

4. 外国人特別研究員との共同研究の概要 (外国人特別研究員との分担状況を明らかにした上で簡潔に記述してください。)

**Summary of the collaborative research (Clarify your role and the Fellow's role in the collaborative research.)**

林 君浩 博士は、本研究期間中に、シンガポール南洋工科大学との共同研究において、遷移金属カルコゲナイトと呼ばれる物質を二次元材料である単原子膜として任意の基板上に成長させる簡便な合成法を開発した。

グラフェンなどに代表される二次元材料は、金属・半導体から超伝導まで多様な電子特性が極薄の材料で実現できるため次世代のナノデバイスの構成部品として期待されている。しかし、二次元材料の多くは単原子膜では不安定で電子部品基板上に直接成長させることができなかつた。

今回開発した合成技術は、化学気相成長(CVD)法を用いるが、遷移金属源に塩を添加して溶融させ、キャリアガスでカルコゲン源を供給することによって、これまで作製が困難であった多種多様な遷移金属カルコゲナイトの単原子膜をシリコン基板上に直接合成・成長させることができる。今回、超電導特性を示すニセレン化ニオブをはじめ 47 種類の遷移金属カルコゲナイトの単原子膜が合成できたが、これらの単原子膜は、欠陥や不純物が少なく高品質であり、電界効果型トランジスタ(FET)やダイオードなど多くの電子デバイスに応用できる可能性がある。今後のナノエレクトロニクス分野への貢献が期待される。なお、この研究の詳細は、2018 年に英国の学術誌 *Nature* に掲載された。

塩化ナトリウム(NaCl)などの塩は、比較的低温でのセラミックス粉の生成や、二硫化タンゲステン(WS<sub>2</sub>)やニセレン化タンゲステン(WSe<sub>2</sub>)の単原子層(膜?)の成長の促進に用いられている。そこで今回、塩を用いた CVD プロセス(溶融塩 CVD 法)で、従来バルクでは存在するものの単原子膜の作製が困難であった多くの遷移金属カルコゲナイトを、簡便に基板上に単原子層として合成できる技術を開発した。シリコン基板を炉内に設置し、遷移金属源(金属あるいは金属酸化物)と塩を重量比で 6:1 から 1.6:1 の割合で混合して、シリコン基板に対峙したアルミニナポートに置く。塩としては塩化ナトリウム(NaCl)とヨウ化カリウム(KI)のいずれかを用いた。遷移金属源の融点は非常に高く、本来なら CVD 法の原料としては使いにくいが、塩を加えることで溶融温度が劇的に下がるため CVD 法が適用できるようになった。炉内を 600 °C ~ 800 °C まで熱すると、塩の作用により遷移金属源と塩が溶融する。そこで、カルコゲンをキャリアガスで炉内に供給すると、シリコン基板上に遷移金属カルコゲナイト単原子膜が合成できる。キャリアガスにはアルゴンまたはアルゴンと水素の混合ガスを使用するが、キャリアガスの質量流速(アルゴン: 80~120 sccm、水素: 5~20 sccm)を変化させることで、遷移金属カルコゲナイト単原子膜のサイズを制御できる。

開発した手法により、今回、実際に単原子膜合成に用いた遷移金属は、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、タンゲステン(W)、レニウム(Re)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、鉄(Fe)の 12 種類、カルコゲンは、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)の 3 種類である。これらから、32 種類の二元系(二種類の元素からなる単原子膜)と 13 種類の合金と 2 種類のヘテロ構造化合物の合計 47 種類の単原子膜が合成できた。このうち 35 種の単原子膜は、これまで合成されたことのない新しい遷移金属カルコゲナイト二次元物質である。単原子膜を構成する元素もさまざまで、二元系(二種類の元素からなる単原子膜)だけではなく、最大で五元系(五種類の元素からなる単原子膜)まで合成できた。

今回の溶融塩 CVD 法で塩として用いた NaCl や KI は安価で容易に入手できる。また、合成のために特に複雑な構造で高価な素材は必要としない。シリコンなど入手しやすい基板上に合成でき

るため、電子デバイスへの応用範囲も広いと考えられる。

今回合成した単原子膜を受入研究者のグループが独自に開発してきた低加速電子顕微鏡(走査型透過電子顕微鏡、STEM)で解析した結果、従来手法で合成した二次元材料と比べ、高い電子移動度や鋭い超伝導遷移が見られ、極めて品質が高いことが分かった。また、今回初めて合成できた単原子膜には、今まで存在しなかった5種類の異なる元素からなる二次元材料や、二元系でも特に超伝導体やトポロジカル絶縁体、電荷密度波や非線形光学などこれまでの単原子膜では見られなかった物理的性質を示すものも含まれており、低次元物質の物性に関する基礎科学から、将来のナノエレクトロニクスの電子デバイス材料としての実用可能性の研究まで幅広い研究分野に貢献するものと考えられる。

## 5. 外国人特別研究員との共同研究の成果とその評価

### Results and Evaluation of the collaborative research

受入研究者のグループでは、ナノ材料、特に低次元物質の研究開発に取り組んでおり、遷移金属カルコゲナイトの単原子膜をはじめとする二次元材料については、原子レベルの構造解析からその応用研究まで多岐に渡って進めてきた。中でも、電子顕微鏡を用いた材料評価には多くの実績があり、欠陥や不純物など、先端材料の性能を左右する品質評価では世界無二の技術を誇っている。特に、産総研が独自に開発してきた試料にダメージを与えることの少ない低加速電子顕微鏡を用いると、単原子膜のように通常の電子顕微鏡では観察不可能なほど壊れやすい物質であっても、精密に原子レベルの観察および元素分析を行うことができる。林博士は、この技術をうまく応用し、シンガポール南洋工科大学と共に、先端材料の合成と応用に多くの実績をもち、遷移金属カルコゲナイトの二次元材料について最先端の研究を行ってきた。今回、受け入れ研究者のグループがもつ材料評価技術と、林博士が主導するシンガポール南洋工科大学の材料合成技術との共同研究を活かして、遷移金属カルコゲナイトの単原子膜の簡便な合成法の開発に取り組んだ。

今後は、当グループの電子顕微鏡技術を活用して、遷移金属カルコゲナイト単原子膜の成長プロセスを実時間で直接観察し、単原子膜の成長にどのように塩が関わっているかを原子レベルで明らかにし、今後の二次元材料開発に新しい指針を与えたい。また、遷移金属カルコゲナイト単原子膜を薄膜・高効率太陽電池、平面FET、スーパーキャパシターとしての応用を見据えて、デバイス材料としての特性評価などに関する基礎研究を、南洋工科大学と共に1~2年継続して進め、2020年頃を目指し、産業界も交えて実用化に向けた研究を始める。本共同研究事業における林博士の貢献は極めて大きい。

注：必ず様式7及び様式8を併せて採用期間終了後1か月以内に提出してください。外国人特別研究員本人には様式7（Form 7: Research Report）により英語又は日本語で作成いただきます。

Note: This form must be submitted along with the Fellow's Form 7 within one month of the end of the fellowship tenure.