

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 9 月 11 日現在

機関番号：12501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17678

研究課題名(和文)フェムト秒光電流測定を用いた二次元単層膜の励起状態ダイナミクスの全貌解明

研究課題名(英文) Photoexcited state dynamics in two-dimensional monolayer materials by photocurrent femtosecond excitation spectroscopy

研究代表者

山田 泰裕 (Yamada, Yasuhiro)

千葉大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：50532636

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では二次元単層膜の励起状態ダイナミクスの解明を目的として、レーザー分光による研究を行った。誘電率の異なる基板に作製した単層MoS₂において、顕微分光による光学測定を行い、光学特性の制御に成功した。また、TFSI表面処理や紫外線オゾン処理による表面品質の改善に取り組み、従来は真空中や低温において発光量子効率が著しく減少したところ、低温・真空中でも量子効率を改善し励起子発光効率の上昇と荷電励起子および励起子発光の分離に成功した。

研究成果の概要(英文)：Photoexcited state dynamics were studied by means of laser spectroscopy. We fabricated monolayer MoS₂ films on substrates with different dielectric constant. Optical properties were successfully controlled by the dielectric screening effects. In addition, we attempted to improve the surface quality of MoS₂ by TFSI and UV/ozone treatment. Photoluminescence efficiency of TFSI treated MoS₂ is significantly enhanced but is reduced at low temperatures or in vacuum. In this study, we developed the method to improve the photoluminescence efficiency of TFSI treated MoS₂. Our MoS₂ monolayer sample shows clear separation of excitons and trion photoluminescence.

研究分野：光物性

キーワード：単層物質

1. 研究開始当初の背景

2004年にグラファイトの1単位層であるグラフェンの大面積試料が作製され、そのユニークな電気的特性が報告されて以来、二次元単層ナノ物質の研究が精力的に進められている。近年では、グラフェン以外の単層ナノ物質として二硫化モリブデン(MoS₂)に代表される遷移金属ダイカルコゲナイド半導体MX₂(M: 遷移金属、M = Mo, W、X = S, Se, Te)にも注目が集まっている。MoS₂では、単層膜化することでその性質が複層膜やバルク結晶から大きく変化し、単層膜でのトランジスタ動作 [Nat. Nanotech. 6, 147 (2011).] や負の光伝導 [Phys. Rev. Lett. 113, 166801 (2014).] など興味深い現象が報告されている。

ギャップレスの半導体であるグラフェンと異なり、MoS₂単層膜は大きな直接バンドギャップ (~2.2 eV) を持ち強い励起子発光を示す。また、中心対称性の破れに起因してスピン自由度とバレー自由度の強い結合が生じることから、励起光の偏光によって励起状態のバレー偏極を制御することができる [Nat. Comm. 7, 490 (2014).]。

このようにMX₂半導体単層膜は光物性・電気物性・スピン物性の絡まり合った多彩な物理現象発現の舞台となっている。これらの性質のため、MX₂半導体単層膜は、新しい原理(いわゆるバレートロニクス)に基づく光電子・スピンドバイス材料として期待されている他、これらをビルディング・ブロックとして組み合わせることで画期的なヘテロナノ物質の実現を目指す研究も行われている。

このようなMX₂半導体単層膜のユニークな物理現象、特に光学特性や光機能の起源を解明するためには、それらを支配している光励起状態のダイナミクスを理解することが必要不可欠である。これまでにパルスレーザーを用いた時間分解分光(時間分解発光分光や過渡吸収分光)により励起状態ダイナミクスの研究が行われているものの、その全貌を明らかにするには至っていない。理想的な二次元系である半導体単層膜中には強い閉じ込め効果が働くため、光励起によって生成される電子と正孔は、励起子だけでなく励起子分子や荷電励起子など、多体キャリア間相互作用によって生じる複合的な励起状態を形成する。このような複雑な励起状態の理解には、単一の分光法では不十分であり、異なる複数の分光手法の組み合わせによる精密な分光研究が必要である。

2. 研究の目的

理想的な二次元ナノ物質である遷移金属ダイカルコゲナイド半導体MX₂単層膜は、光物性・電気物性・スピン物性が絡まり合い、バレートロニクスに代表される新物性発現の舞台として近年注目されている。しかしな

がら、空間閉じ込め効果に起因する強い多体キャリア間相互作用のため、励起子分子や荷電励起子の関与した光励起状態は極めて複雑になり、その全貌は未解明である。本研究では、MX₂単層膜におけるユニークな光学特性の起源となる励起状態ダイナミクスを、異なる時間分解レーザー分光手法を組み合わせることで解明する。特に、電気伝導とレーザー分光の融合させた新しい分光法を用い、光・電気伝導・スピンの相関に基づく物性の解明を進めることを目的とした。

申請者はこれまでに、フェムト秒レーザー分光を用いて機能的性質を有する半導体バルク結晶や二次元ヘテロ接合界面における励起状態のダイナミクスについて研究を行い、光学的にユニークな性質を明らかにしてきた。特に、時間分解発光分光・過渡吸収分光・過渡光電流分光を同時に測定することによって、半導体中に光励起された電子と正孔の緩和寿命を独立かつ矛盾なく決定する手法を確立し、この手法を活かして研究を展開している。さらに最近、申請者らはフェムト秒励起相関法を過渡光電流測定に応用することで、フェムト秒時間領域での光伝導測定を実現する新しい分光法の開発を行っている。これによって、フェムト秒領域からミリ秒領域までの幅広い時間領域で、発光・光吸収・電流測定という異なる分光手法を組み合わせ、複雑な緩和過程の解明が可能になった。このような研究手法は、複雑な励起状態を有するMX₂単層膜の研究に最適である。加えて、フェムト秒過渡光電流分光をユニークな電気伝導特性と光物性が共存するMX₂単層膜の研究に用いることで、これまで研究できなかった速い時間領域での特異な伝導現象を発見・研究できる可能性がある。

そこで本研究では、時間分解発光・過渡吸収分光・過渡光電流分光を組み合わせることで、MX₂単層膜の動的な光物性を明らかにする。励起子や励起子分子、荷電励起子などキャリア間多体相互作用に由来する励起状態の緩和過程を明らかにすることで、MX₂半導体単層膜のユニークな特性を支配する物理的起

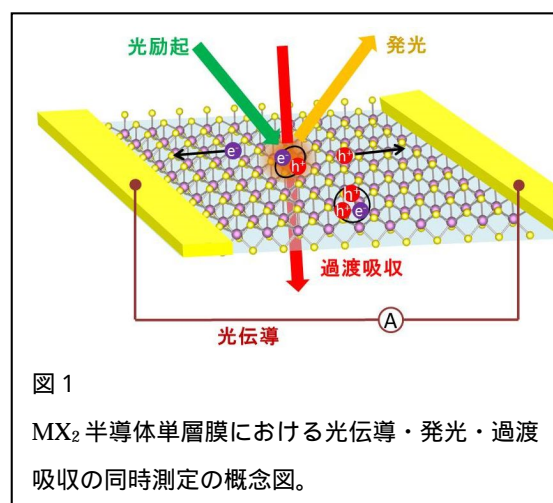


図 1

MX₂半導体単層膜における光伝導・発光・過渡吸収の同時測定概念図。

源を解明し、光・電気伝導・スピンの相互作用による新しい現象の発見を目指す。MoS₂をはじめとする様々な MX₂ 半導体単層膜について比較検討を行うことで、これらの物質系に普遍的・特異的に現れる物理を炙り出し、二次元ナノ物質の光科学の学理を追究することを目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究では、MX₂ 半導体単層膜の励起状態ダイナミクスを明らかにする。MX₂ 単層膜試料を剥離法もしくは化学気相成長法によって作製し、顕微鏡下での空間分解発光分光およびラマン分光によって層数の同定と基礎光学特性の評価を行った。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) によって膜厚の測定を行い、光学顕微鏡およびラマン分光による結果を合わせることで膜厚の同定を行った。また、単層膜に電極を取り付け、電流測定ならびに光電流測定を行った。顕微鏡下において励起スポット位置をモニターしながら時間分解発光・過渡吸収・過渡光伝導測定が可能な光学系を構築し、MX₂ 半導体単層膜の動的物性研究を行ったその偏光、励起光強度や温度に対する依存性を研究することで、光励起状態の再結合・緩和過程の全貌解明を目指した。

フェムト秒からナノ秒領域での時間分解発光分光および過渡光伝導測定にはフェムト秒励起相関法を用いた。フェムト秒励起相関法 (Femtosecond Excitation Correlation: FEC) では、時間差をつけた二つのフェムト秒パルス光を励起光として用いる。発光や光電流を時間差を変化させて測定することで、フェムト秒時間領域での発光や光電流ダイナミクスを調べることができる (図 2 参照)。ナノ秒からミリ秒での発光・過渡吸収・光電流の測定は、オシロスコープを用いて行った。

異なる MX₂ 半導体単層膜との比較を通して、二次元半導体単層において普遍的に現れる物理をあぶり出し、二次元ナノ物質の物性の学理を構築することを目指して研究を進めた。

4. 研究成果

研究初年度においては、対象とする MoS₂ 単層膜試料の作製及び評価を行い、SiO₂/Si 基板上に剥離法で作製された MoS₂ 単層膜を発光及びラマン分光によって評価し、単層膜の同定ならびに大きさ・光学特性などを調べた。作製した単層膜に対して電子顕微鏡 (SEM) を用いた微細加工技術によって微小電極を作製し、電気伝導測定を合わせて行った。時空間分解発光分光システムを構築し、時間相関単一光子分光 (TCSPC) 法によって発光寿命の計測を試みたところ、時間分解能以下 (20 ps 程度) であった。このことは、低い発光量子効率 (< 1%) と合わせて考えると、欠陥や不純物に由来する速い無輻射再

結合レートによるものであり、さらなる高品質化が良質なデータの取得のためには必要であることが分かった。

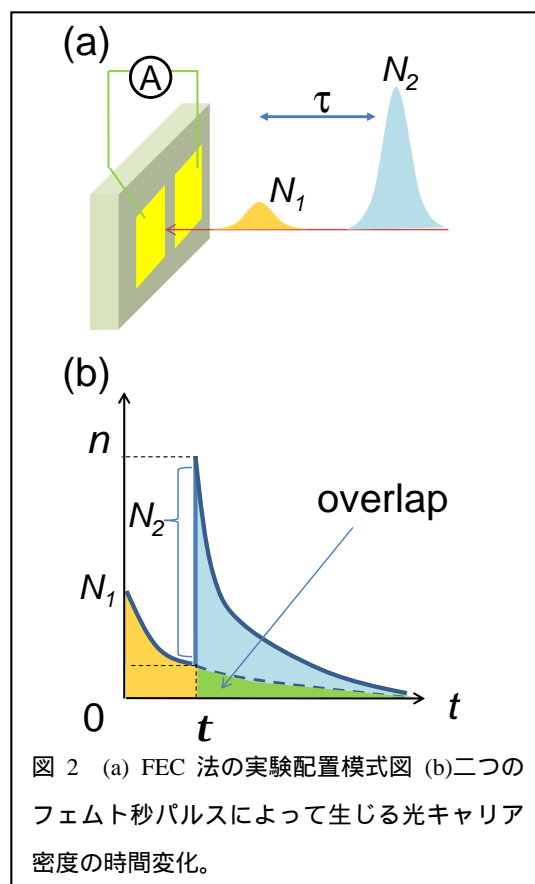


図 2 (a) FEC 法の実験配置模式図 (b)二つのフェムト秒パルスによって生じる光キャリア密度の時間変化。

また、超高速光電流分光のための測定系を構築し、1 ps 程度の分解能を確認した。GaAs 単結晶を用いて実験系の評価を行い、高密度光キャリア励起下における二体再結合係数およびオージェ再結合係数が文献値と精度よく一致することを示した。このことは、この実験手法によるキャリア緩和過程の研究が有効であることを示している。一方で弱励起下においては表面付近に励起された光キャリアの拡散と、内部に拡散した光キャリアの遅い再結合寿命のため、高繰返しレーザーを用いた測定では正確なキャリア寿命の評価が困難であることも分かった。ただし、このような問題は奥行方向にほとんど厚さをもたない単層膜試料では全く問題にならない。したがって、この実験手法を単層膜試料に適用することが可能であることが分かった。

さらに、電極を構築し超高速光電流分光の予備実験として光電流計測を行った。数ミクロン程度のギャップをもった Ti/Au もしくは NiCr/Au 電極を単層膜試料上に電子ビーム露光によって構築した。光電流を観測し、良好なオーミック伝導を示すことを確認した。一方で、後で記述する TFSI 薬品処理によって光電流は飛躍的に増大することを見出した。

しかしながら、大型レーザー設備の度重な

る故障のために、超高速光電流分光による研究は断念せざるを得なかったため、二年目の途中からはレーザー分光による研究を進めるために必要な高品質単層膜試料の作製ならびにその光学特性評価を主に進めた。

高品質な単層 MoS₂ の作製を目指して、TFSI 薬品処理による発光高効率化および金剥離法による大面積試料の作製を行った。これらの成果として、発光効率が従来の数百倍に改善させることに成功したと同時に、光電流も未処理の試料と比べて 10 倍以上増大することに成功した。TFSI 処理による試料品いつ改善の物理的なメカニズムはいまだ明らかではないが、MoS₂ 単層膜中に形成されている硫黄 (S) の空格子欠陥が TFSI 処理によって補償され、発光効率や光電流の低下の原因となる無輻射再結合レートを低下させていると考えられる。

また、従来は数ミクロン程度の大きさの単層膜しか作製できなかったところ、金剥離法により 100 ミクロン程度の大面積単層膜の作製が可能になった。この手法は金と MoS₂ の間の結合の強さを利用したもので、金薄膜上にバルク MoS₂ 試料を置いて剥離させ、後から三ヨウ化カリウム溶液で金を取り除くものである。ソフトプラズマエッチング処理などと組み合わせることで良質な大面積試料の作製手法を確立した。

これらにより、試料に電極を作製して電流及び光学特性の測定を同時に行うことが容易になった。また、金剥離法による大面積 MoS₂ 単層膜の移動度測定によって低温で 10 cm²/Vs 程度の移動度を観測した。これは、従来の剥離法によるものとはほぼ同じ値であり、同程度の品質の試料が作製できたことを示唆している。

また、MoS₂ の光学的性質の基板依存性についても調べ、単層 MoS₂ の発光特性が基板の違いが現れることを見出した。MoS₂ 単層膜の作製には通常 200nm 程度の SiO₂ 酸化膜をもつ Si 基板が用いられる。これは SiO₂ 酸化膜による干渉色が MoS₂ 単層膜によって変化するために、単層膜の位置を特定しやすいためである。本研究では顕微光学測定系に改良を加え、高いコントラストで単層膜を観測することに成功し、その結果透明な基板上でも MoS₂ 単層膜を容易に検出できるようになった。これを用いて SrTiO₃ をはじめとする高誘電率透明基板上に作製した MoS₂ 単層膜においてその発光特性を研究した。

その結果を図 3 に示す。試料ごとの固体さが大きいいため、5 - 10 程度の試料に対して測定を行いその平均値をプロットした。励起子発光のピークエネルギーは基板の誘電率が高くなるほど低エネルギー側にシフト (数 10meV 程度) した。このことは、周囲の環境によって遷移金属ダイカルコゲナイド単層膜の光学特性が制御できることを示しており、画期的な成果と言える。従来は励起子発光に加えて、試料中の欠陥に由来する家電励

起子 (トリオン) 発光が同時に現れていたため、励起子発光ピークを正確に決定することができなかったが、TFSI 薬品処理によってトリオン発光強度を減少させることで励起子発光ピークを正確に求めることができた。この点が本研究の重要なポイントである。

この現象を光誘起電子-正孔間に働くクーロン相互作用の誘電遮蔽効果によって議論し、励起子束縛エネルギーよりもむしろバンドギャップエネルギーが周囲の誘電率に依存して変化することを明らかにした。

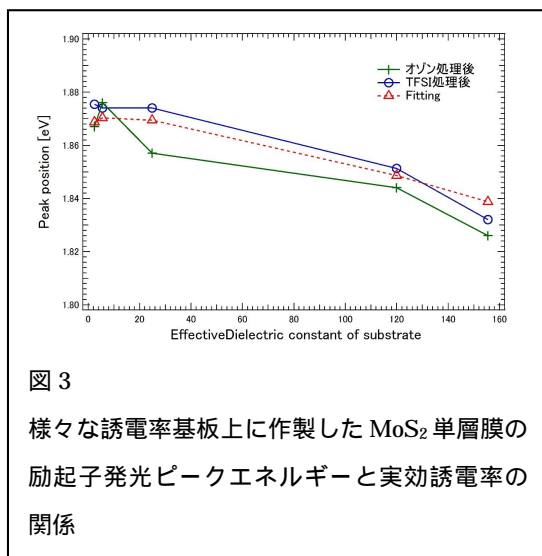


図 3

様々な誘電率基板上に作製した MoS₂ 単層膜の励起子発光ピークエネルギーと実効誘電率の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

[学会発表](計 3 件)

第 64 回応用物理学会春季学術講演会
パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市)
2017 年 3 月 14 日 ~ 17 日 “ TFSI 処理による単層 MoS₂ 光学特性への影響 ” 梶野祐人、小山星治、音 賢一、山田泰裕

第 64 回応用物理学会春季学術講演会
パシフィコ横浜 (神奈川県・横浜市)
2017 年 3 月 14 日 ~ 17 日 “ 外部誘電率を利用した単層 MoS₂ の光学特性制御 ” 小山 星児、梶野 祐人、荒居 誠也、山田 泰裕

第 27 回光物性研究会 神戸大学 (兵庫県・神戸市), 2016 年 12 月 2 日 - 3 日 “ 単層 MoS₂ の光学特性における TFSI 処理の効果 ” 梶野祐人、小山星治、音 賢一、山田泰裕

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://physics.s.chiba-u.ac.jp/ssphoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰裕 (YAMADA, Yasuhiro)
千葉大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：50532636

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者