

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14497

研究課題名（和文）一次元構造をもつ原子層半導体の合成と光電子物性解明

研究課題名（英文）Growth of one-dimensional atomic layer semiconductor and its optoelectronic properties

研究代表者

鈴木 弘朗 (Suzuki, Hiroo)

岡山大学・自然科学学域・助教

研究者番号：20880553

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）：本研究では、一次元の遷移金属ダイカルコゲナイド（TMDC）を高収率合成と、光電子物性の解明を目的に研究を行った。結晶構造解析により、酸化タングステンナノワイヤの上に単層のWS<sub>2</sub>ナノリボンが成長していることを明らかにした。この単層選択的な成長メカニズムを"自己制限成長"というモデルで説明した。粒子化プロセスの導入によって収率を向上した。単層WS<sub>2</sub>ナノリボンの発光特性にエッジの効果や一次元的性質を見出した。さらに、ナノワイヤからナノリボンを機械剥離によって単離した。単離したWS<sub>2</sub>ナノリボンの結晶構造、発光特性、および電気特性を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

TMDCナノリボンの合成は国内外で未だ報告例が少ない。特に、単層を選択的に合成できる手法は限られている。本研究では、発光特性とFET特性を持ち合わせるWS<sub>2</sub>ナノリボンの合成に世界で初めて成功した。本成果により今後、TMDCナノリボンを用いたナノスケールデバイス応用などへの展開が期待される。また、TMDCナノリボンを合成可能になったことで、二次元半導体のナノ構造の物性が開拓できる。酸化物ナノワイヤをテンプレートとしTMDCナノリボンを合成する本手法は、ナノリボン物質を合成するための新しいアプローチとして他材料系にも波及していくことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aimed to synthesize one-dimensional transition metal dichalcogenides in high yield and to elucidate their optoelectronic properties. Crystal structure analysis revealed that monolayer WS<sub>2</sub> nanoribbons were grown on tungsten oxide nanowires. The monolayer selective growth mechanism is explained by the model of "self-limiting growth". A particle formation process improved the growth yield. We found Edge effects and one-dimensional characteristics in the luminescence properties of monolayer WS<sub>2</sub> nanoribbons. Nanoribbons were isolated from nanowires by mechanical exfoliation. The crystal structure, luminescence properties, and electrical properties of the isolated WS<sub>2</sub> nanoribbons were investigated.

研究分野：ナノ材料合成

キーワード：原子層半導体 遷移金属ダイカルコゲナイド ナノリボン ナノワイヤ 化学気相成長 自己制限成長 フォトルミネッセンス 電界効果トランジスタ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体材料は、3次元(3D)構造の低次元化(2D, 1D, 0D)によって、量子閉じ込め状態を創り出し、発光エネルギー変調や光電変換効率の指標である量子効率の向上が可能である。原子層物質の代表であるグラフェンには量子閉じ込め効果が顕著に表れ、1Dグラフェンのグラフェンナノリボン(GNR)はエッジ構造に依存する特異な物性を発現する。同じく原子層物質のTMDCは、その半導体特性や光電子特性から、光電子デバイスへの応用と物性に関して、近年盛んに研究が行われている。TMDCを層状構造のバルク(3D)から単層(2D)にすると、バンド構造が間接遷移型から直接遷移型に変化し、強い光吸収・発光特性をもつ。また、TMDCのバンド構造に現れる谷(バレー)の自由度(電子がどのバレーにいるか)を利用した、新たなエレクトロニクス(バレートロニクス)が注目を集めている。例えば、円偏光に対する円二色性をセンサーなどに利用可能になる。一方、2次元TMDC(2D-TMDC)が1次元化した際に、量子化準位形成やバンドギャップ変調が予測できるものの詳細は全く未知である。TMDCの1次元化(1D-TMDC)によって、量子効率の向上やバレー分極度(バレーの選択性)が制御できれば、光電子デバイスの光操作自由度(円偏光吸収・発光など)が向上し、TMDCの光電子デバイス応用に向けたブレイクスルーになり得る。

近年、2次元シート構造をもつMoS<sub>2</sub>やWS<sub>2</sub>などのTMDCの合成に関する研究が盛んに進められている。合成手法として、主に熱化学気相成長法(熱CVD)が用いられており、熱CVDによる2D-TMDC合成はここ10年間で大きな進展を見せている。1次元構造をもつTMDC(1D-TMDC)の合成は最近いくつか報告があり、関連研究分野で高い関心を集めている。一方で、報告数は2D-TMDCに比べて極端に少なく、合成手法は全く確立されていない。さらに、1次元化が可能なTMDCの種類も非常に限られている。また、リソグラフィなどによるトップダウンアプローチでは、プロセス残留物やエッジ欠陥により本来の物性が損なわれることが、これまでGNRの研究で明らかにされている。そのため、1D-TMDCのボトムアップ合成手法の確立は1D-TMDCの物性開拓に向け重要な課題である。予備実験で申請者は、金属塩触媒を用いた熱CVDの極めて限られた合成条件下で、1次元構造をもつTMDC(WS<sub>2</sub>)が合成されることを発見している。しかし、その合成機構や結晶構造について未解明である。

### 2. 研究の目的

1D-TMDCの合成と物性解明は学術的に重要な課題であるが、合成メカニズムが不明で合成収率が低く、物性も未知である。本研究の目的は「1D-TMDCの高収率合成」「合成メカニズム解明」「光電子物性解明」である。

### 3. 研究の方法

本研究では、1D-TMDCをNa<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>を原料とした化学気相成長法によって合成する。1D-TMDCが高収率で得られる合成条件を検討する。また、1D-TMDCの結晶構造を明らかにする。さらに、1D-TMDCの光電子特性を詳細に調査する。

### 4. 研究成果

#### (1) 1D-TMDCの結晶構造解析

本研究の申請時では、1次元構造の物質からWS<sub>2</sub>のラマン・発光特性が得られていたものの、その結晶構造は未解明であった。そこで、透過型電子顕微鏡を用いて結晶構造の解析を行った。合成した1次元物質の断面を観察したところ、酸化タンゲステン(W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)上に単層のWS<sub>2</sub>が成長していることが明らかになった(図2a, b)。この構造解析から、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ナノワイヤ上にWS<sub>2</sub>ナノリボンが成長していることを明らかにした(図2e)。また、基板上のほぼすべてのサンプルが発光特性をもつことから、WS<sub>2</sub>ナノリボンが単層選択的に成長していることが分かった(図2c, d)。

#### (2) WS<sub>2</sub>ナノリボン/W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ナノワイヤの高収率合成

WS<sub>2</sub>ナノリボン/W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ナノワイヤの高収率化に向けて様々な合成条件を検討した。その結果、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ナノワイヤが合成されるためには、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>を硫黄と反応させる前に加熱し、金属塩液滴を十分に粒子化するプロセスと、低濃度の硫黄原料との反応が必要だということが分かった。ナノワイヤの成長後も硫黄と反応が持続することで、WS<sub>2</sub>ナノリボンが成長すると結論づけた(図3a)。これらを満たさない条件(不十分な粒子化、高濃度の硫黄供給)の場合、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub>ナノワイヤが成長せず、二次元のWS<sub>2</sub>が成長することが分かった(図3b)。

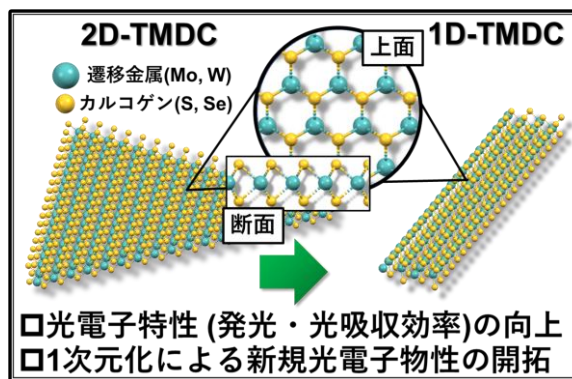


図1. 本研究の概要図。

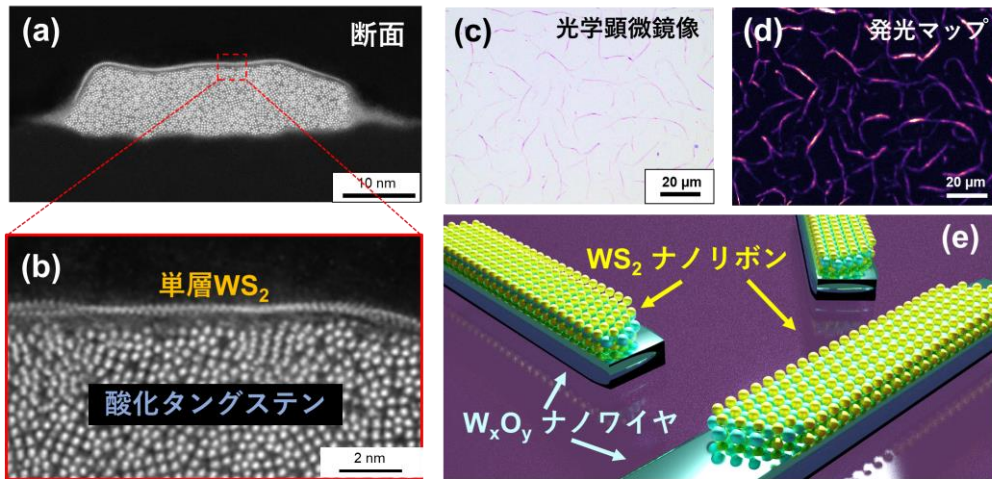


図 2. (a, b) 酸化タングステン上に成長した WS<sub>2</sub> ナノリボン断面の電子顕微鏡像. WS<sub>2</sub> ナノリボンの (c) 光学顕微鏡像および (d) 発光マップ. (e) 酸化タングステン上に成長した WS<sub>2</sub> ナノリボンの模式図.

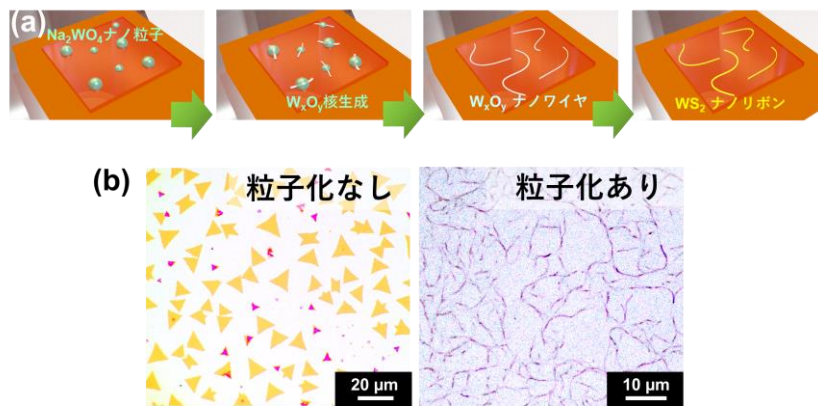


図 3. (a)  $W_xO_y$  ナノワイヤの成長を介した WS<sub>2</sub> ナノリボンの成長プロセス. (b) 粒子化プロセスありとなしの比較.

### (3) WS<sub>2</sub> ナノリボンの単層選択的成長のモデル検証

WS<sub>2</sub> ナノリボンが単層選択的に得られる要因を検証した. 単層が選択的に得られる成長モデルとして“自己制限成長”モデルを検討した.  $W_xO_y$  ナノワイヤ表面の W 原子と気相から供給される S 原子が固体-気相界面で反応することで単層の WS<sub>2</sub> が成長し, 成長した単層 WS<sub>2</sub> が障壁となりそれ以上の W 原子と S 原子の反応が起きず, 単層のみが成長すると仮説を立てた(図 4). この仮説を検証す

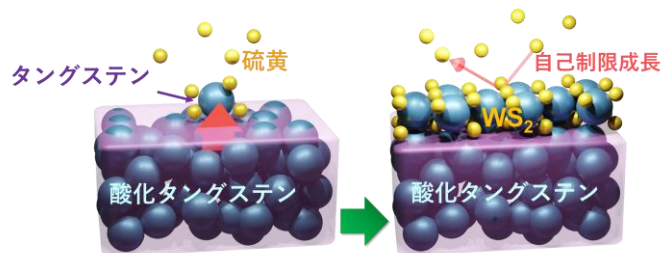


図 4. 自己制限成長のモデル図.

るために密度汎関数理論計算を用いて, S 原子が単層 WS<sub>2</sub> を通過するためのエネルギー障壁を計算した. その結果, 合成温度下では S 原子が単層 WS<sub>2</sub> 格子を通過し,  $W_xO_y$  の W 原子と反応することはほとんどないことを明らかにし, 自己制限成長モデル仮説の裏付けを行った.

### (4) WS<sub>2</sub> ナノリボンの光学特性解明

#### ① 発光特性に対する幅の効果

$W_xO_y$  ナノワイヤ上に成長した WS<sub>2</sub> ナノリボンの発光特性を詳しく調査した. 異なる幅のナノリボンの発光特性から, WS<sub>2</sub> ナノリボンが細くなるにつれて発光エネルギーが高エネルギー側にシフトすることが明らかになった. この原因を詳しく調査するために, 比較的幅の広い WS<sub>2</sub> ナノリ

ボンの発光マップを測定した。発光スペクトルには高エネルギー側 (A) と低エネルギー側 (B) の二つのピーク成分にフィッティングにより分離することができた。これらをそれぞれマッピングしたところ、ピーク A はエッジ付近、ピーク B は中心付近に存在していることが分かった。この結果から、WS<sub>2</sub> ナノリボンが細くなっていくにつれて、エッジの発光特性がナノリボン全体で支配的になり、発光エネルギーが高エネルギー側にシフトすると結論づけた。

## ② WS<sub>2</sub> ナノリボンの偏光特性

直線偏光を用いて WS<sub>2</sub> ナノリボンのラマンおよび発光スペクトルの測定を行った。比較のため二次元の WS<sub>2</sub> の偏光特性を測定したところ、ラマンおよび発光スペクトルに偏光依存性は観測されなかった。一方で、WS<sub>2</sub> ナノリボンを測定したところラマンおよび発光スペクトルに偏光依存性が得られた (図 5)。このような偏光特性は、カーボンナノチューブやグラフェンナノリボンなどの一次元物質に観測されるものと類似している。ラマンおよび発光スペクトルが同様の偏光依存性を示すことから、WS<sub>2</sub> ナノリボンの吸収が一次元構造に起因して偏光特性をもつことがこの偏光特性の起源だと結論付けた。

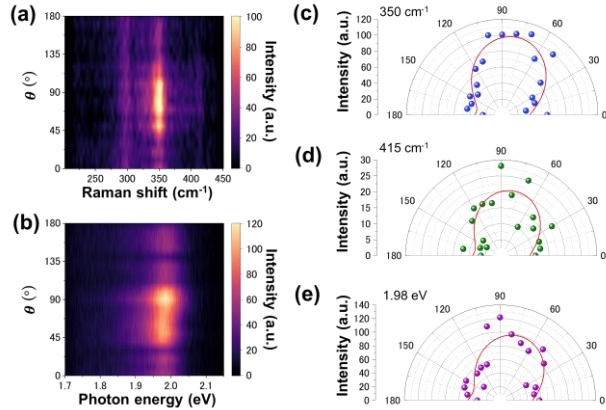


図 5. ラマンおよび発光スペクトルの偏光測定. (a) ラマンおよび (b) 発光スペクトルの偏光角度に対するマップ. (c, d) ラマンおよび (e) 発光ピーク強度の偏光角度に対する極座標プロット.

## (5) WS<sub>2</sub> ナノリボンの剥離による単離

### ① ポリマーを用いた機械剥離と転写

WS<sub>2</sub> ナノリボンは W<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ナノワイヤの上に成長しているため、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ナノワイヤ単体の特性を調査することが困難であった。そのため、ポリマーを用いて WS<sub>2</sub> ナノリボンの機械剥離による単離を試みた。成長基板にポリカーボネート (PC) 膜を形成し、剥がすことにより WS<sub>2</sub> ナノリボンを剥離し、別の基板に転写した (図 6a)。ポリカーボネート (PC) 膜成膜時の温度を高くすることにより、剥離の効率を向上させることに成功した。

### ② 単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの光学特性

単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの光学特性を調査した。ラマンスペクトルには単離前と比べて大きな変化は見られなかった。一方で、発光ピークは高エネルギー側にシフトした。これは、剥離によってナノワイヤ上で受けていた格子歪みが解消されたためだと考えられる。また、発光ピークの半値幅が減少する傾向が見られた。これは、W<sub>x</sub>O<sub>y</sub> からのドーピングが減少し、低エネルギー側に現れるトリオンピークが抑制されたためだと考察した。

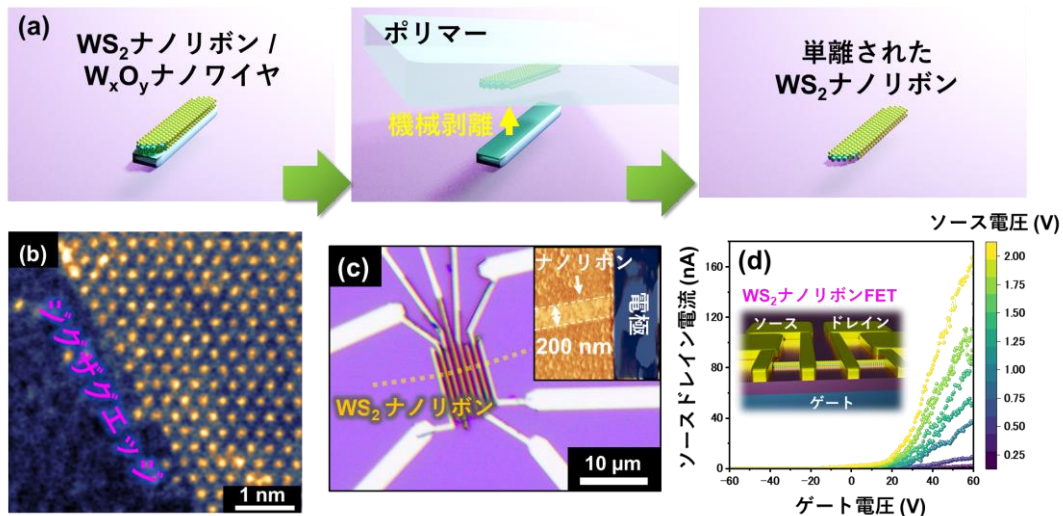


図 6. (a) WS<sub>2</sub> ナノリボンの単離プロセス. (b) WS<sub>2</sub> ナノリボン単体の電子顕微鏡像. (c) WS<sub>2</sub> ナノリボンを用いた FET の模式図. 挿入図は表面形状像. (d) WS<sub>2</sub> ナノリボン FET の電気特性. 挿入図はデバイス構造の模式図.

### ③ 単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの結晶構造

単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの結晶構造を透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの単層構造が確認できた。また、WS<sub>2</sub> ナノリボンがジグザグのエッジ構造を有していることを明らかにした (図 6b)。

### ④ 単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンの電気特性

単離した WS<sub>2</sub> ナノリボンを用いて電界効果トランジスタ (FET) を作製した (図 6c)。酸化膜付き Si 基板上に転写した WS<sub>2</sub> ナノリボンに電子ビームリソグラフィを用いて電極を作製し、バックゲート型の FET 構造を作製した。ゲート電圧によってソースドレイン電流が変調する FET 動作に成功した (図 6d)。また、WS<sub>2</sub> の電気特性として典型的な n 型の FET 特性を得ることに成功した。

### 《得られた成果の国内外における位置づけとインパクト》

TMDC ナノリボンの合成は国内外で未だ報告例が少ない。特に、単層を選択的に合成できる手法は限られている。本研究では、発光特性と FET 特性を持ち合わせる WS<sub>2</sub> ナノリボンの合成に世界で初めて成功した。

### 《今後の展望》

本成果により今後、TMDC ナノリボンを用いたナノスケールデバイス応用などへの展開が期待される。また、TMDC ナノリボンを合成可能になったことで、二次元半導体のナノ構造の物性が開拓できる。酸化物ナノワイヤをテンプレートとし TMDC ナノリボンを合成する本手法は、ナノリボン物質を合成するための新しいアプローチとして他材料系にも波及していくことが期待される。

## 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 0件）

1. 著者名 Suzuki Hiroo, Hashimoto Ryoki, Misawa Masaaki, Liu Yijun, Kishibuchi Masaki, Ishimura Kentaro, Tsuruta Kenji, Miyata Yasumitsu, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 16
2. 論文標題 Surface Diffusion-Limited Growth of Large and High-Quality Monolayer Transition Metal Dichalcogenides in Confined Space of Microreactor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 11360 ~ 11373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c05076	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 Suzuki Hiroo, Kishibuchi Masaki, Misawa Masaaki, Shimogami Kazuma, Ochiai Soya, Kokura Takahiro, Liu Yijun, Hashimoto Ryoki, Liu Zheng, Tsuruta Kenji, Miyata Yasumitsu, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 17
2. 論文標題 Self-Limiting Growth of Monolayer Tungsten Disulfide Nanoribbons on Tungsten Oxide Nanowires	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 9455 ~ 9467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.3c01608	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 Suzuki Hiroo, Liu Yijun, Misawa Masaaki, Nakano Chiyu, Wang Yingzhe, Nakano Ryo, Ishimura Kentaro, Tsuruta Kenji, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 23
2. 論文標題 Intermediate State between MoSe <sub>2</sub> and Janus MoSeS during Atomic Substitution Process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 4533 ~ 4540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.3c00972	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 Suzuki Hiroo, Kishibuchi Masaki, Shimogami Kazuma, Maetani Mitsuaki, Nasu Kyohei, Nakagawa Tomohiro, Tanaka Yuichiro, Inoue Hirotaka, Hayashi Yasuhiko	4. 巻 3
2. 論文標題 Memristive Behavior in One-Dimensional Hexagonal Boron Nitride/Carbon Nanotube Heterostructure Assemblies	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 3555 ~ 3566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaelm.1c00472	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 岸淵美咲, 劉崢, 宮田耕充, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 酸化タングステン上に成長した二硫化タングステンナノリボンの電気特性評価
3. 学会等名 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉怡君, 石村拳太郎, 中野亮, 三澤賢明, 鶴田健二, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 プラズマ処理によるヤーヌスMoSeSの生成ダイナミクスと電子状態遷移過程の解明
3. 学会等名 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本龍季, 三澤賢明, 鶴田健二, 宮田耕充, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 閉じ込め空間による大面積・高品質単層二硫化タングステンの 表面拡散律速成長と光電子デバイス応用
3. 学会等名 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Misaki Kishibuchi, Zheng Liu, Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi and Hiroo Suzuki
2. 発表標題 Growth of Monolayer Tungsten Disulfide Nanoribbons on Tungsten Oxide Nanowires and their Electrical Transport Measurements
3. 学会等名 第63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
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yijun Liu, Kentarou Ishimura, Ryo Nakano, Masaaki Misawa, Kenji Tsuruta, Yasuhiko Hayashi, Hiroo Suzuki
2. 発表標題 Generation Process Investigation of Janus MoSeS by Repeated Plasma Treatments
3. 学会等名 第63回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryoki Hashimoto, Masaaki Misawa, Kenji Tsuruta, Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi, Hiroo Suzuki
2. 発表標題 Growth of Large and High-Quality Monolayer WS <sub>2</sub> in Confined Space of Substrate-stacked Microreactor
3. 学会等名 第63回 フラールン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 劉怡君, 石村拳太郎, 中野亮, 三澤賢明, 鶴田健二, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 ヤーヌスMoSeS生成に向けたプラズマ処理の検討と生成過程解明
3. 学会等名 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 橋本龍季, 三澤賢明, 鶴田健二, 宮田耕充, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 マイクロリアクタによる大面積・高品質単層二硫化タングステンの 合成と光電子デバイス応用
3. 学会等名 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 橋本龍季, 三澤賢明, 鶴田健二, 宮田耕充, 林靖彦, 鈴木弘朗
2. 発表標題 マイクロリアクタ内の閉じ込め空間制御による遷移金属ダイカルコゲナイドのミリスケール化と面内ヘテロ成長
3. 学会等名 第70回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 弘朗、岸淵 美咲、落合 奏也、劉 崢、宮田 耕充、林 靖彦
2. 発表標題 酸化タングステンナノワイヤ上に自己制限成長した単層二硫化タングステンナノリボン
3. 学会等名 第69回 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroo Suzuki, Misaki Kishibuchi, Soya Ochiai, Zheng Liu, Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi
2. 発表標題 Selective monolayer growth of WS <sub>2</sub> nanoribbons on WxOy nanowires
3. 学会等名 第61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
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroo Suzuki, Misaki Kishibuchi, Liu Zheng, Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi
2. 発表標題 One-dimensional WS <sub>2</sub> growth by salt-assisted chemical vapor deposition
3. 学会等名 NT21 (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
--	---------------------------	-----------------------	----

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