

一般セッション(口頭講演) | 17 ナノカーボン・二次元材料：17.3 層状物質

■ 2023年9月23日(土) 13:30 ~ 16:30 | ■ A202 (熊本城ホール)

■ [23p-A202-1~11] 17.3 層状物質

松岡 秀樹(理研)

◆ 奨励賞エントリー

13:30 ~ 13:45

[23p-A202-1] 偏光顕微鏡法による強誘電SnS薄膜の面内90°ドメイン観察

○ 来村 颯樹¹、名苗 遼¹、西村 知紀¹、金橋 魁利¹、長汐 晃輔¹ (1.東大マテリアル)

◆ 奨励賞エントリー ◆ 注目講演

13:45 ~ 14:00

[23p-A202-2] ショットキー接合と明確に分離されたBPVEによるSnSの90°回転強誘電ドメインの確認

○ 名苗 遼¹、来村 颯樹¹、張 益仁²、金橋 魁利¹、西村 知紀¹、長汐 晃輔¹ (1.東大工、2.理研)

14:00 ~ 14:15

[23p-A202-3] 積層構造によるα相セレン化インジウムの電気的特性の評価

○ 尾崎 匠¹、浦上 法之^{1,2}、橋本 佳男^{1,2} (1.信州大工、2.信州大 先鋭材料研)

14:15 ~ 14:30

[23p-A202-4] 単層および多層MXeneの電気伝導特性評価

○ 山下 悟史¹、松永 優希^{1,2}、大島 諒¹、廣谷 潤^{1,3}、安藤 裕一郎^{1,3}、白石 誠司¹ (1.京大工、2.名大理、3.JST さきがけ)

◆ 奨励賞エントリー

14:30 ~ 14:45

[23p-A202-5] 二次元層状物質NbOI₂の光学応答○ 三塚 新¹、安田 偉¹、河口 真志¹、森戸 智²、上野 啓司²、林 将光¹ (1.東大院理、2.埼玉大院理工)

◆ 奨励賞エントリー

14:45 ~ 15:00

[23p-A202-6] ファンデルワールスヘテロ構造への電気二重層キャリアドーピング

○ 宇佐美 怜¹、遠藤 尚彦²、宮田 耕充²、蒲 江³、竹延 大志¹ (1.名大工、2.都立大理、3.東工大理)

15:15 ~ 15:30

[23p-A202-7] 励起波長による薄層InSeの発光円偏光度の変化

○ (M2) 鶴田 和哉¹、石原 淳²、宮島 顕祐¹ (1.東理大、2.東北大)

15:30 ~ 15:45

[23p-A202-8] 単層TMDCサスペンド構造の発光ダイナミクス解析

○ (M1) 村上 勇斗¹、赤田 圭史¹、鄭 サムエル¹、嵐田 雄介¹、茂木 裕幸¹、吉田 昭二¹、藤田 淳一¹ (1.筑波大数理)

◆ 奨励賞エントリー

15:45 ~ 16:00

[23p-A202-9] 分子処理による折り畳み2層TMDC構造の作製

○ 四谷 祥太郎¹、丸山 実那²、岡田 晋²、桐谷 乃輔¹ (1.東大院総合、2.筑波大数理)

◆ 奨励賞エントリー

16:00 ~ 16:15

[23p-A202-10] 走査型非線形誘電率顕微鏡による機械剥離単層MoS₂の局所CV特性測定○(M1)石塚 太陽^{1,2}、山末 耕平² (1.東北大院工、2.東北大通研)

16:15 ~ 16:30

[23p-A202-11] 菱面体硫化ホウ素のキャリア特性解析

○(M2)渡邊 範陳¹、宮崎 啓介²、豊田 雅之²、武安 光太郎¹、辻井 直人³、日下 陽貴¹、山本 明保⁴、斎藤 晋²、宮川 仁³、谷口 尚³、相澤 俊³、森 孝雄³、宮内 雅浩²、近藤 剛弘^{1,5} (1.筑波大、2.東工大、3.NIMS、4.東京農工大、5.東北大 AIMR)

偏光顕微鏡法による強誘電 SnS 薄膜の面内 90°ドメイン観察

Observation of in-plane 90° domain of ferroelectric SnS thin film by POM

東大マテリアル ○ 来村 颯樹, 名苗 遼, 西村 知紀, 金橋 魁利, 長沙 晃輔

UTokyo ○ S. Kitamura, R. Nanae, T. Nishimura, K. Kanahashi & K. Nagashio

Email: kitamura-satsuki697@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】

2次元層状材料 SnS は、図 1 のようにアームチェア方向が分極方向と一致した結晶構造を持つ半導体である。SnS は成長基板からの歪導入により面内分極方向が揃うことで空間反転対称性の破れた準安定 β' 相が形成される。 β' 相は自発分極を有する強誘電体のため分極ドメインを形成し、その分極ドメイン構造はバルク光起電力効果による光電流に影響を与えうる^[1]。我々は、圧電応答顕微鏡 (PFM) の面内方向測定により SnS の分極ドメインを初めて観察し、エネルギー的に安定な双晶界面を基本とした分極界面構造モデルを提案した^[2]。しかしながら、分極ドメイン内の分極方向を実験的に一意に決定することは困難であった。

本研究では、面内 PFM に酸化物強誘電体のドメイン観察で行われてきたコンダクティブ AFM (c-AFM)^[3] と偏光顕微鏡法 (POM)^[4] の二つを加え、多角的にドメイン観察を行い、分極方向の決定等、ドメイン構造における知見を得ることを目的とした。

【結果及び考察】

物理蒸着法によって HOPG 基板上に ~20 nm 厚さの SnS を成長させ、AFM で結晶表面が原子レベルで平坦であることを確認した (図 2(a))。コンタクト共振を用いた面内 PFM により、図 2(b) に示すように分極ドメイン形状を観察した。ドメイン間の位相差は本来 180° になるが 10° 以下となった。これは圧電定数の剪断成分が垂直成分に対して低く出力が弱くなること等に起因しており、面内 PFM による分極方向の決定は困難である。

次に c-AFM を用いて電圧 1.5 V で観察を行った。

図 2(c) の電流像から異なるドメインで抵抗が異なることが分かった。酸化物強誘電体ではバンドギャップが十分大きくバルクでは電流は流れずドメイン壁での tail-to-tail と head-to-head の違いが顕在化されるが^[2]、SnS は高濃度欠陥を含む p 型半導体であるため抵抗が小さく異なるドメイン構造を観察できたものの、分極方向の情報に繋がるドメイン壁の切り分けは困難であった。

最後に POM で 2 種類のドメインを含む SnS 結晶を観察した。アナライザーとポラライザーを交差ニコルで固定し、結晶を 360° 回転させながら反射光強度を測定した (図 3)。アームチェア方向とジグザグ方向で屈折率が異なる複屈折に起因した合成波は理論上 360° で 4 回暗くなるが、2 回しか暗くならなかった。これは、強誘電体 β' 相が ~5 nm と薄く位相差が 1° 以下と非常に小さいため、複屈折の情報が殆ど反映されず主に 1 次反射光による結晶構造依存性を観測していると考えられる。A, B ドメインは 90° で濃淡が切り替わることから、2 つのドメインではアームチェア方向が 90° 回転している 90° ドメインを持っていることが分かった。

今回三種の方法でそれぞれ特徴的な知見を得たが、特に、POM において透過光を解析することで結晶方位の決定が可能になると考えられる。

【参考文献】

- [1] S. Kitamura, *et al.*, 第 70 回応物春講演会 16p-B414-5.
- [2] Y.-R. Chang, *et al.*, *Adv. Mater.*, 2023, 2301172.
- [3] D. Meier, *et al.*, *Nature Mater.*, 2012, 11, 284.
- [4] P. S. Bednyakov, *et al.*, *Sci. Rep.*, 2015, 5, 15819.

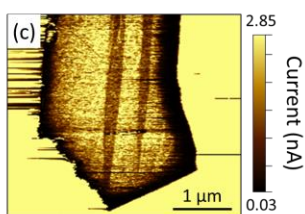
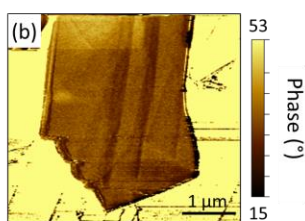
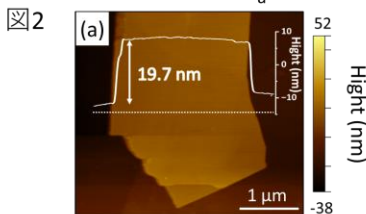
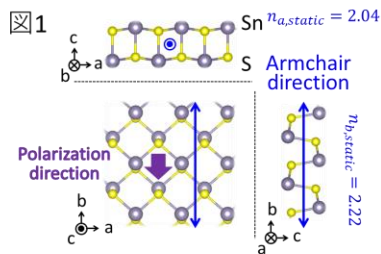


図 1. 3 方向から見た結晶構造。

図 2. (a) AFM による高さ像, (b) 面内 PFM による位相像, (c) c-AFM による電流像。

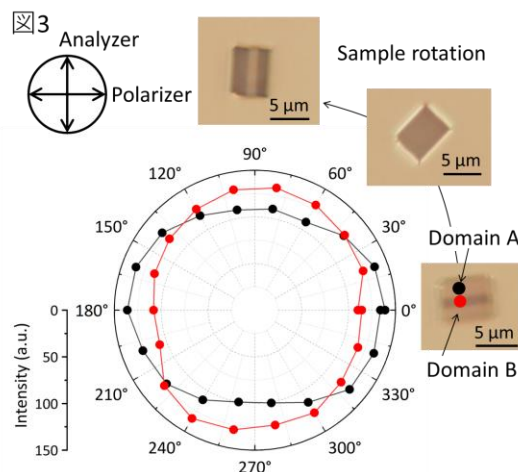


図 3. 結晶角度による光強度の違いと偏光顕微鏡像。

ショットキー接合と明確に分離された BPVE による SnS の 90°回転強誘電ドメインの確認 Confirmation of 90°-rotation ferroelectric domain in SnS by BPVE separated from Schottky junction

東大¹, 理研² ○名苗 遼¹, 来村 颯樹¹, 張 益仁², 金橋 魁利¹, 西村 知紀¹, 長汐 晃輔¹

UTokyo¹, RIKEN² ○R. Nanae¹, S. Kitamura¹, Y.-R. Chang², K. Kanahashi¹, T. Nishimura¹, K. Nagashio¹

E-mail: nanae-ryo238@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【緒言】

バルク光起電力効果(BPVE)は非線形光学効果の一つであり, 系の反転対称性の破れを必要とする. 電子正孔対の分離に *pn* 接合を利用せず単一材料で起電力が生じ, その起電力がバンド幅に制限されないという二つの利点を持つ. このために次世代の光発電機構として注目されている.

図 1 に示す結晶構造を持つ二次元半導体 SnS は, アームチュア(A.C.)方向に自発分極を示す強誘電体である. BaTiO₃ のような従来の強誘電材料と比較して, SnS の BPVE による発電能力は桁違いに大きく, シリコンの *pn* 接合に匹敵する程度と予測されており[1], 活発に研究が進められている. 我々は, 物理気相堆積により強誘電体 SnS を成長し, その BPVE を初めて観測したが[2], 非常に小さい電流量に留まった. 電流量の改善には, BPVE による電流と強誘電体特有の分極ドメイン構造の関係を明らかにする必要があるが, 結晶の対角線が $\sim 2\ \mu\text{m}$ と小さく十分な考察は困難であった.

本研究では, 成長炉の改善によりサイズの大きな強誘電体 SnS を成長し, ショットキー接合起因の電流と明確に分離された BPVE による電流を測定することで, ドメイン構造との関係に対する知見を得ることを目的とした.

【結果及び考察】

成長炉に関して, (i)ガラスフランジによる高真空対応, (ii)モレキュラーシーブ導入による

ガス内水分低減($\sim 100\ \text{ppb}$), (iii)N₂/H₂ による還元雰囲気成長等の改善を行うことで, 長時間成長が可能となり, 対角線が最大 $15\ \mu\text{m}$ の大面積 SnS 薄膜の成長に成功した. この結晶を用い, 図 2 に示すように, 厚さ $10\ \text{nm}$ 以下かつチャネル長が $5\ \mu\text{m}$ 以上あるデバイスを作製した.

図 3 に A.C.方向である左下挿入図中の黒線に沿って無バイアス下における光電流測定を行った結果を示す. Au/SnS ショットキー接合および SnS 結晶の中心付近でそれぞれ起電力効果が明確に分離された形で確認された. また, 結晶中心付近(赤丸)で生じる光電流は図 3 右上挿入図に示すように入射光の偏光に対し依存性を示した. ショットキー接合起因の電流は結晶の異方性に寄らないため, 結晶中心付近での光電流は BPVE に起因することを支持している.

図 4 に, A.C.および Z.Z.双方の方向に対してそれぞれ行った 2 端子 IV 測定の結果を示す. 結晶中心付近に光を照射したときのゼロバイアス電流が双方向に対し流れることを確認した. BPVE は反転対称性の破れている方向にのみ流れることから, この結果はマクロな結晶の分極方向とは 90° 回転したドメイン構造が存在することを示唆している(挿入: 予想図). このような分極の回転は, 取り出し方向に対する BPVE による電流を低減するため, SnS における強誘電ドメイン構造の制御が重要となる.

【参考文献】

- [1] T. Rangel, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 2017, **119**, 067402.
- [2] Y.-R. Chang, *et al.*, Adv. Mater., 2023, 2301172.

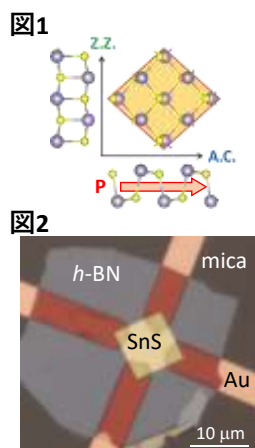


図 1 単層 SnS の結晶構造.

図 2 SnS デバイスの光学顕微鏡像.

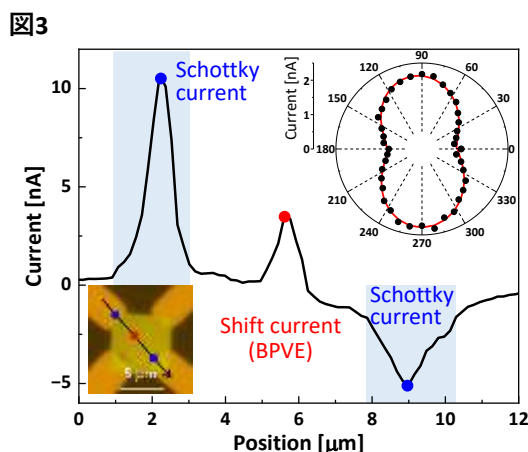


図 3 A.C.方向に沿った無バイアス下での光電流. 右上挿入図: 結晶中心付近(赤丸)で生じた光電流の偏光依存性.

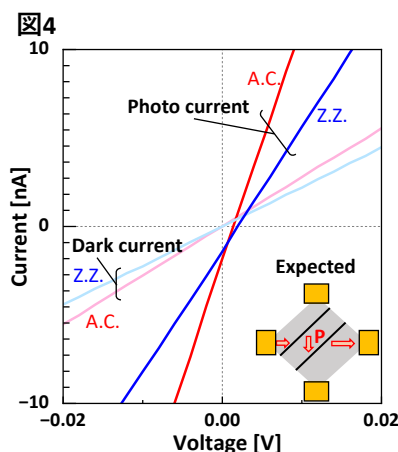


図 4 AC 及び ZZ 方向での光電流測定. 挿入図: 90 度回転した分極ドメインを含む SnS の予想図.

積層構造による α 相セレン化インジウムの電気的特性の評価

Electrical characteristics of α -phase Indium selenide by stack structure

信州大工¹, 信州大 先鋭材料研² ◯(M2)尾崎 匠¹, 浦上 法之^{1,2} 橋本 佳男^{1,2}

Shinshu Univ.¹, Shinshu Univ. RISM.², ◯Sho Ozaki¹, Noriyuki Urakami^{1,2}, Yoshio Hashimoto^{1,2}

E-mail: urakami@shinshu-u.ac.jp

層状物質である α 相セレン化インジウム(α - In_2Se_3)は、その結晶構造における反転対称性の破れを起源とした層状構造における面内および面外方向への自発分極の発生が報告されており、半導体と誘電体の機能を組み合わせた新奇な電気電子素子への展開が期待できる^[1]。本研究では、 α - In_2Se_3 を用いた層状構造における面外方向での電気電子素子を作製し、その電気的特性について報告する。

初めにスコッチテープ法により剥離した α - In_2Se_3 結晶およびグラファイト薄片をそれぞれ SiO_2/Si 基板上に用意した。その後、ポリジメチルシロキサン(PDMS)マイクロドームとポリ塩化ビニルを用いた乾式転写法により、van der Waals力を介した積層構造を作製した^[2]。mica基板上に下部電極であるグラファイト薄片を転写し、その上に α - In_2Se_3 結晶を配置後、上部電極としてグラファイト薄片を転写した。最後に、保護層として六方状窒化ホウ素(h-BN)をその積層構造上に転写し、 α - In_2Se_3 結晶の面外方向に沿った電気電子素子を作製した。作製した素子の光学顕微鏡写真を図1に示す。測定時には、光照射の有無による電流の変化を観測した。光源としては白色LEDを用いた。

図2に、電流密度-電圧(J-V)特性を示す。暗条件の場合、線形的なJ-V曲線が得られた。明状態の場合、電流密度が正方向に変化し、特に印加電圧が0Vの時にそれは1.2 mA/cm²程度増加した(短絡電流密度)。これは光起電力効果が得られたことを示唆しているが、素子構造におけるどの箇所で発生したかはまだ明らかでない。 α - In_2Se_3 は面外方向に沿ってシフト電流を起源とするバルク光起電力効果を発生できることが予測されており^[3]、仮に本研究結果がそれによるものであるとすると、既報告の BiFeO_3 (1.5 mA/cm²)および CuInP_2S_6 (1-10 mA/cm²)と比較して同程度の短絡電流密度であった^[4,5]。この光起電力効果の起源を解明し、メモリや光検出器としての機能と組み合わせることによってさらなる価値の創出に期待できる。

[1] Y. Zhou, *et al.*, Nano Lett. **17**, pp. 5508-5513 (2017).

[2] Y. Wakafuji, *et al.*, Nano Lett. **20**, pp. 2486-2492 (2020).

[3] R. P. Tiwari, *et al.*, Phys. Rev. **B 101**, 235548 (2020)

[4] S. Y. Yang, *et al.* Appl Phys. Lett. **95**, 062909 (2009)

[5] Yue Li *et al.*, Nature Communications. **12**, 5896 (2021)

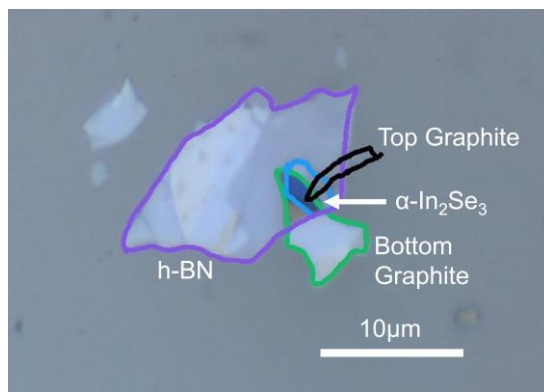


Fig.1 Optical microscopy image of out-of-plane device.
(Purple: h-BN, Black: Top Graphite, Blue: α - In_2Se_3 , Green: Bottom Graphite)

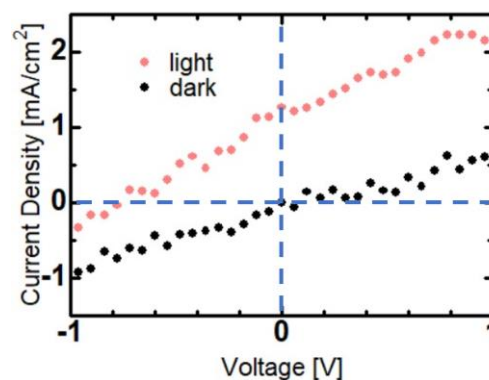


Fig.2 J-V characteristic under dark and light-illuminated conditions.

単層および多層 MXene の電気伝導特性評価

Electronic properties of single layer and multilayer MXenes

京大工¹, 名大理², JST さきがけ³ ○(M1)山下 悟史¹, (D)松永 優希^{1,2}, 大島 諒¹,

廣谷 潤^{1,3}, 安藤 裕一郎^{1,3}, 白石 誠司¹

Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², PRESTO JST³, °Satoshi Yamashita¹, Yuki Matsunaga^{1,2}, Ryo Oshima¹,

Jun Hirotsu^{1,3}, Yuichiro Ando^{1,3}, and Masashi Shiraishi¹

E-mail: yamashita.satoshi.74c@st.kyoto-u.ac.jp, ando.yuichiro.5s@kyoto-u.ac.jp

新規二次元材料である遷移金属窒炭化物 MXene は、構成元素の組み合わせにより、半導体性や強磁性など豊富な物性を示すことが理論予測されており[1,2], 触媒やバッテリーなど様々な分野での応用が期待されている[3]. 一方、電気伝導特性については、数十層程度の試料での報告はあるが[4], 数層および単層まで剥離された試料を評価した例は皆無に等しい. そこで、本研究では MXene の代表的な組成である Ti_3C_2 について、単層試料と多層試料での電気伝導特性を評価した.

熱酸化シリコン基板上に Ti_3C_2 の分散液をスピコート法にて塗布し、 Ti_3C_2 を転写した. その後、単層および多層試料を光学顕微鏡で探したのち、電子線蒸着装置で Ni, Fe の合金 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) と Au を成膜し、リフトオフ法にて電極を作製した. 単層試料と多層試料のそれぞれについて、四端子測定により抵抗の温度依存性を調査した. その結果を Fig. 1 に示す. 多層試料では 300 K から 150 K まで温度の低下とともに抵抗が下がる傾向が確認できたが、単層試料ではそのような挙動は見られなかった. また、単層試料について抵抗の温度依存性を詳細に解析したところ、8K から 300 K の広い温度範囲においてバリアブルレンジホッピング (VRH) による伝導を示唆する結果が得られた. 発表では、磁気抵抗効果測定等の結果についても報告し、単層、多層 MXene における電気伝導機構の詳細について議論する.

[1] Zha, X.-H. *et al.*, Sci. Rep. **6**, 27971 (2016)

[2] Y. Yue, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **434** 15, 164 (2017)

[3] Y. Gogotsi, *et al.*, ACS Nano, **13**, 8491 (2019)

[4] J. Halim *et al.*, Phys. Rev. B, **98**, 104202 (2018)

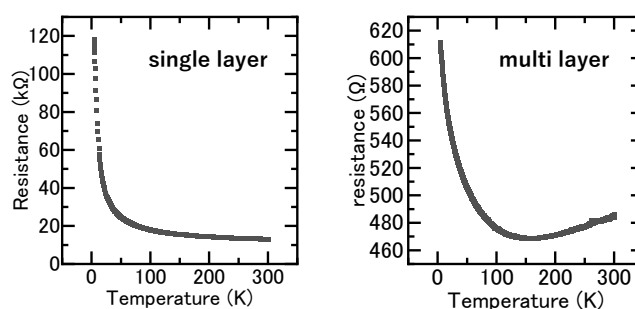


Fig. 1 Temperature dependences of resistance of single layer and multilayer Ti_3C_2 .

二次元層状物質 NbOI₂ の光学応答

Optical response of 2D NbOI₂

東大院理¹, 埼玉大院理工² ○三塚 新¹, 安田偉¹, 河口真志¹, 森戸智², 上野啓司², 林将光¹

The Univ. of Tokyo¹, Saitama Univ.², Mitsuzuka Arata¹, Isamu Yasuda¹, Masashi Kawaguchi¹,

Satoru Morito², Keiji Ueno², Masamitsu Hayashi¹

E-mail: arata.mitsuzuka@phys.s.u-tokyo.ac.jp

近年、電子の有効質量が極めて大きくなるフラットバンドを持ち特殊な物理現象が期待される二次元層状物質である NbOI₂ が注目を集めつつある。また、NbOI₂ 結晶は Nb-O 原子間の距離が一樣ではなく、空間反転対称性を破っている[1]。さらに、剥離が容易であるために、薄膜化によって光吸収による損失を小さくできることも特徴に挙げられる。このため、NbOI₂ は大きな非線形光学効果を示し、高効率でコンパクトな二次高調波発生源や、もつれ光源として期待される。

今回我々はラマン分光や、二次高調波発生(SHG)の測定など、レーザーを用いた測定を行うことによって NbOI₂ の光学的特性を評価した。まず NbOI₂ 単結晶を、セロハンと PDMS を用いて剥離を行い、石英ガラス基板上に付着させた。こうして厚みの異なる試料を複数作製した。次に、レーザー光の強度を固定し、直線偏光である入射光の偏光軸を回転させながら SHG を測定した。この時、結晶の特定の軸(Fig1(b), polar 軸)と偏光方向が一致した場合に、SHG がもっとも大きくなること、逆に polar 軸と偏光方向が直交した場合に、SHG がもっとも小さくなることを確認した(Fig.1(c))。また、入射光の強度を変えると、SHG の強度も大きく変わることも測定した。講演では、電界をかけた場合や、別の二次元層状物質である WS₂ とヘテロ結合を作った場合の結果なども報告する予定である。

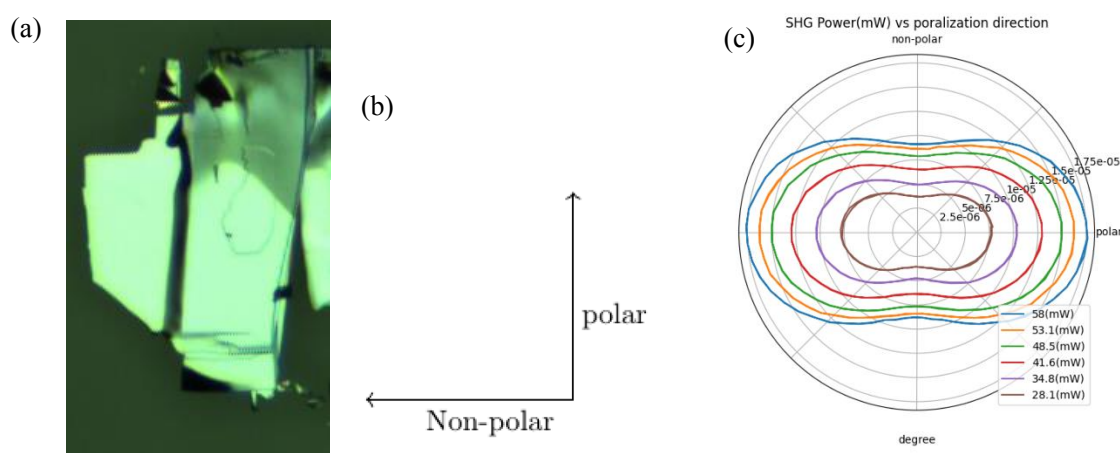


Figure 1 a) bulk NbOI₂. b) definition of crystal axis. c) Second harmonic generation power from NbOI₂ bulk sample under irradiation of polarized pulsed laser (1030 nm, 28-58 mW).

[1] Fang, Y., Wang, F., Wang, R., Zhai, T., & Huang, F. (2021). 2D NbOI₂: a chiral semiconductor with highly in - plane anisotropic electrical and optical properties. *Advanced Materials*, 33(29), 2101505.

ファンデルワールスヘテロ構造への電気二重層キャリアドーピング Electric double layer doping in the van der Waals heterostructures

名大工¹, 都立大理², 東工大理³

○宇佐美 怜¹, 遠藤 尚彦², 宮田 耕充², 蒲 江³, 竹延 大志¹

Nagoya Univ.¹, Tokyo Metropolitan Univ.², Tokyo Institute of Technology³

○Rei Usami¹, Takahiko Endo², Yasumitsu Miyata², Jiang Pu³, Taishi Takenobu¹

E-mail: usami.rei.z5@s.mail.nagoya-u.ac.jp

我々はこれまでに、電解質を用いた電気二重層ドーピングにより遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) 単層膜[1,2]や異種 TMDC の面内接合単層膜[3,4]において pn 接合および電流励起発光を実現した。今回、本手法をファンデルワールス (vdW) ヘテロ構造に適用し、ヘテロ境界からの明確な発光の観測に初めて成功した。加えて、vdW ヘテロ構造における pn 接合の特徴解明を目指し、電解質のガラス転移温度以下において pn 接合を固定化し、電流電圧特性を測定した。

高分子 (Elvacite[®]) を用いた転写法により CVD 合成された 異種 TMDC 単層膜を積層させ vdW ヘテロ構造を作製した (Fig. 1)。二端子の金電極の作製後、高分子 (PS-PMMA-PS) によりゲル化させたイオン液体 ([DEME][TFSI]) をスピンコートし、最終的には電圧印加によりヘテロ境界からの明確な電流励起発光を観測した (Fig. 2)。我々が知る限り、このような線状の発光観測は初めてである。次に、電圧を印加しながら素子を 180 K まで冷却し、イオンの動きを止めつつ電流電圧特性を測定した。その結果、整流比が 1.8×10^4 程度の明確な整流性が得られた (Fig. 3)。これは、単層膜における同様の実験よりも二桁大きい[5]。当日は、vdW ヘテロ構造における pn 接合の特徴に関して詳細に議論する。

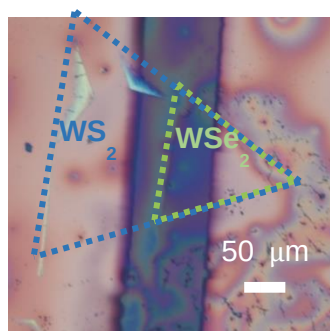


Fig. 1 Optical image of vdW heterostructure.

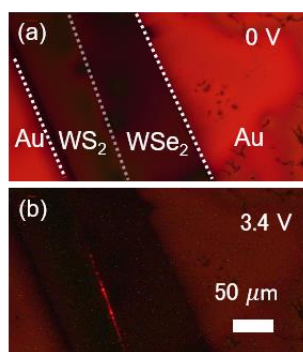


Fig. 2 (a) optical image of vdW EL device at (a) 0V and (b) 3.4V.

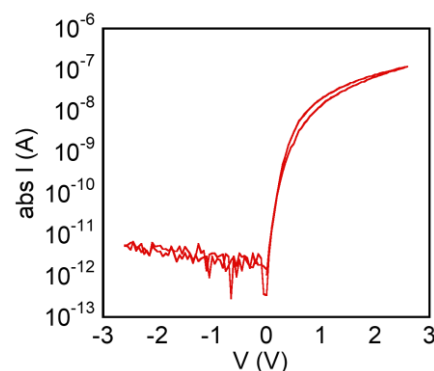


Fig. 3 I-V characteristic of frozen pn junction at 180 K.

- [1] J. Pu, T. Takenobu et. al., Adv. Mater., 29, 1606918 (2017).
- [2] J. Pu, Y. Miyata, T. Takenobu et. al., Adv. Mater., 33, 2100601, (2021).
- [3] J. Pu, Y. Miyata, T. Takenobu et. al., Adv. Mater., 34, 2203250 (2022).
- [4] N. Wada, T. Takenobu, Y. Miyata et. al., Adv. Funct. Mater., 32, 2203602 (2022).
- [5] D. Kozawa, T. Takenobu et. al., Appl. Phys. Lett., 109, 201107 (2016).

励起波長による薄層 InSe の発光円偏光度の変化

Influence of excitation wavelength

on degree of circular polarization of luminescence in thin layer InSe

東理大¹, 東北大² ○(M2) 鶴田 和哉¹, 石原 淳², 宮島 顕祐¹

Tokyo Univ of Sci.¹, Tohoku Univ.², °Kazuya Tsuruta¹, Jun Ishihara², Kensuke Miyajima¹

E-mail: 1522526@ed.tus.ac.jp

遷移金属カルコゲナイドの層状物質はダングリングボンドの無い理想的な二次元半導体であり、高いキャリア移動度を持つ。また、遷移金属カルコゲナイドはバレー自由度を持ち、円偏光を照射することで任意のバレーに選択的に電子を励起させることが可能である。遷移金属カルコゲナイドの中でも薄層 InSe は Si を上回る電子移動度を持つ半導体であり、高速トランジスタの材料として有望視されている。薄層 InSe でのバレー分極は発光の円偏光度(Degree of Circular Polarization: DOCP)を用いて観測されている[1]。そこでは3層の InSe の DOCP の励起エネルギー依存性が報告されている。しかし他の層数についての報告はなく、スピン緩和過程は明らかではない。本研究では4層の InSe を用いて DOCP の励起波長による変化を測定した。

InSe 薄膜試料は PDMS 樹脂シートを用いた乾式剥離転写法によって SiO₂/Si 基板に転写した。発光偏光度の評価は波長 532 nm および 633 nm の CW レーザーを励起光源としたフォトルミネッセンス測定によって行った。試料は $T = 77.5$ K に冷却した。直線偏光励起により得られた発光スペクトルを図 1(a)に示す。スペクトルは規格化している。発光ピーク波長は励起波長に依らず 840 nm であり、4層 InSe のピーク波長と一致する[2]。

続いて円偏光励起を行い、発光の右回り及び左回り成分から DOCP を算出した。それぞれの励起波長での左右円偏光励起下での DOCP を図 1(b)に示す。発光波長 800-950 nm における DOCP は励起波長 633 nm で 0.30-0.10、532 nm で 0.15-0.05 であった。どちらの励起波長においても発光の短波長側の DOCP が高く、スピン偏極率の高い状態から発光していることを示している。また励起波長が短い場合、電子は遷移したバレーとは異なるバレーに移動しやすいため、DOCP が低くなったと考えられる。

[1] J. Nelson, *et al.*, Phys. Rev. B **107**, 115304 (2023).

[2] Z. Cheng, *et al.*, RSC Adv. **87**, 54964 (2017).

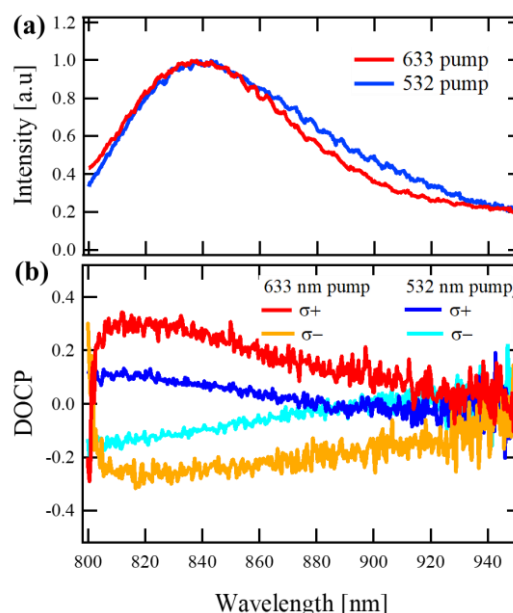


Fig.1 (a) Normalized PL spectra and (b) DOCP excited with right(σ^+) and left(σ^-) circular polarization at each pump wavelength.

単層 TMDC サスペンド構造の発光ダイナミクス解析

Photoluminescence dynamics of suspended TMDC monolayer

筑波大数理[○](M1) 村上 勇斗, 赤田圭史, 鄭サムエル,

嵐田雄介, 茂木裕幸, 吉田昭二, 藤田淳一

Univ. of Tsukuba[○]Yuto Murakami, Keishi Akada, Samuel Jeong,

Yusuke Arashida, Hiroyuki Mogi, Shoji Yoshida, Jun-ichi Fujita

E-mail: s2320306@u.tsukuba.ac.jp

[背景] 遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は遷移金属元素一つとカルコゲン原子二つからなる層状物質である。中でも MoS_2 など一部の TMDC は単層で直接半導体であり優れた光学特性を有することから光検出・発光素子、太陽電池など光デバイス応用が期待されている。これらの単層 TMDC 中では励起子が非常に大きな束縛エネルギーを持つことから室温においても励起子の特徴が光学特性に強く表れる。しかし励起子の特性や寿命といったダイナミクスは基板ラフネス、歪み、ドーピングなどの影響をうけるため本来の優れた発光特性、効率を得ることは難しい。そこで本研究では MoS_2 の発光特性の全容の解明に向け、単層 MoS_2 の形状変化由来の格子歪みに加え、表面電位や発光寿命などを測定し、それぞれの要因が発光に与える影響について検討した。

[実験方法] Fig.1 に示すように SiO_2 基板に深さ 300 nm 直径 2 μm の円形の穴を作製した。その上に金を蒸着し単層 MoS_2 を転写することで、穴位置で単層 MoS_2 がサスペンドされている試料を作製した。サスペンド構造の形状、表面電位を原子間力顕微鏡(AFM)とケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて測定するとともに、蛍光顕微鏡を用いて発光強度、波長ピークを測定、ストリークカメラで時間分解フォトルミネッセンス(PL)測定を行った。

[測定結果] Fig.2 に作成した試料をストリークカメラで測定した結果を示す。複数の穴を測定した結果、青線で示すような発光強度が強く寿命が長いサスペンド構造では単層中の歪みが小さく、基板部分との電位差が大きくなる傾向が観測された。Fig.3 に AFM と KPFM で測定した穴の形状、表面電位プロファイルを示す。KPFM 測定の結果は本来 n 型である MoS_2 フェルミ準位位置が Au との電荷移動によりギャップ中央にシフトすることを示しており、非輻射再結合が支配的なトリオンの生成抑制が強い発光強度に起因することが示唆された。

謝辞：本研究は JSPS 科研費 22H00289 の支援を受けて実施した。

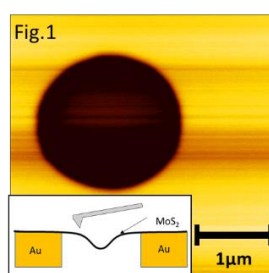


Fig.1 AFM and schematic (inset) images of suspended MoS_2 .

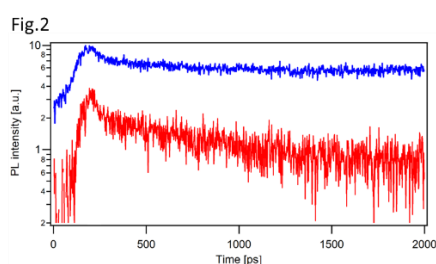


Fig.2 Time-resolved PL spectra from suspended MoS_2 with high (blue) and low(red) luminous intensity

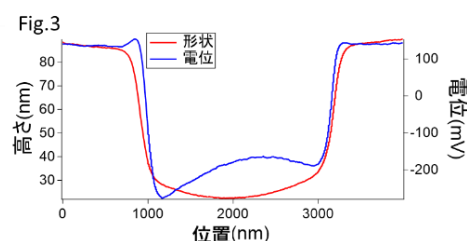


Fig.3 Height and potential profiles of suspended MoS_2

分子処理による折り畳み 2 層 TMDC 構造の作製

Fabrication of folded two-layer TMDC structure by molecular process

東大院総合¹, 筑波大数理² ○四谷祥太郎¹, 丸山実那², 岡田晋², 桐谷乃輔¹

Univ. Tokyo¹, Univ. of Tsukuba² °S. Yotsuya¹, M. Maruyama², S. Okada², and D. Kiriya¹

E-mail: kiriya@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【はじめに】遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、二次元材料でありながら半導体としての性質も示すことから、シリコンベーストランジスタ構造の微細化限界を超えた超小型のトランジスタ構造を実現させる材料として注目を集めている。二次元材料の応用において、材料同士の積層は非常に重要な技術である。モアレパターンに代表される層間の位置関係の制御や、ヘテロ積層構造の形成により、これまでにない新奇物性発現の場としても注目されている。しかしながら、現在主流である機械的な積層手法は、高度な技術を要する再現の難しい手法である。そこで我々は、分子処理という簡便な手法を用いて二次元材料を折り畳むことで、積層構造を形成する研究を行っている。溶液を用いた本手法は潜在的に大量の積層サンプルを一度に形成可能なポテンシャルを持つ。本発表では、溶液の流れにより分子処理された単層二次元材料を折り畳むことで、2層構造を形成する手法について発表する。

【実験方法及び結果】 $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ 基板に MoS_2 を機械的剥離法により単離した。光学顕微鏡下にサンプルを設置し、基板表面に MoS_2 への電子供給能が確認されている Triphenylphosphine (PPh_3) を、2-propanol に溶解させた溶液を堆積させ、分子溶液が大気中で自然乾燥する様子と MoS_2 結晶の変化を観察した[1]。Fig. 1 に溶液堆積直後の概念図とその光学顕微鏡画像 (a, c)、及び変形後の概念図と光学顕微鏡画像 (b, d) を示す。自然乾燥が完了する直前に泡が溶液中に形成され、その後泡の移動による溶液の流れにより、 MoS_2 結晶が一度だけ折り曲げられる様子を確認した。2-propanol のみを処理した対照実験では、折り畳みのような MoS_2 結晶の変化は確認できず、基板からの離脱による移動や結晶の分裂が主に確認されることから、 PPh_3 が MoS_2 の変形に寄与を与えることを確認した。理論計算から、 PPh_3 が MoS_2 へ電荷注入を行うことで、 MoS_2 結晶内の上下面に電荷密度の差異が生まれ、 MoS_2 結晶上部の原子間距離があまり変化しない一方で、結晶下部では長くなる。それにより、結晶全体に上方へ湾曲する歪み加わるために、 PPh_3 が MoS_2 結晶の変形へ寄与していると考えられる。

【まとめ】溶液中の流れを駆動力とした MoS_2 結晶の折り畳みを、溶液の自然乾燥過程を観察することで確認した。発表当日は分子の変形への寄与のメカニズムと、制御された流れの形成による折り畳み 2 層 MoS_2 の形成についての議論を予定している。

【参考文献】 [1] K. Heo, *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 38(2018).

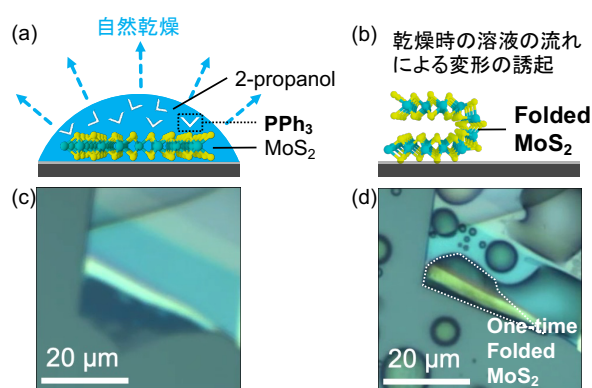


Fig. 1 (a) Schematic images of MoS_2 crystal after solution deposition and (b) after deformation. (c) Optical microscope images of MoS_2 crystal after solution deposition and (d) after deformation. The area indicated by the white dotted line is the one-time folded MoS_2 .

走査型非線形誘電率顕微鏡による機械剥離単層 MoS₂ の局所 CV 特性測定

Local CV characteristics measurement of mechanically exfoliated single layer MoS₂

using scanning nonlinear dielectric microscopy

東北大院工¹, 東北大通研² ○(M1) 石塚 太陽^{1,2}, 山末 耕平²

Tohoku Univ^{1,2}, °Taiyo Ishizuka and Kohei Yamasue

E-mail: taiyo.ishizuka.t2@dc.tohoku.ac.jp

原子層半導体は単層まで薄化することが可能であり、なかでも二硫化モリブデン (MoS₂) は薄化しても優れたキャリア輸送特性を持つことで知られる。このため、半導体デバイスへの応用が期待されている。また、単層の MoS₂ は直接遷移型半導体となるため、光デバイスへの応用が期待されている。しかし MoS₂ は単層まで薄化するとほぼ表面のみからなる物質となるため、その物性が界面など外部からの影響を受けやすいことが知られている。このため、薄化された原子層半導体の半導体物性を知ることはデバイスに応用していく上で必要不可欠である。

今回は、プローブ顕微鏡の一つである走査型非線形誘電率顕微鏡 (Scanning Nonlinear Dielectric Microscopy: SNDM)[1] および SNDM を拡張した時間分解 SNDM[2] による局所容量-電圧 (CV) 特性測定を用いて、SiO₂ 基板上的の機械剥離単層 MoS₂ を測定した結果について報告する。SNDM は探針直下の微視的な MIS 容量の変化を測定できる。試料に三角波電圧を印加し、その静電容量応答から局所 CV 特性を測定できる。

測定した単層 MoS₂ は、p 型 Si (抵抗率 0.001~0.005 Ω cm) 上に厚さ 300 nm の熱酸化膜を成膜した基板の上に、ノンドープの MoS₂ をスコッチテープ法で機械剥離して作製した。探針は Nanosensor 社製の PPP-CONTPT (探針径 25 nm, ばね定数 0.2 N/m, Pt-Ir コート) であり、RF スパッタリング法で絶縁膜である SiO₂ を 10 nm の厚さで成膜したものを使用した。これは、導電性探針先端と試料を絶縁し、局所的な MIS 容量を形成して、その電圧変化を測定するためである。電圧は探針を基準に試料に印加した。電圧の掃引範囲は -5 V から +5 V、掃引速度は 1 V/μs で行った。図 1 に作製した MoS₂ を AFM で測定した形状像を示す。図の中央に単層の MoS₂、図右側に多層 (層数は約 10~30) の MoS₂ があることが確認できる。図 2 に示すように SNDM により単層と多層の MoS₂ の局所 CV 特性を測定し分けることができた。いずれも電圧が増加すると容量が単調減少することから、単層、多層ともに n 型半導体であることがわかった。図 2 の単層と多層の局所 CV 特性を比較すると、単層部分は多層部分に比べて局所 CV 特性が負の電圧側にシフトしていることがわかる。局所 CV 特性の傾きが最大となる電圧を基準としてシフト量を見積もった。結果を図 3 に示す。単層の局所 CV 特性は、多層に比べて約 -4 V シフトしていることがわかった。また、単層 MoS₂ は多層 MoS₂ に比較すると、静電容量変化が小さいこともわかった。これは、単層 MoS₂ と多層 MoS₂ でキャリア密度が異なる可能性を示す。これらの結果から、SNDM を用いた局所 CV 特性測定によって原子層半導体の微視的な物性を評価できる可能性があるといえる。

謝辞 多大なるご支援を頂いた東北大学未来科学技術共同研究センターの長康雄教授に厚く御礼申し上げます。本研究の一部は科学研究費補助金 (20H02613) の補助を受けています。

参考文献

[1] Y. Cho, A. Kirihaara, and T. Saeki, Rev. Sci. Instrum. 67, 2297(1996).

[2] Y. Yamagishi and Y. Cho, J. Appl. Phys 111, 163103(2017)

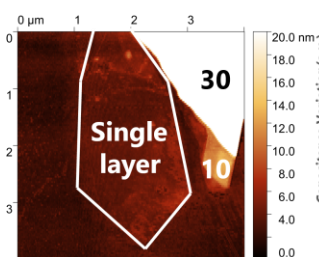


Fig. 1: Topography of MoS₂

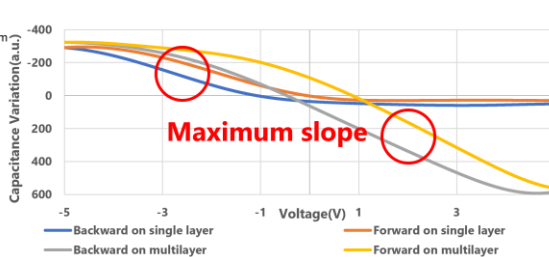


Fig. 2: CV characteristic of single layer and multilayer

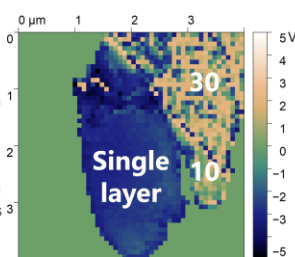


Fig. 3: Voltage value image at maximum slope

菱面体硫化ホウ素のキャリア特性解析

Investigation of carrier properties of rhombohedral boron monosulfide

筑波大学¹, 東京工業大学², NIMS³, 東京農工大学⁴, 東北大学 材料科学高等研究所⁵

○(M2) 渡邊 範陳¹, 宮崎 啓介², 豊田 雅之², 武安 光太郎¹, 辻井 直人³, 日下 陽貴¹,
山本 明保⁴, 斎藤 晋², 宮川 仁³, 谷口 尚³, 相澤 俊³, 森 孝雄³, 宮内 雅浩², 近藤 剛弘^{1,5}

Univ. Tsukuba¹, Tokyo Tech.², NIMS³, TAT⁴, AIMR, Tohoku Univ.⁵

°Norinobu Watanabe¹, Keisuke Miyazaki², Masayuki Toyoda², Kotaro Takeyasu¹, Naohito Tsujii³,
Haruki Kusaka¹, Akiyasu Yamamoto⁴, Susumu Saito², Masashi Miyakawa³, Takashi Taniguchi³,
Takashi Aizawa³, Takao Mori³, Masahiro Miyauchi², Takahiro Kondo^{1,5}

E-mail: takahiro@ims.tsukuba.ac.jp

1. はじめに 菱面体硫化ホウ素 (r-BS)はホウ素と硫黄で構成される非金属の層状物質(Fig. 1)で、高い熱伝導性など優れた性質を示すこと[1]が理論的に予測されている。また、r-BS はバルクからナノシートへの剥離を容易に行うことができ、その層数によりバンドギャップが異なることが実験的に示されている[2]。一方で、現状 r-BS が半導体としてどのような性質を示すかは実験的には明らかとなっていない。本研究の目的は、r-BS を合成してゼーベック係数の測定や光電流を用いた電気化学測定によるキャリア特性の評価を行うことである。

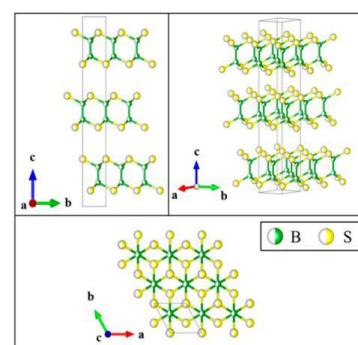


Fig. 1. The Structure of r-BS [2,3]

2. 実験方法 r-BS の合成は粉末のアモルファスホウ素と硫黄を原子比 1 :1 で混合し、ペレット状に成形した後 h-BN のセルに詰めて 5.5 GPa, 1873 K の条件で高压合成をすることにより行った。合成後急冷して取り出したサンプルを用いて X 線回折測定などを用いて構造を評価し、ゼーベック係数測定、リニアスイープボルタンメトリー(LSV) を用いてそのキャリア特性を評価した。

3. 結果および考察 測定されたゼーベック係数(Fig. 2)は 500~520 μVK^{-1} の範囲 にあることから、r-BS のキャリアが正孔であることが示唆された[3]。また、LSV の結果では光照射のない領域では p 型半導体の整流作用の挙動を示すことが確認された[3]。これらの結果から、r-BS は p 型半導体であることが示された。

4. 結論 我々は本研究で r-BS を実際に合成し、その物性を測定により明らかにした。具体的にはゼーベック係数の測定および LSV の結果から r-BS が p 型半導体であることを明らかにした。その他の測定した物性については当日議論する。

参考文献

- [1] P. Mishra, et al., Sustain. Energy Fuels 2020, 4, 2363.
- [2] H. Kusaka, et al., J. Mater. Chem. A 2021, 9, 24631.
- [3] N. Watanabe, et al., Molecules 2023, 28, 1896.

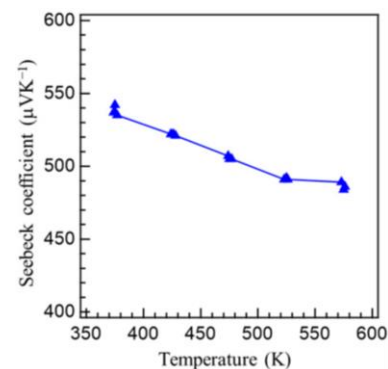


Fig. 2. Temperature dependence of the Seebeck coefficient of the synthesized r-BS [3]