

博士論文（要約）

Excitonic functionalities in two-dimensional materials
and van der Waals heterointerfaces

（二次元物質とファン・デル・ワールスヘテロ界面における
励起子機能）

恩河 大

論文の内容の要約

1. 背景

グラフェンに代表される2次元物質と呼ばれる物質群は、層間がファン・デル・ワールス力で弱く繋がった層状物質のうち、機械的な剥離法により単層レベルまで薄くできるものを指す。これらの物質群は、それら高品質な薄膜が豊富な物性を示し、またそのヘテロ界面（ファン・デル・ワールスヘテロ界面、以下 vdW ヘテロ界面）を自由度高く作製できることから物性研究の舞台として注目されている。特に遷移金属ダイカルコゲナイド（以下 TMDs）は、単層で直接遷移型の半導体でありそのデバイス応用の研究が盛んである。その一方基礎科学の観点でも、超伝導や量子輸送といった輸送特性、特異な励起子状態に基づく光物性などに着目した研究が盛んに行われてきた。

特にその励起子に関する研究は、従来研究されてきた無機半導体に比べて1桁以上束縛エネルギーが大きいこと、バレー自由度と呼ばれる量子力学的自由度を内包すること、構成するd電子由来の大きなスピン軌道相互作用の効果が表面化することから、TMDsの研究・2次元物質の研究の中心的位置を占めている。この励起子状態が発見された2010年頃から今日に至るまで、その励起子がどのような性質を持っているのかという研究が広く行われてきた。

また単層 TMDs などを用いて vdW ヘテロ構造と呼ばれる界面を作製し、新たな物性物理の舞台として着目する研究がここ5年程度で盛んになっている。このヘテロ構造は、2次元物質が層状物質の一層を機械的に単離したものであるという特色を生かして、異種物質を機械的に重ね合わせることで作製される。その作製法ゆえに多種多様な異種界面を自在に造ることが出来ることが特徴であるが、これまで単層 TMDs の励起子に関する殆どは単層 TMDs 同士の界面における層間励起子状態の研究に限られてきた。

2. 目的

これまでの先行研究により、TMDs 単体もしくは TMDs 同士の vdW ヘテロ界面における励起子状態がどのような物性を示すかが実験的に明らかにされてきた。そういった背景で、私はこの TMDs の励起子が持つ特異性を能動的に活用し新たな機能を実現できないか、という動機で研究を行った。即ち、これまでに明らかになった知見を元に実現可能と推測される励起子機能、他の半導体材料では実現できない光機能の実験的な実現を目指した。TMDs 単体に関してこの目的のもと研究したのが4章のバレー励起子の輸送現象である。

また私はその励起子機能を発現させるにあたり TMDs 単体に留まらず、異種界面や特殊なデバイス構造・試料構造を用いた研究も行った。5章では TMDs とは全く異なる物性を持つ磁性体との vdW ヘテロ界面を作製し、その TMDs の励起子に新たな磁性機能

を付与もしくは磁性体側に励起子特性を付与するという研究を行った。6章では TMDs に対し電気二重層トランジスタ構造を用いる、または TMDs そのものの構造 (TMDs-薄膜とナノチューブ) を変えることによる発光・受光特性への影響を研究した。

3. 手法

試料作成の方法としては、2次元物質の研究で一般的な機械的剥離法を用いた。これは2次元物質の超薄膜をバルク内部の各層と同様の品質を持ったまま抽出できる手法である。またそれを応用した機械的積層法 (転写法) を用いて、ヘテロ界面の研究を行った。これは制御性高く2次元物質を積層できる手法で、こちらも広く用いられている手法である。6章においては μm スケールデバイスの作製を電子線リソグラフィ等により行った。試料作成の元となる母結晶については、購入した天然結晶・基板の他、同研究室の鈴木博士により化学気相輸送法で合成された結晶を用いた。6章において用いたナノチューブはイスラエルの A. Zak 教授、R. Tenne 教授より提供を受けたものであり、また同6章のデバイスの一部は同研究室の張博士や F. Qin 氏が作製した。以上に記載した以外の試料作成は著者本人が行った。

測定は5章の一部以外は自作の低温顕微光学系において測定を行った。この系は特に試料の発光・受光における偏光特性を低温顕微鏡下で測定するために設計したものである。5章の後半については、東京大学先端技術研究所中村・宇佐美研究室において、A. Gloppe 博士が主導して高周波特性の測定を行った。6章の後半のナノチューブに関する測定の一部は、同研究室の張博士が主導して行ったものである。以上に記載した以外の測定等は著者本人が行った。また5章において、共同研究として東京大学工学系研究科物理工学専攻求研究室の杉田博士が行った第一原理計算を一部用いている。

4. 結果・議論：バレー励起子輸送現象

TMDs 固有の励起子状態であるバレー励起子をそのまま輸送できないかと考え、その拡散輸送現象に関する研究を行った。偏光分解した発光マッピングの結果、バレー情報の励起子としての拡散輸送を観測し、またバレー自由度に特徴的な現象 (励起子ホール効果) の観測に成功した。具体的にはそのバレー自由度に応じたベリー曲率により横方向のバレー励起子流を観測した。その結果にはバレー励起子の拡散輸送を評価しただけでなく、励起子の自発的ホール効果の観測、また複合粒子においてベリー曲率由来の輸送現象を実測したという意義が考えられる。

・参考文献：M. Onga, Y. Zhang, T. Ideue, and Y. Iwasa. Exciton Hall effect in monolayer MoS₂.” Nature Materials **16**, 1193-1197 (2017).

5. 結果・議論：磁性 vdW ヘテロ界面における励起子機能

TMDs の励起子を媒介として光とスピンを繋ぐような機能の発現を試みた。TMDs に

における励起子は遷移金属の作る d 電子由来でありスピン軌道相互作用が大きいなど、スピン機能の観点でも期待が高い。そこで私は、TMDs と反強磁性体・強磁性体とのヘテロ界面における励起子応答を評価することで界面における励起子-マグノン結合を発見しその詳細を解明した。

バルク物質で知られていた励起子-マグノン結合の概念をヘテロ界面に拡張することにより、その結合の物質・積層の組み合わせに応じた制御可能性を実証し、また TMDs の励起子を介したフォトン-マグノン間の変換現象としての応用可能性を示すことに成功した。これは TMDs の励起子に磁性機能が付与されたという点のみならず、TMDs との界面で磁性体に大きな光応答をもたらしたという意味で、光スピントロニクスや量子エレクトロニクスへの展開が期待される結果である。

本章の内容は 5 年以内に、2 つの独立した論文として出版予定。

6. 結果・議論：TMDs を用いた光電気機能

TMDs を用いて直接的に発光・受光素子を作製し評価した。電気二重層トランジスタを用いた電氣的 PN 接合の形成とその接合界面での巨大な電場を用いて、バレー励起子に由来する円偏光発光するデバイスを作製、その円偏光発光の起源や特性を明らかにした。また薄膜 TMDs とそれをチューブ化した TMDs ナノチューブの発光・受光デバイスを両方作製し、その系の次元性・対称性の違いに由来する光応答も研究した。これらの研究は、半導体である TMDs をデバイス化するにあたって、そのデバイス構造・結晶構造に由来する光機能を議論したものである。

・参考文献 1: Y. J. Zhang, T. Ideue, M. Onga, F. Qin, R. Suzuki, A. Zak, R. Tenne, J. H. Smet, and Y. Iwasa. Enhanced intrinsic photovoltaic effect in tungsten disulfide nanotubes.” *Nature* **570**, 349-353 (2019).

・参考文献 2: Y. J. Zhang, M. Onga, F. Qin, W. Shi, A. Zak, R. Tenne, J. Smet, and Y. Iwasa. “Optoelectronic response of a WS₂ tubular p-n junction.” *2D Materials* **5**, 035002 (2018).

・参考文献 3: M. Onga, Y. J. Zhang, R. Suzuki, and Y. Iwasa. High circular polarization in electroluminescence from MoSe₂.” *Applied Physics Letters* **108**, 073107 (2016).

7. 結論

以上の博士論文としての研究を通じ、これまで研究されてきたTMDs中の励起子の特異性を活かした、新たな現象・機能の実証と解明を多角的に行うことに成功した。これはTMDsに内在する励起子物性は、様々な手法を通じて引き出し・組み合わせ・発現させることが可能であることを示している。従って、本系が基礎学術的な光物性の研究対象としてのみならず、多分野にわたる展開が可能であることが強く示唆される。