

準安定相 WS₂ の三角形型結晶成長とその成長機構考察

Growth mechanism of triangular-shaped, metastable WS₂

産総研¹, 大阪大², [○]岡田 光博¹, 久保 利隆¹, 林 永昌¹, 岡田 直也¹, 張 文馨¹,

末永 和知^{1,2}, 山田 貴壽¹, 入沢 寿史¹

AIST¹, Osaka Univ.², [○]Mitsuhiro Okada¹, Toshitaka Kubo¹, Yung-Chang Lin¹, Naoya Okada¹,

Wen Hsin Chang¹, Kazu Suenaga², Takatoshi Yamada¹, Toshifumi Irisawa¹

E-mail: mi.okada@aist.go.jp

準安定相である 1T'相 WS₂ は、トポロジカル絶縁体状態や超伝導などの基礎物性探索から、水素発生触媒応用などの応用面でも大きな注目を集めているが、最安定相と比べエネルギー・相変化障壁が大きく、その成長は極めて困難である。我々は、この準安定相 WS₂ を化学気相成長法で得られる条件を見出した[1]。一方で、得られた結晶はその空間群(P2₁/m)から予想される安定構造(短冊状: 1T'相 WTe₂ 等で見られる[2])とは異なり、2H 相 WS₂ と同様の三角形形状をしていた。今回、この起源を解明すべく、成長機構を追ひ、考察したので報告する[1]。

試料には気体原料を用いた化学気相成長法を用い、光学顕微鏡とラマン分光法による成長時間の経過観察を行った。図 1 に、成長時間を変化させた場合の WS₂ の光学顕微鏡像及び Raman マッピングイメージを示す。図の通り、結晶は 1 μm 程度の微結晶の段階から三角形形状の 1T'相 WS₂ であり、成長するにしたがって核密度の急激な減少($3.6 \times 10^3 \text{ mm}^{-2} \rightarrow 1.1 \times 10^2 \text{ mm}^{-2}$)と共に Raman マッピングにコントラスト差が生じることがわかる。このマッピングイメージのコントラスト差は、1T'相 WS₂ の光学応答の異方性に由来し、得られた結晶が 3 つの結晶方位のドメインを持つことを意味する。次いで、電子顕微鏡観察及び第一原理計算を用いた端面の安定構造探索を行った。結果、1T'相 WS₂ では、最安定構造は「[130]方向に垂直な端面」であり(これが結晶の端面に実際に露出している)、次いで「[100]方向に垂直」「[010]方向に垂直」の端面であることが分かった。以上のことから、[130]方向に垂直な端面が最安定であるため、1T'相 WS₂ は、(1)成長の初期の段階では、[130][100]方向に垂直な端面を持つ、単結晶・三角形形状の 1T'相 WS₂ が成長、(2)成長するに従い、Ostwald ripening のように、不安定な端面が露出した結晶が蒸発し、安定な端面のみが露出した、三角形形状かつドメインが 3 つに分かれた結晶のみが選択的に成長する、という機構で三角形結晶が得られると結論付けた。

[1] M. Okada *et al.*, *ACS Nano*, **16**, 13069 (2022).

[2] K. Chen *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1700704 (2017).

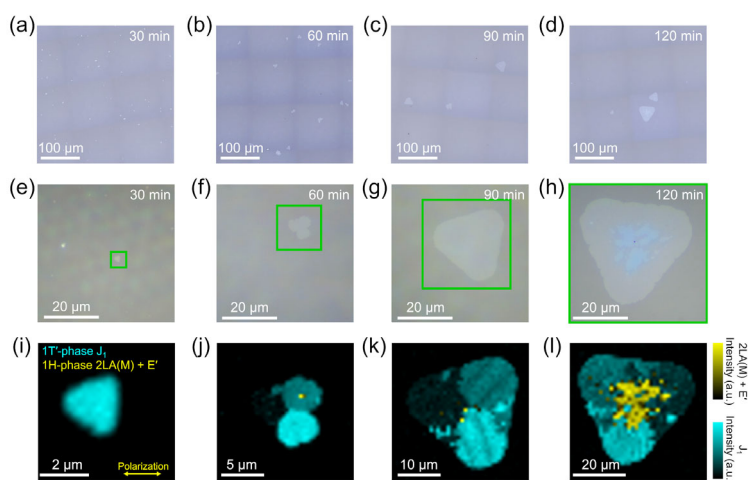


Figure 1. Time-dependent growth behavior of WS₂. (a-d) low- and (e-h) high-magnified Optical image. (i-l) Raman peak intensity mapping obtained from the green boxes in (e-h), respectively. Reprinted with permission from Ref. [1]. Copyright 2022 American Chemical Society.