

研究終了報告書

「二次元系の自在超構造化と機能創出」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:北浦 良

1. 研究のねらい

グラフェンの発見を契機に、厚さが 1～3 原子の極薄結晶である二次元物質の科学が注目を集めている。これまでに、二次元物質を舞台に、質量ゼロのディラック電子などのエキゾチックな基礎物性の研究からナノエレクトロニクス応用まで、広範な領域で多くの成果が生まれてきた。近年では、「ポストグラフェン」と呼ばれる遷移金属ダイカルコゲナイドや六方晶窒化ホウ素など、様々な二次元物質が単離され、その種類が大きく広がっている。この結果、二次元物質は材料科学における一大カテゴリーを形成している。

多くの研究者がこの分野で活発に研究を続ける一方、二次元物質を組み合わせることで生み出される超構造は、未開の広大なフィールドを残している。本研究では、二次元物質の構造・組成制御を極限まで追求し、未踏の低次元超構造を創製し、新奇機能や物性を開拓することを目的としている。一般に、多数の原子を含む固体の設計・構築は難しいが、安定した構造を持つ二次元物質をビルディングユニットとし、異なる二次元物質を組み合わせることで、固体構造を自在に設計・構築する道が開かれる。本研究では、このような超構造を自在に構築する独自の方法論の確立を目指し、様々な二次元物質をベースに未踏の低次元超構造を創出する。さらに、その構造・電子状態解析および物性探索を進めることで、革新的な物質科学の新境地を切り開くことを最終目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

「超構造作製技術の確立」では、二次元物質を用いたナノ構造の作製において、結晶成長法に焦点を当て、特に有機金属化学気相成長(MOCVD)法を活用してナノスケールでの積層・接合を実現する新たな手法を開拓することを目指した。MOCVD 法は化合物半導体の結晶成長に広く用いられているが、二次元物質の成長に用いた研究は少なく、サブナノメートルの構造制御は未達の目標であった。本研究では、コールドウォール縦型チャンバーをメインチャンバーに持つ MOCVD 装置を採用し、供給原料種の切り替えを迅速に行えるように工夫を凝らした。その結果、hBN を基板として S 源供給下に Mo および W 原料を交互に供給することで、WS₂ および MoS₂ からなる二次元接合超構造を作製した。AFM 像と原子分解能 HAADF-STEM 像の解析により、接合界面が原子レベルでシャープであり、混入も抑えられていることが確認された。

「超構造作製技術の電子状態および機能」では、第一原理計算バンド計算を用いて、WS₂/MoS₂ の電子状態を解析した。その結果、接合界面に垂直および水平な方向で異なる有効質量を持つことが判明し、キャリア蓄積において次元性のクロスオーバーが観察された。さらに、ツイストした二層 WS₂/MoS₂ では、市松模様状の領域が生成し、電子は特定の領域に優先

的に蓄積することが示された。さらに、光機能の解析では、5 nm の接合幅を持つ WS_2/MoS_2 において、通常の intra-layer 励起子とは異なる低エネルギーピークが観察された。これにより、新たな励起状態が、界面で電子と正孔が空間的に分離した一次元励起子であることが示唆された。

(2) 詳細

「超構造作製技術の確立:装置開発」: 二次元物質を用いたナノ構造の作製において、結晶成長法、とりわけ MOCVD 法を用いた新たな手法を開拓することを目指した。転写法では横方向への接合は不可能であり、結晶成長法が必須となるが、当時 MOCVD 法による二次元物質の成長研究は世界で 2 グループのみで、サブナノメートルの構造制御は未達成であった。そうした背景のもと、本研究では、コールドウォール縦型チャンバーをメインチャンバーにもつ MOCVD 装置を使用した。コールドウォールタイプにより、チャンバー壁への吸着物混入を防ぎ、シャワーヘッド直下に基板を配置して原料供給を迅速に切り替え可能とした。シャワーヘッドの加熱を防ぐために金を蒸着し、上蓋に水冷構造を採用するとともに、ロードロ

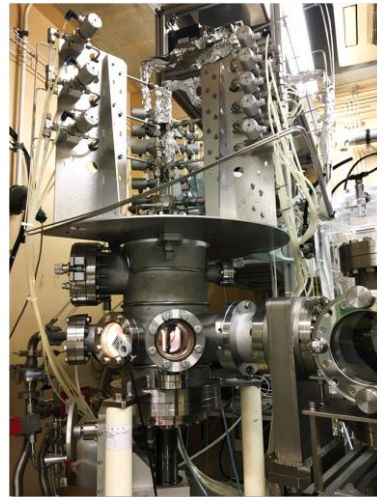


図 1. MOCVD 装置の写真

ックチャンバーを設置し、基板交換を迅速化した。また、原料供給ラインを 3 重管とし、多種類の原料に対応可能とし、自動制御のソレノイドバルブで原料供給を正確に制御できるような構成とした。さらに、原料供給のモニタリングのため成長チャンバーに質量分析計を装着し、バリアブルリークバルブとターボ分子ポンプを用いた差動排気システムを構築した。これにより、酸素や水の濃度からリーク検出が可能となったことに加え、硫黄源であるジエチルスルフィドの供給濃度を精度良く測定できるようになった。開発した装置の外観を図 1 に示す。なお、質量分析計を用いた結果、ソレノイドバルブの開閉によってジエチルスルフィドの迅速な濃度変化が確認され、原料供給の切り替えが速やかに行えることが確認された。

「超構造作製技術の確立:成長実験」: 結晶成長の基板としてシリコンやサファイアを使用していたが、結晶サイズが小さく、超構造への展開が難しかった。そこで、下地を hBN に変更したところ、結晶サイズが増大し、フォトルミネッセンス強度の増加による結晶性の改善が見られた。hBN は表面が原子レベルで平坦で、ダングリングボンドがなく、表面エネルギーが非常に小さいため、原料の分解生成物の表面拡散が容易になり、横方向への成長が促進された。次に、hBN 基板上で、ジエチルスルフィドを供給しながら Mo および W 原料を交互に供給することで、 WS_2 および MoS_2 からなる二次元接合超構造を作製した。成長温度は 700℃、原料は揮発性の液体

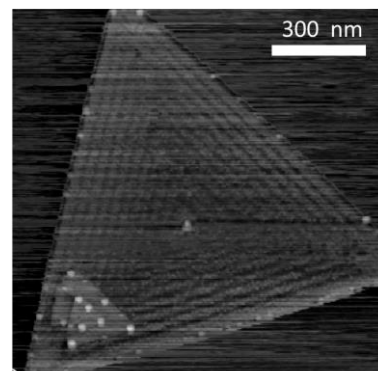


図 2. WS_2/MoS_2 の AFM 像

を使用し、30～60 秒ごとに原料を切り替えた。W および Mo 原料の切り替え時には 60 秒のインターバルを設け、原料の混入を抑えた。作製した試料の AFM 像では、明暗のコントラストが現れ、暗い部分の幅は約 10 nm であった(図 2)。原子分解能 HAADF-STEM 像では、最も明るいスポットが W 原子、次に明るいスポットが Mo 原子に相当し、接合界面は原子レベルで急峻でありその幅は 1 nm 以下に達することがわかった。これは、原料供給の切り替えが速やかに行われ、前の原料が次の成長に混入しないことを示している。

「超構造作製技術の電子状態および機能：電子状態」：MOCVD 成長で得られた WS_2/MoS_2 超構造の電子状態を第一原理計算で解析した。その結果、接合界面に垂直および水平な方向で有効質量が大きく異なり、一次元的な電子状態を示すことがわかった。局所状態密度の解析により、 MoS_2 領域に伝導帯の底が、 WS_2 領域に価電子帯の頂上が局在する Type-II バンドアラインメントが確認され、そのバンドオフセットは約 0.5 eV であった。続いて、 WS_2/MoS_2 へのキャリア蓄積では、次元性のクロスオーバーが見られた。キャリア蓄積のシミュレーションにより、電子密度が 10^{12} e/cm^2 では電子は MoS_2 上に局在し、 10^{13} e/cm^2 まで上げると二次元平面上に広がることがわかった(図 3)。これは、 WS_2/MoS_2 のキャリア次元性がキャリア密度によって制御できることを意味する。さらに、ツイストした二層 WS_2/MoS_2 では、リボン構造の交差点において WS_2/WS_2 、 WS_2/MoS_2 、 MoS_2/WS_2 、 $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ の領域が生成する。この構造でも、電子密度が 10^{12} e/cm^2 では $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ 領域に電子が蓄積し、 10^{13} e/cm^2 では電子が二次元平面全体に広がることを確認された。

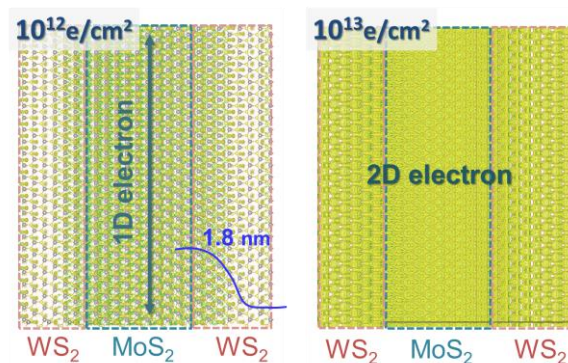


図 3. 電子蓄積の様子。電子密度の等値表面として表示した。

以上の結果から、 WS_2/MoS_2 への電子蓄積ではキャリア密度に依存して次元性が変化し、特に二層 WS_2/MoS_2 ではリボン構造の交点に対応する $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ 領域にキャリアが蓄積し、ゼロ次元の量子ドットのように振る舞うことがわかった。リボン幅がサブナノメートルスケールで制御可能であるため、二層 $\text{MoS}_2/\text{MoS}_2$ を用いることで、量子ドットをサブナノメートルサイズで制御して埋め込むことができる。これにより、量子ドット配列系としての可能性が拓かれ、今後の実験的研究が期待される。

「超構造作製技術の電子状態および機能：光機能」：接合幅が約 5 nm の WS_2/MoS_2 について光学特性を調べたところ、 MoS_2 領域が小さいため、ラマン分光や PL スペクトルでは WS_2 の信号が支配的であった。しかし、5 K での発光分光では 1.5 eV 程度のエネルギー領域に強いシグナルが観測された。この発光強度の寿命は約 100 ps であり、これは通常の単層 TMD の intra-layer 励起子の寿命(数 ps 程度)とは対照的である。このことから、新たな発光ピークは通常の intra-layer 励起子とは異なることが示唆された。また、励起スペクトルの測定により、この低エネルギーピークの起源となる励起状態は、まず WS_2 を励起してから緩和する過程で生じるこ

とがわかった。また、励起パワー依存性の測定では、通常の intra-layer 励起子とは異なり強い飽和が見られ、新たな励起状態は小さな領域に閉じ込められていることが示唆された。以上の結果から、新たに観測された発光ピークは、WS₂ に生成した intra-layer 励起子が WS₂/MoS₂ 界面に拡散し、界面で電子が MoS₂ 側、正孔が WS₂ 側に局在する空間分離型の一次元励起子であると考えられる。

3. 今後の展開

今後は、本研究を通して開発した超構造化法を用いた物質創製を進めるとともに、量子技術への展開も視野に入れつつ機能開拓を進めていく。本研究では、TMD を主たる対象として研究を進めたが、方法自体は TMD に限らず多様な二次元物質系に応用できる一般的なものである。さらに、本研究によって実証されたように、本手法はナノスケールで構造制御して新物質を生み出すことが可能である。したがって、本研究で示した二次元半導体に限らず、多様な物質に適用することで、今後の低次元物質の科学に新たなカテゴリーの物質群を提供することができる。さらに、生み出された物質は、これまでにない特異な構造・次元性をもつ。たとえば、二層 WS₂/MoS₂ は、まるで量子ドットが二次元物質に埋め込めこまれたような構造をもつ。ナノスケールでサイズを制御できる量子ドット配列系は、量子を制御し観測する場としても興味深い。成長技術および基礎的な評価を進めていくことで、5 年程度でそのポテンシャルの一端を示すことができると期待している。量子技術を含む広い可能性を視野に入れつつ、本研究で確立した手法を縦横に活かして、機能開拓を鋭意進めてきたい。

4. 自己評価

研究目的の達成状況は、良好であると評価する。当初目的としていた超構造化法の確立に成功し、その手法がこれまでにない二次元超構造の実現につながるまでを実験的に示すことができた。さらに、第一原理計算を併用して今後の可能性につながる新たな知見を得ることもできたことから、研究目的は十分に達成したと考える。また、研究の進め方としては当初の予定通り、初期に装置開発を重点的にを行い、開始当初に思い描いていたような装置を完成させることができた。その後、装置を用いて実験的に実証・理論計算を含めた解析までを進めることができた。以上から、進め方は適切かつ予定通りであったと考える。波及効果については、「今後の展開」にも記した通り、本手法は二次元物質一般に適用できるものであり、二次元物質の科学にナノスケール構造制御が可能な一手法を付け加えたことになる。また、二次元物質への量子ドット埋め込みは量子技術へのつながるものであり、大きな波及効果をもちうると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 21件

1. Mengsong Xue, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and **Ryo Kitaura**, “Gate-modulated reflectance spectroscopy for detecting excitonic states in two-dimensional semiconductors”, *Applied Physics Letters*, 123, 6 (2023).

ゲート変調反射分光によって、励起子リドベルグ状態を高感度に検出できることを明らかにした。とくに、荷電励起子の 2s 状態を反射分光によって初めて明瞭に捉えることができた。これを用いることで、さまざまな接合超構造やその積層構造などに存在する「二次元物質に埋め込まれた局所構造」の光学応答を感度良く検出できると期待される。

2. Shaochun Zhang, Mina Maruyama, Susumu Okada, Mengsong Xue, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kazuki Hashimoto, Yasumitsu Miyata, Ruben Canton-Vitoria, and **Ryo Kitaura**, “Observation of the photovoltaic effect in a van der Waals heterostructure”, *Nanoscale*, 15, 5948-5953 (2023).

積層ヘテロ構造において光起電力を観測した。作製したヘテロ構造では pn 接合は存在しないにもかかわらず、積層領域において光起電力が現れる。KPFM から積層構造内に内蔵電位がないことが確認され、励起パワー依存性には線形から 1/2 乗へのクロスオーバーが見られた。

3. Yuya Murai, Shaochun Zhang, Takato Hotta, Zheng Liu, Takahiko Endo, Hiroshi Shimizu, Yasumitsu Miyata, Toshifumi Irisawa, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Susumu Okada, Hiroyuki Mogi, Tomohiro Sato, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ruben Canton-Vitoria, and **Ryo Kitaura**, “Versatile post-doping toward two-dimensional semiconductors”, *ACS Nano*, 15, 19225-19232 (2021).

二次元半導体に対して低エネルギー原子ビームを照射することで、精度良く原子の置換ができることを示した。照射された原子は、二次元物質の骨格を破壊することなく取り込まれ、照射時間によって精度良く導入量をコントロールできる。これによって、WSe₂ デバイスに Nb を導入し、FET 特性を n から p 型へと変化できることを実証した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のものも含む)

(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)

国際会議 (招待講演)

1. R. Kitaura, “Modulated Spectroscopy for Probing Excitonic States of 2D Systems”, 13th A3 symposium on emerging materials, Seoul, Korea, 2023
2. R. Kitaura, “Heterostructures based on Two-Dimensional materials”, NT23, Bordeaux, France, 2023
3. R. Kitaura, “2D-semiconductor-based heterostructures”, MNC 2022, JR Hotel Clement Tokushima, Nov. 11, 2022
4. R. Kitaura, “Ultrathin Lateral Heterostructures Based on Two-Dimensional Semiconductors”, 241st ECS meeting, Vancouver, Canada, Jun. 3rd, 2022
5. R. Kitaura, “Heterostructures based on two-dimensional materials”, the 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), Makuhari Messe, Japan, Sep. 28th, 2022