

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

[7a-P05-1~80] 17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials (Poster)

[7a-P05-1]

Investigation of Active Site in Platinum-Group High-Entropy Alloy Nanoparticles for Single-Walled Carbon Nanotube growth

○Hinata Sakamoto¹, Kamal Sharma¹, Takahiro Saida¹, Kohei Kusada², Hiroshi Kitagawa², Takahiro Maruyama¹ (1.Meijo Univ., 2.Kyoto Univ.)

[7a-P05-2]

Attempt of preparation of Pt catalyst particles in chirality-controlled growth of single-walled carbon nanotubes by using organic molecule precursors

○Soma Mori¹, Kamal Prasad Sharma², Takahiro Saida^{1,2}, Takahiro Maruyama^{1,2} (1.Meijo Univ., 2.Nanomaterial Res.)

[7a-P05-3]

Optimization of Growth Condition of Single-Walled Carbon Nanotubes with Ruthenium Catalysts toward Narrow Chirality Distribution

○(D)MANA SELVARAJ¹ (1.Meijo Univ.)

[7a-P05-4]

Optimization of N-type SWCNT Film Performance using Cationic Surfactants and Organic Solvents

○(B)Asumi Eguchi¹, Shuya Ochiai¹, Masayuki Takashiri¹ (1.Tokai Univ.)

[7a-P05-5]

Performance evaluation of N-type doped SWCNT films with cationic surfactants

○(M1)Shuya Ochiai¹, Yutaro Okano¹, Masayuki Takashiri¹ (1.Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.)

[7a-P05-6]

Multi-channel single-CNT devices via kite growth for transport studies under environmental influences

○Yuanjia Liu¹, Taiki Inoue¹, Yoshihiro Kobayashi¹ (1.UOsaka)

[7a-P05-7]

CO₂ Sensing of Single-walled Carbon Nanotube and Zeolitic Imidazolate Framework Composites

○(B)Teru Nakamura¹, Naoki Tanaka^{2,3}, Koshin Tanaka², Masafumi Inaba⁴, Tsuyohiko Fujigaya^{2,3,5} (1.Fac. Eng., Kyushu Univ., 2.Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 3.I2CNER, Kyushu Univ., 4.Grad. Sch. Inf. Sci. & Electr. Eng., Kyushu Univ., 5.Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.)

[7a-P05-8]

Performance improvement of “moisture-enabled electric generating paper” based on carbon-nanotube-composite paper by impregnation with sodium dodecyl sulfate solution

○Hiyu Mitsumaki¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3} (1.Grad. School Eng. Sci., Yokohama National Univ, 2.Mitsubishi Materials, 3.IMS, Yokohama National Univ)

[7a-P05-9]

Study on improving conversion efficiency of integrated type of dye-sensitized solar cell with H₂/Ar annealing treatment

○Chihiro Shimizu¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2.IMS, Yokohama Nat'l Univ.)

[7a-P05-10]

Thermoelectric performance of gels based on carbon nanotube dispersion

○(M1C)Nobuyasu Okubo¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad. School of Eng. Sci., YNU., 2.IMS, YNU.)

[7a-P05-11]

Large-Area Development of Paper Dye-Sensitized Solar Cell Using CNT Composite Paper

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

[7a-P05-12]

Examining p-n junction-type structure of transpiration-type thermoelectric power generation paper based on CNT-composite paper

○Kazuhide Yakata¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3} (1.College of Eng. Sci., Yokohama National Univ., 2.Mitsubishi Materials, 3.IMS, Yokohama National Univ.)

[7a-P05-13]

Purification of Carbon Nanotube Synthesized by Microwave-activated Catalysts Selective Heating

○(M1)Masakatsu Fujii¹, I P. Abdi Karya¹, Kohei Nakagawa², Takuma Iwamoto¹, Fumihiro Nishimura³, Ryoichi Ishimatsu¹, Toyohiko Nishiumi¹, Takayuki Asano^{1,2}, Seitaro Mitsudo^{1,2} (1.Fukui Univ, 2.FIR, Fukui Univ, 3.HISAC, Fukui Univ)

[7a-P05-14]

Dielectric Characterization of Carbon Nanotubes with Residual Catalysts Using a Low-cost Vector Network Analyzer

○(M1)Sei Nonomura¹, Masakatsu Hujii¹, Yamato Terui¹, I P. Abdi Karya², Kouhei Nakagawa², Ryoichi Ishimatsu¹, Toyohiko Nishiumi¹, Takayuki Asano^{1,2}, Seitaro Mitsudo^{1,2} (1.Fac. of Eng., Univ. of Fukui, 2.FIR Center, Univ. of Fukui)

[7a-P05-15]

Elongation condition of carbon nanotube yarn spun using gas discharge breakdown (II) -Effect of addition of discharge electrode-

○Ao Tamai¹, Hiroki Mannaka¹, Hideki Sato¹ (1.Mie Univ.)

[7a-P05-16]

Increased Concentration of Iron-Filled Carbon Nanotubes in Polymer Nanofibers

○Kota Suzuki¹, Yuji Fujiwara¹, Hideki Sato¹ (1.Mie Univ.)

[7a-P05-17]

Response Characteristics to THz and NIR Electromagnetic Waves for CNT/Graphene Hybrid Structure

○Junichi Fujikata¹, Takuya Iwasaki², Maki Nakatani³, Tomo Tanaka⁴, Makoto Ogo⁵, Yuma Yoshinaga⁵, Tsuyoshi Kubota⁵, Satoshi Moriyama⁵, Kou Li⁶, Yukio Kawano^{6,7,8}, Hiroki Ago³, Ryota Yuge⁴ (1.Tokushima Univ., 2.NIMS, 3.Kyushu Univ., 4.NEC, 5.Tokyodenki Univ., 6.Chuo Univ., 7.KISTEC, 8.NII)

[7a-P05-18]

Synthesis of magnetic micro particles and carbon quantum dots by pyrolysis with flavonoids of supercritical fluids

○Yuma Kaizuka¹, Shunji Kurosu² (1.Toyo Univ, 2.Toyo Univ BNERC)

[7a-P05-19]

Effect of the pre-cursor graphite flake size on the fabrication of continuous monolayer graphene oxide films

○Emi Maeda¹, De Silva Kanishka¹, Yoshimura Masamichi¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[7a-P05-20]

Effect of plasma treatment on iron azaphthalocyanine-supported carbon materials

○(M1)Tsukasa Irie¹, Takayuki Ohta¹ (1.Meijo Univ)

[7a-P05-21]

Synthesis and electrocatalytic evaluation of molybdenum carbide nanoparticles synthesized by high temperature and high pressure treatment of organic molybdenum compounds

○(M1)Sota Sato¹, Hiroki Waizumi^{1,2}, Seiya Yokokura^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2} (1.Graduate school of chemical sciences Hokkaido Univ, 2.Graduate school of engineering Hokkaido Univ)

[7a-P05-22]

Fundamental characteristics of nanocarbon-assisted etching on semiconductor surface - Elucidation of the effect of catalyst-film thickness on selective etching -

○Naoki Kuwata¹, Seiya Yamamoto¹, Kouji Inagaki¹, Kenta Arima¹ (1.UOsaka)

[7a-P05-23]

Demonstration of vertically aligned multilayer graphene

○(DC)Koki Nozawa¹, Takashi Suemasu¹, Kaoru Toko¹ (1.Univ. of. Tsukuba)

[7a-P05-24]

Direct CVD growth of ribbon-shaped graphene on sapphire

○(M1)Yuuki Ohara¹, Kae Yokohira¹, Takato Oda¹, Yoshikazu Kawai¹, Hiroki Hibino¹ (1.Kangaku Univ.)

[7a-P05-25]

STM observation of the dehydrogenation process in hydrogen-intercalated graphene on SiC

○(B)Shota Uchida¹, Anton Visikovskiy², Sukran Kutlu², Tomonori Ikari¹, Satoru Tanaka² (1.NIT, Ube College, 2.Kyushu Univ.)

[7a-P05-26]

Morphology control of graphene grown on SiC by CVD (1)

○(M2)Banri Wada¹, Anton Visikovskiy¹, Satoru Tanaka¹ (1.Kyushu Univ.)

[7a-P05-27]

Molecular dynamics of thermal property control in electron-irradiated graphene (2)

○Ryohei Higashiyama¹, Masaaki Yasuda¹ (1.Osaka Metropolitan Univ.)

[7a-P05-28]

Morphology control of graphene grown on SiC by CVD (2), Effects of nitrogen annealing

○(D)Sukran Kutlu¹, ANTON VISIKOVSKIY¹, TANAKA SATORU¹ (1.Kyushu University)

[7a-P05-29]

Effect of K concentration on electrical properties of stacked graphene layer

○Yuki Okigawa¹, Shuichi Ogawa², Yasutaka Tsuda³, Akitaka Yoshigoe³, Tomoaki Masuzawa⁴, Mitsuihiro Okada¹, Takatoshi Yamada¹ (1.AIST, 2.Nihon Univ., 3.JAEA, 4.Shizuoka Univ.)

[7a-P05-30]

Work function of H-intercalated multilayer graphene on SiC(0001)

○(M2)Mahiro Kubo¹, Insung Seo¹, Hiroyuki Kageshima¹ (1.Shimane Univ.)

[7a-P05-31]

Synthesis of reduced graphene oxide hydrogel for organic dye adsorption

○Kota Amano¹, Kanishka De Silva¹, Chi Nhan Ha Thuc², Nhien Le Hon², Masamichi Yoshimura¹ (1.Toyota Tech. Inst., 2.HCM Univ. of Sci.)

[7a-P05-32]

Fabrication and Transport Characterization of Graphene Field-Effect Transistors on SiC

○Tianchen Huang¹, Banri Wada², Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Satoru Tanaka², Akinobu Kanda¹ (1.Univ. Tsukuba, 2.Kyushu Univ., 3.NIMS)

[7a-P05-33]

Spacer size effects on stability for suspended structures of graphene/nanospacer stacking films

○Shinnosuke Yoshida¹, Mingda Ding¹, Taiki Inoue¹, Hirotaka Okita², Yoshihiro Kobayashi¹ (1.UOsaka Eng., 2.UOsaka SANKEN)

[7a-P05-34]

Electromagnetic interference shielding property of p-type doped three-layer stacked graphene on PET in K band

○Kosei Tomizawa¹, Ryota Okuda^{1,2}, Yasunari Hashimoto¹, Takeshi Watanabe¹, Ryosuke Suga¹, Shinji Koh¹ (1.Aoyama Gakuin Univ., 2.AGC Inc.)

[7a-P05-35]

Influence of Cl⁻ ions on an epitaxial graphene FET pH sensor on SiC substrate

○Kouji Ueno¹, Chikato Furukawa¹, Yasuhide Ohno¹ (1.Tokushima Univ.)

[7a-P05-36]

Low-Voltage Operation FETs Utilizing Graphene/ Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Heterostructure

○(M1)Hiroshi Takase^{1,2}, Masato Kikuchi¹, Yoshiyuki Harada^{1,2}, Akira Fujimoto^{1,2}, Kazuto Koike^{1,2}, Nobuya Hiroshiba^{1,2} (1.Osaka Inst. Tech., 2.NMRC, Osaka Inst. Tech.)

[7a-P05-37]

Characterization of ozone-oxidized SiO₂ for interlayer films in graphene/Si solar cells

○(M1C)Yuto Kimura¹, Kazushi Inoue¹, Katsuyuki Yagi¹, Koki Nakane¹, Eiji Hatta¹, Kazuhisa Sueoka¹, Agus Subagyo¹ (1.Graduate School of IST, Hokkaido Univ.)

[7a-P05-38]

Electrical properties of transfer-free graphene on sapphire substrates formed via the agglomeration phenomenon along the thick Ni pattern

○Naoyuki Sasada¹ (1.NITech)

[7a-P05-39]

Structural Verification of SiC Remote Epitaxial Growth

OMitsuru Morimoto¹, Takuji Maekawa¹, Yoshinori Miyamae¹, Ken Nakahara¹, Hiroyuki Kageshima² (1.ROHM Co., Ltd., 2.Shimane Univ.)

[7a-P05-40]

Simulation of remote epitaxial film removal using DeepMD

OShuto Araki¹, Mitsuru Morimoto¹, Takuji Maekawa¹, Yoshinori Miyamae¹, Ken Nakahara¹, Shigenobu Ogata² (1.Rohm Co., Ltd., 2.Osaka Univ.)

[7a-P05-41]

Plasmon-Enhanced Optical Transparency in Graphene/Ag/Graphene Composite Film

ORen Kojima¹, Shiguma Aoki¹, Kintaro Nakazawa¹, Takeshi Watanabe¹, Shinji Koh¹ (1.Aoyama Gakuin Univ.)

[7a-P05-42]

Visualizing Defect Mapping of Laser-Induced Graphene with ERT

OKeiya Minakawa¹, Yuki Kimura¹, Tirawat Nontiwantok², Winadda Wongwiriyanpan², Osamu Kubo³, Takashi Ikuno¹ (1.Tokyo Univ. of Sci., 2.KMITL, 3.Gifu Univ.)

[7a-P05-43]

Correlation between CVD growth conditions and crystal shape of NbSe₂ thin film

O(M2)Shogo Masegi¹, Yasushi Ishiguro¹, Takashi Tachiki¹ (1.National Defense Academy)

[7a-P05-44]

Growth of MoTe₂ films by tellurization of MoO₃ films and its electrical properties

O(M2)Yuichiro Isaka¹, Yasushi Ishiguro¹, Takashi Tachiki¹ (1.National Defense Academy)

[7a-P05-45]

Direct growth of WS₂ thin film by sulfurization of W thin film at Au/SiO₂ interface

O(M2)Chika Akimoto¹, Keiji Ueno¹, Hong En Lim¹ (1.Saitama Univ.)

[7a-P05-46]

Growth of organic thin films on the layer numbers of layered semiconducting materials

Ibuki Tukamoto¹, O(M1)Ryota Iijima¹, Souma Nisinakamura¹, Rinshiro Okada¹, Ryota Fujita¹, Kento Ueno¹, Yoshihiro Shimazu¹, Shinya Ohno¹ (1.Yokohama Nat'l Univ.)

[7a-P05-47]

Forster Resonance Energy Transfer between Rhodamine 6G and MoS₂ Nanosheets Synthesized with Green Tea Extract

O(D)Ankita Sarma¹, Ayswarya Mukherjee¹, Rathinasamy K¹, Anirban Sarkar¹ (1.NIT Calicut)

[7a-P05-48]

Contact Engineering of 2D Materials using Sub-nm-thick Triphenylphosphine Molecular Layer

O(P)Puneet Jain¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The University of Tokyo)

[7a-P05-49]

Investigation of Structural Modulation in Two-Dimensional semiconductors with organic polymer enwrapment

O(M2)Ryoichiro Naoi¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[7a-P05-50]

Synthesis of Janus Ga₂SSe and investigation of its Raman spectrab by first-principle calculations

O(M2)Shouhei Yamaguchi¹, Hong En Lim¹, Keiji Ueno¹ (1.Saitama Univ.)

[7a-P05-51]

Interconversion of layered 1T'-MoTe₂ and wired Mo₆Te₆ nanoribbons

O(M1)Hayate Nakano¹, Itsuki Yamada¹, Shintaro Saito¹, Keiji Ueno¹, Hong En Lim¹ (1.Saitama Univ.)

[7a-P05-52]

Synthesis of 1T-MoS₂ by caffeine intercalation

ORyunosuke Tange¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2} (1.CSE. Hokkaido Univ., 2.Eng. Hokkaido Univ.)

[7a-P05-53]

Exploring the moiré exciton states in twisted WSe₂ trilayer

ORyo Sakumura¹, Shinichiro Matano¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Kazunari Matsuda¹ (1.Kyoto Univ. IAE, 2.NIMS)

[7a-P05-54]

Shift Current Generation Induced by Electric-Field-Driven Ferroelectric Phase Transition in 2D GeS

OKai Matsuura¹, Shinichiro Matano¹, Kazunari Matsuda¹ (1.Kyoto Univ. IAE)

[7a-P05-55]

Strain Enhanced Indirect-gap Transition of Few-layer Molybdenum Disulfide on Patterned Polymer Substrate

O(M1)PoHan Chen¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. of Tokyo)

[7a-P05-56]

N-type doping of MoS₂ MOSFET via Enzymatic Reaction

ONatsumi Ishida¹, Takashi Kobayashi¹, Huiqin Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. Tokyo)

[7a-P05-57]

pH-dependent doping control of MoS₂ with heterocyclic compounds

O(M1)Takuya Suzuki¹, Takashi Kobayashi¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[7a-P05-58]

Electrochemically Synthesized Viologen Radical for Degenerated Doping of MOSFETs

O(D)Huiqin Liu¹, Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. of Tokyo)

[7a-P05-59]

Voltage-Regulated Reconfigurable p- and n-type WSe₂ Field-effect Transistor

O(P)Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. of Tokyo)

[7a-P05-60]

Study on Mechanism of Indirect -Direct Transition in MoS₂ thin films by first-principles calculation

OShunsuke Hirai¹, Ibuki Terada¹, Michito Suzuki¹ (1.Osaka Metropolitan Univ.)

[7a-P05-61]

Introduction of Se defects on the surface by UV-O₃ exposure and vacuum annealing to realize ALD on WSe₂

ORiku Enomoto¹, Kensho Matsuda¹, Ke Mengnan², Peter Kruger¹, Nobuyuki Aoki¹ (1.Chiba Univ., 2.Yokohama National Univ.)

[7a-P05-62]

Raman, Photoluminescence, and AFM Studies of MoS₂/WSe₂ Heterostructures

OTsuyoshi Takaoka¹, Sushen Chandra Devsharma², Mitsuhiro Okada³, Takatoshi Yamada³, Toshitaka Kubo³, Atsushi Ando³, Tadahiro Komeda¹ (1.IMRAM, Tohoku Univ., 2.Sci, Tohoku Univ., 3.AIST)

[7a-P05-63]

Electrode Metal Dependence of Photocurrent Characteristics of Methylated Germanane

OAkiar Nishino¹, Daichi Kato¹, Osamu Kubo¹ (1.Gifu Univ. Grad. sch.)

[7a-P05-64]

Polarization-Induced 2DEG and 2DHG Probed by Terahertz Spectroscopy

OVerdad Agulto¹, Shuang Liu¹, Kosaku Kato¹, Thanh Nhat Khoa Phan¹, Yu-Hsin Chen², Chuan Chang², Joseph Dill², Jimmy Encomendero², Debdeep Jena², Huili Grace Xing², Jia Wang³, Haitao Wang³, Hiroshi Amano³, Makoto Nakajima¹ (1.Univ. of Osaka, 2.Cornell Univ., 3.Nagoya Univ.)

[7a-P05-65]

Spatial distribution of exciton fluorescence in monolayer MoS₂ Suspended Structures

OKo Aoyagi¹, Daichi Kokubo¹, Shiki Nakyama¹, Hiroyuki Mogi¹, Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1.Tokuba Univ.)

[7a-P05-66]

Absorption wavelength control of black phosphorus/plasmonic nanogratings by carrier density

OManabu Iwakawa¹, Shoichiro Fukushima¹, Masaaki Shimatani¹, Shinpei Ogawa¹ (1.MitsubishiElectric)

[7a-P05-67]

Analysis of Photon-Enhanced Thermionic Emission and Adsorption State on Cs/O₂ Adsorbed MoS₂ Surfaces

O(M1)Rikiya Matsushima¹, Akihisa Ogino¹ (1.Shizuoka Univ.)

[7a-P05-68]

CNT-Modified Transition Metal Dichalcogenide Memristors for Brain-Inspired Nociceptive Emulation

O(P)Elamaran Durgadevi¹, Masahiro Sakai¹, Daisuke Kiriya¹ (1.The Univ. of Tokyo)

[7a-P05-69]

Hysteresis Reduction in Layered Material Channel Field-Effect Transistors with Gallium Sulfide as Buffer Layer

O(M1)Rei Shiina¹, Hong En Lim¹, Keiji Ueno¹ (1.Saitama Univ.)

[7a-P05-70]

Gas response comparison of FETs with MoS₂ and carbon nanotube channels

OMasafumi Inaba¹, Mitsuhiro Okada², Yuki Okigawa², Takatoshi Yamada² (1.Kyushu Univ., 2.AIST)

[7a-P05-71]

Doping-dependent valley polarization induced by Mott transition in WSe₂/WS₂ moiré superlattice

○(D)Li Zhiwei¹, Kazunari Matsuda¹, Takashi Taniguchi², Kenji Watanabe² (1.Kyoto Univ., 2.NIMS)

[7a-P05-72]

Bulk photovoltaic effect in 2D magnetic layered materials CrPS₄

○Shuichi Asada¹, Shinichiro Matano¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Kazunari Matsuda¹ (1.IAE, Kyoto Univ., 2.NIMS)

[7a-P05-73]

Modulation of the electronic and optical properties of MoS₂ by *in-situ* sulfur vapor deposition

○(DC)Takumi Yoshida¹, Hideki Hamamoto¹, Yasushi Ishiguro², Kazuyuki Takai¹ (1.Hosei Univ., 2.National Defense Acad.)

[7a-P05-74]

Structural Optimization of Memory and Selector Devices Based on MoTe₂

○Kentarou Uzawa¹, Hirotaka Tsutsui¹, Takuya Iwasaki², Ryoma Hayakawa², Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Shu Nakaharai³, Yutaka Wakayama², Satoshi Moriyama¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.NIMS, 3.Tokyo Univ. Tech.)

[7a-P05-75]

Performance enhancement of dual-gate FET using F6-TCNNQ monolayer on WSe₂

○Kensho Matsuda¹, Yuto Noguchi¹, Seto Taiki¹, Mengnan Ke², Shohei Kumagai³, Toshihiro Okamoto³, Nobuyuki Aoki¹ (1.Chiba Univ., 2.Yokohama National Univ., 3.Science Tokyo Univ.)

[7a-P05-76]

Characterization of switching response of MoTe₂-based resistive switching devices

○Hirotaka Tsutsui¹, Kentaro Uzawa¹, Takuya Iwasaki², Ryoma Hayakawa², Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Shu Nakaharai³, Yutaka Wakayama², Satoshi Moriyama¹ (1.Tokyo Denki Univ., 2.NIMS, 3.Tokyo Univ. Tech.)

[7a-P05-77]

Development of UV tape transfer of MoS₂ for fabrication of transistors

○Nanaka Hasegawa¹, Satoru Fukamachi¹, Maki Nakatani¹, Aika Uchida¹, Satoshi Honda², Atsushi Yasui², Hiroki Ago^{1,3} (1.Kyushu Univ., 2.Nitto Denko, 3.Kyushu Univ.CSeDE)

[7a-P05-78]

Hysteresis properties of MoS₂ FETs with TaO_x gate dielectrics grown on TaS₂

○(M2)YUTARO SAHASHI¹, Inada Mitsuru¹, Ueno Keiji², Yamamoto Mahito¹ (1.Kansai Univ., 2.Saitama Univ.)

[7a-P05-79]

Observation of Shift Current in Bulk GeSe during Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition

○Joanne Martinez¹, Shinichiro Matano¹, Kazunari Matsuda¹ (1.Kyoto Univ.)

[7a-P05-80]

Gold-Mediated Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides and Residue Evaluation

○Yusuke Nakamura¹, Yusuke Nakayama¹, Yanjun Heng¹, Nobuyuki Aoki¹ (1.Chiba univ.)

単層カーボンナノチューブ成長における 白金族ハイエントロピー合金ナノ粒子の活性部位の検討

Investigation of Active Site in Platinum-Group High-Entropy Alloy Nanoparticles for Single-Walled Carbon Nanotube growth

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研², 京大院理³, 京大白眉センター⁴, 京大 iCeMS⁵

○坂本 陽向¹, カマル サラマ², 才田 隆広^{1,2}, 草田 康平^{3,4,5}, 北川 宏³, 丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

○Hinata Sakamoto¹, Kamal Prasad Sharma², Takahiro Saida^{1,2}, Kohei Kusada^{3,4,5},

Hiroshi Kitagawa³, Takahiro Maruyama^{1,2}

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

はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は 1 枚のグラフェンシートが筒状に丸まったチューブ状の物質である。SWCNT はその優れた物性から様々な分野での応用が期待されているが、大量合成や構造制御の難しさからエレクトロニクス分野での実用化には至っていない。

我々のグループは、SWCNT 合成において RuRhPdIrPt ハイエントロピー合金(HEA)ナノ粒子が、単体の白金族元素よりもはるかに高い触媒活性を示すことを報告している[1]。しかし、HEA ナノ粒子は多様な表面部位を持つことから SWCNT 成長における活性部位を特定するのは困難である。そこで、本研究では、先行研究で用いた HEA ナノ粒子から 1、2 元素を除いた RuRhIr ナノ粒子、および RuRhIrPt ナノ粒子を触媒に用いて SWCNT 成長を行い、触媒活性度を評価した。さらに、HEA ナノ粒子の SWCNT 成長における活性部位の検討を行った。

実験方法

SiO₂/Si 基板に RuRhIr ナノ粒子および RuRhIrPt ナノ粒子分散液を、スピコート法により塗布した。その後、RuRhIr ナノ粒子を堆積した基板は大気雰囲気中で 400°C で加熱し、担持に用いた PVP を除去した。なお、RuRhIrPt ナノ粒子は Al₂O₃ 粒子に担持させたものを用いている。この基板を CVD 装置に導入し、Ar/C₂H₂ を原料に用いて SWCNT 成長を行った。合成温度は 800°C、Ar/C₂H₂ 流量は 600 sccm で合成した。成長前の触媒ナノ粒子の評価は XPS、TEM で、成長後の試料は Raman、FE-SEM によって評価を行った。

結果と考察

図 1 に 3・4 元素白金族合金ナノ粒子を用いて SWCNT 成長を行った試料のラマンスペクトルと SEM 像を示す。図 1(a)のラマンスペクトル中の RBM ピークの波数から、4 元素のほうがより狭い直径分布をもつことがわかる。また、図 1(b)(c)の SEM 像より、4 元素触媒を用いた試料の方がより高密度に CNT が成長していることがわかる。以上より、白金族 HEA ナノ粒子の SWCNT 合成において Pt は構造制御性・活性に寄与している可能性がある。

謝辞

本研究の一部は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] S. Matsuoka et al., *Chem. Phys. Lett.* **2024**, 841, 141178.

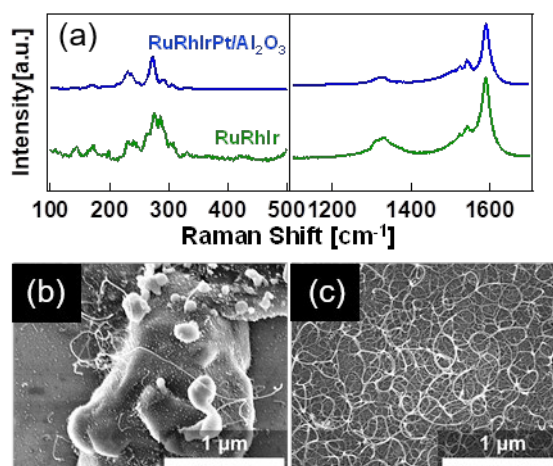


図 1 (a) RuRhIr および RuRhIrPt ナノ粒子から成長した SWCNT のラマンスペクトルと、(b) RuRhIr と(c) RuRhIrPt ナノ粒子から成長した SWCNT の FE-SEM 像。

有機分子を前駆体に用いた単層カーボンナノチューブの カイラリティ制御における Pt 触媒粒子の作製法に関する検討

Attempt of preparation of Pt catalyst particles in chirality-controlled growth of single-walled carbon nanotubes by using organic molecule precursors

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研² ○森 想真¹, カマル プラサド サラマ², 才田 隆広^{1,2},
丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

○Soma Mori¹, Kamal Prasad Sharma², Takahiro Saida^{1,2}, Takahiro Maruyama^{1,2}

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

はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、製造過程において異なるカイラリティが混在した状態で生成されるため、そのままでは産業用途における活用が制限されるという課題がある。カイラリティ制御合成法の一つに、K. Amsharov らが報告したエンドキャップ法がある[1]。これは、有機合成した前駆体分子から特定のカイラリティに対応するカーボンナノキャップを形成し伸長させることで、特定のカイラリティをもつ SWCNT を合成する手法である。本手法では有機分子からのナノキャップ形成に Pt の触媒作用を利用しているが、過去の報告では、高価な Pt 単結晶を用いており、また、成長量が極めて少ない点が課題であった。そこで本研究では、作製が容易な Pt 粒子を用いて前駆体分子からナノキャップを形成し、SWCNT のカイラリティ制御を試みた。今回は、Pt 粒子形成のための熱処理時間による、SWCNT の構造への影響について調べた。

実験方法

SiO₂/Si 基板上にパルスアークプラズマ装置を用いて Pt を 240 パルス蒸着したのち、700°C で 5, 10, 15, 20 分と時間を変えて加熱を行い Pt 粒子を形成した。次に、(9,3)SWCNT のエンドキャップとなる前駆体 BBB (C₇₈H₄₂) を Pt 粒子上に堆積し、500°C で 5 分間加熱してナノキャップを形成した。その後、 1×10^{-5} Pa のエタノールを供給して SWCNT の成長を行った。成長温度は 570°C とした。成長後の試料は Raman 分光法により評価した。

結果と考察

図 1 に Pt 粒子形成のための熱処理時間を変えたときの、成長した SWCNT の Raman スペクトル中の RBM ピークの変化を示す。Raman 分光測定に用いた励起レーザの波長は 488 nm である。また、図中の網掛けの部分が (9, 3) SWCNT の RBM ピークの現れる波数領域である。熱処理時間を 5 分とした試料では、図中網掛け部の領域に、他の条件と比較して最も RBM ピークが顕著に現れた。さらに、G/D ピーク比に関しても、熱処理時間 5 分の試料が最も高い値を示した。以上の結果から、カイラリティ制御における Pt 粒子形成の最適な熱処理時間は 5 分であると考えられる。当日はより詳細な解析を踏まえて議論を行う予定である。

謝辞

有機化合物の前駆体分子を提供いただいた K. Amsharov 教授 (マルチン・ルター大学ハレ・ヴィッテンベルク校) に感謝します。

参考文献

[1] J. R. Sanchez-Valencia et al., *Nature* **512** (2014) 61-64

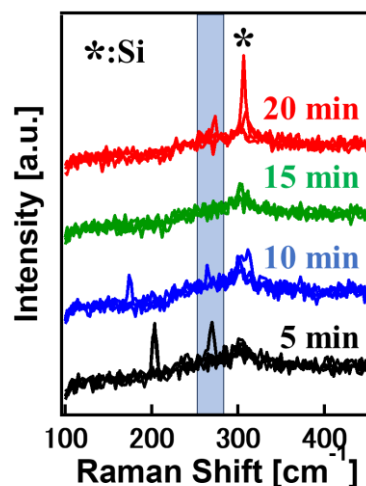


図 1 Pt 熱処理時間の違いによる SWCNT の RBM ピーク領域の Raman スペクトル。図中の網掛け部は(9,3) SWCNT の RBM ピークが現れる波数領域。励起波長 488 nm で測定。

Optimization of Growth Condition of Single-Walled Carbon Nanotubes with Ruthenium Catalysts toward Narrow Chirality Distribution

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

°Mana Selvaraj¹, Kamal Prasad Sharma², Takahiro Saida¹, Takahiro Maruyama^{1,2}

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

Controlling the chirality distribution of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) remains a major challenge in nanotube synthesis, particularly with conventional chemical vapor deposition (CVD) methods that use iron-group metals (e.g., Fe, Co) as catalysts. These metal nanoparticles tend to aggregate at high synthesis temperatures, resulting in uneven catalyst sizes and, consequently, a broad distribution of SWCNT chirality and diameters. In this study, we investigate Ru, a platinum-group metal with a high melting point and excellent thermal stability, as an alternative catalyst for SWCNT synthesis.

Ru nanoparticles were deposited uniformly on SiO₂/Si substrates using pulsed arc plasma deposition, followed by CVD growth in a cold-wall reactor with ethanol feedstock. The ethanol pressure was fixed at 100 Pa, and an aluminum oxide (Al₂O₃) thin film was used as a catalyst support layer. Synthesized SWCNTs were comprehensively characterized using Raman spectroscopy, TEM, and SEM. The size and amount of Ru nanoparticles were evaluated by TEM and XPS.

The intensity ratio of G band to Si phonon peak (G/Si ratio) in Raman spectra for the synthesized SWCNTs reached its maximum at 750°C, indicating that the SWCNT yield became the maximum at 750°C (Figure 1). The G/D ratio slightly decreased with the temperature rise, which is different from the general tendency. Raman analysis of radial breathing mode (RBM) peaks demonstrated that the diameter distribution of SWCNTs was narrow, compared to conventional iron-group catalysts (Figure 2). The SWCNT diameters were mainly distributed between 0.8 nm and 1.4 nm, and the average diameter became larger with the growth temperature rise. This work highlights Ru's potential in achieving highly uniform SWCNT production.

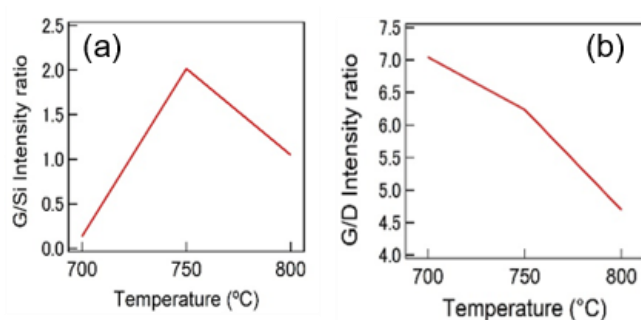


Fig.1 Temperature dependence of (a) G/Si ratio and (b) G/D ratio of SWCNTs grown with Ru catalysts.

References

- [1] T. Fujii et al., *Diamond Related Mater.*, 77, 97–101 (2017).
doi: 10.1016/j.diamond.2017.06.009.
- [2] T. Maruyama et al., *Carbon*, 115 (2017) 144–147.
doi: 10.1016/j.carbon.2017.01.098.

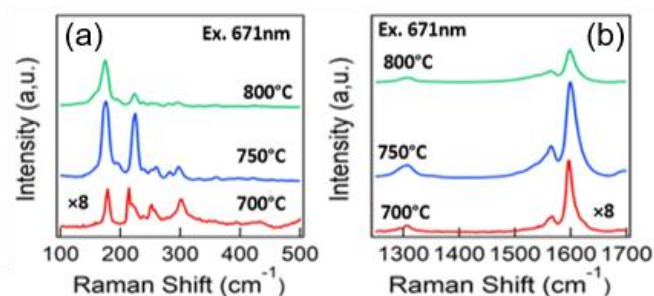


Fig.2 Raman spectra of (a) RBM region and (b) high-frequency region of SWCNTs grown with Ru catalysts.

陽性界面活性剤および有機溶媒による N 型 SWCNT 膜の性能最適化

Optimization of N-type SWCNT Film Performance using Cationic Surfactants and Organic Solvents

東海大工¹, 江口 明日夢¹, 落合 秀弥¹, 高尻 雅之¹School of Engineering, Tokai Univ.¹, Asumi Eguchi¹, Shuya Ochiai¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: egusumire77@gmail.com

1. 緒言

IoT の普及により電力供給が課題となる中、熱電変換による環境発電が注目されている。中でも単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は軽量・高強度・高導電性を有する有望材料である。先行研究では、SWCNT に高濃度の陽性界面活性剤を添加し、優れた n 型熱電特性と高温耐久性を持つ薄膜が開発された。^[1] 本研究では、界面活性剤と溶媒の種類が熱電特性や長期安定性に与える影響を評価し、より高性能・長寿命な熱電材料の開発を目指す。

2. 実験方法

本研究では、SWCNT 粉末 (SG-CNT ZEONANO SG101) 0.08 g に陽性界面活性剤である DODMAC または DODMAB 各 0.4 g を 50 mL ビーカーに入れ、エタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトン 40 mL を加え、6 試料調整した。それぞれ超音波ホモジナイザーで出力 60 % に設定し、30 分間分散した。その後、真空濾過法を用いて BP を作製した。BP を温度 150°C、昇温速度 4 K/min、1 時間でアニール処理を行った。ゼーベック係数測定器でゼーベック係数、膜厚と四探針抵抗測定器で電気伝導率を測定し、性能評価を行った。

3. 実験結果・考察

ゼーベック係数は界面活性剤 DODMAC、溶媒アセトンで最大値を示し、電気伝導率は界面活性剤 DODMAC、溶媒エタノールで最大値を示した。ゼーベック係数は界面活性剤、溶媒を変化させても変動は小さいが、電気伝導率は界面活性剤、溶媒の違いで差が大きく、性能への影響が顕著である。

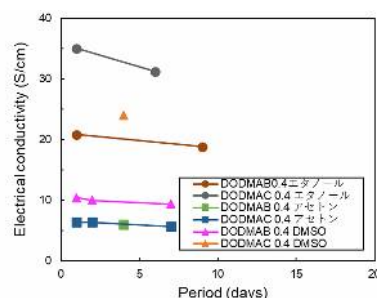


Fig. 1. Electrical conductivity of cationic surfactants in various solvents.

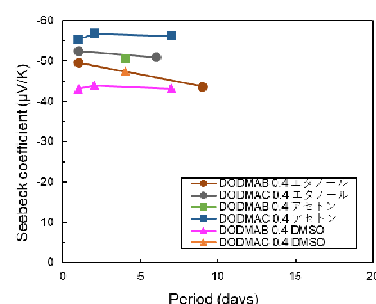


Fig. 2. Seebeck coefficient of cationic surfactants in various solvents.

4. 結言

現在の実験段階において、SWCNT に陽性界面活性剤 DODMAC と溶媒エタノールを添加することで、最も高い熱電性能が得られている。本発表では、界面活性剤と溶媒を変えることで、ゼーベック係数と電気伝導率にどのような変化を示し、パワーファクターを報告する。

5. 謝辞

本研究で用いた SWCNT (SG-CNT ZEONANO SG101)を試供して頂いた日本ゼオン株式会社に深謝の意を表します。

6. 参考文献

[1] H. Yamamoto *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 126, 063902 (2025).

陽性界面活性剤による N 型ドーピング SWCNT 膜の性能評価

Performance evaluation of N-type doped SWCNT films with cationic surfactants

東海大院工¹, ^{○(M1)}落合 秀弥¹, 岡野 裕太郎¹, 高尻 雅之¹

Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.¹, ^{○(M1)}Shuya Ochiai¹, Yutaro Okano¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: 5cajm013@tokai.ac.jp

1. 緒言

新規熱電材料として希少金属でない単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の応用が期待される。本来、SWCNT は N 型の性能を示すが、大気中では酸素分子と結合して P 型の熱電特性を示す。そのため、SWCNT の N 型長期安定化が課題となっており、様々なドーピング剤が検討されている。界面活性剤は SWCNT のドーピング剤及び個々の SWCNT が集合したバンドル構造を解く効果を持ち、簡単な手法で高性能な熱電性能を得ることができる。先行研究ではジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド(DODMAC)をドーピング剤として使用した SWCNT 自立膜(バッキーペーパー:BP)の N 型化は 2 年以上保持できたことが実証されている。^[1] 本実験では塩素系の陽性界面活性剤に着目して SWCNT の N 型長期安定化を図ることを目的としている。

2. 実験方法

本研究では、0.08 g の SWCNT 粉末(SG-CNT ZEONANO SG101)と 0.4 g の陽性界面活性剤(DODMAC、塩化ベンザルコニウム)をイオン交換水に加えて超音波ホモジナイザーで分散することで、SWCNT 分散溶液を作製した。SWCNT 分散溶液は真空ろ過法を用いて膜状に形成し、熱処理することで N 型 BP を作製した。

3. 実験結果・考察

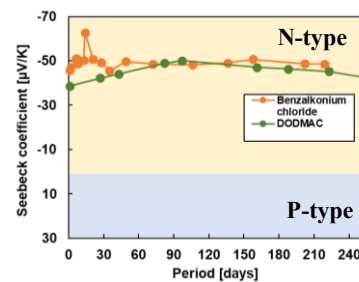


Fig1. Seebeck coefficient by number of days

DODMAC 及び塩化ベンザルコニウム添加試料は安定した負のゼーベック係数を示しており、今後も長期的に N 型特性を示していくと考えられる。

4. 結言

DODMAC・塩化ベンザルコニウムは長期的な N 型特性の保持に期待できる。

本発表では、これら塩素系陽性界面活性剤をドーピング剤として作製した BP を比較検討し、ドーピング剤の種類による SWCNT の構造特性評価や熱電性能の違いについて考察していく。

5. 謝辞

本研究で用いた SWCNT(SG-CNT ZEONANO SG101)を供与して頂いた日本ゼオン株式会社に深謝の意を表します。

6. 参考文献

[1] Y. Amma *et al.* Sci. Rep. 12 (2022) 21603.

Multi-channel single-CNT devices via kite growth for transport studies under environmental influences

UOsaka ¹, °Yuanjia Liu ¹, Taiki Inoue ¹, Yoshihiro Kobayashi ¹
E-mail: liu.y@ap.eng.osaka-u.ac.jp

The electronic transport properties of carbon nanotubes (CNTs) are strongly influenced by their surrounding environment, including the substrate, surface adsorbates, and fabrication residues. A fundamental understanding of these effects is essential for the reliable integration of CNTs into electronic devices. In particular, evaluating multiple devices with varying channel lengths, rather than a single device, provides a more detailed picture of electron transport characteristics, including the electron mean free path (MFP) [1]. Previous studies have investigated the influence of different substrates, SiO₂ and AlN, by using multi-channel (a) devices fabricated from transferred single CNTs [2]. In this work, we employ an approach based on the kite-growth mechanism [3], in which laminar flow guides the growth of long, straight CNTs directly on target substrates using nanodiamond particles as growth seeds [4]. This method eliminates the need for transfer, while avoiding metal contamination. This method further allows CNTs to grow continuously across different substrates—for instance, over exfoliated hexagonal boron nitride (hBN) flakes placed on a SiO₂/Si substrate.

Long, straight CNTs were synthesized via a kite-growth process using ethanol as the carbon source and nanodiamond particles as growth seeds [4]. Fig. (a) shows typical CNT devices in which multiple electrodes with different channel lengths are patterned on a long, aligned CNT grown directly on a SiO₂/Si substrate. From resistance measurements at different temperatures, the resistivity was extracted and plotted in Fig. (b). A linear increase is observed from ~4.5 kΩ/μm at 110 K to ~11 kΩ/μm at 300 K, corresponding to a mean free path of approximately 0.6 μm at room temperature. This result is consistent with values reported in earlier studies using suspended and transferred CNTs [2], validating that our simpler, transfer-free method yields comparable electronic quality. Fig. (c) shows devices in which a single CNT bridges both SiO₂ and exfoliated hBN regions. Although some channels of the devices exhibit inconsistent resistance values, presumably due to poor contact, the structure demonstrates the feasibility of integrating a single CNT across different substrate regions into multi-channel devices. This configuration is also well-suited for comparative environmental measurements. Overall, this platform provides a practical and scalable route for exploring environmental effects on one-dimensional electron transport.

[1] M. S. Purewal *et al.*, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 186808. [2] B. Chandra *et al.*, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 146601. [3] S. Huang *et al.*, Nano Lett. 4 (2004) 1025. [4] Y. Liu *et al.*, Carbon 214 (2023) 118309.

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.

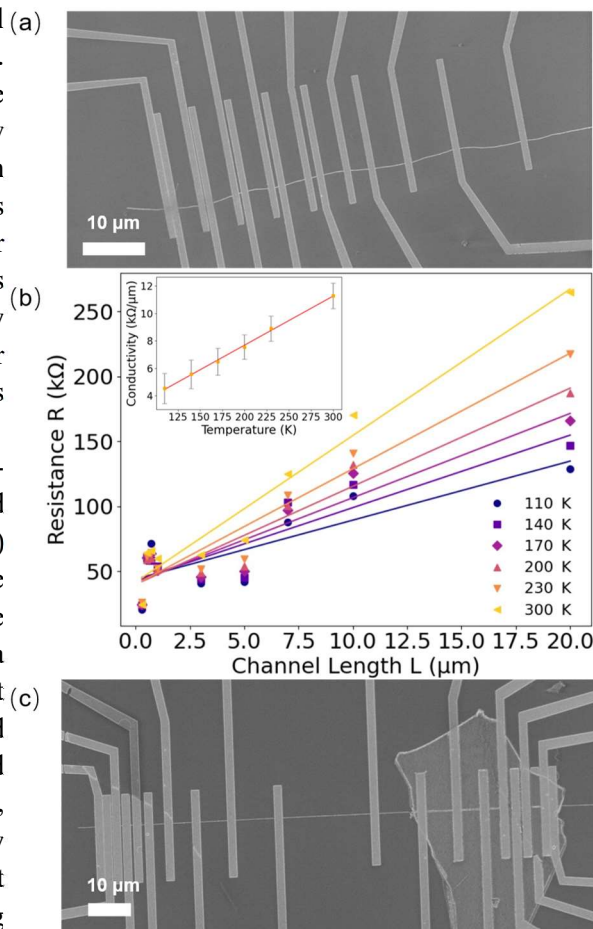


Fig. (a) SEM image of multi-channel devices of a single CNT grown on a SiO₂/Si substrate by kite growth. (b) Channel-length-dependent resistance of the CNT devices measured at various temperatures. Inset: Temperature-dependent conductivity of the CNT, extracted from length-dependent resistance measurements. (c) SEM image of multi-channel devices of a single CNT bridging both hBN and SiO₂ regions.

単層カーボンナノチューブと ゼオライト系イミダゾレート複合体の CO₂ 応答評価 CO₂ Sensing of Single-walled Carbon Nanotube and Zeolitic Imidazolate Framework Composites

九大工¹, 九大院工², 九大 I²CNER³, 九大院シス情⁴, 九大 CMS⁵

○(B4)中村 輝¹, 田中 直樹^{2,3}, 田中 航慎², 稲葉 優文⁴, 藤ヶ谷 剛彦^{2,3,5}

Fac. Eng., Kyushu Univ.¹, Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.², I²CNER, Kyushu Univ.³, Grad. Sch. Inf. Sci. & Electr. Eng., Kyushu Univ.⁴, Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.⁵

○Teru Nakamura¹, Naoki Tanaka^{2,3}, Koshin Tanaka², Masafumi Inaba⁴, Tsuyohiko Fujigaya^{2,3,5}

E-mail: nakamura.teru.835@i.kyushu-u.ac.jp

【緒言】

制御されたナノ細孔を有する金属有機構造体 (MOF) にカーボンナノチューブ (CNT) を複合化した CNT/MOF 複合体は、MOF 由来の高いガス吸着性・選択性に導電性を付与することで、ガスセンサーとして注目されている[1]。近年はカーボンニュートラル社会の実現に向け、CO₂センサーとしての応用も報告されている[2]。我々はこれまで、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に ZIF-8 を均一担持させた複合体を作製し、CO₂吸着に伴う抵抗変化を示す応答材料を開発してきた。しかし実用化を見据えると、感度向上は依然として課題であり、CO₂との相互作用を精密に制御するための配位子設計が重要である。そこで本研究では、配位子の電気的性質が MOF の電子状態や CO₂応答特性に与える影響を検討した。電子供与性メチル基を持つ ZIF-8 (Fig. 1a) を基準とし、電子吸引性ニトロ基を持つ ZIF-78 (Fig. 1b) を比較対象として選び、両者を CNT に担持した。得られた複合膜については、結晶サイズやモルフロジーを評価し、CO₂吸着に伴う抵抗変化を測定することで、配位子の電気的性質が電荷移動に及ぼす影響を明らかにした。

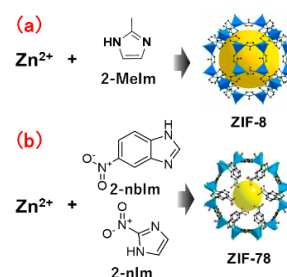


Fig. 1 Chemical Structures of (a) ZIF-8, and (b) ZIF-

【実験】

ポリベンズイミダゾール (PBI) を分散剤として用い、SWCNT に被覆を施した。その分散液に、ZIF-8、ZIF-78 前駆体を混合し、濾過によりそれぞれ PBI-SWCNT/ZIF-8、PBI-SWCNT/ZIF-78 複合膜を得た (膜厚 20 ± 1 μm)。

【結果および考察】

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果から、PBI-SWCNT/ZIF-8 では 15~25 nm の結晶が CNT バンドル上に均一に形成されたのに対し、PBI-SWCNT/ZIF-78 では、CNT が数 μm サイズの結晶を覆うように形成されていた (Fig. 2a,b)。また、これら複合体の CO₂ 吸着に伴う抵抗変化測定では、PBI-SWCNT/ZIF-78 が PBI-SWCNT/ZIF-8 の約 1.77 倍の抵抗変化を示した (Fig. 2c)。CNT/ZIF の CO₂ 応答は、ZIF との相互作用によりポテンシャルが変調された CNT によって増強される[3]。SEM 観察では、ZIF-8 が CNT 表面に効率的に形成されている様子が確認されたものの、実際のガス応答では ZIF-78 がより大きな抵抗変化を示した。この結果から、膜構造よりも ZIF の化学構造、特に配位子の電気的性質が応答特性に強く関与することが示唆される。電子吸引性の高いニトロ基 (-NO₂) を有する ZIF-78 では、CNT 内のホールキャリア密度が高まり、それにより CO₂吸着に伴うキャリア密度変化がより顕著となり、応答感度の向上につながったと考えられる。

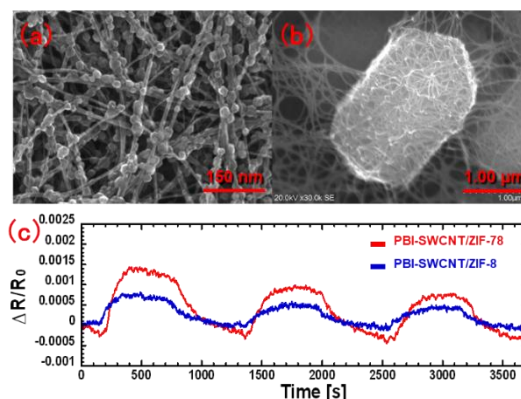


Fig. 2 SEM image of (a) PBI-SWCNT/ZIF-8, and (b) PBI-SWCNT/ZIF-78, and (c) Dynamic response signals.

- [1] R. Sule, A. Mishra, Environ. Sci. Pollut. Res. 2020, 27, 16004. [2] T. Shi *et al.*, Rev. Chem. Eng. **2023**, 39, 911. [3] S. Homayoonnia, A. Phani, S. Kim, ACS Sens. **2022**, 7, 3846.

カーボンナノチューブ複合紙を用いた“蒸気発電紙”におけるドデシル硫酸ナトリウム水溶液への含浸による性能向上検討

Performance improvement of “moisture-enabled electric generating paper” based on carbon-nanotube-composite paper by impregnation with sodium dodecyl sulfate solution

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

○Hiyu Mitsumaki¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3}

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

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

1. はじめに

世界のエネルギー問題への対応としてエネルギーハーベストが注目を集めている。エネルギーハーベストとは熱や光、振動といった普段は廃棄されているエネルギーを発電に利用するものである。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回収する新たな発電方法^[1]の開拓を行っている。ただし、CNT は通常、粉末状で存在し、扱いには工夫が必要であるため、紙と複合した「CNT 複合紙」^[2]の形状で利用する。前回は、CNT 複合紙作製時の分散剤の量を増加させることで出力が向上することから、本発電における電荷供給を分散剤が担っていることを報告した^[3]。また、その際に水滴とともに分散剤が抜け、出力が低下してしまうという課題が生じた。今回は、作製した CNT 複合紙に分散剤の溶液を別途含浸することで電荷供給を改善し、出力の向上及び回復を図った。

2. 実験方法

純水 30 mg と単層 CNT(SG101) 20 mg に対して分散剤であるドデシル硫酸ナトリウム（以下 SDS）150 mg を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 250 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。作製した CNT 複合紙は、ファラデー電流や静電気の影響を抑制するために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する。この状態の CNT 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)を当て、その際の起電力を 5 秒毎にデジタルマルチメータを用いて測定する。今回は、約 90 分間水蒸

気を当てた CNT 複合紙を熱プレスで乾燥させ、濃度 50 g/L の SDS 溶液に含浸した後に、同様の実験を行った。

3. 実験結果

SDS 溶液への含浸前後の出力の様子を Fig. 2 に示す。結果から、SDS 溶液に含浸させることで一度低下した出力が回復し、さらに含浸前よりも向上していることが分かる。これは水滴とともに抜けてしまった電荷が、サンプルを SDS 溶液に含浸することで供給され、出力が回復・向上したからだと考えられる。持続性及び再現性については講演にて報告する。

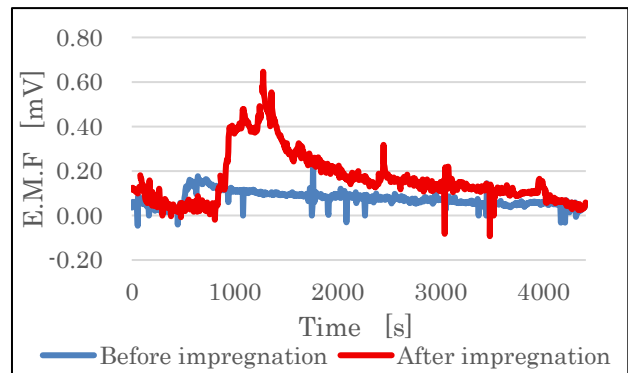


Fig. 1. Electromotive force obtained from samples.

謝辞

本研究の遂行にあたりサポートいただいた日本製紙(株)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) および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

参考文献

- [1] D. Shen, et al., Adv. Mater., 32, 2003722, 2020.
- [2] T. Oya, et al., Carbon, 46, pp. 169-171, 2008.
- [3] 三巻 他, 第 72 回応物春季学術講演会, 15p-P05-8, 2025.

水素/Ar アニール処理を施した一体型色素増感太陽電池紙の変換効率向上検討

Study on improving conversion efficiency of integrated type of dye-sensitized solar cell with H₂/Ar annealing treatment

横国大院理工¹, 横国大 IMS², 清水 千寛¹, 大矢 剛嗣^{1,2}

Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.¹, IMS, Yokohama Nat'l Univ.² C. Shimizu¹, T. Oya^{1,2}

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

1. 研究背景・目的

近年、環境問題への関心により再生可能エネルギーが注目を集めている。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）^[1]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。

本研究室では、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^[2]”を開発し、応用開拓を進めている。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 複合紙を作製することが出来る。この 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、環境負荷の少ない紙デバイスの実現が期待される。

前回発表^[3]では、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド(DODMAC)とアルゴン・水素雰囲気下でのアニール処理により CNT を n 型化させるという文献^[4]を参考に、DODMAC を分散剤として用いた CNT 複合紙をアルゴン・水素雰囲気下でアニールすることで n 型化を施し作製した紙 DSSC の測定結果を発表した。今回は、この紙 DSSC を 1 枚の紙として作製することで、一体型紙 DSSC を作製し、その性能を評価する。

2. 実験方法・結果

はじめに純水、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、脱水し半導体型 CNT 複合紙を作製する。この他に、DODMAC の代わりにドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いた金属型 CNT 複合紙を作製する。中間紙を挟みこれらを重ねて熱プレスすることで、1 枚の紙として、一体型紙 DSSC を作製する。この一体型紙 DSSC を赤外線加熱炉内に配置し、アルゴン、水素環境下で約

110°C でアニール処理を施すことで、選択的に半導体型 CNT 複合紙の部分のみを n 型ドーピングすることが出来る。これに疑似太陽光 (1000W/m²) 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、従来の紙 DSSC と比べて大幅な性能向上が見られた (Fig.1)。詳細は講演にて述べる。

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] 清水 他, 第85回応物春季講演会, 15p-P05-12, 2025.
- [4] Y. Amma, K. Miura, S. Nagata, 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)の新井皓也氏と森田友真氏に感謝申し上げる。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る。本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽) (JP23K17814) および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

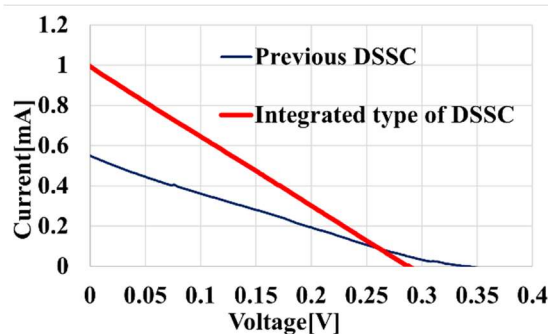


Fig.1. Current-voltage characteristics of paper dye-sensitized solar cell.

カーボンナノチューブ分散液のみからなるヒドロゲルの熱電発電性能

Thermoelectric performance of gels based on carbon nanotube dispersion

1 横国大院理工, 2 横国大 IMS, ○大久保 敦康¹, 大矢 剛嗣^{1,2}

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

○Nobuyasu Okubo¹, Takahide Oya^{1,2}

Email: okubo-nobuyasu-bv@ynu.jp

1. 研究背景・目的

エネルギー需要の高まりと持続可能な社会の実現に向けて、熱を電気エネルギーに変換する熱電発電に関する研究が大きな注目を浴びている。しかし、現在主に使用されている熱電材料は Bi や Te などの希少金属を含むため、資源の枯渇などの課題がある。そのため、代替材料として、CNT が注目されている。これは CNT が高いゼーベック係数や電気伝導率を有し、さらに p 型と n 型の両伝導型への制御が可能であるためである。今回の報告では、新規熱電材料としての可能性を持つ CNT ヒドロゲル、およびその乾燥物における熱電発電性能について述べる。本研究で用いる CNT ヒドロゲルは、特定の直径の CNT と分散剤の組み合わせからなる水分散液を加熱することで容易に作製できる。先行研究では 5 種類の CNT と分散剤の組み合わせによるゲル化を確認している。具体的には、直径約 0.8 nm の 2 種類の CNT と 2 種類の分散剤、直径 2-3 nm の CNT とタンニン酸である^{[1][2]}。このゲルは可逆性であり、再び超音波分散することでゾル化が可能である。前回までの報告^[2]では、ゲル化条件として「材料の濃度」、「CNT の直径」の 2 つに焦点をあて実験を行い、ゲル化条件の幾何学的考察をした。さらに、このゲルの電気特性の評価についても紹介した。

2. 実験と結果

直径依存型 CNT ヒドロゲルの作製方法は、CNT とその直径に適した分散剤を水中で超音波分散した後、加熱するものである。今回は新たに、加熱の際に 160 °C で水熱処理をした後、凍結させ、さらに常温で乾燥させることでスポンジ状の構造体が形成されること確認した。こ

の CNT ヒドロゲルやこの構造体の熱電性能の評価を行った。その結果の一例として、得られたゲル乾燥物における温度差と起電力の関係を Fig. 1 に示す。グラフから、本手法で得られる CNT ヒドロゲルの乾燥物は温度勾配（温度差 ΔT ）に対して安定した熱電出力（ ΔV ）を示すことが確認された。詳細は講演にて述べる。

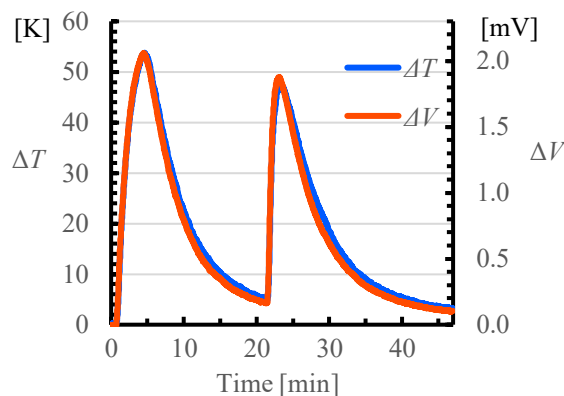


Fig. 1 Thermoelectric output characteristics of gel.

参考文献

- [1] R. Ogawa, et al., Gels **10**, 457 (2024).
- [2] 大久保敦康, 大矢剛嗣, 2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 16p-A31-17, 2024 年 9 月.

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)の新井皓也氏と森田友真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) および東芝デバイス & ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

CNT 複合紙を用いた色素増感太陽電池紙の大面積化に関する研究

Large-Area Development of Paper Dye-Sensitized Solar Cell Using CNT Composite Paper

〇寇 禱、大矢 剛嗣 (横国大院理工)

〇Yi Kou, Takahide Oya (Yokohama National Univ.)

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

【はじめに】

近年、環境問題への関心が高まる中で、太陽エネルギーなどの再生可能エネルギー源への関心がますます高まっている。本研究では、色素増感太陽電池^[1] (DSSC) と呼ばれる新しいタイプの太陽電池に着目する。DSSC では色素の酸化還元反応を利用して電力を生む。本研究では、CNT 複合紙^[2] (CNTCP) と呼ばれる CNT と紙の複合材料を正極と負極として利用することで、低コストで環境に優しい“紙 DSSC”の実現を目指している。前回の報告^[3]では、紙 DSSC の性能をさらに向上させるために、ゲル電解質の溶剤を調査し、新たなゲル電解質を導入する。ここで、紙 DSSC の実用化に向けては、単セルの性能だけでなく、セルを複数接続した大面積モジュールの開発が不可欠である。紙 DSSC はセル面積の拡大に伴い、電氣的損失や構造的課題が生じやすくなることが知られている。

大面積化には主に「直列接続」および「並列接続」の2つの方式が用いられ、それぞれに特徴がある。直列接続では各セルの開放電圧 (V_{oc}) が加算され、出力電圧の向上が期待できる一方、セル間のバランスが悪い場合には全体性能の低下を招く可能性がある。並列接続では短絡電流 (I_{sc}) の増加が見込まれるが、内部抵抗や電流分散の影響を受けやすい^[4]。

本研究では、これらの接続方式を紙 DSSC に応用し、それぞれの構造が変換効率に与える影響や、電氣的・構造的安定性の違いについて検討を行った。

【実験方法】

CNT 複合紙は紙漉きの原理により抄紙・乾燥の工程を経て作製する。まず、所望の濃度の CNT 分散液とパルプ分散液を作製し、それらを混ぜ合わせ混合液とする。得られた半導体型 CNT 分散液を 50 度に加熱し、攪拌を行う。その後、チタン酸ブチル: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、その分散液の pH を 7-8 に調整する。パルプ分散液と金

属型 CNT 分散液を混ぜ合わせ、その混合液を専用の装置に流し込み、脱水し熱プレス機により、それぞれの複合紙を乾燥させ、整形する。これを複数用意する。

ヨウ素とヨウ化カリウムをアセトニトリル (ACN) 中に 60℃で溶解させる、完全に溶解した後、同条件で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℃のオープンにて ACN 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、常温にて最終的に電解液をゲル化し、目的の紙 DSSC を作製する。その後、導電ペーストや導線等を用いて、紙 DSSC の大面積化デバイスを作製する。疑似太陽光 (1000W/m²) を照射し、半導体パラメーターアナライザを用いて I-V 特性を評価した。その結果、接続方式の違いによって、出力特性および変換効率に明確な差が見られた。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)の新井皓也氏と森田友真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) および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度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 禱, 大矢剛嗣, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 15p-P05-9, 2025
- [4] Chou, Jung-Chuan, et al. International Journal of Photoenergy 2016.1 (2016): 6595639.

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
pn 接合型構造の検討

Examining p-n junction-type structure of transpiration-type thermoelectric power generation paper based on CNT-composite paper

館 和英¹, 森田 友真², 新井 皓也², 大矢 剛嗣^{1,3}

1 横国大理工. 2 三菱マテリアル. 3 横国大 IMS

Kazuhide Yakata¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3}

1 College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 Mitsubishi Materials, 3 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

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^[1]。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^[2]。

今回の報告では pn 接合型複合紙を用いた蒸散型熱発電紙の検討を行う。同一複合紙間で pn 接合を行うことで、さらなる出力の向上が期待できる。

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 p 型部分では SDS(ドデシル硫酸ナトリウム)、n 型部分では DODMAC(ジメチルジオクタデシルアンモニウム=クロリド)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。この 2 つの分散液を漉き分け、脱水することで複合紙を作製する。作製した複合紙を赤外線加熱炉内に配置し、アルゴン、水素環境下で約 110°C でアニール処理を施すことで、選択的に n 型ドーピングを行うことができる。このようにして pn 接合型複合紙を作製する。作製した複合紙に関して、2 種のドーピング性能の境界が容器内の純水に浸るように固定する (Fig.1)。このとき、複合紙の上部では、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、水につかっている下部より温度が低下する。複合

紙の上部と下部の温度差より、p 型部分では正孔、n 型部分では電子が移動する。これにより、より大きな起電力が獲得可能になる。また比較のため、p 型複合紙、n 型複合紙の中央を純水に浸し、同様の方法で測定を行う。

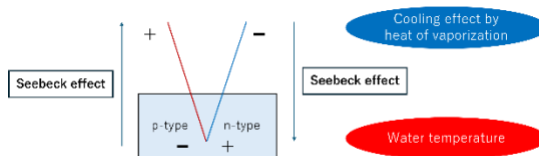


Fig. 1 p-n junction-type structure of transpiration-type thermoelectric power generation paper.

3. 実験結果

p 型複合紙、n 型複合紙、pn 接合型複合紙の各測定結果を Table 1 に示す。p 型複合紙と n 型複合紙は温度差に対して起電力が小さく、pn 接合型複合紙では大きな起電力が発生した。Table 1 により、p 型複合紙と n 型複合紙では左右で起電力が打ち消し合い、pn 接合型複合紙では左右の起電力が合わさったことがわかる。その他詳細については、講演にて述べる。

Table 1 Experimental results.

(T_b : water temperature, T_{t1} : right side, and T_{t2} : left side temperatures in air.)

	T _b [°C]	T _{t1} [°C]	T _{t2} [°C]	V[μV]
p-type	24.4	23.7	24.1	18
n-type	24.1	22.9	23.0	5
p-n junction	24.4	24.0	23.8	78

参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169 (2008).
[2] Y. Kamekawa, et al., Energies 16, 8032 (2023).

謝辭

本研究の遂行にあたり援助いただいた日本製紙(株)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)および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

マイクロ波活性触媒選択加熱合成カーボンナノチューブの精製

Purification of Carbon Nanotubes Synthesized by Microwave-activated

Catalysts Selective Heating

福井大工¹, 福井大遠赤セ², 福井大産学官³ ◯(M1)藤井雅勝¹, I P. Abdi Karya¹, 仲川晃平²,

岩本拓馬¹, 西村文宏³, 石松亮一¹, 西海豊彦¹, 浅野貴行^{1,2}, 光藤誠太郎^{1,2}

Dept. of Appl. Phys., Univ. of Fukui¹, FIR, Univ. of Fukui², HISAC, Univ. of Fukui³

◯M. Fujii¹, I P. Abdi Karya¹, K. Nakagawa², T. Iwamoto¹, F. Nishimura³, R. Isimatsu¹,

T. Nishiumi¹, T. Asano^{1,2}, S. Mitsudo^{1,2}

E-mail: mf251050@g.u-fukui.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNT) は 1991 年に飯島澄男によって発見されて以来、その優れた機械的・電氣的・熱的特性により、化学、物理、材料科学などの広範な分野で注目を集めている^[1]。特にジグザグ型やカイラル型の CNT は半導体型特性と機械的・化学的強度の高さを活かし、電池電極やスーパーキャパシターなどエネルギーデバイスへの応用が進んでいる。従来の CNT の合成には化学気相成長法 (CVD) が主に用いられてきたが、高温・高真空を要するため、大量生産の面で課題がある。我々は、Jie らが提案した FeAlO_x 触媒と廃プラスチックからマイクロ波加熱によって短時間かつ常圧での水素と CNT の合成法^[2]に着目し、この手法を拡張させることによりグラムスケールで CNT の合成に成功している^[3]。この合成法では、マイクロ波照射により触媒粒子 (FeAlO_x) が選択的に吸収加熱され、局所的な高温場を形成することにより、プラスチックの迅速な分解および CNT の生成が促進される。しかし、合成された CNT には触媒成分が残留しており、高い純度を要求される電極材料などへの応用の課題となっている。触媒成分の残留の一因として、CNT が成長する過程において、触媒が CNT 内部に取り込まれることが示唆されている。

本研究では、残留した触媒粒子の効率的な除去を目的として、触媒を含む部位がマイクロ波を選択的に吸収する性質に着目し、希硝酸水溶液中でのマイクロ波加熱処理を実施した。図 1 は、処理前と外部加熱さらにマイクロ波加熱後の空気雰囲気下での熱重量分析 (TG) の結果である。未処理 CNT では 20 wt%、外部加熱処理では 40 wt% 程度の重量減少が確認されたのに対し、マイクロ波加熱処理では 60 wt% の重量減少が確認された。これは、マイクロ波が触媒に選択的に吸収され、酸との反応が促進され触媒除去が進んだ結果と考えられる。

[1] S. Iijima, Nat., **354**, 56-8 (1991).

[2] Xiangyu Jie, *et al.*, Nat. Catal., **3**, 902-12 (2020).

[3] 仲川晃平ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年) 18p-C43-1.

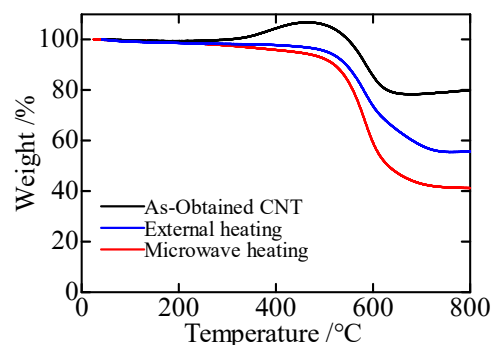


図 1. CNT 含有残渣の処理前と外部またはマイクロ波加熱による希硝酸処理後の TG

廉価なベクトルネットワークアナライザを用いた マイクロ波活性触媒含有カーボンナノチューブの誘電特性評価

Dielectric Characterization of Carbon Nanotubes with Residual Catalysts

Using a Low-cost Vector Network Analyzer

福井大工¹, 福井大遠赤セ²

○野々村晴¹, 藤井雅勝¹, 照井大和¹, I P. Abdi Karya¹, 仲川晃平², 石松亮一¹,
西海豊彦¹, 浅野貴行^{1,2}, 光藤誠太郎^{1,2}

Fac. of Eng., Univ. of Fukui¹, FIR Center, Univ. of Fukui²

○S. Nonomura¹, M. Fuji¹, Y. Terui¹, I P. Abdi Karya¹, K. Nakagawa², R. Ishimatsu¹,
T. Nisiumi¹, T. Asano^{1,2}, S. Mitsudo^{1,2}

E-mail: mf251033@g.u-fukui.ac.jp

カーボンナノチューブ (CNTs) は、一般的に化学気相成長法 (CVD) によって合成されるが、この方法は高純度な CNTs が得られる一方で、大量生産における経済性に課題がある。そこで我々は、Jie ら^[1] が報告したマイクロ波活性触媒(FeAlOx)と廃プラスチックの混合物からマイクロ波加熱により短時間で CNTs と水素を製造できる方法に着目し、グラムスケールの CNTs 製造に成功している^[2]。しかし、この方法で得られた CNTs 生成物には触媒粒子が多く残るため、応用には触媒除去のプロセスが重要である。CNTs の精製には物理的な方法だけでなく、ガスフロー加熱や、酸・アルカリ溶液中での化学的加熱処理などが一般的に用いられており、精製プロセスにおいても加熱方法が鍵となっている。本研究では、CNTs 中の触媒粒子を選択的に加熱し除去する可能性を検討するため、触媒含有量の異なる CNTs 生成物について、マイクロ波周波数帯(約 2.45 GHz 付近)における誘電特性を空洞共振器摂動法により評価した。

実験では、自作した TM₀₁₀ モード円筒型空洞共振器 (共振周波数 2.56 GHz、Q 値約 4000) と廉価なベクトルネットワークアナライザである Lite VNA(50 kHz – 6.3 GHz)を使用した^[3]。CNTs 生成物の誘電損失(tan δ)は CNTs 生成物と流動パラフィンを質量比 1:99 で混合し、キャピラリー管に注入して複数回測定した^[4]。図 1 は、各サイクル数により生成した CNTs の tan δ 値の結果である。ここで、サイクル数とはマイクロ波活性触媒を含む CNTs 生成物を再び触媒として使用し、プラスチックと混合してバッチ処理によりマイクロ波加熱した回数のことである。従って、サイクル数の増加に伴い触媒に対する CNTs の相対的な含有量が増加する。サイクル数の増加に伴い、tan δ の平均値が増加する一方で、誤差が拡大することから、単位質量あたりのマイクロ波吸収性が増大し、触媒粒子と CNTs 部分が不均一に分布していることが示唆される。各種化学処理した CNTs 生成物の誘電特性についても報告する予定である。

[1] Xiangyu Jie, *et al.*, Nat. Catal., **3**, 902-12 (2020).

[2] 仲川晃平ら, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年) 18p-C43-1.

[3] 照井大和ら, 日本物理学会第 79 回年次大会 (2024 年) 16pPS-111.

[4] Y.-H. Li, J.-T. Lue, J. Nanosci. Nanotechnol. **7**, 3185-8 (2007).

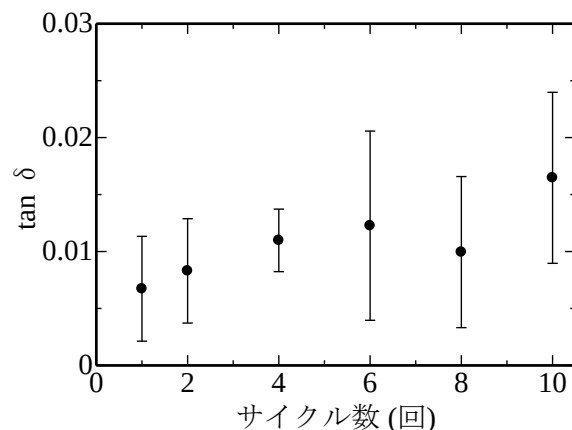


図 1 CNTs 生成のサイクル数に対する tan δ

気体放電を用いたカーボンナノチューブ紡糸法における 燃糸長尺化条件の検討(II) -放電電極増設の効果-

Elongation condition of carbon nanotube yarn spun using gas discharge breakdown (II)

-Effect of addition of discharge electrode-

三重大院工¹, °(M1)玉井 碧¹, (M2)満仲 広樹¹, 佐藤 英樹¹

Mie Univ.¹, °Ao Tamai¹, Hiroki Mannaka¹, Hideki Sato¹

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

【はじめに】陰極にマット状に成形したカーボンナノチューブ(CNT)を圧着して気体放電に曝露するとダスト状の CNT 束が生成され、この束を捕集するとフィラメント状の CNT が形成される。このフィラメントを束ねることで容易に CNT を紡績することが可能であり、CNT の新たな紡績法として期待できる[1]。しかし、この方法によって作製された CNT 燃糸の長さは従来 30~40 mm 程度であり、燃糸として応用するには強度も不十分であった。さらなる燃糸の長尺化や高強度化のためには、燃糸を構成するフィラメントをより多く形成する必要がある。本研究では、放電電極を増設することで、フィラメントの形成量、および燃糸の作製効率の改善を試みた。

【実験方法】熱 CVD 法で生成した CNT をマット状に成形、これを Fig.1 の電極構造で発生させた気体放電に曝露した。この電極は、ステンレス板陰極、タングステン(W)線 (φ0.15 mm) 陽極および補助電極の 3 電極から成る放電電極、および CNT マットの気体放電への曝露で生成されるダスト状の CNT 束を捕集する円錐捕集電極で構成されている。CNT マットは陰極板の側面に圧着した。これらの電極を放電チャンバーに設置後真空排気し、Ar ガスを 6.2 kPa まで導入後、捕集電極に+50 V、補助電極に+150 V の直流電圧を印加し、放電電極に直流電圧-800 V を印加して放電を発生させる。これにより生成されるダスト状 CNT 束を捕集電極で捕集し、CNT フィラメント束を形成させる。その後、放電を停止して捕集電極を回転させ、CNT フィラメントを束ねて CNT 燃糸を作製する。以上の放電→CNT 束捕集→フィラメント撚り入れのサイクルを繰り返して CNT 燃糸を延伸した。従来は、上記の放電電極は 1 式のみで行っていたが、今回は 2 式を設置して用い、従来よりも多量のダスト状 CNT 束の発生を可能にした。

【結果】気体放電を発生直後、気体放電に曝露された CNT マットから飛散したダスト状 CNT 束が捕集電極へ捕集されて多数の CNT フィラメントを形成した。この状態で、捕集電極を回転させながら上昇させることで CNT フィラメント束を撚り、燃糸を形成する[Fig.2(a)]。その後、再度気体放電を発生させ、生成された CNT フィラメントを、先に形成した燃糸の先端で捕集することで、燃糸の延伸を行う。このサイクルを複数回繰り返すことで、燃糸の延伸が可能であることが確認された[Fig.2(b), (c)]。本研究では、二組の放電電極で交互に放電を発生させ、回転・延伸を繰り返すことで、従来よりも CNT 燃糸を延伸させることが可能になり、長さが 50mm を超える燃糸の作製が可能であることが確認された。

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

【参考文献】 [1] H. Hayama et al., Jpn. J. Appl. Phys., 62, SA1010 (2023). [2] 満仲 他, 71st. JSAP Spring Meeting 22p-P07-7 (2024).

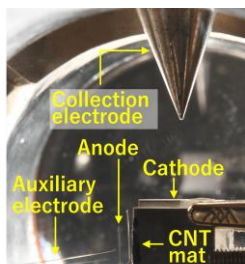


Fig.1 Electrode configuration used in this study.

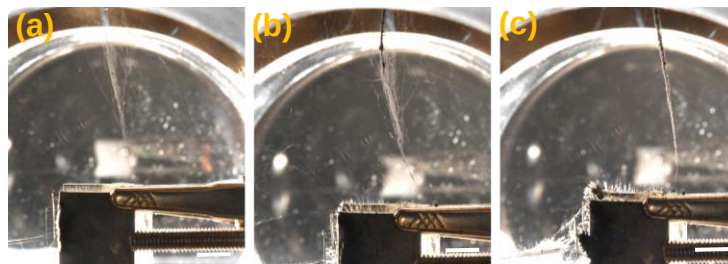


Fig.2 Formation of CNT filaments by each gas discharge-collection cycle: (a) first, (b) third and (c) sixth cycle. (Scale bars: 2.0 mm)

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における ナノチューブ濃度向上

Increased Concentration of Iron-Filled Carbon Nanotubes in Polymer Nanofibers

三重大院工 〇(M1) 鈴木 卓太, 藤原 裕司, 佐藤 英樹

Mie Univ. 〇Kota Suzuki, Yuji Fujiwara, Hideki Sato

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

【背景および目的】鉄内包カーボンナノチューブ(Fe@CNT)は, CNT の空洞内部に鉄ナノワイヤを封入した構造を持ち, 高い保磁力を示す。そのため, フレキシブル磁石や磁気シールドなどへの応用が期待される。Fe@CNT をポリマーと複合化することで, 強磁性を有するポリマーの創製が期待できる。その方法の一つとして, エレクトロスピンング法が挙げられる。この手法は, 金属ノズルに高電圧を印加し, ノズルからポリマー溶液を吐出させることで, ポリマーナノファイバー(PNF)を形成する紡糸方法である。我々はこれまで, Fe@CNT を含有する PNF の作製を試みてきたが, PNF 中での Fe@CNT 濃度の向上が課題であった。本研究では, PNF 中の Fe@CNT 濃度を向上させることを目的として, エレクトロスピンングに用いる溶液中のポリマー濃度を検討することで, PNF 中の Fe@CNT 濃度の向上を試みた。

【実験方法】Fe@CNT はフェロセンを原料に用いた熱 CVD 法によって 1 cm 角の SiO₂ 基板上に生成した。その成長密度は約 5×10^9 本/cm² であった。この Fe@CNT を界面活性剤(SDBS)を純水に分散させた溶液に投入し超音波分散した。これにポリビニルアルコール(PVA)を投入し, 再度分散することで Fe@CNT 含有 PVA 溶液を 10 g 作製した。この溶液中の Fe@CNT 濃度は, 前述の基板上の成長密度から見積もられ, 約 5×10^9 本/g である。溶液中の PVA 濃度は純水と PVA の重量比を変えることで調整し, PVA 濃度 9 wt%~15 wt%の範囲の溶液を作製した。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。得られた PNF を走査型電子顕微鏡(SEM)と試料振動型磁力計(VSM)で評価した。

【結果および考察】図 1 に, PVA 濃度 9 wt%の溶液で作製した PNF の SEM 像を示す。PVA 濃度を 9 wt%まで下げた場合も, 均質な PNF が得られた。ファイバー径は均一であり, 平均直径は PVA 濃度 15 wt%の PNF は 338 nm, PVA 濃度 9 wt%の PNF は 166 nm であった。図 2 に, PVA 濃度 15 wt%と 9 wt%の溶液で作製した PNF の磁化曲線を示す。PVA 濃度 15 wt%の PNF と比較して, PVA 濃度 9 wt%の PNF では飽和磁化が 74 %向上した。この結果は, 溶液中のポリマー濃度を減少させることで PNF の単位体積あたりの Fe@CNT 量が増加したことを示している。以上の結果から, 紡糸溶液中のポリマー濃度制御が, PNF 中の Fe@CNT 濃度の向上に有効であることが確認された。

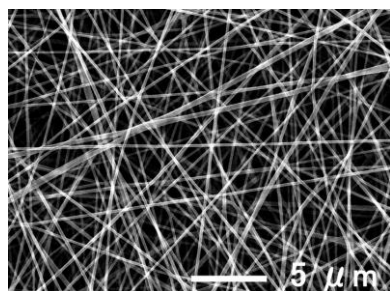


Fig.1 SEM image of polymer nanofibers formed using polymer solution with PVA concentration of 9 wt%.

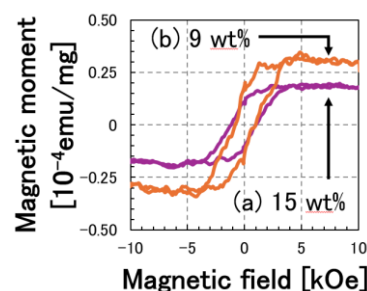


Fig.2 Magnetization curves of polymer nanofibers formed using polymer solution with PVA concentration of (a) 15 wt% and (b) 9 wt%.

CNT/グラフェン・ハイブリッド積層デバイスによる THz/近赤外応答特性

Response Characteristics to THz and NIR Electromagnetic Waves for CNT/Graphene Hybrid Structure

徳島大¹, NIMS², 九大³, NEC⁴, 東京電機大⁵, 中央大⁶, KISTEC⁷, NII⁸,[○]藤方 潤一¹, 岩崎 拓哉², 中谷 真季³, 田中 朋⁴, 大胡 真実⁵, 吉永 悠馬⁵, 窪田 剛⁵, 森山 悟士⁵, 李 恒⁶, 河野 行雄^{6,7,8}, 吾郷 浩樹³, 弓削 亮太⁴

Tokushima Univ.¹, NIMS², Kyushu Univ.³, NEC⁴, Tokyo Denki Univ.⁵, Chuo Univ.⁶, KISTEC⁷, NII⁸

[○]Junichi Fujikata¹, Takuya Iwasaki², Maki Nakatani³, Tomo Tanaka⁴, Makoto Ogo⁵,

Yuma Yoshinaga⁵, Tsuyoshi Kubota⁵, Satoshi Moriyama⁵, Kou Li⁶, Yukio Kawano^{6,7,8}, Hiroki Ago³,

Ryota Yuge⁴

E-mail: fujikata.junichi@tokushima-u.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、これまで光熱電効果による受信応答を報告してきているが[1]、THz 帯においてはプラズマ吸収による電磁波吸収は観測されるものの、THz 検出器として十分な感度が得られていないのが現状である。一方、半導体カーボンナノチューブ (CNT) はドーピングにより PN 接合を形成することにより、熱起電力効果により THz 受信感度が得られることが報告されている[2]。しかしながら、受信感度が 2.5V/W 程度と低く、応答速度が ms オーダであることが応用上課題である。

本研究では CNT による THz 受信時の起電力により、グラフェン層で検出される電流変化を利用した光ゲート型グラフェン/CNT ハイブリッド素子を検討した。

Fig.1(a)に作製した素子の断面図を示す。今回の検討では p 型半導体 CNT 薄膜上にゲート層として原子層堆積法(ALD 法)により Al₂O₃ 層を 10 nm 積層し、さらに CVD グラフェン層を転写法により積層した。また、グラフェン層には Cr/Au からなる電極層が形成されており、グラフェン層サイズは 5mm 角程度とした。

Fig. 1(b)に 577 μ m 波長の THz 波を照射時のグラフェン層で観測された受信電流を示す。ソース-ドレイン間に印加する電圧を上昇するに従い、比較的大きな受信電流が得られており、CNT 層単層の場合に比較して 3 桁程度高い THz 受信感度が検証された。また、1550 nm 波長においても同様の受信動作が確認されており、CNT 層のゲート効果によるグラフェン層での顕著な受信効率のエンハンス効果によると考えられる。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 (JP22H01555, 23K22825, 25K01289, 25H00738)、村田財団助成、文科省 ARIM 事業 (JPMXP1224NM5118, 24NM5392, JPMXP1224OS1061) の支援を受けて行われた。

参考文献 [1] T. Iwasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 030903 (2024). [2] X. He et al., Nano Lett. **14**, 3953 (2014).

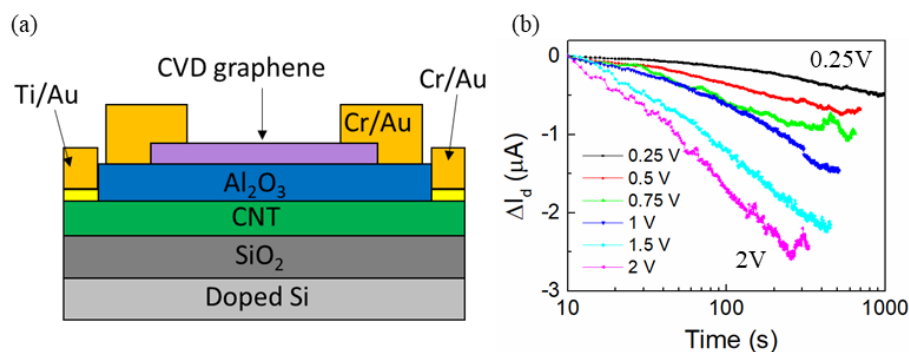


図 1. CVD グラフェン/CNT 積層 THz 受信器の(a) 断面図と(b) THz 応答特性.



超臨界流体を用いたフラボノイドの熱分解による 磁性ナノ・マイクロ粒子および炭素量子ドットの合成

Synthesis of magnetic micro particles and carbon quantum dots

by pyrolysis with flavonoids of supercritical fluids

東洋大健スポ¹, 東洋大 BNERC² Freelance scientist³

Toyo Univ.¹, Toyo Univ BNERC.², Yuma kaizuka¹, Shunji Kurosu² Toru Maekawa^{2,3}

E-mail: s4h202500018@toyo.jp, kurosu549@toyo.jp

研究概要

炭素量子ドット (CQDs) は、特異的な光学的・機械的・電子的特性を保有し、低毒性・高い生体適合性といった環境に優しい特徴により、近年注目を集めている。超臨界流体は、高溶解度、高拡散性、低粘度、ゼロ表面張力といった特異な性質を有しており、化学物質の抽出、物質の精製、反応の促進、物質の合成など、特に電子・化学・材料科学や工学の分野において、ごく一般的に利用されている。また本研究で用いるフラボノイドは植物由来成分として広く認知されている物質であるため、生体適合性の高さが評価されている。

本研究では、前駆体としてフラボノイドの一種である Naringenin を Ethanol 分散させて耐熱・耐圧の特別製チャンバーに純鉄プレートと共に封入した。Ethanol の臨界点以上である 400℃、14MPa の環境下で 2 時間放置した。その後、室温まで冷却させ、内容物を回収した。回収した溶液を 100 nm mesh のフィルターで濾し、溶液と構造物を分離・回収した (Fig. 1 参照)。分離した構造物は Fig. 2 に示す通り、磁石に引き寄せられていたので、SEM と EDS にて観察したところ、内部に鉄を含んでいる 1.3 μm ほどの粒子が確認できた。さらに、濾液では 310nm 付近の波長を持つ光を照射すると、430 nm に強い蛍光を有することを確認した。また Raman spectroscopy と X-ray diffraction による検討によって CQDs が自己組織的に形成されたと示唆される結果が得られた。磁性の獲得に関しては超臨界チャンバーに同封した純鉄プレートへの侵食によって得られたと想定される。同封する金属プレートや分散溶媒など、任意な条件における選択的な磁性ナノ粒子の合成が期待される。

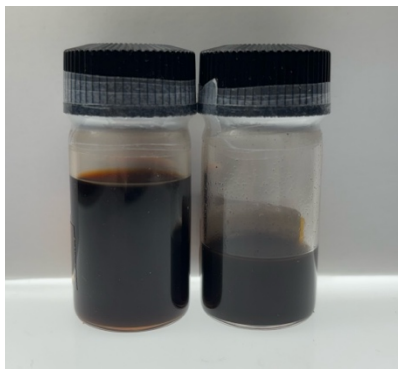


Fig.1 After filtration of the sample solution. Left side Residue materials on a filter after dispersed in ethanol. Right side filtrated solution.

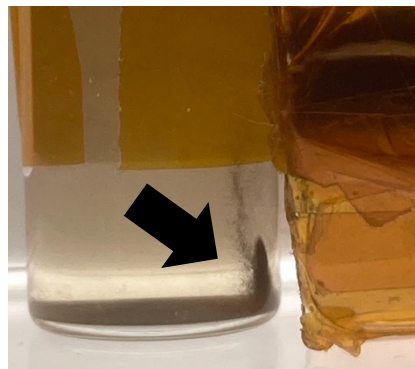


Fig.2 Attracted particles by a magnet.

酸化グラフェン連続単層膜製膜に及ぼす 前駆体グラファイトフレークサイズの影響

Effect of the pre-cursor graphite flake size on the fabrication of continuous monolayer
graphene oxide films

豊田工大工 〇(M2) 前田 瑛美, Kanishka De Silva, 吉村 雅満

Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, Nagoya

〇Emi Maeda, Kanishka De Silva, Masamichi Yoshimura

E-mail: sd24445@toyota-ti.ac.jp

グラフェンは高い光透過率(97.7%)とキャリア移動度($200,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)を持つことから、透明導電膜や電子デバイスへの応用が期待されている^[1]。グラフェンの製造方法は、高い収率と低コストの点から、化学的酸化・還元の手法が最も簡便な方法である。この方法は、グラファイトを酸化・化学へき開して酸化グラフェン(GO)を得た後、GOを還元し還元型酸化グラフェン(rGO)を得る。しかしGOやrGOは、格子欠陥や残留酸素含有官能基による純粋なグラフェンとは異なる特性を持つ^[2]。そこで、フレークサイズの異なるグラファイト(<25, 25~53, 53~106, 106~250, >250 μm)からGOとrGOを作製し、それらの構造や特性を評価した。

GOの合成にはHummers法を用いた^[3]。グラファイト1gと濃硫酸60mLと4g過マンガン酸カリウムを氷浴中でゆっくりと添加しながら混合する。混合物を200mL冷水に加え、過酸化水素水を30mL添加する。その後、沈殿をpH5になるまで純水で洗浄する。得られたGOをSiO₂/Si基板上にスピコート法を用いて製膜し、走査型電子顕微鏡(SEM)により評価を行った。

Fig.1に示すSEM像から、フレークサイズの違いによって被膜するGOフレークの面積と単層被覆率が異なることが確認された。Fig.2にサイズごとのGOフレーク面積と単層被覆率を示す。この結果から、原料サイズが大きいと得られるGOフレークが大きくなる一方、製膜後にフレーク同士が重なることで多層部分が増加してしたことが考えられる。当日は原子間力顕微鏡による詳細なGOフレークの評価、rGOのRaman分光測定、導電性についても議論する。

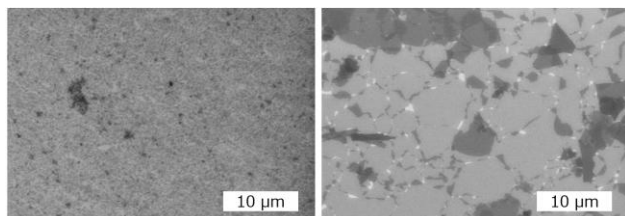


Fig.1. SEM images at >25 μm (left) and <25 μm (right).

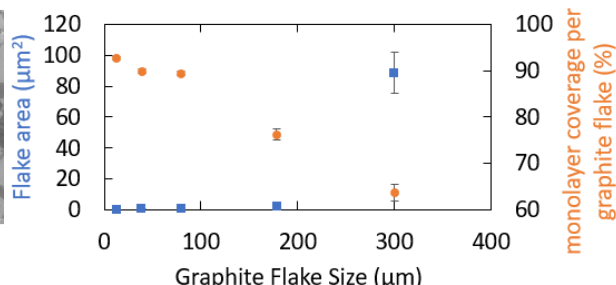


Fig.2. GO flake area and monolayer coverage per graphite flake size.

参考文献

- [1] B. T. Camic, *et al.*, *Mater. Lett.*, **311**, 131632 (2022).
- [2] K. Kanishka, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **125**, 7791-7798 (2021).
- [3] W. S. Hummers Jr., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).

鉄アザフタロシアニン担持炭素材料のプラズマ処理効果

Effect of plasma treatment on iron azaphthalocyanine-supported carbon materials

名城大理工, °(M1)入江 司, 太田貴之

Meijo Univ., °Tsukasa Irie, Takayuki Ohta

E-mail: 253427002@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

燃料電池や空気電池の空気極に用いられている金属担持炭素材料の触媒活性を向上することが重要な課題となっている。従来は、Ptなどの貴金属が用いられてきたが、高コストであることから非貴金属系触媒の開発が求められている。

本研究では白金の代替材料として高い酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) 活性を持つ鉄アザフタロシアニン(FeAzPc)^[1]に注目した。触媒担体材料が、高比表面積を有することや多孔質構造であれば、触媒が分散しやすくなり活性点が多くなる。また、導電性が高いと電子移動が容易になり触媒性能が向上する。これらのことから、触媒担体材料は、ORR 活性に大きな影響を及ぼす。そこで、触媒担体材料として高い比表面積をもつ酸化グラフェン(GO)と一般的によく使われているカーボンブラックの一種であるケッチェンブラック(KB)とを用いて比較した。また、鉄アザフタロシアニン担持炭素材料の触媒活性や導電性を向上することを目的に、大気圧プラズマ処理の効果を調べた。

2. 実験方法

それぞれ重量比率:1/0.5のFeAzPc/GO分散液と、FeAzPc/KB分散液を、乾燥させてFeAzPc/GO粉末とFeAzPc/KB粉末を作製した。この粉末に大気圧プラズマを120[min]照射した。プラズマは、電極間に周波数60Hzの交流電圧10kVを印加して発生させた。Ar/H₂(H₂ガス比10%)混合ガスを電極間に注入し、ガス流量は2.5slmとした。

3. 実験結果

Fig.1に表面SEM像を示す。(a)FeAzPc/GOはシート状、(b)FeAzPc/KBは粉末状の形状であることが観察され、それぞれの炭素材料の構造を反映していることが確認された。また、プラズマ照射をすると、(c)FeAzPc/GOはシート状の構造体が分解されて、サイズが小さくなった。その一方で、(d)FeAzPc/KB GOは顕著な変化は

見られなかった。

Fig.2にラマンスペクトルを示す。1350cm⁻¹付近のDバンドは、sp²構造の乱れや、グラフェン六員環のエッジや面内の格子欠損、酸化によるグラフェン欠陥等を示す。また、1580cm⁻¹付近のGバンドは、sp²結合カーボンの平面構造に起因する。FeAzPc/GOは、GOのグラフェンシート存在からGバンド強度が大きくなったと考えられる。プラズマ処理をすると、どちらもDバンドに対するGバンドの強度が大きくなった。これは、プラズマによって生成された水素原子ラジカルが触媒に供給され、還元が進んだためであると考えられる。

4. 参考文献

[1] H. Yabu, K. Nakamura, Y. Matsuo, Y. Umejima, H. Matsuyama, J. Nakamura, K. Ito, ACS Appl. Energy Mater., 4 14380 (2021).

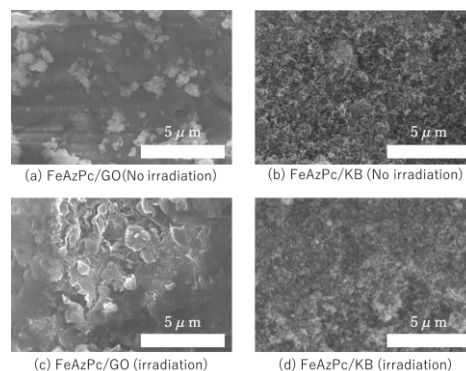


Fig.1 SEM images.

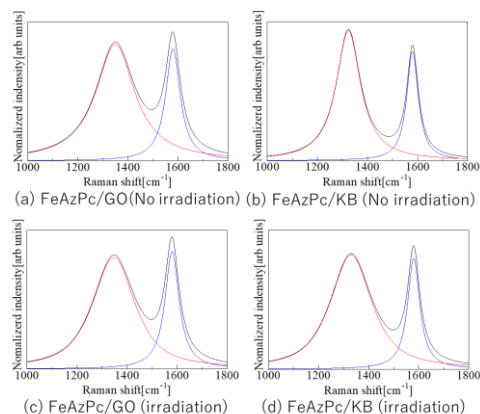


Fig.2 Raman spectra.

有機モリブデン錯体への高温高压処理による 炭化モリブデンナノ粒子の合成と電極触媒評価

Synthesis and electrocatalytic evaluation of molybdenum carbide nanoparticles
synthesized by high temperature and high pressure treatment of organic molybdenum compounds

北大院総化¹, 北大院工² ○(M1) 佐藤 創太¹, 和泉 廣樹^{1,2}, 横倉 聖也^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

Graduate school of chemical sciences Hokkaido Univ.¹, Graduate school of engineering Hokkaido Univ.²,

°Sota Sato¹, Hiroki Waizumi^{1,2}, Seiya Yokokura^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: satou.souta.k2@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】白金系触媒は電気化学反応の触媒として広く利用されており、特に酸素還元反応 (ORR) において他の金属を圧倒する性能を有する。しかし、コストが高く、埋蔵量が少ないため、工業用途の使用の妨げとなっている。したがって、白金の代替材料開発は重要なテーマとなっている。本研究では、理論的に高い触媒活性の可能性が指摘されている炭化モリブデンに着目し、有機モリブデン錯体への高温高压処理による合成と電極触媒評価を試みた。

【実験方法】有機モリブデン錯体であるビス(シクロペンタジエニル)モリブデン(IV)ジクロリド (Cp_2MoCl_2) をアルゴン雰囲気下でペレット状に成型し、アルミパンに封入した。これを高温高压処理用のセルアセンブリに入れ、マルチアンビル型高压発生装置で 4.5 GPa 下、400~700 °C で 20 分間加熱した。その後、大気圧化で試料を回収し、各種分析を行った。次に、合成試料をエタノールとナフィオン(5 wt%)の混合液に加え、測定インクを作製した。このインクを回転電極上に塗布し、0.1 M 水酸化カリウム中で ORR 触媒性能を評価した。

【結果・考察】粉末 X 線回折の結果を図 1 に示す。炭化モリブデンである α -MoC、 β -Mo₂C のピークが確認された。図 2 の STEM 像から、 α -MoC の(111), (200)面間隔に相当するフリンジが確認され、 α -MoC ナノ粒子であることが示唆された。図 3 は ORR の LSV (Linear Sweep Voltammetry) 曲線を示している。LSV は電極の電位を一定の速度で変化させながら、その際に流れる電流を測定する。電流が急激に変化する電位 (オンセット電位) では電気化学反応の進行が示唆される。オンセット電位を比較すると、合成試料は 0.73 V vs RHE であり、市販の炭化モリブデンより高性能であった。一方で、白金と比較すると、0.17 V vs RHE の性能差があった。性能を向上させるためには、酸化モリブデン不純物の生成を避ける、炭素マトリックスに埋まっている炭化モリブデンの表面の露出を増やす等の方策が考えられる。

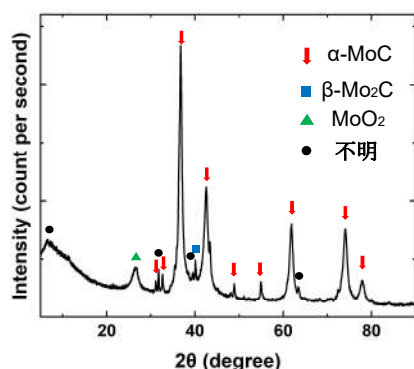


図1 粉末 XRD パターン

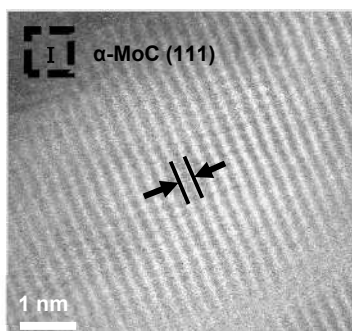


図2 STEM 像

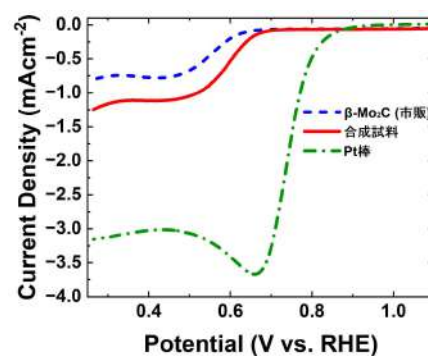


図3 ORR における LSV 曲線

半導体表面におけるナノカーボン・アシストエッチングの基礎特性

—触媒膜の厚みが選択エッチングに与える影響の解明—

Fundamental characteristics of nanocarbon-assisted etching on semiconductor surface

- Elucidation of the effect of catalyst-film thickness on selective etching -

阪大院工 °(M1)桑田直希, 山本聖也, 稲垣耕司, 有馬健太

UOsaka °Naoki Kuwata, Seiya Yamamoto, Kouji Inagaki, Kenta Arima

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

金属アシストエッチングは、貴金属の触媒作用を援用した半導体表面の加工法であり、低コストかつダメージフリーに三次元構造体を作製することができる。我々は過去に、Ge 表面における金属アシストエッチングを系統的に調査してきた。しかし、加工後に残留する貴金属汚染の除去が困難であるという課題に直面したため、新たな代替触媒としてナノカーボン材料に着目した。そして、ナノカーボンの触媒作用により、接触した Ge 表面が溶液中で選択的にエッチングされる「ナノカーボン・アシストエッチング」を見出し、基礎特性を調査してきた^{[1][2]}。しかし、最も基本的である、触媒層の膜厚がエッチング特性に与える影響については、未だよく分かっていない。そこで本報告では、異なる膜厚のナノカーボン膜をパターン形成し、エッチング特性の膜厚依存性を調査した。

まず、フォトリソグラフィによって、Ge 表面に円形開口部（直径 28 μm ，間隔 80 μm ）を多数有するレジストパターンを作製した。次に、酸化グラフェン(Graphene Oxide: GO)溶液^[3]を滴下・スピンコートする回数を 1 回，5 回，10 回，20 回と変更した試料を作製した。次にレジストを剥離し、円形に成形したナノカーボン膜を持つ Ge 試料を得た。その後、試料を 60°C の溶存酸素水中に 3 時間浸漬し、走査型白色干渉計により表面構造を観察した。

初めに、異なる回数のスピンコートによって、試料表面に堆積するナノカーボン膜を観察し、その厚さを測定した(Fig 1)。スピンコート回数に伴ってナノカーボン膜厚が増加していることが分かる。次に、異なるナノカーボン膜厚を堆積した各試料のエッチング深さを観察した(Fig 2)。算出したナノカーボン膜厚に対するエッチング深さの依存性を Fig 3(a)に示す。膜厚に伴ってエッチング深さが減少している様子が分かる。

Fig.2 で示す系では、①ナノカーボンの触媒作用による触媒直下での選択的なエッチング、②ナノカーボンで覆われていない、Ge 露出表面での溶存酸素水による自然エッチング の 2 種類の反応が同時に進行する。さらに、エッチング痕の底部には、エッチング前の膜厚を保った触媒膜が存在すると考えるのが妥当である。すなわち、自然エッチングと触媒膜厚を考慮することで、ナノカーボン触媒によるエッチング量をより正確に見積もることができる。自然エッチングは、触媒が堆積しない試料を用いて算出した。上記に従って、ナノカーボン膜厚に対するエッチング速度の依存性を解析した結果を Fig 3(b)に示す。このように、ナノカーボンの膜厚増加に伴って、エッチング速度が減少する傾向が確認された。本実験で用いた GO は電気伝導率が乏しく、膜厚の増加と共に Ge 表面への正孔の到達量は減少すると予想される。加えて、膜厚が小さい場合は、ナノカーボンに内在する局所欠陥や微小な隙間により垂直方向の物質輸送が可能になる。これらを考慮すると、Fig 3 で得られた結果をうまく説明できる。

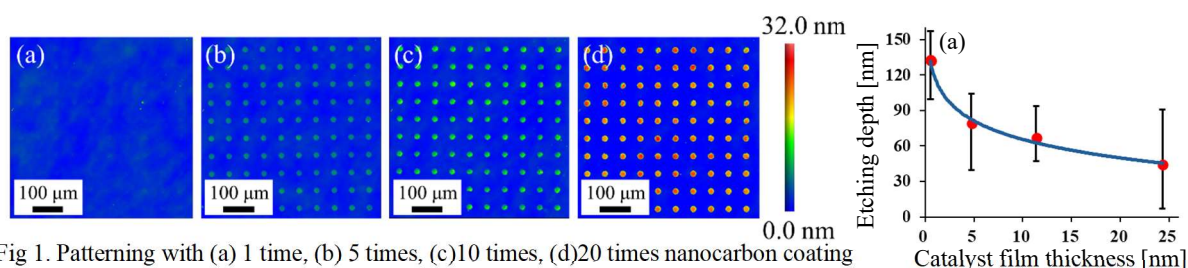


Fig 1. Patterning with (a) 1 time, (b) 5 times, (c) 10 times, (d) 20 times nanocarbon coating

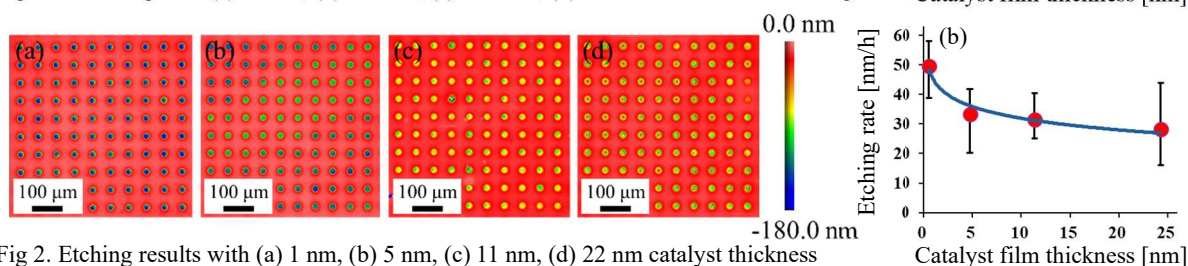


Fig 2. Etching results with (a) 1 nm, (b) 5 nm, (c) 11 nm, (d) 22 nm catalyst thickness

References

- [1] T. Hirano et al., *Carbon*, **127** (2018) 681.
- [2] R. Mikurino et al., *J. Phys. Chem. C*, **124** (2020) 6121.
- [3] W. Kubota et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019) 050924.

Fig 3. (a) Etching depths and (b) calculated etching rates as a function of catalyst-film thicknesses

垂直配向多層グラフェンの実証

Demonstration of vertically aligned multilayer graphene

¹筑波大院 数理工質 : [°]野沢公暉¹, 末益崇¹, 都甲薫¹

¹Univ. of Tsukuba: K. Nozawa¹, T. Suemasu¹, and K. Toko¹

E-Mail: nozawa.koki.td@alumni.tsukuba.ac.jp

【はじめに】多層グラフェン(Multilayer graphene: MLG)は高い電気・熱伝導度を有し、様々なデバイスへの応用が期待されている。一方で、これまで報告されてきた MLG は、すべて基板面に平行な配向を示していた(Fig. 1(a))。仮に、基板垂直配向の MLG が実現すれば、エッジ部の高い反応性に起因する新規な化学的機能性の発現や、面内熱伝導性を基板垂直方向の排熱へと応用する機能材料としての展開など、従来にない応用可能性が拓かれることが期待される(Fig. 1(b))。しかし、グラフェンは2次元的な構造上、必ず(002)面配向するため、支持基板上の MLG を任意に配向制御することは困難であった。

我々はこれまでに絶縁体上に機能性薄膜を合成する研究を行ってきた [1-4]。本研究では、MLG 成長時の下地層を変調することで、基板垂直配向 MLG の合成を試みた。

【実験方法】SiO₂ ガラス基板上に下地層(Mo, Ta) 20 nm、触媒金属 Ni 層 100 nm と非晶質炭素(a-C) 層 100 nm をスパッタ堆積後、Ar 雰囲気中で 600 °C (1 h) の熱処理を施し、層交換を誘起した(Fig. 2)。結晶性評価には Raman 分光法、XRD 測定、TEM 測定を用いた。

【結果・考察】Ni 触媒層エッチング後の Raman スペクトルから、Mo 下地上、Ta 下地上のサンプル共に MLG 由来の Raman スペクトルが確認されており、層交換法による MLG の合成が確認された(Fig. 3 (a))。しかし、X 線回折(θ -2 θ)測定の結果、Mo 下地上では MLG に由来する 002 回折ピークが確認された一方で、Ta 下地上では同ピークは観測されなかった(Fig. 3(b))。これは、MLG が Ta 下地上では基板垂直方向に成長していることを示唆する。Ta 下地上で MLG が基板垂直配向しているか直接確認するために、断面 TEM による構造観察を行った(Fig. 4)。EDX 像から、熱処理後も Ta 下地がガラス基板上に安定に存在していること、MLG がガラス基板上に一樣に存在していることが判る(Fig. 4(a))。高分解像からは、Ta 下地上に合成された MLG が確かに基板と垂直方向に配向している様子が確認される(Fig. 4(b))。以上から、下地層を変調するというシンプルな手法のみで垂直配向 MLG の合成に成功した。他成長手法に対しても応用可能性を有する発見であり、インパクトも大きいと考えられる。

- [1] K. Nozawa *et al.*, ACS Appl. Elec. Mater. 5, 1444 (2022).
- [2] K. Nozawa *et al.*, Appl. Phys. Lett. 122, 201901 (2023).
- [3] K. Nozawa *et al.*, Adv. Elec. Mater. 10, 2300875 (2024).
- [4] K. Nozawa *et al.*, NPG Asia Mater. Accepted.

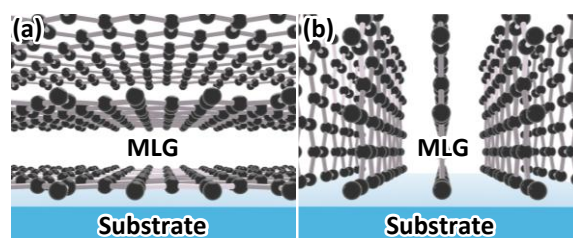


Fig. 1. Schematic diagram of (a) horizontally aligned MLG and (b) vertically aligned MLG.

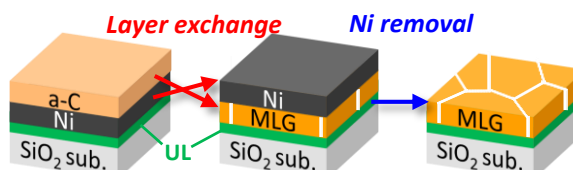


Fig. 2 Schematic illustration of the sample preparation with underlayers(UL).

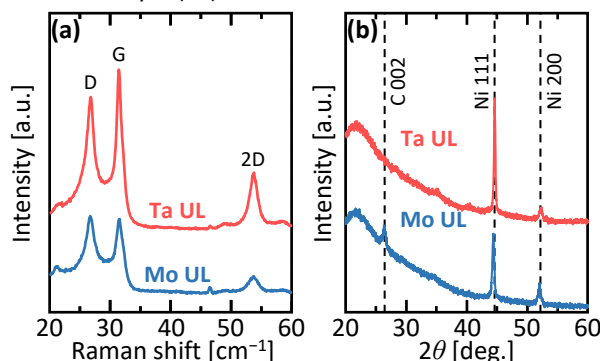


Fig.3 (a) Raman spectra and (b) XRD peaks of the Ta UL and Mo UL samples.

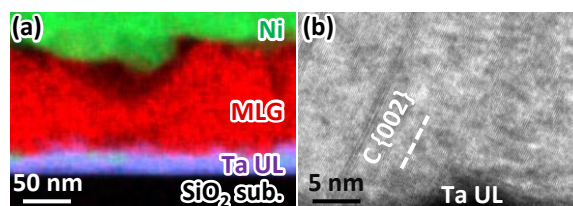


Fig.4 Cross-sectional TEM analysis of Ta UL sample. (a) EDX mapping and (b) High-resolution lattice image of the MLG/Ta interface.

サファイア上でのリボン状グラフェンの直接 CVD 成長

Direct CVD growth of ribbon-shaped graphene on sapphire

関学大理工, °(M1)大原 佑希, (B4)横平 華永, 小田 昂到, 川合 良知, 日比野 浩樹

Kwansei Gakuin Univ., °Y. Ohara, K. Yokohira, T. Oda, Y. Kawai, H. Hibino

E-mail: hph97940@kwansei.ac.jp

【はじめに】グラフェンナリボン(GNR)は、量子閉じ込め効果によりバンドギャップを付与できることから、次世代の半導体デバイス材料として注目を集めている。GNR の製造法としては、微細加工から表面上での分子の重合に至るまで、さまざまな手法が提案されているが、幅やエッジ構造、配列などを精密に制御して作製することは依存として困難である。我々はこれまで、化学気相成長(CVD)法による c 面サファイア上でのグラフェン成長において、グラフェンがサファイアのステップエッジに優先的に核形成することを見出している。本発表では、GNR の成長に向け、CVD 法を用いて c 面サファイア基板のステップ配列をテンプレートに、リボン状のグラフェンを直接成長した結果を報告する。

【実験】大気圧 CVD 法を用いて、1500°Cに加熱した c 面サファイア(ジャスト、 a 軸方向に 2°または 1°オフ、 m 軸方向に 0.15°または 2°オフ)基板上に、 CH_4 を原料、 Ar/H_2 (3.8 vol%)をキャリアガスとしてグラフェンを合成した。

【結果】Fig. 1 は、 c 面サファイア(a 軸方向に 2°オフ)基板上に成長したグラフェンの原子間力顕微鏡(AFM)による形状像と位相像である。図から、グラフェンがサファイア表面のバンチングしたステップエッジに沿ってリボン状に成長している様子が確認できる。これは、グラフェンがテラス上よりもステップエッジで優先的に核形成することを示している。また、グラフェン成長後においても、サファイアのステップは $[10\bar{1}0]$ 方向に沿って直線的な形状を保持しており、それぞれのリボン状グラフェンは互いに接することなく分離されている。この特徴は、Fig. 2 に示す電気特性の測定結果からも裏付けられ、ステップに平行な電極間には電流が観測される一方、ステップに垂直な電極間では電気が流れないことが確認された。しかしながら、現時点での最小リボン幅は 10 nm を超えており、室温における電気測定結果にはバンドギャップの兆候は見られていない。加えて、サファイアのステップエッジに形成されたリボン状グラフェンは多結晶状態にあることを確認しており、今後はリボン幅および結晶方位の制御が課題である。

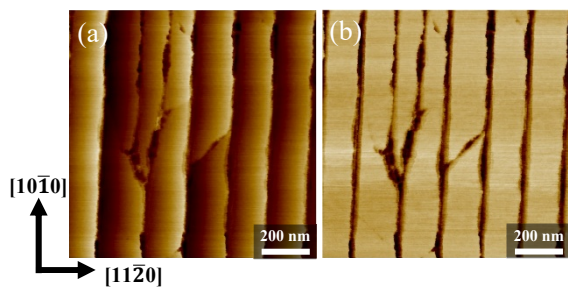


Fig. 1. AFM (a) height and (b) phase images of ribbon-shaped graphene grown on c -plane sapphire.

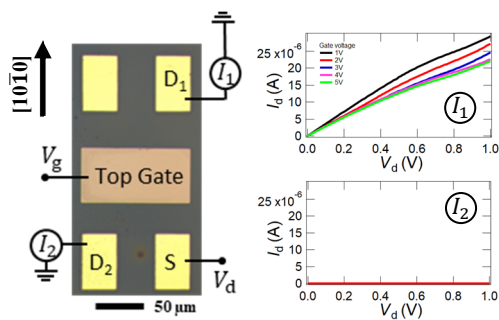


Fig. 2. Optical microscopy image of a graphene transistor and its electrical performance.

SiC 上水素インターカレーショングラフェンの水素脱離過程の STM 観察

STM observation of the dehydrogenation process in hydrogen-intercalated graphene on SiC

宇部高専¹, 九大院工²

○(B)内田 祥汰¹, ビシコフスキー アントン², クトル シュ克蘭², 碓 智徳¹, 田中 悟²

National Inst. Tech., Ube College¹, Kyushu Univ.²

○Shota Uchida¹, Anton Visikovskiy², Sukran Kutlu², Tomonori Ikari¹, Satoru Tanaka²

E-mail: ap50308us@ms.ube-k.ac.jp

1. はじめに

SiC 上のグラフェンバッファ層(以下 6R3 層)は、水素インターカレーション(以下 HI)により、擬似フリースタANDING単層グラフェン(FSG)となる。この初期過程(局所的な HI)においてグラフェンドットが形成されることを前回報告した[1]。STS による測定の結果、エネルギーギャップや歪みによる電子状態の離散化が認められた。しかしながら、CVD 成長した 6R3 層は STM 装置へ搬入する際の大気暴露時に表面が汚染された結果、観察が困難となり、歪みと電子状態の相関を明らかにすることができなかった。そこで本研究では、HI 過程が熱的に可逆であることに着目し[2]、超高真空中における高温加熱により FSG/SiC 界面から水素を脱離させ、6R3 層に構造転移する過程を STM/STS を用いて調べ、ドットの電子物性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

SiC(0001)面へ CVD 法により 6R3 層を成長させ、その後 HI を行うことで、FSG を形成した。形成した FSG を超高真空中において 800℃で通電加熱することにより、界面で結合している水素を脱離させた。試料は、低速電子線回折(LEED)により表面の周期構造を観察し、走査型トンネル顕微鏡(STM)と走査型トンネル分光法(STS)を用いて表面構造と表面電子状態を観測した。

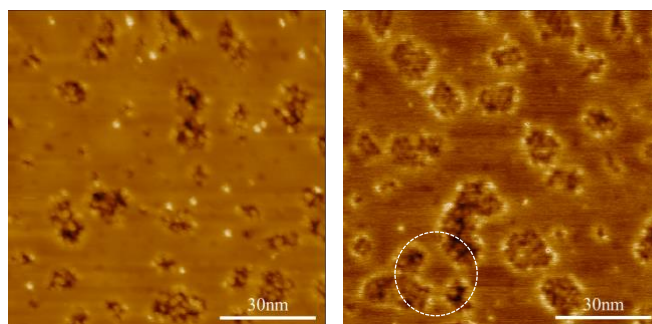
3. 実験結果

図 1 に FSG を 800℃で時間を変化させて加熱した際の STM 像を示す。(a)(b)ともに深さ 0.2Å 程度のドット状領域が見受けられる。この領域は水素が脱離し 6R3 層に構造転移した領域であると考えられる。4 min.後にはドット状領域が広がっている。図(b)中の○で示したように、今後、加熱時間を増やすに従いグラフェンドットが形成されると思われる。当日は、グラフェンドットの STS により電子状態の歪みの影響について主に議論する。

[参考文献]

[1] 田中悟 等, 第 72 回応用物理学会
春季学術講演会, 15a-K207-2 (2025)

[2] P. Nigge *et al.*, Sci. Adv. 5, 5593
(2019).



(a)800℃, 2 min

(b)800℃, 4 min

Fig.1 STM images of the graphene surface after annealing

SiC 上 CVD グラフェンのモフォロジー制御 (1)

—成長前表面処理依存性—

Morphology control of graphene grown on SiC by CVD (1)

- Effects of surface pretreatment -

九大院工 ○(M2)和田 万里, アントン ビシコフスキー, 田中 悟

Kyushu Univ. Banri Wada, Anton Visikovskiy, Satoru Tanaka

E-mail: stanaka@nucl.kyushu-u.ac.jp

CVD によって SiC 上に成長したグラフェンバッファ層 (以下 GBL) は、水素インターカレーションを施すことで、単層のフリースタンディンググラフェンとなる。これは熱分解法による GBL とは異なり、高い膜厚均一性を示すことから、デバイス応用に適している。しかしながら、我々の $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$ 混合ガスを用いた CVD 成長においては、基板である SiC 表面モフォロジーが成長初期に悪化し、結果的に GBL のモフォロジーや物性に影響を及ぼすことが課題である。SiC 表面は成長前の水素エッチング処理により、直線的で周期的なステップ・テラス構造を示すが、CVD 初期において SiC の異常成長が生じる可能性を示唆する結果を得た。そこで本研究では、特に SiC 異常成長の起源を探るべく、CVD 成長前の SiC 表面状態に着目し、主に水素エッチング時の水素濃度が GBL モフォロジーに及ぼす影響について調べた結果を示す。

基板には on-axis 6H-SiC(0001)を用い、以下の①～③のプロセスで GBL の CVD 成長を行った。①水素エッチング: H_2/Ar 混合ガス・ 1370°C ・15 min. ②Ar への置換: 1 min., ③CVD 成長: $\text{C}_2\text{H}_4/\text{Ar}$ ガス(C_2H_4 : $119 \mu\text{mol/L}$)・0.5 atm. パラメータとして、① H_2/Ar 混合ガスの水素濃度 (4%~100%) を用いた。評価には原子間力顕微鏡(AFM), 顕微ラマン分光, X 線光電子分光(XPS)を用いた。

図 1(a)~(c)に、異なる水素濃度(4%, 50%, 100%)でエッチングを施した SiC 基板上に成長した GBL の AFM 像を示す。(a)(b)ではモフォロジーが大きく変化しているが、(c) ではエッチング後のステップ構造が保持されている。これは(a)(b)の条件(H_2 :4%, 50%)では SiC のステップフロー成長が初期に生じた結果であると考えられるが、基板のステップ構造を維持するようなステップフローではなく、局所的な異常ステップフロー成長である。一方、(c)ではステップが直線状であるが、テラスに高い密度の SiC 島が観られる。このように GBL のモフォロジー制御のためには、水素エッチング時の水素濃度が重要であることがわかった。当日は異常ステップフロー、SiC 島の形成について考察し、GBL モフォロジー制御の可能性およびラマン分光特性との関係についても議論する。

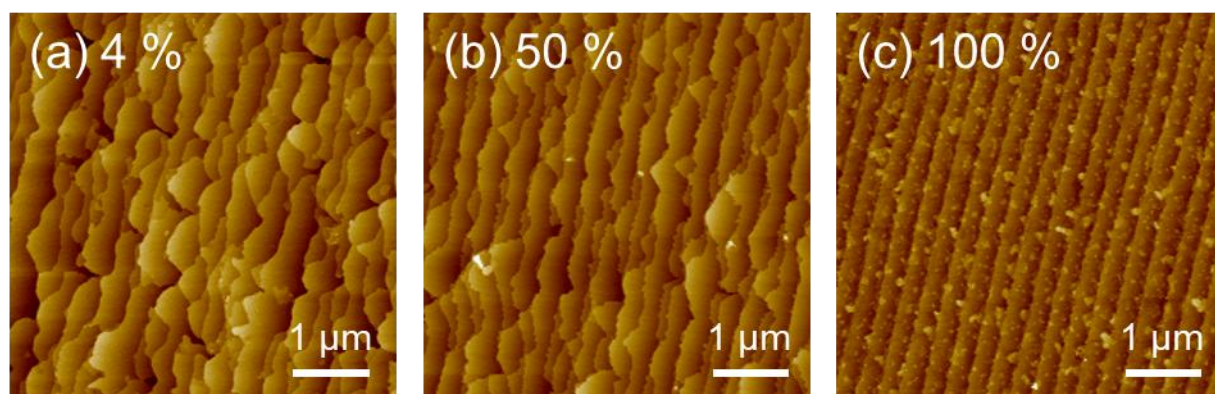


Fig. 1 AFM images of the sample etched by (a) 4% (b) 50% (c) 100% H_2 prior to CVD.

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 (2)

Molecular dynamics of thermal property control in electron-irradiated graphene (2)

阪公大院工, °東山 稜平, 安田 雅昭

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

°Ryohei Higashiyama and 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シミュレーションにより研究して来た[1,2]。本研究では2層グラフェンに対する電子線改質により形成された空孔欠陥や架橋などが熱特性に及ぼす影響について、熱伝導率、フォノンの状態密度や分散関係の解析を解析した。

シミュレーションモデル 分子動力学シミュレーションにはオープンソースコードの LAMMPSを用いた。電子線照射による運動量付与により一定の割合で確率的に欠陥を生じさせたグラフェン構造をシミュレーションにより再現し、得られた構造を対象として熱伝導率やフォノンの分散関係等の熱輸送特性を調べた。グラフェンの一定領域への電子照射を想定し、その中央にフォノン解析を行う領域を設定した。グラフェンの両端に 300K の熱浴を設定し緩和させ、空孔欠陥や架橋によってフォノン分散に生じる影響について解析した。

解析結果 13nm×5nm の二層グラフェンナノリボンに対し、一定領域の層間に 10% の架橋構造を形成した図を Fig.1 に示す。上層のフォノンの状態密度と分散関係について架橋の有無による変化を解析した結果を Fig.2 に示す。架橋の形成によりフォノンが全体的に高周波側にシフトしている。これは架橋構造によって上層を構成する原子の一部が下層に固定されたことにより、熱振動する領域が細分化されたためであると予想される。

[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.

[2] 東山他: 2024 年 第 85 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 17a-P01-34.

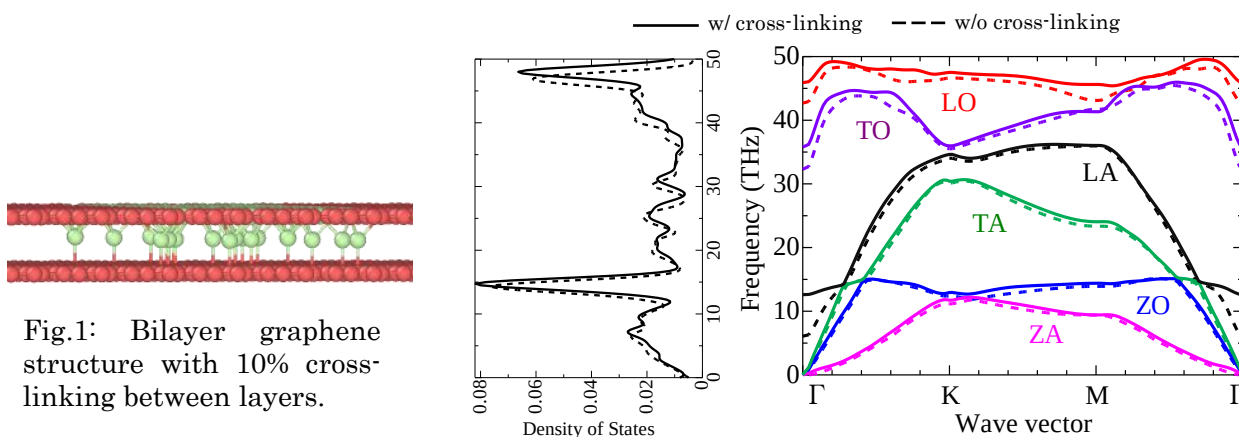


Fig.2: Phonon density of states and dispersion of upper layer with and without cross-linking.

Morphology control of graphene grown on SiC by CVD (2)

- Effects of nitrogen annealing -

Sukran Kutlu, Anton Visikovskiy, Satoru Tanaka
Kyushu University, Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering
E-mail: sukranalver@gmail.com

1. Introduction

A carbon layer, known as the graphene buffer layer (GBL), is initially formed on the SiC(0001) substrate and can be transformed to quasi-free standing graphene by hydrogenation [1]. The GBL is generally formed by the surface decomposition of SiC [2], typically exhibiting significantly undulated morphologies and non-uniform thickness. To address these issues, we have been attempting buffer layer growth using CVD with C_2H_4 gas. While we have succeeded in achieving uniform-thick GBL growth, the surface morphology still requires improvement.

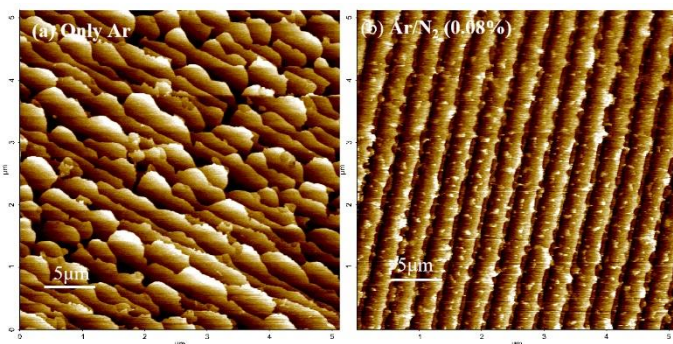
In this study, aiming to achieve superior BGL morphology, we seek to understand the growth mechanisms by investigating the initial stages of BGL growth and the pretreatment of the SiC surface prior to CVD. In particular, we examine nitrogen gas treatment, which is expected to inhibit surface roughening.

2. Experimental

GBL growth was conducted on the on-axis 6H-SiC(0001) substrate using a custom-designed chemical vapor deposition (CVD) system equipped with infrared (IR) radiation heating. The growth process consisted of three main stages: i) hydrogen etching, ii) annealing in Ar/ N_2 , and iii) CVD growth, all at 1370°C . After i) the SiC surface exhibits uniform step/terrace structures. Followed by ii), an annealing process in Ar/ N_2 gas at various N_2 concentrations (0%~15%).

All samples were evaluated by atomic force microscopy (AFM), Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

3. Results and discussion



Figures 1 AFM images of the sample (a)annealed in Ar(without N_2) and (b) Ar/ N_2 , followed by BLG

Figure 1(a) shows the AFM image of the sample annealed in Ar (without N_2), followed by GBL growth. The entire surface is covered with GBL, as confirmed by Raman spectroscopy. Regions of monolayer (1ML) graphene are also present, likely due to unoptimized growth time. Note the wondering steps and island-like features. Such features are typically seen under different growth conditions and are essentially attributed to SiC growth occurring prior to GBL formation.

Figure 1(b) presents the AFM image of the sample grown under identical conditions, except that the annealing was performed in an Ar/ N_2 atmosphere ($N_2 = 0.08\%$). The corresponding Raman spectrum exhibits characteristic features of GBL, including a pronounced 2D peak, suggesting an increased growth rate compared to the Ar-only case. This enhancement may be attributed to nitrogen atoms interacting with SiC step edges, thereby suppressing the step-flow growth of SiC, as observed in Figure 1(a). Nevertheless, faint branch-like features can be seen emerging from the step edges. The incorporation of nitrogen atoms into the SiC surface was subsequently confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). While the specific chemical bonding states of nitrogen remain to be elucidated, the presence of nitrogen is unambiguously supported by the XPS data.

3. Summary

In an effort to improve the surface morphology of GBL grown by CVD, particular attention was paid to the step structures on the SiC surface. Under standard CVD conditions, the regular periodic step/terrace morphology is disrupted, leading to irregular or meandering steps as a result of non-ideal step-flow growth. We found that nitrogen can interact with SiC step edges prior to CVD growth, effectively hindering step-flow growth and thereby preserving straight step structures.

References

- [1] Riedl, C., Coletti, C., Iwasaki, T., Zakharov, A. A., & Starke, U. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation. *Physical Review Letters*, 103, 246804 (2009).
- [2] W. Strupiański, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jóźwik-Biała, and J. M. Baranowski, "Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001)", *Carbon* 81, 63-72(2015).

積層グラフェンの電気伝導特性へのカリウム濃度の効果

Effect of K concentration on electrical properties for stacked graphene

産総研¹, 日大², 原子力機構³, 静大⁴

○沖川 侑揮¹, 小川 修一², 津田 泰孝³, 吉越 章隆³, 増澤 智昭⁴, 岡田 光博¹, 山田 貴壽¹

AIST¹, Nihon Univ.², JAEA³, Shizuoka Univ.⁴

°Y. Okigawa¹, S. Ogawa², Y. Tsuda³, A. Yoshigoe³, T. Masuzawa⁴, M. Okada¹, and T. Yamada¹

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

【はじめに】HPHT *h*-BN 上に形成されたグラフェンは高い移動度が報告されているが、HPHT *h*-BN の大きさは数 mm であり、ウェハスケールでのデバイス用基材には適応できない。グラフェンデバイスの実用化には、半導体デバイスで利用される SiO₂ 基板上でのグラフェンの高移動度化が望まれる。SiO₂ 上に単層グラフェンを積層することで移動度の改善が報告されている¹⁾。我々は、カリウム (K) を添加した積層グラフェンでの移動度増加を SiO₂ 基板上で実現した²⁾。本研究では、2 種類の濃度の KOH 溶液(5、20 wt%)により、積層グラフェンへの K 添加の制御を試みた³⁾。比較試料として、アンドープの積層グラフェンを準備した。ラマン分光法、放射光 X 線光電子分光法(SR-XPS)、ホール効果測定により積層グラフェンを評価した。

【実験方法および結果】PMMA を利用したウェット転写にて、石英基板上に積層グラフェンを形成した。PMMA/積層グラフェンを KOH 水溶液に浮かせ、K 添加を行った。ラマン分光法および SR-XPS (Spring-8、BL23SU) により物性評価を行った。ホール効果測定は、吸着物除去のために 250 °C で 2 時間の熱処理した後、真空中 (2x10⁻² Pa) 室温で実施した。

K 添加により、ラマンスペクトルの D バンドのピーク強度は増加せず[図 1(a)]、K 添加でのグラフェンへの欠陥形成がないことが確認された。SR-XPS での C1s スペクトルは大きな変化はなく[図 1(b)]、K に起因するピーク(K2p)が検出され[図 1(b)挿入図]、KOH 溶液の濃度増加に伴い、K/C が増加した[図 1(c)]。KOH 溶液濃度を変えてグラフェン中の K 濃度を制御できたことを示唆している。K 添加によりホール係数は正から負に変化し、多数キャリアがアンドープ積層グラフェンでは正孔、K 添加積層グラフェンでは電子であることが確認された。ホール効果測定から得られた電子移動度は、低濃度 K 添加積層グラフェンでは高濃度 K 添加積層グラフェンよりも高い値を示し、積層グラフェン中の高濃度 K 原子が電子の散乱要因だと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 20H02191,22H01534,24K01407,23K22804 の助成を受けて行った。

【参考文献】¹⁾K. Uemura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 030311 (2018)., ²⁾ T. Yamada *et al*, *Mater. Res. Exp.* **6**, 055009 (2019)., ³⁾ T. Yamada *et al* submitted.

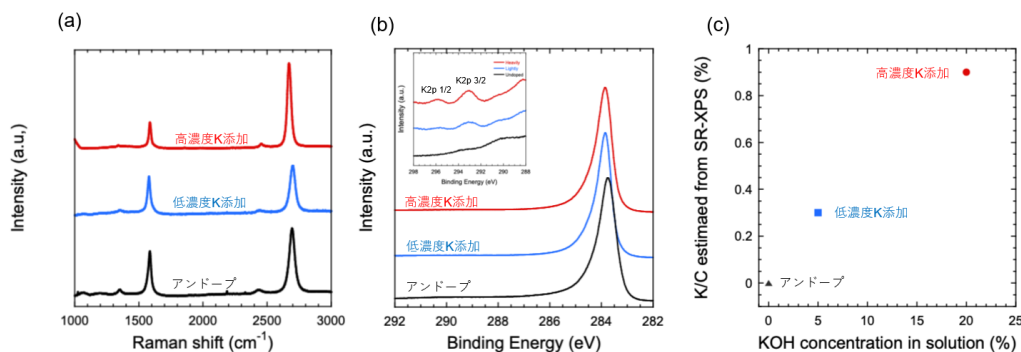


図 1 (a)ラマンスペクトル (b) SR-XPS での C1s スペクトル[挿入図: K2p スペクトル]
(c) K/C 濃度の KOH 濃度依存性

H インターカレーション SiC(0001)面上多層グラフェンの仕事関数

Work function of H-intercalated multilayer graphene on SiC(0001)

島根大院自然科学 ○(M2) 久保 鷹大, Seo Insung, 影島 博之

Shimane Univ. ○Mahiro Kubo, Insung Seo, Hiroyuki Kageshima

E-mail: n24m203@matsu.shimane-u.ac.jp

グラフェンは、次世代電子デバイス材料として期待されている。特に、SiC 基板上に熱分解法で形成されるグラフェンは、大面積かつ高品質な成膜が可能であるため、実用化に向けた研究が進められている。前回の学会発表では ESM 法と第一原理計算でグラフェン/SiC 表面の仕事関数を評価し、層数依存性と有効性を確認した[1]。この結果はグラフェンに電子が溜まることで仕事関数に影響が及んだことを示していた。

今回は、H インターカレーションにより SiC 基板とグラフェンとの界面状態を制御することで、グラフェンの仕事関数や電子状態が変化する可能性に注目する[2]。H インターカレーションを考慮した仕事関数の精密な評価は、SiC 上グラフェンの物性理解およびデバイス性能の最適化において極めて重要である。そこで本研究では、H インターカレーションを行い仕事関数や電子状態がどのように変化するかを目的として研究を行った。プログラムパッケージ PHASE/0 [3]を用い、密度汎関数理論を使った第一原理計算を実施した。

まず、グラフェン 2×2 / SiC(0001) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° に H がついたスーパーセルモデルを構築し、SiC-H 表面上にグラフェンは AB 積層させた。グラフェン単層から 6 層までを重ねた構造に対して、仕事関数を計算した。スーパースラブリジオメトリを用い、真空層の厚さは約 30 Å、SiC は 4H で、またその厚さは 6 バイレイヤー、

裏面は H で終端し、裏面の C 一層だけ位置を固定し構造を最適化した。図 1 (a)は 2 層グラフェンの場合の単位胞を、図 1(b)にポテンシャルの面内平均の分布を示す。図の矢印の範囲の真空部分の高さを平均し、フェルミエネルギーとの差から、仕事関数を求めた。この平均操作を行わなければ、精度が不確かとなる。また、グラフェンの層間距離に対して仕事関数が敏感であった。

計算結果をまとめたものが図 2 である。1 層の時の計算結果は 4.76eV となり、層が増えても仕事関数は、ほぼ変わらなかった。6 層でも 4.73eV である。H なしの場合は 1 層の時 3.53eV でそのあと急激に大きくなり 6 層では 4.77eV となった。したがって、H ありとすると仕事関数は初めから大きくなった。

これは H なしの際はグラフェンがマイナスに帯電していたのに対し、H ありの時はほとんど全く帯電していないためである。このため H ありの時は層数が増えてもグラフェン内部の電荷分布がほとんど変わらず、よって仕事関数がほぼ一定となった。

本研究の一部は、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, 23K20960) の支援を一部受けた。

[1] 久保他, 応物学会 2025 春, 15p-P05-14.

[2] C. Riedl, et al., Phys. Rev. Lett. PRL 103, 246804 (2009).

[3] <https://azuma.nims.go.jp>.

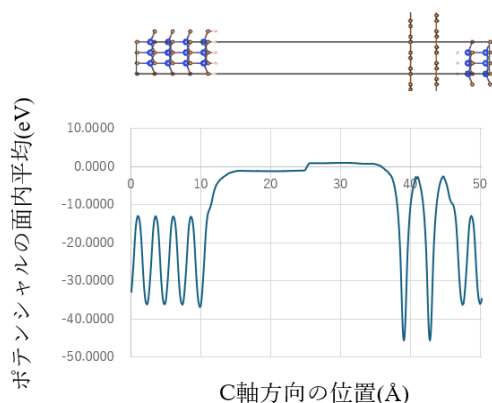


図 1. (a) 計算に用いたモデルと (b) ポテンシャルの面内平均の分布の例。グラフェン 2 層の場合。茶色が C 原子、青色が Si 原子、白色が H 原子。

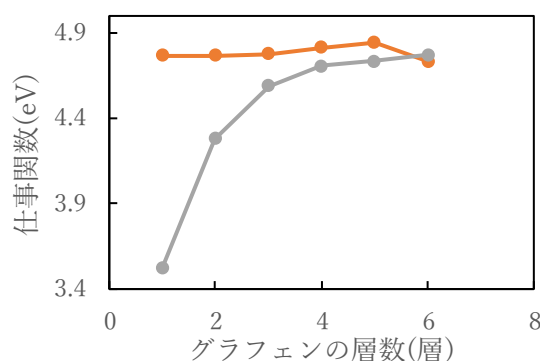


図 2. 仕事関数のグラフェン層数依存性。橙が H ありの結果、灰色が H なしの結果[2]。

有機染料吸着に向けた還元型酸化グラフェンヒドロゲルの作製

Synthesis of reduced graphene oxide hydrogel for organic dye adsorption

豊田工大¹, ホーチミン科学大学², [°](M2)天野晃太¹, Kanishka De Silva¹, Hà Thúc Chí Nhân², Lê Hồng Nhiên², 吉村雅満¹Toyota Technological Institute.¹, Ho Chi Minh City University of Science²,[°]Kota Amano¹, Kanishka De Silva¹, Hà Thúc Chí Nhân², Lê Hồng Nhiên² and Masamichi Yoshimura¹

E-mail: sd24405@toyota-ti.ac.jp

近年、アパレル産業における染料の需要拡大に伴い、ローダミン B(RhB)やメチレンブルー等の有機染料による水質汚染が問題となっている。染料除去法の中で、吸着法は最も広く用いられており、安価で高比表面積の酸化グラフェン(GO)が吸着材として注目されている。また、GO を還元した還元型酸化グラフェン(RGO)では表面官能基の除去により、炭素六員環と染料分子との π 電子間の相互作用が強まり、一部染料で吸着性能が向上する[1]。しかし、RGO は GO と異なり疎水性であるため、グラフェンシート同士の疎水性相互作用により水中で凝集し、吸着容量が低下するという課題がある。そこで、本研究ではシート同士の重なりを防ぐためにシート間に水分子が介在する RGO ヒドロゲルを合成し、吸着容量を評価した。

Hummers 法で合成した 1 g の GO を 200 mL の水に分散させ、1 h 超音波処理した。その後、NH₃ 水溶液を pH=11 まで加え、1 日静置し上澄みを回収した。さらに NH₃ 水溶液を 2.5wt%になるまで加え、90℃で 3 h 加熱した後、濾過により中性になるまで洗浄し、RGO ヒドロゲルを得た[2]。

Fig. 1 に RGO と GO の XRD 回折パターンを示す。還元後に GO の存在を示す(001)面の回折角のシフト(10.48~14.04°)と RGO の存在を示す(002)面の回折ピークの出現を確認した。(001)ピークのシフトは GO の層間距離が 0.84 nm から 0.63 nm に縮小したことを示している。これらから GO と RGO が混在した物質が得られたと考えられる。また、吸着実験は RhB 水溶液に GO 粉末・RGO 粉末・RGO ヒドロゲルを加えることで行われ 15 min 毎に溶液を回収し、吸光度測定を行った。吸光度から計算した吸着容量を Fig. 2 に示す。24 h で吸着容量が最大に達していることが確認できる。さらに、GO と比較して RGO 粉末では吸着容量が低下しているが、RGO ヒドロゲルは 582.6 [mg/g]と大きな吸着容量を示した。

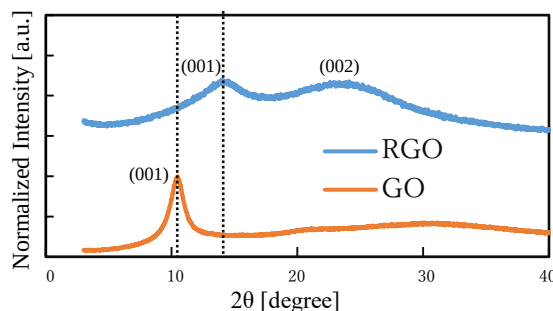


Fig. 1 GO, RGO の XRD 回折パターン

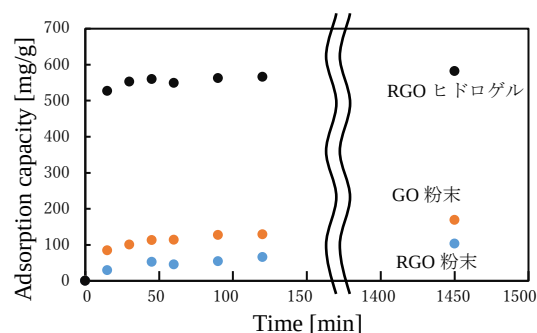


Fig. 2 GO, RGO の吸着容量

[1] X. Hu *et al.*, Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp., **643**, 1-2 (2022).[2] H. N. Le *et al.*, RSC Adv., **14**, 3 (2024).

SiC 上グラフェンの電界効果トランジスタ構造形成と伝導評価

Fabrication and Transport Characterization of Graphene Field-Effect Transistors on SiC

筑波大数理物質¹, 九大院工², NIMS³ ○(M2)黄 天辰¹, (M2)和田 万里², 渡邊 賢司³,
谷口 尚³, 田中 悟², 神田 晶申¹

Univ. Tsukuba¹, Kyushu Univ.², NIMS³ ○Tianchen Huang¹, Banri Wada², Kenji Watanabe³,
Takashi Taniguchi³, Satoru Tanaka², Akinobu Kanda¹

E-mail: s2420206@u.tsukuba.ac.jp

背景・目的 グラフェンの移動度は環境の影響を受けて劣化しやすいので、グラフェンデバイスの移動度をグラフェンが本来持つ高移動度に近づけるためには工夫が必要である。例えば、剥離で得られるグラフェンはhBNでサンドイッチ（内包化）することで有機溶媒等に起因する荷電不純物の付着を阻止でき、理論値に近い移動度が得られることが明らかにされた[1]。一方で、剥離以外の方法で形成されたグラフェンでできたデバイスでは剥離グラフェンほどの高移動度を得るのは一般に困難とされる。本研究では、SiC上にCVD成長されたグラフェンに対して、剥離グラフェンに対して行われる処理を施し、移動度を改善することを目的とする。

研究方法 清浄なSiC(0001)基板上にCVD法によりバッファ層を成長した後、水素インターカレーションにより形成された単層グラフェンに対して、トップゲート、ソース・ドレイン電極を接続し、トランジスタ構造を形成する。残留キャリア密度の低減のため、六方晶窒化ホウ素hBNをゲート絶縁膜として利用し、SiCとhBNでグラフェンを内包化することで、デバイス形成時の有機溶剤との接触を防止する。また、グラフェンと電極間の接触抵抗を低減するため、グラフェンの側面から電極が接触させるエッジコンタクト構造を使用する[1]。

結果 Fig. 1 は本研究において設計したグラフェントランジスタの構造図である。hBNの直下にグラフェンがある。パターン投影フォトリソグラフィと電子線リソグラフィで構造を形成した。現在試作したトランジスタにおいては、ゲートの最小幅 500 nm、位置合わせ精度 150 nm を達成しており、今後の電気特性評価に向けた基礎加工技術の確立に至った。Fig. 2 に試作トランジスタの電極構造のSEM像を示す。

[1] L. Wang et al., Science **342**, 614-617 (2013).

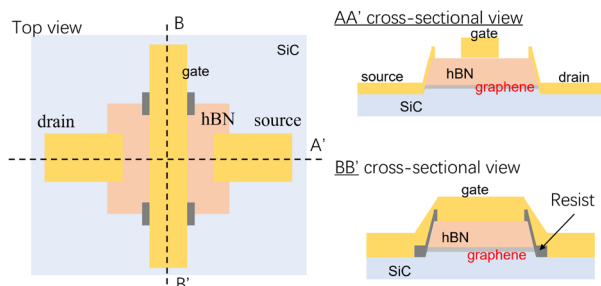


Fig. 1 Schematic of the graphene transistor structure designed in this study.

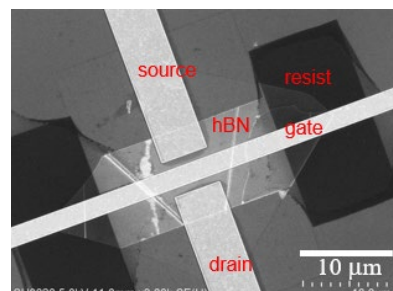


Fig. 2 SEM image of the electrode structure in a fabricated prototype transistor.

グラフェン/ナノスペーサ積層膜における架橋構造安定性の スペーササイズ効果

Spacer size effects on stability for suspended structures of graphene/nanospacer stacking films

阪大院工¹ 阪大産研² ○吉田新之介¹, 丁明達¹, 井ノ上泰輝¹, 大喜多弘隆², 小林慶裕¹

UOsaka Eng.¹, UOsaka SANKEN² ○Shinnosuke Yoshida¹, Mingda Ding¹, Taiki Inoue¹,

Hiroataka Okita², Yoshihiro Kobayashi¹

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

[背景] グラフェン(Gr)層間にナノスペーサを挿入した多層グラフェンは、層間距離の拡大により層間相互作用が低減され、単層グラフェンの特異な物性の維持が期待される。スペーサとしてナノダイヤモンド(ND)を使用したGr/ND積層膜において、ND間距離が小さい場合、上下のGr層同士が接触しない架橋構造を形成することがMDシミュレーションにより示されている[1]。また、粒径の大きなNDでは、架橋構造の形成が可能なND間距離が拡大し、NDが低密度の場合でも架橋構造が形成されることも報告されている。我々はGr/ND積層膜の層間へのイオン液体導入による、層間遮蔽効果[2]の影響を受けないゲート電圧印加手法を提案し、グラフェンの光エレクトロニクス応用を進めてきた。前回の本講演会では2層グラフェンにおいてND挿入の効果を示した[3]。デバイス応用には効率的な層間へのイオン液体導入やND由来の吸収スペクトル低減のため、層間距離のさらなる拡大と低密度での架橋構造の形成が必要となる。そのためには粒径の大きなNDの使用が不可欠だが、MDシミュレーションの実験的検証は、爆轟法で合成された粒径の小さなNDに限定されている。そこで本研究では高温高压法で作製された粒径の大きいNDにおいてMDシミュレーションの妥当性を検証した。

[実験] スペーサ材料には爆轟法で合成されたND(Detonation Nanodiamond: D-ND)と高温高压法で合成されたND(High-Pressure High-Temperature Nanodiamond: HPHT-ND)を用いた。銅箔上CVDグラフェンのウェット転写と、NDエタノール分散液のドロップキャスト法による塗布により、Gr/ND/Gr積層膜を作製した。積層膜はNDの合成法に応じてGr/D-ND/Gr、Gr/HPHT-ND/Grと呼称する。作製した積層膜の表面形状を原子間力顕微鏡(AFM)により評価した。

[結果] 図1にGr/D-ND/GrのAFM像と断面図を示す。図1(b)の断面図から部分的な架橋構造が確認された。図2にGr/HPHT-ND/GrのAFM像と断面図を示す。図2(b)の断面図から3000 nmにわたる広い領域での架橋構造が確認された。また、図1(c)からNDの粒径が10~20 nmであるGr/D-ND/Grの場合、ND間距離が300 nm程度になると上部のGrは下部と接触し架橋構造は形成されない。一方でNDの直径が80~100 nmであるGr/HPHT-ND/Grでは、ND間が600 nm以上離れていても架橋構造の形成が可能であることが確認された(図2(c))。これは粒径の大きなNDを用いることで、低密度でも架橋構造が形成されることを示しており、MDシミュレーションの結果と一致する。今後、サイズ分離したNDを用いた構造安定性のNDサイズ依存性を詳細に解析し、MDシミュレーションの妥当性を検証する。この結果を基に、イオン液体を介したフェルミ準位制御に最適なNDサイズ・密度の検討を進める。

[謝辞] 本研究の一部は科研費、阪大フォトリソグラフィセンターの助成を受けて実施されました。実験に際し、マテリアル先端リサーチインフラ設備共用拠点(ARIM)に多大なご協力をいただきました。

[参考文献] [1] M. Ding et al., Carbon **229** (2024) 119464. [2] J. Kim et al., Phys. Rev. Appl. **13**(2020)014066. [3] 吉田 他 2025応用物理学会春季学術講演 15a-K207-7

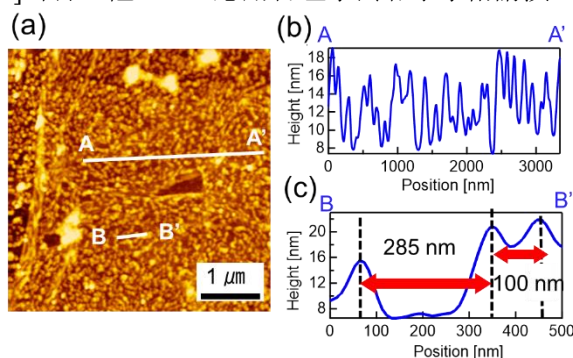


Fig. 1 (a) AFM image of Gr/D-ND/Gr.
(b), (c) cross-sectional view along the white lines.

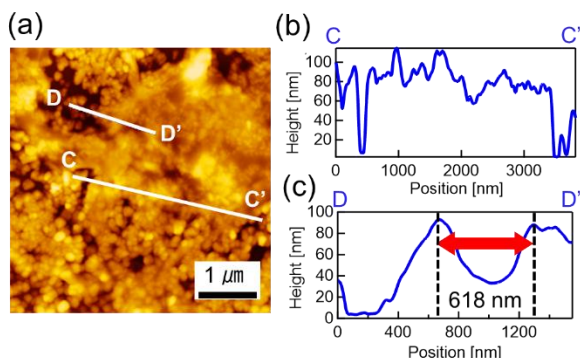


Fig. 2 (a) AFM image of Gr/HPHT-ND/Gr.
(b), (c) cross-sectional view along the white lines.

PET フィルムへ転写した p 型ドーピング三層積層グラフェンの K バンド帯における電波遮蔽特性

Electromagnetic interference shielding property of p-type doped three-layer stacked graphene on PET in K band

青学大理工¹, AGC 株式会社²

○(M2) 富澤 嵩成¹, 奥田 峻太^{1,2}, (M1) 橋本 恭成¹, 渡辺 剛志¹, 須賀 良介¹, 黄 晋二¹

Aoyama Gakuin Univ.¹, AGC Inc.², [○]Kosei Tomizawa¹, Ryota Okuda^{1,2}

Yasunari Hashimoto¹, Takeshi Watanabe¹, Ryosuke Suga¹, and Shinji Koh¹

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は、TCF (transparent conductive film) として伝送線路やアンテナ^[1]などへの応用が検討されている。我々はこれまでに、ガラス基板へ多層グラフェンを転写し、p型ドーピングを施し電気伝導性を向上させることで、可視域における透明性を維持しながら最大で-10 dBの電波遮蔽性能を確認している^[2]。本発表では、より広範な用途展開として曲面部材などへの実装を想定し、グラフェンを転写する基板をPETフィルムとし、可視光透過率と電波遮蔽効果の評価を行った。更に、Fig.1 (a)に示すようにp型キャリアドーピングを施した3層積層グラフェン (T3LG) およびPETフィルムを1つのUnitとし、Unitの積層と可視光透過性および電波遮蔽性能の評価を行い、透明なEMI (electromagnetic interference) シールドへの応用を検討した。

我々は、CVD (chemical vapor deposition) 法を用いて80×80 mm²の単層グラフェンを作製し、Layer-by-layer法を用いて単層グラフェンを積層させることで3層積層グラフェンを作製し、PETフィルム上に転写した。その後、TFSA (Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) をスピスコートすることで1Unitを作製した。更に、1Unitを2枚重ねることで2Unit、3枚重ねることで3Unitを作製した。550 nmにおける可視光透過率は、PET単体で90.7%、1Unitで82.4%、2Unitで68.3%、3Unitで56.3%を示した。また、自由空間法 (Fig.1 (b)) を用いてKバンド (18-26.5 GHz) におけるSパラメータを測定した。Fig.2にKバンドにおけるS₂₁の周波数分散性を示す。26 GHzにおけるS₂₁は1Unitで-7.9 dB、2Unitで-11.7 dB、3Unitで-15.0 dBあることが分かった。また、自由空間法を用いた測定系の等価回路モデル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。一連の検討により、グラフェンの多層化、p型ドーピングおよびUnitの積層によって、可視光透過性能及び電波遮蔽性能を評価し、グラフェンを用いた透明な電波制御デバイスの設計指針を得た。

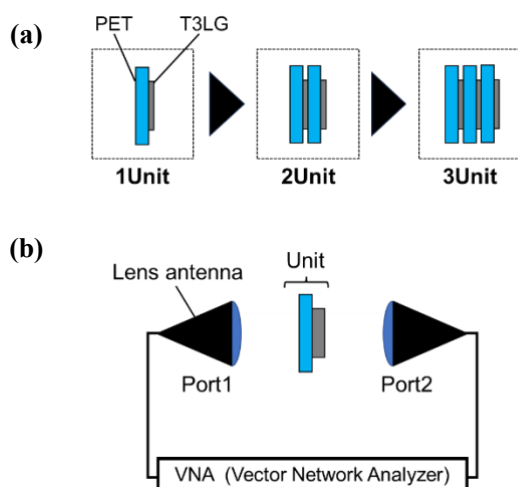


Fig.1: (a) Structure of 1Unit, 2Unit, and 3Unit
(b) Schematic diagram of measurement system

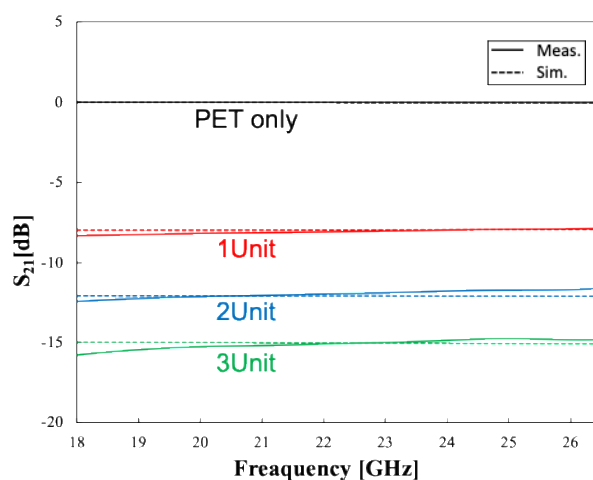


Fig.2: The EMI shielding properties. Experimentally measured values are solid lines, and simulated results are dotted lines.

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

[2] R. Okuda, et al., ACS Appl. Eng. Mater. **3**, 857-866 (2025).

SiC 上グラフェン FET pH センサにおける Cl⁻イオンの影響Influence of Cl⁻ ions on an epitaxial graphene FET pH sensor on SiC substrate

徳島大学, °植野 晃司, 古川 智和人, 大野 恭秀

Tokushima Univ., °Kouji Ueno, Chikato Furukawa, Yasuhide Ohno

E-mail: k_ueno@ee.tokushima-u.ac.jp

研究背景

グラフェンは原子 1 個分の厚さの二次元材料であり、pH やイオンセンサの材料として期待され、pH と各種イオン濃度を測定することは廃液検査や臨床診断などの分野で重要である。グラフェンが pH に反応する理由として、グラフェン内の欠陥が挙げられているが^[1]、溶液内の各種イオンの影響についてはあまり研究がされておらず、電気特性から pH とイオンの影響を切り分ける必要がある。本研究では、単結晶 SiC 上エピタキシャルグラフェンを用いた、pH と塩化物イオン(Cl⁻)の影響について評価を行った。

実験方法

グラフェンは 10 mm 角の SiC 基板を用いて、SiC 熱分解法で作製した。グラフェンの中央にシリコンゴムプールを設置し、ゲート電極として Ag/AgCl 参照電極を用いた。溶液には Cl⁻の影響を評価するために、pH 8.45~10.4 の炭酸緩衝液と 1 mM~100 nM の NaCl を用いた。また、混合溶液は pH 8.51 の炭酸緩衝液と各濃度の NaCl を混ぜた。シリコンゴムプール内に溶液を満たし、SiC 上グラフェンのドレイン電流-ゲート電圧伝達特性を測定した。

実験結果

Fig. 1 は電荷中性点におけるゲート電圧(V_{CNP})の pH 依存性である。グラフェンは水素イオン(H⁺)と水酸化物イオン(OH⁻)に反応しているように見える。Fig. 2 は混合溶液における pH 依存性である。ほぼ同じ pH であるにもかかわらず V_{CNP} のシフトが観測され、シフト要因は H⁺と OH⁻だけでは決まらないことが分かった。Fig. 3 は塩化物イオン濃度に対する V_{CNP} であり、塩化物イオンは p ドープを誘発することが分かった。以上より、pH センサにおいては溶液内の他のイオンの影響を考慮しないと評価できないことが分かった。

[1] S. Angizi et al., Langmuir, 37, 12163-12178 (2021)

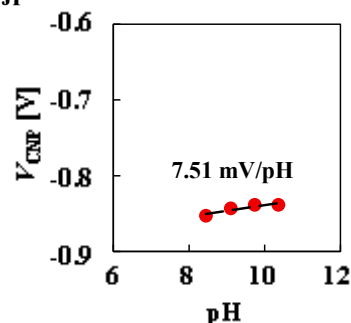


Fig. 1: pH dependence of the voltage at Dirac point in carbonate buffer.

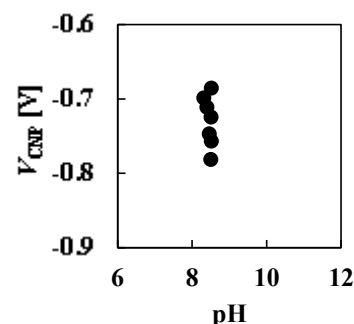


Fig. 2: pH dependence of the voltage at Dirac point in mixed solution.

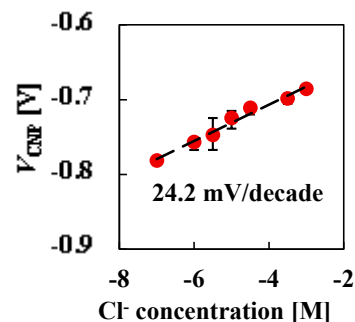


Fig. 3: Sensitivity to Cl⁻ ions.

グラフェン/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ヘテロ構造による低電圧駆動電界効果トランジスタ Low-Voltage Operation FETs Utilizing Graphene/ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Heterostructure

大阪工大・工¹, 大阪工大・ナノ材研²

○(M1)高瀬 寛士^{1,2}, 菊池 聖人¹, 原田 義之^{1,2}, 藤元 章^{1,2}, 小池 一步^{1,2}, 廣芝 伸哉^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Osaka Inst. Tech., ²NMRC, Osaka Inst. Tech.

○Hiroshi Takase^{1,2}, Masato Kikuchi¹, Yoshiyuki Harada^{1,2}, Akira Fujimoto^{1,2},

Kazuto Koike^{1,2}, Nobuya Hiroshiba^{1,2}

E-mail: nobuya.hiroshiba@oit.ac.jp

はじめに

2 次元電子系であるグラフェンは、高いキャリア移動度からチャネル材料の候補材料として期待されてきた[1, 2]. 従来の CMOS 技術の課題解決へ向けて、グラフェンチャネルを制御するゲートスタック技術が極めて重要である. 本研究では、将来的にメモリ応用も見据え、高誘電(high-k)材料かつ強誘電性をもつ $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)に着目した. 本発表では、このグラフェンと HZO を組み合わせ、低電圧駆動可能なグラフェン FET(GFET)の作製・評価を行った.

実験と結果

n 型 Si 基板上に対向ターゲットスパッタ法 (FTS 法)で HZO を成膜し、600℃で熱処理を行い XRD 測定により強誘電相である *Orthorhombic* 相の発現を確認した. アセトン, IPA にて基板を超音波洗浄後にグラフェンを転写・電極形成した. GFET の作製プロセスを図 1 に示す. その後、フォトリソグラフィプロセスによって電極形成し、酸素アッシングにて素子分離を行った. 図 2 に、HZO 上に作製した GFET の I_D - V_G 特性を示す. V_{DS} によって変調が確認され、-0.5 V 付近で電荷中性点を確認できた. SiO_2 上に作成した GFET と比べ、電荷中性点が負バイアス側へシフトしたことから HZO 上でのグラフェンは n 型ドープされていることが示唆された. 本発表では GFET の電気特性やラマンスペクトルを SiO_2 上のものと HZO 上のものとで比較・議論を行う.

参考文献

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
- [2] A. K. Geim *et al.*, “The rise of graphene”, *Nature Materials*, 2007, **6**, 183-191.

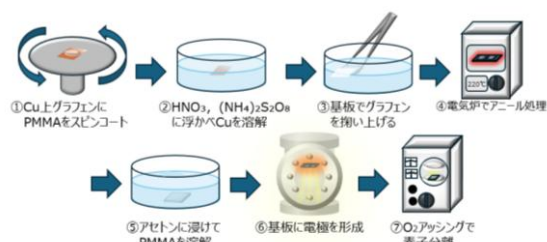


図 1 グラフェン FET 作製プロセス

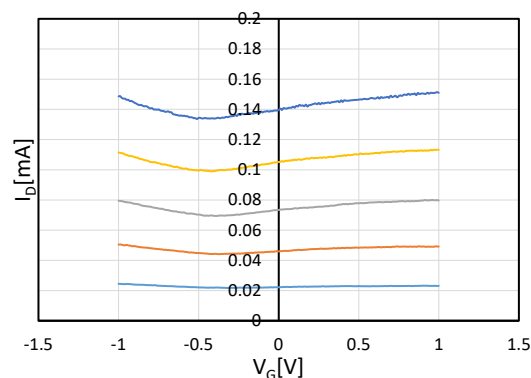


図 2 グラフェン/HZO/n-Si FET の I_D - V_G 特性

オゾン酸化法によるグラフェン/Si 太陽電池の SiO₂ 中間層の形成と評価

Characterization of ozone-oxidized SiO₂ for interlayer films in graphene/Si solar cells

北大院情 ○(M1)木村優斗, (M1)井上和志, (M2)八木遂行, (M2)中根晃紀, 八田英嗣, 末岡和久,

Subagyo Agus

Graduate School of IST, Hokkaido Univ., °Y. Kimura, K. Inoue, K. Yagi, K. Nakane, E. Hatta, K.

Sueoka and A. Subagyo,

E-mail: kimura.yuto.c7@elms.hokudai.ac.jp; agus_subagyo@ist.hokudai.ac.jp

近赤外および可視領域で 97.7%の高光透過性を有し、高電流密度耐性と高キャリア移動度などの優れた特性を有するグラフェンは、インジウムスズ酸化物の透明電極の代替材料として期待され、太陽電池やタッチスクリーンなどへの応用が期待されている[1-3]. グラフェン/シリコンショットキー障壁型太陽電池の透明電極応用において、提案された 2010 年は 1.5%の変換効率であったが、グラフェンへのキャリアドーピング、数層グラフェンの適用、グラフェンとシリコンの中間層の導入などにより現在までに変換効率が 15.8%まで向上した[4-6]. 中間層としてシリコン自然酸化膜や HfO₂ などがあり、それらの膜厚や膜質の制御が重要である. 我々は、低温形成が可能かつ自然酸化よりも膜厚制御が良好なオゾン酸化法を用いた 1.5nm 程度の SiO₂ 中間層の形成を試みてグラフェン/シリコン太陽電池への応用も可能であることを報告した[7]. 本研究の目的は、SiO₂ 中間層の組成を XPS 法により評価し、グラフェン電極を直接成長させるときの SiO₂ の耐熱性を調べ、これらがグラフェン/シリコン太陽電池の特性に与える影響を明らかにすることである.

Si 基板を有機洗浄したのち希釈フッ酸を用いて自然酸化膜の除去をおこない、オゾンクリーナー装置を用いて基板温度 300°C、オゾン処理時間 5,10,15,30,60 分の条件で膜厚が異なる SiO₂ 膜を形成した. 膜厚はエリプソメータを用いて評価したのち、2nm 以下のシリコン酸化膜の組成を XPS 測定により解析した. 図 1 は Si2p の XPS スペクトルを示す. XPS スペクトルにより算出した膜厚は、自然酸化、オゾン酸化 5min, 10min, 15min の順でそれぞれ 0.9nm, 1.2nm, 1.3nm, 1.5nm であり、オゾン酸化法は Å オーダーの酸化膜厚の制御が可能で、短時間で形成できることが分かった. サブオキシドの成分についても熱酸化膜に匹敵するほど良質であることも分かった.

中間層としての SiO₂ は 1.5nm が最適であるため[8], 1.5nm の SiO₂ オゾン酸化膜を用いてグラフェン/シリコン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 SiO₂ オゾン酸化膜上に直接成長させ、基板との密着の向上を図った. Ni(5nm)/C(2nm)の二層膜触媒を SiO₂ オゾン酸化膜上に成膜し、450°C, 500°C, 600°Cの温度で加熱してグラフェン電極を作製した. いずれの加熱温度でも太陽電池特性を示し、1.5nm の SiO₂ オゾン酸化膜が 600°Cにおける耐熱性を有することが分かった. グラフェン成長および太陽電池の特性の詳細についても報告する.

References: [1] K. S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004). [2] A. C. Ferrari *et al.*, Nature Nanotech **8**, 235 (2013). [3] M. J. Large *et al.*, Langmuir **33**, 12038 (2017). [4] X. Li *et al.*, Adv. Matter. **22**, 2743 (2010). [5] J. Ma *et al.*, Sol. Energy **160**, 76 (2018). [6] Y. Song *et al.*, Nano Lett. **15**, 2104 (2015). [7] 芳野藤也ら, 85 回 応用物理学会 秋季学術講演会, 新潟 2024 年 9 月. [8]. C. Gong *et al.*, J. Phys. Chem. C **117**, 23000 (2013).

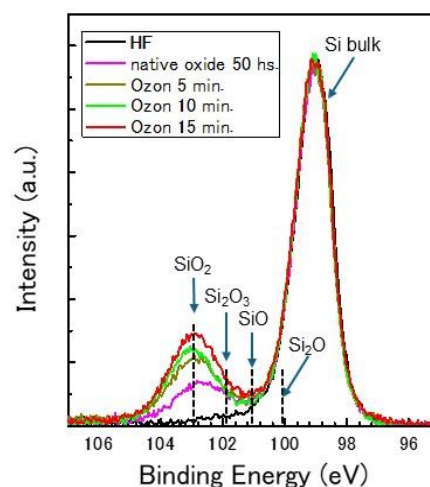


Fig. 1 Si2p XPS spectra of ozone oxidized Si substrates with various time

厚い Ni パターンに沿った凝集現象を用いて形成されたサファイア 基板上転写フリーグラフェンの電気特性

Electrical properties of transfer-free graphene on sapphire substrates
formed via the agglomeration phenomenon along the thick Ni pattern

○笹田尚志、久保俊晴、三好実人、江川孝志（名古屋工業大学）

○ N. Sasada, T. Kubo, M. Miyoshi, T. Egawa (Nagoya Inst. of Tech.)

E-mail: n.sasada.877@stn.nitech.ac.jp

1. はじめに

我々はこれまでに金属触媒を凝集させる技術を用いることで転写フリーグラフェンを絶縁基板上に直接形成できることを報告した^[1,2]。また、転写フリーグラフェンを用いた FET を作製し、ゲート電圧によるドレイン電流の変調を確認した^[3,4]。さらに、予め形成した金属 Ni パターンを用いて金属凝集をコントロールすることで、グラフェン成膜とデバイスパターン形成を同時に進められること、および金属 Ni パターン近傍に数層のグラフェンが形成されることを確認した^[5]。また、前回の報告では主に EB 露光で作製した 1 μm 程度の微細なスペースを有する厚い Ni パターン間の電気特性について報告したが、今回はコンタクト露光装置を用いて形成した厚い Ni パターンに沿った、比較的均一なグラフェン膜 (Fig.1 の赤線で囲まれた部分) を通した電気特性の評価を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

サファイア基板上にアモルファスカーボン(a-C)膜および Ni 膜から成る 2 層構造 a-C / Ni (5/20 nm)/Sapphire を形成した。a-C および Ni の成膜には PAPD (Pulse Arc Plasma Deposition) および EB 蒸着をそれぞれ用いた。その後、コンタクト露光により Ni パターン間の間隔が 5.0 μm となるようにレジストを用いて Ni パターンの描画を行った。現像後、Ni(350 nm)をスパッタし、リフトオフすることでスペース幅を有する Ni パターンを形成した。その後 1000°C で 20 分間のアニールを行うことによって Ni パターン間にグラフェン膜を形成した。形成したグラフェン膜の結晶状態をラマン分光測定により評価した。その後、グラフェン膜に縦向きに電流を流すための電極形成のため、10 分間の塩酸処理で Ni パターンを除去した後、オーミック電極を作製した。

3. 実験結果

パターン間隔を 5.0 μm で作製した試料の塩酸処理前の SEM 画像を Fig. 1 に示す。凹凸が少なく一様に黒く見える箇所が Ni パターンである。Ni パターン間 (画像中央) と Ni パターンの周囲に、グラフェンが形成されている。Fig. 2 に、パターン間隔を 5.0 μm で作製した試料の Ni パターン間の、ラマン分光測定に

よる G ピーク強度分布を示す。

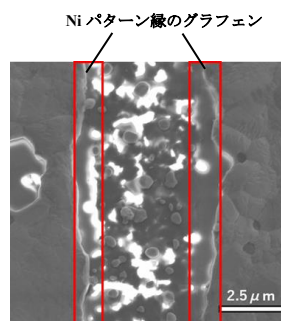


Fig. 1 Top view image of the Ni pattern

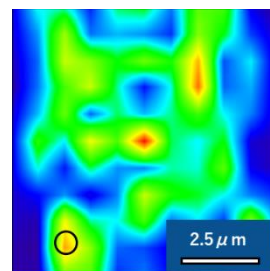


Fig. 2 Distribution of G peaks between Ni patterns

Fig.2 中の黒丸で示した箇所でサブミクロン幅の結晶性の良いグラフェンを成膜することに成功した。この領域のラマンスペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 3 において、G バンドと D バンドのピーク強度比 (I_G/I_D) は 1.3 であり、G バンドと 2D バンドのピーク強度比 (I_G/I_{2D}) は 1.1 であるため 2 層程度で結晶性のよいグラフェンが形成されていることが分かった。このグラフェン上 (Fig.1 の赤枠の縦方向) の電流-電圧特性を測定した結果を Fig.4 に示す。グラフェン膜に縦向きに電流を流したとき横向きに流すよりも電流値が増大することが分かった。

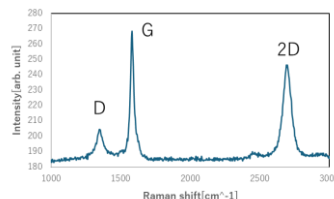


Fig. 3 Raman spectrum of graphene near the Ni pattern

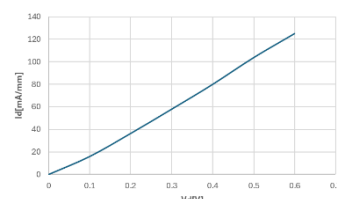


Fig. 4 I-V characteristics

これらの結果を踏まえ、現在グラフェンを縦向きに使う FET の作製を進めている。

参考文献

- [1] K. Banno, et al. APL 103, 082112 (2013).
- [2] M. Miyoshi, et al. MRX 2, 015602 (2015).
- [3] M. Miyoshi, et al. APL 107, 073102 (2015).
- [4] T. Kubo, et al. APEX 14, 116503 (2021).
- [5] M. Miyoshi, et al. APL 110, 013103 (2017).
- [6] 加藤, 他, 第 71 回応用物理春季学会, 22p-P07-30 (2024).

SiC リモートエピタキシャル成長の構造検証

Structural Verification of SiC Remote Epitaxial Growth

ローム株式会社¹, 島根大院自然科学² ○森本 満¹, 前川 拓滋¹, 宮前 義範¹,
中原 健¹, 影島 博之²

ROHM Co., Ltd.¹, Shimane Univ.², °Mitsuru Morimoto¹, Takuji Maekawa¹,

Yoshinori Miyamae¹, Ken Nakahara¹, Hiroyuki Kageshima²

E-mail: mitsuru.morimoto@mnf.rohm.co.jp

【背景】グラフェンなどの 2D 材料を用いたリモートエピタキシー[1]は、剥離可能な結晶性薄膜を得る有用な方法である。しかしながら、成長や剥離のメカニズムが不明確であることが、産業利用での課題となっている。本研究では、SiC パワーデバイス用基板として産業利用されている 4H-SiC の構造モデルを用いて、リモートエピ成長と剥離に関するメカニズムの解明を第一原理計算により試みた。

【方法】本研究の計算には、平面波基底の PHASE/0[2]を利用した。計算モデルの構築方法は以下の通りである。まず、グラフェン 13×13 / SiC(0001) $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}R30^\circ$ [3]スーパーセルモデルを構築し、SiC 表面(0001)上にグラフェンを AB 積層[4]させた。その上に、エピタキシャル層として SiC 2 層を配置させ、構造検証モデルとした。なお、計算条件として、平面波基底のカットオフは 25Ry, k 点は Γ 点のみとし、ファンデルワールス相互作用を考慮するため、rev-vdW-DF2(B86r)[5]を使用した。

【結果】4H-SiC(基板 : 4 層)–グラフェン(AB 積層)–SiC(エピタキシャル層 : 2 層)からなる積層構造(2,188 原子)を対象として、構造最適化計算を実施した。結果、グラフェン層を介して基板の結晶性を引き継いだエピタキシャル層を有するリモートエピ構造が成立することを確認できた。さらに得られたリモートエピ構造をもとに、各界面で垂直方向に構造を微小変位させた(0~0.5 nm まで 0.01 nm 刻み)際のエネルギー差を変位量とセル面積で除すことにより接着力を算出[6]した結果、基板–グラフェン層間より、グラフェン層–エピタキシャル層間の接着力の方が小さく、エピタキシャル層が剥離可能なことを示唆する結果が得られた。

本研究の一部は、HPCI システム利用研究課題(課題番号 : hp240342, hp250203)を通じて、大阪大学が提供するスーパーコンピュータ SQUID の計算資源の提供を受け実施した。

【参考文献】

- [1] Y. Kim, et al. Nature 544, 340 (2017)
- [2] <https://azuma.nims.go.jp/>
- [3] K. V. Emtsev, et al. Phys. Rev. B 77, 155303 (2008)
- [4] W. Norimatsu, et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 094017 (2014)
- [5] I. Hamada, Phys. Rev. B 91, 119902 (2015)
- [6] A. Shrestha, et al. Langmuir 39, 5514 (2023)

DeepMD を用いたリモートエピ膜剥離の模擬

Simulation of remote epitaxial film removal using DeepMD

ローム株式会社¹, 大阪大学² °荒木 脩斗¹, 森本 満¹, 前川 拓滋¹, 宮前 義範¹,
中原 健¹, 尾方 成信²

Rohm Co., Ltd.¹, Osaka Univ.², °Shuto Araki¹, Mitsuru Morimoto¹, Takuji Maekawa¹,
Yoshinori Miyamae¹, Ken Nakahara¹, Shigenobu Ogata²

E-mail: shuto.araki@rohm.co.jp

【背景】近年、グラフェンなどの2次元材料を用いたリモートエピタキシー^[1]により、剥離可能な単結晶薄膜を得る手法が提案されている。しかしながら、その剥離メカニズムは依然として明確でなく、実用的な剥離技術の確立には至っていない。そこで本研究では、第一原理計算の精度を保ちつつ大規模な分子動力学シミュレーションを可能にする、深層学習ベースの手法 DeepMD (Deep Potential Molecular Dynamics) を用いることで、剥離のメカニズムを理論的に調査し、実用化に近づけることを目的として計算を行った。

【方法】本研究では DeepMD-Kit^[2]を利用して、4H-SiC 及びグラフェンのニューラルネットワークポテンシャルを構築した。DeepMD-Kit では、平面波基底を用いた Phase/0^[3]による DFT 計算で得た SiC およびグラフェンのデータ (原子位置, エネルギー, 力, ビリアル) をもとに、ニューラルネットワークを使ってそれらの関係を学習した^[4]。構築したポテンシャルを用いて分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、剥離過程の解析を実施した。

【結果】作成したポテンシャルを用いた MD シミュレーションにて 4H-SiC リモートエピ層/グラフェン層/SiC サブ基板層からなる積層構造における安定構造を計算した。その結果、安定構造の層間距離が DFT による構造最適化計算と同等の値で収束することを確認した。さらに、リモートエピ膜に応力を加えて剥離シミュレーションを実施したところ、最も結合の弱いグラフェン層とグラフェンバッファの界面で剥離が生じることが明らかとなった。

本研究の一部は HPCI システム利用研究課題(課題番号: hp240342, hp250203)を通じて、大阪大学が提供するスーパーコンピュータ SQUID の計算資源の提供を受け実施した。

【参考文献】

[1] Y. Kim, et al. Nature 544, 340(2017)

[2] <https://docs.deepmodeling.com/>

[3] <https://azuma.nims.go.jp/>

[4] H. Wang, et al. Computer Physics Communications 228 (2018)

グラフェン/Ag/グラフェン複合膜における プラズモン効果による光透過性の向上

Plasmon-Enhanced Optical Transparency in Graphene/Ag/Graphene Composite Film

青学大理工 ○(M2)小島 怜, (M1)青木 志矩馬, (M1)中澤 金太郎, 渡辺 剛志, 黄 晋二

College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

°Ren Kojima, Shiguma Aoki, Kintaro Nakazawa, Takeshi Watanabe, and Shinji Koh

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

透明導電膜 (TCFs) は、太陽電池、ディスプレイなどの多様な分野で広く使用されている。中でもグラフェンは、高いキャリア移動度、光学透過性、柔軟性を兼ね備えた 2 次元材料である。我々はこれまでに、積層とキャリアドーピングによりシート抵抗 $80 \Omega/\text{sq}$ のグラフェン透明アンテナを作製したが、実用化にはさらなる低抵抗化が求められる^[1]。本研究では主な電気伝導を担う Ag 薄膜をグラフェンで挟んだ構造のグラフェン/Ag/グラフェン (G/Ag/G) 膜を提案し、低抵抗かつ高透過率な新規 TCF としての可能性を検討した。これは、金属と誘電体の多層膜 (dielectric-metal-dielectric : DMD) 構造において報告されているプラズモン効果による透過率の向上^[2]と類似の現象が期待される構造であり、実際に Ag 単膜と比較して光透過率の大幅な増加が観察された。

単層グラフェンを化学気相成長法 (CVD) で成長・転写後、グラフェン上に 5 nm 厚の Ag 薄膜を真空蒸着法で堆積し、さらに別の単層グラフェンを転写して G/Ag/G 膜を作製した。さらに、bis(trifluoromethanesulfonyl)amine (TFSA) 溶液を使用して、最表面のグラフェンに P 型ドーピングを施した。Fig.1 (a), (b)に石英ガラス基板上的 Ag 膜と G/Ag/G 膜の光学画像を示す。Ag をグラフェンで挟むことで薄膜の光透過性が著しく向上した。Fig.2 に光透過スペクトルを示す。Ag をグラフェンで挟むことで可視光領域 (400-600 nm) の吸収が消失し、スペクトルは平坦化した。これにより、可視光透過率 (550 nm) は 67.6%から 88.0%に増加し、さらに TFSA ドーピングによって最大で 90.8%まで増加した。これは複合膜内のキャリアが光によって振動され、グラフェンが光との相互作用を強めたと考えている。ドーピング後の G/Ag/G 膜のシート抵抗は、Ag 薄膜の島状構造により $130 \Omega/\text{sq}$ だが、堆積条件の最適化によりさらに低減可能である。これらの結果から、G/Ag/G 膜は低抵抗かつ高い光学透過性を両立できる柔軟な TCF として有望であることを示した。



Fig.1 The optical images of (a) Ag (5 nm) and (b) graphene/Ag (5 nm)/graphene films.

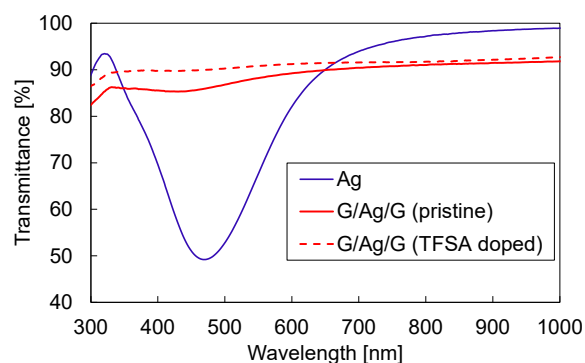


Fig.2 Optical transmittance spectra.

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

[2] C. Guillén et al., *Opt. Commun.* **282**, 574 (2009).

ERT 法を用いたレーザ誘起グラフェンの欠陥分布評価

Visualizing Defect Mapping of Laser-Induced Graphene with ERT

東京理科大学¹, モンクット王工科大学ラカバン校², 岐阜大学³

○皆川敬哉¹, 木村勇希¹, Tirawat Nontiwantok²,

Winadda Wongwiriyan², 久保理³, 生野孝¹

Tokyo Univ. of Sci.¹, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang², Gifu Univ.³,

○Keiya Minakawa¹, Yuki Kimura¹, Tirawat Nontiwantok²,

Winadda Wongwiriyan², Osamu Kubo³, Takashi Ikuno¹

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

ナノカーボン薄膜は、様々なデバイスへの応用が期待されており、その性能は活性層中の欠陥に大きく依存する。我々は、cm オーダのカーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) 薄膜に対して、試料周囲の電流電圧情報から内部の抵抗分布を秒オーダで可視化可能な電気抵抗トモグラフィ (electrical resistance tomography: ERT) 法を適用し、欠陥分布を非破壊で可視化した^{1,2}。これまで CNT 薄膜に焦点を当てていたが、グラフェンはフレキシブルデバイスや高速動作素子への応用が見込まれる材料であり³、その欠陥評価手法は確立されていない。そこで本研究では、大面積形成可能なレーザ誘起グラフェン (laser-induced graphene: LIG) の局所欠陥分布の可視化の実証を目的とした。

従来の評価手法であるラマン分光法や走査型電子顕微鏡は、大面積試料全体を解析するためには微小プローブを面内走査する必要がある、欠陥分布の可視化には時間がかかるという課題がある。そこで本研究では、これまで CNT 薄膜に適用してきた ERT 法を cm オーダの LIG に応用し、欠陥分布を秒オーダで可視化することを試みた。

CO₂ レーザ (出力: 4.8 W, 走査速度: 11.2 cm/s) を用いてポリイミドフィルム上に直径 14 mm の円形の LIG を作製し、試料周囲に 8 電極作製した (図 1a)。そして、試料中心から右方向に 3.5 mm の位置に、直径 1.5 mm の円形の穴の開いた金属マスクを置き、試料全体を容量結合型プラズマ (出力: 40 W, 照射時間: 8 min, ガス: 空気) を用いてプラズマ照射した。隣接電極間に直流電流 20 mA を印可し電極電位を測定した。得られた電位データから機械学習を用いた再構成アルゴリズムにより抵抗分布を可視化した。

図 1b に再構成画像を示す。CNT 薄膜と同様に、LIG に対しても ERT 法を適用することでの抵抗分布を可視化できた。LIG に作製した欠陥は、再構成画像上で幅が約 2.3 mm の楕円形の欠陥として可視化された。欠陥像がマスクの開口領域より過大評価された原因として、プラズマ照射による欠陥作製時に、LIG 内部にまでプラズマが反応し、想定よりも広い領域の導電率が低下したと考えられる。当日は測定手法や試料の詳細について述べる。

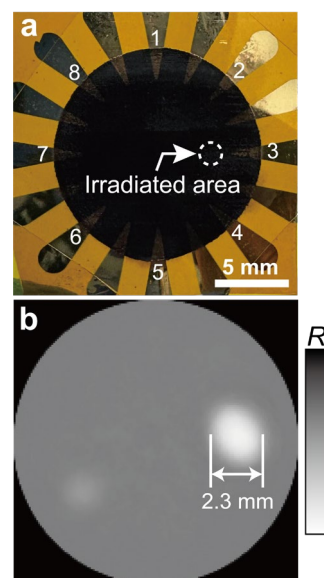


Figure 1. (a) Top view of sample. (b) Reconstructed image using ERT.

[1] K. Minakawa, et al., 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 (2024).

[2] K. Minakawa, et al., 67th FNTG (2024).

[3] K. Novoselov, et al., Nature 490, 192-200 (2012).

NbSe₂ 薄膜の CVD 成長条件と結晶形状の相関

Correlation between CVD growth conditions and crystal shape of NbSe₂ thin film

防衛大 電気電子 〇(M2) 柵木 祥吾, 石黒 康志, 立木 隆

National Defense Academy, °Shogo Masegi, Yasushi Ishiguro, Takashi Tachiki

E-mail: em63049@nda.ac.jp

【はじめに】ニセレン化ニオブ (NbSe₂) は超伝導性を示す遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) の一つであり、近年は他の二次元物質と同様に層数 (次元性) 制御や他の二次元物質とのヘテロ接合などにより発現する特異な電子物性が注目されている。我々も、NbSe₂ の超伝導デバイスへの応用に向けて、化学気相成長 (CVD) 法による基板への成膜に取り組んでいる。NbSe₂ は成長条件に応じて発現する結晶の形状も、三角形、六角形、樹枝形など様々で形状に応じてエッジの元素種も変化し、このエッジの状態の違いが二次元物質そのものの物性に大きく影響することが知られている [1, 2]。そこで本研究では、NbSe₂ 薄膜の CVD 成長条件と発現する結晶形状の相関、またその物性を調べた。

【実験方法】Fig. 1 に CVD 装置の概略図を示す。Nb の酸化物 NbO_x と NaCl を混合した粉末および Se 粉末を管状電気炉内に図のように設置し、基板は Si/SiO₂ 基板を用いた。加熱中は Ar および H₂ を一定の流量比で流し、加熱終了後、室温まで自然冷却して基板を取り出した。

【実験結果】作製した試料の電子顕微鏡像を Fig. 2(a)に示す。1 辺が 10 [μm] 程度の三角形状のものが基板上に複数確認された。この三角形状のものを電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) で組成分析したところ Nb : Se = 1 : 1.6 の組成比であることが確認された。その試料のラマンスペクトルの測定結果を Fig. 2(b)に示す。NbSe₂ に特有のピーク E_{2g} (250[cm⁻¹]), A_{1g} (227[cm⁻¹]) 振動およびフォノンの二次散乱 (197 [cm⁻¹]) によるピークが観測されたことから、基板上的の三角形状のものが Se 欠陥を含んだ 2H-NbSe₂ であることが確認された。この 2H-NbSe₂ の結晶は基板の端付近に多数分布し、基板中心付近には塩化物の結晶が多数確認され、加熱条件によって結晶の生成や分布の様子も異なることが分かった。

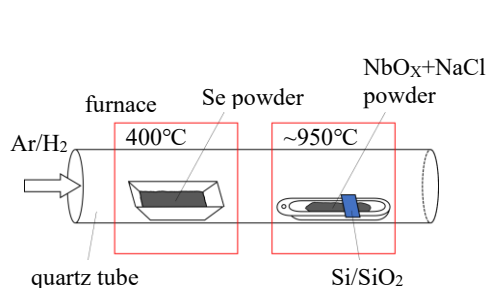


Fig.1 Schematic illustration of the CVD process.

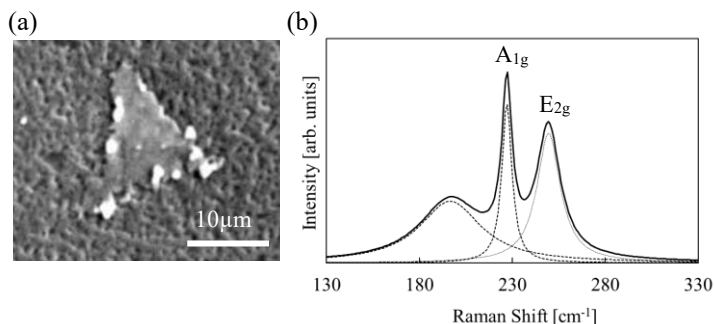


Fig. 2(a) SEM image of the growth film, and (b) Raman spectrum of the growth film. The dotted lines show the fitting curves by Lorentzian function.

【参考文献】

- [1] S. Park et al., *ACS Nano* 2020, **14**, 8784–8792. [2] W. Fu et al., *ACS Nano* 2023, **17**, 16348–16368.

MoO₃ 膜のテルル化による MoTe₂ 膜の作製とその電気特性Growth of MoTe₂ films by tellurization of MoO₃ films and its electrical properties

防衛大 電気電子 ○(M2)井坂 勇一郎, 石黒 康志, 立木 隆

National Defense Academy, ° Yuichiro Isaka, Yasushi Ishiguro, Takashi Tachiki

E-mail: em63010@nda.ac.jp

【はじめに】二次元元物質の一つである二テルル化モリブデン (MoTe₂) は半導体性の 2H 相と半金属性の 1T'相間のエネルギー障壁が小さいために相変化を利用したメモリ応用や, 2H 相は単層で直接遷移型の半導体となるためオプトエレクトロニクス分野への応用などが注目されている. その MoTe₂ 膜の化学気相成長 (CVD) 法による成膜は, それぞれの単相膜を作製することが課題の一つであり, これまでに成長温度や時間を制御することで相を作り分ける手法が報告されている [1, 2]. 今回我々は三酸化モリブデン (MoO₃) 膜をテルル化して MoTe₂ 膜を作製する際の Te 原料の供給量によって, 成長する MoTe₂ 膜の相の違いを調べた. また成長した MoTe₂ 膜の電気特性を評価した.

【実験】SiO₂/Si 基板上に MoO₃ 膜を抵抗加熱蒸着により成膜し, その後 Fig. 1 のように電気炉内に基板と Te 粉末を設置して加熱した. Te 粉末は 0.1~0.5 [g]で変えて実施した. また膜上に金電極を形成して, 真空チャンバー内で電気特性評価を行った.

【結果と考察】Te 粉末 0.3 [g]で加熱後の薄膜の光学顕微鏡像を Fig. 2(a)に示す. コントラストの明るい領域と暗い領域が確認され, Te 粉末量を増やすと明るい領域の面積が広がる傾向が見られた. この明るい領域と暗い領域それぞれでラマンスペクトル測定を行った結果を Fig. 2(b)に示す. 明るい領域では 2H-MoTe₂ に特有のピーク (主に 173, 233 [cm⁻¹]) が観測された. 一方で暗い領域では 1T'-MoTe₂ に特有のピーク (主に 163, 259 [cm⁻¹]) が観測された. このことから, 加熱する Te 粉末量 (Te の分圧) を制御することで MoTe₂ の成長する相を制御できることが示唆された.

【参考文献】 [1] L. Zhou, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11892, (2015). [2] X. Zhang, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 12777, (2019).

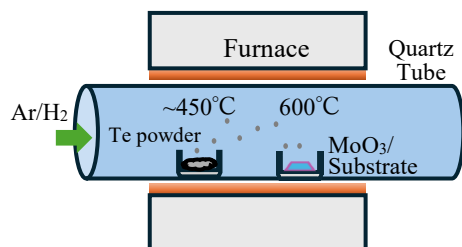


Fig. 1 Schematic illustration of the CVD process.

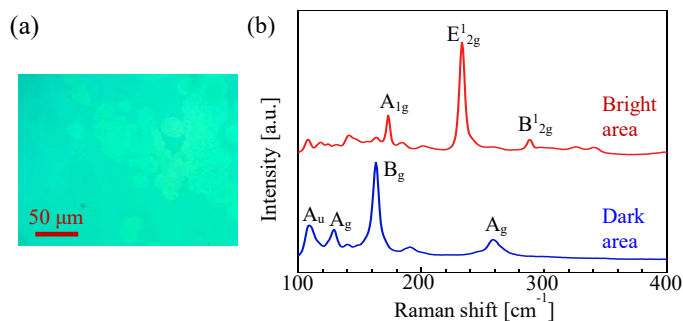


Fig. 2 (a) Optical microscope image of the MoO₃ film after the CVD process, and (b) raman spectra of the MoO₃ film after CVD process.

Au/SiO₂ 界面の W 薄膜硫化による WS₂ 薄膜直接成長

Direct growth of WS₂ thin film by sulfurization of W thin film at Au/SiO₂ interface

埼玉大院理工 [○]秋元 千佳, 上野 啓司, リム ホンエン

Saitama Univ. [○]Chika Akimoto, Keiji Ueno, Hong En Lim

E-mail: c.akimoto.005@ms.saitama-u.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイドの一種である二硫化タングステン (WS₂) は、バンドギャップを有し、良好な半導体特性を示すため、電界効果トランジスタ (FET) への応用が期待されている。従来のデバイス化に関する研究では、殆どが薄膜を成長させた後に金属電極を作製している。この場合には FET 作製時に、フォトリソットの残留物による汚染や薄膜の劣化等の問題が生じ、デバイス性能が低下する恐れがある^[1]。本研究では、予め SiO₂/Si 基板に W、Au の順で W 薄膜上に Au 薄膜を作製し、硫化を行い、Au/SiO₂ の間に WS₂ 薄膜を直接成長させることにより、清浄な界面の実現かつ高品質な薄膜形成を試みた。

Fig. 1(a) に硫化した直後、Fig. 1(b) に Au 薄膜を除去した後の光学顕微鏡像を示す。これらの画像から Au 薄膜を除去した箇所に、基板と異なるコントラストの薄膜が観察できた。また、薄膜のラマンスペクトル Fig. 1(c) では、352 cm⁻¹ と 417 cm⁻¹ の箇所にピークが確認でき、WS₂ 水平方向原子振動 E_{12g} モードと、垂直方向原子振動 A_{1g} モードの文献値^[2]と一致している。このことから、Au 薄膜と基板との界面で成長した薄膜が WS₂ であることが実証された。さらに、厚みの異なる W 薄膜を硫化し、成長した WS₂ 薄膜の厚みの関係について調査を行った。Fig. 1(d) に W 薄膜と WS₂ 薄膜の厚みの関係をプロットした図を示す。この図から、W 薄膜と WS₂ 薄膜の厚みは比例関係にあることが分かった。

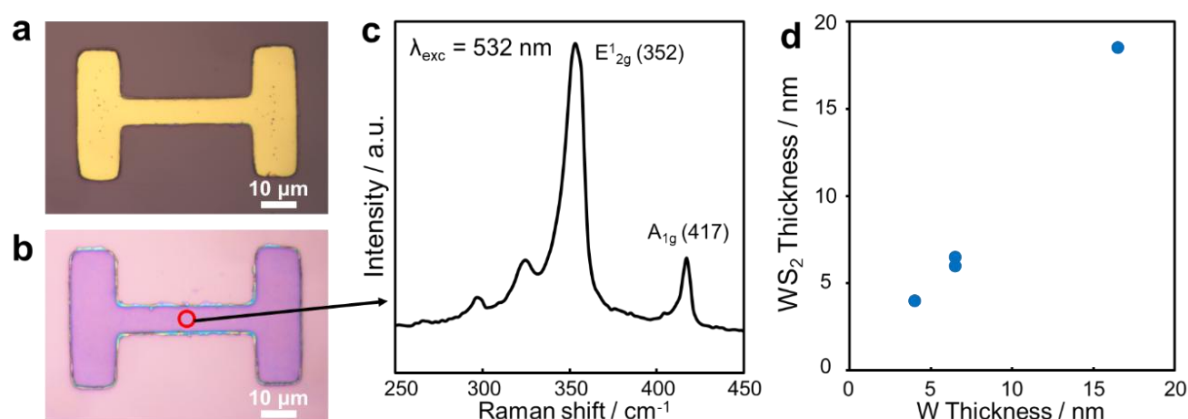


Fig. 1 Optical micrographs of the sulfurized sample obtained (a) before and (b) after Au removal. (c) Raman spectrum of the WS₂ thin film. (d) Correlation between thickness of the W and WS₂ thin films.

[1] Y. Liu *et al.*, *Nature*, **557**, 696-700 (2018). [2] Y. Jung *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 6844 (2014).

層状半導体の層数に依存した有機分子膜成長

Growth of organic thin films on the layer numbers of layered semiconducting materials

横国大院理工¹ 塚本 威吹¹, ○(M1)飯島 涼太¹, 西中村 聡真¹, 岡田 倫志郎¹, 藤田 凌太,
上野 健斗¹, 島津 佳弘¹, 大野 真也¹

Yokohama Nat'l Univ.¹ Ibuki Tsukamoto¹, ○Ryota Iijima¹, Souma Nishinakamura¹,
Rinshiro Okada¹, Ryota Fujita¹, Kento Ueno¹, Yoshihiro Shimazu¹, Shinya Ohno¹

E-mail: iijima-ryouta-bj@ynu.jp@ynu.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)と有機分子のハイブリッドヘテロ構造は、層間励起子生成やその光学的特性により注目されている[1]。我々のグループでは、4種類の単層 TMD 物質と有機分子膜間のバンドアラインメントについて報告している。

本研究では、有機分子膜の成長様式を調べるため主に原子間力顕微鏡(AFM)を用いて研究を進めた。基板および分子の振動モードを確認するため顕微ラマン分光を用いた。Fig. 1 にオリゴチオフェン(6T)分子の場合の AFM 像の一例を示す。基板の異方性を反映して線状の島構造が形成されやすいことが分かる。また、フレーク層数に依存した成長が観測されている。特に、線状の島構造の幅が下地のフレーク層数に顕著に依存することを見出した。同様の傾向は、WS₂ 基板においても確認された。また、吸着構造の異方性は分子の蒸着レートを低くした場合により顕著に表れる。一方、ペンタセン(Pn)分子の場合には線状の構造は示さず、より密集度が高い凝集した構造をとる。また、基板層数に依存した成長は観察されなかった。

グラフェンと 6T 分子のハイブリッド構造では、ドーピング効果により電界効果トランジスタ(FET)の特性が向上するとの報告がなされている[3]。本研究では、単層 MoS₂ について FET を作製しオン電流値、オンオフ比が向上する場合があることを確認した。現時点で、6T 分子膜の成長様式の違いが TMD 基板へのドーピング効果に及ぼす影響はまだ十分に理解されていない。そこで、薄膜構造と伝導特性の相関を検証する研究を進めて報告する予定である。

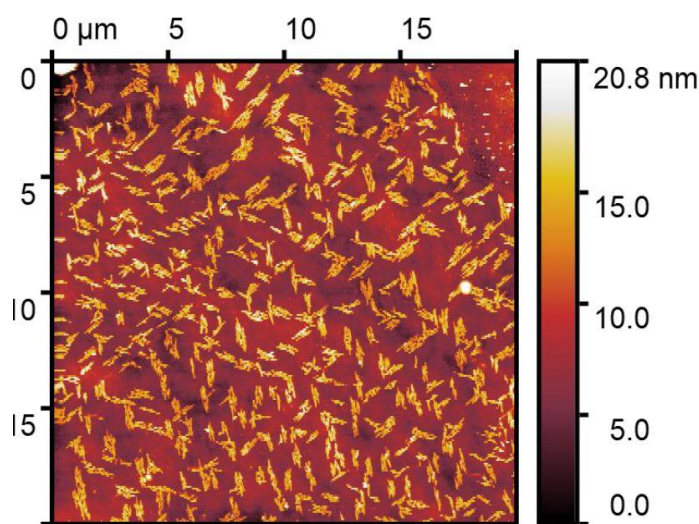


Fig. 1 6T 分子吸着した MoS₂ フレーク試料の AFM 像

[1] S. K. Obaidulla *et al.*, *Nanoscale Horiz. Sci.* **92** (2017) 176.

[2] K. Osada *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** (2016) 065201.

[3] T.-J. Ha *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 033309.

Förster Resonance Energy Transfer between Rhodamine 6G and MoS₂ Nanosheets Synthesized with Green Tea Extract

Ankita Sarma¹, Ayswarya Mukherjee², Rathinasamy K², and Anirban Sarkar^{1*}

¹ Department of Physics, National Institute of Technology Calicut, Kozhikode, Kerala, India

² Department of Bioscience and Engineering, National Institute of Technology Calicut, Kozhikode, Kerala, India

E-mail: anirban@nitc.ac.in

1. Introduction

In recent years, Molybdenum disulfide (MoS₂) has gained attention for its potential applications in optoelectronic and thin-film devices due to its direct bandgap (~1.9 eV) and strong photoluminescence in few-layer form [1]. While liquid-phase exfoliation (LPE) is a scalable method for producing MoS₂ nanosheets, it often uses toxic solvents. Water-based LPE using polyphenol-rich green tea (GT) extract as surfactant offers a sustainable way to exfoliate and stabilize MoS₂ nanosheets [2]. Here, we use GT extract and bath sonication to synthesize stable MoS₂ nanosheets and examine their Förster Resonance Energy Transfer (FRET) with Rhodamine 6G (R6G), a widely used dye known for its high quantum yield and photostability. FRET is a key tool in bioimaging, optical sensing, and lasing systems [3]. It involves non-radiative energy transfer from a fluorescent donor to an acceptor via dipole-dipole interaction. Our results show a very high FRET efficiency between the R6G and MoS₂ nanosheets synthesized through the green route.

2. Results and Discussion

We performed Raman spectroscopy of the exfoliated MoS₂ to confirm the formation of nanosheets. The result, shown in Fig. 1, exhibits two prominent peaks corresponding to the in-plane E_{12g} and out-of-plane A_{1g} vibrational modes. The observed peak-separation of approximately 22 cm⁻¹ indicates the formation of few-layer MoS₂, as this value lies between that of monolayer (19–20 cm⁻¹) and bulk MoS₂ (>26 cm⁻¹) [4].

In the FRET study, MoS₂ nanosheets act as energy donors and R6G as acceptors. The spectral overlap integral J is calculated as $2.503 \times 10^{12} \text{ nm}^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, with a R_0 of 11.79 Å. When excited at 330 nm, the steady-state fluorescence spectra (in Fig. 2 (a)) show that increasing R6G concentration (10–50 µM) quenches MoS₂ emission (420–450 nm) while enhancing the R6G emission (around 580 nm band). This occurs due to spectral overlap between MoS₂ emission and R6G absorption (450–560 nm), indicating efficient energy transfer through the FRET process. The consistent decrease in MoS₂ fluorescence (without peak shift) and increase in R6G emission with increasing R6G concentration strongly supports this energy transfer. Additionally, the donor-acceptor distance decreases with increasing R6G concentration (shown in Fig. 2(b)), demonstrating FRET's potential for developing novel lasing systems, nanoscale sensors and fluorescence-tunable light sources.

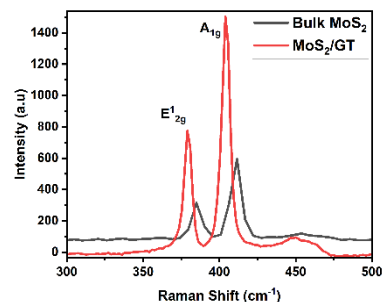


Fig. 1: Raman spectra of exfoliated MoS₂ and its bulk form.

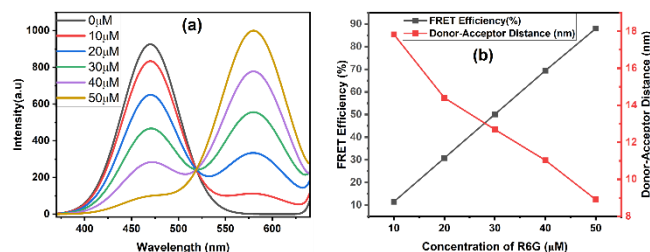


Fig. 2: (a) Fluorescence spectra of MoS₂ nanosheets with increasing R6G concentrations. (b) Energy transfer efficiency and donor-acceptor distance vs. R6G concentration (10–50 µM).

3. Conclusions

MoS₂ nanosheets have been synthesized using GT extract through a green LPE method. These nanosheets act as effective FRET donor to R6G, confirmed by reduced MoS₂ fluorescence and enhanced R6G emission with increasing R6G concentration. The Förster distance and spectral overlap obtained by analysing the FRET data support this interaction, highlighting the system's potential for developing eco-friendly FRET-based lasers and optical sensors with novel functionalities.

Acknowledgements

SERB (Grant No.: SRG/2023/001940), NIT Calicut (Sanction No: NITC/(R&C)/2023-24/FRG/Phase III/(9)) and DST for INSPIRE PhD Fellowship.

References

- [1] K. F. Mak *et al.*, Phys. Rev. Letter. **105**(13) 136805 (2010).
- [2] F. S. Ismail *et al.*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, **702**(1), 012036 (2019).
- [3] P. G. Wu and L. Brand, Anal Biochem. **218**(1), 1-13 (1994).
- [4] C. Muehlethaler *et al.*, ACS Photonics **3**(7), 1164–1169 (2016).

Contact Engineering of 2D Materials using Sub-nm-thick Triphenylphosphine Molecular Layer

The University of Tokyo¹, ^oPuneet Jain¹ and Daisuke Kiriya¹,

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

Transition metal dichalcogenides (TMDs) are class of materials with general formula MX_2 , where M is transition metal element from group IV, V, and VI; and X is a chalcogen. As the thickness of TMD decreases from bulk to monolayer, two-dimensional (2D) TMDs exhibits a series of specific properties. Among all TMDs, molybdenum disulfide (MoS_2) is highly studied.¹ In this present work, we have selected MoS_2 ML.

Despite having so many advantages of 2D materials, the metal/2D material contact resistance is the key issue for practical applications of 2D materials. The reason for high contact resistance is strong Fermi level pinning between the metal electrode and 2D material, which causes a large Schottky barrier height.² In this present work, we try to extract the Schottky barrier height between metal and MoS_2 monolayer by inserting an insulating layer of an asymmetrical polar molecule, triphenylphosphine (PPh_3), between metal and 2D material. (i.e., metal/ PPh_3 / MoS_2 ML), and tried to measure transfer characteristics by lowering the measuring temperature from 300 to 120 K. This is because, Schottky barrier height depends on temperature using Thermionic Emission equation:

$$\phi_B = k \left[\frac{\Delta \ln(I_{DS}/T^{1.5})}{\Delta T^{-1}} \right] \quad (1)$$

where, is ϕ_B is Schottky barrier height, k is Boltzmann constant, I_{DS} is device drain current, and T is temperature (in K). PPh_3 has been chosen, as it has been proved by us earlier, that PPh_3 can lead MoS_2 ML to heavily doped state, if used for channel doping.³ Fig. 1 shows the schematic of the structure, used in this work. Fig. 2 shows the transfer characteristics of devices w/ and w/o PPh_3 under-metal. It is seen from the inset of Fig. 2 that ON

current (I_{ON}) of a device, depends on the temperature for the devices w/ PPh_3 under-metal (and shows metallic behaviour with increasing temperature), but for devices w/ PPh_3 under-metal, I_{ON} does not show much temperature dependence. More results will be discussed in the meeting.

1. C. Huo, Z. Yan, X. Song, and H. Zeng, *Sci. Bull.*, **60**, 1994 (2015).
2. L. W. W. Fang, Z. Zhang, R. Zhao, J. Pan, M. Li, L. Shi, T. C. Chong, and Y. C. Yeo, *J. Appl. Phys.*, **108**, 053708 (2010).
3. P. Jain, S. Yotsuya, T. Hung, K. Nagashio, D. Kiriya, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **7**(6) 2298 (2025).

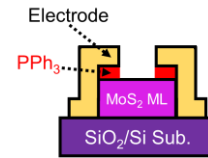


Fig. 1: Schematic of the device used in this work, with PPh_3 between electrodes and MoS_2

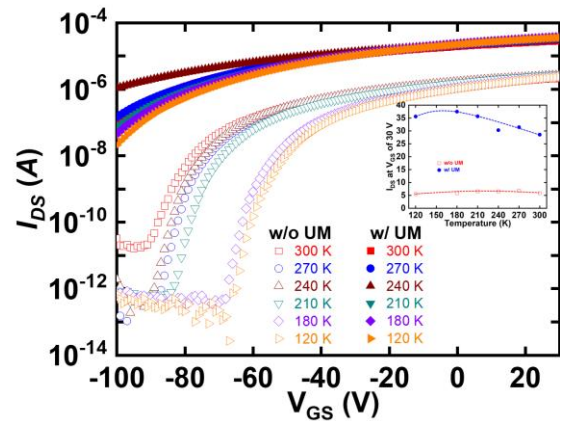


Fig. 2: Transfer characteristics of devices w/ PPh_3 under-metal (solid curves) and w/o PPh_3 under-metal (empty curves), by varying the measurement temperature. Inset shows I_{ON} at V_{GS} of 30 V, by varying measuring temperature.

有機ポリマー被覆を介した二次元半導体の構造的変調の検討

Investigation of Structural Modulation in Two-Dimensional semiconductors with organic polymer enwrapment

東大院総合¹, [○](M2)直井 涼一郎¹, 桐谷 乃輔¹

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

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

【はじめに】トポロジカル相(1T'相)の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、量子スピンホール効果の発現が報告され、量子物性やデバイス応用の観点から注目を集めている^[1]。1T'相は熱力学的に準安定相であるため、構造相転移を誘起するためには、最安定相である半導体相(H相)に対してH-1T'相間のエネルギー障壁を越えるための寄与が必要となる(Fig.1a,b)。我々は、O₃処理と有機ポリマー(poly-L-lysine: PLL)被覆を組み合わせた簡便かつスケーラブルな手法によってMoS₂の1T'相への相転移を実証している^[2]。しかしながら、より低エネルギーで1T'相が安定化するMoSe₂やWSe₂では未実証である。そこで本研究では、O₃処理とPLL被覆手法を基に、高強度レーザー照射などの外部刺激を導入することで、MoSe₂での2H相からの構造変化について検証をおこなったので報告をする(Fig.1c)。

【実験方法及び結果】機械的剥離法によりSi基板上に転写した多層MoSe₂のラマン分光の測定結果をFig.2(a, b)に示す。O₃処理とPLL被覆を行ったサンプルでのラマンスペクトルより、2H構造のMoSe₂に由来するA_{1g}, E_{1_{2g}}ピークが見られた一方で、105 cm⁻¹, 220 cm⁻¹付近に2.5 mWレーザー照射では確認できなかった2ピークを25 mWレーザー照射で観測した。これらのピーク位置は1T'構造のMoSe₂に由来するJピーク位置と一致する。加えて、O₃処理とPLL被覆後に25 mWレーザーをbulk全体に照射したデバイスにおける伝達特性は、処理によってオンオフが消失し、半金属的挙動が見られた(Fig.2c)。その後、アニール処理によってオンオフは回復した。以上の結果はO₃処理とPLL被覆、レーザー照射による多層MoSe₂の2H相からの部分的な構造変化、および熱処理による回復の可能性を示す。

【まとめ】O₃処理と有機ポリマー被覆後に高強度レーザー照射を施した多層MoSe₂において、2H相からの構造的変調が示唆された。発表当日は、MoS₂やWSe₂などの異なるTMDCでの結果も加え、O₃処理と有機ポリマー被覆がもたらす構造変化のメカニズムを光学・電気特性の観点から詳細に議論する。

【参考文献】

[1] Xiaofeng Qian et al. *Sci.* **346**, 1344–1347 (2014).

[2] Matsuyama et al. *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 16729–16734 (2025).

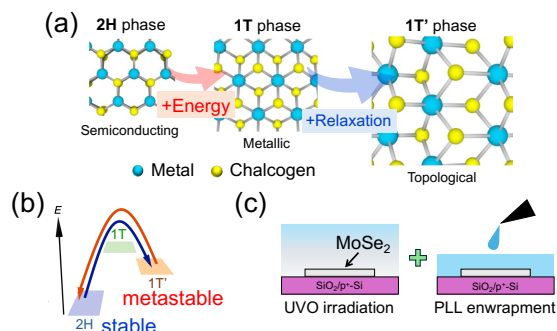


Fig.1 (a) Lattice structures of semiconducting 2H, metallic 1T and topological 1T' phases of MoSe₂. (b) Energy barrier of 2H, 1T and 1T' phase. (c) Schematic images of UVO irradiation and polymer enwrapment.

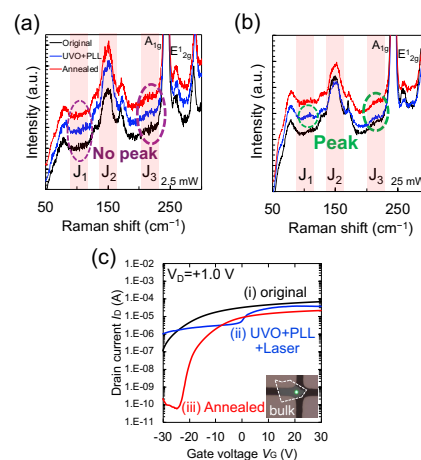


Fig.2 (a,b) Raman spectra of MoSe₂ multilayer in case of 2.5 mW and 25 mW laser irradiation. (c) Transfer characteristics of MoSe₂ bulk device.

Janus Ga₂SSe の合成とその Raman スペクトルの第一原理計算による検討

Synthesis of Janus Ga₂SSe and investigation of its Raman spectra

by first-principle calculations

埼玉大院理工 [○]山口 頌平, リム ホンエン, 上野 啓司

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

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

層状 2 次元ナノ物質は、その特異な性質や層数により特性が変化するという点から、半導体素子などへの応用が期待されている。層状遷移金属ダイカルコゲナイド以外にも、層状 13 族モノカルコゲナイド (GaS, GaSe, GaTe, InSe) についても、古くから応用可能性が示され多くの研究が行われている⁽¹⁾。一方、層状物質において、その単位層が表と裏で違う元素や官能基修飾を持つものはヤヌス (Janus) 層状物質と呼ばれ、Janus 化前とは異なる性質を示すことが近年実証されている^(2,3)。また層状 13 族モノカルコゲナイドには複数の積層ポリタイプが存在し、熱アニールなどの外部処理により構造変化を示す。我々は層状 13 族モノカルコゲナイド原子膜について、プラズマ源を用いない熱処理のみによる Janus 化を試みているが、Janus 化の過程においても構造変化を起こす例が報告されている⁽⁴⁾。今回は、GaS, GaSe の各積層ポリタイプおよび Janus Ga₂SSe の Raman スペクトルを第一原理計算により求め、GaSe 薄膜を硫黄雰囲気下で加熱した試料の Raman スペクトルとの比較検討を行った。

第一原理計算は Quantum Espresso⁽⁵⁾を用いた。計算に用いた各積層ポリタイプの構造モデルを Fig. 1(a) に、計算された GaS, GaSe, Janus Ga₂SSe の Raman スペクトルをそれぞれ Fig. 1(b)–(d) に示す。理論計算の結果、Janus Ga₂SSe では Fig. 1(d) 下部に示すように、いずれの積層ポリタイプでも 250 cm⁻¹ 付近に固有のピークが現れることが分かった。また Fig. 1(d)上部に示すように、硫黄雰囲気下の 370 °C 加熱ではラマンスペクトルに変化は現れず、390 °C 以上の加熱により変化することが明らかになった。この変化したスペクトルは GaS と GaSe の単なる混晶のものとは明らかに異なることから、GaSe 薄膜表面が Janus 化されていることが期待できる。

【参考文献】

- (1) A. Gousskov *et al.*, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **5**, 323-413 (1982).
- (2) H. Suzuki *et al.*, *Nano Lett.*, **23**, 4533-4540 (2023).
- (3) M. Kaneda *et al.*, *ACS Nano*, **18**, 2772-2781 (2024).
- (4) C. L. Wu *et al.*, *Nanoscale*, **17**, 7801-7812 (2025).
- (5) P. Giannozzi *et al.*, *J. Phys.-Condens. Matter*, **29**, 465901 (2017).

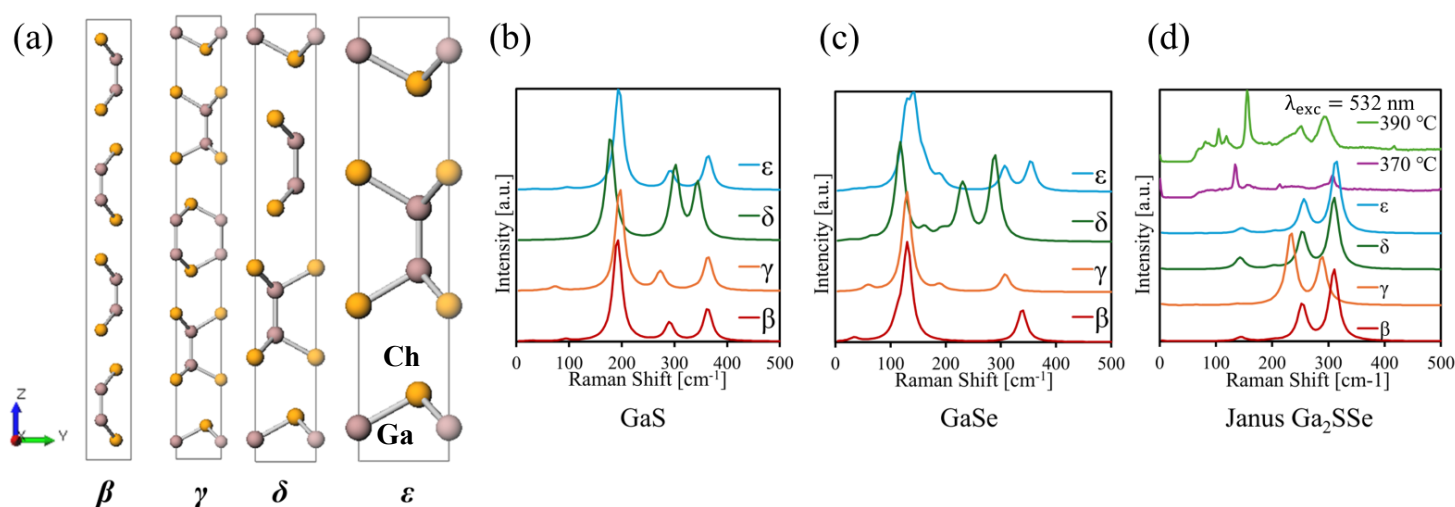


Fig. 1 (a): Structural models of GaCh (Ch = S, Se), (b) and (c): calculated Raman spectra of GaS and GaSe, (d): calculated Raman spectra of Janus Ga₂SSe, and measured spectra of GaSe annealed at different temperatures in sulfur atmosphere.

層状 1T'-MoTe₂ と線状 Mo₆Te₆ ナノリボンの相互転移

Interconversion of layered 1T'-MoTe₂ and wired Mo₆Te₆ nanoribbons

埼玉大院理工 °中野 颯, 山田 樹, 斎藤 慎太郎, 上野 啓司, リム ホンエン

Saitama Univ. °Hayate Nakano, Itsuki Yamada, Shintaro Saito, Keiji Ueno, Hong En Lim

E-mail: nakano.h.380@ms.saitama-u.ac.jp

6 族の遷移元素 (M : Mo, W) とカルコゲン (Ch : S, Se, Te) から構成される遷移金属ダイカルコゲナイドは, 化学式 MCh_2 で表され, 2H 相や 1T'相 など幾何学的構造によって異なる電子構造を持つことが知られている⁽¹⁾. 近年, その更なる低次元化として, 化学式 M_6Ch_6 で表される遷移金属モノカルコゲナイドが注目を集めており, その 1 次元性による物性や, 多彩な凝集状態がもたらす新たな物理現象の解明が期待されている^(2,3). 上記同元素から構成される各構造状態の制御に対する理解をより深めるため, 本研究では, 異なる雰囲気下のアニール処理を行うことによって Fig. 1a に示すような層状構造を持つ 1T'-MoTe₂ ナノリボンと線状構造の Mo₆Te₆ ナノリボンの間に起こる相互転移について調査を行った.

SiO₂/Si 基板上 1T'-MoTe₂ 試料の 650 °Cでのアニール前後の光学顕微鏡像変化を Fig. 1b に示す. ファイバー状のものから成る高密度なネットワークであることに変わりはなく, 大きな違いは見られないが, ラマン分光測定では Fig. 1c に示すようにスペクトルが大きく変わった. アニール前には 1T'-MoTe₂ の A_{1g} モード (79, 110, 128, 163, 259 cm⁻¹) ピークが現れるのに対し, アニール後には Mo₆Te₆ 特有のピークが 155 cm⁻¹ (Te 原子の面外伸縮) と 244 cm⁻¹ (Mo 原子の直径方向の振動) に現れ, 層状構造の 1T'-MoTe₂ から線状構造を持つ Mo₆Te₆ に転移したことが確認された. 一方, テルル雰囲気下で Mo₆Te₆ を 500 °C以上で加熱すると, 上述した Mo₆Te₆ のラマンピークが消え, 1T'-MoTe₂ へ転移することが確認された.

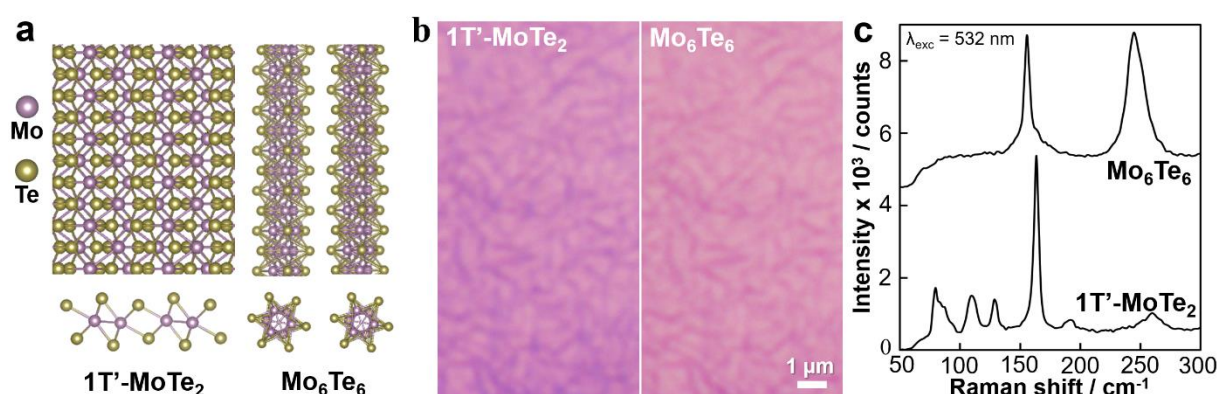


Fig. 1a. Structural models, b. optical micrographs, and c. Raman spectra of 1T'-MoTe₂ and Mo₆Te₆.

- (1) K. K. Kim *et al.*, *ACS Nano*, 2015, 9, 6, 6548-6554. (2) H. E. Lim *et al.*, *Nano Lett.*, 2021, 21, 1, 243-249. (3) 斎藤 慎太郎 ほか, 2024 年春応物, 22p-P07-43.

Caffeine のインターカレーションによる 1T-MoS₂ 合成

Synthesis of 1T-MoS₂ by caffeine intercalation

北大院総化¹, 北大院工² ^{○(M1)}丹下 龍乃介¹, 横倉 聖也^{1,2}, 和泉 廣樹^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

^{1,2} Hokkaido Univ., [○] Tange Ryunosuke¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: tange.ryunosuke.k4@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】二硫化モリブデン (MoS₂) は、二次元層状構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDCs) の一種であり、通常は熱力学的に安定な半導体性である 2H 構造 (2H-MoS₂) をとる。一方、金属性の 1T 構造 (1T-MoS₂) も存在し、その高い電気伝導性を活かした電極材料やセンサ材料としての応用が注目されている。1T-MoS₂は、Mo、S を含む原料とリチウムやヒドラジンなどの強力な還元剤を混ぜて水熱合成することで得られる[1][2]。しかし、過剰な還元による結晶構造の損傷や、有害・不安定な還元剤の使用に伴う実験上の安全性の課題がある。そこで本研究では、比較的穏やかな電子供与性を有し、弱い還元作用を示すと考えられるアミン類に着目し、それらを MoS₂層間に挿入することで、1T 構造の合成を試みた。

【実験方法】MoS₂ の合成には既知の水熱法に caffeine (C₈H₁₀N₄O₂) を加えた。MoS₂ の原料である七モリブデン酸アンモニウム四水和物 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) とチオ尿素 (CH₄N₂S) を caffeine 分子とともに高圧反応容器に入れ、溶媒である超純水に溶解させた後、140~200℃で 24 時間加熱した。得られた各試料に対して構造解析および組成分析を行った。

【結果と考察】図 1 は合成した試料の TEM 像で、不規則な層状構造が確認できた。また、波長分散 X 線分光法によって求めた組成比は MoS_{1.98}であった。図 2 の XRD では HCl 洗浄前後において差異が生じた。それぞれ文献にある 1T と 2H の XRD パターンに類似している。さらに、試料洗浄前のラマンスペクトルにおいては、1T-MoS₂ と 2H-MoS₂ のピークが両方観測された (図 3)。また、NMR 測定により caffeine は反応中に異なる分子に変化したことがわかった。以上のことから、caffeine 誘導体のインターカレーションにより 1T-MoS₂ が生じ、HCl 洗浄でそれが抜けたことで、安定な 2H-MoS₂ への構造変化が起きたと考えている。

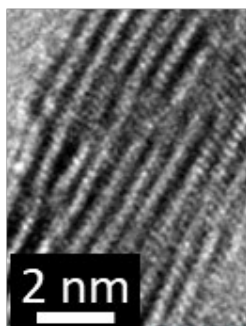


Fig.1. TEM image of the synthesized MoS₂ samples.

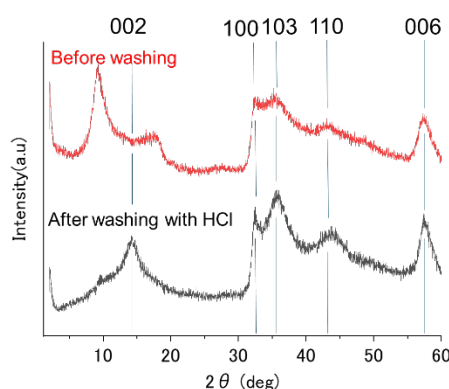


Fig.2. XRD patterns of the MoS₂ samples before and after HCl washing.

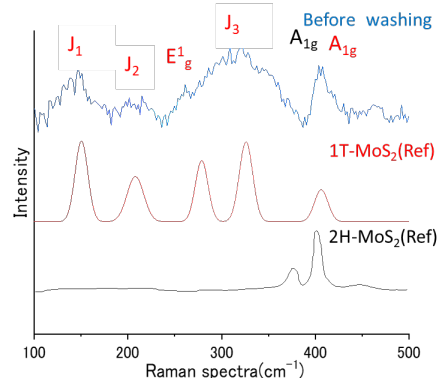


Fig.3. Raman spectra of the MoS₂ samples before HCl washing.

[1] M. Li *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 16338 (2022). [2] Z.J. Yang *et al.*, *Chem. Mater.*, **36**, 4829 (2024).

ねじれ WSe₂ 三層構造におけるモアレ励起子状態に関する研究

Exploring the moiré exciton states in twisted WSe₂ trilayer

京都大学エネルギー理工学研究所¹, 国立研究開発法人物質・材料研究機構²

○作村 亮¹, 俣野 真一郎¹, 渡邊 賢司², 谷口 尚², 松田 一成¹

Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ.¹, National Institute for Materials Science, Tsukuba²,

○Ryo Sakumura¹, Shinichiro Matano¹, Kenji Watanebe², Takashi Taniguchi², and Kazunari Matsuda¹

E-mail: sakumura.ryo.44i@st.kyoto-u.ac.jp

近年、単層遷移金属ダイカルコゲナイドとそれをファンデルワールスで積層した人工ヘテロ構造に関する研究が、新しい光学特性と機能性の発現から注目を集めている。そのようなファンデルワールス人工ヘテロ構造では、モアレ干渉縞が生じ、それが光励起によって生成された励起子にとって周期的なモアレポテンシャルとして働く。閉じ込められた励起子(モアレ励起子)は、ゼロ次元(0D)の量子二準位系として機能するため、量子光学や量子情報処理への応用が期待されている[1-3]。一方で、モアレ励起子の応用には、より深いモアレポテンシャルが求められる。

そこで本研究では、より深いモアレポテンシャルが期待されるねじれ WSe₂ 三層構造を作製し、形成されるモアレ励起子の詳細について調べた。Fig.1 は、励起エネルギー1 μ W、波長 635 nm の励起光を用いて、5 K の極低温で測定した発光(PL)スペクトルを示す。単層 WSe₂ に起因する層内励起子と荷電励起子に由来する発光領域(1.6~1.7 eV)以外に、その低エネルギー側にモアレ励起子に由来すると考えられる、複数の鋭い発光ピーク(1.5~1.6 eV)が観測された[4]。Fig.1 挿入図は、励起パワーを変えながら測定された発光ピーク(P1:1.55 eV, P2:1.64 eV)の強度について、プロットした結果を示す。高エネルギー側の発光ピーク P2 については、40 μ W までの励起パワーでは発光強度が飽和しないのに対して、低エネルギー側の発光ピーク P1 については、励起パワーが 10 μ W を超えると発光強度が飽和する振る舞いが観測された。モアレ励起子は、強い量子閉じ込め状態であり、その状態数が少なく、低い励起パワーで飽和することが期待される[1]。このことから、ねじれ WSe₂ 三層構造による、モアレ励起子由来の発光が観測されていることを示している。

[1] K. L. Seyler *et al.*, *Nature* **567**, 66 (2019).

[2] K. Shinokita *et al.*, *Nano Lett.* **21**, 5938 (2021).

[3] H. Wang, *et al.*, *Nat. Commun.* **15**, 4905 (2024).

[4] Z. Li *et al.*, *Phys. Rev. B* **106**, 045411 (2022).

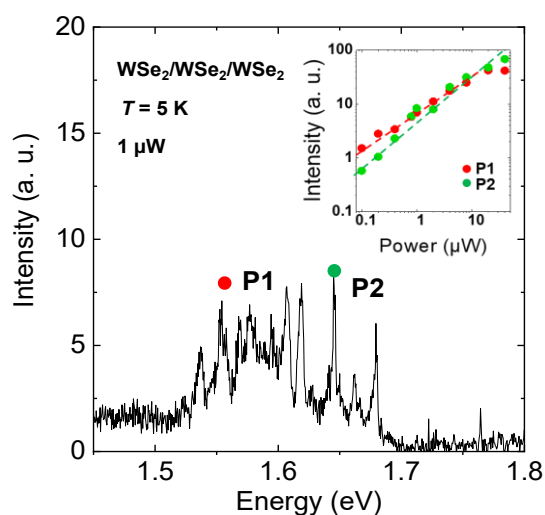


Fig.1 ねじれ WSe₂ 三層構造における発光スペクトル (挿入図:P1(1.55 eV)、P2(1.64 eV)の発光ピークの励起パワー依存性)

GeS における電界誘起強誘電相転移とシフト電流の発現

Shift Current Generation Induced by Electric-Field-Driven Ferroelectric Phase Transition in 2D GeS

京都大学 エネルギー理工学研究所 ○松浦 快, 俣野 眞一朗, 松田 一成

Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ. °Kai Matsuura, Shinichiro Matano, and Kazunari Matsuda

E-mail: matsuura.kai.54j@st.kyoto-u.ac.jp

近年、空間反転対称性が破れた結晶構造を持つ材料における、バルク光起電力効果が注目されている。中でも、シフト電流は波動関数のベリー位相に起因するトポロジカルな光応答として知られ、従来の p - n 接合型デバイスでは実現困難な、バンドギャップを超える高い開放電圧などが報告されている [1]。このような効果を示す材料の一つとして、IV-VI 族の二次元層状半導体 GeS が挙げられる。GeS は面内に分極を有することが知られており、強誘電性や高い二次非線形感受率 ($\chi^2 \approx 10$ nm/V) を持つことが理論的に予測されている [2]。GeS と類似の化合物である GeSe は、常温・常圧下で反強誘電相が安定であるものの、外部電場によって強誘電相への相転移が誘起されることが報告されている [3]。そのため、新たなバルク光起電力効果を示す材料として二次元層状 GeS に着目した。

本研究では、機械剥離により得られた単一ドメインの GeS フレークを用いて、シフト電流の発現に関する評価を行った。まず室温において外部印加電圧を変化させながら、光照射下における電流を測定した結果を Fig.1 の挿入図に示す。その結果、低い電圧 (<15 V) 印加領域では、0 V での有限な自発光電流がほとんど観測されていないのに対して、高い電圧 (15 V) 印加領域では、急激に自発光電流が増加する非線形な振る舞いが観測された (Fig. 1)。また同時に、抵抗の急激な低下が観察され、誘電性の変化に伴う電気伝導特性に大きな変化が生じていることが示唆された。これらの結果から、GeS において高電圧印加でのポーリングによって、相転移が起こり反強誘電相から強誘電相へ転移することで空間反転対称性が破れ、シフト電流が発現していると考えられる。現在、複数ドメインを含む試料に対しても電流電圧測定を進めており、単一ドメインとの応答差を明確にすることで、光起電力材料としての最適な構造設計指針を探る予定である。

[1] S. M. Young and Rappe, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 116601 (2012).

[2] A. M. Cook *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 14176 (2017).

[3] Z. Guan *et al.*, *ACS Nano*, **16**, 1308 (2022).

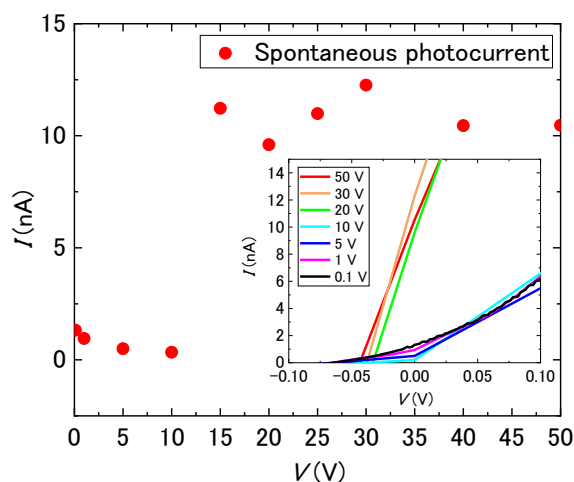


Fig.1 GeS の自発電流の電圧依存性 (挿入図：電圧印加時の 0 V 付近のヒステリシスの振る舞い)

Strain Enhanced Indirect-gap Transition of Few-layer Molybdenum Disulfide on Patterned Polymer Substrate

Univ. of Tokyo, °Po-Han Chen, Daisuke Kiriya

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

[Introduction] Molybdenum disulfide (MoS_2) has attracted scientists recently owing to its direct bandgap in monolayer form, which enables potential applications in light emitting and energy harvesting of 2D materials. However, the direct-gap characteristic is exclusive to unstrained monolayer MoS_2 , while bilayer and multilayer exhibits indirect bandgap transitions. Moreover, a stable method to obtain large-scale monolayer MoS_2 remains elusive, restricting implementations of MoS_2 in applicable devices. In parallel to efforts on large-scale monolayer growth, research was conducted to enhance indirect-gap transition by strengthening electron-phonon coupling. In 2020, Zhou *et al.* demonstrated that multilayer MoS_2 with a bubble-like morphology on SiO_2 substrates exhibited strong indirect transitions due to strain-induced enhancement on electron-phonon coupling.¹ This work highlighted strain engineering as a promising approach for enabling optoelectronic functionality in multilayer MoS_2 . In this study, we aimed to induce strain on multilayer MoS_2 by employing patterned polymer substrate, where strain will be localized in the patterned region.

[Experiment and Results] Patterned substrate was prepared by spin-coating polystyrene (PS) onto SiO_2 substrate. Inhomogeneous solvent distribution and swift solid-gas phase separation during spin-coating

led to the formation of surface patterns (Fig. 1a-b). MoS_2 flakes were then mechanically exfoliated on to patterned PS substrate. After that, Photoluminescence (PL) spectra and Raman spectra of few-layer MoS_2 on SiO_2 and PS substrate were compared. PL spectra of few-layer MoS_2 @PS sample showed strong enhancement on I peak, which corresponds to indirect-gap transition (Fig. 1c). The phenomenon was found attributed to enhanced electron-phonon coupling in the strained MoS_2 .¹ For Raman spectra, A_{1g} peak of MoS_2 upshifted on PS substrate (Fig. 1d). This may be contributed from the absence of electron doping from SiO_2 substrate. In conclusion, this work utilizes localized strain induced by PS substrate to enhance the indirect-gap transition in few-layer MoS_2 , suggesting the potential effect of strain engineering on multilayer MoS_2 for optoelectronic applications.

[Reference] [1] *Phys. Rev. Mater.* **4**, 074006 (2020).

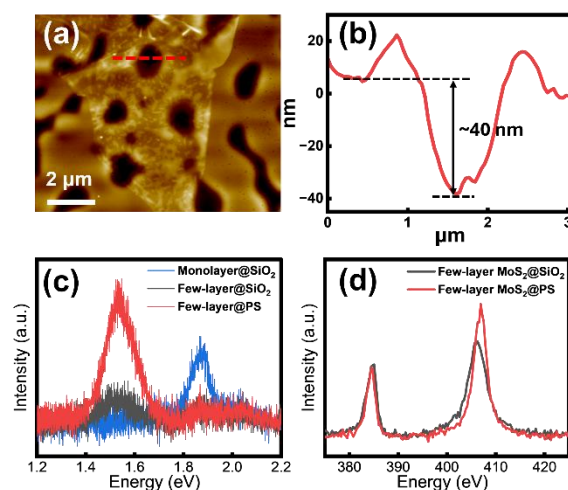


Fig. 1. (a) AFM image of MoS_2 @PS sample and (b) line profile of MoS_2 on patterned area. (c) PL spectra and (d) Raman spectra of MoS_2 on SiO_2 and PS substrate were compared.

酵素反応を介した二硫化モリブデン電界効果トランジスタの n 型ドーピング

N-type doping of MoS₂ MOSFET via Enzymatic Reaction

東大院総合, ○石田 奈津美, 小林 堯史, 劉 慧琴, 桐谷 乃輔

The Univ. of Tokyo, ○Natsumi Ishida, Takashi Kobayashi, Huiqin Liu, and Daisuke Kiriya

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

【はじめに】尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)は植物の窒素肥料として広く用いられており、植物中または土壌に含まれる分解酵素のウレアーゼにより加水分解され、アンモニア(NH_3)が生成される(Fig.1)。一方で、 NH_3 は二次元半導体材料の二硫化モリブデン(MoS_2)に対し n 型ドーピングすることが知られている。本研究では、この酵素反応を利用し、尿素とウレアーゼの混合水溶液から発生する NH_3 を MoS_2 に物理吸着させることで、 MoS_2 の n 型ドーピングを検証した(Fig.2)。また、肥料を過剰に与えると NH_3 の生成が進み、土壌の pH が上昇し、アルカリ性の土壌に耐性の無い植物にとっては有害になることがある。先行研究では、pH の振動に応じて尿素的加水分解より生じる NH_3 の濃度も振動することがシミュレーションにより報告されている^[1]。このような性質を利用し、 NH_3 による n 型ドーピングを MoS_2 の電気特性として検出することで、肥料提供の最適化に向けたフィードバック制御の指標としての応用が期待される。

【実験方法及び結果】P 型 Si/SiO_2 酸化膜の基板上に、 MoS_2 を機械的剥離法により剥離した後、電極を蒸着した(Fig.2)。これに対し、尿素・ウレアーゼ水溶液と尿素水溶液にそれぞれ MoS_2 デバイスを 3 時間浸漬し、処理前後の室温における伝達特性($I_d - V_g$)の結果を Fig.3(a)、Fig.3(b)に示す。Fig.3(a)ではオフ電流の増加が顕著であり、 MoS_2 の n 型ドーピングが見られた。一方で、尿素水溶液のみに浸漬した場合、顕著な変化は見受けられなかった(Fig.3(b))。以上の結果から、ウレアーゼに酵素反応によって生成された NH_3 が MoS_2 に電子を供給し、n 型ドーピングすることが確認できた。

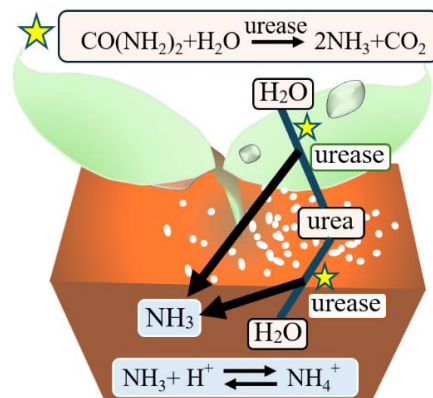


Fig. 1. Schematic of Urea-Urease Reaction relevant to nitrogen fertilization.

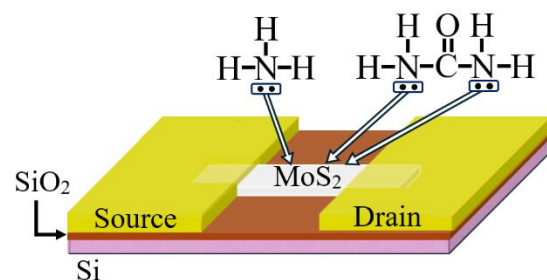


Fig. 2. Schematic of n-type doping of MoS₂ via lone-pair electrons donation from NH_3 and urea.

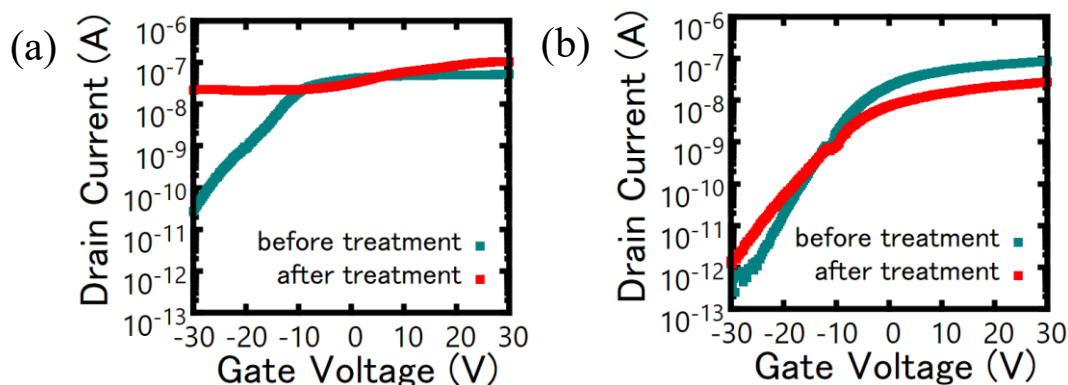


Fig. 3. Comparison of conductive characteristics by different methods; treatment with (a) urea and urease aqueous solution, and (b) urea aqueous solution.

【まとめ】尿素とウレアーゼの混合水溶液の酵素反応で発生する NH_3 が MoS_2 に n 型ドーピングすることを確認した。これは、植物、生体における化学反応を電気特性の制御に応用する試みであり、環境応答型デバイスへの展開が期待される。発表当日は、酵素を用いた尿素的加水分解により生じる NH_3 の濃度を温度、pH、反応時間により調整した際の MoS_2 の電気特性について議論をする予定である。

【参考文献】[1] Arthur V. Straube, S. Winkelmann, C. Schötte, and F. Höfling, *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12(40) 9888.

MoS₂に接合した複素環式化合物による pH 依存型ドーピング制御

pH-dependent doping control of MoS₂ with heterocyclic compounds

東大院総合 ○鈴木啄也, 小林亮史, 桐谷乃輔

Univ. of Tokyo ○T. Suzuki, T. Kobayashi and D. Kiriya

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

【はじめに】近年、二硫化モリブデン (MoS₂) は、サブナノスケールの層状無機半導体として広く研究されており、その優れた電子・光学特性からドーピング制御による機能性の付与にも関心が集まっている。これまでの研究では、有機電子供与体・受容体などを用いた静的なドーピング手法が主流であり、材料への可逆的な変化や制御性の乏しさが課題であった。

本研究では、複素環式化合物であるキノリンに対し量子化学計算を行うことで、最高被占軌道 (HOMO) および最低空軌道 (LUMO) が大きく低下する特性を明らかにした。この軌道準位の変化を利用し、pH に依存して MoS₂ への電子授与特性を切り替えるような、可逆的かつ環境応答性を備えたドーピング制御が可能であることを見出した (図 1)。これは、MoS₂ と有機分子間のエネルギー準位を周囲の環境により制御する新たなアプローチとして有望であると考えられる。

【実験方法及び結果】機械的剥離法により単層 MoS₂ を SiO₂/p⁺-Si 基板表面上へ転写した。続いて、キノリンを含有する中性溶液にて浸漬処理を単層 MoS₂ 上に行い、フォトルミネッセンス (PL) を測定した。次に、同一のサンプルを酸性条件下の溶液に浸漬し、再度 PL を測定した (図 2(a))。この「中性処理→酸性処理」の一連の操作を同じサンプル上で 2 回繰り返し、図 2(b) に 1 回目と 2 回目で得られたそれぞれの PL スペクトルを示す。中性キノリン溶液と比較して、酸性条件下では PL 強度の増加および PL ピークトップの高エネルギー側へのシフトが確認された。さらに、再び中性条件で処理することで、PL 強度が低下する傾向が見られた。この結果は、キノリンのプロトン化と脱プロトン化に伴う可逆的な PL 応答が示唆される。

【まとめ】MoS₂ 上のキノリンは、溶液中の pH に応じて特性が変化した。この変化は可逆的であり、pH によるドーピング制御が可能であることを示している。発表当日は分子のエネルギー準位変化のメカニズムと、単層 MoS₂ に対する詳細な実験条件の議論を予定している。

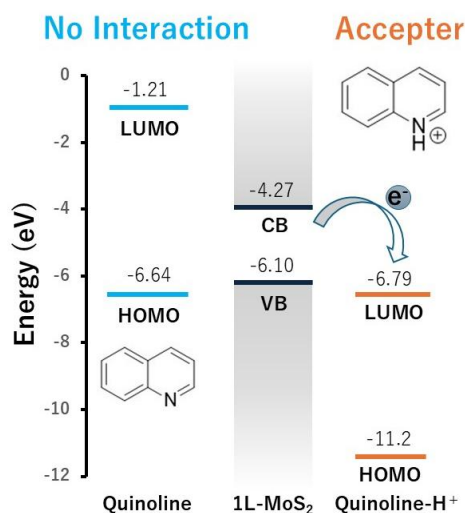


Fig. 1 Conduction band (CB) and valence band (VB) of 1L-MoS₂ and HOMO/LUMO energy levels of Quinoline and Quinoline-H⁺ (B3LYP/3-21G).

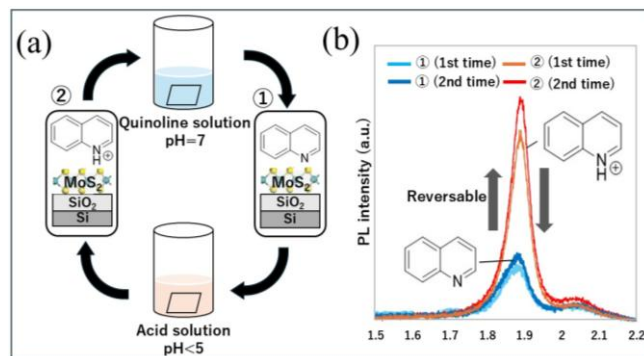


Fig. 2 (a) Schematic images of doping (b) PL intensity for doped samples of 1L-MoS₂

Electrochemically Synthesized Viologen Radical for Degenerated Doping of MOSFETs

Univ. of Tokyo °Huiqin Liu, Guanting Liu, Daisuke Kiriya

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

[Introduction] Two-dimensional inorganic materials (2D inorganic materials) have attracted significant attention due to their thin crystal structure and unique physical properties [1]. To realize high-performance 2D semiconductor devices, the development of stable and controllable doping methods has become a critical challenge. Viologen molecules, a class of redox-active compounds, can undergo stepwise reduction and oxidation, enabling redox-tunable electronic states (**Fig. 1**). Notably, their radical cation form ($V^{+\bullet}$) contains an unpaired electron, offering moderate electron donation ability and reversible transitions between oxidation states. Previously, the benzyl viologen radical ($BV^{+\bullet}$) shows electron transfer ability for conducting polymers [2], suggesting viologen radicals as potential dopants for 2D materials. Furthermore, their redox-switchable nature offers a promising route for achieving reversible and externally tunable doping. However, the research of radical-based doping strategies for 2D materials remain limited. In this study, we electrochemically synthesized a viologen radical with alkyl side chains and evaluated its doping effect in a metal-oxide-semiconductor field-effect-transistor (MOSFET).

[Experiments and Results] We aim to generate heptyl viologen molecule ($HV^{+\bullet}$) as a target molecule. The HV molecule exhibits two electron-transfer systems, involving its divalent (HV^{2+}), monovalent ($HV^{+\bullet}$), and neutral (HV^0) forms (**Fig. 1**). To synthesize $HV^{+\bullet}$, we employed an electrochemical (EC) method using heptyl viologen diperchlorate as the precursor and water as the solvent. The generation of radical species was confirmed by UV-Vis absorption spectroscopy, which showed characteristic peaks corresponding to radical (**Fig. 2**). Then the doping effect of the radical was investigated on MoS_2 MOSFETs (as shown in **Fig. 3**). After a treatment of the solution of $HV^{+\bullet}$, the gate dependence of the drain current was significantly reduced within the same V_g range, and the on-current increased by approximately three orders of magnitude. These changes in the transfer characteristics indicate a strong n-type doping effect induced by the $HV^{+\bullet}$ radicals. Furthermore, after thermal annealing at 100 °C for 30 minutes, the doping effect was largely retained, demonstrating that the radical species exhibits relatively good air stability under mild thermal conditions.

[References] 1. S. Wang, X. Liu, P. Zhou. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2106886.

2. T. Tam, T. Lin. M. Omer, X. Wang, J. Xu. *J. Mater. Chem. A.* **2020**, 8, 18916-18924.

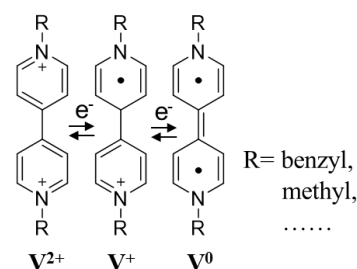


Fig. 1 Redox scheme of the viologen (V), from divalent (2+) to neutral (0) forms.

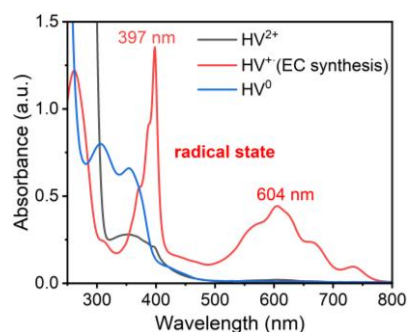


Fig. 2 Solution UV-Vis absorption (in acetonitrile) of HV^{2+} , $HV^{+\bullet}$ (EC synthesis) and HV^0 .

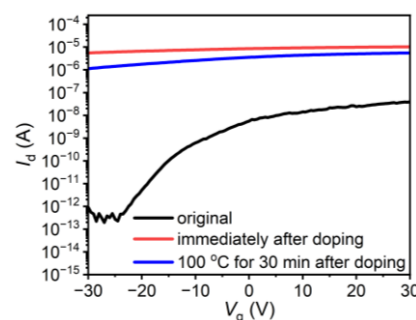


Fig. 3 Transfer characteristic curves of a MoS_2 device before and after $HV^{+\bullet}$ radical doping and after thermal treatment.

Voltage-Regulated Reconfigurable p- and n-type WSe₂ Field-effect Transistor

○Guanting Liu¹, Daisuke Kiriya¹ (Univ. of Tokyo¹)

[Purpose] Transition-metal dichalcogenides (TMDs) have garnered significant attention due to their unique electronic, optical, and mechanical properties, holding immense potential for applications in semiconductor devices, flexible electronics, and beyond.^[1,2] Unlike silicon, 2D semiconductors lack simple doping methods for monolithic integration of n- and p-type channels, hindering integrated circuit fabrication. This absence of easy, scalable techniques to create adjacent n-p regions is a major obstacle for advancing 2D electronics. To address these challenges, We demonstrate reversible voltage-regulated redox molecular doping of few-layer WSe₂, enabling reconfigurable channel polarity between n-type and p-type. This polarity switching arises from the redox of molecules, specifically the oxidation of redox-active molecules (RAM) to a p-type dication (RAM²⁺) and its subsequent reduction back to neutral (RAM⁰). This work enables reconfigurable channel polarity between n-type and p-type through the oxidation and reduction of RAM, overcoming the challenge of effective doping in traditional 2D semiconductors for building complementary logic circuits.

[Experiment] A solution of the RAM and electrolyte in acetonitrile was drop-casted onto the surface of WSe₂ FETs. An Ag/AgCl electrode served as the reference electrode. After measuring the initial I_d - V_d characteristics of the pristine device, a voltage of 0.5V was applied to oxidize the RAM, establishing an oxidized state of the system. Subsequently, a voltage of -0.3V was applied to reduce the RAM (**Figure 1**).

[Results and discussion] The dication of the RAM was electrosynthesized in-situ on the surface of WSe₂ via a two-electron oxidation process. Upon application of an oxidation potential of 0.5V, this dication reacted with electrolyte ions to form RAM²⁺, resulting in p-type semiconductor characteristics. Subsequently, applying a reduction potential of -0.3V initiated the reduction of RAM²⁺, leading to n-type semiconductor characteristics. Reconfigurable doping of WSe₂ FETs between p-type and n-type regimes was accomplished through the voltage-dependent redox behavior of surface-adsorbed RAMs. Given the insights gained from our work on voltage-regulated redox of molecular doping, further investigations into the potential of substitutional doping are warranted.

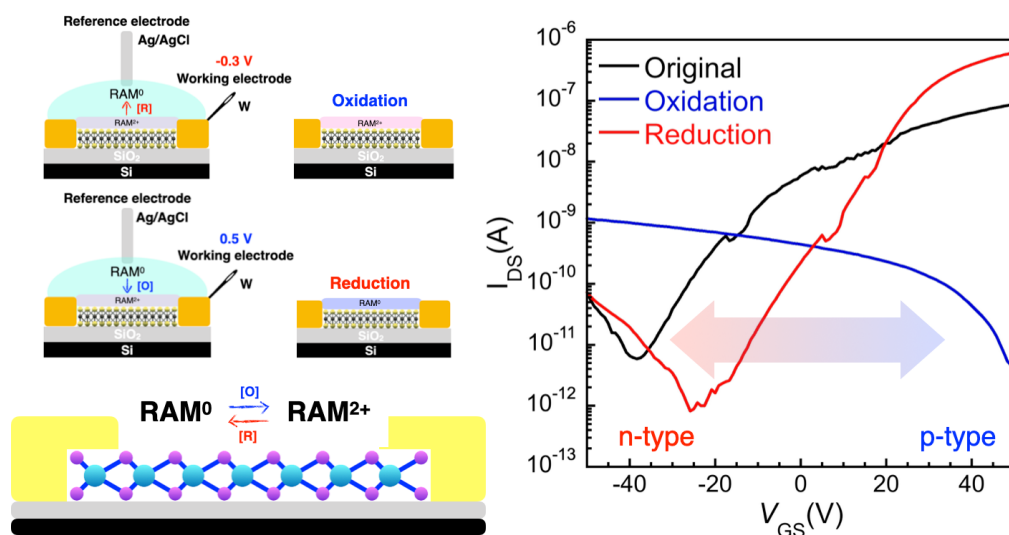


Figure 1. Reconfigurable doping of few-layer WSe₂ FET channels via voltage-regulated molecular dopants.

[References] 1) A. Kis *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 147; 2) A. Liu, Y.-Y Noh *et al.* *Materials Science & Engineering R*, **2025**, 163, 100893.

第一原理計算による MoS₂ 薄膜における間接・直接遷移の変化機構の研究

Study on Mechanism of Indirect -Direct Transition in MoS₂ thin films by first-principles calculation

大阪公立大工¹ (M1) 平井 駿佑¹ 寺田 伊吹¹ 鈴木 通人¹

Dept. of Engineering, Osaka Metropolitan Univ.¹, °S. Hirai¹, I. Terada¹, M.-T. Suzuki¹

E-mail: ss25567q@st.omu.ac.jp

はじめに

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は構成する化学種の組み合わせによって様々な物性を持つ積層材料であることで知られている。特に MoS₂ は単層では直接遷移、二層以上で間接遷移と、バンド間の遷移構造が大きく変化する(Fig.1)ことで注目を集めており[1,2]、単層となった際にバンドギャップが小さい直接遷移半導体であることから電界効果トランジスタへの応用も期待されている。しかしその物性制御には依然として課題が多い[3]。本研究では応用に向けた物性制御の第一歩として Fig.1 に示した遷移構造の変化の発生機構を解明するため、電子軌道の観点から議論する。

結果及び考察

第一原理計算には第一原理計算パッケージ Quantum ESPRESSO、有効ワニエ模型の構築には WANNIER90 を用いた。各原子の軌道と遷移構造の関係性を調べるため、ワニエ模型を用いて Mo の d 軌道について重み付けを行ったバンド図を計算した(Fig.2)。積層構造に対して垂直な軌道 (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz})の寄与が大きいバンドはバンド分裂が大きく、面内にある軌道 ($d_{x^2-y^2}, d_{xy}$)はバンド分裂が小さい傾向にあることがわかる。価電子帯における遷移点の変化はこれに傾向により説明できる。しかし、Fig.2 の赤丸で示したような特定の点はこの傾向に当てはまらず、この傾向のずれが伝導帯における遷移点の変化の大きな要因となっている。

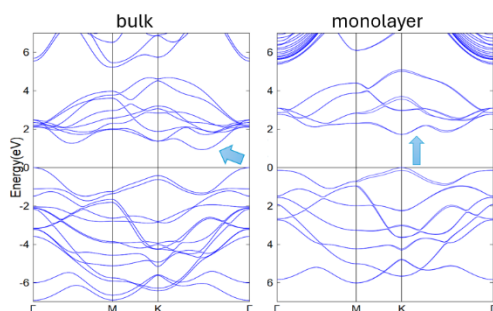


Fig.1 Band structure of MoS₂ bulk and monolayer considering spin orbit coupling

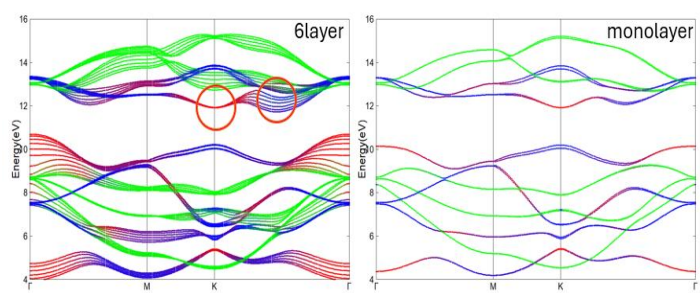


Fig.2 MoS₂ band structure weighed Mo d_{z^2} (red), d_{xz} , d_{yz} (green) and d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ (blue) for monolayer and 6-layers

参考文献

- [1] A. Splendiani *et al* *Nano Letters* **10**, 1271 (2010)
- [2] T. Li *et al* *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 16192 (2007)
- [3] A. Rai *et al* *Crystals* **8**, 316 (2018)

WSe₂ 上の ALD 実現に向けた UV-O₃ 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-O₃ exposure and vacuum annealing to realize ALD on WSe₂

千葉大¹, 横国大², [○]榎本 璃玖¹, 松田 健生¹, 柯 夢南², ピーター クリュエガー¹, 青木 伸之¹

ChibaUniv.¹, Yokohama National Univ.², [○]Riku Enomoto¹, Kensho Matsuda¹, Mengnan Ke²,

Krüger Peter¹, Nobuyuki Aoki¹

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、バンドギャップを持つ原子層レベルの二次元半導体であり、従来の半導体を超える次世代半導体材料として期待されている。しかし、TMDC 表面は化学的に安定でダングリングボンドが無いいため、原子層堆積法(ALD)による高誘電率(high-k)絶縁膜の高品質な成膜が困難という課題が存在する。

我々のグループは、p 型 TMDC である WSe₂ 表面を室温での UV-O₃ 処理により改質することで、この問題を解決し、high-k 膜の直接成膜を行ってきた。

本研究ではさまざまな測定を行い、そのメカニズムを明らかにすることを試みた。具体的には、WSe₂ 上の組成状態を確認するため、XPS スペクトル測定を行った。Fig.1(a), 1(b)はそれぞれ基板に対して未処理, UV-O₃ 処理 10 分, UV-O₃ 処理後に真空アニール (180 °C, 3 時間) を行った後の試料における Se-3d および W-4f の XPS スペクトルである。W-O ピーク, Se-O ピークがそれぞれ UV-O₃ 処理後に微量で観測されたが Se-O ピークは真空アニール後ではなくなっている。W-O ピークの比較から UV-O₃ 処理後では約 5% の W 酸化が生じていることがわかる。

さらに、剥離した WSe₂ 結晶に対し、40 分の UV-O₃ 処理を行い、ALD で Al₂O₃ を成膜し、均一に成膜できていることを AFM で確認した。(Fig1(c))

なお、XPS で解析した試料は CVD 成長した結晶であり、剥離結晶と比べて CVD プロセス中に W-O 結合が多く生成されている可能性がある。つまり、剥離結晶に対しては UV-O₃ 処理を 10 分間よりも UV-O₃ 処理時間を 40 分と延長した。また、UV-O₃ 処理後に真空アニール処理を行った場合とそうでない場合の成膜への影響の比較についても議論する予定である。

本研究は東京エレクトロン (株) の支援を受けて行われた。

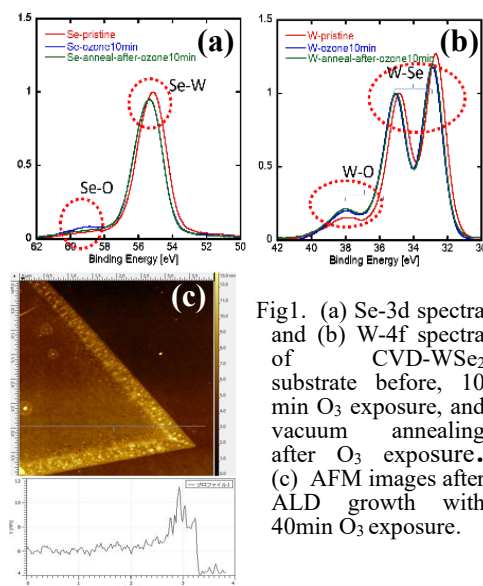


Fig1. (a) Se-3d spectra and (b) W-4f spectra of CVD-WSe₂ substrate before, 10 min O₃ exposure, and vacuum annealing after O₃ exposure. (c) AFM images after ALD growth with 40min O₃ exposure.

MoS₂/WSe₂ヘテロ構造のラマン分光・フォトルミネッセンス観測

Raman, Photoluminescence, and AFM Studies of MoS₂/WSe₂ Heterostructures

東北大多元研¹, 東北大院理², 産総研³ ○高岡 毅¹, Sushen Chandra Devsharma², 岡田 光博³,
山田 貴壽³, 久保 利隆³, 安藤 淳³, 米田忠弘¹

IMRAM, Tohoku Univ.¹, Sci, Tohoku Univ.², AIST³, °Tsuyoshi Takaoka¹, Sushen Chandra
Devsharma², Mitsuhiro Okada³, Takatoshi Yamada³, Toshitaka Kubo³, Atsushi Ando³ and
Tadahiro Komeda¹

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

1. はじめに：近年、異なった遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) 薄膜を重ねて作成したヘテロ構造において、超伝導現象、層間励起子等様々な新たな現象が観測されており、多くの注目を集めている。我々は、ともに TMDC として知られている二硫化モリブデン (MoS₂) 薄膜と二セレン化タングステン (WSe₂) 薄膜からなるヘテロ構造を作製し、その光学特性について調べた。

2. 実験方法：SiO₂/Si 基板上に機械的剥離後に転写した数層の膜厚を持つ MoS₂および WSe₂の薄膜をスタンプ法を用いて重ねることにより、MoS₂/WSe₂ヘテロ構造を作成し、MoS₂/WSe₂ヘテロ構造のラマン分光とフォトルミネッセンス (PL) の測定を行った。

3. 結果と考察：Figure1(b)に示したように、MoS₂と WSe₂の各薄膜それぞれの TMDC に特徴的なラマンスペクトルを観測した。MoS₂と WSe₂のそれぞれに特徴的なピークが観測される領域 (MoS₂:360-430 cm⁻¹、WSe₂: 230-280 cm⁻¹) の強度を元にしたマッピングイメージ (Figure1(d), (c)) から、MoS₂と WSe₂のヘテロ領域においてラマンピーク強度が減少していることがわかる。PL の測定結果からも、ヘテロ領域において、強度の変化やピークエネルギー変化が観測された。そのメカニズムについて議論する。

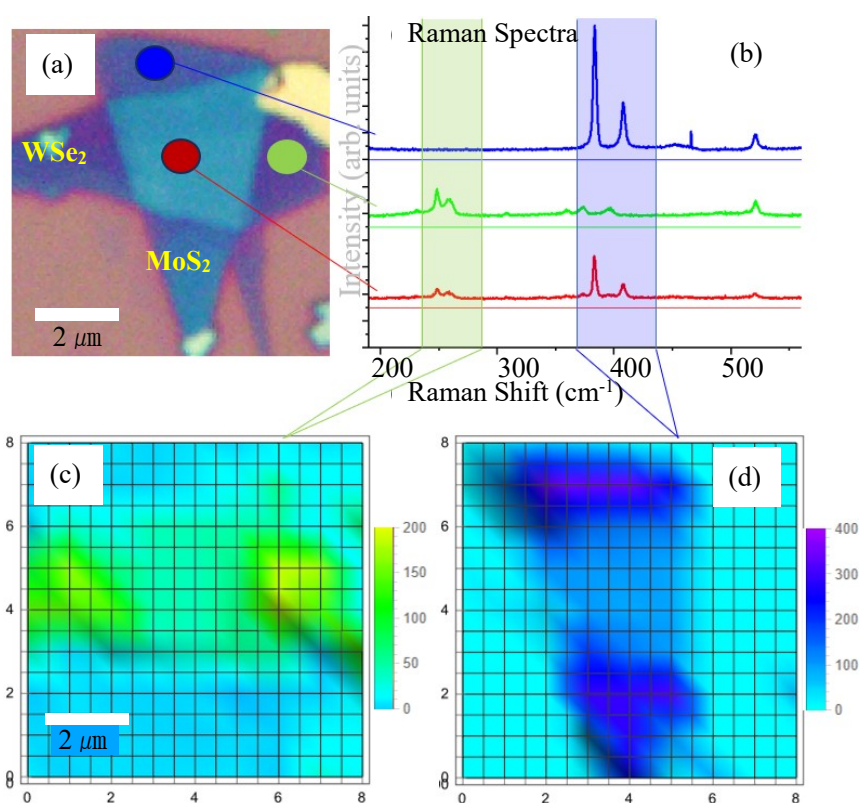


Figure 1 (a) Optical image of MoS₂/WSe₂ hetero structure. (b) Raman spectra at MoS₂, WSe₂, and hetero region. (c) Raman intensity mapping image of Raman intensity of the region 230-280 cm⁻¹ and (d) of the region 360-430 cm⁻¹.

【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 JPMXP1225NM0044 と JPMXP1225TU0012）の支援を受けています】

メチル化ゲルマナン薄膜の光電流特性の電極金属依存性の評価

Electrode Metal Dependence of Photocurrent Characteristics of Methylated Germanane

岐阜大院自然 (M1) 西野 輝, 加藤 大智, 久保 理

Gifu Univ. Grad. Sch., Akira Nishino, Daichi Kato, Osamu Kubo

[はじめに]

二硫化モリブデンに代表される遷移金属カルコゲナイド (TMDC) は次世代の電子・光デバイス材料の候補として注目されている。しかし、一般に TMDC は移動度が高くなく、多層構造では間接遷移型となる。近年、ゲルマニウム (Ge) ベースの二次元材料が人工的に合成できることが報告された^[1]。本研究では、Ge の各層の両面をメチル基で終端したメチル化ゲルマナン (GeCH_3) (図 1) に注目した。 GeCH_3 は約 1.8 eV の直接バンドギャップを持つ^[2]ため、可視光領域での光センサ等の光学用途に適していると考えられる。また、正孔移動度がシリコンの約 30 倍である $14,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と理論予測^[2]されており、光を照射した際の光電流^[3]の増大が期待できる。我々は以前の応用物理学会で GeCH_3 の光応答特性について報告した^[4]。デバイス構成上、光応答特性には GeCH_3 と電極金属の接合界面の伝導がおおきく影響すると思われる。そこで本研究では、 GeCH_3 薄膜に設置する電極金属の種類を変えて光電流特性評価を行った。

[研究概要]

GeCH_3 の前駆体である CaGe_2 と CH_3I 、 H_2O 、溶媒の CH_3CN を混ぜ合わせ、室温で七日間攪拌し、濾過することで GeCH_3 粉末を得た。得られた資料を溶媒 (エタノール) 中で超音波印加により分散・薄片化した。この分散液を SiO_2/Si 基板に滴下することで薄片を堆積し、電極金属を蒸着して GeCH_3 の 2 端子デバイスを作製した。電極金属の違いによる光電流の生じやすさを比較するため、Bi 電極、Ni 電極の 2 種類のデバイスを作製し、測定を行った。光照射による電流の時間応答を測定したところ、Bi 電極デバイスでは急峻な応答と緩やかな応答が確認できた (図 2(a) 右図: ↑、→)。これら二種類の応答は、光照射により電子-正孔対が生成されキャリアが増加したことに起因するフォトコンダクティブ効果と、生成された電子がトラップされゲート効果が起こることに起因するフォトゲーティング効果によるものと考えられる。一方、Ni 電極デバイスでは緩やかな応答のみが観測された (図 2(b))。これらの応答の違いは、金属と半導体の接合時に生じるショットキー障壁高さ (SBH) の違いによると考えられる。Bi と Ni の仕事関数はそれぞれ 4.3 eV、5.3 eV であり、 GeCH_3 の伝導帯と価電子帯の端がそれぞれ 2.4 eV、4.0 eV と計算されているため、電子に対しては、仕事関数が小さい Bi の方が SBH が小さくなる。また、Bi は半金属であるためフェルミエネルギー付近での状態密度が小さく、接合した際の電子の移動により仕事関数が小さくなる効果も含まれると考えられる (図 3(a))。この結果、電子がショットキー障壁を乗り越えやすくなり、Bi では急峻な応答が支配的になったと考えられる。また Ni 電極デバイスでは SBH が大きい (図 3(b)) ため、光照射によってキャリアが増大してもショットキー障壁を乗り越えられず、急峻な応答が出にくいと考えられる。なお、生成された正孔は電極金属に関わらずオーミックな接合になっているため、正孔に対する抵抗は小さいと考えられる。

[1] E. Bianco, et al., ACS Nano 7, 4414 (2013).

[2] Y. Jing, et al., Phys. Chem. Lett., 6, 4252 (2015).

[3] C. Livache, et al, Appl. Phys. Lett., 115, 052106 (2019).

[4] 平岡佑貴, 他, 2023 年度秋季応用物理学会 21a-A202-7.

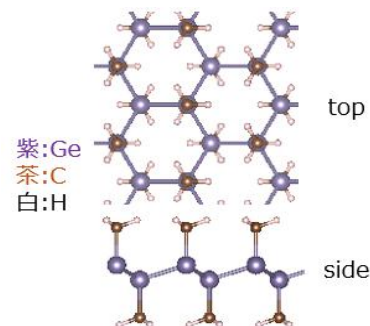
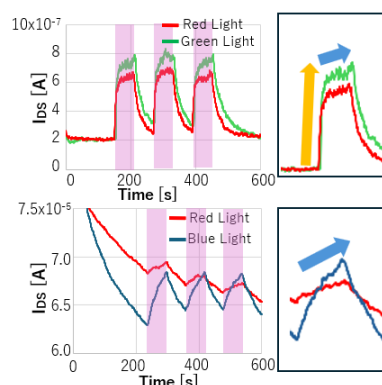
Fig.1 Structure model of GeCH_3 

Fig.2 Time response during light irradiation. Enlarged view at initial irradiation is shown on the right.

(a) Bi electrode (b) Ni electrode

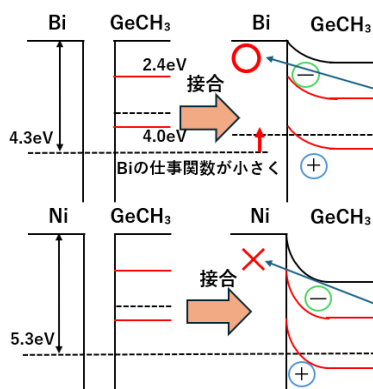


Fig.3 Band diagrams of metal-semiconductor junction

(a) Bi electrode (b) Ni electrode

Polarization-Induced 2DEG and 2DHG Probed by Terahertz Spectroscopy

Verdad C. Agulto¹, Shuang Liu¹, Kosaku Kato¹, Thanh Nhat Khoa Phan¹, Yu-Hsin Chen², Chuan Chang², Joseph Dill², Jimmy Encomendero², Debdeep Jena², Huili Grace Xing², Jia Wang³, Haitao Wang³, Hiroshi Amano³, Makoto Nakajima¹

¹ The University of Osaka, ² Cornell University, ³ Nagoya University
E-mail: verdad.agulto.ile@osaka-u.ac.jp

1. Introduction

High-electron-mobility transistors (HEMTs) based on AlN quantum well (QW) structures feature a GaN QW layer between AlN buffer and barrier layers [1]. A two-dimensional electron gas (2DEG) is induced by the strong polarization discontinuity at the AlN/GaN interface and is effectively confined within the GaN QW due to the large band offsets. AlN/GaN/AlN HEMTs typically exhibit limited Hall mobilities of $\sim 800 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, smaller compared to conventional AlGaIn/GaN HEMTs which achieve high room-temperature 2DEG mobilities of $\sim 1500 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. This limitation is attributed to interface roughness scattering and possible Coulomb drag from a two-dimensional hole gas (2DHG) likely present at the GaN/AlN buffer interface [2].

In this work, we employ terahertz (THz) spectroscopy to investigate the presence of a 2DHG channel buried under the 2DEG channel in AlN/GaN/AlN QW structures. THz spectroscopy has been useful in probing the carrier transport properties of wide-bandgap semiconductors in a non-contact manner [3–5].

2. Results

The schematic of the AlN/GaN/AlN QW structure is shown in Fig. 1(a). The heterostructure was grown by molecular beam epitaxy. According to Hall-effect measurements, this sample exhibits n-type conductivity, with sheet carrier density and Hall mobility of $1.43 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and $443 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. The same measurement is not able to probe the buried 2DHG channel, if present. Since electrons and holes have distinct momentum relaxation times falling in the THz and far-infrared regions, respectively, we employed a combination of THz time-domain spectroscopy (THz-TDS) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy to decouple the spectral responses of both carrier types. Control samples with only 2DEG or 2DHG were also studied.

The results of the THz transmittance measurements are presented as extinction spectra ($1 - \text{Transmittance}$) in Fig. 1(b). The sample exhibits a sharp extinction drop below 3 THz followed by a gradual decline at higher frequencies. Comparing these trends with the spectral responses of the control samples, the higher extinction at lower frequencies is consistent with the 2DEG response and attributed to the free-carrier absorption by electrons, which have scattering times of $\sim 150 \text{ fs}$. On the other hand, the extinction at higher frequencies is predominantly due to the free-carrier re-

sponse of holes with scattering times of $\sim 15 \text{ fs}$, consistent with the 2DHG. The special THz extinction characteristics of the AlN/GaN/AlN QW structure indicate contributions from two carrier types and validate the presence of 2DHG. Individual transport parameters for each carrier type were extracted using the Drude model and will be detailed in the presentation.

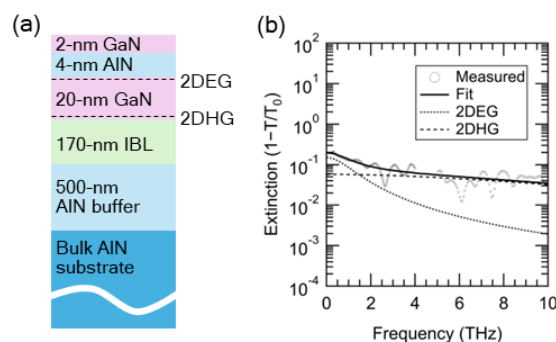


Fig. 1. (a) Cross-sectional schematic of the heterostructure sample. IBL: impurity blocking layer used to enhance 2DHG conductivity [6]. (b) Terahertz extinction spectrum analyzed using the Drude model. Individual contributions from the 2DEG and 2DHG channels are shown.

3. Conclusions

THz spectroscopy provides experimental confirmation of the coexistence of 2DEG and 2DHG channels in AlN/GaN/AlN QW structures.

Acknowledgements

This work was supported by Japan Science and Technology Agency (JST) as part of Adopting Sustainable Partnerships for Innovative Research Ecosystem (ASPIRE) program, Grant Number JPMJAP2311, and partially supported by JKA and its promotion funds from AUTORACE.

References

- [1] Yu-Hsin Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **124** (2024) 152111.
- [2] Yu-Hsin Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **125** (2024) 142110.
- [3] Verdad C. Agulto *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118** (2021) 042101.
- [4] Verdad C. Agulto *et al.*, Sci. Rep. **11** (2021) 18129.
- [5] Jia Wang *et al.*, Nature **631** (2024) 67.
- [6] Reet Chaudhuri *et al.*, J. Appl. Phys. **130** (2021) 025703.

サスペンド単層 MoS₂ における励起子発光の空間分布評価

Spatial distribution of exciton fluorescence in monolayer MoS₂ Suspended Structures

筑波大数理¹ ○(M2)青柳 上¹, (M2)小久保 大地¹, (M1)中山紫稀¹, 茂木 裕幸¹,
嵐田 雄介¹, 吉田 昭二¹, 武内 修¹, 重川 秀実¹

Univ. of Tsukuba¹ ○ Ko Aoyagi¹, Daichi Kokubo¹, Shiki Nakayama¹, Hiroyuki Mogi¹,
Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹
E-mail: mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp, <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

現在、半導体素子の微細化・高集積化が進展する中で、これまでのバルク材料に代わる新たな材料として、層状構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) が注目を集めている。多くの TMDC は単層化することで直接遷移型へと転移し、強い蛍光 (PL) を示す。これにより、単層 TMDC は次世代の光デバイス材料として高い期待を集めている。

また、TMDC は機械的歪みを加えることでバンド構造を変調でき、発光強度やエネルギーの制御も可能であることから、歪みによる光学特性制御の材料としても注目されている。また、TMDC は機械的歪みを加えることでバンド構造を変調でき、これにより PL 強度や発光エネルギーの制御が可能となることから、歪み工学による光学特性制御の材料としても注目されている。中でもサスペンド構造は、外圧により形状を容易に変化させられるため、動的な発光特性制御を実現可能であると期待される。

本研究では、SiO₂/Si 基板中に形成した異方的な穴あきパターン上に Cr,Au を蒸着し、その上に MoS₂ を転写した。Fig. 1 は作製した試料の PL 顕微鏡像を示す。Fig. 2 は、サスペンド構造内の励起子発光ピーク高さの空間分布であり、中心部分と比べエッジ付近の発光強度が大きいことが分かる。これは、Au による電界増強の影響などが要因として考えられる。また、Fig. 3 は、トリオンと励起子の発光強度比であるが、中心部でトリオンの比率が高いことが分かる。SiO₂ 基板上における歪印可により中心部の電子密度が高くなった報告と傾向が一致した [O. I. Datsenko, et al., Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct. 154,2023.]。この結果は、動的制御可能な光デバイスの実現に貢献することが期待される。

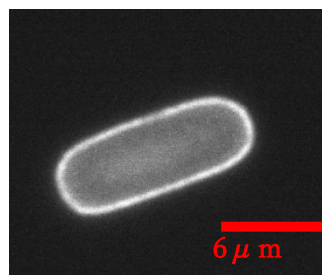


Fig.1 Fluorescence microscope image of suspended MoS₂

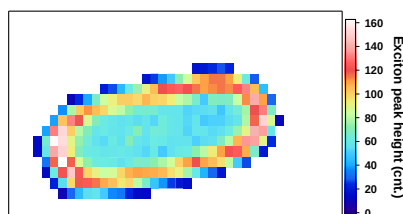


Fig. 2 Spatial mapping of excitonic luminescence peak intensities

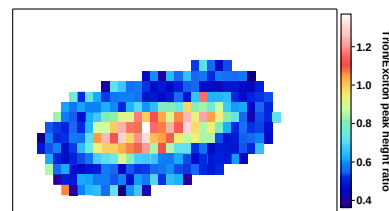


Fig.3 Photoluminescence intensity ratio of trions to excitons

キャリア密度による黒リン/プラズモニックナノ格子の吸収波長制御 Absorption wavelength control of black phosphorus/plasmonic nanogratings by carrier density

三菱電機株式会社 ○岩川 学, 福島 昌一郎, 嶋谷 政彰, 小川 新平
Mitsubishi Electric Corp.

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

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

【背景】我々は世界初となるグラフェン赤外線イメージセンサ¹や可視イメージセンサ²を報告した。さらに次世代型として黒リン等の2次元材料を応用した高機能赤外線イメージセンサを開発している。

【高機能化】現行のイメージセンサに特定の波長のみを検出する波長選択や偏光分布を識別する機能を付与することで、物体の温度差に基づく画像を得るだけでなく、火災検知やガス検知、自然物や人工物の判別などを画一的に判別可能な高機能赤外線イメージセンサの実現が期待できる。

【黒リン/プラズモニックナノ格子】Fig. 1(a)は前回提案した黒リンをプラズモニックナノ格子(PNG)上に形成した構造である^{3,4}。前回、PNGのプラズモン共鳴と黒リンの表面プラズモンが結合し、特定の偏光をもつ赤外線を波長選択的に吸収可能なこと、黒リンのエッジ構造とスリットの向きにより、両者の表面プラズモン共鳴の結合が変調されることから吸収波長がシフトすることを示した⁵。

【黒リンのキャリア密度変調】今回、吸収波長の変化量を増強することを目的として、黒リンのキャリア密度に対する波長シフトを検証した。前回のキャリア密度 $3.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ を $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ に増加させた場合の吸収率を解析した結果を Fig. 1(b)に示す。黒リンのキャリア密度(n)を増加させることで吸収波長が短波長側に大きくシフトすることが示された。これは電子密度が大きくなるほど、プラズモン共鳴波長が短波長化することから説明できる。本結果を用いることで、電圧変化のみで吸収波長が制御できる可能性を示している。

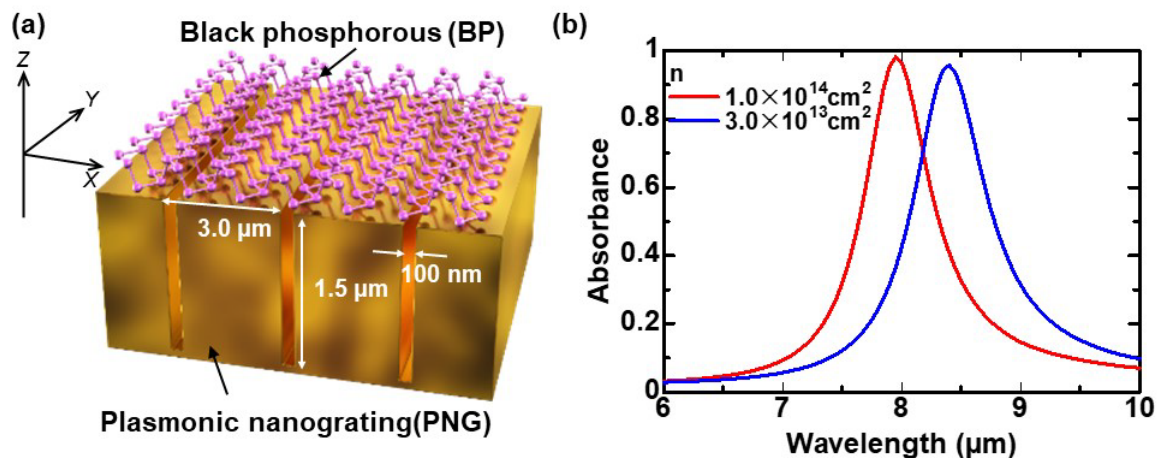


Fig.1 (a) Schematics of monolayer BP on PNG. (b) Absorbance spectra comparison with carrier density difference.

【参考文献】

1. 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.
2. 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.
3. S. Ogawa, et al., J. Appl. Phys. 136(19), 193101 (2024).
4. S. Ogawa and M. Kimata, Opt. Mater. Express 7(2), 633-640 (2017).
5. S. Ogawa, et al., J. Nanophotonics, 19(1), 016003 (2025).

Cs/O₂ 吸着 MoS₂ 表面の光支援熱電子放出と吸着状態の解析

Analysis of Photon-Enhanced Thermionic Emission and Adsorption State on

Cs/O₂ Adsorbed MoS₂ Surfaces

静大院工 °松嶋 力哉, 荻野 明久

Shizuoka Univ. °Rikiya Matsushima, Akihisa Ogino

E-mail: matsushima.rikiya.21@shizuoka.ac.jp

【はじめに】二硫化モリブデン(MoS₂)は1.2~1.8 eV の可視光領域にあたるバンドギャップを持つことから、光支援熱電子発電器の低温動作と高効率化が期待されている。光支援熱電子放出の向上には、エミッタ表面にセシウム(Cs)と酸素(O₂)を共吸着し仕事関数を低減することが有効であるが、その仕事関数低減効果は表面状態によって変化する。本研究では、MoS₂/n-Si と n-Si の光支援熱電子放出および熱電子放出を測定し、修正リチャードソンダッシュマンモデル(MRM)^[1]により吸着成分の数と脱離の温度依存性を評価し、表面の Cs/O₂ 吸着状態の同定を目的とした。

【実験方法】減圧熱 CVD 法により n-Si 基板上に MoS₂ を合成し、MoS₂/n-Si エミッタを作製した。作製したエミッタは真空容器内で Cs および O₂ を分圧約 10⁻⁵ Pa で供給し、エミッタ表面に Cs と O₂ の共吸着面を形成した。共吸着面の形成後、エミッタ温度 T_E を室温から 5 K/min で 770 K まで昇温し、エミッタ表面への LED 光の照射の有無による放出電流を測定した。

【結果と考察】図 1 に Cs/O₂ を共吸着させた MoS₂/n-Si エミッタと n-Si エミッタからの熱電子放出電流と、その MRM フィッティング結果 J_n を示す。熱電子放出電流値が MoS₂/n-Si エミッタに比べて n-Si エミッタの方が大きいことから、MoS₂ の仕事関数は n-Si よりも大きいと考えられる。また、MRM により測定された熱電子放出電流値から、初期被覆率および脱離エネルギーの異なる Cs/O₂ 吸着成分が、MoS₂ 表面には 9 種類、n-Si 表面には 10 種類存在すると推定された。MoS₂/n-Si エミッタおよび n-Si エミッタのいずれにおいても熱電子放出は約 400 K から始まり、約 450 K で極大値をとることから、Cs および O₂ は MoS₂ 表面および n-Si 表面の両方において、近い温度帯で脱離していると考えられる。脱離エネルギーが最も小さい J₁ 成分に関して、初期被覆率は MoS₂ 表面で 0.501、n-Si 表面で 0.467 であった。さらに、MoS₂ 表面における吸着成分の脱離エネルギーは n-Si 表面よりも大きいことがわかり、MoS₂ 表面の方が、初期被覆率の高い安定した Cs/O₂ 吸着成分を形成しやすいことが示唆された。

【参考文献】[1] K. Namura, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 051002 (2024). [2] Y. Goto and A. Ogino, Jpn. J. Appl. Phys. **62**, 075503 (2023).

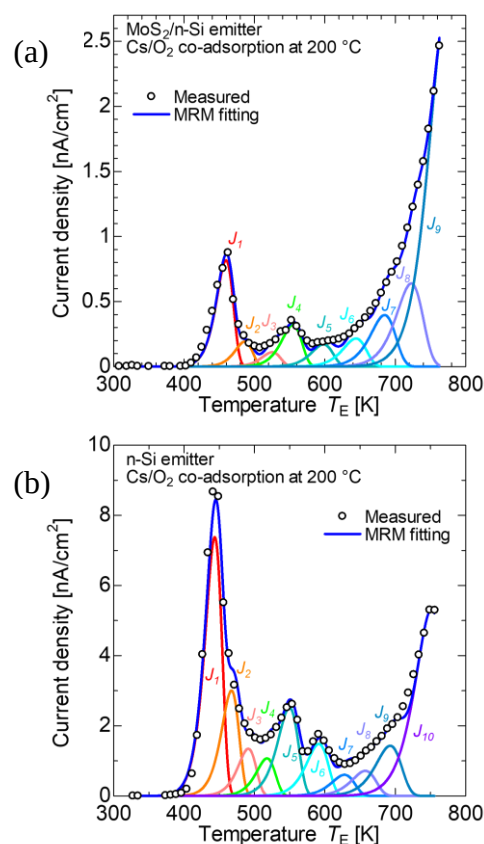


Fig.1 Thermionic emission current and MRM fitting from Cs/O₂ adsorbed (a) MoS₂/n-Si emitter and (b) n-Si emitter.

CNT-Modified Transition Metal Dichalcogenide Memristors for Brain-Inspired Nociceptive Emulation

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

[°]Durgadevi Elamaran¹, Masahiro Sakai¹ and Daisuke Kiriya¹

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

A nociceptor is a specialized type of sensory receptor found in neurons that detects harmful or noxious stimuli and quickly alerts the central nervous system to trigger an immediate motor response in both the human body and humanoid robots. In this work, we present a novel memristive device based on a hybrid structure of carbon nanotubes (CNTs) and molybdenum disulfide (MoS_2), engineered to mimic the fundamental characteristics of biological nociceptors. The CNT-modified 2D material based memristor exhibits tunable resistance states, strong nonlinearity, and robust hysteresis, enabling the emulation of key nociceptive features such as, threshold, no adaptation and sensitization. In this CNT-2D material-based memristor, carbon nanotubes (CNTs) are sparsely distributed over the 2D material channel and function as localized charge trap sites. When an external bias is applied, carriers become trapped or detrapped at these CNT locations, thereby modulating the local charge distribution in the 2D material (e.g., MoS_2 , WSe_2) and altering the overall device resistance. This interface-driven trapping mechanism allows for controllable, non-volatile switching behavior, without relying on filamentary conduction paths. For device fabrication, 2D material flakes were mechanically exfoliated onto a SiO_2 layer on a heavily doped p-type silicon substrate. Two-terminal Ti/Au electrodes were patterned using standard photolithography, followed by metal deposition and lift-off. A diluted CNT solution was then drop-cast onto the 2D material channel for 1 minute and dried using a nitrogen (N_2) blow, enabling the formation of localized trap sites. Fig. 1(a) illustrates the schematic of the fabricated CNT- MoS_2 memristor, where a noxious stimulus is applied as voltage pulses at the drain terminal, and the output current response is measured at the same terminal. Figs. 1(b) and 1(c) show the AFM images of the MoS_2 monolayer before and after CNT doping, respectively. After doping with the diluted CNT solution, the CNTs are well dispersed across the MoS_2 channel, serving as effective trap centers that enable memristive hysteresis and facilitate nociceptive behavior emulation.

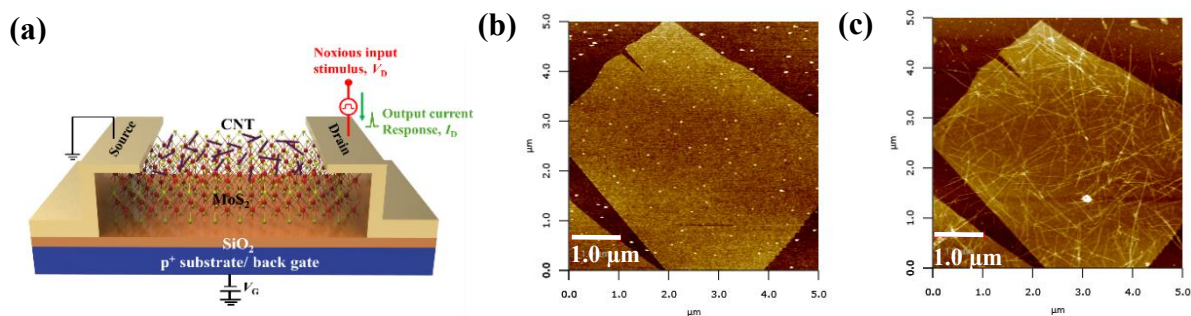


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the CNT-2D modified material-based nociceptor. (b) AFM image of an exfoliated MoS_2 monolayer prior to CNT doping. (c) After doping with a diluted CNT solution.

硫化ガリウムをバッファ層とする層状物質チャネル 電界効果トランジスタにおけるヒステリシスの低減

Hysteresis Reduction in Layered Material Channel Field-Effect Transistors with Gallium Sulfide as Buffer Layer

埼玉大院理工 ○椎名 嶺, リム ホンエン, 上野 啓司

Saitama Univ. °Rei Shiina, Hong En Lim, Keiji Ueno

E-mail: shiina.r.495@ms.saitama-u.ac.jp

【序論】チャネル層として MoS_2 などの層状半導体を用いる電界効果トランジスタ (FET) では、ゲート誘電体となる SiO_2 表面の凹凸や極性官能基によるキャリアトラップによって移動度が低下することが問題となる。先行研究において、バッファ層として層状絶縁性物質である GaS を用いることで、 h-BN を用いた場合と同様に移動度の向上が認められたが、同時にヒステリシスの増大が確認されたり。ヒステリシスの増大は、 GaS バッファ層中の硫黄欠陥による正電荷トラップに起因すると考えられている。本研究では GaS の厚さとヒステリシスの関係を調べるとともに、硫黄アニール処理を行うことでヒステリシスの低減を図った。

【実験】[FET 作製] 機械剥離した GaS 薄片を、ポリジメチルシロキサンシートを用いて SiO_2 (285 nm) / p^+Si 基板上に転写し、その厚さを原子間力顕微鏡により測定した。この GaS 上に、機械剥離した MoS_2 薄片を XYZ ステージを用いて転写した。続いてフォトリソグラフィとスパッタリングにより金電極を形成して FET (Fig. 1) を作製し、暗所・真空・室温下でその動作測定を行った。

[硫黄アニール処理] GaS 薄片を転写した後に、窒素を流しながら基板側を 400 または 500 °C、硫黄側を 180 °C で 10 分間加熱した (Fig. 2)。

【結果・考察】伝達特性のゲート電圧上昇時、下降時における線形部分を延長した X 切片から閾値電圧 (V_{th}) を求め、その差を閾値電圧差 ($V_{th,diff}$) とし、ヒステリシスの指標として用いた。作製した FET の閾値電圧差 ($V_{th,diff}$) (V) と GaS の厚さ (nm) の関係を Fig. 3 に示す。 GaS が厚いほど、閾値電圧差が増大することが分かった。また、硫黄アニール処理によってヒステリシスが大きく低減している。これらの結果から、ヒステリシスは GaS バッファ層表面及び内部の両方の硫黄欠陥によるものであることが明らかになった。

【参考文献】1) 田中彩音, 埼玉大学大学院理工学研究科修士論文 (2023)。

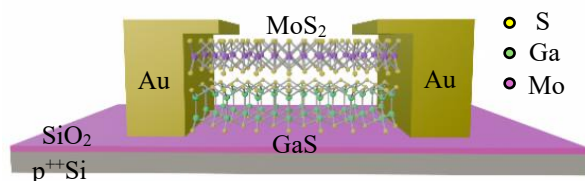


Fig. 1 Schematic diagram of FET

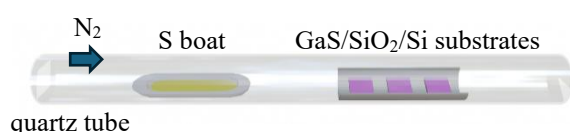


Fig. 2 S annealing furnace

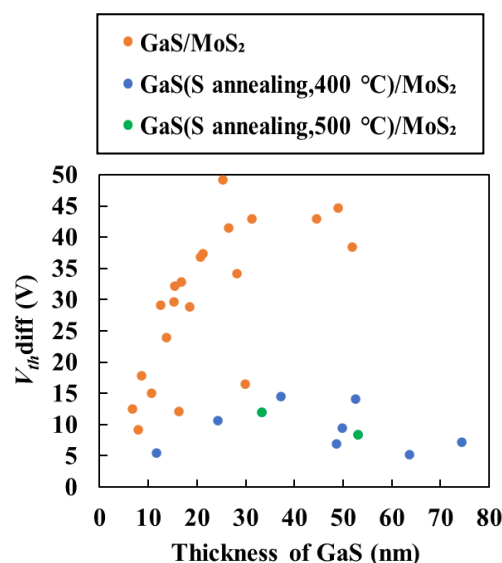


Fig. 3 Plot of threshold voltage difference ($V_{th,diff}$) (V) vs. thickness of GaS (nm)

MoS₂ とカーボンナノチューブをチャネルとする FET 型ガスセンサの 応答特性の比較

Gas response comparison of FETs with MoS₂ and carbon nanotube channels

九州大¹, 産総研², °稲葉 優文¹, 岡田 光博², 沖川 侑揮², 山田 貴壽²

Kyushu Univ.¹, AIST², °Masafumi Inaba¹, Mitsuhiro Okada², Yuki Okigawa², Takatoshi Yamada²

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

二硫化モリブデン (MoS₂) やカーボンナノチューブ(CNT)といった低次元材料は、その表面感度の高さからガスセンサとしての応用が期待されている。これらの材料は NO₂ ガスに対して応答を示すことがわかっている。一般に、大気中では MoS₂ は n 型、CNT は両極の特性を示し、それぞれ NO₂ ガスへの曝露によりしきい値電圧の変化が観測される。本研究では、これらの NO₂ ガス応答を比較し、両者のガス応答の特徴を見出すことを目的とした。

MoS₂ は MoO₃, S を原料とし、KBr を成長促進剤として加えた CVD 法で SiO₂/Si 表面に合成し、別の SiO₂/Si 基板へ転写後フォトリソグラフィと抵抗加熱蒸着を用いて電極 (Ti/Au, 5/50 nm) を形成した[1]。CNT は事前にパターンニングした Cr 電極(100 nm)上に、誘電泳動集積法により少量を架橋させた[2]。CNT は半導体純度 99% のものを用いた。両者のデバイスに対し、N₂ 中で加熱により初期化処理を施し、N₂ 希釈の 1 ppm NO₂ ガスを 2h 曝露した。

図 1 に(a)MoS₂-FET と (b) CNT-FET の NO₂ ガス曝露時間ごとの I_{DS} - V_{GS} 特性の変化を示す。ガス曝露前(0 min)、MoS₂ は n 型、CNT は両極性の特性を示した。ここで、MoS₂-FET の応答は、60min と 120min はほぼ重なっている。1 ppm NO₂ ガスに曝すと、双方のデバイスとも $V_{GS} > 0$ V の電子伝導領域において電流値の顕著な減少が確認された。これは、NO₂ ガスは MoS₂ および CNT 表面ではなく、それぞれ MoS₂/Ti、CNT/Cr の電極コンタクトにおいて、電子に対するショットキー障壁高さを増大させる効果があることを示している[3]。また、伝達特性からしきい値電圧の変化を評価したところ、CNT-FET では $V_{GS} < 0$ V の正孔伝導領域においてしきい値変動が確認できるのに対し、MoS₂-FET では電子伝導領域において、ほとんど変動が確認されなかった。ナノ材料自体のガス応答は、表面の欠陥にガス分子が吸着し、電荷状態が変化することにより発生することから、本研究で用いたしきい値変化が小さい MoS₂ は、欠陥が少ないことが予想される。CNT-FET では、CNT/CNT コンタクトなど、表面欠陥以外の反応サイトが存在するため、しきい値シフトが観測される。当日はより詳細な応答特性の比較を議論する。

参考文献

- [1] M. Okada *et al.*, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **7**, 3590 (2025).
- [2] M. Inaba *et al.*, *AIP Adv.* **14**, 035140 (2024).
- [3] S. Nakahara *et al.*, *AIP Adv.* **12**, 125302 (2022).

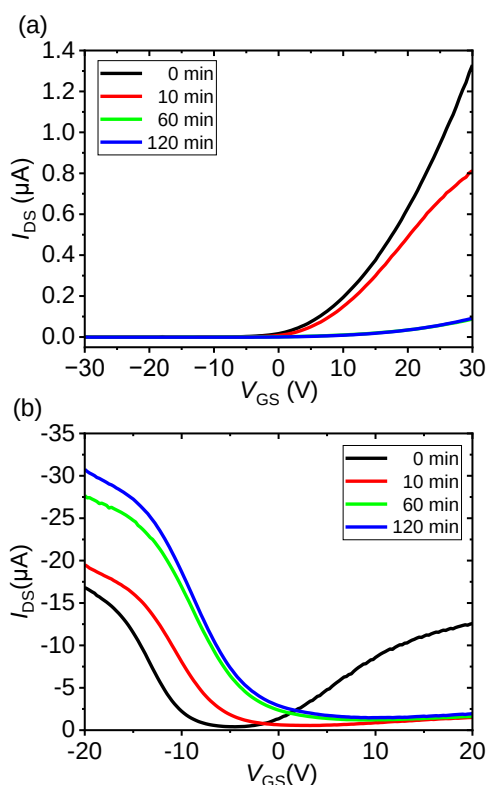


Fig. 1. I_{DS} - V_{GS} characteristics of (a) MoS₂-FET (b) CNT-FET during 1-ppm-NO₂ exposure.

Doping-dependent valley polarization induced by Mott transition in WSe₂/WS₂ moiré superlattice

Kyoto Univ.¹, [○]Zhiwei Li¹, Kazunari Matsuda¹, NIMS², Takashi Taniguchi² and Kenji Watanabe²

E-mail: li.zhiwei.54s@st.kyoto-u.ac.jp

The stacking of monolayer metal dichalcogenides (MX₂: M=Mo, W, X=S, Se) with slight lattice mismatch, creates a periodic moiré potential capable of confining electron-hole pairs (excitons). Among these heterostructures, the combination of WSe₂/WS₂ system exhibits the intriguing electronic properties arising from strong electron-electron interaction by moiré flat minibands, effectively described by Hubbard model [1]. These distinctive properties facilitate the exploration of many-body phenomena, including Mott transitions [2]. Such rich physics highlights the potential application of WSe₂/WS₂ system for tunable electronic and optical devices. The valley polarization of interlayer excitons has drawn significant attention due to its controllability through external electric- and magnetic-fields. Previous study has reported drastic changes in valley polarization of WSe₂/WS₂ heterostructure during the doping process [3]. Nevertheless, the underlying mechanisms governing valley polarization during the Mott transition remain elusive. The understanding of these mechanisms is essential for controlling of novel excitonic many-body states.

Here, we investigate the change of valley polarization in WSe₂/WS₂ system associated with the Mott transition via doping process. **Figure 1a** shows the two-dimensional photoluminescence (PL) of moiré exciton peak in WSe₂/WS₂ heterostructure with R-type stacking. The significant blueshift of 10 meV at electron-doped region (filling factor n , $n=1$) was observed (**Fig. 1(a)**), which is well consistent with the previous report [3]. The polarization- and time-resolved PL spectroscopy were carried out for investigation. We found enhancement in the degree of circular polarization (DOCP), which reached up from 15% at $n=0$ to 50% at $n=1$, in **Fig. 1(b)**. The increased DOCP indicates strong exciton correlation at the electron doping, which could be ascribed to the suppression of valley scattering. Moreover, the valley splitting observed at $n>1$ in **Fig. 1(c)** occurred even in the absence of the external magnetic field. We attributed this behavior to the fact that, at $n>1$, the newly doped electrons populate both the $-K$ and Q valleys, breaking the valley symmetry and inducing the splitting.

Our work establishes WSe₂/WS₂ moiré heterostructure as a tunable testbed for controlling the valley polarization through the Mott transitions by the doping process. Moreover, the valley splitting without the external magnetic field is also observed in the heterostructure system, which could contribute to the direct implications for designing the new generation quantum devices.

References

- [1] B. Gao et al., *Nat. Comm.* **15**, 2305 (2024).
- [2] Y. Shimazaki et al., *Nature* **580**, 472 (2020).
- [3] Z. Lian et al., *Nat. Phys.* **20**, 34 (2024).

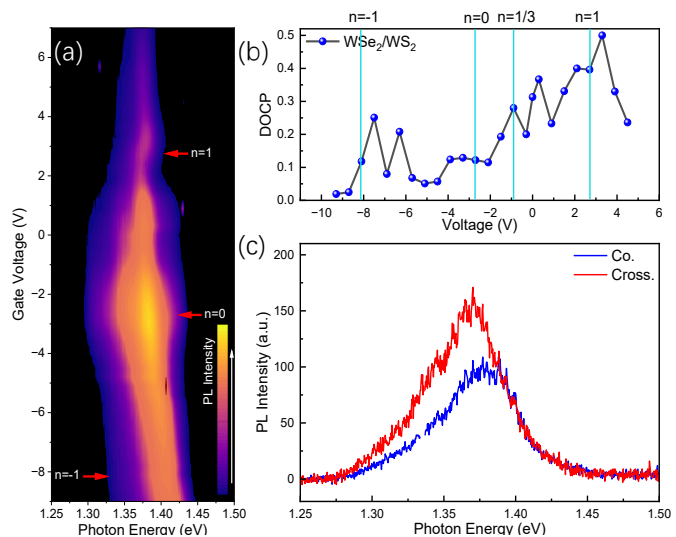


Figure 1. (a) Voltage-dependent PL spectra for R-stacked WSe₂/WS₂ device, (b) Voltage-dependent DOCP of WSe₂/WS₂ moiré exciton, (c) Valley splitting at $n>1$.

二次元磁性層状物質 CrPS₄ におけるバルク光起電力効果

Bulk photovoltaic effect in 2D magnetic layered materials CrPS₄

京都大学 エネルギー理工学研究所¹, 国立研究開発法人 物質・材料研究機構²

○朝田 秀一¹, 俣野 真一朗¹, 渡邊 賢司², 谷口 尚², 松田 一成¹

Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ.¹, National Institute for Material Science²

°Shuichi Asada¹, Shinichiro Matano¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², and Kazunari Matsuda¹

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の研究が基礎・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。更には磁性物質では、時間反転対称性の破れに起因したバルク光起電力がシフト電流と同時に発生することが報告された[1]。しかしながら、このような磁性物質における誘電性の関係と特異なバルク光起電力効果については未だ十分に理解されていない。そのような研究対象として、CrPS₄は磁性層状物質としては空気中で比較的安定性であり[2]、誘電性と磁性の両方を内包する物質として注目を集めている[3]。

そこで本研究では、二次元反強磁性層状物質であるCrPS₄薄層デバイスを作製し、強誘電転移特性を含む光電流デバイス特性を調べた。Fig.1の挿入図に示すように、CrPS₄薄層にグラフェン電極でコンタクトを取り、デバイス構造を作製した。このCrPS₄薄層デバイスに様々な電圧を印加し、その電流-電圧特性の変化を詳細に測定した。その結果、Fig. 1に示すように15 V以上の高電圧をデバイスに印加しながら測定した電流-電圧特性では、電圧の掃引方向により大きなヒステリシスを含む、非線形な振る舞いが観測された。更により大きな電圧印可では、ヒステリシスが增大する振る舞いが明確に観測されている。加えて、電圧印加による第二高調波発生(SHG)信号の測定から、強度と角度依存性の変化も観測された。このことから、CrPS₄の高電圧印加による強誘電転移が示唆される[4]。このことから、誘電性の変化とともに空間反転対称性の破れから、バルク光起電力効果の発生が期待され、それらの詳細について議論する。

[1] S. Asada *et al.*, *Nat. Commun.*, **16**, 4827 (2025).

[2] J. Son *et al.*, *ACS Nano*, **15**, 16904 (2021).

[3] F. Yao *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **20**, 609 (2025).

[4] Y. Bao *et al.*, *Nano Lett.*, **19**, 5019 (2019).

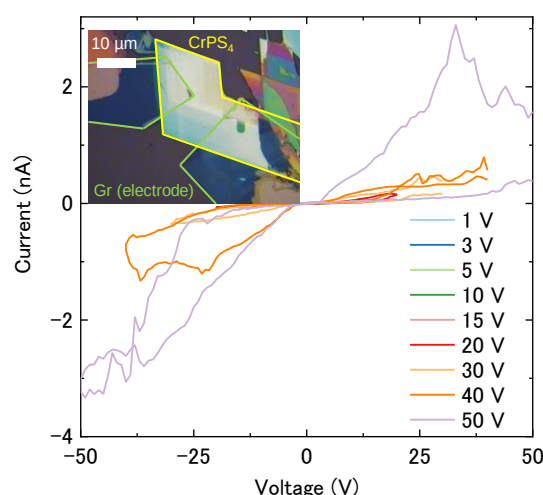


Fig. 1 CrPS₄ 薄層デバイスの各印加電圧における電流-電圧特性 (挿入図: デバイス光学像)

In-situ 硫黄蒸着による MoS₂ の電子・光学物性の変調

Modulation of the electronic and optical properties of MoS₂

by *in-situ* sulfur vapor deposition



法政大院理工¹, 防衛大電気電子工² ^{○(DC)}吉田 巧¹, 濱本 英幹¹, 石黒 康志², 高井 和之¹

Hosei Univ.¹, National Defense Acad.², [○]Takumi Yoshida¹, Hideki Hamamoto¹, Yasushi Ishiguro², Kazuyuki Takai¹

E-mail: takai@hosei.ac.jp

二硫化モリブデン (MoS₂) は簡便に単層試料 (1L-MoS₂) を得ることができるが、その過程で生じる硫黄空孔は電子供与体として働くだけでなくデバイス特性を低下させるため、硫黄空孔の補修に注目が集まっている[1]。本研究では 1L-MoS₂ を真空加熱し *in-situ* で硫黄蒸着した際の電気伝導度、PL・Raman スペクトルの変調を調べ、硫黄蒸着による 1L-MoS₂ の電子・光学物性への影響を評価した。

SiO₂ (285 nm) / Si 基板上に劈開法によって 1L-MoS₂ を得た後、電子線リソグラフィと真空蒸着によって FET 構造 (1L-MoS₂FET) を作製した。1L-MoS₂FET デバイスを高真空チャンバー内に取り付け、 4.9×10^{-4} Pa 以下まで真空排気したのちに 280 °C で 12 h 真空アニールをおこなった。脱ガスした 1L-MoS₂FET デバイスへ電気伝導度測定をおこなったのちに *in-situ* で硫黄蒸着をおこない、再び電気伝導度測定をおこなった。その後、硫黄蒸着と電気伝導度測定を繰り返しおこなった。また別の 1L-MoS₂ を同様に真空アニール、3 h 硫黄蒸着し PL・Raman スペクトルを測定した。

Fig.1 に硫黄蒸着前 (0 h) との閾値電圧差 ΔV_{TH} と移動度 μ の硫黄蒸着時間依存性を示す。硫黄蒸着時間の増加とともに ΔV_{TH} は増大し徐々に飽和傾向を示すが、 μ はほぼ変化しなかった。 ΔV_{TH} の増大はホールドーピングを意味し、硫黄空孔由来の電子ドーピングの解消を示唆している。

Fig.2 に中性励起子由来の PL ピーク A^0 の割合 A^0 / A と欠陥に由来する Raman ピークの割合 LA / E' の相関を示す。硫黄蒸着により A^0 / A は増加し、 LA / E' は減少した。PL における A^0 / A の増加はホールドーピングを意味し、電気伝導度測定の結果と一致している。また Raman スペクトルにおける LA / E' の減少は硫黄蒸着による欠陥の減少を示唆しており、空孔由来の電子ドーピングが硫黄空孔補修により解消されたと考えられる。一方、硫黄蒸着時の 1L-MoS₂ 中の空孔との反応温度が硫黄空孔修復へ影響を与える可能性がある[2]。硫黄蒸着時の 1L-MoS₂ 温度条件を変化させたが、各条件 (25 °C, 200 °C) は同様の变化傾向を示した。これは 1L-MoS₂ 中の空孔という表面に露出した欠陥サイトでの反応であるため活性化障壁が低く、室温でも硫黄空孔修復が進行することを示唆している。当日の発表では硫黄蒸着時の 1L-MoS₂ 温度条件を変化させた際の電気伝導度測定結果についても紹介する予定である。

[1] T. Yanase *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 10462–10469 (2020)., [2] T. Yoshida *et al.*, JSAP 72nd Spring Meeting (2025).

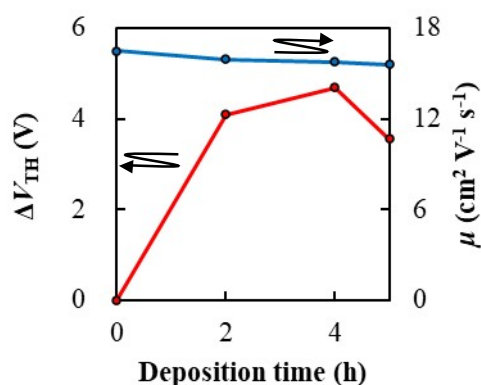


Fig.1 Sulfur deposition time dependence of ΔV_{TH} and μ

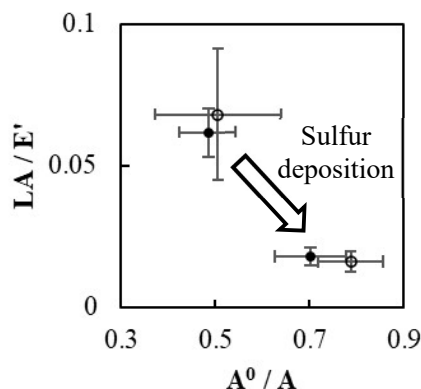


Fig.2 LA / E' vs A^0 / A before / after Sulfur deposition at 25 °C (closed) and 200 °C (open)

MoTe₂ を用いたメモリ、セレクトデバイス動作と素子構造の改善

Structural Optimization of Memory and Selector Devices Based on MoTe₂

東京電機大学¹, NIMS², 東京工科大学³, [○]宇澤拳太郎¹, 筒井博隆¹, 岩崎拓哉², 早川竜馬²,
渡邊賢司², 谷口尚², 中弘周³, 若山裕², 森山悟士¹

Tokyo Denki Univ.¹, NIMS², Tokyo Univ. Tech.³, [○]Kentaro Uzawa¹, Hirotaka Tsutsui¹,

Takuya Iwasaki², Ryoma Hayakawa², Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi²,

Shu Nakaharai³, Yutaka Wakayama², Satoshi Moriyama¹

E-mail: 24kmj04@ms.dendai.ac.jp

近年、二次元材料を用いたメモリデバイスの素子開発が活発に研究されている。特に、遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenides, TMDCs)は、電子物性が大きく異なる結晶構造を持つという特性を有しており、その構造変化を利用した相変化デバイスとしての応用が注目されている[1,2]。前回我々は、TMDCの一つである2H-MoTe₂をグラファイト(Gr)で挟み込んだ原子層積層構造素子においてセレクト動作が発現することを報告した[3]。今回、2H-MoTe₂(2H)を1T'-MoTe₂(1T')で挟み込んだ原子層積層構造においてメモリ素子として動作することを実証し、さらに、絶縁材料である六方晶窒化ホウ素(h-BN)を用いて原子層積層構造における素子構造改善を実施した結果を報告する。

機械的剝離法により薄膜材料を取得して、ドライ転写法を用いて原子層積層構造を作製した[4]。Fig.1(a)には、1T'/2H/1T'積層構造の模式図およびその電流電圧特性を示す。正バイアスを印加すると低抵抗状態に遷移し、続いて負バイアスにより高抵抗状態へと戻るメモリ動作が確認された。また、Fig.1(b)には、Gr/2H/Gr積層構造の模式図およびその電流電圧特性を示す。電圧をスイープすると、電流が特定のしきい値で急激に増加・減少するヒステリシス特性が観測され、両極性でセレクト素子としての動作が観測された。講演では、Fig.1に示した構造の特性評価に加えて、それぞれの構造をh-BNを用いて素子構造の改善を施した素子の電気伝導特性について議論する。

本研究の一部は、文科省 ARIM 事業 (25NM5301) の支援を受けて実施された。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23K21066 の助成を受けたものである。

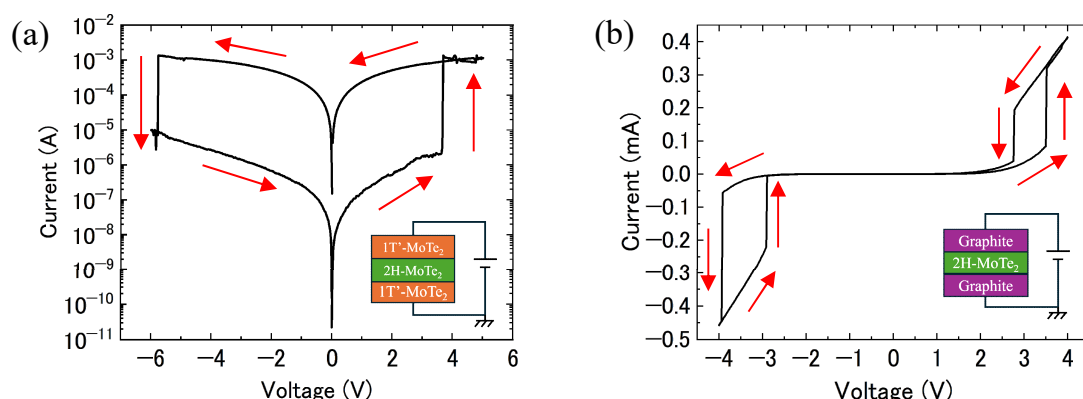


Fig.1 Schematic diagrams and I-V curves of the devices: (a)1T'/2H/1T' (b)Gr/2H/Gr

[1] K. A. N. Duerloo and E. J. Reed, *ACS NANO*, **10**, 289, 2016. [2] F. Zhang, *et al*, *Nature Materials*, **18**, 55, 2019. [3] 熊谷直紀他、2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-P01-58. [4] T. Iwasaki, *et al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 8533, 2020.

WSe₂ 上への F6-TCNNQ 単層膜によるデュアルゲート FET の特性向上

Performance enhancement of dual-gate FET using F6-TCNNQ monolayer on WSe₂

千葉大院¹, 横国大院², 東京科学大院³, [○]松田 健生¹, 野口 裕士¹, 瀬戸 大暉¹,

柯 夢南², 熊谷 翔平³, 岡本 敏宏³, 青木 伸之¹

Chiba Univ.¹, Yokohama National Univ.², Science Tokyo Univ.³, [○]Kensho Matsuda¹, Yuto Noguchi¹,

Taiki Seto¹, Mengnan Ke², Shohei Kumagai³, Toshihiro Okamoto³, Nobuyuki Aoki¹

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.jp

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、従来の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や原子層堆積法 (ALD) による絶縁膜成膜技術は確立されていなかった。これまでの研究より WSe₂ 上への F6-TCNNQ 成膜によって WSe₂ に対する電荷移動による p 型ドーピング効果や、WSe₂ 上への F6-TCNNQ 単層膜成膜技術と ALD シード層としての活用について報告を行ってきた。またこれらの技術を応用し、WSe₂ 上へ F6-TCNNQ 単層膜を成膜することで WSe₂ に対して p 型ドーピングを行うとともに、F6-TCNNQ 単層膜上に ALD によって絶縁膜成膜を行うことによるデュアルゲート FET を実現させた。しかしながら SiO₂ 上において作製したデバイスであったためプロセスが進行するにしたがってヒステリシス等が悪化し、さらにバックゲート特性も劣化してしまうという課題を抱えていた (Fig. 1)。一方でトランスファープロセスを用いると有機残渣等の表面汚染により理想的な界面に対する評価が行えないという問題があった。そこで本研究ではバックゲートとして *h*-BN を用いたデュアルゲート FET を作製し、デュアルゲート FET の特性改善と SiO₂ 上に作製した FET との比較により特性劣化の原因追及を試みた。加えてドライトランスファー後の有機残渣除去プロセスによって理想的な WSe₂/F6-TCNNQ 界面の実現についても試みた。

金属バックゲートを作製し、機械的剥離によって得られた *h*-BN と数層の WSe₂ をドライトランスファーによって積層させた。その後ドライトランスファープロセスによって付着した有機残渣を原子間力顕微鏡のコンタクトモードを用いて除去し、Pt/Au によって sd 電極を作製した。このような FET 試料に対し、真空管状炉内で F6-TCNNQ 結晶を 160 °C 20 分加熱して昇華させ、同一管内で温度を維持した WSe₂ 結晶上に成膜した。その後 *in situ* で真空アニールと分子成膜を繰り返し行うことで被覆率の向上を計った。これにより得た均一性の高い F6-TCNNQ 単分子膜を ALD シード層として用いて Al₂O₃ 膜を成膜し、ゲート絶縁層とした用いることで、デュアルゲート構造を作製した。本研究は東京エレクトロン(株)の支援を受けて行われた。

[1] L. Wang, et al., Science, **342**, pp.614 (2013).

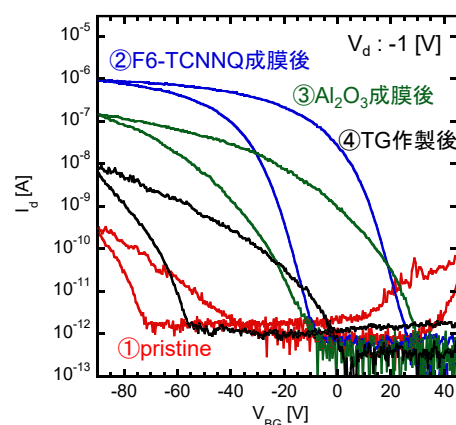


Fig. 1 Back-gate characteristics of WSe₂-FET on SiO₂. ①Pristine, ②after deposition of F6-TCNNQ, ③after Al₂O₃ deposition via F6-TCNNQ monolayer, ④ after top-gate fabrication.

MoTe₂ を用いた抵抗変化型デバイスのスイッチング応答評価

Characterization of switching response of MoTe₂-based resistive switching devices

東京電機大学¹, NIMS², 東京工科大学³, [○]筒井博隆¹, 宇澤拳太郎¹, 岩崎拓哉², 早川竜馬²,
渡邊賢司², 谷口尚², 中払周³, 若山裕², 森山悟士¹

Tokyo Denki Univ.¹, NIMS², Tokyo Univ. Tech.³ [○]Hiroataka Tsutsui¹, Kentaro Uzawa¹, Takuya
Iwasaki², Ryoma Hayakawa², Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Shu Nakaharai³, Yutaka
Wakayama², Satoshi Moriyama¹

E-mail: 24kmj26@ms.dendai.ac.jp

近年、原子層材料である遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenides, TMDCs)のデバイス応用に注目が集まっている [1-3]。我々は、TMDC の一つである MoTe₂ 薄膜を同じ原子層材料であるグラファイト (Gr) で挟み込んだ縦型積層スイッチングデバイスにおいてセレクト動作が発現することを報告した [4]。今回、前回と同様の原子層積層構造のデバイスを作製し、そのスイッチング応答速度を評価したので、その結果を報告する。

原子層材料である MoTe₂、グラファイトの取り出しと積層構造の作製は、機械的剥離法及びポリマースタンプを用いたドライ転写法を用いた [5]。Fig.1(a)に積層構造の模式図及びその電流電圧特性を、Fig.1(b)にスイッチング応答速度の測定結果を示す。印加電圧の変化に追従して測定限界の 10 μ s 以下で応答していることを確認した。講演では応答速度評価に加え、MoTe₂ にゲート電圧印加を可能としたデバイス構造を作製し、その電気伝導特性についても議論する。

本研究の一部は、文科省 ARIM 事業 (25NM5392) の支援を受けて実施された。本研究の一部は、JSPS 科研費 JP23K21066 の助成を受けたものである。

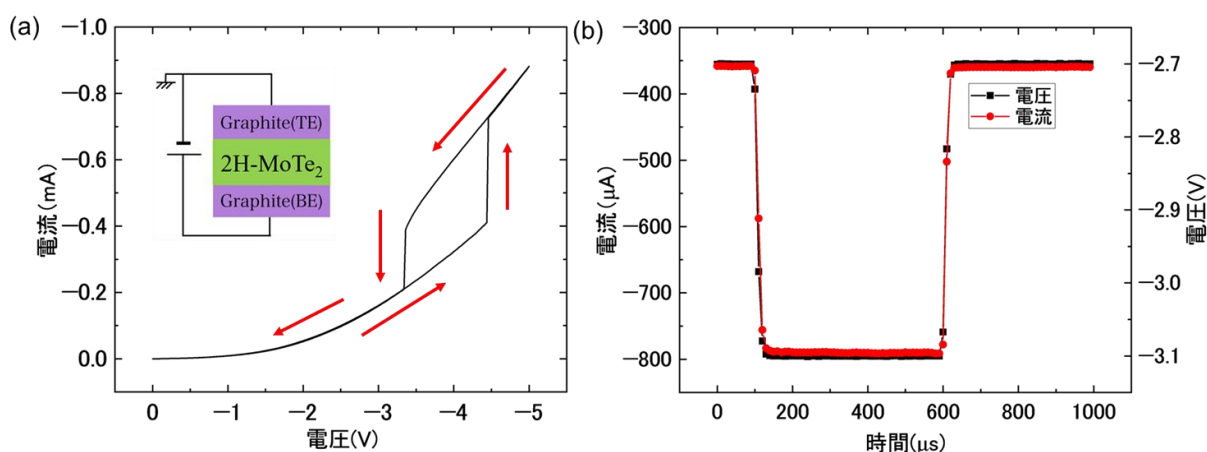


Fig.1 (a) Schematic of the device structure and I-V curves.

(b) Device pulse response.

[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] 熊谷直紀他、2024 年第 85 回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-P01-58. [5] T. Iwasaki, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**, 8533, 2020.

MoS₂ 転写に特化した UV テープの開発とトランジスタ応用

Development of UV tape transfer of MoS₂ for fabrication of transistors

九大院総理工¹, 日東電工², 九大半導体セ³ ○長谷川 菜花¹, 深町 悟¹, 中谷 真季¹, 内田 愛佳¹,

本田 哲士², 保井 淳², 吾郷 浩樹^{1,3}

Kyushu Univ.^a, Nitto Denko^b ○Nanaka Hasegawa,^a Satoru Fukamachi,^a Maki Nakatani,^a

Aika Uchida,^a Satoshi Honda,^b Atsushi Yasui,^b Hiroki Ago^a

E-mail: ago.hiroki.974@m.kyushu-u.ac.jp

【背景】次世代半導体のチャネル材料として二硫化モリブデン (MoS₂) をはじめとする遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) が注目されている。大面積の TMD はサファイア基板上に合成されるが、デバイス応用のためには SiO₂ 基板やフレキシブル基板などへの転写が必要である。広く用いられている PMMA などの高分子を保護膜として使う転写法は、TMD 膜が破れやすい、高分子残渣が生ずる、高分子除去に有機溶媒が必要でプラスチック基板などへの転写が困難、などの課題があった。一方、TMD トランジスタにおいては、金属電極の蒸着時に TMD チャネルがダメージを受けて特性が低下する、という報告が多くなされている。

最近、我々は UV 光の照射によって粘着力が大きく変化するテープに着目し、グラフェンを清浄、かつ高効率に転写できる UV テープと転写プロセスの開発している [1]。本研究では、MoS₂ の転写に特化した UV テープと転写プロセスを検討するとともに、電極蒸着のダメージを避けるため、電極も UV テープで転写して MoS₂ のトランジスタを作製することを試みたので報告する。

【結果と考察】MoS₂の単層膜は CVD 法によってサファイア c 面基板上に合成した [2]。この MoS₂ 全面膜に UV テープを貼り付け、UV 光を短時間照射した後、水中で MoS₂をサファイア基板から剥離した (図 1(a))。その後、UV テープ/MoS₂を SiO₂ 基板に貼り付け、加熱しながらテープのみを剥離した。UV テープの組成の最適化を行った結果、光学顕微鏡観察では、99%以上の転写率で MoS₂膜を転写することができた。さらに、図 1(b,c)に示すように、テープ転写した MoS₂の表面は、PMMA で転写したものよりも残渣が極めて少ないことが確認できた。

次に、この転写した MoS₂に対して、金属電極も UV テープで転写することで、テープ転写のみによってデバイス作製することを試みた。その結果、図 1(d)に示すように MoS₂のバックゲートトランジスタを作製することができた。本プロセスは MoS₂ チャネルには電極蒸着を行わないことから、van der Waals コンタクトとなってより高い特性が期待できると考えている。

本研究で用いた UV テープは機械的に柔軟であり、転写時に有機溶媒が不要で、テープの種類によって WS₂や hBN の転写もできることから、二次元材料を用いた高度なヘテロ構造デバイスの有力な作製手法になると期待される。

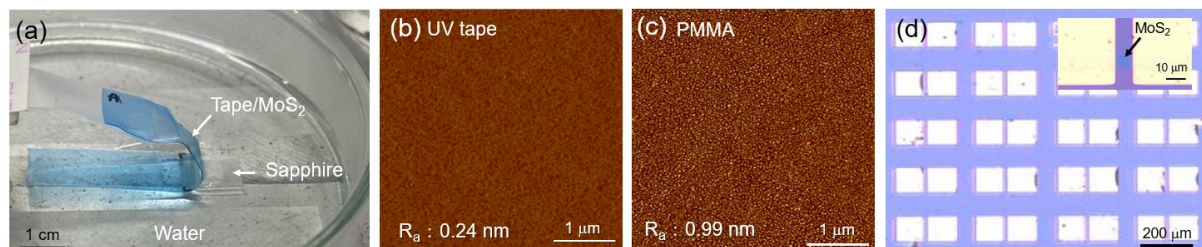


Figure 1. (a) Photograph showing the delamination of a CVD-MoS₂ sheet from sapphire surface. AFM images of MoS₂ transferred by the UV tape (b) and PMMA (c). (d) Optical images of MoS₂-FETs fabricated by transferring metal electrodes by the different UV tape.

[1] M. Nakatani *et al.*, *Nature Electron.* **7**, 119 (2024)

[2] K. Suenaga *et al.*, *ACS Nano*, **12**, 10032 (2018)

TaS₂ 上にオゾン酸化形成した TaO_x 膜をゲート誘電体とする MoS₂ FET のヒステリシス特性

Hysteresis properties of MoS₂ FETs with TaO_x gate dielectrics grown on TaS₂

関西大院理工¹, 埼玉大院理工², [○](M2) 佐橋悠太郎¹, 稲田貢¹, 上野啓司², 山本真人¹

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

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

酸化タンタルは 20 以上の高い比誘電率を有することから、二次元半導体電界効果トランジスタ (FET) におけるゲート誘電体への応用が期待されている。これまでは、TaS₂ を大気酸化やプラズマ酸化することで得られた TaO_x 膜をゲート誘電体とする MoS₂ FET が作製されており^{1,2}、低電圧動作に加え、伝達特性におけるヒステリシスが非常に小さいことが示されている。一方、我々は TaS₂ をオゾン酸化して形成した TaO_x を用いて MoS₂ FET を作製しており、過去の研究同様に 1V 以下の低電圧動作を報告している³。本研究では、TaS₂ のオゾン酸化によって得られた TaO_x をゲート誘電体とする MoS₂ FET のヒステリシス特性を評価した。

TaS₂ はバルク単結晶から Si/SiO₂(90 nm) 基板上に機械剥離した。フォトリソグラフィーと抵抗加熱蒸着によって TaS₂ 上にゲートとなる Ni(20 nm)/Au(100 nm) 電極を形成した後、オゾン雰囲気中で 250°C、5 分間加熱することで TaS₂ 表面に TaO_x 膜を形成した。次に、別基板上に機械剥離した MoS₂ を TaO_x/TaS₂ 上にドライ転写し Ni(20 nm)/Au(100 nm) を蒸着することで、ソース・ドレイン電極を作製した (Fig. 1a)。作製した MoS₂ FET の評価は室温、真空中 (~10⁻² Pa)、暗所で行った。

Figure 1b に示すように、TaO_x をゲート誘電体とする MoS₂ FET は反時計周りのヒステリシスを示した。このヒステリシスは SiO₂ をゲート誘電体とした場合に通常みられるヒステリシスとは逆方向であり、TaO_x/MoS₂ 界面や MoS₂ 表面における電荷トラップに依るものではないと考えられる。過去の研究では、スパッタ成膜した Ta₂O₅ をゲート誘電体とした ZnO FET において同様の反時計回りのヒステリシスが観測されており、これは Ta₂O₅ 膜中に存在する酸素欠陥がゲート電界によって移動したことによって生じたと考えられている⁴。したがって、TaS₂ をオゾン酸化したことで形成した TaO_x 中にも酸化欠陥が存在し、正のゲート電圧を印加することで酸素欠陥が MoS₂/TaO_x 界面付近に移動し、一方で酸素イオンは TaO_x/TaS₂ 界面付近に移動することで TaO_x 内に電場が形成されヒステリシスが生じたと考えられる (Fig. 1c)。当日の講演では、伝達特性のゲートスキャン速度依存性や温度依存性も報告する。

(1) Chamlagain *et al.*, 2D Mater., 4, 031002 (2017), (2) Takeuchi *et al.*, Nanotechnology, 33, 375204 (2022), (3) 佐橋他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P07-61, (4) Pillai *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 1609 (2017)

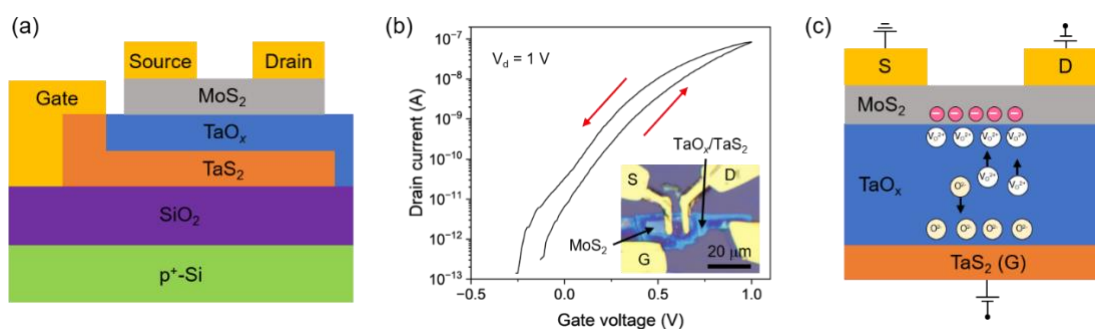


Figure 1. (a) Schematic image of a MoS₂ FET with a TaO_x gate dielectric. (b) Transfer curve of the MoS₂ FET. The red arrows indicate the gate sweep directions. The inset shows the optical image of the device. (c) Drift of oxygen vacancies and oxygen ions in TaO_x under gating.

Observation of Shift Current in Bulk GeSe during Antiferroelectric to Ferroelectric Phase Transition

Institute of Advanced Energy, Kyoto University, °Joanne Martinez, Shinichiro Matano,
and Kazunari Matsuda

E-mail: joanne.martinez.74f@st.kyoto-u.ac.jp

Recently, the bulk photovoltaic effects have intensively been studied in two-dimensional materials for emerging solar cell devices without the requirement of p - n junction. The group IV monochalcogenides MX (M=Ge, Sn, X=S, Se) have gained much attention due to the non-centrosymmetry in their monolayer form, in which a large bulk photovoltaic effects such as shift current are theoretically expected [1]. Recently, it has been reported that GeSe shows anti-ferroelectricity (AFE) and ferroelectricity (FE), and an AFE-FE phase transition that can be induced by an electric field [2]. Therefore, it is expected that it is possible to observe the shift current in the GeSe due to the breaking of its centrosymmetry by an electric field [3].

In this work, we have studied the electric field induced current-voltage (I - V) characteristics of bulk GeSe devices under the light illumination. Figure 1a shows the current-voltage characteristics under varying the sweep-voltage. In the application of lower voltage (< 10 V), the current-voltage curve shows the almost linear behaviors, however the nonlinear large-hysteresis are clearly observed. These results suggest that the electric-field induced AFE-FE transition. Figure 1b shows the spontaneous photocurrent at 0 V as a function of applied voltages. Above higher applied voltage (> 12 V), the significant increases of spontaneous current as shift current are clearly observed. Furthermore, we will also discuss the results of second harmonic generation (SHG), reflecting the breaking of inversion symmetry in GeSe devices by applying the bias-voltage.

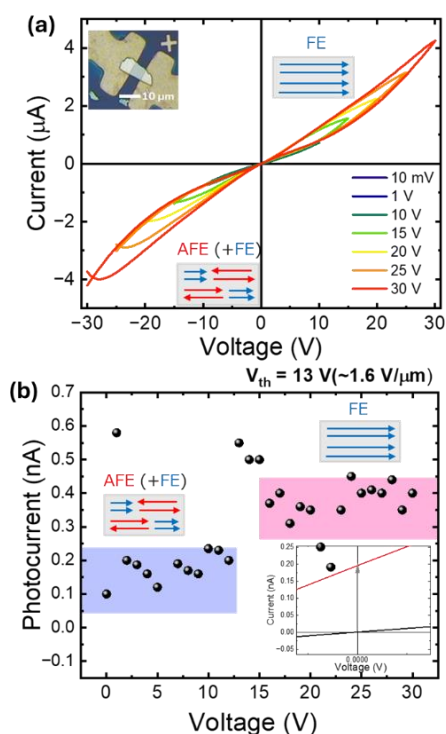


Figure 1. (a) I - V curve hysteresis loops with applying the various bias-voltages. (b) Shift current measurements with I - V curve

- [1] R. Rampi *et al.*, npj Comput. Mater. 3, 54 (2017).
- [2] Z. Gaun *et al.*, ACS Nano, 16, 1308 (2022).
- [3] Y. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 120, 013103 (2022).

遷移金属ダイカルコゲナイドの金剥離と残渣評価

Gold-Mediated Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides and Residue Evaluation

千葉大物質¹, [○](M1)中村 優友¹, (M2)中山祐輔¹, (D1)衡彦君¹, 青木伸之¹

Chiba Univ.¹, [○]Yusuke Nakamura¹, Yusuke Nakayama¹, Yanjun Heng¹, Nobuyuki Aoki¹

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.jp

グラフェンの単離に始まり、これまで多種多様な性質の二次元層状物質が発見されてきた。これらは各層が van der Waals 力によって積層しており、面直方向にダングリングボンドを持たない。そのため、異なる物質同士での再積層が可能となり、van der Waals ヘテロ構造という新たな概念が誕生、様々なデバイス構造が研究されてきた。特に、 MoS_2 や WSe_2 といった遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、デバイスのさらなる微細化を可能にする次世代半導体材料として近年注目されている。単層は厚さ 1 nm に満たない究極的な薄さを誇り、その特異な性質から光電子デバイスや、量子デバイスなどとしても研究が進められている。

TMDC の薄層を得る方法には、テープを用いた機械剥離法や化学気相成長法(CVD)、スパッタリング法などがあり、特に機械剥離は結晶性の優れた薄層が得られる方法として広く知られている。しかし、歩留まりの悪さや、結晶の小ささ、テープ由来の有機残渣の付着などの問題点から、デバイスの量産化には適していない。

この解決策として考案されたのが金剥離法である。金(Au)は TMDC のカルコゲン原子(特に S)に対して強い親和性があり、40-50 kcal/mol 程度の結合強度で相互作用を形成し[1]、これは通常の剥離基板として用いられる SiO_2 と TMDC のものよりも大きい。このことから、従来の機械剥離よりも歩留まり良く単層が得られ、また、結晶とテープを金の薄膜が隔てることで、結晶上に有機残渣が残りにくい。

本研究では、TMDC のうち MoS_2 を対象にし、歩留まりの良い金剥離法の確立と、表面の残渣を完全に無くすプロセスの開発及び、得られた単層のデバイスへの応用を目指した。また、一般的には熱蒸着や電子ビーム蒸着などで行われる金の製膜を簡易スパッタ装置で代替することで、プロセスの簡略化が可能かなども検討した。

[1] Evangelina Pensa *et al.* *Acc. Chem. Res.* 2012, **45**, 1183–1192

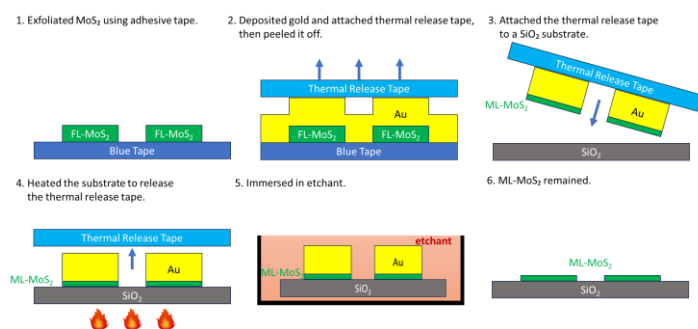


Fig.1 Process flow

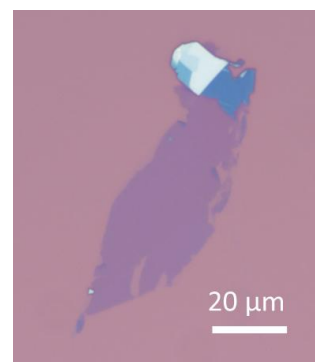


Fig.2 ML-MoS_2

17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials | Oral presentation : 17.1 Carbon nanotubes & other nanocarbon materials

[7p-S203-1~13] 17.1 Carbon nanotubes & other nanocarbon materials

[7p-S203-1]

High sensitivity of CO₂ gas response by polymer-wrapped single-walled carbon nanotubes without the need for semi-metallic separation

○(M2)Koshin Tanaka¹, Naoki Tanaka^{1,2}, Masafumi Inaba³, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,4} (1.Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2.I2CNER, Kyushu Univ., 3.Grad. Sch. Inf. Sci. & Electr. Eng., Kyushu Univ., 4.CMS, Kyushu Univ.)

[7p-S203-2]

Evaluation for responsiveness of hydrogen gas sensor using carbon-nanotube-composite-paper with different surface areas

○Hiromasa Aoyama¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3} (1.College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ, 2.Mitsubishi Materials, 3.IIMS, Yokohama Nat'l Univ.)

[7p-S203-3]

Surface cleaning of carbon nanotubes via electrochemical gas evolution reactions

○Haruki Uchiyama¹, Yudai Yoshikawa¹, Yutaka Ohno^{1,2} (1.Nagoya Univ., 2.IMaSS, Nagoya Univ.)

[7p-S203-4]

Development of moisture sensors using carbon-nanotube-composite-paper

○Riku Kobayashi¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3} (1.Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2.Mitsubishi Materials, 3.Yokohama Nat'l Univ.)

[7p-S203-5]

Structural and gas sensing characteristics of single-walled carbon nanotube thin film formed by electro-spray deposition

○(M1)Ryo Kuchino¹, Yuto Nishizono¹, Xinyi Fu², Shuhei Ichikawa¹, Kazunobu Kojima¹, Naoki Komatsu², Hiroshi Tabata¹ (1.UOsaka., 2.Kyoto Univ.)

[7p-S203-6]

Investigation of new n-type conversion method for CNT-composite thread composing Peltier thread

○Kotaro Utsumi¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Yokohama Nat'l Univ., 2.IIMS, Yokohama Nat'l Univ.)

[7p-S203-7]

Efficient thermal defect healing of commercially available single-walled carbon nanotubes using a CO₂-assisted multiple-cycle approach

○Man Shen¹, Taiki Inoue¹, Yoshihiro Kobayashi¹ (1.UOsaka)

[7p-S203-8]

Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron Azaphthalocyanines: Systematic Variation with the Number of Nitrogen Substituents

○Takayuki Morishima¹, Akira Sumiyoshi¹, Ranferi Cancino Betancourt¹, Shota Sato¹, Jun Nakamura¹ (1.The Univ. of Electro-Communications)

[7p-S203-9]

N-type doping by H₂/Ar annealing treatment for paper transistors based on carbon-nanotube-composite papers.

○Gakuto Hayashi¹, Takahide Oya^{1,2} (1.Grad. School Eng. Sci., Yokohama National Univ., 2.IMS, Yokohama National Univ.)

[7p-S203-10]

Synthesis of CNT forests via solution-based catalyst formation and thermal resistance measurements

○(M1)Yoshinao Murakami¹, Inoue Yoku¹, Takayuki Nakano¹ (1.Shizuoka Univ.)

[7p-S203-11]

CNT Growth by CVD, Using Waste Plastic as Carbon Source and Air as Carrier Gas

○Kotaro Takanashi¹, Yuuki Tanaka¹, Seinosuke Hattori¹, Takashi Ikuno¹ (1.Tokyo Univ. of Sci.)

[7p-S203-12]

In situ XAFS analysis of growth process of single-walled carbon nanotubes with Fe catalyst: effect of carrier gas during heating

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

[7p-S203-13]

Electronic-type dependence and interfacial dynamics in CNT catalytic etching

○Keigo Otsuka¹, Shigeo Maruyama^{1,2,3} (1.Univ. of Tokyo, 2.Zhejiang Univ., 3.Nagoya Univ.)

半金分離不要なポリマー被覆による 単層カーボンナノチューブの CO₂ ガス応答の高感度化

High sensitivity of CO₂ gas response by polymer-wrapped
single-walled carbon nanotubes without the need for semi-metallic separation

九大院工¹, 九大 I²CNER², 九大院シス情³, 九大 CMS⁴

○(M2) 田中 航慎¹, 田中 直樹^{1,2}, 稲葉 優文³, 藤ヶ谷 剛彦^{1,2,4}

Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.¹, I²CNER, Kyushu Univ.²,

Graduate School of Information Science and Electrical Engineering, Kyushu Univ.³,

Center for Molecular Systems, Kyushu Univ.⁴,

○Koshin Tanaka¹, Naoki Tanaka^{1,2}, Masafumi Inaba³, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,4}

E-mail: tanaka.koshin.616@s.kyushu-u.ac.jp

【緒言】

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、半導体特性と高い比表面積を有する炭素材料であり、CO₂ 吸着によって電気抵抗の変化を示す性質から、優れた CO₂ 検出材料として注目される^[1]。従来、CO₂ 応答の高感度化のために半導体性 SWCNT の抽出が検討されてきたが、低い分離効率や煩雑な操作が課題とされてきた^[2]。

そこで本研究では、半導体抽出を行わずに CO₂ 応答感度の向上を図る手法として、SWCNT 表面へのポリマー被覆に着目した。ポリマー被覆は、SWCNT の分散剤として機能するだけでなく、ポリマー構造に基づいた CO₂ 特異的な相互作用部位の付与や SWCNT の電子物性変調の両立に期待できる。本研究では、ポリマーとしてポリベンズイミダゾール (PBI) とポリビニルピロリドン (PVP) を用いて、ポリマー被覆 SWCNT を作製し、これらの CO₂ 応答感度 (=抵抗変化量) について、CO₂ 吸脱着挙動および電子物性の観点から評価したので報告する。

【実験】

PBI 及び PVP 溶液により超音波分散した SWCNT を濾過することで、ポリマー被覆 SWCNT を得た (膜厚: 10.55±1.15 µm)。

【結果および考察】

CO₂ 吸脱着による電気抵抗変化測定から、SWCNT 及び PVP-SWCNT と比較して PBI-SWCNT が高い抵抗変化量を示した (Fig. 1)。CO₂ 吸脱着等温測定の結果から、CO₂ 吸着ポテンシャルを比較したところ、PBI 被覆によって CO₂ 吸着後の安定性がわずかに向上することが明らかとなった。この結果から、PBI のアミン構造に基づく CO₂ 親和性が応答感度増加に影響していると考えられる^[3]。また、ゼーベック係数測定により、PBI 及び PVP-SWCNT は、それぞれ p 型と n 型を示した。p 型で抵抗の増加、n 型で減少が確認されたことから、CO₂ からの電子供与的效果が生じていることが明らかになった。特に、PBI 被覆による CO₂ 吸着後の安定化に加え、CO₂ からの電子供与的效果が増大したことも応答感度向上の要因であると考えられる。

【参考文献】

[1] M.Y. Faizah *et al.*, *Int. J. Eng. Technol.* **2007**, 4, 106. [2] C. Guo, Patrick R. L. Malenfant *et al.*, *ACS Sens.* **2020**, 5, 2136. [3] M.A. Abdulhamid *et al.*, *Applied Materials Today* **2022**, 26, 101271.

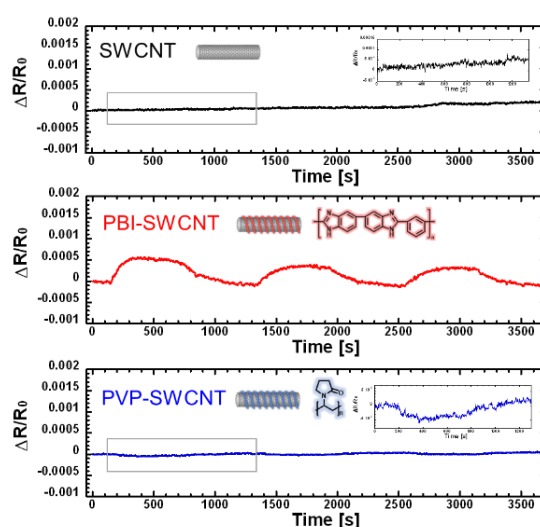


Fig. 1 Dynamic response signals of polymer-coated SWCNT for CO₂ (100 ppm) / N₂ (100%).

カーボンナノチューブ複合紙を用いた水素ガスセンサの 表面積の違いによる応答性評価

Evaluation for responsiveness of hydrogen gas sensor using carbon-nanotube-composite-paper
with different surface areas

横国大理工¹, 三菱マテリアル², 横国大 IMS³

青山 大真¹, 森田 友真², 新井 皓也², 大矢 剛嗣^{1,3}

College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.¹, Mitsubishi Materials², IMS, Yokohama Nat'l Univ.³

Hiromasa Aoyama¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3}

E-mail: aoyama-hiromasa-js@ynu.jp

1. 研究背景・目的

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等の気体を検出し、人々の安全で健康な生活を守る役割を果たしている。そのためガスセンサには高感度であることや応答が速いことが求められる。

カーボンナノチューブ（以下 CNT）は特定のガスと反応し、その感度が高い^[1]ことが知られている。そのため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 はナノスケールかつ単体として扱いにくいという問題がある。そこで、本研究では複合材料として軽くて安価で扱いやすい紙を CNT と複合した CNT 複合紙^[2]を開発した。本研究ではそれを使用したガスセンサの開発を目標とする。

これまでの報告でガスセンサの実現可能性を明らかにしている^[3]が、今回は表面積の違いによる応答性の評価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。CNT 分散液には多層 CNT である NC7000 と分散剤としてドデシル硫酸ナトリウム（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、脱水、熱プレスやオーブンで 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実験に使用した。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。

従来は乾燥方法として熱プレスを用いていたが、この方法では紙の内部空間を狭くしていた。これに対して先行研究^[4]から紙の素材、乾

燥工程を変更することで内部空間が変化することがわかっている（Fig.1）。そのため、表面積の違いを出す方法として分量は変更せず、熱プレスとオーブンの二つの方法で乾燥させた CNT 複合紙を作製した。作製した CNT 複合紙を比べるとオーブン乾燥に変更することで厚さを 1.76 倍に拡大することに成功した。水素ガスへの応答性に関しては講演にて述べる。

謝辞

本研究の遂行にあたりサポートいただいた日本製紙(株)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) および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

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 85 回応物秋季講演会, 16a-A31-7, 2024 年.
- [4] Y. Kamekawa, et al., *Energies* **16**, 8032 (2023).

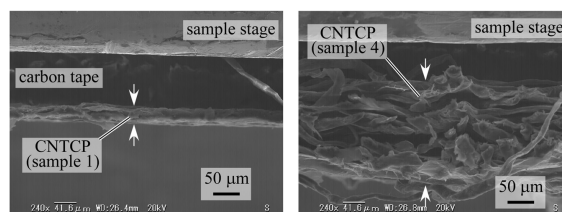


Fig.1. SEM images of samples. (Left) Thin thickness sample and (Right) Thick sample with internal space. (cross-sectional view.) (From Ref. [4] under License CC BY 4.0.)

電気化学的ガス発生反応を利用したカーボンナノチューブの表面洗浄

Surface cleaning of carbon nanotubes via electrochemical gas evolution reactions

名大工¹, 名大未来研² ○内山 晴貴¹, 吉川 雄大¹, 大野 雄高^{1,2}

Dept. of Electronics, Nagoya Univ.¹, IMaSS, Nagoya Univ.²

○Haruki Uchiyama¹, Yudai Yoshikawa¹, Yutaka Ohno^{1,2}

E-mail: uchiyama.haruki.t5@f.mail.nagoya-u.ac.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。しかし、CNT 表面に残留する分散剤やレジストなどのプロセス残渣が、TFT の電気特性を劣化させるため、その除去が不可欠である。最近、有機ポリマーの除去可能な Yttrium oxide coating and decoating 法[1]を用いた界面活性剤・レジスト残渣の除去を報告したが[2], この手法では 200 °C 以上の熱処理が必要であり、熱耐性の低い基材を用いたフレキシブルデバイスには適用が困難である。そこで本研究では、室温で実施可能な CNT 表面洗浄プロセスとして、電気化学的ガス発生反応を用いた新規手法を提案する。

浮遊触媒気相成長法により合成した単層 CNT 薄膜（以下、As-deposited CNT）を、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 水溶液に浸潤させ、表面に界面活性剤を吸着させた。その後、0.1 M 塩化カリウム (KCl) 水溶液中で、3 電極系(作動電極: CNT, 対極・参照電極: Pt)を用いて電圧を印加し、水の電気分解によるガス（酸素または水素）を発生させた。また、CNT 表面の電気化学的応答を評価するため、KCl 水溶液に 0.1 mM フェロシアン化カリウム ($K_4[Fe(CN)_6]$) を添加してサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った。

まず、発生させるガス種による CNT の構造変化を評価した。As-deposited CNT に対して+0.8 V (酸素発生)および-2.0 V(水素発生)をそれぞれ 60 秒間印加した後のラマンスペクトルを Fig. 1(a) に示す。G/D 比は、As-deposited CNT で 14, 酸素処理後で 3, 水素処理後で 15 であった。この結果は、酸素発生によって CNT に欠陥が導入される一方、水素発生では結晶性が保持されることを示している。また、SDS を吸着させた CNT に対して-1.4 V で水素発生を行ったところ、 $K_4[Fe(CN)_6]$ を用いた CV 測定において酸化還元電流の増加が観測された(Fig.1(b)). これは、CNT 表面から SDS が除去され、電気化学反応が促進されたことを示しており、本手法が CNT に欠陥を導入せずに界面活性剤を除去可能な洗浄手法であることを示唆している。

[1] Z. Ma, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 11736 (2019).

[2] H. Uchiyama *et al.*, *The 72nd JSAP Spring Meeting 2025*, 14p-K207-20 (2025).

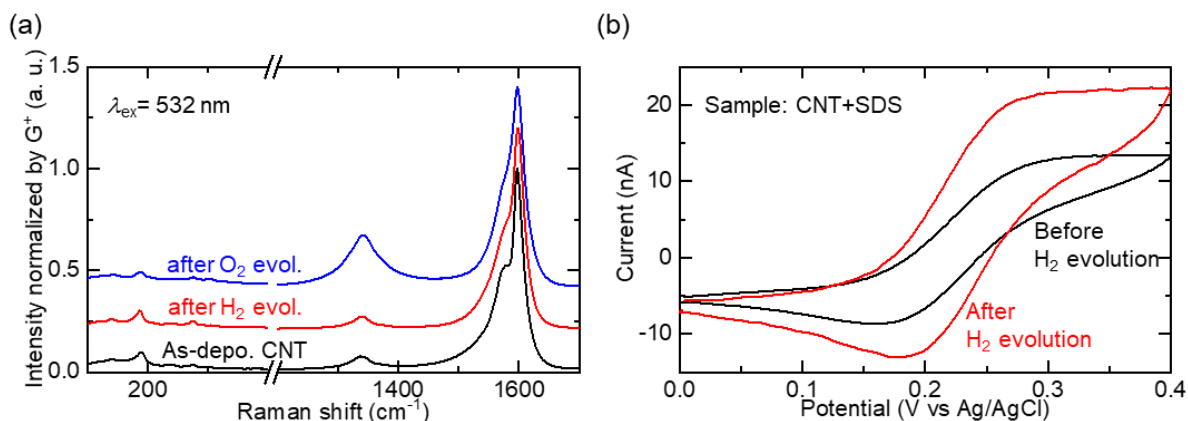


Figure 1. (a) Raman spectra of CNT thin films before treatment, after hydrogen evolution, and after oxygen evolution. (b) Cyclic voltammograms of CNT thin films before and after hydrogen evolution treatment.

カーボンナノチューブ複合紙を用いた水分センサの検討

Development of moisture sensors using carbon-nanotube-composite-paper

横国大院理工¹, 三菱マテリアル², 横国大 IMS³

小林 陸¹, 森田 友真², 新井 皓也², 大矢 剛嗣^{1,3}

Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ.¹, Mitsubishi Materials², IMS, Yokohama Nat'l Univ.³

Riku Kobayashi¹, Yuma Morita², Koya Arai², Takahide Oya^{1,3}

E-mail: kobayashi-riku-wg@ynu.jp

1. 研究背景・目的

近年、環境モニタリングやウェアラブルデバイスなどの分野において、柔軟かつ環境負荷の少ない水分センサの開発が求められている。本研究では、カーボンナノチューブ（以下 CNT）の高い導電性と、パルプの水分に対する膨張特性に着目し、これらを組み合わせた新しい原理に基づく水分センサの開拓を目的とする。

CNT はナノスケールで非常に高い導電性を有するが、単体では取り扱いが難しく、実用的なデバイスへの応用には工夫が必要である。そこで本研究室ではこれまでに、身近で加工が容易な紙と混ぜ合わせることで「CNT 複合紙^[1]」を開発している。

CNT 複合紙は、マイクロスケールの紙繊維と、ナノスケールの CNT が絡み合った構造を持ち、内部に導電ネットワークを形成する。ここで、紙繊維（木材パルプ）は水分を吸収すると最大で約 35%の体積膨張を示す^[2]。この体積変化が CNT ネットワークにマイクロスケールの変形を与え、電気的特性（抵抗値）に明確な変化を生む。本研究では、この原理を利用した、水分の有無や量を電気抵抗の変化として検出するセンサの基礎特性を明らかにする。

2. 実験方法・結果

CNT 複合紙は紙漉き法により作製する。CNT、純水、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)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 CNT 複合紙の水分検知特性を評価するため、同一サン

プルに対して乾燥状態と湿潤状態での抵抗値を測定する。乾燥状態では、70°Cのオーブンで 15 分間乾燥処理を行い、湿潤状態では、純水を表面上に滴下する。結果としては乾燥時と湿潤時で明らかな抵抗の変化が見られた (Fig.1)。加えて、湿潤状態から乾燥状態に遷移する際には、元の抵抗値にほぼ戻る現象が確認された。詳細検討については講演にて報告する。

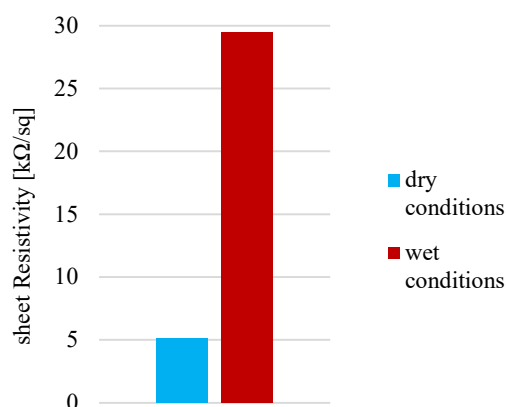


Fig.1 Difference in sheet resistivity of CNT-composite paper under dry and wet conditions

参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**,169, 2008.
- [2] 木島 他, 紙パ技術誌 **34**, 17, 1980.

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費・挑戦的研究(萌芽) (JP23K17814) および東芝デバイス&ストレージ (株) 学術奨励制度の助成を受け実施された。

エレクトロスプレー堆積法で形成した 単層カーボンナノチューブ薄膜の構造とガス応答の評価 Structural and gas sensing characteristics of single-walled carbon nanotube thin film formed by electro-spray deposition

阪大院工¹, 京大院人環², °口野 良¹, 西園 悠斗¹, Xinyi Fu², 市川 修平¹, 小島 一信¹,
小松 直樹², 田畑 博史¹

UOsaka.¹, Kyoto Univ.², °Ryo Kuchino¹, Yuto Nishizono¹, Xinyi Fu², Shuhei Ichikawa¹,

Kazunobu Kojima¹, Naoki Komatsu², and Hiroshi Tabata¹

E-mail: ryo.kuchino@sfm.eei.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】単層カーボンナノチューブ (SWNT) は大きな比表面積と高いキャリア移動度を持つことから、抵抗変化型ガスセンサのセンシング材料として期待されている。高い感度やガス種選択性を持つガスセンサの作製には半導体 SWNT や特殊な分子を修飾した SWNT が用いられる。このような SWNT を含んだ分散液は希少かつ高価であるため、使用効率の向上が課題となる。そこでエレクトロスプレー堆積法(ESD 法)に注目した。ESD 法は分散液に高電圧を印加することでエアロゾル化し、接地した基板に堆積を行う方法であり、帯電粒子を接地した電極で集めることから高い捕集効率を持つ。本研究では ESD 法によって堆積した SWNT の膜について、膜質の評価とガス応答の測定を行った。

【実験方法・結果】本実験ではフェナントロリンナノブラケット分子(PNB)を修飾した、SWNT(PNB-SWNT)の IPA 分散液を用いた [1][2]。Fig. 1 のようにシリンジ内の分散液を一定の割合で押し出しながら針先に高電圧を印加することでスプレー状にし、電極付き基板上 SWNT 薄膜を堆積した。

Fig. 2 に ESD 法によって形成した PNB-SWNT 膜の SEM 像を示す。基板上に繊維状の SWNT が堆積し、膜を形成していることを示している。また、Fig. 3 は ESD 法で堆積させた SWNT 膜と、比較として用いたスピコート法による SWNT 膜のラマンスペクトルである。SWNT の結晶性の指標となる G バンドと D バンドの強度比はスピコート法のものと同程度であり、ESD に伴う高電圧は SWNT の構造にダメージを与えないことが確認された。Fig. 4 はスピコート法と ESD 法で作製した PNB-SWNT 膜に Cu(II)イオンを後付け配位し、NH₃ に対する感度を高めた膜(Cu(II)-PNB-SWNT)[2] について、NH₃ ガス(10 ppm)に対する応答($\Delta G/G_0 \times 100$ %)を比較したものである。ESD 膜はスピコート膜に比べて大きな応答量を示した。またこれらの膜形成に使用した分散液はそれぞれ 6 μ L と約 50 μ L であった。以上の結果は、ESD 法が分散液の使用量を抑えながら高感度なガスセンサ用 SWNT 膜を形成できる有効な方法であることを示している。

[1] X. Fu *et al.*, Chem. Eur. J. e202501144 (2025)

[2] 平岡健 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-A304-14, (2023).

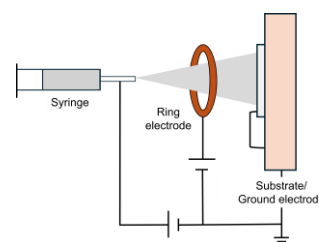


Fig. 1 Experimental setup for ESD of SWNTs

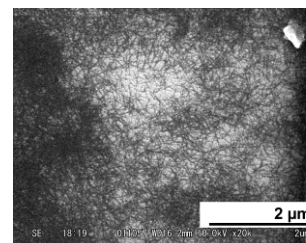


Fig. 2 SEM image of PNB-SWNT film deposited by ESD

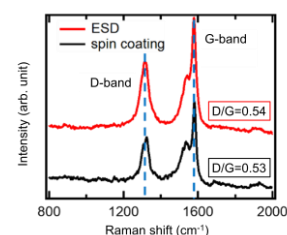


Fig. 3 Raman spectra of SWNT films deposited by ESD and spin-coating

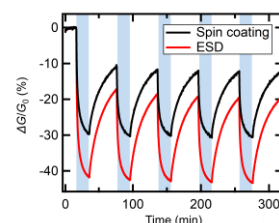


Fig. 4 NH₃ responses of Cu(II)-PNB-SWNT films deposited by ESD and spin-coating

ペルチェ糸を構成する CNT 複合糸の新 n 型化手法検討 Investigation of new n-type conversion method for CNT-composite thread composing Peltier thread

○内海高大朗¹, 大矢剛嗣^{1,2} ¹ 横国大理工, ² 横国大 IMS

○Kotaro Utsumi¹, Takahide Oya^{1,2}

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

E-mail: utsumi-kotaro-gd@ynu.jp

【研究背景・目的】

カーボンナノチューブ(以下 CNT)は高い導電率を持ち、構造の違いにより半導体的性質、金属的性質を示す。CNT 単体はナノスケールで粉末状であることから単体での応用が困難であるという課題があった。そこで本研究室¹⁾では CNT を柔軟かつ身近な材料である糸と複合した CNT 複合糸を開発した。本研究は軽量で安価、柔軟という性質を持つ身近な材料である糸に半導体型 CNT を複合することで熱伝導性は低く、電気伝導性は高いという熱電変換素子(ペルチェ糸)の開発を目的としている。Fig.1 にペルチェ効果の概念図を示す。

先行研究²⁾では CNT とドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を使用し p 型半導体 CNT 複合糸を作製した後、この p 型半導体糸を水酸化カリウムを用いたドーピングにより n 型半導体糸へ変化させた。p 型と n 型の CNT 複合糸を用意し、編むことにより pn 型ペルチェ糸を開発した。今回は CNT とジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド(DODMAC)を使用した半導体 CNT 複合糸を開発した。この p 型半導体 CNT 複合糸を、アルゴン・水素雰囲気下でアニール処理することにより n 型化可能という文献³⁾を参考に n 型半導体糸の開発を目指した。

【実験】

綿糸、(6,5)カイラリティ CNT、DODMAC を純水に入れ、超音波分散することで CNT を糸に付着させる。その綿糸を取り出してオーブンで乾燥させ p 型半導体 CNT 複合糸を作製した。この複合糸に 110℃、アルゴン・水素雰囲気下でアニール処理を施した。

【結果】

作製した CNT 複合糸について水素アニール処理前と後のゼーベック係数をそれぞれ測定したところゼーベック係数の符号が反転し、DODMAC で分散した CNT が n 型化していることを確認できた(Fig.2)。詳細

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)の新井皓也氏と森田友真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)および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

【参考文献】

- [1] T. Oya and T. Ogino, Carbon, vol.46, pp.169-171, 2008.
- [2] 山辺 柁斗, 大矢剛嗣, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-P01-16, (2023).
- [3] Y. Amma, K. Miura, S. Nagata, *et al.*, Sci. Rep. 12, 21603, 2022.

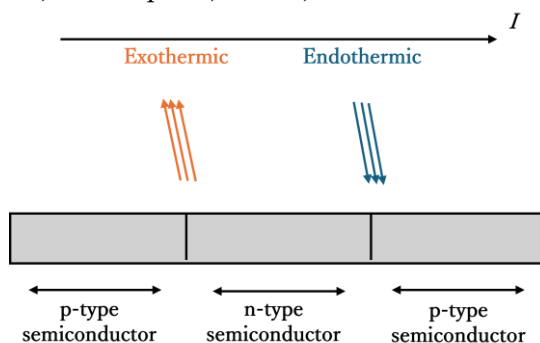


Fig.1 Theory of Peltier effect.

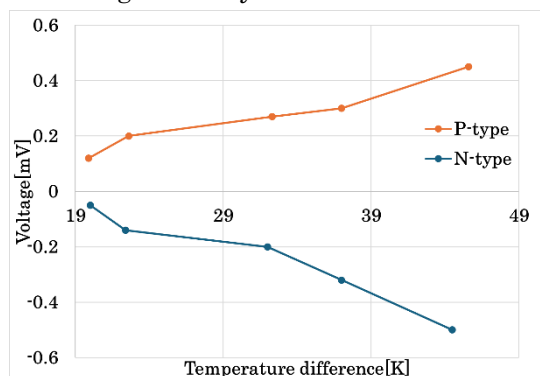


Fig.2 Seebeck effect of fabricated carbon-nanotube-composite thread.

Efficient thermal defect healing of commercially available single-walled carbon nanotubes using a CO₂-assisted multiple-cycle approach

Man Shen, Taiki Inoue, Yoshihiro Kobayashi

UOsaka

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

[Introduction] Carbon nanotubes (CNTs) exhibit exceptional physical and chemical properties, positioning them as promising candidates for a variety of advanced applications. However, structural defects introduced during synthesis or subsequent processing remain a significant obstacle to fully realizing their potential in practical devices. Conventional defect healing methods typically require extremely high temperatures—often exceeding 1800 °C—which can induce coalescence between individual nanotubes and result in undesirable structural changes. In our previous work, we developed a multiple-cycle defect healing process that enables effective healing of lab-grown CNTs at a much lower temperature of 1000 °C, thereby minimizing the risk of coalescence.[1,2] In this study, we focus on eDIPS 2.0, a commercially available CNT material with high initial quality, and investigate the effects of multiple-cycle defect healing on its structural properties. Furthermore, we demonstrate that the introduction of CO₂ during the healing cycles can further enhance the efficiency of defect healing.

[Experiment] Commercially available eDIPS 2.0 CNTs were purchased from Meijo Nano Carbon and used without further purification. The eDIPS CNTs were synthesized via floating catalyst chemical vapor deposition and have a typical diameter of 2–3 nm. For comparison, nanodiamond-grown CNTs (ND-CNTs), with an average diameter of approximately 1.2 nm, were synthesized on silicon substrates as previously described [1,2]. eDIPS CNTs exhibit superior structural quality due to their high crystallinity but contain higher levels of metal impurities originating from the catalyst. ND-CNTs, on the other hand, are metal-free because of their catalyst-free growth process but exhibit lower structural quality. These contrasting properties make ND-CNTs a suitable material for studying the fundamental effects of defect healing, while eDIPS CNTs serve as a reference material for evaluating the efficiency of the healing process in high-quality CNTs. The eDIPS 2.0 samples underwent a previously reported multi-cycle defect healing treatment [1,2], whereas the ND-CNTs were used to investigate the influence of CO₂ during similar healing cycles. For the CO₂-assisted treatment, ND-CNTs were first annealed at 950 °C for 1 minute under varying CO₂ concentrations (0.3% to 1.5%), followed by C₂H₂-assisted defect healing. Defect densities in the CNTs were evaluated by Raman spectroscopy using the intensity ratio of the G-band to the D-band (I_G/I_D) with an excitation wavelength (λ_{ex}) of 633 nm. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on samples weighing 0.5–1.5 mg under a 200 sccm flow of dry air, with a heating rate of 5 °C/min from room temperature up to 1000 °C.

[Results and Discussion]

As shown in Figure 1(a), the Raman spectra of eDIPS 2.0 CNTs before and after multiple-cycle defect healing demonstrate a significant improvement in structural quality, with the I_G/I_D ratio increasing from 89 to 100, 144, and 130 after the first, second, and third healing cycles, respectively. Additionally, Figure 1(b) shows that the TGA curves of eDIPS 2.0 CNTs shift toward higher temperatures after healing, further indicating enhanced structural stability and confirming that the quality of eDIPS 2.0 CNTs is markedly improved by multiple-cycle defect healing. Figure 1(c) presents the evolution of the normalized I_G/I_D ratio for both ND-CNTs and eDIPS CNTs after each healing cycle, where normalization to the pristine value is used to account for the different initial qualities of the two CNT types. The healing efficiency of eDIPS is lower than that of ND-CNTs, which may be attributed to the larger diameter of eDIPS. Figure 1(d) summarizes the I_G/I_D ratios of ND-CNTs healed under various CO₂ concentrations, revealing that a CO₂ concentration of 0.5% is optimal for improving healing efficiency; lower concentrations are insufficient to enhance defect healing, while higher concentrations result in excessive etching, thereby decreasing the I_G/I_D ratio. In summary, similar to ND-CNTs, multiple-cycle defect healing is remarkably effective for healing commercially available eDIPS CNTs, which can produce in large scale. In addition, we found that slight addition of CO₂ can promote the defect healing process significantly.

[References]

- [1] M. Shen et al., the 85th JSAP Fall Meeting, 16p-A31-6.
- [2] M. Shen, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 17 20105 (2025).

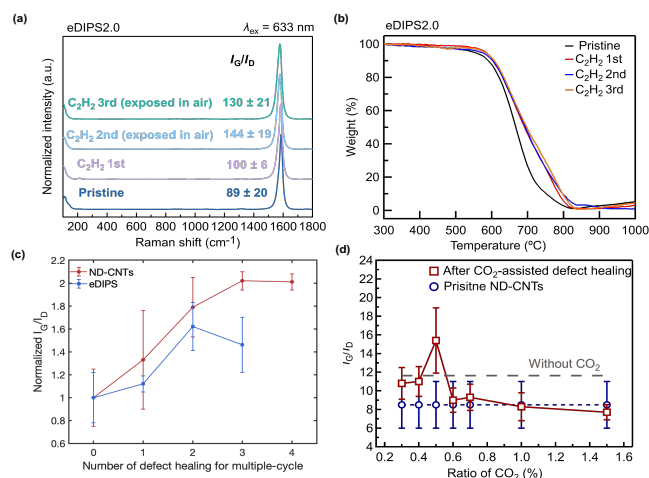


Figure 1. (a) Raman spectra of eDIPS 2.0 CNTs before and after each cycle of multiple-cycle defect healing. (b) TGA curves of eDIPS 2.0 CNTs before and after defect healing. (c) Changes in the normalized I_G/I_D ratios for ND-CNTs and eDIPS after each cycle of multiple-cycle defect healing. (d) Summary of the I_G/I_D ratios for ND-CNTs as a function of CO₂ concentration.

Figure 1. (a) Raman spectra of eDIPS 2.0 CNTs before and after each cycle of multiple-cycle defect healing. (b) TGA curves of eDIPS 2.0 CNTs before and after defect healing. (c) Changes in the normalized I_G/I_D ratios for ND-CNTs and eDIPS after each cycle of multiple-cycle defect healing. (d) Summary of the I_G/I_D ratios for ND-CNTs as a function of CO₂ concentration.

鉄アザフタロシアニンの酸素還元反応活性： 置換窒素数による系統的变化

Oxygen Reduction Reaction Activity of Iron Azaphthalocyanines: Systematic Variation with the Number of Nitrogen Substituents

電通大院情報理工¹

○(M2) 森嶋 孝行¹, 住吉 晶¹, Ranferi Cancino Betancourt¹, 佐藤 翔太¹, 中村 淳¹

The Univ. of Electro-Communications (UEC Tokyo)¹,

○Takayuki Morishima¹, Akira Sumiyoshi¹, Ranferi Cancino Betancourt¹, Shota Sato¹, Jun Nakamura¹

E-mail: jun.nakamura@uec.ac.jp

鉄アザフタロシアニン (Fe-AZUL) は、酸素還元反応 (ORR) に対する高い活性を有することから、従来のカソード電極触媒に代わる有望な材料として注目されている。これまでの研究では、4つの炭素原子をそれぞれ窒素原子に置換した FeAzPc-4N が報告されており、ORR 活性が向上することが示されている[1, 2]。しかし、置換窒素数やその配置が ORR 活性にどのような影響を及ぼすのか、十分に理解されていない。

本研究では、置換窒素数を変化させた Fe-AZUL 構造である FeAzPc-xN (x=0-8) を用い、その窒素原子数が ORR 活性に及ぼす影響を系統的に検討した。密度汎関数理論に基づく第一原理計算と、Nørskov らにより考案された Computational hydrogen electrode モデルを用いて、ORR における最大電極電位 (U_{Max}) や反応経路の選択性を評価した[3]。ORR の反応サイトは鉄原子とし、反応経路は O_2 が H_2O に還元される「4電子経路」と、 H_2O_2 に還元される「2電子経路」の2種類を考えた。 H_2O_2 はカーボン材料を腐食するため、耐久性の点から4電子経路に対する選択性がカーボン触媒には求められる。Fig.1は鉄フタロシアニン (FePc) と窒素の置換位置を示す。すべてのモデルにおいて、4電子経路の U_{Max} が2電子経路よりも高く4電子経路に対する選択性を有することがわかった。さらに、 U_{Max} は窒素原子数が増加するにつれて上昇する傾向が見られ、窒素原子数のパリティ依存性も確認された。講演では、これらの結果に加え、ORR 活性とイオン化ポテンシャルとの関係についても報告する。

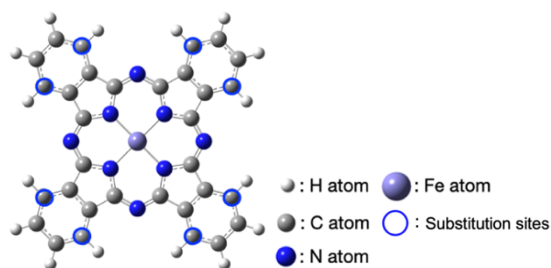


Fig.1. Iron phthalocyanine (FePc) and substitution sites of nitrogen atoms.

References

- [1] H. Abe, J. Nakamura, H. Yabu et al., NPG Asia Mater. **11**, 57 (2019)
- [2] H. Yabu and J. Nakamura et al., ACS Appl. Energy Mater. **4**, 14380 (2021)
- [3] J. K. Nørskov et al., J. Phys. Chem. B **108**, 17886 (2004)

CNT 複合紙を用いたペーパートランジスタの H₂/Ar アニール処理による n 型化

N-type doping by H₂/Ar annealing treatment for paper transistors
based on carbon-nanotube-composite papers

横国大院理工¹, 横国大 IMS², 林 岳都¹, 大矢 剛嗣^{1,2}

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

G. hayashi¹, T. Oya^{1,2}

E-mail: hayashi-gakuto-cf@ynu.jp

1. 研究背景・目的

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素からなる物質であり、その様々な特性から広い分野での応用が期待される。CNT は高い電気伝導性および熱伝導性、構造の違いによって金属的性質や半導体的性質になるという電気的特性などを持つ。本研究室では紙と CNT を複合させることで加工が容易、高い柔軟性、軽量といった紙の特徴と CNT の特性を持つ“CNT 複合紙^[1]”を開発した。それによって様々な紙製デバイスの研究開発が可能となる。そして金属型および半導体型 CNT 複合紙を作製し、絶縁膜として普通紙を組み合わせることで、紙製の電界効果型トランジスタの作製をしている。CNT は通常大気中では酸素が付着することでホールが注入されるため p 型の特性を示す。しかしドーピングを行うことで n 型特性を有するペーパートランジスタの作製が可能である。n 型ペーパートランジスタの作製は、先行研究^[2]では水酸化カリウムを用いたドーピングにより n 型化していた。本研究では新たに Ar・H₂ 雰囲気下でのアニール処理によるドーピング方法^[3]の有効性を検証した。

2. 実験方法・結果

CNT 複合紙は紙漉き法により作製する。金属型 CNT 複合紙は純水、CNT、ドデシル硫酸ナトリウムの混合液を、半導体型 CNT 複合紙は純水、CNT、ジメチルジオクタデシルアンモニウム＝クロリド陽性界面活性剤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・熱プレス成型により複合紙を作製する。作製した CNT 複合紙を用いてペーパートランジ

スタを作製し、赤外線加熱炉内に配置し、Ar・H₂ 環境下でアニール処理することによって n 型ドーピングを行う。完成した n 型ペーパートランジスタの諸特性を半導体パラメータアナライザにより測定する。Fig.1 に I_D - V_D 測定例を示す。その他詳細は講演にて述べる。

参考文献

- [1] T. Oya, et al., Carbon **46**, 169, 2008.
- [2] 足立原 他, 応物秋季講演会, 19p-P01-19, 2023.
- [3] 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)の新井皓也氏と森田友真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) および東芝デバイス&ストレージ(株)学術奨励制度の助成を受け実施された。

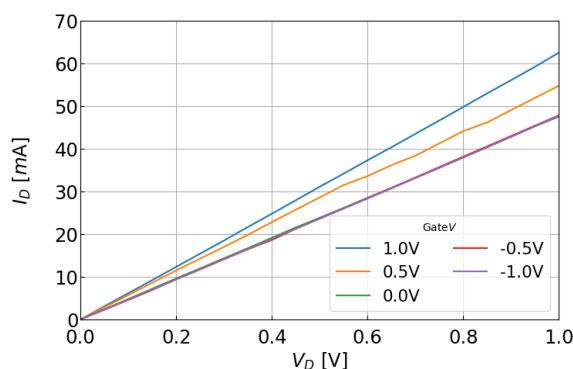


Fig.1 characteristics of produced n-type paper transistors

液相塗布法による CNT フォレスト合成と熱抵抗評価

Synthesis of CNT forests via solution-based catalyst formation and thermal resistance measurements

静岡大学院工 村上 義直、中野 貴之、井上 翼

Shizuoka Univ., Yoshinao Murakami, Takayuki Nakano, Yoku Inoue

E-mail: murakami.yoshinao@cnt.eng.shizuoka.ac.jp

【緒言】カーボンナノチューブ (CNT) は高い熱伝導性と柔軟性を有し、熱界面材料 (TIM) などへの応用が期待されている。特に、大面積金属基板への簡便な成膜手法の開発は実用化に向けた鍵である。本研究では、触媒層および触媒担持層のすべてを液相塗布法で形成し、化学気相成長 (CVD) により CNT を合成するプロセスを検討した。さらに、得られた CNT 層の熱抵抗評価を行い TIM 応用の可能性を検討した。

【実験】基板には Si および Al を用いた。基板上にまずゾルゲル法によりアルミニウムイソプロポキシド (AIP) (0.1w%エタノール溶液)を用いてアルミナ層を形成した。その後、酢酸鉄 (30 mM、エタノール溶媒) を塗布し触媒層とした、塗布方法としてスピンコート法 (400 rpm, 100 s) とディップコート法を検討した。CVD 合成では炭素源として C_2H_2 を使い、 H_2 、 CO_2 、Ar とともに供給して $620^{\circ}C$ で CNT を成長した。成長時間を 10~60 分間変化させて CNT 長を変化させた。その後、成長した CNT フォレストの厚み方向の熱抵抗を過渡熱応答法により測定した。CNT フォレスト底面をコールドプレートにより $25^{\circ}C$ に固定し、フォレスト上面をヒータを内蔵するサーミスタ Si チップにより過熱して、加熱停止後の冷却曲線を測定した。その後、得られたかゝと熱応答を構造関数に変換して試料の熱抵抗を見積もった。

【結果】Si 基板上にスピンコートによりアルミナ層と触媒層を塗布形成して CNT 合成した試料を Fig.1 に示す。長さ約 $50\mu m$ 、質量密度 $56.51\mu m/cm^2$ の CNT フォレストが一様に成長している。Fig.2 に Al 基板にディップコート法によりアルミナ層と触媒層を形成して合成した CNT の SEM 像を示す。Si 基板の場合と同様に約 $50\mu m$ の CNT フォレストが基板両面に成長することがわかった。CNT/Al/CNT 構造について厚み方向の熱抵抗および CNT と熱源、金属面との接触熱抵抗などについて議論する。

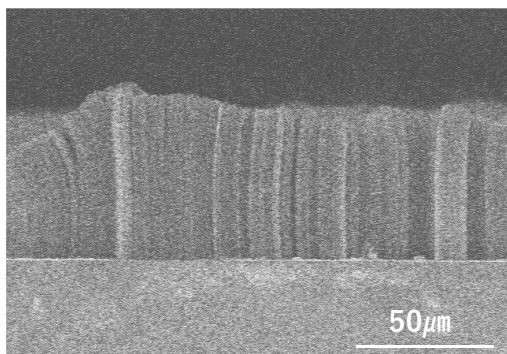


Fig. 1 SEM image of a CNT forest grown on a Si substrate using spin-coated iron catalysts.

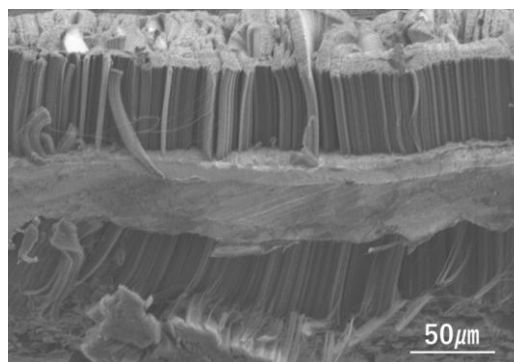


Fig. 2 SEM image of CNT forests grown on both sides of a Al substrate.

空気をキャリアガスとして想定したプラスチックCVDによる カーボンナノチューブ成長

CNT Growth by CVD, Using Waste Plastic as Carbon Source and Air as Carrier Gas

東理大先進工, °高梨 皓太郎, (B)田中 優輝, (B)服部 誠之介, 生野 孝

Tokyo Univ. of Science, °K. Takanashi, Y. Tanaka, S. Hattori, T. Ikuno

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

本邦では年間約 800 万トンのプラスチックが処分されており, そのうち有用な物質に変換されている割合は約 25%に留まっている. そこで我々は廃プラスチックに着目し, 無価値な廃プラスチックを高付加価値なナノカーボン材料へ変換し, それらを用いた超高付加価値電子デバイスへアップサイクルすることを目指している. これまで我々は, 原料ガスとしてプラスチックを分解して得た炭化水素ガス, 触媒としてフェロセン, キャリアガスとして Ar/H₂(3%)を用いた CNT 成長を行い, PE を原料にした場合では CNT への変換効率として約 10%を達成した. ^[1] ここでプロセスコストを低減するために, 従来のキャリアガスの代替として空気に注目した. しかし空気には CVD による CNT 成長の際にエッチャントとして作用する O₂ や H₂O が含まれているため, 収率や結晶性の低下が起これと考えられる. 本研究では, 合成空気における酸素量がプラスチックを原料とした CVD による CNT 成長に与える影響を調べた.

PE ペレット, フェロセンをそれぞれ環状炉に配置し 50 kPa 程度の低真空中で 800°Cまで昇温し CNT の成長を行った. ^[2] この時 Ar/H₂(3%), N₂, 合成空気のいずれかをキャリアガスとして用い 300 sccm の流量で流し続けた. 合成空気は N₂ と大気を混合し, O₂ の割合がそれぞれ 2, 3, 4%になるように調整し利用した. 得られた CNT は SEM(Carl Zeiss, GeminiSEM)を用いて観察しキャリアガスの違いによる影響を評価した.

Fig.1(a)に N₂ をキャリアガスとして用いて成長させた CNT の SEM 画像を示す. 平均直径 26.8 nm の CNT が成長していることが分かった. Fig.1(b)に合成空気における O₂ 割合に対する CNT の平均直径を示す. O₂ 割合が 4%になると平均直径が 69.6 nm に増加した. さらに収率は 9.1%から 3.1%へ低下した. キャリアガスの O₂ 割合が CNT の収量および直径に影響を与えることが分かった.

当日は O₂ が結晶性に与える影響, CNT 直径が変化するメカニズムについて議論を行う.

謝辞: 本研究は, JSPS 科研費 22K04880 および東京理科大学特別研究推進費の助成により実施されたものである.

- [1] 生野孝 “プラスチックからカーボンナノチューブへの高速変換法の開発” カーボンナノチューブの表面処理 分散・複合化技術と産業応用事例, 株式会社 技術情報協会, p60
- [2] 生野孝 “プラスチックからカーボンナノチューブへの変換技術” カーボンナノチューブの研究開発と応用, 川崎晋司監修, 株式会社シーエムシー出版, 2025, p42

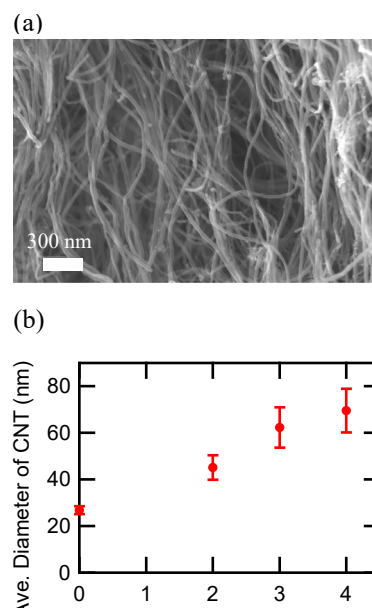


Fig.1 (a) SEM image of CNTs using N₂ as carrier gas. (b) O₂ concentration in carrier gas vs average diameter of CNT.

その場 XAFS 測定による 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：昇温中のキャリアガスの影響

In situ XAFS analysis of growth process of single-walled carbon nanotubes
with Fe catalyst: effect of carrier gas during heating

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

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center²

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

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

はじめに 単層カーボンナノチューブ(SWCNT)はエレクトロニクス材料としての応用が期待されている物質である。しかし、生成中の触媒状態などのメカニズムは未解明であり、こうした点が SWCNT の構造制御を困難とし応用への妨げとなっている。SWCNT の生成過程の解明には、リアルタイムでの観察を行うその場測定が必須となる。我々は、これまで対象元素の化学状態や局所構造の解析が可能な X 線吸収微細構造(XAFS)測定に着目し、SWCNT 成長中の触媒粒子に対する、その場 XAFS 測定を行ってきた。前回の応物学会では、炭素源としてアセチレン、キャリアガスとして Ar/H₂ を用いた際の Fe 触媒の化学状態について報告した[1]。今回、キャリアガスに Ar/O₂、および H₂ を用い、SWCNT 成長中における Fe 触媒の化学状態と SWCNT 成長にもたらす影響を比較した。

実験方法 硝酸鉄九水和物、アルミナスラリー、純水を混合・焼成して得られた粉末を加圧し、Fe 触媒粒子が担持された測定用試料を作製した。本試料をあいしンクロトロン光センターのビームライン BL11S2 に設置した CVD 装置内に取り付け、キャリアガスとして Ar/O₂ を 1000 sccm 導入し、800℃まで昇温した。昇温後、キャリアガスを止めて N₂/C₂H₂ 1000 sccm を導入し、SWCNT 成長を行った。昇温中および SWCNT 成長中に約 1 分ごとに Fe K 吸収端の XAFS 測定を行った。キャリアガスに H₂ を用いた測定も同様の手順で行った。また、成長後の試料を Raman 分光、SEM、TEM および XRD を用いて評価を行った。

結果と考察 Raman 分光測定、および SEM、TEM 観察から、XAFS 測定後の試料に SWCNT が成長していることが確認できた。図 1(a)、(b)にキャリアガスに Ar/O₂ を用いた時の昇温中の XANES スペクトル、および SWCNT 成長中の XAFS スペクトルの EXAFS 領域から得られた RSF をそれぞれ示す。図 1(a)から、昇温開始直後は γ -Fe₂O₃ に近い化学状態であり、昇温中における Fe 触媒の価数に大きな変化はないことがわかった。図 1(b)から、アセチレン供給直後に酸化鉄が還元・炭化し、成長の進行とともに金属 Fe が形成された。成長後の XRD では金属 Fe と Fe₃C が存在しており、Fe₃C の形成が SWCNT の成長に関係すると考えられる。一方、キャリアガスに H₂ を用いた場合は、昇温中、SWCNT 成長中とも金属 Fe の割合が多くなった。キャリアガスによる触媒粒子サイズと SWCNT 生成量の違いについて、当日詳しく報告する。

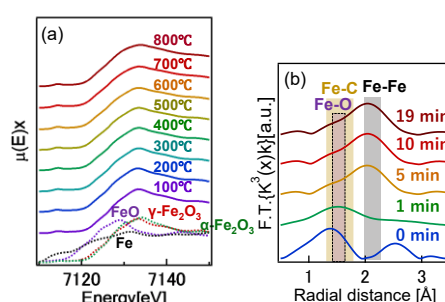


図 1 キャリアガス Ar/O₂ を用いたときの (a) 昇温時の XANES スペクトルと、 (b) SWCNT 成長中の RSF

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] 堀内他, 2025 年応用物理学会春季学術講演会 14p-K207-6.

カーボンナノチューブ触媒エッチングの電子構造依存性と界面動態

Electronic-type dependence and interfacial dynamics in CNT catalytic etching

東大工¹, 浙江大², 名大² °大塚 慶吾¹, 丸山 茂夫^{1,2,3}Univ. of Tokyo¹, Zhejiang Univ.², Nagoya Univ.³, °Keigo Otsuka¹, Shigeo Maruyama^{1,2,3}

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]。電子デバイスにおいて清浄な界面や高次のアレイ構造を得るためには、湿式分離技術と並行して、乾式での合成および選別技術も重要となる。半導体 CNT 比率を高める手段として、CNT の電子構造に基づき、 H_2O や O_2 に対する反応性の差を利用した選択エッチングの報告が多い[2]。エッチング経路は、分子が直接側壁の炭素と結合する反応とチューブが触媒微粒子に吸収されながら短縮する反応に大別できるものの、両者を明確に区別せずにエッチング選択性（電子構造依存性）が論じられてきた。また我々は、後者の触媒エッチングでは触媒から順次炭素が脱離する過程が支配的であり、同様の反応が合成過程でも鍵を握ることを明らかにしてきた[3]。つまり、合成後の精製処理としてだけでなく、成長速度を暗に律する反応過程としても、触媒エッチングの電子構造依存性や界面ダイナミクスを改めて検討する意義がある。

まず、単一 CNT の成長速度およびエッチング速度を定量化するために、孤立配向成長する CNT に対して同位体ラベリングを行い (図 1a)、合成後のラマンマッピング像 (図 1b) から CNT 長の時間発展を復元した。図 1c に典型的な CNT の成長過程を示す。同様の分析を多数の CNT に対して行ったところ (図 1d)、金属型と半導体型 CNT でエッチング速度に顕著な差がなく、15 倍以上の差が報告されている無触媒エッチング[2]とは対照的である。同様の違いはアンサンブル試料でも確認された。また、実験における成長・エッチング速度の関係から、両プロセスのキネティクスの対称性が示唆されたため、CNT エッジの原子配列についてモンテカルロシミュレーションを行った。成長とエッチング中でエッジ形状が異なるグラフェンとは対照的に、CNT エッジでは成長とエッチングは区別されないことがわかった。すなわち、エッチングは成長の選択性を議論する際にも有効な手段となり、選択合成実現のための効率的なツールとして活用できる[4]。

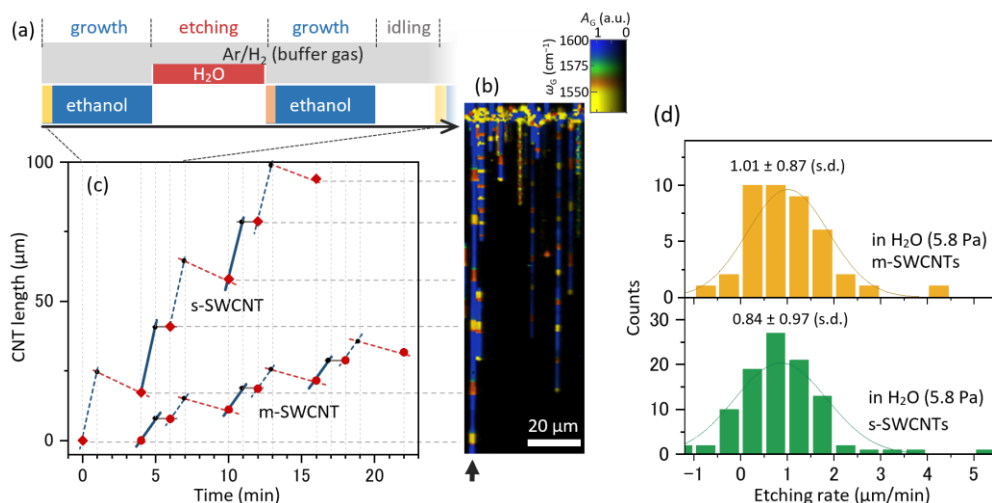


Figure 1 (a) Supply pattern of different gas species during CNT growth. (b) Raman mapping image used for growth process reconstruction. (c) Typical length evolution of semiconducting and metallic CNTs. (d) Histograms of etching rates for metallic (upper) and semiconducting SWCNTs (lower) under water vapor.

[1] C. Qiu *et al.*, *Science* **355**, 271 (2017).[2] Z. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 27655 (2017).[3] K. Otsuka *et al.*, *ACS Nano* **16**, 5627 (2022).[4] K. Otsuka, S. Maruyama, *Carbon*, online (2025).

17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials | Oral presentation : 17.1 Carbon nanotubes & other nanocarbon materials

[9a-S102-1~7] 17.1 Carbon nanotubes & other nanocarbon materials

[9a-S102-1]

[Invited Talk] Carbon nanotube: Past, Present, Future

○Sumio Iijima¹ (1.Meijo Univ.)

[9a-S102-2]

High Responsivity Semiconducting CNT MEMS Bolometer by Structure Optimization

○Tomo Tanaka¹, Masahiko Sano¹, Masataka Noguchi^{1,2}, Toshie Miyamoto^{1,2}, Megumi Kanaori², Ryota Yuge^{1,2} (1.NEC Corp., 2.AIST)

[9a-S102-3]

Development of optical post-processing to control nanostructures with laser

○Daichi Suzuki¹, Zhirui Liu², Taishi Nishihara³, Nao Terasaki¹ (1.AIST STRI, 2.Kyoto Univ., 3.TUS)

[9a-S102-4]

Towards chirality selective growth of SWCNTs synthesis by ACCVD

○Kamal Prasad Sharma^{1,2}, Takahiro Maruyama^{1,2} (1.Meijo Univ., 2.Nanomater. Res. Ctr.)

[9a-S102-5]

Construction of lateral thermoelectric devices using pn-doped single-walled carbon nanotube films

○Naoki Tanaka^{1,2}, Yuichiro Kurokawa³, Masayuki Murata⁴, Hiromi Yuasa³, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,5} (1.Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 2.I2CNER, 3.ISEE, Kyushu Univ., 4.AIST, 5.CMS)

[9a-S102-6]

Evaluation of electrocatalytic activity of carbon-based composite films

○Hironori Ogata^{1,2}, Kosuke Fujikura¹ (1.Hosei Univ., 2.Research Center of Micro-Nano Technol., Hosei Univ.)

[9a-S102-7]

Highly efficient synthesis of long linear carbon chains inside small-diameter SWCNTs

Haruma Sunako¹, Chen Zhao¹, Takahiro Saida¹, Shu Morita², Minoru Osada², Xinluo Zhao¹, ○ Takahiro Maruyama¹ (1.Meijo Univ., 2.Nagoya Univ.)

受光部最適化による半導体型 CNT を用いた MEMS ボロメータの高感度化 High Responsivity Semiconducting CNT MEMS Bolometer by Structure Optimization

日本電気¹, 産総研², ○田中 朋^{1,2}, 佐野 雅彦¹, 野口 将高^{1,2},
宮本 俊江^{1,2}, 金折 恵², 弓削 亮太^{1,2}

NEC¹, AIST², ○Tomo Tanaka^{1,2}, Masahiko Sano¹, Masataka Noguchi^{1,2},
Toshie Miyamoto^{1,2}, Megumi Kanaori², Ryota Yuge^{1,2}

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検出器の一種である。ボロメータ材を内包した受光部は、基板と細い梁で電気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の抵抗温度係数(Temperature Coefficient of Resistance : TCR)に強く律速される。我々は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^[1]、これを用いたマイクロボロメータ型赤外線検出器アレイの作製プロセスを開発してきた。今回さらなる感度向上のための受光部構造の見直しについて報告する。

従来の CNT MEMS ボロメータでは、素子抵抗を下げるために受光部に密な電極配線を形成していたが、これは赤外線吸収率の低下も招いていた。そこで光吸収率向上のために、従来受光部の直上に第2受光層を形成することとした。Fig. 1 (a)にその SEM 像を示す。第2受光層は従来の第1受光層との接続部を除き、画素内を広く覆う構造を取る。新たに設計された受光部の感度向上効果を確認するため、新旧両者の素子を試作しその感度を比較した。Fig. 1 (b)にその結果を示す。それぞれ感度は印加電

圧に線形応答を示した。また第2受光層を形成することで、1.5 倍の感度向上が確認された。今後画像取得に向け開発を継続していく。

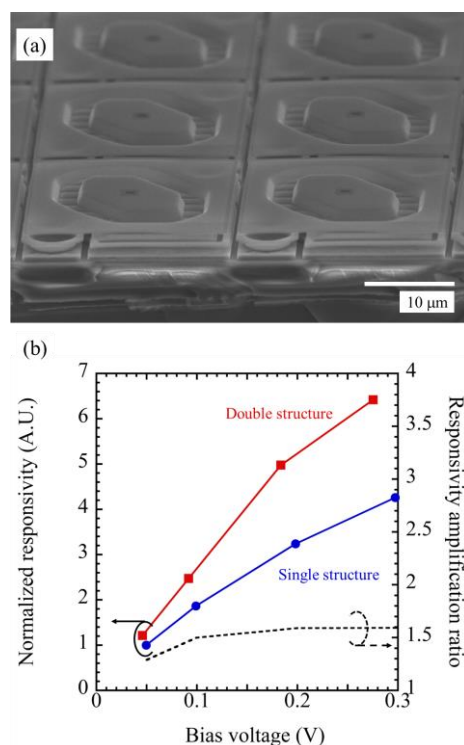


Fig. 1 (a)SEM image of fabricated CNT MEMS bolometer. (b) Voltage dependence of responsivity.

参考文献

- [1] T. Tanaka *et al.*, Proc. SPIE **12534**, 125341U (2023).

【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。

光で配向・カイラリティを制御する光ポストプロセスの創成

Development of optical post-processing to control nanostructures with laser

産総研 STRI¹, 京大², 東京理科大³ ◦鈴木 大地¹, 劉 知鋭², 西原 大志³, 寺崎 正¹

AIST STRI¹, Kyoto Univ.², TUS³, ◦Daichi Suzuki¹, Zhirui Liu², Taishi Nishihara³, Nao Terasaki¹

E-mail: daichi.suzuki@aist.go.jp

カーボンナノチューブ (CNT) はナノスケールの量子閉じ込め効果に由来した特異な物性を有することからトランジスタ・センサー等への応用が期待されているものの、残念ながらその優れた物性を活かした電子デバイスは未だ実用化に至っていない。この実用化を阻む原因はプロセス技術の未成熟にある。光学遷移応答をまとめた片浦プロットに示されるように、CNT は配向や巻き方 (カイラリティ) 等のナノ構造に依存して導電率やバンドギャップ等が変化するため、エレクトロニクス応用に向けてはこのナノ構造の制御が重要となる。しかしながら、現在の制御技術には場所を指定して CNT を配向加工する技術や、任意のカイラリティを指定して大量合成・分離する技術は存在しないため、ナノ構造由来の特異物性を活かした CNT デバイスは未だ実現されていないのが現状である。

そこで我々は新たに光でナノ構造を制御する光ポストプロセスを開発した。各種条件を制御可能なパラメータ可変レーザー光学系を独自に構築し、CNT の偏光・波長吸収特性を利用することで光照射による CNT の局所的配向制御・カイラリティ選択加工を実証。配向構造に由来した光学的・電氣的異方性を実現したところである。本加工技術は従来の制御技術と異なり製膜後のポストプロセスでナノ構造を制御する技術であるため、レーザーを照射した部分のみの局所的な配向・カイラリティ制御が可能という唯一性を有する。そのため、本長所を活かすことで CNT が有する全てのカイラリティの選択抽出や、電流・熱流を空間的に制御した熱電発電素子の実現が期待される。講演では開発した光ポストプロセスの概要に加え、これまでに我々が探求してきた光ポストプロセスを実現するためのレーザー加工条件といった技術詳細について紹介する。

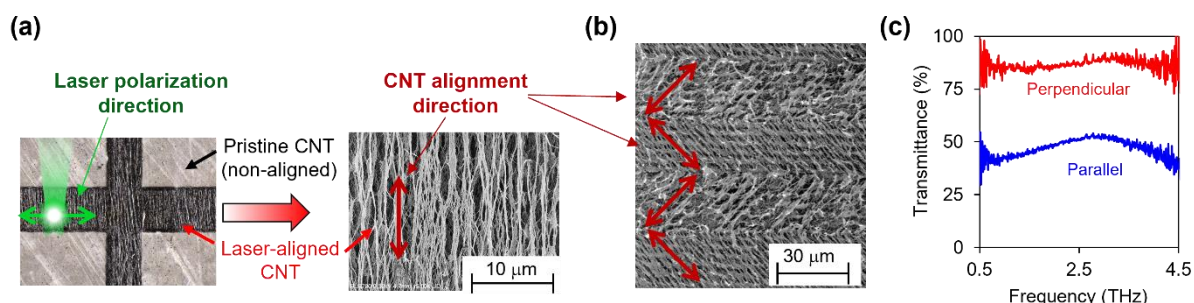


Fig. 1. (a) Typical alignment image of the optical post processing. When we irradiate a laser to CNTs, only the CNTs that are parallel to the laser polarization absorb the laser energy and are preferentially ablated. As a result, aligned-CNTs are formed that are aligned perpendicular to the laser polarization. (b) Composite structure with different alignment assembled on a microscale. CNTs that integrates different nanostructures were realized by changing the laser conditions. (c) Optical properties of the laser-aligned CNTs. The anisotropy of the optical properties along the CNT alignment were confirmed.

Towards chirality selective growth of SWCNTs synthesis by ACCVD

Meijo Univ., °Kamal P. Sharma, Takahiro Maruyama

E-mail: kamalprasads@gmail.com

Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are comprised of fore frontier applications due to their superior chemical, electrical and optical properties (1). Chirality-controlled SWCNT synthesis is progressing very rapidly to surpass the post-growth treatment process (2) and bimetallic catalysts were realized as the best alternative to do so. In this research, we utilize the FeCo (3:1)-NPs towards the chirality selective growth of SWCNTs.

An ultrahigh vacuum (UHV) chemical vapor deposition (CVD) system with a nozzle in the proximity of substrate though which ethanol is supplied as a chemical vapor was used as a growth chamber as reported elsewhere (3). Simultaneously deposited Fe and Co onto SiO₂/Si (>75 at% Fe, confirmed by XPS core level scan, and EDS analysis) with separate target, and a single target (mixed 3:1 composition of Fe and Co by ball milling) were utilized as growth substrates and compared the results with identical fraction of Co and Fe only onto SiO₂/Si. 10⁻¹ Pa ethanol vapor over the 10⁻⁶ Pa base pressure was utilized for 60 min to grow SWCNTs at elevated temperatures. As synthesized SWCNTs under our optimized condition were analyzed by Raman spectroscopy, FESEM, HRTEM, and XPS.

Figure 1 show Raman spectra of radial breathing mode (RBM) of SWCNTs grown for 60 min at 500°C by using (a) Co, and (b) FeCo (3:1) NPs as a catalyst, and (c) RBM of SWCNTs grown at 800°C with single target based FeCo(3:1) NPs with identical growth parameters. Wide range of RBM observed with Co-NPs get narrowed down to 1-1.5 nm range at 500°C with change in the catalyst NPs which is further tuned towards chirality selected growth with increasing in the growth temperature 800°C as seen in **Figure 1**. Note, on employing only Fe-NPs of equivalent fraction onto SiO₂/Si, we were unable to produce SWCNTs. Other details will be discussed during conference.

This work was partly supported by the Meijo University Nanomaterial Research Center. Part of this work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP19H02563 and Nanotechnology Platform of MEXT. We thank Dr. Torisu from Shonan Giken Co., Ltd. for supplying FeCo(3:1) target for arc plasma gun.

References

- [1] R. H. Baughman, et al. Science, 297, 787 (2002).
- [2] F. Yang et al., Nature, 510, 522 (2014).
- [3] T. Maruyama et al. Carbon 116, 128 (2017).

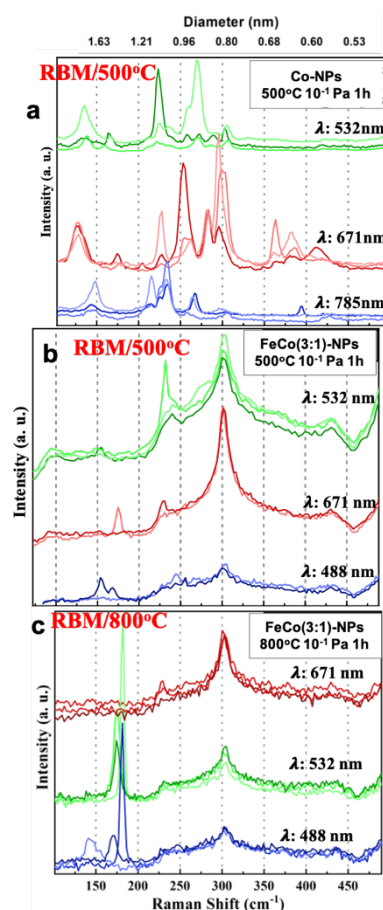


Figure 1. Raman spectrum of as grown SWCNTs onto SiO₂/Si samples taken around RBM region with (a) Co-NPs (at 500°C), (b) at 500°C, and (c) 800°C with FeCo (3:1) NPs as a catalyst by ACCVD technique.

pn-ドーピング単層カーボンナノチューブ膜を用いた 横型熱電変換素子の開発

Construction of lateral thermoelectric devices using pn-doped single-walled carbon nanotube films

九大院工¹, I²CNER², 九大シス情³, 産総研⁴, 九大 CMS⁵

○田中 直樹^{1,2}, 黒川 雄一郎³, 村田 正行⁴, 湯浅 裕美³, 藤ヶ谷 剛彦^{1,2,5}

Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.¹, I²CNER², Inf. Sci. & Electr. Eng., Kyushu Univ.³,

AIST⁴, Center for Molecular Systems, Kyushu University⁵

○Naoki Tanaka^{1,2}, Yuichiro Kurokawa³, Masayuki Murata⁴, Tsuyohiko Fujigaya^{1,2,5}

E-mail: tanaka.naoki.468@m.kyushu-u.ac.jp

1. 緒言

ゼーベック効果に基づく熱電変換モジュールは、 π 型構造に見られるように、熱電材料に対して熱流とキャリア拡散が同方向である「縦型熱電変換」が一般的である。しかし、この方式では、出力の向上のためにモジュールの大型化や接触抵抗の増加が避けられないのが現状である。一方で、熱流に対して垂直に電流が流れる「横型熱電変換」は、広面積に分散した熱の回収に優れており、電圧および電流の取り出し接点を除いて接合部が無い場合、接触抵抗を限りなく抑えられることから、高い熱電変換効率が期待されている[1,2]。しかし、磁性材料や特殊な結晶構造もつ材料、外部磁場の必要など、特殊な材料や環境条件が必要となるため実用性には乏しい。

このような背景のもと、本研究では、p型部とn型部を有する単一のpn-ドーピング単層カーボンナノチューブ (pn-ドーピング SWCNT) 膜を用いて、横型熱電発電素子の作製に成功し、その動作メカニズムについて評価したので報告する。

2. 実験

SWCNT 膜 (p 型, $\Phi 80$ mm, $30\ \mu\text{m}$ 厚) に対してマスクを施し、ポリエチレンイミン (5 wt%) のエタノール溶液をスプレー塗布することで、pn-ドーピング SWCNT 膜を作製した。pn-ドーピング SWCNT 膜の p 型部と n 型部の上端部にプローブを固定し、ソースメーターを用いて膜厚方向に熱を加えたときの熱起電力を測定した (Fig. 1a)。

3. 結果および考察

pn-ドーピング SWCNT 膜を $50\ ^\circ\text{C}$ の熱源に設置したところ、面内方向に $1.8\ \text{mV}$ の起電力が発生することが明らかになった (Fig. 1b)。プローブ間の面内方向の温度差は $1\ ^\circ\text{C}$ であり、p 型部のゼーベック係数 ($41.3\ \mu\text{V/K}$) と n 型部のゼーベック係数 ($-32.1\ \mu\text{V/K}$) から熱起電力の理論値を算出すると、 $0.077\ \text{mV}$ であった。この値は、実験値と大きく異なることから、面内方向の温度差による発電ではないことが明らかになった。一方で、熱源と室温の温度差 ($26\ ^\circ\text{C}$) の値を用いると、理論値と実験値が一致した。このことから、本素子は、膜厚方向の熱流に対して垂直に電気が流れる横型熱電変換により発電することが明らかになった。本発表では、伝熱シミュレーションと併せてそのメカニズムについて解説する。

参考文献：[1] M. R. Scudder, B. He, Y. Wang, A. Rai, D. G. Cahill, W. Windl, J. P. Heremans, and J. E. Goldberger, *Energy Environ. Sci.* **14**, 4009 (2021). [2] K. Uchida and J. P. Heremans, *Joule* **6**, 2240 (2022).

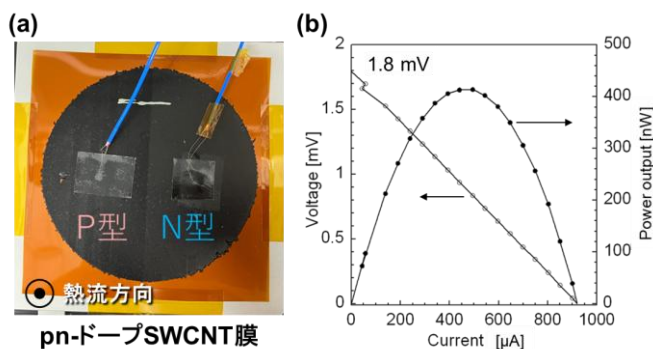


Fig. 1. (a)pn-doped SWCNT film. (b) Voltage output (open circles) and power output (filled circles) for the pn-doped SWCNT film as a function of the current output at $\Delta T = 26\ ^\circ\text{C}$.

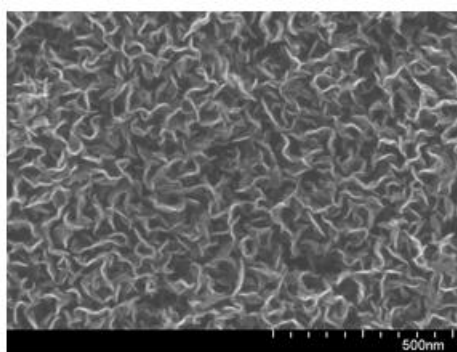
炭素系複合薄膜の電極触媒活性評価

Evaluation of electrocatalytic activity of carbon-based composite films

○緒方 啓典^{1,2}, 藤倉 光佑¹¹法政大学生命科学部環境応用化学科、小金井市梶野町 3-7-2²法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター、小金井市緑町 3-11-15Dept. Chem. Sci. and Technol., Hosei Univ.¹, Research Center for Micro-Nano Technol., Hosei Univ.²○Hironori Ogata^{1,2} and Kosuke Fujikura¹

E-mail: hogata@hosei.ac.jp

燃料電池等、再生可能で環境に優しいエネルギー技術は、増大するエネルギー需要や地球温暖化等の諸課題の解決策として注目されている。燃料電池においては、電極で起こる酸素還元反応(ORR)、酸素発生反応(OER)、水素発生反応(HER)が重要な役割を果たすことが知られているが、これらの反応を促進するためには電極触媒として高価で希少な貴金属(Pt、RuO₂、IrO₂等)が必要である。このコストや資源の課題を解決するため、特に炭素ベースの電極触媒が注目されている。近年、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)とフラーレン(C₆₀)の複合薄膜が市販の Pt や Ru 触媒よりも優れた ORR、OER、HER 触媒活性を示し、長時間安定であることが報告された^[1]。我々は、より高い触媒活性と耐久性をもった電極触媒の開発を目的として、フラーレンおよびフラーレン誘導体と SWNTs の複合薄膜を再沈法により作製し、その電極触媒活性について系統的に調べている。前回我々は、SWNTs 中の残留触媒金属が電極触媒活性に与える影響について報告を行った^[3]。その結果、SWNTs 中の微量の残留触媒金属が複合薄膜の HER 触媒活性に影響を与えていることが分かった。本研究では、フラーレンおよび残留触媒金属を含まない carbon nanowalls(CNWs)等、複数のナノカーボン材料を担体とした複合薄膜を作製し、その各種電極触媒活性について調べた結果について報告する。詳細な結果については当日報告する。

Fig. 1 (a)SEM image of C₆₀/CNWs composite film.[1] Rui Gao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2019,141,11658-11666.[2] Chiang *et al.*, *J. Org. Chem.* 1994,59, 3960-3968

[3] 藤倉 光佑他、第 72 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集(15p-P05-6).

細径単層カーボンナノチューブに内包された 長鎖カーボンチェーンの高効率合成

Highly efficient synthesis of long linear carbon chains inside small-diameter SWCNTs

名城大理工¹, 名城大ナノマテ研², 名大未来研³

砂子 遙真¹, 趙 晨¹, 才田 隆広^{1,2}, 森田 秀³, 長田 実³, 趙 新洛¹, 丸山 隆浩^{1,2}

Meijo Univ.¹, Meijo Nanomaterial Res. Center², Nagoya Univ.³

Haruma Sunako¹, Chen Zhao¹, Takahiro Saida^{1,2}, Shu Morita³, Minoru Osada³,

Xinluo Zhao¹, Takahiro Maruyama^{1,2}

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

はじめに 多数の炭素原子が一次元状に連なった長鎖カーボンチェーン (Long Linear Carbon Chain: LLCC) は、優れた機械的強度や熱物性を有することが予想されているが、大気中で不安定なため、その物性の多くは明らかでない。近年、大気下での物性評価を見据えて、LLCC をカーボンナノチューブ (CNT) に内包することが試みられている。しかし、過去の報告の多くは二層以上の CNT に LLCC を内包したもので、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) への LLCC の内包は容易に実現されなかった。最近、有機分子を内包した SWCNT を加熱処理する手法を用いて、LLCC@SWCNT の合成が報告されるようになった[1-3]。しかし、LLCC が最も安定化するとされる直径 0.8 nm 程度の細径 SWCNT への内包は、鎖状分子である水素末端ポリイン($C_{2n}H_2$)を炭素源に用いた報告が唯一であり[1]、細径 SWCNT 中への内包 LLCC のさらなる高密度化が望まれている[3]。本研究では、内包処理に用いるヘキサン溶液中のポリイン濃度を制御することで、細径 SWCNT 内の LLCC の高効率合成を試みた。

実験方法 ヘキサン中でアーク放電を行い、ポリイン含有ヘキサン溶液を作製した[1]。トレンス試薬を用いて精製処理を行ったのち、本溶液を開口処理を施した細径 SWCNT と混合し、高压反応容器内で 80℃で 24 時間保ち、SWCNT 内にポリインを内包させた。さらに、真空中で 700℃、4 時間赤外線照射による加熱処理を行い、SWCNT 内に LLCC を形成した。作製した試料を紫外可視分光光度計、およびラマン分光により評価し、特に、ヘキサン中のポリイン濃度が LLCC 生成効率に与える影響について調べた。

結果と考察 ヘキサン中のポリイン濃度が増加するにつれ、ポリイン内包処理後の試料のラマンスペクトル中の P バンド強度が大きくなり、内包ポリイン密度が増加することがわかった。内包ポリインの密度が最も高い試料を用いて SWCNT 内に LLCC 形成を行ったところ、ラマンスペクトル中の L バンド強度が G バンド強度を超えるものが得られ、高効率で LLCC が形成されていることがわかった。また、内包処理後の試料の RBM ピークのラマンシフトから、LLCC は主に直径 0.8 nm 以下の SWCNT に内包されていた。細径 SWCNT に内包された LLCC としては、過去の報告に比べて、最も高密度で LLCC@SWCNT が形成できたと考えられる。さらに、L バンド強度と G バンドの強度比 (I_L/I_G 比) の励起エネルギー依存性を調べたところ、ホスト SWCNT の共鳴条件下で I_L/I_G 比が最大となり、SWCNT と LLCC の間でエネルギー移動が生じていることを示す結果が得られた。

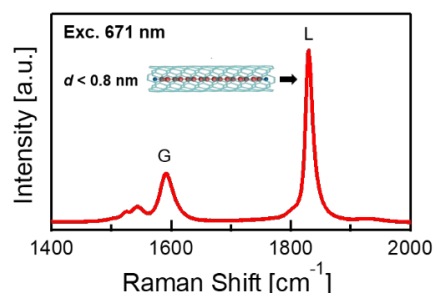


Fig. 1 最適条件で合成した LLCC 内包 SWCNT のラマンスペクトル

謝辞 本研究の一部は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] W. Chang et al. Carbon 183 (2021) 571.
- [2] Y. Chen et al. ACS Nano 19 (2025) 12146.
- [3] B.W. Zhang et al. ACS Nano 19 (2025) 12996.

17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials | Oral presentation : 17.2 Graphene

[7p-S203-14~17] 17.2 Graphene

[7p-S203-14]

Formation of 2D Iron Oxide at the Graphene/SiC(0001) Interface

○Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Tomo-o Terasawa^{3,4}, Taizo Kawauchi⁴, Katsuyuki Fukutani^{3,4}, Takahiro Ito⁵, Wataru Norimatsu⁶ (1.NIMS, 2.Tokyo Metro. Univ., 3.JAEA, 4.Univ. of Tokyo, 5.Nagoya Univ., 6.Waseda Univ.)

[7p-S203-15]

The effect of buffer layer on step bunching during graphene growth

○Keiju Sato¹, Takuji Maekawa¹, Yoshiaki Oku¹, Ken Nakahara¹, Wataru Norimatsu² (1.ROHM Co., Ltd., 2.Waseda Univ.)

[7p-S203-16]

Effect of off-angle of the SiC substrate in graphene growth by polymer-assisted sublimation growth

○(M2)Takuto Nishina¹, Wataru Norimatsu¹ (1.Waseda Univ.)

[7p-S203-17]

Graphene CVD Growth Using Real-time Observation and Bayesian Optimization

○Yui Ogawa¹, Yuki Wakabayashi¹, Takuma Otsuka², Yoshitaka Taniyasu¹ (1.NTT BRL, 2.NTT CSL)

グラフェン/SiC(0001)界面における二次元酸化鉄の形成

Formation of 2D Iron Oxide at the Graphene/SiC(0001) Interface

物材機構¹, 都立大², 原子力機構³, 東大⁴, 名大⁵, 早大⁶

○榊原 涼太郎^{1,2}, 寺澤 知潮^{3,4}, 河内 泰三⁴, 福谷 克之^{3,4}, 伊藤 孝寛⁵, 乗松 航⁶

NIMS¹, Tokyo Metro. Univ.², JAEA³, Univ. of Tokyo⁴, Nagoya Univ.⁵, Waseda Univ.⁶

°Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Tomo-o Terasawa^{3,4}, Taizo Kawauchi⁴, Katsuyuki Fukutani^{3,4}, Takahiro Ito⁵, and Wataru Norimatsu⁶

E-mail: SAKAKIBARA.Ryotaro@nims.go.jp

SiC(0001)表面の熱分解により形成する炭素原子層（バッファー層）に対して他元素をインターカレートすることで、バッファー層のグラフェン化が起こる[1]。このとき、他元素はグラフェン/SiC 界面で二次元的に配列することが知られている。最近では、このインターカレーション法を活用した、グラフェン/SiC 界面における新規二次元化合物の合成が活発化している[2]。こうした背景の中で、Fe、Co、Ni などの遷移金属からなる二次元化合物の合成は、磁性材料やスピントロニクス応用の観点で興味深い。しかし、これらの元素は Si や C と容易に反応するため、均一なインターカレーションは困難とされてきた。本研究では、最適なインターカレーション条件を検討した結果、グラフェン/SiC 界面における均一な二次元酸化鉄の形成に成功したので報告する[3]。

4H-SiC(0001)単結晶基板を Ar 雰囲気中で 1500–1600°C で加熱することで、表面に均一なバッファー層を作製した。このバッファー層の表面に厚さ数 nm の Fe 薄膜を真空蒸着し、試料を一度大気曝露した後、超高真空中で 660–710°C で加熱した。得られた試料を Raman 分光、X 線光電子分光 (XPS)、走査透過電子顕微鏡 (STEM)、および Mössbauer 分光などによって評価した。

加熱処理前後の試料における Raman および XPS スペクトルから、バッファー層の全面的なグラフェン化を確認した。この試料の断面 STEM 観察および電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定の結果を Figure 1 に示す。グラフェンと SiC 基板の界面において 3 層の輝点が周期的に配列していることがわかる。この界面の部分で位置選択的に取得した EELS スペクトルでは、Fe および O の吸収端にピークが見られたことから、界面には二次元の酸化鉄が形成していることが理解される。Mössbauer 分光測定により試料の磁気特性を調べた結果、界面の二次元酸化鉄は室温では常磁性を示す一方、100 K へ冷却した際に反強磁性へと磁気相転移することが示唆された。

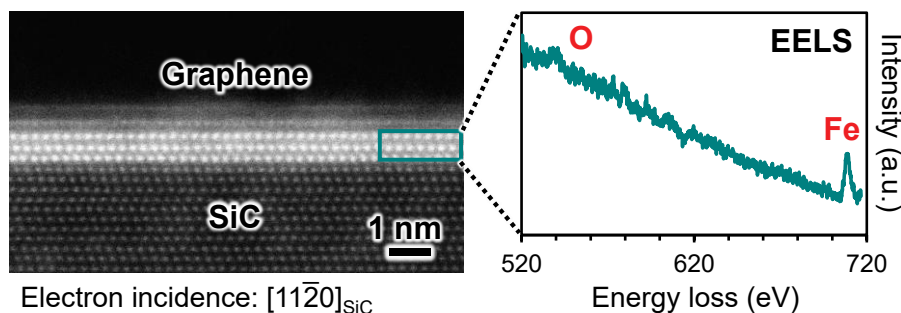


Figure 1. Cross-sectional STEM image of graphene/2D iron oxide/SiC. EELS spectrum selectively acquired from the interface region is shown on the right side.

[1] C. Riedl, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009), [2] Z. Y. Al Balushi, *et al.*, Nat. Mater. **15**, 1166 (2016), B. Pecz, *et al.*, Adv. Mater. **33**, e2006660 (2021), [3] R. Sakakibara, *et al.*, to be submitted.

グラフェン成長中のステップバンチングに対するバッファ層の影響

The effect of buffer layer on step bunching during graphene growth

ローム株式会社¹, 早大理工² [○]佐藤 京樹¹, 前川 拓滋¹, 奥 良彰¹, 中原 健¹, 乗松 航²

ROHM Co., Ltd.¹, Waseda Univ.², [○]Keiju Sato¹, Takuji Maekawa², Yoshiaki Oku², Ken Nakahara²,

Wataru Norimatsu²

E-mail: keiju.sato@rohmc.co.jp

【背景】化合物半導体基板上でグラフェンを介した結晶成長を行うリモートエピタキシー (RE) が注目されている[1]。グラフェンは面外方向に強い結合をもたないため、成長したエピタキシャル膜 (エピ膜) を剥離し、基板を再利用することが可能である。よって、基板コストの削減が期待できる。特に SiC の RE の場合、基板上にグラフェンを直接成長する SiC 熱分解法は有効な手法である。ただし、SiC エピ膜の獲得にはエピ膜がステップフロー成長する必要があり、そのため一般的には下地基板として 4° off-axis 程度のオフ基板が使用される[2]。また SiC デバイスの信頼性の観点から、エピ膜のステップ高さは nm オーダー以下に抑える必要がある[3]。よって RE の下地となるグラフェンもオフ基板上で同等の平滑性を持つことが望まれる。一方で、SiC 熱分解法のプロセス中に、ステップバンチング (SB) と呼ばれる表面の原子が移動する現象によって表面に大きな高さのステップが発生する。そこで本研究では、オフ基板上での SB を抑制するグラフェン成膜手法の開発を行った。具体的には、SB 抑制層としてバッファ層を成長させる工程と層数制御性良くグラフェンを成長させる工程からなる、2 step 法を開発した[4]。今回、加熱による表面形態の経時変化およびバッファ層の SB 抑制効果を定量的に調査した結果を報告する。

【実験方法】SiCrystal 社製単結晶 4° off-axis 4H-SiC(0001)基板を用いた。また、サーモ理工社製 SR-1800RS を用いて基板の加熱を行った。2 step 法では、真空中でのバッファ層成長 (step 1) 後に Ar 大気圧中でグラフェン成長 (step 2) を行った。また一般的な条件 (standard) として Ar 大気中のみで加熱したサンプルも用意した。それぞれグラフェン成長温度を 1800°C とし、保持時間を 0-20 min で変化させた。原子間力顕微鏡およびラマン分光測定を用いて評価を行った。

【結果】Figure 1 に、バッファ層で覆われた表面 (赤線) および覆われていない表面 (青線) をそれぞれ加熱した際のテラス幅の時間変化を示す。原子拡散が支配的と仮定したフィッティングを行ったところ、その傾きから、前者ではテラス幅増加率が 8.8 倍ほど低減したことが分かった。この結果は、バッファ層の被覆によって表面拡散が抑制されたことを示唆している。

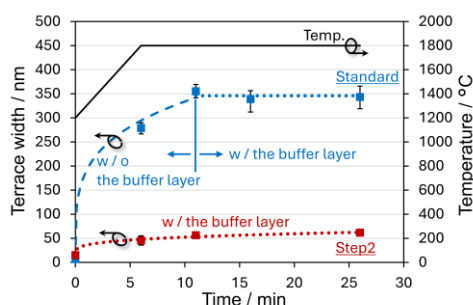


Fig. 1 Time dependence of terrace width during graphene growth in the standard process and the step2 of the two-step growth process.

【参考文献】

- [1] M. Park, et al., Nat. Rev. Electr. Eng. **1**, 680 (2024).
- [2] T. Kimoto, et al., Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 247 (1997).
- [3] K. Yamada, et al., Mat. Sci. Forum **778-780**, 545 (2013).
- [4] K. Sato, et. al., 第 71 回応用物理学会春季学術講演会

ポリマーアシスト SiC 熱分解グラフェン成長における基板オフ角の影響

Effect of off-angle of the SiC substrate in graphene growth by polymer-assisted sublimation growth

早大理工¹ ○(M2) 仁科 匠人¹, 乗松 航¹

Waseda Univ.¹, °Takuto Nishina¹ and Wataru Norimatsu¹

E-mail: older358@toki.waseda.jp

1. 緒言

SiC(0001)基板に予めポリマーを塗布してから加熱すると、ポリマーを炭素源としたグラフェンが形成される。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たグラフェン形成が可能である[1][2]。一般的なデバイスに用いられる SiC 基板はオフ角度を持つ一方で、オフ基板に対して PASG 法によりグラフェン形成を行った報告はない。本研究では、PASG 法によるグラフェン形成におけるオフ角およびポリマー濃度の影響を調べた。

2. 実験方法

[1100]方向に 0.0, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, および 4.0° のオフ角をもつ 4H-SiC(0001)単結晶基板の上に、ポリマー溶液をスピコート法を用いて塗布した。ポリマー溶液としては、フォトレジスト用ポリマー AZ-5214E をイソプロパノール溶媒に対して 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, および 10000 ppm で溶解したものを用いた。この基板を Ar 雰囲気中で加熱することでグラフェン試料を作製した。加熱条件は、各オフ角の基板においてポリマーを塗布せず加熱した際にグラフェンが全面を被覆するように最適化した。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、4.0° オフ SiC 基板に異なるポリマー濃度でグラフェン成長を行った試料の AFM 像を示す。図から、ポリマー濃度の増加に伴うテラス幅およびステップ高さの減少が観察された。Figure 2 に、各オフ角およびポリマー濃度における基板表面の平均ステップ高さを示す。オフ角によらず、ポリマー濃度の増加に伴って平均ステップ高さが減少する、すなわちステップバンチングが抑制されることがわかった。また、オフ角の増加に伴い、ステップバンチング抑制に必要なポリマー濃度が増加することもわかった。これは、グラフェンの核形成が生じるステップの密度と、炭素源となるポリマーの必要量に相関があることを示唆している。

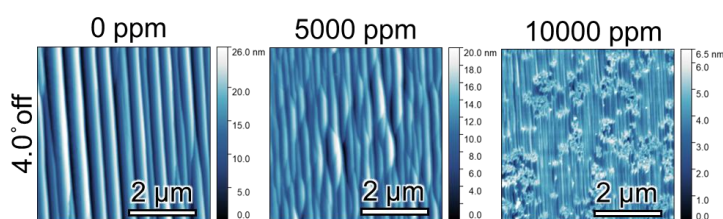


Figure 1 AFM topography images of the graphene/SiC samples with different polymer concentrations.

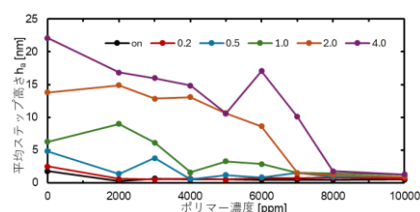


Figure 2 Average step height with different off-axes and polymer concentrations.

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

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

リアルタイム観察とベイズ最適化を活用したグラフェンの CVD 成長

Graphene CVD Growth Using Real-time Observation and Bayesian Optimization

NTT 物性科学基礎研究所¹, NTT コミュニケーション科学基礎研究所²○小川 友以¹, 若林 勇希¹, 大塚 琢馬², 谷保 芳孝¹NTT Basic Research Labs¹, NTT Communication Science Labs.²°Y. Ogawa¹, Y. K. Wakabayashi¹, T. Otsuka², Y. Taniyasu¹

E-mail: yui.ogawa@ntt.com

グラフェンをはじめとした原子層二次元物質（2D 物質）の成長には、大面積基板上への成長が可能な化学気相成長（CVD）法が広く用いられている。CVD 法では、ガス比・温度・圧力など複数のパラメータを制御する必要があり、最適条件を見出すための工程は複雑である。本研究では、紫外・可視光を用いたリアルタイム観察[1]と統計的機械学習を援用してパラメータを探索するベイズ最適化[2]を組み合わせ、グラフェン CVD 成長の最適化を検討した。

グラフェンは CVD 法により Cu 基板上に成長させた。CVD 装置に組み込んだ反射型顕微光学システムを用いて成長過程をリアルタイム観察し、グラフェンの孤立ドメインの成長速度と被覆率を計測した。グラフェンの結晶性は、成長後にラマン分光法を用いて G バンド（ $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ）と D バンド（ $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ）の強度比（ I_G/I_D ）にて評価した。高速かつ高品質なグラフェン成長を目的として、成長速度と I_G/I_D を掛け合わせた値を最適化の評価指標に設定し、この値を大きくする条件を探索した。具体的には、 $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合ガス雰囲気下で CH_4/H_2 比、温度 $950 - 1070^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^4 - 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 圧力範囲の三次元実験パラメータ空間においてベイズ最適化を適用し、グラフェン成長条件を探索した。また、被覆率については、Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) モデルを用いたリアルタイム観察像の解析により成長速度係数 K を算出した[3]。

実験の結果、 CH_4/H_2 比が 1:1、温度 1060°C 、圧力 $9 \times 10^4 \text{ Pa}$ において評価指標が最大になり、ベイズ最適化を用いて効率的に CVD 成長条件を最適化できることを確認した。また、JMAK モデルで得られた成長速度係数 K とラマン分光の I_G/I_D との間に相関が認められ (Figure)、成長挙動が最終的な材料特性を決定付けることが示唆された。本手法により、成長中のダイナミクス情報を反映しつつ、高結晶性なグラフェンの成長条件を最適化でき、再現性のある 2D 物質の合成が可能であることが示された。

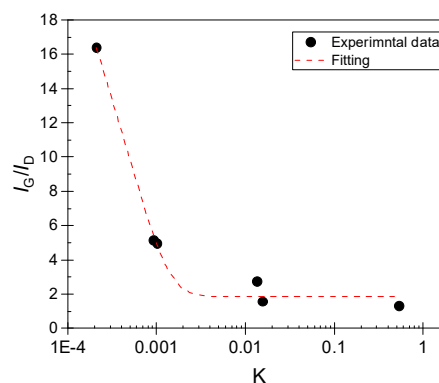


Figure Correlation between the growth rate coefficient K obtained by the JMAK model and I_G/I_D of Raman spectroscopy.

[参考文献]

1. Y. Ogawa *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **6** 41405 (2023).
2. Y. K. Wakabayashi *et al.*, *APL Mater.* **7** 101114 (2019).
3. 小川 他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 17a-B309-3 (2023).

[10a-S103-1~9] 17.2 Graphene

[10a-S103-1]

Relation between Generated Electrical Current and Flow Direction at Graphene-Fluid Interface

○Atsuhiko Matsui¹, Mitsuhiro Honda², Masaki Tanemura², Ichiro Yamashita³, Atsuki Komiya¹, Takeru Okada¹ (1.Tohoku Univ., 2.NITech., 3.Osaka Univ.)

[10a-S103-2]

Electromotive Force Measurement at the Graphene-Fluid Interface Using Electrolyte Solutions under Nonthermal Equilibrium

○Shogo Nakata¹, Mitsuhiro Honda², Masaki Tanemura², Ichiro Yamashita³, Atsuki Komiya¹, Takeru Okada¹ (1.Tohoku Univ., 2.NITech., 3.Osaka Univ.)

[10a-S103-3]

Doping of Graphene by Photoemission-assisted Plasma

○Akihisa Sekimoto¹, Tsubasa Demura^{1,2}, Haruhiro Naito¹, Masanori Shinohara³, Kazutoshi Takahashi⁴, Susumu Takabayashi¹ (1.NIT, Ariake College, 2.Kyushu Univ., 3.Fukuoka Univ., 4.Saga Univ.)

[10a-S103-4]

Hydrogen Ion Beam Permeation through Graphene: Stopping Potential as a Probe of Work Function and Permeation Barrier

○Tomoo Terasawa^{1,2}, Takuji Takahashi², Katsuyuki Fukutani^{1,2}, Satoshi Yasuda¹, Hidehito Asaoka¹ (1.JAEA, 2.IIS, Univ. of Tokyo)

[10a-S103-5]

Plasma treatment effect of iron phthalocyanine supported oxidized graphene

○Kanata Okamoto¹, Takahiro Saida¹, Masamichi Yoshimura², Takayuki Ohta¹ (1.Meijo Univ., 2.Toyota Technol. Inst.)

[10a-S103-6]

Process Optimization of Control of Contact Interface for Integrated Graphene Josephson Junctions

○Hiroto Ogura^{1,2}, Zhuoqun Li^{1,2}, Azusa Utsumi², Tomohiro Otsuka^{1,2,3}, Toshiaki Kato^{1,2} (1.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.AIMR, Tohoku Univ., 3.RIEC, Tohoku Univ.)

[10a-S103-7]

Graphene near-infrared photodetectors using InGaAs photodiode

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

[10a-S103-8]

Photogating effect enhancement by controlling carrier dynamics in graphene photodetectors

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

[10a-S103-9]

High-responsivity dual-band uncooled graphene infrared photodetectors

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

グラフェン-流動相界面における電流と流動方向の関係 Relation between Generated Electrical Current and Flow Direction at Graphene-Fluid Interface

東北大¹, 名工大², 阪大³

○松井 敦寛¹, 本田 光裕², 種村 眞幸², 山下 一郎³, 小宮 敦樹¹, 岡田 健¹

Tohoku Univ.¹, NITech.², Osaka Univ.³

○Atsuhiko Matsui¹, Mitsuhiro Honda², Masaki Tanemura², Ichiro Yamashita³,

Atsuki Komiya¹, and Takeru Okada¹

E-mail: matsui.atsuhiko.s1@dc.tohoku.ac.jp

【研究背景】IoT 技術の進展に伴い環境中に設置されるセンサの数が増えることが予想され、センサ駆動用のエネルギー源としてエネルギーハーベスティング技術が注目されている。中でもグラフェンと流動相界面における発電は、これまで十分に有効利用されていなかった微小な水流を利用するため既存技術と競合せず、機械的変換を必要としないため設置可能な場所が多いという特徴がある。これまでに発生する起電力が水の流速に依存して増加し、流動状態が層流に遷移する領域で発電が最大となることがわかっている。さらに近年の報告によって水分子の運動量がグラフェン中の電荷移動に重要であることが示唆されている。しかし、流動の方向と電流の関係は未解明であり、発生電流が微弱であることが発電デバイスとしての課題であった。そこで本研究では発生する電流方向を同定し、運動量と電荷移動の変換機構を基にした発電量の向上を目的に研究を行った。

【実験方法】化学気相堆積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た後、金電極を蒸着した (Fig. 1)。ここで、 θ は水流方向と金電極間のなす角を示す。その上に PDMS 製流路チップを設置しシリンジポンプによってチップ内に水流を印加した。このとき電極間に生じる電流をそれぞれ計測した。

【結果と考察】Fig. 2 に示すように水流印加時に発生する電流は水流方向と電極対の角度に大きく依存することが明らかになった。 $\theta = 61^\circ$ の電極配置では、従来の条件 ($\theta = 0^\circ$) に比べて数倍以上の電流値を示し、角度が大きくなると急激に減少した。このことは水分子の運動量がグラフェン中の電荷移動に直接的に作用する量子摩擦メカニズムを支持している。水流と重なるように電極を配置することが効率的に電流を取り出すために必要だと考えられ、発電デバイスの出力を大幅に向上させることが期待できる。

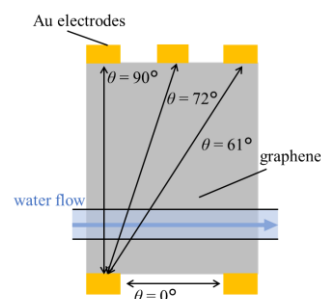


Fig. 1. Experimental setup.

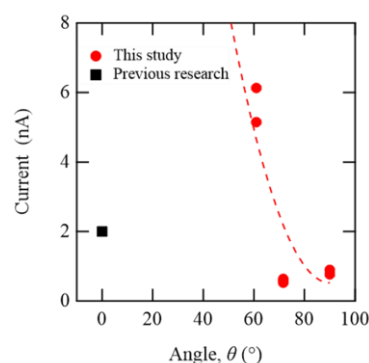


Fig. 2. Relationship between θ and generated electrical current.

熱非平衡下において電解質溶液を用いた グラフェン-流動相界面の起電力計測

Electromotive Force Measurement at the Graphene-Fluid Interface Using Electrolyte Solutions under Nonthermal Equilibrium

東北大¹, 名工大², 阪大³

○中田 翔伍¹, 本田 光裕², 種村 眞幸², 山下 一郎³, 小宮 敦樹¹, 岡田 健¹

Tohoku Univ.¹, NITech.², Osaka Univ.³

°Shogo Nakata¹, Mitsuhiro Honda², Masaki Tanemura², Ichiro Yamashita³,

Atsuki Komiya¹, and Takeru Okada¹

E-mail: nakata.shogo.p8@dc.tohoku.ac.jp

【研究背景】IoT 技術の発展などに伴い環境発電の重要性は広く認識されている。中でもグラフェン上の流水で発電する流動起電力は機械的な変換を必要とせずわずかな水流でも発電が可能であることなどから発電・センサーデバイス駆動に有効な手法の一つだと考えられる。流動起電力では電解質水溶液を用いることで発生する起電力が純水に比べて数倍まで増加することが知られている。しかし将来的なデバイス実装が想定される環境中は熱非平衡であり、その効果はこれまで考慮されていなかった。そこで本研究では、発電部であるグラフェンと流体の媒質となる電解質溶液温度を独立に制御した条件で起電力計測を行い、その効果を検証した。

【実験方法】化学気相堆積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、グラフェンの両端に金電極を蒸着した。その上に PDMS 製流路チップを設置しシリンジポンプによって溶液リザーバーからチップ（発電部：グラフェン）内に水流を印加した。このときチップ温度と液体温度をそれぞれ制御した。液体には超純水（DIW）、または濃度の異なる NaCl 水溶液を使用し、流動によってグラフェン両端に発生する電圧を計測した。

【結果と考察】Fig. 1 に異なる濃度の電解質溶液を用いたときに発生する起電力（EMF）を DIW に対して規格化した結果を示す。このときの流体温度は発電部より 5℃ 高く、流速は 133 mm/s である。従来報告されているような数倍の EMF 上昇効果は見られず、最大でも DIW に対し 1.3 倍であった。発電部は熱非平衡で熱拡散があるため流体粘度が急激に低下し、流動状態が変化していると考えられる。そのため流動状態に起因する EMF 発生が電解質による EMF 上昇より強い効果があるといえる。この結果は流動起電力現象を環境発電デバイスとして用いる場合に発電部の伝熱現象を考慮する必要性を示すと考えられる。

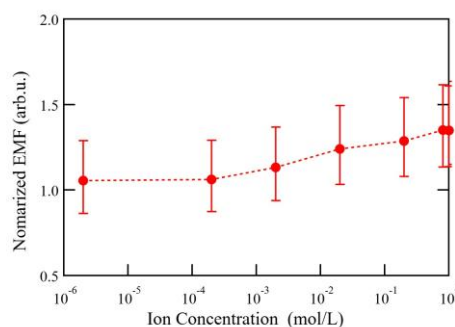


Fig. 1. The normalized EMF with various ion concentrations.

光電子制御プラズマによるグラフェンへのドーピング制御

Doping of Graphene by Photoemission-assisted Plasma

有明高専¹, 九大工², 福大工³, 佐賀大シンクロ⁴ [○](B2)関本 晃久¹, 出村 翼^{1,2}, 内藤 陽大¹,
篠原 正典³, 高橋 和敏⁴, 鷹林 将^{1*}

NIT, Ariake College¹, Kyushu Univ.², Fukuoka Univ.³, Saga Univ.⁴, [○](B2)Akihisa Sekimoto¹, Tsubasa Demura^{1,2}, Haruhiro Naito¹, Masanori Shinohara³, Kazutoshi Takahashi⁴, Susumu Takabayashi¹

E-mail: stak@ariake-nct.ac.jp

グラフェンは sp^2 炭素ネットワークによる二次元単層物質であり、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いる。グラフェンを電子デバイス化してその応用範囲を広げていくためには、既存のシリコンテクノロジーに倣って、不純物ドーピングを考える必要がある[1]。しかしながらグラフェンは単層物質であることから、イオンインプラネーションなどの既存の手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。

我々は光電子制御タウンゼント放電(photoemission-assisted Townsend discharge PATD)プラズマを用いて、低エネルギーイオン照射によるグラフェンのドーピング制御を検討した。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 0.1 eV レベルで抑制した実用的なイオン照射が可能となり、グラフェン構造を原子レベルで制御操作することが期待される[2]。

図 1 に、Ar 流量 100 sccm で圧力 800 Pa における PATD プラズマにより処理したグラフェン/SiO₂ のラマンスペクトルを示す。図 1(a)は処理前のスペクトルを示す。ただし全ての試料は、測定前に 5×10^{-4} Pa の水素雰囲気中において 400 °C で 20 分間アニール還元処理した。処理後の図 1(b)では D バンド位置 (1346 cm^{-1})は動かずに G バンドが高波数側に 9 cm^{-1} シフトしており、p 型ドーピングが示唆される。図 2 には同試料の C 1s 光電子スペクトルを示す[3]。処理後の図 2(b)では、未処理の図 2(a)と比べて、0.1 eV 低結合エネルギー側へシフトしたことから、p 型ドーピングによりフェルミ準位が深くなったと示唆される。

謝辞: 本研究は、(公財)天野工業技術研究所の助成(2024 年度)を受けた。

参考文献: [1] S. Takabayashi et al., Diam. Relat. Mater. 22, 118 (2012); [2] S. Ajia, Doctoral Dissertation, Tohoku University (2019); [3] S. Ogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52, 110122 (2013).

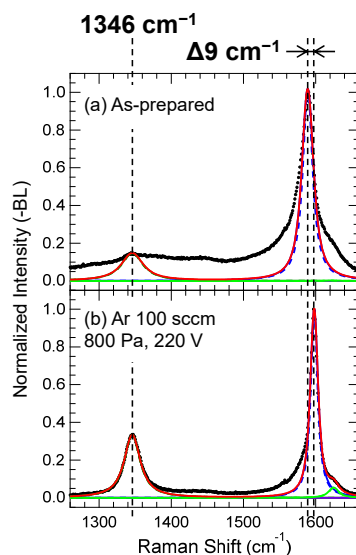


図 1. Ar 100 sccm・800 Pa における PATD プラズマにより処理したグラフェン/SiO₂ のラマンスペクトル: (a) 処理前、(b) 処理後。

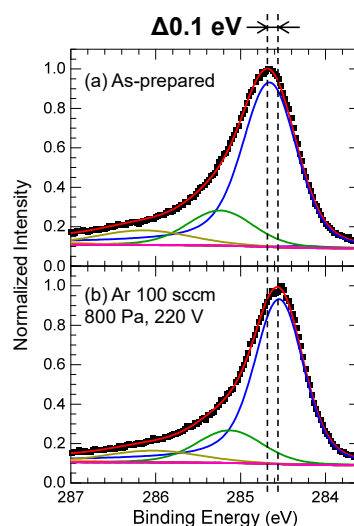


図 2. Ar 100 sccm・800 Pa における PATD プラズマにより処理したグラフェン/SiO₂ の C 1s 光電子スペクトル: (a) 処理前、(b) 処理後。

グラフェンにおけるイオンビーム透過：阻止電位による仕事関数と透過障壁の評価

Hydrogen Ion Beam Permeation through Graphene: Stopping Potential as a Probe of Work Function and Permeation Barrier

原研先端研¹, 東大生研², [○]寺澤 知潮^{1,2}, 高橋 琢二², 福谷 克之^{1,2}, 保田 諭¹, 朝岡 秀人¹
 ASRC, JAEA¹, IIS, Univ. of Tokyo², [○]Tomoo Terasawa^{1,2}, Takuji Takahashi², Katsuyuki Fukutani^{1,2},
 Satoshi Yasuda¹, and Hidehito Asaoka¹
 E-mail: terasawa.tomoo@jaea.go.jp

【序論】単原子厚さの炭素六員環シートであるグラフェンを水素イオンが透過する際の同位体効果を用いて[M. Lozada-Hidalgo, *et al.*, *Science* **351**, 68 (2016)]、我々は実デバイスにおいて水素同位体分離比 ~ 10 を室温で実現した[S. Yasuda, *et al.*, *ACS Nano*, **16**, 14362 (2022)]。さらに我々は透過機構解明のためのグラフェンへの低速イオンビーム照射法を提案した[寺澤他, 応物春, 15a-K207-10, (2025)]。本発表では、イオンビーム透過の阻止電位を用いた、グラフェンの仕事関数とイオン透過障壁の評価について報告する。

【実験】He分圧 1×10^{-3} Paの真空槽(到達圧力 9×10^{-7} Pa)において低速、単色、質量選択された He^+ ビーム[T. Terasawa *et al.*, *eJSSNT*, **20** 196 (2022)]を生成した。単層グラフェンおよび参照用の透過型電子顕微鏡(TEM)グリッドに He^+ ビームを照射し、透過した He^+ を電流(I_t)として検出した。また、TEMグリッドとグラフェンの仕事関数を真空中ケルビンプローブフォース顕微鏡(KFM)[M. Nonnenmacher *et al.*, *APL* **58**, 2921 (1991)]で測定した。各測定は真空中での加熱の前後について実施した。

【結果】Fig. (a)は加熱前の He^+ の I_t の試料ステージ電位(V_s)依存性を示す。黒と赤のプロットはTEMグリッドとグラフェンに対応する。 I_t の急峻な低下から各試料の He^+ 透過阻止電位を算出し、Fig. (b)左軸にその差分(黒)を加熱前(Pristine)と加熱後(Annealed)について示した。一方、Fig. (b)右軸にはKFMで得られた各試料の仕事関数の差分(赤)を加熱前後について示す。阻止電位差分の変化と仕事関数差分の変化は定性的に一致した。このことは、化学的に不活性な He^+ においては透過の阻止電位が仕事関数で決まることを示唆する。当日は H^+ , H_2^+ , D^+ , D_2^+ の透過阻止電位と透過障壁の効果について議論する。

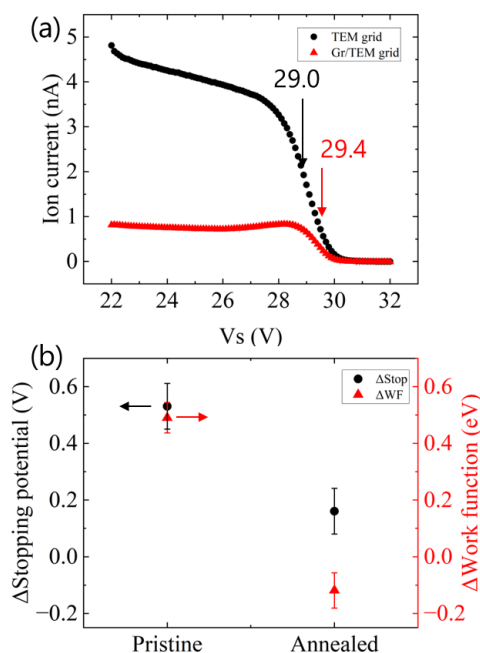


Fig. (a) V_s dependence of I_t for the TEM grid (black) and graphene (red) samples. (b) Differences in stopping potential (left axis, black) and work function (right axis, red) between TEM grid and graphene samples, shown for pristine and annealed conditions.

鉄フタロシアニン担持酸化グラフェンのプラズマ処理効果

Plasma treatment effect of iron phthalocyanine supported oxidized graphene

名城大理工¹, 豊田工大工² ○(M2) 岡本 奏大¹, 才田 隆広¹, 吉村 雅満², 太田 貴之¹

Meijo Univ.¹, Toyota Technol. Inst.²

○Kanata Okamoto¹, Takahiro Saida¹, Masamichi Yoshimura² and Takayuki Ohta¹

E-mail: 243427009@ccmailg.meijo-u.ac.jp

1. はじめに

炭素系触媒は、燃料電池や空気電池の空気極として用いられている。これまで幅広く用いられてきた白金担持カーボンブラック触媒は、白金のコストが高いことや耐久性の向上の必要性から、代替触媒に関する研究が盛んである。本研究では、高い酸素還元反応 (ORR) 活性をもつ鉄フタロシアニン担持還元型酸化グラフェン (FePc/rGO) に着目した^[1]。FePc/rGO の触媒活性を発現させるためには、GO のエポキシ基などの酸素官能基を除去することが必要である。一般的には、ヒドラジン還元が用いられることが多いが、人体や環境に対する負荷が大きい。大気圧プラズマは、水素原子ラジカルを試料に直接供給できるドライプロセスである。水素原子ラジカルは反応性が高く、GO に照射することで還元効果の向上が期待できる。

本研究では、FePc/GO に大気圧プラズマを照射し、その構造変化を調べた。

2. 実験方法

IPA に FePc 粉末を分散した溶液と、超純水に GO 粉末を分散させた溶液を 2 対 1 の割合で混合した。これを乾燥させることで FePc/GO 粉末を 30mg 合成し、大気圧プラズマで処理した。大気圧プラズマは、ガラス管内部と外部に設置した電極間に周波数 60 Hz の交流電圧 10 kV を印加して発生させた。Ar/H₂(10%) 混合ガスをガラス管内に流し、流量を 2.5 slm とした。

3. 実験結果

Fig. 1 に FePc/rGO の表面 SEM 像を示す。合成した FePc/GO はシート状の GO に FePc が担持された状態であった。プラズマ照射時間を長くすると、シート状の構造体が分解されて、サイズが小さくなった。

Fig. 2 にラマン散乱分光法により解析した I_D/I_G と G ピークの FWHM の照射時間依存性を示す。I_D は、グラフェン六員環のエッジや面内の格子欠損、酸化によるグラフェン欠陥など

に起因するピークである。また、I_G は sp² 結合カーボンの平面構造に起因する。プラズマ照射時間の増加に伴い、I_D/I_G 及び FWHM は減少した。これらの結果は、プラズマ照射時間増加により触媒に供給される水素原子ラジカルが増加し、還元が進んだためであると考えられる。

4. 参考文献

[1] Q. Wang *et al.*, J. Solid State Electrochem., 25, 659-670 (2021).

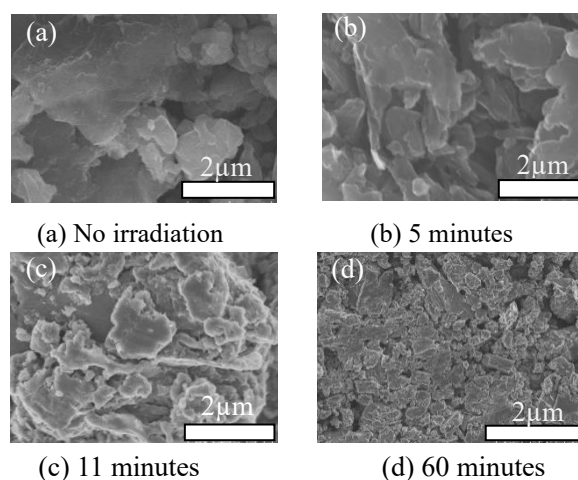


Fig. 1 Plane view of SEM images of FePc/GO at different treatment times.

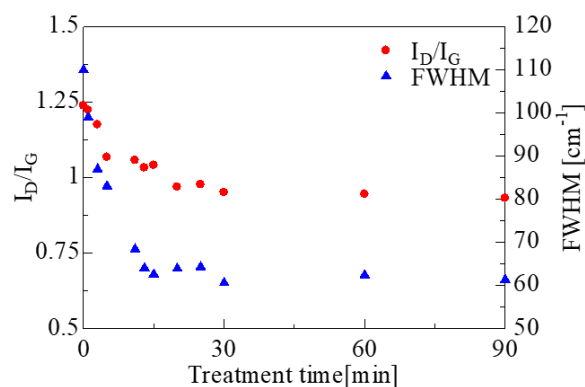


Fig. 2 I_D/I_G and FWHM of G peak as a function of treatment time.

グラフェンジョセフソン接合集積素子に向けた 接合界面制御プロセスの最適化

Process Optimization of Control of Contact Interface

for Integrated Graphene Josephson Junctions

東北大院工¹, 東北大 AIMR², 東北大通研³

○小倉 宏斗^{1,2}, 李 卓群^{1,2}, 内海 あずさ², 大塚 朋廣^{1,2,3}, 加藤 俊顕^{1,2}

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, AIMR, Tohoku Univ.², RIEC, Tohoku Univ.³,

○Hiroto Ogura^{1,2}, Zhuoqun Li^{1,2}, Azusa Utsumi², Tomohiro Otsuka^{1,2,3}, Toshiaki Kato^{1,2}

E-mail: hiroto.ogura.e8@tohoku.ac.jp

超伝導体の間に常伝導体が挟まった構造のジョセフソン接合は、あらゆる超伝導デバイスの根幹をなし、近年は常伝導体部分にグラフェンを用いたグラフェンジョセフソン接合が盛んに研究されている[1, 2]。先行研究ではグラフェン上の単一チャネルにおいてジョセフソン接合が実証されてきたが、コンタクト方法の違い（エッジコンタクトとトップコンタクト）によるジョセフソン効果の差異について、明確な比較は為されていない。また、ジョセフソン進行波パラメトリック増幅器のような、ジョセフソン接合を直列に多段接続した構造は、グラフェンにおいて実現されていない。このような多段接続素子の実現に向け、本研究では、グラフェンジョセフソン接合の単独動作におけるコンタクト方法と歩留まりの相関を評価することを目的とした。

機械的に剥離したグラフェンと六方晶窒化ホウ素（hBN）の結晶を、ドライ転写法によって SiO₂/Si 基板上に積層し、hBN/グラフェン/hBN の積層ヘテロ構造を作製した。電子線リソグラフィとプラズマエッチングを用いて、hBN/グラフェン/hBN の積層ヘテロ構造を局所的にエッチングし、スパッタリング法で MoRe を成膜することで、エッジコンタクト型のグラフェン/超伝導体接合を作製した（図 1a, b）。作製されたグラフェン/超伝導体接合においてジョセフソン効果の計測に成功し、臨界電流がゲート電圧に依存することを確認できた（図 1c）。また、プラズマエッチング時に上部の hBN のみをエッチングすることでトップコンタクト型のグラフェン/超伝導体接合も作製し、同様のジョセフソン効果が観測された。当日の講演では、これらのグラフェンジョセフソン接合の作製プロセスおよびジョセフソン効果の解析についての、より詳細な報告を行う。

[1] J. Sarkar et al., Nat. Nanotechnol., 17, 1147–1152 (2022). [2] G. Butseraen et al., Nat Nanotechnol., 17, 1153–1158 (2022).

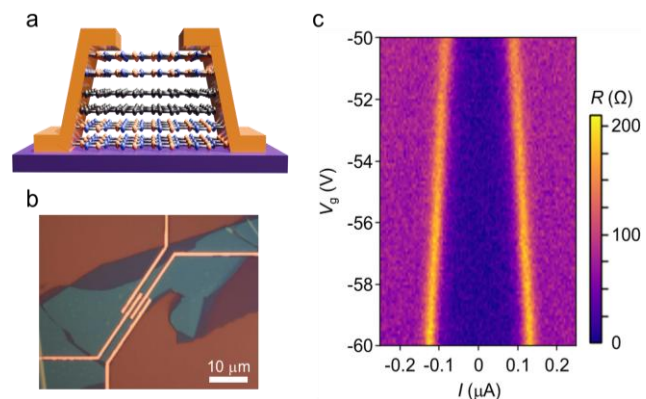


Figure 1 (a) Schematic illustration and (b) optical microscope image of the edge-contacted Josephson junction based on hBN/graphene/hBN vertical heterostructure. (c) Differential resistance of the edge-contacted graphene Josephson junction as a function of applied current bias and gate voltage.

グラフェン/InGaAs フォトダイオード近赤外光検出器

Graphene near-infrared photodetectors using InGaAs photodiode

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】近赤外光 (波長: 700 nm – 2500 nm) を対象とする光検出器は、可視光と同様の違和感のない形状撮像を可能にすると同時に、肉眼では捉えられない情報を可視化できることから、非破壊検査、セキュリティ、医療、通信など、幅広い分野において用いられている。近年、近赤外光検出器にはより微弱な光信号や瞬間的な変化を捉えるための高感度化が求められている。我々は主に光ゲート効果を用いたグラフェン光検出器を開発しており¹⁻⁷⁾、深紫外、可視、中・長波長赤外線波長において高感度光検出を実証してきた。今回、近赤外波長域においても同様の効果を実証するため、グラフェン/InGaAs フォトダイオード光検出器について検討した結果を報告する。

【作製・評価】Figure 1 に InGaAs フォトダイオードを用いたグラフェン近赤外光検出器の模式図を示す。基本構造としてグラフェン電界効果トランジスタ (FET) を用いた。InP 基板上に InGaAs pn 構造を有機金属気相成長法により形成した。バッファ層として Si ドープ InAsP 層 (ドーピング濃度: $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) を形成した後、吸収層として Si ドープ InGaAs 層 (ドーピング濃度: $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$) を 1.5 μm 、バリア層として Si ドープ InAsP (ドーピング濃度: $5\text{--}8 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) を 0.25 μm 、キャップ層として Zn ドープ InAsP (ドーピング濃度: $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) を 0.1 μm 、それぞれ成膜した。絶縁層として TEOS-SiO₂ をプラズマ CVD 法により 290 nm 成膜した。ソース・ドレイン電極として Cr 10 nm・Au 20 nm をスパッタ成膜した。FET チャンネルとして化学気相成長法で合成したグラフェンを基板上に転写し、O₂ プラズマエッチング加工した。以上の工程によって、グラフェン/InGaAs フォトダイオード近赤外光検出を実現した。

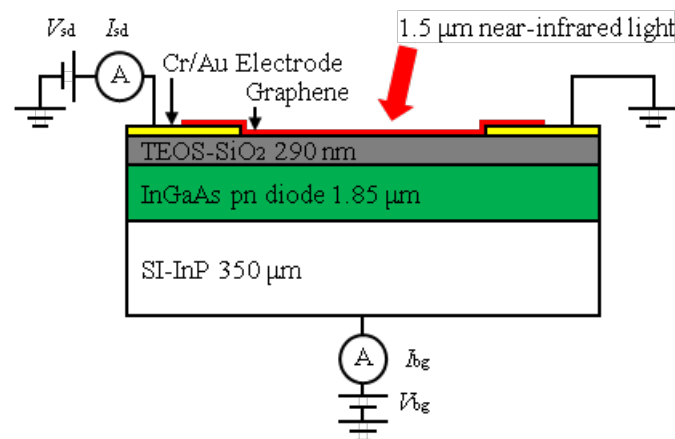


Fig. 1 Schematic illustration of a graphene/InGaAs photodiode near-infrared photodetector.

【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) S. Fukushima *et al.*, *Opt. Mater. Express*, **12** (5), 2090 (2022).

グラフェン光検出器のキャリアダイナミクス制御による光ゲート効果増強

Photogating effect enhancement by controlling carrier dynamics in graphene photodetectors

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¹⁻³⁾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⁴⁻⁶⁾を画素構造として、赤外線イメージセンサ^{7,8)}および可視光イメージセンサ^{9,10)}を実現した。光ゲート効果は、半導体基板などの光増感層に光が照射されることで発生する電圧の変化を、ゲート電圧の変化としてグラフェンに印加することでグラフェン光検出器を高感度化する手法である。今回、イメージセンサのさらなる高性能化のために光ゲート効果の最大化を実現するため、動作メカニズムについて詳細な検討を行った。

【実験方法】p型およびn型のSi/SiO₂基板を用いてグラフェンFETを作製した。グラフェンは銅箔上CVDグラフェンを使用している。測定は波長0.6μmの赤色レーザを使用し、各バックゲート電圧における光応答を評価した。

【結果】Figure 1(a)にp型、Figure 1(b)にn型Si基板を用いたグラフェンFETの電界効果移動度と光電流のバックゲート電圧依存性を示す。p型Si基板を用いた場合、光電流は $V_{bg} \leq 0$ Vで増強され、n型Si基板を用いた場合、 $V_{bg} > 0$ Vで増強されている。これはSi/SiO₂界面の空乏層に起因する。基板がp型では $V_{bg} \leq 0$ V、n型では $V_{bg} \geq 0$ VにおいてSi/SiO₂界面には空乏層が形成される。光が照射されるとSi基板内で光キャリアが発生し、Si/SiO₂界面の空乏層幅に変化が生じる。この空乏層幅の変化がゲート電圧変化としてグラフェンに印加されることで光ゲート効果が生じていると考えられる。また、光電流の大きさは電界効果移動度に大きく依存していることがわかる。以上より、FET型グラフェン光検出器では光ゲート効果が生じるバックゲート電圧領域において最大の電界効果移動度を有することが重要である。ディラックポイントを調整して電界効果移動度が最大となる点を動作電圧とすることで、高感度化が可能である。

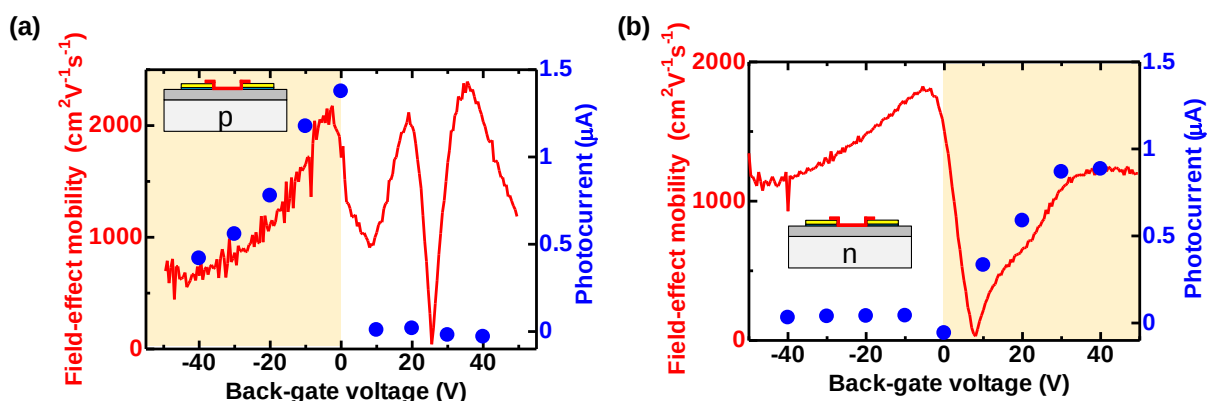


Figure 1 Dependence of field-effect mobility and photocurrent on back-gate voltage in graphene FETs with (a) p- and (b) n-type Si substrates.

【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. Fukushima *et al.*, *Opt. Lett.* **44** (10), 2598 (2019). ⁵⁾ M. Shimatani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 173102 (2020). ⁶⁾ M. Shimatani *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **40** (9), 2349-2355 (2023). ⁷⁾ 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。 ⁸⁾ 嶋谷政彰他、第72回応用物理学会春季講演会、16a-K207-1、2025年3月16日。 ⁹⁾ 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。 ¹⁰⁾ 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。

デュアルバンド高感度非冷却グラフェン赤外線検出器

High-responsivity dual-band uncooled 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】我々は主にグラフェン光検出器を開発しており¹⁻⁶⁾、冷却型グラフェン赤外線イメージセンサを世界に先駆けて報告した⁷⁾。また室温で動作可能な次世代非冷却グラフェン赤外線検出器について報告した⁸⁻¹⁰⁾。赤外線検出は二つの波長帯域、中波長赤外線 (波長: 3-5 μm) と長波長赤外線 (波長: 8-12 μm) を主な対象とするが、一般に波長帯に応じて異なる検出器を用いる。今回、これらの二つの波長帯域を単一の検出器で高感度に検出可能な非冷却グラフェン検出器を実現したので報告する。

【作製・評価】Figure 1(a) に素子の模式図を示す。赤外線増感材で生じた電圧をゲートとして用い、ソース・ドレイン間の電圧印可によって駆動する、グラフェン FET (Field Effect Transistor) 構造を用いた。断熱性能を高め、ひいては赤外線受光時の素子温度変化を増大させるために、グラフェン FET は支持脚によって中空状に把持している。支持基板に p 型 Si、絶縁層に TEOS-SiO₂、断熱支持脚の電極の一部に TiN、グラフェンとのコンタクト電極に Au、赤外線増感材に原子層堆積法で形成した LiNbO₃、そして受光層に化学気相成長法で合成したグラフェンをそれぞれ用いた。真空室温環境下において、波長 3-5 μm の中波長赤外線及び 8 μm の長波長赤外線を照射した際の素子の電気特性を評価した。

【結果】Figure 1(b,c) に中波長及び長波長赤外線のパルス照射下におけるドレイン電流の時間変化を示す。両波長の赤外線照射に応じて電流値が変化したことから、単一の非冷却グラフェン赤外線検出器でデュアルバンド検出が可能であることを実証した。

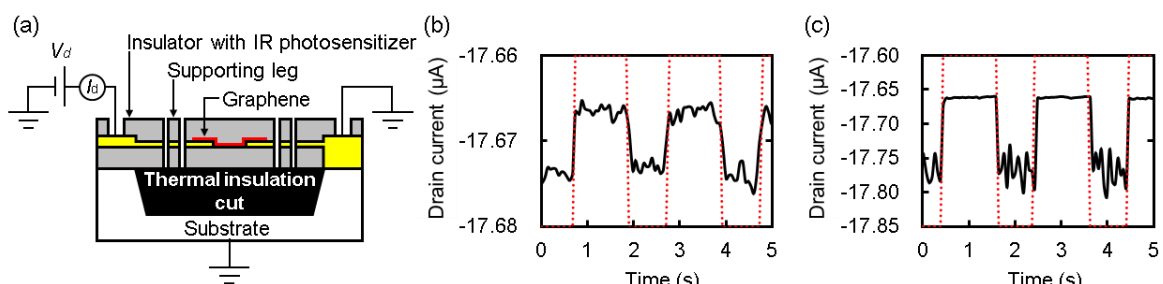


Fig. 1 (a) Schematic illustration of uncooled graphene multi-band infrared photodetectors. (b,c) Photoresponses of the devices under pulsed infrared light irradiation at 3-5 μm (b) and 8 μm (c). Drain voltage: -1.0 V. Incident light intensity: 38.1 nW (b) and 40.7 nW (c).

【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) 嶋谷他、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、17p-B309-19、2023/3/17。8) 福島他、第 70 回応用物理学会春季学術講演会、17p-B309-12、2023/3/17。9) 福島他、第 84 回応用物理学会秋季学術講演会、20p-A306-2、2023/9/20。10) 福島他、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、24a-32A-5、2023/3/17。

【謝辞】本研究は、防衛装備庁との契約に基づき実施しました。

[7p-N302-1~19] 17.3 Layered materials

[7p-N302-1]

Grain Boundary-mediated Self-aligned Single Crystallization of MoS₂ Monolayer on Sapphire Substrate○Yoshiki Sakuma¹, Takanobu Hiroto¹, Jun Nara¹, Akihiro Ohtake¹, Yuki Ono², Takashi Matsumoto² (1.NIMS, 2.Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

[7p-N302-2]

Self-limiting Growth of MoS₂ Monolayers on C-plane Sapphire Substrates by MOCVD○Yoshiki Sakuma¹, Takanobu Hiroto¹, Jun Nara¹, Yuki Ono², Takashi Matsumoto² (1.NIMS, 2.Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.)

[7p-N302-3]

Low-Temperature Deposition of Sulfides via Sulfur Plasma-Driven Reactive Sputtering

○ISSEI SUZUKI¹, Daiki Motai¹, Taichi Nogami¹, Takahisa Omata¹ (1.Tohoku Univ.)

[7p-N302-4]

Preparations of WS₂ ultrathin films by sulfurization of W sputtered films○Hayate Takagi¹, Yusuke Wada¹, Fumitaka Ohashi^{1,2}, Himanshu Jha^{1,2}, Tetsuji Kume^{1,2} (1.GNST, Gifu Univ, 2.Eng, Gifu Univ)

[7p-N302-5]

Quality Enhancement of PVD-WS₂ Thin Film using H₂S Annealing○Soma Ito¹, Naoki Matsuanga¹, Kaede Teraoka¹, Jaehyo Jang¹, Taiga Fuse¹, Shunsuke Nozawa¹, Iriya Muneta¹, Takuya Hosii¹, Kuniyuki Kakushima¹, Hitoshi Wakabayashi¹ (1.Science Tokyo)

[7p-N302-6]

Evaluation of MoS₂ films prepared by vacuum heating of Mo films immersed in sulfur liquid○(M1C)Kazushi Inoue¹, Yuto Kimura¹, Katsuyuki Yagi¹, Koki Nakane¹, Eiji Hatta¹, Kazuhisa Sueoka¹, Agus Subagyo¹ (1.Graduate School of IST, Hokkaido Univ.)

[7p-N302-7]

Boron thin films grown on Ni(111) thin films on Sapphire Substrates by MBE

○Nao Ishii¹, Takashi Azuhata¹, Hideki Nakazawa¹, Masanobu Hiroki², Kazuyuki Hirama², Yasuyuki Kobayashi¹ (1.Hirosaki Univ., 2.NTT BRL)

[7p-N302-8]

CVD growth of *h*-BN nanosheets on Ge thin-films / Si substrates○(M1)Kai Tsukada¹, Kentaro Watanabe^{1,2} (1.Shinshu Univ., 2.IFES, Shinshu Univ.)

[7p-N302-9]

Synthesis of boron carbon nitrides by high-energy ion irradiation

○Shiro Entani¹, Masaru Takizawa², Makoto kohda^{3,1} (1.QST, 2.Ritsumeikan Univ., 3.Tohoku Univ.)

[7p-N302-10]

Enhancement of Al₂O₃ band gap with Al seed layer deposited by sputtering on MoS₂ film

○Mitsuru Taga¹, Shunsuke Nozawa¹, Takuya Hoshii¹, Kuniyuki Kakushima¹, Hitoshi Wakabayashi¹ (1.Institute of Science Tokyo)

[7p-N302-11]

Synthesis and evaluation of electrical characterization of metastable layered semiconductor SiTe₂

○Kohki Tonoike¹, Shogo Hatayama², Mihyeon Kim¹, Yuta Saito^{3,2,1} (1.Tohoku Univ., 2.AIST, SFRC, 3.Tohoku Univ. GXT)

[7p-N302-12]

Single crystal growth of multilayered 2H-MoTe₂ growth by CVD technique with ammonium molybdate precursor

○Tomoya Ebisawa¹, Kaisei Itoh¹, Takuto Ono¹, Yusuke Hoshi¹ (1.Tokyo City Univ.)

[7p-N302-13]

GaSe layered compound epitaxial growth from the step edges on misoriented GaAs(001) substrate

○Toya Kurokawa¹, Nobuaki Kojima¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

[7p-N302-14]

Growth of thin Au film on c-Al₂O₃ substrate

○Myeongok Kim¹, Yoshitaka Okada¹ (1.RCAST, UTokyo)

[7p-N302-15]

Phase-Control Fabrication of MoTe₂ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Tellurization Annealing in (i-C₃H₇)₂Te Atmosphere

○Sota Higashi¹, Taichi Ishikawa¹, Hiroshi Yokota¹, Ryo Yokogawa^{2,3,4}, Hideaki Machida⁵, Masato Ishikawa⁵, Hiroshi Sudoh⁵, Atsushi Ogura^{1,2} (1.School of Sci. and Technol., Meiji Univ., 2.MREL, 3.RISE, Hiroshima Univ., 4.Grad. School of Adv. Sci. and Eng., Hiroshima Univ., 5.Gas-phase Growth Ltd.)

[7p-N302-16]

Structural Changes in Segregated Germanene by Hydrogenation

○Seiya Suzuki¹, Takahiro Ozawa², Hirokazu Ueta¹, Katsuyuki Fukutani^{1,2} (1.JAEA, 2.IIS, Univ. of Tokyo)

[7p-N302-17]

Introduction of Strain in WSe₂ and MoS₂ grown on Graphene/SiC(0001)

○Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Kaito Hirata^{3,4}, Yasufumi Takahashi⁴, Wataru Norimatsu⁵, Yasumitsu Miyata^{1,2} (1.NIMS, 2.Tokyo Metro. Univ., 3.Nagoya Inst. Tech., 4.Nagoya Univ., 5.Waseda Univ.)

[7p-N302-18]

Development of a 2D Material Transfer Process Combining Gold-Assisted Mechanical Exfoliation and PDMS Stamping

○(M2)Daichi Kokubo¹, Ko Aoyagi¹, Shiki Nakayama¹, Hiroyuki Mogi¹, Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1.Tsukuba Univ.)

[7p-N302-19]

Crystallographic-orientation-resolved interlayer friction microscope

○Yuta Seo¹, Nima Barri², Boran Kumral², Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Tobin Filleter²,
Tomoki Machida¹ (1.IIS Univ. Tokyo, 2.Univ. Toronto, 3.NIMS)

結晶粒界を介したサファイア基板上の単層 MoS₂ の自己配列単結晶化

Grain boundary-mediated Self-aligned Single Crystallization of MoS₂ Monolayer on Sapphire Substrate

NIMS¹, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ²

○佐久間 芳樹¹, 廣戸 孝信¹, 奈良 純¹, 大竹 晃浩¹, 小野 佑樹², 松本 貴士²

NIMS¹, Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.²

○Y. Sakuma¹, T. Hiroto¹, J. Nara¹, A. Ohtake¹, Y. Ono², T. Matsumoto²

E-mail: SAKUMA.Yoshiki@nims.go.jp

【はじめに】 MoS₂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に適用するには、移動度や信頼性の観点から結晶粒界 (GB: grain boundary) 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エハ上にスケラブルに形成できる成膜技術が必要になる。我々は、MOCVD 方式の TMDC 成膜技術を開発し、c 面サファイア上で単層 MoS₂ の一方向性単結晶膜の形成を実証してきた[1]。今回は、サファイア上の単層 MoS₂ の面内自己配列現象を支配するメカニズムとして、回転ドメインや反転ドメインの消滅過程に及ぼす GB の役割を議論する。

【結果と考察】 c 面サファイア上の孤立した MoS₂ の初期成長核は、coincidence site lattice モデルに合致する複数のツイスト角を持つことが in-plane XRD による解析で明らかになった。しかし、MoS₂ の被覆率が増加して横方向でエッジ間の接触が始まると、±11° のツイスト角のドメインは 0° 領域に収斂する様子が確認された (図 1)。この時間発展の状況を実空間で観察するため、低倍率の TEM を使った新たな観察手法を開発した。まず、単層 MoS₂ では“Friedel 則の破れ”に起因する電子回折強度の非対称性が生じるため、60° 反転ドメインを可視化できる。また、暗視野像と明視野像の差分から、回転ドメインの抽出も可能である。これらを使って、TEM 観察領域内の各ドメインを false color で画像化した (図 2)。成膜温度 975°C で MoO₂Cl₂ と H₂S を使って形成した MoS₂ の成長核は、coalescence が進むとともに回転と反転ドメインが消滅しながら自己配列し、一方向性の単結晶連続膜に変化する様子を観察できた。図のように、45 min の段階でも回転や反転の成分は残っているが、サファイア基板の未成長領域は狭く、マクロなドメイン回転は不可能である。これらの結果から、GB を跨いだ原子レベルの物質移動 (GB migration) が単結晶化過程を支配すると考えられ、成膜途中での GB の存在がサファイア上の MoS₂ の vdW エピタキシーにおいて重要な役割を果たすことを示唆している。

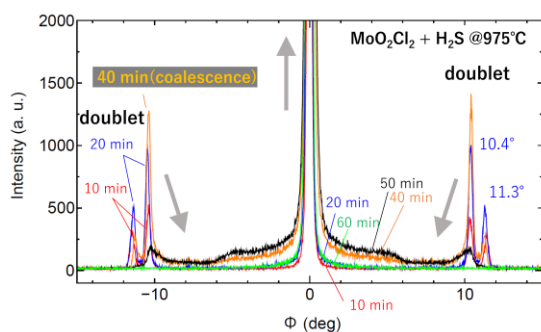


Fig. 1: Evolution of in-plane XRD spectra from MoS₂ domains with 0° and ±11° twist angles.

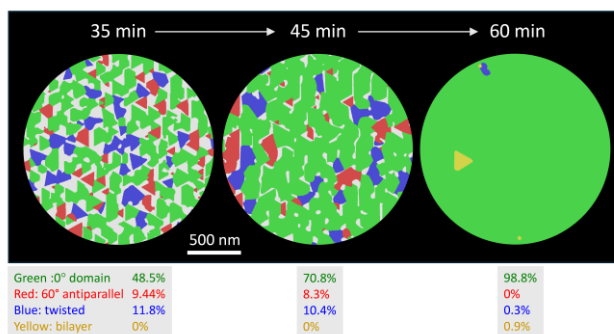


Fig. 2: Growth time dependence of false colored TEM images of MoS₂ monolayers grown at 975°C.

【謝辞】 本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST の支援を受けた。

[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.

[2] 佐久間 他：第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年 9 月), 19a-A31-2.

MOCVD 法による c 面サファイア基板上 MoS₂ 単層膜の自己停止成長

Self-limiting Growth of MoS₂ Monolayers on C-plane Sapphire Substrates by MOCVD

NIMS¹, 東京エレクトロン テクノロジーソリューションズ²

○佐久間 芳樹¹, 廣戸 孝信¹, 奈良 純¹, 小野 佑樹², 松本 貴士²

NIMS¹, Tokyo Electron Technology Solutions Ltd.²

○Y. Sakuma¹, T. Hiroto¹, J. Nara¹, Y. Ono², T. Matsumoto²

E-mail: SAKUMA.Yoshiki@nims.go.jp

【はじめに】 MoS₂に代表される TMDC 単層膜を先端トランジスタのチャンネルに利用するには、ウェハスケールでの単結晶性に加えて、精密な膜厚制御が可能な成膜技術が必要である。例えば、トランジスタの SS 値や V_{th}の変動について、単層 MoS₂上の 2 層目アイランドの影響が議論されている [1]。我々は MOCVD 方式の TMDC 成膜技術を開発し、Mo プリカーサとして MoO₂Cl₂ と Mo(CO)₆を使った成膜の比較を行い、MoS₂の層数制御について報告した [2]。特に、MoO₂Cl₂と H₂S による c 面サファイア上の成膜では、単層付近で自己停止機構が働く。しかし、局所的には微細な 2 層目アイランドが発生し (quasi self-limiting)、その原因究明と抑制が課題であった。今回、成膜条件の最適化を図り、結晶粒界 (GB) 発生を無くすことで自己停止が改善されることを見出したので報告する。

【結果と考察】 図 1 は、両面研磨した c 面サファイア基板上に 850°C、50 Torr の条件下で MoO₂Cl₂+H₂S 系と Mo(CO)₆+H₂S 系で MoS₂を成膜し、透過分光光度計で吸光度の成膜時間依存性を測定した結果である。MoO₂Cl₂と Mo(CO)₆プリカーサによる成膜には本質的な違いがあり、MoO₂Cl₂では H₂S との同時供給に関わらず単層で自己停止の傾向を示したが、Mo(CO)₆では膜厚は時間比例した。大口径ウェハに単層 MoS₂を成膜する場合、MoO₂Cl₂の自己停止機構には大きな技術的優位性を期待できる。しかし、950°Cで長時間成膜した MoS₂表面には 2 層目アイランドが AFM や SEM で観察され、自己停止機構は部分的に破綻していた (図 2(b))。一方、成膜温度を 975°Cにすると、単層完全被覆に達する 60 min を超える 90 min 成膜でも局所的な 2 層アイランドは見られず、極めて良好な自己停止成長が実現できた (図 2(d))。950°Cと 975°Cのサンプルを in-plane XRD や 4D-STEM で調べた結果、950°Cでは回転や反転ドメインに起因した GB が見られるのに対し、975°Cでは GB は殆ど存在しなかった。自己停止機構は MoO₂Cl₂の表面吸着過程に律速されると予想され、MoS₂表面の GB 由来のダングリングボンドの有無が自己停止機構の完全性を決めていると考えられる。

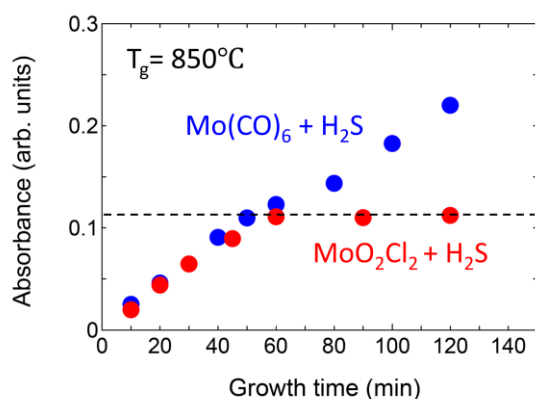


Fig. 1: Optical absorbance of MoS₂ as a function of growth time with different Mo precursors.

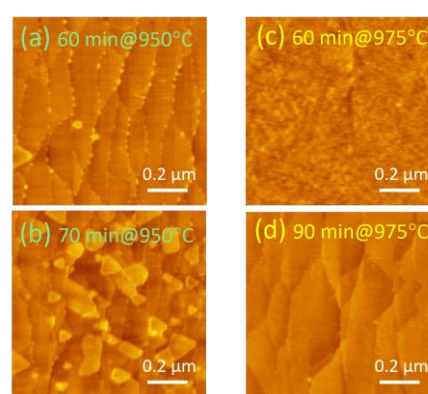


Fig. 2: AFM images of MoS₂ grown with MoO₂Cl₂ at (a), (b) 950°C and at (c), (d) at 975°C.

【謝辞】 本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST の支援を受けた。

[1] Q. Smets et al., 2020 IEDM, doi: 10.1109/IEDM13553.2020.9371890.

[2] 小野 他: 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 (2024 年 9 月), 17a-P01-45.

硫黄プラズマを活用した反応性スパッタリングによる硫化物の低温成膜

Low-Temperature Deposition of Sulfides via Reactive Sputtering with Sulfur Plasma

東北大多元研¹ °鈴木一誓¹, (D)茂田井大輝¹, (D)野上大一¹, 小俣孝久¹

Tohoku Univ.¹, °Issei Suzuki¹, Daiki Motai¹, Taichi Nogami¹, Takahisa Omata¹

E-mail: issei.suzuki@tohoku.ac.jp

物理気相法や化学気相法による半導体薄膜の作製では、高品質な結晶を実現するために基板を高温に加熱するのが一般的である。しかし、高温下では多層膜界面での原子拡散が促進されたり、プラスチックなどのフレキシブル基板の使用が制限されたりするため、デバイスの構造や作製プロセスの自由度が大幅に狭められる。例えば、ITO を代表とする酸化物半導体の分野においては、これらの課題を解決するために酸素ラジカルを用いた低温成膜技術が活発に研究され [1]、折りたたみ型スマートフォンの実用化にも貢献した。一方で、硫化物半導体の分野では低温成膜技術はほとんど研究されてこなかった。近年では、MoS₂ や WS₂、SnS などの層状硫化物半導体が、高いキャリア移動度や強い光吸収などの優れた物性を有することから高い注目を集めている。これらの硫化物半導体の応用を進める上では、材料の組合せや基板の種類にとらわれずにデバイスを設計するために、新たな低温成膜技術が望まれる。本研究では、金属源として金属ターゲットのスパッタを、硫黄源として高反応性の硫黄プラズマを用いた反応性スパッタ法を開発し、種々の結晶性の硫化物薄膜を低温で作製することを試みた。

金属ターゲット (Mo、W、Sn) を RF カソードでスパッタすると同時に、硫黄蒸気に高周波を印加することで得た硫黄プラズマを薄膜の堆積部に照射した。基板には 300 °C に加熱した SiO₂ ガラスを用いた。得られた薄膜の結晶相を X 線回折により同定し、そのモフォロジーを走査型電子顕微鏡や断面透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。

Mo、W、および Sn をターゲットとして作製した薄膜は、それぞれ結晶性の MoS₂、WS₂、および SnS 薄膜であった。また、WS₂ 薄膜の断面 TEM 像 (図 1(a)) には、鮮明な層状構造が観察され、高い結晶性を有することが示された。MoS₂ や WS₂ は、従来のスパッタ法や CVD 法による成膜では、通常は 600 °C 以上でなければ結晶化しない。本手法では大幅に低い温度で結晶化が生じることが示された。得られた SnS 薄膜は構成するグレインのサイズがミクロンオーダーであり [2]、従来法による SnS 薄膜のそれ (数十~数百 nm) よりも大幅に大きかった。本手法では、硫黄プラズマ中の硫黄イオン (S⁺、S⁻) が薄膜表面に電子的なエネルギーを供給し、結晶化および結晶成長に必要な局所的な原子拡散を促進したと推察される。当日の発表では、フレキシブルな樹脂基板への堆積の結果についても併せて報告する。

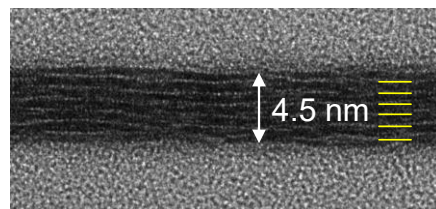


Figure 1. TEM image of WS₂ thin film.

[1] J. W. Bae et al., *Surf. Coat. Technol.*, 131, 196 (2000)

[2] D. Motai et al., *arXiv*. (2025) <https://doi.org/10.48550/arXiv.2502.1892>

W スパッタ膜の硫化による WS₂ 超薄膜の作製

Preparations of WS₂ ultrathin films by sulfurization of W sputtered films

岐阜大院自¹, 岐阜大工², ○(M2)高木 颯¹, (M1)和田 悠佑¹,大橋 史隆^{1,2},

Himanshu S. Jha^{1,2}, 久米 徹二^{1,2}

Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu Univ.¹, Faculty of Engineering, Gifu Univ.

², °H. Takagi¹, Y.Wada¹, F. Ohashi^{1,2}, H. S. Jha^{1,2}, T. Kume^{1,2}

E-mail: takagi.hayate.g3@s.gifu-u.ac.jp

二次元材料である遷移金属ダイカルコゲナイド(transition metal dichalcogenide: TMDC)の多くは半導体であり、その構造や高いキャリア移動度を持つことから、ガスセンサーや電子デバイスなどへの応用が期待されている¹⁾。これまでに我々のグループでは、スパッタ直後のタングステン(W) 薄膜と、スパッタ後に酸化させた W 薄膜を用いて WS₂ を作製し、AFM および SEM 観察による比較を行った。その結果、出発材料である W 薄膜の酸化を防ぐことにより、より平滑な膜が得られることを確認した²⁾。

本研究ではこれまでの知見をもとに、平滑かつより薄い WS₂ 膜の作製を試みるとともに、その評価を行った。

出発材料としてスパッタ (RT, 80 W) 時間を 30 s ~ 1 min の間で変化させ W 薄膜を製膜した。W 薄膜の酸化を抑えるために、スパッタ装置から取り出し、10 min 以内に W 薄膜と硫黄(S) 粉末(0.2 g)を管状炉内に配置し真空引きした。硫化工程として、真空引きした管状炉内にキャリアガスとして Ar/H₂ ガス(0.3 L/min)を流し、W 膜を 700°C、S 粉末を約 200°C で 90 min 加熱した。試料の評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、紫外可視分光法(UV-vis)、原子間力顕微鏡(AFM)、ラマン散乱分光法(Raman)、X 線解析法(XRD)を用いた。

図 1 は異なるスパッタ時間で製膜した W 薄

膜を出発材料として作製した WS₂ 薄膜の XRD パターンである。スパッタ製膜 1 min の試料から、WS₂(002)面の反射を確認し、その面間隔は 6.47 Å であった。また AFM 観察から三層分に相当する約 2.5 nm の膜厚を確認した。製膜時間 30 s の試料についても Raman 測定により WS₂ の生成を確認した。これは、XRD ピークが観測されないほど層数が少ないか、WS₂ の生成が局所的にとどまっているためと推察される。詳細な結果と考察は当日に発表する。

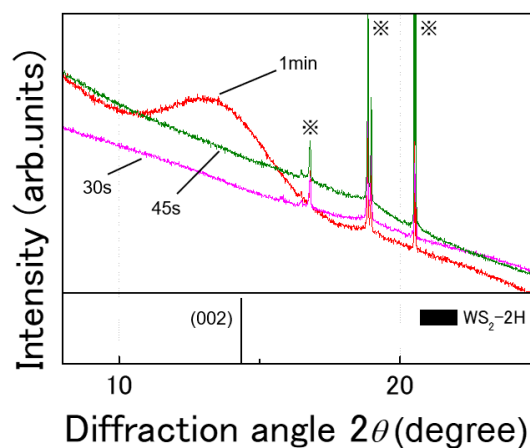


Fig.1 XRD patterns of WS₂ ultrathin films
(※sapphire substrates).

参考文献

- [1] W. Choi *et al.*, Mater. Today, **20** (2017) 116.
- [2] H. Takagi *et al.*, 71th JSAP spring meeting, (2024) 24a-31B-5.

H₂S 中アニールによる PVD-WS₂ 薄膜の膜質改善

Quality Enhancement of PVD-WS₂ Thin Film using H₂S Annealing

東京科学大学 ○(M2) 伊東 壮真、松永 尚樹、寺岡 楓、Jang Jaehyo、布施 太翔、

野澤 俊輔、宗田 伊理也、星井 拓也、角嶋 邦之、若林 整

Institute of Science Tokyo, ○(M2) Soma Ito, Naoki Matsunaga, Kaede Teraoka, Jaehyo Jang,

Taiga Fuse, Shunsuke Nozawa, Iriya Muneta, Takuya Hoshii, Kuniyuki Kakushima and

Hitoshi Wakabayashi; E-mail: ito.s.9fee@m.isct.ac.jp

【緒言】 次世代半導体材料である TMDC 薄膜 [1,2] において、PVD 法は工業的に有望な成膜技術だが、成膜時に生じる硫黄欠陥による特性劣化が課題である [3]。これに対する硫黄粉末を用いた硫黄雰囲気中アニール (SVA) では不要な S-S 結合が形成されるなどの問題があった [4,5]。そこで本研究では、H₂S アニールを PVD-WS₂ 薄膜へ適用し、膜質の改善を目指した。

【方法】 RF スパッタ装置を用い、SiO₂/Si 基板上に 2 層想定 (約 1.3 nm) の WS₂ 膜を 350°C で成膜 (4.0 Pa, Ar 7 sccm, 50 W) 後、密閉状態の H₂S(10%)/Ar 雰囲気中でアニール (1-10 kPa, 550°C, 50 分) を行った。比較のため、700°C で 60 分間の SVA を行った。膜の化学結合状態は XPS で評価した。

【結果・考察】 図 1 の通り、H₂S アニールでは SVA で見られた不要な S-S 結合ピークが消失し、硫黄堆積が抑制された。また図 2 より、アニール圧力の増加に伴い S/W 比は理想値 2 に近づき、高い硫黄補填効果が得られた。これらより、本手法は化学量論性に優れた WS₂ 薄膜の形成に有効であると考えられる。

【結言】 H₂S アニールは、PVD-WS₂ 薄膜に対して、S-S 結合を抑制しながら硫黄補填を行い S/W 比を改善する上で極めて有効である。本手法は量産化にも適し高品質な WS₂ トランジスタ開発を加速させる基盤技術となりうる。今後は、結晶性評価とトランジスタによる電気的特性評価の両面から、アニール条件の最適化をさらに進める。

【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 JPJ011438 の助成を受けたものである。

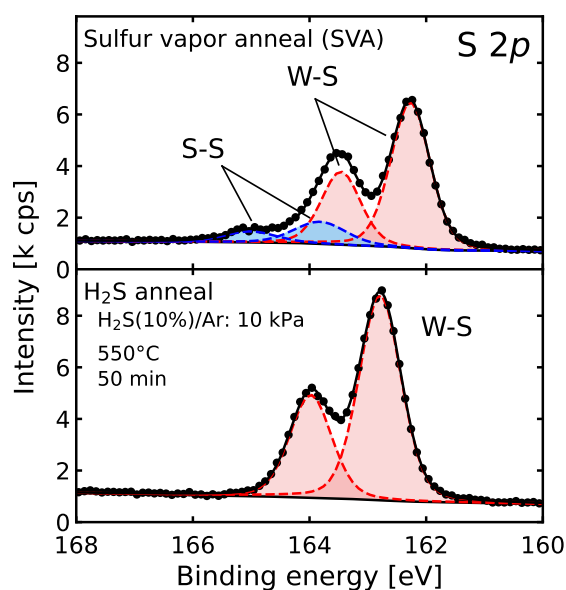


図 1: S 2p XPS spectra of WS₂ films.

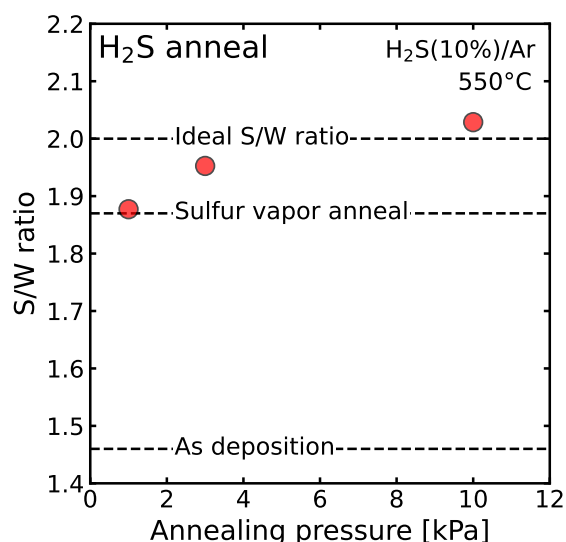


図 2: Dependence of S/W ratio on H₂S annealing pressure.

【参考文献】

- [1] D. Akinwande, et al., *Nature* **573**, 507 (2019).
- [2] J. Gusakova, et al., *Phys. Status Solidi A* **214**, 1700618 (2017).
- [3] C. Muratore, et al., *Thin Solid Films* **688**, 137500 (2019).
- [4] J. Shimizu, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 04CP06 (2017).
- [5] S. Ito, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **64**, 02SP08 (2025).

硫黄液に浸した Mo 薄膜の真空加熱により作製した MoS₂ 膜の評価

Evaluation of MoS₂ films prepared by vacuum heating of Mo films immersed in sulfur liquid

北大院情 ○(M1)井上和志, (M1)木村優斗, (M2)八木遂行, (M2)中根晃紀, 八田英嗣, 末岡和久,
Subagyo Agus

Graduate School of IST, Hokkaido Univ., °K. Inoue, Y. Kimura, K. Yagi, K. Nakane, E. Hatta, K.
Sueoka and A. Subagyo,

E-mail: inoue.kazushi.e7@elms.hokudai.ac.jp; agus_subagyo@ist.hokudai.ac.jp

2次元物質の遷移金属ダイカルコゲナイドの一つである二硫化モリブデン(MoS₂)は、半導体であることが明らかになっており、高 on/off 比を有するトランジスタへの応用のみならず、オプトエレクトロニクス、エネルギーハーベスティングなどへの応用が期待されている[1-5]。これまでも MoS₂ の物性、デバイス応用、製造法などについて著しい成果が報告されているが、高品質な MoS₂ の製造などには課題も多くある。高品質な MoS₂ を製造する最も一般的な方法は、バルク結晶の剥離による薄化であるが、小さな結晶しか得られず厚さと位置の制御も困難である[6]。一般的に使用されている熱 CVD 成長法では、成長基板の選択等により単層または二層の高品質の MoS₂ が製造できるが、より厚い結晶の積層やその厚さの制御が困難である[7]。硫化処理により Mo 薄膜を直接 MoS₂ に変換する方法もあるが粒径が小さく形状も不均一である[8]。本研究では、硫化処理として硫黄液中に Mo 薄膜を浸した後に真空加熱するという比較的簡単なやり方で Mo 薄膜を直接 MoS₂ 膜に変換する方法を提案するとともに MoS₂ 膜の特性を評価することを目的とした。

将来的に電子デバイスへの応用を検討するために、SiO₂/Si 基板(SiO₂=300nm)上にパターニングした Mo 薄膜を試料とした。パターニングはフォトリソグラフィ法を用い、硫化処理前後の膜厚変化の評価のために幅の異なる細線のパターンなどを作製した。硫黄は約 120°Cで固体から液体になるため約 125°Cになるようにホットプレート上で液化させ、次に硫黄液中に Mo 薄膜試料を 30 秒間浸して Mo 薄膜パターン上に硫黄膜を形成した。次に、真空装置で 10 分間の加熱をおこなった。真空度は 10Pa~2×10⁻³Pa, 温度は 650°C~750°C程度であった。硫化処理した Mo の厚さの変化を AFM で評価し、MoS₂ の結晶性や層数等をラマン分光測定によって解析した。ラマン分光において、383 cm⁻¹ 付近の面内方向の振動モード E_{2g} と、405 cm⁻¹ 付近の面外方向の振動モード A_{1g} との間隔から層数を決定できる[9]。膜厚が 3.7nm と 5.6nm の Mo 膜を 650°Cで真空加熱した結果、膜厚がともに約 2.2nm 増加した。E_{2g} と A_{1g} の間隔が 22~24 cm⁻¹ の範囲にあるため 2~4 層程度の MoS₂ が形成されることが分かった。加熱温度が 750°Cの場合は、図 1 に示すように、どの膜厚の Mo 薄膜においても E_{2g} と A_{1g} の間隔が 25.5 cm⁻¹ 程度増大しており、5 層以上の MoS₂ が形成されることが分かった。また、そのバラツキが小さくなったため MoS₂ の結晶性が向上したといえる。この MoS₂ は予めパターニングした Mo 薄膜から作製できるため、転写や加工をせずにデバイス応用が可能という特徴がある。750°Cの加熱で作製した MoS₂ 細線のトランジスタ応用が可能であることを確認したため、併せて報告する。

References:

- [1] Q. H. Wang *et al.*, Nat. Nanotech. **7**, 699-712 (2012).
- [2] G. Fiori *et al.*, Nat. Nanotech. **9**, 768 (2014). [3] A. Splendiani *et al.*, Nano Lett. **10**, 1271-1275 (2010). [4] K. F. Mak *et al.*, Phys. Rev. Lett. **105**, 136805 (2010). [5] B. Radisavljevic *et al.*, Nat. Nanotech. **6**, 147-150 (2011). [6] M. G. Stanford *et al.*, NPJ 2D Mater. Appl. **2**, 20 (2018).
- [7] A. Yan *et al.* Nano Lett. **15**, 6324-6331 (2015). [8] M. H. Heyne *et al.*, J. Mater. Chem. C. **4**, 1295-1304 (2016).
- [9] C. Lee *et al.*, ACS Nano, **4**, 2695 (2010).

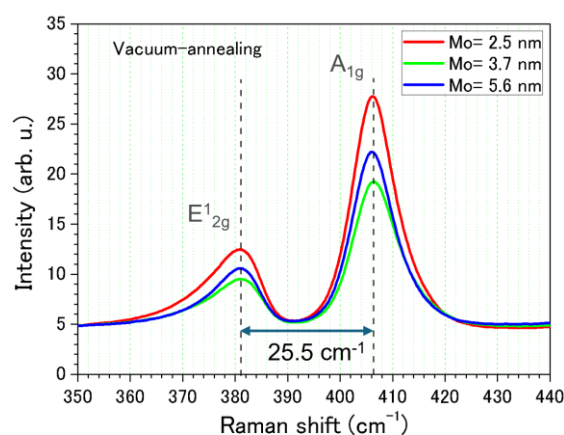


Fig. 1 Raman spectra of MoS₂ films formed by vacuum-heating at 750°C

MBE によるサファイア基板上 Ni (111) 薄膜上 B 薄膜成長

Boron thin films grown on Ni(111) thin films on Sapphire Substrates by MBE

弘前大¹, 日本電信電話(株) NTT 物性基礎研²

○石井 尚¹, 小豆畑 敬¹, 中澤 日出樹¹, 廣木 正伸², 平間 一行², 小林 康之¹

Hirosaki Univ.¹, NTT Corp. NTT Basic Research Lab.², °Nao Ishii¹, Takashi Azuhata¹,

Hideki Nakazawa¹, Masanobu Hiroki², Kazuyuki Hirama² and Yasuyuki Kobayashi¹

E-mail: kobayasu@hirosaki-u.ac.jp

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は GaN 系デバイスの機械的転写の剥離層として注目されている[1]。Ni(111)と h-BN の格子不整合は 0.4%であり Ni(111)薄膜上に高品質 h-BN の成長が期待される[2]。今回我々は、サファイア(0001)基板上に電子ビーム蒸着により成長した Ni(111)薄膜上に、MBE により B 薄膜を成長し、Ni(111)薄膜表面における B 薄膜の成長初期過程を解明したので報告する。

電子ビーム蒸着により、サファイア(0001)基板上に基板温度 400 °Cで膜厚 500 nm の Ni(111)薄膜を成長した。Ni(111)とサファイア(0001)基板のエピタキシャル関係は $[111]_{\text{Ni}} \parallel [0001]_{\text{sapphire}}$ と $[2\bar{1}\bar{1}]_{\text{Ni}} \parallel [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{sapphire}}$ であった。その後、Ni(111)薄膜を MBE チャンバー中で基板温度 1000 °Cで 5 分間アニールを行い、固体 B を電子銃から供給し、基板温度 700 °C (サンプル①) と 1000 °C (サンプル②) で 2 分間成長した。成長したサンプルの化学組成をオージェ電子分光により、表面モフォロジーを AFM により観察した。図 1 はサンプル①、②の AES スペクトルである。サンプル①は 179 eV に B の AES ピークを示し[3]、これは B 薄膜が成長したことを示している。一方、サンプル②は B の AES ピークを示さなかった。図 2 はサンプル①と②の AFM 像である。サンプル①とサンプル②の RMS ラフネスは、それぞれ 5.4 nm、1.2 nm であった。図 2 よりサンプル①では B 薄膜が Volmer-Weber 型の成長モードで成長しており、一方サンプル②では Frank-van-der Merwe 型に近い成長モードで成長しているが図 1 の AES スペクトルにおいて B の AES ピークが観測されないことから、Ni 薄膜内に B が拡散している可能性がある。謝辞：本研究は JSPS 科研費基盤研究(B)23K23236 の助成を受けたものです。[1] Y. Kobayashi et al., *Nature* 484 (2012) 223. [2] K. Y. Ma et al., *Nature* 606 (2022) 88. [3] G. Lu et al., *Nature Communications* 6 (2014) 6160.

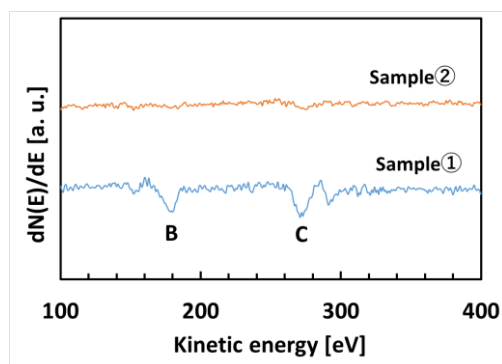


Fig. 1 AES spectra of B thin films grown on Ni thin films on sapphire substrates.

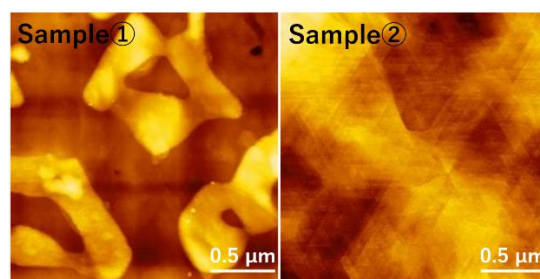


Fig. 2 AFM images of B thin films grown on Ni thin films on sapphire substrates.

Ge 薄膜/Si 基板上の *h*-BN ナノシートの CVD 成長

CVD growth of *h*-BN nanosheets on Ge thin-films / Si substrates

信州大学¹, 信州大学 IFES² ○(M1) 塚田 快¹, 渡辺 健太郎²

Shinshu Univ.¹, IFES, Shinshu Univ.², ○Kai Tsukada¹, Kentaro Watanabe²

E-mail: kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp

【背景】*h*-BN は、窒素とホウ素のハニカム構造をした原子層材料で約 5.9eV のバンドギャップを持つ絶縁体であり、(1) *h*-BN 自身が深紫外発光素子材料である、(2) Graphene と積層すると基板とのクーロン散乱の抑制により Graphene の電子移動度が向上する、(3) MoS₂ を *h*-BN で挟むと MoS₂ の発光強度が増強される、など原子層材料由来の高いデバイス性能を極限まで引き出す補助材料として近年着目されている。我々の目標は既存の Si エレクトロニクスと 2D エレクトロニクスとの融合を念頭に、*h*-BN ナノシートの大面積成長や層数制御が容易な化学気相成長(CVD)法を用いて Si 基板上に直接 *h*-BN ナノシートを配向成長させ、粒界の少ない大面積 *h*-BN ナノシートを得ることである。本研究では、成長用下地基板として真空蒸着法による Ge 薄膜/Si(001), Ge 薄膜/Si(111), Ge 薄膜/Sapphire(0001)基板を用意し、CVD 成長条件(基板温度や昇温時間など)を探索した。

【実験】上記 3 種類の短冊状成長基板を用意した。次に石英管状炉をベースに自作した 2 ゾーン低圧 CVD 装置内に上流から順にアンモニアボラン(前駆体)粉末、成長基板を導入し、6 Pa 程度まで排気した。その後、上流から 0.4 SLM の Ar ガス、0.04 SLM の H₂ ガスを流しながら基板を 30 分かけて昇温し 1100°C で 2 時間加熱することで基板を水素雰囲気アニール処理し、直後に Ar ガス流量 0.1 SLM, H₂ ガス流量 0.002 SLM の下で前駆体を 150°C に加熱することで CVD 成長を行った(標準条件)。この時、前駆体粉末から昇華した蒸気が下流側の基板上で化学反応を起こして *h*-BN ナノシートが合成する。前駆体加熱後 50 分で全ての加熱およびガスフローを止めて徐冷した。またこの標準条件から基板温度と昇温時間を変えて CVD 成長を行った。成長後の各試料の光学顕微鏡観察、SEM-EDX 組成分析、XRD 構造評価、Raman 分光評価により各成長条件を比較評価した。

【結果・考察】Si(111)基板上で最も *h*-BN の合成が顕著であった (Fig. 1)。詳細は本講演で述べる。

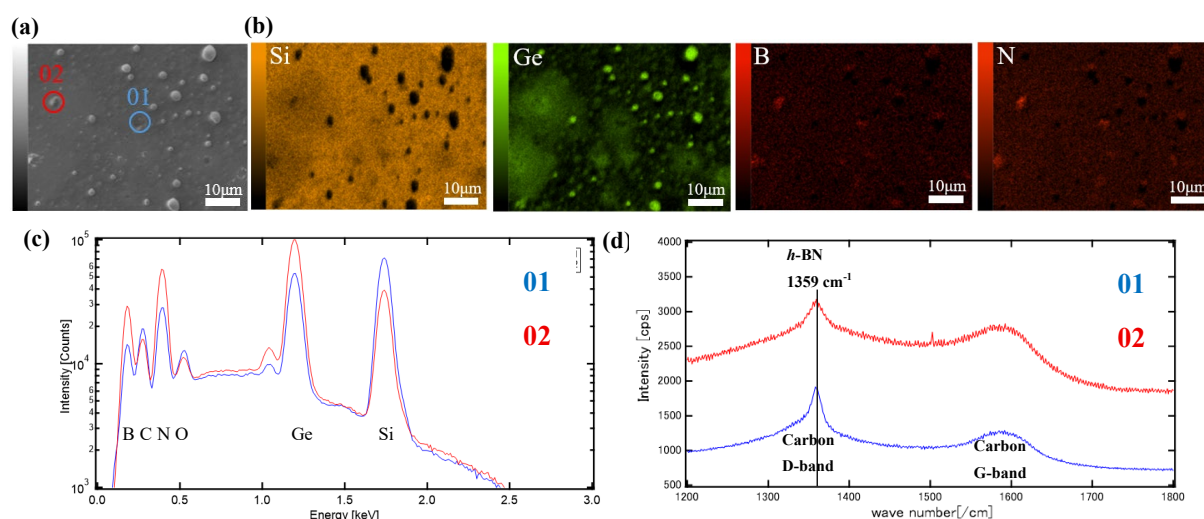


Fig. 1 (a) SEM image. (b) EDX elemental maps. (c) EDX spectra and (d) Raman spectra at positions 01 and 02 in (a).

高エネルギーイオン照射法による窒化炭化ホウ素の作製

Synthesis of boron carbon nitrides by high-energy ion irradiation

量子科学技術研究開発機構¹, 立命館大学², 東北大学^{1,3}

○圓谷 志郎¹, 滝沢 優², 好田 誠^{1,3}

National Institutes for Quantum Science and Technology¹, Ritsumeikan Univ.², Tohoku Univ.³

○Shiro Entani¹, Masaru Takizawa², Makoto Kohda^{1,3}

E-mail: entani.shiro@qst.go.jp

窒化炭化ホウ素($B_xC_yN_z$, BCN)はグラファイトと類似の構造を持ち、バンドギャップが調整可能な二次元半導体であることから光学素子等、幅広い応用が期待されている物質である[1]。BCNの基礎物性を明らかにし産業応用への道筋をつけるためには、連続的なシート状のBCN薄膜の形成法の確立が不可欠である。本研究では、高エネルギー重イオン照射による非平衡励起反応場を利用することで[2,3]、大面積のBCN薄膜の作製法を開発することを目的とした。

Cu基板上に化学気相蒸着(CVD)法により2-3層の六方晶窒化ホウ素(*h*-BN)薄膜を成長した[4]。同*h*-BN表面上にCu基板上にCVD法により成長したグラフェンを転写した[5]。グラフェン/*h*-BN/Cuヘテロ構造に高エネルギーイオン(9.0 MeV Ni^{2+})を照射することでBCN薄膜を作製した。イオン照射は量子科学技術研究開発機構のイオン照射施設(TIARA)にて行った。イオンビームの照射量の異なるグラフェン/*h*-BNについて、立命館大学SRセンターBL-8においてB,C,NのK吸収端X線吸収分光(XAFS)測定を行い、電子状態および局所構造を解析した。

図1にB,C,N K吸収端XAFSスペクトルを示す。照射量の増大に伴い観察されるB3, C1, C2, N1のピークはBCN形成に伴う構造であることから[6,7]、グラフェン/*h*-BNヘテロ構造への高エネルギーイオン照射によりBCNが形成されたことが示唆された。B K端XAFSで観察されるB1, B2構造はそれぞれ B_3N_2O および B_3NO_2 に由来する構造と考えられるが[4]、照射量が 10^{15} ions·cm⁻²をこえると同ピークが高エネルギー側へとシフトすることが分かった。B-C結合形成に伴う寄与が考えられる。一方でN K端XAFSで観察されるN2ピークは、NとCu基板との相互作用に起因する構造である[3]。さらにB1, B2, B3, C1, C2構造の強度はX線の入射角に依存して顕著に変化することから、BCNは基板に平行なシート状の構造を有することが示唆された。

参考文献

- [1] A.Y. Liu, *et al.*, Phys. Rev. B 39 (1989) 1760. [2] S. Entani, *et al.*, RSC Adv. 6 (2016) 68525. [3] S. Entani, *et al.*, Nanotech. 31 (2020) 125705. [4] S. Entani, *et al.*, Appl. Surf. Sci. 475 (2019) 6. [5] S. Entani, *et al.*, Surf. Sci. 704 (2021) 121749. [6] S.C. Ray, *et al.*, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) 1553. [7] C.I. Sathish, *et al.*, Adv. Sci. 9 (2022) 2105603.

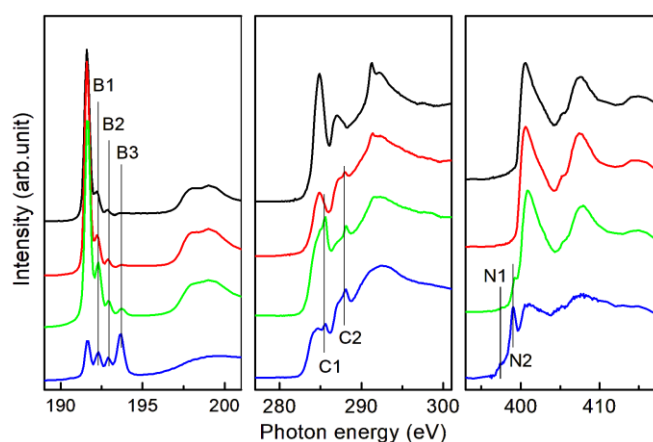


Fig.1 B K-edge, C K-edge and NK-edge XANES spectra of pristine graphene/*h*-BN/Cu (black), 10^{14} (red), 10^{15} (green) and 10^{16} ions·cm⁻² irradiated graphene/*h*-BN/Cu (blue). The incident angle of X-ray beams to the surface is set to 30°.

MoS₂ 膜上のスパッタ Al シード層挿入 Al₂O₃ 膜のバンドギャップ向上

Enhancement of Al₂O₃ band gap with Al seed layer deposited by sputtering on MoS₂ film

東京科学大学, °田賀 充, 野澤 俊輔, 星井 拓也, 角嶋 邦之, 若林 整
Institute of Science Tokyo, °Mitsuru Taga, Shunsuke Nozawa, Takuya Hoshii,
Kuniyuki Kakushima and Hitoshi Wakabayashi; E-mail: taga.m.8b8d@m.isct.ac.jp

【緒言】 トランジスタの微細化に伴い、二次元遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)への注目が高まっている。TMDC 膜上に堆積する絶縁膜は、TMDC のキャリア移動度を向上させることが知られている[1]。絶縁膜の堆積方法に原子層堆積(ALD)法があり、精密な膜質制御が可能となる[2]。しかし、ALD で TMDC 膜上に絶縁膜を堆積することは、表面にダングリングボンドが存在しないため困難である[3]。そこで、蒸着によるシード層で、界面での欠陥を抑制できる[4]が、ウェハスケールで均一に成膜することができる[5]スパッタ法のほうが、工業応用性が高いと考えられる。そこで本研究では、TMDC 膜上にスパッタ法でシード層を堆積することによる絶縁膜のバンドギャップを評価した。

【方法】 SPM 洗浄を施した SiO₂(400 nm)/n-Si 基板上に、スパッタ法で 2ML-MoS₂ 膜を成膜し、硫黄雰囲気中のアニールを施した。その後、シード層としてスパッタ法で 1 nm の Al 膜を成膜したサンプルと、シード層を成膜しないサンプルの 2 つを用意した。シード層を大気曝露で自然酸化したのち、両方のサンプルに 300°C の ALD で 3 nm の Al₂O₃ 膜を堆積した。X 線光電子分光法(XPS)を用いて O 1s 軌道の強度を測定し、その結果をフィッティングすることで Al₂O₃ 膜のバンドギャップを算出した[6]。線形フィッティングとシャリー法によるフィッティングの交点の結合エネルギーと O 1s のピークの結合エネルギーの差をバンドギャップとして計算した。

【結果】 Figure 1 に各サンプルの Al₂O₃ 膜のバンドギャップを算出するためにフィッティングした結果を示す。また、文献値によると、Al₂O₃ のバンドギャップは 7.0 ± 0.1 eV[7]である。Figure 1 より、スパッタ法でのシード層の挿入によって Al₂O₃ 膜のバンドギャップはシード層を挿入しない場合と比べて大きい値を示し、文献値に近づくことがわかる。これは、シード層を挿入することにより均一に成膜が進み、界面近傍の欠陥を抑制できたからであると考えられる。

【結言】 TMDC 上に堆積した絶縁膜について、シード層の堆積により、バンドギャップが大きくなり文献値に近づき、絶縁性向上を期待できると考えられる。

【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 JPJ011438 の助成を受けたものである。

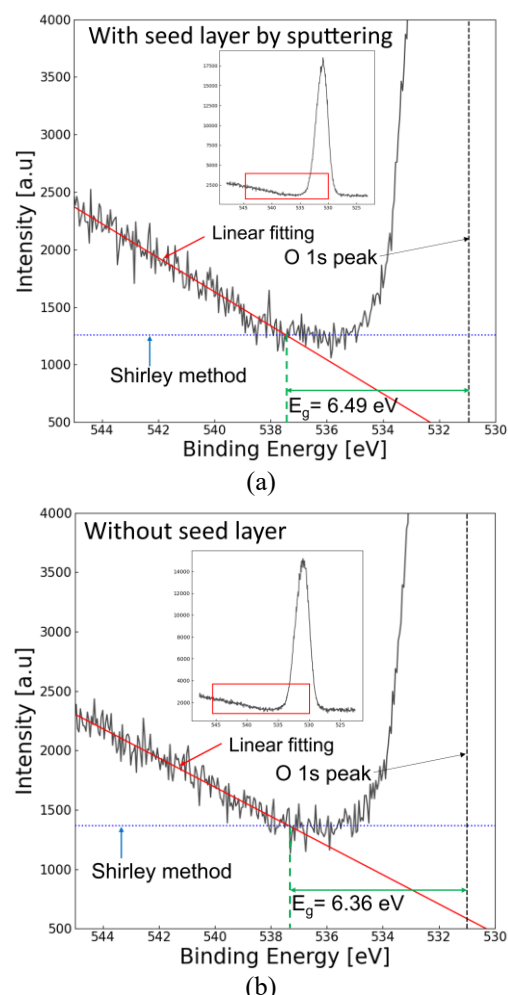


Figure 1: XPS spectra fitting for calculating band gap. (a) with seed layer deposited by sputtering and (b) without seed layer.

【参考文献】

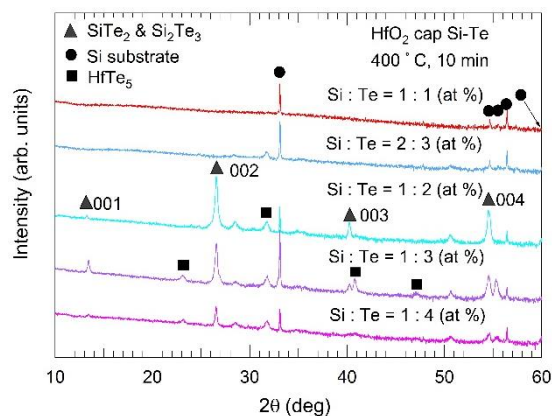
- [1] D. Jena and A. Konar, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 136805, (2007)
- [2] S. Kim, *et al.*, *Scientific Reports*, 12, 5124 (2022)
- [3] H. Tanigawa, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, SMMC01 (2020)
- [4] C. Dorow, *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, 68, 12 (2021)
- [5] S. Villamayor, *et al.*, *Nanoscale*, 14, 6331, (2022)
- [6] M. T. Nichols, *et al.*, *J. Appl. Phys.* 115, 094105 (2014)
- [7] E. O. Filatova and A. S. Konashuk, *J. Phys. Chem. C.*, 119, 35, 20755-20761 (2015)

準安定層状半導体 SiTe_2 の薄膜合成及び電気的特性評価Synthesis and evaluation of electrical characterization of metastable layered semiconductor SiTe_2 東北大工¹, 産総研 SFRC², 東北大 GXT³ ○ (M1) 外池巧樹¹, 畑山祥吾², 金美賢¹, 齊藤雄太^{1,2,3}Tohoku Univ.¹, AIST, SFRC², Tohoku Univ. GXT³, ○(M1) Kohki Tonoike¹, Shogo Hatayama², MihyeonKim¹, and Yuta Saito^{1,2,3}E-mail: tonoike.kohki.r7@dc.tohoku.ac.jp, yuta.saito.e5@tohoku.ac.jp

【緒言】高度情報化社会において、情報処理を担うトランジスタの需要は年々指数関数的に増加している。従来の Si チャネルを用いたトランジスタは、近年まで微細化により高性能化を実現してきたが、10 nm 以下の厚みにおいて Si のキャリア移動度が急激に低下するという材料的限界がある。そこで Si に代わる新規チャネル材料として、2 次元層状物質が注目されている。この物質は 3 次元的な結晶構造を有する Si とは異なり、層ごとに結合が終端しており、各層がファンデルワールス力により繋がっている。そのため、ダンダリングボンドなどの表面欠陥が少なく、微細化によりキャリア移動度が低下しづらい。これまでに TMDC を筆頭として 2 次元層状物質が数多く報告されてきたが、常温・常圧で安定なものが殆どであり、その上多くは金属的特性を示すため半導体への応用が可能なものは限定的である。また主に剥離法や化学気相成長などによって作製され、欠陥が多いことや面積選択性に欠けるという問題もある[1]。一方、本研究では、準安定な 2 次元層状物質であり、理論的にも高移動度が期待される SiTe_2 に焦点を当てる[2]。アモルファス相を熱処理し結晶化させるという、ボトムアップ的で実際の半導体製造に適したアプローチで SiTe_2 薄膜を作製、評価する。

【実験方法】 SiO_2 (300 nm) / Si 基板に対し、Si 及び Te ターゲットを用い DC 二元同時スパッタリングを行い、Si-Te アモルファス膜を成長させた。Te 出力を固定した上で Si 出力を変化させることで、薄膜組成の制御を行った。作製した Si-Te 薄膜は、RF スパッタリングを用いた *in situ* プロセスにより SiO_2 及び HfO_2 を堆積した。400 °C で 10 分間の熱処理を行い、X 線回折(XRD)で結晶構造を確認した。

【実験結果】図 1 に示すように、 HfO_2 cap 付き試料を 400 °C、10 min の条件で熱処理したところ、Te-rich 組成である 3 試料において、001 方向に配向性のあるピークが観測された。これらは層状構造である SiTe_2 と Si_2Te_3 のピークが重なったものと考えられ、高角度領域では極めて小さなショルダーピーク、または 2 つのピークがマージした形状となった。同様の現象が SiO_2 cap 付き試料においても観測された。今後 SiTe_2 を単相化していくにあたり、 Si_2Te_3 の結晶化を抑制するため更なる熱処理条件の検討が必要である。また HfTe_5 などの Hf 系化合物の結晶ピークも同時に観測された。これらは Si-Te 側から HfO_2 cap 側へ固相拡散したものと考えており、これも SiTe_2 単相化の障壁となり、ゲート酸化膜としての誘電率も含め cap 材料の選定が必要である。発表では、 HfO_2 cap 試料、 SiO_2 cap 試料及び cap なし試料の XRD 及び表面観察の詳細に加え、ラマン分光法による局所分析などの結果に関しても報告する。またホール測定による電気的特性や、異なる条件の第一原理計算によるバンド図など、トランジスタ応用に向けた SiTe_2 薄膜のポテンシャルについても言及していく。

図 1 HfO_2 cap 付き試料の X 線回折

【参考文献】 [1] Phys. Rev. B **106**, 174519 (2022), [2] Mater. Adv., **5**, 3535 (2024)

モリブデン酸アンモニウムを原料とする CVD 法で作製した多層 2H-MoTe₂ の単結晶成長

Single crystal growth of multilayered 2H-MoTe₂ growth by CVD technique with ammonium molybdate precursor

東京都市大学¹, 海老沢朋也¹, 伊東海晴¹, 大野太久斗¹, 星裕介¹

Tokyo City Univ.¹, Tomoya Ebisawa.¹, Kaisei Itoh.¹, Takuto Ono¹, Yusuke Hoshi¹

E-mail: g2581219@tcu.ac.jp

ニテルル化モリブデン (MoTe₂) は、半導体 (2H) 相や金属 (1T') 相といった多型構造を持つ原子層物質であり、特に 2H-MoTe₂ は、波長 1150nm-1300nm 程度の近赤外光放射するため、光通信発光素子の活性層への応用が期待されている[1]。これまで、原料にモリブデン酸アンモニウム(AHM)と Te を用いた化学的気相成長法 (CVD) により、単結晶の多層 2H-MoTe₂ を合成できることが報告されている[2]。本研究では、これらのフラックス変化が MoTe₂ の結晶成長に与える影響を調べるとともに、光学特性評価を用いて、作成した多層 2H-MoTe₂ の結晶性を調べた。

図 1(a)に成長装置の概略図を示す。AHM(30mg)と NaCl(10mg)を混合し、石英ボート内に配置し、その石英ボート上に SiO₂/Si 基板を設置した。次に、Te 粉末(150mg)をアルミナボートに入れ、電気炉端部に配置し、基板温度を 800℃にすることで成長を行った。電気炉端部では温度は低くなるため、Te 原料の位置を変えることで Te フラックスを任意に変化させた。

図 1(b)-1(d)に Te 原料温度(T_{Te})を 280℃、510℃、700℃に変化させて作製した試料表面の光学顕微鏡像を示す。 T_{Te} が 510℃と 700℃の試料では、基板表面に結晶が形成されているが、280℃の場合、MoTe₂ の結晶は成長されていないことが分かる。また、510℃の場合は、六角形の結晶が成長されているが、700℃の試料では、ランダムな構造の結晶が成長されていることが分かった。これらの試料をラマン分光法測定したところ、510℃の試料では 2H-MoTe₂、700℃の試料では 1T'-MoTe₂ が成長できていることが分かった。次に、2H-MoTe₂ の結晶性を調べるため、フォトルミネッセンススペクトルを測定した(図 2)。1.06eV 付近に励起子発光に起因する明瞭な PL ピークが見えており、成長した 2H-MoTe₂ が 2~3 層であり、また、その結晶性が良好であることを示している。当日は、基板温度を変化させた場合の結果についても議論する予定である。

[1] Claudia Ruppert et al, *Nano Lett*,**14**, 6231–6236,2014 [2] Anh Tuan Hoang, *Nanoscale*, **10**, 21978, (2018)

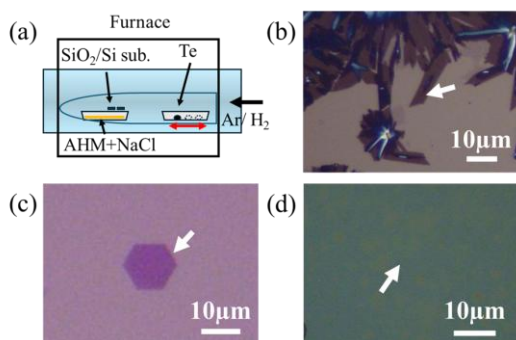


Figure 1. (a) Schematic of the CVD growth system. Optical microscope image of the samples grown at Te source temperatures of (b) 700℃, (c) 510℃ and (d) 280℃, respectively.

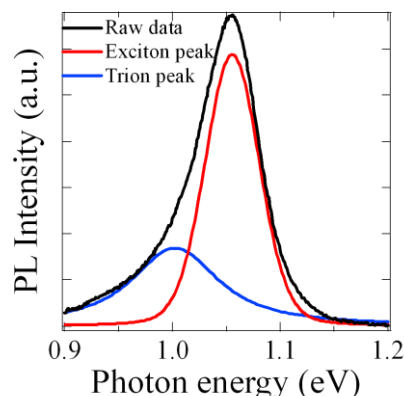


Figure 2. Photoluminescence spectrum of the flake indicated by the white arrow in Fig. 1(c).

GaAs(001)微傾斜基板を用いたステップ端からの GaSe 層状化合物エピタキシャル成長

GaSe layered compound epitaxial growth from the step edges on misoriented GaAs(001) substrate

豊田工大, 黒川 透矢, 小島 信晃

Toyota Tech. Inst., Toya Kurokawa, Nobuaki Kojima

E-mail: sd24423@toyota-ti.ac.jp

1. はじめに

2次元層状化合物のデバイス応用において、半導体基板上にウェハサイズの単結晶エピタキシャル成長膜を得ることは、重要な要素技術の1つである。しかしながら、SiやGaAs基板上の層状化合物成膜では、基板上でランダムに発生した成長核からのスパイラル成長が生じるため、高品質な単結晶薄膜の形成が課題となっている。

我々はこれまでに、SiおよびGaAs(111)基板上に In_2Se_3 層状化合物の成膜において、微傾斜基板の表面ステップを層状化合物の核生成サイトとすることにより、ウェハサイズの単結晶エピタキシャル成長が可能であることを示してきた。 In_2Se_3 がGaAsに格子定数が近い層状化合物であるのに対して、Siと格子定数が近い層状化合物に、GaSeが挙げられる。したがって、 InGaSe の組成を変化させることにより、SiからGaAsにかけて格子定数を制御した層状化合物のエピタキシャル成長が可能である。しかしながら、基板のステップ端からのGaSeエピタキシャル成長は再現性が得られず、基板ステップがGaSe成長に与える影響については、未だ十分に明らかにされていない。そこで本研究では、ステップ端構造の異なる2種類のGaAs(001)微傾斜基板を用いて、ステップ端と結合してGaSeがエピタキシャル成長するために必要なステップ端構造、および基板温度等の成膜条件を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

GaAs(001)面から $[-1-10]$ 方向に 10° オフカットしたA(Ga)ステップ基板と $[-110]$ 方向に 10° オフカットしたB(As)ステップ基板上に、MBE法にてGaSe層を成膜した。GaAs基板を 590°C でSeを当てながらThermal cleaningした後、VI/III ≈ 25 、基板温度 $400\sim 500^\circ\text{C}$ で成膜した。成膜後の試料はX線回折の極点図測定により、GaSeの結晶方位を決定した。

3. 実験結果および考察

Fig.1に 470°C で成膜した試料のGaSe(004)面の極点図の結果を示す。Aステップ基板では、 $[-110]$ 、 $[1-10]$ 方向に回折ピークが得られ、オフ方向に対応する $[-1-10]$ 方向には回折ピークが得られなかった。Bステップ基板では、オフ方向に対応する $[-110]$ 方向にのみ強い回折ピークが得られた。各ピークの極点図上の位置は、基板の $\{111\}$ 面と一致しており、 $\{111\}$ 面に平行にGaSeのc面が成膜されていることが示された。両基板で $[1-10]$ または $[-110]$ 方向に回折ピークが得られたことは、As原子からの未結合手がGaSeと結合してエピタキシャル方位を決定している可能性が考えられる。また、Bステップ基板でオフ方向にのみ回折ピークが得られたことから、ステップ端でのAs原子がGaSeとの結合に優位に寄与していることが示された。

以上の結果から、GaAs基板上でステップ端と結合してGaSeがエピタキシャル成長するためには、As原子がステップ端となるBステップを用いる必要があることが明らかとなった。

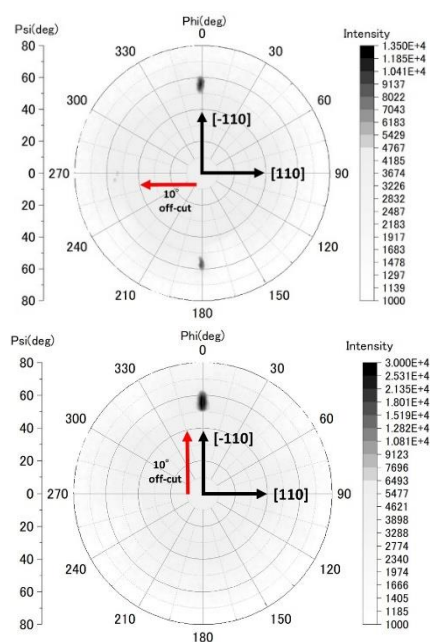


Fig.1 pole figure of GaSe(004)
(upper: A step, lower: B step)

c-Al₂O₃ 基板上への金薄膜成長

Growth of thin Au film on c-Al₂O₃ substrate

東大先端研¹ °金明玉¹, 岡田至崇¹

RCAT, UTokyo¹, °Myeongok Kim¹, Yoshitaka Okada¹

E-mail: kim@mbe.rcast.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】

近年、遷移金属カルコゲナイド層状物質 (TMDC) を用いた素子開発が進んでいるが、金属蒸着や転写を含むデバイス作製工程中に TMDC 薄膜にダメージが生じ、デバイス動作に大きな影響を及ぼすことが課題になっている[1]。金属の上に直接 TMDC が成長できれば、剥離・転写・金属蒸着の工程を避けられる。TMDC は単結晶 Au(111)上でエピタキシー成長することが報告されており[2]、本研究ではまずサファイア基板上に単結晶 Au(111)を作製することを試みた。

【方法】

マイカ基板上への Au(111)単結晶成長条件を参考に[3]、成膜時の歪みや高温での安定性、また表面平坦性を考慮し、基板にはサファイアを用い、基板温度 550℃及び室温で Au を熱蒸着した。成膜速度は<0.2 nm/s、膜厚は 25, 50, 100, 150 nm とした。また比較のため、同様な条件で Si (111)基板上への成膜を行った。

【結果と考察】550℃でサファイア基板上に成膜した場合、Au(111)面が顕著な薄膜が作製できていることが確認できた(Fig. 1 (a) (b))。室温

で製膜した場合(Fig. 1 (c))や、Si 基板上に成膜した場合(Fig. 1 (d))と比べて plateau 上の平坦性も優れている。また AFM 像からは FCC 構造上の(111)面の特徴である六方晶の facet (120°)が観察された(Fig. 1 (a) (b))。しかし、面内 XRD($X = 89.5^\circ$)測定では Au [1-10] // Al₂O₃ [100]の関係が観察できなかった(Fig. 1 (e))。面外 XRD($X = 0^\circ$)でも(111)以外の(200)と(220)が見られたことから(Fig. 1 (e))、多結晶膜であると考えられる。c-Al₂O₃ 基板上で Van der Waals epitaxy が可能なはずであるが、基板との相互作用が弱いながら存在するため、格子不整合で多結晶膜になった可能性があると考えられる。

【まとめ】

本研究では低温で(111)面が顕著な Au 薄膜をサファイア基板上に成膜できた。しかし、まだサファイア基板とのエピタキシー関係がみられず、多結晶膜であった。

【参考文献】

- [1] Wang et al., *Adv. Mater.* **34** (2022) 2206122.
- [2] Yang et al., *ACS Nano* **14** (2020) 5036.
- [3] Gaspar et al., *Sci. Rep.* **3** (2013) 1469.

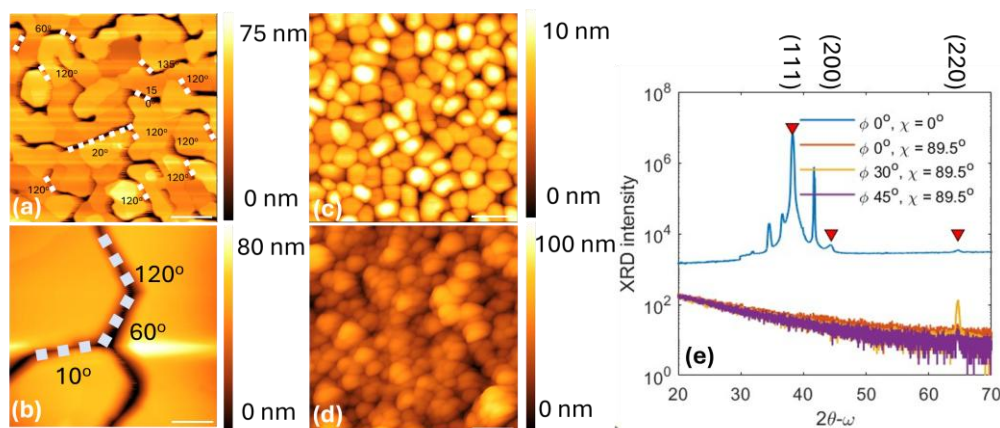


Figure 1. AFM images of 150 nm thick Au film on (a)&(b) c-Al₂O₃ at 550 °C, (c) c-Al₂O₃ at RT, and (d) (111) Si at 550 °C of growth temperature, respectively. Scale bar of (b)-(d) is 200 nm and that of (a) is 1 μm. (e) 2θ-ω scan XRD result on 150 nm thick Au on c-Al₂O₃ deposited at 550 °C. Peaks not labelled are from the substrate.

RF マグネトロンスパッタリングと $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ アニールによる MoTe₂ 薄膜の相制御

Phase-Control Fabrication of MoTe₂ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Tellurization Annealing in $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ Atmosphere

○東 奏太¹, 石川 太一¹, 横田 浩¹, 横川 凌^{2,3,4}, 町田 英明⁵,
石川 真人⁵, 須藤 弘⁵, 小椋 厚志^{1,2}

(明治大理工¹、明大 MREL²、広島大 RISE³、広島大院先進理工⁴、気相成長株式会社⁵)

°S. Higashi¹, T. Ishikawa¹, H. Yokota¹, R. Yokogawa^{2,3,4}, H. Machida⁵,
M. Ishikawa⁵, H. Sudoh⁵, and A. Ogura^{1,2}

(School of Sci. and Technol., Meiji Univ.¹, MREL², RISE, Hiroshima Univ.³, Grad. School of
Adv. Sci. and Eng., Hiroshima Univ.⁴, Gas-phase Growth Ltd.⁵)

E-mail: ce251038@meiji.ac.jp

【背景・目的】遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDs) の一種である MoTe₂ は、主要な結晶構造に 1T' 相と 2H 相を持ち、1T' 相は金属的性質を示し、2H 相は半導体的性質を示す。特に、2H 相は単層で 1.02 eV と Si に近い適度なバンドギャップを持ち[1]、ドーピングにより極性を変化させることができるため、従来の Si をベースとした CMOS との高い親和性を待つ。MoTe₂ の成膜方法としてスパッタリング法があるが、ターゲット原子の組成や結晶構造のコントロールが困難である。さらに、Te 欠陥が MoTe₂ の結合エネルギーを低下させ 1T' 相を安定化させることが理論計算により明らかになっている[2]。本研究では RF マグネトロンスパッタリング法による MoTe₂ 成膜と $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ 雰囲気での Te 化アニールで 2H-MoTe₂ の成膜を試みた。

【実験】RF マグネトロンスパッタリング法により (001)Si 基板上に MoTe₂ を 10 nm 成膜した。成膜時の基板温度を 200°C に設定し、ターゲットには焼結体 MoTe₂ を使い、RF パワーは 100 W とした。続いて、同一装置内で SiO₂ 保護膜を RF パワー 60 W、室温で 100 nm 堆積した。その後、試料は $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ 雰囲気中で 500°C、600°C、700°C で 1 時間、および 800°C で 30 分アニールした。Fig. 1 に $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ の分子モデルを、Fig. 2 に $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ 、H₂Te、及び Te の蒸気圧特性を示す[3]。また、比較として Ar 雰囲気中で 600°C で 1 時間アニールした試料も作製した。これらの試料をラマン分光法により評価した。励起光源は波長 355 nm の紫外光レーザーを用いた。

【結果・考察】Fig. 3 に MoTe₂ のラマンスペクトルを示す。600°C で Te 化アニールした試料でのみ 2H 相由来の A_{1g} ピーク (174 cm⁻¹) と E_{12g} ピーク (235 cm⁻¹) を観測し、それ以外の試料では 1T' 相由来の A_g ピーク (128 cm⁻¹) と B_g ピーク (163 cm⁻¹) を観測した。Te 化アニールした試料を比較すると、500°C でアニールした試料では 2H への相変化は見られず、600°C 以上の場合、1T' 相から 2H 相へ結晶構造が変化し安定化するが、700°C と 800°C では Te が SiO₂ へと拡散することで Te 欠陥が生じ、MoTe₂ が 1T' へ相変化したと考えられる。また、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$ と Ar 雰囲気中の 600°C でアニールした試料を比較すると、Te 化アニールが 2H 相への結晶構造変化に有用なことが分かった。

【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 の助成を受けたものである。

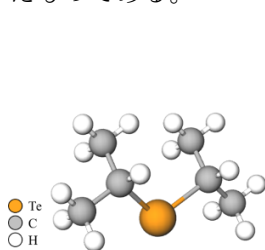


Fig. 1 Structure of $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$.

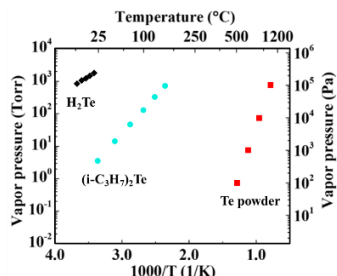


Fig. 2 Relationship between vapor pressure and temperature of $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{Te}$, H₂Te, and Te powder.

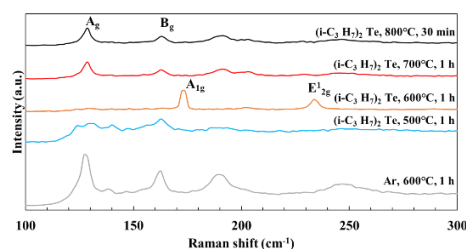


Fig. 3 Raman spectra of MoTe₂ thin films at different tellurization temperatures and annealing in Ar atmosphere.

【参考文献】

- [1] I. G. Lezama *et al.*, 2D Materials **1**, 021002 (2014).
- [2] S. Cho *et al.*, Science **349**, 625 (2015).
- [3] Y. Hibino *et al.*, MRS Advances **3**, 321 (2018).

水素化による偏析ゲルマネンの構造変化

Structural Changes in Segregated Germanene by Hydrogenation

原子力機構¹, 東大生研² °鈴木 誠也¹, 小澤 孝拓², 植田 寛和¹, 福谷 克之^{1,2}

JAEA¹, IIS, Univ. of Tokyo², °S. Suzuki¹, T. Ozawa², H. Ueta¹, K. Fukutani^{1,2}

E-mail: suzuki.seiya35@jaea.go.jp

ゲルマネンは、グラフェンに類似した Ge の 2 次元単原子層物質であり、理論予測されているトポロジカル物性により注目を集めている。しかし、その化学的不安定性がこれまでデバイス応用を妨げてきた[1]。この課題に対する一つのアプローチとして、水素化による安定性向上が期待される。水素化ゲルマネン(GeH)は CaGe_2 からのトポケミカル反応により得られることが知られているが、得られる GeH は多層で、厚さ制御とスケーラビリティの両立には課題がある[2-4]。

本研究では、厚さ制御とスケーラビリティを両立させる水素化手法として、Ag(111)/Ge(111)基板上での偏析(表面析出)法による単層ゲルマネン形成とその直接水素化を報告する。水素化には原子状水素曝露を用いた。原子状水素曝露後のフーリエ変換赤外分光(FT-IR)スペクトルを図 1 に示す。水素曝露量は、水素分子換算で Langmuir 単位(L)により示した。1900~2100 cm^{-1} に現れるピークは Ge-H_n ($n=1, 2, 3$) 結合に由来する。低曝露量(8 L)では、1928 cm^{-1} に単水素化(Ge-H)に対応するピークが表れ、曝露量の増加とともに二水素化(GeH_2)や三水素化(GeH_3)に対応する高波数側へのシフトが見られた。Ge-H ピークの位置(~1928 cm^{-1})はバルク Ge 表面(>1950 cm^{-1} [5])の Ge-H に比べて低く、これはゲルマネンの単層性または Ag(111)表面による触媒効果に起因すると考えられる。ゲルマネンの水素化反応は約 150 L の曝露で飽和し、このときの表面水素濃度を核反応解析により定量評価した。

さらに、低速電子線回折(LEED)および熱昇温脱離ガス分析(TDS)を用いて、ゲルマネンの水素化を評価した。LEED では、曝露量の増加とともにゲルマネンの回折スポットが徐々に弱まり、最終的に 150 L で消失した。一方、水素化したゲルマネンを加熱すると、水素の脱離(TDS)とゲルマネンの結晶性の回復(LEED)が確認された。これはゲルマネンの水素化が可逆的反応であることを示す。発表では、水素化時のゲルマネンの原子構造モデルについても議論する。

参考文献:

- [1] S. Suzuki *et al.*, Adv. Funct. Mater., **31**, 2007038 (2021). [2] E. Bainco *et al.*, ACS Nano **7**, 4414 (2013). [3] D. Nakamura and H. Nakano, Chem. Mater. **30**, 5333 (2018). [4] Y. Katayama *et al.*, Appl. Phys. Lett. **115**, 122101 (2019). [5] Y. J. Chabal, Surf. Sci. **168**, 594 (1986).

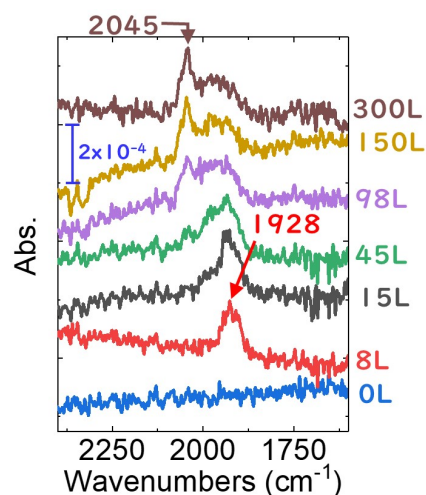


図 1. FT-IR スペクトルの原子状水素曝露量依存性

グラフェン/SiC(0001)上の WSe₂ および MoS₂ における歪み導入

Introduction of Strain in WSe₂ and MoS₂ Grown on Graphene/SiC(0001)

物材機構¹, 都立大², 名工大³, 名大⁴, 早大⁵

○榊原 涼太郎^{1,2}, 平田 海斗^{3,4}, 高橋 康史⁴, 乗松 航⁵, 宮田 耕充^{1,2}

NIMS¹, Tokyo Metro. Univ.², Nagoya Inst. Tech.³, Nagoya Univ.⁴, Waseda Univ.⁵

°Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Kaito Hirata^{3,4}, Yasufumi Takahashi⁴, Wataru Norimatsu⁵, and

Yasumitsu Miyata^{1,2}

E-mail: SAKAKIBARA.Ryotaro@nims.go.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は、優れた励起子物性や触媒作用を示すことから、半導体材料に留まらない様々な応用可能性を持つ。TMD の物性は結晶格子に歪みを導入することで変調され得るため、こうした歪み工学による TMD の機能開拓が注目されている[1]。TMD の代表的な合成手法である化学気相成長 (CVD) 法では、TMD と基板の熱膨張係数の差を利用して、TMD に built-in な歪みを導入できる。しかし、基板の表面粗さのために TMD の電子構造がしばしば不均一となることが問題である。例えば、SiO₂ 基板上に成長した WSe₂ には 1%程度の引張歪みが導入され、フォトルミネッセンス (PL) のピーク線幅の減少が期待されるものの、ピークは顕著な不均一広がりを持つ[1]。ここで本研究では、TMD 成長基板としてグラフェン/SiC(0001)を用いた結果、TMD に均一な引張り歪みが導入され、不均一広がりが顕著に抑制されることを見出した[2]。

まず SiC 熱分解法により、4H-SiC(0001)基板上に均一なグラフェン層を形成した。このグラフェン/SiC の表面に、CVD 法によって単層 WSe₂ および単層 MoS₂ を成長した。得られた試料を走査透過電子顕微鏡 (STEM) および PL 測定などによって評価した。

Figure 1(a)に、WSe₂/グラフェン/SiC 試料の断面 STEM 像を示す。SiC 基板上に 2 層のグラフェンが確認され、その上にはより明るいコントラストの層が観察された。明度を下げて取得した像では、WSe₂ の結晶格子が明瞭に観察された (図中インセット)。これらは $[11\bar{2}0]_{\text{WSe}_2}/[11\bar{2}0]_{\text{Graphene}}/[1\bar{1}00]_{\text{SiC}}$ の方位関係を持ち、WSe₂ がグラフェン/SiC 上に van der Waals エピタキシーにより成長することが示唆された。**Figure 1(b)**は、この試料で取得した典型的な PL スペクトルである。グラフェン/SiC 上の WSe₂ は、グラファイト上のものに比べて顕著な PL ピークの増強を示した。特に、約 28 meV の極めて細い PL 線幅は、WSe₂ への引張り歪みの導入と不均一広がりの抑制を示唆している。当日は MoS₂/グラフェン/SiC において見られた水素発生触媒性能の向上についても述べる。

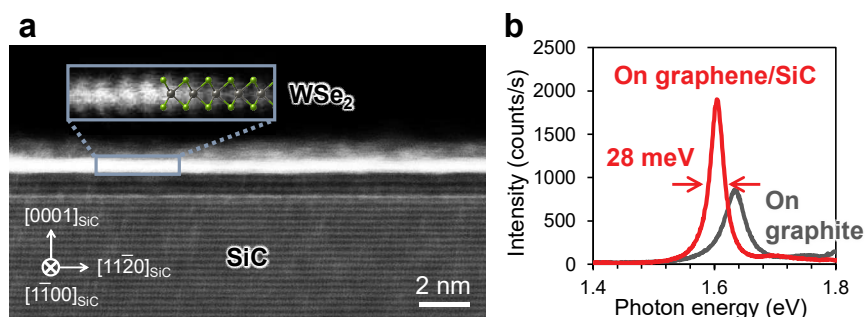


Figure 1. (a) Cross-sectional STEM image of monolayer WSe₂ grown on graphene/SiC(0001). (b) PL spectra obtained for monolayer WSe₂ on graphene/SiC and graphite substrates.

[1] G. H. Ahn, *et al.*, Nat. Commun. **8**, 608 (2017), [2] R. Sakakibara, *et al.*, under review.

金テープ法と PDMS スタンプ法を組み合わせた 転写プロセスの検討

Development of a 2D Material Transfer Process Combining Gold-Assisted Mechanical Exfoliation and PDMS Stamping



筑波大数理¹ ○小久保 大地¹, 青柳 上¹, 中山 紫稀¹, 茂木 裕幸¹,
嵐田 雄介¹, 吉田 昭二¹, 武内 修¹, 重川 秀実¹

Univ. of Tsukuba¹ ○Daichi Kokubo¹, Ko Aoyagi¹, Shiki Nakayama¹, Hiroyuki Mogi¹,
Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹

E-mail: mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp, <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

二次元材料を基板上に積層させ、デバイスなどの構造を構築する過程では、転写技術が必須となり、その工程は研究全体の再現性やデバイス性能を決定づける重要な操作である。特に金テープ法[Heyl, M. *Appl. Phys. A* 129, 16 (2023).]による転写は、バルク結晶から単結晶・単層の二次元材料を大面積(cm スケール)で簡便に剥離できる手法として注目されている。また、二次元材料を PDMS 等のポリマーを用いて転写する手法も一般的であり、透明なポリマーを介して対象を観察し転写位置決めを行えることが利点である。一方で、金テープ法と PDMS 法を組み合わせた方法は事例が少ない。実現へ向けた課題としては、得られた材料を PDMS 上に転写する際、エッチング溶剤によるポリマー変質や、洗浄条件が PDMS や転写後の清浄性への影響に大きく関わること等が挙げられる。

本研究では金テープ法と PDMS スタンプ法を組み合わせた転写方法の確立を目指し、金テープ法により作製した単層材料を PDMS や基板へ転写するプロセスにおいて、洗浄条件の最適化を試みた。転写後のサンプル評価方法として、ラマン計測と AFM 観察等を行った。

通常、金のエッチングには KI/I₂ 溶液が用いられるが、PDMS を支持体とした転写においては、PDMS 自体が着色してしまい、転写時の観察に悪影響を与えることが確認された。そこで、本研究では KI/I₂ の使用を避け、市販の金エッチング溶液である AURUM-302(関東化学株式会社)を用いて金膜の除去を行うことで PDMS の着色を防ぐことに成功した。SiO₂ 基板上に転写された単層 MoS₂ を観察した結果、材料表裏に微細な残留物が見られたが、転写前にアセトンや NMP 等を用いた適切な溶媒洗浄を行うことで比較的清浄な状態を得たことをラマン計測と AFM 観察によって確かめた。Fig 1. には、純水洗浄後に転写した MoS₂ (赤) と、有機溶媒洗浄後に転写した MoS₂ (青) のラマンスペクトルを示す。Fig 2. は、有機溶媒洗浄後に転写した MoS₂ のトポグラフィ像である。いずれも SiO₂ 基板上に転写された。

結果として、PDMS への着色や残留物といった課題を抑えつつ、金テープ法で得られた単結晶材料をポリマーを介した観察により位置選択を行いながら転写する手法を構築することができた。

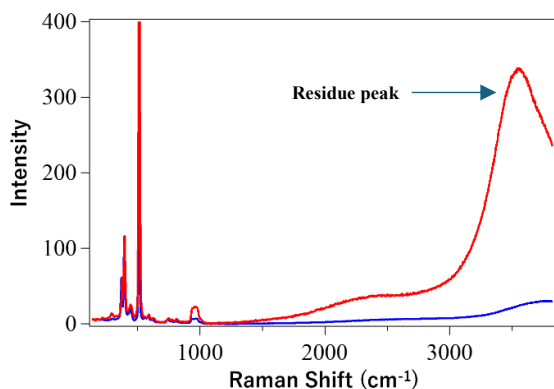


Figure 1. Raman spectra of monolayer MoS₂ transferred onto SiO₂ substrates cleaned by immersion in distilled water (red) and organic solvent (blue).

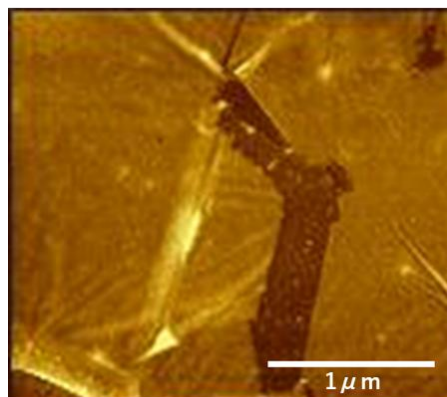


Figure 2. AFM topographic image of Monolayer MoS₂ transferred onto a SiO₂ substrate after organic solvent cleaning.

結晶方位分解層間摩擦力顕微鏡

Crystallographic-orientation-resolved interlayer friction microscope

東大生研¹, トロント大², NIMS³ ○瀬尾 優太¹, Nima Barri², Boran Kumral²,

渡邊 賢司³, 谷口 尚³, Tobin Filleter², 町田 友樹¹

IIS Univ. Tokyo¹, Univ. Toronto², NIMS³, °Yuta Seo¹, Nima Barri², Boran Kumral²,

Kenji Watanabe³, Takashi Taniguchi³, Tobin, Filleter², and Tomoki Machida¹

E-mail: yu-seo@iis.u-tokyo.ac.jp

原子層間の摩擦力をツイスト角度を変調しながら評価する新たな方法を開発した。原子間力顕微鏡(AFM)のカンチレバーを原子層で覆った原子層探針を用いて、基板上の原子層を AFM でスキャンすることで、探針上の原子層と基板上の原子層間の摩擦力測定を実現した(図 1a)。原子層探針は Focused Ion Beam (FIB)技術で作製した専用カンチレバーにポリマー転写法を用いて原子層を転写することで作製した。原子層間の摩擦力は、コンタクトモードスキャンの際のカンチレバーの振れから探針と試料間の摩擦力を評価できる水平力顕微鏡法(LFM)、を用いて測定した。ツイスト角度変調は、回転ステージを用いて基板上原子層を回転させることで行った。本方法を用いて BN 原子層探針と基板上 BN 間の摩擦力を測定したところ、60°周期で非常にシャープなピークが観測された(図 1b)。BN 間のツイスト角度が 0°になり格子が整合した際に摩擦力が大きくなることを検出したものである。BN とグラフェン(Gr)間の測定では、同様に 60°周期の摩擦力が観測されたがピーク強度は BN/BN 間と比較して非常に小さくなった(図 1c)。これは BN/Gr 間で格子定数がわずかに異なることに起因していると考えられる。本手法は任意の原子層間の摩擦力を評価できる普遍的な手法である。

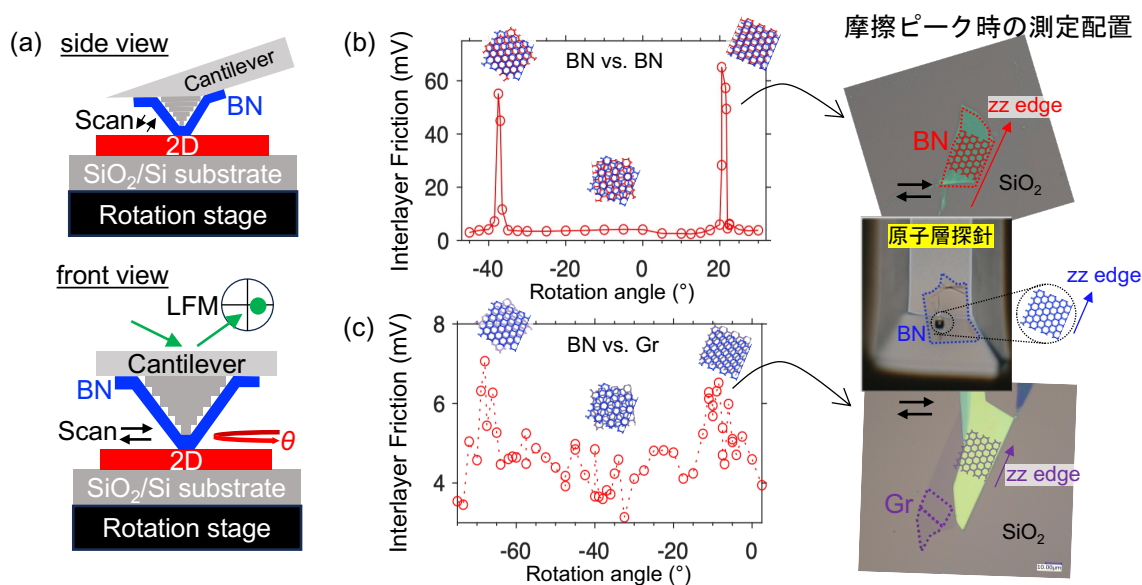


Figure 1. (a) Schematics of the interlayer-friction measurements. (b) Result of the twist-dependent-interlayer friction measurements between the BN probe and the BN flake on the Si substrate. (c) Result of the twist-dependent-interlayer friction measurements between the BN probe and the Gr flake on the Si substrate.

17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials | Oral presentation : 17.3 Layered materials

[8a-N302-1~11] 17.3 Layered materials

[8a-N302-1]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] *In-situ* Observation of Dynamic Precursor Droplets and Abnormal One-dimensional Growth During Vapor-Liquid-Solid Growth of Monolayer WS₂ in a Substrate-Stacked Microreactor

○Yutaro Senda¹, Yuta Takahashi², Shun Fujii², Yasuhiko Hayashi¹, Hiroo Suzuki¹ (1.Okayama Univ., 2.Keio Univ.)

[8a-N302-2]

Temperature-tunable *operando*- and multi-energy XPES analysis of monolayer MoS₂/c-sapphire structure

○Takahiro Nagata¹, Yoshiki Sakuma¹, Masaaki Kobata², Tatsuo Fukuda², Tomonori Nishimura³, Shuhong Li³, Juiteng Chang³, Keisuke Atsumi³, Kaito Kanahashi³, Kosuke Nagashio³ (1.NIMS, 2.JAEA, 3.The Univ. of Tokyo)

[8a-N302-3]

TEM analysis of stacking structure at the highly oriented MoS₂/sapphire interface

○Emi Kano¹, Jun Nara², Tosiki Yasuno¹, Ryota Tanaka¹, Xu Yang¹, Keisuke Atsumi³, Shuhong Li³, Kosuke Nagashio³, Yoshiki Sakuma², Nobuyuki Ikarashi¹ (1.Nagoya Univ., 2.NIMS, 3.Univ. of Tokyo)

[8a-N302-4]

Identifying point defects in monolayer WSe₂ using conductive AFM

○Yuta Sawai^{1,2}, Takahiko Endo¹, Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Yasumitsu Miyata^{1,2} (1.NIMS, 2.Tokyo Metro. Univ)

[8a-N302-5]

Influence of gas in reactive ion etching on MoS₂ film

○Kotaro Kobayashi¹, Matsunaga Naoki¹, Jang Jaehyo¹, Ito Soma¹, Teraoka Kaede¹, Nozawa Shunsuke¹, Fuse Taiga¹, Tatsumi Tetsuya², Wakabayashi Hitoshi² (1.Science Tokyo, 2.Science Tokyo IIR)

[8a-N302-6]

A study of relationship between switching resistance in graphene/sumanene/graphene stacked structure and HAXPES spectra modulation

○Ryoichi Kawai¹, Yoshiharu Kirihara¹, Reika Fujie¹, Ryosuke Katsumata¹, Kana Tabata¹, Kaito Kimijima¹, Tappei Nishihara², Ryosuke Ishikawa¹, Hiroshi Nohira¹, Yuichiro Mitani¹ (1.Tokyo City University, 2.JASRI)

[8a-N302-7]

Synthesis and Evaluation of High-Performance Sensing Materials Based on MoS₂

○Wataru Ise¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2} (1.CSE. Hokkaido Univ., 2.Eng. Hokkaido Univ.)

[8a-N302-8]

Crystallization Behavior of Amorphous TiS_2 Electrode for the Realization of Low-Contact Resistance MoS_2 Transistor

○Toshiya Sasaki¹, Mihyeon Kim¹, Fons Paul², Yuta Saito^{1,3} (1.Tohoku Univ., 2.Keio Univ., 3.Tohoku Univ. GXT)

[8a-N302-9]

Low-temperature catalytic graphitization of hard carbon with Mg

○(M2)Kotaro Taki¹, Takashi Uchino¹ (1.Kobe Univ.)

[8a-N302-10]

Activation of Lower Alkanes Using In-Plane Tunnel Junctions Based on Atomic Layers

○(M1)Koki Kamiya¹, Ryo Nouchi¹ (1.Osaka Metro. Univ.)

[8a-N302-11]

Methane Activation by Hot Carriers Generated in Vertical Nanosheet-Based Tunnel Junctions

○Riku Konishi¹, Ryo Nouchi¹ (1.Osaka Metro. Univ.)

基板積層マイクロリアクタ内単層 WS₂ の気相-液相-固相成長における動的 前駆体液滴と異常一次元成長のその場観測

In-situ Observation of Dynamic Precursor Droplets and Abnormal One-dimensional Growth During Vapor-Liquid-Solid Growth of Monolayer WS₂ in a Substrate-Stacked Microreactor

岡大院環境生命¹, 慶大理工², ○千田 祐太郎¹, 高橋 悠太², 藤井 瞬², 林 靖彦¹, 鈴木 弘朗¹
Okayama Univ.¹, Keio Univ.², Yutaro Senda¹, Yuta Takahashi², Shun Fujii², Yasuhiko Hayashi¹,
Hiroo Suzuki¹

E-mail: hiroo.suzuki@okayama-u.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイト (TMDC) は高い機械的柔軟性と優れた光電子特性, 高いキャリア移動度を示すため, 次世代の半導体材料として注目を集めている。集積回路, 光センサー, 発光ダイオードなどの電子デバイスへの応用に向けて, その結晶サイズ, 発光特性の制御が必要不可欠である。先行研究では, 二枚の成長基板の積層により形成したマイクロリアクタと気相-液相-固相 (VLS) 成長を組み合わせることで, ミリメートルスケールの WS₂ 結晶の成長に成功した[1]。しかし, 結晶サイズや結晶品質の歩留まりなどに課題があり, 結晶成長メカニズムの解明がこれら課題の解決に不可欠である。そこで本研究では, マイクロリアクタ内での結晶成長のその場観測により成長メカニズムの解明を試みた。

Na₂WO₄水溶液をスピコートした Si/SiO₂ 基板の上に透明なサファイア基板を積層することで, 上部から観察可能なマイクロリアクタを形成した。これを赤外線加熱により高温下で有機硫黄と反応させ, マイクロリアクタ内部の様子を顕微鏡により直接観測した。合成条件として Na₂WO₄ と有機硫黄の原料供給バランスを調整することによって, その場観測から, 原料液滴の存在に基づく様々な成長形態を発見した。まず, 原料供給バランスが中間的な条件では, 液滴を伴わない状態での結晶成長と, エッジに液滴を伴う結晶成長が見られた。液滴を伴わずに成長した結晶は時間に対して成長速度が減少したのに対し, エッジに液滴を伴って成長した結晶は時間に対し一定の成長速度を示した。Na₂WO₄ が供給過多の条件では, 駆動する原料液滴を追従する結晶成長が観測された。有機硫黄が供給過多の条件では異常なリボン状結晶の成長を観測した (Fig. 2)。この異常リボン成長は約 60° 角度で進行方向が変化することから, WS₂ 格子の三回転対称性を反映していると考えられる。また, 第二次高調波発生の特長からリボン状結晶はアームチェア方向に成長していることがわかった。また, c 面サファイア基板上で三方向, a 面サファイア基板上で一方向に配向成長することから, リボン状結晶がサファイア基板上でエピタキシャル成長することが示唆された。

[1] H. Suzuki, *et al.*, *ACS Nano* **16**, 11360 (2022).

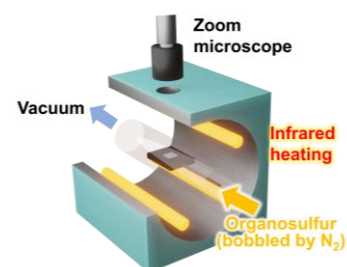


Fig 1. *In-situ* growth observation system.

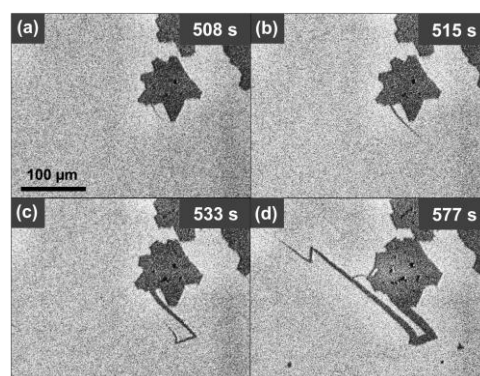


Fig 2. Time series of WS₂ ribbon growth at (a) 508 (b) 515 (c) 533 and (d) 577 sec.

温度可変/多エネルギー光電子分光法による単層 MoS₂/サファイア構造の結合・電子状態評価

Temperature-tunable *operando*- and multi-energy XPS analysis of monolayer MoS₂/c-sapphire structure

NIMS¹, 原子力機構² 東大院工³

○長田 貴弘¹, 佐久間 芳樹¹, 小島 雅明², 福田 竜生², 西村 知紀³, 李 曙紅³, 張 睿騰³, 渥美 圭脩³, 金橋 魁利³, 長汐 晃輔³

NIMS¹, JAEA², The Univ. of Tokyo³

○T. Nagata¹, Y. Sakuma¹, M. Kobata², T. Fukuda², T. Nishimura³, S. Li³, J. Chang³, K. Atsumi³, K. Kanahashi³, and K. Nagashio²

E-mail: NAGATA.Takahiro@nims.go.jp

【はじめに】原子層チャネル材料では隣接する基板、ヘテロ材料界面の物性がダイレクトにその電子物性に影響する。特に、隣接材料との化学結合を持たない 2 次元遷移金属カルコゲナイト材料は、基板表面からのキャリア注入などプロセス中に形成される残留成分や基板もしくは誘電体材料などの電荷不均一がデバイス性能に影響することが知られている。サファイア基板上に直接成長した MoS₂ のトップゲート構造のトランジスタは off を得ることが困難であり、ウェットプロセスで界面を一度切り離すことで off が得られることが報告されている。本件研究では、サファイア基板上に直接成長した MoS₂ で、吸着成分やプロセス残渣に対し真空中昇温脱離を試み、その過程でどのような界面・電子状態変化が起こるかを検出領域が異なるエネルギーの X 線を用いた光電子分光法(XPES)で評価した。また、表面、界面、粒界の影響を分離検討するために高品質かつ、面内均一性に優れるウェハースケール MOCVD 技術で形成された単層 MoS₂ 試料[1]を用いた。

【実験方法】MOCVD で作製された単層 MoS₂/サファイア基板を計測試料として用いた。試料作製後に大気暴露の後、真空デシケータに保管された状態から表面処理を実施せずに計測装置に搬送した。計測は、実験室の XPS 装置[ULVAC PHI, PHI Quantes, Al-k α ($h\nu = 1.5$ keV), Cr -k α ($h\nu = 5.4$ keV)]と硬 X 線光電子分光(HAXPES, BL-22XU@SPring-8, $h\nu = 8$ keV)で実施した。計測は目標温度に到達後に 10 分保持した後に実施した。

【実験結果】図 1(a,b)に Al-k α -XPES で得られた Mo 3d、S 2p スペクトルの温度依存性を示す。酸素との結合に由来する Mo 3d の 233 及び 237 eV 近傍のピークと S 2p の 169 eV 近傍のピークは 200 ~ 300°C で強度が大きく減少することが確認された。一方で 400 ~ 500°C では MoS₂ 由来の 230 eV 近傍のピークの低結合エネルギー側に新たなピークが確認される。これは金属的な Mo の増加を示しており、硫黄の分解脱離が生じていることを示唆している。さらに、温度の上昇とともに Mo 3d 及び S 2p が低結合エネルギー側にシフトしている。基板由来のスペクトルとは独立した変化で

あり、シフトに対応する MoS₂ 結合変化は確認されなかったことからフェルミ準位が価電子帯側にシフトしていることを示しており、フェルミ準位近傍での電子密度の増加を確認した[図 1(c)]。同様の結果は表面の影響が少ない HAXPES でも確認され、400°C 以下の真空中加熱脱離によって MoS₂ の分解を抑制しての電子注入状態を除去することが可能であることを示している。

【謝辞】本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3)の支援を受けた。HAXPES は JAEA の承認を受けて実施した(課題番号 2025A3746)。

【参考文献】[1] 佐久間ら, 2024 秋季応用物理学会, [19a-A31-2].

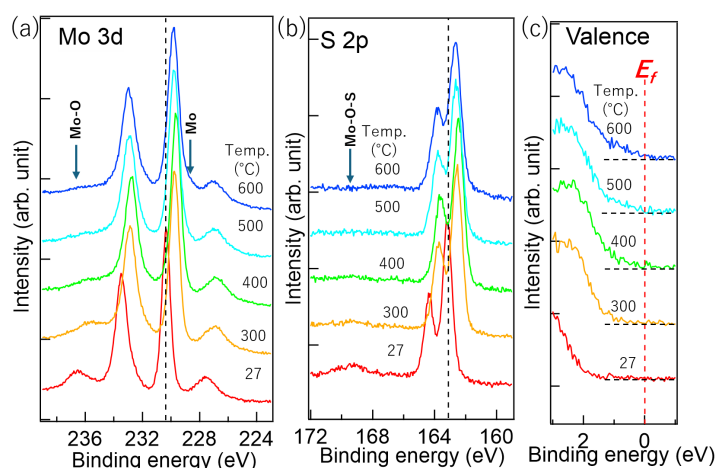


Figure 1 Temperature dependence of (a) Mo 3d, (b) S 2p, and (c) XPE spectra near the Fermi level (E_f) measured by Al-k α -XPES.

高配向 MoS₂/サファイア界面における積層構造の TEM 解析

TEM analysis of stacking structure at the highly oriented MoS₂/sapphire interface

名古屋大¹, NIMS², 東大³ ○狩野絵美¹, 奈良純², 安野寿輝¹, 田中怜多¹, 楊旭¹, 渥美圭脩³, 李曙紅³, 長汐晃輔³, 佐久間芳樹², 五十嵐信行¹

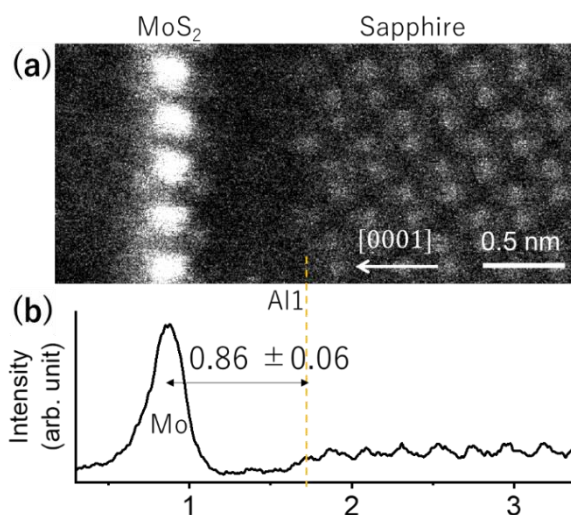
Nagoya Univ.¹ NIMS,² Univ of Tokyo³ ○E. Kano¹, J. Nara², T. Yasuno¹, R. Tanaka¹, X. Yang¹, K. Atsumi³, S. Li³, K. Nagashio³, Y. Sakuma², N. Ikarashi¹

E-mail: kano@imass.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】 二硫化モリブデン (MoS₂) は、単原子層構造を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) として、優れた電子的・構造的な特性から高品質膜の形成とその成長機構の理解が求められている。中でも、ウェハスケールでの単結晶成長を可能にするためには、基板との界面構造や原子レベルでの配向関係を明らかにすることが重要である。本研究では、金属有機化学気相成長法 (MOCVD) を用いてサファイア基板上に成長させた単層 MoS₂ 膜の断面構造解析を行い、基板との相互作用や界面構造との関係について検討した。

【実験方法】 MoS₂ 単層膜は、サファイア (0001) 基板上に MOCVD 法により成膜した。得られた膜は平面 TEM 観察により、回転ドメインや複数層領域がほとんど認められない高配向単結晶膜であることが確認された。これに対して、高角度環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) による断面観察を行い、原子配列と界面構造を詳細に解析した。

【結果および考察】 HAADF-STEM 像の解析により、サファイア基板が Al 終端面であること、ならびに MoS₂ の [11̄00] 方向がサファイア基板の結晶方向と一致することが確認された。さらに、Mo 原子の面内配置が Al 原子に整合する位置にあることが明らかとなり、基板と MoS₂ との配向関係が一意に決定された。これらの結果は、得られた MoS₂ 膜がウェハスケールで概ね単結晶性を有し、その高配向性が基板との原子レベルの相互作用によって実現されたことを示している。一方、実験的に得られた原子配置をもとに、第一原理計算結果により Mo 原子層と基板表面の Al 原子層との間の距離を計算した。その結果、MoS₂ と基板の間が真空である場合、TEM 観察で得られた層間距離よりも短い距離が安定であることが示された。この計算結果に加え、TEM 観察において MoS₂ と基板の界面に周期的な構造が認められなかったことから、界面には周期構造を持たない吸着層が存在している可能性が示唆される。吸着層が厚くなると MoS₂ と基板間の相互作用が失われると考えられるため、本試料では、相互作用が保持される程度の吸着層厚で成長が進行し、高配向単結晶膜が形成されたと解釈される。これらの知見は、MoS₂ 膜の配向制御において、吸着層の構造と厚みの最適化が極めて重要であることを示している。



導電性 AFM を利用した単層 WSe₂ の点欠陥識別

Identifying point defects in monolayer WSe₂ using conductive AFM

NIMS¹, 都立大理², [○]澤井 悠太^{1,2}, 遠藤 尚彦^{1,2}, 榊原 涼太郎^{1,2}, 宮田 耕充^{1,2}

NIMS¹, Tokyo Metro. Univ.², [○]Yuta sawai^{1,2}, Takahiko Endo²,

Ryotaro Sakakibara^{1,2}, Yasumitsu Miyata^{1,2}

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されている。その物性の理解と応用に向け、欠陥の同定・密度の定量・制御は重要な課題である。一般に、TMD には、カルコゲン・金属原子サイトの空孔・不純物置換などの点欠陥が多数存在し(図 1a)、それらはドーピング、キャリア散乱、非輻射励起子再結合、電子構造の不均一性などを引き起こす[1,2]。近年、点欠陥の簡便な評価手法として、導電性原子間力顕微鏡(CAFM)の利用が報告されてきた[2-4]。しかし、CAFM 像に現れる欠陥が TMD に由来するのか、基板に由来するかの区別は十分になされていない。本研究では、グラファイト上に成長した単層 WSe₂ の CAFM 観察を行い、点欠陥の識別に取り組んだ。

単層 WSe₂ は、CVD 法によってグラファイト上に直接合成した[5]。測定では、グラファイトと導電性短針の間に電圧を印加し、電流像を取得した(図 1a)。図 1b に示すように、WSe₂ 面内と比べ、電流が局所的に増加または減少する点状構造が観察された。次に WSe₂ を基板上で移動させた後に CAFM 像を取得したところ、白矢印で示すように、移動とともに位置が変化する欠陥と、移動後も同じ位置に残る欠陥が存在することが明らかとなった(図 1b,c)。これは、観察される一部の点状構造がグラファイト基板に由来することを意味している。本結果は、CAFM を利用した TMD の欠陥評価の基盤となるだけでなく、TMD をトンネル障壁として利用することで、基板表面構造を観察可能にする疑似走査トンネル顕微鏡の応用可能性を示している。

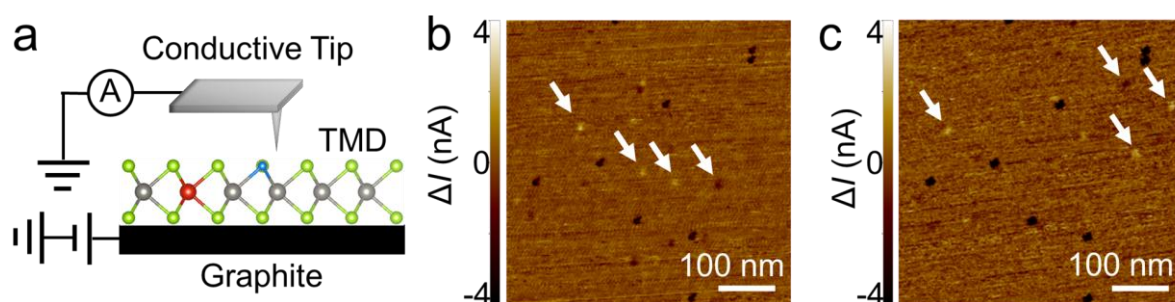


Figure 1. (a) Schematic of conductive AFM of monolayer WSe₂ containing impurity atoms (red, blue) as point defects. (b,c) Current images of monolayer WSe₂ grown on graphite with the same WSe₂ region, but different regions of the graphite substrate (sample bias : 400mV).

[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).

反応性イオンエッチングのエッチングガスが MoS₂ 膜に与える影響

Influence of gas in reactive ion etching on MoS₂ film

東京科学大学, °(B)小林 幸太郎,(D)松永 尚樹,(M2)ジャン ジェイヒョ,(M2)伊東 壮真,
(M2)寺岡 楓, (M1)野澤 俊輔, (M1)布施 太翔, 辰巳 哲也, 若林 整

°(B) Kotaro Kobayashi, (D) Naoki Matsunaga, (M2) Jaehyo Jang, (M2) Soma Ito, (M2) Kaede Teraoka,
(M1) Shunsuke Nozawa, (M1) Taiga Fuse, Tetsuya Tatsumi and Hitoshi Wakabayashi,
Institute of Science Tokyo; E-mail: kobayashi.k.1505@m.isct.ac.jp

【緒言】トランジスタのさらなる微細化(More Moore)を実現するため、TMDC(遷移金属ダイカルコゲナイド)は、その二次元構造や移動度、バンドギャップなどの特性から、シリコンに代わる半導体材料として期待されている[1]。中でも代表的な材料としてMoS₂が挙げられる。TMDC膜を用いたデバイスを産業応用へと展開するためには、プロセスの安定化が重要である。現状では、エッチングプロセスに関する理解が十分でない点が課題として指摘されている[2]。実際、TMDCデバイスの反応性イオンエッチング(RIE)では様々なプラズマガスが用いられている[3, 4]。

そこで本研究では、チャンネル材料にMoS₂膜を用い、チャンネルをO₂プラズマおよびCl₂プラズマによるRIEで形成した。チャンネル中のMoS₂膜の剥がれを評価し、歩留まりを算出した。

【方法】SiO₂基板上にスパッタリング法を用いて2層を想定したMoS₂膜を作製した。次にフォトリソ resist S1818を塗布し、リソグラフィによりチャンネルパターンを形成した。その後、O₂プラズマおよびCl₂プラズマを用いてRIEを行い、チャンネルをエッチングした。その後、レジストを超音波中でアセトンに浸して剥離した。

【結果】Cl₂プラズマを用いたチャンネルパターニングでは、作製した100個のチャンネルのうち10個において、MoS₂膜の一部が剥がれていることが確認された。Fig. 1 (a)は、Cl₂プラズマの場合の剥がれている部分のAFM像である。その高さ分布はFig. 1 (b)のように、SiO₂基板が約10 nm程度オーバーエッチングされていた。一方、O₂プラズマを用いた場合には、1個のチャンネルについて、Fig. 2 (a)に示すように、チャンネル中にMoS₂膜が剥がれている部分が確認されたが、Table 1に示す通り、Cl₂プラズマよりも、O₂プラズマで歩留まりが高くなった。MoS₂膜が剥がれた要因として、Cl₂プラズマの場合、エッチング後の側壁下部に脆弱な部分が形成された可能性が考えられ、同時に機械的なストレスによって剥がれが生じることも報告されている[5]。レジスト剥離時に、この脆弱部分が起点となり、剥がれが生じたと推測される。O₂プラズマの場合、Cl₂プラズマよりも反応性を低く抑えられる傾向があり、剥がれが生じにくいと考えられる。

【結言】O₂プラズマを用いるチャンネル形成は、Cl₂プラズマを用いる場合に比べ、原子レベルの加工に適していると考えられる。

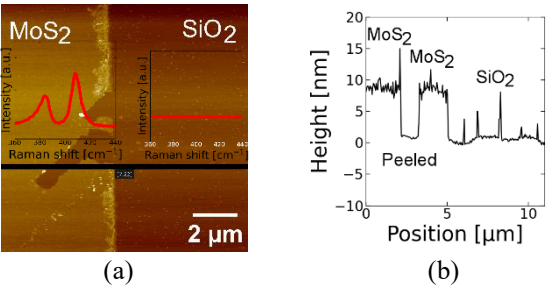


Fig. 1: (a) AFM image with crack in MoS₂ film with Raman spectra using Cl₂ plasma. (b) Step height along black line in (a).

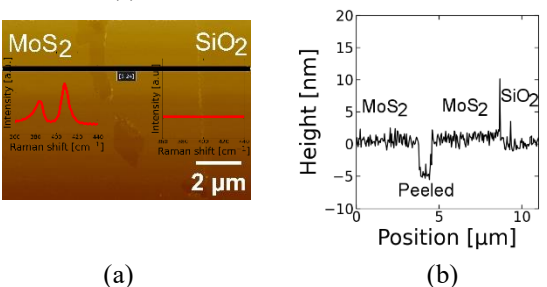


Fig. 2: (a) AFM image with crack in MoS₂ film with Raman spectra using O₂ plasma. (b) Step height along black line in (a).

Table 1: Number of defective and valid channels, and yield for Cl₂ and O₂ plasma gases.

Plasma gas	Defective	Valid	Yield [%]
Cl ₂	10	83	89.2
O ₂	1	97	99.0

【謝辞】この研究の一部は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創成拠点形成事業(JPJ011438)の助成を受けたものである。

【参考文献】

[1] K. S. Kim, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 19, 7, 895, 2024.
[2] K. P. O'Brien, *et al.*, *Nat. Commun.*, 14, 1, 6400, 2023.
[3] K. Matsuura, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, 8, 080906, 2020.
[4] S. Liu, *et al.*, *Adv. Mater.*, 34, 52, e2200734, 2022.
[5] T. Schram *et al.*, *2021 Symposium on VLSI Technology*, T3-6, 2021.

スマネン分子を用いた積層構造の抵抗変化と HAXPES スペクトル変調の関係

A study of relationship between switching resistance in graphene/sumanene/graphene stacked structure and HAXPES spectra modulation

東京都市大学¹, 高輝度光科学センター²

○川合 遼一¹, 桐原 芳治¹, 藤江 麗香¹, 勝亦 亮介¹, 田畑 佳夏¹, 君島 海都¹,
西原 達平², 野平 博司¹, 石川 亮佑¹, 三谷 祐一郎¹

Tokyo City Univ.¹, JASRI², °Ryoichi Kawai¹, Yoshiharu Kirihara¹, Reika Fujie¹, Ryosuke Katsumata¹,
Kana Tabata¹, Kaito Kimijima¹, Tappei Nishihara², Hiroshi Nohira¹, Ryosuke Ishikawa¹, Yuichiro Mitani¹

E-mail: g2591202@tcu.ac.jp

はじめに スマネンは炭素と水素で構成される碗状の立体的構造を持つ分子 ($C_{21}H_{12}$) である。¹⁾密度汎関数理論に基づいたシミュレーション²⁾による先行研究をベースに、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。その素子の J-V (電流密度-電圧) 測定を実施したところ、図 1 のような大きな抵抗変化によるメモリ特性の発現を実験的に確認した。^{3,4)}さらにこの抵抗変化が、グラフェン/スマネン/グラフェンによってのみ引き起こされるものであることも明らかとなった。しかし、この抵抗変化のメカニズムの解明にはまだ至っていない。そこで本研究ではスマネン分子を用いた MIM (Metal-Insulator-Metal) 構造を作製し、電圧印加しながらその場観察可能な HAXPES によりスマネンが抵抗変化を起こすメカニズムを明らかにすることを試みた結果を報告する。

実験方法 単層グラフェンを熱 CVD 法により Cu 上に作製する。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スピコートで塗布し、さらに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んだ積層構造を形成した。その後上部電極(10nm)と下部電極を蒸着で形成し、図 1 中の挿入図に示すデバイスとした。なおここには示さないが、単層グラフェンの製膜・転写はラマン分光法により確認している。作製したデバイスを BL09XU(@SPRING-8)の HAXPES を用いて、電圧印加前(高抵抗状態: HRS)→HAXPES 測定→電圧印加(低抵抗状態: LRS)→HAXPES 測定→電圧印加(高抵抗状態: HRS)→HAXPES 測定といった順で実験を行った。

結果および検討 図 2 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。黒線は電圧印加前、青線は電圧印加により低抵抗化した状態(LRS)、赤線は高抵抗化した状態(HRS)の HAXPES スペクトルである。なお電圧印加前では、図 1 に示すように高抵抗状態となっている。電圧印加により高抵抗→低抵抗→高抵抗と抵抗変化を 1 サイクル起こした結果、電圧印加前と 1 サイクル後の高抵抗状態のスペクトル形状はほぼ同じであった。一方低抵抗状態において、C-C 結合由来ではないスペクトル(284eV 近傍)ピークが減少して 285eV 近傍の C-C 結合由来のピークが増大していることが確認できた。この結果より、電圧印加によってスマネン分子のボウル反転、もしくはそれに伴う構造変化が起こったことで抵抗変化現象が発現している可能性が高いと考えている。本講演では、考えられる抵抗変化メカニズムについてさらに掘り下げて議論していく。

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, 2024B2125, 2024B2106) 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. Kawai, E. Ashihara, R. Ishikawa and Y. Mitani, Jpn. J. Appl. Phys. **63** [4], 04SP05 (2024).

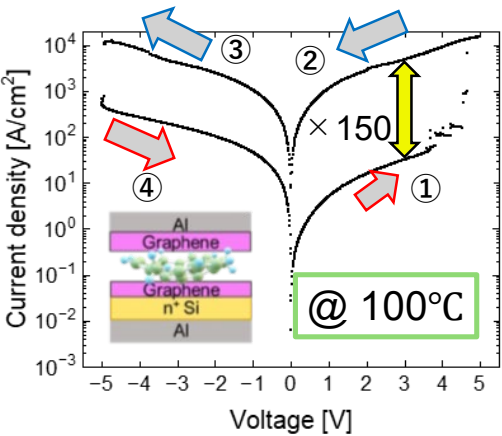


図 1 典型的な J-V 測定結果。+3V で ON-OFF 比が 150 倍程度確認できる。

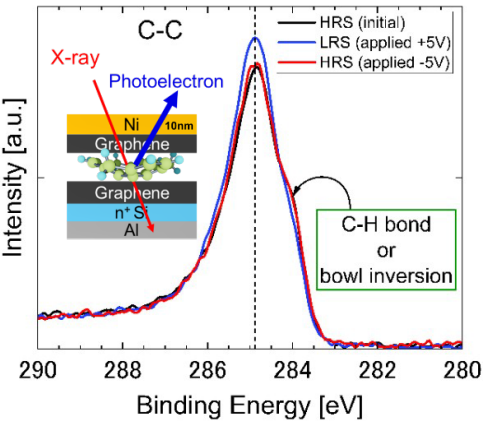


図 2 黒は電圧印加前(高抵抗状態)、赤は+5V の電圧印加後(低抵抗状態)、青は-5V の電圧印加後(高抵抗状態)。

MoS₂ を用いた高性能センシング材料の合成及び評価

Synthesis and Evaluation of High-Performance Sensing Materials Based on MoS₂

北大院総化¹, 北大院工² ^{○(M2)}伊瀬 亘¹, 横倉 聖也^{1,2}, 和泉 廣樹^{1,2}, 島田 敏宏^{1,2}

CSE.¹&, Eng.² Hokkaido Univ., [○]Wataru Ise¹, Seiya Yokokura^{1,2}, Hiroki Waizumi^{1,2}, Toshihiro Shimada^{1,2}

E-mail: ise.wataru.p4@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】分子認識センサは、ヘルスケア、食品管理、環境保全など幅広い分野で活用される、特定分子を選択的に検出するデバイスである。その技術の一つに、ターゲット分子の構造を反映した「分子鑄型」の形成がある^[1]。従来は高分子化合物が用いられてきたが、耐熱性・耐薬品性や電子機器との親和性に課題があった。そこで本研究では、無機半導体材料に分子鑄型を導入する新たな手法を提案する。中でも二次元半導体 MoS₂ は、高い比表面積、優れた電気伝導性、表面反応性を備え、分子認識材料として有望である。本研究では、分子鑄型を導入した MoS₂ を合成し、その構造と電気化学的特性を評価した。

【実験】分子鑄型を導入した MoS₂ は、水熱合成法を用いて合成した。合成時には原料とともにターゲット分子を加え、鑄型構造を形成させた。得られた試料については、XRD および TEM を用いて構造解析を実施し、さらに電気化学測定により性能評価を行った。

【結果・考察】XRD 測定では、ターゲット分子の添加によって (002) 面のピークが低角側へシフトすることが確認された (Figure 1)。このピークシフトは層間距離の増加を示しており、層間にターゲット分子が取り込まれることで鑄型構造が形成された可能性を示唆している。さらに、TEM 観察では、ターゲット分子の添加により層状構造が乱れ、凹凸のある構造が観察された。これもまた、鑄型形成に起因する構造変化と考えられる。Redox mediator を用いた CV 測定では、トルエン濃度を 0 mg/L から 1.0 mg/L まで段階的に増加させた際、ピーク電流値が濃度の増加に伴って減少する傾向が見られた (Figure 2)。電極表面には合成した試料をコーティングしており、トルエンが鑄型構造に特異的に吸着することで、電流の伝達が阻害され、結果としてピーク電流が低下したと考えられる。

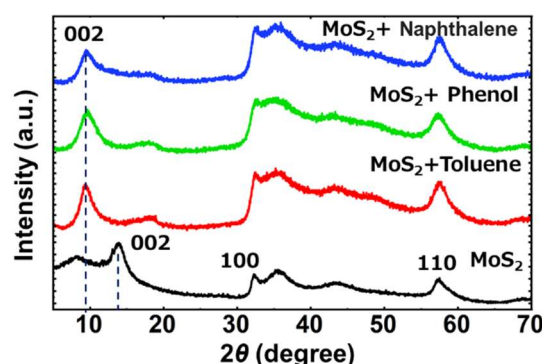


Figure1 XRD patterns of pristine MoS₂ and MoS₂ synthesized in the presence of the target molecule

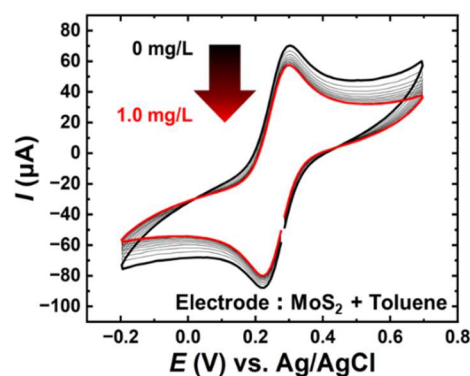


Figure2 Cyclic voltammetry results obtained under stepwise variation of toluene concentration

[1] Sasaki, et al., *Sens. Actuators B Chem.* **2023**, 382, 133458.

低コンタクト抵抗 MoS₂ トランジスタの実現のための アモルファス TiS₂ 電極の結晶化挙動

Crystallization Behavior of Amorphous TiS₂ Electrode

for the Realization of Low-Contact Resistance MoS₂ Transistor

東北大院工¹, 慶應大理工², 東北大 GXT³, ^{○(D)}佐々木俊哉¹, 金美賢², Paul Fons², 齊藤雄太^{1,3}

Tohoku Univ.¹, Keio Univ.², GXT, Tohoku Univ. ^{○(D)}Toshiya Sasaki¹, Mihyeon Kim¹, Paul Fons², and Yuta Saito^{1,3}

E-mail: sasaki.toshiya.t8@dc.tohoku.ac.jp, yuta.saito.e5@tohoku.ac.jp

【背景】

IoT の普及や生成 AI の台頭により、コンピュータの処理能力の向上に対する需要は益々高まっている。しかし、その鍵である Si の微細化は限界を迎えている。ポスト Si 材料として MoS₂ に代表される 2 次元半導体遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)が注目されているが、電極との大きなコンタクト抵抗が Si 代替の障壁となっている。そこで、MoS₂ チャンネルへのコンタクト抵抗低減のため、同じ TMDC で金属的性質を有する TiS₂ 電極が注目されている。TiS₂ は MoS₂ とのコンタクトにより、バンドギャップの消失や欠陥の発生などを起こさずに低いコンタクト抵抗を示すというシミュレーション結果が報告されている[1]。しかしながら、TiS₂ を ALD 成膜した場合、アモルファスになってしまうという問題がある[2]。そこで本研究では、シミュレーションにより MoS₂ 上に積層された TiS₂ の結晶化挙動を調査した。

【結果】

Fig.1 は、事前学習済みのポテンシャル(MatterSim)を用いて TiS₂ モデルに融解-急冷シミュレーションを実施して得られたアモルファス構造を MoS₂ 上にコンタクトさせ、BEOL プロセス温度に近い 700 K にて分子動力学計算を 100 ps 実施した結果である。MoS₂ の最近傍の TiS₂ が配向結晶化しているが、大部分はアモルファスのままであることが観測された。また、Fig.2 は、スパッタ法により実際に成膜した TiS₂(20 nm)薄膜の as-depo. と熱処理後の X 線回折(XRD)法の結果である。800°C まで熱処理しても回折ピークは観察されず、アモルファス TiS₂ 薄膜は BEOL プロセス温度では結晶化できないことが予想される。

【参考文献】

[1] J. Gao et al., *npj 2D Mater. Appl.* **4**, 26 (2020). [2] P. A. Younes et al., *Chem. Mater.* **34**, 10885 (2022).

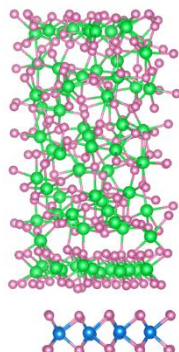


Fig.1 分子動力学計算の結果.

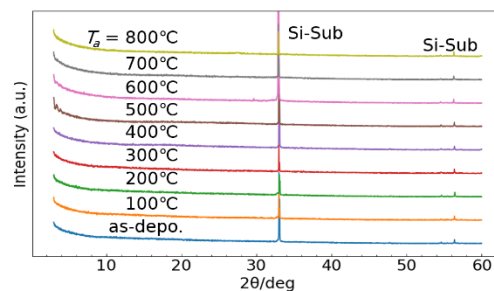


Fig.2 as-depo. と熱処理後の XRD 結果.

Mg を触媒とする低温黒鉛合成

Low-temperature catalytic graphitization of hard carbon with Mg

神戸大理¹ ○(M2) 滝 耕太郎¹, 内野隆司¹

Kobe Univ.¹, ○Kotaro Taki¹, Takashi Uchino¹

E-mail: 245s212s@stu.kobe-u.ac.jp

【序論】リチウムイオン二次電池の負極材料として応用されている黒鉛は通常、コークスなどのソフトカーボンを 3000℃で数か月間加熱して合成される[1]。このプロセスには大電力が必要であり、環境への負荷が大きい。この問題を解決するため、これまで、金属触媒を用いた低温での黒鉛化手法が開発されてきた[1,2]。しかし、これらの手法には、黒鉛化度が低く、金属の除去のための酸洗浄により細孔が形成されるという課題点がある。そこで本研究では、原料に活性炭、触媒に Mg を選択し、急速昇温が可能な放電プラズマ焼結 (SPS) 法を活用することで、酸洗浄が不要な黒鉛様炭素の合成手法の開発を目指した。

【実験】活性炭に Mg を 11 wt%添加した混合粉末に対して 10 Pa 以下の真空中で印加圧力 28 MPa, 昇温速度 450℃/min, 焼結温度 1300, 1600℃, 圧力・温度保持時間 0, 10 分の条件で SPS 焼結を行った。また、比較のため活性炭粉末のみの試料についても同様の条件で SPS 焼結を行った。このようにして得た試料に対して粉末 X 線回折測定を行った。

【結果と考察】Mg 非添加で SPS 焼結を行った試料は、焼結温度に依らず原料の活性炭の XRD パターンと殆ど変化せず、無定形炭素特有のブロードなピークを示すのみであった。このことは、SPS 過程のみでは活性炭の黒鉛化は進行しないことを示している。しかし、Mg を 11 wt% 添加し、1300 から 1600℃で SPS 焼結した場合、保持時間 0 分でも回折指数 002 のピークが鋭敏化した。この結果より、Mg を触媒に用いた SPS 焼結により、急速に活性炭の黒鉛化が進行することが分かった (Fig. 1,2)。さらに、焼結温度到達後 10 分保持して SPS 焼結した場合、焼結温度 1300℃の場合では、MgO 由来のピークが存在しているが (Fig. 1)、焼結温度 1600℃の場合では、MgO 由来のピークが消失した (Fig. 2)。この結果は、より高温で SPS 焼結をすることにより MgO 成分が揮発しうること示している、従って、Mg 触媒を用いた SPS により、酸洗浄による金属成分の除去プロセスを必要としない黒鉛化技術の確立が可能になると期待される。

【結果と考察】Mg 非添加で SPS 焼結を行った試料は、焼結温度に依らず原料の活性炭の XRD パターンと殆ど変化せず、無定形炭素特有のブロードなピークを示すのみであった。このことは、SPS 過程のみでは活性炭の黒鉛化は進行しないことを示している。しかし、Mg を 11 wt% 添加し、1300 から 1600℃で SPS 焼結した場合、保持時間 0 分でも回折指数 002 のピークが鋭敏化した。この結果より、Mg を触媒に用いた SPS 焼結により、急速に活性炭の黒鉛化が進行することが分かった (Fig. 1,2)。さらに、焼結温度到達後 10 分保持して SPS 焼結した場合、焼結温度 1300℃の場合では、MgO 由来のピークが存在しているが (Fig. 1)、焼結温度 1600℃の場合では、MgO 由来のピークが消失した (Fig. 2)。この結果は、より高温で SPS 焼結をすることにより MgO 成分が揮発しうること示している、従って、Mg 触媒を用いた SPS により、酸洗浄による金属成分の除去プロセスを必要としない黒鉛化技術の確立が可能になると期待される。

[1] R. E. Franklin. *Proc. R. Soc. Lond. A*. **209**, 1097 (1951).

[2] L. Zhao *et al.*, *ChemSusChem*. **10**, 17 (2017).

[3] J. Peng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 7 (2017).

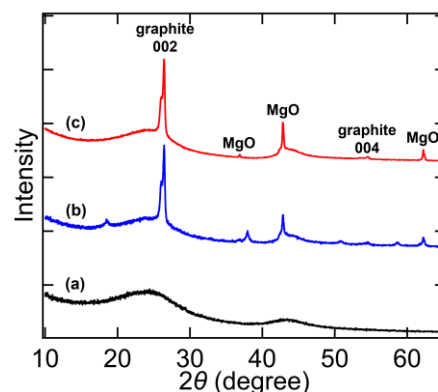


Fig.1 XRD patterns of (a) as-recieved activated carbon and (b), (c) SPS treated activated carbon with 11 wt% of Mg at 1300℃, 28 MPa for (b) 0 min, and (c) 10 min.

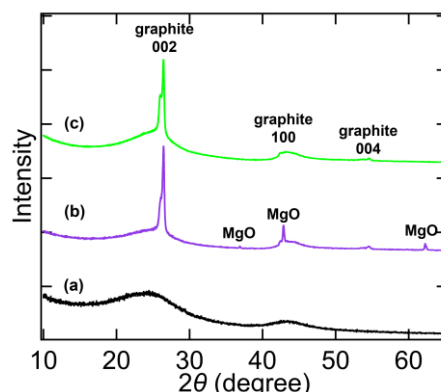


Fig.2 XRD patterns of (a) as-recieved activated carbon and (b), (c) SPS treated activated carbon with 11 wt% of Mg at 1600℃, 28 MPa for (b) 0 min, and (c) 10 min.

原子層を用いた面内トンネル接合による低級アルカン分解反応の誘起

Activation of Lower Alkanes Using In-Plane Tunnel Junctions Based on Atomic Layers

大阪公立大院工, °(M1) 神谷 高輝, 野内 亮

Osaka Metropolitan Univ., °Koki Kamiya, Ryo Nouchi

E-mail: r-nouchi@omu.ac.jp

トンネル接合への電圧印加によりホットキャリアを生成する方法は、高エネルギーキャリアの割合が高いことや、電圧の絶対値や極性を変化させることで、キャリアのエネルギーや種類を調整可能といった利点がある。しかし、トンネル接合誘起ホットキャリア反応の報告例は主に走査型トンネル顕微鏡(STM)という局所プローブを用いたシステムを用いており[1]、反応が局所的で実用に向かないという欠点がある。そこで本研究では、トンネル接合を用いたホットキャリア反応系のスケールアップを目指し、原子層を用いた薄膜ベースのトンネル接合による反応誘起の確認を目指した。

図(a,b)に本研究で用いた素子の構造を示す。ホットキャリアが標的分子に到達する際にはトンネル絶縁膜に加えて上部電極を透過する必要がある。上部電極として極限に薄い層を用いることにより、伝播中のエネルギー減衰や未到達キャリアの割合を最小化でき、格段の高効率化の実現が見込まれる。反応対象分子としては、高安定性分子である低級アルカンを用いた。本素子への電圧印加中に当該分子を曝露し、曝露前後での Raman 散乱スペクトルを測定した。分子分解に伴い生成されるアモルファスカーボン (a-C) を検出することで、分解反応が誘起されているか確認した。図(c)にエタン曝露前後の Raman 散乱スペクトルを示す。a-C ピークの大幅な増大が確認できており、エタンの分解に起因するものと考えられる。原子層トンネル接合が、室温で低級アルカン分解反応を誘起できるほどの活性を有することの証左といえる。

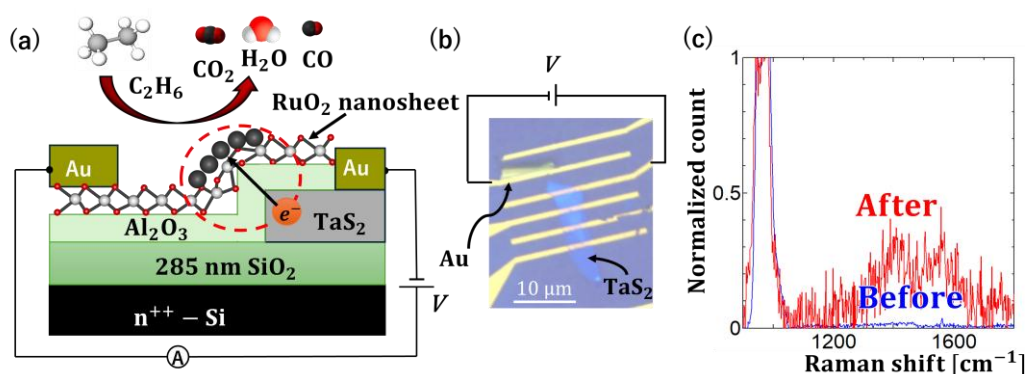


Fig. (a) Device structure. (b) Optical micrograph of a sample. (c) Raman scattering spectra acquired before and after the reaction induction.

謝辞：RuO₂ ナノシートは信州大・杉本渉先生から、TaS₂ は埼玉大・上野啓司先生からご提供いただいた。本研究の一部は JST さきがけおよび日本ガス協会の助成により実施された。

[1] Zhao *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 12428.

ナノシート縦型トンネル接合によるホットキャリア形成とメタン活性化

Methane Activation by Hot Carriers Generated in Vertical Nanosheet-Based Tunnel Junctions

大阪公立大院工 °小西理久, 野内 亮

Osaka Metropolitan Univ. °Riku Konishi, Ryo Nouchi

E-mail: r-nouchi@omu.ac.jp

近年、高エネルギーキャリア注入により反応温度の低温化を図る技術が注目されている。そういったホットキャリアの形成手法として、光励起プラズモンの減衰とトンネル接合への電圧印加が挙げられる。前者ではホットキャリアが電子正孔対として生成されるため、例えば正孔による酸化生成物が電子で再還元されるといった懸念がある。これに対し後者では、印加電圧の極性でキャリア種の選択が可能であるため、副反応の懸念が小さいと期待される。後者の例として、走査型トンネル顕微鏡の探針を用いた表面反応の誘起が多く報告されているが[1]、局所的な現象にとどまる。このような課題に対し、我々は、原子層を用いた薄膜素子化によるスケールアップの試みとして、面内トンネル接合を用いた反応誘起を報告している[2]。しかし、面内接合の場合、トンネル接合以外の部分における電圧降下の影響で、実効的な接合部電圧、即ちホットキャリアエネルギーが小さくなってしまう。そこで本研究では、図 1(a)に示すような縦型トンネル接合を試作し、メタンの C—H 結合切断を対象に反応誘起の可否を調査した。

トンネル接合の下部電極には高ドーピング Si 基板を、その上に原子層堆積法を用いて形成した 5 nm 厚のアルミナ膜をトンネル絶縁膜とした。接合上部電極内でのホットキャリアエネルギー減衰を最小化するため、本研究では原子レベルで薄いナノシート (ns) として、炭化水素酸化活性を有する RuO₂ ns の膜を用いた。ns 膜上にフォトリソグラフィーを用いて Au 電極コンタクトを形成した。図 1(b)に、メタン曝露下 (室温・大気圧・遮光下、窒素 400 mL/min、メタン 5 mL/min) での電圧印加を約 3 時間行った前後で測定した Raman 散乱スペクトルを示す。アモルファスカーボン由来のピークが増大しており、電圧印加で形成されたホットエレクトロンによりメタン解離反応が誘起されたことを意味する。元来高温を要したメタンの C—H 結合を室温下で切断可能であることが示され、この結果は反応低温化による省エネルギー化に資するものと期待される。

謝辞：RuO₂ ナノシートは信州大・杉本渉先生からご提供いただいた。本研究の一部は JST さきがけおよび高橋産業経済研究財団の助成により実施された。

[1] Y. Kim *et al.*: *Phy. Rev. Let.* **89** (2002) 126104.

[2] 崎山, 西原, 有江, 野内: 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24a-32A-7 (2024).

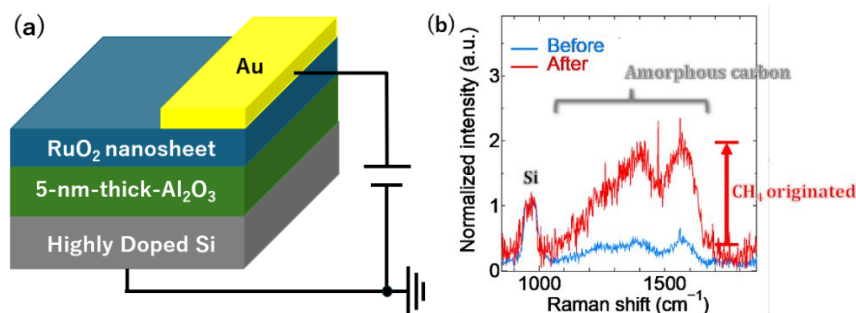


Figure 1. (a) Sample structure. (b) Raman spectra of amorphous carbon normalized by the Si peak.

[8p-N302-1~20] 17.3 Layered materials

[8p-N302-1]

Spontaneous topological Hall effect at room temperature in a van der Waals magnetic semimetal

○Hideki Matsuoka^{1,2}, Shun Kajihara³, Kanta Endo³, Yue Wang³, Yoshihiro Iwasa^{1,3}, Masaki Nakano^{1,3,4} (1.RIKEN CEMS, 2.IIS, The Univ. of Tokyo, 3.Dept. of Applied Physics, The Univ. of Tokyo, 4.Shibaura Inst. Tech.)

[8p-N302-2]

Observation of gate-induced magnetic topological-phase transition

○(DC)Kanta Endo¹, Hideki Matsuoka^{2,3}, Yoshihiro Iwasa^{1,3}, Masaki Nakano^{1,3,4} (1.Dept. of Appl. Phys. the Univ. of Tokyo, 2.Inst. of Ind. Sci. the Univ. of Tokyo, 3.RIKEN CEMS, 4.Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol.)

[8p-N302-3]

Fabrication of ultra-thin films of Ising ferromagnet Cr₃Te₄ and evaluation of their magneto-transport properties

○(B)Keisuke Sato¹, Daisuke Yamazaki¹, Kanta Endo², Masaki Nakano¹ (1.Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol., 2.Tokyo Univ.Dept. of Appl. Phys. the Univ. of Tokyo)

[8p-N302-4]

Layer-number dependence of topological Hall effect in vacuum-annealed Cr₃Te₄ films

○(B)Daisuke Yamazaki¹, Keisuke Sato¹, Kanta Endo², Masaki Nakano¹ (1.Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol, 2.Dept. of Appl. Phys. the Univ. of Tokyo)

[8p-N302-5]

Nonlinear transport properties of a van der Waals magnetic semimetal Cr₃Te₄

○(B)Daisuke Yamazaki¹, Keisuke Sato¹, Kanta Endo², Masaki Nakano¹ (1.Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol, 2.Dept. of Appl. Phys. the Univ. of Tokyo)

[8p-N302-6]

Analysis of Metal Electrode Dependence of C-V Characteristics in CVD-Grown Monolayer MoS₂/Al₂O₃ MOS Capacitors

○(M1)Shiho Nakamura¹, Nobuyuki Aoki¹, Mengnan Ke² (1.Chiba Univ., 2.Yokohama National Univ.)

[8p-N302-7]

Transfer of 2D materials using CPVC resins

○(PC)Momoko Onodera¹, Tomoki Machida¹ (1.IIS, Univ. of Tokyo)

[8p-N302-8]

Toward the Limit of Atomically Thin Layer Fabrication via Adhesive Tape: Millimeter-Scale Exfoliation of Graphene

○(PC)Momoko Onodera¹, Miku Kasai², Tsuchiya Yasushi², Tomoki Machida¹ (1.IIS, Univ. of Tokyo, 2.Teraoka Seisakusho)

[8p-N302-9]

Advanced mechanical exfoliation method and optical property improvement for 2D semiconductors assisted by robotic technology

○Wataru Idehara¹, Shinichiro Matano¹, Kazunari Matsuda¹ (1.Kyoto Univ)

[8p-N302-10]

Improvement of folding operations by controlling droplet agglomeration

○Shotaro Yotsuya¹, Takahiko Endo², Yasumitsu Miyata², Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. Tokyo, 2.NIMS)

[8p-N302-11]

Real space visualization of structural domains in SnS using valley properties

○Daiki Sekine¹, Genshiro Hiraoka², Sota Yamamoto², Jun Ishihara², Makoto Kohda^{1,2,3,4}
(1.QUARC, QST, 2.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ., 3.CSIS, Tohoku Univ., 4.DEFS, Tohoku Univ.)

[8p-N302-12]

Emission distribution of interlayer excitons in MoS₂/WSe₂ heterostructures

○(M1)Shiki Nakayama¹, Daichi Kokubo¹, Ko Aoyagi¹, Hiroyuki Mogi¹, Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹ (1.Tsukuba Univ.)

[8p-N302-13]

Analysis of Nb doping effect in monolayer WSe₂ by gate modulation PL

○Soma Toda¹, Kaito Kanahashi¹, Tomonori Nishimura¹, Satoru Morito², Keiji Ueno², Kosuke Nagashio¹ (1.U. Tokyo, 2.Saitama Univ.)

[8p-N302-14]

Highly Controlled Nb Post-Doping into WSe₂ via the Intermittent Flux Method

○Itsuki Tanaka¹, Tomonori Nishimura¹, Kaito Kanahashi¹, Naoshi Takeya², Kohei Aso², Yoshifumi Oshima², Kosuke Nagashio¹ (1.UTokyo, 2.JAIST)

[8p-N302-15]

Circular and Linear Polarized dichroism of excitonic complexes in Janus TMDC WSe₂

○(D)Louis Smet¹, Tianyishan Sun^{1,2}, Bi Dingkun^{1,2}, Daiki Sekine³, Sota Yamamoto¹, Jun Ishihara¹, Hiroto Ogura^{1,2}, Toshiaki Kato^{1,2}, Makoto Kohda^{1,3,4} (1.Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ., 2.AIMR, Tohoku Univ., 3.QST, 4.CSIS, Tohoku Univ.)

[8p-N302-16]

Enhancement of second-harmonic generation in WS₂ monolayer by silicon nanoresonators

○Shuto Oh^{1,2}, Keisuke Shinokita^{1,2}, Mojtaba Karimi³, Hiroshi Sugimoto³, Minoru Fujii³, Kazunari Matsuda⁴ (1.IIMS, 2.SOKENDAI, 3.Kobe univ., 4.IAE, Kyoto Univ.)

[8p-N302-17]

Electronic properties of hetero-atom doped graphene

○Motoya Maeda¹, Taichi Hazama¹, Akira Sumiyoshi¹, Ranferi Cancino Betancourt¹, Shota Sato¹, Jun Nakamura¹ (1.UEC Tokyo)

[8p-N302-18]

Modulation of Guest-Guest Interaction in TMD Inter-layers by Cointercalation

○Takumi Bizen¹, Mikio Koyano¹ (1.JAIST)

[8p-N302-19]

Ab initio diffusion Monte Carlo study of magnetic and structural transition of NiPd(CN)₄

O(M2) Ryunosuke Fujimaru¹, Yuudai Iwai², Ryo Ohtani², Tom Ichibha¹, Kenta Hongo³, Ryo Maezono⁴ (1.JAIST, 2.Kyushu Univ., 3.JAIST RCACI, 4.Science Tokyo)

[8p-N302-20]

Nonlinear Hall spin current in Janus transition metal dichalcogenides

O(DC) Tomoaki Kameda¹, Katsunori Wakabayashi¹ (1.Kwansei Gakuin Univ.)

ファンデルワールス磁性半金属における 室温ゼロ磁場トポロジカルホール効果の観測

Spontaneous topological Hall effect at room temperature in a van der Waals magnetic semimetal

○松岡 秀樹^{1,2}, 梶原 駿³, 遠藤 幹大³, 王 越³, 岩佐 義宏^{1,3}, 中野 匡規^{1,3,4}

¹理研 CEMS, ²東大生産研, ³東大工, ⁴芝浦工大

¹RIKEN CEMS, ²IIS, The Univ. of Tokyo, ³Dept. of Applied Physics, The Univ. of Tokyo, ⁴Shibaura Inst. Tech., ○Hideki Matsuoka^{1,2}, Shun Kajihara³, Kanta Endo³, Yue Wang³, Yoshihiro Iwasa^{1,3} and Masaki Nakano^{1,3,4}

E-mail: hideki-m@iis.u-tokyo.ac.jp

磁気スキルミオン相に代表されるトポロジカルな磁気構造は、racetrack メモリや近年注目されるニューロモルフィックコンピューティングといった応用展開の期待を背景に、スピントロニクス分野において大きな関心を集めている。中でも、こうした磁気構造に起因する非自明なホール効果、すなわちトポロジカルホール効果(topological Hall effect, THE, 図 1)は、スピントクスチャを電氣的に検出する手段として極めて有用である。このような観点から、ゼロ磁場かつ室温で THE を実現することは、実用化に向けた重要なステップとされるが、従来の多くの物質系では、トポロジカル磁気構造の安定化には有限の外部磁場が不可欠であった。

本研究では、Cr が層間に自己インターカレートされたファンデルワールス強磁性体 Cr_3Te_4 薄膜を分子線エピタキシー(MBE)法で作製し、さらに真空アニール処理を施すことで、ゼロ磁場かつ室温における THE の観測に成功した。 Cr_3Te_4 は、セルフインターカレート型ファンデルワールス物質群 $\text{Cr}_{1+\delta}\text{Te}_2$ に属し(図 2)、高い強磁性転移温度および半金属的でエキゾチックなバンド構造を特徴とする¹。我々はこれまでに、 Cr_3Te_4 薄膜におけるアニール依存性や、リチウムイオンゲートによる磁気転移温度および磁気異方性の大幅な変調について報告してきた^{2,3}。

今回、アニール処理後の Cr_3Te_4 薄膜において、磁化曲線とホール効果の間に顕著な乖離が観測され、THE の顕在化が明確に示された。この THE シグナルはゼロ磁場においても安定に現れるだけでなく、 Cr_3Te_4 の高い転移温度を反映して室温でも明瞭に発現することが確認された。さらに、この THE は磁場の印加角度に対して極めて鋭敏な応答を示し、異常ホール効果の不均一成成分の重畳などの要因では説明できない、内因的な THE に起因するものであることが確認できた。本発表では、この THE を中心とした Cr_3Te_4 薄膜の磁気輸送特性と、その物理的起源について議論する。
[1] Fujisawa, Y. *et al. Adv. Mater.* **35**, e2207121 (2023). [2] Wang, Y. *et al. Nano Lett.* **22**, 9964–9971 (2022). [3] Matsuoka, H. *et al. Science Advances* **10**, eadk1415 (2024).

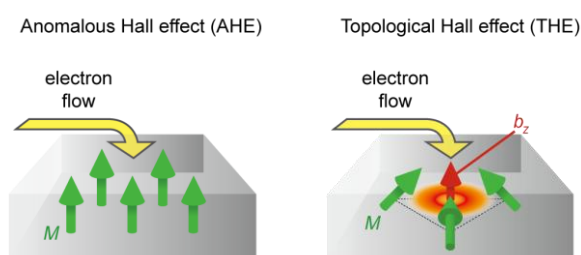


図 1: 遍歴磁性体における異常ホール効果(AHE)とトポロジカルホール効果(THE)の概図。

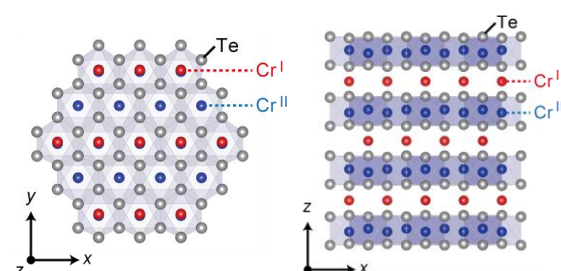


図 2: Cr_3Te_4 の結晶構造の top view(左)と side view(右)。

ゲート誘起トポロジカル磁性相転移の観測

Observation of gate-induced magnetic topological-phase transition

東大院工¹, 東大生研², 理研 CEMS³, 芝浦工大工⁴

○遠藤 幹大¹, 松岡 秀樹^{2,3}, 岩佐 義宏^{1,3}, 中野 匡規^{1,3,4}

¹Dept. of Appl. Phys., the Univ. of Tokyo, ²Inst. of Ind. Sci., the Univ. of Tokyo,

³RIKEN CEMS, ⁴Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol.

K. Endo¹, H. Matsuoka^{2,3}, Y. Iwasa^{1,3}, M. Nakano^{1,3,4}

E-mail: endo@mp.t.u-tokyo.ac.jp

磁気構造がトポロジーで守られた「トポロジカル磁気構造」が、近年磁気スキルミオン相を中心として様々な物質系で観測され、注目を集めている。トポロジカル磁気構造は、従来の強磁性体の磁壁などと比べて比較的小さな電流密度で駆動することが可能であるため、レーストラックメモリなどのスピントロニクス応用でも重要な研究対象に位置付けられている。一般にトポロジカル磁気構造の存在は、ローレンツ透過電子顕微鏡による直接観察に加えて、磁化に比例しない非自明なホール効果であるトポロジカルホール効果 (Topological Hall effect: THE) によって検出することが可能である。我々はこれまでに分子線エピタキシー法を用いて Cr_3Te_4 というファンデルワールス強磁性体を作製し、その磁気輸送特性や特異なゲート応答などを報告してきた¹が、ごく最近、作製した Cr_3Te_4 薄膜に超高真空中で熱処理を施すと室温ゼロ磁場で THE が発現することを見出した²。これは Cr_3Te_4 薄膜がトポロジカル磁気構造を利用したスピントロニクス応用において極めて有望な物質系であることを示唆している。

本講演では、そのような Cr_3Te_4 薄膜における THE のゲート制御に成功した結果を報告する。これは電気化学的 Li インターカレーションによって実現され、THE で特徴付けられるトポロジカル磁性相と異常ホール効果で特徴付けられる強磁性相を完全にスイッチングすることに成功した。当日はその詳細を報告するとともに、その物理的な起源について議論する。

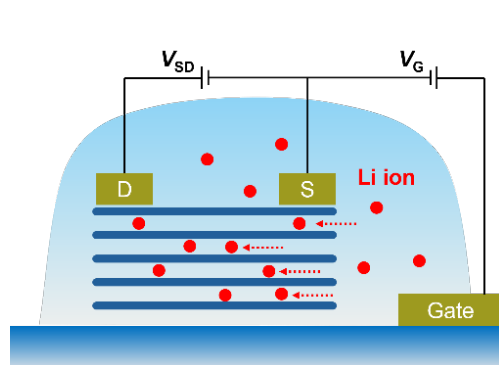


図1. イオンゲート法による
Li インターカレーションの模式図

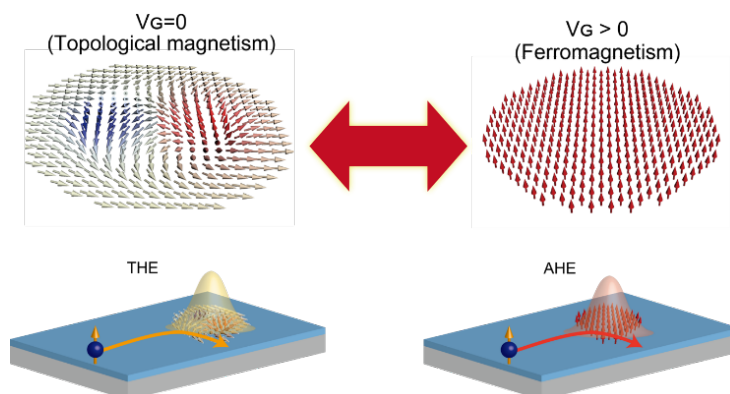


図2. ゲート誘起トポロジカル磁性相転移の概念図

¹ H. Matsuoka, *et al.*, *Sci. Adv.* **10**, eadk1415 (2024).

² H. Matsuoka, *et al.*, submitted.

イジング強磁性体 Cr_3Te_4 の超薄膜化と磁気輸送特性評価

Fabrication of ultra-thin films of Ising ferromagnet Cr_3Te_4 and evaluation of their magneto-transport properties

芝浦工大¹, 東大院工²

(B4)佐藤 圭祐¹, (B4)山崎 大輔¹, (D2)遠藤 幹大², 中野 匡規¹

¹Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol., ²Dept. of Appl. Phys., the Univ. of Tokyo

K. Sato¹, D. Yamazaki¹, K. Endo², M. Nakano¹

E-mail: ag22002@shibaura-it.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) を薄くした二次元 TMDC は多様な二次元物性が発現する舞台として重要であり、基礎・応用の両側面から精力的に研究されている。特に、二次元極限でも長距離磁気秩序を有する二次元磁性体は二次元スピントロニクス応用の観点からも非常に重要な研究対象であり、世界中で開発競争が行われている。我々はこれまでに分子線エピタキシー (MBE) 法による二次元 TMDC とその積層超構造の構築に取り組み、主に輸送特性に着目して物性開拓を行ってきた。特に、二次元スピントロニクス応用を目指す上で重要な金属二次元磁性体の開発において、等方的なハイゼンベルグ強磁性体である V_5Se_8 やイジング強磁性体である Cr_3Te_4 の MBE 合成に成功しており、その特異な二次元磁性を明らかにしてきた^[1,2]。

それらの MBE で作製可能な金属二次元磁性体のうち、本研究では Cr_3Te_4 に注目する。これは CrTe_2 の層間に Cr がセルフインターカレートされた物質系であり、製膜条件やドーピングレベルのわずかな違いによって多様な磁性が発現することが分かっている^[2-4]。本講演では、イジング強磁性を示す as-grown の Cr_3Te_4 に対して、その磁性の層数依存性を調べた結果を報告する。MBE による製膜では可動シャッターを用いることで基板上に膜厚傾斜をつけた試料を一括作製することが可能であり、物性の層数依存性を系統的かつ詳細に評価することができる。そのようにして作製した Cr_3Te_4 の膜厚傾斜試料に対して磁気輸送特性を評価した結果について報告する。

[参考文献][1] M. Nakano *et al.*, *Nano Lett.*, **19**, 8806-8810 (2019); [2] Y. Wang *et al.*, *Nano Lett.*, **22**, 9964-9971 (2022); [3] H. Matsuoka *et al.*, *Sci. Adv.*, **10**, eadk1415 (2024); [4] H. Matsuoka, *et al.*, *submitted*.

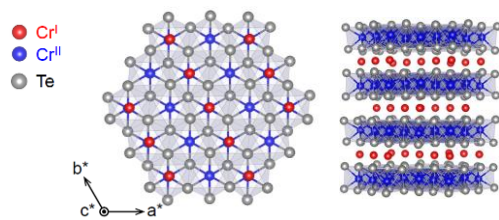


図 1. $\text{Cr}_3\text{Te}_4(\text{Cr}_{1/2}\text{-CrTe}_2)$ の結晶構造

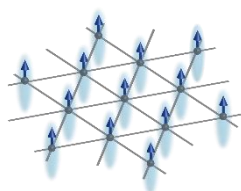


図 2. Cr_3Te_4 のイジング強磁性

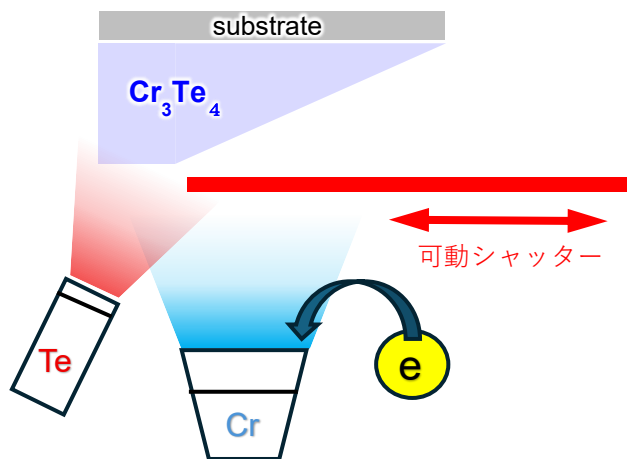


図 3. 可動シャッターを用いた膜厚傾斜試料の作製

熱処理を施した Cr_3Te_4 におけるトポロジカルホール効果の層数依存性

Layer-number dependence of topological Hall effect in vacuum-annealed Cr_3Te_4 films

芝浦工大工¹, 東大院工²

(B4) 山崎大輔¹, (B4) 佐藤圭祐¹, (D2) 遠藤幹大², 中野匡規¹

¹Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol., ²Dept. of Appl. Phys., Univ. of Tokyo

D. Yamazaki¹, K. Sato¹, K. Endo², M. Nakano¹

E-mail: ag22015@shibaura-it.ac.jp

層状ファンデルワールズ物質を二次元化した二次元物質は、次世代の低消費電力エレクトロニクスやエネルギーデバイスなどへの応用に向けた材料研究に大きな進歩をもたらしている。特に、遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) を超薄膜化した二次元 TMDC は、遷移金属とカルコゲンの組み合わせに応じて多様な物性を示すことから、非常に高い注目を集めている。そのなかでも TMDC の一種である CrTe_2 の層間に Cr がセルフインターカレートされた $\text{Cr}_{1+\delta}\text{Te}_2$ は、二次元強磁性体の母物質としてスピントロニクス応用の観点から注目を集めているのみならず、特異なバンド構造に起因する非自明な磁性を示すために基礎研究の観点からも重要な研究対象である^[1,2]。特に、我々自身の最近の研究から、分子線エピタキシー (MBE) 法で作製した Cr_3Te_4 は、超高真空中で熱処理を施すことによって、磁化に比例しない非自明なホール効果であるトポロジカルホール効果 (THE) を発現することが明らかになってきた^[3]。この THE は室温ゼロ磁場でも発現するため、将来的なスピントロニクスなどへの応用展開が期待される。

本講演では、この熱処理を施した Cr_3Te_4 に対して、THE の層数依存性を調べた結果を報告する。MBE による製膜では可動シャッターを用いることで基板上に膜厚傾斜をつけた試料を一括作製することが可能であり、物性の層数依存性を系統的かつ詳細に評価することができる。そのようにして作製した熱処理 Cr_3Te_4 の膜厚傾斜試料に対して磁気輸送特性を評価し、トポロジカルホール効果の層数依存性を検証した結果について報告する。

[参考文献][1] Y. Wang, *et al.*, *Nano Lett.*, **22**, 9964-9971 (2022); [2] H. Matsuoka, *et al.*, *Sci. Adv.*, **10**, eadk1415 (2024); [3] H. Matsuoka, *et al.*, *submitted*.

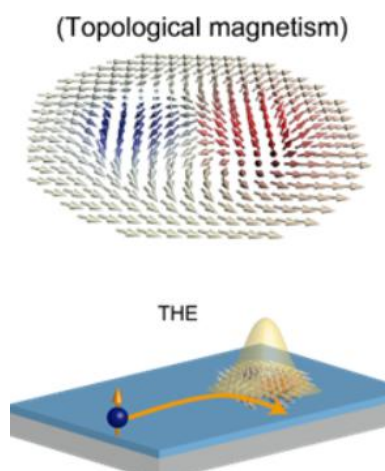


図 1. トポロジカル磁気構造によって生じるトポロジカルホール効果

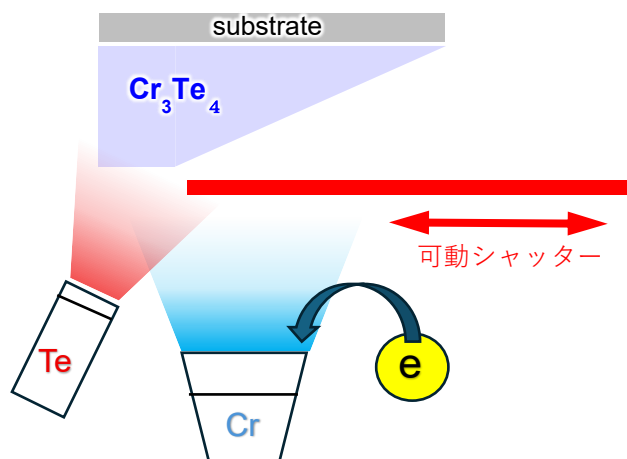


図 2. 可動シャッターを用いた膜厚傾斜試料の作製

ファンデルワールス磁性半金属 Cr_3Te_4 における非線形輸送特性

Nonlinear transport properties of a van der Waals magnetic semimetal Cr_3Te_4

芝浦工大工¹, 東大院工²

(B4) 山崎大輔¹, (B4) 佐藤圭祐¹, (D2) 遠藤幹大², 中野匡規¹

¹Coll. of Eng., Shibaura Inst. of Technol., ²Dept. of Appl. Phys., Univ. of Tokyo

D. Yamazaki¹, K. Sato¹, K. Endo², M. Nakano¹

E-mail: ag22015@shibaura-it.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) の一種である CrTe_2 の層間に Cr がセルフインターカレートされた $\text{Cr}_{1+\delta}\text{Te}_2$ は、インターカレーションレベルによって物性が変化する強磁性体として非常に古くから研究されている物質系である。この系の特徴は、製膜条件やドーピングレベルのわずかな違いによって多様な磁性が発現する点にあり、超高真空中での熱処理や Li インターカレーションによる電子ドーピングに伴って強磁性転移温度や磁気異方性が大きく変化することが分かっている^[1,2]。また、非常に強い面直磁気異方性を有するイジング強磁性や^[1]、磁化に比例しない非自明なホール効果であるトポロジカルホール効果など^[3]、単純な強磁性体では見られない特異な磁性を発現することが明らかになってきている。

本研究では、このような特異な磁性を示す $\text{Cr}_{1+\delta}\text{Te}_2$ の非線形輸送特性に注目する。近年空間反転対称性や時間反転対称性が破れた系における非線形応答が注目を集めており、基礎・応用の両側面から精力的に研究されている。特に、そのような物質系に交流電流を印加した際には、強磁性体と重金属のヘテロ界面ではスピン軌道トルクに起因する第二高調波成分が、トポロジカル磁気構造を内包する系では高次高調波成分がそれぞれ観測されており、スピントロニクスデバイスやニューロモルフィックデバイスなどへの応用展開が期待されている。本講演では、分子線エピタキシー法で作製した Cr_3Te_4 薄膜の非線形輸送特性を調べた結果について報告する。

[参考文献][1] Y. Wang, *et al.*, *Nano Lett.*, **22**, 9964-9971 (2022); [2] H. Matsuoka, *et al.*, *Sci. Adv.*, **10**, eadk1415 (2024); [3] H. Matsuoka, *et al.*, *submitted*.

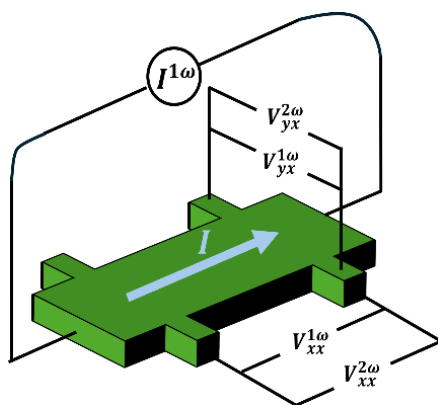


図 1. 測定のセットアップ

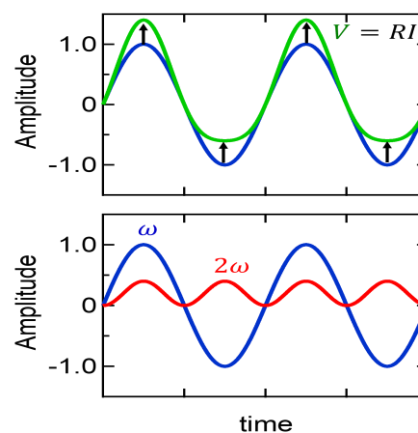


図 2. 非線形成分が存在するときの応答と第二高調波成分

CVD 単層 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ MOS キャパシタにおける C-V 特性の電極依存性に関する研究

Analysis of Metal Electrode Dependence of C-V Characteristics in CVD-Grown Monolayer $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ MOS Capacitors

千葉大学¹, 横浜国立大学² °(M1)中村 志穂¹, 青木 伸之¹, 柯 夢南²

Chiba Univ.¹, Yokohama National Univ.², °Shiho Nakamura¹, Nobuyuki Aoki¹, Mengnan Ke²

E-mail: ke-mengnan-pv@ynu.ac.jp

近年, 電界効果トランジスタ (FET) の微細化には限界が来つつある. そのため Si に代わる新たな材料の開発が盛んである. そこで注目されているのが二次元遷移金属ダイカルコゲナイド (2D TMDC) である. 2DTMDC は, 短チャネル効果を抑制でき, 三次元積層構造に有利であるため, 次世代構造の CMOS スケーリングにおける材料として注目されている. 特に二硫化モリブデン (MoS_2) や二セレン化タングステン (WSe_2) を用いた研究が盛んである. 一方で, 2次元材料の特性上, 従来の金属-酸化膜-半導体 (MOS) キャパシタでは電気特性を測定することが難しい[1][2]. そこで本研究では, CVD 単層 MoS_2 および, 原子層堆積法 (ALD) で得られる高誘電率絶縁体, アルミナ(Al_2O_3)を用いて, リング状エッジ MOS キャパシタを作製した. まず, 電子線リソグラフィ (EBL) によりゲート電極を描画し, ゲート金属として Ti/Pd (5 nm/10 nm), Ti/Pt (5 nm/10 nm), Ti/Au (5 nm/10 nm), さらにプロセスによる残渣などの影響を調べるために再度 Ti/Pd (5 nm/10 nm) を蒸着した. さらに Al_2O_3 (12 nm) を ALD 成膜し, その上に CVD 単層 MoS_2 をトランスファーしデバイスの形状に O_2 プラズマエッチングした. ゲート電極と同様にコンタクト電極 In/Au (10/30 nm) を蒸着した. 作製したデバイスは真空中で静電容量特性(C-V 特性)を測定した (Figure 1). Al_2O_3 膜厚は同じであるのに対し, ゲート金属によって酸化膜容量 (C_{ox}) の値が変化し, Pd を用いたデバイスで最も大きい C_{ox} と最も小さい周波数分散が見られた. これにより, 適当なゲート金属の選択による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ MOS デバイスの性能向上が期待できる.

本研究は戦略的創造研究推進事業さきがけ JPMJPR24H2, JSPS 科研費 JP23K13361, 高柳健次郎財団, 池谷科学技術振興財団の支援を受けている.

参考文献

- [1] Park, Seonyoung, et al. ACS Applied Materials & Interfaces 8.18 (2016): 11189-11193.
- [2] Gaur, Abhinav, et al. 2D Materials 6.3 (2019): 035035.

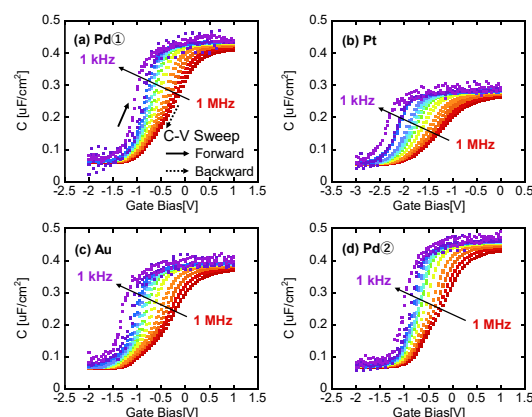


Fig. 1 Multi-frequency C-V characteristics for devices with different gate metals (a) Pd①, (b) Pt, (c) Au, and (d) Pd②

塩素化ポリ塩化ビニル (CPVC) を用いた原子層転写

Transfer of 2D materials using CPVC resins

東京大学生産技術研究所

○小野寺桃子, 町田友樹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

°Momoko Onodera and Tomoki Machida

E-mail: monodera@iis.u-tokyo.ac.jp

ポリ塩化ビニル (Polyvinyl Chloride, PVC) は原子層のピックアップ及びドライリリースができるポリマーとして注目を集めている [1,2]。PVC は原子層への吸着力が強いことが経験的に知られており、原子層の三次元的操作（折り畳みなど）を行うことができる[3]。また、高温ではドライリリース性能が優れており、PVC を使うと凹凸基板上への原子層転写を高確率で行うことができる[4]。

本発表では PVC よりもさらに原子層への吸着力が強いポリマーとして塩素化 PVC (CPVC) を提示する。CPVC は PVC に比べてさらに強力に原子層に吸着し持ち上げる力が強い。そのため、原子層の三次元的操作が非常にやりやすく、特に原子層の折り畳みの成功確率が高い。一方、高温では PVC と同様に接着力が低下するため、原子層のドライリリースが容易に可能である。

CPVC の接着力を定量的に示すため、剥離力測定を行った。その結果を元に PVC と CPVC の原子層への接着性を定量的に議論する。

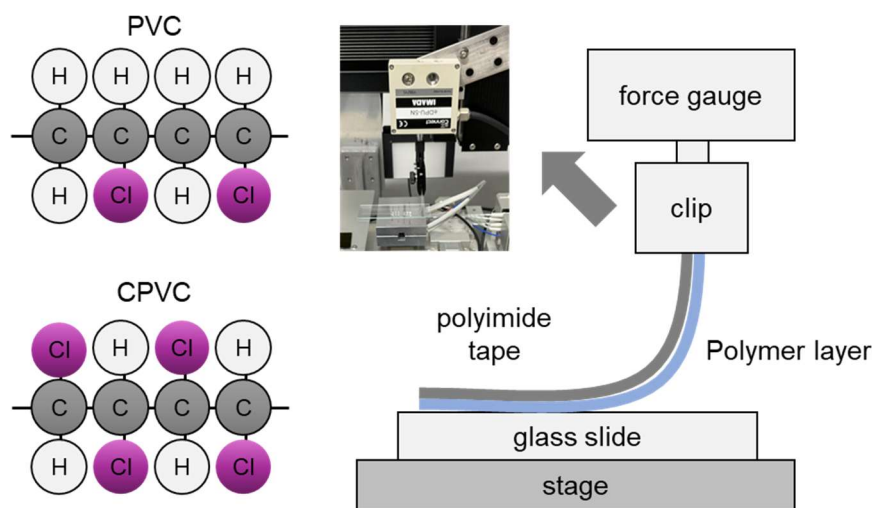


Fig. 1: Schematics of PVC and CPVC. Photograph and schematic of setup for measuring peel force of thermoplastic polymer layer.

[1] Y. Wakafuji, M. Onodera *et al.*, npj 2D Mater. Appl. **6**, 44 (2022)

[2] M. Onodera *et al.*, Sci. Rep. **12**, 21963 (2022).

[3] Y. Wakafuji *et al.*, Nano Lett. **20**, 2486 (2020)

[4] M. Onodera *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **16**, 62481 (2024).

粘着テープによる原子層作製の限界に向けて： mm スケールのグラフェン劈開

Toward the Limit of Atomically Thin Layer Fabrication via Adhesive Tape:

Millimeter-Scale Exfoliation of Graphene

東京大学生産技術研究所¹, 株式会社寺岡製作所²

○小野寺桃子¹, 笠井美都², 土屋靖史², 町田友樹¹

Institute of Industrial Science, University of Tokyo¹, Teraoka Seisakusho co., Ltd.²

°Momoko Onodera, Miku Kasai, Yasushi Tsuchiya, and Tomoki Machida

E-mail: monodera@iis.u-tokyo.ac.jp

グラフェンをはじめとする二次元層状物質の薄膜作製には、粘着テープを用いたメカニカル劈開法（以下、テープ劈開）が広く用いられている。しかし従来、テープ劈開によって得られる原子層の大きさは数 10 μm 程度にとどまり、低収率かつ小面積であることが大きな課題とされてきた。

本研究では、一般に用いられている粘着テープが日用品由来であり、原子層劈開に最適化されていない点に着目した。そこで我々は、グラフェンの劈開に特化した粘着テープを新たに設計・開発し、その性能を評価した。

その結果、 SiO_2/Si 基板上において、従来を大きく上回る長さ 1 mm 超の数層グラフェンを高収率で得ることに成功した（図参照）。このサイズは従来のテープ劈開で得られるグラフェンの面積を 2 桁程度上回るものであり、従来の常識を覆す成果である。

本成果は、粘着テープの材料設計および使用条件を最適化することで、テープ劈開法においてもミリサイズのグラフェン作製が可能であることを初めて実証した例である。原子層材料の加工技術に新たな展望を開く。

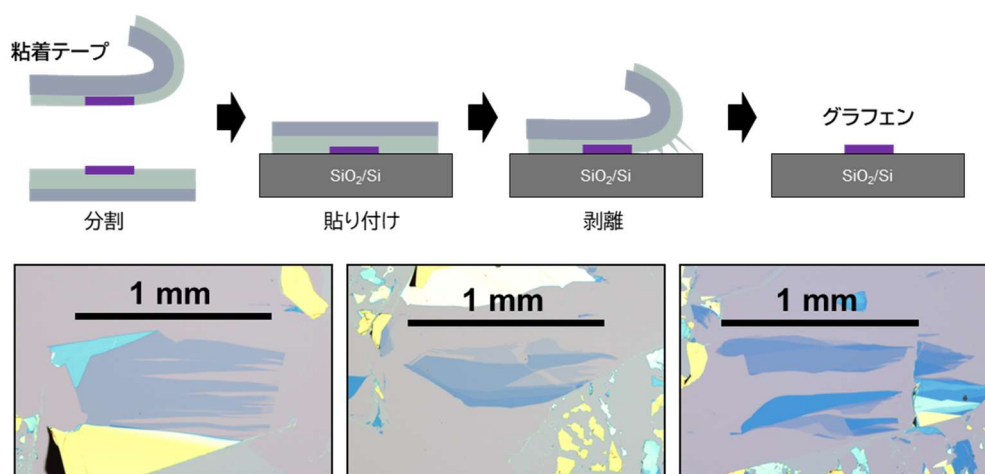


Fig. 1. Millimeter-scale graphene flakes exfoliated onto SiO_2/Si substrates using an adhesive tape specifically designed for graphene exfoliation.

ロボット技術支援による機械剥離法の高度化と二次元半導体の光学特性向上

Advanced mechanical exfoliation method and optical property improvement for 2D semiconductors assisted by robotic technology

京大エネ研、[○]出原 渉, 俣野 真一郎, 松田 一成

Kyoto Univ., [○]Wataru Idehara, Shinichiro Matano and Kazunari Matsuda

E-mail: idehara.wataru.78p@st.kyoto-u.ac.jp

近年、二次元層状物質やそれらをファンデルワールス力 (vdW) で積層し形成した人工ヘテロ構造を舞台に、新たな物性発現やデバイス応用の観点から、様々な研究が展開されている[1]。機械剥離法は、高品質な二次元半導体を簡便に作製できる、最も単純かつ古典的な方法であり、多くの先端研究において依然として主流となっている。しかしながら、機械剥離法は人間の経験や手先の感覚に強く依存しており、特に大面積で均一な結晶性の二次元半導体を作製することは困難であるため、人工 vdW ヘテロ構造への応用に潜在的な問題としていまだによこたわっている[2]。

そこで本研究では、二次元半導体の作製から検出までを一貫して行うロボットシステムの開発を行った[3]。新たに構築したシステムでは、複数のロボットアームによる剥離、機械学習による二次元半導体の画像識別までを自動で行い、Si/SiO₂ 基板一枚当たりおよそ 30 分の短時間で行うことが可能である。さらに、二次元半導体結晶を Si/SiO₂ 基板に転写する際の速度を、0.01 mm/s という極めて遅い速度で制御することによって、作製される二次元半導体に与える機械的な応力を低減していることがわかった。図 1 は、得られた単層 MoS₂ に対して、各作製方法で得られた発光強度と半値全幅 (FWHM) の関係を示している。ロボットによって作製された単層 MoS₂ は、人間が作製したものと比較して 2.7 倍も高い発光強度を示した。この傾向は他の遷移金属ダイカルコゲナイド (MoSe₂, WS₂, WSe₂) でも確認することができ、広範な層状物質に対して有効な作製方法論として位置づけることができる。これらから、ロボット技術支援で高度化された機械剥離法は人間で行う方法に比べ、高効率かつ高品質な二次元半導体を作製できることがわかった。本発表では、さらに極低温での発光測定の結果から、単層 MoS₂ の光学特性の向上に寄与した要因について述べる。

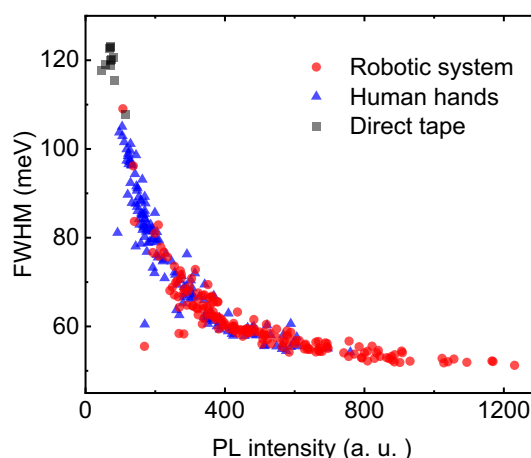


Fig. 1 Photoluminescence (PL) intensity and FWHM of monolayer MoS₂ for each fabrication method. Each plot represents the fabrication technique: robotic system (red), human hands (blue), and direct tape (black). These optical measurements were performed with a laser at a wavelength of 532 nm.

- [1] H. Wang *et al.*, *Nat. Commun.* **15**, 4905 (2024).
- [2] E. Gao *et al.*, *J. Mech. Phys. Soli.* **115**, 248 (2018).
- [3] F. Yang, W. Idehara, *et al.*, *arxiv*. 2411.069891 (2024).

液滴の凝集制御による二次元半導体の折り曲げ操作の向上

Improvement of folding operations by controlling droplet agglomeration

東大院総合¹, 物材機構²

○四谷祥太郎¹, 遠藤尚彦², 宮田耕充², 桐谷乃輔¹

Univ. Tokyo¹, NIMS²

○S. Yotsuya¹, T. Endo², Y. Miyata² and D. Kiriya¹

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

【はじめに】二次元材料同士の積層により生まれる積層角度という新たな自由度は、モアレパターンの形成に伴い電子状態の変調をもたらす。特にモアレパターンが特定の長周期構造をとる際に超伝導物質となる事がいくつかの二次元材料を用いた捻り積層構造で報告されたことから[1,2]、二次元材料同士を特定の角度に積層させた構造への注目が集まっている。我々は、前回の会議において従来の機械的積層手法ではない液滴を用いた折り畳み操作による二次元半導体材料である二硫化モリブデン(MoS₂)の積層手法について報告してきた[3]。折り畳み操作は液滴同士の凝集運動を駆動力としているために、積層角度の制御性に乏しいことがこれまでの課題であった。

本発表では、変形処理前に MoS₂ をエッチングする形状制御を行った (Fig.1 (a))。MoS₂ の形状制御により、液滴の吸着位置を限定することで、MoS₂ 表面へ一列に液滴が並ぶ状況を作り出せると考えた。これにより、液滴同士の凝集運動も一方向に限定されるため、液滴の凝集に伴う MoS₂ の折り畳み方向にも指向性を持たせられないか検討した(Fig. 1(b))。

【実験方法及び結果】化学気相成長させた単層 MoS₂ を、リソグラフィおよび SF₆ ガスプラズマエッチングにより、長方形に成型した。湿式転写法を用いて他の SiO₂/Si 基板へ転写した後、Triphenylphosphine, 2-propanol, 水の混合溶液を基板へ滴下後、自然乾燥させた。残留溶液を洗浄した後、折り畳みによる単層 MoS₂ の形状変化を確認した。乾燥過程では、飽和蒸気圧の高い 2-propanol が先に乾燥することで、溶液内部の成分比率が変化し、溶液内部へ自然乳化による液滴が生じることを確認した。自発形成した液滴が、液滴直径幅を持つ長方形に成型された単層 MoS₂ 表面に一列に吸着するため、液滴間の凝集は長方形の長辺へ沿った方向へ生じやすいことが予想される。その際、凝集前後での液滴形状の変化を考えると、長辺側からの応力が優位に MoS₂ に加わり、Fig. 1(c)に見られる長辺側からの折り畳み構造を形成しやすくなっているのではないかと考える。

【参考文献】

- [1] Cao, Y., *et al. Nature* **556**, 43–50 (2018).
- [2] Xia, Y., *et al., Nature* **630**, 346-352 (2024).
- [3] S. Yotsuya, *et al.*, 第 72 回応物春講演会 15p-P05-47.

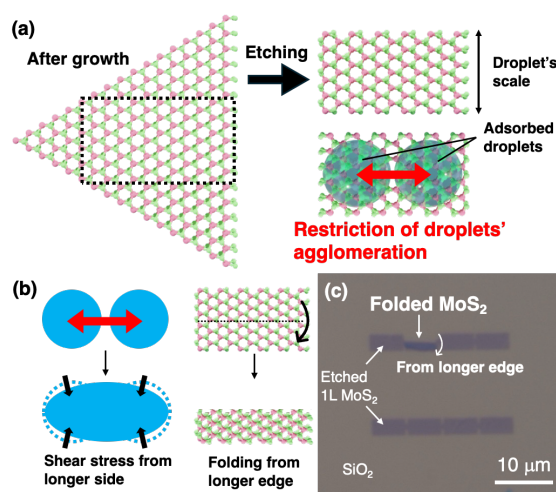


Fig. 1 (a) Schematic image of the restriction of direction of agglomeration by etching. (b) Schematic diagram of the relationship between stress and folding direction with respect to the direction of agglomeration between droplets. (c) Optical image of etched monolayer MoS₂ after folding treatment by droplets.

バレー特性を用いた SnS の構造ドメインの実空間観察

Real space visualization of structural domains in SnS using valley properties

量研 QUARC¹, 東北大工², 東北大 CSIS³, 東北大 DEFS⁴

○関根 大輝¹, 平岡 源四郎², 山本 壮太², 石原 淳², 好田 誠¹⁻⁴

QUARC, QST¹, Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.², CSIS, Tohoku Univ.³, DEFS, Tohoku Univ.⁴

°Daiki Sekine¹, Genshiro Hiraoka², Sota Yamamoto², Jun Ishihara², and Makoto Kohda¹⁻⁴

E-mail: sekine.daiki@qst.go.jp

IV 族モノカルコゲナイド MX (M = Sn, Ge; X = S, Se) は Fig. 1(a)に示すようなパッカード構造を取る 2 次元層状半導体である。面内で異方的な結晶構造であることに起因した異方的なバレー構造を持ち、新たなバレートロンクス材料として期待されている物質群である。MX におけるバレー自由度は、これまで多く報告されてきた遷移金属ダイカルコゲナイドとは異なり、直線偏光によって選択的に励起・発光する特徴を持つ [1,2]。さらに単層 MX は面内に強誘電性が生じ、強誘電性と強弾性を併せ持つマルチフェロイックな性質を示すことから注目を集めている [3]。マルチフェロイクスでは強誘電・強弾性ドメインが存在することが知られ、そのドメインの性質を明らかにすることは基礎研究・応用研究の両者の観点から重要である。

我々は MX の中でも SnS に着目し、化学気相成長 (CVD) 法による SnS 合成を行った。CVD の条件を探索し、近年構造 (強弾性) や強誘電ドメインを有する SnS の作製に成功し [4]、偏光顕微鏡によって構造ドメインを明らかにした [Fig. 1(b)]。それぞれのドメインではバレーの異方性が異なるため、バレーからの発光の波長や偏光特性を調べることで、バレー特性に基づくドメインの可視化が期待される。本研究では、フォトルミネッセンス法を用いて構造ドメインの可視化を行い、バレー自由度の観点からドメイン特性を明らかにした。講演では、得られた実験結果の詳細について述べる。

This research was supported by JSPS KAKENHI Grant No. 21H04647, 24K21724, JST FOREST, CREST, and PRESTO programs (Grant Nos. JPMJFR203C, JPMJCR22C2, and JPMJPR24L4).

- [1] C. Chen *et al.*, ACS Photonics **5**, 3814 (2018). [2] S. Lin *et al.*, Nat. Commun. **9**, 1455 (2018).
[3] H. Wang and X. Qian, 2D Mater. **4**, 015042 (2017).
[4] N. Matsui *et al.*, The 72nd JSAP Spring Meeting (2025).

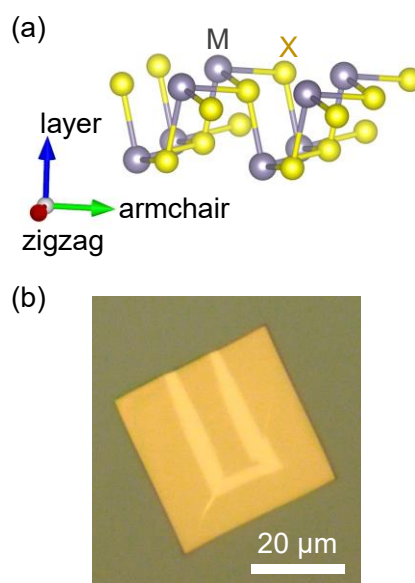


Fig. 1. (a) Crystal structure of group IV monochalcogenide MX. (b) Polarized microscope image of multi-domain SnS.

MoS₂/WSe₂ 積層ヘテロ構造における層間励起子の発光分布

Emission distribution of interlayer excitons in MoS₂/WSe₂ heterostructures



筑波大数理¹ ○(M1) 中山 紫稀¹, (M2) 小久保 大地¹, (M1) 青柳 上¹, 茂木 裕幸¹,
嵐田 雄介¹, 吉田 昭二¹, 武内 修¹, 重川 秀実¹

Univ. of Tsukuba¹ ○ Shiki Nakayama¹, Daichi Kokubo¹, Ko Aoyagi¹, Hiroyuki Mogi¹,

Yusuke Arashida¹, Shoji Yoshida¹, Osamu Takeuchi¹, Hidemi Shigekawa¹

E-mail: mogi.hiroyuki.fp@u.tsukuba.ac.jp, <https://dora.bk.tsukuba.ac.jp/>

現在注目されている二次元半導体材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) において、異なる TMDC の単層を二層積層することで得られる TMDC 積層ヘテロ構造では、TMDC の下層と上層にそれぞれ励起された電子と正孔がクーロン相互作用によって束縛された層間励起子が生成され、室温でも安定かつナノ秒スケールの長寿命であるとして注目されており、レーザー等の光デバイス[Paik, E.Y. *et al. Nature* **576**, 80 (2019).]や励起子電界効果トランジスタ[Unuchek, D., *et al. Nature* **560**, 340 (2018).]等への応用が研究されている。この層間励起子発光特性は、層間不純物やひずみ、層の重なり具合等によって容易に変化するため、その原因を明らかにすることは重要である。

本研究では、PDMS スタンプを用いた転写法によって SiO₂ 基板に MoS₂/WSe₂ 積層ヘテロ構造を作製した。この試料において蛍光顕微鏡を用いてフォトルミネッセンス (PL) スペクトルのマッピングを取得し、各点で得られた PL スペクトルについてローレンツ関数によるフィッティング解析を行った。Fig.1 に得られた PL スペクトルとフィッティング例を示す。次に層間励起子の発光ピークにおける中心エネルギーとスペクトル幅について相関をとった結果を Fig. 2 に示す。中心エネルギーと半値半幅に正の相関がみられた一方で、MoS₂、WSe₂ の層内励起子には正の相関は見られなかったことから、この特性は層間励起子特有のものであることが分かった。今回の結果の原因として、モアレ構造、試料凹凸等のナノスケール構造が及ぼす影響が考えられる。そのため、光励起走査プローブ顕微鏡や第二次高調波発生、ラマン分光などによる測定を組み合わせることでナノスケール構造との対応をはかり、今回の結果の原因を明らかにしてゆく。

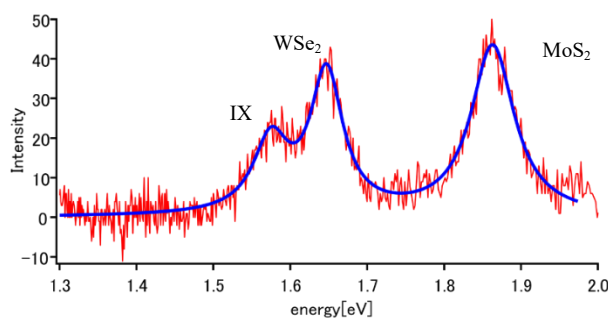


Fig. 2 PL spectra (red) and results of fitting with Lorentzian function (blue)

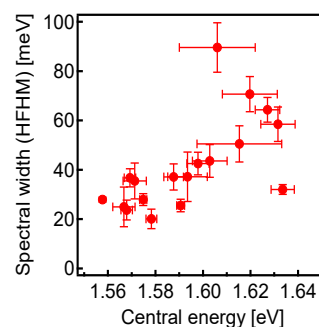


Fig. 1 Correlation between central energy and Spectral width of luminescence peak

ゲート変調 PL 法を用いた単層 WSe₂ における Nb ドーピング効果の考察

Analysis of Nb doping effect in monolayer WSe₂ by gate modulation PL

東大¹, 埼玉大² ○戸田颯天¹, 金橋魁利¹, 西村知紀¹, 森戸智², 上野啓司², 長汐晃輔¹

UTokyo¹, Saitama U.², ○S. Toda¹, K. Kanahashi¹, T. Nishimura¹, S. Morito², K. Ueno² and K. Nagashio¹

E-mail: shu9so10@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】Nb ドープ WSe₂ は、次世代 P 型二次元半導体として期待されるが、その基礎物性は殆ど解明されていない。これまで我々のグループでは、単層 WSe₂ は直接遷移半導体であることから、Nb 置換量に依存したフォトルミネッセンス (PL) スペクトル変化を観測してきた^[1]。具体的には、WSe₂ では 1.7 eV 付近にエキシトンやトリオンおよび、1.6 eV 付近に局在エキシトンに起因した PL ピークが観測される。一方、2.3%Nb 置換 WSe₂ ではエキシトン・トリオンの PL ピークは消失し、1.65 eV 付近に 2 本の線幅の大きな局在 PL ピークが観測される。この 2 本の局在 PL が Nb 起因と特徴付けることが出来れば、非破壊での Nb 置換量評価の可能性が期待されるが、無ドープ試料の同エネルギー域に存在する欠陥由来の局在 PL と切り分けは行われていない。

単層 WSe₂ における局在 PL ピークは、ゲート印加によりほぼ消滅することが知られる^[2,3]。これは、結晶中の局在準位 (Se 欠陥等) にエキシトンは捕獲される一方、ゲート印加により増えたトリオンは捕獲されないためであると考えられている。本研究では、このゲート変調 PL 法を Nb ドープ WSe₂ に適用し、局在 PL ピークの起源解明を目的とした。

【結果及び考察】図 1 に示すように、熱伝導率の高いサファイア基板によりステージとの電気的絶縁を取り、バックゲート印加を可能とした。電気信号はフィードスルーを介して外部 FET 特性測定装置と接続することで、低温・真空中でのゲート変調 PL 測定が可能となった。次に、機械的剥離をした 2.3%Nb ドープ単層 WSe₂ を用いてバックゲート型 FET を作製した。このトランジス

タは P 型ノーマリーオンの I_d - V_g 特性を示した。図 2 に設定温度 4K でのゲート変調 PL 測定結果を示す。PL 強度は単層 WSe₂ からの Raman 散乱光により規格化した。結果として、ゲートを印加してもエキシトン・トリオンに起因する PL ピークが存在しなかった。これは、WSe₂ 中に存在する Nb はエキシトン・トリオン両方を束縛可能であり、2 本の局在 PL ピークはどちらも Nb と関係することを示唆している。

詳細を理解するため、局在 PL スペクトルを 1.41 eV (局在 1) と 1.53 eV (局在 2) の 2 つの PL ピークに分離した。このとき、局在 2 のピーク強度はゲート印可により変化せず、 $V_g = +30$ V においてのみ局在 1 のピーク強度が増加した。 I_d - V_g 特性における P 型ノーマリーオンを考慮すると $V_g = +30$ V の状況は、エキシトンの量が多いと推測される。局在 1 が Nb と、Nb 置換に関わらず存在する局在準位 (Se 欠陥等) のピークの重ね合わせと考えると、 $V_g = +30$ V でエキシトンが増えて局在準位にトラップされて発光し、局在 1 の発光強度が増大したと考えられる。

以上より 2 本の局在 PL ピークはどちらも Nb と関係していることを見出した。今後、Nb 置換量を変化させて測定し、PL メカニズムを解明することで置換量評価に繋がると期待される。

【参考文献】

- [1] K. Kanahashi, *et al.*, ACS nano, **19**, 10244-10254 (2025)
- [2] K. Shinokita *et al.*, Adv. Func. Mat., **29**, 1900260 (2019)
- [3] K. Greben *et al.*, Nano Let., **20**, 2544-2550 (2020)

【謝辞】

本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業 (JPMJM122708192) の支援を受けた。

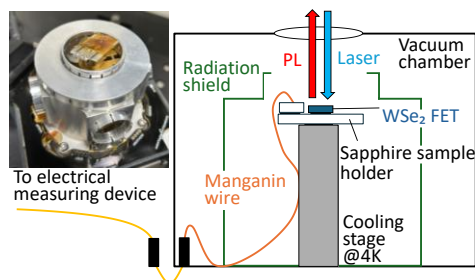


図1. ゲート変調PL測定装置の概略図。挿入図は測定装置。

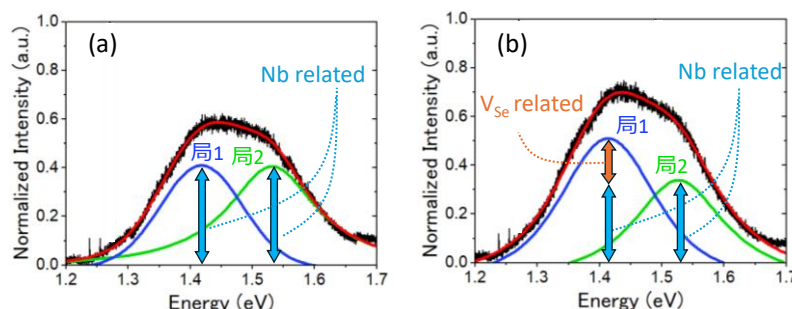


図2. 低温・真空中で(a) $V_g = -30$ V (b) $V_g = +30$ V印可時のゲート変調PL測定結果のピーク分離。0 Vの結果は-30 Vと同様であるため省略した。

間欠フラックス法を用いた WSe₂ への高制御 Nb ポストドーピング Highly Controlled Nb Post-Doping into WSe₂ via the Intermittent Flux Method

¹東大工, ²JAIST, ○田中一樹¹, 西村知紀¹, 金橋魁利¹, 掛谷尚史², 麻生浩平², 大島義文², 長汐晃輔¹

¹UTokyo, ²JAIST, ○I. Tanaka¹, T. Nishimura¹, K. Kanahashi¹, N. Takeya², K. Aso², Y. Oshima², K. Nagashio¹
E-mail: tanaka-itsuki803@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】

遷移金属タイカルコゲナイド (TMDC) は次世代ロジック半導体チャネル材料として注目されている。金属の仕事関数制御のみでは要求されるコンタクト抵抗値を満たさないことから、高濃度置換ドーピングは必須であるが、置換に関する研究は限定的である。これまでに TMDC の主要な置換ドーピング手法である化学気相法において^[1], ToF-SIMS による MoS₂ 内 Nb 置換原子濃度計測^[2], Hall 測定によるキャリア数測定^[3]等を通して置換型ドーピングの基礎物性を明らかにしてきた。一方で、電子デバイス応用では、ポストドーピングが必須である。北浦らは、基板温度 550 °C で単層 WSe₂ に数百 meV 程度の低エネルギー Nb 及び Se を照射し置換を達成している^[4]。

本研究では、ポストドーピングの制御性を向上させるべく、Se 無供給での WSe₂ への Nb 置換を達成可能な温度域を検討した。また、間欠フラックス法を用いた低フラックスレート Nb 照射により、WSe₂ 上での Nb 原子の吸着・堆積・脱離を制御した高濃度置換の実現を目指した。

【結果及び考察】

図 1 に示すように、超高真空中で水晶振動子膜厚計 (QCM) では感度が無い極低レート ($\sim 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) の Nb フラックスを 90 分間、機械剥離・転写した単層 WSe₂ に対して照射した。基板温度が室温の場合と比較して、400 °C の基板温度では Nb 由来の PL ピークが観測された。そこで同条件において、TEM グリッド上に転写した単層 WSe₂ に対して Nb を照射し HAADF-STEM 観察を行った。図 2 に示すよう

に、Nb の W サイト置換を確認したが、観測した Nb 濃度はわずか 0.07 % で照射量と比較して非常に小さい値だった。興味深いことに、EDS では Nb ピークは観測されず、WSe₂ 表面に Nb が堆積していないことが分かった。このことから、基板温度 400 °C の WSe₂ 表面において低レートで照射された Nb は置換よりも脱離が支配的であると考えられる。一方で、高レート ($\sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) 照射では Nb 堆積を確認した。

そこで、高濃度 Nb 置換の実現には、高レートのフラックスとステージシャッターの open/close 調整を組み合わせることで、堆積無く Nb 置換を促進させる間欠フラックス法が最適と判断した(図 1)。 $5.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ の高レートでは QCM 検知可能なため安定なレート制御の下、1 分 open, 3 分 close を 1 サイクルとすることで、実行レート $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ を可能とした。照射サイクル数を変化させ Nb を照射した単層 WSe₂ に対して 4 K で PL を測定したところ、エキシトンピークが消失して低エネルギーの局在ピークが支配的になる傾向が得られ、さらに 5 サイクルでは PL がクエンチした。この挙動は Nb ドープ WSe₂^[3] や高濃度 Re ドープ WSe₂^[5] で観察され、照射回数によるドーピング量の制御性を示唆する。

【参考文献】 [1] 森戸ら, 2025 年第 72 回応物春季学術講演会, 15p-P05-48. [2] 田中ら, 2024 年第 85 回応物秋季学術講演会, 19p-A31-12. [3] Kanahashi, *et al.*, *ACS Nano* 2025, 19, 10244. [4] Y. Murai, *et al.*, *ACS Nano* 2021, 15, 19225. [5] Azimkhan, K. *et al.*, *Adv. Mater.*, 2020, 32, 2005159. 【謝辞】本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業(JPMJMI22708192)の支援を受けた。

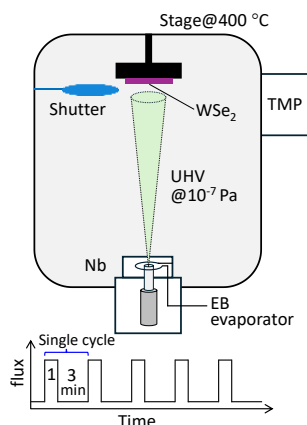


図 1. Nb ポストドーピング模式図

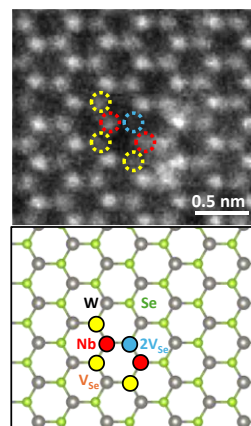


図 2. HAADF-STEM

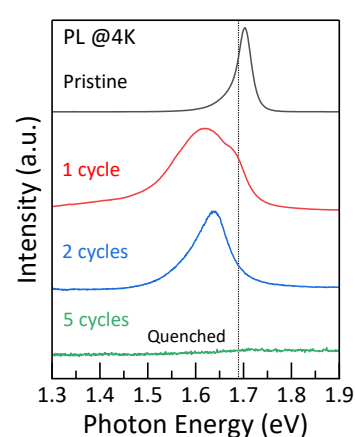


図 3. Nb 照射回数と単層 WSe₂ の PL 変化

Circular and Linear Polarized dichroism of excitonic complexes in Janus TMDC WSe

Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.¹, AIMR, Tohoku Univ.², QST³, CSIS, Tohoku Univ.⁴

°Louis Smet^{1*}, Tianyishan Sun^{1,2}, Bi Dingkun^{1,2}, Daiki Sekine³, Sota Yamamoto¹, Jun Ishihara¹,

Hiroto Ogura^{1,2}, Toshiaki Kato^{1,2} and Makoto Kohda^{1,3,4}

E-mail: smet.louis.t4@dc.tohoku.ac.jp

Two-dimensional transition metal dichalcogenides (TMDCs) have emerged as a vibrant platform for exploring strongly bound excitons, valley-selective optical transitions [1], and spin-orbit coupling (SOC) effects. Among these, Janus TMDCs—monolayers with asymmetric chalcogen atoms on opposite sides, such as WSe—introduce an inherent out-of-plane asymmetry that breaks mirror symmetry and creates a built-in electric dipole. This in turn gives rise to an inherent Rashba SOC which can drive a so-called Spin-Valley Hall effect [2]. In this work, we investigate the circular and linear polarized dichroism of excitonic complexes in monolayer Janus WSe.

We perform polarization-resolved photoluminescence (PL) spectroscopy at $T = 4.2$ K using two CW lasers with different wavelengths to investigate the effect of the vertical electric dipole moment on the light-matter interaction of neutral excitons (X^0), or possible higher complexes like trions (X^-/X^+), biexcitons (XX^0) and quintons (XX^-). Figure 1(a) shows the PL spectrum excited by a green laser (561 nm) and the inset shows the high-resolution PL spectrum excited by a He-Ne laser (633 nm). Emission peaks from quasi-particles of WSe lie extremely close to the resonance excitation. Together with power and temperature dependence, this gives us insight in the origin of these quasi-particles.

From the polarization measurement, as shown in Fig. 1(b), WSe X^0 's (1.889 eV) shows enhanced linear polarized (LP,+) response. More strikingly, LP response is larger than circular polarized (CP,o) response, indicating valley coherence (i.e. coherent superposition of between K and K') is favored. This is in sharp contrast with its WSe₂ cousin, which has a larger response to CP than LP. This might be explained by the out-of-plane electric dipole creating in-plane anisotropy and/or Rashba SOC inducing spin-mixing and facilitating coherent superpositions.

This work was supported by the JSPS KAKENHI (21H04647 and 24K21724), JST-FOREST (JPMJFR203C), JST-CREST (JPMJCR22C2), JST-PRESTO (JPMJPR24L4) and JST-SPRING (JPMJSP2114) programs. L.S. acknowledges the financial support from GP-Spin at Tohoku University.

1. D. Xiao, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 196802 (2012).

2. B. T. Zhou *et al.*, Commun. Phys. **2**, 26 (2019).

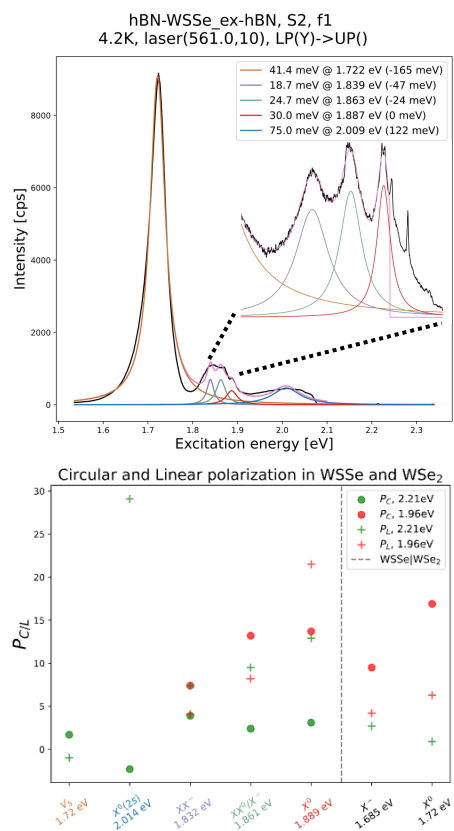


Fig.1 (a) PL spectrum of WSe excited by green laser and inset shows that by red laser. (b) Degree of circular polarization ($P_{C,o}$) and linearly polarization ($P_{L,+}$) at each peak.

シリコンナノ共振器による単層 WS₂ の第二次高調波発生 の増強

Enhancement of second-harmonic generation in WS₂ monolayer by silicon nanoresonators

分子科学研究所¹, 総研大², 神戸大学大学院工学研究科³, 京都大学エネルギー理工学研究所⁴

呉 柊斗^{1,2}, 篠北 啓介^{1,2}, Mojtaba Karimi Habil³, 杉本 泰³, 藤井 稔³, 松田 一成⁴

¹IMS, ²SOKENDAI, ³Graduate School of Engineering, Kobe University, ⁴IAE, Kyoto University

Shuto Oh^{1,2}, Keisuke Shinokita^{1,2}, Mojtaba Karimi Habil³, Hiroshi Sugimoto³, Minoru Fujii³, and

Kazunari Matsuda⁴

E-mail: ohshuto@ims.ac.jp

原子層物質の一種である単層遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) は、極限的な量子閉じ込めによる特異な光学的性質や、バレースピン自由度に由来する円偏光特性を示し、次世代光デバイス応用に向けた研究が盛んに行われている[1]。さらに、単層 TMD は空間反転対称性の破れに起因して、第二次高調波発生 (SHG) などの非線形光学応答を示すため、周波数変換素子や量子光学への応用が期待されている[2]。しかしながら、単層 TMD からの特異な光学応答は微弱であるため、実用化には増強技術が不可欠である。

本研究では、単層 TMD の第二次高調波の増強を目指し、単層 TMD と Mie 共鳴を示すシリコン (Si) ナノ粒子を組み合わせた系を構築し、その光学的性質を詳細に調べた。まず、機械剥離した単層 WS₂ の上に直径 200-250 nm の Si ナノ粒子のコロイド溶液を滴下し、共振器構造を作製した。次いで、光学応答の変化を明確にするために、反応性イオンエッチング (RIE) により、Si ナノ粒子直下の領域以外の単層 WS₂ を選択的に除去した (Fig.1 挿入図)。Fig.1 に単層 WS₂ の SHG 強度の励起波長依存性を示す。赤線で示したように Si ナノ粒子を配置した単層 WS₂ では、黒線で示した単層 WS₂ に比べて 920 nm 付近で SHG の顕著な増強が観測された。この増強効果は、Si ナノ粒子の磁気双極子共鳴による励起レーザーの増強 (920 nm) と電気四重極子共鳴による SHG 光の増強 (460 nm) が同時に寄与することに起因する。講演では、円偏光照射下での SHG 信号の結果を交え、磁気共鳴モードを利用した近接場増強の観点から[3]、Si ナノ粒子による Mie 共鳴が単層 TMD のバレー選択性に由来する円偏光特性に与える影響についても議論する。

[1] K. F. Mak, *et. al.*, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 494 (2012).

[2] L. Mannel, *et. al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 516 (2018).

[3] H. Shinomiya *et. al.*, *ACS Photonics*, **9**, 1741 (2022).

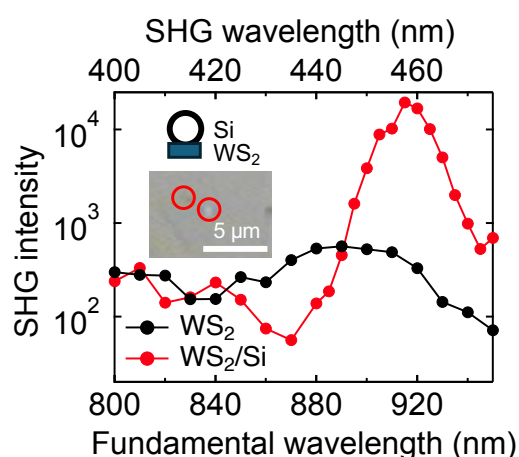


Fig. 1 SHG intensity from WS₂ with (red line) and without (black line) Si nanoparticle as a function of the fundamental wavelength. Inset: Optical and schematic image of monolayer WS₂ with silicon nanoparticles after RIE process.

異種元素ドーピンググラファンの電子物性

Electronic properties of hetero-atom doped graphene

電通大院情報理工

○前田 元彌, 波佐間 太一, 住吉 晶, Ranferi Cancino Betancourt, 佐藤翔太, 中村 淳

The University of Electro-Communications (UEC Tokyo),

○Motoya Maeda, Taichi Hazama, Akira Sumiyoshi, Ranferi Cancino Betancourt, Shota Sato, and Jun Nakamura

E-mail: jun.nakamura@uec.ac.jp

2次元炭素材料の Graphene は平面的な sp^2 共有結合を持つ六角形の格子でできたゼロギャップ半導体である[1-3]。近年、Graphene に異種元素をドーピングする研究が行われており、窒素のドーピング濃度を系統的に変化させた際に、ある条件を満たすと、有限のバンドギャップが形成されることに由来する特異的な安定化が起こることが理論計算により示されている[4]。一方、水素プラズマ下で Graphene 表面を完全に水素化することによって、 sp^3 の骨格を持つ Graphane が合成されることが確認された[5]。Graphane は約 3.5 eV(GGA-PBE)のバンドギャップを持つことが理論計算により予測されている[6]。これは sp^2 混成軌道であった Graphene の各炭素原子の裏表が交互に水素化されることにより sp^3 混成軌道へと変化するため、導電性の π, π^* バンドが消失することに由来する。しかし、異種元素を Graphane にドーピングすることによる、電子状態、その他物性変化について系統的に理解されていない。本研究では、Graphane に異種元素をドーピングし、ドーピング濃度を変化させた際の熱力学的安定性について調査し、電子物性を評価した。Triangular もしくは Honeycomb 状に異種元素を一様に置換した系を用い、系統的に濃度を変化 (0.78~50.0 %) させた。Graphene の場合は濃度の上昇とともに系の形成エネルギーが増加する傾向があることが知られている[4]。しかし、Graphane の場合は Graphene とは異なり、形成エネルギーは濃度によらずほぼ一定となることが明らかになった[7]。当日は半導体の基本特性であるバンドギャップ、有効質量、弾性定数、そして Bardeen と Shockley によって提唱された長波長極限の伝導電子と音響フォノンの相互作用を近似した Deformation Potential 理論[8]により求めた移動度についても議論する。

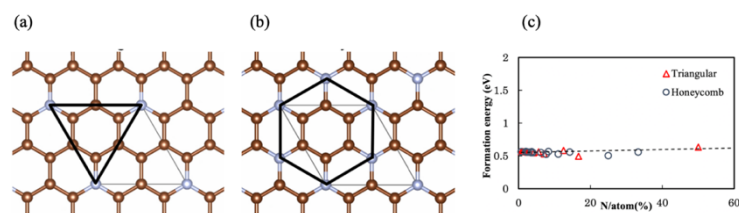


Fig1. Calculation models for (a)Triangular, (b)Honeycomb configurations.

(c)Formation energy of graphane as a function of nitrogen concentration [8]

- [1] D.Wei *et al.*, Nano Lett. **9**, 1752 (2009)
- [2] Y. Tang *et al.*, Acs Nano. **6**, 1970 (2012)
- [3] G.Wang *et al.*, Nat. Commun. **9**, 5168 (2018)
- [4] T. Umeki, J. Nakamura, *et al.*, J. Phys. Chem. C **119**, 6288 (2015)
- [5] D. Elias *et al.*, Science. **323**, 610 (2009)
- [6] J. Sofo *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 153401 (2007)
- [7] T. Hazama and J. Nakamura “Thermodynamical Stability of 2D sp^2/sp^3 N- doped Carbon Materials ”22nd International Vacuum Congress (IVC-22), Sep. 12, 2022 (Hokkaido) G1-6
- [8] J. Bardeen and W. Shockley, Phys. Rev. **80**, 72 (1950)

Cointercalation による TMD 層間のゲスト間相互作用の変調 Modulation of Guest-Guest Interaction in TMD Inter-layers by Cointercalation

北陸先端大¹ ○(D)備前 匠光¹, 小矢野 幹夫¹

JAIST¹ ○Takumi Bizen¹, Mikio Koyano¹

E-mail: s2520037@jaist.ac.jp

我々は遷移金属ダイカルコゲナイドの一つ TiS_2 に単一の磁性原子 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) をインターカレーションさせることによって創製される磁性層間化合物 M_xTiS_2 の異常ホール効果の調査を行っている。異常ホール効果 (Anomalous Hall effect: AHE)^[1] は、主として強磁性体の内部磁場と伝導電子が軌道角運動量を介して相互作用することで発生する現象である。本研究では TiS_2 層間に異種磁性原子を共挿入 (cointercalation) した磁性層間化合物 $(\text{Fe}_y\text{M}_{1-y})_{0.33}\text{TiS}_2$ を合成し異なるゲスト間の交換相互作用の競合が異常ホール効果に与える影響について調査した。

実験に用いた $(\text{Fe}_y\text{M}_{1-y})_{0.33}\text{TiS}_2$ ($M = \text{Mn, Co, Ni}$, $0 \leq y \leq 1$) 単結晶は、封管ヨウ素化学気相輸送法を用いて合成した。試料の結晶構造は粉末 XRD で、組成は EDS で確認した。板状単結晶を矩形 (約 $1\text{ mm} \times 3\text{ mm}$) に加工し、端子付けを行い c 軸方向に磁場を印可し Quantum Design 社の PPMS でホール抵抗を測定した。試料の磁化は状単結晶を複数枚積み重ね、同じく c 軸方向に磁場を印可して MPMS で測定した。

Figure 1 に、Fe 濃度を固定して M ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) の種類を変えた $(\text{Fe}_{0.50}\text{M}_{0.50})_{0.33}\text{TiS}_2$ のホール係数の温度依存性を示す。Fe (単一ゲスト系) の場合、約 40 K (ZFC 磁化率のピーク温度付近) でホール係数はピークを持つ。キャリアは電子であることから、この巨大な正のホール係数は磁化の影響を強く受けた AHE であることが分かる^[2]。 $M = \text{Mn}$ の場合は Fe と磁気モーメントの大きさが同程度であるにも関わらず、 R_H が大きく減少している。これは、層間の Mn が $\text{Mn}^{2+} ({}^6S_{5/2})$ となることで軌道角運動量 L がゼロとなり AHE が抑制されたと考えられる。Co, Ni の場合反強磁性、常磁性の混在系であるが、AHE はそれほど抑制されないことから、層間での軌道角運動量が $L \neq 0$ であると分かる。

講演では、異常ホール係数の温度依存性や磁性原子の濃度比依存性についても報告する。

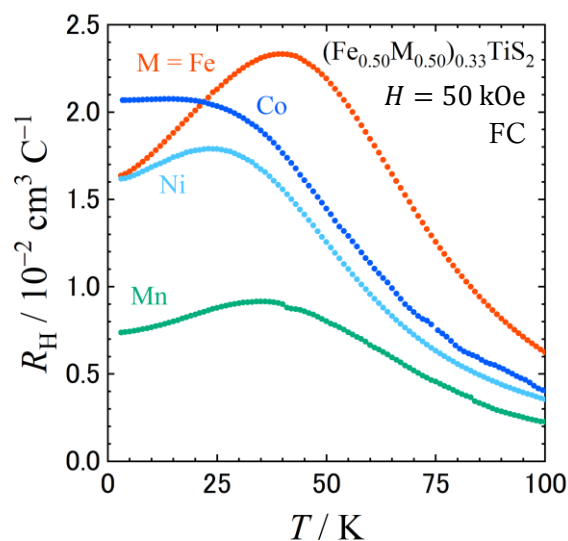


Fig.1 Temperature dependence of Hall coefficient of cointercalation compounds $(\text{Fe}_{0.50}\text{M}_{0.50})_{0.33}\text{TiS}_2$ for different magnetic guest atoms M .

[1] N. Nagaosa, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1539 (2010).

[2] 備前匠光, 小矢野幹夫, 第 72 回 応用物理学会 春季学術講演会 14p-K301-13 (2025).

第一原理拡散モンテカルロ法による $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ の磁気・構造相転移解析

Ab initio diffusion Monte Carlo study of magnetic and structural transition of $\text{NiPd}(\text{CN})_4$

北陸先端大¹, 九州大学², 北陸先端大情報社会基盤³, 東京科学大⁴

○(M2) 藤丸 竜之介¹, 岩井優大², 大谷亮², 市場友宏¹, 本郷 研太³, 前園涼⁴

JAIST¹, Kyushu-univ.², JAIST RCACI³, Science Tokyo⁴

°R. Fujimaru¹, Y. Iwai², R. Ohtani², T. Ichibha¹, K. Hongo³, R. Maezono⁴

E-mail: mwkfjm2302@icloud.com

金属シアニドは、多様な配位数をとることができるため、MOF や配位高分子における構造の次元制御の観点から注目されている[1]。さらに、これらの化合物はスピנקロスオーバー、イオン伝導性、負の熱膨張など多様な物性を示すことでも知られている。このうち、スピנקロスオーバーに関する応用では、 d^4 - d^7 の電子配置を有する金属シアニドが用いられる一方、 d^8 がスピנקロスオーバー挙動を示すのは稀である。

しかし、近年合成された四配位金属シアニド $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ は、 d^8 電子配置を有する $\text{Ni}(\text{II})$ 中心を含みながら、昇温に伴って配位形態の変化とともに低スピン状態から高スピン状態への遷移を示すことが明らかとなった[2]。その具体的プロセスとして、昇温に伴って平面型(Planar 型/ $S=0$ /Fig.1 left)から歪んだ四面体型(Tilt 型/ $S=1$ /Fig.1 right)に徐々に遷移するというものであることが、ラマンスペクトルや磁気測定から示唆されている。しかしながら、高温相が Tilt 型構造であることについて、実験的に確証を得るには至っていない。

そこで本研究では、エネルギー的安定性の観点から Tilt 型構造の妥当性を検証すべく、とりわけ周期系の適用において第一原理計算計算の中で最も信頼性の高いとされる量子モンテカルロ法から Tilt 型構造の Planar 型構造に対する相対的安定性を調べ、その結果、上述の仮説を支持する結果を得た。当日は、量子モンテカルロ法の結果について詳しく述べるとともに、Planar 型構造と Tilt 型構造の電子状態の違いや昇温に伴う相転移の機序についても議論する。また、密度汎関数法の当該系における汎関数に依存した予見齟齬についても議論する。

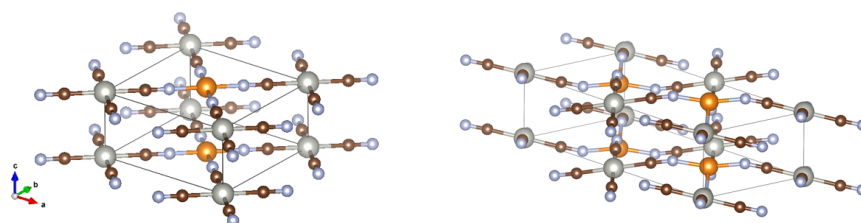


Fig.1 (left) Planar type structure. (right) Tilt type structure. Key: Ni, orange; Pd, gray; C, brown; N, light blue.

[1] Y. Xie *et al.*, Adv. Sci. **9**, 2104234 (2022).

[2] Y. Iwai *et al.*, 日本化学会第 103 春季年会(2023), K504-2am-09.

単層ヤヌス遷移金属ダイカルコゲナイドにおける 非線形ホールスピンの流に関する理論研究

Nonlinear Hall spin current in Janus transition metal dichalcogenides

関学大理工¹ ○(DC) 亀田 智明¹、若林 克法¹

Kwansei Gakuin Univ.¹ ○(DC) Tomoaki Kameda¹, Katsunori Wakabayashi¹

E-mail: t.kameda@kwansei.ac.jp



VI 属遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、遷移金属原子とカルコゲン原子 (MX_2 , e.g., M : Mo, W; X : S, Se, Te) から成る二次元層状物質であり、単層 TMDC がファンデルワールス力で積層することで形成される。単層 TMDC は 1-2eV の直接遷移型バンドギャップをもつ半導体としてオプト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。[1]。

単層 TMDC の上下カルコゲン層を異なる元素で置換すると、面外鏡面对称性が破れた ヤヌス TMDC が得られる (図 1(a)) [2]。電気陰性度の差により面外方向へ内部分極が生じ、これが自発的なラシュバ型スピン軌道相互作用 (Rashba SOC) を誘起する。Rashba SOC は電子の運動量と直交する方向にスピンを固定する “スピン-運動量ロッキング” を生み出し、光や電場といった外部刺激の線形応答によって純スピン流が生成される [3]。

非線形ホール効果 (NLHE) は、時間反転対称性を保ちつつ空間反転対称性が破れた結晶に現れる二次電流応答であり、その大きさはトポロジカル量であるベリー曲率双極子 (BCD) によって決まる。従来の TMDC で NLHE を観測するには、外部ひずみなどで回転対称性を破り、BCD を有限にする必要があった。これに対しヤヌス TMDC では、構造起源の面外鏡面对称性破壊と自発的なラシュバ SOC により、外部ひずみを加えなくてもスピン依存 BCD (スピン BCD) が自然に有限となり、NLHE を介したスピン流生成が期待できる。

本研究では、タイトバインディング模型および非線形領域へ拡張した久保公式を用いて、単層ヤヌス TMDC における NLHE を利用したスピン流生成機構を理論的に解明する (図 1(b))。

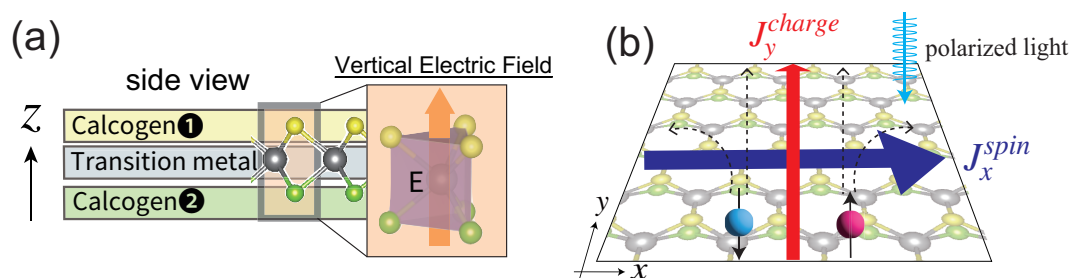


図 1: (a) Side view of the Janus TMDC structure. A vertical electric field E enhances Rashba spin-orbit coupling. (b) Schematic of non-linear spin current generation in a Janus TMDC.

参考文献

- [1] S. Manzeli and A. Kis. et.al. Nat. Rev. Mater. 2, 17033 (2017).
- [2] J. Zhang. et.al. ACS Nano 11, 8192 (2017).
- [3] T. Kameda, K. Wakabayashi, Phys. Rev. B 111, 195425 (2025).

17 Nanocarbon and Two-Dimensional Materials | Oral presentation : 17.3 Layered materials

[10a-S102-1~9] 17.3 Layered materials

[10a-S102-1]

[The 58th Young Scientist Presentation Award Speech] Understanding and Advancing Substitutionally Doped 2D Materials Through the Hydrogen Model

○Kaito Kanahashi¹, Tomonori Nishimura¹, Kosuke Nagashio¹ (1.U. Tokyo)

[10a-S102-2]

P-type nitrogen doping activated by sulfur-vapor annealing from crystalized WS₂ film

○Kaede Teraoka¹, Soma Ito¹, Jaehyo Jang¹, Naoki Matsunaga¹, Shunsuke Nozawa¹, Taiga Fuse¹, Takuya Hoshii¹, Kuniyuki Kakushima¹, Hitoshi Wakabayashi² (1.Science Tokyo, 2.Science Tokyo IIR)

[10a-S102-3]

Esaki Diode device evaluation using highly substitutional doped WSe₂

○Toshinari Sugiyama¹, Satoru Morito², Tomonori Nishimura¹, Kaito Kanahashi¹, Takashi Taniguchi³, Kenji Watanabe³, Keiji Ueno², Kosuke Nagashio¹ (1.UTokyo, 2.Saitama Univ., 3.NIMS)

[10a-S102-4]

Fabrication and Electrical Characterization of WSe₂ nFET Using Surface Plasma Treatment Under Source and Drain Electrodes

○Takamasa Kawanago^{1,2}, Takumi Inaba¹, Naoya Okada¹ (1.SFRC, AIST, 2.PRESTO/JST)

[10a-S102-5]

Composition Ratio x Control in Layered Metal Ni_xNb_{1-x}S₂ and Contact Formation Technology for Monolayer MoS₂-channel nFETs

○Koki Hori^{1,2}, Wen-Hsin Chang¹, Toshifumi Irisawa¹, Atsushi Ogura^{2,3}, Naoya Okada¹ (1.SFRC, AIST, 2.Meiji Univ., 3.MREL)

[10a-S102-6]

Intermolecular Interaction Effects in Nanoscale Doping of 2D Semiconductors With Hetero Molecule

○Takashi Kobayashi¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. of Tokyo)

[10a-S102-7]

A study on CMOS for Molybdenum Disulfide Thin Film Transistors

○Masamichi Tsuchida¹, Xu Chenghao¹, Kousaku Shimizu¹ (1.Nihon Univ.)

[10a-S102-8]

High-frequency oscillation by negative differential resistance in p⁺-MoS₂/h-BN/p⁺-MoS₂ tunnel junctions

○Mika Ito¹, Kei Kinoshita¹, Rai Moriya¹, Arisa Nishimura¹, Momoko Onodera¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Takao Sasagawa³, Safumi Suzuki⁴, Tomoki Machida¹ (1.IIS Univ. Tokyo, 2.NIMS, 3.MSL Science Tokyo, 4.FIRST Science Tokyo)

[10a-S102-9]

Reduction of Ti/p-type-WS₂ contact resistance

○Koki Fukuda¹, Kaede Teraoka¹, Jaehyo Jang¹, Soma Ito¹, Naoki Matsunaga¹, Hitoshi Wakabayashi² (1.Science Tokyo, 2.Science Tokyo IIR)

水素原子モデルに基づく元素置換ドーピング二次元材料の理解と展開

Understanding and Advancing Substitutionally Doped 2D Materials Through the Hydrogen Model

東大マテ工 ○金橋 魁利, 西村 知紀, 長汐 晃輔

U. Tokyo, ○Kaito Kanahashi, Tomonori Nishimura, Kosuke Nagashio

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

1930年代後半以来, 水素原子モデルは元素置換ドーピングにおけるキャリアの物理像を捉える上で中心的な役割を担ってきた. このモデルは, ドーパントイオンとキャリアとの関係を水素原子の1s軌道上電子と同一視し, ドーパントのイオン化エネルギー(E_I)を $(m_r/m_0)E_{Ry}/\epsilon_r^2$ として算出する(m_r : キャリアの有効質量, m_0 : 電子質量, E_{Ry} : リュードベリ定数(13.6 eV), ϵ_r : 半導体の比誘電率). 実際に, B ドープ Si では E_I が 80 meV と計算され, 室温でのキャリア生成を説明する[1]. さらに, Si の E_I はドーパント濃度とともに減少し, 0.005%B ドープで縮退化($E_I = 0$)する. これは, 水素原子モデルから算出される E_I がドーパントイオンから受けるクーロン相互作用により低減するためと理解されてきた. このように, 水素原子モデルの基づき Si の元素置換ドーピングは飛躍的な発展を遂げたが, 二次元材料ではその重要性は看過されてきた. これは, 二次元材料の FET における極性制御がコンタクト金属の仕事関数により制御されてきたためである. しかし近年, 仕事関数制御のみでは要求される性能実現が困難であることが明らかとなり, 二次元材料に対する元素置換ドーピングの重要性が再認識されつつある. 本講演では, 低次元系(特に単層 TMDC)における元素置換ドーピングの全体像と水素原子モデルが果たす役割について議論したい.

電子運動が面内に束縛された二次元水素原子モデルの E_I は $(m_r/m_0)E_{Ry}/\epsilon_r^2(1+(\alpha-3)/2)^2$ と記述され, 二次元化による量子閉じ込め効果($\alpha = 2$)と環境の誘電率低下($\epsilon_{env} = 1$)による E_I の大幅な増大が理解される[2]. 実際, 我々は縮退 Nb ドープバルク WSe₂ が単層化することで, 縮退から非縮退へと遷移することを実証した[3]. これは, 縮退化($E_I = 0$)に必要な臨界ドーピング濃度(Critical doping level: CDL)がバルクと単層で大きく異なり, 低次元系でのキャリア制御が本質的に困難であることを意味している(Fig. 1a). そこで, 単層 WSe₂ の面内誘電率と環境の誘電率を考慮した二次元水素原子モデルにドーパントイオンとの静電相互作用を表す Rytova-Keldysh ポテンシャルを導入し, 二次元系での CDL を概算可能なモデルを構築した[3]. このモデルを Nb ドープ WSe₂ に適用すると, バルクで 0.14% に対し, 単層で 3.5% のドーピングが必要であると予想される(Fig. 1b). しかし, 本モデルは低次元系における縮退化の困難さを指摘するだけでなく, 二次元系では high-k 材料による環境の誘電率制御や, 歪み印加による有効質量制御を通じた E_I エンジニアリングが可能であることも示唆している[4]. このように, 水素原子モデルを基盤として二次元材料への元素置換ドーピングを再考することで, 二次元エレクトロニクス of 新たな展開が期待される.

【謝辞】本研究の一部は, CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業(JPMJMI22708192), JSPS 科研費 25K07845, 23K13622 の支援を受けた. 【参考文献】 [1] G. L. Pearson & J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949)., [2] X.-F. He, *Phys. Rev. B* **43**, 2063 (1991)., [3] K. Kanahashi *et al.*, *ACS Nano* **19**, 10244 (2025)., [4] 長汐ら, 2025 春季応用物理学会, 14p-K301-9.

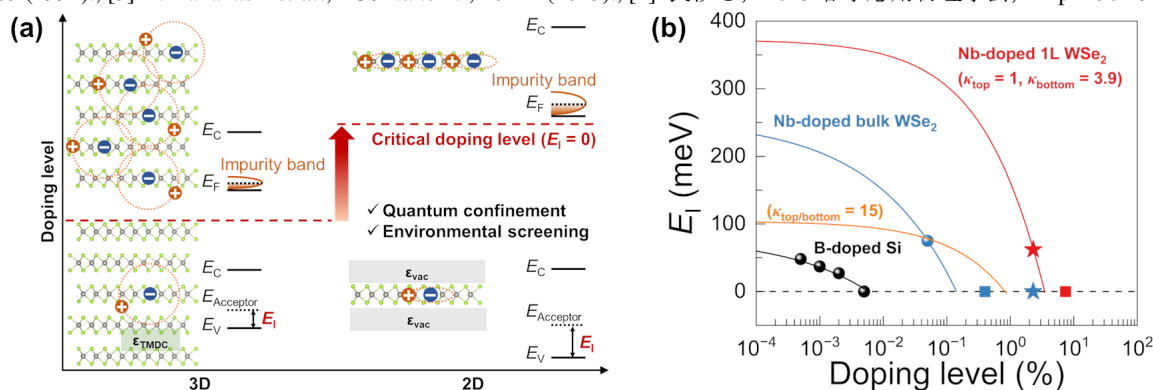


Fig. 1 (a) Conceptual illustration of the difference in CDL between 3D and 2D systems. (b) Relationships between E_I and the doping level in 3D and 2D Nb-doped WSe₂ systems.

硫黄雰囲気中アニールで窒素ドーピングした結晶 WS₂ 膜の p 型化

P-type nitrogen doping activated by sulfur-vapor annealing from crystalized WS₂ film

東京科学大学、^o 寺岡楓、伊東壮真、Jang Jaehyo, 松永尚樹、野澤俊輔、布施太翔、星井拓也、角嶋邦之、若林整

Institute of Science Tokyo, ^oKaede Teraoka, Soma Ito, Jaehyo Jang, Naoki Matsunaga, Shunsuke Nozawa,

Taiga Fuse, Takuya Hoshii, Kuniyuki Kakushima and Hitoshi Wakabayashi,

E-mail: teraoka.k.43f9@m.isct.ac.jp

【緒言】次世代半導体材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) の低抵抗コンタクトデバイスへの応用にあたって、ドーピング方法の確立は達成すべき課題である [1-2]。TMDC の一種である WS₂ は硫黄を窒素で置換することで、p 型にドーピングされることが明らかになっている [3,4]。また、PVD 法により成膜された WS₂ 膜に対して硫黄雰囲気中アニール (SVA) は結晶化や硫黄欠陥の補填に有効な方法であるうえ、ドーパントを活性化できることも確かめられている [5-7]。本研究では WS₂ 膜に対する p 型ドーピングの方法について、結晶性の異なる PVD-WS₂ 膜へ窒素プラズマ処理をしたのちに SVA を行うことにより、置換ドーピングの達成と評価を試みた。

【実験方法】SiO₂(400 nm)/n-Si 基板上に 4ML-WS₂ 膜をスパッタリングにより良結晶 (A,B) とアモルファス (C) の 2 条件で成膜した。B,C には窒素をドーピングするために 50 W にて窒素プラズマ処理をした。その後全てのサンプルに対して 700°C にて SVA を行った。最後に、ラマン分光法、X 線回折法 (XRD) と X 線光電子分光法 (XPS) により膜質とドーピングの効果を評価した。

【実験結果】ラマン分光法による WS₂ 薄膜の A_{1g} ピークと、in-plane XRD による WS₂ 薄膜の 100 面におけるピークの半値幅を計算したところ、Table 1 に示すように B,C での大きな差はなかった。しかし、XPS 測定の結果を示す Fig. 1 から、B では窒素が WS₂ 膜中に多く存在する上、フェルミ準位のシフト量が最も大きく、より p 型にドーピングされた。

【結言】結晶性が異なる WS₂ 膜への窒素プラズマ処理は SVA 後の結晶性にはあまり差が見られないが、窒素がより多く活性化できたのは結晶性の良い WS₂ 膜であった。アモルファス膜よりも良結晶 WS₂ 膜の方がエネルギー的に安定しているため、窒素がアニールにより脱離する確率を抑えられたと考えられる。本研究により、結晶性に差をつけることで窒素の活性化量を制御できる可能性があり、コンタクト

部への選択的なドーピングを達成すればコンタクト抵抗の低減についてデバイスへの応用が期待できる。

【謝辞】この研究の一部は、文部科学省次世代 X-nics 半導体創成拠点形成事業 (JPJ011438) の助成を受けたものである。

Table 1: FWHM values of Raman A_{1g} and in-plane XRD 100-oriented peak in WS₂ film after SVA.

	Non-doped crystal WS ₂ (A)	N ₂ -doped crystal WS ₂ (B)	N ₂ -doped amorphous WS ₂ (C)
A _{1g}	9.42	10.87	11.29
FWHM [cm ⁻¹]	10.00	10.41	11.32
	9.78	10.43	11.28
100 FWHM [deg.]	1.34	1.69	1.61

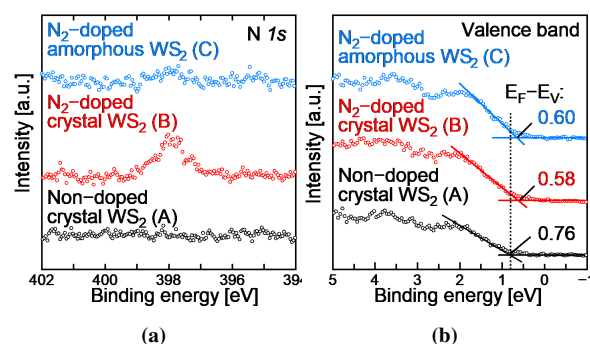


Fig. 1: (a) N 1s peak and (b) valence band spectra in WS₂ film after SVA.

【参考文献】

- [1] A. Azizi *et al.*, IEDM, pp. 1-4, 2024.
- [2] K. Teraoka *et al.*, JJAP, 63, 12SP23, 2024.
- [3] X. Zhao *et al.*, Journal of Alloys and Compounds, 649, 357, 2015.
- [4] K. Yufan *et al.*, Light: Sci Appl, 13, 127, 2024.
- [5] R. Ono *et al.*, EDTM, pp. 118-120, 2023.
- [6] S. Ito *et al.*, JJAP, 64, 02SP08, 2025.
- [7] K. Kurohara *et al.*, JEDS, 12, 390, 2024.

高濃度置換ドーピング WSe₂ による Esaki Diode デバイス評価

Esaki Diode device evaluation using highly substitutional doped WSe₂

¹東大マテ工, ²埼玉大院理工, ³NIMS, ○杉山紀成¹, 森戸智², 西村知紀¹, 金橋魁利¹, 谷口尚³, 渡邊賢司³, 上野啓司², 長汐晃輔¹

¹UTokyo, ²Saitama Univ., ³NIMS, ○T. Sugiyama¹, S. Morito², T. Nishimura¹, K. Kanahashi¹, T. Taniguchi³, K. Watanabe³, K. Ueno², K. Nagashio¹

E-mail: sugiyama-toshinari1110@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】

超低消費電力トンネル FET (TFET) の実現には 2D 半導体の適用が界面構造特性上有望であり, 実際に 60 mV/dec を下回る特性も報告されてきた。しかし, 例えば *P*-TFET の高濃度ソース材には, 電界ゲートや欠陥由来の電子ドーピングを用いており, 実用化には元素置換によるドーピング技術の確立が必須である。我々は基本に立ち戻り WSe₂ の CVT 合成時における輸送剤とドーピング濃度の関係を高精度に調べ, 仕込量 Re2% で SeCl₄ 輸送剤にて $4.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の電子ドーピングを達成した^[1]。しかし, キャリア密度は温度依存性を持ち, 完全な縮退化には更なるドーピングが必要であることも明らかとなった。そこで本研究では, 不純物仕込量の増大によるキャリア密度の向上, 及び Re/Nb 置換ドーピング WSe₂ により構成された Esaki ダイオードの NDR 特性から縮退度の理解を試みた。

【結果及び考察】

Fig. 1 に SeCl₄ 輸送剤を用いて仕込量 Re3% で合成した WSe₂ と他の材料の XRD 測定結果を示す。Re2% ドープ試料までは Pristine WSe₂ に類似のピークを持つが, Re3% ドープ試料では 1T'-ReSe₂ に似たピークを持ち, Re3% ドープ試料における WSe₂ と ReSe₂ との相分離が示唆された。そこで不純物仕込量や合成温度, 輸送剤の量を変えたが, 縮退に足る濃度は得られなかった。

Fig. 2 にホール測定 of 温度依存性から求めた Re ドープ WSe₂ のドーピング量とキャリアの活性化エネルギーの関係をまとめた。仕込量 Re2% に

おいて $n = 4.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ が最大であり, $E_A = 33 \text{ meV}$ であった。一方, 我々の先行研究において, 仕込量 Nb5% の Nb-WSe₂ において, $p = 3.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ で完全縮退を達成している^[3]。これは NbSe₂ が WSe₂ と同じ 2H の結晶構造を取るためと考えられる。

室温においては高濃度である Re2% WSe₂ と縮退した Nb5% WSe₂ を用いて, 転写装置により p^+/n^+ の Esaki ダイオードを作製した。Fig. 3 に示すように, 直接接合デバイスでは線形に電流が流れた。これは接合界面の欠陥準位による結果と考えらる。WSe₂ の体積収縮に繋がる Re 置換と異なり, Nb 置換は体積膨張緩和のため Se 欠陥が導入されやすく vdW 界面にも関わらず界面制御が困難であることを示唆する結果である。そこで, *h*-BN を接合に挟んだデバイスを作製した。~15 nm と厚い場合には, 完全に電流が抑制されたが, ~1 nm と薄い場合に, 順バイアス側で type-III バンドアライメントを示唆する負性微分抵抗 (NDR trend) を観測した。Re-WSe₂ 側では完全な縮退ではないため, バンド間トンネル (BTBT) が抑制される結果となった。

N 型として Re が最安定なドーパントであることを考慮すると, CVD やポストドーピング等の非平衡プロセスによる縮退化の検討が必要である。

【参考文献】[1] 杉山ら, 第 72 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-A31-11 (2024). [2] *J. Appl. Phys.*, **100**, 113714 (2006). [3] *ACS Nano*, **19**, 10244 (2025). [4] *Phys. Rev. Appl.*, **7**, 034011 (2017). [5] *Mater. Res. Express*, **8**, 045902 (2021).

【謝辞】本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業(JPMJMI22708192)の支援を受けた。

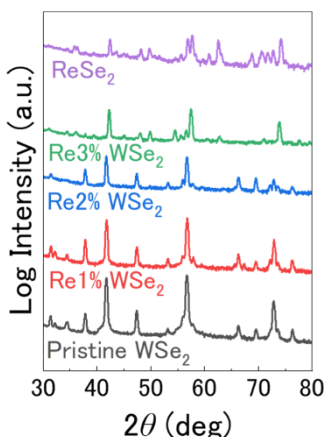


Fig. 1 ドープ仕込み量別の WSe₂ と ReSe₂ の XRD 測定結果。

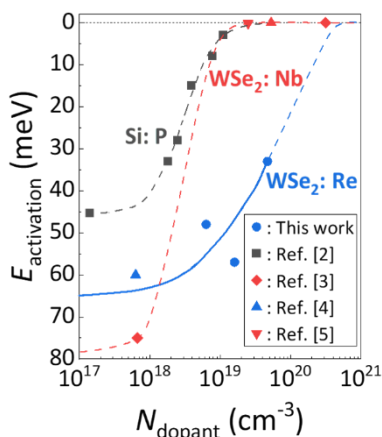


Fig. 2 各半導体材料にドーピングを行った際のドーピング濃度と活性化エネルギーの比較。

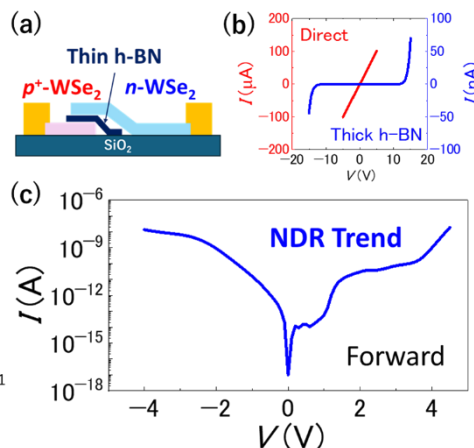


Fig. 3 (a) デバイス構造図, (b) 直接接合と厚い *h*-BN の挟んだ場合の I_d - V_d 結果, (c) 薄い *h*-BN を挟んだ Esaki Diode の I_d - V_d 結果。

ソース/ドレイン電極下への表面プラズマ処理による WSe₂ nFET の作製と電気特性評価

Fabrication and Electrical Characterization of WSe₂ nFET

Using Surface Plasma Treatment Under Source and Drain Electrodes

産総研、SFRC¹, JST さきがけ² °川那子 高暢^{1,2}, 稲葉 エ¹, 岡田 直也¹

SFRC, AIST¹, PRESTO/JST², °Takamasa Kawanago^{1,2}, Takumi Inaba¹ and Naoya Okada¹

E-mail: kawanago.takamasa@aist.go.jp

【はじめに】2次元半導体の二セレン化タングステン(WSe₂)は未結合手が無く、両極性伝導と高い移動度を示し、電子と正孔の有効質量がほぼ等しいことから、デジタルエレクトロニクスの基本構成要素である CMOS デバイスへの応用が期待されている[1]。一方、WSe₂の CMOS デバイス応用に向けた課題の1つがn型FETの実現である[2]。本研究では機械的に剥離したWSe₂をチャンネル材料に使用し、S/D電極の下部領域にSe欠陥に起因する電子ドーピングによるWSe₂ nFETの作製と電気特性について報告する。

【実験方法】図1に作製プロセスとデバイス構造を示す。高濃度Si基板表面に熱酸化SiO₂を形成したバックゲート構造を用いた。機械的剥離により転写した多層WSe₂上にレジストマスクと酸素プラズマ照射によってSe欠陥を形成し[3]、続けてNiを堆積してS/D電極を形成した。作製したFETのゲート長は4μm、ゲート幅は20μmである。

【実験結果】図2に作製したWSe₂ nFETのI_d-V_g特性を示す。バックゲート電圧掃引によってヒステリシスが観測されているが、ドレイン電流のOn/Off比が5~6桁と良好なI_d-V_g特性が得られた。加えて両極性動作は無く明瞭なn型FET動作を観測した。これはS/D電極下部へのSe欠陥導入によって、電子ドーピング領域が形成された事が原因と考えられる。詳細は当日報告する。

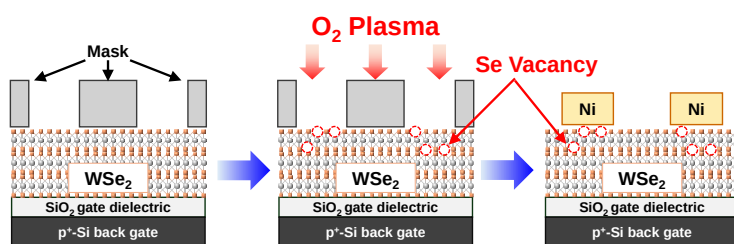


Fig.1 Fabrication process and device structure.

【参考文献】

- [1] D. Akinwande et al., Nature, vol. 573, pp. 507, 2019.
- [2] D. S. Schulman et al., Chem. Soc. Rev. vol. 47, pp. 3037, 2018.
- [3] P. Bolshakov et al., ACS Appl. Electron. Mater. vol. 1, pp. 210, 2019.

【謝辞】本研究は科研費基盤(C) (20K04616)及びキャノン財団の支援により実施された。また本研究は文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業（課題番号：JPMXP1225AT0009）の支援を受けた。

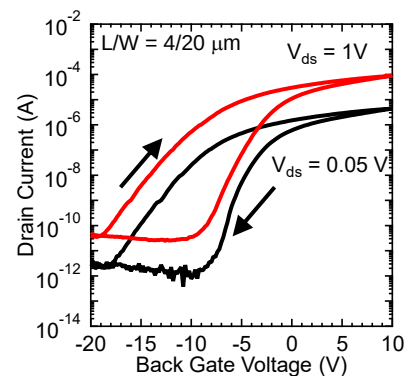


Fig.2 I_d-V_g characteristics of WSe₂ nFET.

二次元層状金属 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ の組成比 x 制御と 単層 MoS_2 -nFETs へのコンタクト形成技術

Composition Ratio x Control in Layered Metal $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ and
Contact Formation Technology for Monolayer MoS_2 -channel nFETs

産総研 先端半導体研究センター¹, 明治大理工², 明大 MREL³

堀 幸妃^{1,2}, 張 文馨¹, 入沢 寿史¹, 小椋 厚志^{2,3}, 岡田 直也¹

SFRC, AIST¹, Meiji Univ.², MREL³ °K. Hori^{1,2}, W. H. Chang¹, T. Irisawa¹, A. Ogura^{2,3}, N. Okada¹

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 のチャン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 チャンネル向けのコンタクト材料として、金属特性を有する二次元層状物質に着目しており、これまでに、蒸着法によって形成した Ni (1 nm) と Nb (1 nm) の積層構造を、600 °C で H_2S 熱処理することで、二次元層状金属 $\text{Ni}_{0.62}\text{Nb}_{0.38}\text{S}_2$ を形成し、これを単層 MoS_2 -nFET の S/D 部に van der Waals コンタクトすることで、オン電流が向上することを報告している[1]。本研究では、初期構造 Ni/Nb の膜厚比を調整することで、 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ の組成比 x を制御し、さらに、単層 MoS_2 チャンネル nFETs 向けコンタクト材料としての有用性を評価した。

【実験】単層 MoS_2 上へ Ni (0–2 nm)/Nb (0–2 nm) の積層構造を蒸着法で形成し、 H_2S 雰囲気下の熱処理 (圧力: 50 kPa, 熱処理時間: 30 min, 熱処理温度: 600 °C) により $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ ($x=0, 0.45, 0.62$) および NiS を形成し、断面 TEM 像および EDX 分析により、これら硫化膜の結晶構造と元素分布を調べた。次に、これらの硫化膜を S/D 部のコンタクト材料とした単層 MoS_2 -nFETs (バックゲート型) を作製し、トランジスタの性能として I_D - V_G 特性を評価した。

【結果】単層 MoS_2 上 Ni/Nb 積層膜は、 H_2S 熱処理後に層状 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ を形成した (Fig. 1(a))。Ni と Nb の下地 MoS_2 への拡散が EDX で確認されていないことから、初期膜厚 Ni (1 nm)/Nb (1 nm) が均一に混合していると仮定すると、組成比 x は 0.62 と求められる。組成比 x の制御には初期構造の膜厚比の調整が有効であり、例えば、Ni (1 nm)/Nb (2 nm) とすることで、 $x=0.45$ の層状 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ を形成できた。一方、単層 MoS_2 上の Ni 膜 (2 nm) や Nb 膜 (2 nm) の単膜に対して同様の H_2S 熱処理を行うと、NiS や NbS₂ の形成と併せて、Ni や Nb が下地 MoS_2 へ拡散した (Fig. 1(b), (c))。以上の硫化膜を単層 MoS_2 チャンネルトランジスタのコンタクト材料へ適用し、 $V_G=100$ V のときの I_D をオン電流 (I_{on}) と定義して比較すると、 $x=0.62$ が最も高い値を示し、 $x=0.45$ はそれよりも僅かに低い値を示した (Fig. 2(a), (b))。NiS では、凝集や MoS_2 への拡散によって、トランジスタ特性が大きなばらつきを示した。NbS₂ は高い仕事関数[2]を有しており、S/D コンタクト部の高い電子ショットキー障壁によりオン電流が抑制された。従って、 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ は NbS₂ よりも低い仕事関数を有することが予想され、この特性により低い電子ショットキー障壁を形成し、コンタクト抵抗が低減して高い I_{on} を示したと考える。

【まとめ】単層 MoS_2 上の Ni/Nb 積層構造を H_2S 雰囲気下の熱処理することで、 MoS_2 上に二次元層状金属 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ を形成できる。さらに、硫化処理前の Ni/Nb 積層構造の膜厚比を調整することで組成比 x を制御できる。 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{S}_2$ コンタクトは単層 MoS_2 -nFET の I_{on} 向上技術として期待される。

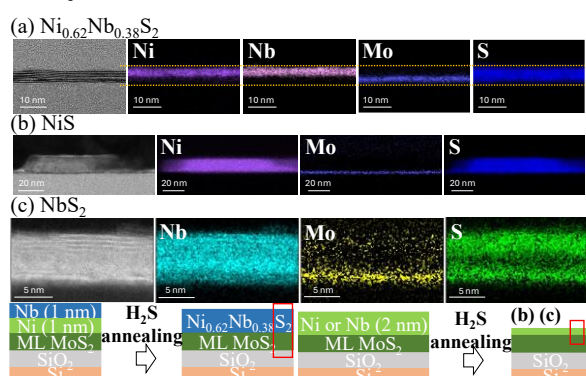


Fig. 1. Cross-sectional TEM images and EDX mappings of (a) layered $\text{Ni}_{0.45}\text{Nb}_{0.55}\text{S}_2$, (b) NiS, and (c) NbS₂ on monolayer (ML) MoS_2 .

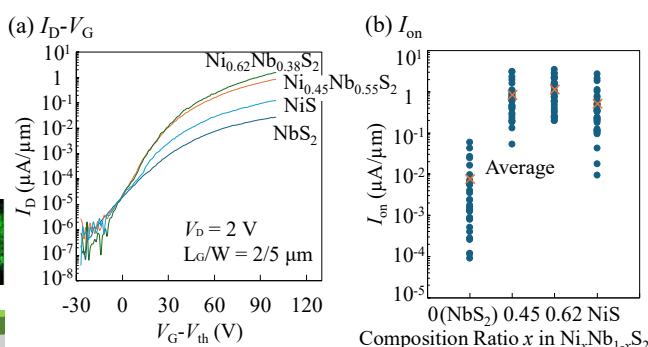


Fig. 2. (a) I_D - V_G characteristics of ML- MoS_2 channel-nFETs. (b) Variation in on-state current (I_{on}) for 30 devices.

【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, 応物春季, 15p-K301-7 (2025). [2] K. Hori *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **63**, 12SP21 (2024).

ヘテロ分子による 2 次元半導体の微細領域ドーピングと分子間相互作用の影響

Intermolecular Interaction Effects in Nanoscale Doping of 2D Semiconductors

With Hetero Molecule

東大院総合 ○小林 堯史, 桐谷 乃輔

Univ. of Tokyo. ○T. Kobayashi and 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) は優れた電気特性を示し、次世代の半導体材料として期待されている。TMDC の表面に分子を堆積させる分子ドーピングは TMDC の一種である MoS_2 など幅広く研究されている。近年、我々はリン元素に孤立電子対を持つ分子によるドーピングが MoS_2 のチャネルサイズに依存することを報告した。具体的にはチャネル幅が $50\ \mu\text{m}$ の場合、縮退半導体挙動を示すのに対し、 $5\ \mu\text{m}$ の場合、縮退せずに閾値電圧の低下や On 電流の増加に留まった[1]。これらの結果は分子によるドーピングは nm スケールにそのまま適用できない事を示している (Fig.1)。またこの傾向はリン系分子のみならず、孤立電子対を持つ他のヘテロ分子でも同様の傾向が見られた (Fig.2)。以上のことから、分子を用いたドーピングはチャネルサイズに影響する可能性を有し、スケーラブルなドーピングの実現にはドーパント分子間及び分子と MoS_2 の相互作用の考慮をした上で適切な分子を選択する必要がある。本発表では孤立電子対を持つヘテロ分子を用いたドーピングが $200\ \text{nm}$ のチャネル幅でも、縮退半導体挙動を示したので報告する。

【実験方法及び結果】 サファイア基板上に成長した単層 MoS_2 を SiO_2/Si 基板上に転写し、ドライエッチングと電子線描画装置を用いて、チャネル幅が $200\ \text{nm}$ の単層 MoS_2 デバイスを作製した。作製したデバイスに対し、ヘテロ分子を含有する溶液に浸漬処理を実施した。ドーピング後の伝達特性から、縮退半導体挙動を示した。

【まとめ】 チャネル幅が $200\ \text{nm}$ の単層 MoS_2 デバイスで縮退半導体挙動を得た。当日は官能基を調整した類似分子と比較し、分子間相互作用が nm スケールデバイスに与える影響も報告する。

【参考文献】 [1] P. Jain, S. Yotsuya, T. Y. T. Hung, K. Nagashio and D. Kiriya, ACS Appl. Electron. Mater 7, 2298 (2025)

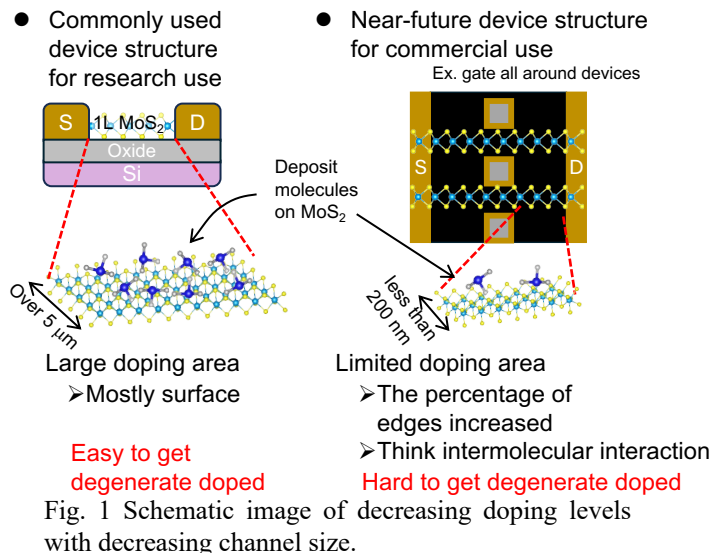
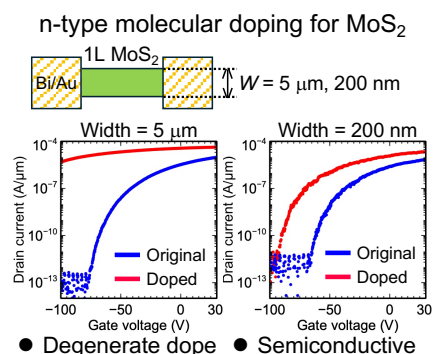


Fig. 1 Schematic image of decreasing doping levels with decreasing channel size.



● Degenerate dope ● Semiconductive

Fig. 2 Schematic image of the 1L MoS_2 device and transfer characteristics curves when decreasing channel width, difficult to get degenerate dope.

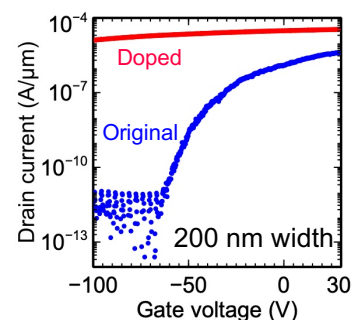


Fig. 3 Transfer characteristics curves when the channel width is $200\ \text{nm}$.

二硫化モリブデン薄膜トランジスタの CMOS 化の検討

A study on CMOS for Molybdenum Disulfide Thin Film Transistors

日大(院)^{1,2} ○(M1)土田 正道¹, 許誠浩⁽¹⁾, 清水 耕作²

Nihon Univ.^{1,2}, ○Tsuchida Masamichi¹, XuChenghao, Kousaku Shimizu²

E-mail : cima25020@g.nihon-u.ac.jp

【背景・目的】層状物質である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDCs) の一つである硫化モリブデン MoS_2 のトランジスタ応用を検討している。通常単結晶として扱われているが、当研究では大面積を作製することを目的としてスパッタリング法で薄膜を作製している。前回の報告では、二硫化モリブデン薄膜トランジスタは膜内の酸素量または電極に用いた金属の仕事関数によって n 型と p 型を制御できることを報告した。今回はこれらの特徴を活かした CMOS を作製し、TFT 特性の測定を行った。

【実験条件】n 型 Si 基板上に Ti をソース・ドレイン電極として蒸着し、 MoS_2 薄膜を製膜する。これを含むプロセスで CMOS を作製、TFT 特性を評価した。原子状水素処理(水素化)、原子状酸素処理(酸素化)を行う場合、パッシベーションを施した後、処理を行った。

【結果】結果を Fig.1 と Fig.2 と Fig.3 に示す。Fig.1 は MoS_2 成膜時の背圧を $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ にした場合の TFT 特性とそれを水素化した場合の TFT 特性、Fig.2 は $2.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ で MoS_2 を成膜した場合の TFT 特性と原子状酸素処理 (酸素化) を施した場合の TFT 特性をまとめたもの、Fig.3 には水素化した場合と酸素化した場合それぞれの TFT 特性を示した。Fig.1 と Fig.2 より、Ti の仕事関数または MoS_2 薄膜に混入している酸素が影響を及ぼすことで電極に用いる金属を変えずに n 型と p 型の TFT 特性を得られることが確認できた。以上の結果より、 MoS_2 薄膜トランジスタの CMOS の電極を Ti のみで作製できることが分かった。

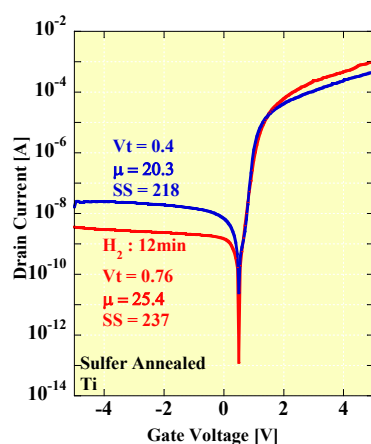


Fig.1 水素化の TFT 特性への影響

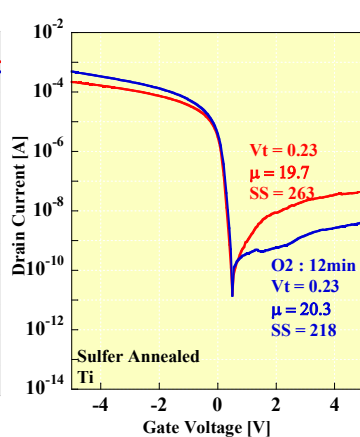


Fig.2 酸素化の TFT 特性への影響

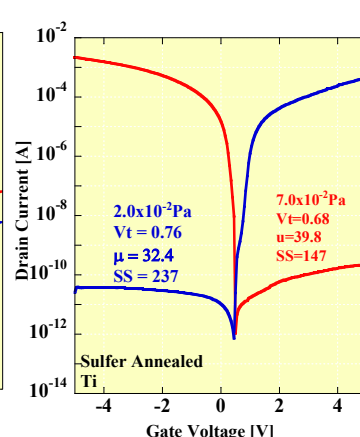


Fig.3 水素化または酸素化した TFT 特性

参考文献

- [1] 李 柯澄, 清水 耕作, “スパッタ法で作製した p 型硫化モリブデン薄膜の特性と薄膜トランジスタへの応用” 日本材料学会, 2024 年 73 巻 9 号 p.735-742

p⁺-MoS₂/h-BN/p⁺-MoS₂ 共鳴トンネル接合における負性微分抵抗を用いた高周波発振

High-frequency oscillation by negative differential resistance in p⁺-MoS₂/h-BN/p⁺-MoS₂ tunnel junctions

東大生研¹, NIMS², 科学大フロンティア研³, 科学大未来研⁴

○伊藤 美香¹, 木下 圭¹, 守谷 頼¹, 西村 有紗¹, 小野寺 桃子¹,

渡邊 賢司², 谷口 尚², 笹川 崇男³, 鈴木 左文⁴, 町田 友樹¹

IIS Univ. Tokyo¹, NIMS², MSL Science Tokyo³, FIRST Science Tokyo⁴

○Mika Ito¹, Kei Kinoshita¹, Rai Moriya¹, Arisa Nishimura¹, Momoko Onodera¹,

Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Takao Sasagawa³, Safumi Suzuki⁴, and Tomoki Machida¹

E-mail: micai@iis.u-tokyo.ac.jp

本研究では、二次元層状物質を用いた共鳴トンネルデバイスにおいて発現する負性微分抵抗 (NDR) を利用した高周波発振への応用を目指している。高濃度に p 型ドーピングされたバルク p⁺-MoS₂/h-BN バリア層/バルク p⁺-MoS₂ 構造のトンネル接合を作製した (Fig. 1a,b)。本接合の電流-電圧特性を測定すると負性微分抵抗 (NDR) が観測された (Fig. 1c)。電圧印加時、ソース側 p⁺-MoS₂ の価電子帯上端の正孔は、Γ 点の波数とエネルギーを保存してドレイン側 p⁺-MoS₂ のバンドへトンネルする。ここで、バルク MoS₂ の Γ 点価電子帯には、連続バンド間にミニギャップが存在する[1]。よって、ソース側の正孔のエネルギーがドレイン側のミニギャップに一致すると、トンネル伝導は抑制され、電流-電圧特性に NDR が生じる。

NDR デバイスは、LC 回路に組み込むことで高周波発振が期待できる (Fig. 1f)。通常、LC 回路では直列抵抗成分により発振が減衰するが、NDR を組み込むことでその抵抗を打ち消し、持続的な発振が可能となる。高周波の発振には電流値が大きいほうが有利なため、本研究では h-BN バリア層の薄膜化 (5 層) を行った。本デバイスを LC 回路に組み込むことで、NDR 領域において持続的な発振 (252 kHz) を観測できた (Fig. 1g)。

[1] S. Kawasaki *et al.*, Phys. Rev. Res. **6**, 033011 (2024).

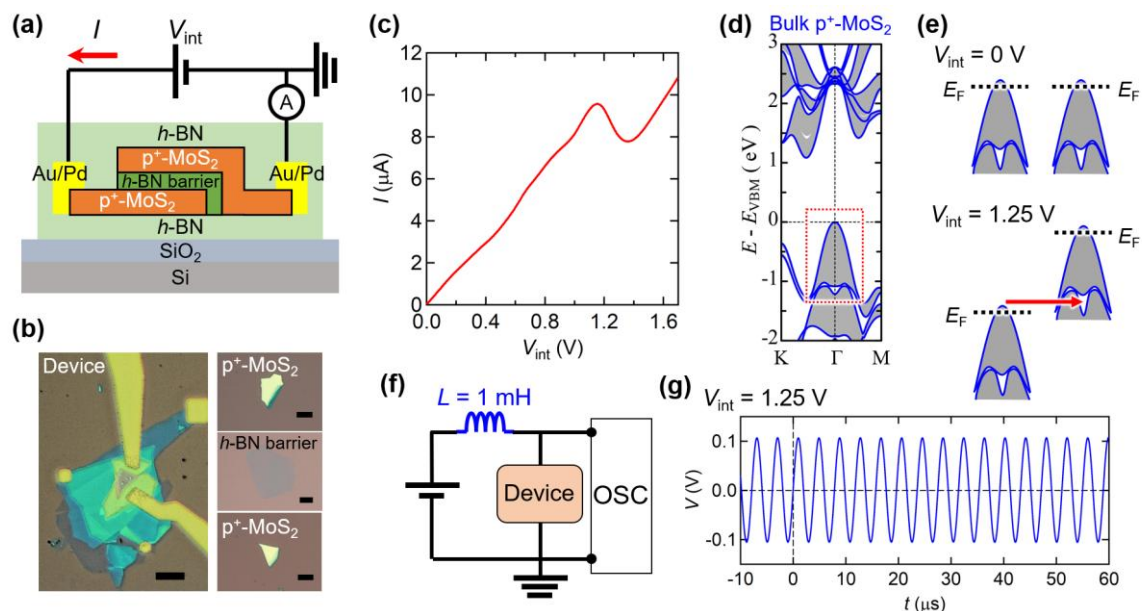


Figure 1 (a) Schematic illustration of the device structure. (b) Optical micrographs of the fabricated device and the used flakes. All scale bars are 10 μm. (c) *I*-*V*_{int} characteristics measured at 90 K. (d) Band structure of bulk MoS₂. (e) Illustration of the band energy alignment between bulk p⁺-MoS₂ at *V*_{int} = 0 V and 1.25 V (NDR). (f) Schematics of the oscillation circuit. (g) Oscillation of 252 kHz at the NDR in the *I*-*V*_{int} curve.

p-type-WS₂ 膜への Ti コンタクト抵抗低減Reduction of Ti/p-type-WS₂ contact resistance

東京科学大学,[○](B) 福田 晃貴, (M2) 寺岡 楓, (M2) ジャン ジェイヒョ, (M2) 伊東 壮真,
(D) 松永 尚樹, 若林 整

[○]Koki Fukuda, Kaede Teraoka, Jaehyo Jang, Soma Ito, Naoki Matsunaga and Hitoshi Wakabayashi,
Institute of Science Tokyo, E-mail: fukuda.k.8257@m.isct.ac.jp

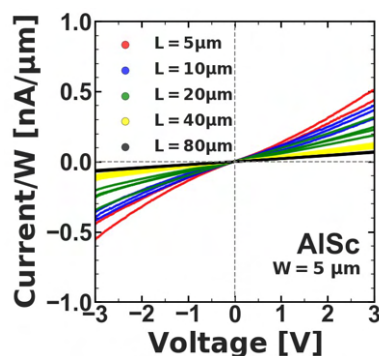
【緒言】遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)膜として知られる二硫化タングステン(WS₂)は、薄膜領域においてバンドギャップを持ち、高移動度であるため、デバイスへの応用が期待されている。WS₂ 膜は n 型動作の報告が多く、その場合仕事関数が 3.84 eV と非常に浅い AlSc はコンタクト抵抗を低減する上で有効的である[1]。実際のデバイス作製においては大気中の酸素による影響で表面が WO_x となり、p 型動作が現れる[2-3]。Ti は AlSc と同様に、仕事関数が 4.33 eV と浅く MoS₂ 膜とのコンタクトにおいては MoS₂ 内の残留酸素を還元して TiO₂ を形成し、Fermi level pinning を抑制する効果から、WS₂ 膜においても WO_x 層を還元し、n 型動作に戻ると考えられる[4]。そこで本研究では WO_x 層の還元と仕事関数の違いによるコンタクト抵抗低減への寄与について調査した。

【方法】WS₂ 膜をスパッタリング法により 350°C で SiO₂(400 nm)/n-Si 基板上に成膜後、硫黄欠陥を充填するために、硫黄雰囲気中でのアニールを行った。次に Transfer Length Method (TLM) 法のチャネル幅を 5, 10, 20, 50 μm とし、Ar プラズマでドライエッチングによりパターンを形成した後、コンタクトのパターンを形成した。その後スパッタリング法により TiN/Al/Ti と TiN/Al/AlSc を *in-situ* でそれぞれ 25/15/10 nm 堆積したのちに F.G. でアニールした。これら 2 サンプルの電流電圧特性を測定し、-3 から 3 V の線形近似でコンタクト抵抗を導出した。

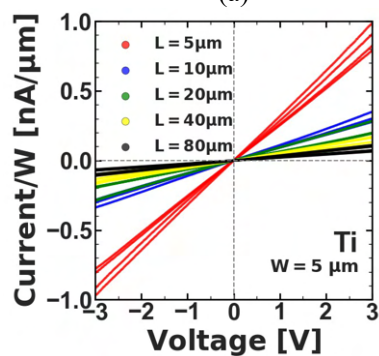
【結果】Ti と AlSc を比較した電流電圧特性を Fig. 1 に示し、コンタクト抵抗とシート抵抗を TLM 法により導出したものを Fig. 2 に示す。AlSc の場合はショットキー特性に近いオーミック特性を示し、Ti の場合は良好なオーミック特性を示した。また、コンタクト抵抗は AlSc に比べて Ti の方が低くなっていることがわかる。これは Ti が WO_x を還元したためであると考えられる。

【結言】本研究により、WO_x により p 型化した WS₂ 膜において AlSc よりも Ti をコンタクト金属とすることで抵抗低減を期待できることがわかった。

【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(JPJ011438)の助成を受けたものである。



(a)



(b)

Fig. 1: Current-voltage characteristics w/ channel width of 5 μm for (a) AlSc and (b) Ti top contacts.

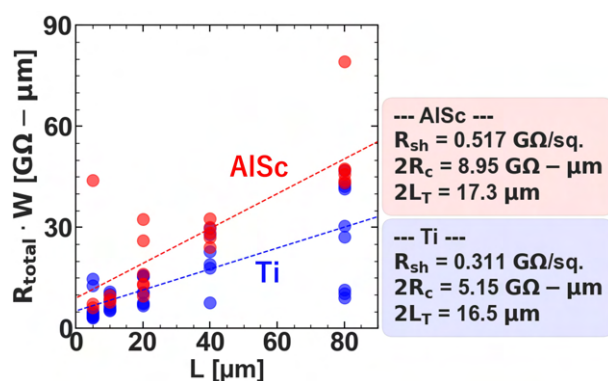


Fig. 2: Total resistance dependence on channel length with channel widths of 5, 10, 20 and 50 μm for Ti and AlSc top contact devices.

【参考文献】

- [1] S. Imai, *et al.*, EDTM, pp.1-3, (2024)
- [2] T. Hamada, *et al.*, EDTM, pp.1-3(2021)
- [3] R. Kato, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26977-26984 (2023)
- [4] S. McDonnell, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 8289-8294 (2016)

[10p-S102-1~9] 17.3 Layered materials

[10p-S102-1]

Observation of Valley Current and Local Gate Control in Bilayer MoS₂

○Yusuke Nakayama¹, Yusuke Nakamura¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Jonathan P. Bird^{1,3}, David K. Ferry⁴, Nobuyuki Aoki¹ (1.Chiba Univ., 2.NIMS, 3.SUNY Buffalo, 4.Arizona State Univ.)

[10p-S102-2]

A trial fabrication of Transistors Utilizing a Graphene Ultra-Short Gate

○Hirai Tanaka¹, Fuminori Sasaki¹, Hideaki Sugino¹, Toshifumi Irisawa², Takeo Matsuki³, Daisuke Ohori⁴, Kazuhiko Endo⁴, Keisuke Atsumi⁵, Kosuke Nagashio⁵, Issei Watanabe⁶, Hirokazu Fukidome¹ (1.RIEC, Tohoku Univ., 2.AIST, 3.Tsukuba Univ., 4.IFS, Tohoku Univ., 5.Tokyo Univ., 6.NICT)

[10p-S102-3]

A WSe₂ Field-Effect Transistor for Monitoring Inactive Gas via Oxidative Surface Modification

○CHEN LI¹, Ramaraj Sakar Ganesh¹, Tabata Hitoshi¹, Daisuke Kiriya¹ (1.Univ. Tokyo)

[10p-S102-4]

Ion-gel-based WS₂/WSe₂ heterostructure light-emitting devices

○Haruki Iwasaki¹, Shuto Goto¹, Soto Hiramatsu¹, Takahiko Endo², Yasumitsu Miyata², Hao Ou¹, Jiang Pu¹ (1.Science Tokyo, 2.NIMS)

[10p-S102-5]

Transistor properties of strained monolayer and stacked WS₂

○Peishan Yu¹, Tenta Kitamura¹, Takao Oikawa¹, Takahiko Endo², Mina Maruyama³, Susumu Okada³, Hiroo Suzuki⁴, Yasuhiko Hayashi⁴, Yasumitsu Miyata², Hao Ou¹, Jiang Pu¹ (1.Science Tokyo, 2.NIMS, 3.Univ. of Tsukuba, 4.Okayama Univ.)

[10p-S102-6]

Stability of high-k dielectric films deposited on MoS₂ wafers

R. Otake¹, S. Li¹, T. Nishimura¹, K. Kanahashi¹, Y. Sakuma², ○Kosuke Nagashio¹ (1.UTokyo, 2.NIMS)

[10p-S102-7]

Gate stack fabrication with resist-free interface on epitaxial monolayer MoS₂ on sapphire substrate

○Tomonori Nishimura¹, Shuhong Li¹, Ryotaro Otake¹, Keisuke Atsumi¹, Yoshiki Sakuma², Takahiro Nagata², Kaito Kanahashi¹, Kosuke Nagashio¹ (1.The Univ. of Tokyo, 2.NIMS)

[10p-S102-8]

Elastic Effect-Driven Suspended and Non-Suspended MoS₂-Based Surface Acoustic Wave Skin Gas Sensors

○(P)Sankar Ganesh Ramaraj¹, Ryo Fujioka¹, Chen Li¹, Daisuke Kiriya¹, H Yamahara¹, H Tabata¹ (1.Univ. of Tokyo)

[10p-S102-9]

Technology of Sb_2Te_3 layered contact fabrication by thermal evaporation method and comparison of the device performance of MoS_2 nMOSFETs

OWENHSIN CHANG¹, T. Sasaki^{1,2}, M. Kim², S. Hatayama¹, Y. Saito^{1,2}, N. Okada¹, T. Endo³, Y. Miyata³, T. Irisawa¹ (1.SFRC, AIST, 2.Tohoku Univ., 3.NIMS)

二層 MoS₂ を用いたバレー流観測と局所ゲート制御

Observation of Valley Current and Local Gate Control in Bilayer MoS₂

千葉大物質¹, 物材機構², バッファロー大³, アリゾナ州立大⁴ ○中山 祐輔¹, 中村 優友¹,

渡邊 賢司², 谷口 尚², Jonathan P. Bird^{1,3}, David K. Ferry⁴, 青木 伸之¹

Chiba Univ.¹, NIMS², SUNY Buffalo³, Arizona State Univ.⁴ ○Yusuke Nakayama¹, Kei Takahashi¹

Yusuke Nakamura¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Jonathan P. Bird^{1,3}, David K. Ferry⁴, and

Nobuyuki Aoki¹

E-mail: n-aoki@faculty.chiba-u.jp

二次元層状半導体である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC) は、その単層では結晶構造の空間反転対称性が破れていることから、キャリアはベリー曲率を持ち、外部磁場がなくても異常速度が生じる。また、単層 TMDC の逆格子空間における K 点と K' 点のバレーのキャリアはそれぞれ異符号のベリー曲率を持つため 2 つのバレーのキャリアは互いに逆方向に軌道が曲がる。この現象をバレーホール効果といい、ホールバー形状の素子においてバレーホール効果が発生すると正味の電荷の流れを伴わないバレーの流れ（バレー流）が生じる[1]。一方で、二層 TMDC では、空間反転対称性が守られている事から、ベリー曲率が 0 となるが、ゲート電圧をかけることにより、垂直電場が印加され、二層 TMDC の空間反転対称性が破られる報告もある。そこで本研究では、二層 MoS₂ を利用し、バレー流の発現を試みるとともに、単層におけるバレー流の振る舞いと比較検討を行う（Fig. 1）。特に、我々は、単層 MoS₂ のホールバー素子に対して、スプリットゲート構造を導入することで、バレー流と量子構造との競合現象に関心をもって研究を進めてきた。

量子ポイントコンタクト（QPC）構造では、従来の高移動度基板での QPC の研究で得られてきた伝導度の量子化現象に類似した階段状の変化が非局所電圧において観測され、報告してきた。今回は、二層 MoS₂ を用いたホールバー素子にスプリットゲート構造を導入した試料を作製し、これまでの単層 MoS₂ のホールバー素子で得られた結果との共通点と相違点からバレー流の量子化現象の理解に向けて議論を行う。

本研究では、バレーホール効果を観測するために、二層 MoS₂ を h-BN で挟み、グラファイトをバックゲートとして利用したホールバー構造の電界効果トランジスタを作製した（Fig. 2）。スプリットゲートはホールバー上に 100 nm 幅で作製され、バレー流を静電的に閉じ込める役割を果たしている。フォノン散乱やバレー間散乱を抑えるため、素子を ³He クライオスタットで冷却し、二層バレーホール効果により発生する非局所電圧の観測を行い、バイアス電圧、温度や接触抵抗にどのように依存するのかなどについて、これまでに発表した結果と対比しながら、議論する。

[1] Zefei Wu et al., Nature Comm. **10**, 611 (2019).

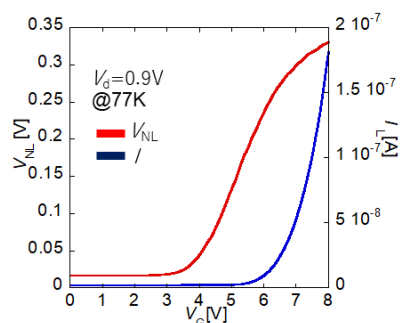


Fig.1 Gate voltage dependence of the nonlocal voltage in bilayer MoS₂

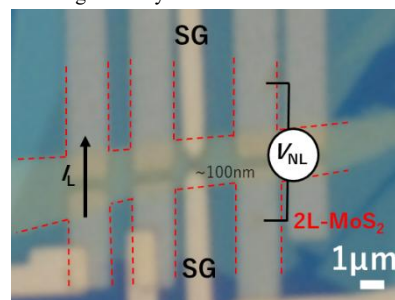


Fig.2 Optical microscope image of bilayer MoS₂ field-effect transistor

グラフェン超極短ゲートを用いたトランジスタの試作

A trial fabrication of Transistors Utilizing a Graphene Ultra-Short Gate

東北大通研¹, 産総研², 筑波大³, 東北大流体研⁴, 東京大学⁵, 情報通信研究機構⁶

○田中陽来¹, 佐々木文憲¹, 杉野秀明¹, 入沢寿史², 松木武雄³, 大堀大介⁴,
遠藤和彦⁴, 渥美圭脩⁵, 長汐晃輔⁵, 渡邊一世⁶, 吹留博一¹

RIEC, Tohoku Univ.¹, AIST², Univ. of Tsukuba³, IFS, Tohoku Univ.⁴, Univ. of Tokyo⁵, NICT⁶

○Hirai Tanaka¹, Fuminori Sasaki¹, Hideaki Sugino¹, Toshifumi Irisawa², Takeo Matsuki³, Daisuke Ohori⁴,
Kazuhiko Endo⁴, Keisuke Atsumi⁵, Kosuke Nagashio⁵, Issei Watanabe⁶, Hirokazu Fukidome¹

E-mail: hirokazu.fukidome.e7@tohoku.ac.jp

GAA 以降の次世代 IC の実現には、ゲートのシングル・ナノレベルの極短化およびチャネルの 1 nm 程度の極薄化が不可欠である。しかし 3 nm 以下の膜厚では、Si のキャリア移動度が激減する。ゆえに、MoS₂ や WS₂ 等の二次元半導体結晶が次世代半導体材料として注目されている。我々は、WS₂ とグラフェンの直交的な結晶成長により、劈開・転写法を用いない、グラフェン極短ゲート構造の作製に成功した[1]。今回は、グラフェン極短ゲート構造を用いたトランジスタの試作について発表する。

試料は、次のように作製した。SiC 基板上的エピ成長グラフェン上に Al 薄膜及び Ni 層を成長させて、Ni をハードマスクとして反応性イオンエッチング (RIE) により微細段差を形成することで RIE グラフェン超薄膜ゲート構造を作製した。次に、CVD 成長させた単層 MoS₂ をチャネルとして極短ゲート構造へ転写法により堆積させた。最後に、基板表面に対し一定の角度で Bi/Au を電子ビーム蒸着法により斜め蒸着を行い、ドレイン、ソース電極を形成した。

転写後の MoS₂ 膜を断面 TEM 及び Raman 分光により観察した。図 1(a)に、明視野の断面 TEM 像を示す。平坦な SiC 上に二層グラフェンが形成されており、その端が平坦部と段差の境に存在していることが観察された。さらに、MoS₂ 膜が段差部・平坦部双方の最表面に分子層厚の層状構造として観察されている。図 1(b)(c)に示す Raman マッピング像から、SiC 基板上に転写された単層 MoS₂ の存在が確認された。このゲート・スタック構造を基に、現在、我々はグラフェン極短ゲート構造を有する MoS₂ トランジスタを試作しているところである(Fig. 2)。詳細は、発表において述べる予定である。

【参考文献】 [1] 杉野他, 2024 年春季応用物理学会 24p-1BJ-9.

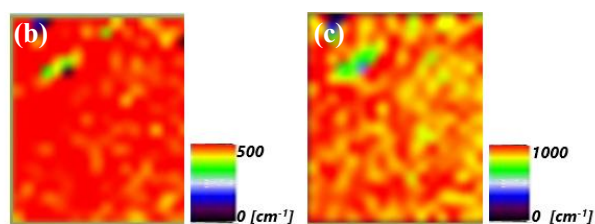
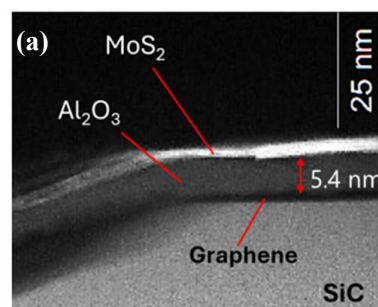


Fig.1 (a)Cross-sectional TEM image

Raman mapping images of MoS₂ (b)E_{2g}, (c)A_{1g}

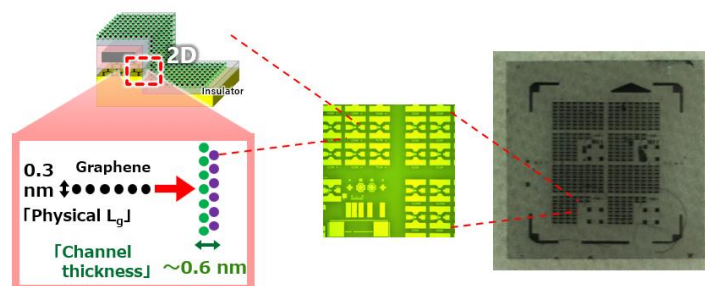


Fig.2 Transistor with Graphene Ultra-Short Gate and its conceptual diagram

A WSe₂ Field-Effect Transistor for Monitoring Inactive Gas via Oxidative Surface Modification

○Chen Li¹, Ramaraj Sakar Ganesh¹, Hitoshi Tabata¹, Daisuke Kiriya¹ (Univ. of Tokyo¹)

[Introduction] Two-dimensional (2D) layered materials have significantly advanced field-effect transistors (FET) sensors due to their unique properties, as **Figure 1**

shown.^[1] These FET-type sensors exhibit major advantages in the field of gas sensing, including miniaturization, low power consumption, and CMOS compatibility. Acetone in breath gas is considered a vital

biomarker for diagnosing diabetes. However, acetone is hard to detect due to its stable structure and weak electron transfer. To address this, we designed a FET sensor with a heterogeneous structure by oxidizing WSe₂ surface, which provides plenty of active sites for acetone molecule absorption and enables low concentration acetone detection.

[Experiment] Firstly, the WSe₂ fake was mechanically exfoliated using the Scotch-tape method onto silicon dioxide substrate. Ti/Au was deposited as the source/drain electrodes via thermal evaporation. Oxidation treatment was conducted onto WSe₂ surface, forming a thin WO_x layer with O²⁻ which is considered as a sensitive film to acetone molecules (C₃H₆O), as **Figure 2** shown. The WO_x/WSe₂ FET sensor structure is fabricated to monitor acetone molecules.

[Results and discussion] The surface roughness of WSe₂ increase by ~ 0.45 nm after oxidation treatment, which is consistent with the thicknesses of WO_x on WSe₂, as **Figure 3** shown. The Raman spectra of WSe₂ come out both peak 699 cm⁻¹ and 807 cm⁻¹ from **Figure 4** shown, indicating WO_x layer generated after the oxidation treatment. The dynamic sensing performance toward acetone gas exposure, a response value of 145%.

[Conclusion] The sensitive layer WO_x to acetone was generated by the oxidation, fabricating a WO_x/WSe₂ FET gas sensor with heterojunction. The gas sensor is able to monitor acetone gas, realizing a 145% response at room temperature.

[Reference] 1) J. Zhang, *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. 2021, 23, 15420–15439.

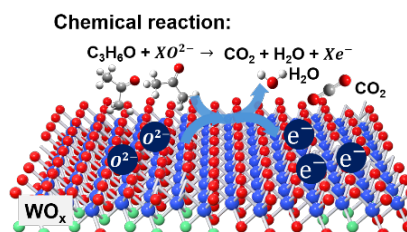
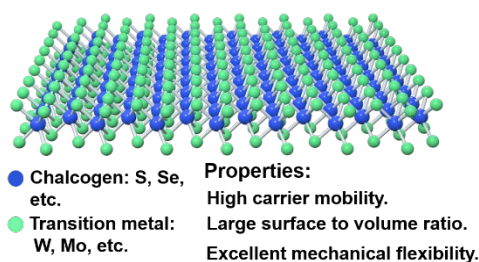


Figure 2. Schematic of the WO_x surface reaction mechanism with acetone molecule.

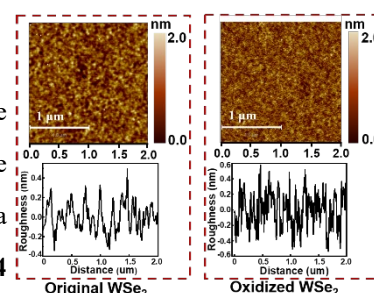


Figure 3. AFM images of the WSe₂ surface before and after oxidation.

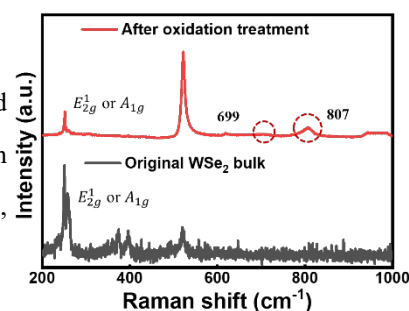


Figure 4. Raman spectra of WSe₂ bulk before/after the oxidation treatment.

イオンゲルを用いた WS₂/WSe₂ ヘテロ構造発光デバイス

Ion-gel-based WS₂/WSe₂ heterostructure light-emitting devices

東京科学大理¹, NIMS²

○岩崎 春樹¹, 後藤 脩斗¹, 平松 奏人¹, 遠藤 尚彦², 宮田 耕充², 欧 昊¹, 蒲 江¹

Science Tokyo¹, NIMS²

○Haruki Iwasaki¹, S. Goto¹, S. Hiramatsu¹, T. Endo², Y. Miyata², H. Ou¹, J. Pu¹

E-mail: pu@phys.sci.isct.ac.jp

原子層物質同士を積層させたファンデルワールスヘテロ構造では、原子層間の相互作用により様々な光物性が明らかになっている。代表的なものとして、原子層をまたいで励起子を形成する層間励起子があり、長寿命な発光や量子物性を活かした光デバイスの創製が期待されている[1]。現状、層間励起子の観測は光励起発光 (PL) のによる観測・評価が主であり、デバイスにおける電流励起発光 (EL) は未だ僅かである[2,3]。一般に、層間励起子 EL を観測するためにはヘテロ積層構造も用いた発光デバイスを作製する必要があり、複雑なゲート構造やリソグラフィーが不可欠となる。そこで本研究では、電解質を用いた発光デバイス構造を導入し[4]、簡便かつ簡易な手法でファンデルワールスヘテロ発光デバイスの作製し、そのデバイス特性と EL 特性を評価した。

まず、化学気相成長した WSe₂と WS₂を小さなねじれ角で重ね、次に WSe₂と WS₂部分にそれぞれ金を蒸着して電極を作製した。最後、イオン液体と高分子を混合したイオンゲルを塗布した。作製したデバイスに電圧を印加すると、イオンの再配列により WSe₂と WS₂部分がそれぞれ p 及び n ドープされ、ヘテロ界面を跨いだ p-n 接合が形成される。実際に、デバイスに 4.3V の電圧印加した時から、WSe₂と WS₂の界面付近で発光を観測できた (図 1)。測定したデバイスの電流電圧特性を図 2 に示す。このデバイスでは、電圧を 2 ~ 4V 印加したとき (領域I : 発光なし) と 4V ~ 4.8V 印加したとき (領域II : 発光領域) では異なる振舞いをしており、特徴的なデバイスの駆動メカニズムが示唆された。また、このような精密ヘテロ積層構造において、hBN (窒化ホウ素) を下地に導入、または hBN でカプセル化した発光デバイスの作製にも取り組み、EL スペクトルの温度依存性や層間励起子発光の可能性も検証した。

[1] Y. Liu *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2107138 (2022)

[2] J. S. Ross *et al.*, *Nano Lett.* **17**, 638 (2017)

[3] J. Binder *et al.*, *Nat. Commun.* **10**, 2335 (2019)

[4] J. Pu *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2203250 (2022)

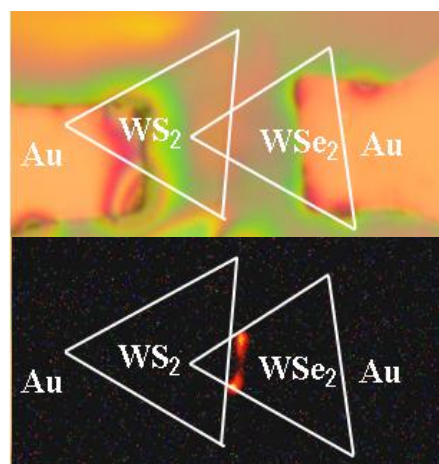


図1

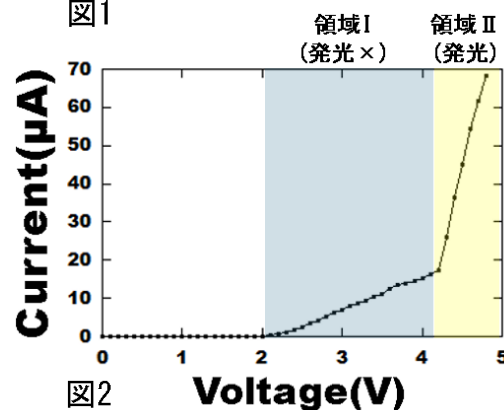


図2

歪み印加した単層及び積層 WS₂ トランジスタの電気伝導特性

Transistor properties of strained monolayer and stacked WS₂

科学大理¹, NIMS², 筑波大数理³, 岡大環境自然⁴

〇于 沛杉¹, 北村 天太¹, 及川 敬夫¹, 遠藤 尚彦², 丸山 実那³, 岡田 晋³, 鈴木 弘朗⁴

林 靖彦⁴, 宮田 耕充², 欧 昊¹, 蒲 江¹

Science Tokyo.¹, NIMS², Univ. of Tsukuba³, Okayama Univ.⁴

〇Peishan Yu¹, Tenta Kitamura¹, Takao Oikawa¹, Takahiko Endo², Mina Maruyama³,

Susumu Okada³, Hiroo Suzuki⁴, Yasuhiko Hayashi⁴, Yasumitsu Miyata², Hao Ou¹, Jiang Pu¹

E-mail: pu@phys.sci.isct.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) 及びその積層構造は、優れた機械的強度を有するため、歪み効果により結晶構造・対称性及び電子・光物性を大きく変調できる特徴がある。実際、歪みによるバンドギャップ変化に起因した光変調が実験的に示されており、バンド曲率変化によるトランジスタの性能向上も理論予測されている[1]。また、最近我々は二層 TMDC において、積層面に生じるモアレパターンを歪みにより構造制御可能であることを見出し、モアレポテンシャルの変調に起因した新物性/機能の開拓も期待できる[2]。このためには、単層 TMDC 及び積層 TMDC において、歪み印加・制御可能なデバイスを作製し、その電気伝導特性の解明が不可欠である。そこで本研究では、単層 WS₂ と小さなねじれ角で積層した二層 WS₂ を用いて、ゲル状電解質による柔軟なトランジスタ構造を導入することで、電気伝導特性の歪み依存性の評価を行った。

化学気相成長した三角形の単層 WS₂ を、予め電極をパターンニングした柔軟な基板上に転写し、イオン液体と高分子を混合したイオンゲルをスピコート成膜した。また、同様な構造を 0 度に近い角度で積層した二層 WS₂ についても作製した。これらのデバイスにおいて、基板を湾曲させて歪みを印加しながら、結晶方位 (Armchair 及び Zigzag 方向) に対するトランジスタ特性の測定を行った。その結果、単層 WS₂ (図 1) と積層 WS₂ (図 2) とともに、歪み印加に対してしきい値電圧と移動度の系統的な変化が明らかになった。これは、歪みによるバンド構造の変化に起因していると考えられ、理論によるバンド計算との比較検証も行った。さらに、歪み印加した積層 WS₂ において、モアレパターンの直接観測評価も行い、モアレポテンシャル変調による寄与も考察する。

[1] Y. Qi, *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2205714 (2022)

[2] H. Ou, *et al.*, *Small.* 2407316 (2025)

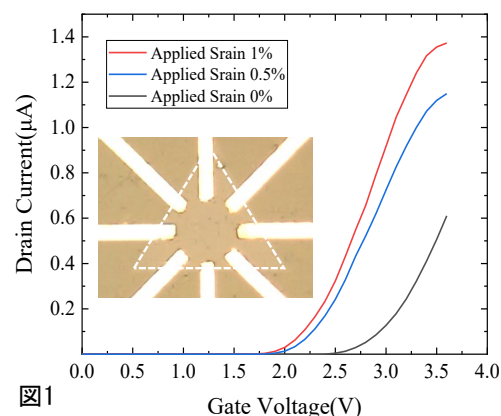


図1

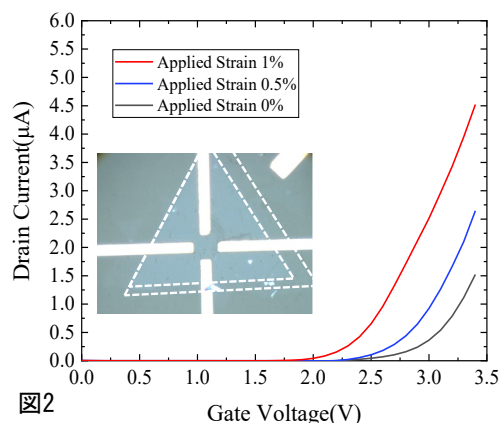


図2

MoS₂ ウエハー上 high-k 堆積で理想的な界面形成は可能か？

Stability of high-k dielectric films deposited on MoS₂ wafers

¹東大, ²NIMS 大竹亮多郎¹, 李曙紅¹, 西村知紀¹, 金橋魁利¹, 佐久間芳樹², 〇長汐晃輔¹

¹UTokyo, ²NIMS, ¹R. Otake, ¹S. Li, ¹T. Nishimura, ¹K. Kanahashi, ²Y. Sakuma, ¹K. Nagashio

E-mail: nagashio@material.t.u-tokyo.ac.jp

緒言 将来的な 2D ナノシート構造においては、等価酸化膜厚(EOT)で 0.5 nm が要求される。これまでに我々は、high-k 酸化膜トップゲートにおいて、物理膜厚を 3.5 nm と極薄化することで 0.94 nm の EOT を達成した一方で、時間経過に伴う high-k 膜の誘電特性の劣化が明らかとなった。一般的に微小結晶からの剥離・転写によりデバイスが作製されるため、電気特性以外での評価や転写プロセスの影響の切り分けが困難であり、詳細な理解が進んでいない。本研究では、2 インチサファイア基板上に全面成長した単層 MoS₂ ウエハーを用い、転写プロセスの影響を排除した大面積 high-k/MoS₂ 積層構造を作製し、光学特性評価により MoS₂ 上 high-k 膜の経時特性変化を調べた。

実験方法 Sapphire 基板上 MoS₂ ウエハー、及びそれを SiO₂/Si 基板上に転写した膜上に high-k 膜 (HfO₂ 10 nm/Er₂O₃ 1 nm) を堆積し、X 線反射率法 (GIXR) 及び分光エリプソメトリーを用いて high-k 膜の屈折率と密度を評価した。また比較試料として MoS₂ を成長させていない Sapphire 基板上にて同様に high-k 膜を堆積し評価を行った。

結果及び考察 分光エリプソメトリーにより解析した各基板上的 high-k 膜における屈折率の入射光波長依存性を Fig. 1a に示す。MoS₂ ウエハー上の high-k 膜については、800~1700 nm の測定波長範囲で屈折率はほぼ一定で 1.9 程度となる。これは Sapphire 基板上における high-k 膜の屈折率、及び HfO₂ 薄膜の屈折率の報告値と凡そ一致する。一方で MoS₂ 転写膜上の high-k 膜については、屈折率が減少する解析結果が得られた。これは転写プロセス時のレジスト残渣 (Fig. 1b) が high-k 堆積により変化したために、high-k/MoS₂/SiO₂ 積層構造が解析モデルより乖離したことに由来するものと考えられる。

緒言で述べたように、SiO₂/Si 基板に転写した MoS₂ 膜上に high-k 膜を堆積して作製されたトップゲート型デバイスにおいて、high-k 膜の誘電率は経時劣化する (Fig. 2)。一方、本研究で MoS₂ ウエハー上及び Sapphire 基板上に直接堆積した high-k 膜の密度を GIXR により求めると、堆積から約 110 日後まで変化が見られず、Clausius-Mossotti の関係式に従えば、誘電率の経時劣化が抑制されていることがわかる。以上より、high-k 膜の経時劣化は、high-k 堆積によるレジスト残渣の空間的変化により引き起こされたと示唆される (Fig. 3)。レジストフリープロセス又は MoS₂ 膜上に high-k 膜を直接堆積するゲートファーストプロセスを適応することで、経時的に安定な high-k ゲートスタック形成が可能である。

【参考文献】 S. Li, *et al.*, ACS mater. lett., 2025, 7, 5, 1993-2001.

【謝辞】 本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業(JPMJMI22708192)の支援を受けた。

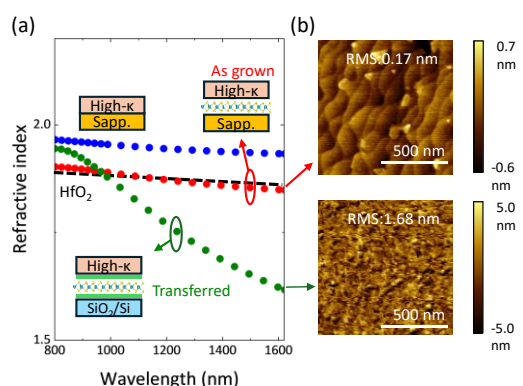


Fig. 1 (a) high-k 膜の屈折率の波長依存性.
(b) 成長直後及び転写後の MoS₂ の AFM.

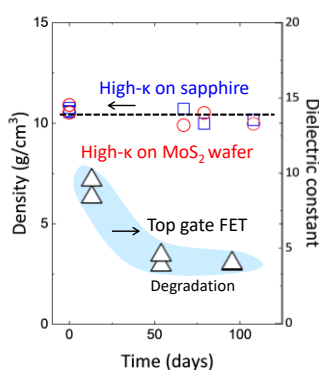


Fig. 2 密度及び誘電率の経時変化.

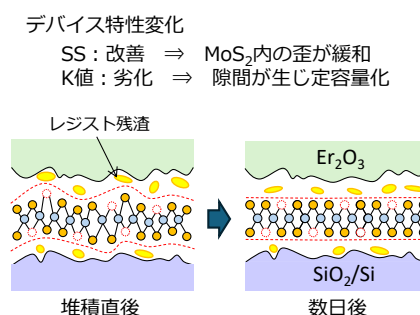


Fig. 3 high-k 堆積後の経時変化の模式図.

サファイア基板上単層 MoS_2 へのレジストフリー界面ゲートスタック形成

Gate stack fabrication with resist-free interface on epitaxial monolayer MoS_2 on sapphire substrate

東大院工¹, NIMS²

○西村知紀¹, 李 曙紅¹, 大竹亮多郎¹, 渥美圭修¹, 佐久間芳樹², 長田貴弘², 金橋魁利¹, 長汐晃輔¹

The Univ. of Tokyo¹, NIMS²

○T. Nishimura¹, S. Li¹, R. Otake¹, K. Atsumi¹, Y. Sakuma², T. Nagata², K. Kanahashi¹ and K. Nagashio¹

E-mail: nishimura@material.t.u-tokyo.ac.jp

【研究背景】近年サファイア基板上に高品質な単層エピタキシャル MoS_2 の大面積成長が実現し、従来困難であった素子間のバラつき特性を抑えた安定なデバイスプロセス・特性の評価が可能となりつつある[1]。一方応用展開を見据えたゲートスタックの設計には、 MoS_2 表面への直接レジスト塗布等に伴う有機物残渣がゲート絶縁膜特性に与える影響が懸念されており、これを解消するプロセスの確立はラボスケールの段階においても極めて重要である。本研究では MoS_2 上にレジストを直接塗布しないハードマスクを用いたレジストフリー界面プロセスを構築し、サファイア基板上にエピ成長した単層 MoS_2 に対して high-k トップゲートを有する FET 及びキャパシタを作成しその特性を評価した。

【実験方法】まずはハードマスクを熱力学的観点から MoS_2 を還元しない単元素材料より検討し、 MoS_2 との反応を Raman 分光や AFM により評価した。ハードマスク材として Ge を選択し、 MoS_2 へのコンタクト電極として NiGe_x (Ge 上 Ni 成膜 + 熱処理 (250°C 30 min) により形成)、ゲート絶縁膜には Er_2O_3 (酸素雰囲気中 (10^{-2} Pa) での Er 蒸着) + HfO_2 (ALD 成膜 200°C)、ゲート電極には Au を使い、FET 及びキャパシタを作成・評価した。

【結果・考察】単体元素 M による還元反応 $\text{MoS}_2 + 2x/y \text{ M} \Rightarrow \text{Mo} + 2/y \text{ M}_x\text{S}_y + \Delta G$ における生成自由エネルギーの変化(図 1)より、 MoS_2 と反応しないマスク材として Ge, Bi 等が適していると分かる。実際、適したマスク材では堆積・剥離前後で Raman スペクトルが変化しないが、適さないマスク材では剥離後にピーク半値幅の増大や禁制ピーク(E_{1g})の出現を生じ、 MoS_2 の構造変化が示唆された(図 2)。また AFM 像においても適さないマスク材の剥離後には明らかな表面形状の変化が確認された。

熱力学的条件に加え、 MoS_2 にダメージの少ない水でエッチング可能な Ge をマスク材として作成した FET 特性を図 3(a)に示す。従来のレジスト残渣が残るプロセスと比較して明瞭な on/off 特性が安定して得られており、レジスト残渣等によるドーピング効果が除かれたものと考えられる。しかしながらキャパシタより得られた C-V 特性(図 3(b))には低周波数帯において空乏化に伴う容量低下がみられず、 MoS_2 /サファイア基板界面を含め依然高い界面準位密度が存在していることが示された。一方、酸化膜容量(high-k 誘電率)の経時的な減少は 2 週間後においてもみられず、この劣化がレジスト残渣に起因する可能性が改めて示された。

今後 MoS_2 を含む TMDC 上のゲートスタックを設計するに当たり、このようなプロセスの適用によりその本質を議論可能となることが期待される。

【謝辞】本研究の一部は CREST(JPMJCR24A3), JST 未来事業(JPMJMI22708192), JSPS 科研費 25K07845, 23K13622 の支援を受けた。

【参考文献】[1] 渥美ら, 2024 春季応用物理学会, 25a-71B-1.

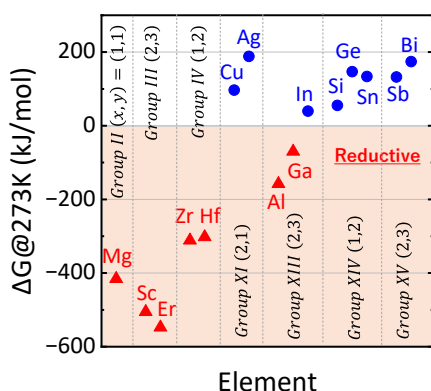


図 1 MoS_2 還元前後でのギブスの自由エネルギーの変化 ΔG .

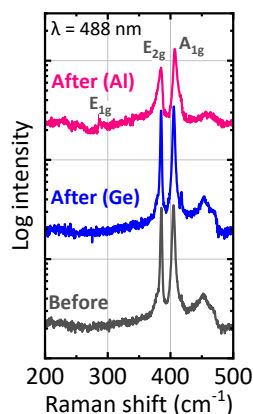


図 2 マスク材堆積・剥離前後における単層 MoS_2 の Raman スペクトル.

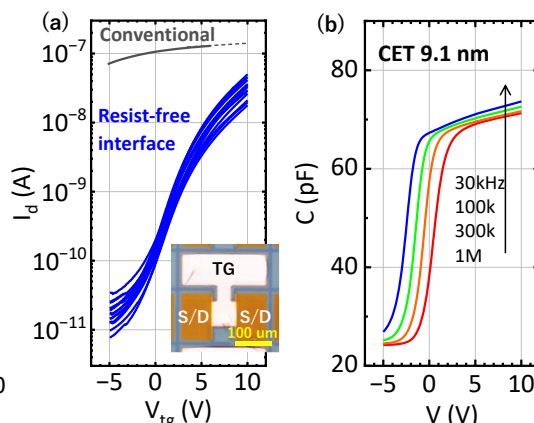


図 3 サファイア基板上単層 MoS_2 にレジストフリー界面プロセスにて作成した(a)FET の I_d - V_g 特性と(b)キャパシタの C-V 特性.

Elastic Effect-Driven Suspended and Non-Suspended MoS₂-Based Surface Acoustic Wave Skin Gas Sensors

Univ. of Tokyo ¹, (P) Sankar Ganesh Ramaraj ¹, Ryo Fujioka ¹, Chen Li ¹, Daisuke Kiriya ¹, H. Yamahara ¹, H. Tabata ¹

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

Rapid detection of volatile organic compounds (VOCs) emitted from skin ducts serves as a powerful, non-invasive approach for the early diagnosis of various human diseases [1]. The skin releases gas molecules such as acetone, ammonia (NH₃), hydrogen sulfide (H₂S), and a variety of VOCs, which are recognized as key biomarkers for conditions including diabetes, asthma, renal disorders, halitosis, and lung cancer [2]. Among emerging sensing materials, molybdenum disulfide (MoS₂) has attracted considerable attention due to its unique combination of semiconducting behavior, intrinsic piezoelectricity in monolayer form, and high chemical reactivity toward various gas molecules. MoS₂ exhibits a moderate Young's modulus (~270 GPa), offering good mechanical stability while maintaining flexibility suitable for integration with acoustic wave devices. Its piezoelectric properties, which arise in non-centrosymmetric monolayers, make it particularly compatible with surface acoustic wave (SAW) platforms, enhancing wave-matter interactions in sensing configurations [3]. In this work, we present both experimental and simulation studies of a suspended chemical vapor deposition (CVD)-grown MoS₂-based SAW sensor operating in Love mode for the real-time detection of acetone gas under ambient conditions.

Figure 1a shows the Raman analysis of larger and selectively exfoliated MoS₂ on the SiO₂/LiTaO₃ substrate using an Au/Cr surface. We observe that both films exhibit two characteristic Raman peaks of MoS₂: the E_{2g}^1 mode at approximately 386 cm⁻¹ and the A_{1g} mode at around 405 cm⁻¹. The separation between these Raman peaks, $\Delta\lambda = 19$ cm⁻¹, is significantly smaller indicating the presence of a monolayer or few layer MoS₂ structure. The fabricated MoS₂ on the SiO₂/LiTaO₃ of the SAW sensor was then subjected to waveform analysis using a VNA instrument. We systematically examined the SAW waveforms generated under varying acetone concentrations at room temperature. Figure 1(b) presents the center frequency response of the MoS₂-SAW sensor upon exposure to acetone gas molecules. A rapid positive shift in the center frequency is observed, indicating a change in the effective Young's modulus due to the adsorption of acetone molecules onto the MoS₂ surface. Figure 1(c) shows the sensor's response to both acetone and ethanol gases. The MoS₂-based sensor demonstrates effective and selective sensing performance toward acetone gas molecules at room temperature. The MoS₂-based SAW sensor exhibits two distinct sensing mechanisms. At low acetone concentrations, the response is dominated by the elastic effect, where gas adsorption alters the mechanical properties (e.g., stiffness) of the MoS₂ layer, causing a frequency shift without significant mass change [4]. In 2D materials like MoS₂, even minor chemical interactions can impact lattice dynamics. At higher concentrations, mass loading becomes dominant as more gas molecules adsorb onto the surface, slowing acoustic wave propagation and causing a larger frequency shift. The detailed sensing mechanism and gas adsorption behavior will be discussed during the conference presentation.

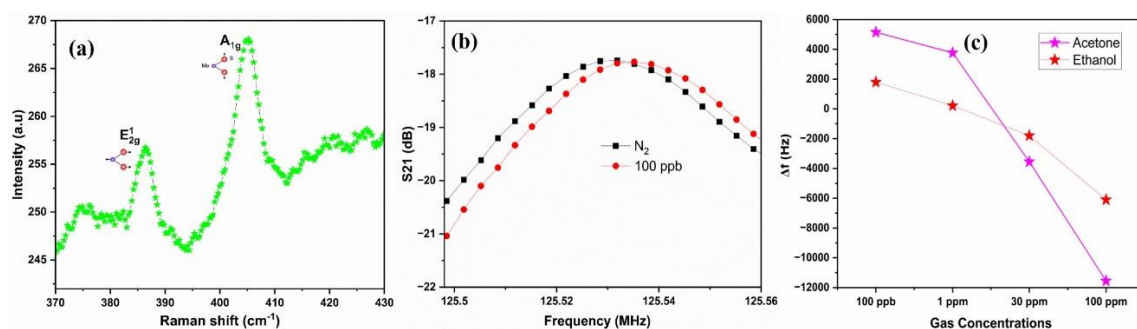


Figure 1 (a) Raman analysis of non-suspended MoS₂, (b) Gas sensing analysis of MoS₂-SAW sensor 100 ppb acetone gas molecules, (c) Frequency shift towards different concentrations ethanol and acetone gas molecules.

Acknowledgments: This research is 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, [4] Zhou, et al., ACS sens., 2025, 10, 2, 804–813.

抵抗加熱蒸着法による Sb_2Te_3 層状膜コンタクトの作製技術 と MoS_2 nMOSFETs の性能比較

Technology of Sb_2Te_3 layered contact fabrication by thermal evaporation method
and comparison of the device performance of MoS_2 nMOSFETs

産総研 SFRC¹、東北大²、物材機構³ ○張文馨¹、佐々木俊哉^{1,2}、金美賢²、畑山祥吾¹、
齊藤雄太^{1,2}、岡田直也¹、遠藤尚彦³、宮田耕充³、入沢寿史¹

SFRC, AIST¹, TU², NIMS³ °W. H. Chang¹, T. Sasaki^{1,2}, M. Kim², S. Hatayama¹,
Y. Saito^{1,2}, N. Okada¹, T. Endo³, Y. Miyata³ and T. Irisawa¹

°E-mail: wh-chang@aist.go.jp

【背景】

これまでに、我々は Sb_2Te_3 層状膜コンタクトを用いて、高性能 MoS_2 nMOSFETs を実証してきた[1]。しかしながら、スパッタ法で形成した Sb_2Te_3 はリフトオフする際に電極側壁に残渣が残しやすい(図 1(a))。現時点、これは短チャネル(チャネル長 < 100 nm)デバイスの作製に対して、支障があることがわかった。本研究では、この課題を打開するため、抵抗加熱蒸着法を用いて MoS_2 上 Sb_2Te_3 のコンタクト形成を試みた。コンタクト電極は異なる成膜法で作製した MoS_2 nMOSFETs のデバイス性能も比較したので報告する。

【結果および考察】

図 1(b)で示すように、抵抗加熱蒸着法で形成した Sb_2Te_3 コンタクトの側壁が比較的にシャープであり、スパッタ法で形成したものと比べて、金属・レジスト残渣が残りにくいことを確認した。異なるコンタクト電極成膜法による単層 MoS_2 への影響を調べるため、図 2 に膜厚が約 5 nm Sb_2Te_3 成膜前後のラマンスペクトルを示す。半値全幅(FWHM)とピーク位置を比した結果、抵抗加熱蒸着法で成膜した Sb_2Te_3 は MoS_2 に殆どダメージが入っていないことがわかった。

図 3 に異なる成膜法で作製した Sb_2Te_3 電極を有する MoS_2 nMOSFETs の I_D - V_G 電気特性の比較を示す。両方とも 6 桁以上のオンオフ比を達成した。オン電流に関して、蒸着 Sb_2Te_3 コンタクトはスパッタ Sb_2Te_3 コンタクトに遜色ない性能が得られ(図 4)、低コンタクト抵抗の実現が示唆される。一方で、明らかに劣化した SS は MoS_2 と裏面 SiO_2 界面の欠陥が起因するものと考え、さらなる MoS_2 形成方法の改善が必要である。

【参考文献】

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

【謝辞】本研究は、JST-MIRAI (JPMJMI22708192)、JST FOREST Program (JPMJFR213X)、科研費 (JP21H05232, JP21H05234, JP22H04957)、JST CREST(JPMJCR23A4)の助成を受けて実施された。

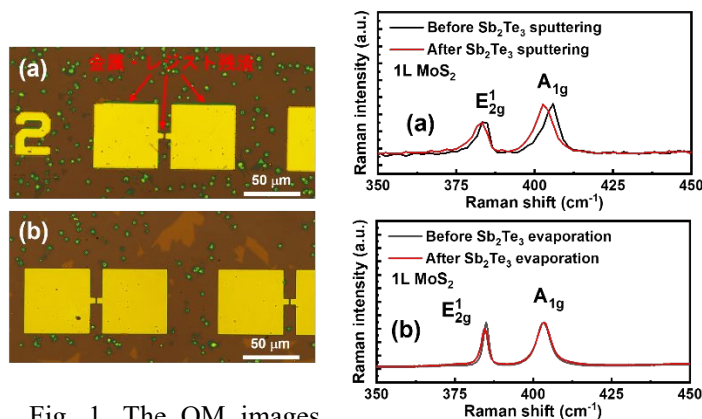


Fig. 1. The OM images for Sb_2Te_3 contacts after the lift-off process on MoS_2 fabricated by (a) sputtering or (b) thermal evaporation.

Fig. 2. Raman spectra of 1L MoS_2 before and after 5-nm-thick Sb_2Te_3 deposition by (a) sputtering or (b) thermal evaporation.

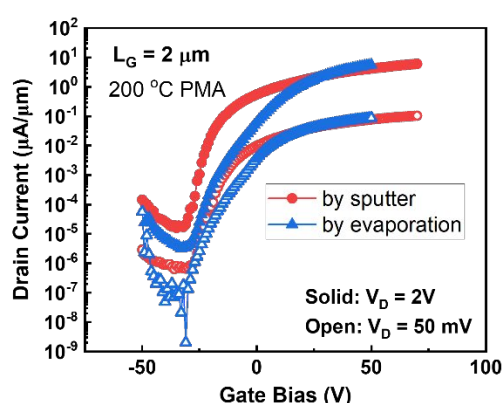


Fig. 3. Comparison of I_D - V_G transfer curves of MoS_2 nMOSFETs with Sb_2Te_3 contacts fabricated by sputtering and thermal evaporation after 200 °C annealing.