

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18944

研究課題名（和文）分子スケール極細幅を持つ黒リン・ナノリボンのボトムアップ合成技術の開発

研究課題名（英文）Bottom-up approach to produce phosphorus nanoribbons

研究代表者

坂口 浩司（Sakaguchi, Hiroshi）

京都大学・エネルギー理工学研究所・教授

研究者番号：30211931

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：リン原子ナノ構造の創成は、電子工学、光学、エネルギー分野において有望であり、幅広い応用が期待される新しい材料である。従来報告された黒リンナノリボンの合成に関する研究では、黒リン結晶をアンモニア中で還元剤によりエッチング・分解させるトップダウンの手法のみが報告されている。しかしながら、このトップダウンの手法ではエッチングがランダムに起こるため、幅が10nmから数 μm と非常に大きな分布を持ちナノリボンの幅を制御することができない。本研究では原理的に分子スケールでの極細幅を制御できる前駆体を出発物質とする新しいボトムアップ合成法、レーザー誘起固相反応法を提案し、実証することを目的とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン原子ナノ構造の創成は、電子工学、光学、エネルギー分野において有望であり、幅広い応用が期待される新しい材料である。従来報告された黒リンナノリボンの合成に関する研究ではバルク結晶を還元剤によりエッチング・分解させるトップダウンの手法のみが報告されているが、エッチングがランダムに起こるため、幅が10nmから数 μm と非常に大きな分布を持ちナノリボンの幅を制御することができない。この問題解決のため、本研究では、原理的に分子スケールでの極細幅を制御できるリンナノリボンの新しいボトムアップ合成技術：レーザー誘起固相反応法を提案し、実証することを目的とした。

研究成果の概要（英文）：The creation of phosphorus atomic nanostructures is promising as a new material with a wide range of applications in the fields of electronics, optics, and energy. Previously reported studies on the synthesis of black phosphorus nanoribbons have only used top-down techniques in which bulk crystals are etched and decomposed using reducing agents. However, because etching occurs randomly, the width of the nanoribbons has a very large distribution, ranging from 10 nm to several μm , and it is not possible to control the width of the nanoribbons. To solve this problem, this study aims to propose and demonstrate a new bottom-up synthesis technique for phosphorus nanoribbons: a laser-induced solid-state reaction method, which in principle allows control of extremely fine widths on the molecular scale.

研究分野：ナノ構造化学

キーワード：リンナノリボン

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リンは5族典型元素であり5個の価電子を有するため多種の酸化状態と結合様式を取り得る。このため数種の同素体(白リン(正四面体) 赤リン(五角形) 黒リン(六角形)等)が存在する。このうち黒リンは、リン原子がポート型六角型に結合した構造を有しており、0.5 eVの低バンドギャップを持つ二次元半導体物質である。1000 cm²V⁻¹s⁻¹の大きなキャリア移動度を持つことや光触媒機能を持つことが報告され、基礎から応用まで幅広い分野で大きな注目を集めている(Y. Zhang, et al., Nat. Nanotech., 9, 372 2014; M. Peruzzini, et al., Eur. J. Inorg. Chem., 1476, 2019)。しかしながら、低バンドギャップにより、大気中で酸素により容易に酸化される反応不安定性や二次元物質に特有の層数に大きく依存するバンドギャップを持つため、応用に限界がある。そこでこれらの難点を克服するため有限の幅を持つ一次元構造である黒リンナノリボンが理論的に提案された(Q. Wu, et al., Phys. Rev. B 92, 035436, 2015)。黒リンナノリボン構造は長軸・短軸で電気・機械・熱物性に大きな異方性を有するため、大きな熱電性能を持つことが理論的に示され大きな注目を集めている。

2. 研究の目的

リン原子ナノ構造の創成は、電子工学、光学、エネルギー分野において有望であり、幅広い応用が期待される新しい材料である。従来報告された黒リンナノリボンの合成に関する研究では、黒リン結晶をアンモニア中で還元剤によりエッチング・分解させるトップダウンの手法のみが報告されている(C.A. Howard, et al., Nature, 568, 216, 2019)。しかしながら、このトップダウンの手法ではエッチングがランダムに起こるため、幅が10nmから数μmと非常に大きな分布を持ちナノリボンの幅を制御することができない。また理論研究で示された高性能物性値を示す数nmの分子スケール幅のものが得られない問題点がある。このため、分子スケール幅を持つ黒リンナノリボン、又は新しい構造を持つリンナノリボンを合成する新しいアプローチは、この分野で望まれている挑戦的課題である。本研究では、原理的に分子スケールでの極細幅を持制御できる前駆体を出発物質とする新しいボトムアップ合成法：レーザー誘起固相反応法を提案し、実証することを目的とする。

3. 研究の方法

前駆体としては、脱水・脱酸素エーテル溶媒中で赤リンと金属ナトリウムを化学反応して得られる可溶性ポリフォスファイドを用いる。この溶液をシリコン基板に塗布した非晶質固体を作製し、吸収帯であるレーザー光を照射し、光熱発生に基づく物質拡散・結晶形成と光化学反応に基づく前駆体重合反応の二つの機構を用いて、分子スケール幅を持つ極細ナノリボンを合成する。更に合成したリンナノリボンの特性を明らかにする。当研究目的達成のために、現有設備である有機合成設備、グローブボックス装置、各種分光装置、電子顕微鏡装置、電気計測プローバー等の装置類使用し、研究体制として二人の助教及び大学院生(博士課程、修士課程)の協力の下に研究を行った。

4. 研究成果

本研究では、原理的に分子スケールでの極細幅を持制御できる前駆体を出発物質とする新しいボトムアップ合成法、レーザー誘起固相反応法を提案し、新しいリンナノリボンを合成について研究を行った。前駆体の合成としては、脱水・脱酸素エーテル溶媒中で赤リンと金属ナトリウムの化学反応により得られる可溶性ポリフォスファイドをグローブボックス中で作製した。この作製した前駆体溶液をシリコン基板に塗布することにより非晶質固体を形成させた。この非晶質固体膜に連続発振レーザー光を照射することにより、光熱発生に基づく前駆体分子の固体中物質拡散・結晶形成及び光化学反応に基づく前駆体重合反応・転移反応による二つの機構(光熱モード、光化学モード)を用いて、分子スケール幅を持つリンナノリボンの合成を行った。この

合成プロセスにおいては、スポットサイズ約 $5\ \mu\text{m}$ に集光したレーザー光を可動ステージに設置した非晶質固体膜に照射し、可動ステージを $0.5\ \mu\text{m}$ の位置精度で二次元にスキャンすることにより合成物質の二次元フィルムを得た。レーザー強度と二次元スキャン速度の二つのパラメーターを制御することにより、光熱モード、光化学モードの機構選択を行った。すなわち、低スキャン速度ではレーザー光照射後の基板での熱蓄積により光熱モードが優勢になるのに対して、高スキャン速度では基板による放熱効果が大きくなり光化学モードが優勢になるものと考えられる。レーザー光照射により生成した生成物の同定については、高分解能透過電子線顕微鏡回折 (HRTEM)、X線光電子分光 (XPS)、ラマン分光による測定を行った。高分解能透過電子線顕微鏡回折 (HRTEM) の結果では、電子線照射角度を一定範囲で変化させ画像を取得した。この結果、ある照射角度において直線的な分子構造が観測された。この結果からリン原子が直線的につながったリンナノリボンの構造が示唆された。またこれに垂直な角度から観察を行うと五角形の孤立した結晶構造を示す像が得られた。以上の電子顕微鏡像の解析から、リンナノリボンの一分子鎖は孤立して存在しており、従来、既知のリン同素体として知られる赤リンや紫リンに見られる二量体分子鎖構造が観測されないことから新しいリン化合物構造であると結論された。X線光電子分光 (XPS) の結果は、リン原子の存在を示し、前駆体分子含まれるナトリウムのピークを示さなかった。ラマン分光の結果では、複数のシャープなスペクトルを示した。これらのピークは従来の赤リン、紫リン、黒リンのスペクトルと異なることより、電子顕微鏡観察により得られた新しいリン構造を支持する結果が得られた。また、推定した化合物の化学構造を仮定したラマンスペクトルのシミュレーションと実測値はほぼ一致した。更に、高分解能透過電子線顕微鏡回折 (HRTEM)、X線光電子分光 (XPS)、ラマン分光測定から得られた実験値は、新規リンナノリボンを仮定した理論予測と一致することから、推定した分子構造の妥当性が実証された。すなわち、新規リンナノリボンの化学構造はリン原子が一次元に連結した特異な構造を示すことが明らかになった。新規リンナノリボンは橙色の光吸収を持つ。密度汎関数法 (DFT) 計算を用いた新規リンナノリボンの電子状態は、一次元に電子が閉じ込められた電子状態を示すことが明らかになり、この特性を生かしたエレクトロニクス、エネルギー、フォトニクスに応用される新材料として期待される。

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 3件）

1. 著者名 Piquero-Zulaica Ignacio, Corral-Rascon Eduardo, Diaz de Cerio Xabier, Riss Alexander, Yang Biao, Garcia-Lekue Aran, Kher-Elden Mohammad A., Abd El-Fattah Zakaria M., Nobusue Shunpei, Kojima Takahiro, Seufert Knud, Sakaguchi Hiroshi, Auwarter Willi, Barth Johannes V.	4. 巻 15
2. 論文標題 Deceptive orbital confinement at edges and pores of carbon-based 1D and 2D nanoarchitectures	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-024-45138-w	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 Kojima Takahiro, Patel Karan, Nobusue Shunpei, Mahmoud Ahmed, Xie Cong, Nakae Takahiro, Kawai Shigeki, Fukami Kazuhiro, Sakaguchi Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Vectorial On Surface Synthesis of Polar 2D Polymer Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2300214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202300214	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 Kojima Takahiro, Xie Cong, Patel Karan, Nobusue Shunpei, Fukami Kazuhiro, Sakaguchi Hiroshi	4. 巻 127
2. 論文標題 Molecular-Vapor-Assisted Low-Temperature Growth of Graphene Nanoribbons	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 10541 ~ 10549
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.3c02227	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 Kojima Takahiro, Xie Cong, Sakaguchi Hiroshi	4. 巻 e202300775
2. 論文標題 On Surface Fabrication toward Polar 2D Macromolecular Crystals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 e202300775
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202300775	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------