様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　６ 年　 ６ 月 ２４ 日現在

機関番号：３２６７８
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2021～2023
課題番号：２１Ｋ０４８１２

研究課題名（和文）電場誘起pn接合を利用した近赤外光放射する電流注入型円偏光発光素子の創製

研究課題名（英文）Fabrication of current-injected circularly polarized light emitting devices with near-infrared light emission based on electric-field-induced pn junctions

研究代表者
星　裕介（Yusuke, Hoshi）

東京都市大学・理工学部・准教授

研究者番号：７０７４８９６２

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、原子層積層構造を母材とした局所電場制御技術を利用することで、近赤外光放射する電流注入型発光素子を開発した。まず発光層となる二テルル化モリブデン(MoTe2)の大面積形成を目指し、数層MoTe2を化学的気相成長法、単層MoTe2を金剥離法で形成する技術を確立した。また、MoTe2を用いた局所電場制御技術によりエレクトロルミネッセンス素子が作製できることを示した。本手法が、原子層材料を用いたバレーフォトニクスデバイス創製に効果的であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義
電流注入型発光素子を開発する場合、３次元的な結晶構造からなる半導体では結晶中に不純物をドーピングしPN接合を形成する必要がある。本研究では、局所電場制御技術を利用することで二次元半導体中の任意の領域においてキャリア密度を変調することに成功しており、これにより不純物ドーピングせずにMoTe2を発光層とした電流注入型発光素子作製に成功している。本研究で確立した手法は、バレー自由度に由来した基礎物性調査やオプトエレクトロニクス素子開発への基盤技術となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, current-injected light emitting devices with near-infrared light emission was developed by using a local electric field control technique in heterostructures, which consist of atomically thin layered materials. First, we developed a technique to form large area molybdenum ditelluride (MoTe2), which acts as the active layer in the light emitting device, by using several layer MoTe2 by chemical vapor deposition and single layer MoTe2 by the gold mediated exfoliation. In addition, it has been shown that electroluminescent devices can be fabricated using a local electric field control technique with MoTe2. This method was found to be effective for the development of valley photonics devices using two dimensional materials.

研究分野：ナノ構造化学

キーワード：原子層　電流注入型発光素子　近赤外光

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

近年の原子層科学の急速な進展に伴い、原子層特有の様々な物理現象が明らかにされてきた。円偏光 EL 素子は、光情報通信、医療、3 次元ディスプレイといった広範な分野に適用可能な光電子素子である。これまで、光学フィルタ導入、高分子材料、スピン注入型発光ダイオードといった方法や材料で円偏光を実現してきた。一方、原子層物質の分野では、電場誘起により pn 接合を形成することで円偏光方向変調可能な EL 素子開発に成功しており、原子層物質に見られる特異的な性質を利用した光電子素子開発として注目を集めてきた[1,2]。しかし光情報通信を例にとると、従来の半導体原子層物質である遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)の多くは発光波長が可視光領域であり光伝送損失が大きい。このため、光通信波長帯(1000-1650 nm 程度)の近赤外光を放射する円偏光 EL 素子の開発が望まれている。

原子層材料として知られる 2H-$MoTe_2$ の単層は、(1)バンド端が K 点、K ’ 点に存在する直接遷移型半導体、(2)室温での励起子発光、(3)発光波長が 1150nm 程度で光通信波長帯といった特徴がある。またバンド構造は、強いスピン軌道相互作用の影響で伝導帯端と価電子帯端でスピン分裂している[3]。したがって、2H-$MoTe_2$ を用いて光電子素子を開発すれば、近赤外放射が可能な電流注入型円偏光発光素子開発ができるのではないかという着想に至った。

２．研究の目的

2H-$MoTe_2$ は、大気中で容易に酸化されることや、低温熱処理で結晶欠陥が生じるといった欠点があるため光電子素子作製が難しく、その研究報告例が少ない。一方、研究代表者は単層 2H-$MoTe_2$ の hBN 封止構造と熱処理を組み合わせることで、(1)ヘテロ界面不純物の除去、(2)熱的安定性の改善の両方が同時に実現でき、結晶構造が高品質化することを発見している[4]。そこで本研究では、代表者の経験に基づいたこの独自技術を活かし、高品質な単層 2H-$MoTe_2$ の hBN 封止構造を母材として、局所電場制御技術で形成する PN 接合を利用し近赤外光放射する EL 素子開発を行うことが目的である。

３．研究の方法

1~4 層の $MoTe_2$ と多層 hBN、多層グラファイトを Polydimethylsiloxane(PDMS)シート上に作製した。これらのフレークをドライ転写法で、300nm の SiO_2 膜を有する低抵抗 p^+-Si 基板上に連続的に転写することで図 1 に示す電流注入型発光素子構造を作製した[5]。バックゲート電極およびソース･ドレイン電極にはグラファイトを用いた。また、ゲート絶縁膜および、表面酸化の抑制を目的として $MoTe_2$ を六方晶窒化ホウ素で封止した。本研究では主にグラファイトバックゲート電極と、Si バックゲート電極に印加する電圧を操作することで、$MoTe_2$ 中のキャリア密度を変調し、PN 接合を形成した。$MoTe_2$ の層数を特定するためにフォトルミネッセンス(PL)測定、ラマン分光測定を用いた[5,6]。

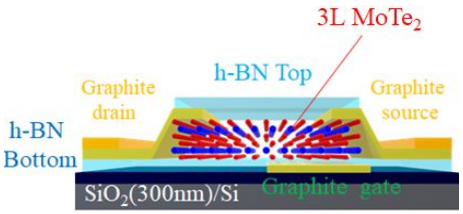

図 1. $MoTe_2$ を用いた電流注入型発光素子の概略図

４．研究成果

（１）局所電場制御技術で形成した PN 接合の電流電圧特性

グラファイトゲートおよび Si バックゲート電圧操作により $MoTe_2$ 内のキャリアを面内制御し、PN、NP、PP、NN 構造を形成し電流電圧特性を測定した結果を図 2(a)、2(b)に示す。電気的測定は、常に大気暴露した状態で室温において行った。両側が P ドープ(PP と表記、V_{Si} = -10 V、V_{Gr} = -3 V)の場合 I_d-V_d 曲線はほぼ線形になるが、N ドープ(NN と表記、V_{Si} = 10 V、V_{Gr} = 3 V)の場合、ショットキー特性を示した。これはグラファイト電極が P 型半導体に対して接触抵抗が低く、N 型半導体に対しては接触抵抗が高いことが起因している。PN 接合(V_{Si} = -10 V、V_{Gr} = 3 V)と NP 接合(V_{Si} = 10 V、V_{Gr} = -3 V)の場合、どちらにおいても明確な整流動作を示しているが、順方向電流の向きが逆転

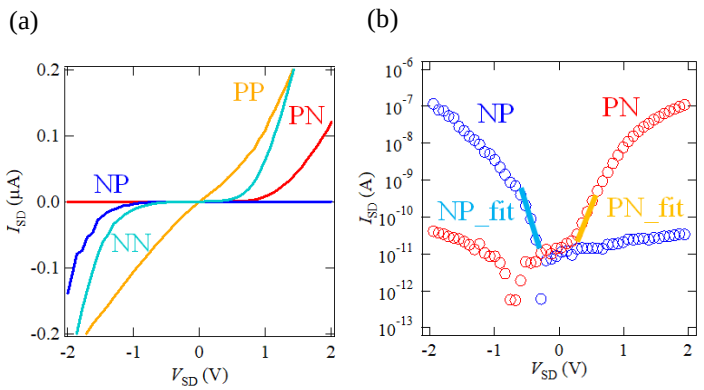

図 2(a) バックゲート電圧制御による 3L_$MoTe_2$ 面内 PN 接合の室温における電気特性。(b) PN(赤色の円)および NP(青色の円)接合の I_{ds}-V_{ds} 曲線の片対数プロット。

していることが分かる。これらの結果からバックゲート操作により $MoTe_2$ 中のキャリア密度を面内制御できていることを示している。整流動作をより解析するために、図 2(b)では PN と NP の I_d-V_d 曲線を、片対数スケールでプロットした。PN と NP 接合の場合、ダイオードの閾値はそれぞれ 0.28 V、-0.35 V であり、on/off 比はどちらも 10^4 程度である。順方向バイアス領域では、電流値が急激に立ち上がっている部分に対してフィッティングを行い、理想係数を導出した結果、1.7、1,8 を示した。理想係数がどちらも 2 付近であることから $MoTe_2$ 内部では再結合電流が支配的になっていることが分かる。

（２）$MoTe_2$ 電流注入型発光素子のエレクトロルミネッセンススペクトル

3 層 $MoTe_2$ を用いて作製した電流注入型発光素子においてバックゲート電圧操作により形成した PN、NP 接合に I_{ds} = ±0.6 μA を注入した結果、両方の場合において 1.06 eV 付近に EL 光を観測した。得られた EL スペクトルを図 3(a)、3(b)に示す。EL スペクトルをピークフィッティングした結果、三種類のピークに分離されることが分かった。このエレクトロルミネッセンスの性質を理解するために、3 層 $MoTe_2$ の PL スペクトルについても示す。一般的に、単層または数層 $MoTe_2$ では、光励起により生じる電子正孔対はクーロン相互作用により束縛状態となる励起子を形成するため、フォトルミネッセンススペクトルで見られる支配的な発光ピークは励起子発光再結合から生じているということが知られている[7]。したがって、EL と PL のスペクトルの形状が似ていることやピーク位置が同じであることは、電流注入により PN 接合内に生じた電子と正孔においても発光再結合する前に励起子を形成することを示している。さらに、残り二つのピークに関しても同様に、PL スペクトルと形状が類似していることから荷電励起子と束縛励起子に起因していると考えられる。また、PL と EL の両ピークは温度が下がることにより、格子振動が抑制されブルーシフトした。図 3(b)は EL 強度マッピングを示している。PN 接合界面だけでなく 3 層 $MoTe_2$ 全体で EL 光が生じていることが分かった。これらの結果は、電場誘起により形成される PN 接合においても従来のように電流注入により発光することを実証している。

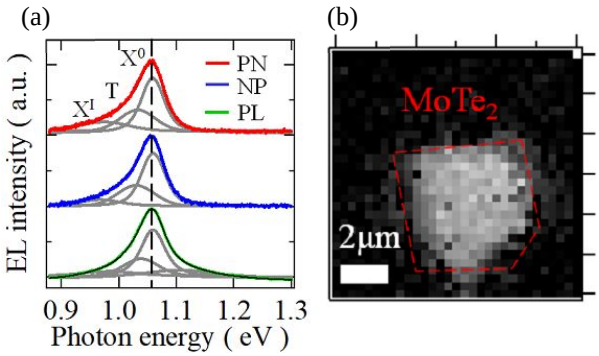

図 3(a) 注入電流±0.6μA の場合における EL スペクトル(PN 接合:赤、NP 接合:青)と PL(緑)スペクトル。(b) EL 強度の空間分布。破線は 3 層 $MoTe_2$ 領域を表している。

（３）$MoTe_2$ の EL スペクトルにおけるキャリア密度依存性

従来の Si や Ge に使用される不純物をドーピングして PN 接合を形成する方法とは違い、バックゲートによる PN、NP 接合はキャリア密度を細かに変化させることができる。そこで、チャネルのキャリア密度がエレクトロルミネッセンスに及ぼす影響を調べるために、バックゲート電圧操作による EL 強度の変化を調べた。図 4(a)に EL 強度のバックゲート電圧依存性を示す。I_{ds} = -0.6μA と V_{Gr}= -5 V (P ドープ)に固定し、V_{Si} = -10 ~ 15 V (P→N)と可変させている。V_{Si} = -10 ~ 2V の時は、V_{Si} の上昇にともない EL 強度が増大した。これは、$MoTe_2$ 全面に正孔がドーピングされた状態から、V_{Si} の上昇によりグラファイト電極以外の領域への電子の局所ドーピングにより面内 PN 接合が形成され、その PN 界面にて励起子発光再結合が起こったことを示している。また、ゲート電圧の高い高キャリア密度状態で形成される PN 接合領域では、キャリア密度の増大により EL 強度が減少していくことが分かった。同様の傾向は図 4(b)に示すように V_{Si} = 10 V (N ドープ)に固定し、V_{Gr} = -1~ -8V(N→P)と可変させた時にも見られていたため、EL 強度を高める最適な PN 接合のキャリア密度が存在することを示している。これは、キャリア密度の増大により自由キャリア吸収が増えるため、$MoTe_2$ から生じた EL 光が原子層積層構造中で多重反射することで、再吸収確率が増大したことに影響していると考えている[8]。

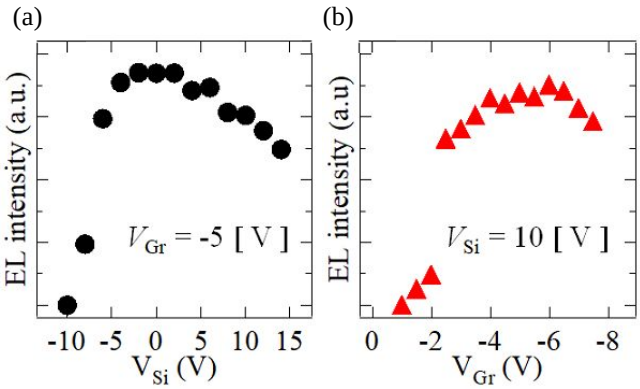

図 4 I_{ds} = -0.6 μA における EL 強度の(a)シリコンバックゲート依存性と(b)グラファイトバックゲート依存性。それぞれ V_{Gr} = -5V、V_{Si} = 10 V に固定している。

従来の不純物ドーピングにより形成する PN 接合を用いた光電子素子において、その性能向上

を目指すためには、性能を高める適切な構造パラメータを探索する必要がある。特にキャリア密度は不純物ドーピング密度を変化させる必要があるため、結晶成長時のドーピング量やイオン注入のドーズ量といったように、作製プロセス中で変化させなければならず、素子構造作製後に変化させることができない。一方、本研究のような局所電場制御技術を用いることで、素子構造を変化させず電気的制御のみでキャリア密度を変化させることができるため、光電子素子の基礎光学特性を調べるには非常に適している。また PN 接合および NP 接合といったように原子層物質内に加わる内部電界方向を反転させることができるため、バレーフォトニクス分野への応用にさらなる展開が期待できる。

参考文献

[1] Y.J. Zhang et al., Science **344**, 725 (2014).
[2] W. Yang et al., Nano Lett. **16**, 1560 (2016).
[3] N.R. Pradhan et al., ACS Nano **8**, 5911 (2014).
[4] S. Hayashida et al., ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 2739 (2020).
[5] M. Yamamoto et al., ACS Nano **4**, 3895 (2014).
[6] I.G. Lezama et al., Nano Lett. **15**, 2336 (2015).
[7] J. Yang et al., ACS Nano **9**, 6603 (2015).
[8] D.-H. Lien et al., Nano Lett. **15**, 1356 (2015).

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

１．著者名 Shuto Muranaka, Satoshi Nogamida, Kosuke O. Hara, Kentarou Sawano, Yusuke Hoshi	４．巻 13
２．論文標題 Tellurium nanosheets with structural anisotropy formed from defective MoTe2 multilayers	５．発行年 2023年
３．雑誌名 AIP Advances	６．最初と最後の頁 075219-1-5
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0155417	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

〔学会発表〕　計22件（うち招待講演　0件／うち国際学会　10件）

１．発表者名 滋野博史，山村陸斗，渡邊賢司，谷口尚，星裕介
２．発表標題 熱処理による単層2H-MoTe2チャネルFETの電気的特性への影響
３．学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
４．発表年 2024年

１．発表者名 村中柊都，野上田聖，原康祐，澤野憲太郎，星裕介
２．発表標題 Arイオン注入した多層MoTe2の熱処理によるテルルナノシート形成
３．学会等名 第29回電子デバイス界面テクノロジー研究会
４．発表年 2024年

１．発表者名 山村陸斗，渡邊賢司，谷口尚，星裕介
２．発表標題 金剥離法で作製した単層MoTe2の大気暴露による結晶性劣化
３．学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
４．発表年 2023年

１．発表者名
NaClをアシスト剤として利用したMoO3薄膜のテルル化によるMoTe2成長

２．発表標題
村中柊都，桐原芳治，保井晃，野平博司，星裕介

３．学会等名
第84回応用物理学会秋季学術講演会

４．発表年
2023年

１．発表者名
R. Yamamura, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Hoshi

２．発表標題
Crystal quality of MoTe2 monolayer fabricated by gold-mediated exfoliation and its electrical properties

３．学会等名
2023 International Workshop on Dielectric Thin Films For Future Electron Devices - Science and Technology -（国際学会）

４．発表年
2023年

１．発表者名
S. Muranaka, S. Nogamida, K.O. Hara, K. Sawano, Y. Hoshi

２．発表標題
Formation of a tellurium nanosheet with structural anisotropy by annealing defective MoTe2 multilayers

３．学会等名
The 65th Fullerens-Nanotubes-Graphene General Symposium（国際学会）

４．発表年
2023年

１．発表者名
Y. Odagiri, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Hoshi

２．発表標題
Effect of thermal treatment on electrical properties of hBN-encapsulated MoTe2

３．学会等名
European Materials Research Society 2022 Spring meeting（国際学会）

４．発表年
2022年

１．発表者名
C. Chiba, S. Sugawara, E. Kitayoshi, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Sawano, H. Fujita, Y. Hoshi

２．発表標題
Piezoelectricity of the hBN/1L-MoS2 heterostructure membrane

３．学会等名
2022 International Conference on Solid State Devices and Materials（国際学会）

４．発表年
2022年

１．発表者名
村中柊都，小田切優真，星裕介

２．発表標題
CVD成長により作製した多層MoTe2の結晶構造評価

３．学会等名
第84回応用物理学会秋季学術講演会

４．発表年
2022年

１．発表者名
山村陸斗，山勢海里，渡邊賢司，谷口尚，星裕介

２．発表標題
金離法で作製した大面積な単層 MoTe2構造の光学特性

３．学会等名
第84回応用物理学会秋季学術講演会

４．発表年
2022年

１．発表者名
村中柊都，小田切優真，星裕介

２．発表標題
Phase control in MoTe2 crystals by tellurization of thermally oxidized molybdenum thin films

３．学会等名
第41回電子材料シンポジウム

４．発表年
2022年

１．発表者名
村中柊都，星裕介

２．発表標題
MoO3薄膜のTe化による多層MoTe2の相転移制御

３．学会等名
第70回応用物理学会春季学術講演会

４．発表年
2023年

１．発表者名
岩熊高志，星裕介

２．発表標題
二軸歪み単層遷移金属ダイカルコゲナイドの光学特性

３．学会等名
第70回応用物理学会春季学術講演会

４．発表年
2023年

１．発表者名
Satoshi Nogamida, Shunya Hayashida, Kousuke O Hara, Kentarou Sawano, Yusuke Hoshi

２．発表標題
Investigation of a defect-assisted-metal formed by annealing MoTe2 crystals with Ar ion implantation

３．学会等名
European Materials Research Society 2021 Spring Meeting（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Yusuke Hoshi, Shunya Hayashida, Satoshi Nogamida, Kentarou Sawano, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi

２．発表標題
Influences of thermal treatment on crystal quality of semiconducting MoTe2 monolayers encapsulated by hexagonal boron nitrides

３．学会等名
European Materials Research Society 2021 Spring Meeting（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Kairi Yamase, Shunya Hayashida, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kentarou Sawano, Yusuke Hoshi

２．発表標題
Electroluminescence from hBN-encapsulated bilayer MoTe2 by dual back-gate voltage modulation

３．学会等名
Compound Semiconductor Week 2021（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Yuma Odagiri, Shunya Hayashida, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yusuke Hoshi

２．発表標題
Effects of hBN thickness on light outcoupling from hBN-encapsulated TMDC monolayers

３．学会等名
2021 International Conference on Solid State Devices and Materials（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Kairi Yamase, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Yusuke Hoshi

２．発表標題
Layer number dependence of electroluminescence from MoTe2 p-n junction formed by dual back-gate voltage modulation

３．学会等名
Graphene week 2021（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Yusuke Hoshi, Yuma Odagiri, Shunya Hayashida, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Kentarou Sawano

２．発表標題
Improvement of Electrical Properties in hBN-encapsulated MoTe2 Monolayers by Thermal Anneal

３．学会等名
International symposium on novel materials and quantum technologies (ISNTT) 2021（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
山勢海里，林田隼弥，渡邊賢司，谷口尚，星裕介

２．発表標題
デュアルバックゲート電圧変調によるMoTe2面内PN接合の発光ダイオード

３．学会等名
第82回応用物理学会秋季学術講演会

４．発表年
2021年

１．発表者名
山勢海里，渡邊賢司，谷口尚，星裕介

２．発表標題
3層MoTe2面内PN接合のキャリア密度変調によるEL強度変化

３．学会等名
第69回応用物理学会春季学術講演会

４．発表年
2022年

１．発表者名
小田切優真，渡邊賢司，谷口尚，星裕介

２．発表標題
MoTe2/hBN積層構造の熱処理による電気特性への影響

３．学会等名
第69回応用物理学会春季学術講演会

４．発表年
2022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
研究分担者	石川　亮佑 (Ishikawa Ryousuke) (50637064)	東京都市大学・理工学部・教授 (32678)	

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関