



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】2次元遷移金属カルコゲナイド結晶の高品位化に向けた調査研究

【整理番号】TK16-28

【代表機関】物質・材料研究機構

【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】谷口 尚 029-860-4413
taniguchi.takashi@nims.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

高エネルギー加速器研究機構 : 亀卦川卓美
筑波大学 : 松石清人
産業技術総合研究所 : 藤久裕司
東京大学 : 長汐晃輔

【TIA 外連携機関】 なし

【報告書作成者】 谷口 尚
【報告書作成年月日】 2017年4月6日

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

第2回 TIA 光・量子計測シンポジウム 参加、研究発表
2016年11月10日
つくば国際会議場
講演 超高压物質科学：新奇高密度相の探索から材料応用
ポスター発表 2次元遷移金属カルコゲナイド結晶の高品位化に向けた調査研究

第8回 TIA シンポジウム 「新たなる領域へ！」 参加、研究発表
2016年10月11日
イノホール&カンファレンスセンター
ポスター発表 2次元遷移金属カルコゲナイド結晶の高品位化に向けた調査研究

TIA かけはし研究会 主催
2次元遷移金属カルコゲナイド結晶の高品位化に向けた調査研究
平成28年8月2日 並木地区 共同棟会議室 参加者数 20名

合成した試料の提供-評価のために参画研究者が個別に研究機関を訪問しての打ち合わせ、議論を進めた。また、上記 TIA シンポジウムと、多くの参画者が参加する高压討論会の場で、研究の進捗、予定等の打ち合わせを行った。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

2次元電子系材料として国内外で研究が進められている MoS₂ 等の遷移金属カルコゲナイド(以下 TMD)は半導体であるため、その応用面で特に重要な研究対象である。しかし、既存の気相合成法により得られている TMD 系ではキャリア移動度が低く、その改善が課題である。本調査研究では、高压、高温下で TMD 結晶の分解を抑制しつつ融解 再結晶することにより良質結晶を合成し、その特性を明らかにすることを目的とした。

KEK チームが 3~6 万気圧で硫黄を添加した MoS_2 の 1700°C までの X 線回折実験を行った。5.6 GPa, 1000~1400°C で MoS_2 多形 (2H→3R) の相転換が観測されたが 1600°C までの加熱で試料の溶融には至らなかった (図 1)。3 GPa、1700°C 領域での高温実験観察された回折線の広がり、試料融解の兆候を示唆している。

これを受けて NIMS チームが、硫黄、セレン等をそれぞれ過剰添加した MoS_2 , MoSe_2 , WSe_2 を 4 GPa, 1900°C 領域から徐冷して、溶融凝固した各単結晶を合成した (図 2)。

KEK 及び産総研チームが剥離した結晶 (MoS_2 , WSe_2) の X 線構造解析を行った。観測される単結晶試料の回折スポットの分離は積層欠陥を示唆するが、結晶をインゴットから切り出す際に導入されているかの検討が必要である。リートベルト解析 (産総研) では、層間距離においてアニオン過剰添加による顕著な差異は見られない。原子座標の決定に必要な良質な粉末回折パターンによる評価は今後の課題である。

筑波大チームは WSe_2 単結晶のラマン散乱評価を行った (図 3)。ラマンスペクトルは既報と一致するが、Se 過剰添加により、フォノンモードの僅かなシフトが観測され、励起光強度の増大による相違はフォノンの非調和性のアニオン欠損に応じた差異を反映している可能性がある。

デバイス特性に関して、東京大学チームが S 添加 MoS_2 と通常の MoS_2 の電界効果トランジスタデバイスを作製し、キャリア輸送特性から移動度を評価した (図 4)。S 添加の方が高い移動度を示しており、S 欠陥が輸送特性においても主要な移動度低下原因であることが予想される。移動度自体の値は $2 \rightarrow 8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と既報レベルに及ばないが、試料の純度が 99.5% 以下であり、今後高純度原料の調達が可能となれば、更なる改善が期待できる。

上記の通り、5 機関の密接な連携により MoS_2 , WSe_2 を対象として、高圧下溶融凝固による単結晶合成

(NIMS、KEK) と X 線構造解析 (KEK、産総研)、光学的特性評価 (筑波大)、電気特性評価 (東大) を行った。結晶成長環境へのアニオン種過剰添加による、結晶中のアニオン欠損低減を目指したが、ラマン散乱評価、電気特性評価によりその効果が期待できる結果が得られた。結晶構造に及ぼすアニオン種の過剰添加の効果は明かでないが、系統的な構造評価を進める上では、柔軟かい TMDC 結晶の取り扱い (含良質な粉末 X 線回折) についての工夫が必要である。

【今後の予定】

今回の高圧合成では、使用した出発試料は市販の試薬であり、その純度は 99~99.9% 程度である。不純物の除去が期待できる反応性溶媒を用いた結晶成長と異なり、溶融凝固による今回の手法では原料中の不純物が残存する可能性が高い (凝固時の不純物偏析効果の検証は未踏である)。良質結晶を得るためには高純度出発原料の調整が必要であり、市販の試薬ではなく気相合成法による良質原料の調整が必要である。また、今回は六方晶窒化ホウ素 (hBN) を試料溶融のためのカプセルとして用いたが、高純度結晶成長にとり、hBN が真に最適な容器であるかの検証は引き続き重要な検討課題である。

また、溶融凝固法によらず、原料中の不純物の除去に有効な反応性溶媒の探索は未踏であり、今後の重要な課題である。

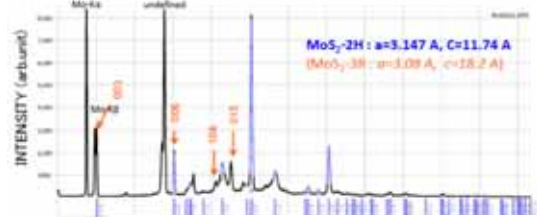


図 1 硫黄添加 MoS_2 の 5.6 GPa、1600 における X 線回折図形



図 2 高圧で溶融凝固した MoS_2 結晶

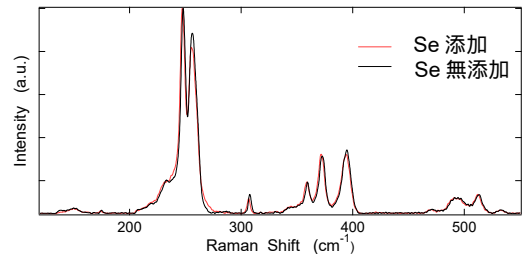


図 3 セレン添加 WSe_2 のラマンスペクトル

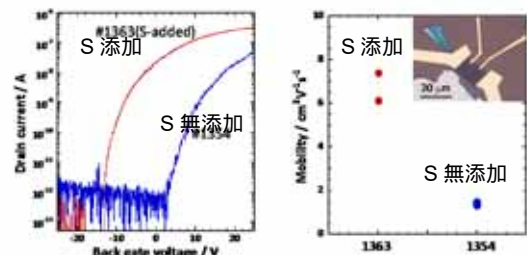


図 4 MoS_2 単結晶のトランスファー特性(左)と移動度

以上。