

# 研究報告書

## 「単原子膜ヘテロ接合における機能性一次元界面の創出とエレクトロニクス応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 宮田 耕充

### 1. 研究のねらい

GaAs 等の化合物半導体等に代表される従来の固体物質において、異種物質間の接合は、二次元電子ガスに関連する基礎物理、高移動度トランジスタ等の電子デバイス、そして発光素子・太陽電池等の光デバイスなど様々な基礎・応用の観点から膨大な研究がなされてきた。近年、この三次元の固体物質とは異なる物質群として、グラフェンや二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )に代表される様々な原子層物質が発見され、その特異な構造や電氣的・光学的性質より、基礎物理からデバイス応用まで幅広い研究が展開されている。従来の固体材料と同様に、原子層物質においても異なる原子層が「面内で接合した原子層ヘテロ構造」が実現できれば、接合部には一次元の界面が形成される。この一次元界面において電子のポテンシャルを変調できれば、従来にはない極微細な細線や伝導障壁としての利用が期待できる。このような着眼の下、本研究では、原子層ヘテロ構造における機能性一次元界面の実現を目標として研究を進めてきた。具体的には、グラフェンや六方晶窒化ホウ素、そして  $\text{MoS}_2$  や二硫化タングステン ( $\text{WS}_2$ )等の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の原子層を対象に面内ヘテロ構造の作製法の確立と界面電子状態の解明に取り組んできた。特に、ヘテロ構造の作製法として化学気相成長に着目し、成長プロセスの開発から評価法の確立までを中心に進めてきた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究の主要な成果として、TMDC 原子層のヘテロ構造に関する気相成長を用いた作製技術や端構造技術の開発と界面バンドダイアグラムの可視化が挙げられる。以下に、各研究項目の概要を示す。

#### 研究テーマ A. 「高品質 TMDC 原子層の成長法の確立」

本研究では、化学気相成長(CVD)の基板としてグラファイトのへき開面を用いることで、極めて均一な発光特性を示す単層の  $\text{WS}_2$  と  $\text{MoS}_2$  が合成できることを見出した。本成果は、CVD 合成された高品質 TMDC 試料の基準となる光学特性と従来の成長基板が持つ課題を明確にした点で重要な意義を持つ。

#### 研究テーマ B. 「単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 合金の面内および積層ヘテロ構造の合成法の開発」

本研究では、様々な比率の単層  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  合金やその面内・積層ヘテロ構造を基板上で直接成長させる手法を開発した。本成果は、様々な組成の合金の基礎物性を系統的に調べるための有用な手段として利用できる。

#### 研究テーマ C. 「グラフェンのジグザグ端の選択形成法の開発」

本研究では、グラフェンに一軸の応力が働いたときに生じる亀裂において、選択的にジグザグ端が形成されることを見出した。本手法では清浄かつ構造制御されたグラフェン端を簡便に作

製でき、また他の原子層物質などにも適用できることから、ジグザグ端の物性研究や接合作製に関する新しい基盤技術として活用できる。

#### 研究テーマ D. 「単層 TMDC 面内ヘテロ構造のバンドダイアグラムの可視化」

本研究では、これまで未解決であった TMDC 面内ヘテロ構造の接合界面の電子状態を、走査トンネル顕微鏡/分光を用いて初めて解明した。特に、独自に合成した  $WS_2/Mo_{1-x}W_xS_2$  ヘテロ界面において、1原子レベルでの急峻な界面が実現出来ていることや、バンド端の空間変化を可視化することに成功した。

#### 研究テーマ E. 「二層 TMDC ヘテロ構造界面における閉じ込めポテンシャルの形成」

本研究では、3種類の TMDC ヘテロ構造を化学気相成長により作製し、その界面電子状態を導電性原子間力顕微鏡および走査トンネル顕微鏡/分光を用いて調べた。特に、二層の  $WS_2$  と  $MoS_2/WS_2$  の積層構造の接合界面において、価電子帯では閉じ込めポテンシャル、また伝導帯ではポテンシャル障壁が形成されることを見出した。

### (2) 詳細

#### 研究テーマ A. 「高品質 TMDC 原子層の成長法の確立」

TMDC 原子層の高品質試料の成膜法に関しては、品質の評価法も含め未だ研究段階にある。本研究では、化学気相成長の基板としてグラファイトのへき開面を用いることで、極めて均一な発光特性を示す単層の  $WS_2$  と  $MoS_2$  が合成できることを見出した(図1)。グラファイト上に成長した試料は、低温(80K)にてシリコン上単層  $WS_2$  の 1/5 程度になる非常に線幅(約 8meV)を持つ発光ピークを示す。これらの差異は、成長基板上の凹凸や熱膨張係数のミスマッチによる格子歪みが、原子層の電子構造の不均一性を引き起こしていることで解釈できる。本成果は、CVD 合成された高品質 TMDC 試料の基準となる光学特性と従来の成長基板が持つ課題を明確にした点で重要な意義を持つ。(主な研究成果リスト:論文1)

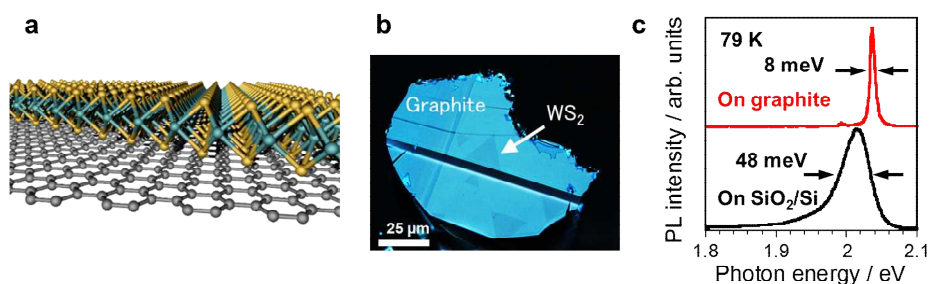


図1. グラファイト上に成長した単層  $WS_2$  の(a)構造モデルと(b)光学顕微鏡写真。(c)グラファイトおよび  $SiO_2/Si$  基板上に成長した単層  $WS_2$  の発光スペクトル。

#### 研究テーマ B. 「単層 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 合金の面内および積層ヘテロ構造の合成法の開発」

TMDC 原子層である  $MoS_2$  や  $WS_2$  では合金が形成可能であり、組成に応じてバンドギャップが連続的に変調できることが知られていた。本研究では、様々な比率の単層  $Mo_{1-x}W_xS_2$  合金やその面内・積層ヘテロ構造を基板上で直接成長させる手法を開発した(図2)。具体的には、基板上にモリブデンやタングステンの酸化物の薄膜を形成し、硫黄雰囲気において700~900°C程度でアニールすることで金属の表面拡散と硫化を促進させた。このとき、拡散の温度やレー

トの違いにより、組成の異なる  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  合金のヘテロ構造が形成される。本手法は、様々な組成の合金の基礎物性を系統的に調べるための有用な手段として利用できる。(主な研究成果リスト:論文2)

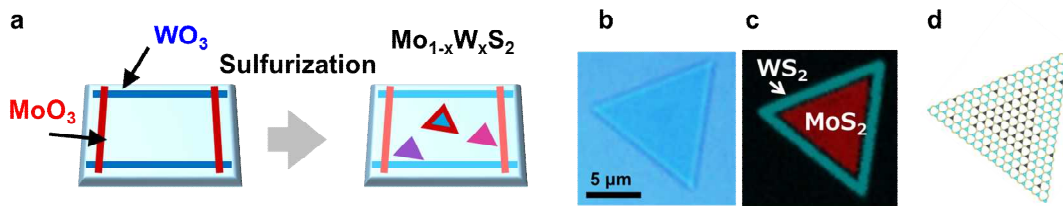


図2. (a)蒸着した酸化物から  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  合金を成長させる模式図、成長した結晶の(b)光学顕微鏡写真、(c)ラマンイメージングの結果、および(d)結晶の構造モデル。

### 研究テーマ C. 「グラフェンのジグザグ端の選択形成法の開発」

グラフェン結晶の端やグラフェン・窒化ホウ素の接合系においては、端および界面構造に依存して物性が大きく変わる。端構造には、ジグザグ端とアームチェア端の二種類が存在し、これら端の選択的な作製は重要な課題となっている。本研究では、グラフェンに一軸の応力が働いたときに生じる亀裂において、選択的にジグザグ端が形成されることを見出した(図3)。本手法では清浄かつ構造制御されたグラフェン端を簡便に作製でき、また他の原子層物質などにも適用できることから、今後のジグザグ端の物性研究や接合作製に関する新しい基盤技術になると期待される。(主な研究成果リスト:論文3)

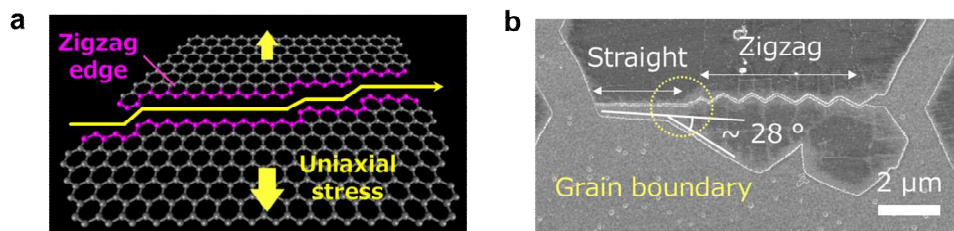


図3. (a)一軸の応力によりグラフェンのジグザグ端が形成するイメージと(b)実際のグラフェン多結晶グレインに形成された亀裂の電子顕微鏡像。グラフェンの結晶方位に依存して亀裂の方向が変化する。

### 研究テーマ D. 「単層 TMDC 面内ヘテロ構造のバンドダイアグラムの可視化」

本研究では、これまで未解決であった TMDC 面内ヘテロ構造の接合界面の電子状態を、走査トンネル顕微鏡/分光(STM/STS)を用いて初めて解明した。特に、独自に合成した  $\text{WS}_2/\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$  ヘテロ界面において、1原子レベルでの急峻な界面が実現出来ていることや、バンド端の空間変化を可視化することに成功した(図4a,b)。また、この系では、タイプIIと呼ばれるバンドアライメントが実現している点、バンド端の変化が界面近傍 10nm 程度で起こる、等の基礎的な知見を得ることができた。これらの結果は、TMDC ヘテロ構造様々なデバイス応用や材料設計において重要な指針となる。(主な研究成果リスト:論文4)

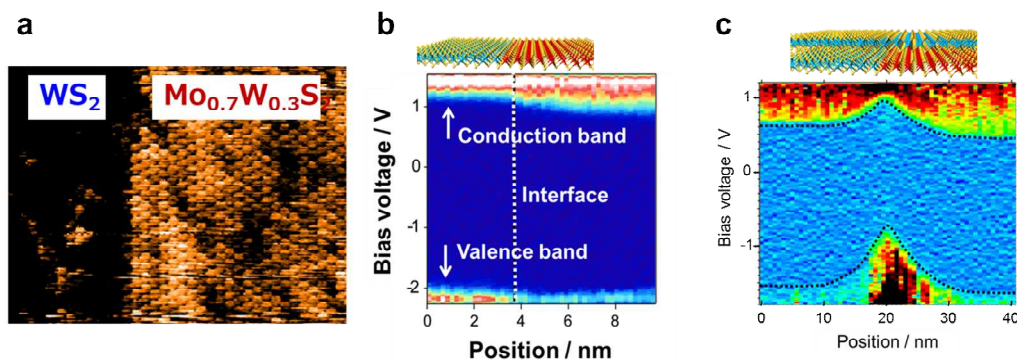


図4. (a)単層  $WS_2/Mo_{1-x}W_xS_2$  ヘテロ界面の STM 像と(b)構造モデルと局所状態密度の空間変化。(c)二層 TMDC ヘテロ構造の構造モデルと局所状態密度の空間変化。

#### 研究テーマ E. 「二層 TMDC ヘテロ構造界面における閉じ込めポテンシャルの形成」

TMDC 面内ヘテロ構造の接合部に電荷キャリアを閉じ込めることができれば、1次元界面を利用した極微細な伝導チャネルを実現できる可能性がある。本研究では、この可能性を検証するため、3種類の TMDC ヘテロ構造を化学気相成長により作製し、その界面電子状態を導電性原子間力顕微鏡および走査トンネル顕微鏡/分光を用いて調べた。特に、二層の  $WS_2$  と  $MoS_2/WS_2$  の積層構造の接合界面において、価電子帯では閉じ込めポテンシャル、また伝導帯ではポテンシャル障壁が形成されることを見出してきた(図 4c)。これらの結果は、本課題で目指してきた1次元界面へのキャリア蓄積が可能なポテンシャル形成を初めて確認した例であり、今後の極微細伝導チャネルの実現が期待される。(主な研究成果リスト:論文5)

### 3. 今後の展開

本研究で得られた TMDC 原子層のヘテロ構造に関しては、現状では、主に  $MoS_2$  と  $WS_2$  を対象にしており、今後、異なる組成・機能を持つ TMDC ヘテロ構造の作製と電子状態の解明へと研究を展開していくことが可能である。特に、接合する TMDC のキャリアタイプ・濃度やバンドアライメントを制御していくことで、様々な光・電子デバイスに利用できると期待される。一方で、ドーピング技術に加え、成長基板温度の低温化、結晶の均一性の向上、成長位置の制御などが集積性を示すために必要となる。二次元材料は、その構造・特性より大きな期待を集めているが、成膜プロセスや評価技術は未だ発展中であり、本研究成果を将来のデバイス応用に繋げるために継続して研究を進めていく。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

(研究者)

#### ・研究目的の達成状況

遷移金属ダイカルコゲナイド原子層に関しては、目標の一つである面内ヘテロ構造の作製、閉じ込めポテンシャルの形成までを確認した。デバイス構造の作製と界面へのキャリア蓄積などの検証について未達成であり、デバイス作製・評価技術の構築を中心に研究に取り組んでいる状況にある。グラフェン・BN 面内ヘテロ構造に関しては、端構造の制御やリボン状グラフ



エンの加工・成長に関する個々の要素技術を開発してきたが、BN 接合、および幅や端構造を同時に制御していくためには、合成・加工プロセスのさらなる改善が大きな課題となっている。

#### ・研究の進め方

研究開始当初より、原子層の合成法の確立を第一に実験設備の構築を進めてきた。初期の段階で、合成炉や顕微分光装置をタイミング良く導入できたことで、合成と評価を効率的に進め高品質試料の作製につなげることができた。また、界面の構造や電子状態の研究に関しては、共同研究を通じ新しい成果に結びつけることができた。

#### ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

研究対象である遷移金属ダイカルコゲナイド原子層は、次世代の半導体材料として大きな注目を集めており、本研究成果である合成法や界面電子状態の基礎情報については今後の研究を支える基盤になると期待できる。一方で現状では基礎研究にとどまっており、社会・経済への波及効果を及ぼすには、試料成膜の低温化・均一化やデバイス実装など多くの課題が残っている。今後、これらの課題を解決することで既存の半導体材料では困難なデバイスの実現を目指し、将来の半導体産業への応用を目指していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

#### (研究総括)

宮田研究者は CVD 法を用いた高品質遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)原子層合成技術をもとに、原子レベルで直線的接合界面を有する TMDC 面内ヘテロ構造の作製に成功した。独自に合成した  $WS_2/Mo_{1-x}W_xS_2$  ヘテロ界面において、1原子レベルでの急峻な界面が実現出来ていることを明らかにした。特に、共同研究の実施体制を積極的に進めることによって、 $WS_2$  と  $MoS_2/WS_2$  の二層積層構造の接合界面において、導電性原子間力顕微鏡および走査トンネル顕微鏡/分光を用い、価電子帯では閉じ込めポテンシャル、また伝導帯ではポテンシャル障壁が形成されることを見出した。これらのポテンシャル変調を「一次元界面」として捉え、極微細伝導チャンネルを目指した量子細線の一形態を提案した点は高く評価されるとともに、研究目的の一部は達成されたと言える。

しかしながら、ヘテロ一次元界面での電子状態の一次元性の実証はできておらず、実験結果と理論検討の整合性が評価できるレベルには達していないのが残念である。しかし二次元原子膜であるTMDCの横方向の接合を実現した意味は大きい。本テーマの拡張内容で応募した CREST が採択されたことは、本さがけ研究内容が認められたことを端的に示すものであり、研究者としての飛躍につながったと言える。これからの5年間で、デバイス化に向け、さらなる展開を期待する。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Kobayashi, S. Sasaki, S. Mori, H. Hibino, Z. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyata, "Growth and Optical Properties of High-Quality Monolayer  $WS_2$  on

Graphite”, ACS Nano, (2015) 9, 4056–4063.
2. Y. Kobayashi, S. Mori, Y. Maniwa, Y. Miyata, “Bandgap-tunable lateral and vertical heterostructures based on monolayer $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ alloys”, Nano Res., 8 (2015) 3261–3271.
3. M. Fujihara, R. Inoue, R. Kurita, T. Taniuchi, Y. Motoyui, S. Shin, F. Komori, Y. Maniwa, H. Shinohara, Y. Miyata, “Selective Formation of Zigzag Edges in Graphene Cracks”, ACS Nano, (2015) 9, 9027–9033.
4. S. Yoshida, Y. Kobayashi, R. Sakurada, S. Mori, Y. Miyata, H. Mogi, T. Koyama, O. Takeuchi, H. Shigekawa, “Microscopic basis for the band engineering of $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ -based heterojunction”, Sci. Rep., (2015) 5, 14808–1–6.
5. Y. Kobayashi, S. Yoshida, R. Sakurada, K. Takashima, T. Yamamoto, T. Saito, S. Konabe, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Maniwa, O. Takeuchi, H. Shigekawa, Y. Miyata, “Modulation of electrical potential and conductivity in an atomic-layer semiconductor heterojunction”, Sci. Rep., (2016) 6, 31223–1–8.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. “Controlled growth of graphene-related materials using carbon nanostructures with well-defined edges” 28th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Austria
2. “CVD growth of atomically thin transition metal dichalcogenides” 2015 interanational conference on solid state devices and materials (SSDM2015)
3. “CVD growth of atomically-thin transition metal dichalcogenides and their heterostructures” JSAP-KPS Joint Symposium: Recent progress and future prospects of functional 2-dimensional materials
4. “Growth and electronic properties of  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$  lateral heterostructures”, The 9th Singapore International Chemical Conference (SICC-9)

プレスリリース

1. 「注目の半導体複合構造の電氣的性質を解明」(2015年10月),  
 首都大学東京 HP: <http://www.tmu.ac.jp/news/topics/11747.html>  
 筑波大学 HP: <https://www.tsukuba.ac.jp/attention-research/p201510071800.html>