

研究報告書

「分子/二次元無機膜ヘテロ界面における量子伝導の発現と制御」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 桐谷 乃輔

1. 研究のねらい

本研究は、二次元の無機薄膜上において2次元トポロジカル絶縁体(量子スピンホール)相の発現をねらいとしている。発現方法として、溶液処理へと繋がる分子接合法の開拓を狙った。本技術は、トポロジカル絶縁体相を大面積、位置選択的、局所的に発現する技術へ発展すると考えられる。展望としては、任意の形・サイズでトポロジカル絶縁体相をデバイス中へ作りこむ、あるいは、非散逸流を利用した高速デバイスなど工学へ発展すると期待される(図1)。

半導体デバイスの集積度が限界を迎える今、情報処理技術開拓への機運が高まっている。特に量子コンピュータをはじめとする量子情報技術に大きな期待が寄せられている。近年、トポロジカルに保護された物質相が見出され、擾乱に強い量子ビット構築へと繋がる基材として注目されている。しかし、この稀有なトポロジカル物質「そのもの」を如何に作製するのか、さらには今後工学へと如何に発展させるのか、などの物質プラットフォームに課題があると考えられる。

本研究では、通常は絶縁体であるが潜在的に量子スピンホール相を示す物質を変換・制御して、利用するための技術開拓に取り組んだ。対象として、二次元膜状の無機物質である遷移金属カルコゲナイド(TMDC: Transition Metal Dichalcogenide)に注目した。この物質は、層状の結晶性化合物群である。成膜技術の進展に伴い、ウェアスケールで結晶を取り扱うことが可能となっている物質であり、広く工学への展開が期待されている。単層のTMDCは0.7nm厚の極薄の物質であり、同時に原子レベルの平坦性を有している。従って、適切な外部環境において、結晶全体の状態を制御できると考えられる。TMDC結晶は一般に半導体相であるため、量子スピンホール相への転移技術が必要である。この技術開拓が本研究の対象である。また、トポロジカル絶縁体相とされる1T'相は準安定相とされるため、如何に1T'相へと転移を発現させるかと共に、如何に安定に取り扱うか、この点も課題となる。

本プロジェクトを通して、極薄膜無機物質であるTMDCに対して、分子接合により状態制御を実現するための技術開拓を試み、相変換を示唆する結果を得た。本アプローチは、溶液を用いたプロセスであるため、トポロジカル絶縁体相を任意の位置に発現する、配線するなど、今後工学プロセス親和性の高い手法へと繋がると期待している。

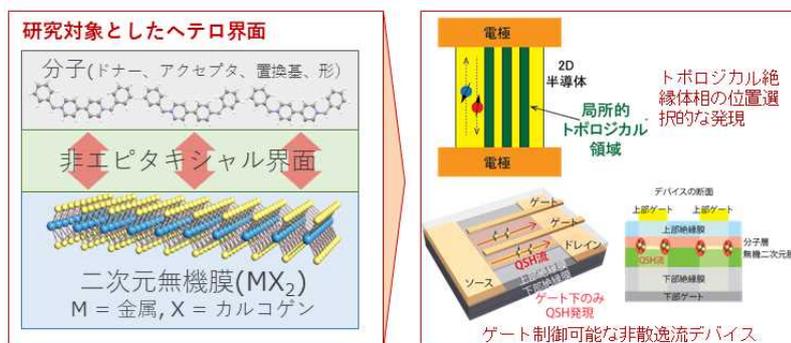


図 1.対象としたヘテロ界面および期待される工学展開の模式図

2. 研究成果

(1) 概要

化学的安定性の観点から、二次元の膜状物質である二硫化モリブデン(MoS_2)や二セレン化タングステン(WSe_2)を中心に取り扱い、分子接合に伴う電子状態変化、物性変化、およびトポロジカル相転移を探索した。戦略として、既往研究を参考に、強くキャリア変調を誘起する分子との接合、および、二次元無機膜上に無数に存在する欠陥への分子化学的なパッシベーションによる結晶の高品質化、の2つの方針から研究を進めた。具体的な研究テーマを下記に記す。

A) 分子接合による二次元無機膜の電子状態を変える基礎技術の開拓

MoS_2 は半導体相である2H(1H)相を示すことが知られているが、準安定相として1Tや1T'相への転移を示すことが知られている。量子スピンホール相である1T'相は、金属相として知られる1T相の緩和によって発現する。ただし、2H相から1T相への転移障壁は高く、その障壁を下げる戦略としてキャリア注入法が提案されている。本研究では、高い還元能を示す酸化還元活性分子を利用する技術を展開して、 MoS_2 を金属的な状態へと転移できることを明らかとした。さらに、1T'相への転移を促す分子技術を開発し、量子スピンホール相の安定発現できる結果を見出しつつある。この結果は、テーマCと関連して現在検証中である。

B) 二次元無機膜の高品質化手法の開拓

既往の量子スピンホール効果の報告例において、高品質な結晶界面の実現が重要である。そこで、0.7 nm厚の膜状物質である単層 MoS_2 に対して、欠陥をパッシベーションする手法の確立を試みた。適切な環境で酸性分子を処理したところ、単層の MoS_2 において、フォトルミネッセンス光強度を定量的に数百倍上昇させる手法を見出した。スペクトルの解析から、キャリアの再結合サイトへの分子によるパッシベーションが起きていることが示唆され、二次元無機膜を高品質化するための有望な指針を開発した。

C) 分子接合による量子スピンホール相への変換および検証

上記AおよびBの研究テーマと連動して、各サンプルに対して量子スピンホール相の実現を試みてきた。これまでに、量子スピンホール相の発現を示唆する光学スペクトルを得ることに成功している。現在はデバイス測定から、さらなる検証を進めている。今後、工学への展開を含めて状態を制御するためには、測定技術や電極作製技術の向上が必要であると考えている。

(2) 詳細

研究テーマA「分子接合による二次元無機膜の電子状態を変える基礎技術の開拓」

二次元無機半導体である MoS_2 の電子状態を強く変調するための分子技術を開拓した。まずは、高濃度で酸化還元活性なビオロゲン系分子を生成する機構を見出した(図2. ChemistryOpen, 2019)。従来の手法では、長時間の連続的な反応環境の維持が難しく、ビオロゲン系分子の高濃度化が難しかった。そこで、非平衡な対流場を用いることで、循環環境を作ることを実現し、連続的に還元分子であるビオロゲン分子を生成し、高濃度溶液を得ることに成功した。本技術の開拓により、高電子注入を可能とする手法を得た。次に、分子を

二次元無機膜へと強く相互作用をさせることで、電子状態を強く変調する手法を見出した。この電子変調を定量的に実証するために、フォトルミネッセンス測定を行ったところ、単層のMoS₂において、発光強度を百倍程度上昇させることに成功し、分子溶液のキャリア変調能を強化する手法を開拓した(図 3. Appl. Phys. Express, 2019)。さらに、トランジスタ特性においても、本手法の有効性が示唆され、縮退半導体としての挙動が得られることが確かめられた。さらに、分子の電子注入量を変調する手法として、分子の堆積状態を変える(パターン形成)手法の開拓にも取り組んだ(ACS Nano 2018, ACS Appl. Mater. Int. 2019)。この手法は、現時点ではドナー能を巨視的には減少させる傾向にあるが、リソグラフィ技術を用いずに 200 nm スケールの無数のパターン生成を可能とする発見へと繋がった。今後、局所的なナノスケールにおけるキャリア変調技術として有効であると考えている。

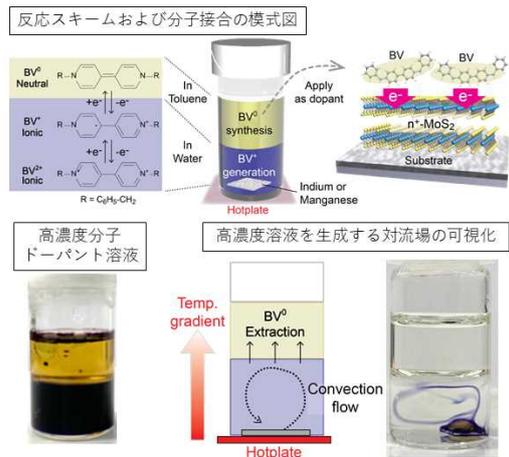


図 2. 高濃度分子ドーパント溶液の作製スキームおよび対流場の可視化

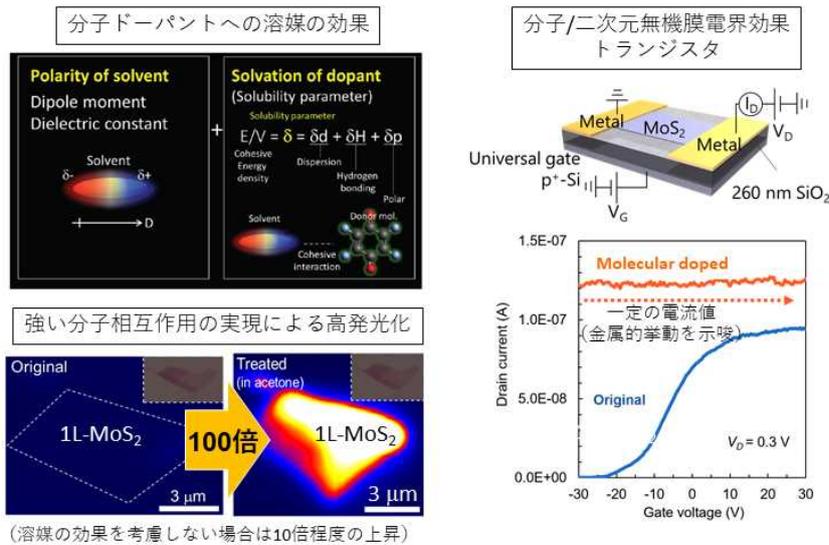


図 3. 高電子注入を可能とする溶媒の効果と単層 MoS₂ によるフォトルミネッセンスを用いた実証実験(左)。溶媒の効果を取り入れることで、分子による MoS₂ への相互作用が変わることで、高発光特性へと繋がった。溶媒の効果を取り入れた分子/MoS₂ 界面において見出された縮退した伝達特性(右)。

研究テーマ B 「二次元無機膜の高品質化手法の開拓」

二次元無機結晶膜を分子処理によって高品質化する手法として、定量的に状態を劇的に変える分子技術を見出した。超酸分子や酸処理により、キャリアの再結合サイトのパッシベーションが効果的に行われることをフォトルミネッセンス測定より明らかとした(Langmuir 2018,

and in preparation)。分子処理後において、フォトルミネッセンス光強度は数百倍の上昇を示した(図 4)。解析により、二次元無機結晶面内に存在する欠陥をパッシベーションする技術として有効であることが示唆された。本技術は、剥離法および化学気相成長法で得られる二次元無機結晶のどちらに対しても有効となることが確認された。尚、本処理の前後において、量子スピンホール相への転移を示さないことが確認された。研究テーマ A および C における電子注入前の前処理として、結晶の質の向上法として有効であると考えている。また、本手法は、極薄膜(0.7 nm 厚)の結晶性半導体の光学特性を定量的に向上する方法であり、今後は光物性探索や光デバイス展開へ繋がる成果であると考えている。

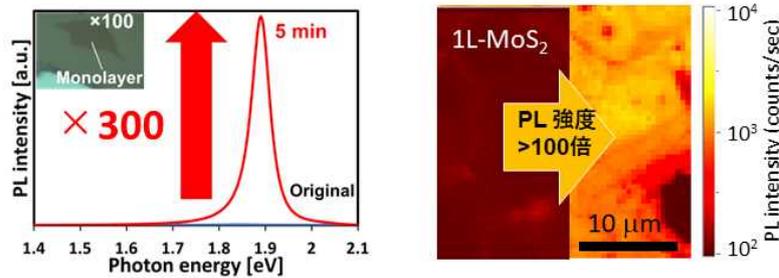


図 4. 酸性分子処理により高フォトルミネッセンス特性を有する単層 MoS₂ の実現。本研究では、定量的に高発光化する手法を見出し、解析からキャリアの失活を抑制するパッシベーションの寄与が示唆された。左図は剥離法によって得られた単層 MoS₂ への処理前後のプロット、右図は化学気相成長法によって得られた MoS₂ における処理前後におけるフォトルミネッセンスのマッピング測定結果。

研究テーマ C 「分子接合による量子スピンホール相への変換および検証」

研究テーマ A および B から得られた知見を用いて、二次元無機膜を量子スピンホール相へと転移できる可能性を見出した。まずは、分子処理による金属的な伝導状態を実現し(図 5)、分子接合による二次元無機半導体の転移を実証した。さらに摂動を加えた結果、量子スピンホール相とされる 1T' 相の発現が光学測定によって確認された。今後、デバイスの観点からもさらなる検証が必要と考えている。尚、検証中の項目については、非公開の研究成果へと記載をさせて頂いた。

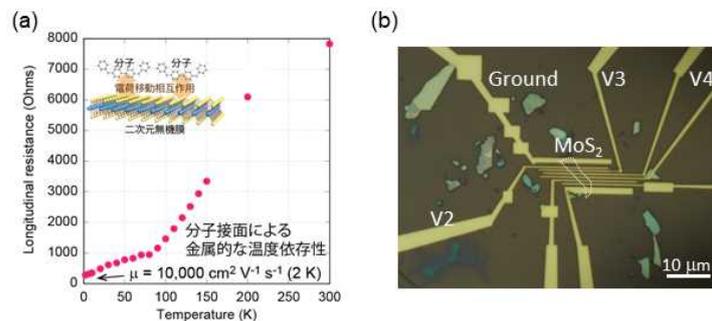


図 5. (a)電子ドナー分子の接合による MoS₂ の金属的挙動の実証。低温において高い移動度を確認した。(b)量子スピンホール効果の検証に用いたデバイスの顕微鏡写真。

3. 今後の展開

本研究は、分子接合によって無機物質表面において量子スピンホール相の発現を狙ったものである。これまでに、分子接合を用いた量子スピンホール相発現の可能性が示されつつあり、今後の展開へと繋がる成果を得ている。

今後はさきがけの研究期間内で得た成果を発展させる。まずは、量子スピンホール相をデバイス測定の見点から実証することが必要であると考えている。将来の工学展開を行うにあたり、基礎となる課題である。測定技術やデバイス作製技術の向上、特に電極界面の最適化など、要素技術一つ一つを積み上げていく必要があると考えている。電子デバイスによる量子スピンホール相の実証がなされた後、分子の特徴とも言える溶液処理、大面積処理、局所処理へと研究を進め、任意の位置、サイズで量子スピンホール相を発現する工学へと展開する。同時に、超伝導体との接合界面の構築、およびその物理的な検証へと研究を進める。その先にあると想定される、擾乱に強いエラー耐性を備えた量子ビット構築のためのエンジニアリングを拓いてゆきたいと考えている。

4. 自己評価

分子を接合させる、という特異な手法の開拓を試みて研究を進めてきた。表面清浄性が重要となる従来の材料設計に対して、逆を行く方法論である。二次元無機膜において、分子接合の有効性を見出しつつあり、量子スピンホール相の発現が示唆されている。この結果は、研究開始当初の方向性に近いものと考えている。さらに、この過程で分子/二次元無機膜の接合強度を上昇させる分子技術を見出した。ドーピング技術は基礎となるため、無機薄膜材料を扱う上で、今後物性発現やデバイス開拓において鍵となる技術であると考えている。当初、分子の集積状態を制御してドーピング能の制御を掲げていたが、内容として近い技術を得ることができた。本研究期間を振り返り、初年度に購入をさせて頂いた顕微鏡ラマン・フォトルミネッセンス装置は多いに役立った。分子/二次元無機膜の接合界面を評価できる環境を得られたことで、上記の発見が可能となった。また、この装置の導入によって、早いサイクルで物質の状態を検証することが可能となり、研究開始当初には想定されなかった相転移現象も見出しつつある。従って、当初の想定を超えた展開へと今後繋がる。ただし、本プロジェクトにおける重要な成果を3年目の中後半に見出したため、期間内にデバイスの観点からの実証へは至らなかった。従って、今後さらなる検証を行い、それをもって本プロジェクトの目的を達成する、この点については反省点である。

本さきがけ研究の機会を得たことで、量子技術として価値ある結果・展開を得ていると考えており、今後も本課題を継続して進めてゆく。分子技術を用いた量子スピンホール相の実証、さらには社会へ還元する量子技術へと発展させたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

- (1) 論文(原著論文)発表

1. K. Matsuyama, A. Fukui, K. Miura, H. Ichimiya, Y. Aoki, Y. Yamada, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Kiriya, Convection–Flow–Assisted Preparation of a Strong Electron Dopant, Benzyl Viologen, for Surface–Charge Transfer Doping of Molybdenum Disulfide, *ChemistryOpen*, 2019, 8, 908–914.
2. H. Ichimiya, M. Takinoue, A. Fukui, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, D. Kiriya, Electronic Structure Mosaicity of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides by Spontaneous Pattern Formation of Donor Molecules, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 15922–15926.
3. H. Ichimiya, A. Fukui, Y. Aoki, Y. Yamada, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, D. Kiriya, Solvent engineering for strong photoluminescence enhancement of monolayer molybdenum disulfide in redox–active molecular treatment, *Appl. Phys. Express*, 2019, 12, 051014.
4. H. Ichimiya, M. Takinoue, A. Fukui, K. Miura, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, D. Kiriya, Tuning Transition–Metal Dichalcogenide Field–Effect–Transistor by Spontaneous Pattern Formation of an Ultrathin Molecular Dopant Film, *ACS Nano*, 2018, 12, 10123–10129.
5. D. Kiriya, Y. Hijikata, J. Pirillo, R. Kitaura, A. Murai, A. Ashida, T. Yoshimura, N. Fujimura, Systematic Study of Photoluminescence Enhancement in Monolayer Molybdenum Disulfide by Acid Treatment, *Langmuir*, 2018, 34, 10234–10249.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(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)

1. 2019年4月 平成31年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞
2. 2017年4月 日本材料学会半導体エレクトロニクス部門委員会 講演奨励賞
3. 2018年9月 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋)における招待講演、発表タイトル「分子界面による遷移金属カルコゲナイドの物性変換」
4. 2017年3月 第64回応用物理学会春季学術講演会(横浜)における招待講演、発表タイトル「機能性分子の界面による遷移金属カルコゲナイドの物性制御」
5. 2019年11月 The 4th Graphene Flagship EU–Japan Workshop on Graphene and related 2D materials (Pisa) における招待講演、Title: Electronic structure modification of TMDCs by spontaneously patterned molecular dopant film