

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18930

研究課題名（和文）二次元半導体を母体とした単一光子光源の開発

研究課題名（英文）Single photon sources based on two-dimensional semiconductors

研究代表者

北浦 良（Kitaura, Ryo）

名古屋大学・理学研究科・特任准教授

研究者番号：50394903

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二次元半導体へ発光中心を制御して埋め込む手法を開発した。たとえば、WSe₂およびMoSe₂にそれぞれWやMoを置換して入れ込むことに成功するとともに、結晶成長法を用いてナノスケールのゼロ次元局所構造を二次元結晶に直接埋め込むことにも成功した。作製した試料の光学特性を詳細に調べたところ、母構造には見られない新たな光学遷移が現れ、これらは埋め込んだ発光中心に由来する光学遷移であると考えられる。この研究を通して、二次元半導体に基づく単一光子光源の開発の基盤となる材料技術を開発することに成功したため、今後のさらなる検討が速やかにすすむことが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元半導体に元素をドーピングする技術は、バルク半導体と比して立ち遅れている。本研究で開発した手法は、発光中心の埋込を通じた単一光子光源の実現へとつながるのみならず、二次元半導体を用いたナノデバイス作製の基本技術となる可能性を秘めたものである。また、二次元半導体にナノスケール局所構造を直接埋め込む手法はまったく新規なものであり、単一光子光源にとどまらず幅広い量子機能の発現にもつながると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a method to control and embed luminescent centers into two-dimensional semiconductors. For example, we succeeded in substituting W and Mo into WSe₂ and MoSe₂, respectively, and directly embedding zero-dimensional local structures into two-dimensional crystals using a crystal growth method. By examining the optical properties of the fabricated samples in detail, we found that new optical transitions that were not observed in the parent structure appeared, and these are considered to be optical transitions derived from the embedded luminescent centers. Through this study, we succeeded in developing material technology that serves as the foundation for developing single-photon sources based on two-dimensional semiconductors, and further investigation is expected to proceed quickly in the future.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：二次元半導体 結晶成長 光物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1 パルス中に含まれる光子が1個に制限された単一光子発光源(SPE)は、量子力学基礎に関する研究や量子暗号通信の実現に不可欠である。とくに、量子暗号通信の実現には、「高輝度・室温動作・光ファイバー低損失波長帯(1.0~1.6 μm)」を併せ持った SPE が必要となる。これまでに、ダイヤモンド NV 中心や化合物半導体量子ドット(*Nat. Photo.* 10, 631 (2016)、近年ではカーボンナノチューブ (*Nat. Mater.* 17 633 (2018)) などで SPE が報告されているものの、いまだに上記した3つのポイント全てを満たす SPE を制御して作り出すことは極めて困難である。この現状を打破するためには、新材料の積極的な導入が必要である。

新材料として大きなポテンシャルを秘めているのが、一群の二次元半導体(遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)など、図1)である。二次元半導体は、巨大な励起子結合エネルギー(電子と正孔の結合エネルギー、数百 meV 程度)をもち室温で安定した励起子発光を示すことに加え、カルコゲナイドを始めとして多彩な物質群が存在し、その光学バンドギャップは可視~通信波長帯をカバーしている。さらに、いくつかの系で100%に近い量子効率が報告されている(*Science* 364, 468 (2019)など)。これら二次元半導体の著しい特長を活かせば、高輝度・室温動作・低損失波長帯動作を兼ね備えた新しい SPE を実現できると期待できる。

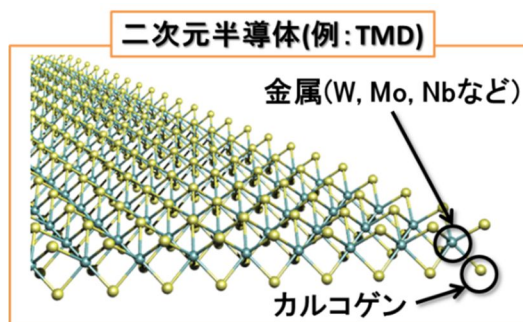


図1. 二次元半導体の構造モデル図(TMDを始めとして数十種類にもおよぶさまざまな物質が存在する)、厚さ0.7nmの極薄半導体である。

2. 研究の目的

TMDに基づく新規SPEの開発には、TMDに局在した発光中心を作り込む材料技術が必要不可欠となる。本研究では、種々のTMDを対象に制御して局在状態を埋め込む技術開発を中心に据えつつ、室温・極低温顕微発光分光を行い、TMDのSPEとしてのポテンシャルを探ることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では申請者が開発した独自技術(1)自在原子置換法、および(2)先端薄膜成長法を用いたナノ構造作製の両者を活用して、二次元結晶中に局在状態を作り込む。以下、それぞれについて簡潔に述べる。

- (1) 申請者は、~1 eV程度の低い運動エネルギーをもつ原子ビームを照射するという新手法で、二次元物質にNbなどの異原子を導入できることを見出した(*ACS Nano* 2021)。これは、結晶成長時にドーパントを混ぜ込む方法とは異なり、すでに基板上にある二次元材料を対象に、後から異原子を任意の量導入することができる。現在までに、 WSe_2 へNbを3-8%程度導入できることを確認している。
- (2) 有機金属化学気相成長法を用いることで、二次元半導体中にナノスケールの1次元構造を埋め込むことに成功している(*arXiv* 10.48550/*arXiv*.2208.12696)。この手法をナノスケールのゼロ次元構造へと発展させることで、複数原子からなるナノスケールの発光中心を作り込むことを試みる。

本研究では、(1)、(2)の方法を用いた試料作製法の開発を軸に研究を進め、研究の後半からは極低温顕微発光分光および発光寿命測定による発光特性の理解を通して、将来のTMDを用いたSPE開発の礎を築く。

4. 研究成果

MoSe_2 および WSe_2 の両者について、種々のドーパントを導入した試料の作製を行った。ドーパントとして試したのはW, Mo, Ti, Crなどである。これまでに、NbおよびReについては実績があったが、同様の手法がそれ以外のドーパントに適用できるかどうかは不明であった。W, Mo, Ti, Crともに、原子ビームの生成と試料への照射は問題なく実行可能であったが、TiおよびCrは二次元格子中に取り込まれることがなく、結晶上に堆積するのみであった。原子ビーム照射によるドーピングには、高融点の重原子であることが有利であり、これは原子が二次元格子に取り込まれるためには、二次元結晶に衝突する際にある程度の運動量が必要であることを示唆している。

ドーピングに成功したMoについて第一原理計算を行ったところ、 WSe_2 にMoを導入するこ

とで、Mo サイト周りに数十 meV 程度の励起子に対する閉じ込めポテンシャルができることがわかった（右図）。ただし、Mo 単原子では閉じ込めポテンシャルはほぼ形成されず、2 原子以上のクラスター形成が閉じ込めには必要となる。Mo をドーピングした試料を用いた極低温における発光スペクトルには、低エネルギー領域 (1.4-1.5 eV 付近) に Mo をドーピングしていない試料には見られない新たな発光ピークが現れた。ただし、ピークの半値幅は大きく SPE 特有のシャープな発光ピークとは異なる。第一原理計算では、ドーピングされた Mo のクラスターサイズによって閉じ込めポテンシャルの深さが変わることが示唆されており、導入された Mo がランダムに種々の大きさのクラスターを形成したことがブロードな発光ピークが得られた一因ではないかと考えている。

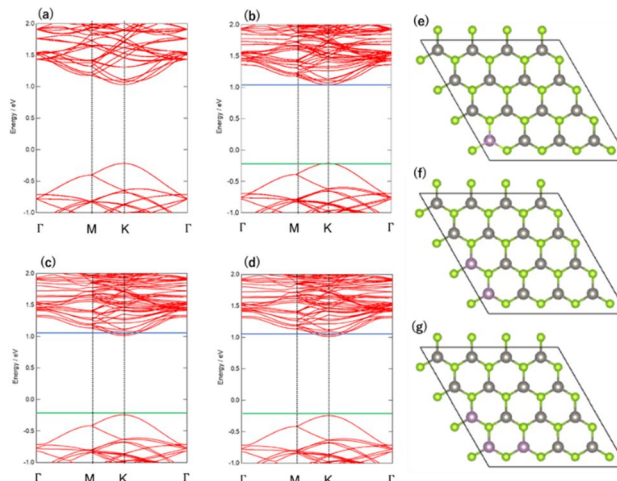


図 2 (a) $W_{16}Se_{32}$ のバンド構造、(b) $MoW_{15}Se_{32}$ のバンド構造、(c) $Mo_2W_{14}Se_{32}$ のバンド構造、(d) $Mo_3W_{13}Se_{32}$ のバンド構造、(e)~(g) (b)~(d)の簡易分子モデル

(2)について
結晶成長で作製した二次元ナノ構造（0-1 次元構造が埋め込まれたもの）についても検討を進めた。図 3 に 10 K で測定した発光スペクトルを示す。図から明らかとなっており、スペクトルには 1.4-1.5 eV に明瞭なピーク構造が見られる。これらは、母構造にはないものであり、二次元構造に埋め込まれた局所構造に由来するものと考えられる。局所構造のサイズは結晶成長によって自在に変更可能であることから、この系はバンド構造のチューナビリティーの高い単一光子光源となる可能性がある。

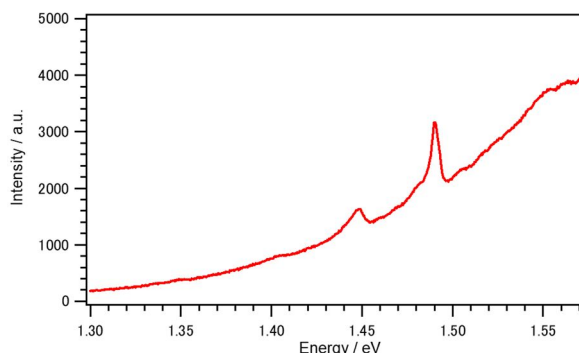


図 3. ゼロ次元構造を埋め込んだ二次元構造体の 10 K における発光スペクトル

まとめ

本研究では、はじめに独自に開発した二次元半導体への不純物ドーピング法(*ACS Nano* 2021)を拡張し、種々の二次元半導体へ不純物を制御してドーピングする技術を開発した。その結果、 WSe_2 および $MoSe_2$ を対象に $W(MoSe_2 \text{ へ})$, $Mo(WSe_2 \text{ へ})$ について、置換ドーピングが可能であることが明らかとなった。なお、Ti, Cr などの軽元素はドーピングが確認できなかったことから、我々が用いた原子ビーム照射による方法では、原子番号の大きな原子がもつある程度大きな運動量が、原子の置換ドーピングに重要な要素であることがわかった。また、 WSe_2 に Mo を微量ドーピングした試料について極低温発光分光をおこなったところ、通常の励起子共鳴に加えて低エネルギーにブロードなピークを観測した。これらは、ドーピングしていない試料にはなかったことから、不純物ドーピングによって導入されたギャップ内準位に由来するものと考えられる。さらに、局所構造を埋め込んだ二次元結晶からも、母構造にはない光学遷移が現れることを明らかとした。今回実施した測定は両者とも 10 K までであったが、より低温にすることで局在準位に特徴的な鋭い遷移が見られる可能性がある。上記の研究を通して、二次元半導体に基づく単一光子光源の開発の基盤を整えることができた。今後は、光子相関測定を始めとするより詳細な測定を通して、単一光子発光の確たる証拠を押しさえつつさらなる検討を進めていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S Zhao, R Kitaura, P Moon, M Koshino, F Wang	4. 巻 9
2. 論文標題 Interlayer Interactions in 1D Van der Waals Moire Superlattices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2103460
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/advs.202103460	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 K Hisama, Y Gao, M Maruyama, R Kitaura, S Okada	4. 巻 61
2. 論文標題 Continuous Fermi level tuning of Nb-doped WSe2 under an external electric field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 15002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac3726	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M Umeda, N Higashitarumizu, R Kitaura, T Nishimura, K Nagashio	4. 巻 14
2. 論文標題 Identification of the position of piezoelectric polarization at the MoS2/metal interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 125002
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1882-0786/ac3d1f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuya Murai, Shaochun Zhang, Takato Hotta, Zheng Liu, Takahiko Endo, Hiroshi Shimizu, Yasumitsu Miyata, Toshifumi Irisawa, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Susumu Okada, Hiroyuki Mogi, Tomohiro Sato, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ruben Canton-Vitoria, Ryo Kitaura	4. 巻 15
2. 論文標題 Versatile Post-Doping toward Two-Dimensional Semiconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS nano	6. 最初と最後の頁 1925-19232
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.1c04584	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K Saito, M Okada, R Kitaura, H Kishida, T Koyama	4. 巻 103
2. 論文標題 Femtosecond photoluminescence from monolayer MoSe ₂ : Time-domain study on exciton diffusion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L201401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.L201401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 北浦良
2. 発表標題 二次元系をベースとした混合次元系への展開
3. 学会等名 第16回酸化グラフェン研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 An exploration of mix-dimensional structures
3. 学会等名 the International Workshop on Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 An exploration of mix-dimensional systems
3. 学会等名 MANA Special Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 Two-dimensional ultrathin lateral heterostructures
3. 学会等名 The 11th A3 symposium on emerging materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------