

原子層層状物質の光デバイスへの応用に関する研究

木曾田賢治*

【要 旨】

遷移金属ダイカルコゲナイドによる原子層層状物質は、層数の低下に伴い間接遷移半導体から直接遷移半導体に転移する等の実用上興味深い性質を示す。本研究では遷移金属ダイカルコゲナイド原子層層状物質の代表例である二硫化モリブデン MoS_2 を対象に実用化へ重要な要素となる大面積化手法を検討する。実験室レベルで実施される剥離法を改良したレーザーシニング法で得られた試料を分光学的手法で評価した。

1 はじめに

炭素原子による六方格子状に配列した物質は、グラフェンと呼ばれ最もよく知られた原子層層状物質である。グラフェンを積層した構造を持つ安定なグラファイト（黒鉛）から粘着テープを用いて剥離され、酸化膜付きのシリコン基板に転写されて単離された。グラフェンでは、グラファイトには見出されなかった物性を見出された。グラフェンの単離とその物性に注目されるとともに異なる層状物質でも原子層の単離が試みられた。その中で遷移金属ダイカルコゲナイド TX_2 （T：遷移金属、X：カルコゲナイド S, Se, Te）において原子層化に成功し、バルクとは異なる性質を見出された。その最初の例は、二硫化モリブデン MoS_2 である。二硫化モリブデンは、二種類の結晶多形 2H 型と 1T 型をもつ。2H 型では積層方向に硫黄 S - モリブデン Mo - 硫黄 S のように配列して層をなし、各層は van der Waals 力で三次元状の結晶となる。古くから潤滑剤として用いられているほか、太陽電池への応用も検討されてきた。バルクの MoS_2 は、約 1.3 eV のバンドギャップを持つ間接遷移半導体である。一方、単原子層 MoS_2 は、バンドギャップ約 1.8 eV の直接遷移半

導体である¹⁾。層数の低下に伴い間接遷移から直接遷移型に転移することが科学的にも技術的にも注目を集めている。更に、室温における電子移動度がグラフェンナノリボンと同等（200-500 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ ）かつ高い on/off 比（ $>10^8$ ）を示すことが明らかにされている。既に実験室レベルでは MoS_2 を使った発光ダイオードの試作なども行われ光デバイスへの実用化に向けた報告がなされるようになった。しかし実用化に対する主要なボトルネックのひとつに均質な原子層薄膜作製が考えられる。現在利用されている製法は、剥離法、化学的剥離法、並びに化学気相堆積法であるが、試料の面積は、数 $10 \mu\text{m}^2$ に制限されている。

本研究では、単原子層から数原子層の 2 硫化モリブデンを剥離法とそれを基礎とするレーザーシニングにより作製し、その製法による相違点と大面積化を模索した。

2 実験方法

2.1 試料作成

2.1.1 剥離法

最初に報告された作製法は、グラフェン同様剥離法で行われた。バルク MoS_2 基板に粘着テープを貼り付けて、テープ側に付着した結晶を更に

* 和歌山大学 教授

数回テープで剥離して十分薄膜化し、シリコン基板に転写して作製する。本研究ではこの手法を踏襲して試料を作製した。

2.1.2 レーザーシニング (Laser thinning)

剥離法の欠点である、低収率、小面積であることを解消する手法のひとつにレーザー加工と剥離法を組み合わせた手法がある。この作製法をレーザーシニングと呼ぶ。バルク MoS_2 基板から粘着テープを使って剥離させる手順は剥離法と同じである。本手法では、十分原子層に近い状態まで粘着テープで繰り返し薄膜化を試みず途中の比較的大きな面積を有する複数層膜の段階でシリコン基板に転写しその後顕微鏡下で試料もしくはレーザー光を走査して加工する。本研究では剥離法と本手法を併用して試料作製を行った。

図1に粘着テープを使って剥離した MoS_2 数原子層膜をシニングした結果を示す。撮影並びにレーザー加工は、100倍の対物レンズを使用した。数ミクロン程度の数原子層膜 (a) に対して 532 nm のレーザー光を照射してシニングした結果 (b) である。基板は、酸化膜厚約 300 nm のシリコン基板である。(a) では明確に MoS_2 薄片を視認することが出来るのに対し、(b) ではシニングされた部分が欠落している。おおよそ 10 μm 程度の加工が可能である。転写された薄片の面積を増加させればシニング加工可能な面積も広くなり実用化の可能性が増すと考える。

2.2 試料評価方法

作製された試料をラマン散乱分光法とフォトルミネッセンス分光法を用いて評価した。測定温度は、20K から室温程度まで変化させた。低温測定においては、顕微分光用無冷媒クライオスタットの試料ホルダーに導電グリースを使って固定した。

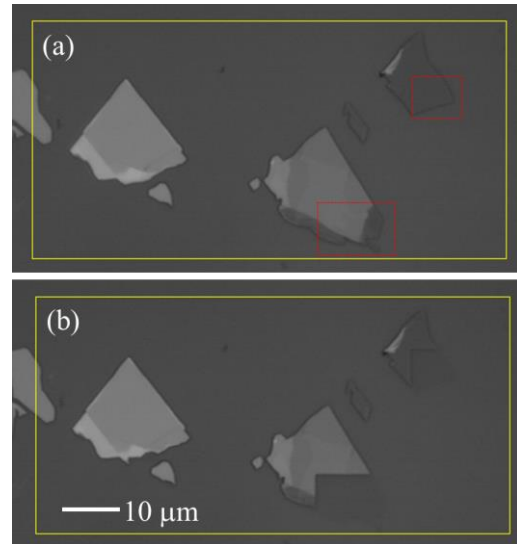


図1 MoS_2 数原子層膜の光学顕微鏡像
(a) シニング前、(b) シニング後。

2.2.1 ラマン散乱分光法

本研究では顕微ラマン分光法を用いた。低分散のシングルモノクロメーターと高分散のダブルモノクロメーターを利用した。前者のシステムはレーザーシニングと室温における層数評価に利用した。一方、後者は、高分解共鳴ラマン散乱による評価に使用した。励起光源として 457 (2.71eV)、515 (2.41eV)、532 (2.33eV)、561 (2.21eV)、660 (1.88eV) nm の5本の固体レーザーを利用した。各レーザーによる励起光を顕微鏡対物レンズで集光し、試料に照射し、試料からの散乱光を同じ対物レンズで集めて分光器に導入する。分光器入射スリット前にエッジフィルターを置いてレイリー光を除去した。ラマン散乱光は、焦点距離 85cm のダブルモノクロメーターで分光され、液体窒素冷却 CCD によって検出される。

2.2.2 フォトルミネッセンス (PL)

実験配置は、ラマン散乱分光法と同じである。PL 測定には、190-1100nm まで検出可能なファイバーマルチチャンネル小型分光器を用いて行った。

3 結果及び考察

3.1 ラマン散乱による試料評価

3.1.1 原子層数依存性

図2に、バルク試料と数層から単原子層膜のラマンスペクトルを示す。励起波長は、532 nm で、室温にて測定した。横軸と縦軸は、それぞれ振動数(単位 cm^{-1} 。 $1\text{cm}^{-1}=30\text{GHz}$)と任意単位の強度である。モリブデン原子と硫黄原子が面内で互いに反位相で振動するモード (E_{2g}^1 と表記。 392cm^{-1}) と2つの硫黄原子が面に対して垂直に反位相で振動するモード (A_{1g} と表記。 410cm^{-1}) がラマン活性である。図は、バルクから層数を降順に表記している。層数の低下に伴い振動数の差が小さくなっていることが明らかである。

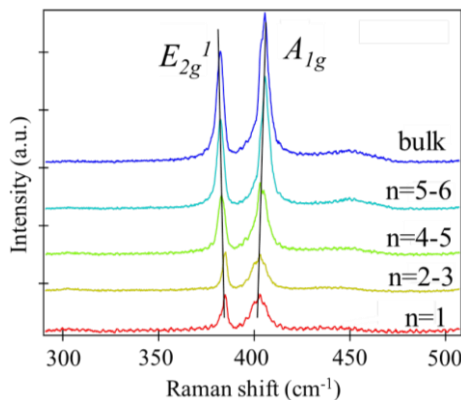


図2 ラマンスペクトルの層数依存性

これら2つのラマン活性な振動モードの振動数の差から層数を同定できる²⁾。

3.1.2 シニング試料の評価

図3にシニング前後の光学顕微鏡像と対応するラマンスペクトルを示す。(a)と(c)は、それぞれシニング前後のラマンイメージ像である。(b)と(d)は、それぞれ(a)、(c)に示す場所からのラマンスペクトルを表す。図3(b)に示すようにシニング前は典型的なバルクのラマンスペクトルである。図3(d)に示したシニング後のラマンスペクトルは、高振動数側にピークを持つ A_{1g} モードが低振動数化している。これは、写真から

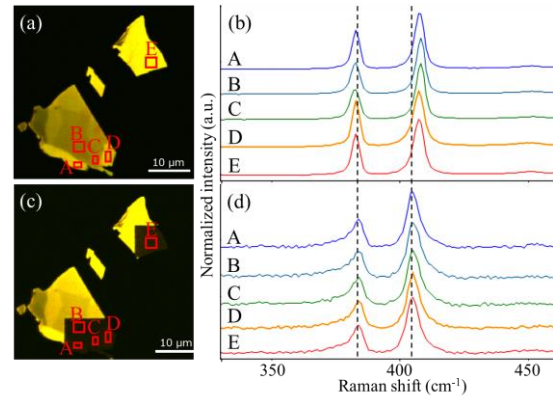


図3 シニング前後のラマンイメージと対応する箇所のラマンスペクトル

(a)、(b):シニング前、(c)、(d):シニング後。

も判断できるようにバルクから数原子層膜または単原子層膜に加工されたことを意味する。空气中で加工しているにもかかわらず Mo 酸化物は生成しておらず薄膜化している。今後化学気相堆積法などにより基板全体に対して数層膜以上の膜が形成されたとしても本手法を用いて必要な場所に対して単原子層化出来る可能性を示唆している。

3.2 PLによる評価

MoS_2 単原子層薄膜の最も顕著な特徴は、間接遷移半導体から単原子層化による直接遷移への転移と発光効率の増大である (10^{-6} から 0.02)。通常の半導体とは異なり、ブリルアンゾーン端の $K(K')$ 点で直接遷移半導体となる。単原子層化による対称性の低下から興味深い特性を期待されている。図4に剥離試料とシニング試料の PL 結果

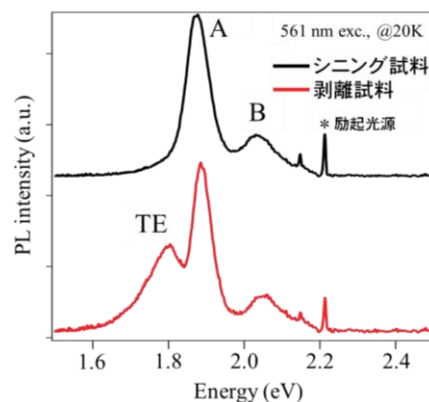


図4 PLスペクトル

を示す。上にシニング試料、下に剥離試料の結果を示している。2つのピークにそれぞれ A、B と示してある。これは A 励起子、B 励起子の意味である³⁾。剥離試料ではおよそ 80K 程度に温度を低下させると束縛励起子(TE)によるピークが現れる。温度を更に下げると図4のように顕著になる。シニング試料では全く現れていない。現時点ではシニング加工によるダメージのためと考えられている。A、B のピークの半値幅が多少広がっているからこのように推察している。今後更なる検討を行いたい。少なくとも剥離試料同様シニング試料でも発光していることからこの手法による光素子への利用は可能である。

4 まとめ

原子層層状物質二硫化モリブデンの光学的評価を行った。光素子などに実用化されるために克服されるべき課題として大面積化を取り上げた。大面積化を果たす手法としてレーザーシニングを対

象に通常の剥離法と比較した。

本報告の作成段階では、光デバイスの試作品を作製できる段階に至らず、試料評価で留まった。引き続き、試料作製法の改良以降の工程を目指して取り組む必要がある。特にシニング前にいかに大面積化を実行できるかを検討していきたい。

(謝辞)

本研究は、和歌山大学システム工学部助教（現在 東芝）村上俊也氏、同大学院教育学研究科修士課程南野達哉氏、本センター鴨井督氏との共同研究である。

(参考文献)

- 1) A. Splendiani *et al.*, *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- 2) A. Molina-Sanchez and L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **84**, 155413 (2011).
- 3) K. F. Mak *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).