



岡山大学記者クラブ

文部科学記者会

科学記者会

御中

令和5年5月12日

岡山大学

## ヤーヌス構造をもつ二次元半導体の生成と生成過程の解析に成功 ～二次元半導体の新しいデバイス応用展開に期待～

### ◆発表のポイント

- ・原子レベル厚みの半導体材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC)<sup>(1)</sup> のヤーヌス構造<sup>(2)</sup> (ヤーヌス TMDC) の生成に成功しました。
- ・プラズマ<sup>(3)</sup> による原子置換法を利用して、ヤーヌス TMDC の生成過程を詳しく調べました。
- ・ヤーヌス TMDC の特性の制御により、TMDC の新しいデバイス応用展開に大きく寄与します。

劉怡君 (研究当時 岡山大学大学院自然科学研究科博士前期課程2年、現東京大学 大学院生) と岡山大学学術研究院環境生命自然科学学域の鈴木弘朗助教、鶴田健二教授、林靖彦教授、研究推進機構の中野知佑サイテックコーディネーター、三澤賢明 (研究当時 岡山大学学術研究院自然科学学域 助教、現福岡工業大学 助教) らの研究グループは、原子レベルに薄い半導体材料 (遷移金属ダイカルコゲナイド、TMDC: Transition Metal Dichalcogenide) のヤーヌス構造の生成 (ヤーヌス TMDC) と生成過程の解析に成功しました。

今回の研究成果は、2023年5月8日に米国化学会 (American Chemical Society) 発行の学術雑誌「*Nano Letters*」に掲載されました。

TMDC は原子3つ分の厚みの半導体材料で、機械的柔軟性に加え、優れた電気・光特性を持つことから、次世代のフレキシブル光電子デバイスへの応用が期待されています。最近、TMDC の表面原子層を別の原子に置換したヤーヌス TMDC の新しい物性と応用が注目されています。ヤーヌス TMDC を生成する画期的な手法が最近報告されましたが、その生成過程はまだよくわかっていませんでした。今回の研究ではヤーヌス TMDC に至る過程の結晶構造や電子状態を実験と理論計算から詳しく解析することに成功しました。この成果は、TMDC の物性制御や新しいデバイス応用展開に繋がります。

### ◆研究者からのひとこと

新しい材料で、先行研究も少なかったので苦労しました。たくさん実験した研究が成果になりとても嬉しいです。(劉)

地道な研究でしたが想定していなかった発見があり、サイエンスの面白さを再認識できました。(鈴木)



劉大学院生 (M2)



鈴木助教



## PRESS RELEASE

### ■発表内容

#### <現状>

層状物質で、単層が原子3個分の厚みをもつ半導体の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)は、単層でのみ発光特性をもつ直接遷移型半導体<sup>(4)</sup>になることが知られています。単層のTMDCは優れた機械的柔軟性、光学特性、電気特性を持ち合わせていることから、次世代の光電子デバイスへの応用が期待されています。単層のTMDCの結晶構造は、遷移金属(例えばモリブデン、タングステン)原子を上下のカルコゲン(例えば硫黄、セレン)原子でサンドイッチした構造をしています。上下のカルコゲン層に異なる原子をもつTMDCは、前後に顔をもつギリシャの神ヤーヌス(図1a)に由来して、ヤーヌスTMDCと呼ばれています(図1b)。上下に異なる原子層をもつことによって、面外ミラー反転対称性<sup>(5)</sup>が破れ、面外分極が現れます。これによって、圧電効果<sup>(6)</sup>、ラシュバスピンスplit<sup>(7)</sup>などの新しい物性の発現が期待されています。さらに、光触媒<sup>(8)</sup>、ガスセンサー、太陽電池、光センサーなどの応用が期待されています。近年、このようなヤーヌスTMDCを生成する手法として、プラズマを用いた原子置換法が提案されました。本手法では通常のTMDCの最表面原子を置換しヤーヌス構造を生成できます。本手法は、室温で原子置換が可能であるため簡便で応用範囲の広い手法です。一方で、どのような過程でヤーヌスTMDCが生成されるかは分かっておらず、この解明が課題になっていました。

#### <研究成果の内容>

本研究では、ヤーヌスTMDCの生成過程解明に向けて、通常のTMDCから原子置換によってヤーヌスTMDCが生成される際の結晶構造と電子状態を詳しく調査しました。本研究では、単層のMoSe<sub>2</sub>へのプラズマ処理による硫黄原子置換によって、ヤーヌスMoSeSの生成を行いました(図2a)。化学気相成長(CVD)法<sup>(9)</sup>で合成した単層のMoSe<sub>2</sub>に、硫黄を含有させたプラズマを照射することにより、MoSe<sub>2</sub>最表面のセレン原子を硫黄に置換しました。短時間のプラズマ照射を行うことで、部分的に置換された遷移過程状態をつくり(図2b)、原子分解の電子顕微鏡観察、X線光電子分光(XPS)<sup>(10)</sup>による元素分析、ラマン分光<sup>(11)</sup>、フォトルミネッセンス(PL)分光<sup>(12)</sup>によって、その結晶構造や、原子組成比、電子状態を調査しました。また、短時間のプラズマ照射と分析を繰り返すことによって、生成過程を追跡しました。

電子顕微鏡による原子スケールの結晶構造の観測から、MoSe<sub>2</sub>最表面の原子が比較的ランダムに置換されている様子を観測することに成功しました(図3)。X線光電子分光による原子組成の測定から、プロセス初期では短時間のプラズマ照射で、硫黄の組成比が急激に増加することを見出しました。また、結晶の振動モードを調べることのできるラマン分光においても、プロセス初期過程で、MoSe<sub>2</sub>由来のピークの急激な減衰や、未知のピークの発現が観測されました(図4a)。これらの結果は、プロセス初期段階で結晶構造に大きな変化が現れたことを示しています。また、原子置換が進行していくと、ヤーヌスMoSeS由来のピークが現れ、それと同時にPLピークが不連続的にシフトすることが明らかになりました(図4b)。

これらの、未知のラマンピークやPLピークの不連続シフトの起源を調べるために、密度汎関数理論(DFT)計算<sup>(13)</sup>を行いました。DFT計算によって、部分置換した結晶構造に特異の振動モー

## PRESS RELEASE

ドを再現し、実験のラマンスペクトルとの一致を確認しました。また、DFTによるバンド計算により、原子置換によるバンドギャップ<sup>(14)</sup>の変化を予測しました。しかし、実験で観測されたPLピークの不連続遷移はこの計算では再現されませんでした。そこで、PLの起源となる励起子<sup>(15)</sup>の直径と、ヤーヌス MoSeS のドメインサイズを考慮したメカニズムの仮説を提唱しました。

### <社会的な意義>

TMDC は次世代のウェアラブルなセンサーや発光素子、発電素子などへの応用が期待されている材料です。本研究では、新しい結晶構造と特性をもつヤーヌス TMDC の生成に成功しました。本研究によって、TMDC の物性制御や新しいデバイス応用展開に繋がります。

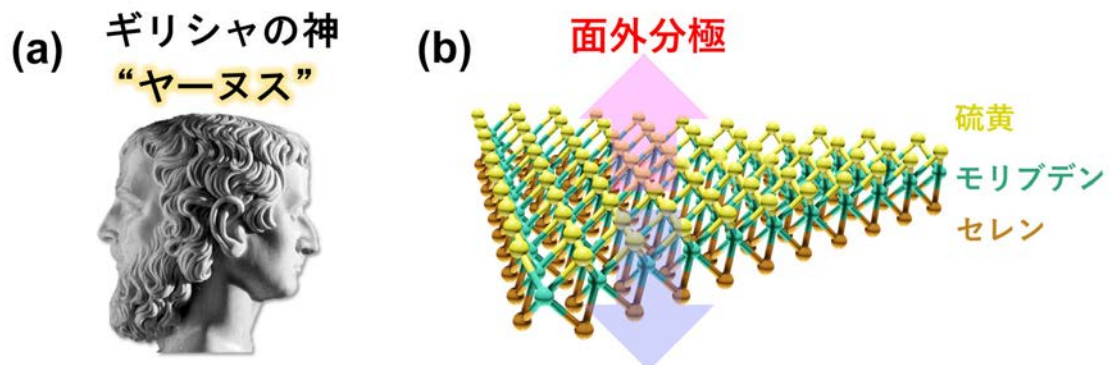


図 1. (a) ヤーヌス TMDC の名前の由来になったギリシャの神ヤーヌス。(b) ヤーヌス MoSeS の結晶構造の模式図。

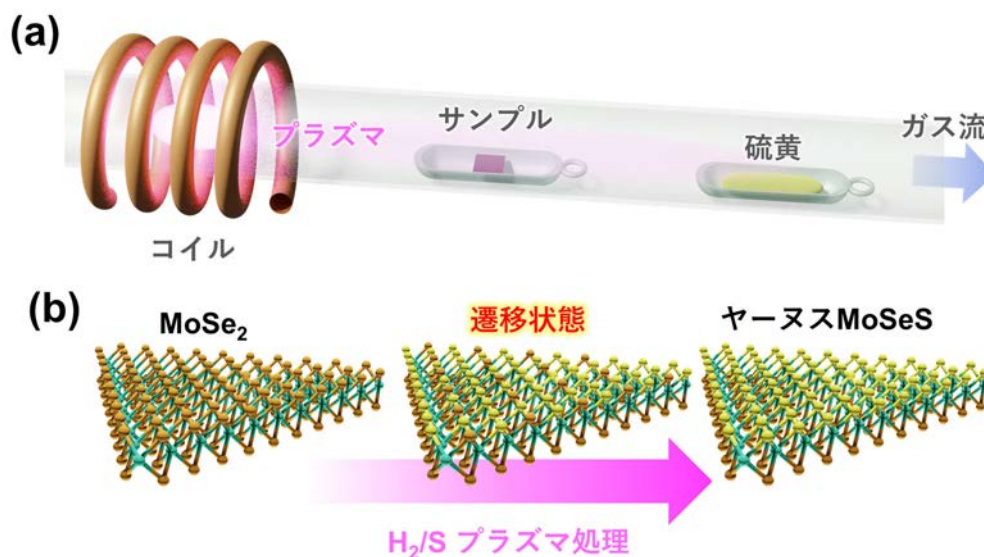


図 2. (a) 硫黄を含むプラズマ処理装置の模式図。(b) 原子置換により MoSe<sub>2</sub> からヤーヌス MoSeS に至る過程の模式図。

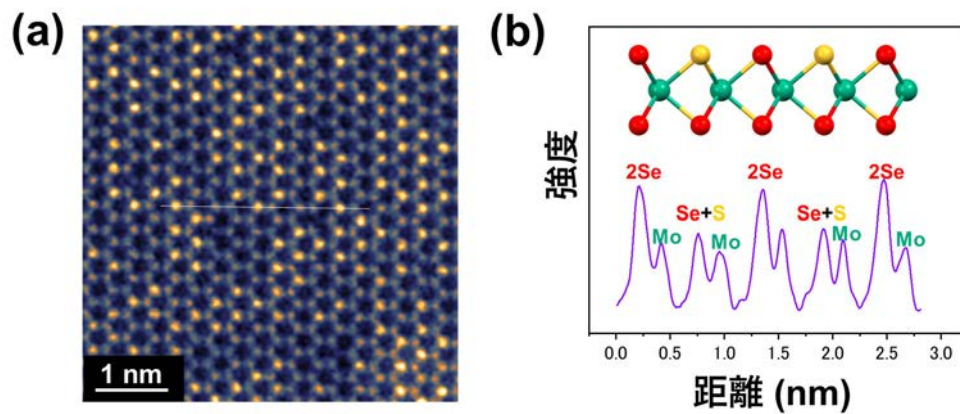


図 3. (a) MoSe<sub>2</sub> 表面の Se 原子が S 原子に部分的に置換された結晶の電子顕微鏡像。(b) 電子顕微鏡像の輝度プロファイル。輝度の違いから S 置換サイトを同定している。

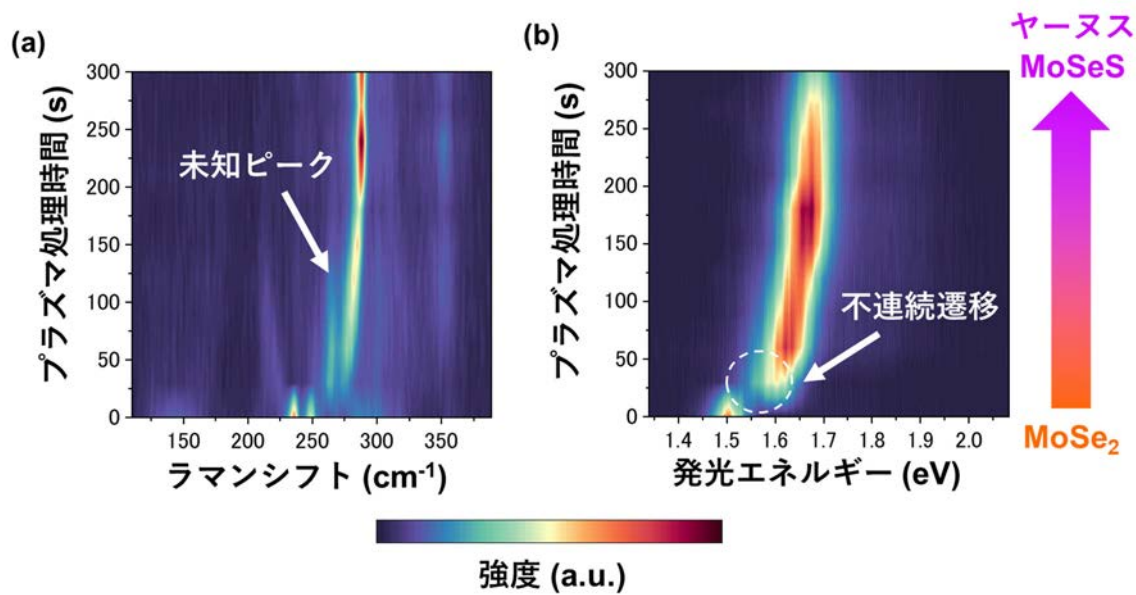


図 4. (a)ラマンおよび (b)PL スペクトルのプラズマ処理時間に対するマッピング。プラズマ処理時間が長くなるほど MoSe<sub>2</sub> からヤーンヌス MoSeS に変化している。

#### 論文情報

論文名 : Intermediate State between MoSe<sub>2</sub> and Janus MoSeS during Atomic Substitution Process

掲載紙 : *Nano Letters*

著者 : H. Suzuki, Y. Liu, M. Misawa, C. Nakano, Y. Wang, R. Nakano, K. Ishimura, K. Tsuruta, Y. Hayashi

DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.3c00972>

URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.3c00972>



## PRESS RELEASE

### ■研究資金

本研究は、若手研究（21K14497、20K14378）、2020年度矢崎科学技術振興記念財団、2021年度笹川科学研究助成、2022年度池谷科学技術振興財団研究助成、2022年度公益信託小澤・吉川記念エレクトロニクス研究助成金の支援を受けて実施しました。

### ■補足・用語説明

1. 遷移金属ダイカルコゲナイド（Transition metal dichalcogenide、TMDC）：遷移金属原子（M）とカルコゲン原子（X）から成り、 $MX_2$ と表せられる、単層が1 nm以下の原子3つ分の厚みをもつ層状物質です。代表的なTMDCには $WS_2$ や $MoS_2$ などが挙げられます。
2. ヤーヌス構造：主にナノ粒子や二次元材料において、表と裏の原子や官能基が異なる構造です。
3. プラズマ：物質の第四の状態と呼ばれ、分子が電離し電子とイオンの集合体になっている状態です。半導体プロセスのエッチングやドーピングなどに広く使われています。
4. 直接遷移型半導体：バンド構造と呼ばれる固体中電子の分散関係において、伝導帯の底と価電子帯の頂点の波数が一致する半導体を指します。発光効率が高いため発光ダイオードなどの発光素子に利用されています。
5. ミラー反転対称性：物体がミラー（鏡）に対して反転した際の対称性のことです。
6. 圧電効果：結晶物質が外力や変形に対して電荷を生成する現象を指します。物質が圧縮されたり、引っ張られたり、曲げられたりすると、その物質表面に電荷が生じ、電気信号として取り出すことができます。圧電素子は、センサーやアクチュエーター、振動子、圧力センサーなどに応用されます。
7. ラシュバスピンスピン分裂：物質中の電子のスピンと軌道運動量の相互作用（スピン軌道相互作用）が強い場合に生じる現象の一つで、電子が物質内部を移動する際に、そのスピン状態が分裂する現象を指します。
8. 光触媒：光を利用して化学反応を促進する物質のことです。
9. 化学気相成長（CVD）法：気相から原料を供給し、高温で化学反応を起こすことにより、様々な物質の薄膜を形成する技術です。一般的には半導体集積回路を製造する工程で用いられます。
10. X線光電子分光（XPS）：X線を物質の表面に照射することで、物質表面から光電子が放出されます。この光電子の運動エネルギーを測定することで、元素組成や化学状態を分析することができ



## PRESS RELEASE

ます。

11. ラマン分光: 物質にレーザー光を照射し、散乱光の波長変化を測定することで、結晶構造や振動状態、電子状態を調べることのできる非破壊的な分析手法です。
12. フォトルミネッセンス (PL) : 物質が光を吸収した後、光を再放出する現象のことです。
13. 密度汎関数理論 (DFT) 計算: 材料の物性を予測するための計算手法の一種です。電子密度からエネルギーなどの物性を予測する理論に基づいています。
14. バンドギャップ: 固体物質において、電子が完全に束縛された価電子帯と、電子が自由に動ける伝導帯のエネルギーバンドの間のエネルギー差のことを指します。
15. 励起子: 半導体への光の照射などによって生成された電子と正孔が引き合い、クーロン力によって束縛された状態のことです。

### <お問い合わせ>

岡山大学学術研究院 環境生命自然科学学域

助教 鈴木 弘朗

(電話番号) 086-251-8133

(FAX) 086-251-8133

(メール) [hiroo.suzuki@okayama-u.ac.jp](mailto:hiroo.suzuki@okayama-u.ac.jp)



岡山大学は持続可能な開発目標 (SDGs) を支援しています。