

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13618

研究課題名（和文）大面積 族遷移金属ダイカルコゲナイド単層膜を用いた新しいValley機能の探索

研究課題名（英文）Novel valley functionalities in transition metal dichalcogenide monolayers

研究代表者

竹延 大志 (Takenobu, Taishi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70343035

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、バレートロニクス（Valleytronics）の舞台として注目される 属遷移金属ダイカルコゲナイド（MX₂, M = Mo, W, X = S, Se）大面積単層膜を用いた新奇物理現象の探索と機能性素子実現に挑戦した。具体的には、応募者らにノウハウが蓄積された大面積なMX₂単層膜の成長技術と電解質を用いた電気二重層トランジスタ作製を組み合わせ、電界効果金属超伝導転移の実現、高輝度・円偏光発光素子の実現、ゼーベック効果の観測と特性最大化に成功した。

研究成果の概要（英文）：Direct bandgap and unique electronic structure in monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) provides a platform for exploring novel valley functionalities optoelectronic functionalities. In this proposal, we fabricated large-area sample and developed the electrochemical method to dope both holes and electrons. Finally, we performed several valley functionalities, such as (i) electric-field induced metal-insulator transition, (ii) circularly polarized EL emission, and (iii) optimization of thermopower conversion efficiency.

研究分野：固体物理

キーワード：物性実験 ナノデバイス 複合材料

1. 研究開始当初の背景

□族遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2) は、六角格子を有する間接遷移型の層状半導体であり、化学的キャリアドーピングによる超伝導転移が知られている。特に、良質な MX_2 単層試料が近年得られ、バルク試料と大きく異なる極めてユニークな物性が相次いで報告されている。まず、単層試料は層間相互作用の消失により間接遷移型から直接遷移型半導体へと変化する (2010年)。次に、良好なトランジスタ特性が観測され (2011年)、基礎および応用の観点から注目され始めた。さらに、電気二重層を絶縁体に用いたトランジスタ (EDLT) により電界効果誘起超伝導が実現された (2012年)。これらの発見は理論的な研究も活発化させ、 MX_2 単層膜における『バレートロンクス』の可能性が示唆された (2012年)。六角格子構造を持つ MX_2 は、六角形のブリルアンゾーンの角 (K 点及び $-K$ 点) にエネルギー分散の谷 (バレー) を持ち、これらはスピン軌道相互作用により分裂する。特に、単層試料においてはベリー位相の効果により K 点と $-K$ 点におけるスピン軌道の分裂が逆転し、バンド間遷移に円偏光選択性が生じ、円偏光を用いたバレー (スピン) 選択が可能である。しかしながら、研究開始当時、研究はマイクロメートルスケールの微小試料に限定されてきた。一方、我々は化学気相輸送法を用いたセンチメートルスケールの大面積単層試料を合成し (ACS Nano 2014, ACS Nano 2014)、大面積 MX_2 単層膜を用いた EDLT 作製技術を確立した (Nano Lett. 2012, Nano Lett 2013)。結果、数 eV にもおよぶフェルミレベルの大幅制御にも成功し、大面積試料において初めて実現可能な新たな Valley 機能実現に挑戦する本研究提案を着想するに至った。

2. 研究の目的

本研究は、バレートロンクスの舞台として注目される □ 属遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2 , $M = Mo, W$, $X = S, Se$) 大面積単層膜を用いた新奇物理現象の探索と機能性素子実現に挑戦した。

具体的には、応募者らにノウハウが蓄積された大面積な MX_2 単層膜の成長技術と電解質を用いた電気二重層トランジスタ作製を組み合わせ、電界効果誘起超伝導、高輝度・円偏光発光素子、Valley 機能に起因するゼーベック効果、の三機能の実現に挑戦した。

3. 研究の方法

前述のように、本研究は我々が世界に先駆けて合成に成功した大面積 MX_2 単層膜成長技術と電解質を用いた電気二重層トランジスタ作製技術を核とし、機械剥離法で得られた微小試料では実現困難な各種物性測定 (超伝導・光・熱) と素子作製 (発光素

子・熱電変換素子) を通して、新たな Valley 機能の実現に挑戦した。より具体的には、以下の3項目を戦略的に遂行した。

(1) 大面積多結晶薄膜における電界効果誘起超伝導

(2) Valley 機能に起因する高輝度・円偏光発光素子

(3) Valley 機能に起因するゼーベック効果

4. 研究成果

(1) 大面積多結晶薄膜における電界効果誘起超伝導

前述したように、我々は化学気相輸送法を用いたセンチメートルスケールの大面積単層試料合成を世界に先駆けて成功している (ACS Nano 2014, ACS Nano 2014)。加えて、超伝導の実現には電解質に特徴的な電気二重層が有する極めて大きな静電容量を利用した電気二重層トランジスタ (EDLT) の作製と低温実験が重要となるが、既に EDLT 作製に関しては、多くの実績があり (Nano Lett 2013, 他多数)、大面積 MoS_2 単層膜においてゲート印可による金属・絶縁体転移を既に実現している (Nano Lett. 2012, 右図)。そのため、初年度は新たに 2K 以下の測定を可能にする冷却装置の立ち上げと冷却装置内での EDLT 駆動に挑戦し、成功した。その後、多くの試料に対してゲート印可に対する伝導度の温度変化・ホール効果測定・磁気抵抗効果測定などを行った。結果、まず明確な絶縁体・金属転移の観測に成功した。加えて、ホール効果より $10^{14}/cm^2$ を超える高密度なキャリア蓄積を実験的に確認した。さらに、磁気抵抗化より弱局在と弱反局在のクロスオーバーが生じることも観測した。これらの振る舞いは、マイクロメートルスケールの微小試料においても観測されており、特に弱局在と弱反局在のクロスオーバーは Valley 機能に起因するに機能である。

(2) Valley 機能に起因する高輝度・円偏光発光素子

これまでに、機械剥離法を用いた微小単結晶 MX_2 単層膜では、両極性 EDLT を用いた発光素子が低温で実現しており、 MX_2 単層膜に特徴的な Valley に起因する円偏光発光が確認されている。一方で、将来の実用化を視野に入れると、大面積多結晶 MX_2 単層膜を用いた室温下における高輝度発光が望まれる。しかしながら、現在までに報告例は皆無であり、応募者らは室温・高輝度発光に挑戦した。

本研究では、室温発光を実現するために、従来のトランジスタ構造ではなく電気化学発光セル構造を導入した。電気化学発光セル構造とは、電解質を用いた電気化学ドーピングにより活物質中に pn 接合を実現する素子であり、国内では応募者らのグループが中心となり有機材料を用いた研究を展

開している (APL 2012)。まず、初年度には、多結晶 MX_2 単層膜を用いて有機材料以外での初めての電気化学発光セル作製に取り組んだ。その後、様々な試料での発光を実現し、その詳細な発光特性を動画に収めることに成功した。加えて、これらの成果の基に、本素子の駆動メカニズム解明にも挑戦した。これらに加えて、低温における円偏光発光の有無に関しても取り組み、特に単結晶試料において 280K という高温まで円偏光発光が実現することを見出した。現在、これらの起源を解明中であるが、歪みが関与していると考えられる。特に円偏光発光は Valley 機能に起因するに機能である。

(3) Valley 機能に起因するゼーベック効果

ゼーベック係数は Valley 数により単純増加することが知られており、 MX_2 単層膜における Valley の効果を確認するうえで極めて有効な手段でもある。前述したように、 MX_2 単層膜ではスピン軌道相互作用の影響により価電子帯が分裂していることが、理論・実験の両面から確認されている。一方、伝導帯でもスピン偏極したバンドの分裂が理論的には示唆されているが、実験的な確認はされていない。このような問題を解決するため、大面積多結晶 MX_2 単層膜を用いた EDLT を作製し、フェルミレベルを大幅に変化させながらゼーベック効果の観測に取り組んだ。結果、様々な試料においてゼーベック効果の観測に成功し、それらはキャリア数により制御することが出来た。最終的には、その特性最適化にも成功している。加えて、フィリングにより Valley 数が増えることが予想されるため、その効果の有無を検証した。予備的な結果からは Valley の効果が観測されており、今後の解明が必要である。

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 6 件)

Hirofumi Matsuoka, Kaito Kanahashi, Naoki Tanaka, Yoshiaki Shoji, Lain-Jong Li, Jiang Pu, Hiroshi Ito, Takanori Fukushima, and Taishi Takenobu

Chemical hole doping into large-area transition metal dichalcogenide monolayers using boron-based oxidant
Jpn. J. Appl. Phys., 57, 02CB15, 2018
10.7567/JJAP.57.02CB15

Ming Yang Li, Jiang Pu, Jing Kai Huang, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Taishi Takenobu, Lain Jong Li
Self Aligned and Scalable Growth of Monolayer WSe₂ - MoS₂ Lateral

Heterojunctions

Adv. Funct. Mater. 2018, 28, 1706860
10.1002/adfm.201706860

Jiang Pu, Taiyo Fujimoto, Yuki Ohashi, Shota Kimura, Chang Hsiao Chen, Lain Jong Li, Tomo Sakanoue, Taishi Takenobu
A versatile and simple approach to generate light emission in semiconductors mediated by electric double layers
Adv. Matter., 29, 1606918, 2017
10.1002/adma.201606918

Jiang Pu, Kaito Kanahashi, Nguyen Thanh Cuong, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Susumu Okada, Hiromichi Ohta, Taishi Takenobu

Enhanced thermoelectric power in two-dimensional transition metal dichalcogenide monolayers
Phys. Rev. B, 94(1), 014312, 2016
10.1103/PhysRevB.94.014312

Naohiro Fujita, Daisuke Matsumoto, Yuki Sakurai, Kenji Kawahara, Hiroki Ago, Taishi Takenobu, and Kazuhiro Marumoto
Direct observation of electrically induced Pauli paramagnetism in single-layer graphene using ESR spectroscopy
Sci Rep., 6, 34966, 2016
10.1038/srep34966

Daichi Kozawa, Jiang Pu, Ryo Shimizu, Shota Kimura, Ming-Hui Chiu, Keiichiro Matsuki, Yoshifumi Wada, Tomo Sakanoue, Yoshihiro Iwasa, Lain-Jong Li, Taishi Takenobu

Photodetection in p-n junctions formed by electrolyte-gated transistors of two-dimensional crystals
Appl. Phys. Lett., 109, 201107, 2016
10.1063/1.4967173

[学会発表](計 24 件)

松岡 拓史、蒲 江、Li Lain-Jong、坂上 知、竹延 大志、多結晶遷移金属ダイカルコゲナイド単層膜の電流励起発光イメージング、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018

蒲 江、Ming-Yang Li、Jing-Kai Huang、宮内 雄平、松田 一成、Lain-Jong Li、竹延 大志、単層 MoS₂/WSe₂ 面内ヘテロ接合発光ダイオード、日本物理学会第 73 回年次大会、2018

Taishi Takenobu (invited), Functional devices of transition metal dichalcogenide monolayers, ITC2018, 2018

Kaito Kanahashi, Jiang Pu, Nguyen

Thanh Cuong, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Susumu Okada, Hiromichi Ohta, Shinya Takaishi and Taishi Takenobu, Thermoelectric Properties in Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Monolayers and One-Dimensional Metal Complexes, The 3rd International Symposium on -System Figuration, 2017

蒲江, 枝川 祐介, 三田村 昌哉, 河合 英輝, Lain-Jong Li, 蓬田 陽平, 柳 和宏, 伊東 裕, 竹延 大志, 多結晶 MoS₂ 単層膜における電界誘起金属-絶縁体転移, 日本物理学会, 2017

Taishi Takenobu (invited), Electric Double Layer Functionalization of Large-Area Transition Metal Dichalcogenide, EU Flagship-Japan Second Workshop, 2017

Taishi Takenobu (invited), Thermoelectric Energy Conversion Optimized by Electrolyte Gating, 231st ECS MEETING, 2017

竹延 大志 (invited), 電解質を用いた原子層材料の物性研究, The 7th Fullerenes-Nanotubes-Graphene Young Researcher Meeting, 2017

竹延 大志 (invited), 2次元カルコゲナイドの電流励起発光, 日本物理学会, 2017

竹延 大志 (invited), 遷移金属ダイカルコゲナイドを用いた円偏光発光素子, 応用物理学会関西支部平成29年度第2回講演会, 2017

Kaito Kanahashi, Jiang Pu, Lain-Jong Li, Masatou Ishihara, Masataka Hasegawa, Yong-Young Noh, Hiromichi Ohta, Taishi Takenobu, Modulation of Thermoelectric Performance by Using Electrolyte Gating Method, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2017

H. Matsuoka, K. Kanahashi, N. Tanaka, Y. Shoji, M. Ishihara, M. Hasegawa, L.-J. Li, J. Pu, H. Ito, T. Fukushima, and T. Takenobu, Chemical Hole Doping into Atomically Thin Materials Using Boron-Based Oxidant, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-Nano 2017)

蒲江, 山田 知之, Lain-Jong Li, 松田 達磨, 蓬田 陽平, 柳 和宏, 伊東 裕, 竹延 大志, 大面積 MoS₂ 単層膜における電界誘起金属-絶縁体転移, 応用物理学会, 2017

蒲江, Wenjin Zhang, 松岡 拓史, 小林 佑, 高口 裕平, 宮田 耕充, Lain-Jong Li, 松田 一成, 宮内 雄平, 竹延 大志,

電解質を用いた単層遷移金属ダイカルコゲナイド発光素子, 日本物理学会, 2017
Taishi Takenobu (invited), Transition Metal Dichalcogenide Monolayers as Quantum Wells, 229th ECS MEETING, 2016
Taishi Takenobu (invited), Ion-gating control of optical properties in 2D semiconductors, NP02016, The Fifth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, 2016
Taishi Takenobu (invited), Ion-driven light-emitting devices, FET Workshop, 2016

Taishi Takenobu (invited), Electric Double Layer Transistors of Transition Metal Dichalcogenide Monolayer Films, The 2016 Fall Meeting of the Materials Research Society, 2016

Taishi Takenobu (invited), Electric Double Layer Functionalization of Large-Area Transition Metal Dichalcogenide Monolayer Films, Singapore International Chemistry Conference (SICC9), 2016

竹延 大志 (invited), 電解質を用いた新しい機能性素子, 第3回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム, 2016

21 竹延 大志 (invited), 大面積原子層薄膜を用いた新機能素子, 第65回高分子討論会, 2016

22 竹延 大志 (invited), 有機デバイスにおける界面制御, 電子情報通信学会2017年総合大会, 2016

23 Jiang Pu, Kaito Kanahashi, Nguyen Thanh Cuong, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong Li, Susumu Okada, Hiromichi Ohta, Taishi Takenobu, Enhanced thermoelectric power in two-dimensional transition metal dichalcogenide monolayers, 2nd International Symposium on -System Figuration, 2016

24 Yusuke Edagawa, Jiang Pu, Takuya Osakabe, Lain-Jong Li, Hiroshi Ito, Taishi Takenobu, Insulator-to-Metal transition in polycrystalline MoS₂ films induced by electric double layer gating, the 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2016), 2016

〔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

www.nuap.nagoya-u.ac.jp/~kurodalab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹延 大志 (TAKENOBU, Taishi)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70343035

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

伊東 裕 (ITO, Hiroshi)
田中 久暁 (TANAKA, Hisaaki)
蒲 江 (PU, Jiang)
坂上 知 (SAKANOUE, Tomo)
田中 和裕 (TANAKA, Kazuhiro)
後藤 綾子 (GOTO, Ayako)
金橋 魁利 (KANAHASHI, Kaito)
松木 啓一郎 (MATSUKI, Keichiro)
竹腰 直哉 (TAKEKOSHI, Naoya)
張 亭午 (ZHANG, Tingwu)
馬田 裕章 (MADA, Hiroaki)
江浦 悠介 (EURA, Yusuke)
枝川 祐介 (EDAGAWA, Yusuke)
堀 貴登 (HORI, Takasumi)
宮崎 真澄 (MIYAZAKI, Masumi)
若松 綾人 (WAKAMATSU, Ayato)
三田村 昌哉 (MITAMURA, Masaya)
小澤 大知 (KOZAWA, Daichi)
市村 凌 (ICHIMURA, Ryo)
河村 真也 (KAWAMURA, Shinya)
坪井 湧基 (TSUBOI, Yuki)
永津 豪 (NAGATSU, Go)
平井 智章 (HIRAI, Tomoaki)
松岡 拓史 (MATSUOKA, Hirofumi)
磯合 春佳 (ISOAI, Haruka)
山田 知之 (YAMADA, Tomoyuki)
Juliette Tempia
吉名 真志 (YOSHINA, Shinji)