

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14498

研究課題名（和文）1次元遷移金属カルコゲナイド集合体の制御合成と成長機構の解明

研究課題名（英文）Controlled synthesis and understanding the growth mechanism of 1D transition metal chalcogenide aggregates

研究代表者

LIM HONGEN (LIM, Hong En)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20794861

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：1次元ファンデルワールスナノ材料の物性研究やデバイス応用を進めるために、その物質特性に影響を与える集合体の構造を制御しなければならない。本研究では、極めて細い（直径3原子程度の）遷移金属カルコゲナイド原子細線に着目し、化学気相成長法による集合体の合成に取り組んだ。主要な成果として、（1）長尺かつリボン形状のWTe集合体の合成と（2）カルコゲン化によって、原子細線から層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイドのナノリボンを作製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

均一な構造を持つナノ物質の集合体の作製は、材料科学の発展において重要なテーマの一つである。ナノチューブなどの1次元物質では構造の不均一性が大きな課題となっている。一方、遷移金属カルコゲナイド原子細線は、均一な結晶構造を持ち、多様な凝集状態を形成することができる。さらに原子細線の集合体の制御と遷移金属ダイカルコゲナイドへの構造変換技術により、新しいナノ構造の合成や新奇物理現象の探求、そして次世代エレクトロニクスへの応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Controlling the morphology of the aggregates of one-dimensional van der Waals nanostructures is crucial to explore their physical properties and device applications. In this work, we focus on the growth of the ultrathin (only 3 atoms thick) transition metal chalcogenide atomic wires by using chemical vapor deposition. From the results obtained, we succeeded in (1) the growth of long, ribbon-like WTe aggregates and (2) the conversion of atomic wires into layered transition metal dichalcogenide nanoribbons via chalcogenization.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：化学気相成長法(CVD) 原子細線 原子層物質 遷移金属カルコゲナイド

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一次元遷移金属カルコゲナイド (transition metal chalcogenide: TMC) 原子細線は、図 1 に示すように 3 原子程度の非常に細く、均一な構造を有し、ファンデルワールス作用により細線同士が多様な凝集状態を形成することができる。さらに優れた電気伝導特性を持つため、新たな基礎物理現象の探求から先端ナノデバイスの応用に向けて大きな注目を集めている。最近、我々は世界に先駆けて基板上的大面積かつ配向成長の合成手法を開発してきたが [Lim, H.E. *et al.*, *Nano Lett.* 2021, 21(1), 243-249] その物質特性に大きく影響を与える原子細線集合体構造の制御について課題がある。

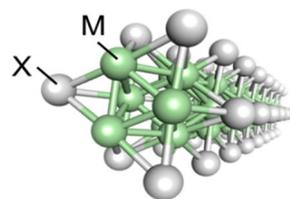


図 1. 遷移金属カルコゲナイド原子細線 (MX) の構造モデル図。緑色: 遷移金属原子; 灰色: カルコゲン原子

2. 研究の目的

本研究では、TMC 原子細線の集合体の合成とその構造制御に取り組み、形成機構の理解により、集合体の構造変化を実現させる。また、合成した試料の電子輸送特性の解明を目指す。

3. 研究の方法

いくつかの反応パラメーター (合成温度やカルコゲン原料など) の探索や条件の最適化により、化学気相成長法 (chemical vapor deposition: CVD) を用いてサファイア基板と SiO₂ 基板上で高品質な試料を作製した。また、合成した試料の組成、構造解析または形成機構を理解するため、ラマン分光および様々な顕微鏡を利用して試料の測定と観察を行った。さらに電気伝導測定により、その物理特性を評価した。

4. 研究成果

本研究で主要な成果としては、(i) 長尺かつリボン形の WTe 原子細線集合体の合成と (ii) 原子細線から層状構造を持つ遷移金属ダイカルコゲナイドのナノリボンを作製することに成功した。特にこのような 1 次元集合体の制御とその構造変換技術は、新規ナノ構造の作製および機能性材料の研究への新しい展開が期待されるため、以下の「論文発表」に記載した ACS Appl. Nano Mater. 誌と応用物理誌に論文が掲載され、掲載号のカバーに採択された。また、アメリカ科学振興協会 (AAAS) のオンラインニュースサイト「EurekaAlert!」にも解説記事が掲載された。

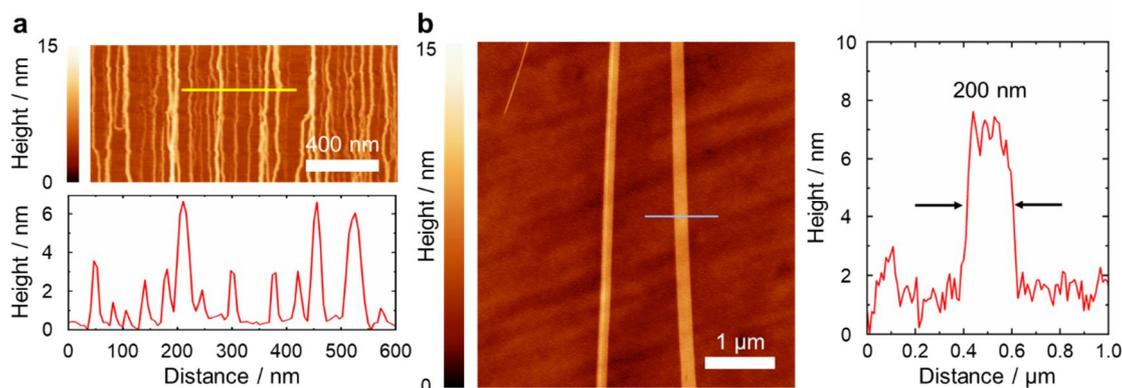


図 2. WTe 原子細線集合体の幅制御。(a)低温と(b)高温で合成した試料の原子間力顕微鏡像とその高さプロファイル。文献 1 より転載 (<https://doi.org/10.1021/acsnm.2c00377>) .

図 2 に示したのが異なる反応温度で合成した試料の原子間力顕微鏡像である。図 2a に示すように低い温度で合成したものは、基板上で高密度な WTe 集合体 (幅約 50 nm 以下) のネットワークができたことがわかった。一方、反応温度を高くすると、孤立した幅の太い集合体 (幅約 200 nm 程度) が得られた (図 2b)。それは温度の上昇に伴い、反応中で基板表面に形成した中間体となる成長核同士が凝縮し、原料の持続供給によって低密度な大きい核からリボン形状のバンドルが伸びてきた結果と考えられる。これらの試料をデバイス化し、磁場をかけながら低温測定を行い、二次元電子系のような電気伝導特性を観察した。

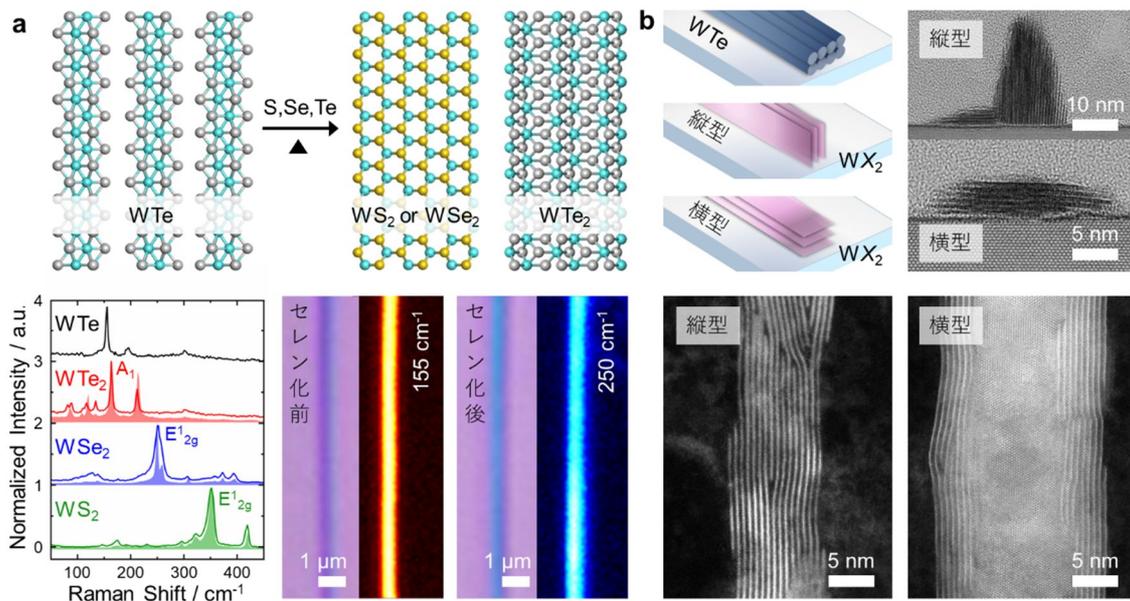


図 3 . WTe 原子細線のカルコゲン化による原子層ナノリボン (WS₂, WSe₂, WTe₂) の形成。(a) 構造変化の模式図、反応前後のラマンスペクトルとラマン強度マップ。(b) 成長した縦型と横型タングステンダイカルコゲナイドナノリボンの構造模式図と電子顕微鏡観察像。文献 2, 3 より転載。(https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnm.1c03160; https://doi.org/10.1147/oubutsu.u.92.5_292).

また、カルコゲン (硫黄、セレン、テルル) 雰囲気下でアニーリングすることによって、合成した線状 WTe の集合体から層状タングステンダイカルコゲナイド (WX₂) に変化させることができた (図 3)。カルコゲン化した試料を元の WTe のラマンスペクトルと比較した結果、出発原料と全く違ったピークが得られ、結晶性の高い WS₂, WSe₂, WTe₂ ができていることが確認できた (図 3a)。なお、単一試料の反応前後のラマンマップより、均一なラマン強度を示していることから、試料全体で反応が進んでいることが分かった。さらに、図 3b の断面透過型電子顕微鏡像より、縦型と横型のリボンが形成していることがわかった。

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 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 中西 勇介、リム ホンエン、宮田 耕充	4. 巻 92
2. 論文標題 1次元遷移金属カルコゲナイド細線の気相成長	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 292 ~ 296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11470/oubutsu.92.5_292	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ogura Hiroto, Kawasaki Seiya, Liu Zheng, Endo Takahiko, Maruyama Mina, Gao Yanlin, Nakanishi Yusuke, Lim Hong En, Yanagi Kazuhiro, Irisawa Toshifumi, Ueno Keiji, Okada Susumu, Nagashio Kosuke, Miyata Yasumitsu	4. 巻 17
2. 論文標題 Multilayer In-Plane Heterostructures Based on Transition Metal Dichalcogenides for Advanced Electronics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 6545 ~ 6554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c11927	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 -
1. 著者名 Shimizu Hiroshi, Pu Jiang, Liu Zheng, Lim Hong En, Maruyama Mina, Nakanishi Yusuke, Ito Shunichiro, Kikuchi Iori, Endo Takahiko, Yanagi Kazuhiro, Oshima Yugo, Okada Susumu, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 -
2. 論文標題 Formation of a Two-Dimensional Electronic System in Laterally Assembled WTe Nanowires	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.2c00377	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 -
1. 著者名 Lim Hong En, Liu Zheng, Kim Juan, Pu Jiang, Shimizu Hiroshi, Endo Takahiko, Nakanishi Yusuke, Takenobu Taishi, Miyata Yasumitsu	4. 巻 5
2. 論文標題 Nanowire-to-Nanoribbon Conversion in Transition-Metal Chalcogenides: Implications for One-Dimensional Electronics and Optoelectronics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1775 ~ 1782
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.1c03160	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 田村優奈, Hong En Lim, 上野啓司
2. 発表標題 MoS ₂ ナノリボンの配向成長
3. 学会等名 2.5次元物質科学第4回領域会議
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyo Ogura, Seiya Kawasaki, Zheng Liu, Takahiko Endo, Mina Maruyama, Yanlin Gao, Yusuke Nakanishi, Hong En Lim, Kazuhiro Yanagi, Toshifumi Irisawa, Keiji Ueno, Susumu Okada, Kosuke Nagashio, Yasumitsu Miyata
2. 発表標題 Growth, structures, and transport properties of MoS ₂ -based multilayer in-plane heterostructures
3. 学会等名 The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroyo Ogura, Seiya Kawasaki, Zheng Liu, Takahiko Endo, Mina Maruyama, Yanlin Gao, Yusuke Nakanishi, Hong En Lim, Kazuhiro Yanagi, Toshifumi Irisawa, Keiji Ueno, Susumu Okada, Kosuke Nagashio, Yasumitsu Miyata
2. 発表標題 Fabrication and characterization of multilayer in-plane heterostructures based on transition metal dichalcogenides
3. 学会等名 The 63th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hong En Lim, Yusuke Nakanishi, Zheng Liu, Jiang Pu, Mina Maruyama, Takahiko Endo, Chisato Ando, Hiroshi Shimizu, Kazuhiro Yanagi, Susumu Okada, Taishi Takenobu, Yasumitsu Miyata
2. 発表標題 Wafer-Scale Growth of 1D Transition Metal Telluride Atomic Wires
3. 学会等名 The 12th Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hong En Lim, Zheng Liu, Jiang Pu, Hiroshi Shimizu, Takahiko Endo, Yusuke Nakanishi, Taishi Takenobu, Yasumitsu Miyata
2. 発表標題 Wire-to-Ribbon Conversion in Transition Metal Chalcogenides
3. 学会等名 The 61st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>埼玉大学研究トピックス一覧 https://www.saitama-u.ac.jp/topics_archives/2023-0417-2135-9.html</p> <p>東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻 ナノ物性研究室ホームページ https://www.comp.tmu.ac.jp/nanotube/news.html</p> <p>EurekaAlert! ニュース https://www.eurekaalert.org/news-releases/941258 https://www.eurekaalert.org/news-releases/986593</p>
--

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------