

1. 氏名	鈴木 弘朗
2. 所属機関	岡山大学 自然科学研究科
3. 研究題目	半導体原子層物質のプラズマを用いた低温・高速合成
4. 研究の目的:	<p>機械的柔軟性に加え、優れた光学特性と半導体特性を併せ持った原子層物質材料である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、ヒト・モノ・データ・プロセス等のすべてがインターネットを介して結びつく IoE (Internet of Everything) システムを担う末端デバイスの電子材料として期待されている。TMDC の合成に関する研究は世界中で盛んに行われているものの、合成温度や合成速度は実用化の要件を満たしておらず、実用化に資する合成手法の確立が求められている。この問題の根源は従来用いられてきた熱プロセスでは原料の供給が熱拡散に支配され、合成パラメータの最適化を行ってもプロセスの改善に限界があるという点にある。これに対し、本研究では熱プロセスからの脱却を図り、プラズマを組み合わせた非平衡反応プロセスの開発に取り組む。</p> <p>本課題に取り組む過程で TMDC の成長に関し、複数の当初想定していなかった成果が得られた。特に閉じ込め空間を TMDC の成長環境とした、マイクロリアクターを利用した手法で、大面積高品質な単層 TMDC 結晶が得られた。さらに、プラズマを利用した TMDC の機能化にも取り組み、表裏の原子が異なる、ヤーヌス TMDC の生成に成功した。本報告ではこれらについて報告する。</p>
5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):	<p><b>1. TMDC のマイクロリアクターを用いた閉じ込め成長</b></p> <p>新しい化学気相成長 (CVD) 装置を立ち上げ、原料供給方法や成長空間の制御によって、高品質な TMDC (<math>\text{MoS}_2</math> や <math>\text{WS}_2</math>) を合成する新たな手法を見出した。成長基板加熱に赤外線加熱炉を採用した、コールドウォール型の CVD 装置を用いた。原料として、遷移金属には金属塩 (<math>\text{Na}_2\text{WO}_4</math> や <math>\text{Na}_2\text{MoO}_4</math>) を使い、カルコゲン原料には有機硫黄原料を使用した。合成基板は二枚を重ね合わせ、マイクロリアクターを作製し、二枚の基板間の閉じ込め空間を成長の反応場として利用した。片面にあらかじめ、金属塩水溶液を塗布し、もう一枚の基板を上重ねることで、金属塩原料を基板間に閉じ込めた。合成した TMDC のサイズを計測し、サイズ分布の傾向を調べた。金属塩原料濃度と有機硫黄分圧を精密制御し、成長形態を制御した。またフォトルミネッセンス (PL) 測定により、TMDC の品質を調査した。合成した TMDC を電界効果トランジスタ (FET) のチャネルとし、電子線リソグラフィを用いて用いデバイスを作製した。作製した FET の電気伝導特性や光応答性を調べた。</p> <p><b>2. プラズマを用いたヤーヌス TMDC の生成</b></p> <p>拡散プラズマを生成し、サンプルに照射するプラズマ装置を新たに立ち上げた。水素プラズマ中に粉末硫黄を導入し、硫黄を含んだプラズマ処理を可能にした。大気圧熱 CVD であらかじめ合成した <math>\text{MoSe}_2</math> をプラズマ処理することで、プラズマ中に導入した硫黄の効果を調べた。結晶構造はラマンと PL 測定を用いて調査した。</p>

## 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

### 1. TMDC のマイクロリアクターを用いた閉じ込め成長

#### ・ TMDC 結晶の大面积化

マイクロリアクターを用いた場合と、用いない場合で  $\text{WS}_2$  の結晶サイズを比較した。マイクロリアクターを用いない場合は  $10\ \mu\text{m}$  程度であったのに対し、用いた場合では最大で約 100 倍の  $1100\ \mu\text{m}$  のミリメートルスケールの大面积結晶が得られた (Fig. 1)。また、合成温度の依存性から、合成温度が高くなるにつれて、結晶サイズ分布が増加する傾向が観測された。

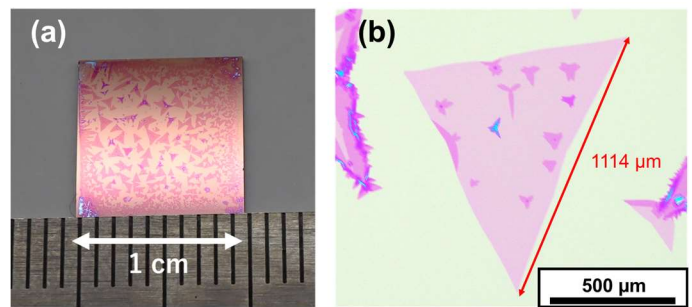


Fig.1: (a) 大面积  $\text{WS}_2$  が成長した基板の写真. (b) ミリメートルスケールの  $\text{WS}_2$  結晶.

#### ・ TMDC 結晶の結晶性評価

異なる合成温度で合成した  $\text{WS}_2$  結晶に対し、PL マッピングを行い、PL 特性 (強度, エネルギー, 半値幅) の空間分布や、特性分布を評価した。その結果、 $820\sim 880^\circ\text{C}$  の範囲では合成温度が高くなるにつれて PL エネルギーが低下し、半値幅が増大し、特性分布が広がる傾向にあった。これらは、TMDC 結晶への欠陥や格子歪みの導入によるものと考えられる。合成温度  $820^\circ\text{C}$  では、最も半値幅が小さく ( $\sim 35\ \text{meV}$ )、かつ特性分布が狭く、空間均一性が高かったことから、最も高品質な  $\text{WS}_2$  が得られる合成温度であることが明らかになった。

#### ・ マイクロリアクター中 TMDC の合成機構

合成温度に対する結晶サイズの推移から、活性化エネルギー ( $E_a$ ) を導出した。 $E_a$  は  $1.02\ \text{eV}$  であった。これらの  $E_a$  は成長の系を律速する反応のエネルギーに対応している。高温側の  $1.02\ \text{eV}$  は、過去に報告されている TMDC の成長反応が系を律速している場合に比べて、低い値であった。そのため、成長反応ではなく別の要因が系を律速していると推測された。マイクロリアクターを使用することで、通常の開放系に比べ成長環境への硫黄の供給が大幅に減少すると考えられる。原料の供給速度が成長反応の速度に比べ十分に遅い場合、原料の拡散が系を律速する拡散律速モデルが適応可能である。 $\text{SiO}_2$  上での硫黄原子の拡散エネルギーは  $0.6\ \text{eV}$  であり、TMDC の成長反応エネルギーに比べ十分に小さいことから、得られた低い  $E_a$  は原料の拡散エネルギーに対応しており、拡散律速を示していると考えらる。

#### ・ 単層 TMDC 光電気特性

合成した単層  $\text{WS}_2$  を用いて FET を作製し電気伝導特性を評価した。その結果、単層  $\text{WS}_2$  が良好な n 型の FET チャネル (移動度  $\sim 7\ \text{cm}^2/\text{Vs}$ , オンオフ比  $\sim 10^8$ ) として動作することが明らかになった。また照射下の電流応答を観測した結果、高い光応答性 ( $0.52\ \text{mA/W}$ ) を示した。

### 2. プラズマを用いたヤーヌス TMDC の生成

硫黄を導入した水素プラズマを  $\text{MoSe}_2$  に照射することで、表面の Se 層が S に置換されることが明らかになった。プラズマのパワー、処理時間を最適化することで、ヤーヌス  $\text{MoSeS}$  の生成に成功した。また、細かく照射時間を変化し、ラマンと PL の変化を観測することで、生成過程を詳しく調べた。結果はまだ解析中であるが、ヤーヌス TMDC の生成過程の中間状態に由来する新たなラマンと PL ピークを観測した。

### 3. 今後の課題

マイクロリアクター内での成長反応プロセスの解明が課題である。また、プラズマによるヤーヌス TMDC 生成プロセスは興味深く、解明に向けて取り組んでいく。プラズマによる原子置換について調べることができたが、成長に及ぼす影響の調査には至らなかった。今後の課題として取り組んでいく。

## 7. 成果の価値

7.1\_学術的価値: TMDC 結晶の大面积化は TMDC 合成研究における中心的トピックである。この課題に対し、マイクロリアクターを利用した新しい手法で、ミリメータスケールの大面积化に至った。また、TMDC の成長過程についてはまだ、あまり解明されていない。本研究では、エネルギーの観点から律速過程を同定し、マイクロリアクター内での成長をモデル化した。一連の研究で成長過程のモデル化、そして大面积化に至った点は、学術的価値が非常に高い。プラズマを用いたヤーヌス TMDC の生成は、世界中で限られたグループでのみ成功している。さらにその詳細な生成プロセスに踏み込んだ研究はほとんどなく、学術的に価値が高い。

7.2\_社会的価値: TMDC は次世代の半導体材料として期待されている。実際、imec (ベルギーの大手半導体企業) は TMDC を用いた FET の実用化を計画している。本研究で TMDC 結晶を大面积化する指針が得られたことは、工業的にも価値があり、次世代半導体デバイスの実現に向けて重要な結果である。ヤーヌス TMDC は、近年実現された材料であるが、従来の TMDC にはない面直の極性をもつことから、ガスセンサーや光触媒としての利用価値が高い。ヤーヌス TMDC によって、フレキシブルな高感度環境センサの実用化が可能になり、IoE 社会の高度化を助長する要因となりうる。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

**H. Suzuki**, M. Kishibuchi, K. Shimogami, M. Maetani, K. Nasu, T. Nakagawa, Y. Tanaka, H. Inoue, and Y. Hayashi, "Memristive Behavior in One-Dimensional Hexagonal Boron Nitride/Carbon Nanotube Heterostructure Assemblies" *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 3555 (2021).

#### ・「国際会議発表」

"One-dimensional WS<sub>2</sub> growth by salt-assisted chemical vapor deposition" **Hiroo Suzuki**, Misaki Kishibuchi, (AIST) Liu Zheng, (Tokyo Metropolitan Univ.) Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi, NT21\* (6/6-11, 2021, Rice University, オンライン), D-146.

○"Large crystal growth of MoS<sub>2</sub> by Vapor-solid-liquid method with stacked growth substrates" Ryoki Hashimoto, Liu Yijun, Misaki Kishibuchi, (Tokyo Metropolitan Univ.) Yasumitsu Miyata, Yasuhiko Hayashi, **Hiroo Suzuki**, NT21\* (6/6-11, 2021, Rice University, オンライン), D-150.

\*International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials