



PRESS RELEASE

岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和 5 年 5 月 12 日

岡 山 大 学

原子層半導体の一次元構造化に成功 ～次世代ナノスケール光電子デバイスへの応用に期待～

◆発表のポイント

- ・研究グループ独自のユニークな手法により、半導体材料の遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC)⁽¹⁾ のナノリボン⁽²⁾ と呼ばれる一次元構造の合成に成功しました。
- ・酸化タングステンナノワイヤ⁽³⁾ を成長し、その表面に TMDC を成長することで単層 TMDC ナノリボンの合成に成功しました。
- ・この手法の開発により、次世代のナノスケール光電子デバイスや IoE (Internet of Everything) の発展に大きく寄与します。

岸淵美咲（研究当時 岡山大学大学院自然科学研究科博士前期課程 2 年、現ローム株式会社）と学術研究院環境生命自然科学学域の鈴木弘朗助教、鶴田健二教授、林靖彦教授、三澤賢明（研究当時 岡山大学学術研究院自然科学学域 助教、現福岡工業大学 助教）の研究グループは東京都立大学大学院理学研究科物理学専攻の宮田耕充准教授、産業技術総合研究所の劉崢上級主任研究員らと共同で、酸化タングステンナノワイヤの成長を介した新しい化学気相成長法により、原子レベルに薄い半導体材料（遷移金属ダイカルコゲナイド、TMDC：Transition Metal Dichalcogenide）の“ナノリボン”と呼ばれる一次元構造の合成に成功しました。

今回の研究成果は、2023 年 5 月 1 日に米国化学会（American Chemical Society）発行の学術雑誌「ACS Nano」に掲載されます。

TMDC は原子 3 つ分の厚みの半導体特性をもつ原子層物質で、機械的柔軟性に加え、優れた電気・光学特性を持つことから、次世代のフレキシブル光電子デバイスへの応用が期待されています。このような原子層物質をナノリボンと呼ばれる一次元構造にすることで、新しい特性の発現が期待されます。今回の研究では単層の TMDC ナノリボンを合成するユニークな手法を提案しました。TMDC ナノリボンは、今後次世代ナノスケール光電子デバイスや IoE (Internet of Everything) の発展に大きく寄与します。

上手くいかないこともありましたが、たくさんの人に協力していただき、頑張ることができました。この研究が発表できて大変嬉しいです！（岸淵）
着任当初から取り組んできた研究がようやく論文になりとても嬉しいです。一生懸命実験してくれた学生の皆さんに感謝したいです。（鈴木）



鈴木助教



PRESS RELEASE

■発表内容

<現状>

原子レベルの厚みをもつ材料は原子層物質と呼ばれています。層状物質で、単層が原子3個分の厚みをもつ原子層半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、単層でのみ発光特性をもつ直接遷移型半導体⁽⁴⁾になることが知られています。単層のTMDCは優れた機械的柔軟性、光学特性、電気特性を持ち合わせていることから、次世代の光電子デバイスへの応用が期待されています。また、原子層物質をナノスケール幅の短冊状にした一次元物質を“ナノリボン”と呼びます。原子層物質をナノリボン構造にすることで、二次元から一次元の特性に変化し、量子閉じ込め効果⁽⁵⁾やエッジ効果⁽⁶⁾による新たな物性の発現が期待できます(図1)。これまで、炭素からなる原子層物質のグラフェン⁽⁷⁾がナノリボン化したグラフェンナノリボン⁽⁸⁾に関しては、様々な合成手法が提案されています。一方で、TMDCナノリボンに関しては合成手法が確立されていないのが現状でした。

<研究成果の内容>

本研究では、TMDCの一種であるWS₂ナノリボンの合成を行いました。WS₂ナノリボンを合成するアプローチとして、酸化タングステン(W_xO_y)のナノワイヤをテンプレートとしてWS₂を成長し、WS₂ナノリボンを合成する手法を提案しました(図2a)。まず、原料として金属塩(Na₂WO₄)を採用し、成長基板に塗布しました。その原料を高温で粒子化し、微量な有機硫黄の蒸気と反応させることでW_xO_yナノワイヤを成長しました。さらに、W_xO_yナノワイヤと硫黄を連続的に反応させることにより、W_xO_y上にWS₂ナノリボンを成長しました。光学顕微鏡から一次元状に成長した物質が確認できます(図2b)。W_xO_yナノワイヤ上のWS₂ナノリボンの構造や光学特性を詳しく調べました。光学特性から単層に由来する発光(フォトルミネッセンス⁽⁹⁾、PL)特性が得られました。また、多数のWS₂ナノリボンのPLを測定したところ、ほぼすべてのWS₂ナノリボンが単層であることが明らかになりました(図2c)。W_xO_yナノワイヤ/WS₂ナノリボンの断面を電子顕微鏡で観測したところ、W_xO_yナノワイヤ上に単層のWS₂ナノリボンが成長している様子が確認されました(図2d,e)。これらから、W_xO_yナノワイヤ上に単層WS₂ナノリボンが成長した構造が明らかになりました(図2f)。

単層のみが選択的に得られる理由に関して、“自己制限成長(Self-limiting growth)”という成長モデルを検証しました。自己制限成長とは、成長した物質自身がそれ以上の化学反応を止めるように働くような成長様式です。本研究では、WS₂が合成される際に固相のW_xO_yと気相の硫黄が、固相-気相界面で反応するために自己制限成長がおきると考えました(図3)。固相-気相界面で硫黄とタングステンが反応し、その界面に単層WS₂が成長した場合、単層WS₂によってそれ以上の化学反応が阻害され多層WS₂の生成が抑制されます。このモデルの妥当性を検証するために、密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)計算⁽¹⁰⁾を行いました。単層WS₂による自己制限機構が起きるためには、硫黄原子が単層WS₂を通過しないことが必要条件になります。そこで、DFT計算によって硫黄原子が単層WS₂を通過するためのエネルギー障壁を計算しました。その結果、合成中の熱エネルギーでは、硫黄原子がエネルギー障壁を超えることはほとんどないことが示唆されました。



PRESS RELEASE

次に直線偏光⁽¹¹⁾を用いたラマン分光⁽¹²⁾および PL 分光を行い、光学特性を詳しく調査しました。通常の WS₂ シートでは、偏光特性を持たないのに対して、WS₂ ナノリボンでは偏光特性が現れました。このような偏光特性はグラフェンナノリボンなどでも観測されており、WS₂ ナノリボンの一次元性を示していると考えられます。

合成直後は WS₂ ナノリボンが W_xO_y ナノワイヤ上に成長しているため、WS₂ ナノリボン単体の特性を調べるのが困難でした。そこで、WS₂ ナノリボンのナノワイヤからの単離を試みました。成長基板の上にポリマーの薄膜を形成し剥離することによって、WS₂ ナノリボンをナノワイヤから機械剥離し新たな基板に転写⁽¹³⁾することに成功しました（図 4a）。単離した WS₂ ナノリボンの厚みは 1 nm 以下であり、単層であることを示していました。また、光学特性から W_xO_y ナノワイヤ上で受けていた格子歪み⁽¹⁴⁾やドーピング⁽¹⁵⁾が軽減されていることが分かりました。単離した単層 WS₂ ナノリボンの結晶構造を電子顕微鏡で観察したところ、ジグザグエッジ⁽¹⁶⁾をもっていることが分かりました（図 4b）。また、単層 WS₂ ナノリボンを用いて電界効果トランジスタ（FET）⁽¹⁷⁾を作製したところ、電子伝導型（n 型）の FET として動作させることに成功しました（図 4c,d）。本研究では、発光特性と FET 特性を持ち合わせる WS₂ ナノリボンの合成に世界で初めて成功しました。

<社会的な意義>

TMDC は次世代のウェアラブルなセンサーや発光素子、発電素子などへの応用が期待されている材料です。本研究では、TMDC ナノリボンを合成する手法の開発に成功しました。本研究によって、TMDC ナノリボンの新規物性開拓と IoE 社会を支える次世代ナノスケール光電子デバイスの実現に近づくことが期待できます。

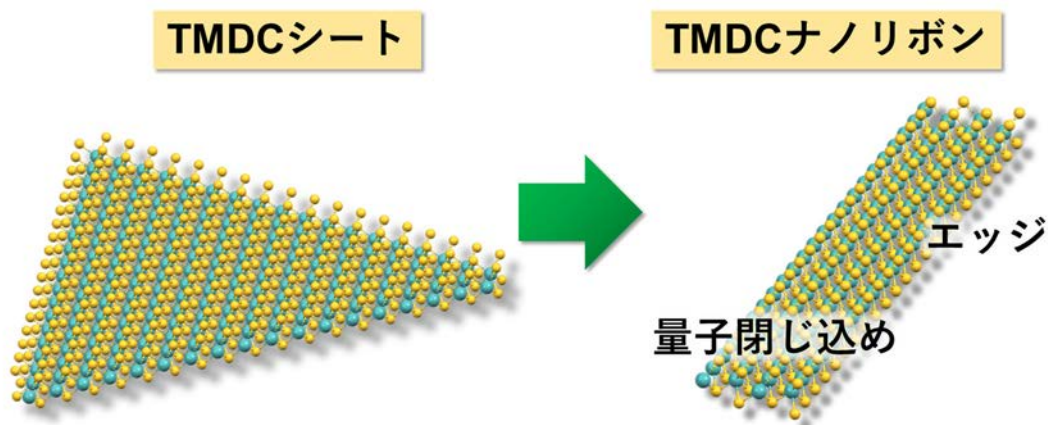


図 1. TMDC シートと TMDC ナノリボンの模式図。

PRESS RELEASE

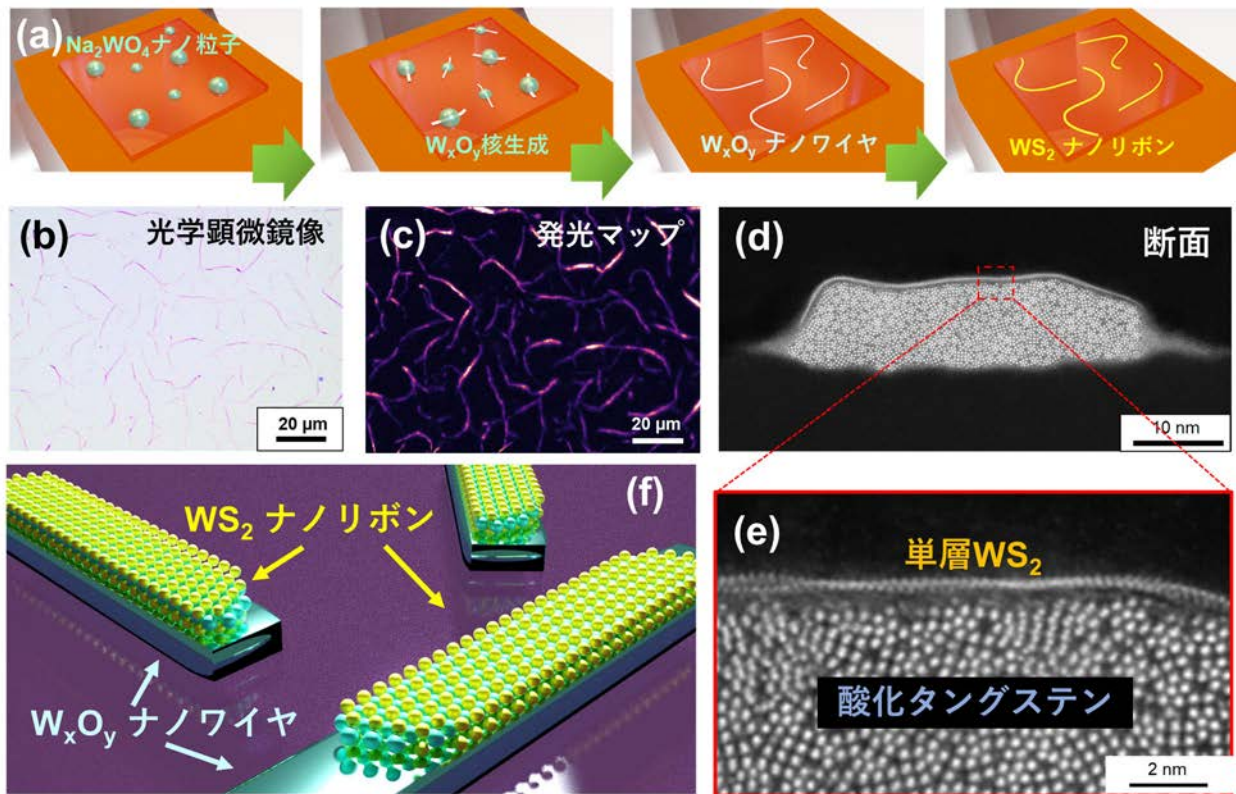


図 2. (a) W_xO_y ナノワイヤの成長を介した WS_2 ナノリボンの成長プロセス。合成した WS_2 ナノリボンの (b) 光学顕微鏡像および (c) 発光マップ。(d,e) 酸化タングステン上に成長した WS_2 ナノリボン断面の電子顕微鏡像。(f) 酸化タングステン上に成長した WS_2 ナノリボンの模式図。

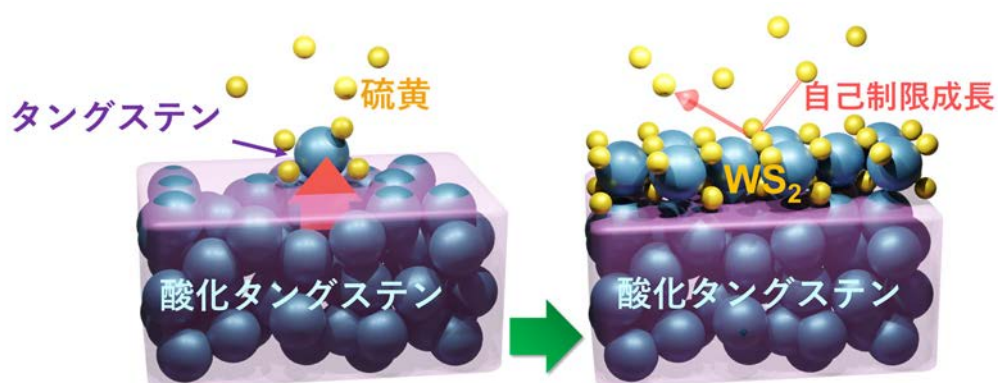


図 3. WS_2 の酸化タングステン上における自己制限成長の模式図。

PRESS RELEASE

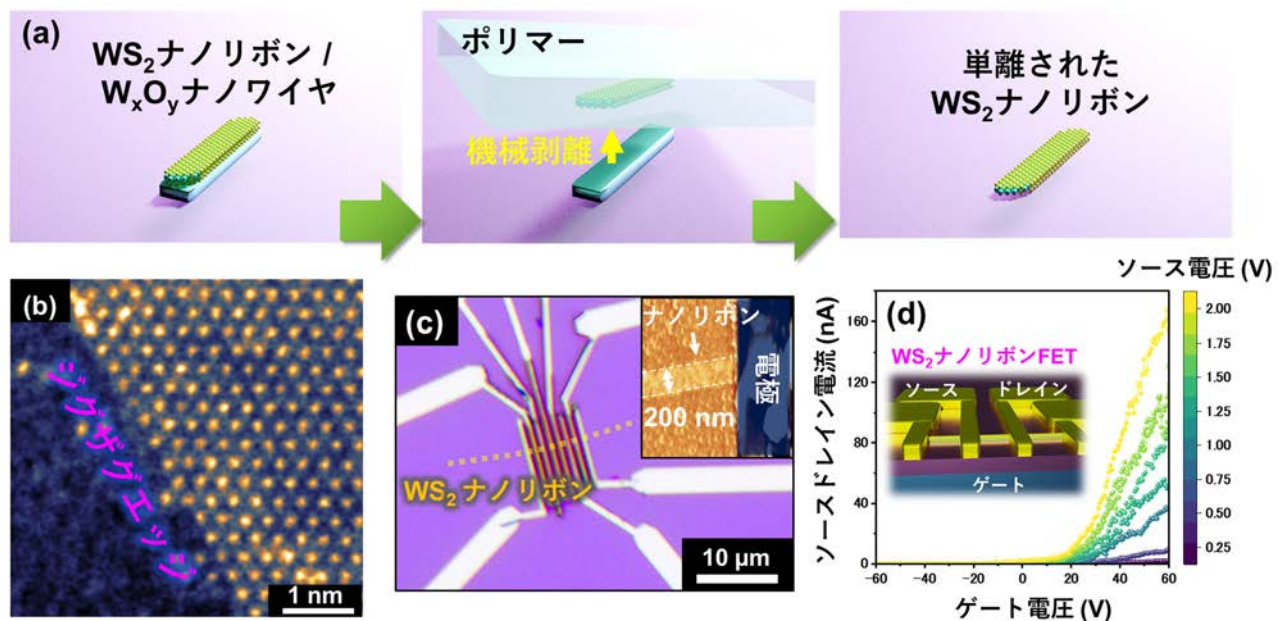


図 4. (a) WS₂ ナノリボンの単離プロセス。(b) WS₂ ナノリボン単体の電子顕微鏡像。(c) WS₂ ナノリボンを用いた FET の模式図。挿入図は表面形状像。(d) WS₂ ナノリボン FET の電気特性。挿入図はデバイス構造の模式図。

■論文情報

論文名 : Self-limiting Growth of Monolayer Tungsten Disulfide Nanoribbons on Tungsten Oxide Nanowires

掲載紙 : *ACS Nano*

著者 : Hiroo Suzuki, Misaki Kishibuchi, Masaaki Misawa, Kazuma Shimogami, Soya Ochiai, Takahiro Kokura, Yijun Liu, Ryoki Hashimoto, Zheng Liu, Kenji Tsuruta, Yasumitsu Miyata and Yasuhiko Hayashi

DOI : <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c01608>

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.3c01608>

■研究資金

本研究は、JSPS 科研費の若手研究 (21K14497、20K14378)、学術変革領域研究 (21H05232、21H05234)、基盤研究 A (22H00283)、JST 創発的研究支援事業 (PMJFR213X)、2020 年度住友基礎科学研究助成、2021 年度笹川科学研究助成、2020 年度矢崎科学技術振興記念財団、2022 年度池谷科学技術振興財団研究助成の支援を受けて実施しました。

■補足・用語説明

1. 遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition metal dichalcogenide、TMDC) : 遷移金属原子 (M) とカルコゲン原子 (X) から成り、MX₂ と表せられる、単層が 1 nm 以下の原子 3 つ分の厚みをもつ層



PRESS RELEASE

状物質です。代表的な TMDC には WS_2 や MoS_2 などが挙げられます。

2. ナノリボン: 原子層物質をナノスケール幅の短冊構造にした一次元物質の総称です。通常の原子層物質がもつ二次元性と異なり一次元性の電子状態をもちます。
3. 酸化タングステンナノワイヤ: 酸化タングステンがナノスケール幅のワイヤ状に成長した物質です。
4. 直接遷移型半導体: バンド構造と呼ばれる固体中電子の分散関係において、伝導帯の底と価電子帯の頂点の波数が一致する半導体。発光効率が高いため発光ダイオードなどの発光素子に利用されています。
5. 量子閉じ込め効果: ナノスケールサイズの物質に電子や正孔が閉じ込められると、エネルギー状態が離散的になり、光学的・電気的特性が変化する現象です。
6. エッジ効果: 原子層物質がナノスケールサイズになった時、エッジの形状が電子状態に強い影響を及ぼし、特性が変化する現象です。
7. グラフェン: 炭素原子のみからなる原子層物質です。2010 年にノーベル賞の対象となったことから注目を集めました。
8. グラフェンナノリボン: グラフェンのナノリボン物質です。グラフェンにはない半導体特性が現れることから注目を集めています。
9. フォトルミネッセンス (PL) : 物質が光を吸収した後、光を再放出する現象のことです。
10. 密度汎関数理論 (DFT: Density Functional Theory) 計算: 材料の物性を予測するための計算手法の一種です。電子密度からエネルギーなどの物性を予測する理論に基づいています。
11. 直線偏光: 偏光とは光の電場 (磁場) の振動方向が一様ではなく、方向性をもつ光のことです。電場 (磁場) の振動方向が一平面に限られているものを直線偏光と呼びます。
12. ラマン分光: 物質に光を照射すると、物質と光が相互作用することで入射光と異なる波長をもつ散乱光が得られます。これをラマン散乱光と呼びます。このラマン散乱光を調べることで結晶構造や電子状態を調べることができます。
13. 転写: グラフェンや TMDC などの原子層物質をある物質表面上から、他の物質表面に移す手法



PRESS RELEASE

を転写と呼びます。

14. 格子歪み: 固体の結晶格子が外力などによって歪む現象です。原子層物質では外力によって容易に格子歪みが起き、物性に影響を与えます。

15. ドーピング: 一般的には半導体に不純物を添加することにより荷電状態を制御する手法を指します。原子層物質の場合には、他の材料との接触によっても電荷の授受によるドーピングが起きます。本研究の場合には単層 WS_2 が酸化タングステンと接触することにより荷電状態が変化しています。

16. ジグザグエッジ: エッジとは材料の端を指す言葉です。グラフェンや TMDC などのハニカム格子をもつ原子層物質のエッジは、ジグザグ型とアームチェア型に大別され、それぞれ異なる物性をもつことがあります。

17. 電界効果トランジスタ (FET): スイッチング素子のトランジスタの一種であり、電圧を印加することで発生する電界により電流を制御することができます。論理回路の素子としてデジタル回路の多くに使用されています。

<お問い合わせ>

岡山大学学術研究院 環境生命自然科学学域

助教 鈴木 弘朗

(電話番号) 086-251-8133

(FAX) 086-251-8133



岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。