

山梨県若手研究者奨励事業 研究成果報告書

所属機関 千葉大学
職名・氏名 博士後期課程・梶野祐人

1 研究テーマ

基板表面構造による周期的ナノクーロン変調を用いた単原子層超格子

2 研究の背景・目的

2004年に原子一個分の厚みを持つ単原子層物質、グラフェンが作製され、そのユニークな物性が報告されて以降、この二次元単層物質の研究が精力的に行われている。中でも、二硫化モリブデン: MoS_2 に代表される遷移金属ダイカルコゲナイド: TMDCs 単層膜(図1参照)は、可視光域に直接バンドギャップを持つ理想的な二次元半導体である。

単原子層物質の高い比表面積に由来して、周囲の環境によってその性質を自由に制御することが可能である。例えば、図2に示すように、物質内の電子と正孔がクーロン力で束縛した状態である励起子に働く電気力線(破線)は単原子層外部に飛び出すため、周囲物質によって実効的な誘電率が変化する。従って、外部から空間的な周期変調を加えることで、超極薄半導体超格子(図3参照)が形成され、それに由来し

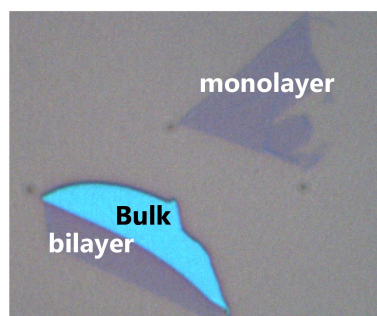


図1 MoS_2 単層膜、二層膜、複数層膜の光学顕微鏡像

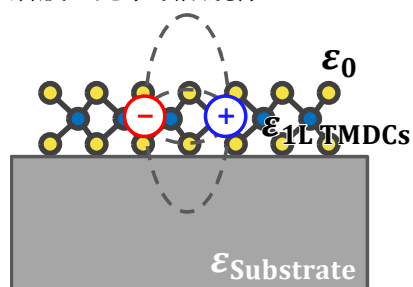


図2 単原子層物質における電子-正孔間クーロン相互作用の模式図、電気力線(破線)が単層外部に飛び出すため、周囲の誘電率によりクーロン力の制御が可能。

た新規な光物理現象の発現が期待される。このような超格子実現のためには、外部環境である基板と単原子層界面における相互作用を理解することが必要不可欠である。しかしながら、基板の誘電率や表面の終端状態、ラフネスなどの様々な要因で変化する基板-単原子層間の相互作用を、包括的に理解するには未だ至っていない。申請者はこれまでに、単原子層周囲の誘電率を幅広く ($\epsilon_{\text{substrate}} = 3 \sim 100$) かつ系統的に変化させることで、基板誘電率に依存した光学特性変化について極低温下における顕微分光測定から詳細に研究を行ってきた。その結果、周囲誘電率の増加に伴う(つまり、クーロン力の制御による)バンドギャップエネルギーの巨大な (~ 100 meV) 変化を実証し、その物理機構を明らかにした[1,2]。この大きな変化は、周囲の誘電環境を精緻に制御することで、超格子構造を形成することが可能であることを示唆する。そこで本研究では、基板の表面ナノ構造に起因した単原子層物質の物性制御機構を明らかにする。基板表面の凹凸構造は、単原子層と基板間の距離を変化させることで局所的な遮蔽効果を増減させるだけでなく、単層膜に歪みを生じさせることでその物性を变化させる。そのため、ナノメートルオーダーのラフネスに起因した単原子層物質における光学特性変化の物理的な起源を解明すると共に、周期的なクーロン変調を用いた単原子層横方向超格子の実証を目指す。加えて、その超格子構造に由来した新規物性開拓にも着手する。

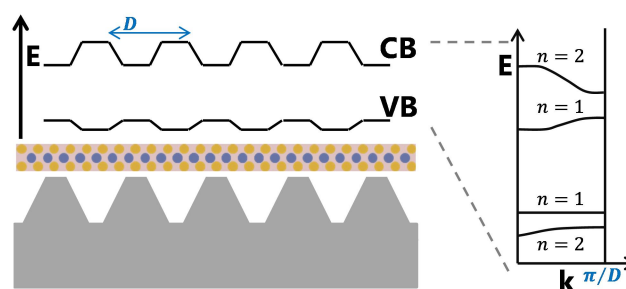


図3 周期 D の凹凸を持つ表面ナノ構造基板上単原子層物質の局所的なバンド変調による横方向の超格子構造及びミニバンド(右図)

3 研究の方法

本研究では、単原子層超格子実現のために必要となる、基板誘電率や表面の終端状態、ラフネスなどによる単原子層光学特性の自在な制御手法を確立し、表面ナノ構造基板を用いた超格子構造を実証する。そのため、以下の三項目について研究を行った。

① 基板構造に依存した光学特性変化の物理的な起源解明

基板誘電率による遮蔽効果に起因して単原子層物質の光学特性は大きく変化する。この物性制御手法をさらに発展させ、超格子構造の実現や多彩な分野へ

の応用展開を目指すためには、物性変化の物理的機構をより詳細に理解することが重要である。特に、基板表面の終端状態や凹凸構造に由来した実効誘電率変化や単原子層物質への歪み印加による局所空間的な物性変化を明らかにする必要がある。そのため、極低温下での測定や時間分解計測と組み合わせた空間分解分光測定を行う。特に、単原子層物質への強い影響が報告されている基板表面のラフネスに起因した光学特性変化の物理的な起源を明らかにした。

② 表面ナノ構造基板を用いた単原子層超格子の作製

基板表面構造を利用して単層膜への周期的なポテンシャル変調を形成する。そのため、自己組織化などの複数の手法による表面ナノ構造の作製を行うと同時に、基板表面の形状を評価する。これらの基板上へ単原子層物質を作製し、その物性を詳細に調べることで、ナノメートルスケールの微小な凹凸構造に対するポテンシャル変動についての知見を得ることが出来ると期待される。変調周期や遮蔽効果に起因したバンドギャップ制御によって井戸層と障壁層のポテンシャルレベルを自在に操ることで、任意の単原子層超格子の作製に取り組んだ。

③ 周期的ナノクーロン変調によるミニバンド形成の実証

上記で確立した技術や知見を基に、クーロン遮蔽効果を用いた面内方向へのナノ周期ポテンシャル：横方向超格子(図 3)を作製し、超格子構造特有の光物理(ミニバンド形成やブロッホ振動など)の研究を行った。

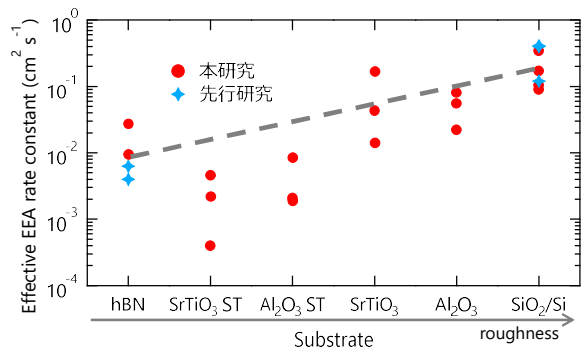


図 4 基板表面のラフネスに依存した EEA レート定数の変化

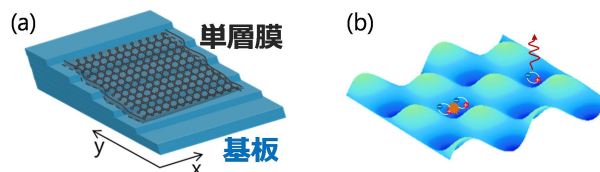


図 5 (a)ステップアンドテラス基板上に作製された単層膜及び(b)誘起した周围的なポテンシャル変動の模式図

4 研究の成果

① 基板表面ラフネスの違いに起因して単原子層における励起子二体の衝突に伴う無輻射再結合過程である非線形緩和過程(励起子-励起子消滅: EEA)が著しく変化することを観測し、その起源を基板表面の凹凸構造に由来した単原子層

物質の空間的にランダムなポテンシャル変動であると推測した(図4)。また、原子レベルでフラットなテラス構造と単一セル高さのステップ構造からなるステップアンドテラス基板の上に単原子層を作製することで(図5a参照)、励起子密度の変化に対して従来とは異なる振る舞いを示す非線形緩和ダイナミクスが現れることを発見した。この特徴的な緩和過程について、新しいモデルを提案することでその現象を良く再現し、周期的なポテンシャル変動(図5b)がその要因であると結論付けた[3]。

② ナノ構造周期の異なる基板について、高分解能で試料表面形状を測定することが可能な原子間力顕微鏡: AFM を用いて、その形状を 0.1 nm オーダーの精度で評価した(図6)。精緻に評価した周期構造を持つ基板の上に単原子層を作製し、光学特性変化から超格子構造の実証を試みた。その結果、励起子ダイナミクスにおいて数十～数百ナノメートルの周期サイズに起因した物理機構の変化を観測した。一方で、超格子構造である十分な証拠は得られなかった。数値計算による予測から超格子構造が実現できていない原因として、周期間隔が長く隣り合う井戸層間の干渉が生じていないことが考えられる。そのため、より短い周期での空間変調を可能にするために、試料構造の更なる改良もしくは別の手段の応用が必要不可欠である。

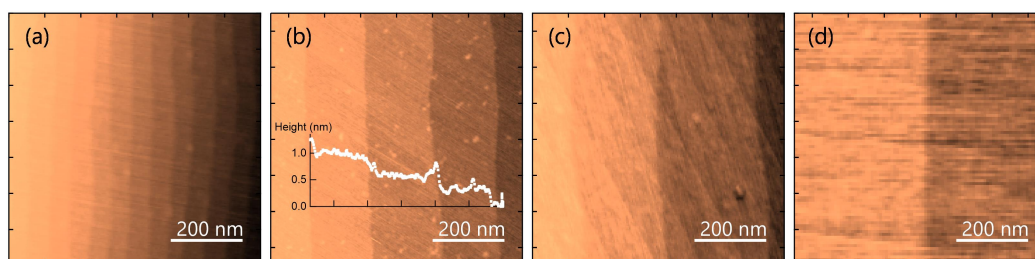


図6 (a)50 nm、(b)150 nm、(c)250 nm、(d)500 nm 周期のステップ構造を持つ基板表面トポ像。(b)の挿入図は高さの断面形状。

③ 4.2 と同様に、超格子構造特有の光物理については観測できなかった。そのため、前述したような超格子構造実現に向けた取り組みを進める。また同時に、試料の周期構造に対して応答する分光測定法(例えば、直線偏光分解測定や表面プラズモン増強など)による試料構造の評価を並行して行い、周期構造基板の上の単原子層における物性変化についての知見を深めていく。

5 今後の展望

本研究において、基板表面と単原子層界面のラフネスの大きさやランダムネスに起因した物性変化が明らかになった。このことは、基板表面の凹凸構造を用いて、単原子層物質の光学特性を制御できることを示唆する。しかしながら、超格子構造が実現するようなナノメートルオーダーの周期変調を単原子層物質に印加することはできておらず、より微細かつ精密なナノ周期構造基板の開発が必要である。そのため今後は、複数の顕微分光手法と組み合わせた試料構造の評価と同時に、異なる基板材料や周期構造作製手法等について検討していく予定である。

6 研究成果の発信方法

本研究の成果は、arXiv に投稿し、国際学術誌において現在査読中である[3]。また、研究室 HP にて研究成果を公表すると共に、今後の研究成果と合わせ国内外の学術会議での発表を行う予定である。

- [1] Y. Kajino, K. Oto, and Y. Yamada, “Modification of optical properties in monolayer WS₂ on dielectric substrates by Coulomb engineering,” *J. Phys. Chem. C* **123**, 14097 (2019).
- [2] Y. Kajino, M. Arai, K. Oto and Y. Yamada, “Dielectric screening effect on exciton resonance energy in monolayer WS₂ on SiO₂/Si substrate”, *Journal of Physics: Conf. Series* **1220**, 012035 (2019).
- [3] Y. Kajino, K. Sakanashi, N. Aoki, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Oto, and Y. Yamada, “Quantized Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer WS₂ on SrTiO₃ Substrates with Atomically Flat Terraces”, arXiv:2010.07658.