

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05413

研究課題名(和文)原子層ヘテロ接合部の超高空間分解能振動情報・発光特性解析

研究課題名(英文) Highly spatial resolution AFM-TES analysis of hetero structure of transition metal dichalcogenide

研究代表者

猪瀬 朋子 (Inose, Tomoko)

京都大学・高等研究院・特定助教

研究者番号：10772296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではリモート励起探針増強分光(RE-TES)が可能な新たなAFM-TESプローブの作製を行った。具体的には、銀ナノワイヤー(AgNW)2本を並行に並べた状態でAFMチップに固定化する方法を確立し、これを新たなリモート励起RE-TESプローブとして用いた。このプローブを用いてヘテロ接合を有する遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)試料MoSe₂/WSe₂の観察を行った。その結果、リモート励起発光マッピングでは、直接励起RE-TESや共焦点蛍光顕微鏡と比較して、高空間分解能かつ高コントラストで試料の発光スペクトルマッピングおよび発光スペクトルシフトを観察することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノワイヤー2本を用いた新たなAFM-TESプローブを用いてリモート励起計測を行うことで、高空間分解能かつ高コントラストでの発光スペクトルマッピングが可能になった。これにより、2次元薄膜材料の局所的な電子状態の詳細を捉えることが可能になった。TMDをはじめとする2次元薄膜材料は、半導体デバイス等への応用が期待されており、将来的には本研究で開発したプローブを半導体デバイス性能の詳細評価へと応用することも可能である。

研究成果の概要(英文)：In this study, we fabricated a new AFM-Tip-enhanced spectroscopy(TES) probe which can realize remote excitation scanning probe microscopy (RE-TES) to investigate the electronic states of heterojunctions in detail. Specifically, we established a method to immobilize two parallel silver nanowires (AgNWs) onto an AFM chip and used this as a new remote excitation RE-TES probe. Using this probe, we observed a transition metal dichalcogenide (TMD) sample, MoSe₂/WSe₂, with a heterojunction. As a result, in remote excitation luminescence mapping, we succeeded in observing the emission spectrum mapping and emission spectrum shift of the sample with high spatial resolution and high contrast, compared to direct excitation RE-TES and confocal fluorescence microscopy.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：探針増強分光 銀ナノワイヤー プラズモン 遷移金属ダイカルコゲナイド

1. 研究開始当初の背景

2次元原子層材料は、半導体デバイスの微細化限界を達成する有力材料として注目されている。特に、 MX_2 で表される Mo や W といった遷移金属とカルコゲン原子(S, Se, Te)の化合物である遷移金属カルコゲナイド(TMD)は、原子レベルの厚さで半導体特性を制御できる新たな2次元半導体材料である。その大きな特徴の一つとして、原子組成の異なる多種の単層 TMD を端で接合した2次元ヘテロ構造が作製可能なことが挙げられる。そのため、原理的には1原子厚さのpn接合の作製や状態密度の緻密な局所的制御を実現でき、次世代の高性能トランジスタや高感度センサー等への応用が強く期待されている。一方、ヘテロ接合部の構造は、格子歪みや混晶化等の影響により電子状態が大きく変調することが示唆されている。そのため、ヘテロ接合部での原子組成と電子状態との相関解明が実用化の鍵となるが、現状では数 nm の空間分解能で格子歪みや電子状態の相関を解明することは困難である。2次元材料の真のポテンシャルを理解し活用するには、材料開発とともに、その原子組成と物性の相関を nm スケールの超高空間分解能で評価可能な新規手法の確立が急務となっている。

2次元薄膜材料のヘテロ接合部の電子状態を議論するためには、励起電子・正孔の移動距離を考えると、数 nm ~ 10 nm 程度の超高空間分解能での解析が必要である。それを可能としうる技術の一つに、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) と光学顕微鏡を組み合わせた、探針増強ラマン散乱 (TERS) や探針増強発光 (TEF) 顕微鏡が挙げられる。TERS や TEF では、貴金属でできた探針先端にレーザー光を集光し、先端部に励起される局所プラズモン共鳴による電場増強を利用することで、原理的には数 nm 領域からの増強ラマン散乱や増強発光を取得可能である。しかし、2次元シート材料の多くは高いラマン散乱・発光クロスセクションを示すものが多く、励起集光領域全体 (300~500 nm) で発生する通常ラマンまたは発光の信号が雑音としてナノ領域からの増強信号と干渉してしまうため、数 nm 領域での議論が困難である。次世代半導体デバイスの有力候補である TMD のヘテロ接合部についてより深く理解するためには、nm スケールの超高空間分解能でヘテロ接合部を解析可能な新たな測定手法の確立が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、「1光子励起 TERS」と「2光子励起 TEF」を組み合わせ、2次元単一原子層内ヘテロ TMD (例えば MoS_2/WS_2) の接合部分における振動情報および発光特性をナノスケールレベルで明らかにする。

研究代表者らはこれまでに、AFM カンチレバーに太さ 100nm 程度の銀ナノワイヤー (AgNW) を担持する方法を確立し、このプローブを用いることで世界トップレベルの安定した高空間分解能 TERS 測定を実現している。¹ また、先端が鋭く尖った AgNW (先端径 25nm 以下) を高収率で化学合成することに成功し、この AgNW 先端では数 nm の領域のみで効率よく非線形光学現象 (第二次高調波 (SHG)、多光子励起) を引き起こせることを見出した。² このことを踏まえ、本研究では具体的に下記目的の達成を目指す。

- 1) 1光子励起 TERS と 2光子励起 TEF の同時測定が可能な光学システムを新たに構築する。
- 2) ヘテロ TMD 接合部について、1光子 TERS 測定で振動状態、2光子 TEF で電子状態を、それぞれ 5nm 程度の空間分解能で解析し、原子組成や物理的ストレスといった物理・化学的情報と電子状態の相関を nm スケールで明らかにする。

3. 研究の方法

研究目的達成のため、下記研究を行った。

- 1) AFM-TERS ナノワイヤープローブの改良
- 2) 改良プローブを用いたヘテロ接合を有する TMD 試料の TEF 計測

4. 研究成果

- 1) AFM-TERS ナノワイヤープローブの改良

通常の探針増強発光 (TES) では、励起スポットと検出スポットが同じであることから、特に探針増強発光測定においてはファーフィールド光による背景光の影響が課題となる。励起スポットを検出スポットから離すことができれば、背景光の影響を大幅に軽減することが可能になる。そこで本研究ではまず、励起スポットを検出スポットから離し、リモート励起により TES 測定が可能な新たなプローブの作製をまず行った。

具体的には、AgNW 上の任意位置に金ナノ粒子を担持させる、あるいはナノワイヤーを並

行に2本並べたプローブを作製することにより、プラズモンカップリングポイント(励起スポット)をナノワイヤー先端(検出スポット)から離すことが可能なプローブの作製を試みた。

金ナノ粒子担持銀ナノワイヤーは、金イオン水溶液中にAgNWを浸漬させ、ナノワイヤー上の任意位置に光照射を行うことで作製した。³ 並行型ナノワイヤープローブについては、まずITO基板上にAgNWsを並行に並べ、このAgNWsに対してカンチレバーを接触させて電圧をかけることで、カンチレバーにAgNWsを固定化した。

それぞれのプローブについて、プラズモンカップリングポイントで633 nmの光を集光しプラズモンを励起し、プローブ先端で再度出てくる光強度を計測したところ、並行型ナノワイヤープローブは、金ナノ粒子担持ナノワイヤープローブと比較して、再放出される光強度がより高く、また背景光を低く抑えられることが観察された。SPP減衰長を調べたところ、金ナノ粒子担持ナノワイヤープローブと比較して、並行型ナノワイヤープローブではSPP減衰長がおよそ3倍ほど長いことが見積もられ、これはFDTDシミュレーションでも同様の結果が示された。並行型ナノワイヤープローブの効率が高いのは、金に比べて銀のオーミックロスが低いこと、またカップリングポイントの表面積が大きいために、効率よくレーザー光をプラズモンカップリングポイントと相互作用できるためと考えられる。

2) 改良プローブを用いたヘテロ接合を有するTMD試料のTEF計測

上記で作製した並行型ナノワイヤープローブを用いて、SiO₂基板上ヘテロ接合を有するTMD試料MoSe₂/WSe₂の単層膜の測定を行った。まずは、今回作製した並行型ナノワイヤープローブでは、これまでに代表者らが用いてきたAFM-AgNWプローブと同様のMoSe₂/WSe₂のAFM画像の取得が可能であることを確認した。

続いて並行型ナノワイヤープローブを用いたリモート励起TEF計測性能を調べるため、プローブを試料にアプローチした状態とリトラクトした状態それぞれで、直接励起/リモート励起を行い、アプローチ状態とリトラクト状態で検出される発光強度の差から、背景光の影響を調べた。その結果、リモート励起を行うことで背景光を大幅に現象させることに成功し、得られるTEFコントラストは、直接励起と比較してリモート励起では7倍以上向上させることに成功した。

次に、同じTMD試料について、共焦点顕微鏡、直接励起、リモート励起の3種類の方法で発光マッピングを行った。得られた発光マッピング像について、MoSe₂とWSe₂のヘテロ接合部における発光スペクトル変化距離から空間分解能を比較したところ、リモート励起によって得られた発光マッピング像の空間分解能はおよそ250 nmと見積もられ、これは共焦点顕微鏡による観察と比較して4倍優れていることが明らかになった。

発光強度マッピングに加えて、マッピングから抽出できる発光スペクトル情報についても解析を行った。MoSe₂の発光スペクトルピークを見ると、ヘテロ接合エッジ付近でブルーシフトが起こることが観察された。これは、材料の局所的な歪みに由来すると考えられる。共焦点顕微鏡で得られる発光スペクトルと、リモート励起で得られる発光スペクトルでこのブルーシフトを比較したところ、リモート励起では最大5 nmの発光スペクトルブルーシフトが観察された一方、共焦点顕微鏡では2 nmのブルーシフトまでしか検出されなかった。このことから、新たに作製した並行型ナノワイヤープローブを用いたリモート励起により、高空間分解能かつ高コントラストの発光スペクトルマッピングが可能になったことで、2次元薄膜材料の局所鉄器な歪の詳細を捉えることが可能な新たな観察が可能となった。

参考文献

- 1) P. Walke, S. Toyouchi, M. Wolf, W. Peeters, S. R. Prabhu, T. Inose, S. De Feyter, Y. Fujita, H. Uji-i, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, 9 (24), 7117-7122.
- 2) T. Inose, S. Toyouchi, G. Lu, K. Umemoto, Y. Tezuka, B. Lyu, A. Masuhara, E. Fron, Y. Fujita, K. Hirai, H. Uji-i, *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 11630-11633.
- 3) S. Toyouchi, M. Wolf, Y. Nakao, Y. Fujita, T. Inose, B. Fortuni, K. Hirai, J. Hofkens, S. De Feyter, J. Hutchison, H. Uji-i, *Nano Lett.*, **2020**, 20 (4), 2460-2467.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Feng Guilin, Inose Tomoko, Suzuki Nozomu, Wen Han, Taemaitree Farsai, Wolf Mathias, Toyouchi Shuichi, Fujita Yasuhiko, Hirai Kenji, Uji-i Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Liquid-phase photo-induced covalent modification (PICM) of single-layer graphene by short-chain fatty acids	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 4932-4939
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2nr06698j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wen Han, Li Jiangtao, Zhang Qiang, Inose Tomoko, Peeters Wannes, Fortuni Beatrice, Asakawa Hitoshi, Masuhara Akito, Hirai Kenji, Toyouchi Shuichi, Fujita Yasuhiko, Uji-i Hiroshi	4. 巻 23
2. 論文標題 Length-Controllable Gold-Coated Silver Nanowire Probes for High AFM-TERS Scattering Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 1615-1621
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.nanolett.2c03985	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Toyouchi Shuichi, Wolf Mathias, Feng Guilin, Fujita Yasuhiko, Fortuni Beatrice, Inose Tomoko, Hirai Kenji, De Feyter Steven, Uji-i Hiroshi	4. 巻 13
2. 論文標題 All-Optical and One-Color Rewritable Chemical Patterning on Pristine Graphene under Water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3796-3803
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcllett.2c00446	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Han Wen, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Taiki Akashi, Shoji Sugioka, Jiangtao Li, Wannes Peeters, Eduard Fron, Beatrice Fortuni, Yoshihiko Nakata, Susana Rocha, Shuichi Toyouchi, Yasuhiko Fujita and Hiroshi Uji-i	4. 巻 14
2. 論文標題 Gold-coated silver nanowires for long lifetime AFM-TERS probes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 5439-5446
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1nr07833j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tomoko Inose, Shuichi Toyouchi, Shinnosuke Hara, Shoji Sugioka, Peter Walke, Steven De Feyter, Yasuhiko Fujita, Hirofumi Tanaka, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Nanoscale imaging of chemically unzipped graphene nanoribbons by silver nanowire-based tip-enhanced Raman scattering microscopy
3. 学会等名 TERS-8 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tomoko Inose
2. 発表標題 Plasmon-based nanowire for single live-cell investigation
3. 学会等名 Asian Research Network (ARN) Young Scientists Forum (AsiaNANO2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 島田 航、遠藤 尚彦、平井 健二、猪瀬 朋子、宮田 耕充、雲林院 宏
2. 発表標題 WSe ₂ シートの分子修飾と電子状態の解析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Han Wen, Tomoko Inose, Kenji Hirai, Taiki Akashi, Shoji Sugioka, Jiangtao Li, Wannes Peeters, Eduard Fron, Beatrice Fortuni, Susana Rocha, Shuichi Toyouchi, Yasuhiko Fujita, and Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Gold coated silver nanowire based high performance AFM-TERS microscopy
3. 学会等名 The fourth International Workshop on Symbiosis of Biology and Nanodevices (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	雲林院 宏 (Uji-i Hiroshi) (40519352)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	
研究 分担者	宮田 耕充 (Miyata Yasumitsu) (80547555)	東京都立大学・理学研究科・准教授 (22604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------