ヒドロゲルに関して、新規材料の開拓およびゲル架橋のメカニズム解明を目的としている。このヒドロゲルは CNT の直径と分散剤の大きさに依存していると考えられており (Fig.1)、現在 CNT は直径約 0.8 nm の CNT と数種類の分散剤でのゲル化を確認している<sup>[2]</sup>。今回の報告では、新たに発見した CNT と分散剤の組み合わせによるゲルについて報告する。

#### 2. 実験と結果

今回報告する新規ヒドロゲルは、SG101-CNT(直径 2 nm–3 nm)とタンニン酸(大きさ 2.5 nm 程度)による CNT 水分散液の調整中に発見された。ゲル化手法としては、上記の混合液を超音波分散し、その後 60 °Cで加熱する形である (Fig.2)。このゲルは可逆性であり、ゲルを再び超音波分散することでゾル化が可能である。

材料の濃度とゲル化の関係を調べるために、様々な濃度でヒドロゲルの作製を行った。その結果、先行研究で報告されているヒドロゲルに比べ、ゲル化に必要な CNT や分散剤の濃度は共に少ない結果となった。これは(6,5)CNT や CG300-CNT に比べて SG101 の長さが約 400

倍となっているためだと考えられる。本研究ではゲル化に成功したタンニン酸による CNT ヒドロゲルの諸特性に関して調査を行った。詳細は講演にて述べる。

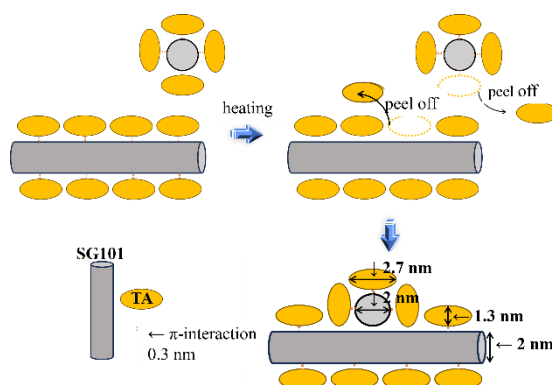


Fig.1 Network structure of CNT and tannic acid.



Fig.2 CNT hydrogel.

#### 3. 参考文献

- [1] 新垣諒汰, 大矢剛嗣, 2019 年第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 21a-PB1-11, 2019 年 9 月.
- [2] R. Ogawa, et al., "Development of new carbon nanotube hydrogels," Pacifichem 2021, 3589404, Dec., 2021.

#### 4. 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。



## CNT を面直方向に電界整列させた樹脂シートの作製

## Conductive sheet with electrically aligned CNTs

九州大学 ○市来 宗一郎, 久保田 吉彦, 田中 直樹, 稲葉 優文, 中野 道彦, 末廣純也

Kyushu Univ., ○Soichiro Ichiki, Yoshihiko Kubota, Naoki Tanaka,

Masafumi Inaba, Michihiko Nakano, Junya Suehiro

E-mail: inaba@ees.kyushu-u.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNT) は高電流密度耐性、高熱伝導特性、高比表面積など優れた性質を有したナノ材料である。我々は CNT を配向させた異方導電性シートの作製を検討している。本研究では、CNT の束を面直方向に、互いに交わらない形で整列した樹脂シートの作製について報告する。

単層 CNT (SWCNT) を均一に分散させるために、SWCNT をクロロホルムに分散した。これを poly dimethyl siloxane (PDMS) 中に添加・攪拌し、一晚放置してクロロホルムを除去し、CNT 懸濁液とした。完成した懸濁液を型枠に注ぎ、型枠を平行平板電極に挟んだ。重力によるフィラー沈降の効果を抑止するために電極を回転させつつ高電圧を印加し<sup>[1]</sup>、ヒーターで重合・硬化させてシート状サンプルを得た。10 分間回転させながら 5.0 kV<sub>pp</sub>、60 Hz の電圧を印加し、その後、電極に設置したヒーター (設定温度: 100°C) で加熱しながら、さらに 50 分間回転と電圧印加を行った。

図 1 に得られたサンプルの断面光学顕微鏡像を示す。顕微鏡像の横方向の黒い線は、シートを切り出す際についた樹脂の凹凸による。電圧印加なしの場合、CNT の分散状態が良好であるため、凝集体のような構造は確認できなかった。電圧を印加した場合、シート厚み方向に架橋する柱状構造を形成していることが示された。図 2 は電界印加したサンプルを上部からみた光学顕微鏡像であり、CNT の束がシート厚み方向に一直線に整列していることが示されている。CNT の束同士の距離は 100  $\mu\text{m}$  程度であった。シートの導電性については現地にて詳細を発表する。

[1] M. Inaba, *et al.*, *Diam. Relat. Mater.* **146**, 111246 (2024).

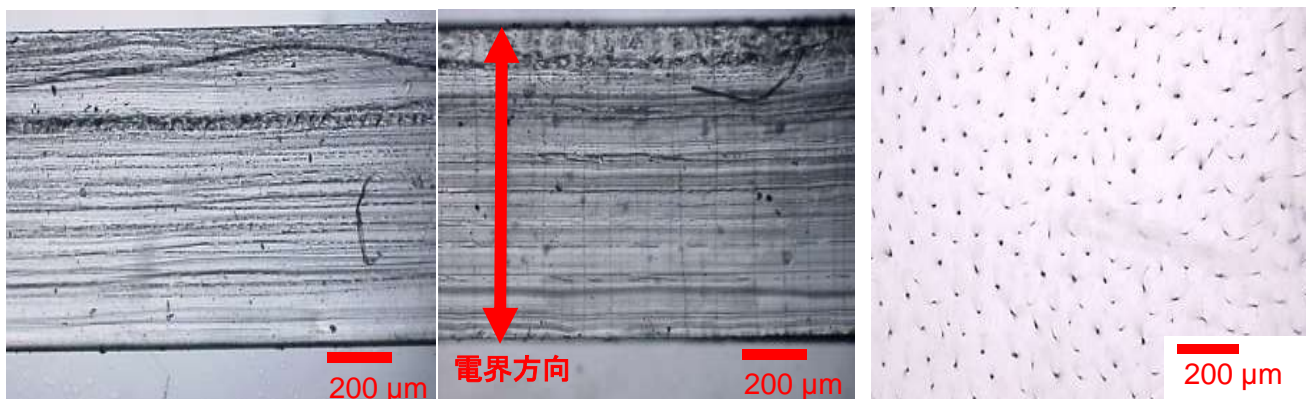


図 1 電圧を印加していないシート(左図)と電圧を印加したシート(右図)の断面光学顕微鏡像(明視野)

図 2 電圧印加したシート上面光学顕微鏡像 (明視野)

# ビニルシランを用いた CVD 法による多層 CNT 上への SiC コーティング

## Coating SiC on multi-walled CNTs by using CVD with Vinylsilane

愛知工大<sup>1</sup>, 株式会社ジャパン・アドバンスト・ケミカルズ<sup>2</sup>, 高圧ガス工業株式会社<sup>3</sup>

○大島 直人<sup>1</sup>, 土射津 佑起<sup>1</sup>, 上原 賢一<sup>2</sup>, 福地 真也<sup>3</sup>, 中井 康夫<sup>3</sup>,

五島 敬史郎<sup>1</sup>, 安原 重雄<sup>2</sup>, 竹内 和歌奈<sup>1</sup>

Aichi Inst. Tech.<sup>1</sup>, Japan Advanced Chemicals Ltd.<sup>2</sup>, Koatsu Gas Kogyo Co. Ltd.<sup>3</sup>

○Naoto Ohshima<sup>1</sup>, Yuki Tsuchiizu<sup>1</sup>, Kenichi Uehara<sup>2</sup>, Shinya Fukuchi<sup>3</sup>, Yasuo Nakai<sup>3</sup>,

Keishiro Goshima<sup>1</sup>, Shigeo Yasuhara<sup>2</sup>, Wakana Takeuchi<sup>1</sup>

E-mail: v24711vv@aitech.ac.jp

【はじめに】カーボンナノチューブ(CNT)はグラフェンが筒状となった構造を持ち、それらを多層に重ねたものを多層CNTと呼ぶ。多層CNTは超軽量、高アスペクト構造、化学安定性、優れた熱伝導、電気伝導性などの性質を有し、電極、貯蔵、触媒、電子デバイス応用など様々な応用が検討されている。しかし、CNTは酸化雰囲気、高温などでは酸化し、劣化しやすいことが知られている<sup>[1]</sup>。これまで我々は、同様にグラフェン構造を有するカーボンナノウォールに対して、炭化ケイ素(SiC)コーティングに成功してきた<sup>[2]</sup>。そこで、本研究では多層CNTにSiCコーティングを施すことを目的とした。

【実験方法】多層CNTは、触媒金属を担持させたSiO<sub>2</sub>/Si基板上に、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を原料ガスに、真空、高温下で熱化学気相成長(熱CVD)により成長させたものを使用した。CNTの長さは0.3mmである。SiCコーティングは、原料ガスとしてビニルシラン流量2sccm、キャリアガスとしてAr流量200-800sccm、成長温度600-1000℃、成長圧力0.35-1.37Torr、成長時間60minの条件で熱CVDにより成膜した。コーティング前後のCNTは、走査型電子顕微鏡(SEM)にその直径とSiCの成長を観察した。

【結果および考察】Fig. 1 (a)および1 (b)にそれぞれSiCコーティング前の多層CNTとAr:570sccmでSiCコーティングした多層CNTのSEM像を示す。成長前後でCNTの直径は37nmから214nmとなり、CNT表面を覆うようにSiCがコーティングされた。Fig. 2に深さ方向でのSiC-CNTsの直径変化を示す。Ar:570sccmの試料は表面近傍から直径が0.10μm以下へと急激に減少したが、Ar:800sccmの試料は深さ0.10mm付近でも直径0.10μm程度であった。これより、Ar流量を増加させることで、多層CNTのより深層へSiCをコーティング可能であることが示唆された。

【参考文献】[1]B. Frank *et al.*, Chem. Mater., **22**, 15 (2010). [2]K. Ono *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., **62**, SA1017 (2023).

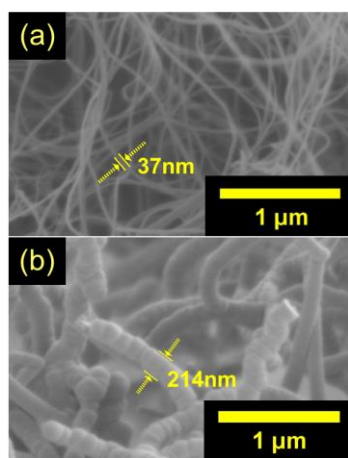


Fig. 1. SEM image (a) 0.8mm CNTs, (b) SiC coated CNTs (Ar:570sccm)

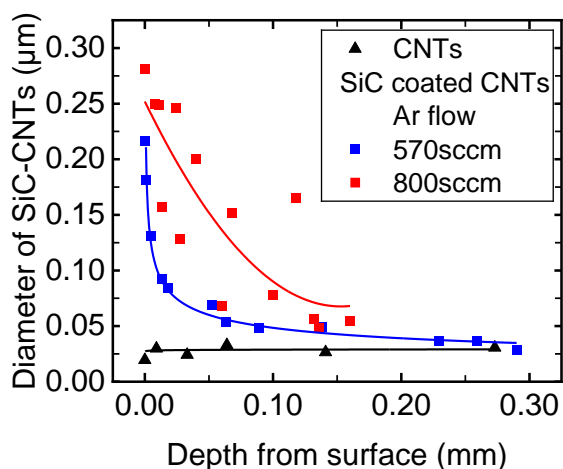


Fig. 2. Depth and SiC-CNTs diameter variation

# K 平均法を用いた CNT/エポキシ樹脂複合材料界面の樹脂構造の分類

## Resin structure classification of CNT/epoxy resin composites using Kmeans

工学院大学 ○(M2) 平石 剣舞, 屋山 巴, 赤城 文子

Kogakuin Univ., °Tenma Hiraishi, Tomoe Yayama, Fumiko Akagi

E-mail: [cm23058@ns.kogakuin.ac.jp](mailto:cm23058@ns.kogakuin.ac.jp)

### 1. はじめに

宇宙空間で運用される人工衛星やロケットには軽量性と高強度、高剛性などの高い力学特性が求められている。カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)は、優れた力学特性を持つことから、樹脂を母材とした複合材料として、航空宇宙分野での活躍が期待されている[1]。しかし CNT はすべての価電子が内部の共有結合に寄与しており、他の物質に対して化学的活性が低く、樹脂との界面接着性が低いという問題がある[2]。界面接着性を高めるためには、CNT/樹脂界面における物理的、化学的な結合や配向関係などの微視的な状態を明らかにすることが不可欠であるが、それらの知見は少ない。

本研究では、CNT とエポキシ樹脂界面の微視的な状態の中でもエポキシ樹脂の構造に着目しその特徴を明らかにすることを目的とした。そのために、CNT/エポキシ樹脂界面を原子レベルでモデル化し、分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法を用いて常温環境下で安定な構造を求めた。そして、機械学習の一つである K 平均法を用いて樹脂構造の分類を行った。K 平均法とは、クラスタリング手法の一つであり、類似性の高いデータセットをグループ化し、データの特徴やパターンを見つけ出す方法である。

### 2. 計算モデルおよび方法

本研究では、オープンソース MD コードの LAMMPS を用いた[3]。CNT と樹脂の界面モデルとして単位構造 6 つ分の長さの(7,0)単層 CNT 1 本と密度  $1.16 \text{ g/cm}^3$  のビスフェノール A ジグリシジルエーテル(DGEBA)24 分子を用いた。セルサイズは、CNT の長さおよび DGEBA の密度を考慮して  $22.769 \times 22.769 \times 25.278 \text{ \AA}$  とした。

界面モデルは、CNT と DGEBA とともに欠陥のない defect\_free モデル、CNT の炭素原子 1 つを欠陥させた defect モデル、CNT 欠陥部に DGEBA1 分子を結合した bond モデルを作成し比較した。更に、DGEBA のみのモデルも比較として計算した。Fig. 1 は defect\_free モデルの初期構造の 3 次元図である。

常温環境下で安定な構造を求める計算手順は以下とした。まず、Fig. 1 の初期構造の状態から、3200 K の高温環境下で 100 ps 間平衡化した後、300 K ずつ温度を下げて 10 ps 間平衡化する手順を繰り返し、300 K まで下がったところで 220 ps 間平衡化した。また、安定構造のばらつきを少なくするために、同じ手順で 5 回ずつ計算を行った。樹脂の構造分類手法には K 平均法を用いて、各界面モデルの DGEBA の構造の特徴、及び CNT との距離を調べた。

### 3. 計算結果

DGEBA の構造分類の結果、DGEBA の両端の折れ曲がり方向に特徴が表れることがわかった。Fig. 2 は、各界面モデルについて、CNT と DGEBA の距離に関して分類し、そのうち CNT に近いグループ内の DGEBA の両端の折れ曲がり方向の数を求めた結果である。両端の折れ曲がり方向の種類は DGEBA 両端のエポキシ基がともに内向き、または外向きに折れ曲がっている構造 (それぞれ inward と outward とする)、内向きと外向きが混在している構造 (opposite) である。図より defect\_free と defect モデルは bond モデルに比べて outward が多いことがわかる。その結果、DGEBA 両端の炭素間距離の分子平均は長くなる。一方、bond モデルでは inward が多く、両端の炭素間距離の分子平均が短くなる。また、defect\_free モデルにおいて、CNT 近傍に位置する DGEBA の数は defect, bond モデルよりも少なくなった。即ち、CNT と樹脂の欠陥の有無と結合の有無によって DGEBA の界面構造に違いが生じることが明らかとなった。

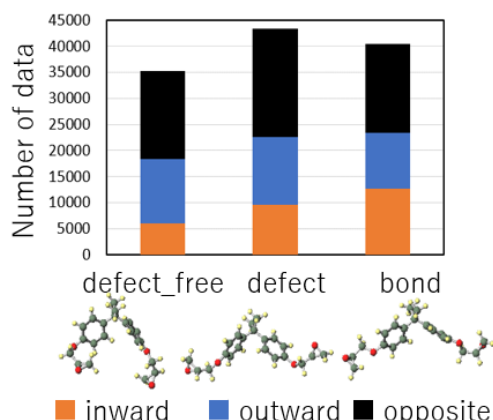


Fig. 2: Relation between number of molecules in the vicinity of CNT and bending directions at both ends of DGEBA for CNT/DGEBA models

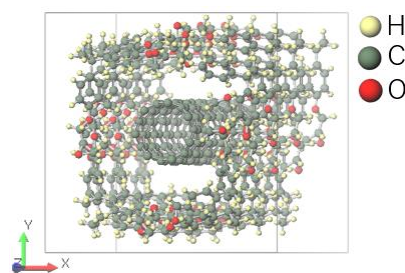


Fig. 1: Initial structure of defect\_free model

### 参考文献:

- [1] K Mori et al., Seiki-Kakou, **30**, 6 (2018) 251-256;
- [2] 小笠原敏夫 他: 日本複合材料学会誌, **39**, 6 (2013) 240-247;
- [3] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator (<https://www.lammps.org/>);

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.2 グラフェン

**[18a-A37-1~11] 17.2 グラフェン**

[18a-A37-1]

電気化学発光免疫分析用バイオチップの作製に向けた多孔質セルロース/グラフェン積層膜の作製と評価

○石塚 冬亜<sup>1</sup>、渡辺 剛志<sup>1</sup>、黄 晋二<sup>1</sup> (1.青学大理工)

[18a-A37-2]

透明アンテナへの応用に向けたグラフェン/Agナノワイヤ複合膜の作製

○小島 怜<sup>1</sup>、品田 大和<sup>1</sup>、渡辺 剛志<sup>1</sup>、黄 晋二<sup>1</sup> (1.青学大理工)

[18a-A37-3]

グラフェンのKバンドにおける電波透過特性評価

○富澤 嵩成<sup>1</sup>、奥田 峻太<sup>2</sup>、庭野 和彦<sup>2</sup>、太田 直登<sup>2</sup>、渡辺 剛志<sup>1</sup>、須賀 良介<sup>1</sup>、黄 晋二<sup>1</sup> (1.青学大理工、2.AGC株式会社)

[18a-A37-4]

温度制御下におけるグラフェン-流動相界面の起電力計測

○高野 航一<sup>1</sup>、岩本 直也<sup>1</sup>、本田 光裕<sup>2</sup>、種村 真幸<sup>2</sup>、山下一郎<sup>3</sup>、小宮 敦樹<sup>1</sup>、岡田 健<sup>1</sup> (1.東北大、2.名工大、3.阪大)

[18a-A37-5]

Controlled n-type doping in graphene using a photobase generator and polyethylene oxide blends

○(D)YUQING WANG<sup>1,2</sup>, Masatou Ishihara<sup>1</sup>, Kazuhiro Kirihara<sup>1</sup>, Shohei Horike<sup>3</sup>, Qingshuo Wei<sup>1,2</sup> (1.AIST, 2.Univ. Tsukuba, 3.Kobe Univ.)

[18a-A37-6]

Reduced Cobalt-Phthalocyanine Covalently Functionalized Graphene Oxide for Fast, Sensitive, and Reproducible Ammonia Sensors.

○(M2)Yuxiang Shen<sup>1</sup>, Ryo Toyoshima<sup>1</sup>, Ken Uchida<sup>1</sup> (1.Fac. of Eng., UTokyo)

[18a-A37-7]

大気下での二酸化窒素検出に向けたCoフタロシアニン修飾グラフェンFETの開発

○(M1)木川田 和希<sup>1</sup>、矢沢 直輝<sup>1</sup>、中西 竜大<sup>1</sup>、生田 昂<sup>1</sup>、前橋 兼三<sup>1</sup> (1.東京農工大学)

[18a-A37-8]

Pd修飾ジグザグ・グラフェン・ナノリボンによる水素ガスセンシング

横澤 峻元<sup>1</sup>、鎌田 雅博<sup>1</sup>、田中 貴久<sup>2</sup>、田上 勝規<sup>3</sup>、宇佐見 護<sup>3</sup>、○松井 朋裕<sup>1</sup> (1.アンリツ先端研、2.慶大理工、3.(株)アスミス)

[18a-A37-9]

Experimental and simulation of suspended graphene surface acoustic wave skin gas sensor for effective detection of acetone gas molecules

○(PC)Sankar Ganesh Ramaraj<sup>1</sup>, Haolong Zhou<sup>1</sup>, Hiroyasu Yamahara<sup>1</sup>, Hitoshi Tabata<sup>1</sup> (1.Univ. of Tokyo)

[18a-A37-10]

15 μm画素サイズType-II超格子/グラフェン赤外線検出器の開発



○福島 昌一郎<sup>1</sup>、嶋谷 政彰<sup>1</sup>、岩川 学<sup>1</sup>、小川 新平<sup>1</sup> (1.三菱電機株式会社)

---

[18a-A37-11]

グラフェンイメージセンサの均一性向上：

グラフェン光ゲートダイオードにおける界面層の構造検討

○嶋谷 政彰<sup>1</sup>、福島 昌一郎<sup>1</sup>、岩川 学<sup>1</sup>、小川 新平<sup>1</sup> (1.三菱電機)

---

# 電気化学発光免疫分析用バイオチップの作製に向けた 多孔質セルロース/グラフェン積層膜の作製と評価

## Preparation and Evaluation of Porous Cellulose/Graphene Layered Film for Electrochemiluminescence Immunoassay biochip

青学大理工 <sup>○</sup>(M2)石塚 冬亜, 渡辺 剛志, 黄 晋二

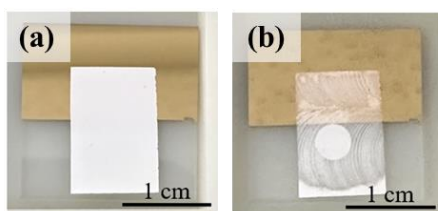
Aoyama Gakuin Univ., <sup>○</sup>T. Ishizuka, T. Watanabe, S. Koh

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

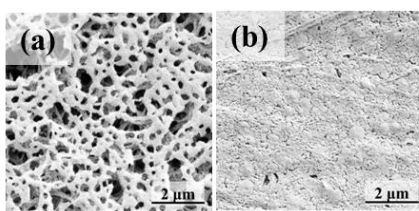
単層グラフェンは高いキャリア密度や、光学的透明性等の優れた特性を有しており透明導電膜としての応用が期待されている。我々は、グラフェンの光学的透明性を活かすことでグラフェンが電気化学発光 (ECL: Electrochemiluminescence) 分析の感度向上に寄与することを報告している<sup>[1]</sup>。迅速簡易測定向けの ECL 免疫分析へ応用するには、グラフェン電極に抗体を固定化する必要がある。そこで、担持体としてイムノクロマト法に利用される多孔質セルロースに着目した。本研究では、3 次元構造を有する多孔質セルロース混合エステル (MCE : Mixed Cellulose Ester) 膜を CVD グラフェンの転写支持膜および免疫物質を固定化する担持膜とし、MCE/グラフェン積層膜の ECL 免疫分析を行うことを目的とした。

化学気相成長法 (CVD) を用いて Cu 基板上に単層グラフェンを成膜し、自動アプリケーションを用いて MCE 膜をグラフェン上に塗布した。その後、銅をエッチングし、Au/Cr 付き石英ガラス基板上に転写し MCE/グラフェン電極を作製した (Fig. 1a)。MCE 膜は多孔質であるため、測定範囲外へ溶液が浸透してしまう可能性がある。これを防ぐため、MCE 膜の下の単層グラフェンに破れが生じないように圧力を加え、MCE 膜の多孔質構造を圧縮した。Fig. 1 に MCE 膜を圧縮する前後の MCE/グラフェン電極を示す。圧縮前は多孔質構造により光が散乱されて MCE 膜が白く見えるのに対し、圧縮後は光が散乱されなくなり透明化した。Fig. 2 に MCE 膜の圧縮部分と非圧縮部分の SEM 像を示す。非圧縮部分の MCE 膜表面における孔の直径は約 200 nm となった。一方、圧縮部分では、多孔質構造が崩れ約 20 nm 以下の径の穴となった。この電極を用いた ECL 測定の様子を電極背面から観測すると、測定範囲内で発光が生じたため、グラフェンが破れることなく、溶液の浸透を防ぐことができたと考えられる (Fig. 3 inset)。

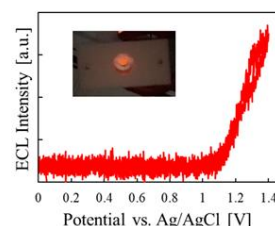
次に、がん胎児性抗原 (CEA) をモデル物質として、MCE/グラフェン積層膜を用いて ECL 免疫分析を行った。まず MCE 上に補足抗体として抗 CEA 抗体を固定化した後、CEA を含む溶液、Ru(bpy)<sub>3</sub> 標識抗 CEA 抗体を含む溶液を MCE 上に滴下し免疫複合体を形成した。電解液に 10 mM のトリプロピルアミン (TPPrA) を含む 0.15 M の PBS を用いて ECL 免疫測定を行った。MCE 上に形成されたサンドイッチ型免疫複合体に標識された Ru(bpy)<sub>3</sub> による発光が 1.1 V 付近で観測され、MCE/グラフェン積層膜が ECL 免疫分析用の電極として機能することが示された (Fig. 3)。本研究では、自動アプリケーションを用いて MCE 膜を CVD グラフェン上に塗布し、基板に転写することに成功した。また、MCE 膜を圧縮し、測定範囲外への溶液浸透を防ぐことで MCE/グラフェン積層膜を用いた ECL 免疫分析に成功した。MCE 膜を圧縮することは、MCE/グラフェン積層膜のバイオチップ応用への有効な手段であるといえる。



**Fig. 1** Photographs of MCE/graphene  
(a) before and (b) after compression.



**Fig. 2** SEM images of MCE surface  
(a) before and (b) after compression.



**Fig. 3** ECL-potential curve  
and an optical image of ECL.

[1] T. Watanabe et al., Electrochemistry Communications, 138 (2022) 10729

# 透明アンテナへの応用に向けたグラフェン/Ag ナノワイヤ複合膜の作製

## Fabrication of Graphene/Ag-Nanowires Composite Films for Transparent Antenna

青学大理工 ○小島 怜 (M1), 品田 大和 (M2), 渡辺 剛志, 黄晋二

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

○Ren Kojima, Yamato Shinada, Takeshi Watanabe, and Shinji Koh

E-mail: ren\_kojima@ee.aoyama.ac.jp

無線通信の普及に伴いアンテナ設置数が増加しており、外観を阻害しない透明アンテナが注目されている。我々はこれまでに積層とキャリアドーピングによってシート抵抗  $80 \Omega/\text{sq.}$  まで低抵抗化したグラフェンを電極材料にした透明アンテナを作製し、その動作実証をした<sup>[1]</sup>。また、3層積層した CVD グラフェンへのインターカレーションにより、シート抵抗を  $40 \Omega/\text{sq.}$  まで低下させることに成功したが<sup>[2]</sup>、実用化にはさらなるシート抵抗低減が必要である。グラフェンと Ag ナノワイヤ (AgNW) の複合膜は多くの報告があり、低抵抗な透明導電膜として注目を集めている<sup>[3]</sup>。本研究では透明アンテナへの応用を目的にグラフェンと AgNW の複合膜を作製し、その電気特性、および光学特性について評価を行った。

AgNW を石英ガラス基板上にスピコートした基板に CVD (chemical vapor deposition) 法で作製したグラフェンを転写してグラフェン/AgNW 複合膜を得た。Table 1 にグラフェン転写前後の可視光透過率と van der Pauw 法を用いたシート抵抗の測定結果を示す。グラフェン/AgNW 複合膜の透過率は 85.3% (550 nm) と高い透明性を有していた。AgNW 単体のシート抵抗が  $13 \Omega/\text{sq.}$  に対して、グラフェン/AgNW 複合膜のシート抵抗が  $9.9 \Omega/\text{sq.}$  まで低下した理由はグラフェンが AgNW 間に導電路を提供した影響であると考えている。Fig 2 にグラフェン、グラフェン/AgNW における 2D ピークと G ピーク位置の関係を示す。複合化によって、ラマンピーク位置は低圧縮歪み側、低キャリア密度側にシフトしていることから、AgNW 上にグラフェンを転写することでグラフェンの圧縮歪みが緩和され、AgNW からグラフェンへ電子の移動が生じていることがわかった。



Fig 1. Photograph of AgNW and graphene-AgNW hybrid films on a quartz glass

Table 1. Transmittance values at 550 nm versus sheet resistance

	Sheet resistance [ $\Omega/\text{sq.}$ ]	Optical transmittance (550 nm) [%]
AgNW	13	89.3
Graphene/AgNW	9.9	85.3

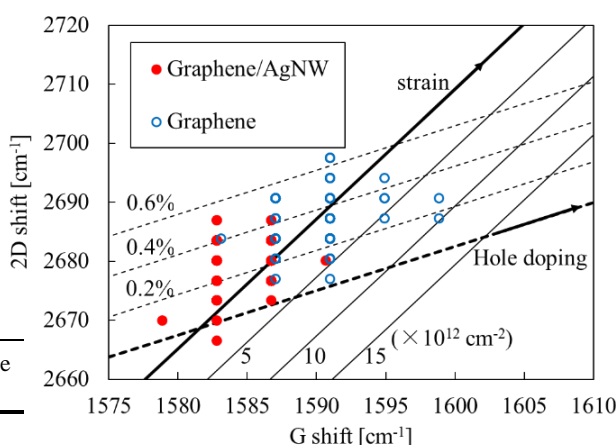


Fig 2. Correlation between the shifts of the graphene G and 2D Raman peaks

[1] S. Kosuga et al., AIP Adv. 11, 035136 (2021).

[2] 國府慶ほか, 19p-p01-36, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 2023 年

[3] M.-S. Lee et al., Nano Lett., 13, 6, 2814–2821 (2013).

# グラフェンの K バンドにおける電波透過特性評価

## Evaluation of radio wave transmission characteristics of graphene in K band

青学大理工<sup>1</sup>, AGC 株式会社<sup>2</sup> ○(M1) 富澤 嵩成<sup>1</sup>, 奥田 峻太<sup>2</sup>

庭野 和彦<sup>2</sup>, 太田 直登<sup>2</sup>, 渡辺 剛志<sup>1</sup>, 須賀 良介<sup>1</sup>, 黄 晋二<sup>1</sup>

Aoyama Gakuin Univ.<sup>1</sup>, AGC Inc.<sup>2</sup>, °Kosei Tomizawa<sup>1</sup>, Ryota Okuda<sup>2</sup>, Kazuhiko Niwano<sup>2</sup>,  
Naoto Oota<sup>2</sup>, Takeshi Watanabe<sup>1</sup>, Ryosuke Suga<sup>1</sup>, Shinji Koh<sup>1</sup>

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

優れた導電性と高い透明性を持つグラフェンについて、TCF (transparent conductive film) としての種々の応用検討が行われている。積層やキャリアドーピングにより、透明性を維持して導電性を向上させたグラフェンを用いて、ミリ波帯における伝送線路<sup>[1]</sup>やアンテナの放射素子<sup>[2]</sup>としての性能評価を行ってきた。本研究では、K バンド (18~26.5 GHz) における種々グラフェンの電波透過特性を評価することで、EMI (electromagnetic interference) シールド応用の可能性を探索した。

本測定は、自由空間法 (Fig.1) を用いて S パラメータ ( $S_{22}$ ,  $S_{12}$ ) を測定し、透過率、反射率に変換した。試料のサイズは、電波のアパーチャーサイズ以上である必要がある為、70×70 mm<sup>2</sup> のグラフェンを CVD (chemical vapor deposition) 法で作製した。評価に用いたグラフェンは、(1) 単層グラフェン、(2) Layer-by-layer 法で(1)を積層させた 3 層積層グラフェン、(3) TFSA (Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) を(2)に塗布した p 型キャリアドーピング 3 層積層グラフェンの 3 種類である。これら 3 種のグラフェンをソーダライムガラス基板上に作製した。Fig. 2 に K バンドにおける透過率、反射率を示す。その結果、反射率は(1)-(3)で著しい変化はないが、透過率は(1)-(3)の序列で減少し、(3)は K バンド全体で透過率が 20%以下であることがわかった。また、測定系の等価回路モデル (Fig. 3) を構築しシミュレーション解析を行ったところ、実測値とよく一致する結果が得られた。以上の結果より、グラフェンの多層化やキャリアドーピングによる導電率の向上により電波遮蔽性能が向上することが明らかとなった。

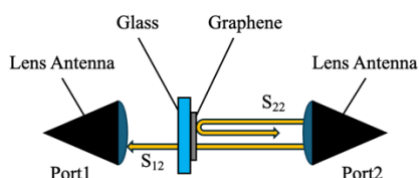


Fig.1: Schematic diagram of measurement system.

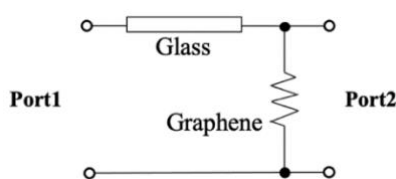


Fig.3: Equivalent circuit model of measurement system

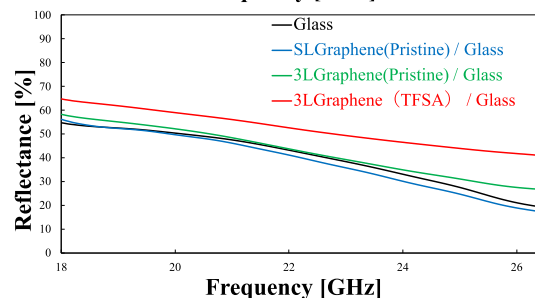
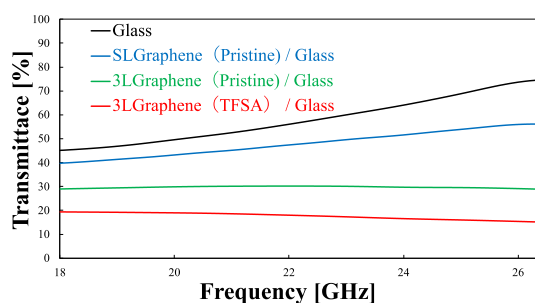


Fig.2: Transmittance and reflectance of K-band radio waves calculated from S-parameters.

[1] R. Okuda, K. Niwano, K. Hatada, K. Kokubu, K. Kokubu, R. Suga, T. Watanabe, and S. Koh, Sci. Rep. **13**, 13878 (2023).

[2] S. Kosuga, S. Nagata, S. Kuromatsu, R. Suga, T. Watanabe, O. Hashimoto, and S. Koh, AIP Adv. **11**, 035136 (2021).



## 温度制御下におけるグラフェン-流動相界面の起電力計測

## Measurement of Electromotive Force at Graphene – Water Interface

## under Temperature Controlled Space

東北大<sup>1</sup>, 名工大<sup>2</sup>, 阪大<sup>3</sup>○高野 航一<sup>1</sup>, 岩本直也<sup>1</sup>, 本田 光裕<sup>2</sup>, 種村 眞幸<sup>2</sup>, 山下 一郎<sup>3</sup>, 小宮 敦樹<sup>1</sup>, 岡田 健<sup>1</sup>Tohoku Univ.<sup>1</sup>, NITech.<sup>2</sup>, Osaka Univ.<sup>3</sup>○Koichi Takano<sup>1</sup>, Naoya Iwamoto<sup>1</sup>, Mitsuhiro Honda<sup>2</sup>, Masaki Tanemura<sup>2</sup>, Ichiro Yamashita<sup>3</sup>,Atsuki Komiya<sup>1</sup>, and Takeru Okada<sup>1</sup>

E-mail: koichi.takano.t8@dc.tohoku.ac.jp

【研究背景】IoT 技術の進展により環境中に設置されるセンサーの数が増え続けると予測され、流水から機械的変換を伴わず電力供給が可能な流動起電力が発電・センサーデバイスの多様化の観点で可能性を持つと考えられる。これまでに起電力が水の流速に対して線形に増加することがわかっているが、様々な影響を及ぼすと考えられ乱流条件下で促進される熱拡散等考は考慮されず、水温変化に伴う流動起電力と熱拡散の効果は独立に検討されていなかった。そこで本研究では実験系すべてを温度制御空間内に構築し流動による起電力のみの効果検証を行った。

【実験方法】化学気相蒸着法によって銅箔上に合成したグラフェンをガラス基板上に転写しグラフェン両端に金電極を蒸着した。PDMS 製の流路チップを用い、純水供給用のリザーバーと流路チップを恒温空間内に設置した。恒温空間はプログラムによるフィードバック制御により温度が一定となるように制御した。シリンジポンプを用いて流路内に水流を印加しグラフェン両端に生じた電圧を計測した。

【結果と考察】グラフェンに流動方向に生じた単位面積あたりの起電力 (EMF) は線形な流速依存性を示し、恒温空間内の温度によってその傾きが異なることが明らかになった (Fig. 1)。温度が高いほど流速に対する EMF の増加率は大きく、400 mm/s、35 °C の EMF は同流速、25 °C での値に比べ 2 倍程度大きい結果となった。この結果について、マイクロ流路内における流動は上流から下流にかけて徐々に乱流から層流に移移すると考えられるが、この遷移過程では流体の粘性が大きく影響し水温が高いほど、また流速が速いほど遷移領域が長くなる。25 °C から 35 °C の範囲で水の粘性は 0.89~0.72 g/(m・s)まで変化するため層流への遷移領域が長いことが起電力増大に効果的であることを示している。このことは、グラフェン-流動相界面における流動起電力には、流体の粘性や流動状態の変化が重要な要素であり、効果的な発電デバイスの構造最適化に有益な知見だといえる。

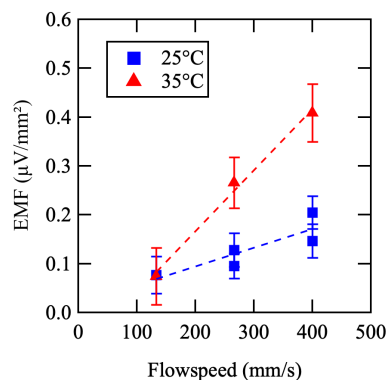


Fig. 1. Dependence of EMF on flow speed at different temperatures.

## Controlled n-type doping in graphene using a photobase generator and polyethylene oxide blends

産総研<sup>1</sup>, 筑波大<sup>2</sup>, 神戸大<sup>3</sup> (D) 王雨卿<sup>1,2</sup>, 石原正統<sup>1</sup>, 桐原和大<sup>1</sup>, 堀家匠平<sup>3</sup>, 衛慶碩<sup>1,2</sup>  
AIST<sup>1</sup>, Univ. Tsukuba<sup>2</sup>, Kobe Univ.<sup>3</sup>, °Yuqing Wang<sup>1,2</sup>, Masatou Ishihara<sup>1</sup>, Kazuhiro Kiri-hara<sup>1</sup>, Shohei Horike<sup>3</sup>, Qingshuo Wei<sup>1,2</sup>

E-mail: [qingshuo.wei@aist.go.jp](mailto:qingshuo.wei@aist.go.jp)

Achieving stable n-type doping in graphene is a critical challenge in materials science, which is essential for various device applications. Our recent research has successfully maintained stable n-type doping in graphene for over two months using a photobase generator, specifically 2-(9-oxoxanthene-2-yl)propionic acid 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (PBG), under UV light. The UV irradiation induces a photodecarboxylation reaction at the interface between PBG and graphene, yielding a strong base—1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) [1-3]. This base donates electrons to graphene, prompting a transition from p-type to n-type[4]. However, the small size of PBG molecules complicates achieving uniform dispersion on the graphene surface through spin-coating, leading to PBG aggregation and a thicker layer postdrying. Though this does not hinder n-type doping, it can cause PBG crystallization depending on ambient temperature and humidity, affecting the film's uniformity and transparency.

Integrating PBG into polyethylene oxide (PEO) films minimizes PBG crystallization, simplifying controlled spin coating[5]. Hybridizing PBG with PEO effectively reduces PBG crystallization on the graphene surface, thus mitigating its detrimental effects on reactivity and transmittance. Crucially, varying the PBG concentration within the PEO matrix allows for precise control over the time required to transition graphene from p-type to n-type doping. Our innovative hybrid approach provides enhanced control over doping transitions, resulting in optimized graphene-based devices with sustainable functionalities. In particular, the method demonstrated long-term stability of more than 160 days, making it viable for practical applications in thermoelectric devices and other areas. This represents a significant advancement over previous methods in terms of cost, scalability, and stability.

[1] Wei et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 2054

[2] Wei et al., *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 15922

[3] Lyu et al., *Org. Electron.* 2020, 78, 105615

[4] Kiri-hara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16(1), 1198.

[5] Wang et al., *Diamond Relat. Mater* 2024, in press.

## Reduced Cobalt-Phthalocyanine Covalently Functionalized Graphene Oxide for Fast, Sensitive, and Reproducible Ammonia Sensors.

Fac. of Eng., The Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, <sup>○</sup>(M2) Yuxiang Shen<sup>1</sup>, Ryo Toyoshima<sup>1</sup>, Ken Uchida<sup>1</sup>

E-mail: shen@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

**Introduction:** Molecular sensors are considered as key devices to solve future healthcare problems in society. Sensors detecting low-weight molecules consistently struggle to unite high sensitivity, stability, and reproducibility [1]. Previous studies on porphyrin-functionalized graphene sensors have demonstrated high sensitivity, though they also reveal a notable drawback; slow to response and recovery [2]. In this study, we successfully fabricated graphene sensors functionalized covalently with cobalt (II) 2,9,16,23-tetra(carboxy)phthalocyanine (CoTCPC). This strategy resolved several issues: 1) it prevented agglomeration problems, 2) it ensured high stability even at high operating temperatures, resulting in fast response and recovery from high temperature operation.

**Method:** A CVD monolayer graphene on a 90 mm Si/SiO<sub>2</sub> substrate (Graphenea, <https://www.graphenea.com>) was subjected to annealing under N<sub>2</sub> atmosphere to eliminate surface impurities. It was then cleaned in acetone and 2-propanol. Subsequently, the cleaned graphene was exposed to UV/O<sub>3</sub> treatment for various durations to introduce controlled surface oxidation. Next, the ozone-treated graphene (OG) was covalently functionalized with CoTCPC (PCFG) and then reduced by hydrazine ammonia solution to obtain r-PCFG. Electrodes were formed by electron beam evaporation of 5-nm Cr/50-nm Au with a metal mask patterned in inter-digital electrode (IDE). The sensing response is defined as  $\Delta R/R$ , where  $R$  is the resistance of the sensor under the base gas.

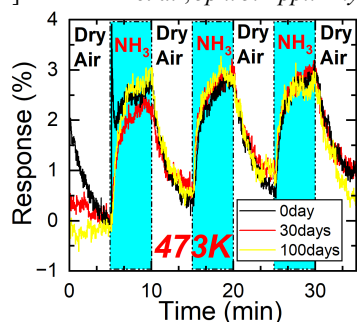
**Results and Discussion:** Initially, the surface structure was investigated. Raman spectroscopy of PCFG showed several new peaks around 1500 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the porphyrin skeletal vibrational mode. FTIR spectra showed characteristic peaks in the 1700-1300 cm<sup>-1</sup> region, including C=C and C-N stretching vibrations. Mass spectroscopy showed the appearance of ( $m/z=29$  and 30) formyl cations and formaldehyde cations originating from porphyrin pyrolysis and the cleavage of carboxyl substituents. In sensing performance tests, we found that this sensor maintained its performance after 100 days of continuous operation at 473K with no agglomeration observed and <5% degradation. This is a significant improvement over traditional metal-organic sensor systems. In addition, the sensor exhibited a rapid response time of 30 sec and a recovery time of approximately 5 min when exposed to ammonia. The limit of detection (LOD) for ammonia was as low as 54 ppb, and we also detected the response to 200 ppb ammonia: its response still showed 2 times of the 3 $\sigma$  value. Importantly, this device was not affected by humidity levels below 60% RH or the presence of hydrogen, demonstrating its high selectivity for ammonia. Using on neural-network-potential (NNP)-based molecular dynamic simulations [3], we obtained the thermodynamically stable structure: the covalently bonded CoTCPC is parallel to the surface of GFET. 96% of the time, ammonia was tightly adsorbed on the cobalt, indicating that cobalt is the main reason for the excellent performance. Additionally, the total energy change of -37 eV, that is the energy decrease after the ammonia adsorption process in a system including 98 NH<sub>3</sub> molecules, demonstrated a strong adsorption tendency of NH<sub>3</sub>. Finally, we found that the value of the self-diffusion coefficients in  $\pi$ - $\pi$  interaction system  $D_{\pi-\pi}$  ( $\sim 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s) was three orders of magnitude higher than that of the covalent system  $D_{co}$  ( $\sim 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s) and  $D_{\pi-\pi}$  increased drastically with increasing temperature ( $D_{300K}$ :  $D_{500K} \approx 1:100$ ).

**Conclusion:** A stable ammonia sensor with <5% degradation after 100 days at 473K was fabricated via covalent modification. It exhibited fast response (>30→1min), recovery (>60→5min), high sensitivity (LOD=54ppb), and was unaffected by humidity <60% RH and H<sub>2</sub>. Simulations revealed adsorption process parameters.

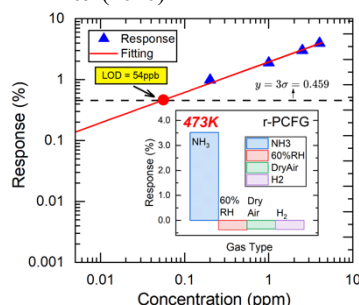
**Acknowledge:** This work was partly supported by JST CREST Grant Numbers JPMJCR19I2 and JPMJCR22C4, JST COI-NEXT Grant Number JPMJPF2202, and JSPS KAKENHI Grant Numbers 22KJ0891, 19H00756, and 18H05423.

### Reference

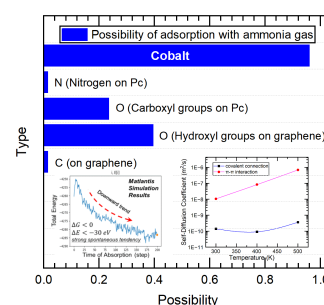
- [1] N. Alzate-Carvajal *et al.*, *ACS Omega*, **5**, 21320-21329 (2020). [3] S. Takamoto *et al.*, *Nat. Commun.*, **13**, 2991 (2022).  
[2] K. Sawada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SGGG09 (2020).



**Fig. 1** Responses to 4-ppm ammonia taken on different days, showing the excellent stability



**Fig. 2** Limit of detection (LOD) for NH<sub>3</sub>, (inset) and selectivity of the device (4ppm NH<sub>3</sub>, 200ppm H<sub>2</sub>, air with 60%RH)



**Fig. 3** Simulation result: the possibility of adsorption with target gas, energy changes, and self-diffusion coefficients

## 大気下での二酸化窒素検出に向けた Co フタロシアニン修飾グラフェン FET の開発

Development of Co-phthalocyanine-modified graphene FETs for nitrogen dioxide detection in ambient air

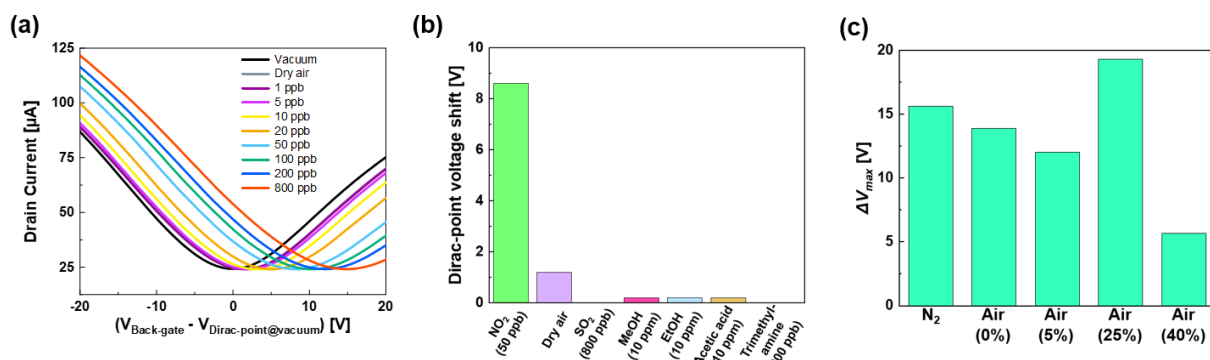
東京農工大 <sup>○</sup>(M1)木川田 和希, 矢沢 直輝, 中西 竜大, 生田 昂, 前橋 兼三

Tokyo Univ. of Agri. and Tech. <sup>○</sup>K. Kikawada, N. Yazawa, R. Nakanishi, T. Ikuta, and K. Maehashi

E-mail: s249939u@st.go.tuat.ac.jp

大気中に存在する二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$ ) をはじめとした有害物質は、大気汚染や酸性雨といった環境汚染の原因となるだけでなく、parts-per-billion (ppb) レベルの極微量濃度でも人体への重大な健康被害を招くリスクが存在する。したがって、これらの物質を簡便かつ高感度に検出する技術の確立は、安全・安心な社会の実現に必要不可欠である。そこで本研究では、大気下で有害物質を高感度かつ簡易的に検出できるデバイスの開発を目指し、二次元材料であるグラフェンおよび、特定の分子と特異的に結合可能な金属フタロシアニン錯体に着目した。

はじめに CVD 法により単層のグラフェンを合成し、電極 (Cr/Au) が蒸着された Si/SiO<sub>2</sub> 基板上に転写してグラフェン電界効果トランジスタ (FET) を作製した。次に、 $\text{NO}_2$  検出を目的としてグラフェン表面を Co フタロシアニンで修飾し、窒素下および湿度を含む大気下でのガス応答測定を行った。Fig. 1(a)に、Co フタロシアニン修飾グラフェン FET を用いた乾燥空気下での  $\text{NO}_2$  (1~800 ppb) 検出時の伝達特性を示す。 $\text{NO}_2$  の導入に伴い伝達特性の正方向シフトが観測されたことから、検出に成功したといえる。Fig. 1(b)に、Co フタロシアニン修飾デバイスに対して二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) や有機分子を導入した結果を示す。この結果より、数桁高い濃度の他のガス分子と比較して、 $\text{NO}_2$  を選択的に検出できることが分かる。Fig. 1(c)に、湿度を含む大気下 (0~40%) において、 $\text{NO}_2$  導入に対するディラックポイント電圧の最大シフト量 ( $\Delta V_{\text{max}}$ ) を示す。この結果より、湿度 40%環境下において顕著に応答性が低下していることが分かる。これは、大気に含まれる水分子が Co フタロシアニンの吸着サイトを占有していることや、水と  $\text{NO}_2$  が反応して硝酸・亜硝酸が生成されることで、 $\text{NO}_2$  濃度が低下したことが原因だと考えられる。しかしながら、本研究で作製した Co フタロシアニン修飾グラフェン FET は、湿度が 0~40%の範囲の大気中において  $\text{NO}_2$  を高感度に検出できると考えられる。



**Fig. 1.** (a) Transfer characteristics of the Co-phthalocyanine-modified graphene FET when  $\text{NO}_2$  was introduced in dry air atmosphere. (b) Comparison of the Dirac-point voltage shifts when each gas molecule was introduced into the Co-phthalocyanine-modified graphene FETs. (c) Relative humidity dependence of the maximum Dirac-point voltage shifts ( $\Delta V_{\text{max}}$ ) in the Co-phthalocyanine-modified graphene FETs.



# Pd 修飾ジグザグ・グラフェン・ナノリボンによる水素ガスセンシング

## H<sub>2</sub> gas sensing by Pd modified zigzag graphene nano-ribbons

アンリツ先端研<sup>1</sup>、慶大理工<sup>2</sup>、(株)アスミス<sup>3</sup>

横澤 峻元<sup>1</sup>, 鎌田 雅博<sup>1</sup>, 田中 貴久<sup>2</sup>, 田上 勝規<sup>3</sup>, 宇佐見 護<sup>3</sup>, <sup>○</sup>松井 朋裕<sup>1</sup>

Anritsu ARL<sup>1</sup>, Keio Univ.<sup>2</sup>, ASMS Co., Ltd.<sup>3</sup>

T. Yokosawa<sup>1</sup>, M. Kamada<sup>1</sup>, T. Tanaka<sup>2</sup>, K. Tagami<sup>3</sup>, M. Usami<sup>3</sup>, <sup>○</sup>T. Matsui<sup>1</sup>

E-mail: Tomohiro.Matsui@anritsu.com

グラフェンには大別してジグザグ(zz)端とアームチェア(ac)端という2種類の端構造が存在するが、zz 端ではグラフェンのハニカム対称性が破れているため zz 端状態(zES)として知られる局在電子状態が出現し、バルクや ac 端とは大きく異なる物性を示す。我々はグラフェンを、端が原子スケールで整い、水素原子ひとつで終端された zz 端となるように加工し[1-4]、グラフェンのナノ構造化と zES に注目した研究を進めている。本研究では、H<sub>2</sub> ガスセンサへの展開を見据えて、2~4 層のジグザグ・グラフェン・ナノリボン(zGNR)やそのネットワーク構造であるジグザグ・グラフェン・ナノメッシュ(zGNM)を Pd で修飾し、その H<sub>2</sub> ガス検出特性を評価した。

zGNR や zGNM に Pd を抵抗加熱によりおよそ 1 nm 厚で蒸着したところ、リボンの内側(バルク表面)は $\sim\phi 10$  nm の Pd ナノ粒子で敷き詰められるのに対して、リボンの端では Pd が端に沿ってクラスター化することが分かった。これはバルクと端とで Pd に対する濡れ性、すなわち表面エネルギーが異なることを示唆しており、Pd 吸着に関する第一原理計算とも矛盾しない。一方、H<sub>2</sub> ガスに対する Pd 修飾 zGNR 素子の電気抵抗変化を真空中で測定したところ、H<sub>2</sub> ガス存在下ではグラフェンにホールがドープされ、素子の抵抗が減少した(図(a))。これは先行研究[5]の知見とは逆の反応である。抵抗の変化量は H<sub>2</sub> の分圧に比例し、H<sub>2</sub> の検出限界はおよそ 0.1 Pa (= 1 ppm)であった。ところが大気圧の乾燥 N<sub>2</sub> 中では、同じ素子でも H<sub>2</sub> ガスによって抵抗は増大、H<sub>2</sub> 検出限界はせいぜい 0.01% (= 100 ppm)となり(図(b))、測定環境によって反応メカニズムが大きく異なることが分かった。zGNR や zGNM への Pd 修飾と、H<sub>2</sub> ガスとの反応について、グラフェンの層数やナノ構造化、zES、混合ガスの効果に注目しつつ議論する。

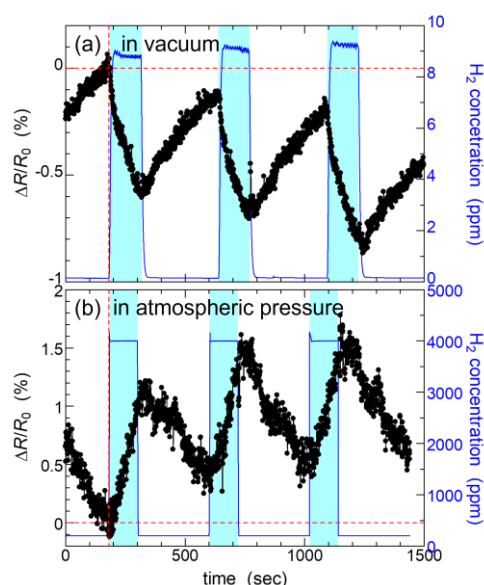


Figure: Time evolution of the resistance change against the H<sub>2</sub> gas installation measured in (a) vacuum and (b) atmospheric pressure for a device with 16 of 2-layers zGNRs. The H<sub>2</sub> concentration was controlled by the partial pressure of H<sub>2</sub> for the measurement in vacuum, while by mass flow rate of H<sub>2</sub>, keeping total mass flow rate to be 500 sccm, for the measurement in atmospheric pressure. The unit is converted into ppm.

- [1] T. Matsui *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **123**, 22665 (2019). [2] T. Yokosawa *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **20**, 139 (2022). [3] A.E.B. Amend *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **16**, 72 (2018). [4] T. Ochi *et al.*, *Carbon* **203**, 727 (2023). [5] R. Kumar *et al.*, *Sens. Actuators B* **209**, 919 (2015).

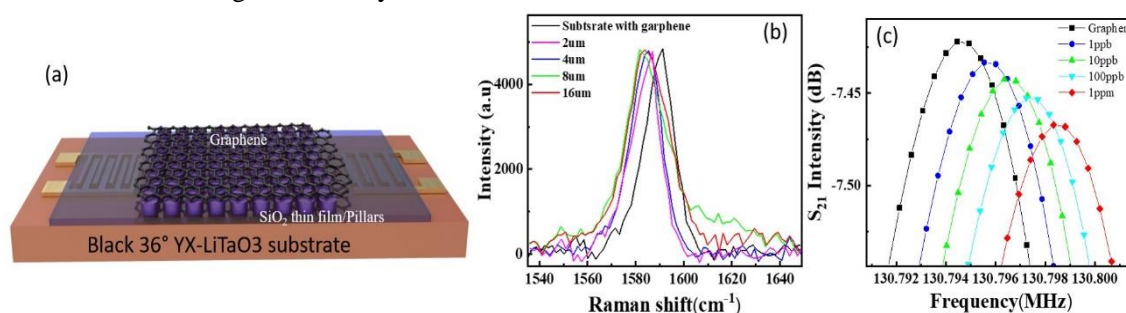
## Experimental and simulation of suspended graphene surface acoustic wave skin gas sensor for effective detection of acetone gas molecules

Univ. of Tokyo <sup>1</sup>, (P) Sankar Ganesh Ramaraj <sup>1</sup>, H. Zhou <sup>1</sup>, H. Yamahara <sup>1</sup>, H. Tabata <sup>1</sup>

\*E-mail: [ramaraj@g.ecc.u-tokyo.ac.jp](mailto:ramaraj@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

Rapid detection of volatile organic compounds (VOCs) from skin ducts as biomarkers leads to early diagnosis of disease in human beings [1]. The skin emits gas molecules such as acetone, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, and VOCs which are considered primary and key biomarker gases in the detection and diagnosis of numerous diseases like diabetes, asthma, renal disease, halitosis, and lung cancer [2]. Recently, graphene has attracted much attention as a promising material in the detection of toxic gases due to its excellent physical and chemical properties such as large young modulus ( $\sim 1500$  GPa), elasticity, single-atom thickness, and large surface area. These properties drive graphene as an ideal material for the Surface Acoustic Wave sensor (SAW) [3]. Herein, we report the experimental and simulation of a suspended chemical vapour deposition (CVD) grown graphene SAW (SG-SAW) sensor operating with love mode to detect acetone gas in a real time atmosphere.

The schematic illustration in Figure 1(a) depicts a suspended graphene configuration on pillar-structured SiO<sub>2</sub>, and the associated Raman spectra in Figure 1(b) showcase a notable downshift in the G-Band peak at 1593 cm<sup>-1</sup> concerning the height of the pillars. This downshift is attributed to the weakened influence of charge impurities from the substrate on the suspended graphene. Additionally, the shift in the G-band frequency suggests a decrease in charge transfer between the substrate and graphene. Figure 1(c) presents the center frequency response plots of the SG-SAW sensor in response to acetone gas molecules. The sensor exhibits a rapid positive shift in the center frequency upon exposure to acetone, indicating a change in Young's modulus as gas molecules are adsorbed onto the graphene surface. These findings collectively suggest that the SG-SAW sensor is capable of detecting a broad range of acetone concentrations, ranging from 1 ppb to 1 ppm. The suspended graphene configuration proves advantageous for enhancing sensitivity by mitigating the impact of charge impurities from the substrate. The simulation results indicated that love wave interaction with SiO<sub>2</sub> micropillars and graphene produces dips in the transmission spectra. These dips correspond to the excitation of flexural and torsional resonance modes of the pillars. These resonance modes enhanced the gas sensitivity in our device.



**Figure 1 (a) Schematic illustration of SG-SAW sensor, (b) Raman analysis of Suspended graphene, (c) Gas sensing analysis of SG\_SAW sensor toward different concentrations of acetone gas molecules.**

**Acknowledgments:** This research was supported by the Institute for AI and Beyond for the University of Tokyo, JST, CREST Grant Number JPMJCR22O2, Japan, AMED under Grant Number JP22zf0127006, JSPS KAKENHI Grant Number JP20H05651, JP22K18804, JP23H04099. **Reference** [1]. S.I. Hwang et al., ACS Sens. 2021, 6, 3, 871–880. [2] J.E. Lee et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 35688–35697. [3] Zhou et al., Nanoscale Adv., 2023,5, 6999-7008.

## 15 $\mu\text{m}$ 画素サイズ Type-II 超格子/グラフェン赤外線検出器の開発

### Development of 15 $\mu\text{m}$ pixel-sized Type-II superlattice/graphene infrared photodetectors

三菱電機株式会社, °福島 昌一郎, 嶋谷 政彰, 岩川 学, 小川 新平

Mitsubishi Electric Corp.,

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

E-mail: Fukushima.Shoichiro@cb.MitsubishiElectric.co.jp

【背景】我々は主に光ゲート効果を用いたグラフェン光検出器の高感度化検討を行ってきた<sup>1-6)</sup>。これまでに、Type-II 超格子 (T2SL) 構造上にグラフェン電界効果トランジスタ及びダイオードを形成し、中・長波長赤外光を高感度に検出可能であることを示した<sup>7-10)</sup>。本研究ではイメージセンサ適用に向けた高解像度化、低コスト化を目的として、画素サイズを赤外線イメージセンサで主流となる 15  $\mu\text{m}$  まで縮小した検出器について報告する。

【作製】Figure 1(a) に素子の模式図及び光学顕微鏡像を示す。n 型 GaSb 基板上に形成した InAs/InGaSb T2SL 上に、プラズマ化学気相成長法を用いて TEOS-SiO<sub>2</sub> 絶縁層を成膜した。次に、ドレイン電極として Cr 及び Au をスパッタ成膜した。また、絶縁層に対する CF<sub>4</sub> ガスを用いた反応性イオンエッチング法により、グラフェン-T2SL 接合領域を形成した。さらに、化学気相成長法で合成したグラフェンを転写した。最後に O<sub>2</sub> ガスを用いた反応性イオンエッチングによって用いて素子を形成した。電極の開口 15  $\mu\text{m}$  角サイズとすることで、赤外線の入射領域を制限している。グラフェンの有無における赤外線検出性能を比較するために、T2SL 層に直接電極を形成し、グラフェン及び絶縁層を省略した同サイズの素子も作製した (Figure 1(b))。

【評価】素子を 10<sup>-3</sup> Pa、77 K に真空冷却した。850 K の熱フィラメントランプと、波長 3-5  $\mu\text{m}$  及び 8-12  $\mu\text{m}$  をそれぞれ透過するバンドパスフィルタを組み合わせた赤外光源を用いて、中波長赤外線と長波長赤外線への応答特性を評価した。

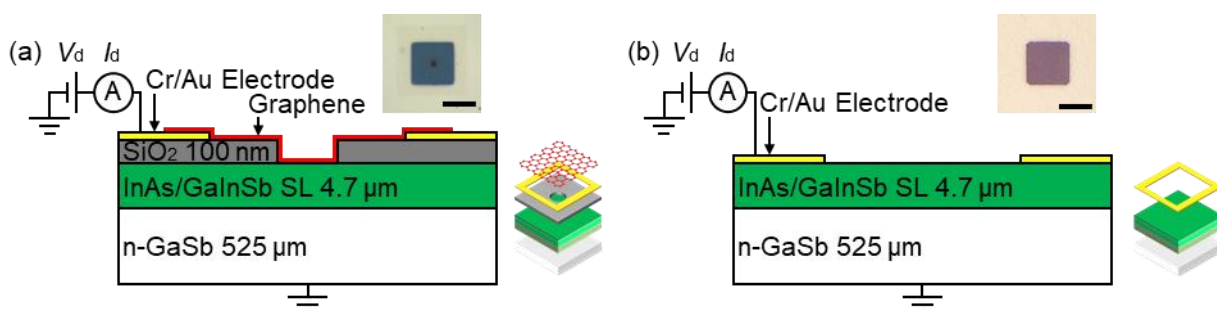


Fig. 1: Schematic illustrations and light microscopy images of 15  $\mu\text{m}$  pixel-sized InAs/InGaSb type-II superlattice/graphene diode (a) and type-II superlattice diode (b) based infrared photodetectors. Scale bar: 10  $\mu\text{m}$ .

#### 【参考文献】

1) M. Shimatani *et al.*, *AIP Adv.* **6** (3), 035113 (2016). 2) S. Fukushima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 061102 (2018). 3) M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12** (2), 025001 (2019). 4) S. Ogawa *et al.*, *Opt. Eng.* **58**, 057106 (2019). 5) S. Fukushima *et al.*, *Opt. Lett.* **44** (10), 2598 (2019). 6) M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12** (12), 122010 (2019). 7) 福島他, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-B202-5, 2022/9/22. 8) 福島他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 17p-B309-13, 2023/3/17. 9) S. Fukushima *et al.*, Symposium T6.3 The 84<sup>th</sup> JSAP Autumn Meeting 2023, 21p-A305-3, September 21, 2023. 10) S. Fukushima *et al.*, *Optica Open*, Preprint (2023).

【謝辞】本研究は、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す。

# グラフェンイメージセンサの均一性向上： グラフェン光ゲートダイオードにおける界面層の構造検討

Uniformity improvement in graphene image sensors:  
investigation of the interfacial layer of graphene photogated diode pixels

三菱電機株式会社

嶋谷 政彰, 福島 昌一郎, 岩川 学, 小川 新平

Mitsubishi Electric Corp.

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

E-mail: Shimatani.Masaaki@bk.MitsubishiElectric.co.jp

【背景】我々は、光ゲート効果<sup>1-3)</sup>を応用したグラフェン光ゲートダイオード(GPD: Graphene Photogated Diode)構造<sup>4-6)</sup>を画素構造として、VGA フォーマットの赤外線イメージセンサ<sup>7)</sup>および可視光イメージセンサ<sup>8,9)</sup>を実現した。大フォーマットのグラフェンイメージセンサにおいて、画素間の均一性が課題である。今回、GPD 構造のグラフェン/半導体接合界面を安定化させるために界面層を導入し、その種類や膜厚等を最適化することで、均一性の向上を検討したので報告する。

【実験方法】Fig. 1 に界面層を有する GPD アレイの模式図を示す。InSb 上に原子層堆積法を用いて HfO<sub>2</sub> 界面層を成膜し、TEOS-SiO<sub>2</sub>、Cr/Au 電極を形成し、画素中央部の TEOS-SiO<sub>2</sub> をプラズマエッチングにより開口した。このとき、界面層の膜厚が 0-4 nm となるようにエッチング時間を調整した。その後、Cu 箔上に合成した CVD 単層グラフェンを転写、パターンニングすることで GPD アレイが得られた。測定は温度 77 K の真空冷却下で実施し、光源は波長 3-5 μm の熱光源をレンズで集光せず素子全体に照射し、赤外応答および温度分解能(NETD)を評価した。

【結果】Fig. 2 に様々な膜厚の HfO<sub>2</sub> 界面層を用いた GPD における、単画素で得られた最小 NETD である。膜厚 0 nm はプラズマエッチングにより界面層が完全に除去された構造である。Fig.2 より膜厚 1-3 nm において最小 NETD は 1mK 以下となり、膜厚 2 nm で最小 NETD は 0.41 mK であった。以上より、界面層として数 nm の HfO<sub>2</sub> を用いることで、NETD の大幅な改善が可能である。

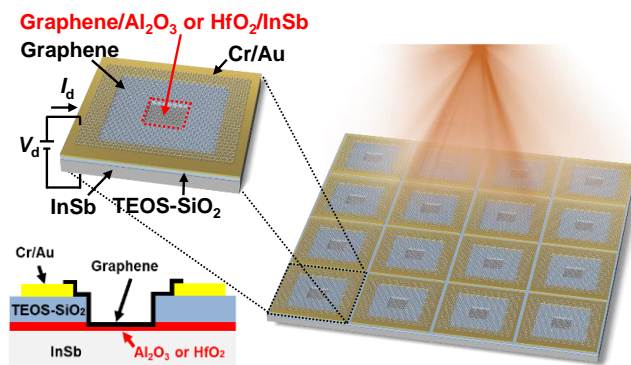


Fig. 1 Schematic diagrams of the graphene photogated diode array with interfacial layer.

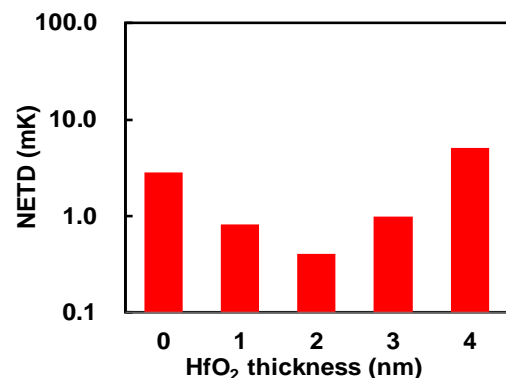


Fig. 2 Minimum NETD performance for devices with HfO<sub>2</sub> films of various thicknesses.

【謝辞】本研究は、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。

【参考文献】<sup>1)</sup> M. Shimatani *et al.*, *AIP Adv.* **6** (3), 035113 (2016). <sup>2)</sup> S. Fukushima *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 061102 (2018). <sup>3)</sup> M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Exp.* **12** (2), 025001 (2019). <sup>4)</sup> S. Fukushima *et al.*, *Opt. Lett.* **44** (10), 2598 (2019). <sup>5)</sup> M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 173102 (2020). <sup>6)</sup> M. Shimatani *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **40** (9), 2349-2355 (2023). <sup>7)</sup> 嶋谷政彰他、第70回応用物理学会春季講演会、17p-B309-19、2023年3月17日。 <sup>8)</sup> 嶋谷政彰他、第71回応用物理学会春季講演会、24a-32A-3、2024年3月24日。 <sup>9)</sup> 福島昌一郎他、第71回応用物理学会春季講演会、24a-32A-4、2024年3月24日。



17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.2 グラフェン

**[18p-A37-1~11] 17.2 グラフェン**

[18p-A37-1]

高エネルギーイオン照射法によるグラフェンへの異種原子ドーピング

○園谷 志郎<sup>1</sup>、本田 充紀<sup>2</sup>、水口 将輝<sup>3</sup>、渡邊 英雄<sup>4</sup>、大島 武<sup>1,5</sup>、好田 誠<sup>5,1</sup> (1.量研、2.原子力機構、3.名古屋大、4.九州大、5.東北大)

[18p-A37-2]

m面サファイア基板上に減圧CVD成長したグラフェンの配向性評価

○成塚 重弥<sup>1</sup>、柳瀬 優太<sup>1</sup>、丸山 隆浩<sup>1</sup> (1.名城大理工)

[18p-A37-3]

HPPSプラズマによるシリコン基板上への触媒フリー直接グラフェン成長

○大石 侑叶<sup>1</sup>、篠原 正典<sup>2</sup>、前田 文彦<sup>3</sup>、松本 貴士<sup>4</sup> (1.福岡大院工、2.福岡大工、3.福工大、4.東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株))

[18p-A37-4]

Ar-H<sub>2</sub>混合ガスを用いたCVD法によるAg箔上へのグラフェンCVD成長○(M1)岩谷 光<sup>1</sup>、前田 文彦<sup>1</sup> (1.福工大工)

[18p-A37-5]

NbCの熱分解により作製したグラフェンにおける強いNb-C相互作用

○倪 遠致<sup>1</sup>、伊藤 孝寛<sup>2</sup>、乗松 航<sup>3</sup> (1.名大院工、2.名大SRセ、3.早大基幹理工)

[18p-A37-6]

光電子制御タウンゼント放電プラズマによるグラフェンの構造制御と解析

○(B)福田 旺土<sup>1</sup>、内藤 陽大<sup>1</sup>、野田 浩矢<sup>1,2</sup>、古賀 万尋<sup>1</sup>、出村 翼<sup>1</sup>、西山 輝<sup>1</sup>、篠原 正典<sup>3</sup>、高橋 和敏<sup>4</sup>、鷹林 将<sup>1</sup> (1.有明高専、2.九大、3.福岡大、4.佐賀大シンクロ)

[18p-A37-7]

多層グラフェンの光吸収スペクトルにおける遮蔽効果の解析とフェルミ準位制御

○水野 琢央<sup>1</sup>、井ノ上 泰輝<sup>1</sup>、仁科 勇太<sup>2</sup>、小林 慶裕<sup>1</sup> (1.阪大院工、2.岡山大)

[18p-A37-8]

顕微ラマン分光と機械学習によるグラフェンのキャリアドーブ空間分布評価

○後藤 陸<sup>1,2</sup>、吉成 朝子<sup>1,2</sup>、岩崎 拓哉<sup>2</sup>、鈴木 誠也<sup>2,3,4</sup>、安藤 康伸<sup>6</sup>、松村 太郎次郎<sup>5</sup>、小嗣 真人<sup>1</sup>、永村 直佳<sup>1,2,4</sup> (1.東理大、2.NIMS、3.JAEA、4.JSTさきがけ、5.AIST、6.東工大)

[18p-A37-9]

グラフェンを介した水素同位体イオンの量子トンネル効果の変調

○保田 諭<sup>1</sup>、矢野 雅大<sup>1</sup>、寺澤 知潮<sup>1</sup>、Wilson Diño<sup>2</sup>、福谷 克之<sup>3</sup> (1.原子力機構、2.大阪大学、3.東京大学)

[18p-A37-10]

層間で非対称な引っ張り歪みを有する2層グラフェンの電子物性

丸山 実那<sup>1</sup>、Sultana Nadia<sup>1</sup>、高 燕林<sup>1</sup>、○岡田 晋<sup>1</sup> (1.筑波大数理)

[18p-A37-11]

## ジグザグ グラフェン ナノメッシュの特異な熱伝導率

○横澤 峻元<sup>1</sup>、松井 朋裕<sup>1</sup> (1.アンリツ先端研)

---

# 高エネルギーイオン照射法によるグラフェンへの異種原子ドーピング

## Heteroatom doping into single-layer graphene by high-energy ion irradiation

量子科学技術研究開発機構<sup>1</sup>, 日本原子力研究開発機構<sup>2</sup>, 名古屋大学<sup>3</sup>, 九州大学<sup>4</sup>, 東北大学<sup>5</sup>

○圓谷 志郎<sup>1</sup>, 本田 充紀<sup>2</sup>, 水口 将輝<sup>3</sup>, 渡邊 英雄<sup>4</sup>, 大島 武<sup>1,5</sup>, 好田 誠<sup>1,5</sup>

QST<sup>1</sup>, JAEA<sup>2</sup>, Nagoya Univ.<sup>3</sup>, Kyushu Univ.<sup>4</sup>, Tohoku Univ.<sup>5</sup> °Shiro Entani<sup>1</sup>, Mitsunori Honda<sup>2</sup>,

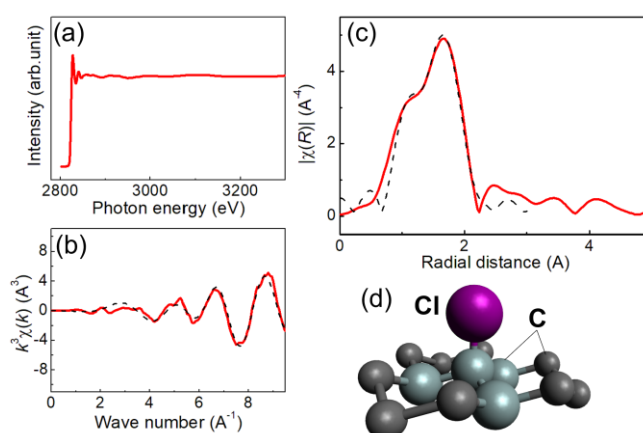
Masaki Mizuguchi<sup>3</sup>, Hideo Watanabe<sup>4</sup>, Takeshi Ohshima<sup>1,5</sup>, Makoto Kohda<sup>1,5</sup>

E-mail: Entani.shiro@qst.go.jp

グラフェンはスピン散乱の要因であるスピン-軌道相互作用が小さく、無機半導体を超えるキャリア移動度を示すことから、エレクトロニクスやスピントロニクスへの応用が期待されている。このようなグラフェンをはじめとした二次元層状物質への欠陥導入や異種原子ドーピングなどのナノ構造制御により、電子状態や物理的性質の制御が可能になることが有望視されている。私たちは二次元層状物質と異種原子との接合領域に化学結合エネルギーをはるかに超える高エネルギーの重イオンビームを照射し、同入射イオンからのエネルギー付与によって化学結合の組み換えを生じさせる新しい二次元材料の創製を試みている[1,2]。本研究では、KCl/グラフェンのヘテロ構造への高エネルギー重イオンビーム照射によるグラフェンへの塩素ドーピングを行った。

SiO<sub>2</sub> 基板上に作製したグラフェン表面上に 100nm の KCl を製膜した。真空中において同ヘテロ界面に高エネルギーの Ni イオン (3.0 MeV Ni<sup>+</sup>, 照射量 10<sup>13</sup>-10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>) を照射することで、大面積かつ 1 原子層の塩化グラフェン薄膜を作製した。イオン照射によるグラフェンの電子状態や原子構造の変化を顕微ラマン分光や XPS, XAFS などにより評価した。イオン照射は、QST 高崎のイオン照射施設 (TIARA) および九州大学応用力学研究所において実施した。Cl K 端 XAFS および XPS は KEK PF-BL27A において測定した。

図 1(a)-(c)に 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup> イオン照射後の KCl/グラフェン (照射後に KCl 層は除去) の EXAFS スペクトルを示す。理論計算で得られた曲線と実験結果が比較的一致していることから、図 1(d)の構造が妥当であることが示唆された。XANES, XPS の結果も合わせて考えると、イオン照射に伴いグラフェンの炭素の結合が *sp*<sup>2</sup> C=C から *sp*<sup>3</sup> C-C へと変化した塩素がドーピングされたことが分かった。



**Fig.1.** (a) Cl K-edge EXAFS, (b)  $k^3$ -weighted  $\chi(k)$  and (c) Fourier transformation spectra of 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>-irradiated KCl/graphene/SiO<sub>2</sub>. The simulated curves (dotted line) are also indicated. (d) The model of the atomic structure of Cl-doped graphene using the simulation.

[1] S. Entani, et al., RSC Adv. 6, 68525 (2016). [2] S. Entani, et al., Nanotech. 31, 125705 (2020).

## m 面サファイア基板上に減圧 CVD 成長したグラフェンの配向性評価

Evaluation of crystal orientation of low-pressure CVD grown graphene on m-plane sapphire substrate

名城大理工<sup>1</sup> ○成塚 重弥<sup>1</sup>, 柳瀬 優太<sup>1</sup>, 丸山 隆浩<sup>1</sup>

Meijo Univ.<sup>1</sup>, °Shigeya Naritsuka<sup>1</sup>, Yuta Yanase<sup>1</sup>, Takahiro Maruyama<sup>1</sup>,

E-mail: [narit@meijo-u.ac.jp](mailto:narit@meijo-u.ac.jp)

**はじめに：**グラフェンは六員環構造からなる炭素の二次元材料であり、優れた電氣的・機械的特性を有するため様々な分野への応用が検討されている。グラフェンの作製方法として、サファイア基板上へのグラフェンの CVD による直接成長が、問題の多いプロセスである転写を用いることなくデバイスが作製できる手段として注目されている[1]。さらに、m 面サファイア基板を用いた場合は、優れた電気特性も得られることが報告されている[2]。本研究では、m 面サファイア基板上へ CVD 成長したグラフェンの配向性について調べたので報告する。

**実験：**減圧 CVD 成長により、m 面サファイア基板上にグラフェンを成長した。成長温度は 1200°C、成長時間は 150min とし、炭素原料としては 3-ヘキサンを用いた。グラフェンの配向性は X 線 in-plane 回折測定により評価した。

**結果：**グラフェン(20)回折ならびにサファイア(22-40)回折に関する in-plane  $\phi$  スキャン測定の結果を図 1 に示す。図より、m 面サファイア基板上で減圧 CVD 成長によるグラフェンは良好に配向していることがわかる。それぞれのピークの関係より、配向関係は、グラフェン(20) // サファイア(22-40)となっていることが分かる。また、グラフェンの(20)回折ピークは 60° 毎に現れ、6 回対称構造を持つ 6 員環によりグラフェンが構成されていることを反映することが分かる。一方、図 2 に、スプリング 8 の高輝度 X 線放射光を用いて測定したグラフェン(20)回折ピーク付近の in-plane 回折測定プロファイルを示す。図の点が測定データであり、実線がローレンツ関数によるフィッティング結果をあらわす。フィッティングにより、回折ピークの FWHM は 0.012° と求められ、極めて配向良くグラフェンが m 面サファイア基板上にファンデルワールエピタキシーしていることが分かった。

[1] Yuki Ueda et al., Appl. Phys. Lett. 115, 013103 (2019). [2] Yoshikazu Kawai et al., Jpn. J. Appl. Phys. 62, 085503 (2023).

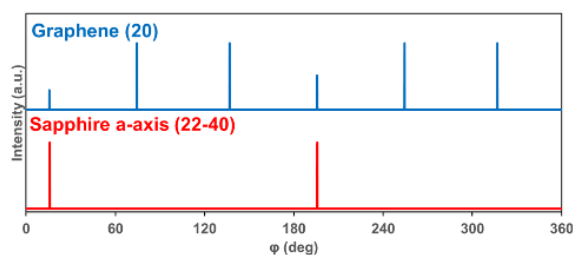


図 1 X 線 in-plane 回折測定 ( $\phi$  スキャン)

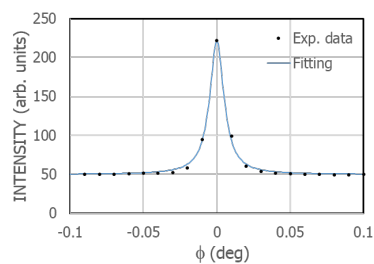


図 2 X 線 in-plane 回折測定



## HPPS プラズマによるシリコン基板上への 触媒フリー直接グラフェン成長

Catalyst-free directly graphene growth on Si substrate by using of HPPS plasma

福岡大院工<sup>1</sup>, 福岡大工<sup>2</sup>, 福工大<sup>3</sup>, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ(株)<sup>4</sup>

○(M2)大石 侑叶<sup>1</sup>, 篠原 正典<sup>2</sup>, 前田 文彦<sup>3</sup>, 松本 貴士<sup>4</sup>

Fukuoka Univ.<sup>1</sup>, Fukuoka Inst. of Technol.<sup>2</sup>, Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.<sup>3</sup>,

○Yuto Oishi<sup>1</sup>, Masanori Shinohara<sup>1</sup>, Fumihiko Maeda<sup>2</sup>, Takashi Matsumoto<sup>3</sup>

E-mail: shinohara@fukuoka-u.ac.jp

グラフェンは特異な物性から半導体分野での配線(LSI)材料として応用が期待されている。Si 基板の配線として使うグラフェンは触媒フリーでの成長が求められる。本研究では低温成長の可能性が高いプラズマを用いた成長法に注目し、プラズマ源として高密度プラズマが生成可能な大電力パルススパッタリング(HPPS)のプラズマを採用した。

チャンバーを  $1 \times 10^{-4}$  Pa 程度に真空引きした後、チャンバー内にスチレン( $C_8H_8$ )と水素を導入して圧力を 1.3 Pa に設定し、チャンバー内に設置したカーボントーゲットに 850 V のパルス状の直流電圧(500 Hz の繰り返し周波数で 20  $\mu$ s 間)を供給してプラズマを生成した。基板加熱は Si 基板に電流を直接流して加熱する通電加熱を採用し、基板温度はパイロメータでモニターした。スチレンはベンゼン環に 2 重結合が突き出した構造をしており、2 個の分子をうまく組み合わせられれば、3 つのベンゼン環を形成できる可能性があるため、原料に用いた。成膜後、レーザラマン分光および電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて評価を行った。

800  $^{\circ}$ C と 600  $^{\circ}$ C の基板温度で成長させた膜において、ラマンスペクトルからグラフェンやカーボンナノウォール(CNWs)で観測される D, G, 2D バンドが確認できた。次に FE-SEM を用いて膜表面の観察を行った結果は図 1 に示すように、800  $^{\circ}$ C の基板温度のサンプルでは CNWs の成長が観測され、600  $^{\circ}$ C のものは滑らかな膜表面であることが観測できた。後者を TEM により断面観察をしたところ、図 2 のように、自然酸化膜上に多層グラフェン(Multi-Layer Graphene (MLG))が成長していることを確認できた。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費(23K03770)、福岡大学の研究助成(GR2305)の援助を得て実施された。

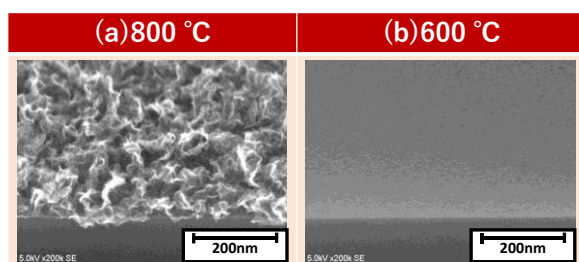


Fig. 1: SEM images of film surface grown at 800 degree C (a) and that at 600 degree C (b).

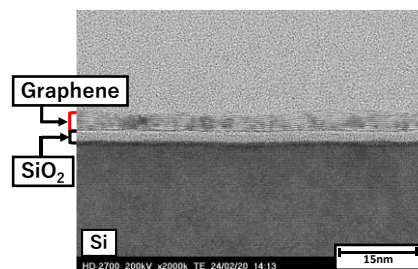


Fig. 2: TEM image of the sample of Fig. 1(b)

# Ar-H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた CVD 法による Ag 箔上へのグラフェン CVD 成長

## CVD Growth of Graphene on silver foil using Ar and H<sub>2</sub> mixture gas

福工大工 °(M1) 岩谷 光, 前田 文彦

Fukuoka Inst. of Tech., °(M1) Hikaru Iwatani, Fumihiko Maeda

E-mail: mam24101@bene.fit.ac.jp

銀は有望な材料としてバイオセンサへの応用が進められているが、表面の硫化によって特性が著しく低下することが課題である。そのため、原子層厚で化学的に安定な薄膜で表面を保護する目的で銀表面にグラフェンを成長する研究が進められている [1, 2] が、マスフローによって精度良く供給制御できるガス材料を用いた CVD 成長の報告はほとんど無い。そこで、エタノールを用いた CVD 法によるグラフェン成長の研究を開始し、これまで銀表面へのグラフェン成長が可能である [3] ことを示すとともに、銀の高い蒸気圧が高品質化を阻害していることを明らかにした。今回は、樟脳を用いた CVD 成長 [4] で有効であるとの報告があったことから、高品質化の指針を得るため、キャリアガスとして Ar 水素混合ガスを用いることでグラフェン成長に水素添加が与える影響を検証した。

実験には、厚さ 30  $\mu\text{m}$  の銀箔を用いた。キャリアガスとしては、Ar または Ar と水素 (3%) の混合ガスを用い (200sccm)、成長温度に到達後一定時間アニールした後、エタノール (1sccm) を供給した。成長温度は 900°C で成長 5 分、圧力 25Torr とした。さらにこの条件から成長温度、真空度、成長時間、冷却方法などの条件を変え、最適な条件を探索した。

キャリアガスが Ar の場合と Ar・水素の混合ガスの場合について、成長後の典型的な銀箔表面の光学顕微鏡像をそれぞれ Fig. 1 (a), (b) に示す。Ar を用いた場合は表面が比較的平らであるが、Ar・水素混合ガスを用いた場合では表面に一方向に異方性のある多数の凹部が観測された。Fig. 1(b) で凹部が観測されたこの結果は、銀表面の水素化が起こっているが、表面が化学的に不均一であるため水素化が不十分な部分から銀の脱離が起こって凹部となったと考えられる。そこで、エタノール供給前のアニール時間を 3 分から 30 分とし、冷却時の圧力を 500°C まで維持したところ、この凹部が減少した。この 3 つの条件で成長した後に測定したラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。水素を導入することで、グラフェン由来の D, G, 2D バンドの全体の強度が増え、凹部の減少によりさらに 2D/G バンド比が改善した。以上の結果は、水素の供給が銀表面を改質して蒸発を抑制したことを示唆しており、キャリアガスへの水素添加がグラフェンの高品質化に有効であることを示している。

参考文献: [1] B. Kiraly et al., Nature Commun. 4, 2804 (2013). [2] S. Grandthyll, et al., Phys. Stat. Solidi B 252, 1695 (2015). [3] 岩谷, 前田, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P01-23 (2023). [4] M. E. Ayhan, Phys. Stat. Solidi (RPL) 7, 201308159 (2013).

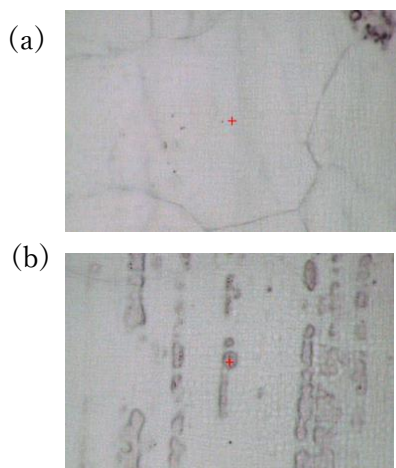


Fig. 1 Optical microscope images the growth using Ar(a) and Ar+H<sub>2</sub>(b).

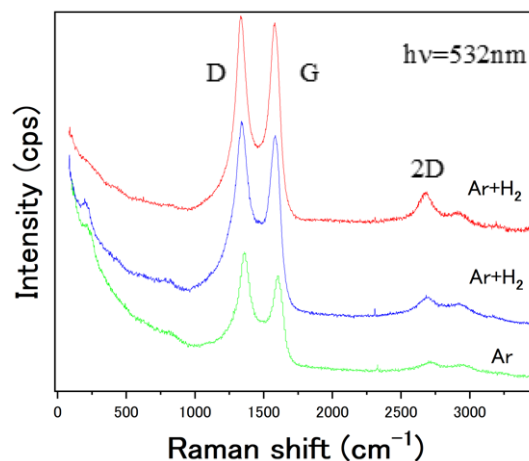


Fig. 2 Raman spectra captured after CVD growth.

# NbC の熱分解により作製したグラフェンにおける強い Nb-C 相互作用

## Strong Nb-C interaction in graphene grown by thermal decomposition of NbC

名大院工<sup>1</sup>, 名大 SR セ<sup>2</sup>, 早大基幹理工<sup>3</sup>, ○倪 遠致<sup>1</sup>, 伊藤 孝寛<sup>2</sup>, 乗松 航<sup>3</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, NUSR.<sup>2</sup>, Waseda Univ.<sup>3</sup>, °Yuanzhi Ni<sup>1</sup>, Takahiro Ito<sup>2</sup>, Wataru Norimatsu<sup>3</sup>

E-mail: ni.yuanzhi.w6@s.mail.nagoya-u.ac.jp

【背景】グラフェンは、炭素原子が蜂の巣格子状に配列した二次元物質であり、逆空間の K 点においてディラックコーンと呼ばれる線形バンドを持つ。一方、本研究で注目した NbC も、 $\Gamma$ -X 線上にディラックコーンが存在するディラック半金属である。それに加えて NbC は、約 11 K 以下で超伝導を示すことが報告されている[1]。立方晶 NaCl 構造を有する NbC の(111) 表面は、三回対称性を有し 3.16 Å の Nb-Nb 原子間距離を持つ。そのため、格子定数 3.08 Å の 4H-SiC 単結晶基板上にグラフェン/NbC/SiC ヘテロエピタキシャル構造を作製できると期待される。そこで本研究では、SiC 基板上 NbC 薄膜の熱分解によりグラフェン/NbC/SiC ヘテロ構造を作製し、その表面の電子状態を調べた。

【実験方法】NbC 薄膜作製は、パルスレーザー堆積 (PLD) 法により基板温度 1000°Cで行った。NbC 薄膜作製用の基板として、5×5 mm<sup>2</sup> の on-axis 4H-SiC(000 $\bar{1}$ )単結晶を用いた。得られた NbC 薄膜を Ar 中 1750°Cで 10 分間加熱し、表面へのグラフェン作製を行った。作製した試料に対して、原子間力顕微鏡(AFM)観察、ラマン分光測定、X 線光電子分光(XPS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および角度分解光電子分光(ARPES)測定を行った。電子状態を詳細に理解するために、ABINIT プログラムを用いた第一原理バンド計算を行った。

【結果】Figure 1 に、グラフェン/NbC/SiC 試料の高分解能 TEM 像を示す。NbC 薄膜上に、3 層程度のグラフェンが観察された。挿入した電子回折図形から、NbC と SiC の方位関係は  $[\bar{1}01]_{\text{NbC}}//[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$  および  $(111)_{\text{NbC}}//(000\bar{1})_{\text{SiC}}$  であることが分かった。Figure 2(a)に、グラフェンの K 点近傍で得られた ARPES 像を示す。図中に緑および赤矢印で示すように、それぞれ約 0.4 eV および約 -3.0 eV のディラックエネルギーを持つディラックコーンが観測された。フェルミエネルギーに対してディラックエネルギーが低エネルギー側に位置していることは、グラフェンが電子ドーピングされていることを意味している。過去に報告されている最も高濃度電子ドーピングされたグラフェンのディラックエネルギーは約 -1.6 eV (これは電子密度約  $5.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  に対応する) である[2]ことから、NbC 上グラフェンは電子密度がこれよりさらに高いことが示唆される。Figure 2(b)には、2 層グラフェン/NbC ヘテロ構造に対する第一原理バンド計算の結果を示している。図から、-0.3 eV および -2.3 eV のディラックエネルギーを持つ線形バンドが観察され、実験結果を定性的によく再現していることが分かった。-2.3 eV のバンドの波動関数を解析した結果、グラフェン中の電子が NbC 最表面と強い相互作用を持つことが分かった。

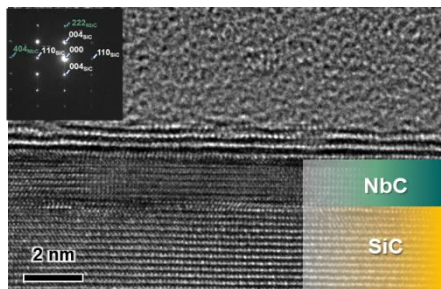


Fig. 1 TEM image and electron diffraction pattern of the graphene/NbC/SiC heterostructure.

[1] D. Yan, et al. Phys. Rev. B 102, 205117 (2020).

[2] Philip. R, et al. Phys. Rev. Lett 125,176403(2020).

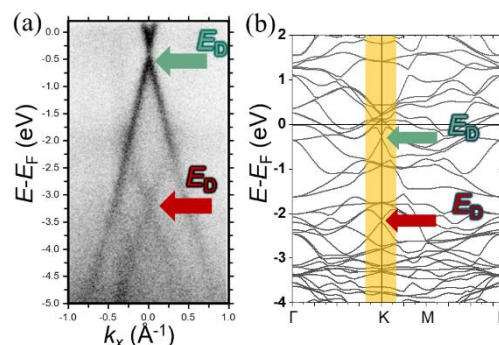


Fig. 2 (a) ARPES image and (b) DFT band structure of graphene/NbC/SiC heterostructure.



## 光電子制御タウンゼント放電プラズマによるグラフェンの構造制御と解析

## Structure Control and Analysis of Graphene

by Photoemission-assisted Townsend Discharge Plasma

有明高専<sup>1</sup>, 九大<sup>2</sup>, 福岡大<sup>3</sup>, 佐賀大シンクロ<sup>4</sup> <sup>○</sup>(B4)福田 旺土<sup>1</sup>, (B3)内藤 陽大<sup>1</sup>, (B3)野田 浩矢<sup>1,2</sup>, (B2)古賀 万尋<sup>1</sup>, (B2)出村 翼<sup>1</sup>, (B2)西山 輝<sup>1</sup>, 篠原 正典<sup>3</sup>, 高橋 和敏<sup>4</sup>, 鷹林 将<sup>1</sup>NIT, Ariake College<sup>1</sup>, Kyushu Univ.<sup>2</sup>, Fukuoka Univ.<sup>3</sup>, Saga Univ.<sup>4</sup>, <sup>○</sup>Akito Fukuda<sup>1</sup>, Haruhiro Naito<sup>1</sup>, Hiroya Noda<sup>1,2</sup>, Mahiro Koga<sup>1</sup>, Tsubasa Demura<sup>1</sup>, Hikaru Nishiyama<sup>1</sup>, Masanori Shinohara<sup>3</sup>, Kazutoshi Takahashi<sup>4</sup>, Susumu Takabayashi<sup>1\*</sup>

\*E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

グラフェンは、 $sp^2$  炭素のネットワークによる二次元単層物質である。高キャリア移動度やガスバリア性などの特異的な物性が注目されてきている。これら特性の評価と解析、さらなる改良、または新規物性を開拓するためには、その原子単位の修飾ならびに解析が求められる。しかしながら、単層物質であることから、既存の修飾法はグラフェンの特性を逆に劣化させたり、また構造全体を破壊したりする恐れがある。我々は独自の光電子制御タウンゼント放電プラズマ(PATD)を用いて、低エネルギーイオン照射によるグラフェンの構造制御を検討してきた。PATD は基板へ紫外光を照射して光電効果により放出される光電子をトリガーとして開始されるため、紫外光照射部位にのみ発生させることができる。PATD は従来の暗流と呼ばれているタウンゼント放電の約 10,000 倍の電流値が得られるため、運動エネルギーを抑制したイオン照射が可能となる。このようにして、グラフェン構造を原子単位で操作することが可能となる。

Figure に、Ar ガス流量 100 sccm かつ圧力 800 Pa 雰囲気中の PATD により処理したグラフェン/SiO<sub>2</sub> のラマンスペクトルを示す。Figure (a)は処理前のスペクトルを示す。D バンドに比較して G バンドが大きく現れていることがわかる。これに 0.1 mC 分だけ PATD 処理を行うと、Figure (b)に示すようにわずかに D バンドが成長した。Figure (c)に示す 1 mC 分の照射では、D バンドは大きく成長し、かつ G バンド傍に D' バンドも新たに現れた。PATD 制御により、グラフェンの微細な構造制御が可能であることが示唆される。当日は本試料の光電子スペクトル解析も交えて、PATD 処理のグラフェン構造への影響について議論する。

謝辞: 本研究は、競輪の補助(2024M-435)を受けて実施した。

参考文献: S. Ogawa et al., J. Phys. Chem. Lett. **11**, 9159 (2020); S. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 110122 (2013); S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. **22**, 118 (2012).

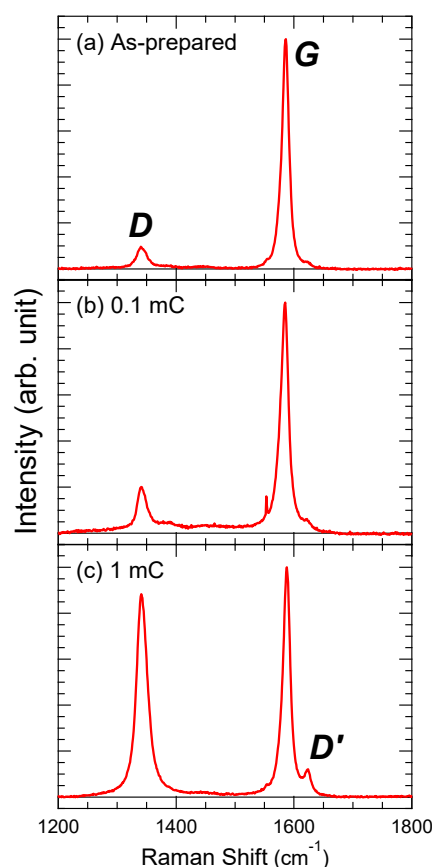


Figure. Raman spectra of graphene: (a) as-prepared, after PATD treatments with (b) 0.1 mC and (c) 1 mC at 300 V and 800 Pa in a 100-sccm Ar flow.

# 多層グラフェンの光吸収スペクトルにおける 遮蔽効果の解析とフェルミ準位制御

## Analysis of screening effect and Fermi level control in optical absorption of multilayer graphene

阪大院工<sup>1</sup>, 岡山大<sup>2</sup> ○水野琢央<sup>1</sup>, 井ノ上泰輝<sup>1</sup>, 仁科勇太<sup>2</sup>, 小林慶裕<sup>1</sup>

Osaka Univ.<sup>1</sup>, Okayama Univ.<sup>2</sup>, ○T. Mizuno<sup>1</sup>, T. Inoue<sup>1</sup>, Y. Nishina<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>

E-mail: [mizuno@ap.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:mizuno@ap.eng.osaka-u.ac.jp)

【はじめに】単層グラフェンは、線形分散の電子状態を持ち、理想的には広帯域で一定の吸光度を示す[1]。光デバイスへの応用が期待されるが、単層では吸光度が弱いことが課題となる。さらに実際の単層グラフェンでは、基板や電荷不純物からのドーピングによりフェルミ準位 $E_F$ がディラック点からシフトし、バンド間遷移が阻害され、理想的な光吸収とは異なることも課題となる。そこで、我々は単層の線形分散を維持し、高い吸光度である乱層グラフェン[2]のフェルミ準位制御によりこれら2つの課題解決を進めている。前回の本講演会[3]で、数層では報告例[4]のある乱層グラフェンの遮蔽効果により多層膜中で不均一なフェルミ準位が光学特性に影響することを示した。本研究では、バンド間遷移とDrude理論によるバンド内遷移のモデルに基づき、層間の遮蔽効果を考慮して多層グラフェンの吸収スペクトルからフェルミ準位を詳細に解析した。その結果、多層グラフェンの遮蔽効果と積層構造が光吸収へ与える影響を明かにした。

【実験】スピコートで溶融石英基板上に塗布した酸化グラフェン分散液を熱処理し、乱層グラフェン薄膜を形成した。膜厚はスピコート回数によって制御した。イオンゲルを誘電膜としたサイドゲート型の電界効果トランジスタ(FET)によりグラフェン薄膜のフェルミ準位を制御した。グラフェンの層数 $N$ は光吸収率[1]から算出し、積層構造はラマン分光法(励起波長532 nm)を用いて解析した。吸収スペクトルはフーリエ変換赤外分光法で測定した。層間の遮蔽効果により自由キャリア密度は表面層のキャリア密度 $n_1$ から指数関数的に減衰すると仮定し、 $i$ 層目のキャリア密度を $n_i = n_1 \exp\{0.34(i-1)/\lambda\}$ 、 $i$ 層目のフェルミ準位 $E_F(i)$ を $E_F(i) = \hbar v_F \sqrt{\pi n_i}$ とした。遮蔽長 $\lambda$ は表面層からフェルミ準位が約40%減衰するまでの距離であり、 $E_F(1)$ 、 $\lambda$ とバンド内遷移に寄与する散乱率 $\Gamma$ をフィッティングパラメータとして吸収スペクトルを解析した。

【結果】図(a)に乱層グラフェンの各電圧での吸収スペクトルとそのフィッティングにより求めた $E_F(1)$ のゲート電圧依存性を示す。 $E_F(1)$ は1.6 Vで最小となりFETのゲート特性評価から求めた電荷中性点のゲート電圧 $V_g$ と一致する。しかし、電荷中性点でフェルミ準位が0 eVとならないのは、表面層からフェルミ準位を制御しており、強い遮蔽効果により基板からのドーピングを制御できていないためと考えられる。図(b)(c)に電圧を印加せずに測定した異なる層数の多層グラフェンにおける吸収スペクトルとそのフィッティング結果を示す。45層グラフェン(図(b))では解析で得られる遮蔽長が長く( $\lambda=0.81$  nm)、観測されたスペクトルは光子エネルギーに強く依存する。それに対し、11層グラフェン(図(c))では遮蔽長が短く( $\lambda=0.41$  nm)、スペクトルは光子エネルギーにほとんど依存しない。このことから光吸収スペクトルは遮蔽効果に強い影響を受けることが分かる。様々な層数の多層グラフェンから図(b)と同様の方法で解析した遮蔽長とラマン分光で得られた積層構造との関係を図(d)に示す。層数増加に伴い乱層率は低下しており、部分的にAB積層化していると考えられる。また、乱層率増加に伴い遮蔽長が減少していることから、乱層グラフェンはAB積層グラフェンよりも遮蔽効果が強いことがわかる。以上の結果は、フェルミ準位制御が単層だけではなく、乱層グラフェンで広帯域かつ均一な吸収を得るために有効な手段であることを示している。

謝辞: 本研究の一部は科研費、阪大フォトリソセンターの支援により実施した。

[1] K. Fai et al., Phys. Rev. Lett. **101**(2008)196405. [2] S. Latil et al., Phys. Rev. B **76**(2007)201402. [3] 水野他, 2024年春季応用物理学会 22p-P07-32 [4] J. Kim et al., Phys. Rev. Applied **13**(2020) 014066

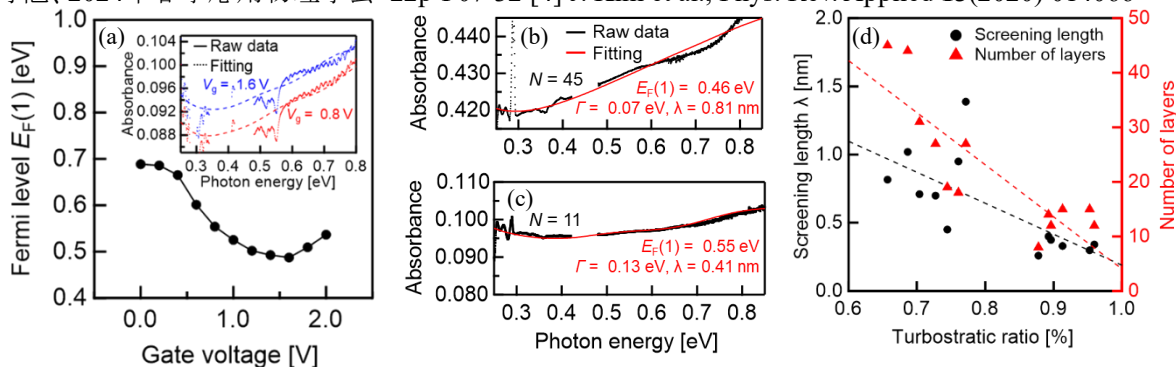


Fig. (a) Gate voltage dependence of absorption spectra and  $E_F(1)$ . (b)(c) Fitting of absorption spectra from random stacking graphene. (d) Stacking structure dependence of  $\lambda$  and  $N$  in multilayer graphene.



## 顕微ラマン分光と機械学習によるグラフェンの キャリアドーピング空間分布評価

### Evaluation of Spatial Distribution of Career Doping in Graphene Using Raman Microscope and Machine Learning

東理大<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, JAEA<sup>3</sup>, JST さきがけ<sup>4</sup>, AIST<sup>5</sup>, 東工大<sup>6</sup> ◯後藤陸<sup>1,2</sup>, 吉成朝子<sup>1,2</sup>,  
岩崎拓哉<sup>2</sup>, 鈴木誠也<sup>2,3,4</sup>, 安藤康伸<sup>6</sup>, 松村太郎次郎<sup>5</sup>, 小飼真人<sup>1</sup>, 永村直佳<sup>1,2,4</sup>  
Tokyo Univ. of Science.<sup>1</sup>, NIMS.<sup>2</sup>, JAEA<sup>3</sup>, JST PRESTO<sup>4</sup>, AIST<sup>5</sup>, Tokyo Inst. of Tech.<sup>6</sup>  
◯Riku Gotoh<sup>1,2</sup>, Asako Yoshinari<sup>1,2</sup>, Takuya Iwasaki<sup>2</sup>, Seiya Suzuki<sup>3,4</sup>, Yasunobu Ando<sup>5,6</sup>,  
Tarojiro Matsumura<sup>5</sup>, Masato Kotsugi<sup>1</sup>, Naoka Nagamura<sup>1,2,4</sup>  
E-mail: 8223531@ed.tus.ac.jp

グラフェンに代表される二次元原子層材料は半導体デバイスの材料として近年注目を集めている。しかし原子層デバイスでは、層数や表面吸着物、原子層チャンネルと電極・基板との界面状態が、デバイス特性に顕著に影響する。このような原子層環境の計測には、スペクトル形状の空間分布から豊富な物性情報が得られる顕微分光が有用である。顕微ラマン分光法は原子層観測に広く活用されているが、局所変化を捉える為に高空間分解能で測定すると、スペクトル本数が増大し、ピークフィッティング解析に膨大な時間を要する。我々は、ラマンマッピングデータからの効率的な情報抽出を目的として、機械学習ピークフィッティングパッケージ”EMPeaks”<sup>[1,2]</sup>のラマン分光データへの応用を進めている。今回は高空間分解能のピーク強度分布解析からレファレンスフリー層数同定について報告した<sup>[3]</sup>。本研究では、高空間分解能のピークシフト分布解析からドーピング量の空間分布解析を実施した。

グラフェン電界効果トランジスタ構造中のグラフェンチャンネル/金属電極の接触界面近傍 (Fig.1(a))の顕微ラマン観測を行ったところ、電極から離れるにつれて  $1\ \mu\text{m}$  程度にわたってグラフェン G バンドのピーク位置が高波数側にシフトしていた (Fig.1(b))。これは、放射光顕微 XPS 観測でも報告された<sup>[4]</sup>、電極からグラフェンへのホールドーピングによって生じる電荷移動領域<sup>[5]</sup>の存在を示唆している。

当日は、EMPeaks の解析アルゴリズムや具体的な材料評価の応用例についても紹介する予定である。

【参考文献】 [1] T. Matsumura, *et al.*, Sci. Tech. Adv. Mat., **20**, 733 (2019).

[2] EMPeaks(PyPI) : <https://pypi.org/project/EMPeaks/> [3] 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 [17a-PB02-5] [4] N. Nagamura *et al.* Appl. Phys. Lett. **102**, 241604 (2013)., Carbon **152**, 680 (2019). [5] K. Nagashio *et al.* Japan. J. Appl. Phys. **50**, 070108 (2011).

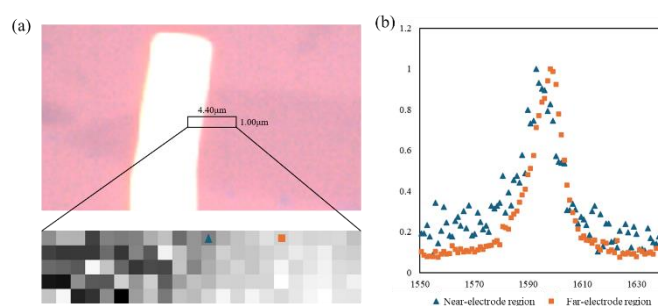


Fig.1 (a) Optical microscope image (top) and Raman mapping image of G-band peak position (bottom) in a Graphene device structure. (b) Pin-point spectra of G-band Raman spectra.

## グラフェンを介した水素同位体イオンの量子トンネル効果の変調

### Modulation of Quantum Tunneling effect of Isotope Hydrogen ion through Graphene

原子力機構<sup>1</sup>, 阪大<sup>2</sup>, 東大<sup>3</sup> ○保田 諭<sup>1</sup>, 矢野雅大<sup>1</sup>, 寺澤知潮<sup>1</sup>, W. A. Diño<sup>2</sup>, 福谷克之<sup>1,3</sup>

JAEA<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>, Univ. of Tokyo<sup>3</sup> ○Satoshi Yasuda<sup>1</sup>, Masahiro Yano<sup>1</sup>, Tomo-o Terasawa<sup>1</sup>, W. A.

Diño<sup>2</sup>, Katsuyuki Fukutani<sup>1,3</sup>

E-mail: yasuda.satoshi@jaea.go.jp

【序論】重水素(D)は、半導体・有機 EL の高耐久化、光ファイバーの伝搬性能の向上、重水素標識医薬品の開発、核融合の燃料に必須の材料である。重水素は水素と重水素を分離するプロセスを経て製造されるが、その製造コストは高く、すべて輸入に頼っているのが現状である。このため、低コストでの重水素の精製法を確立することは重要な課題となっている。我々はこれまでに、Pd 薄膜とグラフェンのヘテロ構造からなる電極を構築し、電気化学反応によって水素同位体の分離性能を検証してきた。その結果、水素同位体イオンが 1 原子層のグラフェンを量子トンネル効果により透過することやイオンの質量差により同位体の分離能が発現するのを明らかにした。<sup>1</sup> この水素同位体の分離能を制御し最大限に利用するためには、量子トンネル効果に影響を与える制御因子を特定し、それらが分離能に与える効果を詳細に検証することが重要となる。本研究では、印加電圧の極性に注目し、これらが分離能に与える影響について検証を行った。

【実験】電極には、グラフェン(Gr)上に Pd 膜(10nm)を蒸着した PdGr と Pt ナノ微粒子がカーボン材料に担持した Pt/C を用いた。これら電極を高分子電解質膜である Nafion 膜に貼り付けることで電気化学反応系を構築した。この反応系のアノードに H<sub>2</sub> と D<sub>2</sub> の混合ガスを供給すると、水素酸化反応により H<sup>+</sup> と D<sup>+</sup> イオンが生成する。これらイオンはグラフェンにより“ふるい”にかけられ、カソードで水素発生反応により分子に再変換され放出される。このガスを質量ガス分析により評価し、印加電圧の極性が H/D 分離能に与える影響について評価を行った(Fig. 1(a))。

【結果】PdGr 電極をアノードとカソードに用いた時に観察された H/D 分離能を Fig. 1(b)に示す。PdGr 電極がアノードの場合、図 1(a)に示す通り、Pd から放出されたイオンがグラフェンを透過して Nafion 膜に流れるが、この場合では高い分離能が発現するのが観察された。一方で、イオンの流れが逆になるカソードの場合では分離能は大きく下がることが明らかになった。この違いは、イオンが移動する透過ポテンシャルの形状や、印加される実効的な電圧の大きさが関与していることを示唆する。以上、印加電圧の極性が量子トンネル効果由来の分離能に影響を与えることを示した。

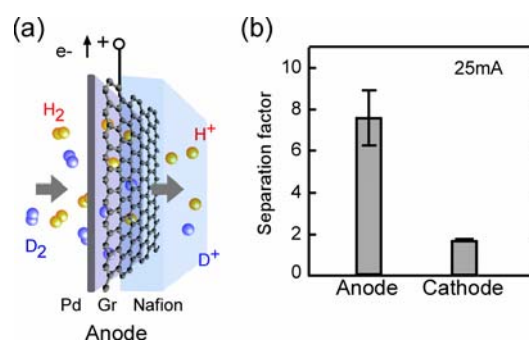


Fig.1 (a) Schematic illustration of PdGr anode and (b) H/D separation factor at PdGr anode and PdGr cathode, respectively.

<sup>1)</sup> S. Yasuda et al., *ACS Nano*, **16**, 14362 (2022).

## 層間で非対称な引っ張り歪みを有する 2 層グラフェンの電子物性

### Electronic properties of bilayer graphene with asymmetric tensile strain

筑波大数理 丸山 実那, Nadia Sultana, 高 燕林, °岡田 晋

Univ. Tsukuba, Mina Maruyama, Nadia Sultana, Yanlin Gao, °Susumu Okada

E-mail: sokada@comas-tsukuba.jp

グラフェンやグラフェン薄膜の電子物性は、外部電場や電荷注入に強く依存することが知られている。例えば、AB 積層 2 層グラフェンでは鉛直電場印加による金属半導体転移が誘起される。また、ABC 積層グラフェン薄膜では、磁場による表面強磁性状態が実現される[1]。電場によるこれらの電子状態変調に対して、電場によるグラフェンの構造変調も報告されている。グラフェンの格子系はホール注入に対して脆弱であるのに対して、電子注入に対してはロバストである[2]。このことは、グラフェン薄膜へ電界効果によりホールを注入すると、層毎で異なる格子定数の実現が期待される。そこで本発表では、このような広義ヘテロ構造の安定性と電子物性の解明を目指し、密度汎関数理論を用いて上下層で異なる格子定数を有する 2 層グラフェンの構造と電子状態の解析を行なった。

ここでは、平衡な格子定数を有するグラフェン上に、格子定数が 5~7.6%伸長されたグラフェンが吸着された 2 層グラフェンに注目した。構造最適化を行ったところ、近接炭素原子間距離は層間の原子配向の影響をほとんど受けないことが明らかになった。他方、格子が伸長されたグラフェンにおいては、電子に対する閉じ込めポテンシャルが平衡グラフェンに比べて浅くなることから、層間における電荷の再分布とディラック点の上下層でのズレが生じる。興味深いことに、グラフェン面内におけるキャリアの分布は、層間の原子配列に強く依存することが明らかになった。すなわち、AA 積層領域においてキャリア分布が極めて小さく、AB ならびに他の積層領域において多くのキャリア分布が誘起される (Fig. 1)。



Fig. 1 Isosurfaces of accumulated and depleted charge density by forming bilayer graphene with 17x17 (top layer) and 18x18 (bottom layer) supercells. Yellow and green surfaces indicate the region where electrons decrease and increase, respectively.

#### 参考文献

- [1] N. Sultana, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 075001 (2023).
- [2] N. Sultana, M. Maruyama, Y. Gao, and S. Okada, Appl. Phys. Express **17**, 035001 (2024).

# ジグザグ グラフェン ナノメッシュの特異な熱伝導率

## Unconventional thermal conductivity of zigzag graphene nano-meshes

アンリツ株式会社 先端技術研究所 ○横澤 峻元, 松井 朋裕

Advanced Research Laboratory, Anritsu corporation, °Takamoto Yokosawa and Tomohiro Matsui

E-mail: Takamoto.Yokosawa@anritsu.com

グラフェンのジグザグ(zz)端ではハニカム対称性が破れていることで、バレー間散乱が抑制されたり局在電子状態が現れる。そのためzz端で終端されたナノスケール構造では、ナノ構造化とzESを反映した新規物性の発現が期待される。本研究ではzzグラフェンナノリボン(zGNR)や、そのネットワーク構造であるzzグラフェンナノメッシュ(zGNM)のフォノン物性として、熱伝導率( $\kappa$ )を測定した。水素プラズマエッチング[1,2]で微細加工することで、原子スケールで整い[3]、かつ $sp^2$ 結合で終端された[4]zz端が得られる。グラフェンには $SiO_2$ 上の多層劈開グラフェンを用い、 $\kappa$ はラマン顕微分光によるグラフェンG-band波数のレーザーパワー依存性から求めた。

前回までに、 $SiO_2$ 基板に保持された(supported)zGNM [5]や基板から浮かせた(suspended)zGNM [6]の $\kappa$ のリボン幅( $W$ )依存性を報告した。今回はzGNMに関する知見を増やすと同時に、素子構造の $\kappa$ への寄与を探るため、zGNRを並べたzGNR-array (zGNRA)の $\kappa$ も評価した。各素子についてグラフェンの厚さを2~4層と5~10層で分類した $\kappa$ の $W$ 依存性を図に示す。zGNMの $\kappa$ はzGNRAよりも2-3倍以上大きいですが、これはzGNMの $\kappa$ もzGNRAと同様の幅 $W$ の一次元的な熱輸送経路を仮定して計算したためと考えられる。なお単層では理想的なzz端を得られないため評価していない。

今回の測定の結果、supported zGNMでは試料の厚さに依らず $\kappa$ は $W$ に反比例するが、suspended zGNMの場合、4層以下の厚さでは $\kappa$ は $W$ に反比例する傾向があるものの、5-10層の厚さでは $W$ に依存しないことが分かった。一方、zGNRAでは基板の有無に依らず、 $\kappa$ は $W$ に依らない。ここで、いずれの場合にも先行研究[7]で議論されているようなリボンの狭幅化に伴う $\kappa$ の減少が観測されないことは特筆に値する。今回の測定から、これは基板の効果[8]や素子の構造よりもzz端であることの寄与が大きいと考えられる。加えて4層以下ではメッシュ構造にすることで $\kappa$ が増強している可能性がある。

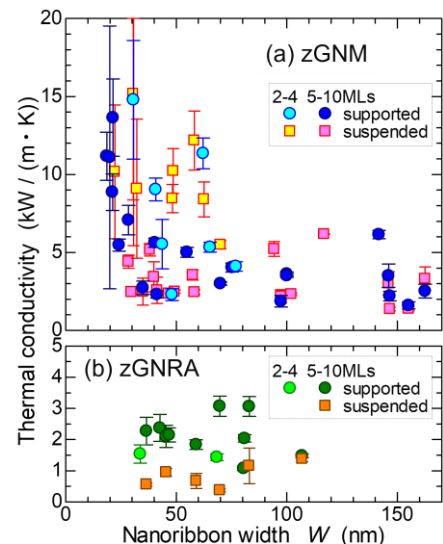


Figure 1:  $W$  dependence of  $\kappa$  obtained for (a) zGNM and (b) zGNRA. The  $\kappa$  of the zGNM less than 4 MLs thick is inversely proportional to  $W$ , while that of the zGNRA seems be independent of  $W$ , although the number of suspended zGNRA less than 4 MLs is limited.

[1] T. Matsui *et al.*, J. Phys. Chem. C, **123**, 22665 (2019). [2] T. Yokosawa, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **20**, 139 (2022). [3] A. E. B. Amend *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., **16**, 72 (2018). [4] T. Ochi *et al.*, Carbon, **203**, 727 (2023). [5] 横澤 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 15a-PA01-24 (2023). [6] 横澤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-C501-4 (2023). [7] M. H. Bae *et al.*, Nat. Commun. **4**, 1734 (2013). [8] A.D. Liao *et al.*, Phys. Rev. Lett., **106**, 256801 (2011).



17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.3 層状物質

**[19a-A31-1~11] 17.3 層状物質**

[19a-A31-1]

MoS<sub>2</sub>のSi基板上CVD選択成長に向けた前駆体/触媒溶液塗布法の検討○(M1)西村 隆之介<sup>1</sup>、渡辺 健太郎<sup>1,2</sup> (1.信州大学、2.信州大学 ICCER, IFES)

[19a-A31-2]

vdWエピタキシーによるサファイア基板上MoS<sub>2</sub>の面内配向メカニズム○佐久間 芳樹<sup>1</sup>、廣戸 孝信<sup>1</sup>、奈良 純<sup>1</sup>、小野 佑樹<sup>2</sup>、松本 貴士<sup>2</sup> (1.物材機構、2.東京エレクトロニクステクノロジーソリューションズ(株))

[19a-A31-3]

有機原料を用いたALD法によるWS<sub>2</sub>薄膜成長○横田 浩<sup>1</sup>、町田 英明<sup>2</sup>、石川 真人<sup>2</sup>、須藤 弘<sup>2</sup>、若林 整<sup>3</sup>、澤本 直美<sup>1,4</sup>、横川 凌<sup>1,4</sup>、小椋 厚志<sup>1,4</sup> (1.明治大理工、2.気相成長株式会社、3.東工大、4.明大MREL)

[19a-A31-4]

スパッタリング法によるMoTe<sub>2</sub>組成比制御の検討○(M2)中西 大樹<sup>1</sup>、横川 凌<sup>1,2</sup>、小椋 厚志<sup>1,2</sup> (1.明治大理工、2.明大MREL)

[19a-A31-5]

粉体ターゲットを用いたスパッタ法で作製したHfS<sub>2</sub>膜のH<sub>2</sub>Sアニールによる膜質改善○石川 太一<sup>1</sup>、堀 幸妃<sup>1,2</sup>、岡田 直也<sup>2</sup>、横川 凌<sup>1,3</sup>、小椋 厚志<sup>1,3</sup> (1.明治大理工、2.産総研、3.明大MREL)

[19a-A31-6]

偏析ゲルマネンの成長機構のその場ラマン散乱分光による解明

○寺澤 知潮<sup>1,2</sup>、勝部 大樹<sup>3</sup>、矢野 雅大<sup>1</sup>、小澤 孝拓<sup>2</sup>、津田 泰孝<sup>1</sup>、吉越 章隆<sup>1</sup>、朝岡 秀人<sup>1</sup>、鈴木 誠也<sup>1</sup> (1.原研、2.東大生研、3.JFCC)

[19a-A31-7]

CVD synthesis of isolated pentagonal h-BN single crystals

○Kamal Prasad Sharma<sup>1,2</sup>、Takahiro Maruyama<sup>1,2</sup> (1.Meijo Univ., 2.Nanomater. Res. Center)

[19a-A31-8]

CVD成長におけるCu(111)上のhBN島の臨界サイズと形状の理論研究

○(M2)今村 僚<sup>1</sup>、影島 博之<sup>1</sup> (1.島根大院自然科学)

[19a-A31-9]

GaS/GaSeヘテロ構造ナノベルトの成長

○遠藤 由大<sup>1</sup>、関根 佳明<sup>1</sup>、谷保 芳孝<sup>1</sup> (1.NTT物性研)

[19a-A31-10]

MoS<sub>2</sub>上へのAg(111)配向膜形成とグラフェンナノリボンの表面合成○鈴木 誠也<sup>1</sup>、矢野 雅大<sup>1</sup> (1.原子力機構)

[19a-A31-11]

Na触媒法によるグラファイト層間化合物 $\text{LnC}_6$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ )の合成

○伊豫 彰<sup>1</sup>、藤久 裕司<sup>1</sup>、後藤 義人<sup>1</sup>、石田 茂之<sup>1</sup>、永崎 洋<sup>1</sup>、荻野 拓<sup>1</sup>、川島 健司<sup>2</sup> (1.産総研、2.イムラ・ジャパン)

---

# MoS<sub>2</sub> の Si 基板上 CVD 選択成長に向けた前駆体/触媒溶液塗布法の検討

## Coating of MoS<sub>2</sub> precursor / catalyst solutions on Si substrate for selective CVD growth

信州大学<sup>1</sup>, 信州大学 IFES<sup>2</sup>, °(M1)西村 隆之介<sup>1</sup>, 渡辺 健太郎<sup>1,2</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ. IFES<sup>2</sup>, °Ryunosuke Nishimura<sup>1</sup>, Kentaro Watanabe<sup>1,2</sup>

E-mail: [kentaro\\_watanabe@shinshu-u.ac.jp](mailto:kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp)

【背景】電界効果トランジスタ(FET)の更なる高速化・低消費電力化・フレキシブルデバイス化を見据えた新しい半導体材料として、層状物質の層数を数層以下にした二次元材料が注目されている。遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDs) (化学式 MX<sub>2</sub>; M = Mo, W; X = S, Se, Te)はバンドギャップが  $E_g = 1\sim 2$  eV の層状半導体であり、層数を多層→単層にするとバンド構造が間接遷移型→直接遷移型に転移するため次世代発光材料の候補であるほか、数原子層厚の MoS<sub>2</sub> は化学的に安定で高い電子移動度を有するため、高速・省エネの FET チャネル材料の筆頭候補である。

数ある成長法のうち化学気相成長(CVD)法は大粒径の結晶が比較的容易に得られる手法であり、近年の CVD 成長技術の進展により結晶粒径 100  $\mu\text{m}$  程度の単層 TMDs が得られるようになった[1]。その一方で、CVD 法においてもデバイス配列化に必要な選択成長技術は未成熟であり、報告されている選択成長 TMDs 膜は粒径の小さな多結晶合体膜である[2]。FET チャネル材料が多結晶膜であると結晶粒界で電流リークが発生し  $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$  比が劣化(=待機時の消費電力が増大)し、また FET 集積回路の歩留まりも下がる。よって選択成長においても結晶粒界を含まない単結晶膜を得るには、成長基板上の結晶核形成サイトの空間制御性の改善が必要である。

本研究では選択成長法として Si 基板上の金属マスク蒸着法[2]のほか、親水性/疎水性パターンと組合せ可能な前駆体/Na 触媒溶液塗布法[3]に着目し、MoS<sub>2</sub> の CVD 成長サイト制御を試みた。

【実験・結果・考察】MoS<sub>2</sub> 成長には 3-Zone 管状炉ベースの減圧 CVD 装置(自作)を用いた。CVD 成長の標準条件を以下に示す。酸素雰囲気中 1000°C で熱酸化した *p*-Si(111)基板(2×6cm<sup>2</sup>)を4枚に分割し、それぞれに異なる濃度の前駆体 MoO<sub>3</sub> アンモニア溶液および成長触媒 NaCl 水溶液を予め塗布した成長基板配列と、前駆体の硫黄粉末をマウントしたセラミックボートを共に CVD 装置内の加熱 Zone に配置し 1Pa 程度まで真空排気後、0.50 SLM の Ar キャリアガスを流して真空度を 200 Pa に保った[Fig.1]。次に上流側の硫黄粉末、下流側の成長基板配列をそれぞれ 130°C、770°C に加熱開始し、その4分後に中央のゾーンを約 527°C まで加熱開始して CVD 成長を行い、硫黄と基板の加熱開始から 60 分後に全ての加熱を終了し装置と基板を急冷した。各 Si 基板上に成長した MoS<sub>2</sub> 結晶膜は、光学顕微鏡で結晶粒径・結晶粒面密度を評価し、Raman Shift のピーク波数差から MoS<sub>2</sub> 結晶の層数を同定した[4]。結果、前駆体 MoO<sub>3</sub> アンモニア溶液および成長触媒 NaCl 水溶液を共に塗布した基板において数層の MoS<sub>2</sub> 結晶膜が得られること、溶液濃度の異なる基板間で層数が顕著に異なることから、溶液塗布法における CVD 成長の確認[Fig.2]および基板スケールのマクロな成長サイト制御[Fig.1]が確認できた。成長選択性に関しては、成長基板上への Au 膜部分蒸着による CVD 成長とも比較検討した。MoS<sub>2</sub> 結晶膜の多結晶性に関しては、前駆体を加熱昇華させて成長基板上に気流で供給する従来法やソーダライムガラス基板の利用による Na 触媒供給法との比較も行った。より微細な成長サイト制御、MoS<sub>2</sub> 結晶粒の粒径拡大・配向制御については今後検討する。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究(B)[20H02632] および文部科学省卓越研究員事業の支援を受けた。

### 参考文献

- [1] K. Fujii, *et al.*, M-2-03, SSDM2023 (2023.9). [2] P. K. Mohapatra, *et al.*, *Adv. Mater. Interf.* **7**, 2001549 (2020). [3] Shisheng Li, *et al.*, *Nanoscale*. **11**, 16122 (2019). [4] X. Zhang, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757 (2015).

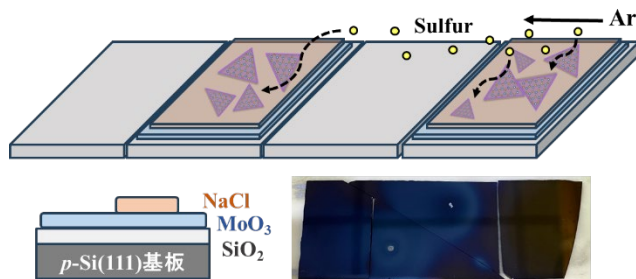


Fig. 1 Array of SiO<sub>2</sub> / Si substrates for MoS<sub>2</sub> CVD growth which are coated sequentially by MoO<sub>3</sub> ammonia solution and NaCl<sub>aq</sub> at different concentrations.

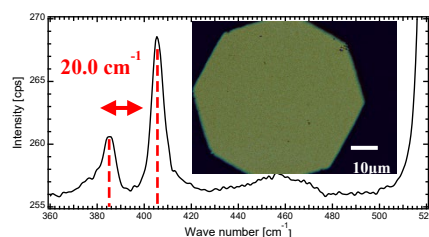


Fig. 2 Optical microscope image of CVD-grown few-layer MoS<sub>2</sub> film and its Raman spectrum.

vdW エピタキシーによるサファイア基板上 MoS<sub>2</sub> の面内配向メカニズムMechanism of In-plane Alignment of MoS<sub>2</sub> on Sapphire Substrate by vdW Epitaxy

物材機構<sup>1</sup>, 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<sup>2</sup>

○佐久間 芳樹<sup>1</sup>, 廣戸 孝信<sup>1</sup>, 奈良 純<sup>1</sup>, 小野 佑樹<sup>2</sup>, 松本 貴士<sup>2</sup>

NIMS<sup>1</sup>, Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.<sup>2</sup>

○Y. Sakuma<sup>1</sup>, T. Hiroto<sup>1</sup>, J. Nara<sup>1</sup>, Y. Ono<sup>2</sup>, T. Matsumoto<sup>2</sup>

E-mail: SAKUMA.Yoshiki@nims.go.jp

**【はじめに】** MoS<sub>2</sub>に代表される TMDC 単層膜を将来のロジック向けトランジスタのチャネル材料として利用するには、移動度や信頼性の観点から結晶粒界 (GB: grain boundary) の影響を無くすることが重要であり、面内方位が完全に制御された単結晶膜を大面積ウェハ上にスケラブルに形成できる成膜技術が鍵を握る。我々はこれまで、MOCVD 方式の TMDC 成膜技術を開発し、C 面サファイア上で高配向の MoS<sub>2</sub> 単層膜の形成を報告してきた[1]。今回は、サファイア基板上的単層 MoS<sub>2</sub> の成膜過程と面内配向性に関して、van der Waals (vdW) エピタキシーの観点からメカニズムを議論する。

**【結果と考察】** 図 1(a)は、C 面サファイア基板上に 950°C、50 Torr の条件下で MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S を使って成膜した MoS<sub>2</sub> 単層膜を SiO<sub>2</sub>/Si 上に転写し、裏面からミリング加工後、面内配向性を 4D-STEM で評価した結果である。観察は 2 μm 角領域で行い、φ2 nm に絞った電子ビームを 10 nm ピッチで走査して得られた計 4 万点の電子線回折パターンを解析した。数度以下の回転角を持つ青と白の微小領域以外は全て同じ面内方位に配向している。また、緑と赤は Mo-S の結合方向が 180° 反転した領域である。この反転ドメインの解析には、“Friedel 則の破れ”に基づく電子回折強度の非対称性を利用した。図のように緑の領域が圧倒的に優勢であり、反転ドメインの無い成膜が概ね達成されている。MOCVD の MoS<sub>2</sub> 成膜過程では、図 1(b)の AFM 像のような大きさ 0.1~0.2 μm の三角形ドメインの合体を経て連続膜になるが、図 1(a)には coalescence の痕跡である GB や反転領域は少なく、seamless stitching が進んだことがわかる。我々はまた、サファイア上の MoS<sub>2</sub> の成長初期には特定角度で面内回転した核が多いものの、合体とサイズ増大に伴って配向性が向上し、連続膜に至ると単一方位に収斂する様子を in-plane XRD で観測した(図 2)。これらの結果をもとに、vdW エピタキシーの面内配向メカニズムを考察する。

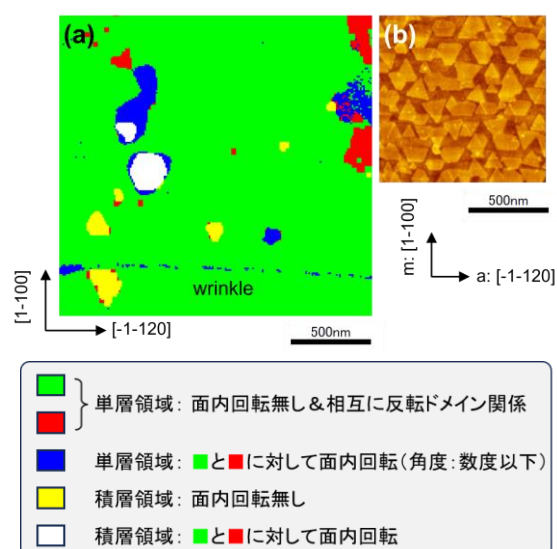


Fig. 1: (a) Orientation map by 4D-STEM on MoS<sub>2</sub> continuous layer grown at 950°C.  
(b) AFM image of MoS<sub>2</sub> isolated domains on sapphire grown at 950°C for 30 min.

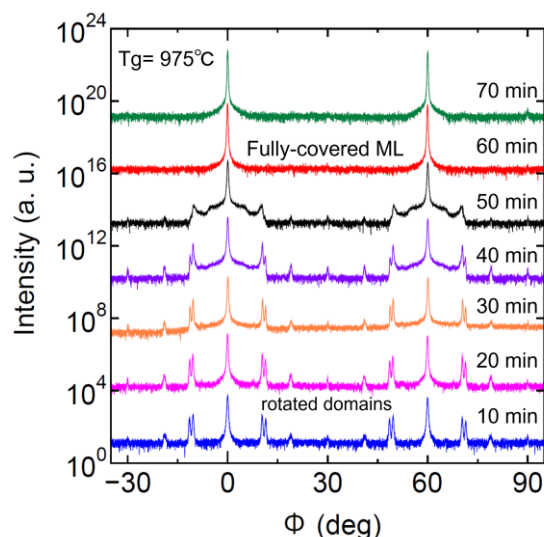


Fig. 2: Evolution of in-plane XRD  $\phi$ -scans on {11-20} planes of monolayer MoS<sub>2</sub> with varying coverages. The samples were grown at 975°C under different growth durations.

[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.



## 有機原料を用いた ALD 法による WS<sub>2</sub> 薄膜成長

### WS<sub>2</sub> thin film deposition by Atomic Layer Deposition using Organic Precursors

○横田浩<sup>1</sup>、町田英明<sup>2</sup>、石川真人<sup>2</sup>、須藤弘<sup>2</sup>、若林整<sup>3</sup>、澤本直美<sup>1,4</sup>、横川凌<sup>1,4</sup>、小椋厚志<sup>1,4</sup>

(1.明治大理工、2.気相成長株式会社、3.東工大、4.明大 MREL)

○H. Yokota<sup>1</sup>, H. Machida<sup>2</sup>, M. Ishikawa<sup>2</sup>, H. Sudoh<sup>2</sup>, H. Wakabayashi<sup>3</sup>,

N. Sawamoto<sup>1,4</sup>, R. Yokogawa<sup>1,4</sup>, and A. Ogura<sup>1,4</sup>

(1. School of Science and Technology, Meiji Univ., 2. Gas-phase Growth Ltd., 3. Tokyo Tech,

4. Meiji Renewable Energy Laboratory, Meiji Univ.)

E-mail: ce241045@meiji.ac.jp

**背景:** 二硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)は代表的な 2 次元層状遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)材料であり、高キャリア移動度を有し、層数に応じてバンドギャップが変化する性質から、次世代半導体デバイス材料として注目されている。特に、数層以下の WS<sub>2</sub> は次世代 LSI のチャンネル材料として有望である[1]。これまで、我々は低温成膜が可能な新規原料を開発し、MOCVD 成膜を行ってきた[2]。本研究では、より膜均一性や層数制御性が高い ALD 法を適用することを試みた。

**実験:** W 前駆体として n-BuNC-W(CO)<sub>5</sub>、S 前駆体として(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>を用い、基板温度 370°Cでサファイア基板(0001)上に WS<sub>2</sub> 薄膜を ALD 成膜した。成膜時の原料供給は“S 供給 25 秒+ベント+W 供給 25 秒+ベント”を 1 サイクルとして最後に S 供給 25 秒を行った[3]。これを 3 サイクル~7 サイクル行った。成膜した膜は、透過電子顕微鏡(TEM)、ラマン分光法(励起波長:355 nm)により評価した。その後、Ti/Au または Bi を WS<sub>2</sub> 薄膜に 60 nm 蒸着し、I-V 特性を評価した。

**結果:** サファイア基板上に 3 サイクル、5 サイクル、7 サイクルで ALD 成膜された WS<sub>2</sub> 薄膜のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。356 cm<sup>-1</sup> 近傍に 2LA(M)モード及び面内振動(E<sub>1g</sub>)モード、417 cm<sup>-1</sup> 近傍にサファイア基板(0001)のピーク及び面外振動(A<sub>1g</sub>)モードが観測された。上記 2 つの波数差と ALD サイクル数の関係を Fig. 2 に示す。サイクル数の増加によって波数差が大きくなっていることから層数増加を確認した。また、5 サイクルから 7 サイクルにおいて、波数差の広がりが大きくなっていることから層の一部が縦成長していると考えられる。以上の結果から、ALD 成膜を行うことで、サイクル数によって層数を変化させることができた。

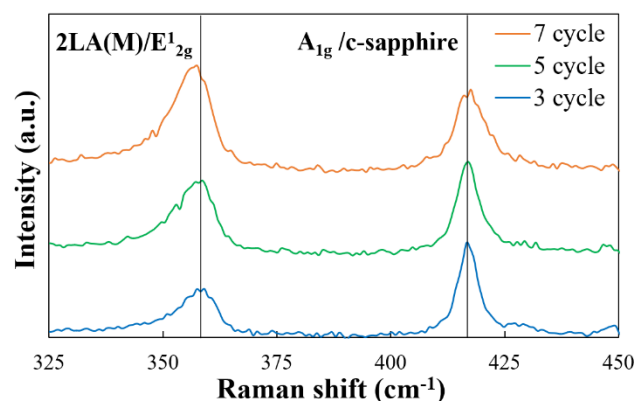


Fig. 1 Raman spectra of E<sub>1g</sub> and A<sub>1g</sub> modes for WS<sub>2</sub> with different number of ALD cycles.

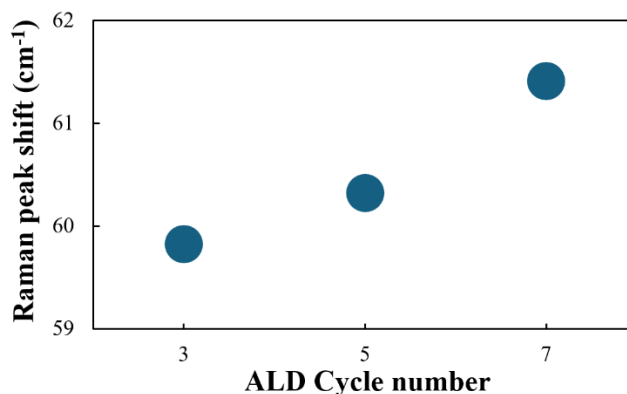


Fig. 2 Relation of the Raman peak shift to the number of ALD cycles.

**謝辞:** 本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点事業(JP011438)の助成を受けたものである。

#### 参考文献:

- [1] M.-Y. Li *et al.*, Proc. IEEE Symp. on VLSI Tech. and Cir., p.290 (2022).
- [2] K. Cho *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, SG1048 (2023).
- [3] 西優貴人 他, 第 71 回応用物理春季学術講演会 24a-31B-4, (2024).

# スパッタリング法による $\text{MoTe}_2$ 組成比制御の検討

## Investigation of $\text{MoTe}_2$ composition ratio control by sputtering method

○中西 大樹<sup>1</sup>、横川 凌<sup>1,2</sup>、小椋 厚志<sup>1,2</sup>

(1. 明治大理工、2. 明大 MREL)

○D. Nakanishi<sup>1</sup>, R. Yokogawa<sup>1,2</sup>, and A. Ogura<sup>1,2</sup>

(1. Meiji Univ., 2. MREL)

E-mail: [ce231056@meiji.ac.jp](mailto:ce231056@meiji.ac.jp)

【序論】ニテル化モリブデン ( $\text{MoTe}_2$ ) は、二次元層状物質であり、Si に近いバンドギャップ (単層: 1.02 eV, 多層: 0.88 eV)[1] やキャリア増幅[2] などの性質から電子デバイスや太陽電池など様々な分野での応用が期待されている。また、半導体 2H 相、金属 1T 相を示し、どちらも室温安定である。広範に用いられているボトムアップの作製手法は、化学気相成長法や原子層堆積法が挙げられるが、我々は、大面積・低温・低不純物薄膜作製を実現できるスパッタリング法に着目している。しかし、低温条件(室温)でのスパッタリング法による成膜では Mo に対し Te の組成が過剰になり、 $\text{MoTe}_2$  作製には追加の高温熱処理が必要であると報告されている[3]、またスパッタパワーと Mo/Te 組成比の関係も明らかになっておらず、 $\text{MoTe}_2$  のスパッタリング成膜に関しては議論の余地がある。上記背景を鑑み、本研究では室温での  $\text{MoTe}_2$  スパッタリング成膜を検討し、組成比と成膜条件を検討した。

【実験方法】RF スパッタリング法により (001)Si 基板上に  $\text{MoTe}_x$  を堆積した。また、ターゲットには、焼結体  $\text{MoTe}_2$  ターゲットを用いた。基板温度を室温に設定し、RF パワーを 50, 100, 150, 200 W と変化させた。また、膜厚は約 10 nm に設定し、Ar 流量に関しては、9 sccm に設定した。これらの試料は X 線光電子分光法 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy) により評価した。得られた光電子スペクトルの面積強度と各元素における相対感度係数を用い、各試料における Te/Mo 比を算出した。

【結果・考察】XPS で測定した 100 W で作製した  $\text{MoTe}_x$  の Mo 3d 光電子スペクトルを Fig. 1, Te 3d5/2 光電子スペクトルを Fig. 2 に示す。また、これらの光電子スペクトルによって算出した Te/Mo 比の RF パワー依存を Fig. 3 に示す。結果、RF パワーを変化することで組成比の制御が可能であることを確認した。さらに、スパッタパワー 100 W において、Te/Mo が化学量論的組成比である 2 に最も近づくことを明らかにした。以上、熱処理前の組成比を整えることにより、過剰 Te を考慮せずに熱処理を行うことができる有効な作製手段の確立を示唆するものであると考えられる。

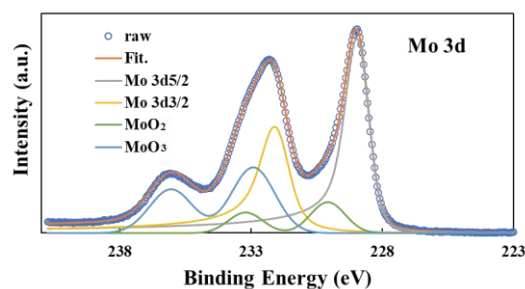


Fig. 1 XPS spectrum of Mo 3d (RT, 100 W).

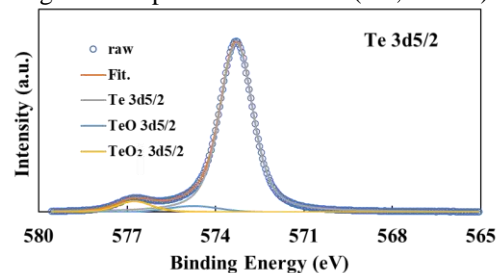


Fig. 2 XPS spectrum of Te 3d5/2 (RT, 100 W).

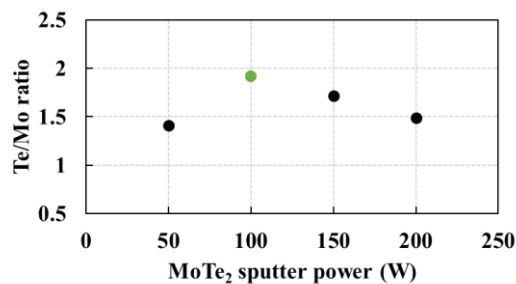


Fig. 3 Sputter power dependence of Te/Mo ratio with power.

【謝辞】本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点事業 JP011438 の助成を受けたものである。

### 【参考文献】

- [1] I. G. Lezama *et al*, 2D materials **2**, 021002 (2014).
- [2] W. Zheng *et al.*, Nano Lett. **20**, 5807 (2020).
- [3] S. Hatayama *et al.*, J. Master. Chem. C **10**, 10627 (2022).

## 粉体ターゲットを用いたスパッタ法で作製した $\text{HfS}_2$ 膜の $\text{H}_2\text{S}$ アニールによる膜質改善

Improvement of film quality by  $\text{H}_2\text{S}$  annealing for  $\text{HfS}_2$  film prepared by sputtering method using powder target

○石川 太一<sup>1</sup>、堀 幸妃<sup>1,2</sup>、岡田 直也<sup>2</sup>、横川 凌<sup>1,3</sup>、小椋 厚志<sup>1,3</sup>

(1. 明治大理工、2. 産総研、3. 明大 MREL)

○T. Ishikawa<sup>1</sup>, K. Hori<sup>1,2</sup>, N. Okada<sup>2</sup>, R. Yokogawa<sup>1,3</sup>, A. Ogura<sup>1,3</sup>

(1. Meiji Univ., 2. AIST, 3. Meiji Renewable Energy Laboratory)

E-mail: ce241047@meiji.ac.jp

**背景:** 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は、次世代電子デバイスへの応用が期待されている二次元層状物質である。中でも  $\text{HfS}_2$  は高電子移動度かつ約 1.2 eV のバンドギャップを持つなど次世代チャネル材料として魅力的な特性を有している。一方で、これまで固体ターゲットを用いたスパッタ法による成膜は困難で、我々は粉体  $\text{HfS}_2$  ターゲットを用いることでスパッタ法による  $\text{HfS}_2$  成膜を報告している[1]。今回、スパッタ法で成膜した  $\text{HfS}_2$  膜を h-BN 保護膜を通して  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中でアニールすることで膜質の改善が確認されたので報告する。

**実験:** 希釈 HF 処理によって自然酸化膜を除去した Si 基板上に純度 99.9% の粉体  $\text{HfS}_2$  をターゲットに用いた RF マグネトロンスパッタリングにより、 $\text{HfS}_2$  膜を成膜した (RF パワー: 100 W、基板温度: 300 °C、チャンパー内 Ar 分圧: 0.5 Pa、製膜時間: 1000 s)。成膜後チャンパーから取り出した試料と、同一チャンパー内でパッシベーション膜として h-BN を同一基板温度、成膜時間 200 s、固体ターゲットを用いたスパッタ法で堆積した試料を作製した。試料取り出し後、100 kPa の  $\text{H}_2\text{S}$  で満たされたアニール炉で 800 °C、40 分間アニール処理を行った。化学結合状態の評価には Al-K $\alpha$  X 線 (1486.6 eV) を用いた X 線電子分光法 (XPS)、結晶状態の評価には UV レーザ (励起波長 355 nm) を用いたラマン分光法を用いた。

**結果:** h-BN パッシベーション無しの試料ではチャンパーから取り出した直後から、酸化が進行し、 $\text{HfS}_2$  膜が確認されなかった。h-BN パッシベーションおよびアニール処理した  $\text{HfS}_2$  膜の Hf4f および S2p 光電子スペクトルをそれぞれ Fig.1 に示す。 $\text{HfS}_2$  の形成が確認でき、ピーク面積と相対感度係数より導出した S/Hf 比は 2.001 であり、化学量論的な値と一致している。 $\text{H}_2\text{S}$  アニールのない試料では S/Hf 比は 1.53 であり[1]、 $\text{H}_2\text{S}$  アニールで S 欠損を適切に補填できていることがわかる。h-BN パッシベーションのある試料の  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気でのアニールの有無による  $\text{HfS}_2$  膜のラマンスペクトルの変化を Fig.2 に示す。どちらも 340  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{A}_{1g}$  モード由来、260  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{E}_g$  モード由来のピーク[2]が確認された。 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気でのアニールを行うことでラマンスペクトルの半値幅が減少し、膜質改善が反映された。以上より、粉体  $\text{HfS}_2$  ターゲットを用いたスパッタ法で成膜した  $\text{HfS}_2$  膜を h-BN パッシベーションを通して  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気でのアニール処理により膜質を改善できることを確認した。

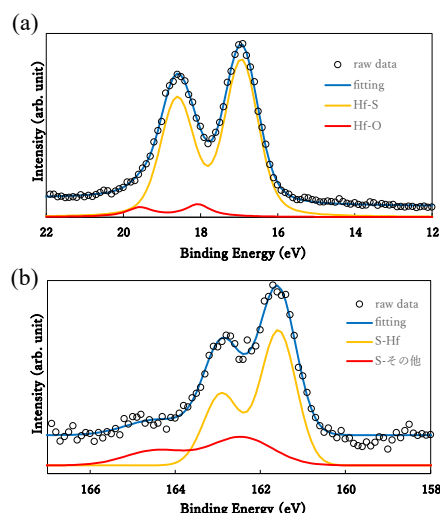


Fig. 1 XPS spectra of (a) Hf4f and (b) S2p for  $\text{HfS}_2$   $\text{H}_2\text{S}$  annealing through h-BN passivation film.

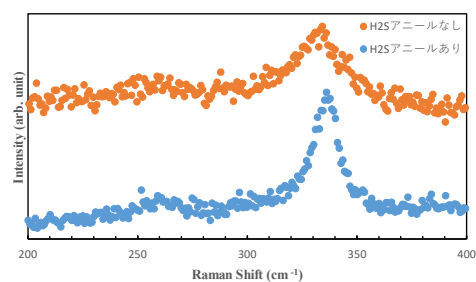


Fig. 2 Raman spectra of  $\text{HfS}_2$  w/ and w/o  $\text{H}_2\text{S}$  annealing.

**謝辞:** 本研究は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点事業 JP011438 の助成を受けたものである。

**参考文献:**

[1] 石川 太一 他, 2023 年秋応物(19p-A202-14).

[2] M. Mattinen *et al.*, Chem. Mater. **31**, 5713 (2019).

## 偏析ゲルマネンの成長機構のその場ラマン散乱分光による解明

Growth mechanism of segregated germanene revealed by in-situ Raman spectroscopy

原子力機構<sup>1</sup>, 東大生研<sup>2</sup>, JFCC<sup>3</sup>, ○寺澤 知潮<sup>1,2</sup>, 勝部 大樹<sup>3</sup>, 矢野 雅大<sup>1</sup>, 小澤 孝拓<sup>2</sup>, 津田 泰孝<sup>1</sup>, 吉越 章隆<sup>1</sup>, 朝岡 秀人<sup>1</sup>, 鈴木 誠也<sup>1</sup>

JAEA<sup>1</sup>, IIS, Univ. of Tokyo<sup>2</sup>, JFCC<sup>3</sup>, °Tomoo Terasawa<sup>1,2</sup>, Daiki Katsube<sup>3</sup>, Masahiro Yano<sup>1</sup>, Takahiro Ozawa<sup>2</sup>, Yasutaka Tsuda<sup>1</sup>, Akitaka Yoshigoe<sup>1</sup>, Hidehito Asaoka<sup>1</sup>, and Seiya Suzuki<sup>1</sup>

E-mail: terasawa.tomoo@jaea.go.jp

【序論】Ge 原子の単層のハニカム格子からなるゲルマネンは、23.9 meV のバンドギャップと線形分散の両立が理論的に予測されており[C. C. Liu, et al., Phys. Rev. B 84, 195430 (2011)]、次世代以降の半導体デバイス材料として合成技術の確立が求められている。柚原らは Ge(111)基板に蒸着した Ag 薄膜の加熱における Ag 薄膜表面へ偏析した Ge 原子からのゲルマネンの形成を報告した [J. Yuhara, et al., ACS Nano, 12, 11632 (2018)]。本手法は、ゲルマネンのラマンスペクトルが観測された数少ない手法であるため [S. Suzuki, et al., Adv. Funct. Mater. 31 2007038 (2021)]、有望な合成手法と言える。しかし、Ag 薄膜表面へ偏析した Ge 原子がどの温度でゲルマネンを形成するかといった成長機構の詳細は未解明であった。そこで本研究では偏析ゲルマネンの成長機構の解明のため、試料冷却過程をその場ラマン分光法および X 線光電子分光法(XPS)により観察した。

【実験】Ge(111)基板に電子ビーム蒸着法で Ag を 150 nm 蒸着し、大気搬送後に真空槽(<10<sup>-5</sup> Pa)で Ar<sup>+</sup>スパッタリングと 500°C 加熱によって清浄化した。その後、励起光波長 473 nm でのその場ラマン散乱分光測定を、室温から 500°C に昇温した時点、500°C から 300°C に冷却した時点、および清浄化後に室温から 300°C に昇温した時点において行った。試料温度は放射温度計で測定した。

【結果】得られたラマンスペクトル(Ag 由来のバックグラウンドを減算)を Figure に示す。500°C(黒線)では Ge 原子は特定の Ge-Ge 結合を持たずに表面近傍に滞在するため[寺澤他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 19a-A202-2 (2023)] Ge 由来のピークは観測されなかった。この試料を 300°C に冷却すると(赤線)、ゲルマネンの面内横光学(oTO)および面外横光学(iTO)フォノンに由来するピークが 160 cm<sup>-1</sup> および 260 cm<sup>-1</sup> に観測された。すなわち、500°C から 300°C への冷却時にゲルマネンが形成した。室温から 300°C に加熱した試料(青線)では sp<sup>3</sup> 結合した Ge の横光学

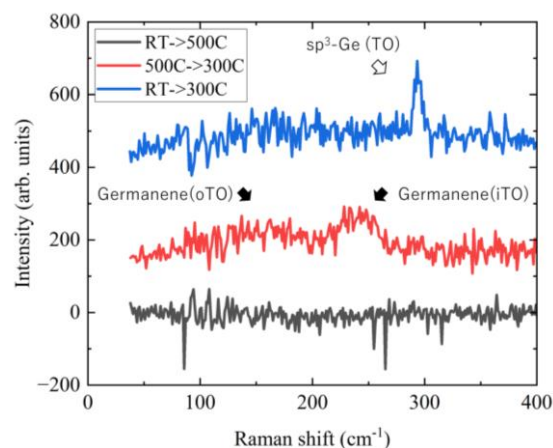


Figure. Raman spectra of Ag surface on Ge (111) substrate at high temperatures.

(TO)フォノンに由来するピークが 300 cm<sup>-1</sup> 付近に観測され、ゲルマネン由来のピークは観測されなかった。これは 300°C における sp<sup>3</sup>-Ge とゲルマネンの形成への速度論の効果を示す。当日は SPring-8BL23SU におけるその場 XPS の結果も合わせて偏析ゲルマネンの成長機構を議論する。



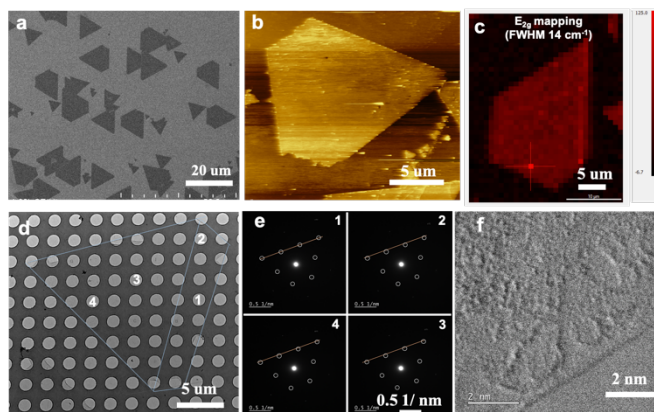
## CVD synthesis of isolated pentagonal h-BN single crystals

Meijo Univ., °Kamal P. Sharma, Takahiro Maruyama

E-mail: [kamalprasads@gmail.com](mailto:kamalprasads@gmail.com)

Hexagonal boron nitride (h-BN), a structural analogue of graphene, is a wide bandgap 2D insulating layered material, consisting of alternating  $sp^2$ -bonded boron and nitrogen atoms [1]. h-BN shows appealing properties such as thermally stable in air up to 800°C, chemical inertness, stable thermal conductivity, and superior elastic properties, and hence has drawn significant attention as a promising material in frontier applications [2]. Although chemical vapor deposition (CVD) technique has developed as the most scalable process to synthesize h-BN on transition metals, the formation of various polygonal-shaped single domain is unclear and are still limited to few microns in their edge length [3, 4]. In this research, we investigated the isolated pentagonal h-BN crystals in single crystallinity prospective.

For h-BN crystals synthesis, bare Cu foils were heated at 26 °C/min to 1050 °C with 100 sccm Ar in horizontal tubular furnace. After annealing the Cu foil for 30 min with 100 sccm Ar, ammonia borate (AB) was evaporated with 100:2 mixtures of Ar and  $H_2$ . To grow h-BN, 2 mg of AB was heated for various growth intervals with different supply rate to study the morphological transition and rapidly cooled down within 30 min. As synthesized h-BN crystals were analyzed by optical microscopy (OM), Raman spectroscopy, FESEM, XPS, AFM, EBSD, and HRTEM.



**Figure 1.** (a) FESEM, (b) AFM, (c) Raman mapping ( $E_{2g}$  vibration mode), and (d) TEM images of typical pentagonal h-BN crystals grown for 38 min with AB heated for 60-65°C. (e) shows SAED taken around 1-4 spot in (d) and (f) shows HRTEM image on edge.

Pentagonal shaped (most dominance) along with regular triangular shaped h-BN crystals (**Fig. 1(a)**) were grown for 38 min with AB heated for 60-65°C. **Fig. b-d** shows the uniformity of pentagonal crystal with sharp and step edges comprising longer and shorter arms respectively. It is believed that merging of small triangular h-BN crystals in different fashion produced most of polygonal h-BN crystals and could be polycrystalline<sup>3-4</sup>. SAED were taken from 1-4 of an isolated pentagonal crystal shows no distinct difference in crystallographic orientations (see **Fig. (e)**) and HRTEM image shows its high crystallinity.

This work was supported in part by Private University Research Branding Project and Nanotechnology platform program from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.

### References

- [1] Kim, K. K. et al., Nano Lett., 12, 161 (2012). [2] Sun, J. et al., Chem. Soc. Rev. 47, 4242 (2018).  
[3] Tay, R. Y. et al. Nanoscale 8, 2434 (2016). [4] Sharma, K.P. et al., CrysEngComm. 20, 550 (2018).

# CVD 成長における Cu(111)上の hBN 島の臨界サイズと形状の理論研究

## Theoretical study on critical size and shape of hBN island on Cu(111) in CVD growth

島根大院自然科学  $\circ$ (M2) 今村 僚, 影島 博之

Shimane Univ.  $\circ$ Ryo Imamura, Hiroyuki Kageshima

E-mail: n23m202@matsu.shimane-u.ac.jp

大面積の hBN を CVD 成長で作成することは、コストと産業応用の両面で都合がよいが、品質に課題を抱えており、その向上が求められている。そのためにも、hBN の詳細な成長メカニズムを様々なスケールで明らかにしたい。そこで、我々はマクロな視点で、hBN 島が自発的に大きくなり始める大きさ、つまり臨界サイズ  $l_c$  と、ミクロな視点で、初期の成長核の詳細な形状の特徴に焦点を当てて研究を行った。今回の発表では、プログラムパッケージ PHASE/0 [1] を用い、vdW-DF2-B86r 汎関数に基づく van der Waals 補正を考慮した第一原理計算によって得られた結果を報告する[2]。

まず、Cu(111) 6×6 モデルの表面上に様々な形状の単層 hBN 島を配置し、形成エネルギーを計算した。次に、この結果を解析することで、形成エネルギーに対するエッジ部分の寄与とエッジでない部分の寄与を表す  $\varepsilon_B$ 、 $\varepsilon_N$ 、 $\varepsilon_{in}$  の値を平均値で算出した。それらの値は、B-rich の場合がそれぞれ、1.02 eV、1.41 eV、-0.02 eV で、N-rich の場合がそれぞれ、1.91 eV、0.52 eV、-0.01 eV である。

$\varepsilon_B$ 、 $\varepsilon_N$ 、 $\varepsilon_{in}$  を用いることで、B エッジの三角形 (TB)、N エッジの三角形 (TN) それぞれの B-rich と N-rich の場合の形成エネルギーが減少し始めるサイズ、つまり  $l_c$  を予測することができる。我々が定めた化学ポテンシャルの条件下において、TB と TN の  $l_c$  は B-rich の場合がそれぞれ、20 nm と 27 nm で、N-rich の

場合がそれぞれ 73 nm と 20 nm となった (図 1)。実験では、化学ポテンシャルをある程度変えられるため、 $l_c$  もそれなりに制御でき、そのため我々の結果は参考値にすぎない。しかし、これらの計算結果から、広い化学ポテンシャルの範囲で TN の方がエネルギー的に安定でできやすく、また TN の方が自発成長しやすいことが分かる。実際の CVD 成長では、三角形の hBN ができることが報告されており[3]、我々の結果を照らし合わせると、実験で見えているのは TN であると考えられる。

一方で、計算した Cu(111)上の hBN 島は理想的な平面ではなく、TN を除いてドーム状に丸まっていることを発見した (図 2)。そして、この丸まりによって、形状特有の  $\varepsilon_{in}$  が下がるという相関関係があるため、初期の各 hBN 島の形成エネルギーは予測値と一致しているとは限らないことが分かった。丸まりは島が小さい時のみに効果が大きい現象であり、成長核の核形成を議論するためには、ミクロとマクロの 2 つの視点が必要であると考えられる。

そして、高品質な hBN 結晶を得るためには、N エッジの三角形の臨界サイズを大きくするような成長条件を探ることが重要である。

本研究の一部は、富岳及び、東京大学物性研究所スーパーコンピュータを用いて行われた。また、科研費 (21H01768、21H01394) の支援を一部受けた。

[1] <https://azuma.nims.go.jp>.

[2] R. Imamura and H. Kageshima, Jpn. J. Appl. Phys. 63, 04SP39 (2024).

[3] T. A. Chen, et al., Nature 579, 219 (2020).

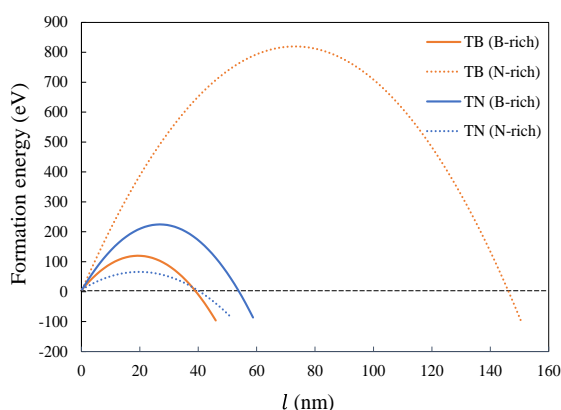


図 1. 形成エネルギーを三角形 hBN 島の一边の長さ  $l$  の関数として予測した図。橙色と青色の線はそれぞれ TB と TN を表している。実線は B-rich に、点線は N-rich に対応する。

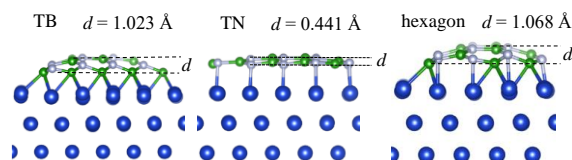


図 2. Cu(111) 上の六員環 10 個の大きさの TB、TN 及び六角形島 (hexagon) の側面図。 $d$  は、Cu 表面から最も遠い原子と最も近い原子の距離で、丸まりの程度を表している。青、緑、銀色の球はそれぞれ Cu、B、N 原子を表している。

## GaS/GaSe ヘテロ構造ナノベルトの成長

### Growth technique of GaS/GaSe heterostructure nanobelt

NTT 物性基礎研, °遠藤 由大, 関根 佳明, 谷保 芳孝

NTT Basic Research Lab., °Yukihiro Endo, Yoshiaki Sekine, Yoshitaka Taniyasu

E-mail: yukihiro.endo@ntt.com

III-VI族原子層半導体(GaS, GaSe, InS, InSe)は赤外～可視光領域にバンドギャップを有する[1-3]。光デバイス应用にはヘテロ構造作製技術の確立が重要であるが、III-VI族原子層半導体の研究例は少ない[4]。最近、我々はIII-VI族原子層半導体の結晶相制御技術を有機金属気相成長(MOCVD)法により確立し、さらにIII-VI族原子層半導体ナノベルトを自己触媒 Vapor-Liquid-Solid (VLS)成長により合成できることを報告してきた[5-7]。本研究では、Ga 触媒に供給する S と Se 原料の切り替えによる GaS/GaSe ヘテロ構造のナノベルト成長を試み、そのヘテロ界面の組成制御性を調べた。

GaS/GaSe ナノベルトはサファイア基板上に MOCVD 法により成長した。原料にはトリエチルガリウム(TEG)とジエチルスルフィド(DES)およびジエチルセレン(DESe)を用いた。キャリアガスには Ar を用いた。成長温度 690°Cにおいて、GaS の原料(DES + TEG)を 30 分供給(step 1)、次に GaSe の原料(DESe + TEG)を 1 分供給(step 2)、最後に GaS の原料(DES + TEG)を 30 分供給した(step 3)。step1 から step2 への切り替えでは GaS から GaSe に、step2 から step3 への切り替えでは GaSe から GaS に組成を変化させている。

ナノベルトの光学顕微鏡像を図 1(a)に示す。Ga 触媒は成長の進行方向に位置することから、ナノベルトの成長方向は黄色矢印方向である。ナノベルトの組成変化を調べるため、各十字マーカーで示す位置でラマン分光測定を行った[図 1(b)]。Region 1 では、Ga-S 由来の  $A_1$  モードのピークが観測された。Region 2 では、Ga-S および Ga-Se 由来の  $A_1$  モードに加え、 $GaS_xSe_{1-x}$  混晶形成時に生じる Ga-X (X: S, Se)由来の  $A_1$  モードのピークが観測された。Region 3 では、Ga-S 由来の  $A_1$  モードのピークのみ観測されているが、そのピーク位置は Region 2 との界面付近でレッドシフトしている。これはヘテロ界面での格子歪みの影響と考えられる。このことから、Region 1 と Region 3 では GaS が成長、Region 2 では  $GaS_xSe_{1-x}$  混晶が成長した GaS/ $GaS_xSe_{1-x}$ /GaS ヘテロ構造が形成していることが分かる。Region 2 に注目すると、step 2 では S 原料を供給していないにもかかわらず、ナノベルトには S が取り込まれて混晶を形成している。この原因は、DES 供給停止後も Ga 触媒内に残存している S がナノベルト形成に寄与する、すなわちリザーバー効果によるものと考えられる。一方、Region 3 のラマンピークは GaS 由来の  $A_1$  ピークのみであり、Se の混在は観測されなかった。

以上より、自己触媒 VLS 成長による GaS/GaSe ナノベルトの成長において、Se 組成は Se 原料供給量により制御可能である一方、S 組成の制御には S 原料供給量に加えて Ga 触媒内にリザーバー効果で残存する S 含有量も考慮する必要があることが分かった。また、Se ではリザーバー効果の影響が観測されなかった理由は、本成長温度において液相 Ga への Se の溶解度が低いこと[8]から説明される。

- [1] Z. Zhang *et al.*, ACS Nano **13**, 13486 (2019).
- [2] C. S. Jung *et al.*, ACS Nano **9**, 9585 (2015).
- [3] S. Demirci *et al.*, PRB. **95**, 115409 (2017).
- [4] M. S. Claro *et al.*, Adv. Funct. Mater. **33**, 2211871 (2023).
- [5] Y. Endo *et al.*, J. Cryst. Growth **631**, 127612 (2024).
- [6] 遠藤他、第 83 回応物秋季学術講演会、21a-C202-5.
- [7] 遠藤他、第 70 回応物春季学術講演会、16a-B414-5.
- [8] H. Suzuki *et al.*, JJAP. **13**, 417 (1974).

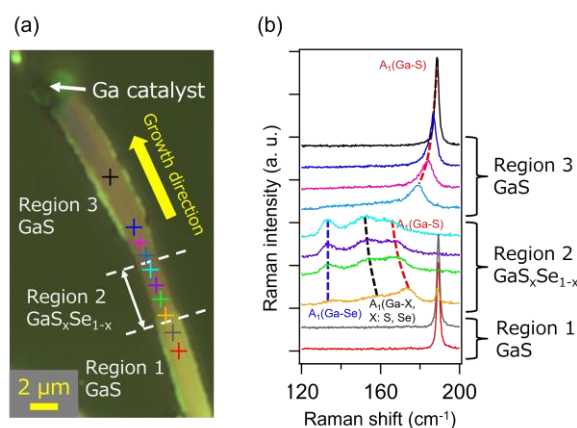


Fig. 1 (a) Optical microscope image and (b) Raman spectra of GaS/ $GaS_xSe_{1-x}$ /GaS heterostructure nanobelt.



# MoS<sub>2</sub> 上への Ag (111) 配向膜形成とグラフェンナノリボンの表面合成

## On-surface synthesis of graphene nanoribbons on Ag(111) thin film grown on MoS<sub>2</sub>

原子力機構<sup>1</sup> °鈴木 誠也<sup>1</sup>, 矢野 雅大<sup>1</sup>

JAEA<sup>1</sup>, °Seiya Suzuki<sup>1</sup>, Masahiro Yano<sup>1</sup>

E-mail: suzuki.seiya35@jaea.go.jp and seiya09417@gmail.com

リボン幅方向の量子効果によりバンドギャップが開くグラフェンナノリボン(GNR)は、グラフェンのギャップレス問題を解決する半導体材料である。表面重合で形成される GNR は、前駆体分子の構造を反映してリボン幅やエッジ構造を原子レベルで制御できる。GNR の表面重合基板は Ag(111)などの単結晶表面が理想的であるが、工業的には合成基板が高コストになる課題がある。

本研究では、剥離転写した多層 MoS<sub>2</sub> 上に Ag 薄膜を成膜してポストアニールすることで、Ag が[111]方位に高配向し、GNR の合成基板として利用できることを見出した(図 1a)。図 1b のラマンスペクトルに示すように、G(~1610 cm<sup>-1</sup>)、D(~1345cm<sup>-1</sup>)、Radial breathing like mode(RBLM, ~395cm<sup>-1</sup>)などの特徴的なピークから GNR 形成が観察された。図 1c は 800 °Cでポストアニールした MoS<sub>2</sub> 上 Ag 薄膜の逆極点図方位(IPF)マップである。Ag が完全に[111]方位に配向していることが分かる。図 1d,e は MoS<sub>2</sub> 上とグラファイト(HOPG)上の Ag 薄膜の極点図である。同じファンデルワールス表面でも、HOPG 上ではランダムな方位を取るが、MoS<sub>2</sub> 上では 120° ずつ異なる 6 方位(ダブルドメイン含む)に配向することが分かった。原子間力顕微鏡(AFM)により蒸着初期の Ag の表面形態を観察し、HOPG 上は Ag が粒状に堆積するが(図 1g)、MoS<sub>2</sub> 上では Ag が高い濡れ性を示すことが分かった(図 1f)。発表では MoS<sub>2</sub> が Ag の配向性に及ぼす影響を議論する。

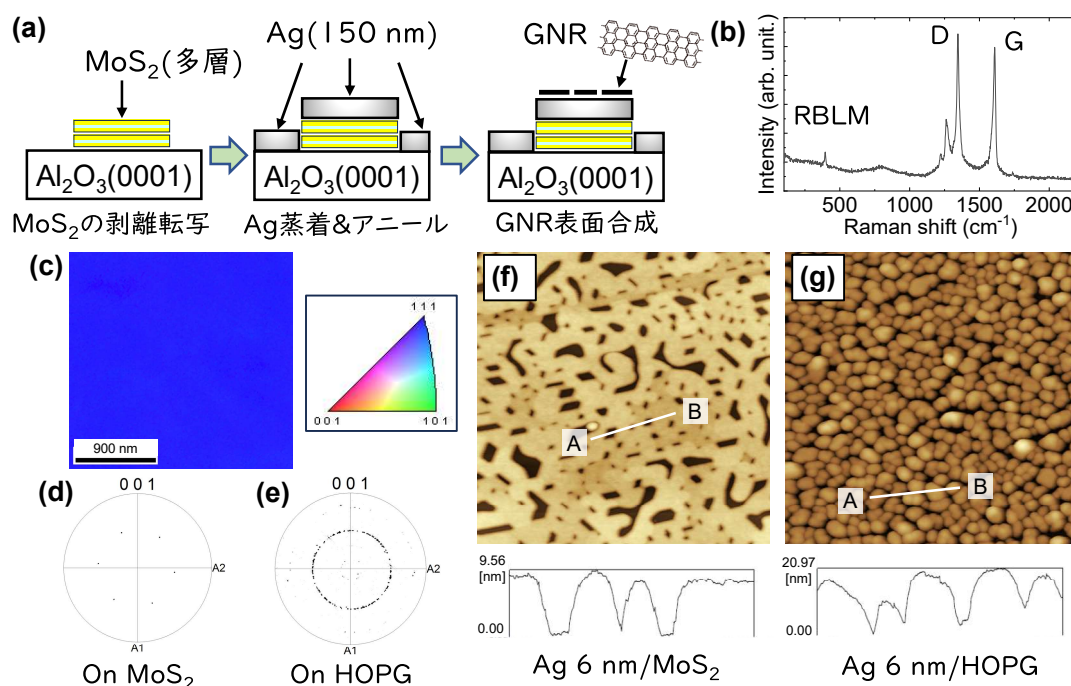


図 1. (a) GNR 合成の模式図 (b)合成した GNR のラマンスペクトル (c)ポストアニール後の MoS<sub>2</sub> 上 Ag 薄膜の IPF マップ (d,e) MoS<sub>2</sub> および HOPG 上 Ag(111)薄膜の極点図 (f,g) MoS<sub>2</sub> および HOPG 上の Ag 6 nm 蒸着後(ポストアニール無し)の AFM 像



# Na 触媒法によるグラファイト層間化合物 $LnC_6$ ( $Ln = Sm, Eu, Yb$ ) の合成

Synthesis of graphitic intercalation compounds  $LnC_6$  ( $Ln = Sm, Eu, Yb$ )

by the Na-catalyzed method

産総研<sup>1</sup>、イムラ・ジャパン<sup>2</sup> ○伊豫彰<sup>1</sup>, 藤久裕司<sup>1</sup>、後藤義人<sup>1</sup>、荻野拓<sup>1</sup>, 石田茂之<sup>1</sup>,  
永崎洋<sup>1</sup>, 川島健司<sup>1,2</sup>

AIST<sup>1</sup>, IMRA JAPAN<sup>2</sup> ○Akira Iyo<sup>1</sup>, Hiroshi Fujihisa<sup>1</sup>, Yoshito Gotoh<sup>1</sup>, Shigeyuki Ishida<sup>1</sup>,  
Hiroshi Eisaki<sup>1</sup>, Hiraku Ogino<sup>1</sup>, Kenji Kawashima<sup>1,2</sup>

E-mail: iyo-akira@aist.go.jp

グラファイト層間化合物(GIC)は、グラファイトの層間に様々な原子や分子がインターカレーションすることで生じる。GIC はリチウムイオン二次電池などへの応用の他、高導電性や水素吸蔵性、超伝導性などの機能を利用した応用が期待される。前学会で、Na を触媒として用いることによりアルカリ金属やアルカリ土類金属の GIC が簡便・高速に合成可能なことを紹介した[1,2]。

今回、Na 触媒法をランタノイド( $Ln$ )がインターカレーションされた  $GIC(LnC_6)$ の合成に適用した。 $LnC_6$  合成には、これまで溶融合金法や溶融塩法が適用されてきたが、これらの方法では、350℃で約1週間という時間のかかる熱処理を必要とする。また、表面付近のみに GIC が生じやすいなどの問題があり、均一なバルク試料合成は困難であった。まず、利用可能な全ての  $Ln$  に対して、Na 触媒法を用いた  $AEC_6$  の場合と同様な合成プロセスを実施した。その結果、既存の  $LnC_6$  ( $Ln = Sm, Eu, Yb$ )ではあるものの、それらのバルク試料を高収率かつ高速に合成できることを実証した(Fig. 1)。さらに、Na と C の反応により生成した反応中間体  $NaC_{64}$  が、加熱により  $Ln$  と反応して  $LnC_6$  を形成することも示した。本研究は、Na 触媒法の汎用性を示すとともに  $LnC_6$  の大量生産に向けた基盤を築くことで、超伝導や二次電池材料などへの応用の可能性を開くものである。

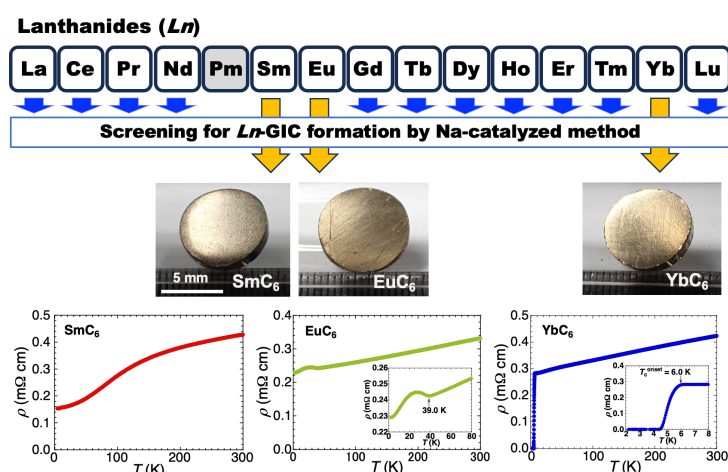


Fig. 1  $LnC_6$  ( $Ln = Sm, Eu, Yb$ ) sintered pellets synthesized using the Na catalyzed method and their temperature dependent resistivity.

[1] A. Iyo et al., *Advanced Materials* **35** (2023) 2209964, <https://doi.org/10.1002/adma.202209964>.

[2] A. Iyo et al., *Carbon* **215** (2023) 118381, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.118381>.

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.3 層状物質

**[19p-A31-1~18] 17.3 層状物質**

[19p-A31-1]

[第56回講演奨励賞受賞記念講演] 二次元磁性層状物質の人工ヘテロ界面におけるバルク光起電力デバイス応用

○朝田 秀一<sup>1</sup>、篠北 啓介<sup>1</sup>、松田 一成<sup>1</sup> (1.京大エネ研)

[19p-A31-2]

2次元半導体トランジスタにおけるスピン注入極性のゲート制御

○植田 暁子<sup>1</sup>、北岡 幸恵<sup>1</sup>、今村 裕志<sup>1</sup> (1.産総研)

[19p-A31-3]

電子輸送層にTi<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXeneを用いた薄膜フレキシブル有機フォトダイオードの開発○佐々木 光生<sup>1</sup>、大井 寛崇<sup>2</sup>、横田 知之<sup>1</sup> (1.東大院、2.日本材料技研)

[19p-A31-4]

スパッタPt電極の適用によるWSe<sub>2</sub> p-FETの向上○(DC)中島 隆一<sup>1</sup>、西村 知紀<sup>1</sup>、金橋 魁利<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>3</sup>、畑山 祥吾<sup>4</sup>、齊藤 雄太<sup>4,6</sup>、入沢 寿史<sup>4</sup>、谷口 尚<sup>5</sup>、渡邊 賢司<sup>5</sup>、長汐 晃輔<sup>1</sup> (1.東京大、2.埼玉大、3.都立大、4.産総研、5.NIMS、6.東北大)

[19p-A31-5]

原子状水素化処理によるn型硫化モリブデン薄膜の作製とnチャンネルTFTの高性能化検討

○李 柯澄<sup>1</sup>、許 誠浩<sup>1</sup>、土田 正道<sup>1</sup>、清水 耕作<sup>1</sup> (1.日大生産工)

[19p-A31-6]

スマネン分子を用いた不揮発メモリと構造依存性

○川合 遼一<sup>1</sup>、桐原 芳治<sup>1</sup>、芦原 栄斗<sup>1</sup>、勝亦 亮介<sup>1</sup>、藤江 麗香<sup>1</sup>、三河 空斗<sup>1</sup>、野平 博司<sup>1</sup>、石川 亮佑<sup>1</sup>、三谷 祐一郎<sup>1</sup> (1.東京都市大)

[19p-A31-7]

単層WSe<sub>2</sub>電流励起発光素子への高密度電流注入○大井 浩司<sup>1</sup>、欧 昊<sup>1</sup>、蒲 江<sup>2</sup>、遠藤 尚彦<sup>3</sup>、宮田 耕充<sup>3</sup>、竹延 大志<sup>1</sup> (1.名大工、2.東工大理、3.都立大理)

[19p-A31-8]

グラフェン/TMD/グラフェン接合におけるスピン保存共鳴トンネル効果

○(M2)川瀬 仁平<sup>1</sup>、瀬尾 優太<sup>1</sup>、小野寺 桃子<sup>1</sup>、張 奕勁<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、守谷 頼<sup>1</sup>、町田 友樹<sup>1</sup> (1.東大生研、2.NIMS)

[19p-A31-9]

hBN上に直接合成したWS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>ヘテロ構造の層間励起子○(D)田母神 唯<sup>1</sup>、張 文金<sup>1</sup>、中西 勇介<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、北浦 良<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大理、2.物材機構)

[19p-A31-10]

[分科内招待講演] WSe<sub>2</sub>上のALD実現に向けたUV-O<sub>3</sub>暴露と真空アニールによる最表面へのSe欠陥導入

○小島 拓也<sup>1</sup>、堀場 大輔<sup>1</sup>、柯 夢南<sup>1</sup>、青木 伸之<sup>1</sup> (1.千葉大工)

---

[19p-A31-11]

トンネルFET用高濃度ソース材料のCVT合成における輸送剤選択

○杉山 紀成<sup>1</sup>、森戸 智<sup>2</sup>、西村 知紀<sup>1</sup>、金橋 魁利<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、長汐 晃輔<sup>1</sup> (1.東大院工、2.埼玉大院理工)

---

[19p-A31-12]

劈開単層MoS<sub>2</sub>のToF-SIMSによるNb不純物均一性評価

○田中 一樹<sup>1</sup>、西村 知紀<sup>1</sup>、金橋 魁利<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、長汐 晃輔<sup>1</sup> (1.東大工、2.埼玉大理)

---

[19p-A31-13]

二重折り畳み4層MoS<sub>2</sub>の構造及び物性評価

○四谷 祥太郎<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>2</sup>、桐谷 乃輔<sup>1</sup> (1.東大院総合、2.都立大理)

---

[19p-A31-14]

Electrostatic properties of boron nitride nanotubes

○Nadia Sultana<sup>1</sup>, Yanlin Gao<sup>1</sup>, Mina Maruyama<sup>1</sup>, Susumu Okada<sup>1</sup> (1.Univ. of Tsukuba)

---

[19p-A31-15]

ドナー性分子接合MoS<sub>2</sub>における電気伝導描像の考察

○松山 圭吾<sup>1</sup>、大熊 光<sup>1</sup>、上野 和紀<sup>1</sup>、桐谷 乃輔<sup>1</sup> (1.東大院総合)

---

[19p-A31-16]

hBN基板上多層Nb<sub>x</sub>Mo<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>面内ヘテロ構造の電子輸送特性

○(M2)戸井田 尚大<sup>1</sup>、山口 将大<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>1</sup>、中西 勇介<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、長汐 晃輔<sup>3</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大物理、2.物材機構、3.東大工)

---

[19p-A31-17]

アミン系分子の表面処理による単層MoS<sub>2</sub>の縮退伝導挙動

○小林 堯史<sup>1</sup>、Jain Puneet<sup>1</sup>、桐谷 乃輔<sup>1</sup> (1.東大院総合)

---

[19p-A31-18]

MoS<sub>2</sub>多層膜の光吸収向上に向けた素子構造の検討

○金 明玉<sup>1</sup>、岡田 至崇<sup>1</sup> (1.東大先端研)

---

## 二次元磁性層状物質の人工ヘテロ界面におけるバルク光起電力デバイス応用

### Bulk photovoltaic effect device in the artificial hetero-interface using 2D magnetic materials

京都大学エネルギー理工学研究所 °朝田 秀一, 篠北 啓介, 松田 一成

Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ. °Shuichi Asada, Keisuke Shinokita and Kazunari Matsuda

E-mail: asada.shuichi.68u@st.kyoto-u.ac.jp

近年、シフト電流と呼ばれる空間反転対称性の破れに起因した、自発的光起電力現象やそれを利用した太陽電池デバイスが基礎・応用の両面から注目を集めている。シフト電流は、バルク光起電力と呼ばれる非線形光起電力現象の1つであり、電子の波動関数の量子力学的位相によって生じるトポロジカルな効果に起因するため、従来の pn 接合とは異なりバンドギャップに縛られない開放電圧などが期待される。そのシフト電流の研究において、空間反転対称性が破れた二次元層状物質の人工ヘテロ構造界面において、実際にシフト電流が発生することが報告された[1]。これは特定の角度で異なる回転対称性を持つ物質を積層することで、ヘテロ構造界面における空間対称性が一軸の鏡面对称性のみに縮退し対称性が破れることに起因している。しかし、シフト電流を含むトポロジカルな効果で発現する自発的起電力現象において、空間・時間反転対称性の破れた系における光電変換特性は十分に解明されていない。

そこで本研究では、空間・時間反転対称性が同時に破れた系として、二次元半導体と反強磁性層状半導体の組み合わせである  $\text{MoS}_2/\text{CrPS}_4$  ヘテロ構造を作製し (Fig. 1 挿入図)、光電変換特性を含むデバイス特性を調べた。 $\text{CrPS}_4$  は高い空気中安定性で知られる層状半導体であり[2]、 $\text{MoS}_2$  と適切な角度で積層することで、その界面で空間対称性が破れシフト電流の発生が予測される。実際に、 $\text{MoS}_2/\text{CrPS}_4$  ヘテロ構造デバイスにレーザーを照射し、その光起電力特性の温度依存性を詳細に測定した。その結果、Fig. 1 に示すように低温領域で急激な自発電流の変化が観測された。シフト電流は、キャリア移動度の影響を受けず温度依存性がないことが知られており[3]、この点から単純なシフト電流だけでは実験結果を説明できない。特に、自発電流の変化を示した 40 K はおよそ  $\text{CrPS}_4$  の磁気相転移温度と合致していることから[4]、 $\text{CrPS}_4$  の反強磁性相の発現に由来した変化であることが示唆される。これは、シフト電流に加え磁性注入電流と呼ばれる運動量空間でのエネルギーバンドの非対称性を由来としたバルク光起電力現象[5]を観測した結果である。さらに、外部磁場依存性を測定することで、 $\text{CrPS}_4$  の磁性状態に強く依存した自発電流の変化が観測され、これを裏付けている。

[1] T. Akamatsu *et al.*, *Science*, **372**, 68 (2021).

[2] J. Son *et al.*, *ACS Nano*, **15**, 16904 (2021).

[3] M. Nakamura *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **113**, 232901 (2018).

[4] J. Lee *et al.*, *ACS Nano*, **11**, 10935 (2017).

[5] H. Wang, and X. Qian, *NPJ Comput. Mater.*, **6**, 199 (2020).

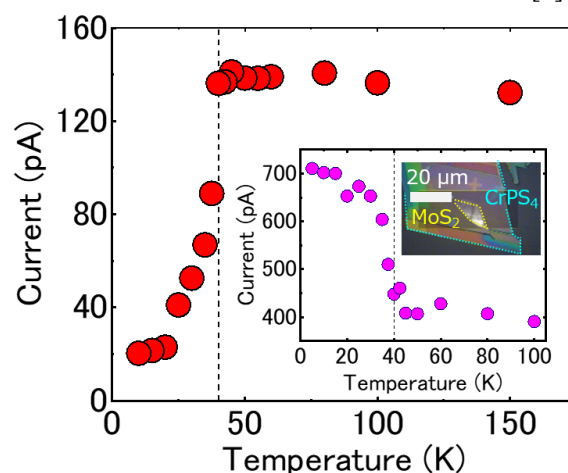


Fig.1  $\text{MoS}_2/\text{CrPS}_4$  ヘテロ構造デバイスの各温度における電流-電圧特性 (挿入図: 自発電流の温度依存性、 $T_N$ : 磁気相転移温度)



## 2次元半導体トランジスタにおけるスピン注入極性のゲート制御

Gate control of spin injection polarity in 2D semiconductor transistors

産総研<sup>1</sup> ○植田 暁子<sup>1</sup>, 北岡 幸恵<sup>1</sup>, 今村 裕志<sup>1</sup>

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)<sup>1</sup>,

○Akiko Ueda<sup>1</sup>, Yukie Kitaoka<sup>1</sup>, Hiroshi Imamura<sup>1</sup>

E-mail: ueda-akiko@aist.go.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)半導体の単層膜は、電気的な制御性に優れ、バンド構造のKバレーとK'バレーに起因して豊富な物性を示す。また、スピン軌道相互作用により、スピンの自由度をバレーの自由度を通して制御することが期待でき、その性質を用いたスピントロニクスが提案されている。しかしながら、半導体中のスピン制御は議論されているものの、2次元層状物質への強磁性体からのスピン注入はあまり議論されていない。

2次元層状物質へ金属が直接、2次元半導体へ接触している場合、電極のエッジにショットキー障壁が形成され、電流は電極のエッジを介して流れる。本研究では、ショットキーコンタクトが形成されている場合のトランジスタのスピン伝導を理解するために、スピン自由度を含めたドリフト拡散方程式およびポアソン方程式を用いたドリフト拡散シミュレーターを作成し、シミュレーションを行なった[1]。

左図のような、強磁性体電極とバックゲート電極を取り付けたMoS<sub>2</sub>のスピンMOSFETを考える。強磁性体のマジョリティスピンの伝導帯の底( $E_{\uparrow}$ )とフェルミエネルギー( $E_F$ )の差を $\Delta E_{\uparrow F} = 10$  eVに固定し、マイノリティスピンの伝導帯の底( $E_{\downarrow}$ )を変化させた。右図のように、スピン注入効率はゲート電圧( $V_g$ )に伴って変化する。 $E_{\downarrow} \ll E_F$ のとき、トンネル効果によってマイノリティスピンのが主にMoS<sub>2</sub>へスピン注入される。一方、 $E_{\downarrow} \sim E_F$ がフェルミエネルギー近傍の場合、ゲート電圧の変化によって、スピン注入の極性がマジョリティスピンのにスイッチすることが分かった。

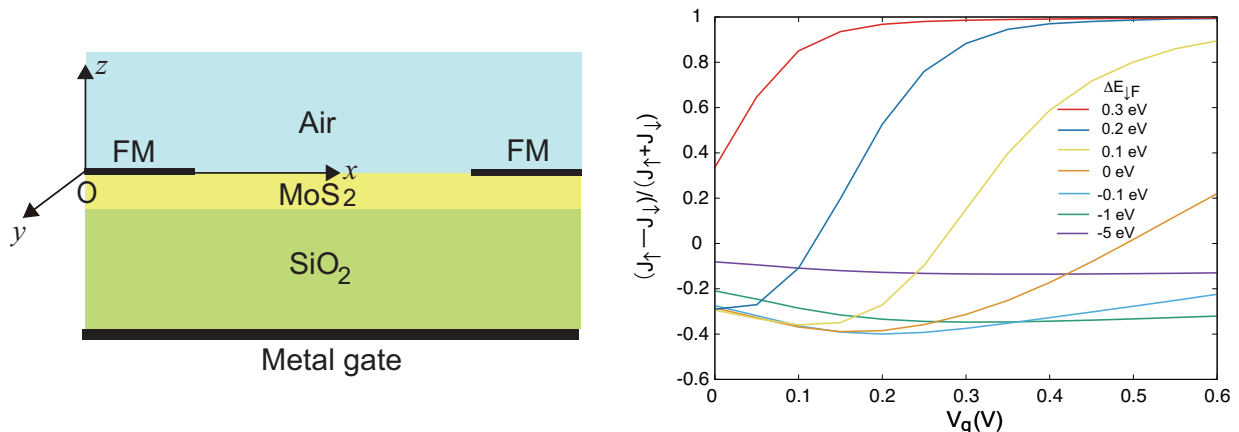


Fig. 1: Simulation model and the spin injection efficiency,  $\frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}}$ , as a function of gate voltage  $V_g$ .  $J_{\uparrow(\downarrow)}$  is a majority-spin (minority-spin) current. The magnetization of contact is set to parallel. We set the Schottky barrier height to 300 meV and the channel length to 30nm.  $V_{ds}=1$ V and spin relaxation time is 40 ps [1].

[1]Akiko Ueda, Yukie Kitaoka, and Hiroshi Imamura, JMMM, Vol. 600, 172099 (2024).

# 電子輸送層に $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene を用いた 薄膜フレキシブル有機フォトダイオードの開発

## Development of thin flexible organic photodiode with $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene electron transport layer

東大工<sup>1</sup>, 日本材料技研<sup>2</sup>, <sup>○</sup>佐々木 光生<sup>1</sup>, 大井 寛崇<sup>2</sup>, 横田 知之<sup>1</sup>

Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Japan Material Technologies Corporation<sup>2</sup> <sup>○</sup>Kosei Sasaki<sup>1</sup>,

Hiroataka Ooi<sup>2</sup>, Tomoyuki Yokota<sup>1</sup>,

E-mail: [sasaki@ntech.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:sasaki@ntech.t.u-tokyo.ac.jp)

【はじめに】有機フォトダイオード(OPD)は、フレキシブル基板上に溶液プロセスを用いて作製することができるため、指に巻き付けることのできるパルスオキシメータなどのヘルスケアデバイスへの応用が期待されている[1]。従来のフォトダイオードの電子輸送層には、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )層などを用いているが、プロセス温度が  $180^\circ\text{C}$  と高温であることが課題となっていた。本研究では、 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 分散液を電子輸送層として用いることで、薄膜フレキシブル基板上に  $120^\circ\text{C}$  以下の低温プロセスで OPD を作製することに成功した。

【実験手法】図 1a に作製した逆型構造の薄膜フレキシブル OPD のデバイス構造を示す。まず、化学気相成長法によって成膜したパリレン基板 ( $1\ \mu\text{m}$ ) 上に表面平坦化のためのバッファ層として SU-8 を成膜した。その上に ITO 電極を成膜し、ITO 電極上に正孔輸送層として PEDOT:PSS をスピンコート法で成膜した。次に、活性層として PMDPP3T と  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  を混合した溶液をスピンコートで成膜し、バルクヘテロ構造を形成した。その後、電子輸送層として  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene 分散液をスピンコートで成膜し、上部電極として銀を真空蒸着で成膜した。最後に封止層としてパリレン ( $1\ \mu\text{m}$ ) を成膜した(図 1b)。

【結果】図 1c に作製した本デバイスの初期  $J$ - $V$  特性と 1000 回の繰り返し曲げ試験(曲げ半径: 3 mm)後の  $J$ - $V$  特性を示す。作製した OPD は、 $-2\ \text{V}$  の駆動電圧の際に暗電流密度が  $2.0 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 、光電流密度が  $1.3 \times 10^{-3}\ \text{A}/\text{cm}^2$  という特性を示した。また 1000 回の曲げ後も安定して動作し、暗電流・光電流密度は初期値の 135%, 89% を維持し、高い機械的安定性が確認できた。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP23H00173 の助成を受けたものです。

【参考文献】[1] T. Yokota, *Advanced Materials*, 33, 2004416 (2021).

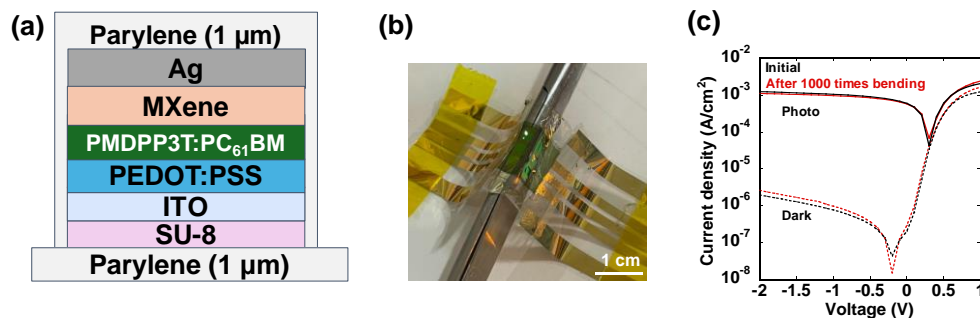


図 1 (a) Device structure (b) Optical image of the device (c)  $J$ - $V$  characteristics

スパッタ Pt 電極の適用による WSe<sub>2</sub> *p*-FET の向上The improvement of WSe<sub>2</sub> *p*-FET by applying sputtered Pt electrodes

東京大<sup>1</sup>, 埼玉大<sup>2</sup>, 都立大<sup>3</sup>, 産総研<sup>4</sup>, NIMS<sup>5</sup>, 東北大<sup>6</sup> ○(DC)中島隆一<sup>1</sup>, 西村知紀<sup>1</sup>, 金橋魁利<sup>1</sup>, 上野啓司<sup>2</sup>, 宮田耕充<sup>3</sup>, 畑山祥吾<sup>4</sup>, 齊藤雄太<sup>4,6</sup>, 入沢寿史<sup>4</sup>, 谷口尚<sup>5</sup>, 渡邊賢司<sup>5</sup>, 長汐晃輔<sup>1</sup>

○(DC)R. Nakajima<sup>1</sup>, T. Nishimura<sup>1</sup>, K. Kanahashi<sup>1</sup>, K. Ueno<sup>2</sup>, Y. Miyata<sup>3</sup>, S. Hatayama<sup>4</sup>, Y. Saito<sup>4,6</sup>, T. Irisawa<sup>4</sup>, T. Taniguchi<sup>5</sup>, K. Watanabe<sup>5</sup>, K. Nagashio<sup>1</sup>  
E-mail: nakajima-ryuichi@g.ecc.u-tokyo.ac.jp



## 【緒言】

二次元半導体チャネルの CMOS 実現には *p* 型 FET の特性向上が必須であるが、コンタクト領域で金属堆積時の欠陥準位形成による伝導帯近傍へのフェルミレベルピニング(FLP)が大きな課題である。電極利用できる安定な金属の中で最も仕事関数が高いのは Pt (~5.7 eV)であるが、融点が 1768°C と高く、スパッタ蒸着や電子線蒸着でのみ堆積が可能である。このため一般に 2 次元材料への欠陥導入が大きい<sup>1</sup>。Pt の電子線蒸着では Chhowalla らが単層 WSe<sub>2</sub> の *p* 型コンタクトを報告しているが<sup>2</sup>, スパッタではバルクへのコンタクト形成に限られている。最先端ロジック向けには極薄チャネルが要求されるため単層へのコンタクト形成は必須である。最近、単層 MoS<sub>2</sub> 上にスパッタにより Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> を堆積し優れた vdW コンタクト形成が報告された<sup>3</sup>。

本研究では、Pt 電極堆積においてスパッタ (QAM-4-ST, ULVAC Corp.) を適用し、単層 WSe<sub>2</sub> へのコンタクト形成を議論する。またスパッタ Pt 電極と WO<sub>x</sub> 形成による電荷移動ドーピングを組み合わせ、トップゲート動作を試みた。

## 【結果及び考察】

90-nm SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 基板上に機械剥離した単層 WSe<sub>2</sub> を転写後、Pt 電極を形成して *I<sub>d</sub>*-*V<sub>bg</sub>* 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。同じ Pt 電極でも電子線蒸着では両極性に留まっているのに対し、スパッタでは *n* 型電流が大きく抑制された *p* 型特性を示した。

次に欠陥形成を調べるために剥離した単層

WSe<sub>2</sub> にスパッタ及び電子線蒸着により 1 nm の Pt を堆積し、室温でのラマン分光測定を行った (Fig. 2a)。電子線蒸着では WSe<sub>2</sub> のラマンピークが明確に確認できるが、スパッタではピークが消失した。一方で、低温 PL (Fig. 2b) では Pt スパッタ後でも WSe<sub>2</sub> のピークが確認でき、欠陥に束縛された励起子ピークは意外にも小さい。ラマン及び PL の結果から、スパッタにより WSe<sub>2</sub> に欠陥が導入されているが、結晶構造はある程度維持されており、Pt との強い相互作用により格子振動が抑制されている状態であると推測される。Fig. 1 においてスパッタで *n* 型電流が抑制された挙動から、スパッタ Pt 電極直下の WSe<sub>2</sub> は欠陥導入が大きいと、通常の面外コンタクトではなくエッジコンタクトを形成している可能性が考えられる。

最後に、h-BN トップゲートを作製した後、コンタクト領域にオゾン酸化を適用した 3 層 WSe<sub>2</sub> デュアルゲートデバイスの *I<sub>d</sub>*-*V<sub>tg</sub>* 特性を Fig. 3 に示す。オゾン酸化によるオン電流増加は、WO<sub>x</sub> による *p* 型ドーピングでショットキー障壁が薄くなりコンタクト抵抗が減少したためと考えられる。Pt 電極と WO<sub>x</sub> 形成を適切に組み合わせたプロセスの最適化によりさらなる特性向上が期待できる。

## 【参考文献】

<sup>1</sup> Z.H. Ni, *et al.*, ACS Nano **2**, 1033 (2008).

<sup>2</sup> Y. Wang, *et al.*, Nature **610**, 61 (2022).

<sup>3</sup> W.H. Chang, *et al.*, Adv Electron Mater **9**, 2201091 (2023).

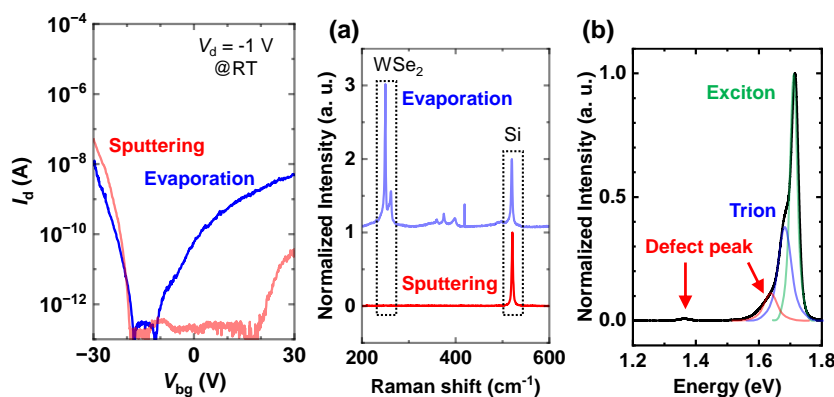


Fig. 1 *I<sub>d</sub>*-*V<sub>bg</sub>* curves of WSe<sub>2</sub> FET with Pt contact.

Fig. 2 (a) Raman and (b) PL spectrum of 1L-WSe<sub>2</sub> with sputtered 1-nm Pt.

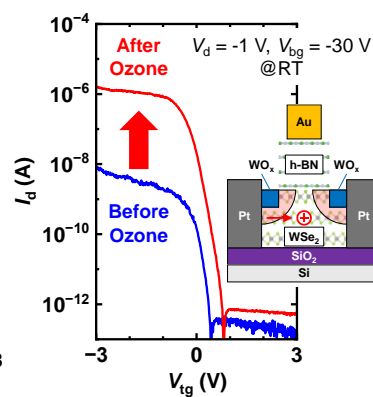


Fig. 3 *I<sub>d</sub>*-*V<sub>tg</sub>* curves before/after ozone oxidation.

原子状水素化処理による n 型硫化モリブデン薄膜の作製と n チャンネル TFT の高性能化検討

Fabrication of n-type MoS<sub>2</sub> by atomic hydrogenation and TFT application

日大(院) ◯(M2)李 柯澄, 許 誠浩, 土田 正道, 清水 耕作

Nihon Univ., ◯Li Kecheng, Xu Chenghao, Tsuchida Masamichi, Kousaku Shimizu

E-mail: [cika23003@g.nihon-u.ac.jp](mailto:cika23003@g.nihon-u.ac.jp)

【背景・目的】近年、層状材料である硫化モリブデン (MoS<sub>2</sub>) は遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDCs) の一つとして注目を集めている。MoS<sub>2</sub>は通常、剥離法、CVD 法を用いる場合は、単結晶の n 型半導体であるが、当研究では、大面積に作製することを目的としてスパッタリング法で MoS<sub>2</sub> 薄膜を作製している。前回の報告[1]では、薄膜が酸素を 0.1%程度含まれていること、また微結晶であることを報告した。さらに第一原理計算より、上記酸素が MoS<sub>2</sub> 薄膜中に取り込まれた結果、価電子帯直上に電子アクセプタ準位を形成することを明らかにした。今回、p 型 MoS<sub>2</sub> を原子状水素処理することにより n 型化させた結果を報告する。

【実験方法】

スパッタリング法により 100W で 20nm の硫化モリブデンを堆積した。タングステンワイヤを用いたホットワイヤ法で原子状水素処理を行った。真空チャンバ内に水素ガスを導入し、1600℃に加熱されたタングステンワイヤで水素を熱分解し、原子状水素を生成した。この後、200℃で 1 時間のアニールを行った。

【結果及び考察】

水素化処理は照射時間 12min で行った (表 1)。前回報告した原子状酸素処理を施したデータと比較し、ほぼ相当な性能を得た。n 型になった原因は原子状水素処理で膜の中に入れた原子状水素は膜中に取り込まれた酸素と結合して水となり、アニールをすることで水が蒸発し、膜から除去されると考えている。

表 1 n 型 MoS<sub>2</sub> TFT の特性

移動度 [cm <sup>2</sup> /Vs]	61.26
SS 値 [mV/dec]	288.28
しきい値 [V]	0.734
ON/OFF [電流比]	9.95×10 <sup>4</sup>

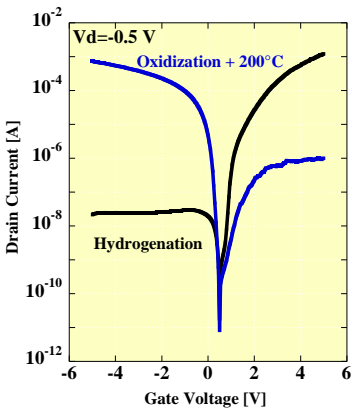


図 1 n 型, p 型特性 TFT の伝達特性

参考文献

[1] 清水 耕作, 李 柯澄, p 型硫化モリブデン TFT の硫化アニール処理による特性改善, 応用物理学会講演会(2024)



## スマネン分子を用いた不揮発メモリと構造依存性

## Study of nonvolatile memory using sumanene molecules and structure dependence

東京都市大学<sup>1</sup>, °川合 遼一<sup>1</sup>, 桐原 芳治<sup>1</sup>, 芦原 栄斗<sup>1</sup>, 勝亦 亮介<sup>1</sup>, 藤江 麗香<sup>1</sup>,  
三河 空斗<sup>1</sup>, 野平 博司<sup>1</sup>, 石川 亮佑<sup>1</sup>, 三谷 祐一郎<sup>1</sup>Tokyo City University.<sup>1</sup>, °Ryoichi Kawai<sup>1</sup>, Yoshiharu Kirihara<sup>1</sup>, Eito Ashihara<sup>1</sup>, Ryosuke Katsumata<sup>1</sup>, Reika Fujie<sup>1</sup>,  
Sorato Mikawa<sup>1</sup>, Hiroshi Nohira<sup>1</sup>, Ryosuke Ishikawa<sup>1</sup>, Yuichiro Mitani<sup>1</sup>E-mail: [g2381230@tcu.ac.jp](mailto:g2381230@tcu.ac.jp)

**はじめに** スマネンは炭素と水素で構成されるお椀状の立体構造を持つ分子 ( $C_{21}H_{12}$ ) である。<sup>1)</sup>その分子を用いたシミュレーション<sup>2)</sup>より着想を得て、私たちは Al/グラフェン/スマネン/グラフェン/ $n^+$ -Si/ Al の積層構造を作製した。そして I-V (電流-電圧) 測定を実施した。その結果、抵抗変化によるメモリ特性を示した。<sup>3,4)</sup>しかしこのメモリ動作が、スマネンによって起こされるものか明らかでない。そこで本研究ではスマネン分子を用いた MIM (Metal-Insulator-Metal) 構造を中心に比較デバイスを作製し、スマネンが抵抗変化を起こす要因であるか I-V 測定を通して実験的に明らかにする。

**実験方法** グラフェンを熱 CVD 法により Cu 上に製膜を行い、単層グラフェンを作製する。これを  $n^+$ -Si 基板上に転写し、その上からトルエンに分散をさせたスマネン溶液を作製した上でスピコートを実施した。さらに熱 CVD 法による単層グラフェンを再び転写してスマネン分子をグラフェンで挟み込み、電極を蒸着により形成する。本研究におけるデバイスの基本構造を図 1 中の挿入図に示す。なおここには示さないが、グラフェンの製膜はラマン分光法により確認している。

**結果および検討** 図 1 は、Ni/グラフェン/スマネン/グラフェン/ $n^+$ -Si/ Al の積層構造を作製し、Ni 電極上から HAXPES 測定を実施した結果である。スマネンは C-H 結合を持つ炭化水素であることから、デバイス作製後に C-H 結合を確認できればデバイス作製プロセス後にスマネンが存在するか確認する指標になると考える。図 1 から積層構造を作製した後も HAXPES 測定により C-H 結合を確認できる。ここから、スマネンがデバイス作製後も存在していると推定できる。作製したデバイスの I-V 測定結果を図 2 に示す。図 2 の結果は  $100^\circ\text{C}$ ・電極面積  $7.9 \times 10^{-5} \text{cm}^2$  の条件で測定を実施している。図 2(a)は Al/グラフェン/スマネン/グラフェン/ $n^+$ -Si/ Al、図 2(b)は Al/グラフェン/グラフェン/ $n^+$ -Si/ Al の構造で測定を実施した。結果から、Al/グラフェン/スマネン/グラフェン/ $n^+$ -Si/ Al の構造において高抵抗-低抵抗スイッチングを起こしていることが分かる。また高抵抗-低抵抗スイッチングによって、常に 2 桁倍程度の ON-OFF 比 ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ) を得られていると分かる。本測定で実施した電圧掃引範囲では、グラフェン 2 層構造が ON-OFF 比が一桁倍前半に落ち着いている。一方でスマネンを挟む構造だと ON-OFF 比が概ね二桁倍程度を満たしている。ここから、メモリとして動作させる際に多値化を行える可能性を秘めていると言える。また少なくとも、スマネン分子をグラフェンの層間に挟むことが抵抗変化スイッチングを生む要因だと言える。本講演ではさらに他の構造で I-V 測定を行うとともに、考え得る抵抗変化メカニズムについて議論していく。

**謝辞** 本研究の一部は、東京都市大学ナノ科学技術学際研究センターの支援を受けたものです。放射光実験は、大型放射光施設 SPring-8 の BL09XU を用いて、高輝度光科学研究センターの承認(JASRI, Proposal No. 2024A1595, 2024A1651) によって実行されました。

**参考文献** 1) S. Higashibayashi and H. Sakurai, Chem. Lett. **40** [2], 122 (2011). 2) M. Maruyama and S. Okada, ACS Appl. Nano Mater. **4** [3], 3007 (2021). 3) E. Ashihara, R. Kawai, R. Ishikawa and Y. Mitani, Jpn. J. Appl. Phys. **63** [4], 04SP35 (2024). 4) R. Kwai, E. Ashihara, R. Ishikawa and Y. Mitani, Jpn. J. Appl. Phys. **63** [4], 04SP05 (2024).

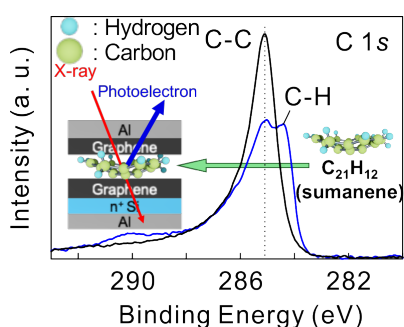


図 2 HAXPES 測定の結果。黒線は  $n^+$  基板のみ、青線はデバイス作製後の C 1s スペクトラム。

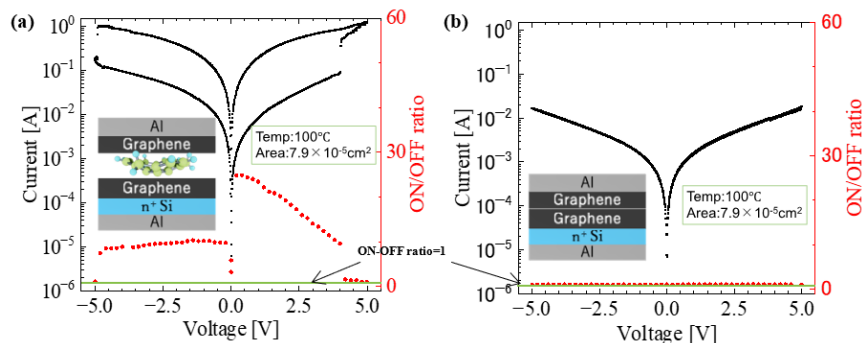


図 1 黒のプロットは I-V 特性。赤のプロットは、各電圧での ON-OFF 比 ( $I_{ON}/I_{OFF}$ )。 (a)スマネンあり。 (b)スマネンなし。

# 単層 WSe<sub>2</sub> 電流励起発光素子への高密度電流注入

## High current density in electric double layer light-emitting devices of WSe<sub>2</sub> monolayers

名大工<sup>1</sup>, 東工大理<sup>2</sup>, 都立大理<sup>3</sup>

○(D)大井 浩司<sup>1</sup>, (P)欧 昊<sup>1</sup>, 蒲 江<sup>2</sup>, 遠藤 尚彦<sup>3</sup>, 宮田 耕充<sup>3</sup>, 竹延 大志<sup>1</sup>

Nagoya Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Tech<sup>2</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>3</sup>

◦Koshi Oi<sup>1</sup>, H. Ou<sup>1</sup>, J. Pu<sup>2</sup>, T. Endo<sup>3</sup>, Y. Miyata<sup>3</sup>, T. Takenobu<sup>1</sup>

E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

VI 族元素の遷移金属ダイカルコゲナイド単層膜 (TMDC : MX<sub>2</sub>, M = Mo or W, X = S or Se) は原子 3 個分の薄さを有する直接遷移型半導体であり、非常に安定な励起子が形成される次世代の発光材料である。当研究グループは、本材料に対し電解質を用いた電気二重層発光素子 (EDLED) を開発し、電流励起による円偏光発光などを報告してきた[1-5]。EDLED は簡便な素子構造と 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> を超える高密度なドーピングによる低抵抗化が魅力だが、印加可能な電圧は電解質の酸化還元電位により制限され、レーザー素子まで見据えた高電流密度の実現は困難であった。現在、単層 TMDC 発光素子における最大電流密度は、我々が達成した 310 kA/cm<sup>2</sup> であり、更なる電圧印加が残された課題である。そこで本研究では、電解質のガラス転移により酸化還元反応を抑え、酸化還元電位を超える電圧印加と報告される最高値を塗り変える高密度な電流注入に挑戦した。

具体的には、室温において素子に電圧を印加し、電気二重層に起因する pn 接合を形成した後、印加電圧を保持しながら電解質のガラス転移温度 (~200K ) 以下まで冷却し、イオンを固定化した。このような状況で酸化還元電位を大幅に超える電圧 (最大 18V) を印加し、明確な EL の観測 (Fig. 1) と印加電圧に依存した電流密度の評価 (Fig. 2) に成功し、報告される全ての単層 TMDC 電流発光素子において最も高密度な電流密度 (680 kA/cm<sup>2</sup>) を実現した。講演では高電流密度印加時の発光特性についても議論する。

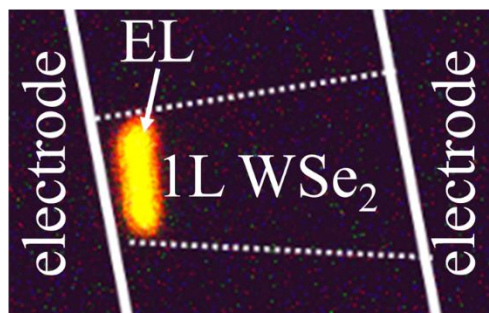


Fig.1: Photo of 1L-WSe<sub>2</sub> EL

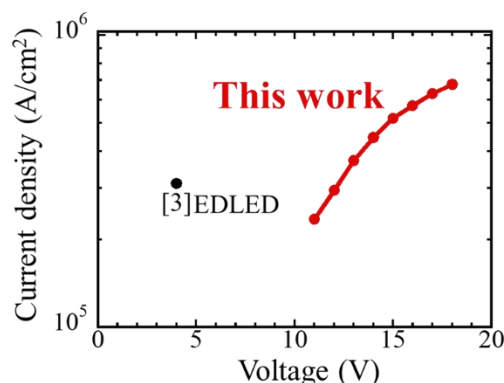


Fig.2: I-V characteristics of 1L-WSe<sub>2</sub>

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

[2] J. Pu, Y. Miyata, T. Takenobu *et al.*, Adv. Mater., 33, 2100601, (2021).

[3] H. Ou, K. Oi, Y. Miyata, T. Takenobu *et al.*, ACS Nano, 15, 12911 – 12921 (2021).

[4] J. Pu, Y. Miyata, T. Takenobu *et al.*, Adv. Mater., 34, 2203250 (2022).

[5] N. Wada, T. Takenobu, Y. Miyata *et al.*, Adv. Funct. Mater., 32, 2203602 (2022).

# グラフェン/TMD/グラフェン接合におけるスピン保存共鳴トンネル効果 Spin-Conserving Resonant Tunneling in Graphene/TMD/Graphene Junction

東大生研<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>

○川瀬仁平<sup>1</sup>, 瀬尾優太<sup>1</sup>, 小野寺桃子<sup>1</sup>, 張奕勁<sup>1</sup>, 渡邊賢司<sup>2</sup>, 谷口尚<sup>2</sup>, 守谷頼<sup>1</sup>, 町田友樹<sup>1</sup>  
IIS, Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>

○Jimpei Kawase<sup>1</sup>, Yuta Seo<sup>1</sup>, Momoko Onodera<sup>1</sup>, Yijin Zhang<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>2</sup>,  
Takashi Taniguchi<sup>2</sup>, Rai Moriya<sup>1</sup>, and Tomoki Machida<sup>1</sup>

グラフェンの内因的なスピン軌道相互作用 (SOC) は無視できるほど小さい。一方、大きな SOC を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) とグラフェンを接合すると、近接効果によりグラフェンに SOC が誘起され、縮退していたグラフェンの Dirac バンドがスピン分裂する。本研究では、グラフェン/TMD/グラフェントunnel接合を作製し、近接誘起 SOC によりスピン分裂した Dirac バンド間のスピンを保存したコヒーレント共鳴トンネルを観測した。

グラフェン/TMD/グラフェントunnel接合において、1.4 K の低温下でトンネル微分コンダクタンスを測定した。トンネル微分コンダクタンスは、ソースとドレインのバンドが交差する点にフェルミ面が達する共鳴条件においてピークを示す。Dirac バンドのスピン分裂に起因して、トンネル微分コンダクタンスのピークは2本に分裂して観測された。

トンネル微分コンダクタンスのピーク位置をシミュレーションすると、キャリアのトンネル前後でスピンの保存する場合と、保存しない場合で共鳴トンネルのピーク位置が異なることが示唆された。このうち、実際の測定で得られたピークはスピンを保存する条件の場合のみであることが明らかになった。

さらに、ピーク位置のフィッティングから、このデバイスにおける近接誘起 SOC の強度を 8.49 meV と見積もった。これは先行研究の面内伝導測定による結果と同等の値である。

以上より、本研究では近接誘起 SOC による Dirac バンドのスピン分裂をスピン保存共鳴トンネル効果を通じて評価することに成功した。

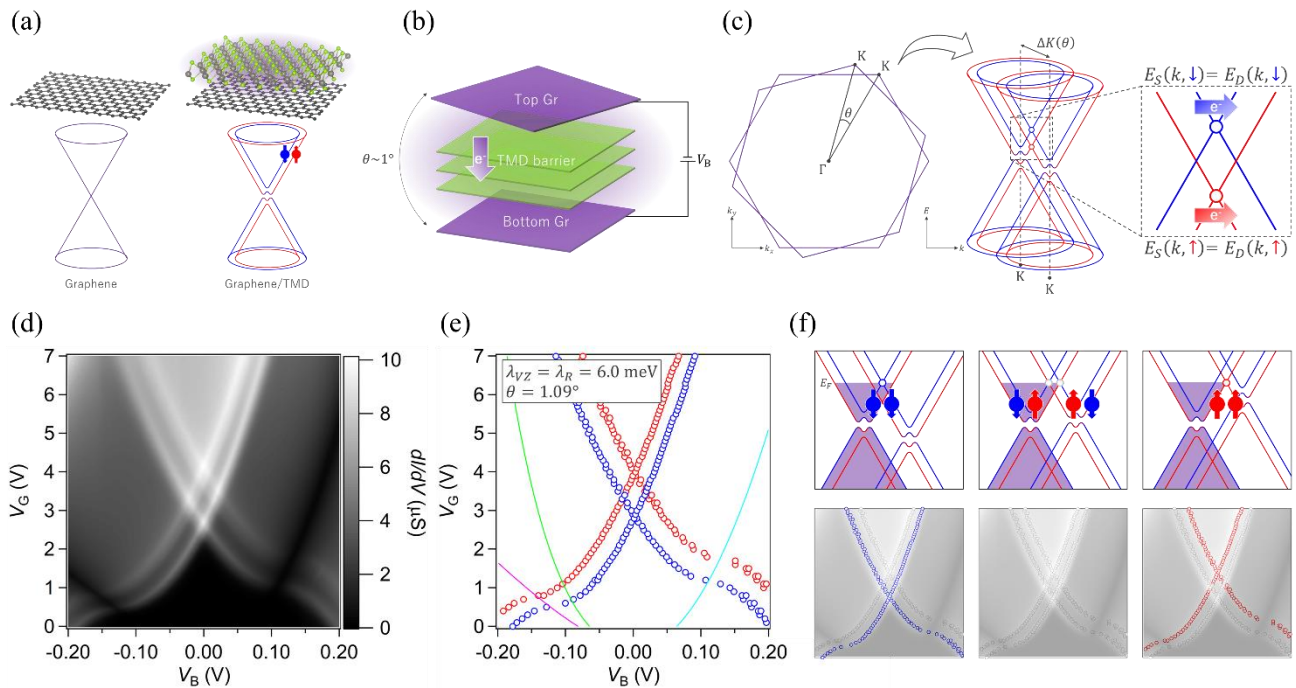


Figure 1. (a) Schematic of proximity effect in graphene/TMD heterojunction. (b) Schematic of graphene/TMD/graphene junction for coherent resonant tunneling measurement. (c) Mechanism of spin-conserved coherent resonant tunneling. (d) Measured differential tunneling conductance of fabricated device. (e) Calculated spin-conserving resonant peaks. Red (blue) points denote resonant condition where up (down) spin is conserved. (f) Band alignment when spin-conserving resonant condition is satisfied, and peaks appear.



# hBN 上に直接合成した WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> ヘテロ構造の層間励起子

## Interlayer excitons in WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterobilayers grown on hexagonal boron nitride

都立大理<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup> ○(D1)田母神 唯<sup>1</sup>, 張 文金<sup>1</sup>, 中西 勇介<sup>1</sup>,

渡邊 賢司<sup>2</sup>, 谷口 尚<sup>2</sup>, 北浦 良<sup>2</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metro. Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, °Yui Tamogami<sup>1</sup>, Wenjin Zhang<sup>1</sup>, Yusuke Nakanishi<sup>1</sup>,

Kenji Watanabe<sup>2</sup>, Takashi Taniguchi<sup>2</sup>, Ryo Kitaura<sup>2</sup>, Yasumitsu Miyata<sup>1</sup>

E-mail: tamogami-yui@ed.tmu.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)の積層ヘテロ構造は、モアレポテンシャルに束縛された励起子の強相関物性より近年注目を集めている[1]。このようなモアレ励起子系では、試料の均一性や不純物の存在によりその発光スペクトルが大きく変化するため、高品質な試料の作製は重要な課題となっている。従来の研究では、主に転写法で作製したヘテロ構造を対象としており、その作製過程で導入される格子歪みや不純物が層間励起子の発光に及ぼす影響については未だ不明な点が多い。一方で、原子レベルで平坦なグラファイトや六方晶窒化ホウ素(hBN)上に直接合成したTMD は、格子歪みが抑制されることが知られている[2]。本研究では、hBN 上への直接合成による WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 二層ヘテロ構造の作製と低温での発光特性について報告する。

化学気相成長法を用いて hBN 上に WS<sub>2</sub> を合成し、有機金属気相成長法を用いて WS<sub>2</sub> 上に WSe<sub>2</sub> を成長させた。7.3 K での発光測定により、極めて低い励起光強度(0.09 nW)で層間励起子に由来する単一の発光ピーク(X<sub>1</sub>)が 1.32 eV に観測された(Fig. 1c)。また、励起光強度の増加に伴い、複数のピーク(X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>)が高エネルギー側に観測された。これらは2個および3個の層間励起子が同一のモアレポテンシャルに束縛された状態による発光と解釈できる[3]。興味深いことに、X<sub>1</sub> ピークは励起光強度に対してブルーシフトし、そのシフト率は先行研究[4]より1桁以上大きい約 120 meV/μW となった。これは、層間励起子の寿命が延びたことで、励起子密度が増加したと解釈できる。本成果は、TMD モアレ超格子の作製における hBN 上直接合成の有用性を示唆している。

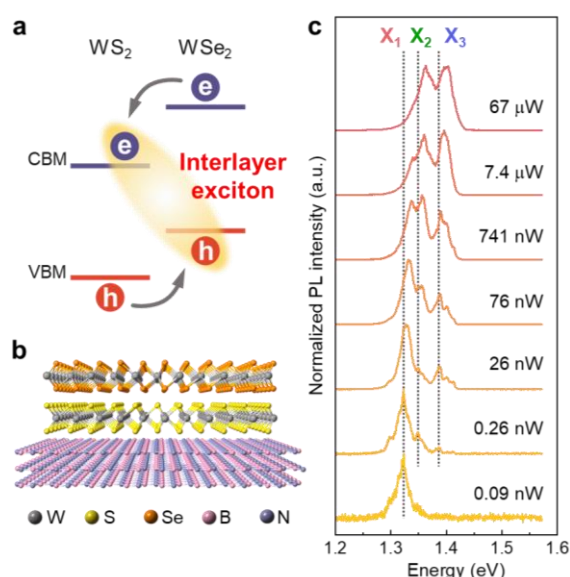


Fig. 1 Schematics of (a) the type-II band alignment and (b) atomic structure of WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterobilayer. (c) Excitation power dependence of PL spectra of WS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterobilayer on hBN.

[1] R. Xiong *et al.*, *Science* **380**, 860 (2023), [2] Y. Kobayashi *et al.*, *ACS Nano* **9**, 4056 (2015), [3] H. Park *et al.*, *Nat. Phys.* **19**, 1286 (2023), [4] X. Sun *et al.*, *Nature* **610**, 478 (2022)



# WSe<sub>2</sub> 上の ALD 実現に向けた UV-O<sub>3</sub> 暴露と真空アニールによる 最表面への Se 欠陥導入

Introduction of Se defects on the surface by UV-O<sub>3</sub> exposure and vacuum annealing to realize ALD on WSe<sub>2</sub>

千葉大<sup>1</sup>, <sup>○</sup>小島 拓也<sup>1</sup>, 堀場 大輔<sup>1</sup>, 柯 夢南<sup>1</sup>, 青木 伸之<sup>1</sup>

ChibaUniv.<sup>1</sup>, <sup>○</sup>Takuya Kojima<sup>1</sup>, Daisuke Horiba<sup>1</sup>, Mengnan Ke<sup>1</sup>, and Nobuyuki Aoki<sup>1</sup>

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.jp

## 1. はじめに

2次元物質の一種である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、半導体的な性質を有し、次世代半導体チャネル材料として期待されている。従来の3次元半導体材料では達成できない積層方向の高集積化が期待される一方、TMDCは表面に未結合手を持たない為、従来高誘電率(high- $k$ )絶縁層の形成で使用されてきた原子層堆積法(ALD)による成膜が困難である事が指摘されている。TMDC上へのALDの実現に有効な手段の確立に向けて、UV-O<sub>3</sub>暴露による表面改質に我々は注目している。先行研究[1]によると、数層のWSe<sub>2</sub>結晶に対し加熱しながらUV-O<sub>3</sub>暴露をする事で、WSe<sub>2</sub>表面が1層ずつ酸化されWO<sub>3</sub>層が形成できると報告されている。WSe<sub>2</sub>結晶表面がWO<sub>3</sub>に完全に覆われると高密度ホールドーピングとなり、ゲート電圧依存性を示さなくなるとされている。

本研究では、WSe<sub>2</sub>試料を加熱せずにUV-O<sub>3</sub>暴露を行い暴露時間経過に対するFET特性の変化を調べた。X線電子分光や各O<sub>3</sub>暴露時間試料上へのALD前後の原子間力顕微鏡(AFM)像の観察も含め、表面改質とALDへの有効性について議論する。

## 2. 実験

3層のWSe<sub>2</sub>は機械的剥離を行い、層数はラマン散乱分光法により判別した。予めCr/Pd(5/10 nm)の電極が積層されているSiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si基板上に、剥離した厚さ約30 nmのh-BNと3層WSe<sub>2</sub>をドライトランスファー法[2]を用いて持ち上げて積層した。その後、WSe<sub>2</sub>上にPt/Au(10/30 nm)電極を取り付けてFETを作製した。作製デバイスをUV-O<sub>3</sub>装置(Filgen, UV253S)を用いて5分毎にO<sub>3</sub>暴露し、真空アニール(~10<sup>-4</sup> Pa, 180 °C, 180 min)の前後でFET特性評価を実施した。また、化学気相成長(CVD)させた単層WSe<sub>2</sub>に対してO<sub>3</sub>暴露を行い、X線電子分光装置(日本電子, JPS-9030)を用いてWSe<sub>2</sub>最表面層におけるO<sub>3</sub>暴露効果の検証を行った。さらにAFM装置(FSM Precision, FM-Nanoview 1000)を用いてWSe<sub>2</sub>バルク表面を各時間O<sub>3</sub>暴露後のALD前後のAFM像を観察した。

## 3. 結果・考察

Fig. (a, b)はO<sub>3</sub>暴露を0, 3, 63分後、さらにO<sub>3</sub>暴露後に真空アニールを行った後の伝達特性である。段階的にO<sub>3</sub>暴露する事でオフ電流の増加を抑え、オン電流値が増加し移動度の向上が確認された。O<sub>3</sub>暴露63分後の伝達特性がp<sup>+</sup>では無い事から、最表面層は全て

がWO<sub>3</sub>に変化していないものと考察した。Fig. (c, d)は、CVD成長させたWSe<sub>2</sub>試料の基板に対して未暴露、O<sub>3</sub>暴露60分後、暴露後に真空アニールを行った後のSe, WのXPSスペクトルを示しており、O<sub>3</sub>暴露を行うとSe-Oピーク(約59 eV)が検出されたが、真空アニール後はSe-Oピークが減少する様子が見られた。一方でSe-Wピーク(55.5 eV)は真空アニール後にも回復の様子が見られない為、Oと共にSeが脱離してSe欠陥が形成されていることが示唆される。Fig. (e, f)は未暴露、O<sub>3</sub>暴露20分後にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10 nm積層させた後のAFM像を示しており被膜率が大幅に向上した事が分かる。しかし均一性や被膜率は十分ではなく、現時点では更なる工夫が必要といえる。

## 4. 結論

3層WSe<sub>2</sub>に対してO<sub>3</sub>暴露と真空アニールを室温で60分間交互に行うことで、p型ドーピング効果が生じ、FET特性の向上が確認された。またXPSスペクトルからO<sub>2</sub>と結合したSeは真空アニールする事で脱離しSe欠陥の生成が示唆された。O<sub>3</sub>暴露後にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を製膜させると被膜性の向上が見られ、条件の最適化を行うことで、欠陥導入されたWSe<sub>2</sub>最表面層をシード層として、high- $k$ 材料を直接にALD成膜出来る可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究は東京エレクトロン(株)の支援を受けておこなわれた。

## 参考文献

- [1] M. Yamamoto et al., *Nano Lett.*, **16**, 2720 (2016).
- [2] L. Wang, et al., *Science*, **342**, 614 (2013).

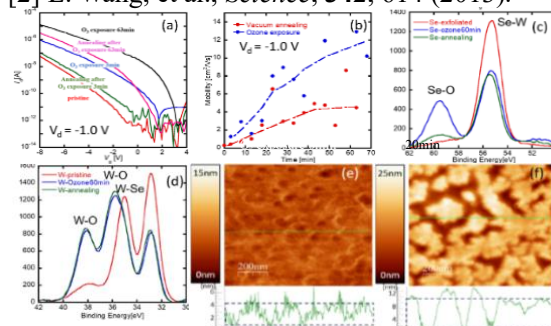


Fig. Transfer curves of Trilayer WSe<sub>2</sub>-FET device with (a) O<sub>3</sub> exposure and vacuum annealing and (b) mobility. (c) Se-3d and (d) W-4f spectrum of monolayer CVD-WSe<sub>2</sub> substrate of pristine, after 60 min O<sub>3</sub> exposure, and vacuum annealing. AFM images after ALD at O<sub>3</sub> exposure time of (e) 0 min and (f) 20 min.

# トンネル FET 用高濃度ソース材料の CVT 合成における輸送剤選択

## Selection of transport agents for CVT synthesis for tunnel FET source material

<sup>1</sup> 東大マテ, <sup>2</sup> 埼玉大院理工, <sup>3</sup> (M1) 杉山紀成<sup>1</sup>, 森戸智<sup>2</sup>, 西村知紀<sup>1</sup>, 金橋魁利<sup>1</sup>, 上野啓司<sup>2</sup>, 長汐晃輔<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UTokyo, <sup>2</sup>Saitama Univ., <sup>3</sup>T. Sugiyama<sup>1</sup>, S. Morito<sup>2</sup>, T. Nishimura<sup>1</sup>, K. Kanahashi<sup>1</sup>, K. Ueno<sup>2</sup>, K. Nagashio<sup>1</sup>

E-mail: sugiyama-toshinari1110@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

### 【緒言】

理想的な界面形成が可能な二次元材料を用いたトンネル FET は, MOSFET 限界の 60 mV/dec を下回るサブスレッショルドスイングが報告され期待が高い. しかし, 2D-TFET のソース材料では,  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度の高濃度ドーピング結晶が必要だが, ドーピング制御が未確立なため, 電界印加による高濃度化や, 欠陥起因で電子ドーピングされた高濃度結晶を用いた”proof-of-concept”に留まっている. このような背景から, 2D-TFET 用ソース材料の置換型ドーピングによるキャリア密度の定量評価及び制御は見過ごされてきた.

我々は, PN 両方にコンタクトが取れる WSe<sub>2</sub>-TFET の CMOS 化を目指している. Nb 置換 P<sup>+</sup> ソース結晶により N 型 TFET を報告したが, N<sup>+</sup> 型結晶は, 1980 年代に化学気相輸送法(CVT)により  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度の Re ドープ WSe<sub>2</sub> 結晶の報告<sup>[1]</sup>があるものの, 最近の先行研究では, 仕込み量 0.5% の Re ドープにおいて, キャリア密度は  $6.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  と低い値に留まっている<sup>[2]</sup>. 本研究では WSe<sub>2</sub> を CVT で合成する際の輸送剤に着目し, 輸送剤の違いによるキャリア密度の変化をホール測定により調べ, 適切な輸送剤の選定を行った.

### 【結果及び考察】

Fig. 1 (a)に本研究で用いた CVT 合成の概要を示す. 仕込み量は Re1%で統一し, 輸送剤として過剰 Se, I<sub>2</sub>, SeCl<sub>4</sub> の3種類を用い合成された WSe<sub>2</sub>を使用した. 原料と輸送剤の比率は過去の

実験を参照した<sup>[3]</sup>. 測定においては, 高精度なキャリア密度測定のために, Fig. 1(b)に示すように CF<sub>4</sub> による形状因子を考慮したホールバー形状への加工を行った.

まず, 各輸送剤の Re1%-WSe<sub>2</sub> 試料と Pristine WSe<sub>2</sub> 試料の低温(4 K)PL 測定を行った. 測定した PL スペクトルを Fig. 2 に示す. PL ピークの強度が Pristine, I<sub>2</sub> 輸送剤, 過剰 Se, SeCl<sub>4</sub> 輸送剤の順に弱くなり, 一般的に置換量の増加に伴いピーク強度は減少することから, SeCl<sub>4</sub> 輸送剤を用いた試料が最もキャリア密度が高いことが予想される.

次にホール測定を行い, キャリア密度を算出した. Fig. 3 に算出したキャリア密度を示す. ホール係数の傾きから, キャリアが電子であることを確認した. キャリア密度の結果は PL スペクトルからの予想と一致し, SeCl<sub>4</sub> 輸送剤, 過剰 Se, I<sub>2</sub> 輸送剤の順にキャリア密度が高く, SeCl<sub>4</sub> 輸送剤の試料では  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  となった. よって SeCl<sub>4</sub> 輸送剤を用いた合成が Re ドープに有効であることが示唆された.

P 型 2D-TFET のソース材料には  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  程度のキャリア密度が必要であり, SeCl<sub>4</sub> 輸送剤を用いて Re の仕込み量を増やすことによって, 目標のキャリア密度を達成できる可能性がある.

### 【参考文献】

- [1] C.A. Koval *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 113, 1987.
- [2] R. Mukherjee *et al.*, *Phys. Rev. Appl.*, **12**, 034011, 2017.
- [3] J. B. Legma *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **130**, 253, 1993.

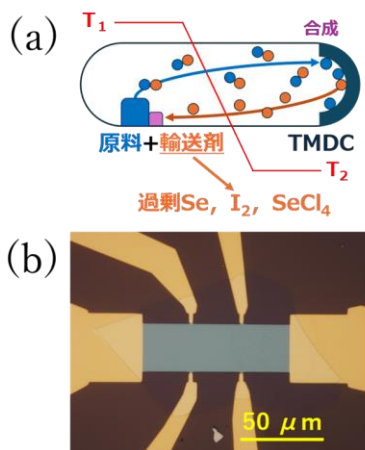


Fig. 1 (a)輸送剤を用いたCVT合成の模式図. (b)形状処理した測定用ホールバーデバイス画像.

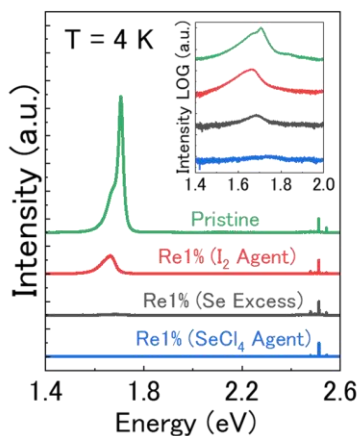


Fig. 2 Pristine WSe<sub>2</sub>と各輸送剤を用いたRe1%ドーピングWSe<sub>2</sub>のPLスペクトル. 挿入図はピークの高対数スケール比較.

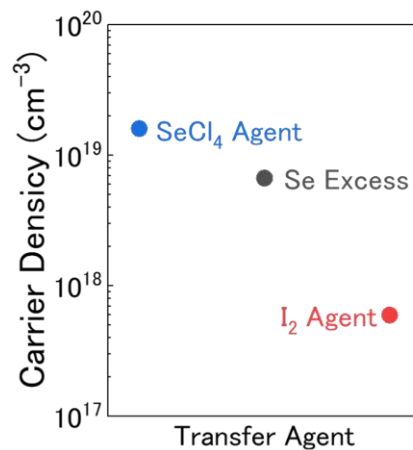


Fig. 3 ホール効果測定から算出した各輸送剤を用いたWSe<sub>2</sub>のキャリア密度の比較.

# 劈開単層 MoS<sub>2</sub> の ToF-SIMS による Nb 不純物均一性評価

## Evaluation of Nb Impurity Uniformity in Monolayer MoS<sub>2</sub> Transfer Film Using ToF-SIMS

<sup>1</sup>東大工, <sup>2</sup>埼玉大理, <sup>3</sup>(M1)田中 一樹<sup>1</sup>, 西村 知紀<sup>1</sup>, 金橋 魁利<sup>1</sup>, 上野 啓司<sup>2</sup>, 長汐 晃輔<sup>1</sup>

<sup>1</sup>UTokyo, <sup>2</sup>Saitama Univ., <sup>3</sup>I. Tanaka<sup>1</sup>, T. Nishimura<sup>1</sup>, K. Kanahashi<sup>1</sup>, K. Ueno<sup>2</sup>, K. Nagashio<sup>1</sup>  
E-mail: tanaka-itsuki803@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

### 【緒言】

MoS<sub>2</sub> の次世代電子デバイス応用のためには、精緻な置換型ドーピング制御が不可欠である。化学気相輸送法 (CVT) による Nb ドープ MoS<sub>2</sub> はバルク成長可能かつ Nb が熱力学的に安定して Mo サイトを置換することで *p* 型を示す材料である。その *p*<sup>+</sup>バルク結晶は、トンネル FET のソース材料や、積層デバイスにおける *p* 型コンタクト等にも利用されているが、転写フレークの不純物濃度ばらつきに関してはその重要性にも拘わらず議論されていない。今回、XPS により決定した 1.24% の平均 Nb 濃度の *p*<sup>+</sup>バルク結晶から剥離・転写した単層フレークの PL 測定において、図 1 のように同一結晶から剥離したにも関わらず Nb 不純物準位由来のピークが大きく異なる結果(赤/青)を得た。これは単層フレーク間で Nb 濃度が大きくばらつくことを示唆している。表面敏感かつ ppm の検出感度を持つ計測手法として Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) があり、基板上に大面積製膜した単層膜中の不純物濃度の定量評価は報告されている<sup>[1]</sup>。一方で、CVT 結晶から転写した数十  $\mu\text{m}$  角の単層フレークにおいて、大面積を必要とする ToF-SIMS 測定はこれまで行われてこなかった。

本研究では ToF-SIMS (PHI TRIFT V nanoTOF) の転写単層フレークへの適応性を検討し、表面汚染の影響を低減させながら単層 MoS<sub>2</sub> 中の不純物濃度の均一性を解明することを目的とした。

### 【結果及び考察】

バルクはテープ剥離、単層は金剥離法<sup>[2]</sup>により 100  $\mu\text{m}$  程度のフレークを SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に転写した。ToF-SIMS 測定は Bi<sub>3</sub><sup>2+</sup> イオンを用いた

ポジティブモードで単層と XPS 測定後のバルクに対して行った。前処理無しの測定(図 2 a)では 92.06 の C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>、92.98 の CHO<sub>5</sub> と 93.07 の C<sub>7</sub>H<sub>9</sub> が表面に吸着していることが確認された。質量分解能に優れるため 2 次元材料の本質的な物性を議論するための表面清浄性の評価が可能である。しかし、有機物の存在によって現れる <sup>92</sup>MoH<sup>+</sup> のピークは <sup>93</sup>Nb<sup>+</sup> ピークと *m/z* = 92.91 で完全に重なるため、正確な Nb カウントが決定できない。そこで、測定前に Ar<sup>+</sup> スパッタを行うことで、単層とバルクの両方に対して MoH<sup>+</sup> のピーク及び有機物ピークの消失を確認した(図 2 b)。転写試料サイズに関しても定量評価に十分なカウントが得られることが分かった。XPS 測定後のバルクの Nb/Mo カウント比から Nb の相対感度係数を求め、図 1 に PL を示したフレークの Nb 濃度を算出した。単層 Nb ドープ MoS<sub>2</sub> はわずか 0.2% ほどの Nb 濃度変化により PL 形状が大きく変化することが分かった。Nb ドープ WSe<sub>2</sub> ではこのような挙動は観察されておらず、MoS<sub>2</sub> 内の Nb 束縛励起子に特有の挙動であると推測される。

単層フレークにおける Nb<sup>+</sup> のイメージングを行ったところ、Nb は面内で均一に分布していることがわかった(図 3)。また、バルク結晶において Ar<sup>+</sup> スパッタ時間による depth profile を求めたところ(図 4)、Nb 濃度の深さ方向依存性はフレーク間のばらつきに比べ小さいことがわかった。フレーク間の濃度バラつきは CVT 成長の初期/後期での Nb 蒸気濃度の違いのため Nb 濃度の異なる結晶塊が生じたためと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] Azimkhan, K. *et al.*, *Adv. Mater.*, 2020, 32: 2005159.  
[2] Desai, S.B. *et al.*, *Adv. Mater.*, 2016, 28: 4053.

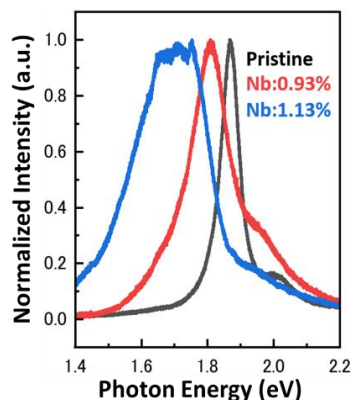


図 1. 単層Nb-MoS<sub>2</sub>のPLスペクトル

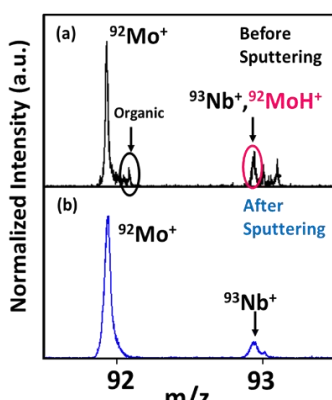


図 2. 単層Nb-MoS<sub>2</sub>のToF-SIMSスペクトル

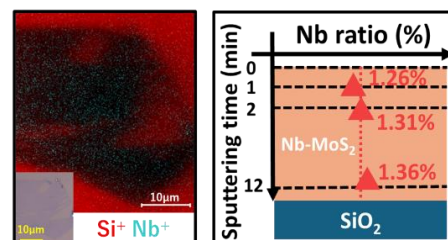


図 3. 単層Nb-MoS<sub>2</sub>のToF-SIMSイメージング

図 4. バルクNb-MoS<sub>2</sub>のNb深さ方向分布



図 5. CVT成長中のNb取り込み模式図



## 二重折り畳み 4 層 MoS<sub>2</sub> の構造及び物性評価

### Structural and material properties evaluation of double-folded four-layer MoS<sub>2</sub>

東大院総合<sup>1</sup>, 都立大理<sup>2</sup>

○四谷祥太郎<sup>1</sup>, 遠藤尚彦<sup>2</sup>, 宮田耕充<sup>2</sup>, 桐谷乃輔<sup>1</sup>

Univ. Tokyo<sup>1</sup>, Tokyo Metro. Univ.<sup>2</sup>

○S. Yotsuya<sup>1</sup>, T. Endo<sup>2</sup>, Y. Miyata<sup>2</sup> and D. Kiriya<sup>1</sup>

E-mail: [kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp](mailto:kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

【はじめに】二次元材料の積層には、積層させる材料の選択による自由度があり、積層角の制御により物性の変調が可能なることから注目が集まっている。現在主に用いられる積層手法は、用意した各二次元材料を機械的転写により積層するものである。前回の本学会において、我々は溶液中に形成される液滴の運動を介して、単層 MoS<sub>2</sub> を 1 度折り畳むことで捻り二層 MoS<sub>2</sub> 構造を形成できることを発表した[1]。本発表では、単層 MoS<sub>2</sub> へ二度折り畳み手法を適用することで、4 層 MoS<sub>2</sub> 構造を形成できることが確認できたため報告する。この結果は処理の回数を変えることで単層からあらゆる層数を持つ構造が形成できる可能性を示唆している。また、Fig. 1(a)に示すように、折り曲げによる積層のため、各層は折り目で繋がっており、折り目自身もカーブした構造であり、通常の積層手法では形成し得ない構造なことから、特異な物性発現の場となる可能性がある。

【実験方法及び結果】化学気相成長させた単層 MoS<sub>2</sub> へ溶液による折り畳み変形処理を 2 度行うことで、4 層 MoS<sub>2</sub> を作製した (Fig. 1(b))。点線①と②は一度目と二度目の折れ線を示す。原子間力顕微鏡 (AFM)により観察すると、段差状の断面と 2 度折り畳まれた 4 層 MoS<sub>2</sub> の基板からの高さが約 7 nm あることを確認した (Fig. 1(c))。また、Fig. 1(b)中の 1 層、2 層(1 度折り畳まれた単層 MoS<sub>2</sub>)、4 層 MoS<sub>2</sub> に対して Photoluminescence (PL)と Raman 分光のスペクトルを測定した (Fig. 1(d),(e))。2 層、4 層 MoS<sub>2</sub> の PL のスペクトルに複数層 MoS<sub>2</sub> に特有の間接遷移由来の発光ピークは確認されず、また Raman 分光における MoS<sub>2</sub> の振動モードである E<sub>12g</sub> と A<sub>1g</sub> のピーク間隔は通常層数の増加に比例してピークが広がるのに対し、層数に対する比例傾向が微小であった。結果より、各層の層間相互作用が天然の MoS<sub>2</sub> に対して弱い、つまり層間距離が広い構造となっているため、通常の 4 層 MoS<sub>2</sub> 厚みである 2.8 nm よりも高くなっており、複数層由来の光学特性の傾向が確認できないのではないかと考える。

当日は、折り畳み積層により形成された、層を共有しながら積層された特異な構造由来の物性についての議論を行いたいと考えている。

【参考文献】[1] S. Yotsuya, *et al.*, 第 71 回応物春講演会 22p-P07-51.

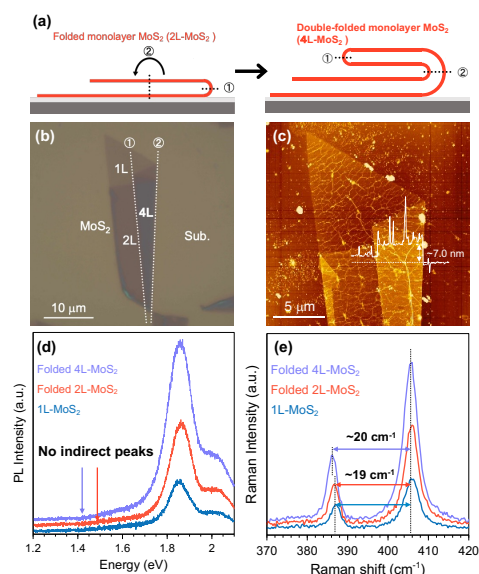


Fig. 1 (a) Schematic image of double folding process of monolayer MoS<sub>2</sub>. (b) Optical microscope images of the double-folded four-layer MoS<sub>2</sub>. (c) AFM observation image of double-folded four-layer MoS<sub>2</sub>. (d) Photoluminescence and (e) Raman spectra of 1L-MoS<sub>2</sub>, folded 2L-MoS<sub>2</sub> and double-folded 4L-MoS<sub>2</sub>.



## Electrostatic properties of boron nitride nanotubes

University of Tsukuba, °Nadia Sultana, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Susumu Okada

E-mail: nsultana@comas-tsukuba.jp

Two-dimensional materials such as graphene, hexagonal boron nitride (hBN), and transition metal dichalcogenides (TMDs) are gaining a lot of attention due to their distinct properties and potential to create new compounds, enabled by weak van der Waals interactions and boundary conditions [1]. For instance, the bilayer hBN with the AB stacking arrangement demonstrates dielectric properties owing to the asymmetric atomic arrangement between the layers [2]. A tubular structure also provides asymmetry in terms of the atomic arrangement leading to unique electrostatic properties of BN nanotubes. Although the electronic structure of BN nanotubes is well established, the electrostatic properties are uncertain regarding the circumference and radial atomic arrangements. Therefore, in this work, we aim to elucidate the electrostatic properties of BN nanotubes using the density functional theory.

Figs. 1(a) and 1(b) show the color and contour plots of the electrostatic potential of (5,5) and (6,6) BN nanotubes, respectively. Here, we found the potential difference between the inner and outer vacuum is sensitive to the tube diameter. The potential difference of (5,5) nanotube is larger than that of (6,6) nanotube owing to the confinement effect of the tube diameter. Furthermore, the potential difference decreases with increasing the tube diameter with odd and even dependence regarding the tube indexes [Fig. 1(c)]. We also demonstrated that the electrostatic potential outside the nanotubes is sensitive to the tube index and inter-wall atomic arrangements.

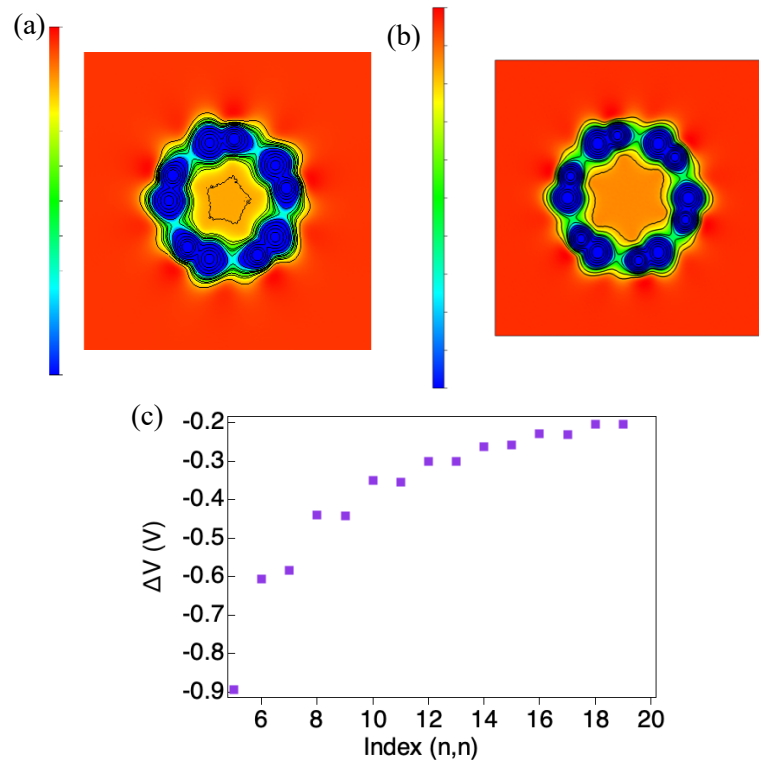


Fig. 1: Color and contour plots of the electrostatic potential of (a) (5,5) and (b) (6,6) BN nanotubes. Red indicates the higher potential, and blue indicates the lower potential. (c) The potential difference between the inner and outer vacuum of BN nanotubes as a function of its index (n, n).

### References

- [1] N. Hamada, et al. Phys. Rev. Lett. **68**,1579 (1992).
- [2] K. Yasuda, et al. Science **372**, 1458 (2021).

# ドナー性分子接合 MoS<sub>2</sub> における電気伝導描像の考察

Layer number dependence of transport in donor molecule/MoS<sub>2</sub> heterostructure

東大院総合, °松山 圭吾, 大熊 光, 上野 和紀, 桐谷 乃輔

The Univ. of Tokyo, °K. Matsuyama, H. Okuma, K. Ueno and D. Kiriya

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

【はじめに】2次元ナノシート状の無機半導体材料である遷移金属カルコゲナイド(TMDC)は、ナノエレクトロニクスや新奇物性探求の対象として注目されている。デバイス特性や物性の制御にはドーピング技術は不可欠であり、その一手法として TMDC/分子間での表面電荷移動相互作用を利用したドーピングが知られている。中でも、電子供与能を持つ有機分子 benzyl viologen (BV)は MoS<sub>2</sub> に接合させることで、伝導状態を半導体から金属へと状態変化できる[1]。その一方で、ドーピングの実効的な深さの情報や、接合分子が散

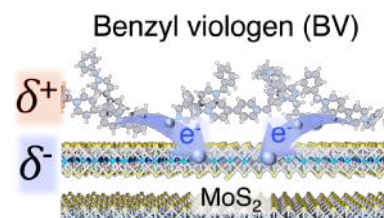


Fig. 1 Schematic illustration of a MoS<sub>2</sub> device with surface-charge doping via BV molecules.

乱源として伝導に及ぼす影響など、電荷移動の描像や分子自身が伝導に及ぼす寄与は依然として明らかではない。本研究では、BV 分子を接合させた MoS<sub>2</sub> デバイスを対象として(Fig. 1)、層数および磁場依存性について伝導測定を試みたので報告する。

【実験方法・結果】2層, 3層, bulk MoS<sub>2</sub> をチャンネルとしたホールバーデバイスにそれぞれ~6 mg/mL の BV 溶液を処理し、2 K-300 K の範囲で4端子測定および Hall 効果測定を実施した。接合デバイスにおけるキャリア濃度  $n$  および移動度の温度依存性を Figure 2 に示す。分子接合による電子ドーピングにより、2層デバイスでは 300 K で高キャリア濃度( $n \sim 8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )を示した一方、250 K-50 K の領域では温度低下につれてキャリア濃度が低下した。この傾向は層数に関わらず確認され、BV 分子/MoS<sub>2</sub> 間のドーピングは温度依存性を有することが示唆された。さらに、2層・3層以上を境界として磁気抵抗挙動やホール抵抗値の線形性に明確に相異なる挙動が示唆された(Fig. 3)。当日は、単層の結果についても比較を行い、伝導機構や磁場依存性の観点から系の電子状態についてより詳細に議論する。【参考文献】 [1] K. Matsuyama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 8163-8170 (2022). 【謝辞】本研究の一部は科研費 (22KJ2628, 23H01798)、JST (創発的研究支援事業, ALCA-Next) の支援にて実施された。

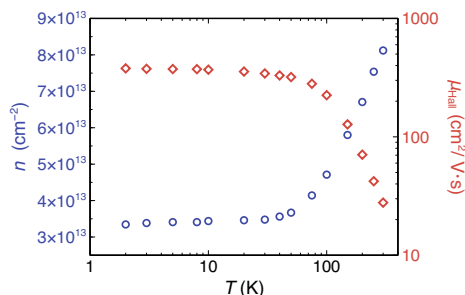


Fig. 2 Temperature dependence of carrier concentration  $n$  and Hall mobility  $\mu_{\text{Hall}}$  in BV-doped bilayer (2L-) MoS<sub>2</sub>.

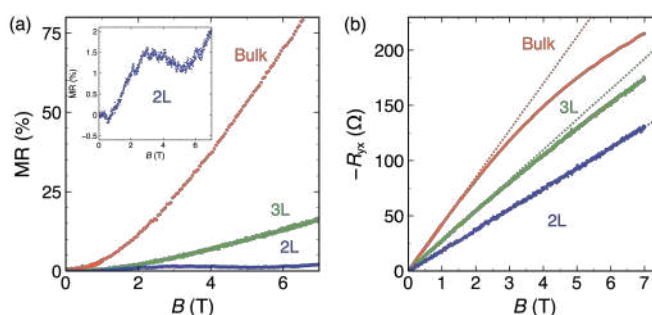


Fig. 3 Layer number dependence of (a) magnetoresistance (MR) and (b) Hall resistance at 2K.

# hBN 基板上多層 $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$ 面内ヘテロ構造の電子輸送特性

## Electrical transport properties of multilayer $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$

### in-plane heterostructures on hBN substrate

都立大理<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, 東大工<sup>3</sup>,

<sup>O(M2)</sup>戸井田 尚大<sup>1</sup>, 山口 将大<sup>1</sup>, 遠藤 尚彦<sup>1</sup>, 中西 勇介<sup>1</sup>, 渡邊 賢司<sup>2</sup>, 谷口 尚<sup>2</sup>,  
長汐 晃輔<sup>3</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metro. Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, Tokyo Univ.<sup>3</sup>

S. Shota<sup>1</sup>, S. Yamaguchi<sup>1</sup>, T. Endo<sup>1</sup>, Y. Nakanishi<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>2</sup>, T. Taniguchi<sup>2</sup>,

K. Nagashio<sup>3</sup>, Y. Miyata<sup>3</sup>,

E-mail: shotatoida@gmail.com

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)の面内ヘテロ構造は、その二次元構造や集積性より、低電圧動作トンネル電界効果トランジスタ(TFET)への応用が期待されている。先行研究では、TFET応用を目指し、化学気相成長(CVD)で作製した多層  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$  面内ヘテロ構造の電子輸送特性が報告されている[1]。しかし、シリコン酸化膜上の試料における TMD/酸化膜界面の不均一性より、その輸送特性は十分に理解されていない。さらなる性能向上のために、より清浄かつ平坦な基板上での輸送特性の理解が必要である。本研究では、六方晶窒化ホウ素(hBN)基板上に転写された多層  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$  面内ヘテロ構造の輸送特性を調べた[2]。

シリコン基板上に多層  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$  フレークを剥離し、その端から CVD により  $\text{MoS}_2$  を成長させて  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$  面内ヘテロ構造を作製した。熱可塑性樹脂を利用したドライ転写法[3]により面内ヘテロ構造、hBN (絶縁膜)、グラファイト (ゲート電極) の順番で積層させシリコン基板上に転写し、最後に In/Au 電極を蒸着した(Fig.1a)。Figure 1b に 40 K における素子の電流電圧特性のゲート電圧依存性を示す。 $\text{MoS}_2$  への電子ドープ濃度の増加に伴い、逆バイアス側の電流の増加、および負正微分抵抗の傾向(NDR trend)が観測された。この結果は、 $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2$  と  $\text{MoS}_2$  の間で Type II から Type III のバンドアラインメントへと遷移し、逆バイアスでバンド間トンネ電流が増加したことで説明できる。発表では、シリコン基板上と hBN 上の電子輸送特性についてより詳細な解析について報告する。

[1] H. Ogura, *et al.*, ACS Nano,17,7, 654 (2023), [2] S. Toida, *et al.*, ACS Nano,17,7, 654 (2023), [3] H. Naito, *et al.*, Nanoscale Adv., 5, 5115 (2022).

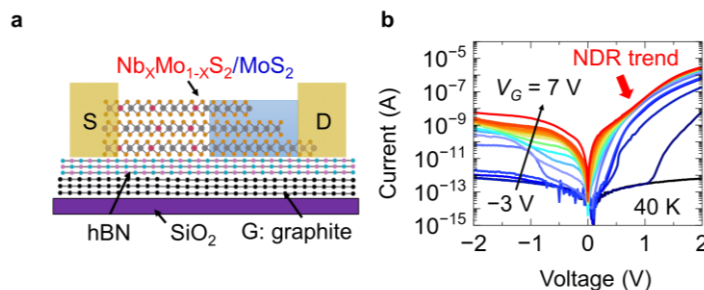


Fig.1 (a) Schematic image of the multilayer  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$  in-plane heterostructure. (b) Gate-voltage-dependent diode properties of the multilayer  $\text{Nb}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_2/\text{MoS}_2$  in-plane heterostructure on hBN at 40 K.

## アミン系分子の表面処理による単層 MoS<sub>2</sub> の縮退伝導挙動

Degenerately doped monolayer MoS<sub>2</sub> using surface treatment by Amine based molecule

東大院総合 ○小林 堯史, Jain Puneet, 桐谷 乃輔

Univ. of Tokyo. °T. Kobayashi, P. Jain, D. Kiriya

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

【はじめに】遷移金属カルコゲナイド(TMDC: Transition metal Dichalcogenide)はわずか 0.7 nm 程度の厚みでありながら、半導体特性を示す層状物質として知られている。理想的には原子レベルで平坦かつダングリングボンドがないことで、Si 半導体になるサブ nm 厚の半導体デバイスの候補として期待されている。一方で、金属/TMDC 界面に生じる接触抵抗がデバイス性能を律速するため、この解決が喫緊の課題である。近年、金属/TMDC 間に分子を挿入する手法が開拓され、接触抵抗の低減が報告された<sup>[1]</sup>。しかし、分子が TMDC の表面と側面のどちらに効果的に相互作用するかなど、相互作用の描像に不明瞭な点も多い。本発表では、TMDC の一種である MoS<sub>2</sub> を対象に、チャンネル長の異なるデバイス(Fig.1a)を作製し、孤立電子対を持つアミン系分子処理をし、チャンネル長の違いによるドーピングの影響について検討したので報告する。

【実験方法及び結果】サファイヤ基板に CVD 成長された単層 MoS<sub>2</sub> に対し、PMMA を用いて SiO<sub>2</sub>/Si 基板に転写した。電極としてビスマス熱蒸着し、反応性イオンエッチングにより同一基板上にチャンネル長の異なるデバイスを作製した。アミン系分子を含む溶液にデバイスを浸漬させ、窒素ブローで乾燥させた。実験結果から、チャンネル長が 5-40 μm の際、伝達特性は n 型の縮退半導体挙動を示した(Fig.1b)。また、大気下で静置すると、時間経過に伴いオフ電流が減少した(Fig.2)。

【まとめ】アミン系分子を用いた溶液処理により 5-40 μm の範囲でチャンネル長によらず、n 型の縮退半導体挙動を確認した。当日は伝達特性や光学測定、原子間力顕微鏡観察の詳細を用いてチャンネル長やチャンネル幅がドーピングに与える影響について報告をする予定である。

### 【参考文献】

[1] Po-Hsun Ho, et al. ACS Nano 2023 , 17 , 3 , 2653–2660.

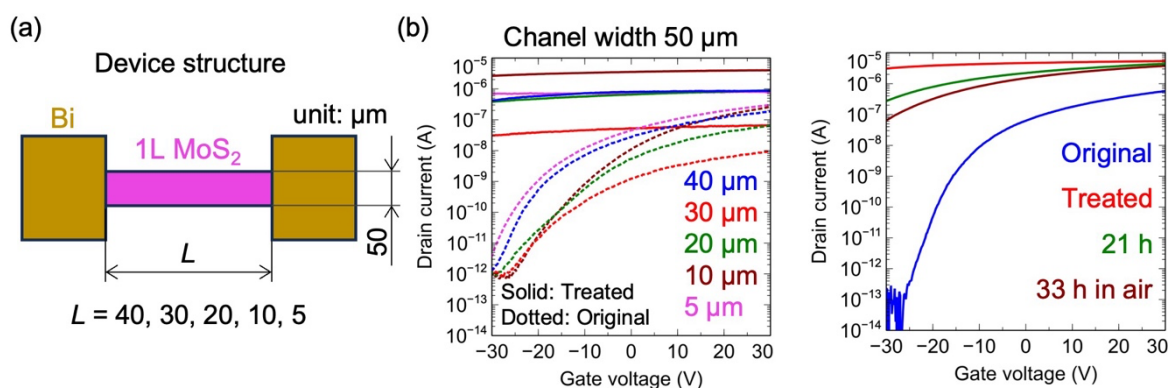


Fig.1 (a) Schematic image of the device structure.  
(b) Transfer characteristic curves for various channel lengths.

Fig.2 Transfer characteristic curves for Checking the air stability.



## MoS<sub>2</sub> 多層膜の光吸収向上に向けた素子構造の検討

### Device Structure Analysis for Light Absorption Enhancement of Multilayer MoS<sub>2</sub>

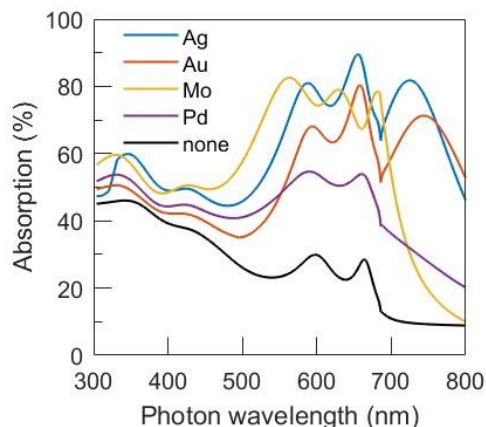
東大先端研<sup>1</sup> ○(P)金明玉<sup>1</sup>, 岡田至崇<sup>1</sup> RCAST, UTokyo.<sup>1</sup>, ○Myeongok Kim<sup>1</sup>, Yoshitaka Okada<sup>1</sup>

E-mail: kim@mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】 高い光吸収係数と面内キャリア移動度を持つ TMDC は、太陽電池の光吸収層として可能性を有するものの、多層膜の場合は間接遷移型となるため、トータルの光吸収率は現状高くない<sup>1)</sup>。そこで本研究では積層 MoS<sub>2</sub> 多層膜太陽電池構造における光吸収の向上に向けて back mirror と anti-reflection coating の最適な構造を検討した。

【方法】 MoS<sub>2</sub> 多層膜の光吸収率を transfer matrix method (TMM) で計算した。計算に用いた MoS<sub>2</sub> の膜厚は反応性スパッタリングで成膜が可能である 20 nm を想定した<sup>2)</sup>。まず、20 nm MoS<sub>2</sub>/200 nm metal 構造で金属による光反射効果を検証し、その上に anti-reflection (AR) coating の膜厚の最適化を行った。また、Fabry-Pérot 効果による光電場増強効果を調べるため、20 nm MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/200 nm metal 構造における計算も行った。back mirror metal には Ag, Au, Mo, Pd を、anti-reflection coating には SiO<sub>2</sub> を用いた。スペクトル全般における光吸収率は、AM1.5G 照射時を想定し、300-800 nm 領域の光電流密度を計算し比較した。

【結果と考察】 一般に metal を back mirror に用いることで単体の MoS<sub>2</sub> より高い光吸収率を得ることができた。特に Ag を用いた場合に高い光吸収率が得られることが分かった(Fig. 1)。また MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Ag 構造では、SiO<sub>2</sub> の膜厚 0-1000 nm とともに MoS<sub>2</sub> の光吸収率が上下するものの、SiO<sub>2</sub> がない構造より高い光吸収率は得られなかった。しかし、SiO<sub>2</sub> を MoS<sub>2</sub> の上部に配置し AR 層として用いた場合、Fabry-Pérot 効果により、MoS<sub>2</sub> の光吸収率が増大し(Fig. 2. (a))、特に SiO<sub>2</sub> の膜厚が 80 nm の時に光電流密



**Figure 1.** Absorption by 20 nm thick MoS<sub>2</sub> with different back mirror metal layer

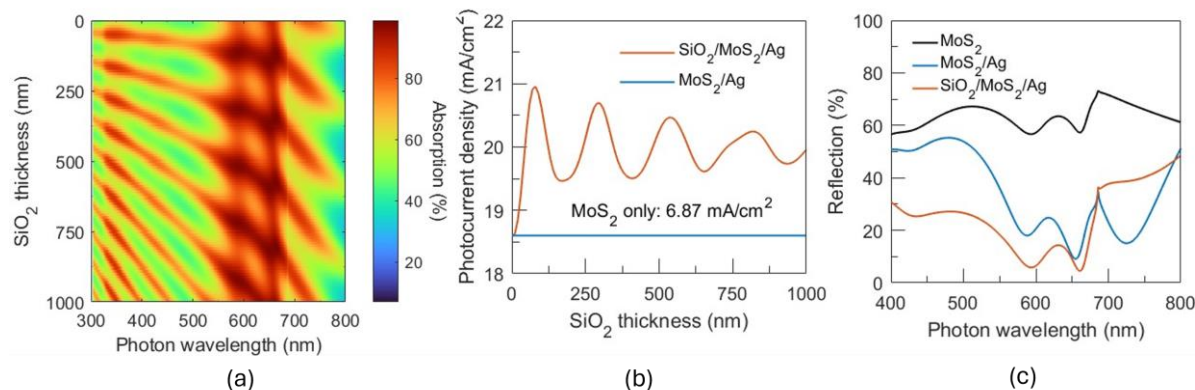
度が最大になった(Fig. 2 (b))。これは MoS<sub>2</sub> 多層膜単体で期待される光電流密度の 3 倍以上に値する。加えて Fig. 2 (c)で示すように AR 層を用いることで表面反射損失が低減され、光吸収率が増大する効果も挙げられる。

【まとめ】 80 nm SiO<sub>2</sub>/20 nm MoS<sub>2</sub>/200 nm Ag の構造では、AM1.5G 照射時の光電流密度が、MoS<sub>2</sub> 多層膜単体と比較して 3 倍以上増大することが分かった。

1) Jariwala et al., *ACS Photonics*, 4 (2017).

2) Kim & Okada *JSAP 84<sup>th</sup> Autumn meeting* 19p-A202-8

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 23K26135 の助成を受けたものである。



**Figure 2.** (a) Absorption and (b) photocurrent density under AM1.5 G in 300-800 nm range by 20 nm thick MoS<sub>2</sub> when top SiO<sub>2</sub> thickness is varied. (c) Comparison of reflection of different structures.

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.3 層状物質

**[20a-A31-1~11] 17.3 層状物質**

[20a-A31-1]

SiC 基板上に直接成長したWS<sub>2</sub>/グラフェンヘテロ構造の構造解析○小川 友以<sup>1</sup>、Erkilic Ufuk<sup>1</sup>、Wang Shengnan<sup>1</sup>、谷保 芳孝<sup>1</sup> (1.NTT 物性科学基礎研)

[20a-A31-2]

Quasi-one-dimensional moiré in large-angle twisted bilayer WTe<sub>2</sub>○Xiaohan Yang<sup>1</sup>, Limi Chen<sup>2</sup>, Yijin Zhang<sup>1</sup>, Kohei Aso<sup>2</sup>, Wataru Yamamori<sup>3</sup>, Rai Moriya<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>4</sup>, Takashi Taniguchi<sup>4</sup>, Takao Sasagawa<sup>3</sup>, Yukiko Yamada-Takamura<sup>2</sup>, Oshima Yoshifumi<sup>2</sup>, Tomoki Machida<sup>1</sup> (1.IIS Univ. Tokyo, 2.JAIST, 3.Tokyo Tech., 4.NIMS)

[20a-A31-3]

偏光顕微鏡による強誘電SnS薄膜の構造相転移とドメイン壁の動的挙動観察

○來村 颯樹<sup>1</sup>、名苗 遼<sup>1</sup>、西村 知紀<sup>1</sup>、金橋 魁利<sup>1</sup>、長汐 晃輔<sup>1</sup> (1.東大マテリアル)

[20a-A31-4]

MOCVD-MoS<sub>2</sub>/sapphireの結晶方位に界面層が与える影響のTEM解析○狩野 絵美<sup>1</sup>、安野 寿輝<sup>1</sup>、楊 旭<sup>1</sup>、佐久間 芳樹<sup>2</sup>、五十嵐 信行<sup>1</sup> (1.名古屋大、2.NIMS)

[20a-A31-5]

ポリマースタンプ押付条件によるバブル構造発生に関する検討

○(M1)小久保 大地<sup>1</sup>、清水 歩<sup>1</sup>、青柳 上<sup>1</sup>、茂木 裕幸<sup>1</sup>、嵐田 雄介<sup>1</sup>、吉田 昭二<sup>1</sup>、武内 修<sup>1</sup>、重川 秀実<sup>1</sup> (1.筑波大数理)

[20a-A31-6]

金を用いた剥離法がグラフェン等層状物質の結晶品質に与える影響

○濱田 葵生<sup>1,2</sup>、唐 超<sup>1,3</sup>、田村 紘一<sup>1,2</sup>、佐藤 昭<sup>1</sup>、尾辻 泰一<sup>1</sup> (1.東北大通研、2.東北大工学研究科、3.東北大学際研)

[20a-A31-7]

層状半導体GeS<sub>2</sub>のレーザー光酸化パターンニング○(M2)田原 匠陽<sup>1</sup>、上野 啓司<sup>2</sup>、野内 亮<sup>1</sup> (1.大阪公立大院工、2.埼玉大院理工)

[20a-A31-8]

Atomic Layer Etching of the Quantum Spin Hall Insulator WTe<sub>2</sub> Towards the Study of Topological Josephson Junction Devices○(P)Michael Daniel Randle<sup>1</sup>, Russell Deacon<sup>1,3</sup>, Manabu Ohtomo<sup>2</sup>, Masayuki Hosoda<sup>2</sup>, Kenji Watanabe<sup>4</sup>, Takashi Taniguchi<sup>5</sup>, Shota Okazaki<sup>6</sup>, Takao Sasagawa<sup>6</sup>, Kenichi Kawaguchi<sup>2</sup>, Shintaro Sato<sup>2</sup>, Koji Ishibashi<sup>1,3</sup> (1.Advanced Device Laboratory, RIKEN, 2.Fujitsu Research, Fujitsu Ltd., 3.RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), 4.Research Center for Electronic and Optical Materials, NIMS, 5.Research Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS, 6.Laboratory for Materials and Structures, TIT)

[20a-A31-9]

ヤヌスTMDの空間選択パターンニング手法の開発

○畢 定坤<sup>1,2</sup>、盧 衛子<sup>1,2</sup>、青木 颯馬<sup>1,2</sup>、孫 田依姍<sup>1,2</sup>、小倉 宏斗<sup>1,2</sup>、加藤 俊顕<sup>1,2</sup> (1.東北大院工、2.東北大材料科学高等研究所)

---

[20a-A31-10]

W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub>原子細線への金属原子挿入と光学特性

○(D)夏井 隆佑<sup>1</sup>、中西 勇介<sup>1</sup>、劉 崢<sup>2</sup>、グエン フン タン<sup>3</sup>、林 永昌<sup>2</sup>、遠藤 尚彦<sup>1</sup>、末永 和知<sup>4</sup>、齋藤 理一郎<sup>3</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大理、2.AIST、3.東北大理、4.阪大産研)

---

[20a-A31-11]

異方的な単層MoS<sub>2</sub>サスペンド構造の励起子特性評価

○(M1)青柳 上<sup>1</sup>、小久保 大地<sup>1</sup>、清水 歩<sup>1</sup>、茂木 裕幸<sup>1</sup>、嵐田 雄介<sup>1</sup>、吉田 昭二<sup>1</sup>、武内 修<sup>1</sup>、重川 秀実<sup>1</sup> (1.筑波大数理)

---

# SiC 基板上に直接成長した WS<sub>2</sub>/グラフェンヘテロ構造の構造解析

## Interface and Surface Analysis of WS<sub>2</sub>/Graphene Heterostructures on SiC substrate

NTT 物性科学基礎研 ○小川 友以、Ufuk Erkilic、Shengnan Wang、谷保 芳孝

NTT BRL ○Yui Ogawa, Ufuk Erkilic, Shengnan Wang, Yoshitaka Taniyasu<sup>1</sup>

E-mail: yui.ogawa@ntt.com

半導体デバイスのさらなる高性能化や微細化・集積化の要求が高まる中、異なる原子層二次元物質(2D 物質) を組み合わせたヘテロ構造の応用が注目されている。2D 物質のヘテロ構造の作製法では機械的剥離-転写法が一般的であるが、デバイス応用に向けては大面積化や清浄なヘテロ界面の形成が可能な直接成長法によるヘテロ構造の作製が望まれる。デバイス作製技術の確立には、アニール等の作製プロセスが積層構造や界面状態に与える影響の理解が重要である。そこで本研究では、大口径ウエハが実用化している SiC 基板上に直接成長法により二硫化タングステン(WS<sub>2</sub>)/グラフェンヘテロ構造を作製し、表面・界面構造に対するアニールの影響を調べたので報告する。

熱分解法により作製したバッファ層/4H-SiC(0001)基板界面を水素終端して得たグラフェン上に、WO<sub>3</sub> と S を原料とした化学気相成長(CVD)法で大気圧にて WS<sub>2</sub> を成長させた。その後、直接成長で得た WS<sub>2</sub>/グラフェンヘテロ構造を超高真空(UHV)中 ( $5.0 \times 10^{-9}$  Torr 以下)300°Cでアニールし、低速電子線回折 (LEED) (室温) および走査型トンネル顕微鏡 (STM) (5K) にて評価した。

アニール前の WS<sub>2</sub>/グラフェンヘテロ構造の LEED パターンでは、WS<sub>2</sub>・グラフェン・SiC の回折がそれぞれ観測され、WS<sub>2</sub> はグラフェンに 0°および 30°の方位に配向成長していることが分かった (図(a))。一方、アニール後の LEED パターン (図(b)) では、赤矢印で示すサテライトパターンが現れ、グラフェン/SiC 基板間では  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  再構成が起きていることが示唆された。STM 観察像において WS<sub>2</sub> の原子像 (格子定数 0.32nm) が得られる観察条件 ( $V_{tip} = 1.5$  V,  $I_t = 250$  pA) でモアレ超格子の周期を測定したところ、アニール前は 1.2 nm と WS<sub>2</sub>/グラフェンの 0°回転のモアレ超格子に一致し (図(c))、アニール後は 1.8 nm と異なるモアレ超格子が観察された (図(d))。界面の再構成によりグラフェンは SiC 基板と強い相互作用を有し、WS<sub>2</sub>/SiC 基板のモアレ超格子が観察されたと考えられ、LEED パターンの変化とも合致する結果であった。以上の結果は、SiC 基板表面が WS<sub>2</sub>/グラフェンヘテロ構造で覆われた状態においても、UHV アニールによってグラフェン/SiC 界面を終端する水素の脱離が進行することを示唆している。

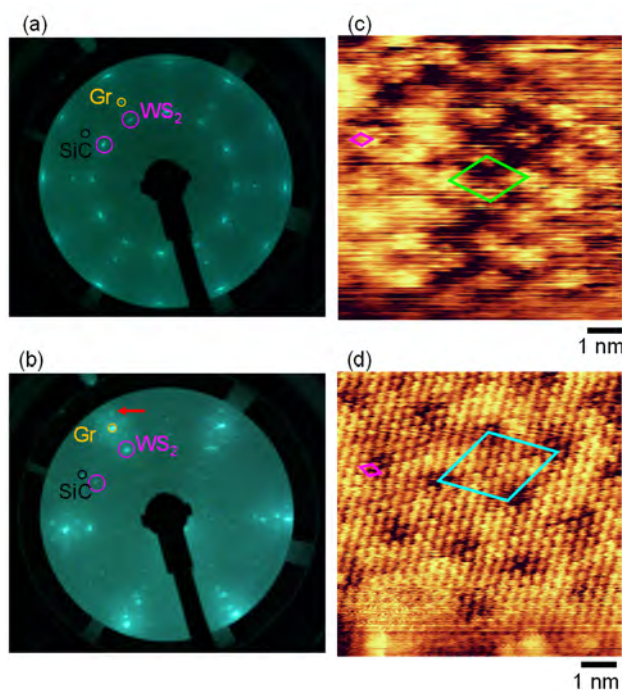


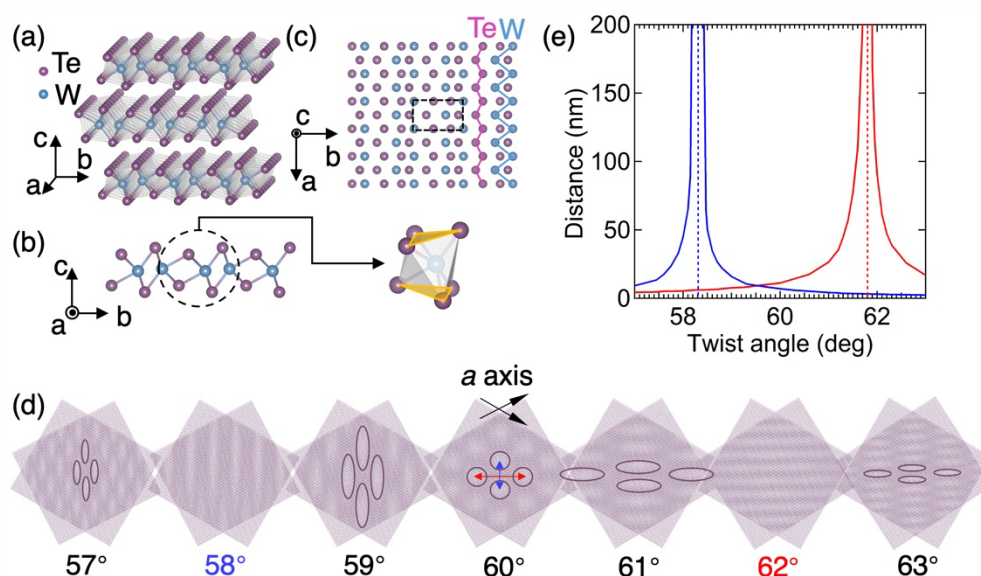
Fig. (a), (b) LEED patterns and (c), (d) STM topography images of WS<sub>2</sub>/graphene heterostructure on the SiC substrate. (a) and (c) were taken from as-grown sample, and (b) and (d) were taken after UHV annealing. A red arrow in (b) indicates  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  reconstruction. In the STM images in (c) and (d), WS<sub>2</sub> lattice is marked by pink and moiré superlattice are marked by green and light blue lines respectively.



高角度ツイスト  $\text{WTe}_2$  における擬一次元モアレの観測Quasi-one-dimensional moiré in large-angle twisted bilayer  $\text{WTe}_2$ 東大生研<sup>1</sup>, 北陸先端大<sup>2</sup>, 東工大<sup>3</sup>, 物材機構<sup>4</sup>○楊 瀟涵<sup>1</sup>, 陳 麗米<sup>2</sup>, 張 奕勁<sup>1</sup>, 麻生 浩平<sup>2</sup>, 山森 亘<sup>3</sup>, 守谷 頼<sup>1</sup>,渡邊 賢司<sup>4</sup>, 谷口 尚<sup>4</sup>, 笹川 崇男<sup>3</sup>, 高村(山田) 由起子<sup>2</sup>, 大島 義文<sup>2</sup>, 町田 友樹<sup>1</sup>IIS Univ. Tokyo<sup>1</sup>, JAIST<sup>2</sup>, Tokyo Tech.<sup>3</sup>, NIMS<sup>4</sup>○Xiaohan Yang<sup>1</sup>, Limi Chen<sup>2</sup>, Yijin Zhang<sup>1</sup>, Kohei Aso<sup>2</sup>, Wataru Yamamori<sup>3</sup>,Rai Moriya<sup>1</sup>, Kenji Watanabe<sup>4</sup>, Takashi Taniguchi<sup>4</sup>, Takao Sasagawa<sup>3</sup>,Yukiko Yamada-Takamura<sup>2</sup>, Yoshifumi Oshima<sup>2</sup>, Tomoki Machida<sup>1</sup>

E-mail: yangxh@iis.u-tokyo.ac.jp

Moiré effects in two-dimensional twisted bilayer systems are attracting great interests owing to the emergence of novel electronic structures and physical properties. Studies of moiré effects are, so far, mostly conducted at small twist angles, because the increase of twist angle quickly suppresses the size of moiré pattern caused by lattice. Here, we report an experimental discovery of quasi-one-dimensional (1D) moiré patterns in twisted bilayer tungsten ditelluride (tB- $\text{WTe}_2$ ) with large twist angles of  $58^\circ$  and  $62^\circ$ . Interestingly, the two quasi-1D moiré patterns at  $58^\circ$  and  $62^\circ$  are orthogonal to each other. We further elucidated the transformation between two quasi-1D moiré patterns through an intermediate 2D moiré pattern at  $60^\circ$ . Our results propose tB- $\text{WTe}_2$  as a novel platform for studying one-dimensional physics.



**Figure 1.** Schematics of  $\text{WTe}_2$  and twisted bilayer  $\text{WTe}_2$ . (a) Crystal structures of  $T_d$  phase bulk  $\text{WTe}_2$ . (b) Side view of monolayer  $\text{WTe}_2$ . (c) Top view of monolayer  $\text{WTe}_2$ . The dashed rectangle indicates the unit cell. (d) Schematics of twisted bilayer  $\text{WTe}_2$  with twist angles ranging from  $57^\circ$  to  $63^\circ$ . The solid circles indicate the pale regions. Red and blue arrows indicate the lateral and vertical distance of adjacent pale regions, respectively. (e) Relationship between twist angle and the distance of adjacent pale regions.

## 偏光顕微鏡による強誘電 SnS 薄膜の構造相転移とドメイン壁の動的挙動観察

## Observation of phase transformation and domain wall dynamics of ferroelectric SnS thin film by POM

東大マテリアル ○来村 颯樹, 名苗 遼, 西村 知紀, 金橋 魁利, 長汐 晃輔

UTokyo ○S. Kitamura, R. Nanae, T. Nishimura, K. Kanahashi &amp; K. Nagashio

Email: kitamura-satsuki697@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

## 【緒言】

2次元層状材料 SnS は、図1のように室温で安定な反強誘電  $\alpha$  相の他に、高温相として対称性が増加する常誘電  $\beta$  相や結晶成長時の歪導入により形成される準安定の強誘電  $\beta'$  相が存在する。我々は、空間反転対称性の破れを有する  $\beta'$  相に関して、バルク光起電力効果を実証し<sup>[1]</sup>、強誘電ドメインの存在を明らかにしてきた<sup>[2]</sup>。強誘電ドメインの温度制御は重要であるが、 $\beta'$  相が  $\alpha$  相となり強誘電性が消失するキュリー温度( $T_c$ )は、理論的には室温以上<sup>[3]</sup>と予想されているのみで、実験的には厳密な値は定まっていない。また、 $\alpha$  相から  $\beta$  相への構造相転移温度( $T_{\alpha/\beta}$ )といった SnS の相転移の理解も乏しい。

20 nm 程度の SnS 結晶の偏光顕微鏡観察においては、複屈折ではなく結晶方位の反射率の違いにより強誘電ドメイン構造を観察できる<sup>[2]</sup>。本研究では、加熱ステージ付きの偏光顕微鏡で SnS 相転移を観察し、相転移とドメイン壁の動的挙動を理解することを目的とした。

## 【結果及び考察】

PVD 成長によって Mica 基板上に厚さ~20 nm の SnS を成長させ h-BN を被せた後、偏光顕微鏡で観察しながら 500°C まで 10°C/min で昇温し 500°C で 2 分保持した後同じ速度で冷却した。図2(a)の様に 40°C で観察されたドメインが 500°C で消失した。この時、結晶頂点の角度が 87 度から 90 度に増加したことから、対称性の高い  $\beta$  相に相変態したと理解できる。一方、40°C まで冷却するとドメインは再度出現し、ドメイン壁の移動、及び頂

点角度が 87 度に戻ることを確認した。ここで、20°C ごとの写真の RGB 値から隣り合うドメインの R 値を抽出したのが図2(b)である。450~500°C 付近で隣り合うドメインの R 値が同程度になるのが確認された。つまり、結晶方位が一致したことを示唆している。よって 450~500°C で  $\alpha/\beta$  構造相転移していることが考えられ、バルク粉末の熱量計測で決定された  $T_{\alpha/\beta}=600^\circ\text{C}$  よりも 100°C 以上低いことが分かった。次にキュリー温度について考える。SnS を 50°C 刻みでアニールし、室温でラマン測定を行ったところ、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の両方の面内振動である約  $185\text{cm}^{-1}$  のピーク強度が増減を繰り返した(図3)。ピーク強度の著しい減少は  $\beta$  相の消失を意味する一方で、300°C でのアニールにより再びピーク強度が RT と同程度となることから、冷却中に  $\beta$  相が再び出現したことが示唆される。PVD 成長時の準安定  $\beta'$  相の形成機構は不明であったが、400°C の成長温度において、安定  $\alpha$  相が先に形成されていても冷却中に  $\beta$  相が基板もしくはドメイン壁により導入される歪により形成し得ることを示唆している。 $T_c$  の厳密な同定には昇温時にラマン測定等その場観察手法を適応する必要がある。

今回昇温時の偏光顕微鏡観察により、 $\alpha/\beta$  相転移及びドメイン壁の動的変化挙動の観察に成功した。ラマン分光法などの光測定を組み合わせることで  $T_c$  の厳密同定が可能になる。

## 【参考文献】

[1] Y.-R. Chang, S. Kitamura, *et al.*, Adv. Mater., 2023, 35, 2301172. [2] R. Nanae, S. Kitamura, *et al.*, Adv. Funct. Mater., in revision. [3] M. Wu, *et al.*, Nano Lett., 2016, 16, 3236.

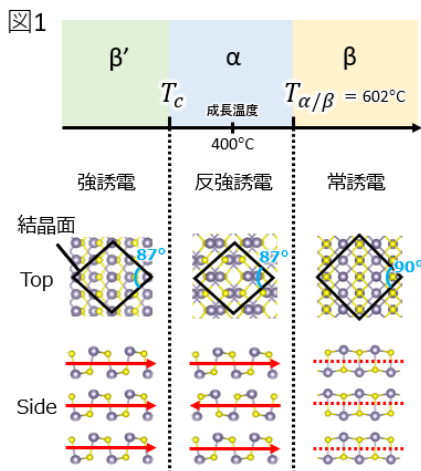


図1. 3種類の相の誘電性と結晶構造.

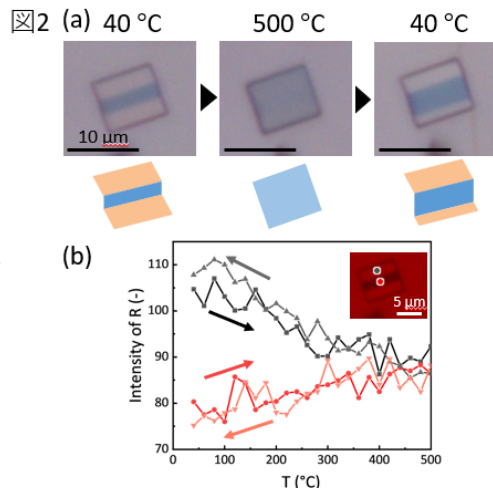


図2. (a)各温度におけるドメイン構造, (b)二つのドメインの R 値の温度依存性.

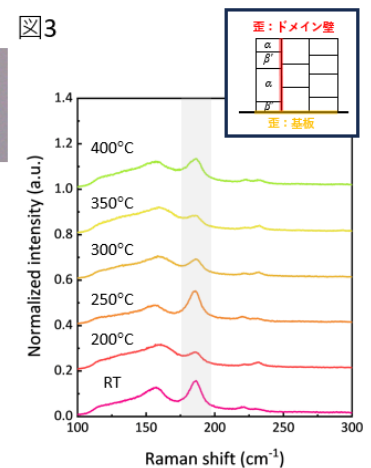


図3. 各温度でのアニール後のラマン測定.

# MOCVD-MoS<sub>2</sub>/sapphireの結晶方位に界面層が与える影響のTEM解析

## TEM atomic resolution analysis of effect of interface layer on crystallographic orientation of MoS<sub>2</sub> on sapphire substrate

名古屋大<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup> ○狩野絵美<sup>1</sup>, 安野寿輝<sup>1</sup>, 楊旭<sup>1</sup>, 佐久間芳樹<sup>2</sup>, 五十嵐信行<sup>1</sup>

Nagoya Univ<sup>1</sup>., NIMS<sup>2</sup>, ○E. Kano<sup>1</sup>, T. Yasuno<sup>1</sup>, X. Yang<sup>1</sup>, Y. Sakuma<sup>2</sup>, N. Ikarashi<sup>1</sup>

E-mail: [kano@imass.nagoya-u.ac.jp](mailto:kano@imass.nagoya-u.ac.jp)

【はじめに】二硫化モリブデンMoS<sub>2</sub>を次世代FETのチャネル材料として用いるため、欠陥の少ない単結晶膜の成膜技術の開発が進められている。本実験では、MOCVDを用いたサファイア基板上的MoS<sub>2</sub>エピタキシャル成長について、界面構造がMoS<sub>2</sub>膜の配向性に与える影響を解明することを目的とし、多結晶膜と単結晶に近いMoS<sub>2</sub>単層膜のTEM平面・断面構造解析を行った。

【実験】単層MoS<sub>2</sub>をサファイア(0001)基板上にMOCVD法で成膜した。基板温度850℃で多結晶膜が、975℃で単結晶に近い膜が形成される(後述結果参照)。XRD測定結果は、いずれのMoS<sub>2</sub>膜においても、サファイアのa方向とMoS<sub>2</sub>のa方向が一致する方位の結晶粒が広い面積を占めることを示している。これらの試料の平面・断面TEM観察を行った。

【結果・考察】多結晶膜の平面観察像(Fig. 1(a))では、サファイアと方位の一致するMoS<sub>2</sub>結晶粒が明るく観察されている。電子回折図形(Fig. 1(a)挿図)は、この多結晶膜が約10°ずつ方位の異なる回転ドメインで形成されていることを示している。一方、単結晶膜の観察像(Fig. 1(b))は一様な明るさで観察されており、回転ドメインの割合が1%以下であった。これらの膜の断面観察において(Fig. 1(c)(d))、多結晶膜にはMoS<sub>2</sub>とサファイアの間HAADF-STEM像の強度ピークが観察されるが(Fig. 1(c)挿図)、単結晶膜にはこのようなピークは観察されなかった(Fig. 1(d)挿図)。以上の結果は、多結晶膜で観察された界面層がMoS<sub>2</sub>の配向性に影響を与えることを示唆している。

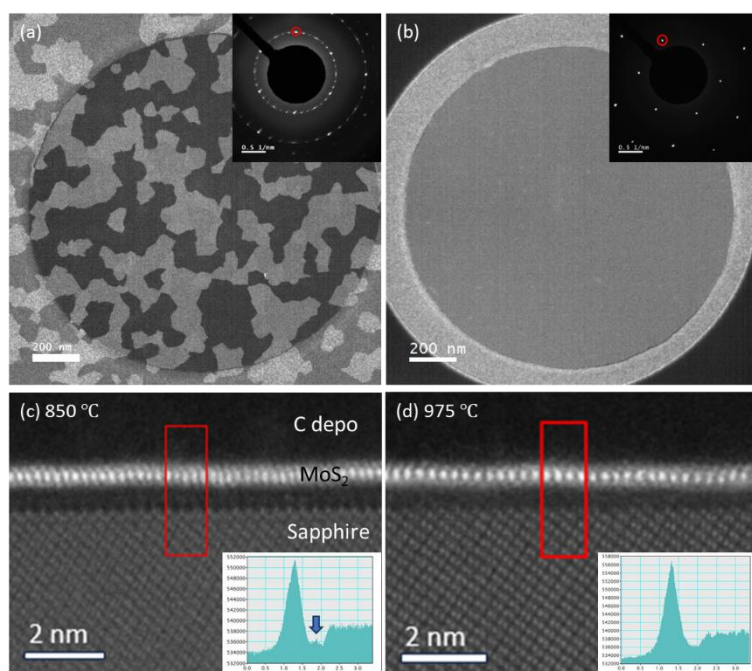


Fig. 1 (a), (b) DF-TEM images of MoS<sub>2</sub> films synthesized at 850 °C and 975 °C, respectively. Inset images show diffraction patterns. DF-TEM images were generated using an objective aperture to select the diffraction peak as indicated by the red circles in the diffraction patterns. (c), (d) Cross-sectional HAADF-STEM images of MoS<sub>2</sub>/Sapphire synthesized at 850 °C and 975 °C, respectively. Inset images show line profiles from the red square region.



# ポリマースタンプ押付条件によるバブル構造発生に関する検討

## Study on the generation of bubble structure depending on polymer stamp pressing conditions

筑波大数理<sup>1</sup> ○小久保 大地<sup>1</sup>, 清水 歩<sup>1</sup>, 青柳 上<sup>1</sup>, 茂木 裕幸<sup>1</sup>, 嵐田 雄介<sup>1</sup>,  
吉田 昭二<sup>1</sup>, 武内 修<sup>1</sup>, 重川 秀実

Univ. of Tsukuba<sup>1</sup> °Daichi Kokubo<sup>1</sup>, Ayumi Shimizu<sup>1</sup>, Kou Aoyagi<sup>1</sup>, Hiroyuki Mogi<sup>1</sup>,

Yusuke Arashida<sup>1</sup>, Shoji Yoshida<sup>1</sup>, Osamu Takeuchi<sup>1</sup>, Hidemi Shigekawa<sup>1</sup>

E-mail: [mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp](mailto:mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp), <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

次世代デバイスの材料として注目されている遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) 半導体などの層状物質を対象に、単層～数層試料を任意基板上に形成する手法として機械的剥離法が広く用いられている。機械的剥離法には乾式転写と湿式転写法の二つがある。湿式転写法では、TMD 上にスピコートしたポリマーシートを有機溶媒で除去する必要があり、これが単層 TMD を汚染する可能性がある。一方、乾式転写法は有機溶媒に曝さずに転写を行うため、TMD の汚染リスクが低いと考えられる。転写を複数回繰り返すことで層間ヘテロ構造等の多層構造を形成できるが、この時、層間に空気や不純物が閉じ込められることによりバブル構造が形成されることがある。この構造は雰囲気中にある、もしくは有機物から発生するガスや浸漬液体の侵入に起因しており、デバイスの性能を劣化させる可能性がある。先行研究では、球状突起を持つ粘弾性ポリマースタンプを用いてターゲット材料間に接触角を導入し、低速でポリマー転写を行うことで有機汚染を排除する方法が提案されている[Iwasaki, T et al, ACS Appl. Mater. Interfaces 2020, 12, 8533]。一方で、スタンプとして連続的に角度が変化する球形状を用いると、転写時の角度条件の決定が難しいという課題があると考えられる。

本研究では、粘弾性ポリマースタンプに切り込みを加える等の形状加工を施すことで基板平面に対するスタンプ角度を明確に制御することで、mm 程度のスケールで均一にスタンプ角度を決定することを目指した。図に示すように、転写機構を $\sim 10^{-4}$  Pa 程度の真空中に組み込むことにより、雰囲気気体に起因するバブル構造を抑制し、不純物の寄与を議論できる。当日は、バブル等の不均一なナノスケール構造の発生頻度等を転写角度や速度を変化パラメータとして得られた結果から議論する。

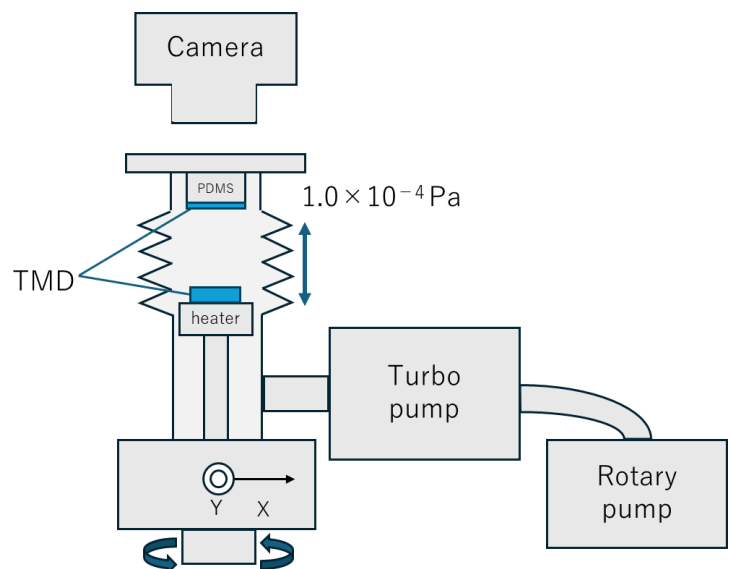


図 1 Vacuum transfer unit



# 金を用いた剥離法がグラフェン等層状物質の結晶品質に与える影響

## The influence of exfoliation implemented with Au on layered materials like graphene

(M1) 濱田葵生<sup>1,2</sup>, 唐超<sup>1,3</sup>, (D) 田村紘一<sup>1,2</sup>, 佐藤昭<sup>1</sup>, 尾辻泰一<sup>1</sup>

1. 東北大学電気通信研究所, 2. 東北大学工学研究科,  
3. 東北大学学際科学フロンティア研究所

A. Hamada<sup>1,2</sup>, C. Tang<sup>1,3</sup>, K. Tamura<sup>1,4</sup>, A. Satou<sup>1</sup> and T. Otsuji<sup>1</sup>

1 RIEC, Tohoku University, 2 Graduate School of Engineering, Tohoku University, 3 FRIS, Tohoku University,

E-mail: hamada.aoi.p1@dc.tohoku.ac.jp

グラフェンをはじめとするファンデルワールス二次元材料は、秀逸な電子輸送特性と特異な光電子物性を有しており、超高速テラヘルツ (THz) 無線通信などへの応用研究が盛んに行われている[1]。代表的な二次元材料であるグラフェンには様々な成膜方法があるが、それぞれ一長一短がある。最も簡便な方法として機械的剥離法がある。機械剥離とはテープを用いてグラフィイトから直接グラフェンを剥ぐ方法である。高品質なグラフェンを安価で簡単に手に入れられる一方で、とても小さいフレークしか得られないなどの欠点がある。その欠点を補うために考案された方法が金の表面張力を用いて剥離する方法である[2]。この方法によってより大面積のグラフェンを得ることができる。具体的には材料の上に金を蒸着させ、その金を剥がすことで大面積のグラフェンを得ることができる。この時、金の蒸着スピードを速くすることで金の表面に凹凸をつくると、それによってグラフェンと金により大きな結合力が生じる[3]。結果として大面積かつ多くのグラフェンフレークを作製できる傾向を実験的に確認している。しかしこの方法はグラフェン上に直接金を成膜させるため、グラフェン品質を著しく損なう危険性がある[4]。金の成膜速度を高くすればより材料へのダメージは大きくなると考えられる。標準的なテープを用いた機械剥離とスパッタにより成膜した金を用いた剥離についてラマンスペクトルを比較した (Fig. 1)。金を用いた剥離の場合、フレークによってラマンピークは大きくばらつき、ほとんどダメージのないものもあるが総じて D バンドが大きく、G バンドも左右非対称になっていることから何らかの影響が出ていることが考えられる。本報告では、金剥離と機械剥離で得られたグラフェンやその他の層状物質について FET 特性を測定し、金剥離が物質に与えている影響について考察した結果について報告する。

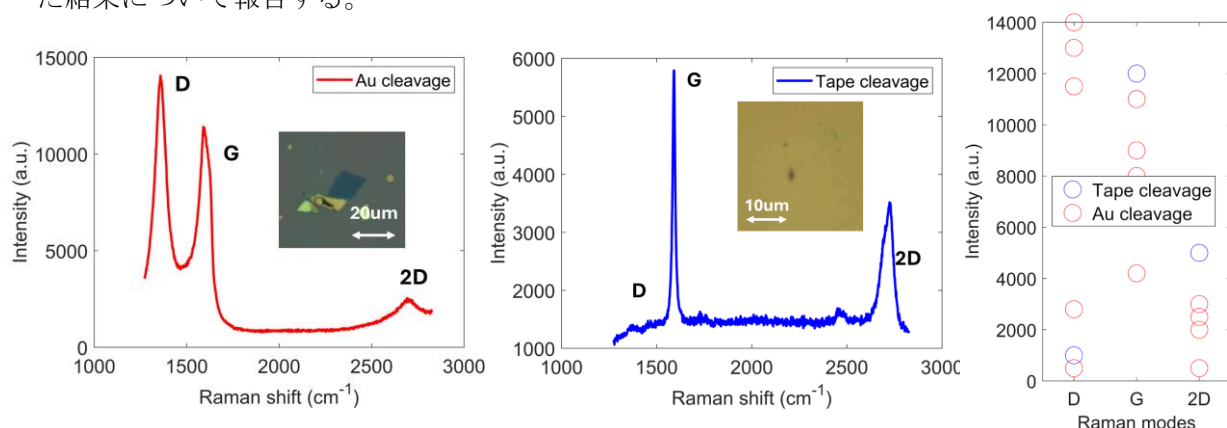


Fig.1 Raman spectra for graphene mechanically cleaved with (a) a spattered gold film, and (b) a regular tape. (c) Intensity of each Raman peaks of D, G, and 2D.

[1] F.H.L. Koppens *et al.*, **Nat. Nanotechnol.** **9**, 780 (2014).

[2] M. Heyl *et al.*, **Appl. Phys. A** **129**, 16 (2023).

[3] T. Terasawa *et al.*, **Phys. Rev. Mater.** **7**, 014002 (2023).

[4] Y. Liu *et al.*, **Nature** **557**, 696-700 (2018).

## 層状半導体 $\text{GeS}_2$ のレーザー光酸化パターンニング

### Patterning of Layered Semiconductor $\text{GeS}_2$ by Laser Photo-Oxidation

大阪公立大院工<sup>1</sup>, 埼玉大院理工<sup>2</sup> <sup>○(M2)</sup>田原 匠陽<sup>1</sup>, 上野 啓司<sup>2</sup>, 野内 亮<sup>1</sup>

Osaka Metro. Univ.<sup>1</sup>, Saitama Univ.<sup>2</sup>

<sup>○(M2)</sup> Shohi Tahara<sup>1</sup>, Keiji Ueno<sup>2</sup>, Ryo Nouchi<sup>1</sup>

E-mail: r-nouchi@omu.ac.jp

電子工学デバイスのさらなる微細化に向け、層状物質の剥離で得られる二次元半導体が注目されている。種々のデバイス構造を作製するためには、デバイス構成要素の微細加工が必要となる。リソグラフィープロセスに基づくパターンニングが従来広く用いられているが、プロセスやレジスト残渣による悪影響、スループットの低さが課題となっている[1]。また、リソグラフィーによらないプロセスとしてレーザーアブレーションがあるが、必要となるレーザーパワーが大きいため、熱による悪影響が問題となっている[2]。本講演では、二次元半導体である  $\text{GeS}_2$  に対するリソグラフィーフリーで低レーザーパワーによるパターンニング技術として、レーザー光による局所的な光酸化と、生成された Ge 酸化物の水浸漬によるエッチングを用いたプロセスについて報告する。

ブリッジマン法で合成した  $\text{GeS}_2$  結晶を、粘着テープを用いた機械的剥離法によって  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上へ転写し、図 1(a)の原子間力顕微鏡 (AFM) 像で示すような薄片を得た。その  $\text{GeS}_2$  薄片へ波長 532 nm のレーザー光を大気中で照射し、水浸漬後に再び AFM 観察を行ったところ、図 1(b)に示す通り光照射位置に穴が形成された。これは、レーザー光による局所的な光酸化と、形成された Ge 酸化物の水に対する可溶性の結果であると解釈できる。この光酸化と水浸漬に基づくエッチングは、0.26 mW のような低レーザーパワーにおいても確認できており、アモルファス  $\text{GeS}_2$  に対するレーザーアブレーションの閾値と比して、必要なレーザーパワーは約 1/20 である。本プロセスは Ge 酸化物の水溶性を用いているため、Ge 化合物全般において適用できる可能性がある。当日は、レーザーパワー依存性や水浸漬時間依存性に加え、実際の  $\text{GeS}_2$  のパターンニングについても報告する予定である。

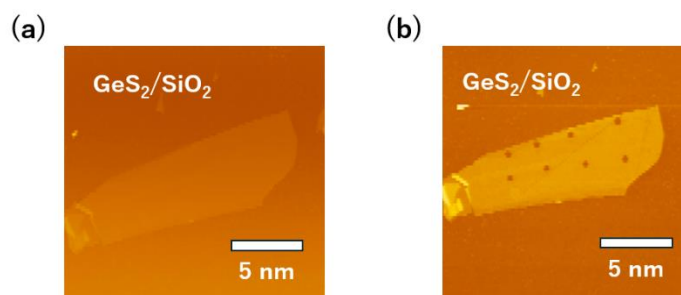


Figure 1. AFM images of  $\text{GeS}_2$  flakes. (a) As-exfoliated. (b) After light irradiation and water immersion.

[1] Shi *et al.*, Scientific Report **13**, 2583 (2023). [2] Kim *et al.*, npj Flexible Electronics **8**, 18 (2024).

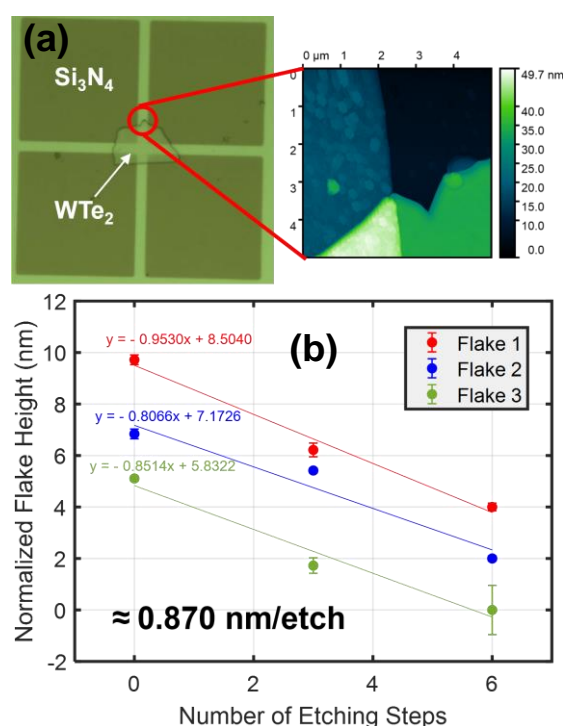
# Atomic Layer Etching of the Quantum Spin Hall Insulator WTe<sub>2</sub> Towards the Study of Topological Josephson Junction Devices

Advanced Device Laboratory, RIKEN<sup>1</sup>, Fujitsu Research, Fujitsu Ltd.<sup>2</sup>, RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS)<sup>3</sup>, Research Center for Electronic and Optical Materials, NIMS<sup>4</sup>, Research Center for Materials Nanoarchitectonics, NIMS<sup>5</sup>, Laboratory for Materials and Structures, TIT<sup>6</sup>, <sup>○</sup>Michael D. Randle<sup>1</sup>, Russell S. Deacon<sup>1,3</sup>, Manabu Ohtomo<sup>2</sup>, Masayuki Hosoda<sup>2</sup>, Kenji Watanabe<sup>4</sup>, Takashi Taniguchi<sup>5</sup>, Shota Okazaki<sup>6</sup>, Takao Sasagawa<sup>6</sup>, Kenichi Kawaguchi<sup>2</sup>, Shintaro Sato<sup>2</sup>, and Koji Ishibashi<sup>1,3</sup>

E-mail: michael.randle@riken.jp

The 2-dimensional (2D), van der Waals materials have a variety of unique optical and electronic properties that have been exploited to create novel Field-Effect Transistors (FETs) and photodetectors. Weak interlayer interactions allow these materials to be isolated in the few- and monolayer limit, a state in which their properties differ significantly from the bulk. We report on an Atomic Layer Etching<sup>1</sup> (ALE) method for WTe<sub>2</sub>, a 2D material that undergoes a structural phase transition in the monolayer limit and becomes a Quantum Spin Hall Insulator<sup>2</sup> (QSHI). Given the extreme air sensitivity of this material and its propensity to exfoliate into small monolayers (< 5μm), the optimization of an ALE method is critical for creating devices which exploit QSHI physics. Of particular interest are Josephson Junctions<sup>3</sup>, in which a monolayer of WTe<sub>2</sub> is sandwiched between s-wave superconductors. This

realizes a proposed geometry for studying Majorana bound states, having applications in fault-tolerant quantum computing. We report on the applicability of our ALE method for etching large, bulk flakes into the few-layer limit as well as for making thin constrictions, which is critical for designing a Josephson Junction device.



**Figure 1:** (a) Optical image of a bulk WTe<sub>2</sub> flake with AFM scan of an etched area. (b) Etch rate testing on three bulk flakes.

- [1] Li et al., ACS Nano, 10, 6836-6842 (2016)
- [2] Wu et al., Science, 359, 76-79 (2018)
- [3] Randle et al., Adv. Mater., 35, 2301683 (2023)

## ヤヌス TMD の空間選択パターンニング手法の開発

### Development of a Spatially Selective Patterning Method for Janus TMDs

東北大院工<sup>1</sup>, 東北大材料科学高等研究所<sup>2</sup>,

○畢 定坤<sup>1,2</sup>, 盧 衛子<sup>1,2</sup>, 青木 颯馬<sup>1,2</sup>, 孫 田依姍<sup>1,2</sup>, 小倉 宏斗<sup>1,2</sup>, 加藤 俊顕<sup>1,2</sup>

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Adv. Inst. Mater. Res. (AIMR), Tohoku Univ.<sup>2</sup>

Dingkun Bi<sup>1,2</sup>, Weizi Lu, Soma Aoki<sup>1,2</sup>, Tianyishan Sun<sup>1,2</sup>, Hiroto Ogura<sup>1,2</sup>, Toshiaki Kato<sup>1,2</sup>

E-mail: bi.dingkun.q1@dc.tohoku.ac.jp

上下面が異種のカルコゲン原子で構成されるヤヌス遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)は、面直方向に自発的に分極が生じることから、従来 TMD には無い新物性発現が理論的に予測されており大きな注目を集めている。しかしながら、ヤヌス TMD 合成には原子オーダーの置換反応技術が必須であり、実験研究が世界的にほとんど進展していないのが現状である。

これまで我々は、TMD の蛍光発光(PL)スペクトルをヤヌス化反応中に直接観測可能とする“その場観測ヤヌス化装置”を開発し、ヤヌス化中 TMD の PL スペクトル時間発展を取得することに成功している。この高精度ヤヌス化技術を活用することで、ヤヌス TMD ナノチューブの創成[1]、ヤヌス TMD ナノスクロールの創成[2]、およびヤヌス TMD と通常の TMD におけるヘテロ二層モアレ超格子の創成[3]を報告している。この新材料のヤヌス TMD は、空間的にパターンニングすることで様々な光電子デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、高精度にヤヌス TMD をパターンニングする手法に関しては、多くの課題が残されているのが現状である。そこで、本研究ではヤヌス TMD の高精度パターンニング手法の開発を目的に研究を行った。

機械剥離で採取した単層二セレン化タングステン ( $\text{WSe}_2$ ) に対して、フォトリソグラフィにより、レジストパターンニングを行った後、ヤヌス化プロセスを行った。その結果、フォトリソグラフィを行ったサンプルにおいては、ヤヌス化反応がほとんど進行しないことが判明した。これは、フォトレジストが TMD 表面から完全には除去できていない可能性、あるいはフォトレジストと TMD 表面が反応した可能性等が考えられる。そこで、フォトリソグラフィを用いないパターンニング手法を検討した。空間選択転写法により六方晶窒化ホウ素(h-BN)を  $\text{WSe}_2$  に部分的に積層してヤヌス化を行った結果、露出していた  $\text{WSe}_2$  のみが選択的に  $\text{WSeS}$  に変化することが明らかになった。この結果は、h-BN がヤヌス化反応に対する有効なマスクとなり得ることを示しており、今後 h-BN にあらかじめ微細構造をパターンニングすることで、高精度のヤヌス TMD パターンニングが期待できる。

[1] Y. Nakanishi, *et al.*, Adv. Mater. 35, 2306631-1-11 (2023).

[2] M. Kaneda, *et al.*, ACS Nano 18, 2772–2781 (2024).

[3] W. Zhang, *et al.*, Small Structures, 5 (2024), 2300514-1-8.



## W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 原子細線への金属原子挿入と光学特性

### Intercalation of Metal Atoms into W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> Atomic Nanowires and The Optical Properties

都立大理<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, 東北大理<sup>3</sup>, 阪大産研<sup>4</sup> (D1) 夏井 隆佑<sup>1</sup>, 中西 勇介<sup>1</sup>, 劉 嶢<sup>2</sup>,

グエン フン タン<sup>3</sup>, 林 永昌<sup>2</sup>, 遠藤 尚彦<sup>1</sup>, 末永 和知<sup>4</sup>, 齋藤 理一郎<sup>3</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>, Tohoku Univ.<sup>3</sup>, Osaka Univ.<sup>4</sup>, <sup>°</sup>R. Natsui<sup>1</sup>, Y. Nakanishi<sup>1</sup>, Z. Liu<sup>2</sup>,

N. T. Hung<sup>3</sup>, Y. C. Lin<sup>2</sup>, T. Endo<sup>1</sup>, K. Suenaga<sup>4</sup>, R. Saito<sup>3</sup>, and Y. Miyata<sup>1</sup>

E-mail: natsui-ryusuke@ed.tmu.ac.jp

三元系遷移金属モノカルコゲナイド（三元系 TMM）は、組成が A<sub>2</sub>M<sub>6</sub>X<sub>6</sub> (M: 遷移金属, X: カルコゲン, A: アルカリ金属など) で表される擬一次元物質であり、その異方的な電子構造とディラックバンド構造から注目されている（図 1a）[1]。また、この物質は M<sub>6</sub>X<sub>6</sub> ワイヤー間の A 金属の充填率や組成に依存し、低温で多様な電子状態を取る。これまで In<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub>、Tl<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub> の超伝導転移、Rb<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Se<sub>6</sub> の電荷密度波の形成などが研究されてきた[2]。しかし、従来の固相合成では金属挿入の制御や金属挿入による物性変化の調査は困難であった。最近、我々は化学気相成長法（CVD 法）を用い、W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束の大面积成膜に成功した[3]。この W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束に A 金属を挿入できれば、多彩な組成・充填率の三元系 TMM の実現が期待される。本研究では、W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束を対象に、気相法による In 原子の挿入と、その構造・光学特性の評価を行った[4]。

WO<sub>3</sub> と Te を原料とした CVD 法により、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束を合成した。得られた W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束を In とともにガラス管に真空封入し、約 500 °C の加熱により気化した In が W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> 束に挿入される。走査透過電子顕微鏡による原子分解能の観察により、In が 3 本の隣接する W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> ワイヤーに囲まれていることが確認された（図 1b）。また、第一原理計算により、In 原子のワイヤー同士の積層が In 挿入によって変化することが示された。さらに、偏光ラマン分光と非共鳴ラマン計算を組み合わせることで、観測されたラマンスペクトル（図 1c）の帰属をした。今後、本研究で得られた知見をもとに、多彩な三元系 TMM の物性研究が可能になる。

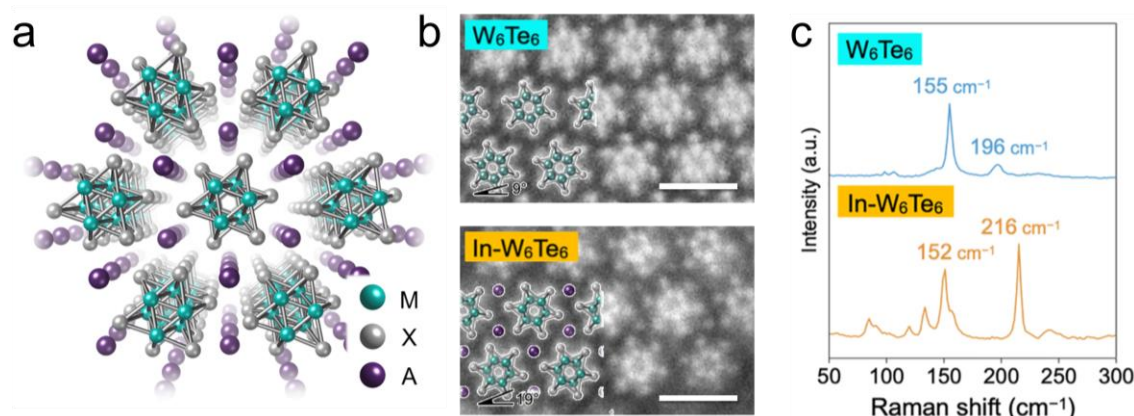


Figure 1. (a) Cross-sectional structural model of ternary TMM. (b) Electron microscopy images of W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> bundles and In-doped W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> bundles. Scale bars measure 1 nm. (c) Raman spectra of W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> bundles and In-doped W<sub>6</sub>Te<sub>6</sub> bundles.

[1] Q. Liu *et al.*, *Phys. Rev. X* **7**, 021019 (2017). [2] A. P. Petrović *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 235128 (2010). [3] H. E. Lim *et al.*, *Nano Lett.* **21**, 243 (2021). [4] R. Natsui *et al.*, *ACS Nano* **17**, 5561 (2023).

## 異方的な単層 MoS<sub>2</sub> サスペンド構造の励起子特性評価

### Characterization of excitonic properties of anisotropic monolayer MoS<sub>2</sub> Suspended Structures

筑波大数理<sup>1</sup> ○(M1)青柳 上<sup>1</sup>, (M1)小久保 大地<sup>1</sup>, (M2)清水 歩<sup>1</sup>, 茂木 裕幸<sup>1</sup>,  
嵐田 雄介<sup>1</sup>, 吉田 昭二<sup>1</sup>, 武内 修<sup>1</sup>, 重川 秀実<sup>1</sup>

Univ. of Tsukuba<sup>1</sup> ○ Ko Aoyagi<sup>1</sup>, Daichi Kokubo<sup>1</sup>, Ayumi Shimizu<sup>1</sup>, Hiroyuki Mogi<sup>1</sup>,  
Yusuke Arashida<sup>1</sup>, Shoji Yoshida<sup>1</sup>, Osamu Takeuchi<sup>1</sup>, Hidemi Shigekawa<sup>1</sup>  
E-mail: mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp, <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

現在の情報処理はエレクトロニクスを基盤として成り立っている。一方で、スピントロニクスやフォトリクスなど、電荷とは異なる情報キャリアを利用し、省電力化や高性能化を目指す技術の発展も著しい。近年では、低次元材料中における励起子の活用が考えられている。励起子とは、光等で励起された電子-正孔の束縛対であり、同数の電子-正孔から構成される場合には電氣的に中性となる。さらに、光との相互作用を介して制御することが可能であり、スイッチング損失の大きな原因である高速な静電ポテンシャル変化を用いずとも伝搬のON/OFF制御が可能となる。SiやGaAs等の三次元半導体中における励起子の束縛エネルギーは数 meV と小さく、室温のエネルギーで即座に解離してしまう。一方で近年、デバイス材料として期待される単層~数層の遷移金属ダイカルゲナイド(TMDC)二次元半導体中で生じる室温安定な励起子を用いて、励起子トランジスタ動作が達成された[D.Unuchek, et al., NATURE 560, 2018.]。

しかし、励起子伝搬制御の先行研究ではh-BNやSiO<sub>2</sub>などの基板上でのみ行われており、TMDC-基板界面のトラップ準位や不純物の影響を排除しきれない問題があった。そこで本研究では、SiO<sub>2</sub>/Si基板中に形成した異方的な穴あきパターン上にMoS<sub>2</sub>を転写し、サスペンドMoS<sub>2</sub>における励起子の特性評価を行った。Fig. 1は作製した試料の蛍光(PL)顕微鏡像を示す。また、Fig. 2はサスペンド構造の上部(赤色)、中部(青)、下部(緑)でのPLスペクトルである。場所により発光スペクトルのエネルギー変化が生じていることが分かり、サスペンド構造内でエネルギー勾配が見られる。当日は、本構造における詳細な励起子エネルギー分布と合わせ、そこでの励起子の動きや形状との対応を議論する。

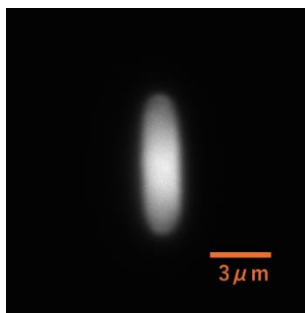


Fig.1 Fluorescence microscope image of suspended MoS<sub>2</sub>

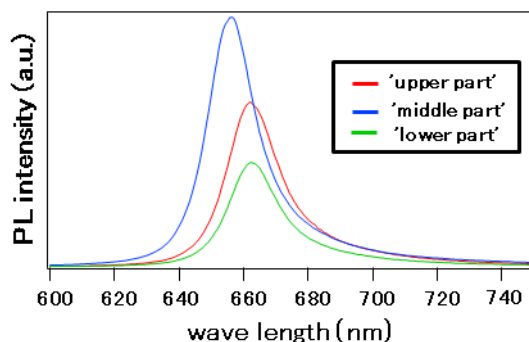


Fig2 Comparison of PL spectra within a suspended structure

17 ナノカーボン・二次元材料 | 一般セッション(口頭講演): 17.3 層状物質

**[20p-A31-1~14] 17.3 層状物質**

[20p-A31-1]

軟質ポリ塩化ビニルを用いたサスペンド原子層構造作製法

○小野寺 桃子<sup>1</sup>、安宅 学<sup>1</sup>、張 奕勁<sup>1</sup>、守谷 頼<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、年吉 洋<sup>1</sup>、町田 友樹<sup>1</sup> (1.東大生研、2.物材機構)

[20p-A31-2]

導電性AFMを利用したCVD成長単層WSe<sub>2</sub>の点欠陥評価○(M1)澤井 悠太<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>1</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大理)

[20p-A31-3]

マイカ基板上に成長した単層MoSe<sub>2</sub>の発光特性○遠藤 尚彦<sup>1</sup>、張 文金<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>2</sup>、谷口 尚<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大理、2.物材機構)

[20p-A31-4]

hBN基板上やヌスWSSe/WSe<sub>2</sub>ヘテロ二層の発光特性○小川 朋也<sup>1</sup>、張 文金<sup>1</sup>、中條 博史<sup>2,3,4</sup>、青木 颯馬<sup>2,3</sup>、浦野 裕斗<sup>5</sup>、遠藤 尚彦<sup>1</sup>、中西 勇介<sup>1</sup>、渡邊 賢司<sup>5</sup>、谷口 尚<sup>5</sup>、加藤 俊顕<sup>2,3</sup>、北浦 良<sup>5</sup>、宮田 耕充<sup>1</sup> (1.都立大理、2.東北大工、3.東北大 AIMR、4.KOKUSAI ELECTRIC (株)、5.物材機構)

[20p-A31-5]

強誘電リモートドーピングによる単層MoS<sub>2</sub>のキャリア変調およびh-BN中間層による遮蔽効果○米 凱蓬<sup>1</sup>、野呂 諒介<sup>2</sup>、西垣 颯人<sup>2</sup>、丁 明達<sup>2</sup>、姚 瑶<sup>2</sup>、井ノ上 泰輝<sup>2</sup>、片山 竜二<sup>2</sup>、小林 慶裕<sup>2</sup>、松田 一成<sup>3</sup>、毛利 真一郎<sup>1</sup> (1.立命館大理工、2.阪大工、3.京大エネ研)

[20p-A31-6]

In-situ-ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>越しにSVAを施したPVD-MoS<sub>2</sub>膜○野澤 俊輔<sup>1</sup>、岡村 俊吾<sup>1</sup>、松永 尚樹<sup>1</sup>、黒原 啓太<sup>1</sup>、若林 整<sup>1</sup> (1.東工大)

[20p-A31-7]

WSe<sub>2</sub>上におけるF6-TCNNQ単分子層形成評価○松田 健生<sup>1</sup>、小島 拓也<sup>1</sup>、野口 裕士<sup>1</sup>、柯 夢南<sup>1</sup>、熊谷 翔平<sup>2</sup>、岡本 敏宏<sup>2</sup>、青木 伸之<sup>1</sup> (1.千葉大院、2.東工大院)

[20p-A31-8]

二次元半導体材料の界面準位密度評価手法

○(M1)佐藤 優<sup>1</sup>、蓮沼 隆<sup>1</sup> (1.筑波大)

[20p-A31-9]

層状ヒ化ゲルマニウム膜の熱酸化による膜厚制御

○蓮見 歩太<sup>1,2</sup>、浦上 法之<sup>1,2</sup>、橋本 佳男<sup>1,2</sup> (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

[20p-A31-10]

二次元層状金属NbS<sub>2</sub>の実効仕事関数評価○堀 幸妃<sup>1,2</sup>、張 文馨<sup>1</sup>、入沢 寿史<sup>1</sup>、小椋 厚志<sup>2,3</sup>、岡田 直也<sup>1</sup> (1.産総研、2.明治大、3.明治大MREL)

[20p-A31-11]

TMDC膜質のIn-situ-ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ カバー成膜時基板温度依存性

○布施 太翔<sup>1</sup>、松永 尚樹<sup>1</sup>、岡村 俊吾<sup>1</sup>、黒原 啓太<sup>1</sup>、伊東 壮真<sup>1</sup>、野澤 俊輔<sup>1</sup>、白倉 孝典<sup>1</sup>、若林 整<sup>1</sup>  
(1.東工大)

---

[20p-A31-12]

局所的な曲率構造を有するヤヌスWSSe面内ヘテロ系のエネルギー論と電子状態

○丸山 実那<sup>1</sup>、岡田 晋<sup>1</sup>、高 燕林<sup>1</sup> (1.筑波大数理)

---

[20p-A31-13]

CVD-monolayer  $\text{MoS}_2$  MISキャパシタにおける接触電極の形状依存性

○鶴岡 大樹<sup>1</sup>、遠藤 尚彦<sup>2</sup>、宮田 耕充<sup>2</sup>、青木 伸之<sup>1</sup>、柯 夢南<sup>1</sup> (1.千葉大工、2.東京都立大)

---

[20p-A31-14]

熱電応用のための $\text{WTe}_2$ ナノワイヤの合成及び性能評価

○(M1C)伊瀬 亘<sup>1</sup>、横倉 聖也<sup>1,2</sup>、和泉 廣樹<sup>1,2</sup>、島田 敏宏<sup>1,2</sup> (1.北大院総化、2.北大院工)

---



軟質ポリ塩化ビニルを用いたサスペンド原子層構造作製法

Fabrication of suspended 2D materials using plasticized polyvinyl chloride

東京大学生産技術研究所<sup>1</sup>, 物質・材料研究機構<sup>2</sup>

○小野寺桃子<sup>1</sup>, 安宅 学<sup>1</sup>, 張奕勁<sup>1</sup>, 守谷頼<sup>1</sup>, 渡邊賢司<sup>2</sup>, 谷口尚<sup>2</sup>, 年吉洋<sup>1</sup>, 町田友樹<sup>1</sup>

Institute of Industrial Science, University of Tokyo<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>

°Momoko Onodera, Manabu Ataka, Yijin Zhang, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi,

Hiroshi Toshiyoshi, and Tomoki Machida

E-mail: monodera@iis.u-tokyo.ac.jp

二次元層状物質を平坦な基板上から凹凸形状をもつ基板上へと転写することでサスペンド状態の原子層構造を作製できる。サスペンド構造は原子層の光学特性や力学特性を研究する上で非常に重要であり、高品質な劈開原子層を用いてサスペンド構造を作製する技術の開発が望まれる。本発表では、軟質ポリ塩化ビニル（PVC）膜を用いて SiO<sub>2</sub>/Si 基板上劈開原子層を任意の凹凸基板上に転写する方法を紹介する。軟質 PVC を用いると高温で PVC を溶かさずに原子層のみを基板に落とすことができる（ドライリリース）。よって転写後に溶剤に浸漬する必要がなく、原子層が破壊されるのを防ぐことができる。また、サスペンド構造作製に特化した PVC 膜の配合を工夫し、高確率で凹凸基板上への転写を可能とした。

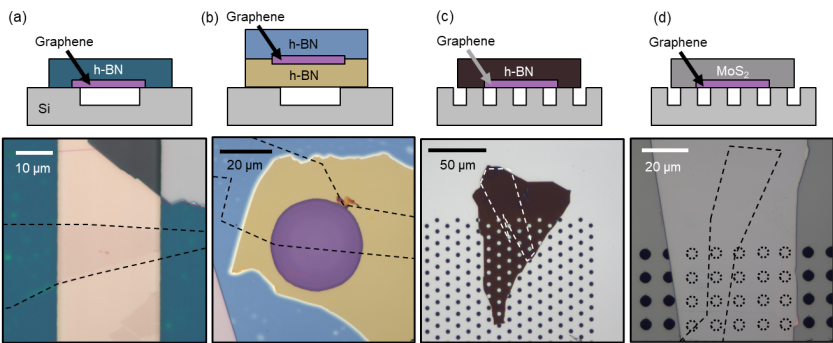


Fig. 1: Photographs and schematics of suspended van der Waals heterostructures.

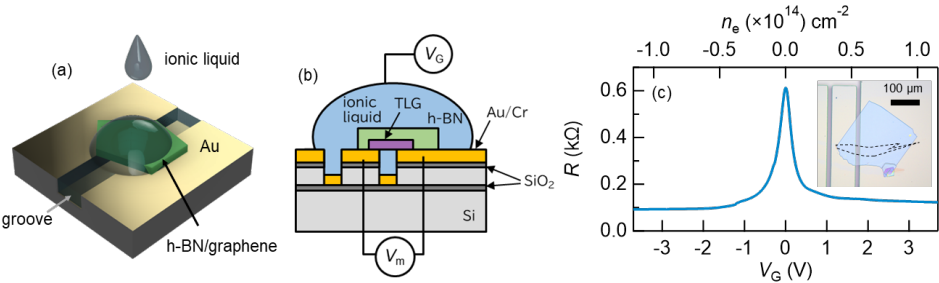


Fig. 2: Suspended h-BN/TLG device fabricated by this method.

[1] Momoko Onodera, Manabu Ataka, Yijin Zhang, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Hiroshi Toshiyoshi, and Tomoki Machida. under review

## 導電性 AFM を利用した CVD 成長単層 WSe<sub>2</sub> の点欠陥評価

### Assessing point defects in CVD-grown monolayer WSe<sub>2</sub> using conductive AFM

都立大理<sup>1</sup>, °澤井 悠太<sup>1</sup>, 遠藤 尚彦<sup>1</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metro. Univ<sup>1</sup>, °Yuta sawai<sup>1</sup>, Takahiko Endo<sup>1</sup>, Yasumitsu Miyata<sup>1</sup>

E-mail: sawai-yuta@ed.tmu.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)は、その二次元構造と優れた電子輸送特性により、次世代の半導体材料として注目を集めている。その物性の理解と応用に向け、欠陥密度の定量と制御は重要な課題となっている。一般に、TMD には、カルコゲン空孔や金属不純物などを含む多数の点欠陥が存在し(図 1a)、それらはドーパント、キャリア散乱、非輻射励起子再結合、電子構造の不均一性の要因となる[1,2]。近年、点欠陥の簡便な評価法として、導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)を利用した研究が報告されてきた[2-4]。しかし、試料の高結晶試料の合成に向けた指針は未だ研究段階である。本研究では、CVD で成長した単層 WSe<sub>2</sub> を対象に、C-AFM を利用した点欠陥の評価に取り組んだ。

単層 WSe<sub>2</sub> は、CVD 法によってグラファイト上に直接合成した[5]。グラファイトと導電性短針の間に電圧を印加し、C-AFM 測定を行った(図 1a)。図 1b に単層 WSe<sub>2</sub> の電流像の例を示す。この試料では、電流が増大する点(白点)が約  $8 \times 10^9$  個/cm<sup>2</sup> の密度で存在することが観測された。この密度は先行研究で観測された CVD 成長単層 WS<sub>2</sub> の低欠陥領域と比べて半分程度となる[2]。電流値の増加は金属不純物のギャップ内準位を介した共鳴アシストトンネルで解析されており[4]、本試料における電流増加点は合成中に混入した金属不純物であることが示唆される。また、合成条件に依存し、この欠陥密度が  $3 \times 10^{10}$  個/cm<sup>2</sup> 以上に変化することが確認された(図 1c)。これらの結果は、点欠陥の制御や物性との相関関係の解明に向けた重要な知見になると期待される。

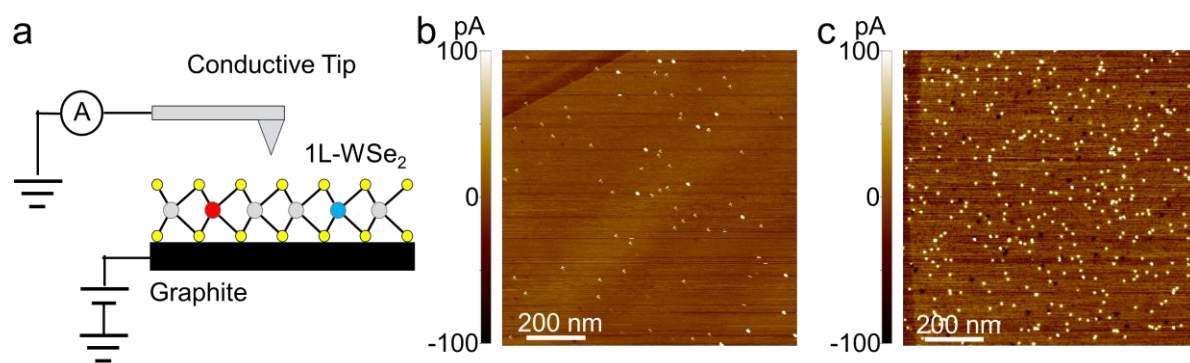


Figure 1. (a) Schematic of conductive AFM of monolayer WSe<sub>2</sub> containing impurity metal atoms (red, blue) as point defects. (b,c) Current images of monolayer WSe<sub>2</sub> grown on graphite with different growth conditions.

[1] W. Zhou et al., Nano Lett. 13, 2615-2622 (2013)., [2] R. Rosenberger et al., ACS Nano 12, 1793-1800 (2018)., [3] K. Xu et al., ACS Nano 17, 24743-24752 (2023)., [4] T. Vu et al., ACS Nano 17, 15648-15655 (2023)., [5] Y. Kobayashi et al., ACS Nano 9, 4056-4063 (2015).

## マイカ基板上に成長した単層 MoSe<sub>2</sub> の発光特性

### Photoluminescence properties of monolayer MoSe<sub>2</sub> grown on mica substrate

都立大理<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup> ○遠藤 尚彦<sup>1</sup>, 張 文金<sup>1</sup>, 渡邊 賢司<sup>2</sup>, 谷口 尚<sup>2</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metropolitan Univ.<sup>1</sup>, NIMS<sup>2</sup>, ○Takahiko Endo<sup>1</sup>, Wenjin Zhang<sup>1</sup>,

Kenji Watanabe<sup>2</sup>, Takashi Taniguchi<sup>2</sup>, Yasumitsu Miyata<sup>1</sup>

E-mail: t.endo.phys.se.tmu@outlook.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は、その二次元構造と優れた半導体特性より、次世代の電子デバイスへの応用が期待されている。その本来の特性を活用するために、TMD と基板の相互作用の理解は重要な課題である。特に、シリコン酸化膜上などでは、格子歪みやドーピングにより TMD、電子構造、発光特性、ギャップ内準位などに不均一性が現れる。また、このような不均一性はグラファイトや六方晶窒化ホウ素(hBN)などの平坦な基板上では抑制されていることが報告されている[1]。グラファイトや hBN と同様の層状物質として、マイカ (雲母) 単結晶基板がしばしば TMD の成長に利用されており[2, 3]、マイカ基板と TMD の相互作用は興味深い。しかしながら、マイカ上に成長した TMD の発光特性についてはほとんど知られていなかった。本研究では、マイカ単結晶上に成長した単層 MoSe<sub>2</sub> の発光特性を調べた。

単層 MoSe<sub>2</sub> は化学気相成長法を用いて、マイカ、シリコン、hBN 基板上に合成した。Figure 1 は、各基板上の単層 MoSe<sub>2</sub> 単結晶の異なる箇所から取得した発光のピークエネルギーと半値幅の関係を示す。ピーク値に関しては、マイカ上試料は約 1.56 eV と hBN 上の値と近く、シリコン上の値と比べてピーク値の分布も小さい。この結果は、マイカ基板では、hBN と同様に表面の平坦性より成長後の冷却時に熱歪みが導入されにくいことを示唆している。一方、半値幅はマイカ上試料では 40~70 meV の間に広く分布した。この半値幅の不均一性の起源としては、マイカ上の荷電不純物や MoSe<sub>2</sub> の欠陥などが挙げられる。これらの結果は、マイカ上での結晶成長、および高品質 TMD の合成に向けた重要な指針になると期待される。

[1] Y. Kobayashi, et al., ACS Nano 9, 4056 (2015)

[2] J. Xia, et al., Nanoscale 6, 8949 (2014)

[3] M. Okada, et al., ACS Nano 16, 13069 (2022)

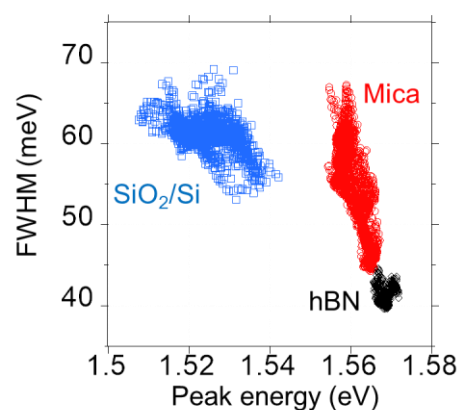


Figure 1. (a) PL peak energy vs. FWHM map of monolayer MoSe<sub>2</sub> grown on mica, SiO<sub>2</sub> and hBN substrates.

## hBN 基板上ヤヌス WSSe/WSe<sub>2</sub> ヘテロ二層の発光特性

### Photoluminescence properties of Janus WSSe/WSe<sub>2</sub> heterobilayers on hBN substrate

都立大理<sup>1</sup>, 東北大工<sup>2</sup>, 東北大 AIMR<sup>3</sup>, KOKUSAI ELECTRIC(株)<sup>4</sup>, 物材機構<sup>5</sup>

<sup>O(M2)</sup>小川 朋也<sup>1</sup>, 張 文金<sup>1</sup>, 中條 博史<sup>2,3,4</sup>, 青木 颯馬<sup>2,3</sup>, 浦野 裕斗<sup>5</sup>, 遠藤 尚彦<sup>1</sup>,

中西 勇介<sup>1</sup>, 渡邊 賢司<sup>5</sup>, 谷口 尚<sup>5</sup>, 加藤 俊顕<sup>2,3</sup>, 北浦 良<sup>5</sup>, 宮田 耕充<sup>1</sup>

Tokyo Metro. Univ.<sup>1</sup>, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, AIMR Tohoku Univ.<sup>3</sup>, KOKUSAI ELECTRIC CORP.<sup>4</sup>, NIMS<sup>5</sup>

T. Ogawa<sup>1</sup>, W. Zhang<sup>1</sup>, H. Nakajo<sup>2,3,4</sup>, S. Aoki<sup>2,3</sup>, Y. Urano<sup>5</sup>, T. Endo<sup>1</sup>,

Y. Nakanishi<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>5</sup>, T. Taniguchi<sup>5</sup>, T. Kato<sup>2,3</sup>, R. Kitaura<sup>5</sup>, and Y. Miyata<sup>1</sup>

E-mail: ogawa-tomoya@ed.tmu.ac.jp

TMD モアレ超格子は、周期ポテンシャルに由来する強相関物理や量子光学現象より、近年注目を集めている。一般に、モアレ超格子は転写や気相成長により作製されるが、ごく最近、我々のグループではカルコゲン原子置換を利用したモアレ超格子の作製に成功した[1]。この手法では、例えば二層 WSe<sub>2</sub> の最表面のセレン原子を硫黄原子に置換することで、ヤヌス WSSe/WSe<sub>2</sub> ヘテロ二層を形成する(Figure 1a, b)。ここで、ヤヌス WSSe と WSe<sub>2</sub> の格子不整合より、このヘテロ二層はモアレ超格子となる。しかしながら、先行研究では、発光の広い線幅やスペクトルの不均一性より、その本来の光学応答が不明瞭な点が課題であった[1]。主な理由として、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上での原子置換より生じた不均一な格子歪みが挙げられる。この課題を解決するため、本研究では、六方晶窒化ホウ素(hBN)を基板として用い、格子歪みを抑制した光学的に高品質なヤヌス WSSe/WSe<sub>2</sub> 二層の合成と評価を行った。

Figure 1c に 8.4 K におけるヤヌス WSSe/WSe<sub>2</sub> の発光スペクトルの励起パワー依存性を示す。低励起パワーでは、1.63 eV 付近にピークを示し、6 meV 程の間隔を持つ 3 つのピークでフィットできた。励起パワーが増加すると、各ピークはブロード化し、同時に 1.65 eV 付近に新たなピークが出現した。これらのピークは、WSe<sub>2</sub> およびヤヌス WSSe では観測されず、モアレポテンシャルの影響を受けた層間励起子の発光であることが示唆される。発表では、原子置換における基板の効果や、発光ピークの起源について議論する。

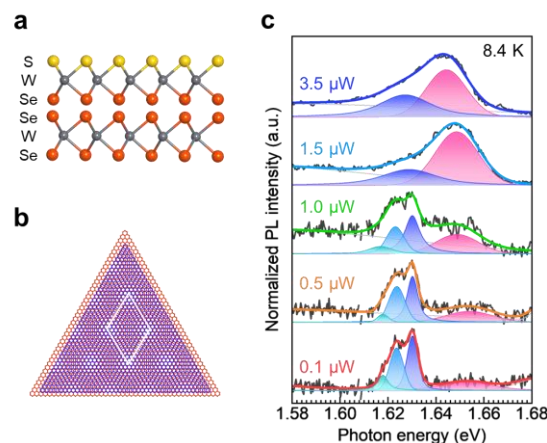


Figure 1. Structural model of (a) the Janus WSSe/WSe<sub>2</sub> heterobilayer and (b) the moiré superlattice. (c) Photoluminescence (PL) spectra of the Janus WSSe/WSe<sub>2</sub> heterobilayer fabricated on hBN at 8.4 K.

[1] W. Zhang *et al.*, Small Struct., **5**, 2300514 (2024)



強誘電リモートドーピングによる単層 MoS<sub>2</sub> のキャリア変調  
および h-BN 中間層による遮蔽効果

Carrier Modulation of Monolayer MoS<sub>2</sub> by Remote Ferroelectric Doping and  
the Screening Effect Induced by h-BN Spacer Layers

立命館大理工<sup>1</sup>, 阪大工<sup>2</sup>, 京大エネ研<sup>3</sup> ◯ 榮 凱蓬<sup>1</sup>, 野呂 諒介<sup>2</sup>, 西垣 颯人<sup>2</sup>, 丁 明達<sup>2</sup>,  
姚 瑤<sup>2</sup>, 井ノ上 泰輝<sup>2</sup>, 片山 竜二<sup>2</sup>, 小林 慶裕<sup>2</sup>, 松田 一成<sup>3</sup>, 毛利 真一郎<sup>1</sup>  
Ritsumeikan Univ.<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>, Kyoto Univ.<sup>3</sup>,

◯Kaipeng Rong<sup>1</sup>, Ryosuke Noro<sup>2</sup>, Hayato Nishigaki<sup>2</sup>, Mingda Ding<sup>2</sup>, Yao Yao<sup>2</sup>, Taiki Inoue<sup>2</sup>, Ryuji  
Katayama<sup>2</sup>, Yoshihiro Kobayashi<sup>2</sup>, Kazunari Matsuda<sup>3</sup>, Shinichiro Mouri<sup>1</sup>

E-mail: gr0466er@ed.ritsumei.ac.jp

MoS<sub>2</sub> は代表的な遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDs)材料として、次世代光・電子デバイスへの応用が期待されている。TMDs デバイス開発におけるキャリア変調手法について、Nb 原子ドーパント[1]、化学ドーピング[2]、および強誘電ゲーティング[3]など、様々な方法が提案された。本研究では、異なる厚さの h-BN 中間層を使用し、強誘電基板によるリモートドーピング法を提案する。我々の研究は、強誘電ドーピング手法を発展させ、基板の分極方向を制御することと h-BN 中間層を導入することによって単層 MoS<sub>2</sub> キャリア密度をリモートで空間変調させる可能性を示し、h-BN 厚みの変化による効果を調べた。

本研究では、我々は機械的剥離した 1L-MoS<sub>2</sub>/h-BN を周期的に分極反転された MgO:LiNbO<sub>3</sub> 基板上に転写した。サンプルの概略図は Figure 1 のように示される。次に、1L-MoS<sub>2</sub> のキャリア密度を調べるために、フォトルミネッセンス (PL) 測定を行なった。Figure 2 は、上向き分極ドメイン (R<sub>Up</sub>) と下向き分極ドメイン (R<sub>Down</sub>) 上の MoS<sub>2</sub> のトリオン発光 (I<sub>T</sub>, ~1.84 eV) と励起子発光 (I<sub>X</sub>, ~1.88 eV) の PL 強度比と、h-BN 中間層の厚みとの依存性を示した。Mass action law によると、I<sub>T</sub> と I<sub>X</sub> の比率はキャリア密度に比例することが知られている。従って、この結果は h-BN 厚みが 20 nm 未満のときに基板分極による顕著なリモートドーピング効果がみられ、h-BN の厚みが増すにつれてその効果が弱くなることを示唆している。また、距離に対する減衰特性は、h-BN の誘電遮蔽特性を考慮した 3D Thomas-Fermi モデル[4]を用いた計算で再現できる。本手法でのリモートドーピング効果は、h-BN 中間層が 10 nm 以上の厚みでも保持されており、以前に報告された薄い h-BN 中間層を介したトンネル電荷移動によるリモートドーピング[5]とは異なるメカニズムで起こされる新たなリモートドーピング手法と考えられる。

【参考文献】

[1] B. Radisavljevic et al., Nat. Mater. 12, 815–820 (2013). [3] L. Lv et al., Nat. Commun. 10, 3331 (2019).  
[2] S. Mouri et al., Nano Lett. 13 (12), 5944-5948 (2013). [4] L. Li et al., Nano Lett. 12(1), 218-223 (2015).  
[5] J. Jang et al., Sci. Adv. 8, eabn3181(2022).

【謝辞】

This work was supported by JSPS KAKENHI grant number 22H05471, 21H01017, 21K18913, and NEDO Intensive Support Program for Young Promising Researchers”.

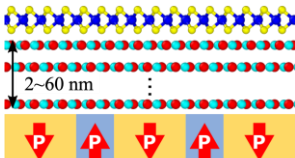


Figure 1 Schematic image of samples

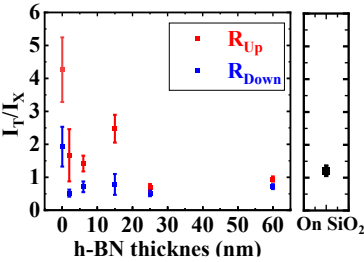


Figure 2 I<sub>T</sub>/I<sub>X</sub> plots corresponding to  
different h-BN thickness

In-situ-ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 越しに SVA を施した PVD-MoS<sub>2</sub> 膜

PVD-MoS<sub>2</sub> film with SVA through in-situ-ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film

東工大, °野澤 俊輔, 岡村 俊吾, 松永 尚樹, 黒原 啓太, 若林 整

Tokyo Institute of Technology, °Shunsuke Nozawa, Shungo Okamura, Naoki Matsunaga,

Keita Kurohara and Hitoshi Wakabayashi, E-mail: nozawa.s.ac@m.titech.ac.jp

【緒言】トランジスタの微細化が進むにつれてシリコンの移動度は低下するため、次世代 FET の新たなチャネル材料として MoS<sub>2</sub> 膜が注目されている<sup>[1]</sup>。FET の作製ではその上に High-k 膜を堆積する必要がある<sup>[2]</sup>が、MoS<sub>2</sub> 膜を堆積後に *ex-situ* で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を堆積すると、MoS<sub>2</sub> 膜の表面が酸化されて膜質が劣化する懸念がある<sup>[3]</sup>。そこで本研究では MoS<sub>2</sub> 膜をスパッタ法により堆積した後、*in-situ* で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を ALD 法により成膜した試料と *ex-situ* により同様に成膜した MoS<sub>2</sub> 膜の結晶性の比較をし、*in-situ* の有効性を調査した。

【方法】スパッタ法により SiO<sub>2</sub> (700 nm)/n-Si 基板上に 1.3 nm の MoS<sub>2</sub> 膜を成膜した。その後 *in-situ* で ALD 法により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜(3 nm)を堆積した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の上から硫黄雰囲気中アニール(Sulfur Vapor Anneal)ができることが明らかとなっているため<sup>[3]</sup>、40 分間 700°C で SVA を行った。また同様に、MoS<sub>2</sub> 成膜後に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の堆積を行うまでに 1 時間大気下に晒した。試料の評価は in-plane X-ray diffraction (XRD) により行った。

【結果】Figure 1 に MoS<sub>2</sub> 膜の in-plane XRD により測定した(100)面のピークを示す。また、このデータから Scherrer の式を用いて求めた<sup>[4]</sup>グレインサイズを Table 1 に示す。*in-situ* の方が *ex-situ* よりも半値幅が小さく、グレインサイズが大きい事がわかった。つまり、MoS<sub>2</sub> 膜の膜質が高くなったと言える。

【結言】MoS<sub>2</sub> 膜のスパッタ後に *in-situ* で ALD 法により High-k 膜を成膜するほうが *ex-situ* よりも MoS<sub>2</sub> の膜質が高いことが明らかとなった。今回のプロセスでより結晶性の高い膜を用いた FET の作製を行う予定である。

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創生拠点形成事業(JPS011438)、及び JSPS 科研費(20H05880)の助成を受けたものである。

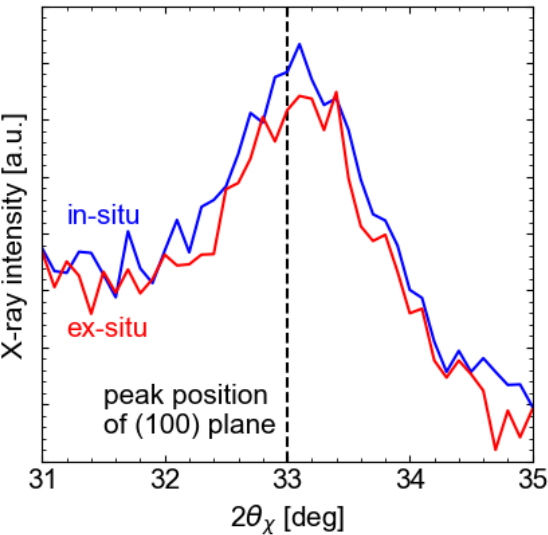


Figure 1: In-plane XRD patterns around (100) plane of 1.3-nm MoS<sub>2</sub> films after deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and SVA.

Table 1: Peak position, FWHM and grain size determined from in-plane XRD patterns.

	2θ <sub>x</sub> peak [deg]	FWHM [deg]	Grain size [nm]
in-situ	33.0	1.32	6.2
ex-situ	33.0	1.43	5.7

【参考文献】

[1] Kentaro Matsuura, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 080906 (2020).  
[2] Haruki Tanigawa, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SMMC01 (2020).  
[3] Masaya Hamada, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 105501 (2020).  
[4] Shinya Imai, *et al.*, EDTM, pp.316-318 (2023).

## WSe<sub>2</sub> 上における F6-TCNNQ 単分子層形成評価

### Evaluation of F6-TCNNQ monolayer deposition on WSe<sub>2</sub>

千葉大院<sup>1</sup>, 東工大院<sup>2</sup>, <sup>○</sup>松田 健生<sup>1</sup>, 小島 拓也<sup>1</sup>, 野口 裕士<sup>1</sup>,  
柯 夢南<sup>1</sup>, 熊谷 翔平<sup>2</sup>, 岡本 敏宏<sup>2</sup>, 青木 伸之<sup>1</sup>

ChibaUniv.<sup>1</sup>, TokyoTech<sup>2</sup>, <sup>○</sup>Kensho Matsuda<sup>1</sup>, Takuya Kojima<sup>1</sup>, Yuto Noguchi<sup>1</sup>,  
Mengnan Ke<sup>1</sup>, Shohei Kumagai<sup>2</sup>, Toshihiro Okamoto<sup>2</sup>, Nobuyuki Aoki<sup>1</sup>

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.jp

#### 1. はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は二次元層状物質であり、バンドギャップを持つ半導体である。層状物質であるため短チャネル効果に強く三次元半導体では実現困難な薄膜積層による高集積化が期待されている。しかし TMDC に対するドーピング方法は確立されておらず、特に p 型におけるコンタクト特性が良くないため p 型ドーピング方法の確立と、ドーピングによるコンタクト特性の改善が課題となっていた。これまでの研究より、WSe<sub>2</sub> 上への F6-TCNNQ 成膜によって WSe<sub>2</sub> に対する p 型ドーピング効果とトンネル電流によるコンタクト特性の改善が確認されている。しかしその後のデバイス作製においては F6-TCNNQ の成膜状況は重要であるものの評価がなされていなかった。ドーパント分子の不均一性はキャリア密度の違いを生み、FET 性能に影響を与えることになる。そこで本研究では、F6-TCNNQ 成膜時の基板温度や、その後の真空アニール温度、時間などをパラメータとした成膜状況について、原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察と FET 特性評価をもとに、F6-TCNNQ 単分子層形成について議論する。

#### 2. 実験

機械的剥離によって得られた数層の WSe<sub>2</sub> に対してオゾンクリーニング5分を行い表面清浄化を図った。その後真空管状炉内で F6-TCNNQ を 160°C 20 分加熱し昇華させ、同一管内の WSe<sub>2</sub> 結晶に対して成膜した。その際 WSe<sub>2</sub> 側の基板温度を一定温度に維持することで、成膜状況の再現性を確保している。その後成膜した WSe<sub>2</sub> 結晶に対して真空アニールを行い、真空アニール前後での成膜状況の変化について AFM を用いて確認した。

#### 3. 結果・考察

Fig. 1(a)は、F6-TCNNQ を 160°C で 20 分加熱し昇華させ、WSe<sub>2</sub> 基板を 150°C で 40 分維持し成膜したも際の AFM 像である。ラインプロファイル青に示すように、F6-TCNNQ が成膜されている部分と成膜されていない部分の高さの差は 0.6 nm 程度であり、基本的には分子が単層で平面状に成膜されていると考えられる。一方でラインプロファイル緑に示すように、成膜されている部分の上にさらに高く(白く)なっている領域があることがわかる。この領域の高さは 1.5 nm 程度であり、二層目以降の F6-TCNNQ については分子が立つようにして成膜される様子が確認された。Fig. 1(b)は、(a)に対して 180°C 1h 真空アニールを

行った後の AFM 像である。(a)から(b)への変化に着目すると分子膜の均一性が向上していることが確認できた。一方でラインプロファイルに着目すると 1~1.5nm 程度の凹凸が確認され、平坦性については改善が必要であることが示唆された。

Fig. 1(c)は、(b)に対してさらに 200°C 1h 真空アニールを行った後の AFM 像である。(c)では所々に分子が乗っていない穴が空いている様子が確認された。一方で分子が成膜されている領域の平坦性については向上しているため、F6-TCNNQ 成膜段階での成膜量を調節するなどの工夫により、単分子層で 100%の被覆率を目指して研究を進めている。

#### 4. 結論

WSe<sub>2</sub> 上に成膜した F6-TCNNQ に対して真空アニールを行うことで平坦性と均一性の向上が確認されており、単分子層を実現できる可能性が示唆されている。一方で真空アニールによって新たに生まれてしまう穴については F6-TCNNQ 成膜段階での成膜量を調節することや穴のできた領域に再成膜することによって改善できるのではないかと考えられる。

#### 謝辞

本研究は東京エレクトロン(株)の支援を受けて行われた。

#### 参考文献

- [1] L. Wang, et al., Science, **342**, pp.614 (2013).
- [2] K. Matsuyama, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, **14**, pp.8163-8170 (2022).

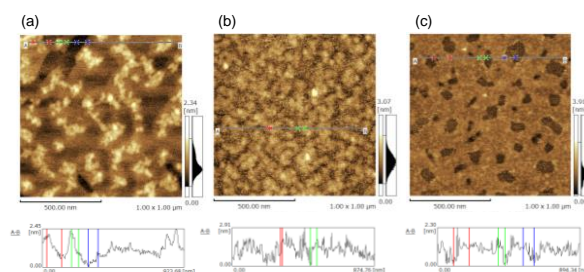


Fig. 1. 1μm × 1μm AFM images of F6-TCNNQ on WSe<sub>2</sub>. F6-TCNNQ deposition conditions; F6-TCNNQ sublimation at 160°C for 20 min and WSe<sub>2</sub> substrate 150°C 40 min. (a) As deposited. (b) After vacuum annealing at 180°C for 1h. (c) After vacuum annealing at 200°C for 1h for (b).

## 二次元半導体材料の界面準位密度評価手法

### The analytical method for evaluation of interface state density of 2D semiconductor channel materials

筑波大学数理物質科学研究群 °(M1)佐藤 優, 蓮沼 隆

Univ. of Tsukuba, °Sato Masaru and Ryu Hasunuma

E-mail: s2420293@u.tsukuba.ac.jp

半導体素子の微細化により顕著になる短チャネル効果を抑制するために二次元半導体材料をチャネルとすることが注目されている。二次元半導体材料は、理想的には隣接する物質との間に共有結合を持たないため、界面準位が存在しないことが期待されるが、実際は準位が存在することが報告されている。

従来の半導体デバイスでは界面準位密度を評価する際、Hi-Lo C-V 法が一般的に用いられているが、二次元半導体はその薄さにより空乏層が広がらないために別の方法が必要である。我々は二次元半導体材料の界面準位密度を定量的に測定する方法を考案したので報告する。

今回考案した方法では、Si/SiO<sub>2</sub> 基板の SiO<sub>2</sub> 上に二次元半導体膜を形成し、その上に接地したソース電極と浮遊したドレイン電極を堆積した FET を用いる。デバイスのオン・オフ状態を繰り返すために Si 基板（バックゲート）にパルス電圧を印加する。オン状態ではソース電極からキャリアが流入し、オフ状態ではそのキャリアがソースに戻っていく。浮遊したドレイン電極には電圧計を接続し、チャネル電位をモニターする。デバイスがオン状態になったときのキャリアのチャネルへの流入は、ソース電極におけるコンタクト抵抗およびチャネル抵抗とゲート酸化膜容量とで

決まる時定数で表現される充電現象といえる。一方、オフ状態になったときはこれら抵抗成分に、界面準位に捕獲されたキャリアが放出される際の抵抗成分が加わった時定数で表現される放電現象となる。チャネル電位は充放電過程に応じて変化するので、オン状態およびオフ状態でのチャネル電位の時間変化から、界面準位からの放出過程の時定数を見積もることができ、界面準位のエネルギー分布を調べることができると考えられる。また、電位変化の大きさから準位密度の算出が可能であることが期待される。

本手法では基本的にオン状態での電位変化とオフ状態での電位変化の時定数の差を基に界面準位分布を評価するため、チャネル抵抗とコンタクト抵抗をできるだけ小さくすることが求められる。そのため、短チャネルかつソース面積が大きいデバイスを用いる必要がある。あるいは、あらかじめこれらの抵抗成分を明らかにしたうえで解析をする必要がある。

当日は測定結果も含め、報告する。

本研究は「電波有効利用研究プログラム\_革新的情報通信技術（Beyond 5G）基金事業」および「未来社会創造事業（探索加速型）」の支援を得て遂行された。



層状ヒ化ゲルマニウム膜の熱酸化による膜厚制御

Thickness control of layered germanium arsenide film via thermal oxidation

信州大工<sup>1</sup>, 信州大 先鋭材料研<sup>2</sup> <sup>○</sup>蓮見歩太<sup>1</sup>, 浦上法之<sup>1,2</sup>, 橋本佳男<sup>1,2</sup>

Shinshu Univ.<sup>1</sup>, Shinshu Univ. RISM<sup>2</sup> <sup>○</sup>Ayuta Hasumi<sup>1</sup>, Noriyuki Urakami<sup>1,2</sup>, Yoshio Hashimoto<sup>1,2</sup>

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

ゲルマニウム(Ge)とヒ素(As)の化学量論組成比(V/IV)が1の化合物(GeAs)は、安定な層状物質であり正孔が電気伝導を担うp型半導体である[1]。そのため、導電制御に関する汎用的な手法が確立されていない二次元物質において新たな材料の選択性を与える[2]。しかし、GeAsは100 nm以下に薄膜化にすることにより、接触抵抗の極端な増加が示唆される[3]。前回の講演会において、過酸化水素水によるGeAsの酸化と純水によるその酸化膜除去の素子作製工程を提案し、その接触抵抗を悪化させない層数制御手法について報告した[4]。しかし、薄膜化した際の層数の制御性能が向上できず、数層単位での制御には不向きであった。本報告では、前述した工程に加えて酸素雰囲気下においてGeAsを加熱し表面酸化を行う事で薄膜化後の精密な層数制御について検討した。

GeAs膜の作製には、固体原料を用いた物理気相輸送法を用いた[2, 3, 4]。作製したGeAs膜をサファイア基板上に転写し、フォトリソグラフィとリフトオフ工程により金の二端子電極を面内方向に沿って付与した。作製した素子は希釈した過酸化水素水に入れて膜表面を酸化し、純水によって酸化物を除去することでGeAs膜を薄膜化した。この工程によってGeAsとAu電極の接触部分を厚膜に維持しながらチャネル部の薄膜化を実現した(図1左)。

その後、GeAs薄膜を酸素雰囲気下において350℃で二時間加熱し表面を再度酸化させ、純水により酸化膜の除去を行うと微少な膜厚の減少を実現した(図1右)。この工程において、チャネル部の膜厚の減少に伴う接触抵抗の大幅な増加は見られず、さらなるGaAsの薄膜化技術として有用であることが示された(図2)。

[謝辞] 本研究の一部は、村田学術振興財団(M23 助自 114)の援助を受けて実施された。  
[1] S. Yang, et al., *Advanced Functional Materials* **28**, 1707379 (2018). [2] Y. Suzuki, et al., *Materials Letters* **283**, 128748 (2021). [3] S. Kagami et al., *CrystEngComm* **24**, 4085 (2022). [4] 蓮見歩太 他、第71回応用物理学会春期学術講演会 予稿集、23p-31B-14.

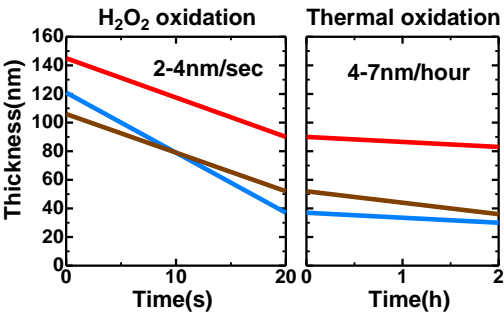


Fig1 Film thickness depending on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and thermal oxidation times.

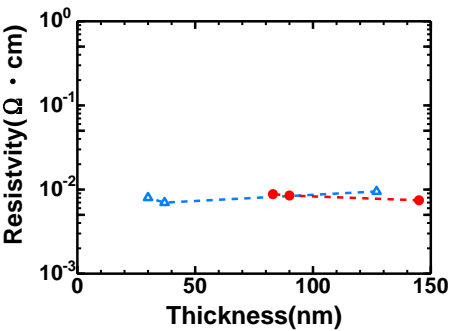


Fig.2 Film thickness dependence of resistivity before and after oxidation.

## 二次元層状金属 NbS<sub>2</sub> の実効仕事関数評価

NbS<sub>2</sub> as a TMDC metal with a high effective work function

産総研 先端半導体研究センター<sup>1</sup>, 明治大<sup>2</sup>, 明治大 MREL<sup>3</sup>

堀 幸妃<sup>1,2</sup>, 張 文馨<sup>1</sup>, 入沢 寿史<sup>1</sup>, 小椋 厚志<sup>2,3</sup>, 岡田 直也<sup>1</sup>

AIST SFRC<sup>1</sup>, Meiji Univ.<sup>2</sup>, MREL<sup>3</sup> K. Hori<sup>1,2</sup>, W. H. Chang<sup>1</sup>, T. Irisawa<sup>1</sup>, A. Ogura<sup>2,3</sup>, N. Okada<sup>1</sup>

E-mail: hori-koki@aist.go.jp

【背景】半導体の遷移金属カルコゲナイド (TMDC) は、数原子層の厚さで高いキャリア移動度を有し、微細 CMOS のチャネル材料として期待されている。しかし、微細トランジスタの高性能化には、ソース/ドレイン (S/D) 部でのコンタクト抵抗低減が必要である。我々は、TMDC チャネル向けのコンタクト材料として、金属の TMDC に着目しており、これまでに、Nb を 600 °C 以上の H<sub>2</sub>S 熱処理することで、二次元層状金属の NbS<sub>2</sub> を形成できることを示している[1]。第一原理計算からは、NbS<sub>2</sub> が WSe<sub>2</sub> とヘテロ積層構造を形成することで、低抵抗コンタクトの実現が予測されている[2]。現に、我々は、WSe<sub>2</sub> チャネルに対して、NbS<sub>2</sub> を S/D 部のコンタクト材料として利用することで、WSe<sub>2</sub>-pFET のオン電流が向上することを報告している[1]。この性能向上の要因を明らかにするために、本研究では、熱酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) /Si 基板上に NbS<sub>2</sub> を H<sub>2</sub>S 熱処理により形成して、MOS キャパシタを作製し、フラットバンド電圧  $V_{fb}$  から NbS<sub>2</sub> の実効仕事関数 (eWF) を調べた。

【実験】SiO<sub>2</sub> (膜厚  $t = 24\text{--}98\text{ nm}$ )/ $n$ -Si ( $\sim 5\ \Omega\cdot\text{cm}$ ) 基板上へ Nb ( $t = 3\text{ nm}$ ) を蒸着法で形成し、H<sub>2</sub>S 雰囲気下の熱処理 (圧力: 50 kPa, 熱処理時間: 10 min, 熱処理温度:  $T_a = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) により NbS<sub>2</sub> を作製した。ラマン散乱分光法により NbS<sub>2</sub> の結晶性を評価し、次に、NbS<sub>2</sub> 上に蒸着法で Au 電極 ( $t = 50\text{ nm}$ ) を形成して MOS キャパシタを作製し、容量-電圧 ( $C$ - $V$ ) 特性の  $V_{fb}$  より eWF を算出した。

【結果】SiO<sub>2</sub> 上の Nb は H<sub>2</sub>S と反応することで、NbS<sub>2</sub> の E<sub>2</sub> モード (330 cm<sup>-1</sup>) と A<sub>1</sub> モード (385 cm<sup>-1</sup>) を示した (Fig.1)。この NbS<sub>2</sub> を電極に用いたキャパシタでは、NbS<sub>2</sub> の膜厚を 5–20 nm で変化させても、 $V_{fb}$ 、および、蓄積領域における  $C$  の値はそれぞれ一定の値を示した。これは、NbS<sub>2</sub> が、寄生容量成分が無く電極として機能していることを示している。また、キャパシタの SiO<sub>2</sub> 膜厚依存性より、NbS<sub>2</sub> の eWF は 4.8 eV を示した (Fig. 2)。この値は、Au 電極の eWF = 4.6 eV よりも高く、NbS<sub>2</sub> は Au よりも高い仕事関数を有している。一方、NbS<sub>2</sub> の固有の仕事関数は  $\sim 6.2\text{ eV}$  であり[2]、SiO<sub>2</sub> 上の NbS<sub>2</sub> の MOS キャパシタの結果と対応しない。この理由は、WSe<sub>2</sub> 上の NbS<sub>2</sub> が良好な結晶性を示した結果[1]とは対照的に、SiO<sub>2</sub> 上の NbS<sub>2</sub> が理想的な結晶になっていない可能性を考えている。

このような高い仕事関数の二次元層状金属は WSe<sub>2</sub>-pFET のコンタクト材料として有望である。これまでに、NbS<sub>2</sub> コンタクトの WSe<sub>2</sub>-pFET では、高い仕事関数 ( $\sim 5.0\text{--}5.3\text{ eV}$ ) を有する Ni コンタクトよりも、オン電流が向上することが分かっている[1]。Ni コンタクトの場合には、Ni/WSe<sub>2</sub> 界面でフェルミレベルが WSe<sub>2</sub> のミッドギャップ近傍にピンニング[3]することで、正孔障壁高さが高くなっており、NbS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> 界面では、van der Waals を介したヘテロ接合を形成することで、フェルミレベルピンニングが緩和され、Ni コンタクトよりも正孔障壁高さが低減していると考えられる。

【まとめ】二次元層状金属である NbS<sub>2</sub> は熱酸化膜上で 4.8 eV の高い eWF を示した。NbS<sub>2</sub> は TMDC チャネル pFET 向けのコンタクト材料として期待できる。

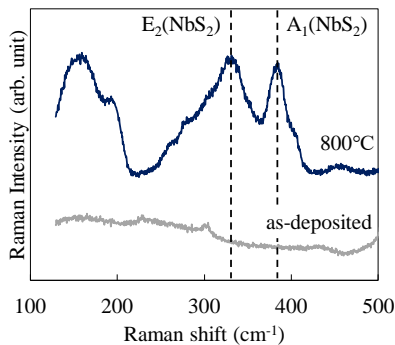


Fig.1 Raman spectra of Nb on SiO<sub>2</sub> after annealing at 800 °C in H<sub>2</sub>S atmospheres.

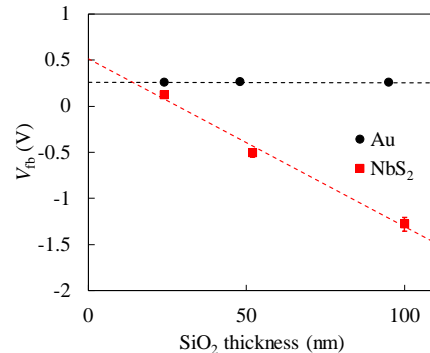


Fig.2 The flat-band voltage  $V_{fb}$  of the NbS<sub>2</sub> as a function of the SiO<sub>2</sub> thickness.

【謝辞】本研究の一部は、JST-MIRAI (JPMJMI22708192)、科研費 (JP23K26151)の助成を受けて実施された。

【参考文献】[1] 堀 幸妃 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25a-71B-9 (2024). [2] X. Ding *et al.*, *Phys. Rev. Applied.* 12, 064061 (2019). [3] D. S. Schulman *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 47, 3037 (2018).

TMDC 膜質の In-situ-ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> カバー成膜時基板温度依存性

TMDC crystallinity on substrate temperature in in-situ-ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cover formation

東工大 ○布施太翔, 松永尚樹, 岡村俊吾, 黒原啓太, 伊東壮真, 野澤俊輔, 白倉孝典, 若林整

○Taiga Fuse, N. Matsunaga, S. Okamura, K. Kurohara, S. Ito, S. Nozawa, T. Shirokura and H. Wakabayashi, Tokyo Institute of Technology, E-mail: fuse.t.ad@m.titech.ac.jp

【緒言】遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は薄膜においても高い移動度を持つため、次世代半導体として期待されている<sup>[1]</sup>。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>絶縁膜の形成で用いられる原子層堆積法(ALD)では、H<sub>2</sub>O プリカーサーによって TMDC 膜を酸化することが報告されている<sup>[2]</sup>。そこで in-situ-ALD による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> カバー成膜について、TMDC 膜質の基板温度依存性を調査した。

【方法】SiO<sub>2</sub>(700 nm)/n-Si 基板上に、1.2-nm 厚の MoS<sub>2</sub> 膜を RF パワー 50 W, 基板温度 450°C, 圧力 0.55 Pa でのスパッタ法により成膜した後、4.5-nm 厚の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜をトリメチルアルミニウム(TMA)と H<sub>2</sub>O を用いる in-situ-ALD により基板温度 150-350°C で堆積した。ここで 150°C 未満や 350°C 以上では、ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜は残留物により誘電率が劣化することを考慮した<sup>[3,4]</sup>。

【結果】Fig. 1 にラマン分光法により測定した MoS<sub>2</sub> 薄膜ピークの半値幅の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜温度依存性を示す。また Table 1 に、各温度における半値幅の標準偏差を示す。これらの図表より、250°C 以上で半値幅が減少することがわかる。これは、基板加熱によるマイグレーションの効果<sup>[5]</sup>が支配的になり、MoS<sub>2</sub> 膜質が向上したためと考えられる。一方、250°C 未満でも半値幅を低減でき、特に 150°C で半値幅の平均と標準偏差が最も小さくなることがわかる。これは、低温化で H<sub>2</sub>O による MoS<sub>2</sub> 膜の酸化<sup>[2]</sup>が抑制されたためと考えられる。ここで、150°C 未満では TMA が分解されないことから Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜質が劣化して誘電率が顕著に減少するため<sup>[3]</sup>、MoS<sub>2</sub> 膜上での ALD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成膜の基板温度は 150°C 程度が適切であると考えられる。

【結言】MoS<sub>2</sub> 薄膜上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を堆積する際、基板温度が 150°C のときに小さい MoS<sub>2</sub> 薄膜の半値幅が得られた。今後は他の TMDC 薄膜についても同傾向が観察されるかを調査する。

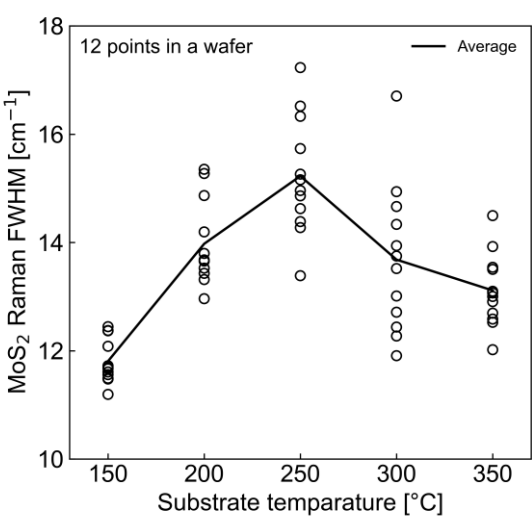


Fig. 1: PVD MoS<sub>2</sub> film full-width half maximum of the Raman spectrum on substrate temperature.

Table 1: Standard deviation values of MoS<sub>2</sub> film FWHM for each substrate temperature from Fig. 1.

Temperature [°C]	Standard deviation [cm <sup>-1</sup> ]
150	0.399
200	0.748
250	1.030
300	1.230
350	0.642

【謝辞】本研究の一部は X-nics 半導体創生拠点形成事業(JPS011438)及び JSPS 科研費(20H05880)の助成を受けた。

【参考文献】

[1] W. Zhang, et al.: *Nano Res.*, **7**(12), 1731 (2014).  
[2] J.G. Song, et al.: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 41, 28130 (2016).  
[3] S. Kim, et al.: *Sci. Rep.*, **12**, 5124 (2022).  
[4] M.D. Groner, et al.: *Thin Solid Films*, **413**, 1-2, 186 (2002).  
[5] R. Zhang, et al.: *Surf. and Coat. Tech.*, **401**, 126215 (2020).

# 局所的な曲率構造を有するヤヌス WSe 面内ヘテロ系のエネルギー論と電子状態

## Energetics and electronic structures of corrugated in-plane heterostructures of Janus WSe

筑波大数理 <sup>○</sup>丸山実那, 岡田 晋, 高 燕林

Univ. Tsukuba, <sup>○</sup>Mina Maruyama, Susumu Okada, Yanlin Gao

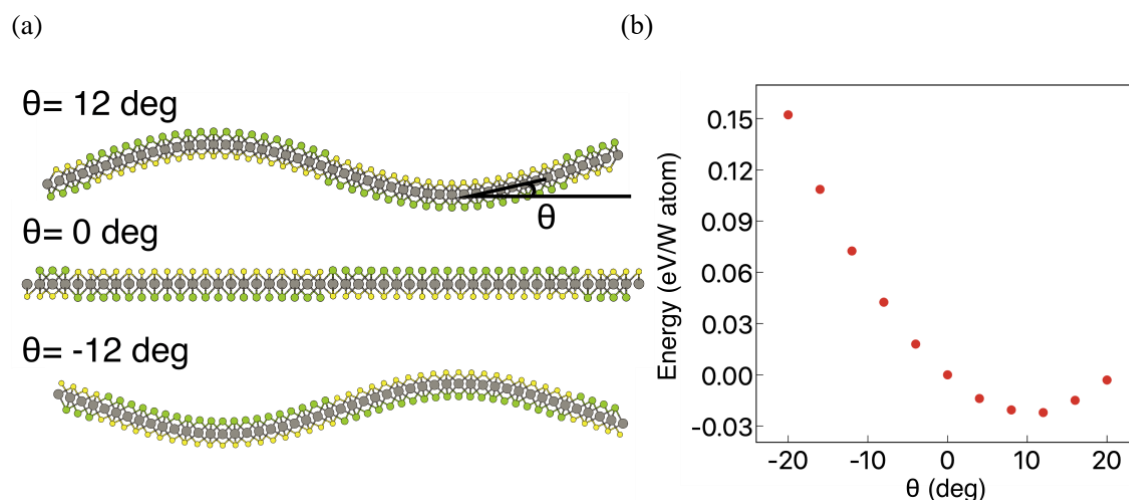
E-mail: mmaruyama@comas-tsukuba.jp

遷移金属カルコゲン化合物 (TMD) は、遷移金属原子とカルコゲン原子からなる三原子厚の原子層物質である。TMD の電子状態は構成原子種に依存した多様性を示すことから、構造による TMD 系の電子状態の制御が着目されている [1]。加えて、TMD の面鉛直方向の高い柔軟性は、シワや折り畳みなどの局所的なナノ構造構築を可能とし、それによる電子状態の変調が理論的に予言されている [2]。本研究では、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法を用いて、図(a)で示す局所的な曲率構造を有するヤヌス WSe 面内ヘテロ構造のエネルギー論と電子状態の解明を行った。

図(b)に曲率構造を有するヤヌス WSe 面内ヘテロ構造のエネルギーの曲率角度依存性を示す。曲率の内側が S、外側が Se、かつ  $\theta = 12^\circ$  の構造が最もエネルギー的に安定であることを明らかにした。他方、曲率の外側が Se、内側が Se の構造は、曲率角度が大きくなるにつれてエネルギー的に不安定な構造となる。曲率構造を有するヤヌス WSe 面内ヘテロ構造の電子状態は、局所的な構造に依存した変調を示すことを明らかにした。

[1] Y. Gao and S. Okada, Appl. Phys. Express **16**, 075004 (2023).

[2] Y. Gao, et al. Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 015001 (2023).



図：曲率構造を有するヤヌス WSe 面内ヘテロ構造の(a) 最適化構造、(b) エネルギーの曲率角度依存性。黄色、緑、灰色は硫黄、セレン、タングステンを表す。



# CVD-monolayer MoS<sub>2</sub> MIS キャパシタにおける接触電極の形状依存性

## Dependence of contact electrode shape on Ti/h-BN/CVD-monolayer MoS<sub>2</sub> interface

千葉大・工<sup>1</sup>, 東京都立大<sup>2</sup>, 〇鶴岡 大樹<sup>1</sup>, 遠藤 尚彦<sup>2</sup>, 宮田 耕充<sup>2</sup>, 青木 伸之<sup>1</sup>, 柯 夢南<sup>1</sup>  
Chiba Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Metropolitan Univ.<sup>2</sup>, 〇Daiki Tsuruoka<sup>1</sup>, Takahiko Endo<sup>2</sup>, Yasumitsu Miyata<sup>2</sup>,  
Nobuyuki Aoki<sup>1</sup>, Mengnang Ke<sup>1</sup>,  
E-mail: mke@chiba-u.jp

### 1. はじめに

近年,シリコンを用いた半導体デバイスにはスケーリングの限界がきており,それに代わる新たな材料として遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)が挙げられる.TMDC は2次元半導体であり短チャネル効果を抑制できることから FET としての研究が非常に盛んである[1].しかしながら,MIS界面の研究は少ない[2][3].なぜなら2次元半導体ゆえのMIS キャパシタの測定の難しさがある.今回は2次元材料であり,高い平坦性と結晶性を持つことから広く使われている絶縁体の六方晶窒化ホウ素(h-BN)と n 型半導体であり,TMDC の中で最も研究されている素材である2硫化モリブデン(MoS<sub>2</sub>)によってCVD-monolayer MoS<sub>2</sub> MIS キャパシタを作製し,接触金属の面積差による静電容量特性について,議論・考察する.

### 2. 実験

アセトンとイソプロピルアルコール(IPA)を用いて洗浄したガラス基板に,電子線リソグラフィーを用いてリング型の Bottom パターンを描画し(R=15 μm, r=7.5,10,12.5 μm),EB 蒸着を用いて Bottom 電極(Cr/Au:10 nm/20 nm)を作製した.次に h-BN を機械的剝離によって用意し,基板に転写した後,テープによる有機残渣を取り除くためにAr/H<sub>2</sub>ガス雰囲気下にて低圧アニール(500 °C,60 min)を行った.その後 CVD 成膜により得られた単層の MoS<sub>2</sub> と h-BN をポリジメチルシロキサン(PDMS)レンズとポリビスフェノール・ア・カーボネート(PC)フィルムを用いてドライトランスファー[4]し Bottom 電極上に積層させた.そして電子線リソグラフィーにて円形の Top パターンを描画し(R=15 μm),EB 蒸着にて Top 電極(Ti/Au:10 nm/50 nm)を作製した.その後真空中にて静電容量の測定を行い,さらに真空アニール(250 °C,60 min)を行った後同じ測定を行った.

### 3. 結果・考察

Fig.1(d)-(f)は各デバイスについて真空中にて測定を行った結果である.各デバイス間について見ると depletion時に明らかな容量差が観測された.これらの要因として考えられるものは,・ MIS 界面が MoS<sub>2</sub>/接触電極界面が表裏で隣接しているため,接触金属由来の界面準位密度により電子がピンニングされている可能性であったり,・ MoS<sub>2</sub> 自身の絶縁体としての寄生容量の差があることが考えられる.これらを考察すべく,コンダクタンス法により各デバイスの界面準位密度を求めようとしたが,ピークらしきものは存在するが,周波数によりシフトが起こらず,界面準位密度による

ものと断定できていない.界面準位密度によるコンダクタンスピークがなぜ見えてこないのかについては様々な理由が考えられる.例えば,構造中にて発生した結晶のひずみであったり,ピンニングにより MIS 界面付近でのバンドが小信号応答できなかったりなどの考察が挙げられる.

### 4. 結論

今回は Ti/h-BN/CVD-monolayer MoS<sub>2</sub> MIS キャパシタを作製し,それらの接触電極の構造を変化させることで,デバイスにどのような変化がもたらされるかについて実験を行った.このデバイスでは,コンダクタンス法を用いた界面準位密度の測定までには至らなかったが,予備実験として行った上下構造を変え,リング型の接触電極を最後に蒸着する方法では,コンダクタンスピークが CVD-monolayer MoS<sub>2</sub> にて観測できていることから,これらの構造の違いについて比較検討し,どのプロセスが適当なのかを検討していく必要がある.

### 5. 謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP23K13361,東京エレクトロン(株),服部報公会及び日本科学協会笹川科学研究助成の支援を受けている.

### 6. 参考文献

[1] Jia, X, et al. ACS Applied Materials & Interfaces 16.13 (2024): 16544-16552. [2] Gaur, A, et al. 2D Materials 6.3 (2019): 035035. [3] Takenaka, M., et al. 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE, (2016). [4] T. Iwasaki et al. ACS appl. Mater. Interface, 8533-8538 (2020)

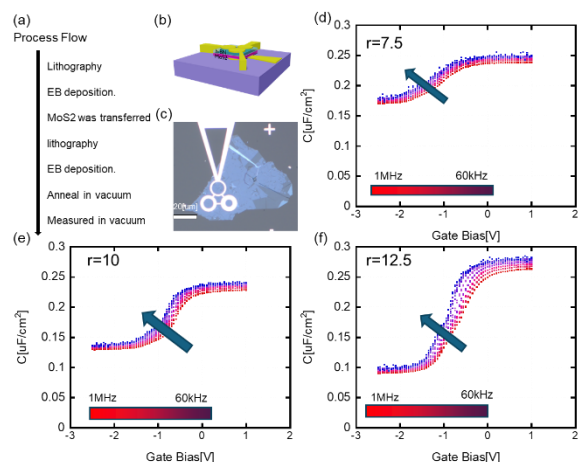


Fig.1 (a)Process Flow, (b)Schematic 3D image of devices, (c)optical image of devices. And differences in capacitance characteristics between devices. (d)-(f)



熱電応用のための WTe<sub>2</sub> ナノワイヤの合成及び性能評価  
Synthesis and performance evaluation of WTe<sub>2</sub> nanowires  
for thermoelectric applications

北大院総化<sup>1</sup>, 北大院工<sup>2</sup> <sup>O(MIC)</sup>伊瀬 亘<sup>1</sup>, 横倉 聖也<sup>1,2</sup>, 和泉 廣樹<sup>1,2</sup>, 島田 敏宏<sup>1,2</sup>

CSE.<sup>1</sup>&, Eng.<sup>2</sup> Hokkaido Univ., <sup>o</sup>Wataru Ise<sup>1</sup>, Seiya Yokokura<sup>1,2</sup>, Hiroki Waizumi<sup>1,2</sup>, Toshihiro Shimada<sup>1,2</sup>

E-mail: ise.wataru.p4@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】熱電変換は熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できる技術であり、自動車や工場などで発生する廃熱を利用して発電することで温室効果ガスを削減し、クリーンなエネルギーを生み出すことが可能なため、環境保護の観点から期待されている。発電を目的とする場合に熱電材料に求められる性能は高く、変換効率の向上が最優先事項とされている<sup>[1]</sup>。本研究では重元素を含む遷移金属ダイカルコゲナイドに注目し、ナノワイヤ状の WTe<sub>2</sub> と WTe<sub>1.6</sub>Se<sub>0.4</sub> の合成を試み、熱電性能を評価した。

【実験】ソルボサーマル法により粉末状の W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> ナノワイヤを合成し、NaBH<sub>4</sub>、Te、Se とともに真空下で封じたガラス管中で加熱することにより、WTe<sub>2-x</sub>Se<sub>x</sub> ナノワイヤを得た。得られた試料は XRD、TEM により構造解析し、ホール測定、ゼーベック係数測定により性能評価した。

【結果・考察】TEM 観察で太さ約 25 nm のナノワイヤを確認した。XRD はナノワイヤ試料のピークがブロードであることを示し、結晶子サイズが非常に小さいことが確認された (Figure1)。WTe<sub>1.6</sub>Se<sub>0.4</sub> ナノワイヤの XRD は (002) 面のピークに肩が出ており、Se イオンが置換した成分の存在が示唆された。ナノワイヤ試料の XRD (2θ = 23.1°) に見られる単体 Te の除去が今後の課題となる。Se を添加することでキャリア濃度が増加し、それに伴いゼーベック係数の値が低下した (Table 1)。得られた試料の出力因子は大きくないが、移動度が高いことから適切なドーピングを行い、キャリア濃度を調整することによって熱電性能の向上が期待できる。

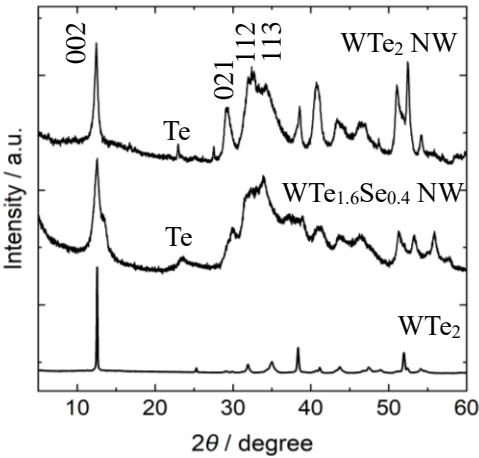


Figure1 XRD of nanowire samples  
and WTe<sub>2</sub> crystals

Table 1 Thermoelectric performance of samples

sample	Seebeck coefficient (μV/K)	Mobility (cm <sup>2</sup> /Vs)	Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	Power factor (W/mK <sup>2</sup> )
WTe <sub>2</sub>	192.7	5.28 × 10 <sup>3</sup>	2.07 × 10 <sup>16</sup>	6.51 × 10 <sup>-5</sup>
WTe <sub>1.6</sub> Se <sub>0.4</sub>	175.5	2.78 × 10 <sup>3</sup>	4.72 × 10 <sup>16</sup>	6.47 × 10 <sup>-5</sup>

[1] Zhang, Q.H, et al., Adv. Eng. Mater., 18, 194-213, 2016