

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05412

研究課題名(和文)「原子層を動かす」技術に基づく二次元ナノ構造の構築

研究課題名(英文) Fabrication of 2D nanostructures based on slidable atomic layers

研究代表者

宮田 耕充 (Miyata, Yasumitsu)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80547555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「原子層を動かす(スライドさせる)」技術を利用し、様々なナノ構造の作製を実証してきた。特に、スライドプロセスにより、層状カルコゲナイド原子層結晶の接触構造、積層構造、持ち梁構造の作製、および原子層の分割などを実証してきた。これらの知見は、層間相互作用の変調可能な積層ヘテロ構造や、また格子不整合ファンデルワールス接触系における超潤滑性の研究のための理想的な系を提供すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have demonstrated the fabrication of various nanostructures using slidable atomic layers. This sliding process allowed the suspension, tearing, stacking, and connection of layered chalcogenides. Our finding provides a novel method for developing vdW heterostructures with tunable interlayer coupling and an ideal system for studying the superlubricity in incommensurate vdW contacts.

研究分野：ナノ物質科学

キーワード：原子層

### 1. 研究開始当初の背景

近年、その卓越したキャリア移動度や、電子のスピンやバレーの自由度等を利用した基礎物理と応用より、グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)などの原子層物質が注目を集めている。当該分野における最重要トピックとして、様々な原子層を集積化したヘテロ構造の創出が挙げられる。この原子層ヘテロ構造の実現に向けた既存の研究は、二つの大きな主流がある。一つは、コロンビア大学のグループを中心に確立してきた、原子層を「重ねる」技術で作製した積層ヘテロ構造を対象とした研究である[Dean et al. Nat. Nanotech. 2010]。もう一つは、原子層を「繋げる」技術によって実現した、面内ヘテロ構造である。これは、申請者らが世界に先駆けて確立した、原子層の端から別の原子層を成長させるというアイデアで実現された[Miyata et al. Appl. Phys. Exp. 2012]。

### 2. 研究の目的

本研究の位置づけは、前述の「重ねる」「繋げる」という二つの技術とは全く異なる、原子層を「動かす(スライドさせる)」技術に立脚した、新しい原子層ヘテロ構造の構築技術の確立を目指す点にある。特に、「動かす」ことで従来手法では実現困難であった、「ポイントコンタクト」等の様々なナノ構造を実現し、原子層科学における新たな機能開拓と応用を目指すのが本研究の狙いになる。

### 3. 研究の方法

本研究では、「基板上をスライド可能な原子層」の合成と移動技術の開発、作製したナノ構造の評価と応用について順に進めを進める。動く原子層として、化学気相成長を用いることで、遷移金属ダイカルコゲナイドを、グラファイトや六方晶窒化ホウ素(hBN)のへき開面上に直接成長させる。特に、可動する原子層の結晶のサイズ、結晶系、層数の制御を行う。光学顕微鏡や電子顕微鏡の観察下で、マイクロマニピレータやピエゾ素子によって、短針を原子層に接触させて水平方向へと移動し、別の原子層へ接近・接合させる。作製した試料は、顕微発光・ラマン分光、原子間力顕微鏡等で評価を行った。

### 4. 研究成果

スライド可能な原子層として、二硫化タングステンに着目し、試料をグラファイトおよびhBN上に、化学気相成長を用いて直接成長させた。特に、研究当初は原料としてWO<sub>3</sub>と硫黄を加熱することで基板上に供給し、結晶を成長させた。図2aに得られた試料の光学顕微鏡写真を示す。矢印で示す結晶が、グラファイト表面上に成長した多層の二硫化タングステンに相当する。図2bに拡大した写真を示す。この結晶に対し、金属の針を触れさせると、図2cの矢印で示すように、100μm程度離れた箇所に移動できることが分かっ

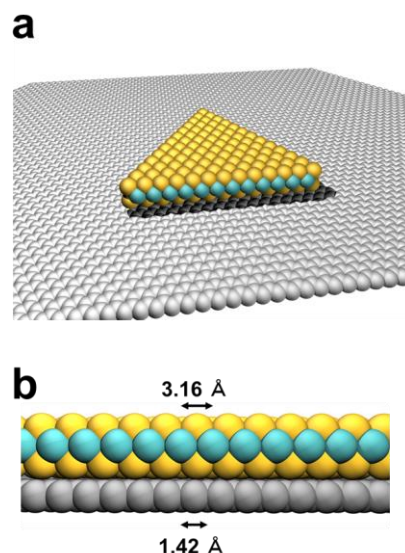


図 1.(a,b)グラファイト表面上に成長させた二硫化タングステンの構造モデル。

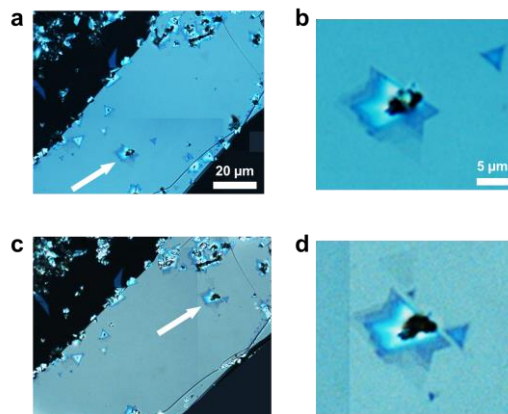


図 2.スライド前(a,b)と後(c,d)における、グラファイト上に成長させた二硫化タングステンの光学顕微鏡写真。

た。図2dの拡大写真では、大きな結晶の周囲に、他の小さな三角形の結晶が集まっていることが分かる。これらの小さな結晶は、移動中に大きな結晶に押されてきたと考えられる。コントラストは非常に薄いですが、図2dの上部には単層二硫化タングステンに相当する結晶も存在する。この結果は、単層の原子層においても、移動中に構造が破壊されることなく、スムーズに表面上をスライドしていたことが示唆される。

この結果を利用し、より精密に原子層をスライドさせることでナノ構造の作製を目指した。実験では、走査電子顕微鏡(SEM)で観察しながら、ピエゾ素子を利用することで針を移動させた。特に図3aに示すように、ある原子層を他の原子層に接触させることでポイントコンタクト構造の作製を試みた。図3b,cにスライド前後の、グラファイト上の二硫化タングステンのSEM像を示す。10μm程度の星形の多層の多結晶をスライドさせ、写真下部にある三角形の単層の結晶に接触していることが分かる。

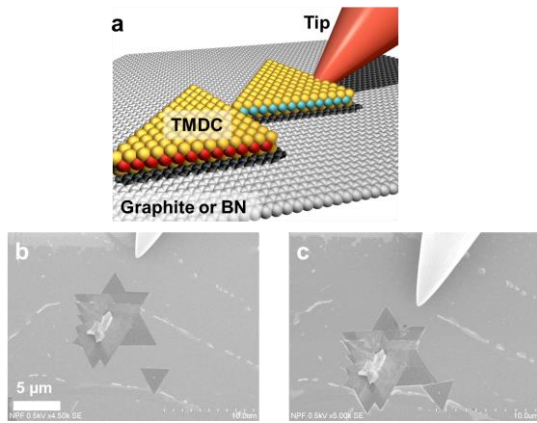


図 3. (a) 2 枚の原子層が接触した構造のモデル図。スライド(b)前と(c)後のグラファイト上の二硫化タングステンの SEM 像。

上記の実験はグラファイト表面で行ったが、基板により接触の状況が影響されることが分かった。特に、hBN 表面では図 4a に示すように、二枚の原子層の積層構造を作製可能である。図 4b,c にスライド前後の、hBN 上の二硫化タングステンの SEM 像を示す。片方の原子層をスライドさせ、別の原子層に接触させたときに、その層の上側か下側に重なることが分かった。また、グラファイト上と大きく異なるのは、表面の不純物である。SEM 観察中に、絶縁体である hBN がチャージアップする影響で、多数の不純物が hBN 表面に凝集する様子が観察された。この不純物の影響で、接触時に片方の原子層が乗り上げてしまったと考えられる。このような積層構造では、原理的にはスライドにより二枚の原子層の回転角度を自在に制御できるため、層間の相互作用を調べる上で非常に興味深い系といえる。

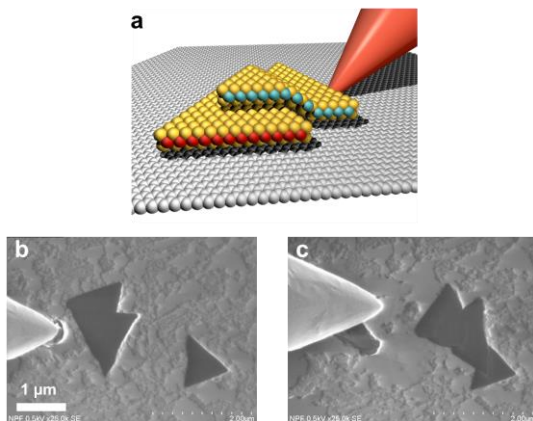


図 4. (a) 2 枚の原子層が積層した構造のモデル図。スライド(b)前と(c)後の hBN 上の二硫化タングステンの SEM 像。

また、スライドプロセスを利用することで原子層の分割や局所格子歪みの導入、片持ち梁の作製などを試みた。図 5a,b の SEM 像に、原子層を分割した様子を示す。針を強く基板側に押し込み、移動させることで 1 枚の原子層が 2 枚に分割している。分割後の発光強度

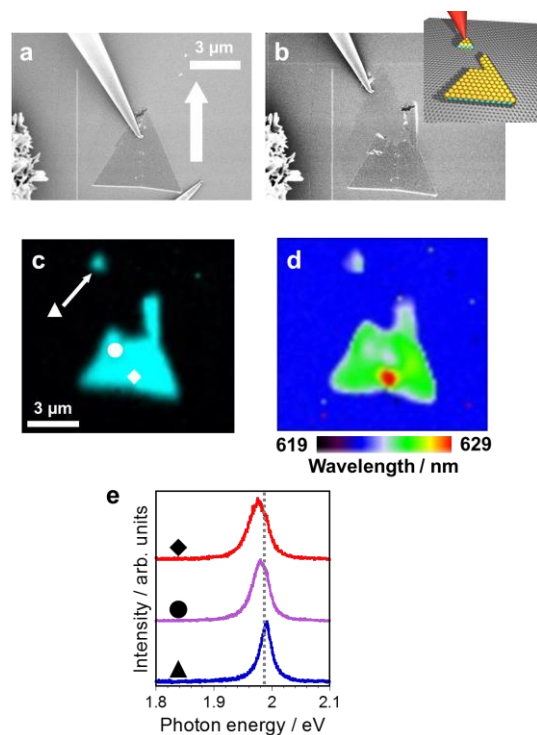


図 5. 1 枚の原子層を分割した (a)前と(b)後のグラファイト上の二硫化タングステンの SEM 像と構造モデル(挿入図)。分割後の二硫化タングステンの(c)発光強度マップ、(d)発光ピーク波長マップ、(e)異なる三か所の発光スペクトル。(c)に示す 3 点に対応。

マップ(図 5c)発光ピーク波長マップ(図 5d)、発光スペクトル(図 5e)より、それぞれの原子層が二硫化タングステンに特徴的な発光ピークを示していることが確認できる。さらに興味深いことに、図 5d に示す結晶の下側において、発光ピークが長波長側にシフトしていることが分かった。長波長シフトは、結晶が引っ張り歪を受け、バンドギャップが小さくなっているためと解釈できる。これは、原子層に針を当てて動かすことで、局所的に歪みを導入しバンドギャップ変調ができることを意味している。

片持ち梁構造については、グラファイトフレークの端から二硫化タングステンを押し出すことで作製した。図 6a,b に前後の二硫化タングステンの SEM 像を示す。針で結晶を押し出すことで、図 6c のようにグラファイトフレークの端から二硫化タングステンが突き出ている様子が観察された。図 6d に空中に浮いた状態と基板の上の二層の二硫化タングステンの発光スペクトルを示す。グラファイト上では、基板への非輻射緩和プロセスのために、発光スペクトルが観測されていない一方で、浮いた状態では強い発光が観測される。

上記に示すようにスライドプロセスにより、面内での接触、積層、局所歪みの導入、分割、片持ち梁構造などの作製を実証してきた。また、特に重要な点は、通常のシリコン酸化膜表面などではスライドが出来ず、グラ

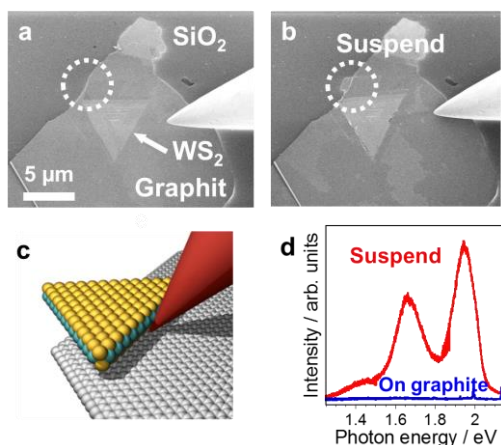


図 6. 片持ち梁構造を作製する(a)前と(b)後の二硫化タングステンの SEM 像と(c)片持ち梁構造のモデル図。グラファイトと中に浮いた状態での二層の二硫化タングステンの発光スペクトル。

ファイトや hBN の表面のみで成功している。これは、グラファイトと hBN 表面が原子レベルで平坦かつ清浄な表面を持つ点、二硫化タングステンと基板の格子定数が異なる点より、原子層と基板表面の間の水平方向の摩擦力が極めて小さいためと考えられる。実際、このような界面では超潤滑性と呼ばれる、摩擦が消失したような状況が実現されることが理論的にも予測されてきた。従って、本研究で実証したスライドによるナノ構造作製に加え、原子層積層ヘテロ界面での摩擦の理解と制御は、今後のナノスケールでのトライボロジーの研究や微小電気機械システム (MEMS) 応用においても新しい研究展開が期待される。また、本研究を通じて継続的に開発してきた TMDC の合成技術は、新たなヘテロ構造の実現や物性解明へと展開しており、原子層独自の機能開拓に関する研究を継続して進めていく予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① M. Fujihara, S. Ogawa, S. Yoshimura, R. Inoue, Y. Maniwa, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Shinohara, Y. Miyata, Clean and polymer-free transfer of CVD-grown graphene films on hexagonal boron nitride substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、56、2017、055102-1-4  
DOI: 10.7567/JJAP.56.055102
- ② E. Maeda, Y. Miyata, H. Hibino, Y. Kobayashi, R. Kitaura, H. Shinohara, Orientation-controlled growth of hexagonal boron nitride monolayers templated from graphene edges, *Appl. Phys. Express*, 査読有、10、2017、055102-1-4  
DOI : 10.7567/APEX.10.055102
- ③ S. Yasuda, R. Takahashi, R. Osaka, R. Kumagai, Y. Miyata, S. Okada, Y. Hayamizu, K. Murakoshi, Out-of-Plane Strain Induced in a Moire Superstructure of Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> on Au(111), *Small*, 査読有、113、2017、1700748-1-8  
DOI : 10.1002/sml.201700748
- ④ H. Mogi, Y. Kobayashi, A. Taninaka, R. Sakurada, T. Takeuchi, S. Yoshida, O. Takeuchi, Y. Miyata, H. Shigekawa, Scanning tunneling microscopy/spectroscopy on MoS<sub>2</sub> embedded nanowire formed in CVD-grown Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> alloy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、56、2017、08LB06-1-4  
DOI : 10.7567/JJAP.56.08LB06
- ⑤ Y. Kobayashi, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Maniwa, Y. Miyata, Slidable atomic layers in van der Waals heterostructures, *Appl. Phys. Express*, 査読有、10、2017、045201-1-4  
DOI: 10.7567/APEX.10.045201
- ⑥ Y. Kobayashi, S. Yoshida, R. Sakurada, K. Takashima, T. Yamamoto, T. Saito, S. Konabe, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Maniwa, O. Takeuchi, H. Shigekawa, Y. Miyata, Modulation of electrical potential and conductivity in an atomic-layer semiconductor heterojunction, *Sci. Rep.*, 査読有、6、2016、31223-1-8  
DOI : 10.1038/srep31223
- ⑦ S. Sasaki, Y. Kobayashi, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyauchi, Y. Miyata, Growth and optical properties of Nb-doped WS<sub>2</sub> monolayers, *Appl. Phys. Express*, 査読有、9、2016、071201-1-4  
DOI: 10.7567/APEX.9.071201
- ⑧ J. Nozaki, Y. Kobayashi, Y. Miyata, Y. Maniwa, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Yanagi, Local optical absorption spectra of h-BN-MoS<sub>2</sub> van der Waals heterostructure revealed by scanning near-field optical microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有、55、2016、06GB01-1-3  
DOI: 10.7567/JJAP.55.06GB01
- ⑨ S. Yoshida, Y. Kobayashi, R. Sakurada, S. Mori, Y. Miyata, H. Mogi, T. Koyama, O. Takeuchi, H. Shigekawa, Microscopic basis for the band engineering of Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub>-based heterojunction, *Sci. Rep.*, 査読有、5、2015、14808-1-6  
DOI: 10.1038/srep14808
- ⑩ M. Fujihara, R. Inoue, R. Kurita, T. Taniuchi, Y. Motoyui, S. Shin, F. Komori, Y. Maniwa, H. Shinohara, Y. Miyata, Selective Formation of Zigzag Edges in Graphene Cracks, *ACS Nano*, 査読有、9、2015、9027-9033  
DOI: 10.1021/acs.nano.5b03079
- ⑪ Y. Kobayashi, S. Mori, Y. Maniwa, Y. Miyata, Bandgap-tunable lateral and vertical

heterostructures based on monolayer  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  alloys, Nano Res., 査読有、8、2015、3261-3271  
DOI: 10.1007/s12274-015-0826-7

[学会発表] (計 19 件)

- ① 宮田耕充、Growth and characterization of atomic-layer heterostructures、International Workshop on Frontier and Cutting-edge Technologies over 2D Materials (FaCeTo2D:2018)、2018
- ② 宮田耕充、Semiconductor heterojunctions based on 2D materials、Compound Semiconductor Week 2017、2017
- ③ 宮田耕充、ファンデルワールスヘテロ構造におけるスライド可能な原子層、日本表面科学会「摩擦の科学」研究部会シンポジウム「様々な界面の摩擦・凝着制御の最前線」、2017
- ④ 宮田耕充、Semiconductor heterojunctions based on 2D materials、12th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics、2017
- ⑤ 宮田耕充、原子層ヘテロ構造の合成と機能開拓、東京理科大学ナノカーボン研究部門ワークショップ、2017
- ⑥ 宮田耕充、機能性 2 次元カルコゲナイドの成長と評価、日本物理学会 2017 年秋季大会、2017
- ⑦ 宮田耕充、ファンデルワールスヘテロ構造におけるスライド可能な原子層、電通大ナノトライブロロジー研究センター第一回シンポジウム「表面・界面の物理と摩擦」、2017
- ⑧ 宮田耕充、Semiconductor Heterojunctions Based on 2D Materials、The 8th A3 Symposium on Emerging Materials、2017
- ⑨ 宮田耕充、Semiconductor heterojunctions based on 2D materials、2017 Workshop on Innovative Nanoscale Devices and Systems (WINDS)、2017
- ⑩ Y. Miyata、Growth and electronic properties of  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  lateral heterostructures、The 9th Singapore International Chemical Conference (SICC-9)、2016
- ⑪ 宮田耕充、原子層ヘテロ構造の成長と評価、2016 年真空・表面科学合同講演会、2016
- ⑫ 宮田耕充、面内原子層ヘテロ接合の成長と評価、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016
- ⑬ Y. Miyata、Growth and characterization of in-plane atomic layer heterostructures、第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2016
- ⑭ 宮田耕充、遷移金属ダイカルコゲナイド原子層の成長と評価、シリコン材料・デバイス研究会 (SDM)、MOS デバイス・メモリ 高性能化—材料・プロセス技術、2016

- ⑮ 宮田耕充、CVD growth of atomically-thin transition metal dichalcogenides and their heterostructures、JSAP-KPS joint symposium in JSAP spring meeting 2016、2016
- ⑯ 宮田耕充、遷移金属ダイカルコゲナイド原子層の成長と機能開拓、第 49 回日本セラミックス協会基礎科学部会セミナー、2015
- ⑰ 宮田耕充、CVD growth of atomically-thin transition metal dichalcogenides and their heterostructures、2015 international conference on solid state devices and materials (SSDM2015)、2015
- ⑱ Yu Kobayashi, Shohei Mori, Shogo Sasaki, Yutaka Maniwa, Y. Miyata、Bandgap tunable lateral and vertical heterostructures based on  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  monolayers、MRS fall meeting、2015
- ⑲ Yu Kobayashi, Shohei Mori, Yutaka Maniwa, Y. Miyata、Bandgap tunable lateral and vertical heterostructures based on  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  monolayers、Pacifichem、2015

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/miyata/index.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

宮田 耕充 (MIYATA, Yasumitsu)

首都大学東京・理工学研究科・准教授

研究者番号：80547555