氏　　名	河合（カワイ）　英輝（ヒデキ）
所　　属	理工学研究科　物理学専攻
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	理工博　第224号
学位授与の日付	平成29年3月25日
課程・論文の別	学位規則第4条第1項該当
学位論文題名	Physical Properties of Electric-Field-induced Conductive State in Nanotube Networks ナノチューブネットワーク系における電界誘起伝導状態の物性(英文)
論文審査委員	主査　准教授　柳　和宏 委員　教　授　真庭　豊 委員　准教授　松田　達磨 委員　教　授　竹延　大志(名古屋大学)

【論文の内容の要旨】

直径 1nm~10nm のチューブ構造を持つナノチューブ構造物質（単層カーボンナノチューブ(SWCNTs)や二硫化タングステンナノチューブ(WS_2NTs)）は、円筒方向の量子化条件や軸方向の一次元性を反映した特異な電子構造（状態密度の発散点（ファンホーブ特異点、vHS)）を有する一次元電子系物質である。それらは比較的強いファンデルワールス力によってバンドル化し、結果として、マクロなネットワークを形成する。このようなネットワークは、大面積化が容易に可能という利点があるため、デバイス応用に多く用いられる。よって、このようなナノチューブ系がネットワークを形成している状況下において、それがどのような伝導を示し、またどのような物性が現れるのか？を正確に理解することは、極めて重要な課題となっている。

例えば、一次元電子系は、表面散乱による熱伝導率の低下やファンホーブ特異点における状態密度の急激な変化に由来して熱電変換能の ZT 値が増大することが予想されている。その結果、これらナノチューブ系は、近年、高性能な熱電材料としても注目を集めており、ネットワーク系の熱電物性の報告はいくつかなされている。しかしながら、ナノチューブネットワーク系が示すことが可能な熱電特性は、正確に理解できているとは到底言えない状態であった。なぜなら、一次元電子系の熱電特性は、フェルミレベルの位置に大きく依存するが、既報の論文は大概、ある特定のフェルミレベルの位置での熱電特性しか議論できていないからである。ナノチューブネットワーク系の熱電変換能を正確に理解する為に

は、ネットワークを構成する材料の電子構造、そのフェルミレベルの位置、熱電特性の三者の理解が必要不可欠であるが、材料の不均一性やキャリア注入の困難さから殆ど分かっていない状況であった。

そこで本研究においては、電解液ゲーティング法と呼ばれる手法を用いてナノチューブネットワーク系のフェルミレベル制御を行い、ネットワーク系の伝導を制御しつつ、且つ、熱電特性を解明することを目的に研究を行った。同手法は分子 1 個分の厚みを持つ電気二重層と呼ばれるキャパシターを試料表面に形成する事により試料に対して 10^{14} 個/cm^2 程度の高密度キャリア注入が可能な技術である。また同手法を用いる事でキャリア注入量を外部の電界により連続的に制御する事が可能である。更にナノチューブ表面に電気二重層が形成される為、バックゲート法とは異なり、ネットワークを形成するすべてのナノチューブのフェルミレベルを制御可能という利点があった。この技術を用いて著者らは電子構造を選択した SWCNTs ネットワークのゼーベック係数のフェルミレベル依存性を測定し、SWCNT ネットワーク系の熱電特性の全貌を明らかにしてきた。

WS_2NTs は二硫化タングステンシートを円筒状に巻いた一次元物質である。WS2NTs は、SWCNTs 同様に優れた熱電特性を発揮する事が理論的に期待されているが、しかし最近まで WS_2NTs ネットワークにおいて熱電特性はおろか電気伝導特性に関する報告も皆無であった。これは WS_2NTs が SWCNTs とは異なりネットワークを組んだ系におけて非ドープ状態においては完全な絶縁的な性質を持つことに由来する。一本においてはバックゲート法により伝導状態の形成が可能という報告があるが、ネットワークにおいては同手法により伝導パスを形成させることは到底不可能であった。しかし、本研究では電解液ゲーティング法を用いて WS_2NTs ネットワークに対してキャリア注入を行う事により従来のバックゲート法では実現不可能であった伝導状態を WS_2NTs ネットワークにおいて実現可能であることを著者は明らかにした。また電解液ゲーティング法を用いた電界効果型トランジスターのキャリア移動度を評価する事により従来の多結晶シリコンと比較して半導体デバイスとして充分なポテンシャルを持つ事を示した。更に著者はこの電解液ゲーティング法により実現した伝導状態において従来不可能であった熱電特性の測定が可能である事を示した。この伝導状態では熱電特性の指標であるパワーファクターの値が WS_2NTs ネットワークにおいて WS_2 単結晶のそれに迫る値をとる事が明らかとなった。これらの結果は電解液ゲーティング法により WS_2NTs ネットワークの半導体デバイスとしての、また熱電物質としてのポテンシャルを引き出す事が可能である事を示している。

以上のように、本学位論文においては、SWCNT や WS2NTs ネットワーク系に対して、電解液を用いたゲーティング法により、伝導状態を形成させ、例えばこれまで未知であった熱電特性を解明することに成功した。

本博士論文は以下のような構成となっている。最初に代表的なナノチューブである SWCNTs と WS_2NTs の電子構造をタイトバインディング法を用いて説明した。そして本研

究において重要な電解液ゲーティング法を説明した。次に一次元系の熱電特性の解明において重要であるフェルミレベルの制御を行う為に電解質ゲーティング法を用いた SWCNTs ネットワークと WS_2NTs ネットワークのデバイスの作製を行った。ナノチューブネットワークに対するキャリア注入がネットワークのキャリア輸送特性に与える影響を議論する為に 4 端子法を用いた抵抗値の温度依存性を測定し、バリアブルレンジホッピングモデルを用いた解析を行った。これにより SWCNTs、WS_2NTs ネットワークのキャリア輸送メカニズムが電解液ゲーティング法を用いる事によって変化する事を明らかにした。次に、ナノチューブネットワーク系のキャリア輸送特性に対する個々のナノチューブの配列構造の影響を調べた。SWCNTs がある特定の方向に配向させた集合体を作製する技術の開発を行い、その集合体におけるキャリア輸送特性を抵抗値の温度依存性の測定を行う事により議論した。次に WS_2NTs ネットワークにおいて電解液ゲーティング法により実現した伝導状態における熱電特性を調べた。この伝導状態の熱電特性測定における重要性を従来のバックゲート法と比較する事により議論した。またバルクの WS_2 結晶における熱電特性と比較する事により WS_2NTs ネットワークの熱電変換物質としてのポテンシャルを電解液ゲーティングにより引き出す事が可能である事を示した。最後に、ナノチューブネットワーク系の構造・電子構造・伝導・フェルミレベルそして現れる熱電特性に関して総合的な観点からまとめを行った。