

令和 3 年 2 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05051

研究課題名(和文) 歪み制御された遷移金属ダイカルコゲナイド薄膜の励起子発光

研究課題名(英文) Strain Effects on Excitonic Photoluminescence in 2D Transition-Metal Dichalcogenides

研究代表者

内田 和人 (UCHIDA, KAZUHITO)

東京大学・物性研究所・技術専門員

研究者番号：20422438

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：液体媒質中で架橋化した薄膜を振動させ、薄膜の上下面に生じる圧力差で生じる抗力により薄膜面内の歪みを制御するという、本研究の技術的核心である歪み制御法を開発した。さらに、箔歪みゲージをフッ素系不活性液体中に沈めた振動実験で、1 Hzから50 Hzまでの周波数領域にわたり、入力信号に極めてよく追従する出力信号が検出され、実証実験に成功した。また、液体中で振動する薄膜からの顕微発光イメージング装置の開発と、架橋化された単層および複数層 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜試料の作製を行い、歪みの時間変調と円偏光特性の時間変調の両位相検出による発光スペクトルの高感度測定を可能にするシステムを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した架橋化薄膜の歪み制御技術は、全く新しい発想に基づいており、特長として、第一に、薄膜に加える歪みの強さ、周波数(歪みの時間変化)が容易に制御可能な点、第二に、基板開孔部の形状により、一軸性や非一様性など、歪みの空間対称性を自在に制御できる点、そして第三に、歪みが周期的に変動することから位相検波的手法による高感度測定が可能なが挙げられる。歪みによる励起子あるいは電子状態の制御は「バレートロンクス」実現へ向けた一つの重要なアプローチであり、薄膜あるいは原子層物質における物性研究の新たな手法を提案できると考えている。

研究成果の概要(英文)：We have developed a strain control method, which is the core technology of this research, in which the suspended thin film is vibrated in a liquid medium and the in-plane strain in the film is controlled by the drag force resulting from pressure difference between the upper and lower surfaces of the film. Furthermore, vibration-in-liquid experiment in which a suspended foil strain gauge was immersed in fluorine-based inert liquid, revealed that strain gauge signal well synchronized with input signal over the frequency range from 1 to 50 Hz, confirming the generation of strain. We also developed a micro-photoluminescence imaging device for thin film vibrating in liquid, and fabricated suspended single-layer and multi-layer MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA thin films. Finally we constructed a phase-sensitive imaging system by detecting the time modulation of both strain and light polarization.

研究分野：物性物理

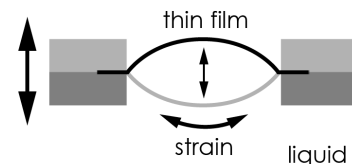
キーワード：薄膜 歪み 遷移金属ダイカルコゲナイド 励起子ホール効果

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

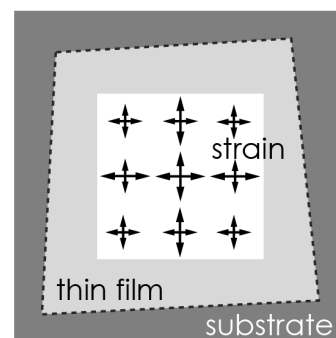
### 1. 研究開始当初の背景

(1) グラフェン同様、ハニカム格子を組む積層物質として、遷移金属とカルコゲン元素が結合した遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) がある。TMD は炭素原子のみからなるグラフェンとは異なりバンドギャップを持つ半導体であり、さらに TMD を単層化した場合、ハニカム格子の波数空間での端に位置する K 点と -K 点にある価電子帯・伝導帯の谷 (バレー) がスピン分極することにより、バレー擬スピンと呼ばれる新たな自由度を獲得する。このことから、電荷、スピんに次ぐ情報担体としてのバレーを利用したバレートロニクス材料の有力な候補として、多くの注目を集めている。なかでも  $\text{MoS}_2$  は、バルクでは約 1 eV のバンドギャップを持つ間接型半導体であるが、層数が少なくなるにつれバンドギャップが増大し、単層では K 点での直接遷移型へと転移することが理論的に予測され[1]、グラフェンと同様、粘着テープを用いた機械的剥離法により、バルク結晶から剥離した単層  $\text{MoS}_2$  から複数層と比べ極めて強い発光が波長 670 nm 付近に観測され、直接遷移型への転移が実験的に確かめられた[2]。また  $\text{MoS}_2$  の歪み効果の実験として Gomez 等[3]は、伸ばした弾性体表面に数層 (3-5 層)  $\text{MoS}_2$  を貼り付け、弾性体を元に戻したときに  $\text{MoS}_2$  薄膜に皺が生じることによって、不均一な歪みを導入した実験を報告している。彼らは、励起子発光スペクトルを観察し、皺の尾根の部分で強い発光スペクトルが観測されたことから、歪みによって小さくなったバンドギャップ領域へと励起子が移動し再結合発光したと結論づけている。これらはいずれも室温における観測結果である。さらに、最近、恩河等[4]により、低温 (30 K) において、単層  $\text{MoS}_2$  の励起子ホール効果の観測に成功したとの報告がなされた。彼らは、試料の端にレーザー光 (直線偏光) を当て、周辺の励起子発光の偏光依存性を調べることで、左右円偏光成分を持つ発光が、それぞれ偏った空間分布を持つとの結果を得た。これは、レーザー照射による熱拡散の効果により試料の長手方向に拡散した励起子のホール効果であると解釈されている。申請者はこれまで、自ら開発した転写装置を用いて、原子層物質、特に単層や二層のグラフェンデバイスを作製し、その輸送特性を研究してきた。また、音波を用いた歪み制御法の開発も行ってきた。これらの経験から、単層  $\text{MoS}_2$  を対象物質とし、新たに考案した歪み制御法を用いて、非一様な歪みによって生じるポテンシャル勾配により励起子を一方向に駆動し、励起子発光の円偏光依存性について、歪みの時間変化を用いた位相検波的手法により、室温での励起子ホール効果の観測が可能ではないかと考えるに至った。

(2) 薄膜に歪みを加える方法としては、薄膜の端を引っ張る方法や、ニードルを押し当てる方法、さらに弾性体に薄膜を張り付け、弾性体ごと変形させることで薄膜を歪ませる方法等がある。しかし、これらの方法は圧力の制御が難しく、またニードルや弾性体が薄膜と接触することにより、薄膜本来の性質が変化してしまう危険性がある。そこで、架橋された薄膜を液体媒質中で振動させることにより等方的あるいは非一様な歪みを印加する新たな歪み制御法 (液中振動法) を考案した。まず、スリットあるいは開孔部をもつ基板上に薄膜を架橋化し、液体媒質中で微小振動させる。すると、薄膜上部と下部に圧力差が生じ、薄膜が変形することにより歪みが発生する (図(a))。ただし、本研究で対象とする単層  $\text{MoS}_2$  は、機械的剥離法によりせいぜい数  $10 \mu\text{m}$  程度のものでしか得られない。そこで、グラフェン転写膜の作製技術を利用し、単層および複数層  $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{PMMA}$  薄膜を作製する。次に、スリットあるいは開孔部をもつ基板を用意し、 $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{PMMA}$  薄膜を基板上に転写することにより架橋化する。最後に、架橋化された薄膜試料を圧電素子に結合し、液体中で微小振動させ、薄膜の面内歪みを制御する。このとき、基板の開孔部の形状がスリット状であれば一軸歪み、丸い孔であれば等方的な歪み、角型の孔であれば非一様な歪みが発生する (図(b))。この角型開孔基板上に  $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{PMMA}$  薄膜を架橋すれば、非一様な歪みにより、開孔部の端から中心部へ励起子を駆動できると考えている。ちなみに、励起子寿命は振動のタイムスケールに比べて圧倒的に早く、一定の歪みにおける励起子の生成、拡散、発光の振る舞いが観測可能となるはずである。



図(a)歪み制御法の概念図



図(b)角型開孔基板と薄膜  
(矢印は歪みを表現)

### 2. 研究の目的

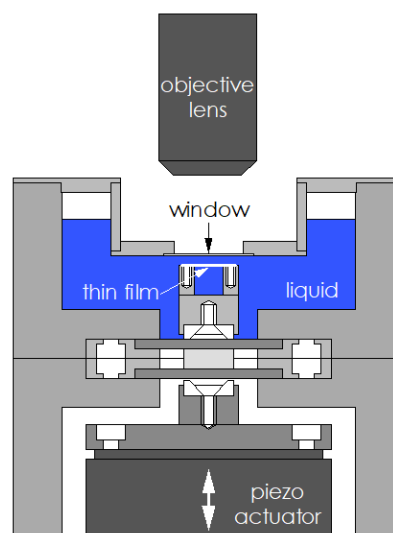
本研究の第一の目的は、薄膜に非一様な歪みを発生させる新しい歪み制御法 (液中振動法) の開発である。また、この歪み制御法と結合可能な顕微発光イメージング装置も新たに開発する。そして、単層および複数層  $\text{MoS}_2/\text{h-BN}/\text{PMMA}$  薄膜を作製・架橋化し、歪みによる励起子発光の影響を、液中振動法と顕微発光イメージング装置を用いて観察する。最後に、非一様な歪み加わる角型開孔基板試料について、励起子を一方向に駆動させ、励起子発光の円偏光特性をイメージン

グすることにより、室温での励起子ホール効果の観測に挑戦する。

### 3. 研究の方法

(1) 最初に、本研究において技術的核心である、液体媒質中で架橋化された薄膜の歪み制御法の開発を行う。薄膜試料の基材としては、架橋化された PMMA 薄膜を用いる。本研究の対象物質である単層 MoS<sub>2</sub> はスコッチテープを用いた機械的剥離法により作製するが、通常数 10 μm 程度のものしか得られない。そこで、グラフェンの易動度を向上させるために用いられている h-BN 上に転写する手法を利用する。このとき、h-BN の下地として多く用いられているのが PMMA 薄膜である。実際、MoS<sub>2</sub> についても、シリコン基板等に直接張り付けた場合に比べ界面での結合が無視でき、MoS<sub>2</sub> 本来の物性が発現しやすいと言われている。次年度以降の励起子発光実験においても、MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜を作製することから、PMMA 薄膜が最適であると判断した。薄膜作製は、まず、シリコン基板の上に水溶性 (PVA) 膜を塗布し、さらに PMMA をスピコートしたのち、PVA 膜から剥離することにより、厚さ数 μm の PMMA 薄膜を分離する。薄膜を架橋化する際に用いる開孔基板としては、市販のスリット加工されたタイプと角型に開孔加工されたタイプの 2 種類のジュラルミン基板を考えている。スリット幅、孔のサイズともに数 500 μm から 5 mm 程度を想定している。これまでの報告では、MoS<sub>2</sub> における励起子の拡散長は数 μm のオーダーであり、励起子ホール効果の観察には十分な大きさだと思われる。また、本歪み制御法において、薄膜が振動する際の振幅と歪みの関係を簡単に評価すると、1 ミリ幅のスリットに架橋された薄膜が約 100 μm の振幅で振動した場合、薄膜の歪み (伸び) は約 1 % になる。ちなみに Conley 等 [5] は単層 MoS<sub>2</sub> を一方向に 1 % 程度引き伸ばすと発光ピークが約 50 meV、低エネルギー側にシフトしたとの報告を行っている。架橋化された薄膜を振動させる圧電素子として、最高周波数 50 Hz、最大振幅 400 μm で駆動するオープンループタイプを用いる予定であり、サブミクロンの精度で再現性の高い振動が実現できる。開孔基板の上に架橋化された PMMA 薄膜は、同じ開孔基板を重ねることにより固定し、圧電素子と結合したのち、液体媒質中に設置する。液体媒質には、可視領域で透明、低屈折率という特性を持つフッ素系不活性液体を用いる。さらに、振動による液体表面の光の散乱を抑制するために、液槽内の液面にごく薄い石英窓を配置する。スリット状と角型の 2 種類の開孔基板上で PMMA 膜を架橋化し、圧電素子への入力信号 (強度、周波数) に対する膜の動きを顕微鏡観察する。さらに、箔歪みゲージを基板上に架橋し、実際の歪みの大きさとその時間変化を定量的に見積もり、本歪み制御法を確立する。

(2) 次に、液体中で振動する数 10 μm の領域の発光イメージングを行う顕微発光イメージング装置を構築する。そのために、最大倍率 1,400 倍、作動距離 30.5 mm で、同軸落射照明用のポートとフィルターポートを有するデジタルマイクロスコープを用いる。図(c)に対物レンズ直下の歪み制御装置を示す。直線偏光されたレーザー光 (532 nm) を同軸落射照明用のポートからスポット照射し、さらにフィルターポートに円偏光板と短波長カットフィルターを挿入する。これにより、試料からの発光の右回りと左回り、それぞれの円偏光成分のみの検出が可能である。歪みが刻々変化する薄膜からの発光強度を連続観察するために、高フレームレートを持ち波長感度が有利なモノクロタイプの CMOS カメラを用いる。実際の薄膜の振動は数 Hz から 10 Hz 程度を想定しており、CMOS カメラの高速なフレームレート (170 fps) により、歪みによる発光イメージの強度変化を高分解能で検出できる。次に、単層および複数層 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜を作製する。まず、シリコン基板の上に PVA 膜、さらに PMMA 膜をスピコートし、機械的剥離法により作製した h-BN をその上に転写する。同様の機械的剥離法により準備した MoS<sub>2</sub> 薄膜を顕微鏡下で、先ほどの h-BN 上に転写し、その後 PMMA 膜と PVA 膜を分離することにより作製する。



図(c) 液中振動歪み制御装置

(3) 最後に、角型開孔基板上に単層および複数層 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜を架橋化し、非一様な歪みを加えた系について、励起子発光を観測する。歪みの有無、あるいは周期的な変化による発光イメージの位相検波的手法により、室温での励起子ホール効果の観測に挑戦する。

### 4. 研究成果

(1) この研究の技術的核心である歪み制御法は、液体媒質中で架橋化した薄膜を振動させ、薄膜の上下面に生じる圧力差により薄膜面内の歪みを制御するという新しい方法である。そこで、初年度、歪み制御装置の製作、及び動作実験を行った。薄膜振動の駆動源として用いる圧電素子は水気を嫌うため、水槽となる試料空間と圧電素子を設置する空間を分離する必要がある。そのため、二つの空間をゴム板で分け、圧電素子の振動をゴム板と磁石を介して水槽中の薄膜試料に

伝達させる機構を考え、設計、製作した。観察窓となる液槽内の液面には、振動による液体表面の光の散乱を無くすため、ごく薄いガラス窓を配置した。次に、歪み制御法の実証実験として、箔歪みゲージを角型開孔基板に貼り付け、フッ素系不活性液体中に沈めたのち、振動源となる圧電素子の入力信号と、箔歪みゲージからの出力信号の比較を行った。その結果、1 Hz から 50 Hz までの周波数領域にわたり、入力信号に極めてよく追従する出力信号が検出された。また、入力信号が矩形波の場合、理論的予想に近い波形を歪みゲージから検出することができた(図(d))、三角波では異なっている(図(e))。これは、この実験では、あくまで歪みゲージ全体の歪み量を検出しており、開孔基板との貼り付け部分において、局所的に圧縮歪み加わるためだと考えられる。

(2) 液体中で振動する薄膜の微小領域(数 10  $\mu$  m 角程度)において、発光のイメージングを行う顕微鏡装置の開発を行った。具体的には、最大倍率 3,500 倍を有する市販の顕微鏡システムと高フレームレートで録画でき、かつ波長感度が有利なモノクロタイプの CMOS カメラを組み合わせ、本来、同軸落射照明用に設計されたポートを改造し、半導体レーザーを励起光として薄膜直上からスポット入射できるようにした。また、直線偏光板と合わせて用いることでレーザー光の円偏光特性を瞬時に切り替えられる半波長液晶リターダを導入し、接眼レンズ直下に励起光成分を除去できるノッチフィルタを組み込むことで、歪みの時間変調と円偏光特性の時間変調の両位相検出による発光スペクトルの高感度測定を可能にするシステムを完成させた。薄膜を振動させる媒体としては、励起・発光の波長帯域における透明度が高く、かつ薄膜試料を振動させる動力源として用いる圧電素子等の電子機器に影響を与えないフッ素系不活性液体を用いることとした。また、試料プールへのフッ素系不活性液体の注入と排出の際に、液の流れや液面変化の際の表面張力の影響で、薄膜へダメージ加わる可能性があり、送液スピードを制御する必要が出てきた。そこで、脈動がなく、かつ送液スピードと液量を電子制御できる精密ダイヤフラムポンプを導入し、四方バルブを組み合わせることで液体の注入・排出を簡単に切り替えられるようにした。

(3) 単層および複数層 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜試料の作製を行った。まず開孔幅の異なるいくつかの角型開孔基板を用意し、ガラス基板上に PMMA をスピンコートし、その上に機械的剥離法によりテープ上に作製された h-BN 薄膜を転写した。さらに、同様の機械的剥離法により MoS<sub>2</sub> 薄膜を転写し、最後にガラス基板から剥離し、開孔基板上に転写することにより、架橋化された MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜を作製した。次にこの薄膜試料をフッ素系不活性液体中に沈め、基板を薄膜に垂直に振動させることにより、面内に非一様な歪みを生じさせることに成功した。また、薄膜からの発光を検出すべく、半導体レーザーを励起光に用い、撮像素子である CMOS カメラ直前に励起光成分のみカットするノッチフィルタを挿入することにより、発光成分のみを観察できるよう改良した。さらに、レーザー光の左右円偏光成分を瞬時に変化・制御できる半波長液晶可変リターダを導入し、非一様歪みによるポテンシャル勾配に駆動された励起子が、左右円偏光成分に分離、拡散したのち再結合するいわゆる励起子ホール効果を観測するための装置を完成させた。そして最後に、これらの装置を用い、歪みの時間変化、あるいは励起光の円偏光成分の周期的な変化による発光イメージの位相検波的

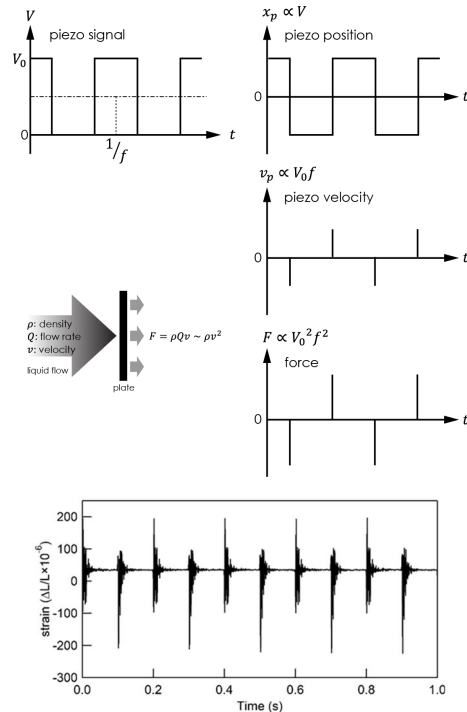


図 (d) ピエゾ入力信号 (矩形波) と 10Hz における歪みゲージの出力信号

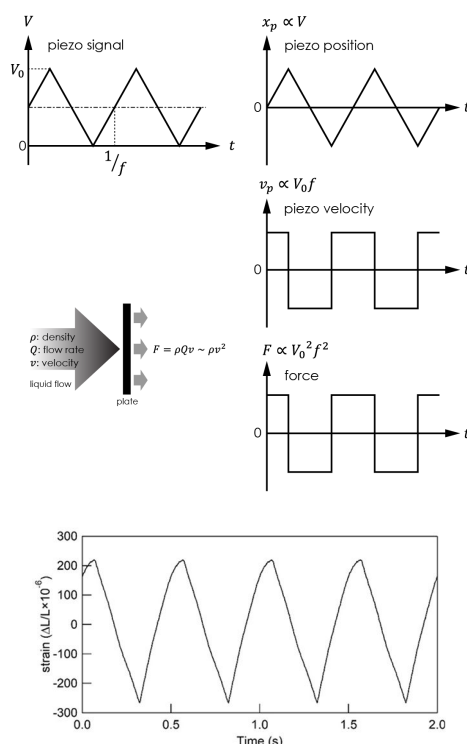
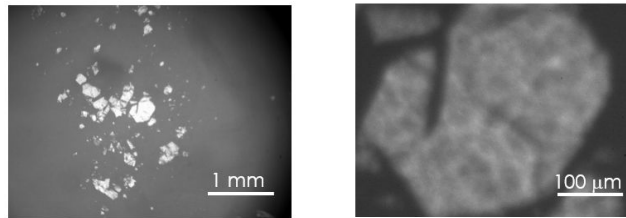
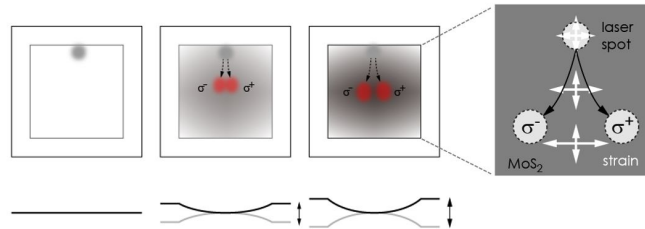


図 (e) ピエゾ入力信号 (三角波) と 2Hz における歪みゲージの出力信号

手法により、室温での励起子ホール効果の観測を試みた。しかしながら、現時点において、単層 MoS<sub>2</sub> 薄膜からの明確な発光を検出するには至っていない。図(g)に、角型開孔基板に架橋化された単層 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜と、振動により薄膜面内に生じる非一様歪み、さらにレーザーによる励起、生成された励起子が非一様歪みによって生じるポテンシャル勾配により駆動・拡散する過程でスピントラップ効果を起こし、左右円偏光成分に分離、拡散したのち再結合する様子を模式的に示している。今後も引き続き、転写方法や材料を見直すなど、さらなる良質な単層試料の作製を行い、室温での励起子ホール効果の観測に挑戦していきたい。さらに、液中振動法という新しい歪み制御技術を様々な薄膜の研究にも役立てていきたいと考えている。



図(f) フッ素系不活性液体中にある架橋 MoS<sub>2</sub>/h-BN/PMMA 薄膜の顕微鏡像



図(g) 液中振動により発生する薄膜の歪みと予想される励起子ホール効果

<引用文献>

- T. Li and G. Galli, J. Phys. Chem. C 111, 16192 (2007).
- K. F. Mak et al., Phys. Rev. Lett. 105 136805 (2010).
- A. C-Gomez et al., Nano Lett. 13, 5361 (2013).
- 恩河大 等, 「単層 MoS<sub>2</sub>における励起子輸送現象」, 日本物理学会 2016 年秋季大会 15aAM-2.
- H. J. Conley et al., Nano Lett. 13, 3626 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田縁俊光、柏木聖生、内田和人、長田俊人
2. 発表標題 薄膜グラファイトの hBN カプセル化及び磁気抵抗測定
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田和人
2. 発表標題 液中振動法を用いた半導体薄膜の歪み制御下における顕微発光イメージング
3. 学会等名 応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 足立洋駿、佐藤光幸、内田和人、田縁俊光、長田俊人
2. 発表標題 ワイル半金属 WTe <sub>2</sub> 薄膜における量子振動の膜厚依存性
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 廣瀬康平、長田俊人、内田和人、田縁俊光、渡邊賢司、谷口尚、赤浜裕一
2. 発表標題 多層黒リン FET の磁気抵抗と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田縁俊光、内田和人、長田俊人
2. 発表標題 薄膜グラファイトにおけるゲート電圧の効果
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考