

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 鈴木 龍二

グラフェンの発見以降、ファンデルワールス層状結晶の単層、あるいは数層からなる物質の物性、デバイス応用の研究が始まり、近年その研究が非常に加速されている。これらは2次元物質と呼ばれ、高性能トランジスタや光デバイスへの応用が期待されている一方、特異な電子状態に起因する新たな光・電子物性や、その機能性も大変注目されている。本研究は、その中で遷移金属ダイカルコゲナイドに注目したものである。ディラック点を有するゼロギャップのグラフェンに対し、単層遷移金属ダイカルコゲナイドは、グラフェンと同じハチの巢格子を有しながらも、面内の反転対称性の破れのため有限のエネルギーギャップが開いた半導体となっている。このため、スピン自由度と並ぶ情報媒体としてのバレー自由度を有する新たな機能性物質として注目されている。本論文では、遷移金属ダイカルコゲナイドを対象に、反転対称性の破れに起因する光・電子物性について系統的な研究を行っている。本論文は5章から構成されており、以下にその概要を述べる。

第1章では、2次元物質の嚆矢となるグラフェンの電子状態から入り、対象物質である遷移金属ダイカルコゲナイドの単層および数層の2次元物質についての先行研究を含む背景が簡潔に述べられている。第2章では論文の目的が明示されている。

第3章では、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) の3R型多形を用いたバレー物性の研究について説明されている。 $\text{MoS}_2$ は遷移金属ダイカルコゲナイド物質群の中でももっとも有名な物質で、二層以上で間接ギャップ半導体であるのに対し、単層ではブリルアンゾーンの端のK点、K'点で直接ギャップを有する半導体となっている。さらに、反転対称性の破れによって円偏光によって区別ができるバレー自由度を獲得している。一方、バルクは通常2H型の多形で、単層における反転対称性の破れを打ち消すように各層が積層するため、バルク全体ではバレー自由度は消失することが知られている。そこで、本章では、反転対称の破れたままで積層する多形3Rに着目し、それを用いたバレー物性の解明を行っている。

まず、光学測定より励起子の束縛エネルギーが、2H- $\text{MoS}_2$ 単結晶、3R- $\text{MoS}_2$ 単結晶、単層 $\text{MoS}_2$ の順に大きくなることを報告している。これに対して理論による考察を行うことによって、3R- $\text{MoS}_2$ においては、対称性の議論から層間方向の重なり積分がゼロになっており、バルク状態ですでに2次元励起子が実現していること、3R- $\text{MoS}_2$ から単層 $\text{MoS}_2$ への励起子束縛エネルギーの上昇は環境の違いによる遮蔽効果の減少で説明できることを示した。

次にスピン分解角度分解光電子分光 (SARPES) の結果を説明している。価電子帯トップは約100 meV程度のスピン分裂をしており、面直へスピン分極していることを明らかにした。また、この結果が第一原理バンド計算の予想と完全に合致していることを示した。この性質は、単層 $\text{MoS}_2$ に期待されるものとほぼ同一であり、単層と等価な性質を有するバルク結晶を用いて単層試料の本質的な性質を世界で初めて明らかにしたものである。

3章の最後に、2H型および3R型の積層様式をもつ数層 $\text{MoS}_2$ をそれぞれ作製し、それらの円偏

光発光分光の結果を報告している。円偏光を照射すると円偏光発光が観測されるが、その偏光度は、2H型積層の場合、層数を増加すると円偏光度が急激に減少するのとは対照的に、3R積層では、層数を増加しても円偏光度は単層の値のまま保たれることを示した。これは、3Rの対称性がバレー情報の保存にきわめて重要な役割を果たしていることを示す顕著な結果である。

第4章では、2種類の輸送現象について報告している。まず、3R-MoS<sub>2</sub>に電界効果デバイスを用いてキャリアを蓄積した状態での非相反電荷輸送現象の観測を報告している。この信号は、反転対称性のない半導体が磁場中では、電流を流す方向によって電気抵抗が異なる現象で、電流の非線形効果の一種である。典型的なゼーマン型スピン分極を示す半導体の非相反輸送現象は初めての成果であり、今後のスピン軌道相互作用に基づく理論的な解明が期待される。

続いて、遷移金属ダイカルコゲナイドのナノチューブの光起電力の結果を報告している。2次元遷移金属ダイカルコゲナイドは、反転対称性は破れているが回転対称性および鏡像対称性を有するため、無偏光照射下でのゼロバイアス起電力は生じない。しかしながら、チューブ構造を形成することによって対称性が失われ、*pn*接合を必要としないゼロバイアス光起電力の発現が期待できる。本研究では二硫化タングステン (WS<sub>2</sub>) ナノチューブに電子ビームリソグラフィーを用いて配線したナノチューブを用いて光起電力の実験を行い、ナノチューブチャネル中央をピークとした光起電力が観測された。これを2次元WS<sub>2</sub>の特性と比較することによって、極性WS<sub>2</sub>ナノチューブにおけるバルク結晶構造の対称性の破れに起因する光起電力と解釈した。

第5章では、本研究によって得られた成果について総括を行い、展望について述べている。

以上をまとめると本論文は、反転対称性の破れた遷移金属ダイカルコゲナイドバルク単結晶、2次元結晶、およびナノチューブを用いて、反転対称性の破れに起因する光・電子物性を報告したもので、対称性の破れとスピン軌道相互作用が協調して発生する多彩な現象の一端をとらえた研究成果である。

これらの結果は、物性科学・物理工学の発展に大きく寄与すると期待され、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。