

グラフェンを超えて： 極限二次元半導体の光科学とデバイス応用

エネルギー理工学研究所 ナノ光科学研究分野

教授 松田一成

助教 篠北啓介

1. はじめに

我々の生活を支えるエレクトロニクスやフォトニクスは、新しい半導体やその量子構造、さらにはそこに内在する半導体物理の研究とともに進展してきた事は周知の通りである。近年、わずか原子一層（数層）からなる極めて薄い物質（カーボンナノチューブ [1]、グラフェン [2]、遷移金属ダイカルコゲナイド [3]）が実現し、大きなパラダイムシフトを迎えつつある。これらは原子層物質もしくは原子層半導体と呼ばれ、例えば、炭素原子一層のシートである「グラフェン」、グラフェンを一巻きしたシリンダー（筒）構造の「カーボンナノチューブ」、グラフェンと類似の構造を有する「遷移金属ダイカルコゲナイド」などが含まれる。これまでに我々は、原子層半導体の中で最も早く実現された、カーボンナノチューブをモデルケースとして研究を展開し、量子現象によって発現する光学的性質（光物性）の解明と機能性デバイスの研究を進めてきた [5-8]。原子層物質の中でも、鉛筆の芯などに含まれる黒鉛（グラファイト）を原材料として、炭素原子のシートからなるグラフェンの発見は驚きをもって迎えられ、2010年の Geim と Novoselov らによるノーベル物理学賞の受賞を記憶している方も多いと思われる。グラファイトをスコッチテープで機械剥離するという、非常に単純な方法（スコッチテープ法）でそれが実現された事、それに加え、シリコンに代表される半導体中の電子とは大きく異なるディラック電子系であり、あらゆる物質中で最高の電子移動度を有するなど、これまでの半導体物理の常識を覆すことが明らかとなった。このため炭素原子一層からなるグラフェンは、究極の物質とも呼ばれている。しかし、グラフェンによる電界効果トランジスタ（FET）などの研究が進んだ一方で、バンドギャップがない（半金属的）ことが、デバイス応用上の制限となっていることが指摘されている。これらグラフェンの研究が契機となって、“*beyond graphene*” と呼ばれるバンドギャップを有する新たな原子層半導体の研究が勃興した。

本稿では、遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2 ; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) と呼ばれる、新しい原子層半導体を中心に述べる。これら一連の物質群 MX_2 は、図1下に示すように、 X-M-X の原子三層を基本単位として（これを単層と呼ぶ）、それらがファンデルワールス力で積層した層状物質で、古くから潤滑剤として工業的にも広く用いられている。そのため、グラフェンと同様にいわゆるスコッチテープ法で薄く機械剥離することで、わずか原子三層（厚みが1 nm）からなる単層半導体 MX_2 を手にすることができる。後述するように、極めて薄い二次元半導体であり、その中に存在する電子やホールは、強い量子閉じ込め効果を受ける。それに加え単層 MX_2 では、空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用により、波数空間

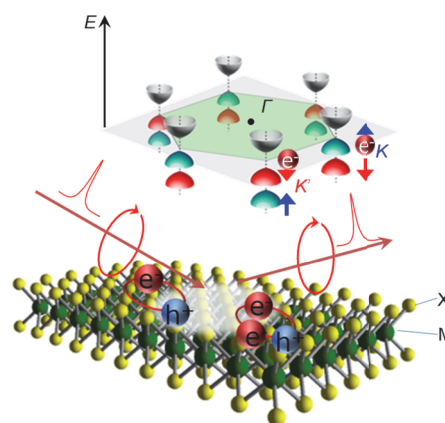


図1 原子層半導体とバレースピン

での谷「バレー」自由度（縮重度）と電子の「スピン」自由度が結合し、バレースピンと呼ばれる新たな物理自由度が発現する [4]。このため潤滑剤として古くから知られている物質にもかかわらず、これまでになく極めて薄い究極の二次元半導体であること、バレースピンと呼ばれる新しい物理自由度を内在していることが、“beyond graphene” と呼ばれる所以でもある。図1上で示すように、空間反転対称性の消失と強いスピン軌道相互作用によるクラマース縮重の破れから、ゼロ磁場でも価電子帯でのスピン分裂が生じる。これは磁場がない状態でも、特定のバレー（例えば、Kバレー）に上向きスピンのみが分極（バレースピン分極と呼ばれる）している。このようなバレースピン分極した状態を情報担体として用いることで、従来の電子の電荷自由度のみを利用した電子（エレクトロニクス）応用とは異なる、バレートロニクスと呼ばれる新たな研究分野へと発展しうることが期待されている。さらに原子レベルで薄い二次元半導体は、半導体デバイスで用いられている半導体量子井戸の究極の形であり、そこに閉じ込められた電子系は非常に強い量子閉じ込めを受ける。そのため、通常の半導体では極低温でしか現れない量子効果が、室温のような高温でも顕在化する。このように、原子レベルで薄くかつバレースピンという新しい自由度を活用しうる原子層二次元半導体は、バレートロニクスなどに向けた研究舞台として、学術・応用両面においても興味深い系である。そこで本稿では、原子層二次元半導体における新しい光科学とデバイス応用の観点から進めている、我々の最近の研究成果を中心に紹介する [8-18]。

2. 様々な物質バリエーションを有する二次元半導体

まず具体的な研究成果について述べる前に、二次元半導体を含む原子層物質の全体を俯瞰してみることにする。既に述べたように、グラフェンの研究を経て、そこで蓄積された知見をもとに、その研究が二次元半導体である遷移金属ダイカルコゲナイドへと広がった。以降、シリコン原子のシートからなるシリセン、黒リンからなるフォスフォレンなど、様々な原子層半導体が実現し、その裾野が広がっている。ここでは、主に光学的な性質を含む光科学について解説するために、バンドギャップエネルギーを反映する最低光学遷移エネルギー（光波長）で、さまざまな物質を整理したものを図2に

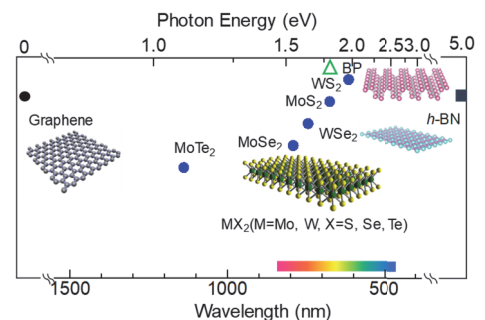


図2 原子層物質とそのバンドギャップ [20]

示す。大まかに分類すると、赤外光領域にあたる（ギャップレス）グラフェン、近赤外から可視光領域の遷移金属ダイカルコゲナイド、フォスフォレン、紫外光領域の絶縁体である窒化ホウ素（*h*-BN）、などに大別できる。なお、原子層物質の多くで層数（厚み）によってエネルギーが変化するため、ここでは単層の場合を示している。このように原子層物質を選ぶことによって、赤外から紫外光に渡る幅広い領域をカバーすることができることがわかる。特に、光科学やフォトニクス応用において最も重要な領域にあたる可視光領域においては、遷移金属ダイカルコゲナイドが最も代表的である。

3. 原子層半導体の作製・デバイス作製技術の進展

原子層半導体を作製する方法として、グラフェン同様にスコッチテープなどを利用し、単結晶を機械剥離する方法が一般的に用いられている。その一方で、化学気相堆積法（Chemical Vapor Deposition, CVD）で、大面積基板上に原子層半導体を作製できるようになってきている。しかし現時点では、原子層半導体の品質という観点からすると発展途上の技術でもあり、高純度なバルク単結晶から出発した機械剥離法で作製されることが多い。スコッチテープを利用した機械剥離という方法から容易に想像ができるように、その作製も主に先端研究と呼ぶには程遠い手作業で進められる。さらに、そのような機械剥離法では、基板上に様々な厚みの剥片ができ、そこから顕微鏡下で、手作業で膜厚の薄い原子層半導

体を目視で探す作業によっており、その歩留まりが研究進捗の大きな足かせとなっている。そのため、これまでのような一連の手作業を、図3下に示す自動ステージと画像認識プログラムからなる自動化システムを構築し省力化することで、大きく改善している。特に、様々な種類の単原子層半導体の画像情報を参照することで、比較的大きな原子層半導体を省力化かつ短時間で探索が可能となった。これは、後述する高次データ科学のためのビッグデータの取得が容易になると同時に、デバイス作製の研究進捗を加速している。一方、図2で示したように原子層半導体は、その物質バリエーションも豊富であり、中には酸素や水などが多く含まれる大気中で不安定なものも存在する。そのため図3上に示すように、酸素や水を除去した嫌気下環境であるグローブボックス中で、原子層半導体の作製を可能とすることで、物質選択の幅が大きく広がっている。合わせて、原子層物質を構成要素として、単独の原子層だけでなく異なる原子層同士をファンデルワールス力で、自由自在に重ね合わせることも可能である。これは後述するように、原子層人工ヘテロ構造と呼べる全く新しい物質系とも言える。

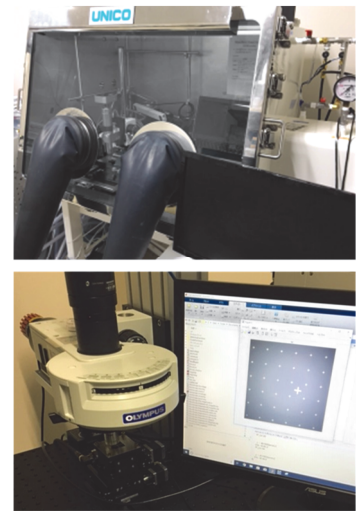


図3 原子層構造作製システム

このような、新しい原子層半導体を用いた学術・応用研究を進める上で、デバイス作製技術を確立することも同時に求められる。電子線描画など微細加工技術を用いて、電界効果トランジスタ (FET) デバイス作製などを進めている。特に、標準的な作製方法ではウェットプロセスを併用するため、汚染物が原子層半導体の光学特性に大きな悪影響を及ぼす。それらを避けるため、ドライトランスファーによる転写プロセスと絶縁体バリア (*h*-BN) である表面保護層を設けることで、高い発光特性を有するデバイスを作製した。これにより原子層半導体 FET デバイスにおいて、外部からのゲート電圧の印可によってキャリア数を精密制御し、詳細な光学測定と物理を議論する事が可能となった。またデバイス性能の更なる向上のため、グラフェン自身をゲート電極とした光学的に極めて高品質なデバイス作製を可能とするなどの進展があった。

4. バレートロニクスに向けたバレースピ生成・検出とその制御

原子層半導体において、新たな物理自由度であるバレースピ生成・検出とその本質である緩和メカニズムに関する理解を進め、バレートロニクスに向けたバレースピ制御へと挑戦している。その詳細は原著論文 [14] を参照頂くとして、ここではその概略を述べる。まず、バレースピが十分に分極した状態 (バレースピ分極) を制御するには、その情報が失われるプロセスである緩和のメカニズムを明らかにする必要がある。そこで、単層二セレン化タングステン (WSe_2) を対象として、円偏光励起で束縛電子-ホール対 (励起子) のバレースピ分極を生成した後、発光の円偏光度からバレースピ分極率を光学的に検出し、温度依存性を詳細に調べた (図4左)。同時に、発光の時間分解測定などから、励起子寿命 (緩和時間) に関する情報を得た (図4右)。これら電

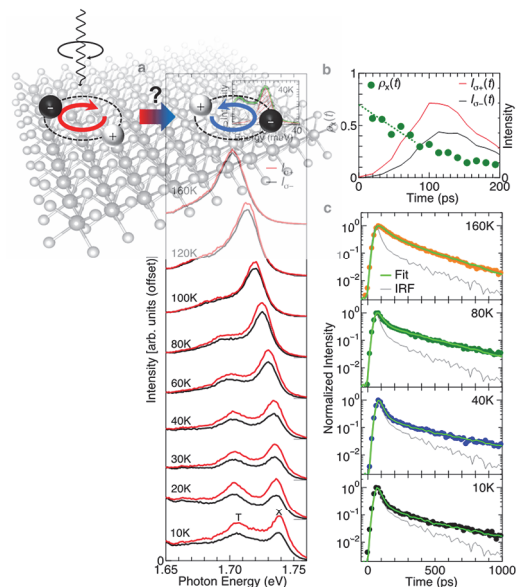


図4 バレースピ緩和の模式図と発光スペクトルと時間分解減衰 [14]

子とホールからなる励起子のバレースピンの分極を支配する緩和時間・プロセスを明らかにするため、微視的物理機構の解明に取り組んだ。クーロン相互作用に起因する交換相互作用と、ドーパされたキャリアによるクーロン遮蔽効果に注目することで、多体効果を考慮したバレー緩和時間を理論的に導くことができた。この理論計算と実験の結果を直接比較することで、バレースピン緩和時間の温度変化やキャリア濃度に対する依存性を定量的に理解することができた。これら一連の成果から、バレートロンクスに向けて必要とされるバレースピン制御において、最も重要なバレースピン緩和時間延長と、それに伴うバレースピン分極率の増大に必要な指針を新たに得た。さらに、近年進展が著しい高次データ科学を、積極的にバレースピン物理の研究に取り入れた研究も進めている [16]。30000 にも及ぶ大量のバレースピン分極の情報に基づき、ランダムフォレストと呼ばれる機械学習のアルゴリズムを活用することで、バレースピン分極の値を極低温下での実験を経ることなく、予測する手法を開発するなど、新たな研究進展も見られている。

さらにバレートロンクスに向けて非常に重要な、バレースピン分極の外部からの連続制御と増大に挑戦した。上記で得られた重要な知見から、外部からキャリア数を制御して増減することで、クーロン遮蔽を通じて、バレー緩和を支配する交換相互作用を変調しうることを着想した。この実現には、既に述べた高性能な電界効果トランジスタ (FET) の特徴と利点を最大限活用している。実際に、ゲート電圧の印可によって、外部からキャリア数を連続的に制御し、発光円偏光度からバレースピン分極率を測定した。その結果、図 5 に示すように、我々が期待するようにキャリア数を増加させることで、バレースピン分極の外部制御とその増大に成功している [15]。この方法は、外部からのゲート電圧という簡便な方法によって、連続的にバレースピン分極を制御しうる新しいストラテジーを提示したと言え、バレートロンクスに向けて大きな一歩であると考えられる。

一方で、極めて薄い原子層半導体では、電子とホールからなる束縛状態である励起子のみならず、例えば、複数の電子とホールからなる荷電励起子 (トリオン) が存在する。これら、励起子や荷電励起子のバレースピン分極緩和の初期過程を、実時間で追跡するために、フェムト秒時間分解測定システムを構築し調べた。当初の予想に反し、非常に早い時間領域 (数 ps) でバレースピン緩和を含む現象が明らかとなった [17]。より詳細な測定と解析により、光学不活性なダーク励起子やトリオンなどのバレースピン緩和が生じている事など、新たな知見が得られている。また、原子レベルで薄くフラットな原子層半導体を別の物質と重ねることで、新しい機能や物性を付加することができる。実際に図 6 に模式的に示すように、二セレン化モリブデン (MoSe_2) と酸化物磁性体・伝導体を重ねた人工ヘテロ構造を作製することで、原子層半導体中の励起子や荷電励起子が、ヘテロ界面近傍のスピンの影響を強く感じ、その光学的性質が大きく変調されるなど新たな物性も発現しうることを見出している [18]。

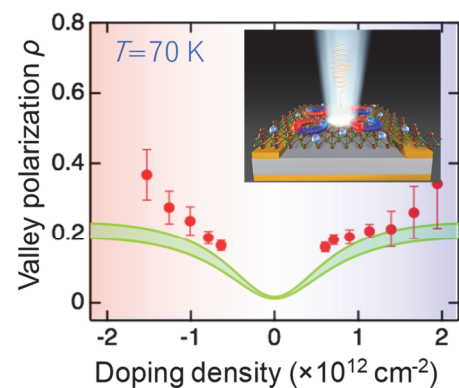


図 5 バレースピン制御とその模式 [15]

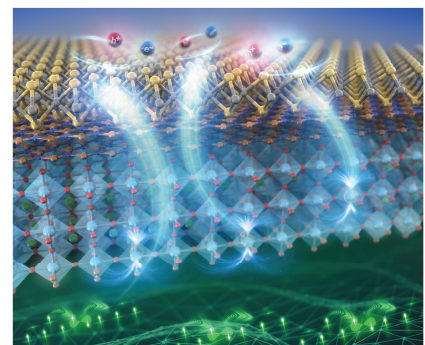


図 6 人工ヘテロ構造 (原子層半導体/酸化物) でのイメージ図 [18]

5. 原子層半導体のフォトニクスデバイス

これまでの研究成果を基盤として、原子層半導体のバレースピン制御を利用したデバイス実現に向け、

名古屋大学の竹延教授らとの共同研究により、原子一層からなる電界発光デバイスや微小共振器作製などの研究を進めている [13]。これらは、電流注入による発光変調デバイス、また共振器を利用した低閾値レーザー、の基盤技術として位置付けられる。原子層半導体は、結晶成長技術を工夫することによって、面内接合した $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$ ヘテロ構造を実現することができる。このヘテロ界面でのバンドアラインメントの不連続を利用し、電子とホールを電極から注入し再結合させることで、図7に示すように電界発光とその実空間イメージに成功した。さらに、原子層物質と透明微小球からなる微小共振器発光デバイスを作製し、光が微小共振器に閉じ込められ周回する、ウイスパリング・ギャラリー・モードによる強い光閉じ込めと、高い発光効率により低閾値の非線形な光放出が観測されている (図8)。さらに、歪と電流注入により空間反転対称性を破ることで、室温においてバレー間のキャリア数の不均衡を創り出し、円偏光した新たなデバイスの実現に成功するなど研究進展している。このように、物理などの基礎学術のみならず、バレートロニクス光学応用の展開である「バレースピノフォニクス」を体現するデバイスの実証に成功している。

6. まとめ

本稿では、グラフェンの研究が契機となって始まった、“*beyond graphene*”とも呼ばれる極限的な原子層二次元半導体における最近の研究進展について、多くの共同研究を通じてなされた我々の成果を中心に紹介した。原子レベルで薄く、かつ、バレースピノと呼ばれる物理自由度を内在する、究極の半導体である原子層半導体は、新しい半導体物理や光科学の研究の舞台であると同時に、バレースピノを利用したフォトンクス応用 (バレースピノフォニクス) という新しい研究の方向性を提示しており、これからも数多くの研究がなされ更に発展してゆくことが期待される。

謝辞

本稿で紹介した一連の研究を行うにあたり御協力を頂いた、竹延大志、北浦良 (名古屋大学)、江田剛輝 (シンガポール国立大学)、小鍋悟 (法政大学)、渡辺賢司、谷口尚 (NIMS)、菅大介、島川祐一、宮内雄平 (京都大学) 各氏、ならびに研究分野所属の博士研究員、学生諸氏に深く感謝します。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56, (1991).
- [2] K. S Novoselov, A. K Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Nature* **306**, 666 (2004).
- [3] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
- [4] D. Xiao, G-B. Liu, W. Feng, X. Xu, and W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- [5] R. Matsunaga, K. Matsuda, and K. Kanemitsu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 037404 (2011).

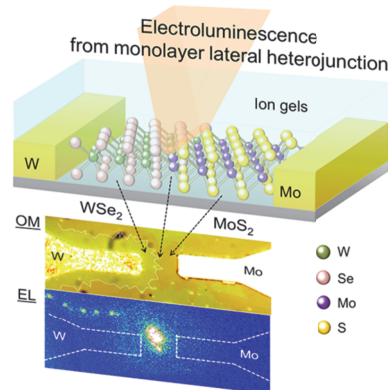


図7 原子層ヘテロデバイス構造の模式図と電界発光イメージ [13]

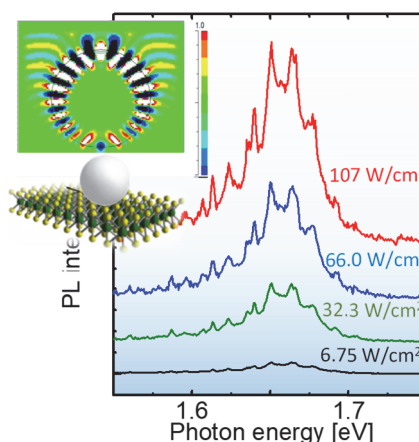


図8 微小共振器発光デバイスの模式図とスペクトル

-
- [6] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, and K. Matsuda, *Nature Photonics*, **7**, 715 (2013).
- [7] N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, *Nature Commun.*, **6**, 8920 (2015).
- [8] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, and K. Matsuda, *Nature Commun.*, **6**, 6305 (2015).
- [9] S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *Nano Lett.*, **13**, 594 (2013).
- [10] D. Kozawa, R. Kumar, A. Carvalho, K. K. Amara, W. Zhao, S. Wang, M. Toh, R. M. Ribeiro, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, *Nature Commun.*, **5**, 4543 (2014).
- [11] Y. Tsuboi, F. Wang, D. Kozawa, K. Funahashi, S. Mouri, Y. Miyauchi, T. Takenobu, and K. Matsuda, *Nanoscale* **7**, 14476 (2015).
- [12] T. Yamaoka, H-E. Lim, S. Koirala, K. Shinokita, M. Maruyama, S. Okada, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *Adv. Func. Mater.*, **28**, 1801021 (2018).
- [13] M-Y. Li, J. Pu, J-K. Huang, Y. Miyauchi, K. Matsuda, T. Takenobu, and L-J Li, *Adv. Func. Mater.*, **28**, 1706860 (2018).
- [14] Y. Miyauchi, S. Konabe, F. Wang, W. Zhang, A. Hwang, Y. Hasegawa, L. Zhou, S. Mouri, M. Toh, G. Eda, and K. Matsuda, *Nature Commun.*, **9**, 2598 (2018).
- [15] K. Shinokita, X. Wang, Y. Miyauchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and K. Matsuda, *Adv. Func. Mater.*, **29**, 1900260 (2019).
- [16] K. Tanaka, K. Hachiya, W. Zhang, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, *ACS Nano*, **13**, 12687 (2019).
- [17] K. Shinokita, X. Wang, Y. Miyauchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Konabe, and K. Matsuda, *Phys. Rev. B* **100**, 161304 (R) (2019).
- [18] Y. Zhang, K. Shinokita, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Goto, D. Kan, Y. Shimakawa, Y. Moritomo, T. Nishihara, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, *Adv. Mater.*, **32**, 2003501 (2020).
- [19] K. Shinokita, Y. Miyauchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and K. Matsuda, *Nano Lett.* **21**, 5938 (2021).
- [20] 松田一成, 応用物理学会誌, **86**, 369 (2017).