

究極的に細い原子細線からなる大面積薄膜を実現

～次世代の電子・エネルギーデバイス応用に期待～

次世代の電子素子やエネルギー変換素子などの実現に向け、原子数個分の厚みを持つ薄膜や細線などのナノ材料に大きな注目が集まっています。東京都立大学理学研究科物理学専攻のLim Hong En 特任助教、中西勇介助教、遠藤尚彦（研究員）、安藤千里（大学院生）、清水宏（大学院生）、柳和弘教授、宮田耕充准教授、産業技術総合研究所・極限機能材料研究部門の劉崢上級主任研究員、名古屋大学工学研究科応用物理学専攻の蒲江助教、竹延大志教授、筑波大学・数理物質系の丸山実那助教、岡田晋教授らの研究チームは、3原子程度の究極的に細い構造を持つ遷移金属モノカルコゲナイド^(注1)（TMC、図1）の新たな合成技術を開発し、その大面積薄膜の合成と原子細線の束状構造などの形成、そしてそれらの光学応答・電気伝導特性の解明に初めて成功しました。このような微細な細線の束や薄膜を使うことで、一次元に閉じ込められた電子の特殊な性質の解明や制御、微細な配線や透明で柔軟な電極、非常に小さな電力で動く電子デバイスやセンサー、高効率なエネルギー変換素子などへの応用が期待されます。本研究成果は、12月14日（米国東部時間）付けでアメリカ化学会が発行する英文誌 Nano Letters にて発表されました。

研究の背景

近年、次世代の機能性材料として、原子数個分の厚みを持つ薄膜（原子層）や細線（原子細線）が世界中で注目を集めています。原子厚の薄膜としては、ノーベル物理学賞の受賞対象にもなった炭素原子1個の厚みを持つグラフェンシートを含め多彩な物質が作製され、その基礎・応用研究が進展しています。原子細線に関しても、カーボンナノチューブをはじめ、さまざまな金属化合物などが研究されてきました。一方で、多くの原子細線は結晶構造の乱れや不均一性が起こりやすく、構造が均一かつ高い結晶性を持つ物質の多量合成は、その基礎物性の解明や応用研究に向けた大きな課題となっていました。

均一な構造を持つ原子細線としては、モリブデン（Mo）やタングステン（W）などの遷移金属原子と、硫黄（S）、セレン（Se）、テルル（Te）などのカルコゲン原子からなる遷移金属モノカルコゲナイド（TMC、図1）が知られており、3原子程度の直径という究極的に細い構造や金属的な電気伝導性などにより注目を集めていました。TMC 原子細線は、多数ある遷移金属原子とカルコゲン原子の組み合わせや、細線の集合状態、および細線間に異種元素を存在させるなどで、半導体から金属、そして超電導体などさまざまな性質を実現することができます。2019年には、本研究チームの中西助教、劉研究員らが、カーボンナノチューブ内に孤立した TMC 原子細線を合成することに成功しています（<https://www.tmu.ac.jp/news/topics/19132.html>）。しかしながら、これまで報告されたさまざまな合成法では、得られる試料の量やスケールアップ性、カーボンナノチューブ内のみで合成できる点、または細線自体の長さや結晶性などの課題がありました。

研究の詳細

高い結晶性を持つTMC原子細線からなる大面積薄膜を実現するために、研究チームはこれまで開発してきた原料（遷移金属とカルコゲン元素）を気相で基板の上に供給する化学気相成長法^(注2)と呼ばれる手法を利用しました。この手法を用いて成長条件を探索し、センチメートルサイズの基板の上に、TMC原子細線が数十～数百本集積してできたナノファイバーからなるネットワーク状の薄膜の合成に成功しました（図2a）。さらに、基板表面の結晶構造を利用し、ナノファイバーが一方向に配向した薄膜が得られることも発見しました（図2b）。また、本手法では、個々のTMC原子細線とその集積体が高い結晶性を持つことに加え（図2c）、細線が二次元的に配列した単層や二層のシートや、高さ方向にも細線が積み重なった三次元的な束状構造を形成することを見いだしました。研究チームは、このTMC原子細線の光散乱を測定し、一次元的な構造を反映した光学応答を示すことを確認しました。さらに、このような細線が集めた束やそのネットワーク状の薄膜が、高い電気伝導度や低温での電気抵抗の減少など金属としての性質を示すことを実験的に明らかにし、第一原理電子状態計算^(注3)による予測と一致することを確認しました。

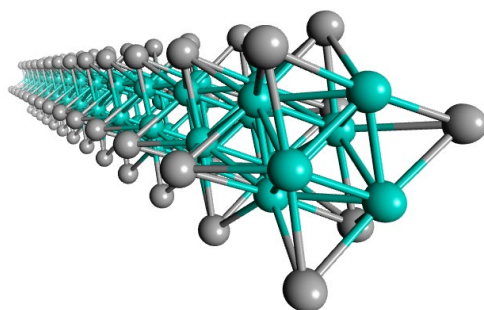


図1 (a) TMC原子細線の構造の模式図。青が遷移金属原子、灰色がカルコゲン原子に対応する。

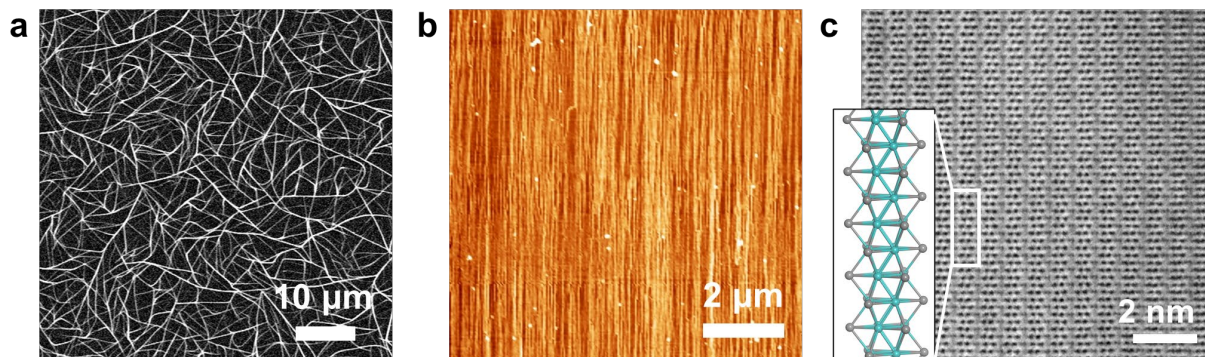


図2 基板上に合成した (a) TMC 原子細線が集積したナノファイバーのランダムネットワーク薄膜の電子顕微鏡像と (b) 一方向に方向制御されて成長したナノファイバーの原子間力顕微鏡像。(c) 同一方向に凝集した TMC 原子細線ナノファイバーの電子顕微鏡像と構造モデル。

研究の意義と波及効果

今回の研究では、高い結晶性を持つ TMC 原子細線からなる大面積薄膜を初めて実現し、原子細線が二次元的な単層・二層のシート状構造や三次元的な束状構造などさまざまな集合状態を形成すること、そしてその金属的な電気伝導特性や異方的な光学応答の解明に成功しました。このような3原子程度の微細な細線や、その二次元シートや三次元束状の凝集構造を利用することで、一次元や二次元の領域に閉じ込められた電子の特殊な性質の理解や制御、微細な配線や透明で柔軟な電極、非常に小さな電力で動く電子デバイスやセンサー、高効率なエネルギー変換素子などへの応用が期待されます。

子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出」(研究統括：黒部 篤)における研究課題「原子層ヘテロ構造の完全制御成長と超低消費電力・3次元集積デバイスの創出(研究代表者：宮田 耕充)」(No. JPMJCR16F3)、戦略的創造研究推進事業チーム型研究(CREST)「ナノスケール・サーマルマネージメント基盤技術の創出」(研究統括：丸山 茂夫)における研究課題「フレキシブルマテリアルのナノ界面熱動態の解明と制御(研究代表者：柳 和弘)」(No. JPMJCR17I5)、日本学術振興会科学研究費補助金(No. JP18H01832, JP19H02543, JP19K15393, JP20H02572, JP19K15383, JP20H05189, JP26102012, JP25000003, JP19K22127, JP17H01069, JP20H02573)、村田学術振興財団「ナノ製造法を用いた新奇光応答型スイッチ材料の創出(研究代表者：中西 勇介)」(H31-068)、競輪「機械振興補助事業 研究補助」における研究課題「絶縁体ナノ試験管を鋳型にした次世代太陽光発電材料の開発補助事業(研究代表者：中西 勇介)」(2020M-121)の支援を受けて行われました。また、本研究の一部は、文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業(課題支援番号：JPMXP09F19008709, 20009034)の支援を受けて、(国研)産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設において実施されました。

【用語解説】

注1) 遷移金属モノカルコゲナイド(TMC)

タングステン(W)やモリブデン(Mo)などの遷移金属原子と、硫黄(S)やセレン(Se)などのカルコゲン原子からなる細線状物質。組成は遷移金属とカルコゲン原子が1:1の割合で含まれ、MX(もしくは M_nX_n)と表される。ここでMは遷移金属(Mo, W, 他)、Xはカルコゲン原子(X=硫黄, セレン, テルル)に対応する。図1aのように遷移金属とカルコゲン原子は、互いに共有結合で結びつき、3原子幅程度の細線を形成する。

注2) 化学気相成長法

原料となる物質を気化させて加熱された基板上などに供給し、化学反応を通じて薄膜などを基板上に直接成長させる技術。

注3) 第一原理電子状態計算

量子力学の基本方程式に従い、非経験的に物質の安定な原子構造の決定や、物質中の電子の振る舞いを記述する理論的手法。

【発表論文】

論文名: Wafer-Scale Growth of One-Dimensional Transition-Metal Telluride Nanowires

著者: 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

雑誌名: Nano Letters

DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03456>

問合せ先

(研究に関すること)

東京都立大学 理学研究科物理学専攻 准教授 宮田 耕充

TEL: 042-677-2505 (内線 3357) E-mail: ymiyata@tmu.ac.jp

産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門 上級主任研究員 劉 崢

TEL: 029-861-2514 E-mail: liu-z@aist.go.jp

名古屋大学 工学研究科応用物理学専攻 教授 竹延 大志

TEL: 052-789-5173 E-mail: takenobu@nagoya-u.jp

筑波大学 数理物質系 助教 丸山 実那

TEL: 029-853-5921 E-mail: mmaruyama@comas.frsc.tsukuba.ac.jp

(広報に関すること)

東京都公立大学法人 東京都立大学管理部企画広報課広報係

TEL: 042-677-1806 Email: info@jmi.tmu.ac.jp