

フジサンケイビジネスアイ賞

電気制御型円偏光発光ダイオード

—新奇半導体物質が導く新しい機能性デバイス—

大阪大学 産業科学研究所 学振特別研究員

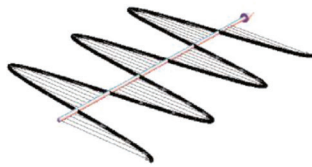
ちょう えきけい
張 奕勁
(Zhang YiJin)

1. 緒言

日常生活は光に溢れていて、“光”と聞いて思い浮かべるものは人それぞれであろう。宇宙の彼方から地球を照らす太陽光、毎日目にするスマートフォンの画面から発せられる光、インターネット通信に使われているファイバー光、あるいはプレゼンテーションをするときに使用するレーザーポインタもレーザー光である。さらに、2014年のノーベル物理学賞が青色発光ダイオードの発明に対して授与されたことは記憶に新しい。光を電磁波と考えて可視光以外の波長も含めると、携帯電話の通信に使用している電波や食べ物を温めるためにレンジが放出しているマイクロ波も光の仲間である。

これらの光や電磁波は情報を運んでいる。例えば、明るさや色といったものがその代表例だが、それらに加えて偏光と呼ばれる情報も運ぶ。偏光とは、光や電磁波の電場が時間とともに空間的にどのように振動するかを表したものである。偏光の具体例としては、ある平面内で電場の強度が振動する直線偏光(図1a)と、電場強度は一定のまま電場の向きが回転する円偏光(図1b)が挙げられる。偏光が光の運ぶ他の情報と異なる点は、あらゆる偏光が基本的な二つの偏光成分だけで記述できる点である。その二つとは、互いに直行する直線偏光のペア、もしくは右回りと左回りの円偏光のペアである。

(a) 直線偏光



(b) 円偏光

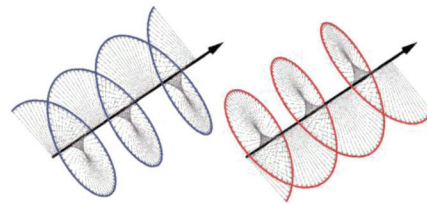


図1：直線偏光(a)と円偏光(b)。

明るさや色と比べて、日常生活の中で光の偏光を意識する機会はほとんどないが、偏光はすでに市販のエレクトロニクスに応用されている。その代表例が3Dテレビである。3Dテレビの原理はいくつかあるが、専用の眼鏡に内蔵された偏光を選択するフィルター(偏光子)によって左右の目に異なる画像を映すというものがある。3Dテレビでは左右の目に届ける情報を右回りと左回りの円偏光に載せることが多い。これは視聴者が首を傾げたり寝転んだりしても左右の目に入る映像が変化しないようにする工夫であり、円偏光が座標軸の取り方に依存しないという点を利用したものである。情報を正確に伝える際には円偏光を用いることが多く、例えばGPSとの通信にも円偏光した電磁波が用いられている。

以上のように光の偏光、特に円偏光は我々の日常生活の様々な場面で活躍している、縁の下の力持ち的な存在である。また、将来の実現が期待されている量子コンピューティングにおいても、量子情報を光の偏光を用いて表す方法が研究されている。その偏光を作り出す手段として一般的なものは、偏光子や波長板を用いる方法である。偏光子と波長板を組み合わせることによって直線偏光や円偏光のみならず任意の楕円偏光を作り出すことができるが、これは言い換えれば、単一の発光デバイスの構造が複雑化することを意味する。すなわち、純粋な発光素子に加えて偏光子と波長板という二つの素子が追加される。また、偏光の向き

を制御するためには偏光子もしくは波長板の回転という機械的な運動が伴う。これらはデバイスの複雑化という問題点に加え、デバイス寿命を短くする可能性も含んでいる。

本研究では、全く新しい物質を用いて発光ダイオードを作製し、光が素子から放出された段階で既に円偏光しかつ電氣的にその円偏光の向きを制御できるデバイスの開発に取り組んだ。これまでの一連の成果について本論文で詳細に記述する。

2. 新奇半導体物質：遷移金属カルコゲナイド(TMD)

まず半導体物質からの発光の際に円偏光が放出されるための条件を述べる。半導体からの光放出は伝導帯の電子が価電子帯に緩和する際に起こる。この緩和過程で一つの電子が失ったエネルギーと運動量及び角運動量を持った一つの光子が放出される。エネルギーは光の波長に対応し放出される光の色を決定する。光子の運動量は電子のそれに比べて圧倒的に小さいので、基本的には電子は伝導帯から価電子帯へ移ってもその運動量は変化しない。言い換えると、運動量空間において電子の遷移が垂直に起こることを意味している。最後の角運動量が放出される光の偏光を決定する。光の左右の円偏光状態はそれぞれ、光子が ± 1 の角運動量を持った状態である。つまり、伝導帯と価電子帯における電子の角運動量の差が ± 1 の時に円偏光した光子が放出されることになる。

GaAs などの III-V 族化合物半導体にスピン偏極電流を注入すると円偏光した発光が得られることは古くから知られている [1–3]。この場合、左右の円偏光発光を選択するためには注入するスピンの向きを制御する必要がある (図2)。ディスプレイのように微小な発光素子が集積したデバイスにおいて個々の素子に印加される磁場を別個に制御するのは至難の業である。磁場を印加せずにスピン分極電流を生成する方法として強磁性体を用いる方法もあるが、この場合、強磁性体の磁化方向の制御が困難である。

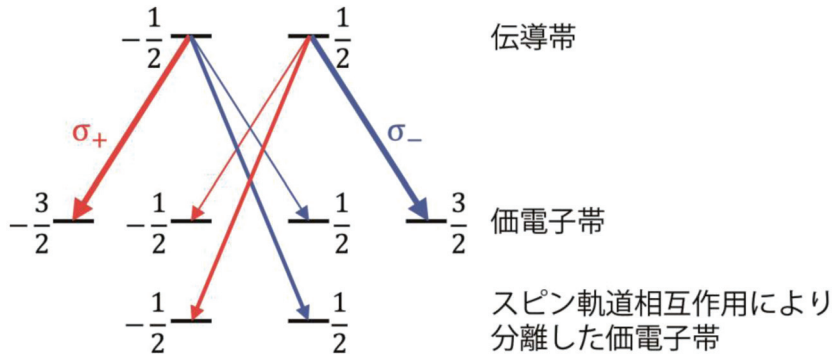


図2：GaAsにおける円偏光発光。伝導帯の角運動量 $\pm 1/2$ の状態がそれぞれスピンアップ、スピンドアウンに対応する。矢印の太さは各々の遷移の遷移確立の相対的な大きさを表している。

そこで本研究では、遷移金属カルコゲナイド(TMD)と呼ばれる物質に着目した(図3a)。TMDの場合、図3bのように左右の円偏光を放出する直接ギャップが運動量空間内の異なる場所(K点と $-K$ 点)に位置する[4]。この二点に対応する電子状態は等価ではないため、

電荷にはこのどちらの状態を占有するかという自由度が生じる。伝導体の底が谷のように見えることから、この自由度をバレー (valley) 自由度と呼ぶ。スピンと比較した際のバレーの利点は、電氣的に操作できることである。半古典論によると、物質に電場を印加した際に電場の影響を直接受けるのは電荷の結晶運動量である [5]。電場をかけたときに電流が流れる (電荷が運動する) 現象は、一つ一つの電荷の結晶運動量に変化し、その結果群速度の和が非ゼロになるためだと説明できる。K 点や -K 点というのは運動量空間のある特定の点、すなわち特定の結晶運動量に割り当てられた記号であり、電場によって結晶運動量を制御することは、言い換えれば電場によってバレーを制御するということである。このような現象は実際に複数報告されており、例えば、半世紀以上前から知られている GaAs におけるガン効果 (Gunn effect) は強電場によって Γ バレーの電子が L バレーに移動することに由来する現象であり [6]、また最近の研究では、電場の向きによってダイヤモンドの等価な六つのバレーのうち二つのバレーに選択的に電子を閉じ込められることが報告されている [7]。

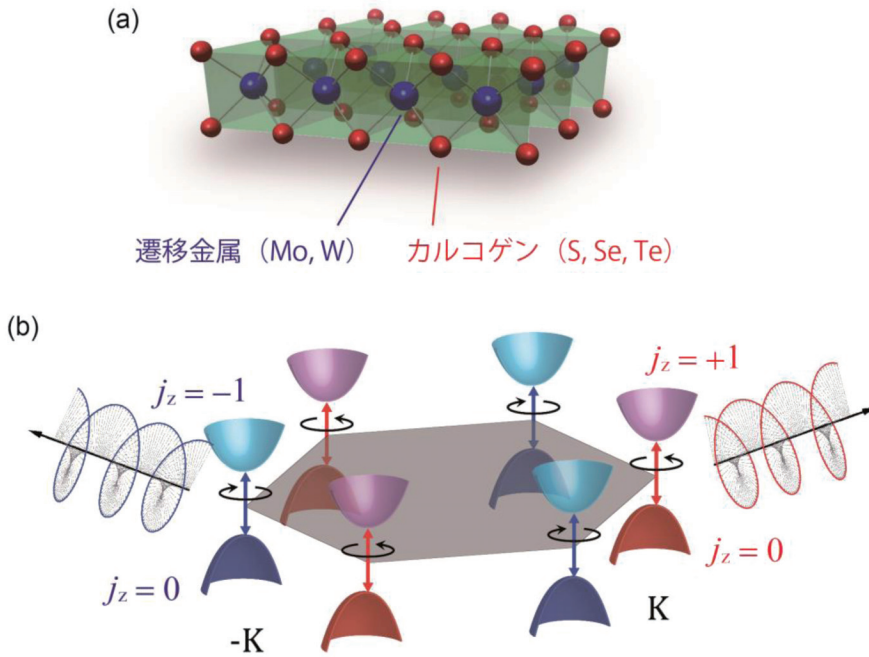


図3：(a) 遷移金属カルコゲナイド (単層) の結晶構造の模式図。一つの遷移金属元素 (青) は六つのカルコゲン元素 (赤) に囲まれている。六つのカルコゲン元素は三角プリズムを構成している。(b) 遷移金属カルコゲナイド (単層) の直接ギャップ近傍のバンド構造の模式図。各点における角運動量 j_z も同時に示す。

3. TMD を用いた p - n 接合の作製

半導体物質から発光を取り出すためには、伝導帯に電子を、価電子帯に電子を受け入れる空きスペースすなわち正孔を用意する必要がある。半導体を用いた発光素子は発光ダイオードと呼ばれ、 n 型 (電子ドーブ) 半導体と p 型 (正孔ドーブ) 半導体のヘテロ接合 (p - n 接合) で

ある。一般的に p - n 接合はアクセプターないしはドナーを化学的にドーピングすることで形成されるが、この手法は TMD 結晶には不向きである。TMD のシングルドメイン結晶は、グラフェン[8]と同様に粘着テープによって機械的に剥離する方法で得られ[9]、そのサイズは高々数十マイクロメートルである。このような微小な結晶の半分だけに選択的にアクセプター(ドナー)をドーピングするのは至難の業である。

本研究では化学ドーピングに代わる手法として電界効果ドーピングを用いた。電界効果ドーピングは聞きなれない単語ではあるが、要は電界効果トランジスタ(FET)の動作原理である(図4)。FETはゲート電圧を印加することによってチャネル表面に電荷を誘起して半導体の伝導度を変化させるスイッチングデバイスである。つまり、このチャネルにTMDを使用したFETを作製すれば、ゲート電圧を制御することによってTMD中に電荷をドーピングすることができる。

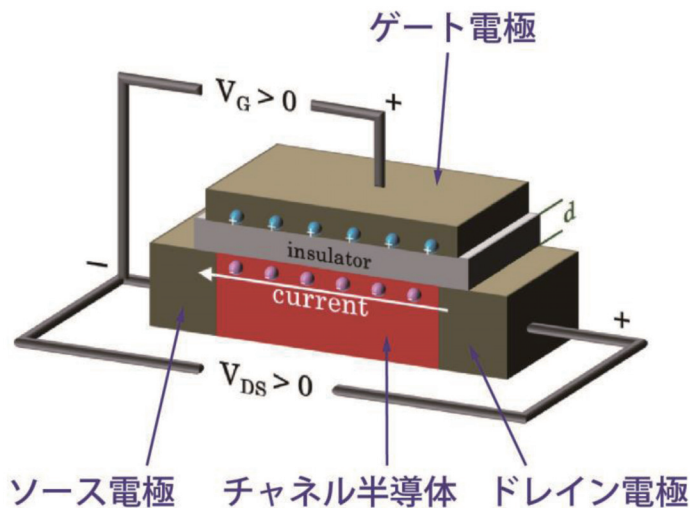


図4：電界効果トランジスタの模式図

実際に本研究で作成した TMD-FET の伝達特性を図5a に示す。伝達特性とは、ゲート電圧 (V_G) に対するチャネル電流 (I_{DS}) の応答特性である。いくつかの先行研究で TMD-FET の動作が報告されているが[10, 11]、本研究ではそれらよりもより強力なゲート絶縁体としてイオン液体を導入することで、先行研究よりも一桁以上小さい電圧で一桁以上大きい密度での電荷蓄積を実現した[12]。イオン液体を用いた FET の作成やその特徴については、本論文の本筋から逸れるためにここでは割愛させて頂くが、非常に大きな電荷密度 ($\sim 10^{14}/\text{cm}^2$) のために、本来半導体であった TMD を金属化させ更に超電導転移を誘発することにも成功した(図5b)[13, 14]。話を伝達特性に戻そう。図5aを見ると正負両方の V_G に対して I_{DS} が増加していることがわかる。この振る舞いは両極性動作と呼ばれる。本研究の配置では(図4)、正(負)の V_G は半導体の伝導帯(価電子帯)に電子(正孔)をドーピングすることに対応する。したがって、図の伝達特性は n 型と p 型の半導体を電氣的に制御しつつ実現できることを表している。

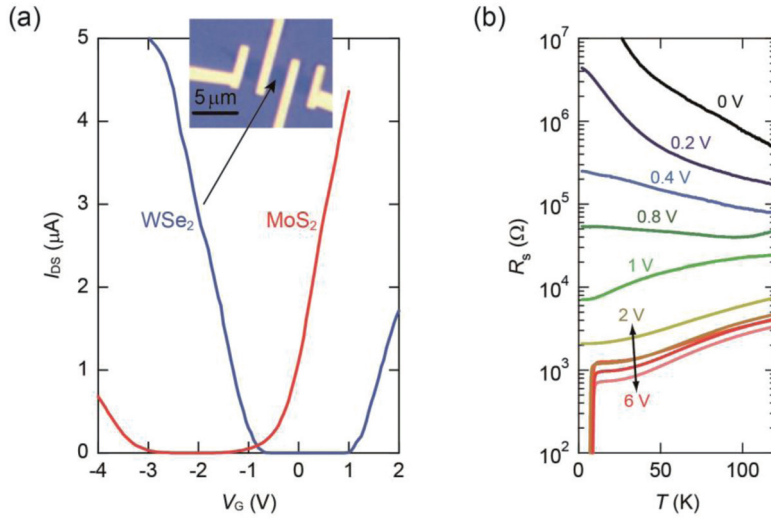


図5：イオン液体を用いた TMD-FET の特性。(a) MoS₂ と WSe₂ の場合の伝達特性。顕微鏡写真は WSe₂-FET。(b) MoS₂-FET の様々なゲート電圧印加時のチャンネル抵抗の温度依存性。電界誘起金属・超電導転移が確認できる。

両極性動作を示す FET に図6a のように電圧を印加することを考える。この時、ソース電極から見ると正のゲート電圧が、ドレイン電極から見ると負のゲート電圧が印加されている状況にある。すなわち、ソース電極とドレイン電極の近傍にはそれぞれ電子と正孔が誘起され、半導体の中央で両者が交わるところに *p-n* 接合が形成される。この手法は有機半導体 [15] やカーボンナノチューブ [16] を用いた両極性 FET で確立されたものであるが、本研究ではイオン液体を利用してさらに踏み込んだ測定を行った。具体的には、デバイスの温度を下げた際にイオン液体がガラス転移を示してゲート効果が消失する点を利用して、電氣的に形成した *p-n* 接合のダイオードとしての整流特性の測定に世界で初めて成功した(図6b) [17]。

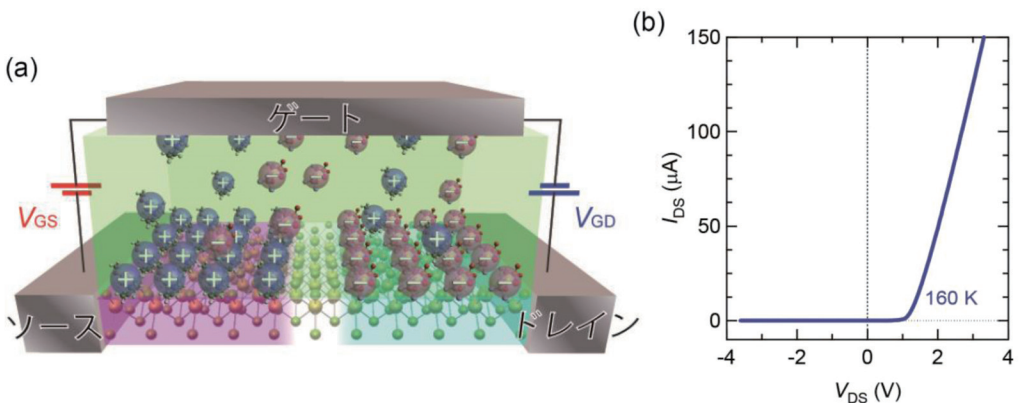


図6：TMD *p-n* 接合。(a) 両極性 FET を用いて電氣的に *p-n* 接合を形成する模式図。(b) WSe₂-FET を用いて形成した *p-n* 接合の整流特性。

4. 電氣的に制御できる TMD 円偏光発光ダイオード

電氣的に TMD 中に $p-n$ 接合を形成することに成功したので、次に順方向バイアス下での発光測定を行った。上述のように試料はマイクロメートルサイズと非常に小さいので顕微分光測定が必要である。さらに左右の円偏光成分を分割してかつ同時に測定することが求められる。本研究では、既存の評価装置ではなく、光学台の上に必要な光学素子を配置した自前の測定系を作製した。今回用いた光学系の模式図を図7に示す。 $\lambda/4$ 波長板とビームディスプレイを用い、左右の円偏光成分の同時測定を可能にした。

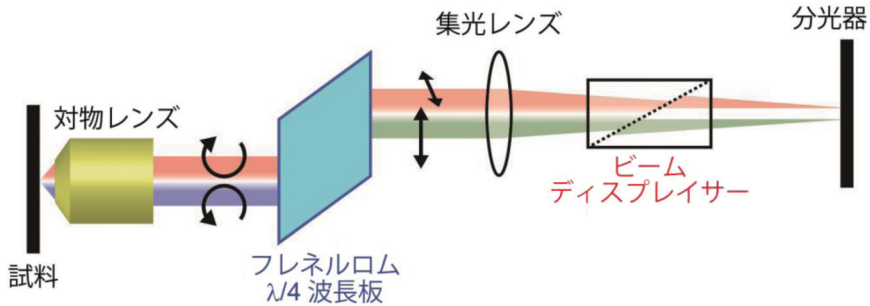


図7：円偏光分解顕微分光装置。

TMD 中の $p-n$ 接合に順方向バイアスを印加した際に観測された発光スペクトルを図8に示す。発光スペクトルのピークエネルギーは TMD の直接ギャップのエネルギーに対応している。このスペクトルの最大の特徴は左右の円偏光成分 (σ_{\pm}) の強度が異なっている点である [18]。TMD の特有なバンド構造(図3a)を鑑みると、この現象は K バレーと $-K$ バレーからの発光強度の違いがあることと等価であり、電氣的なバレー対称性の制御に成功したとい

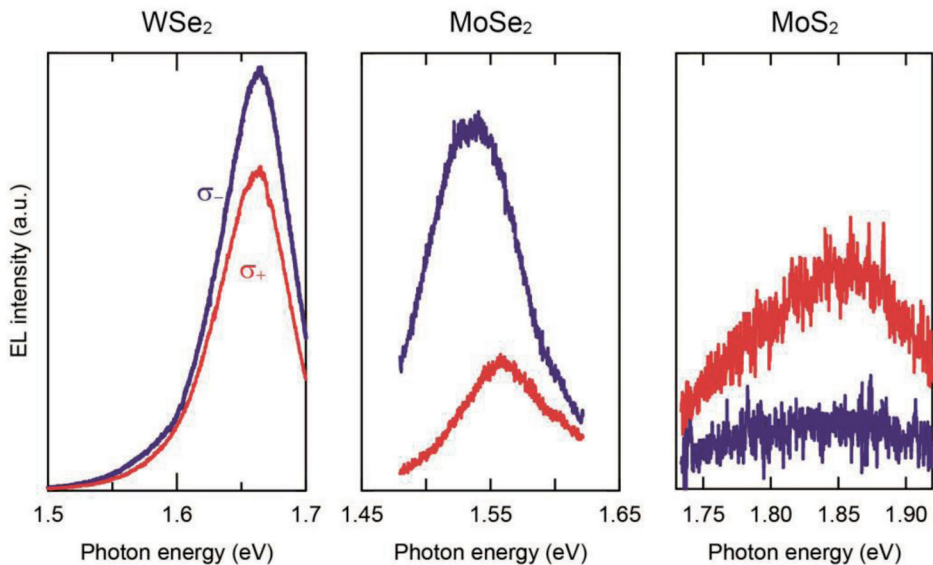


図8：TMD $p-n$ 接合に順方向バイアスを印加した時の発光スペクトル。

える。また、スピン偏極電流を使わずに発光素子そのものから円偏光分極した発光を観測した最初の例でもある。余談になるが、我々と同時期に他の四つのグループから TMD を用いた発光ダイオードの研究が報告されているが[19–22]、他の研究グループでは円偏光分解測定をしなかったため、この特異な現象を報告したのは我々のみであった。

図8のスペクトルでは、右回り円偏光と左回り円偏光のどちらの強度が大きくなるかは試料に依存しているが、これはいったい何で決まるのだろうか？ここで重要になってくるのは、TMD 結晶の方位と流れる電流の向きの相対角度である。実空間の x - y 座標と、運動量空間における k_x - k_y 座標には一対一の関係がある(図9a)。例として、結晶のジグザグ端に平行な向きに電流を流す場合を考える。この時電場の効果による電荷の結晶運動量の変化は図9bのようにフェルミ面のズレとして表すことができ、電流の向きによって運動量空間において K 点方向と $-K$ 点方向の二通りがある。ここで重要になるのが、TMD 結晶が三回回転対称性を持つためにフェルミ面が三角形に歪んでいることである[23]。そのため、片方のバレーにおいてフェルミ面が三角形の頂点方向にズレたとき、他方のバレーではフェルミ面は三角形の辺方向にズレる。これにより、 K と $-K$ のバレー対称性を破ることができ、両バレーからの発光強度に差が生まれる。

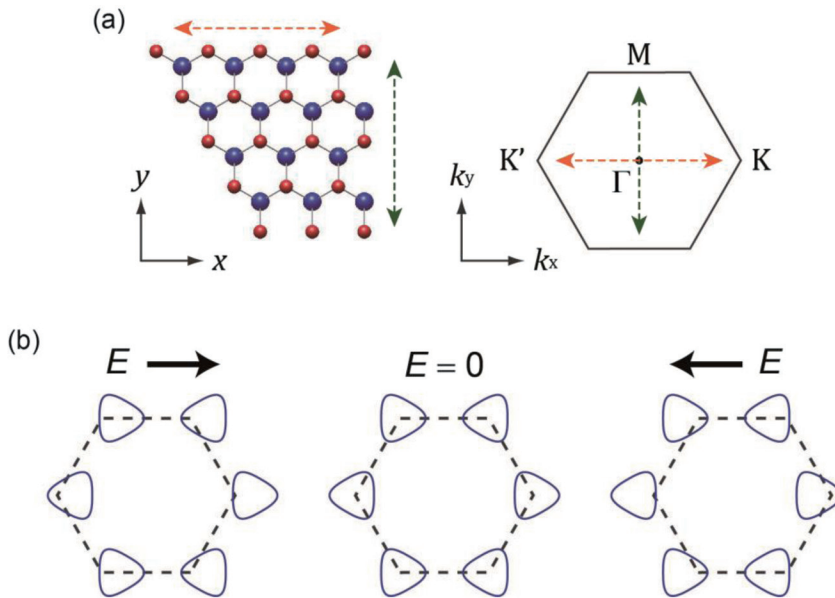


図9：(a)実空間の結晶方位と運動量空間の対応。(b)電場印加時の運動量空間におけるフェルミ面(青い実線)の変化。

図9bを見て頂くと気づくと思うが、流す電流の向きを反転させると K 点と $-K$ 点の役割が入れ替わる。すなわち、各円偏光成分の強度比が反転することが予想される。従来の化学ドーピングによって形成された p - n 接合では電流の向きを変化させることはできないが、電氣的に形成された p - n 接合ではそれが可能である。ゲート絶縁体が液体状態にある温度において、ソース電極とドレイン電極に印加してある電圧の符号を反転させればよい。この機能性は電氣的に形成された p - n 接合ならではのものである。このようにして、単一のデバイス

に対して向きの180度異なる二つの $p-n$ 接合を形成し、それぞれに順方向バイアスを印加した際の発光スペクトルを図10で比較している [18, 24]。上記の予想通り、各円偏光成分の強度比が電流を反転させることによって反転していることがわかる。WSe₂の場合にはスペクトルの形状も変化しているが、これは電流反転の前後で $p-n$ 接合の電荷密度が違うためだと考えられる [18]。

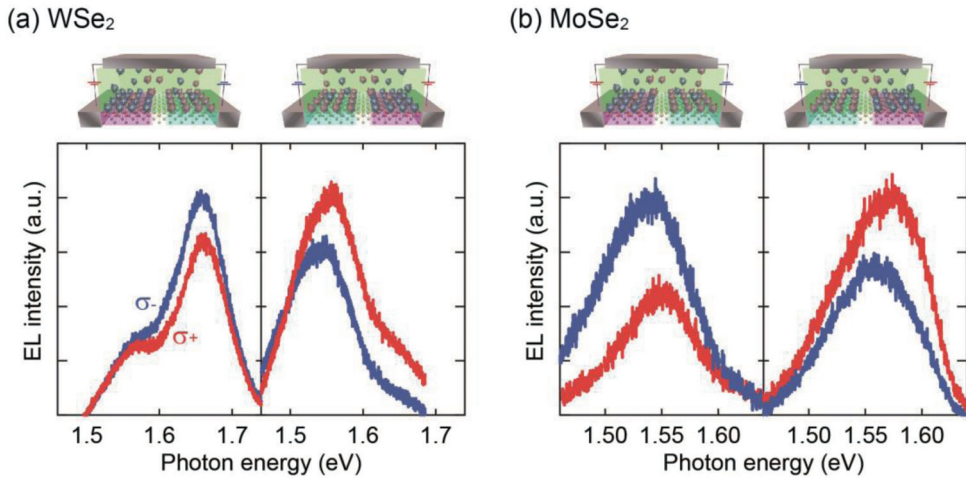


図10：TMD 発光ダイオードにおける電場による円偏光分極の反転。

最後に、円偏光分極率(左右の円偏光成分の強度の違い)を大きくする方法について言及する。フェルミ面のずれの大きさは印加する電場が大きいほど大きくなる。このことからわかるようにより大きな電場を印加すると分極率が大きくなる。電気伝導測定の結果から発光域における面内方向の電場強度を算出し、発光スペクトルの分極率との関係を表したのが図11である。また、温度を下げることも分極率の向上が期待できる。この現象で重要になるのはフェルミ面が三角形に歪んでいることである。温度が高いと電荷が熱的に励起

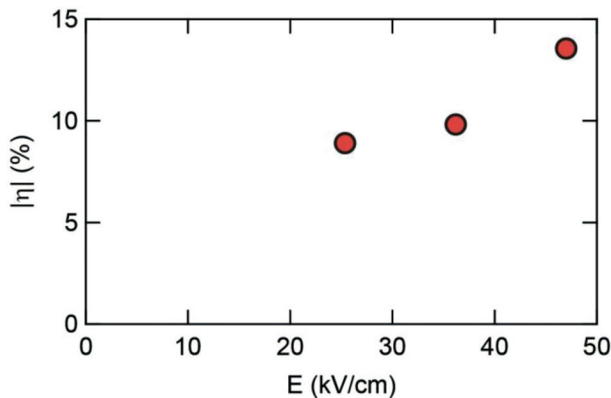


図11：TMD 発光ダイオードからの円偏光発光の分極率の電場依存性。

$\eta \equiv (I_{\sigma_-} - I_{\sigma_+}) / (I_{\sigma_-} + I_{\sigma_+})$ 。 $I_{\sigma_{\pm}}$ は発光の σ_{\pm} 成分の強度。

され易くなるため、フェルミ面の歪の情報がぼやけてしまう。異なる温度における発光スペクトルを図12で比較している。最低温ではほぼ片方の円偏光成分のみが観測されている[24]。

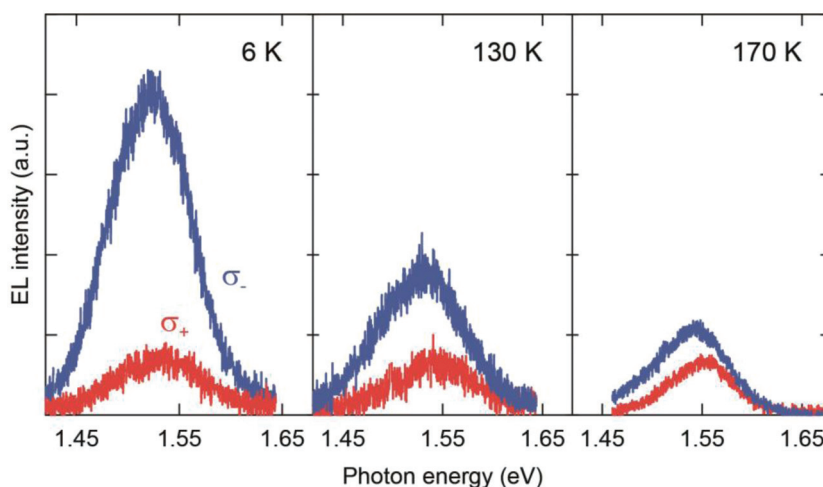


図12：MoSe₂円偏光発光ダイオードの発光スペクトルの温度依存性。各温度におけるスペクトルは σ_+ 成分のピーク強度で規格化している。

5. まとめと展望

本研究では遷移金属カルコゲナイド (TMD) を用いた発光ダイオードを作製し、電気的に偏光方向を制御することが可能な円偏光発光ダイオードを世界で初めて実現・報告した。この機能性は TMD の持つ特異なバンド構造を最大限に活かした結果出現した新奇な現象であり、他の半導体物質では実現することができない。この現象の発見は科学の世界で大きなインパクトを与え、Science 誌や NPG Asia materials 誌でも取り上げられた [25, 26]。現状ではまだこの新規機能性デバイスを初めて実現したという段階であるが、今後デバイス構造の最適化や種々の物理量の測定による詳細なメカニズムの解明を目指していきたいと考えている。また、ここでは取り上げなかったが、TMD ではスピン軌道相互作用が大きくバレーとスピンの自由度が結合しているため [4, 27]、TMD 発光ダイオードとスピントロニクスとの結合も興味深い。

TMD を用いた発光ダイオードはそれ自体が非常に小さなスケールにある。本研究で用いたデバイスの大きさはおよそ $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ であり、これは一般的な5インチのスマートフォンディスプレイで4Kの解像度を実現できる大きさに相当する。実際のディスプレイへの応用に向けては集積化や発光効率の向上などまだまだ課題は多いが、TMD 自体が曲げ応力に強い [1]、ウェアラブルデバイスなどへの応用も可能である。

これまでの研究で100%に近い分極率が実現できているため、100%の分極率実現が待たれる。高い分極率は実用化に向けて不可欠であるだけでなく、冒頭で述べた量子コンピューティングへの応用においても重要である。偏光を用いて量子演算をする場合には始状態として100%円の偏光状態を用いる必要がある。TMD 円偏光発光ダイオードはマイクロメート

ルサイズのデバイスで100%の円偏光を作り出すポテンシャルを持つデバイスであり、将来量子演算回路を実現する際に重要な役割を担うことが期待される。

6. 謝 辞

本研究の遂行にあたり、博士課程時代の指導教官である東京大学物理工学専攻の岩佐義宏教授と叶剣挺講師(現オランダ、フローニンゲン大学准教授)、および現在の受け入れ研究者である大阪大学産業科学研究所の大岩顕教授に心から感謝いたします。円偏光発光の考察に関して東京大学の岡隆史講師(現ドイツ、マックスプランク研究所)、実験の協力を頂いた東京大学岩佐研究室の鈴木龍二氏、恩河大氏に多いに感謝いたします。また、張は博士課程から現在に至るまで日本学術振興会の特別研究員として支援を受けており、ここに感謝の意を表明いたします。

7. 参考文献

- [1] R. Fiederling *et al.* Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature* **402**, 787-790 (1999).
- [2] Y. Ohno *et al.* Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature* **402**, 790 (1999).
- [3] I. Žutić, J. Fabian and S. Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [4] D. Xiao, G. B. Liu, W. Feng, X. Xu and W. Yao. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group VI dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
- [5] N. W. Acharoff and N. D. Mermin. *Solid State Physics* (Thomson Learning, Stanford, CN, 1976).
- [6] J. B. Gunn. Microwave oscillation of current in III-V semiconductors. *Solid State Commun.* **1**, 88 (1963).
- [7] J. Isberg *et al.* Generation, transport and detection of valley-polarized electrons in diamond. *Nature Mater.* **12** 760 (2013).
- [8] K. S. Novoselov *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666 (2004).
- [9] K. S. Novoselov *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005).
- [10] V. podzorov, M. E. Gershenson, Ch. Kloc, R. Zeis and E. Bucher. High-mobility field-effect transistors based on transition metal dichalcogenides. *Appl. Phys. Lett.* **84** 3301 (2004).
- [11] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- [12] **Y. J. Zhang**, J. T. Ye, Y. Matsushashi and Y. Iwasa. Ambipolar MoS₂ thin flake transistors. *Nano Lett.* **12**, 1136 (2012).
- [13] J. T. Ye, **Y. J. Zhang** *et al.* Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science* **338**, 1193 (2012).

- [14] W. Shi, J. T. Ye, **Y. J. Zhang** *et al.* Superconductivity series in transition metal dichalcogenides by ionic gating. *Sci. Rep.* **5**, 12534 (2015).
- [15] J. S. Swensen, C. Soci and A. Heeger. Light emission from an ambipolar semiconducting polymer field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253511 (2005).
- [16] J. A. Misewich *et al.* Electrically induced optical emission from a carbon nanotube FET. *Science* **300**, 783 (2003).
- [17] **Y. J. Zhang**, J. T. Ye, Y. Yomogida, T. Takenobu and Y. Iwasa. Formation of a stable *p-n* junction in a liquid-gated MoS₂ ambipolar transistor. *Nano Lett.* **13**, 3023 (2013).
- [18] **Y. J. Zhang**, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye and Y. Iwasa. Electrically switchable chiral light-emitting transistor. *Science* **344**, 725 (2014).
- [19] A. Pospischil, M. M. Furchi and T. Mueller. Solar-energy conversion and light emission in an atomic monolayer *p-n* diode. *Nature Nanotechnol.* **9**, 257 (2014).
- [20] B. W. H. Baugher, H. O. H. Churchill, Y. Yang and P. Jarillo-Herrero. Optoelectronic devices based on electrically tunable *p-n* diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature Nanotechnol.* **9**, 262 (2014).
- [21] J. S. Ross *et al.* Electrically tunable excitonic light-emitting diodes based on monolayer WSe₂ *p-n* junctions. *Nature Nanotechnol.* **9**, 268 (2014).
- [22] S. Jo, N. Ubrig, H. Berger, A. B. Kuzmenko and A. F. Morpurgo. Mono- and bilayer WS₂ light-emitting transistors. *Nano Lett.* **14**, 2019 (2014).
- [23] A. Kormányos *et al.* Monolayer MoS₂ : trigonal warping, the Γ valley, and spin-orbit coupling effect. *Phys. Rev. B* **88**, 045416 (2013).
- [24] M. Onga, **Y. J. Zhang**, R. Suzuki and Y. Iwasa. High circular polarization in electroluminescence from MoSe₂. *Appl. Phys. Lett.* **108**, 073107 (2016).
- [25] J. Zaumseil. Electronic control of circularly polarized light emission. *Science* **344**, 702 (2014).
- [26] W. Yao. Valley light-emitting transistor. *NPG Asia Materials* **6**, e124 (2014).
- [27] R. Suzuki, M. Sakano, **Y. J. Zhang** *et al.* Valley-dependent spin polarization in bulk MoS₂ with broken inversion symmetry. *Nature Nanotechnol.* **9**, 611 (2014).