

# 無機ヘテロナノチューブの創製と光物性開拓

## Creation and optical properties development of inorganic heteronanotubes

研究代表者 東京都立大学理学研究科 助教 蓬田陽平

Yohei Yomogida

Transition metal dichalcogenide (TMDC) nanotubes exhibit unique physical properties depending on their structures. The development of synthesis techniques for TMDC nanotubes with controlled structures is very important for their basic science and applications. However, efforts on the structural control have been made only for the homostructures of TMDC nanotubes and not for their heterostructures. In this study, we synthesized heterostructures of TMDC nanotubes, MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heteronanotubes, and demonstrated a technique for controlling features of their structures, such as diameters, layer numbers, and crystallinity. The diameter of the heteronanotubes could be tuned with inner nanotube templates. The layer number and crystallinity of the MoS<sub>2</sub> outer wall could be controlled by controlling their precursors and synthesis temperatures. These efforts result in the formation of high-crystallinity TMDC heteronanotubes. This study can expand the research of van der Waals heterostructures.

### 要旨

遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ (TMDCNT) は、構造に依存したユニークな物性を示す無機材料である。構造が制御された TMDCNT を得る技術の開発は、基礎研究と応用の両面で非常に重要である。しかし、TMDCNT の構造制御の研究は、TMDCNT のホモ構造に対してのみ行われており、光機能に重要なヘテロ構造に対しては行われてこなかった。本研究では、TMDCNT の 1 次元ヘテロ構造 (MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ヘテロナノチューブ) を合成し、直径・層数・結晶性など、ナノチューブの構造を制御する手法を確立した。ヘテロナノチューブの直径は内側の WS<sub>2</sub> ナノチューブの直径を制御することによって制御し、MoS<sub>2</sub> 外壁の層数と結晶性は、前駆体組成と合成温度を制御することによって制御した。最終的に、高い結晶性を有する TMDC ヘテロナノチューブの合成に成功した。

### 1. まえがき

遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ (TMDCNT、図 1) は、遷移金属 M (Mo または W) とカルコゲン X (S または Se) からなる MX<sub>2</sub> の化学組成をとる遷移金属カルコゲナイド (TMDC) シートを円筒状に巻いた無機材料である<sup>(1)</sup>。TMDCNT は、反転中心および回転中心の無い非対称なナノチューブ構造を有することにより、バルク光起電力効果や非相反伝導など、通常の TMDC では得られない物質の非対称性に由来するユニークな現象を示す<sup>(2,3)</sup>。TMDCNT の物理的および化学的特性は、その化学組成や、直径・層数・結晶性などの構造に強く依存する<sup>(4-6)</sup>。しかし、TMDCNT の大

量合成法には構造制御に関する課題があり、実際に合成され研究に用いられるのは、比較的大きな直径 (数 10 nm) を有する多層の TMDCNT のホモ構造に限定される<sup>(9)</sup>。構造が制御された TMDCNT の合成技術の開発は、TMDCNT の物性と構造の相関を明らかにし、デバイス応用につなげるためにも重要である。

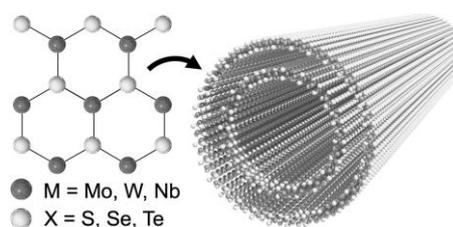


図 1 MX<sub>2</sub> の化学組成をとる遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) シートを巻くことによって得られる遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブ (TMDCNT) の模式図。

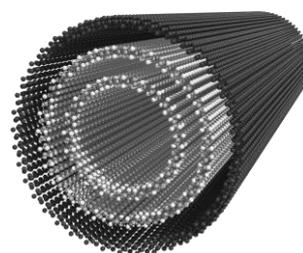


図 2 内壁と外壁で異なる TMDC の層を有するヘテロナノチューブの模式図。

ファンデルワールス (vdW) ヘテロ構造は、TMDC のホモ構造には無いユニークな機能を得るために重要な構造である<sup>(10)</sup>。特に、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> などの異なる半導体の 2 次元 (2D) TMDC で構成される type-II のヘテロ構造

は、そのユニークな光学特性から注目されており、発光デバイスや光触媒への応用も期待されている<sup>(11,12)</sup>。このような vdW ヘテロ構造の特徴は、1 次元(1D)材料においても利用でき、近年、ナノチューブを用いた 1D ヘテロ構造(ヘテロナノチューブ、図 2)の作製が報告されている<sup>(13)</sup>。そこでは、ヘテロナノチューブは特定のナノチューブをテンプレートとして、異なるナノチューブを同軸上に積層させることによって作製される。ヘテロナノチューブのテンプレートには、金属的/半導体的なカーボンナノチューブや絶縁的な窒化ホウ素ナノチューブが用いられる<sup>(13)[3,4]</sup>。ここで、構造によらず半導体である TMDCNT<sup>(14,15)</sup>をテンプレートとした TMDC のヘテロナノチューブが実現できれば、金属-半導体接合を形成してしまうカーボンナノチューブとは異なり、常に半導体-半導体ヘテロ接合を形成すると期待され、そのバンドは TMDCNT の化学組成の組み合わせの自由度により自在に制御できる。これらは、半導体デバイス応用にとって大きな長所となり得る(図 3)。このような TMDC ヘテロナノチューブは以前の研究で報告されているが<sup>(16)</sup>、構造制御やその評価はまだ行われていない。ヘテロナノチューブの構造と物性の相関を理解し、応用に向けた機能化を実現するためにも、直径・層数・結晶性などの構造が制御された TMDC ヘテロナノチューブを製造する技術開発が必要である。

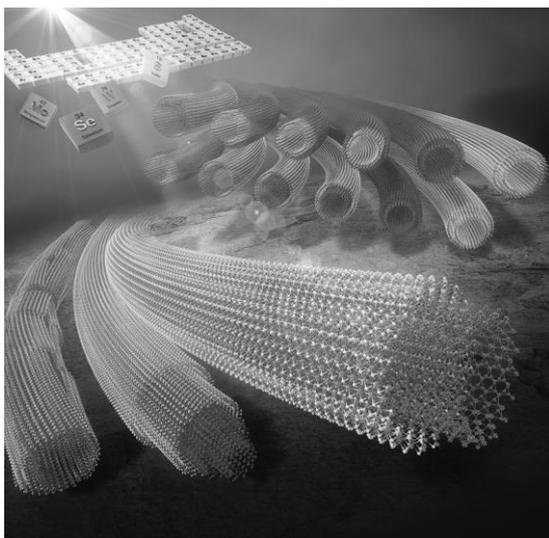


図 3 半導体ヘテロナノチューブの模式図。内壁と外壁の TMDCNT の化学組成の組み合わせの自由度により、多様なバンド構造を有する 1 次元半導体ヘテロ接合を実現可能である。<sup>[1]</sup> (Copyright 2023 ACS)

本研究では、WS<sub>2</sub> ナノチューブをテンプレートとして用いて、小直径の半導体ヘテロナノチューブ(MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ナノチューブ)を合成し、その外壁 MoS<sub>2</sub> の層数と結晶性の制御を実現した<sup>[1]</sup>。直径約 10 nm の小直径 WS<sub>2</sub> ナノチューブをテンプレートとして用いることにより、小直径のヘテロナノチューブを実現した。ヘテロナノチューブ合成における前駆体の化学組成、前駆体の構造、反応温度の影響を明らかにした。

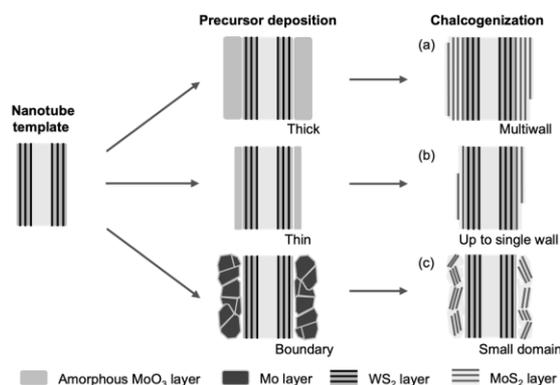


図 4 ヘテロナノチューブ合成の構想。<sup>[1]</sup> (Copyright 2023 ACS)

## 2. 実験構想

図 4 にヘテロナノチューブ合成の構想を示す。まず、テンプレートとなる WS<sub>2</sub> ナノチューブ合成の前駆体である酸化タングステンナノワイヤを硫化することにより、WS<sub>2</sub> ナノチューブを合成する。硫化の過程では、ナノワイヤ前駆体の表面から S 原子が拡散し、O 原子と S 原子の置換反応により、WS<sub>2</sub> が外側から内側へ形成される。その後、WS<sub>2</sub> ナノチューブの外壁に MoS<sub>2</sub> 合成の前駆体(ここでは Mo または MoO<sub>3</sub>)を形成し、その硫化により MoS<sub>2</sub> を合成する。前駆体(ここでは MoO<sub>3</sub>)が均質であれば、通常ナノチューブ合成と同様に置換反応が進行し、WS<sub>2</sub> ナノチューブと同様の構造を有する MoS<sub>2</sub> ナノチューブの形成が期待できる(図 4a)。この場合、外壁 MoS<sub>2</sub> の層数は前駆体の膜厚と相関し、前駆体の膜厚を制御することで任意の層数を実現できると期待できる(図 4b)。一方で、前駆体(ここでは Mo)が不均質な場合(例えば結晶粒界等が存在する場合)、それらは S 原子の拡散に影響を与え、結果として MoS<sub>2</sub> の形成にも影響すると考えられる(図 4c)。

### 3. WS<sub>2</sub> ナノチューブテンプレート合成

図 4 で示したように、ヘテロナノチューブ合成には複数のステップがあり、各ステップにおいて中間生成物がきちんと形成されているか確認し、実験を進めることが重要である。そのため本研究では、合成の各ステップを透過電子顕微鏡 (TEM) 用のマイクログリッド上で行い、TEM 測定と合成を同一試料でシームレスに行えるように工夫した。WS<sub>2</sub> ナノチューブの直径は、その合成前駆体である酸化タングステンナノワイヤの直径を制御することにより制御した。酸化タングステンナノワイヤは、先行研究の気相合成法<sup>(17)</sup>を参考に、合成装置を構築し、合成した。ナノワイヤの収率を高めるために、先行研究で報告されている雰囲気(空気)よりも還元性の高い Ar/H<sub>2</sub> 雰囲気中で合成を行い、Si 基板上に直径 10 nm 程度の W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> ナノワイヤを合成した。TEM 像より(図 5a)、ナノワイヤは明確な格子縞を示しており、高い結晶性を有していることが分かる。次に、得られたナノワイヤを TEM グリッド上に転写し、500-700°C で S 蒸気と反応させた。

図 5b に得られた WS<sub>2</sub> ナノチューブの TEM 像を示す。WS<sub>2</sub> ナノチューブは多層構造になっており、ナノチューブ表面に平行な層が形成されていた。ナノチューブの平均直径は 14 nm と見積もられ、直径 10 nm 以下の試料も多くあった。ラマンスペクトル(図 5c)は、WS<sub>2</sub> の組成に対応するピーク (350 cm<sup>-1</sup> の面内モード (E<sub>2g</sub>)、417 cm<sup>-1</sup> の面外モード (A<sub>1g</sub>)) を示し、WS<sub>2</sub> が合成されていることが分かる。得られた WS<sub>2</sub> ナノチューブは、従来の WS<sub>2</sub> ナノチューブより直径が小さく、分布も狭いことから、ヘテロナノチューブ合成用の 1D テンプレートとして適していると考えられる。

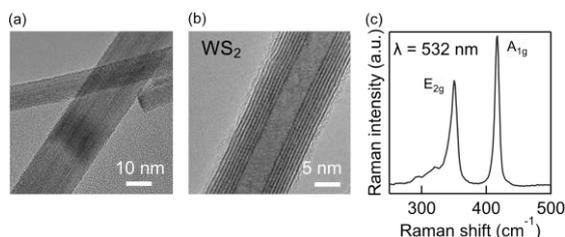


図 5 ナノワイヤおよびナノチューブの TEM 像、ラマンスペクトル。<sup>(1)</sup> (Copyright 2023 ACS)

### 4. ヘテロナノチューブ合成

WS<sub>2</sub> ナノチューブをテンプレートとして用いてヘテロナノチューブ合成を行った。外壁の TMDC 材料には、WS<sub>2</sub> と type-II ヘテロ接合を形成する MoS<sub>2</sub> を選択した。本研究では、MoS<sub>2</sub> の形成に関する合成前駆体の影響を明らかにするために、異なる結晶性・形態を有する 2 種類の前駆体 (Mo・MoO<sub>3</sub>) を用いた。Mo 前駆体は Mo の真空蒸着により、MoO<sub>3</sub> 前駆体は酸素雰囲気下での Mo の DC スパッタにより、それぞれ WS<sub>2</sub> ナノチューブ表面に形成した。その後、各前駆体に覆われた WS<sub>2</sub> ナノチューブ試料を硫化し、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ヘテロナノチューブへの変換を試みた。

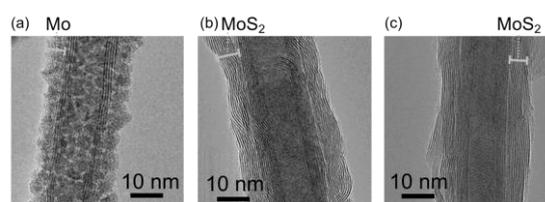


図 6 Mo 前駆体を用いたヘテロナノチューブ。<sup>(1)</sup> (Copyright 2023 ACS)

まずは、Mo 前駆体を用いた合成について述べる。図 6a に Mo 前駆体で覆われた WS<sub>2</sub> ナノチューブテンプレートの TEM 像を示す。Mo 前駆体は、結晶粒界を有する多結晶状の形態を示した。Mo 前駆体の平均膜厚は約 4.1 nm であり、粒界の影響により不均一であった。図 6b に硫化後の試料の TEM 像を示す。WS<sub>2</sub> ナノチューブの層形成とは異なり、テンプレート表面に依存しない入り組んだ MoS<sub>2</sub> の層形成が見られた。この MoS<sub>2</sub> の層形成は、硫化の温度に依存して変化し、600°C 以下では入り組んだ層形成が確認されたが(図 6b)、比較的高温の 820°C においてはテンプレート表面に平行な層形成に変化した(図 6c)。層のドメインサイズは温度が高くなるほど大きくなっており、層形成とともに結晶性も温度に依存することが分かった。EDS マッピングでは、外壁において Mo のみが検出され、W は検出されなかった。これは、得られた構造が、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> のアロイではなく、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> のヘテロであることを示唆する。ラマンスペクトルは、WS<sub>2</sub> に対応するピークに加えて MoS<sub>2</sub> に対応するピークを示し、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> ヘテロナノチューブの形成を裏付ける結果

となった。

次に、結晶粒界が見られない  $\text{MoO}_3$  前駆体を用いた合成について述べる。図 7a に、非晶質  $\text{MoO}_3$  前駆体で覆われた  $\text{WS}_2$  ナノチューブの TEM 像を示す。非晶質  $\text{MoO}_3$  は均質であり、その膜厚はスパッタ時間で制御できる。図 7b, 7c に、硫化後の試料の TEM 像を示す。テンプレートの表面に平行な層形成が確認された。得られた  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  ナノチューブの結晶性を、制限視野電子線回折(SAED)によって評価した。図 7d に  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  ナノチューブ(図 7c)の SAED を示す。SAED は複数の六角形パターンを示し、特定のカイラリティ(巻き方で巻かれたナノチューブが存在することを示す。この六角形パターンから特定されるカイラリティは、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  ナノチューブの層数と同じ数だけあり、これは、 $\text{WS}_2$  ナノチューブと  $\text{MoS}_2$  ナノチューブの両方が特定のカイラリティを有し、高い結晶性を有することを示唆する。

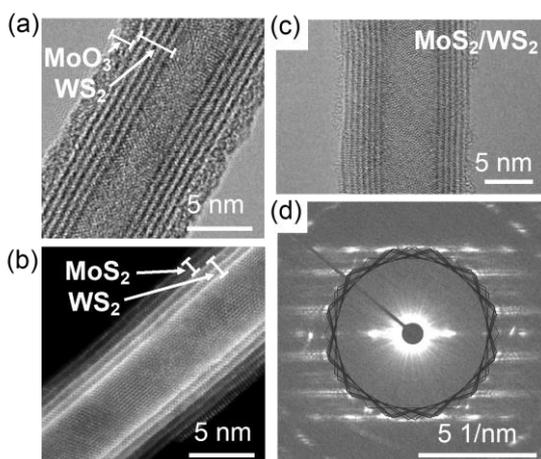


図 7  $\text{MoO}_3$  前駆体を用いたヘテロナノチューブ。<sup>[1]</sup> (Copyright 2023 ACS)

$\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  の詳細な構造を明らかにするために、走査 TEM (STEM)、電子エネルギー損失分光法 (EELS) により試料を評価した。図 7b に  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  ヘテロナノチューブの高角度散乱暗視野 (HAADF)-STEM 像を示す。外側の層は、内側の  $\text{WS}_2$  層よりも暗くなっていることが分かる。HAADF-STEM 像のコントラストは、見ている原子の原子番号と関係し、外側の原子番号の小さい Mo では、原子番号の大きい W に比べて電子線の散乱が抑えられていることを意味する。このように、HAADF-STEM 像では、TEM 像 (図 7c) では一見見分けがつか

ない  $\text{WS}_2$  と  $\text{MoS}_2$  を見分ける有効な手段となる。また EELS による組成分析では、外壁に Mo のみが検出され、W は検出されなかった。これは、得られた構造が、 $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  ヘテロであることを示唆する。薄い  $\text{MoO}_3$  (例えば 1.4 nm) では単層から二層の  $\text{MoS}_2$  が観察され、厚い  $\text{MoO}_3$  (例えば 3.1 nm) では三層から四層の  $\text{MoS}_2$  が観察された。 $\text{MoS}_2$  の層数と  $\text{MoO}_3$  の膜厚の相関は線形であり、本研究の  $\text{MoO}_3$  の硫化法が、ヘテロナノチューブの層数を制御するのに有用であることを示す結果となった。

## 5. 小直径ナノチューブの光物性

最後に、本研究で得られた小直径  $\text{WS}_2$  ナノチューブのユニークな光物性<sup>[2]</sup>について述べる。図 8 に、本研究で得られた直径約 10 nm の  $\text{WS}_2$  ナノチューブ (10 nm) と直径約 100 nm の  $\text{WS}_2$  ナノチューブの光励起発光スペクトルを示す。発光ピークは、低エネルギーシフトしており、バンドギャップが低減していることを示唆する。この実験結果は、バンド計算の結果とも一致した。このバンドギャップ低減のメカニズムは歪み効果によるものと考えられる。直径が小さい試料では、円筒に丸めるための歪みが大きくなることで、W 原子の d 軌道と S 原子の p 軌道の結合が弱まる。これは、バンドギャップの低減につながる。このような光物性は、小直径のヘテロナノチューブにおいても期待でき、今後歪み効果を活かしたユニークなデバイス応用への展開が期待される。

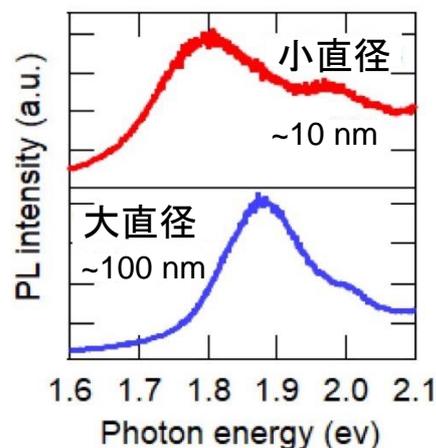


図 7 小直径  $\text{WS}_2$  ナノチューブおよび大直径  $\text{WS}_2$  ナノチューブからの光励起発光スペクトル。<sup>[2]</sup> (Copyright 2023 Springer Nature)

## 6. 考察

Moを前駆体としたMoS<sub>2</sub>合成において、低温域(400–600°C)と高温域(820°C)でMoS<sub>2</sub>の層形成が変化したメカニズムを考察する。先行研究では、膜厚数nmのMo層が空气中で自然に酸化され、それが750°C付近で構造変化することが知られている<sup>(18)</sup>。これを参考にすると、本研究で用いた膜厚数nmのMo前駆体が酸化モリブデンを経由し、高温域(820°C)で構造変化した可能性が考えられる。つまり、低温域では、前駆体が構造変化せず、前駆体の粒界を反映した層形成が起こり、高温域では、前駆体の構造変化により粒界が消失し、表面を反映した層形成に変化する。このようなメカニズムにより、外壁のTMDCの層形成を、前駆体の形態と硫化温度によって制御できているのではないかと考える。

先行研究との違いを述べる。先行研究ではヘテロナノチューブは、カーボンナノチューブや窒化ホウ素ナノチューブをテンプレートとしてCVD法により合成された。これらの手法では、金属的なカーボンナノチューブの存在や窒化ホウ素ナノチューブの絶縁性により、純粋な半導体-半導体ヘテロ接合の形成は困難である。一方で、TMDCNTは構造によらず半導体的であり、常に半導体-半導体ヘテロ接合の形成が期待されるため、光機能開拓や半導体デバイス応用にとって大きな利点になると考える。また本研究で得られた高い結晶性を有する半導体ヘテロナノチューブは、これまでの手法では得られない新しいヘテロ構造であり、カルコゲン化法を用いた本技術は、将来のvdWヘテロ構造作製において重要な技術になると考える。

## 7. 結論

本研究では、これまで開発してきたTMDCNTの合成技術を発展させ<sup>(19–21)</sup>、半導体TMDCヘテロナノチューブを得るための合成技術に進化させた。気相成長におけるW<sub>18</sub>O<sub>49</sub>ナノワイヤの構造を制御することにより、直径約10nmの小直径WS<sub>2</sub>ナノチューブを合成した。次に、WS<sub>2</sub>ナノチューブをテンプレートとして、MoO<sub>3</sub>およびMoを積層し、その硫化により、MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>ヘテロナノチューブを創製した。ヘテロナノチューブ外壁のMoS<sub>2</sub>の構造は、MoおよびMoO<sub>3</sub>前駆体の形態に大きく依存することが分かった。境界が無い非晶質MoO<sub>3</sub>

の場合、結晶性の高いMoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>ヘテロナノチューブが得られ、MoO<sub>3</sub>の厚さを変えることによってMoS<sub>2</sub>の層数を系統的に制御できた。一方で、境界が多いMo前駆体の場合、テンプレートの形状に依存しないMoS<sub>2</sub>層が形成された。このように前駆体の形態は、vdWヘテロナノチューブの外壁構造を制御するのに重要なパラメーターであり、それは応用にとっても重要となる。例えば、トランジスタなど高い結晶性が要求される用途では、MoO<sub>3</sub>前駆体を使用するのが最適である。一方で、光触媒など、TMDCの端や欠陥が高性能に寄与する用途では、Mo前駆体の使用が有用と期待される。今後、小直径TMDCNTのヘテロ構造における歪み効果を活用した光機能や光電子デバイス応用が期待される。

## 発表論文

- [1] Semiconducting transition metal dichalcogenide heteronanotubes with controlled outer wall structures, Y. Yomogida, M. Nagano, Z. Liu, K. Ueji, Md. A. Rahman, A. Ahad, A. Ihara, H. Nishidome, T. Yagi, Y. Nakanishi, Y. Miyata, K. Yanagi, *Nano Lett.* 23, pp.10103–10109 (2023)
- [2] Synthesis and optical properties of WS<sub>2</sub> nanotubes with relatively small diameters, M. A. Rahman, Y. Yomogida, A. Ahad, K. Ueji, M. Nagano, A. Ihara, H. Nishidome, M. Omoto, S. Saito, Y. Miyata, Y. Gao, S. Okada, K. Yanagi, *Sci. Rep.* 13, pp.16959 (2023)
- [3] Structural Diversity of Single-Walled Transition Metal Dichalcogenide Nanotubes Grown via Template Reaction, Y. Nakanishi, S. Furusawa, Y. Sato, T. Tanaka, Y. Yomogida, K. Yanagi, W. Zhang, H. Nakajo, S. Aoki, T. Kato, K. Suenaga, Y. Miyata, *Adv. Mater.* 2023, pp.2306631 (2023)
- [4] Surfactant-Assisted Isolation of Small-Diameter Boron-Nitride Nanotubes for Molding One-Dimensional van der Waals Heterostructures, S. Furusawa, Y. Nakanishi, Y. Yomogida\*, Y. Sato, Y. Zheng, T. Tanaka, K. Yanagi, K. Suenaga, S. Maruyama, R. Xiang, Y. Miyata, *ACS Nano* 16, pp.16636–16644 (2022)
- [5] Structures and optical properties of thin tungsten oxide nanowires treated with poly (ethylene glycol), M. A. Rahman, Y. Yomogida, M. Nagano, R. Tanaka, K. Yanagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61, pp.SD1018, (2022)

- [6] Hall effect in gated single-wall carbon nanotube films, Y. Yomogida, K. Horiuchi, R. Okada, H. Kawai, Y. Ichinose, H. Nishidome, K. Ueji, N. Komatsu, W. Gao, J. Kono, K. Yanagi, *Sci. Rep.* 12, pp.101, (2022)

#### 口頭発表、受賞等

- [7] 構造と組成が制御されたナノチューブの創出と物性開拓, 蓬田陽平, 第1回マテリアル・デバイス・データ融合サイエンスセミナー, (2023), 招待講演
- [8] 構造制御された遷移金属ダイカルコゲナイドナノチューブの合成と物性, 蓬田陽平, 電気学会電子材料研究会, (2023), 招待講演
- [9] 遷移金属カルコゲナイドナノチューブの合成・精製とその応用, 蓬田陽平, 第69回応用物理学会春季学術講演会, (2022), 招待講演
- [10] 第20回飯島賞, 蓬田陽平, (2024)
- [11] 令和5年度コニカミノルタ画像科学奨励賞, 蓬田陽平, (2024)

#### 参考文献

- (1) Polyhedral and Cylindrical Structures of Tungsten Disulfide, R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* 360, 444-446, (1992)
- (2) Superconductivity in a chiral nanotube, F. Qin, W. Shi, T. Ideue, M. Yoshida, A. Zak, R. Tenne, T. Kikitsu, D. Inoue, D. Hashizume, Y. Iwasa, *Nat. Commun.* 8, 14465 (2017)
- (3) Enhanced intrinsic photovoltaic effect in tungsten disulfide nanotubes, Y. J. Zhang, T. Ideue, M. Onga, F. Qin, R. Suzuki, A. Zak, R. Tenne, J. H. Smet, Y. Iwasa, *Nature* 570, 349-353 (2019)
- (4) Size-Dependent Control of Exciton-Polariton Interactions in WS<sub>2</sub> Nanotubes, S. S. Sinha, A. Zak, A. R. Rosentsveig, I. Pinkas, R. Tenne, L. Yadgarov, *Small* 16, 1904390 (2020).
- (5) Sorting Transition-Metal Dichalcogenide Nanotubes by Centrifugation, Y. Yomogida, Z. Liu, Y. Ichinose, K. Yanagi, *ACS Omega* 3, 8932- 8936 (2018).
- (6) Nanotubes from Ternary WS<sub>2</sub>((1-X)Se<sub>2</sub>X Alloys: Stoichiometry Modulated Tunable Optical Properties, M. B. Sreedhara, Y. Miroshnikov, K. Zheng, L. Houben, S. Hettler, R. Arenal, I. Pinkas, S. S. Sinha, I. E. Castelli, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* 144, 10530- 10542 (2022)
- (7) Component-Controllable WS<sub>2</sub>(1-x)Se<sub>2</sub>x Nanotubes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction, K. Xu, F. M.

- Wang, Z. X. Wang, X. Y. Zhan, Q. S. Wang, Z. Z. Cheng, M. Safdar, J. He, *ACS Nano* 8, 8468-8476 (2014)
- (8) Porous MS<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub> (M = W, Mo) Nanorods as Efficient Hydrogen Evolution Reaction Catalysts, J. J. Wang, W. Wang, Z. Y. Wang, J. G. G. Chen, C. Liu, *ACS Catal.* 6, 6585-6590 (2016)
- (9) Scaling Up of the WS<sub>2</sub> Nanotubes Synthesis, A. Zak, L. Sallacan-Ecker, A. Margolin, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, A. Albu-Yaron, M. Genut, R. Tenne, *Fuller. Nanotub. Car. N.* 19, 18-26 (2010)
- (10) Van der Waals heterostructures, A. K. Geim, I. V. Grigorieva, *Nature* 499, 419- 25 (2013)
- (11) Efficient and Chiral Electroluminescence from In-Plane Heterostructure of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers, N. Wada, J. Pu, Y. Takaguchi, W. J. Zhang, Z. Liu, Y. Endo, T. Irisawa, K. Matsuda, Y. Miyauchi, T. Takenobu, Y. Miyata, *Adv. Funct. Mater.* 32, 2203602 (2022)
- (12) Few-layer WS<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> in-plane heterostructures for efficient photocatalytic hydrogen evolution, G. J. Lai, L. M. Lyu, Y. S. Huang, G. C. Lee, M. P. Lu, T. P. Perng, M. Y. Lu, L. J. Chen, *Nano Energy* 81, 105608 (2021)
- (13) One-dimensional van der Waals heterostructures, R. Xiang, T. Inoue, Y. Zheng, A. Kumamoto, Y. Qian, Y. Sato, M. Liu, D. Tang, D. Gokhale, J. Guo, K. Hisama, S. Yotsumoto, T. Ogamoto, H. Arai, Y. Kobayashi, H. Zhang, B. Hou, A. Anisimov, M. Maruyama, Y. Miyata, S. Okada, S. Chiashi, Y. Li, J. Kong, E. I. Kauppinen, Y. Ikuhara, K. Suenaga, S. Maruyama, *Science* 367, 537-542 (2020)
- (14) On the electronic structure of WS<sub>2</sub> nanotubes, G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Solid State Commun.* 114, 245-248 (2000)
- (15) Structure and electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanotubes, G. Seifert, H. Terrones, M. Terrones, G. Jungnickel, T. Frauenheim, *Phys. Rev. Lett.* 85, 146- 149 (2000)
- (16) Synthesis of Core-Shell Inorganic Nanotubes, R. Kreizman, A. N. Enyashin, F. L. Deepak, A. Albu-Yaron, R. Popovitz-Biro, G. Seifert, R. Tenne, *Adv. Funct. Mater.* 20, 2459-2468 (2010)
- (17) Diameter control of tungsten oxide nanowires as grown by thermal evaporation, K. Hong, M. Xie, H. Wu, *Nanotechnology* 19, 085604 (2008)
- (18) The Growth Mechanism of Transition Metal Dichalcogenides by using Sulfurization of Pre-deposited Transition Metals and the 2D Crystal Heterostructure Establishment, C. R. Wu, X. R. Chang, C. H. Wu, S. Y. Lin, *Sci. Rep.* 7, 42146 (2017)
- (19) Transistor properties of relatively small-diameter tungsten disulfide nanotubes obtained by sulfurization of solution-synthesized tungsten oxide nanowires, Y. Yomogida, Y. Miyata, K. Yanagi, *Appl. Phys. Express* 12, pp.085001 (2019)
- (20) Synthesis and ambipolar transistor properties of tungsten diselenide nanotubes, Y. Yomogida, Y. Kainuma, T. Endo, Y. Miyata, K. Yanagi, *Appl. Phys. Lett.* 116, pp.203106 (2020)

(21) Improved synthesis of WS<sub>2</sub> nanotubes with relatively small diameters by tuning sulfurization timing and reaction temperature, A. Rahman, Y. Yomogida, M. Nagano, R. Tanaka, Y. Miyata, K. Yanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 60, pp.100902 (2021)