

顕微 CL 法を用いた単原子層シートのナノスケール発光/吸収分光

Cathodoluminescence emission/ absorption nanospectroscopy of monolayer TMD sheets

信州大¹, 物材機構², 三重大³ ◦渡辺 健太郎^{1,2}, 衣 瑋², 陳 君², 窪谷 茂幸³

Shinshu Univ.¹, NIMS², Mie Univ.³, ◦Kentaro Watanabe^{1,2}, Wei Yi², Jun Chen², Shigeyuki Kuboya³

E-mail: kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp

[背景] 原子層厚の単層遷移金属カルコゲナイド MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 半導体($E_g = 1-2$ eV)は、高速・省エネルギー電子デバイスやスピントロニクス、バレートロニクスの材料として有望である。近年では、CVD 成長法など結晶成長技術の進展により結晶品質は向上しているものの、従来の Si, GaAs, GaN には及ばず、また面直/面内ヘテロ構造作製技術が進展しており、これら MX_2 単層シート面内にはナノスケールの構造・物性不均一が存在する。 MX_2 単層シート局所のバンド端電子物性情報を原子分解能 TEM 構造解析による局所構造情報と対応づけるには、バンド端電子物性のナノ分解能評価技術が必要である。しかし、従来の光学顕微鏡や近接場光学顕微鏡 (SNOM) をベースにした顕微 PL 分光法では試料励起レーザービーム径の制約から面内分解能がせいぜいサブ μm 程度であり、それ以上の改善は望めない。SEM や TEM の集束電子線により試料を励起するカソードルミネッセンス (CL) 法[1,2]では、励起ビーム径を 1nm 程度まで集束可能で面内分解能の劇的な改善が期待できる。しかし、電子線エネルギーの大部分が MX_2 単層シートを透過するため CL 信号が微弱で検出が難しく、これまでに h -BN ナノシート[3,4]や単層 WSe_2 [5]の顕微 CL 分光評価が数件報告されているものの、サブ μm 以下の面内分解能は未だ報告されていない。また、単原子層材料の光吸収分光技術についてもサブ μm 以下の面内分解能評価の報告はない。本研究では、電子線径程度の極限面内分解能($<10\text{nm}$) CL 評価を実現するため、 MX_2 単層シートを支持する下地層を工夫した。結果、 MX_2 単層シートのバンド端 CL 発光の検出に成功し、面内分解能 $<1 \mu\text{m}$ を実現した。更に、下地層で生じる局所 CL 発光を光源に用いることで、 MX_2 単層シートの局所 CL 吸収分光にも成功した。

[実験] CL 評価に用いる下地層構造として、GaN 薄膜/Sapphire(0001)基板、ソーダライムガラス基板、 SiO_2/Si 基板、 h -BN ナノシート/Si 基板など様々なワイドギャップ材料を検討した。下地層の上に MoS_2 単層シートを CVD 成長し SEM-CL 顕微分光装置にて室温 CL 顕微分光評価を行った。

[結果・考察] ワイドギャップ下地層として h -BN ナノシート/Si 基板を用いた場合、単層 MoS_2 の CL 検出に成功し、面内分解能 $<1 \mu\text{m}$ を世界で初めて実現した。また、下地層として通常のソーダライムガラス基板を用いた場合、基板の CL 発光を MoS_2 単層シートが吸収していることが確認された。下地層の CL 発光増強効果のメカニズムや CL 発光スペクトルのピーク帰属、および CL 法を用いた顕微光吸収分光のメカニズムについては講演で詳述する。

[謝辞] 本研究は JSPS 卓越研究員事業、JSPS 科研費基盤(B) (20H02632)の助成を受けた。

[1] K. Watanabe, *et al.*, *ACS Nano* **9**, 2989 (2015). [2] K. Watanabe, *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 10609 (2016).

[3] A. Pakdel, X. Wang, C. Zhi, Y. Bando, K. Watanabe, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **22**, 4818 (2012).

[4] S. Zheng, *et al.*, *Nano Lett.* **17**, 6475 (2017). [5] R. Bourrellier, *et al.*, *ACS Photonics* **1**, 857 (2014).