

博士論文（要約）

反転対称性の破れた遷移金属ダイカルコゲナ
イド2次元物質の光・電子物性

鈴木 龍二

目次

1. 背景	1
1-1-1. グラフェン	1
1-1-2. 遷移金属カルコゲナイド	1
1-1-3. バレートロニクス	6
2. 目的	14
3. 3R 単結晶を用いたバレー物性探索	15
3-1. 実験	15
3-1-1. 結晶合成	15
3-1-2. 構造評価	16
3-1-3. 光学的性質	21
3-1-4. 理論計算	23
3-1-5. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES).....	24
3-1-6. Spin and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (SARPES).....	25
3-1-7. ラマン分光	26
3-1-8. フォトルミネッセンス	28
3-2. 結果	31
3-2-1. 粉末 X 線構造解析.....	31
3-2-2. ラウエ写真	35
3-2-3. 結晶形態	37
3-2-4. 成長条件一覧とまとめ	40
3-2-5. TEM.....	43
3-2-6. SHG 測定	45
3-2-7. 反射率測定	46
3-2-8. 層間ホッピングと励起子の次元性.....	47
3-2-9. 異方的水素原子モデル	50
3-2-10. 励起子束縛エネルギーの層数依存性.....	52
3-2-11. ARPES ・バンド計算	55
3-2-12. SARPES ・バンド計算.....	56
3-2-13. ラマン分光	60
3-2-14. 円偏光分解 PL.....	64
3-3. まとめ	73
4. TMD デバイスの伝導特性	74
5. まとめ	75
6. 参考文献	77
7. 謝辞	82

1. 背景

1-1-1. グラフェン

エレクトロニクスは現代を支える重要技術であり、その中心であるシリコン半導体産業は「チップに集積されるトランジスタ数は約 2 年毎に倍増する」というムーアの法則に従って発展を続けてきた[1]。しかしその原動力であった加工技術の向上も現在ではナノスケールに達し、上記のスケール則が成り立たなくなった。これを克服するためにこれまでのトランジスタの概念を超えた新しいデバイスを生み出そうとする「Beyond CMOS」という方向性が打ち出されている。現在のノイマン型コンピュータを超えた動作原理を備えた、量子コンピュータをも見据えた研究開発が世界中で活発に行われている。

その中で、シリコンに代わるトランジスタ材料として注目を集めているのがグラフェンである(図 1-1)。グラフェンはベンゼン環が平面上に連なっている二次元結晶であり、炭素グラファイトをスコッチテープによって剥離する劈開法[2]や CVD 法[3]によって得ることができる。グラフェンは室温で $15000\text{cm}^2/\text{Vs}$ という驚異的な易動度を持つ¹。このような非常に高い易動度を持つ理由はそのバンド構造にある。図 1-1c にグラフェンのフェルミ準位付近のバンドを示した。フェルミ準位においてはバンド分散が線形になっており、有効質量 0 のディラック電子が存在しているため、高い易動度が得られる。

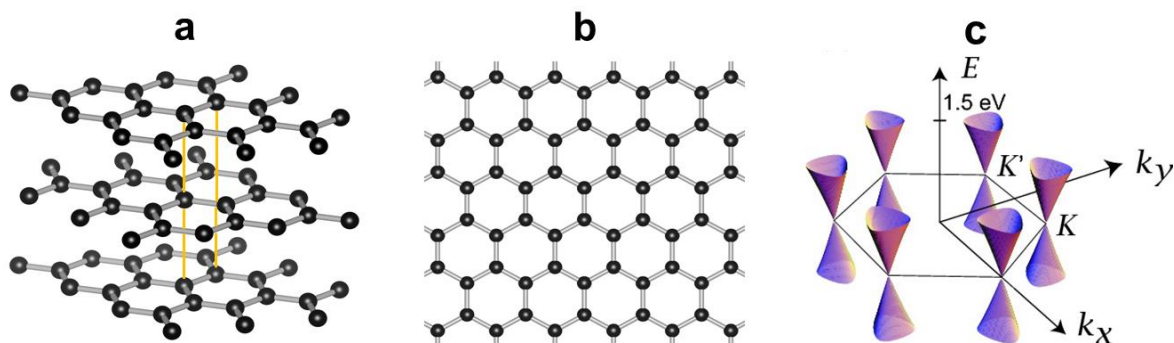


図 1-1 (a)グラファイトの結晶構造 (b)グラフェンの結晶構造 (c)ディラックコーン

図 a の様に、グラファイトはグラフェンの AB スタッキングで成り立っている。

しかし、グラフェンは結晶構造に反転対称性の破れを持たないために、トランジスタ制御に必須のバンドギャップが存在しない。2 層グラフェンに電場を面直にかけて摂動によってバンドギャップを開ける方法も理論的に予測され[4]実現されている[5]が、ギャップが開いているにもかかわらず伝導性が落ちないという Missing Gap の問題など解決しなければならない問題も存在し、グラフェンの応用は停滞している。そこで、単層にすると反転対称性の破れた結晶構造を持つ、本研究の対象物質である遷移金属カルコゲナイドが提案され、現在非常に活発に研究がなされるようになった。

1-1-2. 遷移金属カルコゲナイド

• 結晶構造

遷移金属カルコゲナイド Transition-metal dichalcogenides (TMD)とは化学式 MX_2 で書かれる 2 元系化合物の総称である。X は 16 族のカルコゲンであり、通常 S, Se, Te を指す。M は遷移金属であり、広義に

¹ n 型シリコンの移動度は $1500\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, p 型は $450\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。(S.M.Sze "Physics of Semiconductor Devices", 1.5 Carrier Transport Phenomena)

は M には全ての遷移金属が適応される[6]。ただ、現在 TMD という、図 1-2a に示すような 4 族から 6 族の遷移金属を含むもので、層状化合物であることが多い。TMD は同じ化学式であっても多形が豊富で金属・半導体から超伝導まで様々な電子相をもつために、古くから様々な物性が明らかにされた[6,7]。

結晶多形を図 1-2b に示す。この層状物質の各層を構成する基本構造は 1T 型に見られるような八面体型(図 1-2c 左)と 2H に見られる三角プリズム型(図 1-2c 右)の二種類である。これらの積層方法の違いによって、図 1-2b のように多様な結晶多形を持つことが出来る。基本的に IV 族の遷移金属をもつ TMD は 1T(空間群： $P-3m1$)構造のみを取り、VI 族は 2H(空間群： $P6_3/mmc$)や 3R(空間群： $R3m$)といった三角プリズム型の構造をとる。これに対し V 族の TMD はその中間的な多形を取ることが出来るために、1T から 6R まで様々な結晶多形を取ることが出来る[6]。各層の結合は共有結合的か金属結合的であるのに対し、層間の結合は弱いファンデルワールス力である。このため結晶は層に平行に容易にへき開し、層間へのインターカレーションを容易に行うことができる[8]。

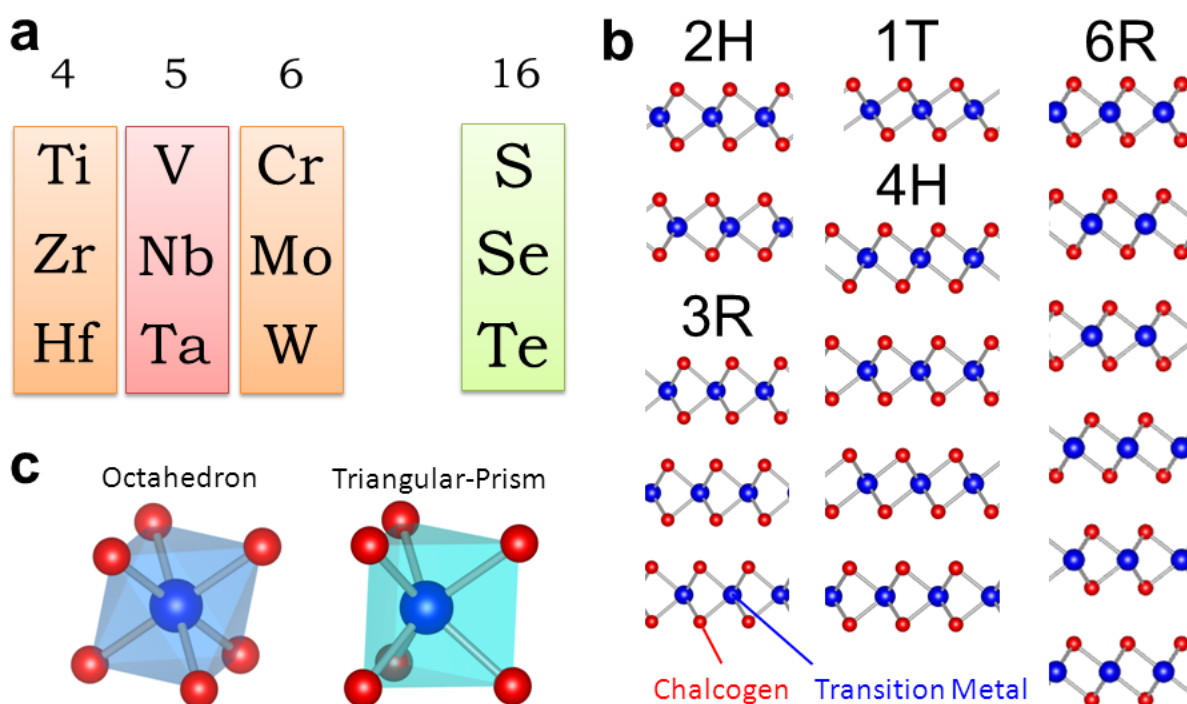


図 1-2 周期表と結晶構造(1T, 2H, 3R, 4H, 6R)

• 電子物性

TMD の電氣的性質は遷移金属の族によって大きく異なり、IV 族、VI 族の 2H 型は半導体、V 族は金属である。バンドダイヤグラムを図 1-3 に示した。MX₂ の共有結合に遷移金属の電子が 4 つ消費されてしまうので、残った d 電子が d 軌道を埋める。よって、d⁰ 電子系(IV 族)と d² 電子系(VI 族)が半導体で、d¹ 電子系(V 族)が金属となる。多形によって配位子場分裂の仕方が異なり、特に d_{xy}, d_{x²-y²} と d_{3z²-r²} の間の分裂幅が三角プリズムに比べ八面体型は小さいので、八面体型の伝導帯は三角プリズムに比べて大きく広がっていることが予測される。

V 族の TMD は低温にて電荷密度波を持つことが知られており、組成が同じでも多形によってその様子が大きく異なることが報告されている(図 1-4a)。VI 族 TMD は Li や K をインターカレーションすることで超伝導が出現するために、一時期注目を集めて丹念に研究がなされた(図 1-4b)[9][10]。CDW や超伝導の報告は 1960 年代から始まっているが、TMD のバルク結晶の合成方法が確立されたのもこの頃で

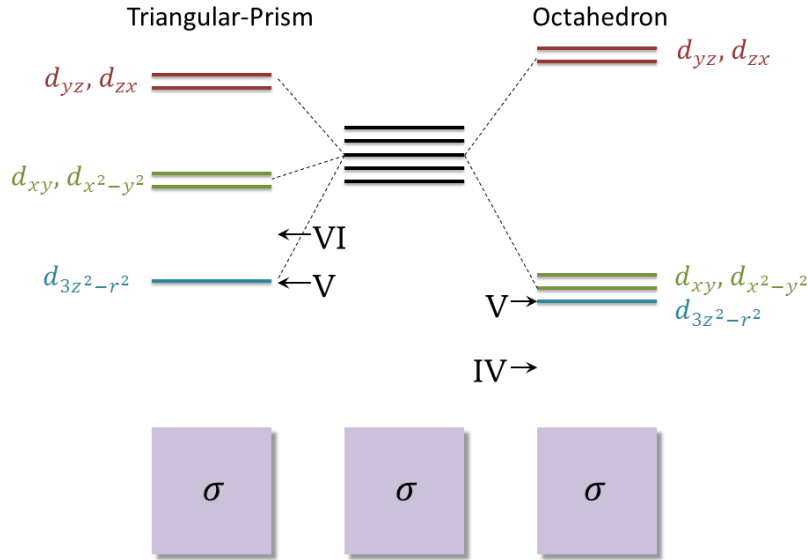


図 1-3 TMD のバンドダイアグラム

三角プリズムと八面体型とで d 軌道の配位子場分裂の様子が異なる。矢印つきローマ数字は遷移金属の族とフェルミ準位を表す。

ある[11]。しかし、銅酸化物超伝導体の発見によって超伝導研究の中心がそちらへシフトした結果、超伝導転移温度の低い VI 族 TMD の研究は精力的に行われなくなった。そうして過去の物質となった TMD が再び脚光を浴びるのは、ポストグラフェン物質として注目される 2010 年であった。

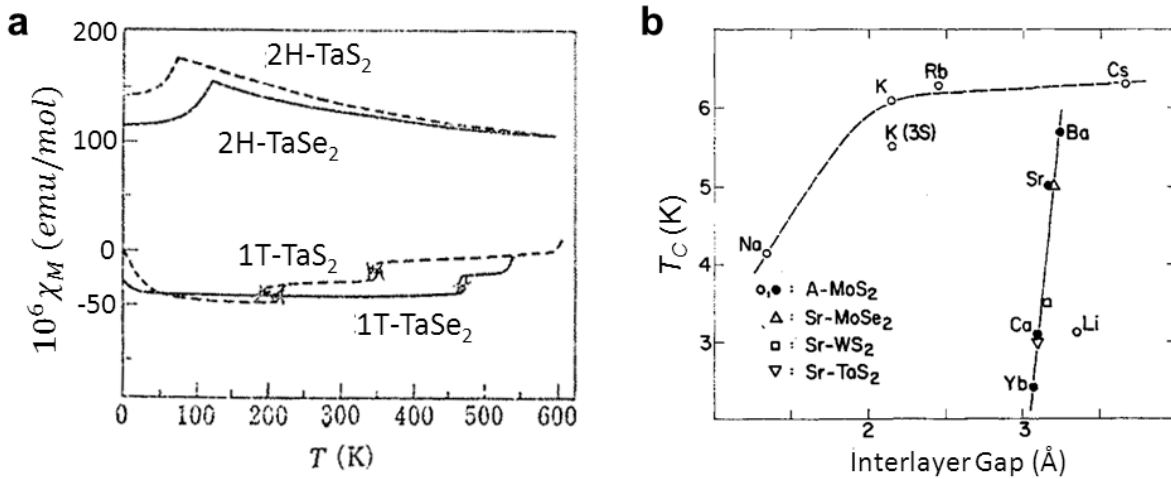


図 1-4 V 族 TMD における CDW 転移と VI 族 TMD における超伝導転移

a. TaS₂, TaSe₂ における帯磁率の温度依存性。1T は 500K 程度の高温でも ICDW で、温度が下がるに連れ nearly CCDW, CCDW と転移していく。それに対して 2H は 1T に比べて CDW 相が抑えられるため、100 K 以下では CDW 相が出現するが、それ以上の温度では常磁性体きな振る舞いをみせる。b. ドープされた VI 族 TMD における超伝導転移温度のインターカレーション原子依存性。超伝導転移温度は層間距離に対して単調増加する。

• ポストグラフェンとしての TMD

電子回路の性能向上と集積化の向上には高い移動度とより薄い材料を用いたトランジスタ開発が必要である。そこでディラック電子の移動度が $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、単層で用いることのできるグラフェンが現在でもよく研究されている。ただし、1-1-1 (p.1) で言及したとおり、グラフェンはフェルミ準位にディラックコーンが存在し、半金属的な性質を持つ。しかし、これではトランジスタに応用してゲートをかけて系を制御することが難しいために、グラフェンと同等の高い移動度を持つが同時にバンドギャップを持つような半導体が望まれた。

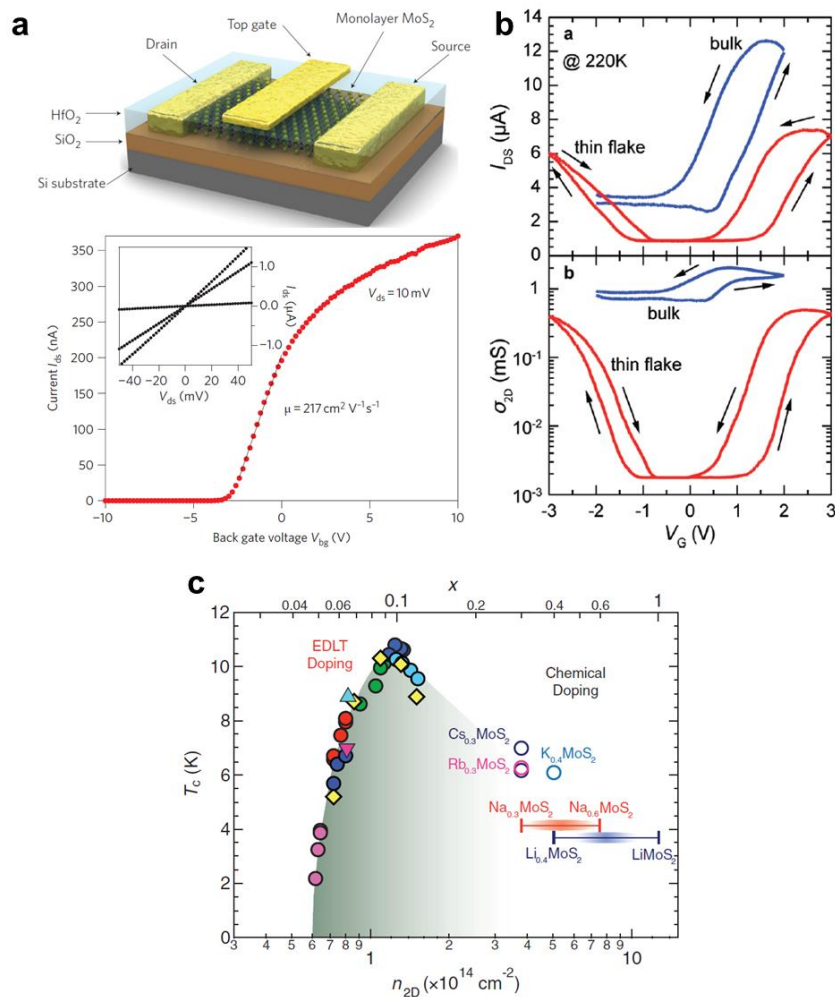


図 1-5 MoS₂を用いた単層トランジスタ(a) [12]と EDLT による両極性動作(b) [13]、超伝導相図(c) [15]

2011年に Kis らによって報告されたのが MoS₂ 単層トランジスタである[12]。MoS₂は VI 族の TMD で図 1-2(p.2)に示したとおり、三角プリズムの単層は反転対称中心を持たない。これによって K, K' 点のディラックコーンにギャップを開ける摂動が加わることになり、1.9 eV のバンドギャップを持つ半導体となっている。この単層 MoS₂ をトランジスタにした時の移動度が $217 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に達し、電流値の ON/OFF 比が 10^8 となるなど良好なトランジスタ特性が得られた。この研究によって、ポストグラフェンとして TMD が広く知られることとなった。その後当研究室において、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ Electric Double Layer Transistor (EDLT) を MoS₂ に適用して、両極性動作することが確認された[13]。他の VI 族 TMD である WS₂ でも同様の成果が報告されている[14]。さらに超伝導研究においても、MoS₂

において EDLT を用いたキャリアドーピングによって、従来の超伝導転移温度の 2 倍程度高い転移温度が実現されるなど、量子物性の研究対象としても魅力的な物質であることが明らかとなった[15][16]。

• Zeeman 型スピン分裂

グラフェンは炭素で構成されているために、スピン軌道相互作用が小さい[17]。それに対して、TMD は重い遷移金属が含まれているためにスピン軌道相互作用が大きく、電場によってスピンを制御するスピントロニクス材料としても注目を集めている。単層 VI 族 TMD において、 K 点と K' 点における価電子帯に非常に大きなスピンスプリットバンドが存在することが、理論計算によって予測されている(図 1-6)[18]。図 1-6a において赤枠で示された部分はスピン軌道相互作用によって、スピン縮退の解けた 2 つのバンドを示しており、そのバンド分裂幅は最大の WSe_2 で 456 meV、最小の MoS_2 でも 148 meV と室温をはるかに超えるエネルギー分裂を起こしている。また、この K 点のバンドにおいては層の面直方向にスピンの 100% 立った Zeeman 型と呼ばれる新しいタイプのスピン分裂をするとされる(図 1-6b 右)。比較として従来研究されてきた Rashba 型スピン分裂[19]を図 1-6b 左に示した。Rashba 型の場合、面内の電子の運動に対して面直に電場がかかることで、スピン軌道相互作用によって運動と垂直方向の面内へ有効磁場が発生する。この時電子のスピンは面内方向へ寝るので、XY 平面に 360 度の連続自由度を持つことになる。これは結晶中の不純物散乱等の後方散乱によって電子の運動方向が変化すると、それに伴って容易にスピン方向が変化してしまう(D'yakonov-Perel(DP)緩和機構)[20,21]。また、 Γ 点近傍のバンドでスピン分裂が起こっているために、異なるスピンを持つバンド間の逆格子空間上の距離が短い。これは低エネルギーのフォノンでも容易に散乱できることを意味する。このような 2 つの理由からラッシュバ型のスピン緩和時間が非常に短い。それに対して、TMD の場合は遷移金属とカルコゲンで電気陰性度が大きく異なるので、面内に電気双極子が存在しているとみなすことができる。これが電子の運動とカップルして面直に平行な有効磁場を生み出すことになる。これによって DP 緩和機構が抑制される。理由はこの時の電子のスピンは面直上か下かの自由度しか持たないからである。後方散乱が起きない限り有効磁場は同じ方向を向き続けるために、不純物散乱に非常に強くなるのである。また、TMD の場合は Zeeman 型スピン分裂したバンドが第一ブリリユアンゾーンの端に存在しており、 K 点と K' 点で VBM のスピン方向が逆向きで、各点でのエネルギー分裂幅が 140meV 以上と室温同程度以上のエネルギースケールを持つという特徴がある。これによってフォノン散乱や熱散乱が抑えられるので、DP 緩和機構の抑制と相まって非常に長いスピン緩和時間が期待できる。類似の現象は $\text{GaAs}(100)$ 面と (110) 面に対してポンプ&プローブ法適用し、スピン緩和時間を見積もった先行研究の中で報告されている[22]。(100) 面は Rashba 型のスピン分裂が存在しており、DP 緩和が起きやすく、スピン緩和時間は 70ps であった。これに対して (110) 面は Rashba 型と Dresselhaus 型のスピン軌道相互作用が足しあわされて Zeeman 型と同様のスピンの面直に立った形をしている。この場合は緩和時間は 2.1 ns と (100) 面に比べて 30 倍もスピン緩和時間が長いことが明らかにされている。

ただし、後述の理由により、TMD において Zeeman 型スピン分裂したバンドを実験的に観測したという報告はない(p.11)。

当研究室においてはこれらのスピン分裂を電界によって制御することに成功している[23]。 WSe_2 に EDLT を用いて高電界をかけたところ、図 1-6c に示すように磁気抵抗の振る舞いがゲート電圧によって変化することが明らかとなった。これは Rashba 型スピン分裂を起こす Γ 点の価電子帯が Zeeman 型のスピン分裂をもたらす K 点の価電子帯に比べて少し高いエネルギー準位に存在するが、ゲートを強くして

正孔ドープを増やすことで、 K 点のキャリア量が相対的に増えていく。Rashba 型のスピンスplitによって Weak Anti Localization (WAL)が、Zeeman 型のスピンスplitによって Weak Localization (WL)がもたらされるので、ゲートを強くしていくと磁気抵抗の振る舞いが WAL から WL に変化していくのである。

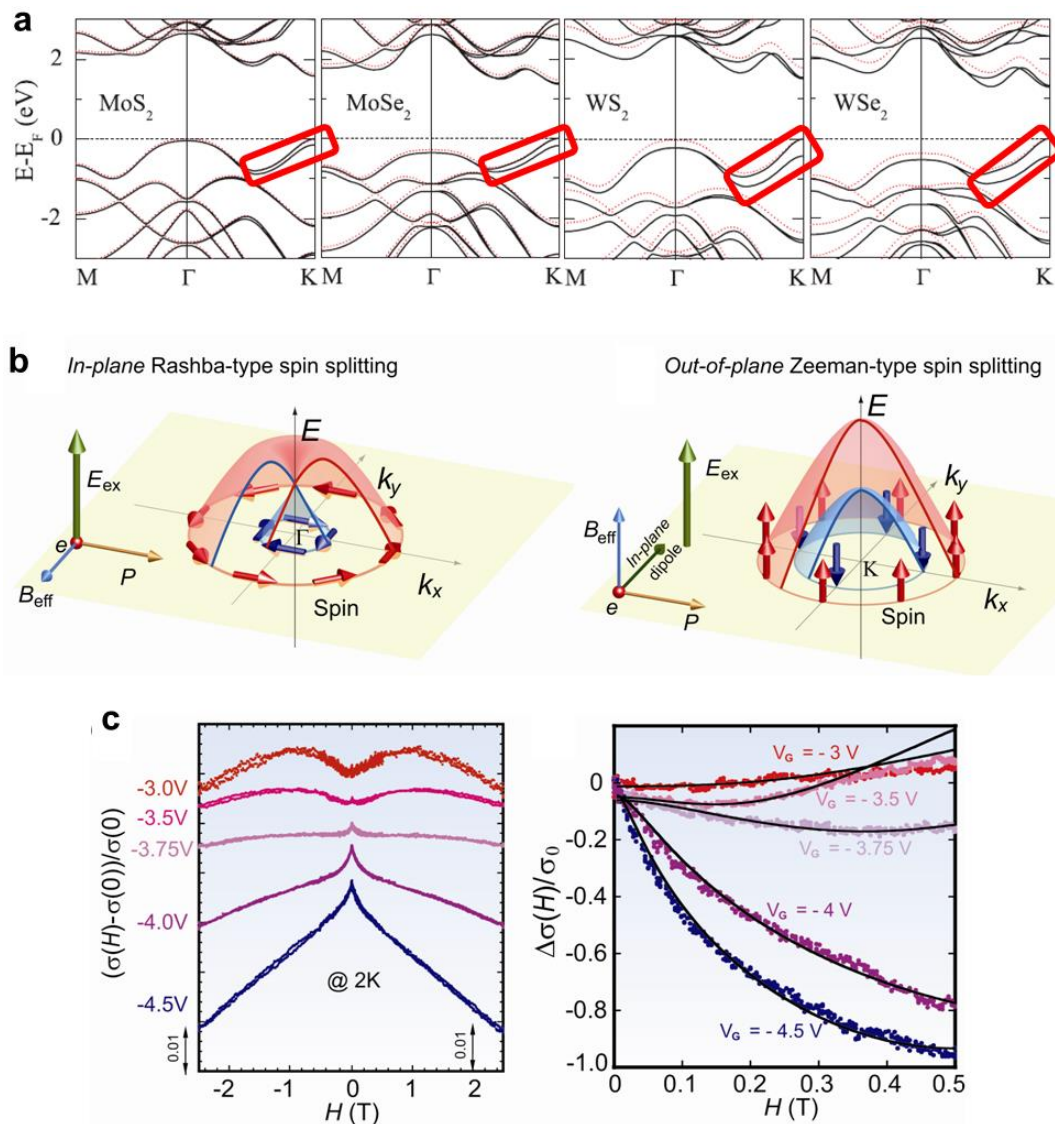


図 1-6 K 点価電子帯におけるスピンスplitバンド とその電界制御

1-1-3. バレートロニクス

前節での説明にあったように TMD は大きなスピンスplit相互作用を持つためにスピンスplit自由度を有効に利用できる物質である。更に TMD には結晶対称性から生じる「バレー」という自由度が存在し、それがスピンスplit自由度とカップルしており、ポストグラフェン材料として TMD が現在注目を集めている理由である。

• 多バレー(谷間)半導体

半導体はエネルギーギャップの構造から大きく分けて2種類に分けられる。間接ギャップ半導体と直接ギャップ半導体である。図 1-7 に GaAs と Si のバンド図(各図左)と伝導帯の底 Conduction Band Minimum (CBM)付近の等エネルギー面(各図右)を示した。直接ギャップ半導体である GaAs の CBM と価電子帯の頂上 Valence Band Maximum (VBM)は同じ波数($k=0$)を持つために、直接遷移が可能で半導体

レーザーなど光学材料としても広く応用されてきた。一方、間接ギャップ半導体である Si は CBM ($k \neq 0$) と VBM ($k=0$) が異なる波数を持つために、間接遷移が起きるため、良い発光特性が得られない。また、GaAs では Γ 点あたりに 1 つの球として CBM 付近の等エネルギー面が存在するのに対し、Si では対称性から 6 個の楕円等エネルギー面が Γ 点と X 点の間に 1 つずつ存在する。

1950 年代に Conyers Herring らによって、半導体物理の概念「多バレーモデル」が提唱・体系化された[24-26]。「バレー」とは Si の 6 つの CBM のようにエネルギー縮退した伝導帯の底を指す。このような多バレー半導体(間接ギャップ半導体)は単一バレー半導体(直接ギャップ半導体)とは異なった複雑な磁気抵抗等の輸送現象や熱電特性を見せる[27]。これはバレーの形が単純な二次関数になっていないことや、バレー間散乱という新しい散乱過程が発生することによる。

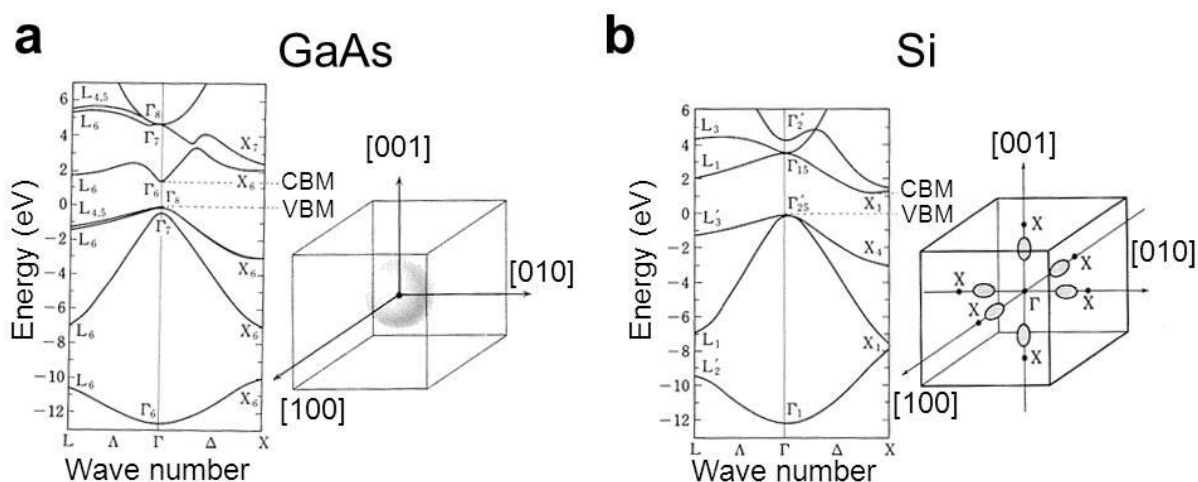


図 1-7 直接ギャップ半導体 GaAs と間接ギャップ半導体 Si のバンド図と等エネルギー面[28]

a.GaAs のバンド図(左)と伝導帯の等エネルギー面(右)。CBM と VBM は同じ波数を持っており、伝導帯の等エネルギー面は一つの球である。b.Si のバンド図(左)と伝導帯の等エネルギー面(右)。CBM と VBM は異なる波数を持っており、CBM は対称性から 6 つある。この結果伝導帯の等エネルギー面は楕円球が 6 つあることになる。

• バレートロニクス

多バレーの物理は半導体物理の基礎として定着し、以降それ自体に新たな価値が見いだされることはなかった。しかし、2007 年に Di Xiao らがギャップの開いたグラフェンに対して「バレートロニクス」を提唱したことから、再び脚光を浴び現在爆発的な勢いで研究が行われている[29,30]。

「バレートロニクス」とは、エネルギー縮退した複数のバレーのうち幾つかを選択的に励起することで、バレーという自由度を従来の電荷のみの自由度に付加してエレクトロニクスを拡張しようという試みである。このバレー制御の出来る物質として現在知られているのはビスマス、AlAs、ダイヤモンド、そしてグラフェンを中心とする六方晶系の層状物質である[31-34]。

その中でも VI 族 TMD はバレー自由度がスピン自由度、円偏光と一対一に対応するために、興味深い物理現象が期待されるとして特に精力的に研究がなされている[35-38]。図 1-8 にバレー制御の模式図を示した。

単層 TMD は直接ギャップを逆格子空間上 K と K' 点にそれぞれ持っているために、従来存在しなかった直接ギャップ多バレー半導体である。この系で特徴的なのは、入射光の円偏光を制御することで励起

するバレーを選択できることである。図 1-8a のように σ_- 円偏光を入れた時には K 点のバレーが、 σ_+ 円偏光を入れた際には K' 点のバレーが励起され、緩和時にまた同じ円偏光が放出される。これを PL の円二色性という。PL 円二色性の原理を図 1-8 b に示した。TMD の K 点において、価電子帯を作る波動関数は 120 度の回転演算子 \hat{C}_3 に対しては固有値 1 の固有関数である。また、伝導帯の波動関数は固有値 $+2/3\pi$ の固有関数である。これに対して、 K' 点の価電子帯は固有値 1 の固有関数であるものの、伝導帯は固有値 $-2/3\pi$ の固有関数である。つまり、回転に対して価電子帯の波動関数の獲得する位相は K, K' 共に 0 であるが、伝導帯の獲得する位相の符号が K と K' とで異なる。これに対応して、 K, K' 点の価電子帯の方位角運動量は 0、 K, K' 点の伝導帯の方位角運動量は $+1, -1$ とそれぞれ決まる。よって、その方位角運動量の差 ($\Delta l = \pm 1$) を埋めることのできる σ_- (σ_+) 円偏光によってのみ K (K') 点の電子を励起することができる。

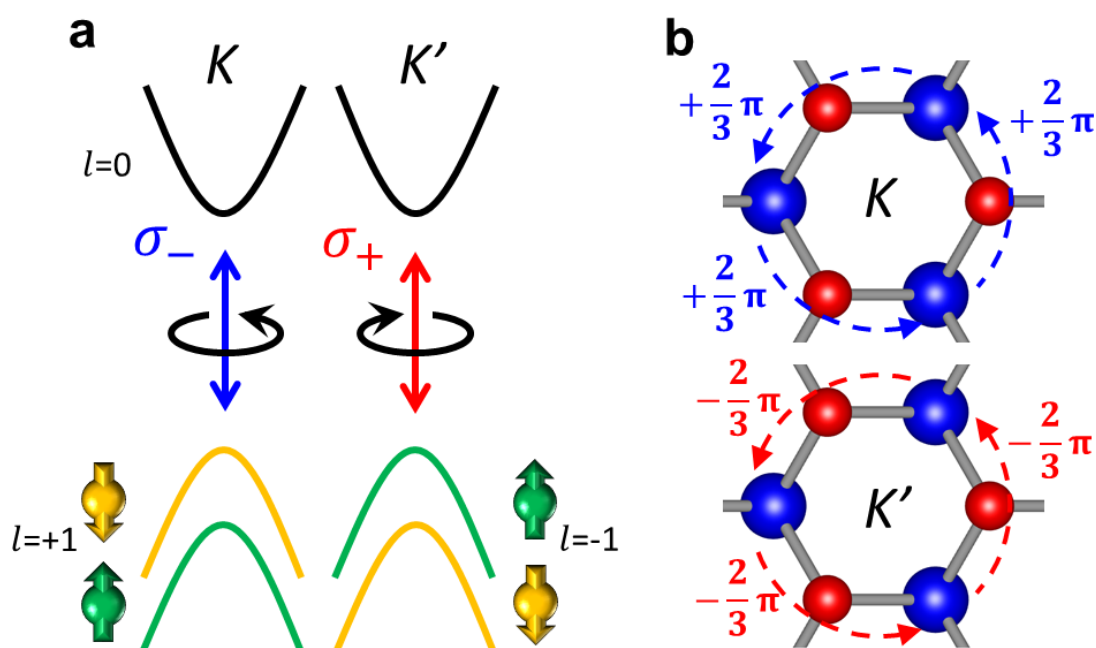


図 1-8 TMD における円偏光によるバレー制御(a)と各バレーにおける価電子帯波動関数の位相獲得の模式図(b)

さらにこの系で興味深いことは、 K 点と K' 点の VBM を構成しているバンドがそれぞれ反対向きのスピンを持っていることである。つまり図 1-8 において、TMD に σ_- を入射すると K 点の電子でありスピン下向きのものが、 σ_+ を入射すると K' 点でありスピン上向きのものが選択的に励起できることである。このことを利用して後述のバレーホール効果によって、円偏光とスピン/バレー流をカップルさせることができる。

2010 年、T. F. Heinz らによって単層の MoS_2 が直接ギャップ多バレー半導体であり、強い PL を持つことが明らかにされた(図 1-9a)[39]。さらに、2012 年には同グループと D. Xiao らのグループによって、円偏光分解した PL 測定がなされた(図 1-9b)[36,37]。特に Heinz らのグループによる円偏光分解 PL の分極率はほぼ 100% を達成しており、上述のバレー分極は非常に長いスピン/バレー緩和時間をもつことが明らかにされた。

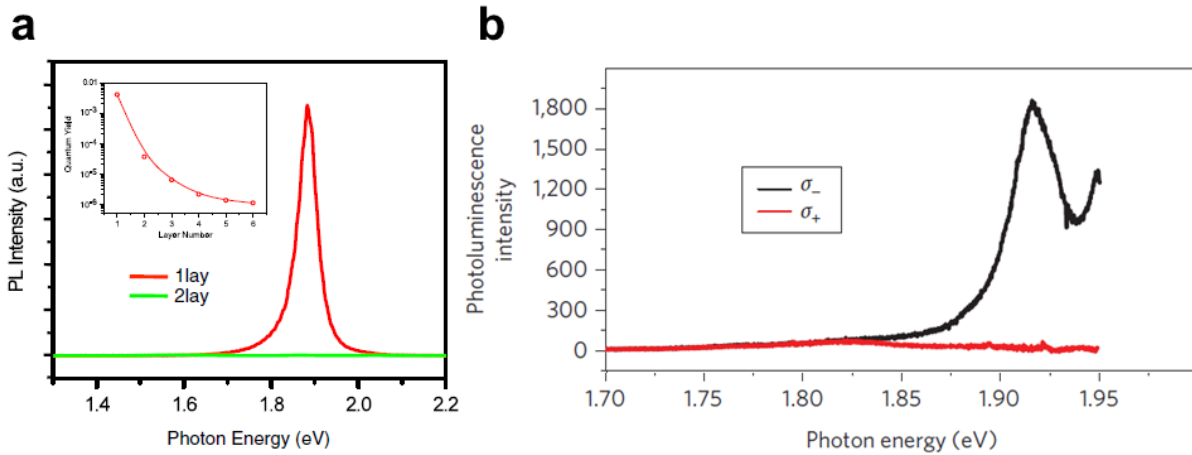


図 1-9 単層 MoS₂における PL スペクトル(a) [39]と円偏光分解 PL スペクトル(b) [37]

- スピン・バレーホール効果

このようなバレー制御によって期待できる新奇な現象として、「光誘起によるスピン・バレーホール効果」が理論的に提唱されている。スピン・バレーホール効果の起源は各バレーのもつ大きなベリー曲率である。ボルツマンの輸送方程式を用いて、バンドが複数ある場合における外場 \vec{E} 中でのブロッホ波動関数の波束中心 \vec{r}, \vec{k} の運動を記述すると、

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} + \dot{\vec{k}} \times \vec{\Omega}_n(\vec{k}) \\ \dot{\vec{k}} &= -e\vec{E} \end{aligned}$$

となる。 n はバンドに割り振った番号。 $\dot{\vec{r}}$ の式の第一項は通常現れる項で、群速度を表す。第2項がスピン・バレーホール効果や内因性スピンホール効果をもたらす項で、異常速度と呼ばれる。ここに現れる $\vec{\Omega}_n(\vec{k})$ はベリー曲率と呼ばれ、

$$\vec{A}_n(\vec{k}) = -i \left\langle n\vec{k} \left| \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \right| n\vec{k} \right\rangle, \quad \vec{\Omega}_n(\vec{k}) = \nabla_{\vec{k}} \times \vec{A}_n(\vec{k})$$

と書くことができる。 $\vec{A}_n(\vec{k})$ と $\vec{\Omega}_n(\vec{k})$ とはそれぞれ \vec{k} 空間内のゲージ場と場の強さであり、電磁気学におけるベクトルポテンシャルと磁束密度と同様の数学的性質を持っている。 $\vec{A}_n(\vec{k})$ と $\vec{\Omega}_n(\vec{k})$ の表式から分かる通り、ベリー曲率 $\vec{\Omega}_n(\vec{k})$ とは「波数空間で無限小のループを描いて波数に変化した場合に、波動関数が得る位相」に対応している。また、異常速度は電場 \vec{E} に垂直である。このことを直感的に説明すると以下の様になる。波束はある波数 \vec{k}_c に近い波数の波を重ねあわせて作られ、それらの干渉によって波束の中心位置が決まる。ベリー曲率 $\vec{\Omega}_n(\vec{k})$ が有限の時は波数空間が曲がっているため、電場 \vec{E} の下で波数に変化する際それらの波の干渉に影響を及ぼし、波束中心の座標変化をもたらす[40]。

この現象を用いれば、円偏光制御によってスピン・バレー流を制御することができる。単層 MoS₂における価電子帯と伝導帯のベリー曲率を(図 1-10a)に示した。伝導帯のベリー曲率に着目すると、 K 点と K' 点ではベリー曲率の符号が異なっている。このとき図 1-10b 上図のように、面内の電場によって K 点に属する電子と K' 点に属する電子が互いに反対方向に電場とは垂直方向にベリー曲率による力を受ける(異常速度)。価電子帯の場合も同様に、 K 点と K' 点のベリー曲率の符号が異なっているために、それぞれのバレーの異常速度も反対方向となる。こうして「バレー流」を作ることができる。ここにさらにバレーの円偏光選択性と価電子帯のスピン分裂の要素が加わることによる、「光誘起によるスピン・バ

レーホール効果」の実現が TMD において理論的に予測され、実験的に証明された[35, 41](図 1-10c)。

例えば、 σ_- 円偏光を入射するとK点のバレーのみが励起される。図 1-8 によればK点の VBMは下向きスピンなので、下向きスピンの電子と上向きスピンの正孔が励起される。バレー曲率によって、K点の電子・正孔は進行方向右側に進むので、試料の端にスピンとバレーの情報を持ったキャリアとして蓄積していく。円偏光の向きを変えれば、先ほどとは逆向きのスピン・バレー流が発生する。これを用いれば、円偏光・スピン・バレーが三位一体としてカップルすることになるので、光を用いた情報処理例えば量子コンピューティングや光コンピュータ等への応用が期待されている。

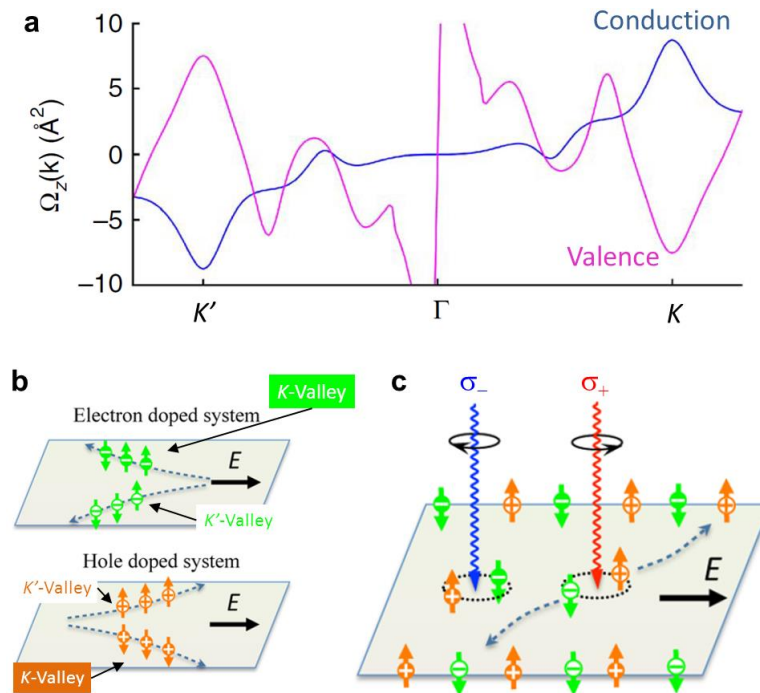


図 1-10 バレーホール効果

a.VBM と CBM におけるバレー曲率の運動量空間プロット[36]。b. バレーホール効果。c.光誘起によるスピン・バレーホール効果[35]

• カイラル発光トランジスタ

当研究室の研究成果として、TMD を用いた「カイラル発光トランジスタ」が発見された[42]。これは、

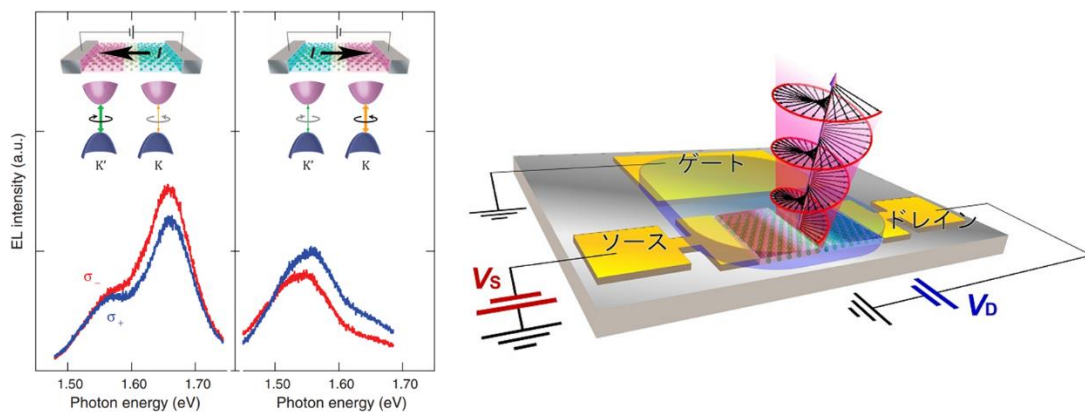


図 1-11 カイラル発光トランジスタ[42]。左図はスペクトルの電流方向依存性。右図は模式図。

TMD をチャンネルとしたときの p-n 接合から放たれる発光が、磁性電極無しで自然と楕円偏光しており、この偏光方向を印加する電流の方向によって自在に制御できるデバイスである。TMD 内に p-n 接合によって強力な電界を作ることによって、後述のフェルミ面の「トリゴナルワーピング」が K 点と K' 点で向きが異なることを利用しているといわれる。この研究は「バレー」を制御する新しい方法であるとして、注目を集めている。

• 大面積単層 MoS_2

大面積で良質な単層結晶を求める努力が現在盛んになされている。しかしながら、へき開法では大面積で単層が出現することはなく、せいぜい一方向に $20\mu\text{m}$ 程度である。CVD 法によって化学的に単層を生成する研究も行われている[43,44]。これは高温の炉中で Ar や N_2 ガス流中に硫黄 S と Mo の入ったるつぼを設置しておく、風下に置いた基板上に単層か低枚数の薄膜が堆積するという手法である(図 1-12)。これらを用いて作成された単層単結晶はきれいな三角形をしており、結晶対称性と一致しているものの、単層試料の面積はせいぜい $30\mu\text{m}$ 程度と非常に小さい。

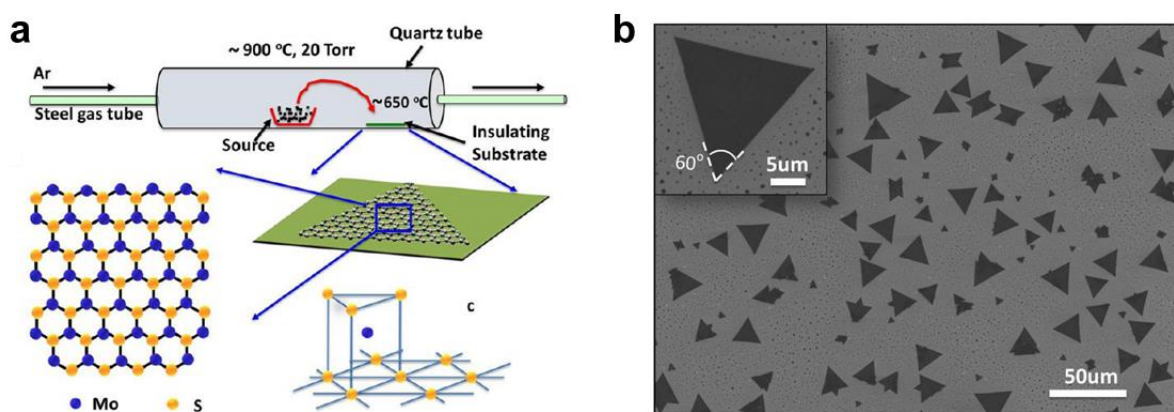


図 1-12 CVD 法による単層 TMDs の結晶成長。(a)CVD 法の模式図。(b)作成された結晶[43,44]

ミクロスケールのデバイスにはこれで十分であるものの、材料評価という視点で見るとこの面積では不十分である。例えば、VI 族 TMD の価電子帯のスピン分裂バンドを観測するには SARPES という測定手法が必要であるが、この測定を十分に行うには $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ の鏡面が必要であるとされ、劈開法・CVD 法では到底到達できないサンプルサイズである。

• 反転対称性の破れ

現在 TMD 研究の主流は「単層」TMD に対するものである理由は、スピン・バレー物理においては結晶に「反転対称性の破れ」が必要とされているからである。このことを以下で説明する。空間反転対称性が保たれていると、エネルギー準位とバレー曲率は次のような性質を持つ。

$$E_{\uparrow}(k) = E_{\uparrow}(-k), \quad E_{\downarrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$$

$$\Omega(k) = \Omega(-k)$$

さらに、系に時間反転対称性が存在すると

$$E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$$

$$\Omega(k) = -\Omega(-k)$$

よって、

$$E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(k)$$

$$\Omega(k) = 0$$

と導かれる。 $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(k)$ のようにスピン縮退している系ではスピンをすぐに緩和させてしまうので、制御することが難しい。また、ベリー曲率が0ではスピン・バレー流を発生させることが出来ない。よって、空間反転対称性の破れた単層 TMD が主に用いられている。

• 3R

前節までの理由から、反転対称性の破れている大面積のサンプルが必要とされた。そこで私は 3R という結晶多形に注目した。単層と 2H、3R の結晶構造を図 1-13a に示した。2H 結晶は互いに隣り合う層で 60° 回転して積層している。Mo の位置に注目すると $A \rightarrow B' \rightarrow A$ と AB スタッキングを繰り返していることがわかる。また、各層の Mo 原子の並ぶ面に鏡映面が、層間の中心に層に平行に回映面が、Top View に示した m_1, m_2, m_3 の線にそって紙面垂直方向に鏡映面が存在する。よって、2H は空間反転対称性を持つ空間群 $P6_3/mmc$ に属することとなる。この理由によって、大面積のサンプルが必要とされている現在のスピン・バレー物性研究においてさえも 2H バルク結晶が利用されてこなかった。これに対して、3R は隣り合う層で回転無しに積層しており、 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ と ABC スタッキングを繰り返している。また、2H と同様の Top View に示した鏡映面が存在する。よって、3R は空間反転対称性を持たない空間群 $R3m$ に属することとなる。

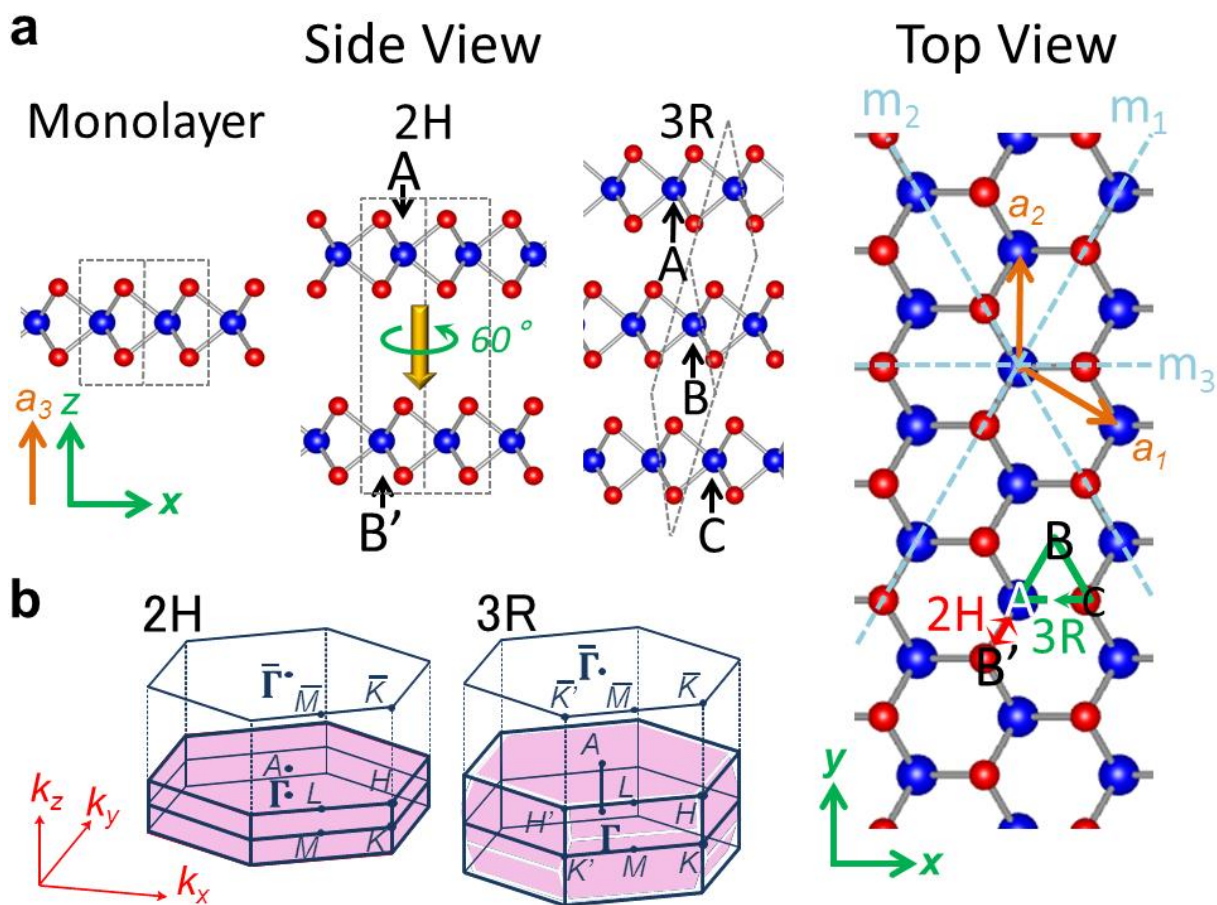


図 1-13 単層、2H、3R の結晶構造(a)とブリリュアンゾーン(b)

a, x, y, z はそれぞれ実空間軸で、 a_i ($i=1,2,3$) は並進ベクトル。図中の A, B, C, B' の原子位置は対応している。点線は単位胞。b. ピンクで示した部分がそれぞれの多形のブリリユアンゾーン。本研究では $3R$ の菱面体ブリリユアンゾーンを濃青で示した六方晶ブリリユアンゾーンに置き換えて議論をしている。 $\bar{\Gamma}, \bar{M}, \bar{K}$ 点は kz 方向へ射影した Γ, M, K 点である。

よって、 $3R$ はバルク結晶でありながら空間反転対称性をもたない「擬似単層」と見なすことができる。本研究ではその性質を利用して、 $3R$ バルク結晶を用いて TMD におけるスピン・バレー物性を深めることを思い立った。

$2H$ と $3R$ の第一ブリリユアンゾーンを図 1-13b に示した。 $2H$ は六方晶のブリリユアンゾーンを持つ のに対して $3R$ は菱面体(Rhombohedral Lattice Type 1)のブリリユアンゾーンを持つ。本研究においては、 $3R$ と $2H$ の比較を行うことでより明快にスピン・バレー物性研究を進める狙いがある。よって比較を行いやすいように、便宜上 $3R$ のブリリユアンゾーンを $2H$ と同じ六方晶のブリリユアンゾーンで代替した。その際、 $3R$ の単位胞中に含まれる原子の数が 3 つであるのに対して $2H$ は 6 つであるために、 $3R$ のブリリユアンゾーンの kz 方向への厚みが $2H$ の二倍であることに注意した。

・ ナノチューブ

更に、積層方法ではなく丸めることによって、つまりナノチューブ状にすることによっても反転対称性を破ることができる(図 1-14)。 WS_2 ナノチューブはカーボンナノチューブが発見された翌年 1992 年に Tenne らによって、初めて発見された[45]。TMD ナノチューブはナノチューブ材料としてはカーボンナノチューブの影に隠れてしまったので、あまり脚光をこれまで浴びてこなかった(ただし、トランジスタ材料としての研究はいくつか存在する[46,47])。本研究では、バレートロニクス観点からもう一度 TMD ナノチューブに焦点を当てて、新しいバレーデバイスの創生を試みる。

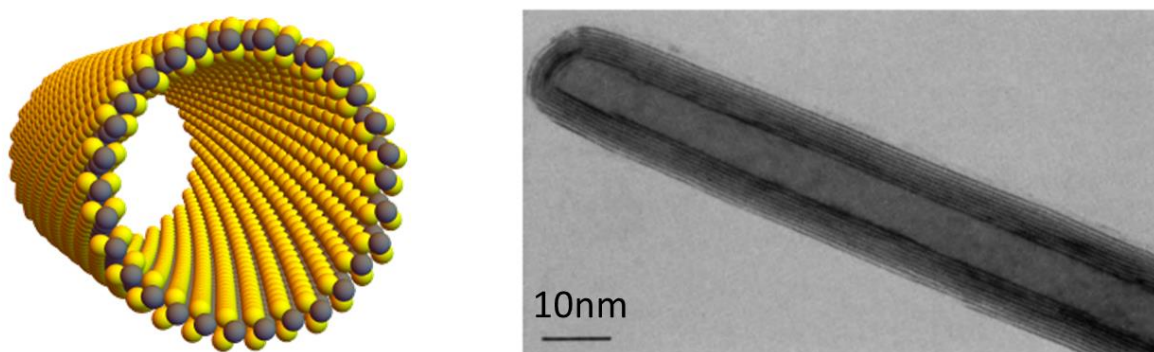


図 1-14 WS_2 ナノチューブの模式図 (左) と TEM 像 (右) [45]

2.目的

単層 TMD は直接ギャップ多バレー半導体であり、スピン軌道相互作用の大きな系であることからスピン・バレー物理という新しい物理のフロンティアである。

それに対して本研究は別のアプローチから TMD のバレー物性の解明を試みる。TMD におけるスピン・バレー物性は空間反転対称性の破れを必要とするが、従来その破り方は単層 TMD を用いるのみであった。それに対して本研究では、「積層様式」(3R 単結晶)と「形状」(ナノチューブ)によって反転対称性を破ったときに別の実験アプローチをする余地の生じることに着眼した。

このような背景の上で、本研究は次のことを目的にした。

- ・ VI 族 TMD 3R 単結晶の合成
- ・ 3R 単結晶用いたバレー物性の探索と新しいバレーデバイスの創製
- ・ ナノチューブを用いた新しいバレーデバイスの創製

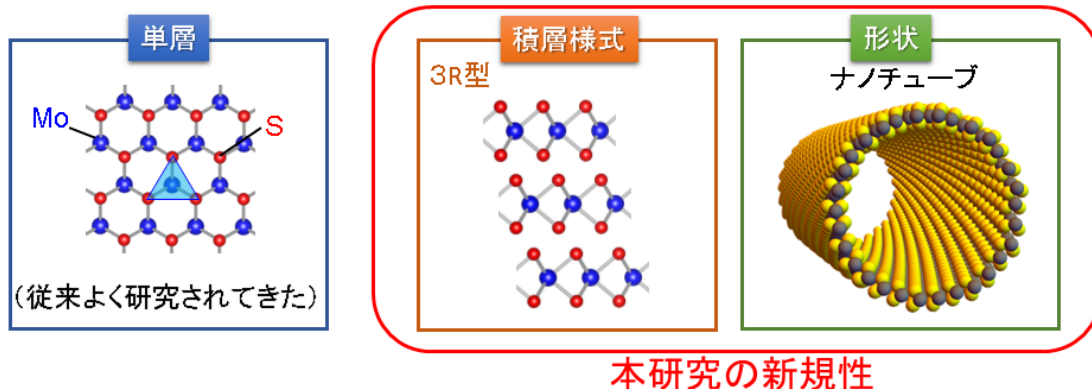


図 2-1 TMD の 3つの空間反転対称性の破り方

3.3R 単結晶を用いたバレー物性探索

3-1. 実験

3-1-1. 結晶合成

- **Chemical Vapor Transport 法 (CVT)**

結晶合成には Chemical Vapor Transport (CVT) を用いた。これは温度勾配をつけた炉の中で、原料を一方から他方へハロゲン輸送ガスを用いてゆっくりと輸送・成長させることで大きく高品質な結晶を得る気相手法である(図 3-1)。主に層状物質に対して用いられてきた[11]。本研究の対象である TMD は CVT 法で容易に作成できる。MoS₂ の場合、以下の酸化還元反応が起きる。



X はハロゲン(I, Br, Cl)。反応側でハロゲン化された遷移金属が気化したカルコゲンと共に成長側へ移動し、そこでカルコゲンと結合しハロゲンを放出して単結晶を作る。余ったハロゲンガスはハロゲン消費されている反応側へ移動して、繰り返し遷移金属の輸送を繰り返す。

a



b

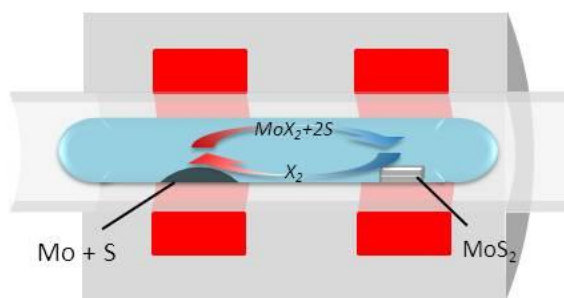


図 3-1 Chemical Vapor Transport 法 (CVT 法)

a. CVT 法で使用される電气管状炉。白い棒状のものは中空のアルミナであり、この中に原料を封じた石英管を設置する。b. CVT 法の模式図。電气管状炉は中に複数の独立に制御できるヒーターを持っており、温度勾配をつけることができる。これによって、石英管の反応側に詰められていた遷移金属がハロゲン化し(MoX₂)、蒸発したカルコゲン(S)とともに成長側へ輸送されそこで化学結合をおこし MoS₂ 単結晶となる。余ったハロゲンガス(X₂)はもう一度反応側へ移動し、反応中繰り返し遷移金属を輸送する。

- **合成手順**

本研究では Cl を輸送剤とする CVT 法を用いるが、先行研究によれば Cl を K₂PbCl₆ の形にして真空ラインに設置していた[48]。これを加熱・分解させ気体の形で導入したのである。しかし、これは真空ラインを複雑にするとともに、定量的な Cl の導入を難しくし、事故時に Cl が吹き出す可能性があった。それに対し本研究では MoCl₅、WCl₅ という塩化物を W や Mo に混ぜるという新手法を開発することで、手順を大幅に簡略化・安全性の向上を実現した。

最初に反応側の温度(T_R)を 600°C、成長側の温度(T_G)を 800°Cに設定し、Inverse Transport を行う。石英管の壁に原料が付着しているとそれを核にして結晶が成長してしまうために、結晶が小さく分布してしまう。これを防ぐために、あらかじめ温度勾配を合成時と逆にして反応側へ原料をすべて輸送する手法

を Inverse Transport という。今回は Inverse Transport は 24 時間行った。その後 T_R 、 T_G 共に目的の温度に誘導し、所定の期間結晶を合成する。

合成終了時は水クエンチを行った。これは 3R は高温相であり、数百度でアニールすると 2H になってしまうという報告があるためである[49]。温度が十分に落ち着いたら、石英管を砕いて結晶を取り出す。

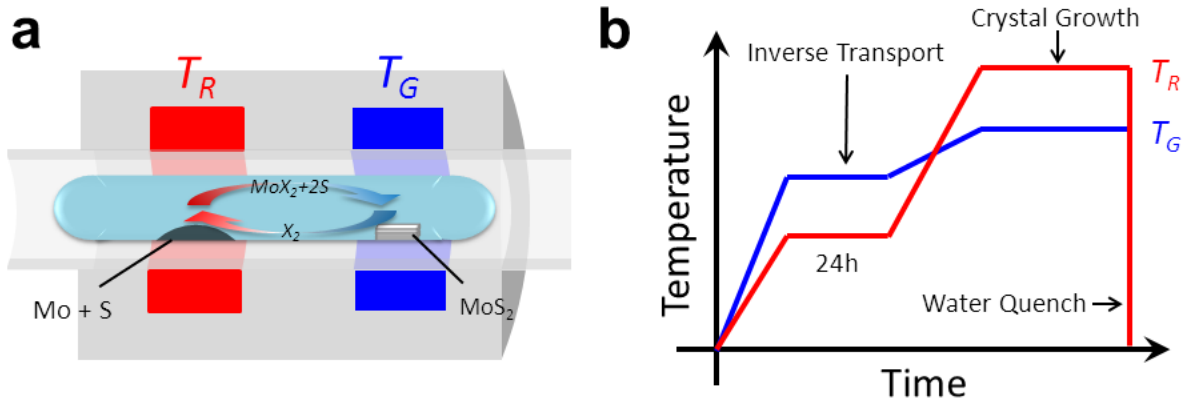


図 3-2 CVT における温度制御

a. CVT 法の模式図。反応側の温度を T_R 、成長側の温度を T_G と定義する。b. 管状炉の温度制御。まず、石英管の壁についた原料を一度反応側へ輸送するために、 $T_G > T_R$ という状態を作る (Inverse Transport)。すべてのサンプルに対して $T_G = 800^\circ\text{C}$ 、 $T_R = 600^\circ\text{C}$ とした。Inverse Transport は 24 時間行った。その後 T_R 、 T_G をゆっくりと上昇させて目的の温度に固定する。急激な化学反応を防ぐため、すべての温度上昇レートは 1K/min 以下とした。輸送時間が終了したら、そのまま石英管を取り出し、水クエンチする。

3-1-2. 構造評価

本研究で合成を行った MoS_2 、 WS_2 、 WSe_2 はその多形が 3R 構造と 2H 構造のみ取りうる事が知られている (WSe_2 は 2H のみ)。3R の属する結晶群は $R3m$ であり、主軸周りに 3 回対称性をもつ。対して 2H の結晶群は $P6_3/mmc$ であり、主軸周りにらせんの 6 回対称性をもつ。実際の実験上はこの特徴を用いて、3R と 2H 構造を区別した。

・ らせん転位

らせん転位とは図 3-3a のように転移の中心 OO' から 1 方向へのみステップを作る転移である[50]。このステップが過飽和状態の原子の吸込口となり、成長が前進していく。転移の中心 OO' は固定されているために、ステップのすべての部分が同じ成長速度だとすると、図 3-3b のようにらせんを描くことになる。結晶に異方性があると、らせんは異方性を反映する。先行研究においても MoS_2 に対してそれぞれの対称性を反映した三角らせん(3R)と六角らせん(2H)が観測されているので、本研究もそれに倣い光学顕微鏡でらせん転位を観測した。

成長スパイラルのステップ間隔 Δr とステップ高さ a と気相の蒸気圧 P の間の関係式は以下のように表される。

$$\Delta r = \frac{4\pi a^3 \sigma}{kT \ln(P/P_0)}$$

ここで k はボルツマン定数、 T は成長室の温度、 σ はステップの表面エネルギー、 P_0 は固体の平衡蒸気

圧である。また、 $P/P_0 \approx 1$ の時には $\Delta P = P - P_0$ として、 $\ln(1 + \Delta P/P_0) \approx \Delta P/P_0$ であるから、

$$\Delta r \approx \frac{4\pi a^3 \sigma}{kT \Delta P}$$

で、過飽和度を $\alpha = \Delta P/P_0$ と定義すると、

$$\alpha \propto \frac{a^3}{\Delta r}$$

という単純な関係式が導ける。

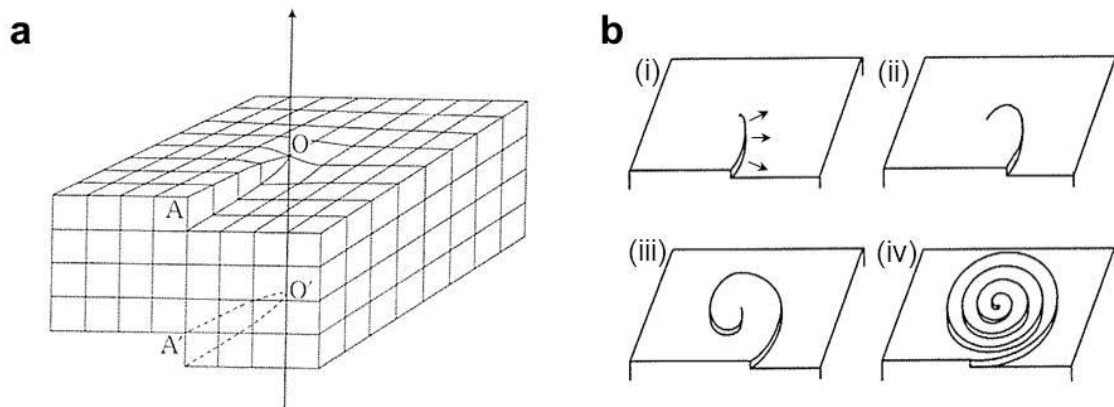


図 3-3 らせん転位模式図

a.O を転移の中心とするらせん転位の構造。b.らせん転位の成長によるスパイラルステップの発達。

• X 線回折

電磁波の結晶格子点(面間隔 d)に対する回折条件式(Bragg の条件式)は以下のように表される。

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

λ は電磁波の波長、 θ は回折角。言い換えると、入射と回折の単位ベクトルをそれぞれ \mathbf{s}_0 と \mathbf{s} と置いた時、 $(\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})/\lambda$ が逆格子点と一致する時に回折が起きることになる。これを幾何的に表現すると、逆格子空間上で半径 $1/\lambda$ の Ewald 球が逆格子点と交わった時に回折条件を満たすと言える。この原理を用いて結晶構造を特定する手法として粉末 X 線回折法とラウエ法が知られており、本研究では両方を用いて評価を行った。

• 粉末 X 線回折法

本研究では合成した結晶の構造を特定するために、粉末 X 線回折法を用いた。粉末 X 線回折法では単色 X 線を用いるため、逆格子空間上では単一の Ewald 球上しか存在しない。試料を粉末にして測定するために、結晶方位が全方位を向いているとみなせるので、逆格子点も球となる(図 3-4a)。このため、Ewald 球と逆格子点との交わりは円周となり、Debye ring として観測される(図 3-4b)。

本研究では Cu 線源を利用した。露光時間は 20 分で、試料を 30°回転させながら測定を行った。

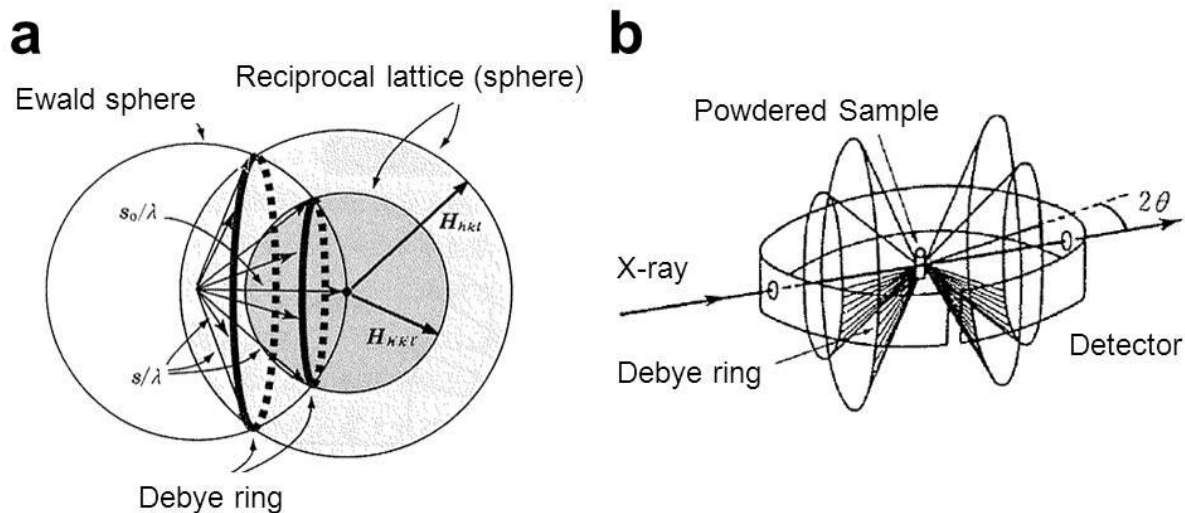


図 3-4 粉末 X 線回折の原理

a.逆格子空間上での Ewald 球と逆格子点(Reciprocal lattice)との関係。両方共に波数は単一ないしは離散的のものであるから、回折光は Debye ring と呼ばれる円周状のものとなる。b.粉末 X 線回折装置の模式図。単色 X 線に対して粉末サンプルは円周状の回折光を返すため、リングの間隔などから結晶構造を同定する。



図 3-5 粉末 X 線回折装置(Rigaku, R-AXIS RAPID。単結晶構造解析装置)

当研究室では Rigaku 製の単結晶構造解析装置のみを所有しているので、それを簡易的に粉末 X 線回折装置として用いている。

- ラウエ法

ラウエ法は連続 X 線を用いることで単結晶の回折像を得ることができるので、結晶対称性や方位を求めるのに有用な手法である。このとき、半径 $1/\lambda_{\max}$ と $1/\lambda_{\min}$ の Ewald 球に囲まれた逆格子点が回折条件を満たす(図 3-6a)。ラウエ法には X 線源、単結晶試料、Detector の相対的な位置関係によって、透過法と反射法の二種類があるが、本研究では反射法を採用した。一つの晶帯に属する全ての格子面からのラ

ウエ回折線はその招待軸を軸とする円錐面上にあるので、ラウエスポットはその円錐と平板状フィルムの交点に現れる(図 3-6b)。

本研究では IP 用いた W を X 線源とするラウエ装置を用いた(図 3-6c)。サンプルホルダーに結晶を貼り付ける際に、結晶表面のらせん転位が地面と水平になるようにサンプルをセットした。サンプルと IP との距離を 11cm に設定した。露光はサンプルの状態によって変えた。本研究では 1 分から 10 分程度露光した。ラウエパターンのシミュレーションには Lauept というシミュレーションソフトを用いた。

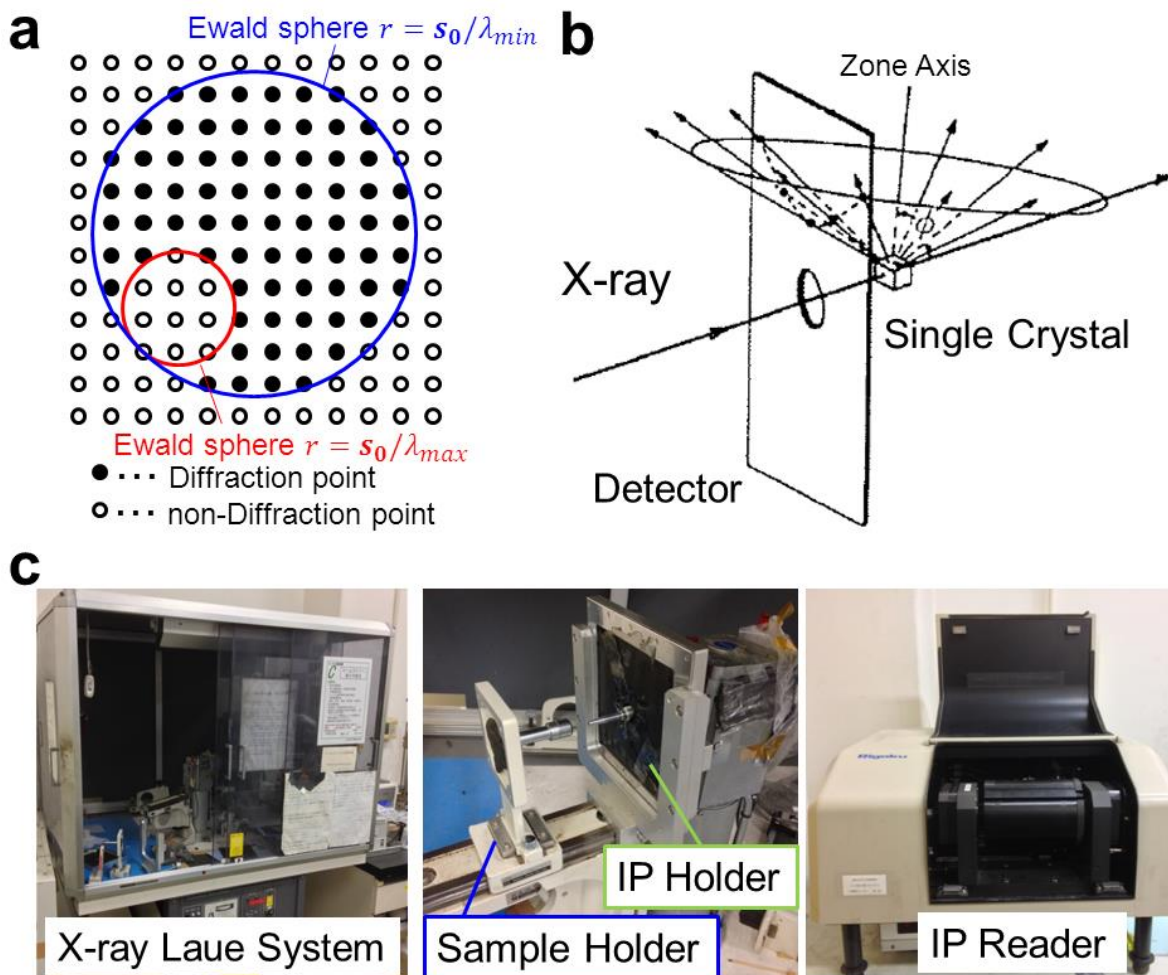


図 3-6 ラウエ法

a. ラウエ法の原理。黒丸で示した、最短波長と最長波長の Ewald 球で囲まれた逆格子点が回折条件を満たす。b. 反射法における IP と単結晶、X 線入射方向の相対位置。c. 工学部六号館地下一階にある、ラウエ装置と IP リーダー。

• **Transmission Electron Microscope (TEM)**

本研究では TEM で電子線回折像を撮影した。電子銃で加速された電子線を試料に照射し、その透過・回折された回折図形から結晶構造を同定した(図 3-7a)。TEM の電子銃は百 kV 以上の規格であるために、その電子線の波長は数 pm 程度となり、非常に高い空間分解能(理論的には 1Å)を持つ。この特性を活かし、本研究では結晶の局所的な構造を得るために TEM を使用した。なお、TEM 像の撮影には理化学研究所(理研)の森川大輔博士にご協力いただいた。

本研究で使用した TEM は理化学研究所所有の JEM-2100F (日本電子)である(図 3-7b)。今回は通常の

制限視野回折像 Selected-Area Electron Diffraction (SAED) に加え、収束電子回折 Convergent Beam Electron Diffraction (CBED) 図形も撮影した(図 3-8)。

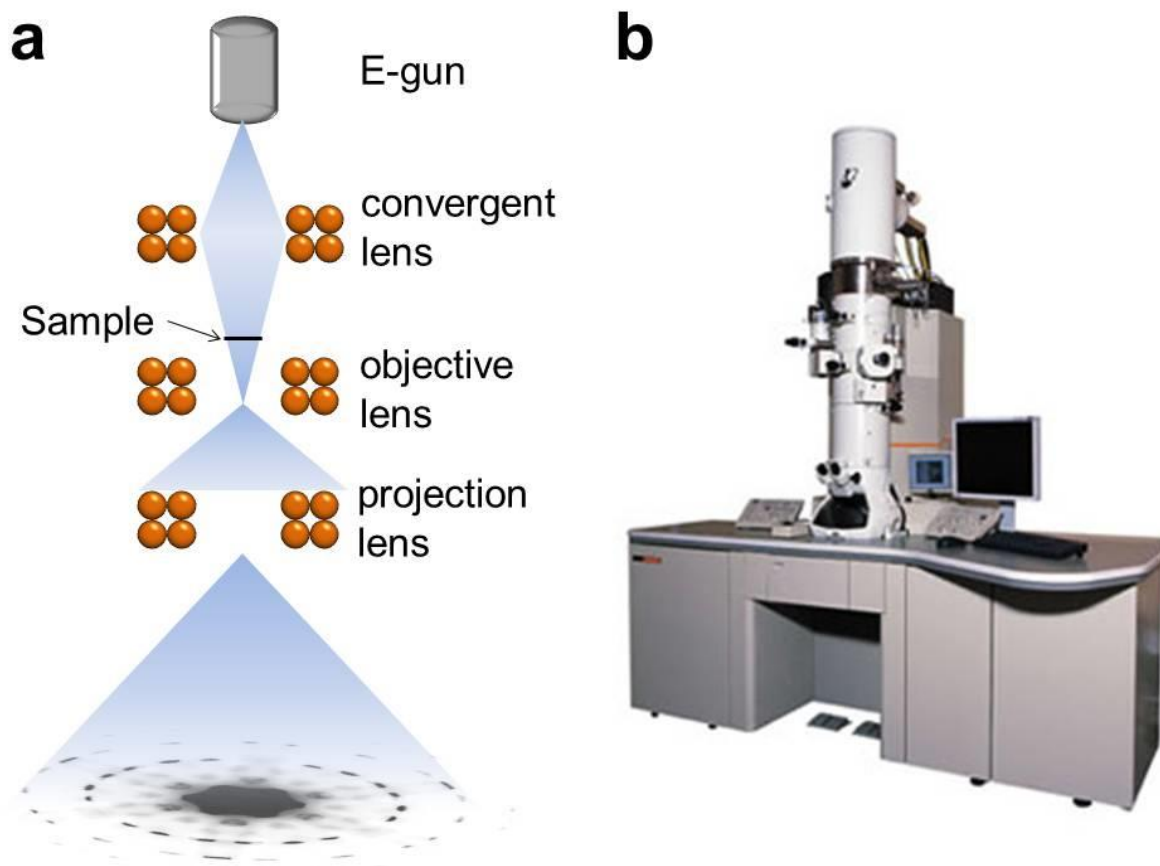


図 3-7 Transmission Electron Microscope (TEM)

a.TEM の模式図。b.理化学研究所で使用されているものと同型の TEM 装置 JEM-2100F(日本電子)。電子銃による電子の加速電圧は 200kV にも達する。

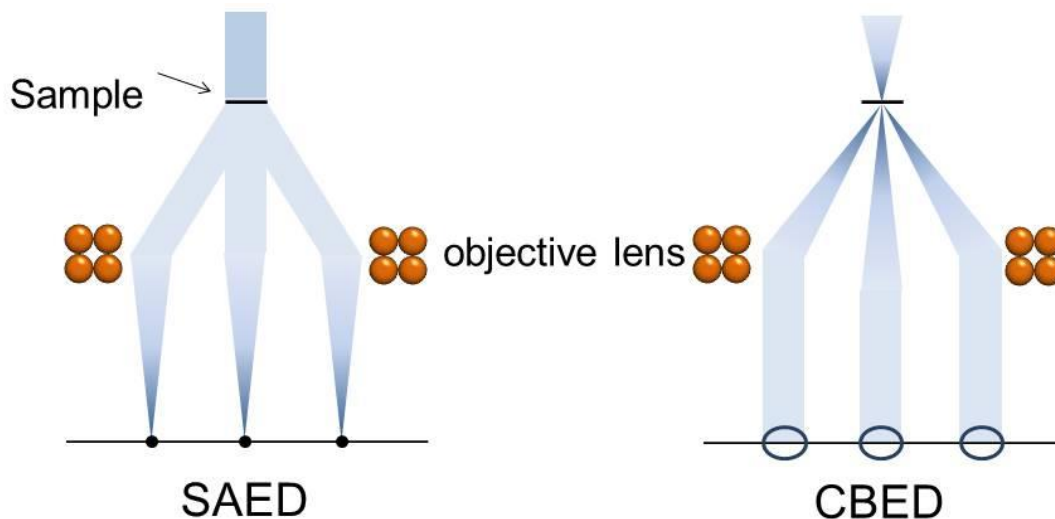


図 3-8 制限視野電子線回折法(SAED 法)と収束電子線回折法(CBED 法)

SAED 法と CBED 法の模式図を図 3-8 に示した。SAED 法はサンプルに平行光を当て、回折光を対物レンズでスクリーンに集光する。こうすることで、スクリーンには結晶構造に応じたスポットが形成される。これに対して CBED 法はサンプルに焦点を合わせて電子線を入射するので、スクリーンにはディ

スク状のスポットが形成される。このディスク内には消衰縞と呼ばれる幅広な縞模様や高次ラウエー線と呼ばれる白または黒の先鋭な線が現れる。

3-1-3. 光学的性質

- **Second Harmonic Generation (SHG)**

空間反転対称性が破れている結晶に対して周波数 ω の光を入射した際に、2倍波 2ω の光が放出されることがある。これを **Second Harmonic Generation (SHG)** という[51]。光が入射した際に誘起される電気双極子を P_i とし、それを入射電場 E によって展開すると、

$$P_i = \epsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \dots \right)$$

ここで、

$$E_j = E_{0j} \cos(\omega t)$$

である。第2項を $P_i^{(2)}$ とすると、

$$P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k = \chi_{ijk}^{(2)} E_{0j} E_{0k} \cos^2 \omega t \propto \chi_{ijk}^{(2)} E_{0j} E_{0k} \cos 2\omega t$$

となるので、この項は入射波の2倍波成分を表す。

もし、結晶に鏡映面が存在すると、

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)} &= -\chi_{-ijk}^{(2)} = (-1)\chi_{ijk}^{(2)} \\ \therefore \chi_{ijk}^{(2)} &= 0 \end{aligned}$$

となり、**SHG** が発生しない。

本研究ではポンプ光源として、Ti-Sa レーザーを使用した。繰り返し周波数は 80 MHz で、レーザーの出射強度は 90mW に設定した。

- **励起子**

半導体が光を吸収して価電子帯の電子が励起された際、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生じる。その2つはそれぞれ $-e$ と $+e$ の電荷を持つために、互いにクーロン力を及ぼし合いながら束縛状態を作る。このような電子・正孔対を励起子という。励起子はボーズ統計に従う中性粒子として振る舞い、光

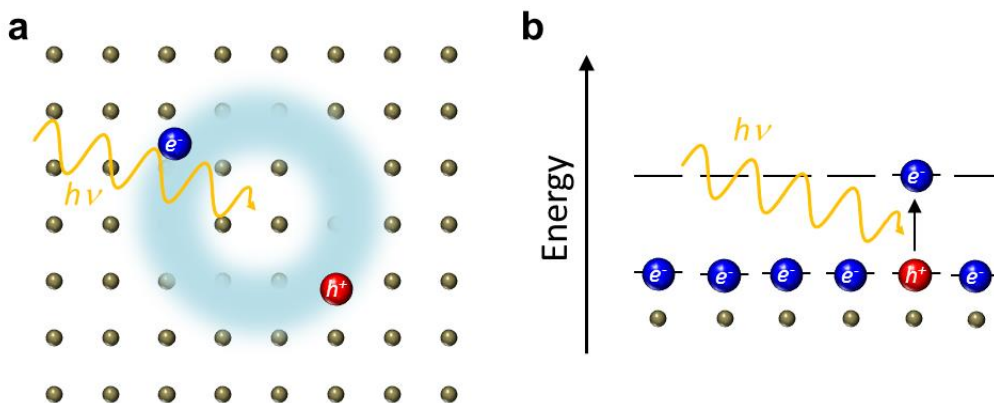


図 3-9 励起子の模式図 a.モット・ワニエ励起子。光によって励起された電子と正孔は束縛しあって対を作る。弱く束縛しあっているため、格子定数よりも励起子の波動関数の半径は大きい。b. フレンケル励起子。イオン性結晶など励起子が原子周りで強く束縛されている。励起子の運動は励起された原子状態が次の格子点へ移動していく描像が成り立つ。

学的性質に大きく関与する。励起子は2種類存在する。通常の半導体において励起子は弱い束縛状態を作りその波動関数の広がり格子間隔よりもずっと大きい。この励起子をモット・ワニエ励起子という。他方、イオン結晶や分子性結晶では電子と正孔は原子またはその近くに局在し、フレンケル励起子と呼ばれる。本研究の対象である TMD では、先行研究においてモット・ワニエ励起子が報告されている[52]。

モット・ワニエ励起子は正孔を原子核に見立てた水素原子の問題と同様の扱いができる。シュレディンガー方程式を解くと、以下の励起子のエネルギー準位が得られる。

$$E_n = -13.6 \frac{\mu}{m} \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^2 \frac{1}{n^2}$$

μ は電子と正孔の換算質量、 m は自由電子の質量、 ϵ は誘電率、 n は励起子準位。なお、先行研究において MoS₂ におけるモット・ワニエ励起子の波動関数の半径は $r_{xy}=37.18n^2$, $r_z=23.6n^2$ (Å) であると報告されている[52]。

図 3-10a に励起子のダイアグラムを示した。K 点の付近のバンド構造は直接ギャップになっているので、光を吸収した際励起子が発生する。価電子帯のバンドはスピン軌道相互作用によってスピンスプリットしているが、高エネルギー準位のバンドから伝導帯への遷移に相当する励起子を A Exciton、低エネルギー側からの遷移に相当する励起子を B Exciton という。

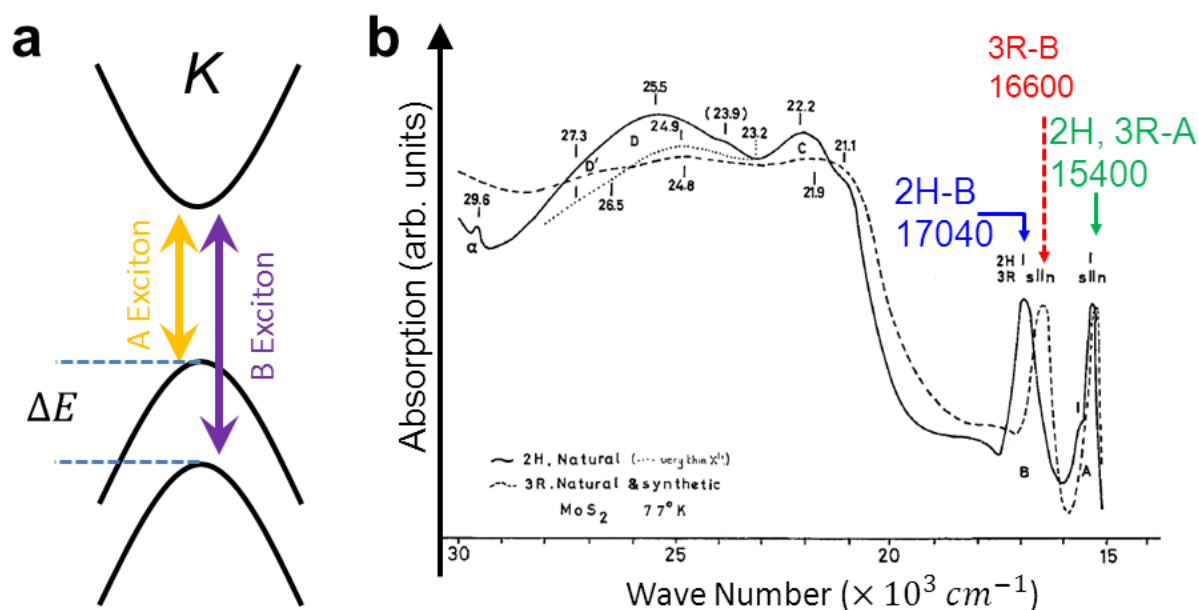


図 3-10 3R, 2H-MoS₂の励起子ダイアグラムと吸収スペクトル(引用(wilson yoffe)、一部改変)

a.励起子のダイアグラム。b.3R, 2H-MoS₂の吸収スペクトル。2H において、A Exciton 付近には 3R には見られないピークが出現している。また A Exciton と B Exciton のピーク波数差は 3R が 2H より 440cm⁻¹ 小さい。

図 3-10b に 両多形の MoS₂の吸収率スペクトルを示した[6]。A Exciton、B Exciton に相当するエネルギーに鋭い励起子ピークが立っている。A Exciton のエネルギー準位は 3R, 2H でほぼ変わらないが、2H には 3R に見られない別のピークが重なって出現している。B Exciton のエネルギー準位は 2H と 3R で異なっており、波数にして 440cm⁻¹ずれている。

• 反射率測定

前節のように 3R と 2H では、スピン軌道相互作用による価電子帯のバンドスプリット幅が異なり、A Exciton 付近ではスペクトル形状が異なる。低温ほど Exciton の寿命が伸びるため、励起子による反射率スペクトルの詳細を知るために、低温にて観測した。そのため、本研究では He クライオスタットを用いた低温反射率測定を行った。反射率測定を行うにはリファレンスとして銀を用いる。銀のプラズマ端(約 3.1 eV)以下エネルギー領域においてこの手法は有効であり、2H, 3R-MoS₂ の A, B Exciton は 1.9, 2.1eV に現れるので、これを用いる。

1×10^{-5} Pa となるまで真空引きした蒸着器を用いて銀を蒸着したサンプルを図 3-11 の He クライオスタットに封入し、反射率を測定した。測定条件はバンド幅 1 nm、走査 40 nm/min、データ読み取り 0.1 nm 間隔。測定温度は 4 K, 10 K, 20 K, 30K, 50K, 100K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K であった。

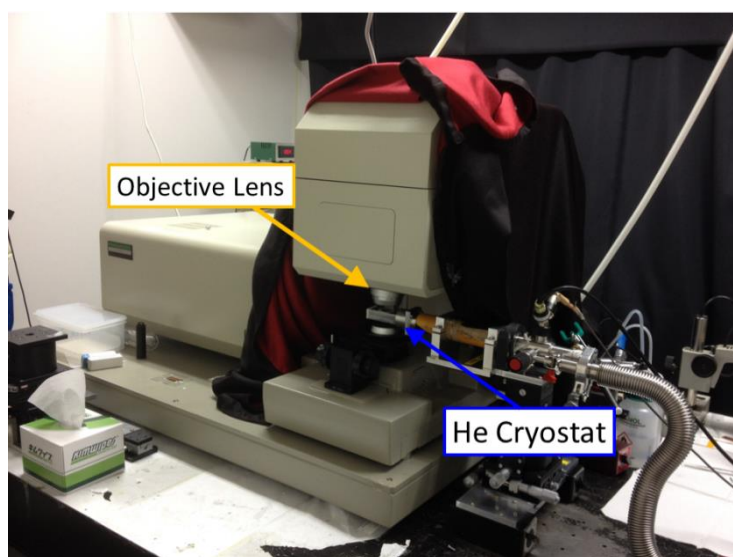


図 3-11 測定装置(MSV-300, 日本分光)

He クライオスタットを設置できるように改造されており、4K までサンプルを冷却しながら反射率・透過率測定ができる。

3-1-4. 理論計算

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻有田研究室にご協力を頂き、2H, 3R-MoS₂ それぞれのスピン軌道相互作用を加味したバンド計算を行った。計算には密度汎関数法用の計算コードである WIEN2k を使用した[53]。このコードの特徴はポテンシャルに球対称近似を用いることなく、フルポテンシャルを用いることが可能で、線形化された拡張平面波法を採用することで高精度なバンド構造計算が可能な点であるために、第一原理計算に広く用いられている手法である[54][55][56][57]。マフィン-ティン半径は $r_{Mo}=2.40$, $r_S=2.13$ と仮定し、最大の逆格子ベクトルを $r_s \times K_{max}=7.00$ となるように制限した。結晶構造として先行研究の格子定数を利用した(引用)。計算した逆格子空間は $8 \times 8 \times 8$ の菱面体状の k メッシュである。

3-1-5. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

- 光電子分光

光電子分光法とは固体に電磁波を照射し、光電効果によって放出される光電子を観測することで、固体の電子状態を観測する手法である。用いる入射波の波長によっては、X線光電子分光 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)、紫外光電子分光 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)と呼ばれるものもある。XPSは元素の内殻電子の状態を、UPSは固体の状態密度を知る目的で利用される。数ある光電子分光法の中で本研究では光電子の運動量を含めて測定する角度分解型光電子分光法 Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)を用いて 3R, 2H-MoS₂ のバンド構造を実験的に同定した。実験には東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻石坂研究室にご協力を頂いた。

- ARPES 測定原理

図 3-12 に ARPES 測定の模式図を示す。光源からエネルギー $h\nu$ で放たれた電磁波がサンプルに当たった時、光電効果によってあらゆる方向に電子が放出される。この時、図 3-12 の角度で放出された電子におけるエネルギー保存則は次のように書ける。

$$h\nu = E_{\text{kin}} + W + |E_B|$$

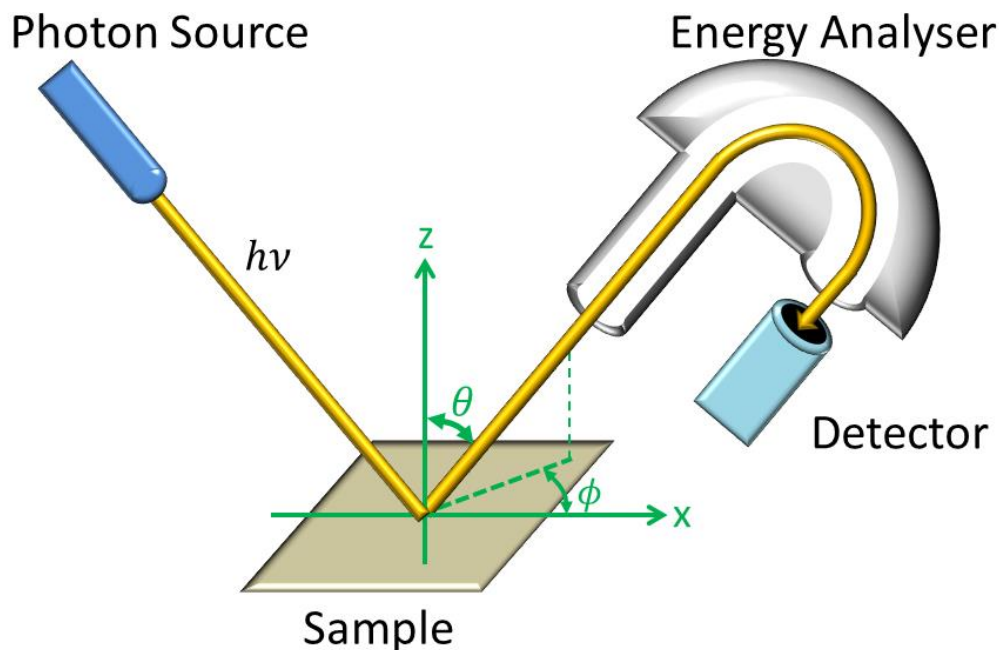


図 3-12 ARPES 測定模式図

E_B は電子の束縛エネルギーで W は仕事関数。また、面平行成分については運動量保存則が成立するので、 E_{kin} は放出された電子の運動エネルギーで $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{k_{\parallel}}{\sin \theta} \right)^2$ と書ける。アナライザーへの入射角 θ と入射波の振動数 ν 、有効質量 m と仕事関数 W を決定すれば、アナライザーで検出する E_{kin} を用いて $k_{\parallel} = \sin \theta \sqrt{2mE_{\text{kin}}}/\hbar$ と E_B を決定することができる。ここから E_B と k_{\parallel} の関係つまりバンド構造を決定できる。面垂直成分については運動量保存則は成り立たず、内部ポテンシャルが未知数として残るが、これも運動エネルギーの入射光エネルギー $h\nu$ 依存性を求めることで決定できる。

- **ARPES 測定装置**

測定には東京大学石坂研究室の ARPES 測定装置を使用した。励起光源は VUV5000 He 放電管の $h\nu=21.2, 40.8$ eV を使用した。電子アナライザーは VG-Scienta 製の R4000 hemispherical electron analyser を使用した。この時のエネルギー分解能は 10 meV ($h\nu=21.2$ eV) と 20 meV ($h\nu=40.8$ eV) であった。サンプルは測定室内で劈開を行い、15K にて測定を行った。

3-1-6. Spin and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (SARPES)

- **概要**

ARPES は光電効果によって放出された光電子の放出角と運動エネルギーによって、物質のバンド構造を同定する手法であった。さらにバンドをスピン分解して計測する手法をスピン・角度分解光電子分光 Spin and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy (SARPES) という [58-61]。スピン軌道相互作用の大きい金箔をターゲットにして電子の Mott 散乱方向によってスピン分解する手法を Mott 検出といい、強磁性体ターゲットの磁化方向と光電子のスピン方向の相対関係に応じて電子線回折強度が異なることを利用してスピン分解する手法を VLEED 検出という。

- **Mott 検出器**

Mott 検出器の原理を図 3-13a に示した。金のようなスピン軌道相互作用の大きい物質に電子がクーロン力によって散乱される際、散乱方向はそのスピンのに応じて変わることが知られている。このことを利用したのが Mott 検出器である [61]。電子アナライザーを経たサンプルからの光電子を金のターゲットに当ててやると、そのスピン方向に応じて左右どちらかに光電子が散乱される。その電子波の強度を 2 つの検出器で検出することで、それぞれの強度からスピン分極率

$$P = \frac{I(D_+) - I(D_-)}{I(D_+) + I(D_-)}$$

を定義する。ここで、 D_i ($i=+,-$) はターゲットの磁化方向で、 $I(D_i)$ ($i=+,-$) はターゲットの磁化方向に対する電子波の強度。3 次元のスピンをそれぞれの成分ごとに分解する Mott 検出器の模式図を図 3-13 に示した。1 枚の金ターゲットで 2 次元のスピン分解ができるので、Mott 検出器を 2 つ組み合わせて 3 次元のスピン分解を行う。

$$P_x = \frac{I(D_{x+}) - I(D_{x-})}{I(D_{x+}) + I(D_{x-})}$$

$$P_y = \frac{I(D_{y+}) - I(D_{y-})}{I(D_{y+}) + I(D_{y-})}$$

$$P_z = \frac{1}{2} \left(\frac{I(D_{z1+}) - I(D_{z1-})}{I(D_{z1+}) + I(D_{z1-})} + \frac{I(D_{z2+}) - I(D_{z2-})}{I(D_{z2+}) + I(D_{z2-})} \right)$$

上式中の添字は図 3-13 の検出器名に対応する。

Mott 検出器は動作が安定しているために、標準的なスピン検出器として使用されているものの、スピンによる散乱方向の十分な変化を実現するために、電子を高速に加速する必要がある。このため、効率の低い測定系となっている [62]。

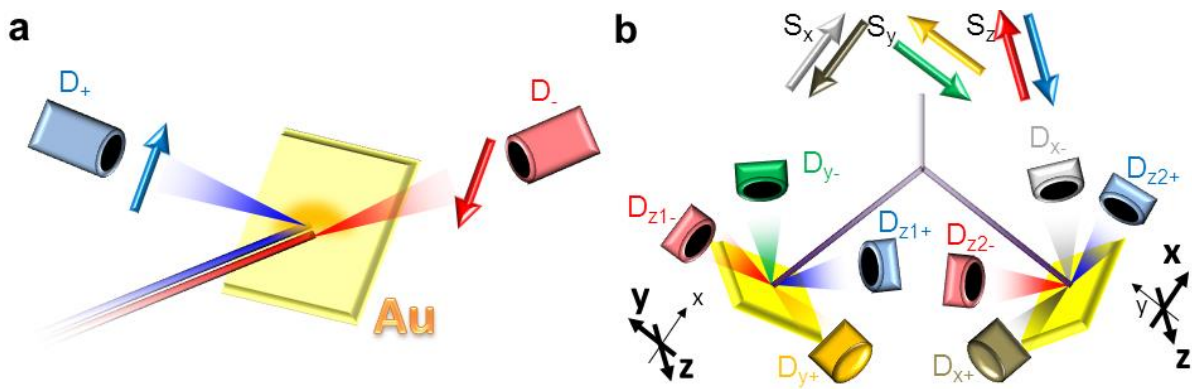


図 3-13 Mott 検出器の原理

a. スピン軌道相互作用の大きい金のターゲットに光電子を照射した際、スピンの向きに応じて散乱方向が変わるため、2つ検出器を用いてスピン分極率を定義する。b. 3次元方向へのスピン分解。Mott 検出器1つで2次元のスピン分解ができるので、入射する光電子を2方向に分けて2つ Mott 検出器で3次元スピン分解を行う。

• Very Low Energy Electron Diffraction

鉄などの磁性体材料に電子線を照射すると、交換相互作用によってスピンの向きと磁性の向きの関係に応じて散乱断面積が変わる。これを利用してターゲットの磁性の向きを変えながら測定を行うことでスピン分極率を決定する手法を Very Low Energy Electron Diffraction (VLEED)検出という[59][60]。スピン偏極の統計的不確かさを ΔP 、入射光強度 I_0 としたスピン分解性能の指標 $FOM=1/(\Delta P^2 \times I_0)$ が Mott 検出に比べて2桁ほど上昇するなど高感度な測定が可能である。よって、本研究では SARPES に VLEED 検出器を用いた。

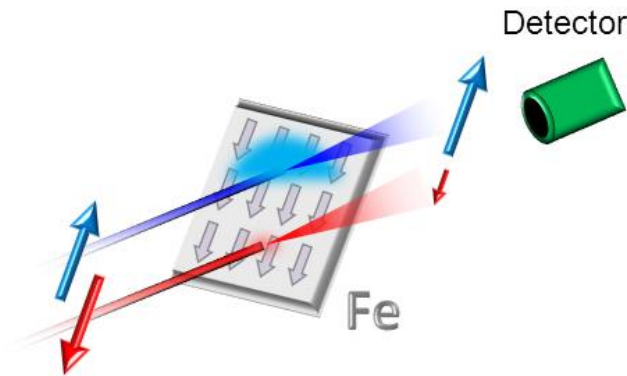


図 3-14 VLEED の原理

光電子のスピン方向とターゲットの磁化方向が揃っていれば散乱断面積は小さいのに対し、逆平行であれば散乱断面積が大きくなることを利用して、スピン分解を行う。

3-1-7. ラマン分光

• 原理

分子や結晶に振動数 ν_0 の光を照射すると、電場 E の影響により結晶中の静電荷と負電荷の平均的な位置にズレが生じ、電気双極子 p が誘起される。すなわち、

$$\begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

となる。ここで、 α_{ab} は分極率テンソルである。誘起された電気双極子は分子・結晶のフォノンと相互作用し散乱されて三種類の振動数をもつようになる。エネルギーが変化しない弾性散乱をレイリー散乱(波数 ν_0)、変化する非弾性散乱をストークス散乱という。ストークス散乱はフォノン振動数 ν に対して正と負にシフトした振動数を持つので波数が $\nu_0-\nu$ (ストークス散乱)と $\nu_0+\nu$ (反ストークス散乱)のものがある。ラマン分光法は散乱光のスペクトルから結晶のフォノンを評価する手法の一種である。ラマン散乱強度は次の式で表される。

$$I \propto \left\langle \left[\left(\frac{\partial \alpha_{ab}}{\partial Q} \right) Q^0 \right]^2 \right\rangle$$

ここで、 Q は基準座標、 Q^0 は基準振動の振幅である。分極率テンソルとはこれが0でない時の振動数でストークス散乱が起きるので、ラマンスペクトルにおいて「分極率の変化が生じるような基準振動の基本音」が観測される事になる。分極率は分子や結晶の単位胞の体積に相当するから、基準振動により体積が変化するような振動がラマンスペクトルに観測されるということになる。図 3-15 に CO_2 の三つのモードにおけるラマン選択律を示した。対称伸縮振動(図 3-15 左)では、2つの C=O 結合が同時に伸びたり縮んだりし体積が変わるため、ラマン活性である。他方、反対称伸縮振動(図 3-15 中)、変角振動(図 3-15 右)においてはラマン不活性である。

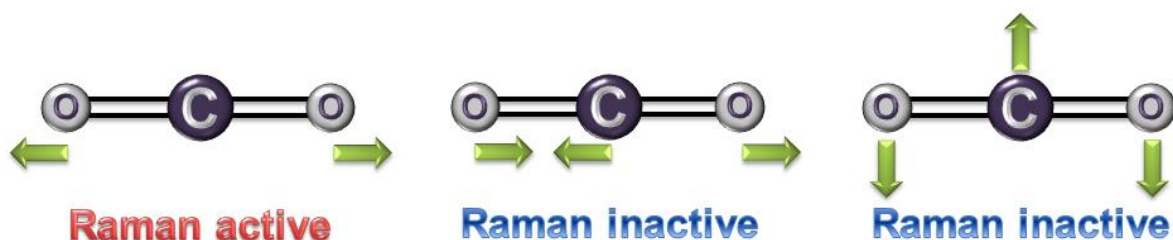


図 3-15 ラマンスペクトル選択律

直線三原子分子である CO_2 のラマン選択律。「体積」の変化するような振動モードの時のみラマン活性である。

・ 共鳴ラマン

物質が持つ電子吸収帯内に位置する波長の励起光を用いて測定したラマン散乱を共鳴ラマン散乱という。共鳴ラマン散乱では通常のラマン散乱では観測されない、以下に示す特徴的な現象(共鳴ラマン効果)が現れることが知られている。

- (i) ラマン散乱強度の増大。特に励起光を吸収するバンドに由来するラマンバンドの強度が非常に増大するので、そのバンドに関する知見を得ることができる。
- (ii) 倍音・結合音が強く観測されることがある。
- (iii) 偏光解消度の値が、通常为非共鳴ラマン散乱の場合と異なることがある。

・ ラマン分光測定装置

ラマン分光はラマン分光測定装置 NRS-1000(日本分光)を用いて行った(図 3-16)。この装置は顕微鏡の付いている顕微ラマンと呼ばれる種類の装置である。この装置の利点は顕微鏡を用いてビーム径は $1\mu\text{m}$ 、空間分解能は $2\mu\text{m}$ というマイクロサイズのサンプルを測定できる点である。次の円偏光分解フォトルミ

ネッセンスにおいてマイクロメートル級のフレークを測定するので、そのキャラクタライズや PL 測定もこの装置で行った。



図 3-16 ラマン分光装置(日本分光, NRS-1000)

• 層数依存性

先行研究で 2H-MoS₂ におけるフォノンモード E^1_{2g} と A_{1g} の相対波数値が層数に比例することが明らかとなっており [63]、本研究でもこれに倣って 2H-MoS₂ フレークの層数判定を行った。また、3R-MoS₂ に関しても E^1_{2g} と A_{1g} の相対波数値が層数に比例することが予測され、AFM 測定と合わせて 3R におけるラマンスペクトルと層数との関係を明らかにした。

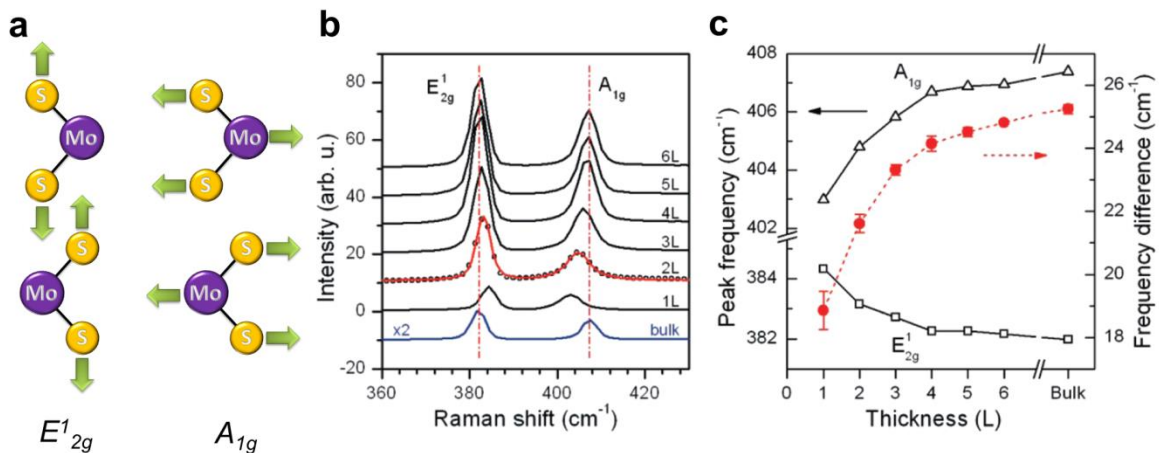


図 3-17 2H-MoS₂ におけるラマンスペクトルの層数依存性

a. ラマンシフト値の層数依存性を示す特徴的なモード E^1_{2g} と A_{1g} 。 b. 先行研究(引用)における層数に依存したラマンスペクトル。 c. E^1_{2g} と A_{1g} ラマンシフト値の層数依存性。二つのピークの波数差が単調増加するため、ラマンによる層数判定に有用である。

3-1-8. フォトルミネッセンス

波数空間上同一の波数を持つ電子と正孔が再結合するときにはエネルギーを運動量に変換することなく光として放出する。これを直接遷移といい、放出される光をルミネッセンスという。再結合するキャリアを光照射によって生み出した場合を特にフォトルミネッセンス Photoluminescence (PL) という。

先行研究において単層 TMD では円偏光照射に対する PL の円二色性が確認されているために、本研究では円偏光分解 PL を行った。

• 円偏光分解 PL 装置

本研究においてはラマン分光と同じ装置を一部改良して使用した。装置の模式を図 3-18 に示した。ラマン分光と異なるところは入射光において円偏光を生成する部分と発光された円偏光を分解して検出する部分である。円偏光は直線偏光を 1/4 波長板を用いて変調することで得た。一方の円偏光のみを直線偏光から生成し、クライオスタット中の試料の一方のバレーのみを励起する。こうして発生したフォトルミネッセンスは右回りと左回りの円偏光成分をそれぞれ持つ。検出側

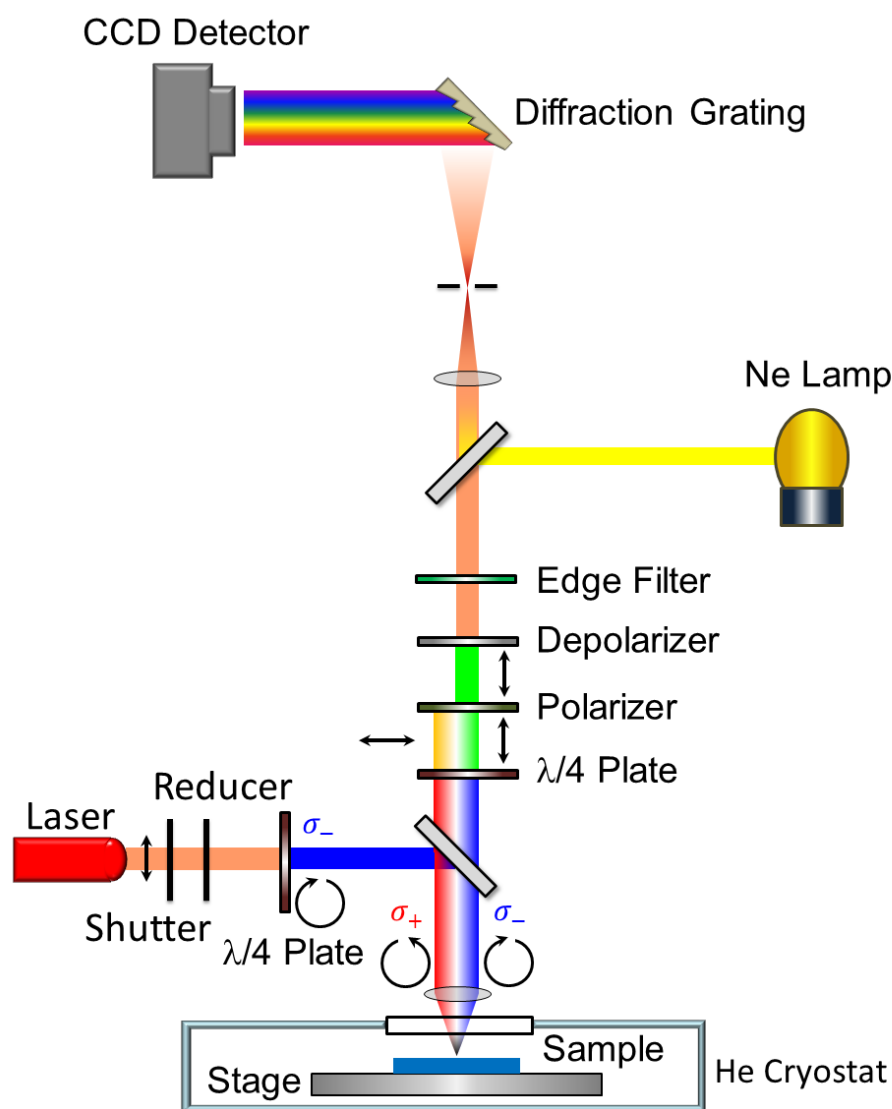


図 3-18 円偏光分解 PL 装置模式図

の 1/4 波長板によってそれぞれの円偏光が互いに直交する直線偏光に変換された後、偏光子で片方の成分のみが検出器に通される。それを回折格子で分光し、液化窒素で冷却された CCD で検出する。

- **円偏光分解 PL 用試料準備**

バルクサンプルの PL は非常に弱いため、バレー分極率の評価に不適當であった。よって、本研究ではバレー分極率の評価に 1 層から 4 層の極薄膜を用いた。試料の準備には劈開法を用いた。これは 2008 年に単層グラフェンを生み出すに始まり、様々な層状物質をバルク結晶から単層を含む極薄膜へと単離する手法として現在広く用いられている手法である。スコッチテープによって劈開したサンプルを 300 nm の SiO₂ を積んだ Si 基板上に押し付けて、転写した。

3-2. 結果

3-2-1. 粉末 X 線構造解析

各合成条件によって作成された単結晶の粉末 X 線スペクトルを図 3-19~図 3-22 に示した。Simulation 2H, Simulation 3R は文献の格子定数から求めた X 線回折スペクトルのシミュレーション結果である [64][65]。どの組成、温度条件でも 2H, 3R 以外の結晶構造によるピークは存在せず、組成のミスマッチや不純物、三角プリズム型以外の結晶が存在しないことが確認された。

MoS₂において、 $2\theta=35\sim 43, 47\sim 53^\circ$ の領域では 2H と 3R とで消滅則の異なるピークが存在するために、それらを用いて合成した結晶多形を区別することができる。図 3-19 の下段にそれぞれの領域の拡大グラフを示した。3R の 4 つの特徴的なピークである(104), (015), (107), (018)面のピークと 2H の 2 つの特徴的なピークである(103), (105)面のピークに着目すると、ピーク強度の相対関係から各スペクトルは以下の 5 種類に分類することができる。

- (i) 3R の特徴的なピークがしっかりと立っているもの(Br 800-1000 のみ)
- (ii) 2H と 3R のピークが両方存在しているもの(Br 900-1100, Br 775-975)
- (iii) 双方のピークが立っていないもの(Br 850-1050)
- (iv) 3R の特徴的なピークのみが存在するものの、強度の低いもの(Cl 900-1100 等)
- (v) 2H の特徴的なピークのみが存在するものの、強度の低いもの(Br 750-950 のみ)

(i)は純粋な 3R 結晶が成長しているとみなせる。ただし、残念ながら Br 800-1000 は結晶のサイズが鏡面部分 3mm 角に届かなかったので、SARPES 等の大面積のサンプルの必要な測定には不十分なサンプルであった。

(ii)から(v)までのスペクトルの意味するところは、2H と 3R が「混ざっている」ということなのだが、混ざり方がそれぞれで明確に異なっている。単結晶の中に積層欠陥が存在し、2H 型の積層と 3R 型の積層が混ざりこんだ結晶ができることがある。積層欠陥と X 線スペクトルの関係に関する先行研究を図 3-20 示した[66]。これによると、積層欠陥によって 2H と 3R が混ざっている時には図 3-20b に橙色で示した 2H と 3R の特徴的なピーク達が、鈍ってしまう。重要な事は各層の三角プリズム構造は理想的に配列されているとしてもピークの鈍りが起きてしまう点である。

上記を元に(ii)~(v)を説明する。(ii)は純粋な 3R 単結晶と純粋な 2H 単結晶が有意な割合で存在する場合に相当する。(iii)には純粋な 2H, 3R 単結晶が存在せず、積層欠陥を持つ単結晶のみが存在する。(iv)純粋な 3R 単結晶と積層欠陥をもつ単結晶が有意な割合で存在するが、2H は存在しない。(v) 純粋な 2H 単結晶と積層欠陥をもつ単結晶が有意な割合で存在するが、3R は存在しない。

実際出来上がった結晶を眺めてみると、ほとんどすべてのバッチで後述の 3R や 2H に特徴的な結晶形状やらせん転位を持つものや、その中間的な幾何学模様をもつ結晶が混在していることが観察できる。本研究の目的上、大きく質の良い単結晶がいくつか手に入れば良いのだから、粉末 X 線回折パターンによって不均一なバッチの平均的な結晶構造を判定するのは不相当であるという結論に達した。よって、粉末 X 線を用いることなく、結晶の形態(形・らせん転位の形状)から状態の良い物を選別し、それぞれラウエ写真をとって純粋な 3R であることを確認するという手段をとった。そして、SARPES と円偏光分解 PL 用に良質な 3R-MoS₂ 単結晶を抽出するバッチを、比較的 3R を多く含む結晶サイズも大きかったサンプル番号 8 と 17 に定めた。また、TEM 測定用の小さく薄いサンプルをサンプル番号 2 から抽出

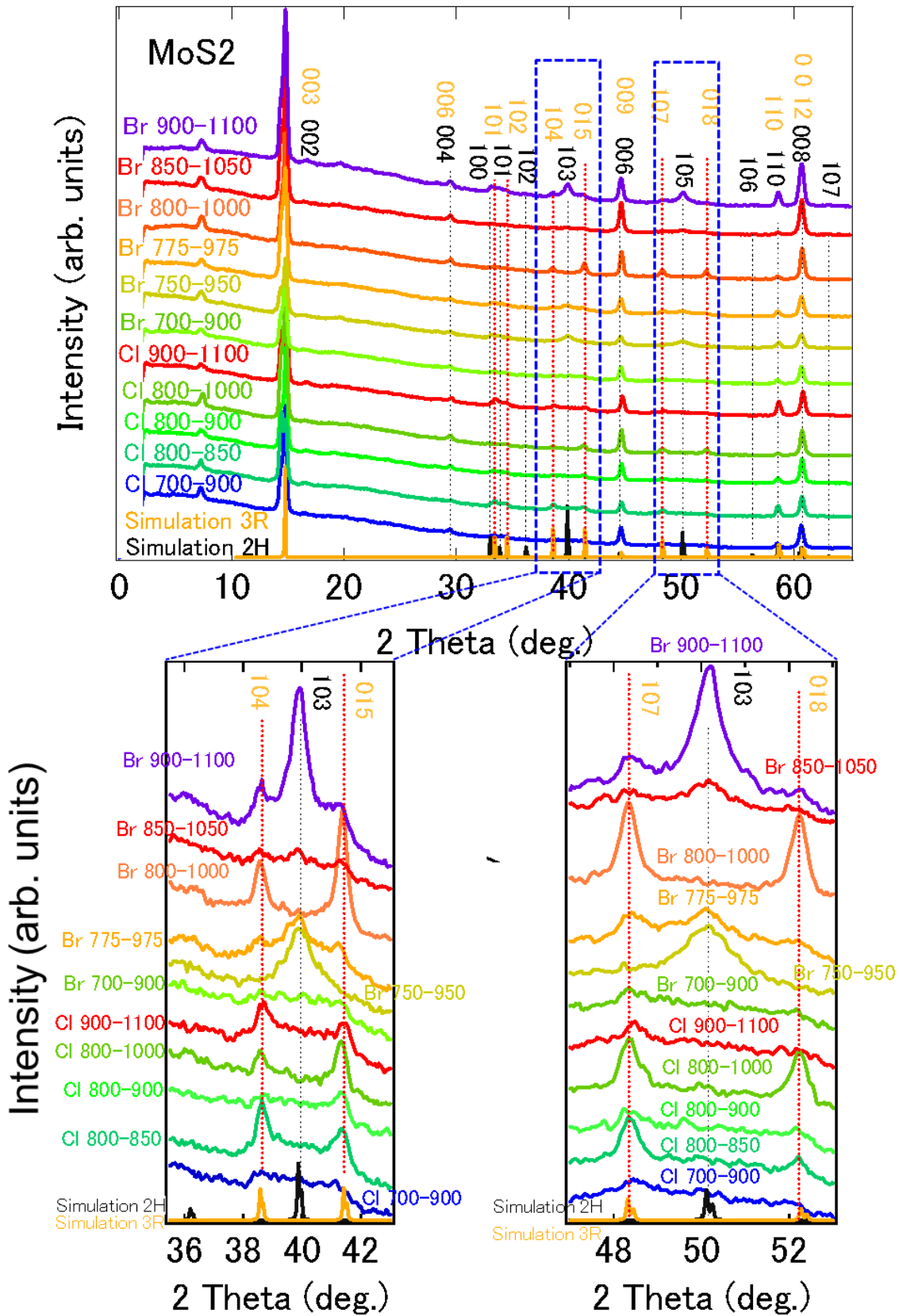


図 3-19 各成長条件毎の粉末 X 線回折スペクトル (MoS₂)

Cl, Br は用いた輸送ガスの種類を示し、数字は“成長室の温度”-“反応室の温度”の順で示した。Simulation 2H, 3R は格子定数と空間群から計算したスペクトルのシミュレーション結果。

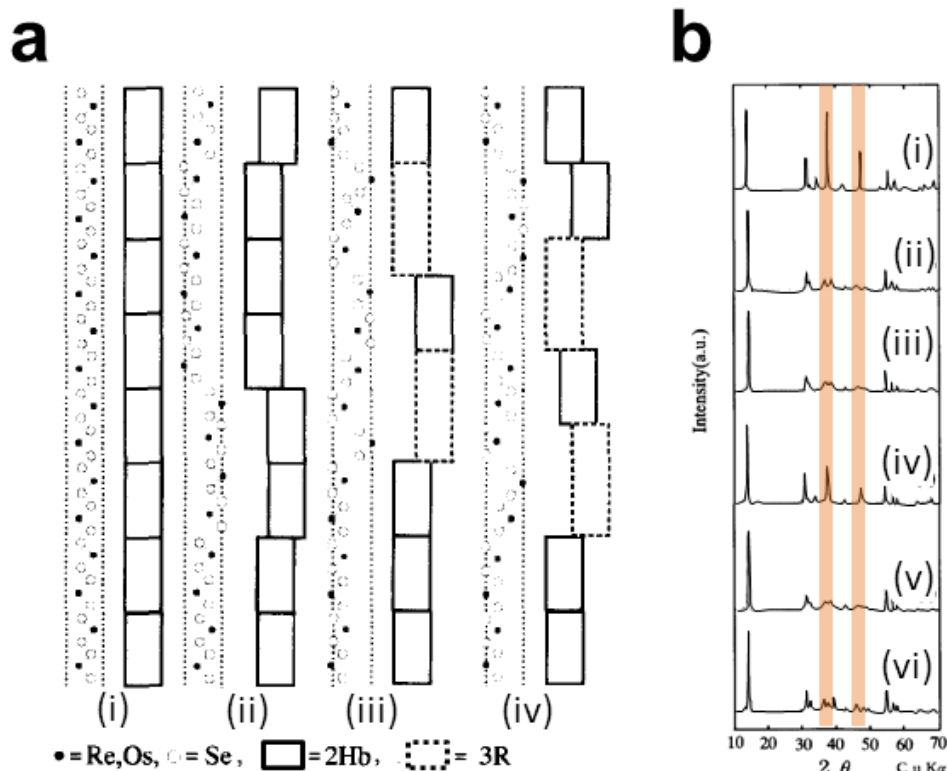


図 3-20 三角プリズム型結晶における積層欠陥の模式図(a), 積層欠陥があるときの粉末 X 線スペクトルのシミュレーション(b)

aにおいて(i)は完全な2H。(ii)は全て2H型の積層であるが、面内方向にずれているものが存在している。(iii)3R型の積層が30%程度入っている時。(iv)3R型の積層が30%程度入っており、面内方向にずれているものが存在している。

bにおいて(i)は完全な2H。(ii)は完全な3R。(iii)20%2H, 80%3R。少し面内方向にずれているものが存在する。(iv)90%2H, 10%3R。(v)20%2H, 80%3Rで面内方向にずれている。(vi)20%2H, 80%3Rで面内にずれていない。

した。2H-MoS₂に関しては、SARPESにはサンプル番号11の反応室に成長した2H単結晶とSPI Supply社の天然2H-MoS₂を用いた。円偏光分解PLには天然MoS₂を用い、TEMにはサンプル番号11の2H結晶を用いた。

WS₂においては2Hと3Rを区別することのできるX線ピークが2θ=38~42, 47~53°の領域に現れる(図3-21)[66][67]。WS₂の場合は温度条件が750°C(成長室)、950°C(反応室)という条件以外すべて純粋な2H-WS₂が出来上がった。MoS₂に比べて著しく3Rの成長条件の狭いことが明らかとなった。3Rの存在できたCI 750-950でも、塩素を導入する媒体であるWCl₅を結晶成長前に脱水したほうがより3R単結晶の割合が増えることが確認された。この原因はWCl₅の吸水性が非常に高く、含まれている水分が合成時に結晶輸送に何らかの悪影響を及ぼすことにあると考えられる。WSe₂の各温度条件における粉末X線回折パターンを図3-22に示した[68]。格子定数を仮定したX線パターンのシミュレーションによると、2Hと3Rを区別することのできるX線ピークが2θ=36~40, 47~53°の領域に現れるのだが、本研究ではもっぱら2Hのみが作成され3Rは出現しなかった。

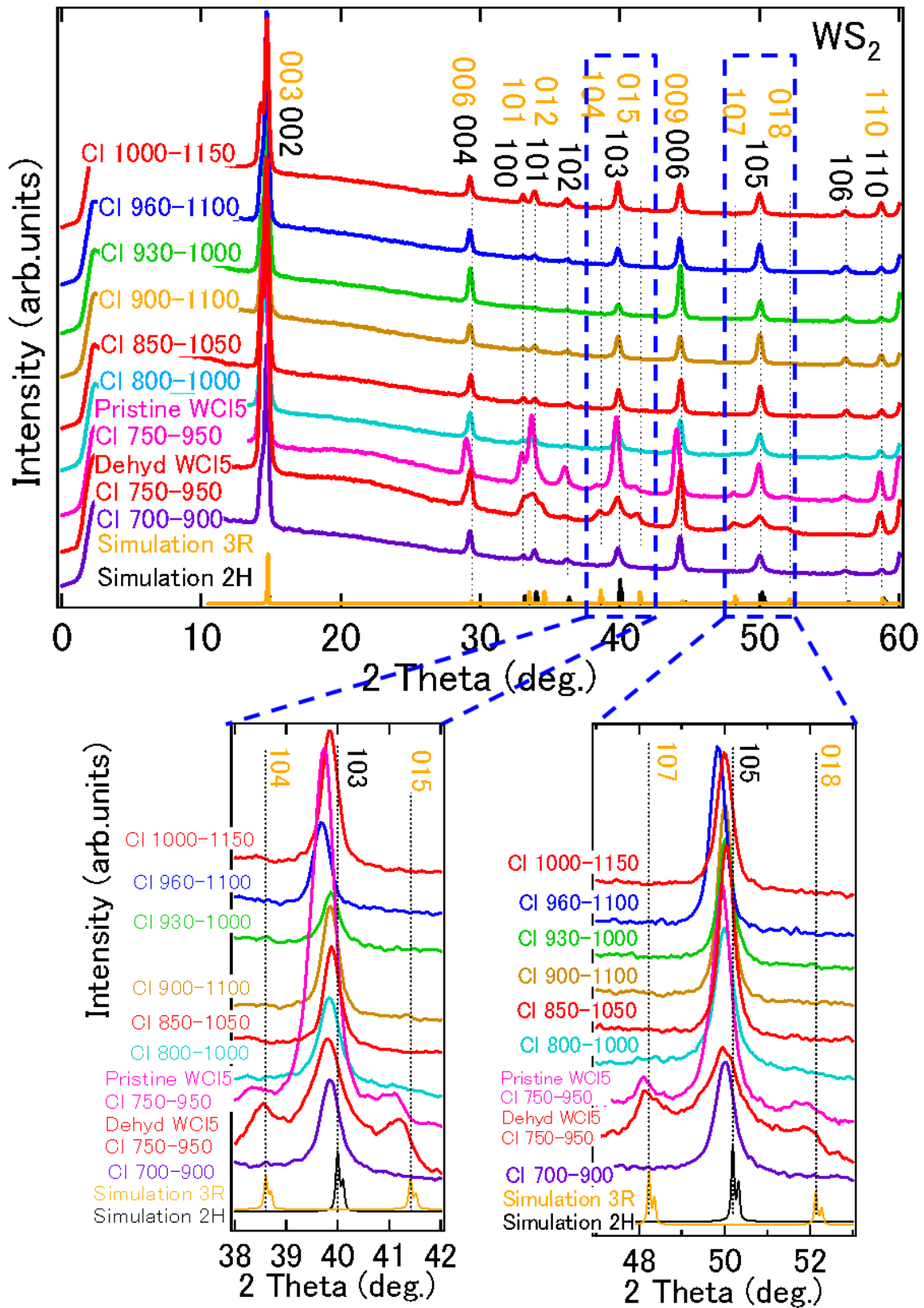


図 3-21 各成長条件毎の粉末 X 線回折スペクトル (WS₂)

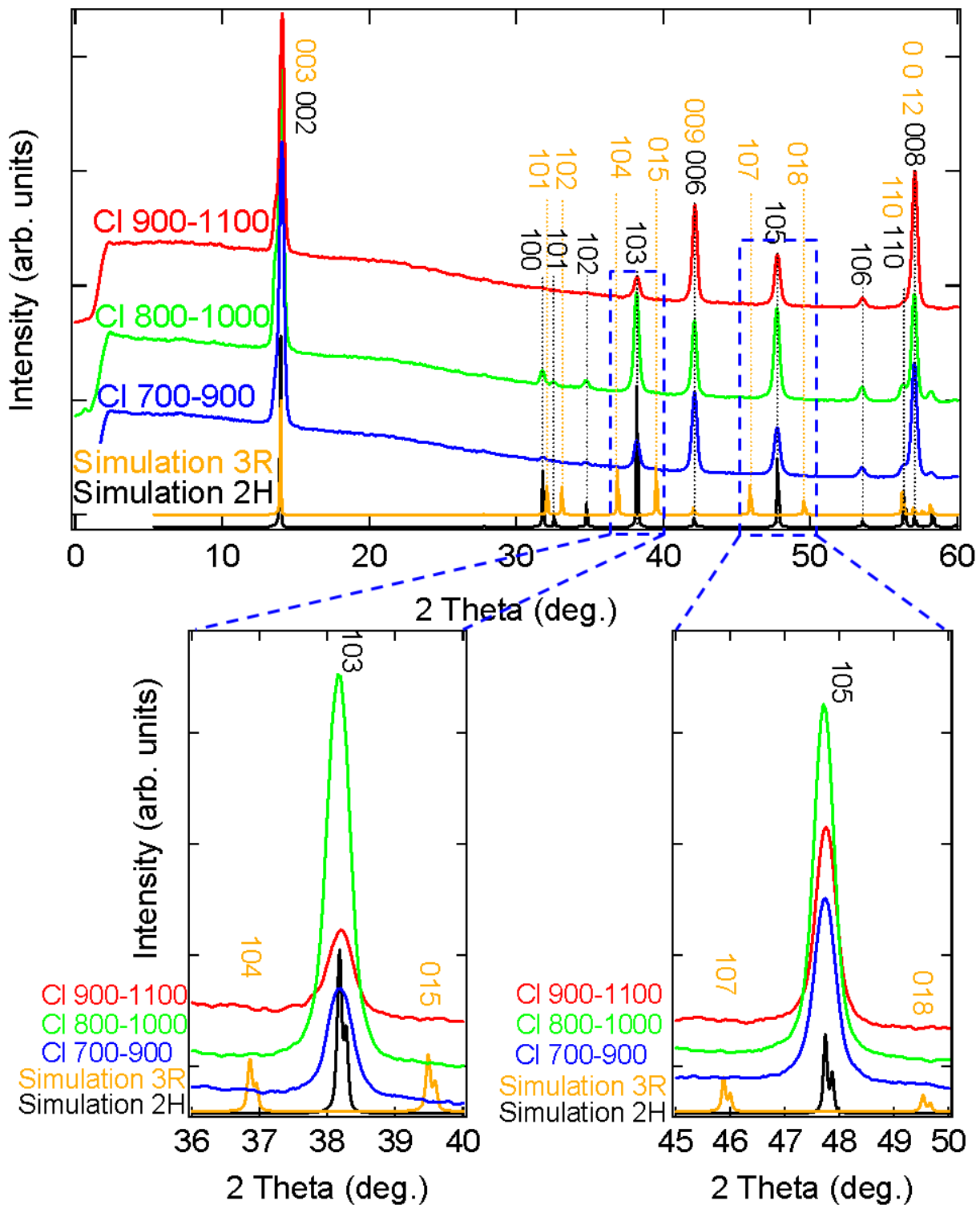


図 3-22 各成長条件毎の粉末 X 線回折スペクトル (WSe_2)

3-2-2. ラウエ写真

MoS_2 のラウエ写真を図 3-23 に示した。2H, 3R 共にシミュレーション結果と良い一致を示している。3R のラウエ写真は赤い三角形で示された $l=29$ のラウエスポットと青い三角形で示された $l=31$ のラウエスポットによって、空間群に符合した 3 回対称性をもつ。2H のラウエ写真は緑色の六角形で示された $l=29$ のラウエスポットによって、空間群に符合した六回対称性を持つ。積層欠陥が入っているものはラ

ラウエ写真に意図しないスポットが現れる。よって、SARPES や円偏光分解 PL 等に使用するサンプルの選定にラウエ写真を利用した。

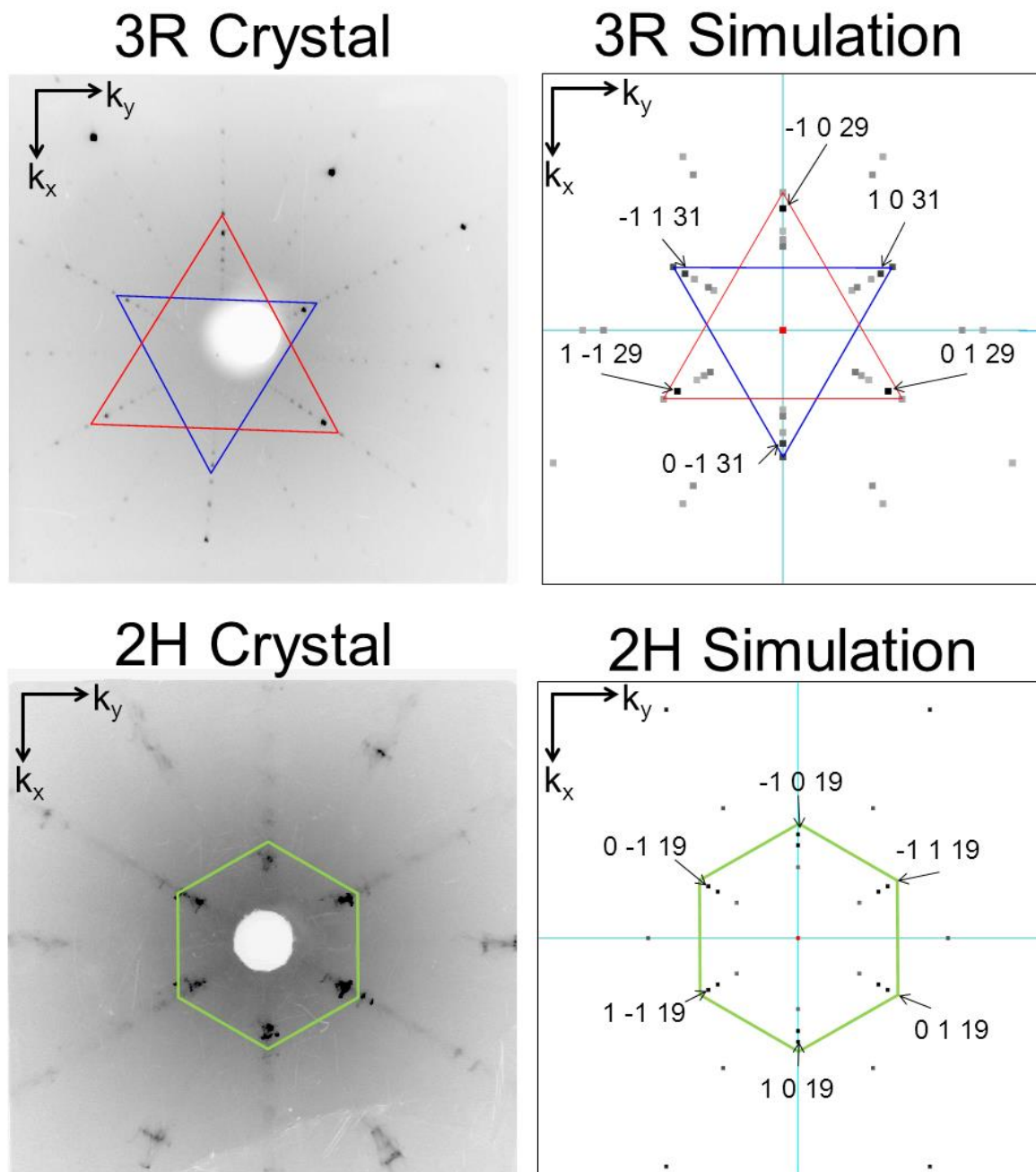


図 3-23 2H と 3R のラウエ写真

特徴的なスポットを線で結んだ。3R に関して、赤い正三角形で示したスポット群と青い正三角形で示したスポット群とは中心からの距離が異なることから、3R のラウエ写真は結晶対称性を反映した 3 回対称性を持つことがわかる。それに対して 2H は緑色の正六角形で示したスポット群から六回対称のラウエスポットを持つことがわかる。座標軸 k_x, k_y は光学顕微鏡像(図 3-26)や CBED 図形(図 3-29)の直交座標に対応した逆格子空間軸である。

3-2-3. 結晶形態

• 結晶外形

図 3-24 に光学顕微鏡を通じて撮影された結晶の外形を示した。2H-MoS₂ と WS₂ はいずれも厚みが 1μm に満たない。3R-MoS₂ は厚みが数百 μm である。MoS₂ も WS₂ も双方ともに 3R 結晶の外形は 60 度のエッジを持つことが多く、2H 結晶は 120 度のエッジを持つ。これは双方の結晶対称性を反映して、3R なら正三角形、2H なら正六角形に結晶が成長していくことを反映している。また、これらの結晶は微結晶が塊となっている土台に単結晶が平行に広がるように結晶成長する。

3R-MoS₂ においては大きいものだと一枚の単結晶は 1cm 各程度のもも出現し、鏡面でも 3mm×3mm の面積を持つものもあった。3R-MoS₂ に関しては以後この結晶を含むサンプル番号 25 番を用いて TEM を除くこれ以降の測定を行った。2H-MoS₂ は非常にきれいな鏡面を持つ結晶を当研究室の張奕勁氏が作成したが、厚みが 1μm 程度と非常に薄いため、SARPES に向かないと判断し、これ以降の測定は SPI Supply 社から購入した天然の MoS₂ 結晶(サイズ: 20 x 10 x 0.5-1.5 mm)を用いて行った。3R-WS₂ は 1mm 角も無く、厚みも 1μm を切っているような結晶であるがサンプル番号 13 においてようやく作成することに成功した。大きさが不十分であるために、ラウエ写真を撮ることができず、3R-WS₂ の物性測定に至らなかった。2H-WS₂ は大きくて 5mm 角程度の結晶を作成することに成功した。厚みも 1mm 弱程度のもも存在した。3R-WSe₂ は 3R-MoS₂ や 3R-WS₂ と同様の手法で合成を試みたものの、全て失敗し 2H 結晶のみが得られた。先行研究においても合成に成功した例はなく、本研究もそれを踏襲した形となった。こうして 2H-WSe₂ は結晶性、鏡面部分の質等も非常に高く、美しい結晶が得られた。大きさは 5mm*5mm 程度のもも確認され、厚みも 1mm 程度のもものが散見された。

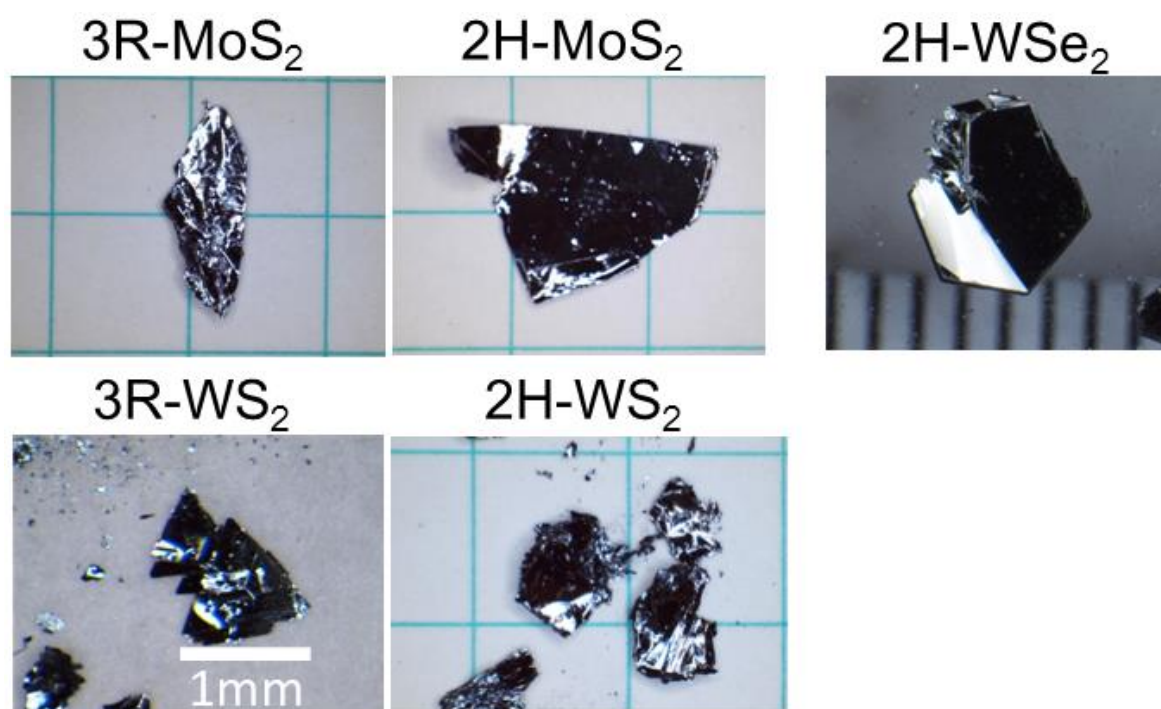


図 3-24 結晶写真

それぞれの罫線は 5mm の方眼である。2H-MoS₂ は当研究室の張奕勁氏による提供。3R-MoS₂、3R-WS₂、2H-WS₂ はそれぞれサンプル番号 25 番、13 番、9 番。3R-WS₂ は非常に小さいために図中に 1mm のスケールバーを示した。2H-WSe₂ の背景の目盛は 1mm 刻みである。

塩素を輸送剤とした場合と臭素を輸送剤とした場合の CVT 後の石英管の様子を図 3-25 に示した。同じ温度設定でも塩素における成長領域の方が臭素における成長領域よりも狭くなる傾向があった。後述の Ta ドープした WSe_2 はヨウ素で作成したが、その場合成長領域は 10cm 程度にまで伸びることもあった。ヨウ素で作成した場合、結晶は石英管の壁のある点を核にしてそこから壁にそって薄く成長していく。それに対して臭素や塩素の場合は細かい結晶がびっしりと壁を覆っており、その内側に単結晶が壁に垂直に育っている。塩素の場合はさらに動脈硬化のように石英管の内径を埋めることが確認されている。これら成長の仕方の違いは石英管内の気相の圧力に起因していると思われる。この事はらせん転位にも現れている(p.38)。

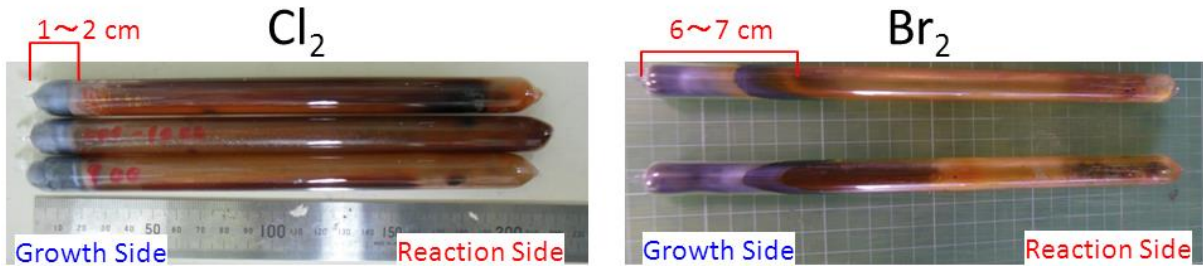


図 3-25 CVT 後の石英管

温度条件は Cl_2 の場合上から 900-1100, 800-1000, 700-900 である。 Br_2 の場合、上から 850-1050, 750-950 である。

- 表面構造(らせん転位)

作成した MoS_2 結晶の表面に見られたらせん転位の暗視野顕微鏡像を図 3-26a に示した。2H, 3R 共に結晶性の良いものは結晶表面に美しいらせん転移が観測される。3R は三角形のらせん転位を、2H は六角形のらせん転位をそれぞれ持つ。このことは先行研究と一致している[69]。これは 3R は空間群 $R3m$ という 3 回対称性を有しており、2H は空間群 $P6_3/mmc$ という 6 回対称性を有していることを反映している。また、らせん転位の方向とラウエ写真(前述)との対応から、結晶方位とらせん転位の方向を対応づけることが出来た。その対応を図中に x 軸 y 軸で示すと同時に、ラウエ写真(図 3-23)や CBED 像(図 3-29)にも k_x 軸, k_y 軸で示してある。このことから、らせん転位の終端の構造は Zigzag 構造であることが分かった(図 3-26b)。これは単層 MoS_2 に対する理論計算と STM 像による先行研究の結果と一致を示している[70]。CVD 法によって作成された単層 MoS_2 は三角形の形を成す傾向が強い(図 1-12, p.11)。先行研究においては CVD 法による MoS_2 単結晶を STM で観察し、その原子の配置を知ることで終端が Zigzag 構造をしているとともに、理論計算との対応から終端が硫黄原子 S によって担われていることも明らかになっていた。本研究で見られた 3R のらせん転位も単層と同様に終端が S 原子で止められていることが予想される。

らせん転位のステップパラメータの考察によって、合成時に 3R と 2H では大きくその環境が異なることが示唆された。図 3-27 にそれぞれのらせん転位の AFM 像と高さプロファイルを示した。3R と 2H でらせんの”ピッチ”つまりらせん間隔は約 $3 \mu m$ 強と同程度であるが、らせんによるステップの高さは 3R の約 45 nm に対して 2H は約 15 nm と大きく異なる。らせん転位 (p.16)の項で過飽和度 α とステップ間隔 Δr 、ステップ高さ a の間の関係式を導いた。3R の成長室の温度は 900 度で、2H は 870 度であるためにほぼ同じと考え、各層は同じ三角プリズム構造であることからステップの表面エネルギーも等し

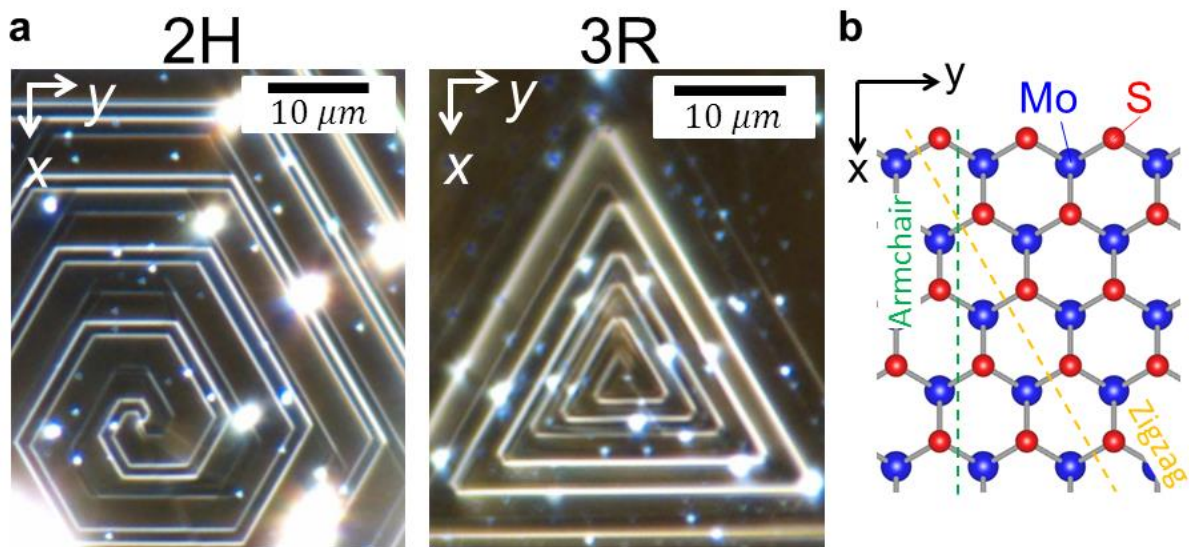


図 3-26 MoS₂単結晶表面に見られるらせん転位の光学顕微鏡像(a), 対応する結晶方位(b)
撮影には暗視野顕微鏡を用いた。

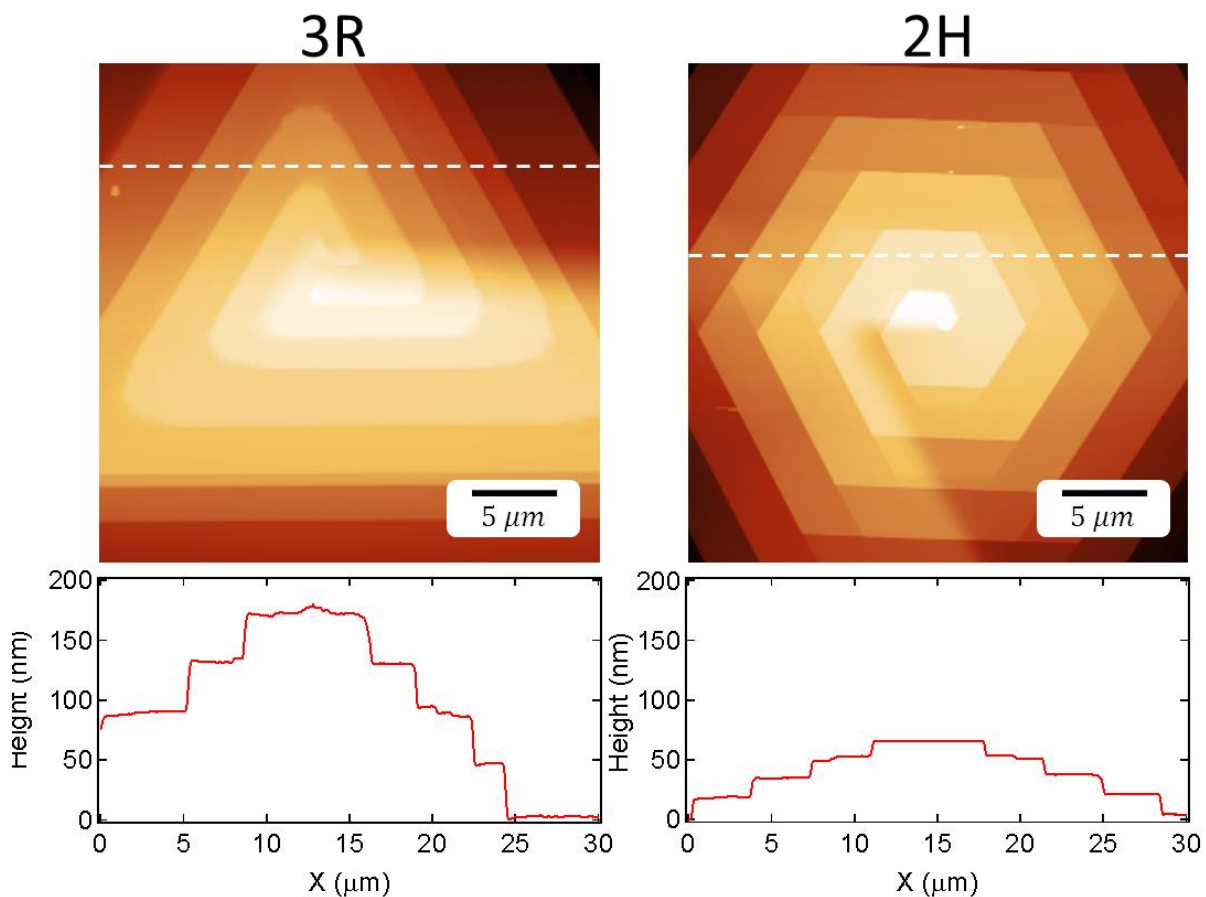


図 3-27 らせん転位のAFM像(上)と高さプロファイル(下)
高さプロファイルを取った位置はAFM像中の白点線。

いと考えると、

$$\frac{\alpha_{3R}}{\alpha_{2H}} \approx 30$$

となり、それぞれの多形の出来やすい条件においては過飽和度が1桁以上異なることが概算ではあるが示すことが出来た。3Rが高压相であることは、MoS₂の高压合成に関する先行研究と一致している。

3-2-4. 成長条件一覧とまとめ

• MoS₂

SARPES と円偏光分解 PL を行うに十分な面積を持つ 3R-MoS₂ 単結晶を実現するために 26 個の MoS₂ を合成した。表 1 に実際に行った MoS₂ の成長条件とその結果を簡易にまとめた。輸送剤の欄の”Br”, ”Cl” は結晶合成の際に Mo を石英管中で高温側から低温側へ MoX₂ の形で輸送するとき使用されたハロゲンの種類を示している。原料の存在している反応側温度条件は「反応室」、単結晶の成長している成長側の温度条件は「成長室」で示してある。すべての条件において逆トランスポートの温度は成長室を 800℃、反応室を 600℃であった。「輸送期間」は「反応室」と「成長室」の温度に達し平衡状態になってから、水クエンチをするまでの時間である。結果は粉末 X 線だけでなく、ラウエ写真や結晶の形態から総合的に判断して記述した。

MoS₂ の合成はそれに使用する MoCl₅ が非常に高い吸湿性を持つために、多量の水を含んだまま合成が行われる事が多かった。これは合成後に石英管の内部が液体で覆われることから水であると判断した。水分が含まれているものは 2H が多く混じり、結晶が小さくなる傾向があった。こ

表 3-1 成長条件 (MoS₂)

サンプル	輸送剤	反応室(°C)	成長室	輸送期間	結果
1	Br	1000	900	1週間	粘土のような質感の結晶ができた。 2Hと3Rが混じっている。
2	Br	1000	800	4日	とてもきれいな3R。1mm角。
3	Br	900	700	4日	粘土的。2H混じり
4	Br	800	600	2日	ほとんど飛ばなかった。
5	Br	700	500	2日	石英管の壁が真っ黒になっていた。 結晶らしきものはない。
6	Br	1050	850	3.5日	ほとんど飛ばなかった。 Brの劣化?
7	Br	950	750	3.5日	ほぼ2H。反応室に純粋な2H。
8	Cl	1100	900	7.5日	3R。3~5mm角
9	Cl	1000	800	7.5日	3R。1mm角
10	Cl	900	700	7.5日	2H混じり。1mm以下
11	Br	1050	850	13日	反応室に純粋な2Hの単結晶できた。
12	Br	975	775	13日	
13	Cl	900	800	5日	1mm以下。

14	Cl	850	800	5 日	飛んでいない。
15	Cl	825	800	5 日	飛んでいない。
16	Cl	1100	900	5 日	水が出た。2H 混じり
17	Cl	1100	900	7 日	MoCl ₅ 脱水。2H 混じり。3~5mm 角。
18	Cl	1000	800	4 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水がでた。 封じる前の保存方法が悪い。
19	Cl	1075	875	3 日	MoCl ₅ 脱水。
20	Cl	1050	850	3 日	
21	Cl	1100	900	3 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水が出た。
22	Cl	1100	900	3 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水が出た。
23	Cl	1150	950	3 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水が出た。
24	Cl	1150	950	3 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水が出た。
25	Cl	1100	900	3 日	MoCl ₅ を新しく購入。 MoCl ₅ 脱水。少量の水がでた。
26	Cl	1100	900	3 日	MoCl ₅ 脱水。しかし、水が出た。

これは本研究の目的には不適切であるために、MoCl₅ を調合前に加熱しロータリーポンプで引くなどして脱水を試みた。しかし表 3-1(p.40)のサンプル番号 21~24 のように、一度劣化してしまった MoCl₅ を脱水操作で水分を含まないように加工することはできなかった。再度 MoCl₅ を購入して脱水したものでも水がでてしまったため(サンプル番号 24, 25)、脱水条件の最適化が未だなされていないといえる。ただし、十分な脱水がなされているときに質の良い 3R-MoS₂ を作成することができたので、これらを用いて後の SARPES や円偏光分解 PL の実験を行うことができた。

使用する輸送剤は Br よりも Cl の方が結晶の面積が大きくなった。また、温度条件の傾向としては「より高温で」「より温度勾配をつけて」やれば 3R の出来やすさ、結晶の面積・厚みともに向上していく傾向があることがわかった。これらのことは先行研究と一致している[48]。3R は 2H と比べて高温相であることがわかっており[49]、このことによる傾向と思われる。ただし、より温度勾配をつけるほど結晶の面積が大きくなるということは CVT の常識に反するものである[11]。通常、CVT には温度勾配を小さくしてゆっくりと結晶成長を行うと結晶の面積が大きくなる傾向がある。また、成長室が広ければ広いほどのびのびと結晶が成長すると思われるが、私の作る 3R-MoS₂ は成長領域が狭く、結晶がひしめき合っている方がより大きな結晶となっていることが多かった。CVT は 1950 年代~70 年代にかけて流行った合成方法であり、その頃に大体の作成可能な物質は作成された。ただ、当時は Br か I を輸送剤として用いる手法が一般的であり、Cl を用いることはあまりなかった。これは Cl が気体としてしか導入できなかったという事情があり、利用に障壁があったと予想される。先行研究では K₂PbCl₆ という塩化物を真空ライン中で加熱し、分解して気体の Cl を導入していた[48]。これに対して私は分解後の残留物も目的の結晶の成分となる MoCl₅ に着目し、固体の状態での Cl を導入することに成功している。Cl の持つ高い酸化力や蒸気圧下では、従来よく行われてきた Br や I による CVT とは違う結晶成長の指導原理の存在する可能性がある。

- WS_2

SARPES と円偏光分解 PL を行うに十分な面積をもつ 3R- WS_2 を実現するために、12 個の WS_2 を合成した。表 2 に実際に行った WS_2 の成長条件とその結果を簡易にまとめた。表中の表記は MoS_2 と同じである。

WS_2 の合成に関してはそれに使用する WCl_5 の吸湿性は $MoCl_5$ に比べて高くないようで、脱水操作を行わなくとも水分を含まずに合成できることがわかった。ただし、 WCl_5 は吸湿性を持つ物質であることが知られているので、サンプル番号 12 からは脱水をするように心がけている。その結果、サンプル番号 13 においてサイズの小さい大量の 3R- WS_2 の合成に成功した。先行研究においても 3R- WS_2 は 3R- MoS_2 に比べて結晶が小さく作りにくい傾向はあった。 MoS_2 の合成において 3R は 2H よりも高温で安定であることを反映した実験結果が得られているにもかかわらず、 WS_2 においてはむしろ低温の条件において 3R- WS_2 が見出されているのは不可解である。先行研究では Br を用いた場合、低めの温度条件によって 3R- WS_2 の合成を成功させている。サイズの大きな結晶を作るために、本研究もこれに倣って Br を用いて低め温度で作成を試みることも視野にいれるべきである。

表 3-2 成長条件 (WS_2)

サンプル	輸送剤	反応室(°C)	成長室(°C)	輸送期間	結果
1	*	1100	*	10 時間	多結晶をつくろうとしたが、失敗
2	Br	1100	900	2 日	多結晶を 1100°C10 時間で作成後、輸送開始。黒い臭化物が石英管の壁にくっついていていた。 2H。
3	Cl	1100	900	3 日	2H
4	Cl	1000	800	3 日	2H
5	Cl	900	700	3 日	2H
6	Cl	1000	930	4 日	2H
7	Cl	1100	1000	4 日	2H
8	Cl	1150	950	4 日	2H
9	Cl	1050	850	4 日	2H
10	Cl	950	750	4 日	2H。ひとかけらだけ 3R のような三角形の結晶があった。
11	Cl	980	780	3 日	2H
12	Cl	920	720	3 日	2H。脱水した。
13	Cl	950	750	4 日	大量の 3R。ただし、1mm 角も無い
14	Cl	950	750	4 日	2H と 3R の混合？
15	Cl	900	800	4 日	2H。

- WSe_2

SARPES と円偏光分解 PL を行うに十分な面積をもつ 3R- WSe_2 を実現するために、3 個の WSe_2 を合成

した。表 2 に実際に行った WSe_2 の成長条件とその結果を簡易にまとめた。表中の表記は MoS_2 と同じである。

3R-WSe_2 は先行研究でも成功例はなく、本研究で合成に成功すれば新物質であったが、結局失敗した。表 3-3(p.43)では Br を用いての合成は行わなかったもので、それを試してみることも可能だが、先行研究中でも Br を用いて 2H-WSe_2 を合成しているものが多いので、それも望みの薄い手段であると思われる。

表 3-3 成長条件(WSe_2)

サンプル	輸送剤	反応室(°C)	成長室(°C)	輸送期間	結果
1	Cl	1000	800	3日	2H
2	Cl	900	700	3日	2H
3	Cl	1100	900	3日	2H

3-2-5. TEM

・ 制限視野電子線回折法 Selected-Area Electron Diffraction (SAED)

3R , 2H-MoS_2 の SAED 図形と結晶構造から求めたシミュレーション結果を図 3-28 に示した。消滅則によれば、 3R においては (010) , (-110) , (-100) , $(0-10)$, $(1-10)$, (100) , (-220) , (020) , $(0-20)$, $(2-20)$ スポットの強度が 0 になる。実際の SAED 図形もその傾向が顕著に現れた。ただし、消滅するはずのスポットにお

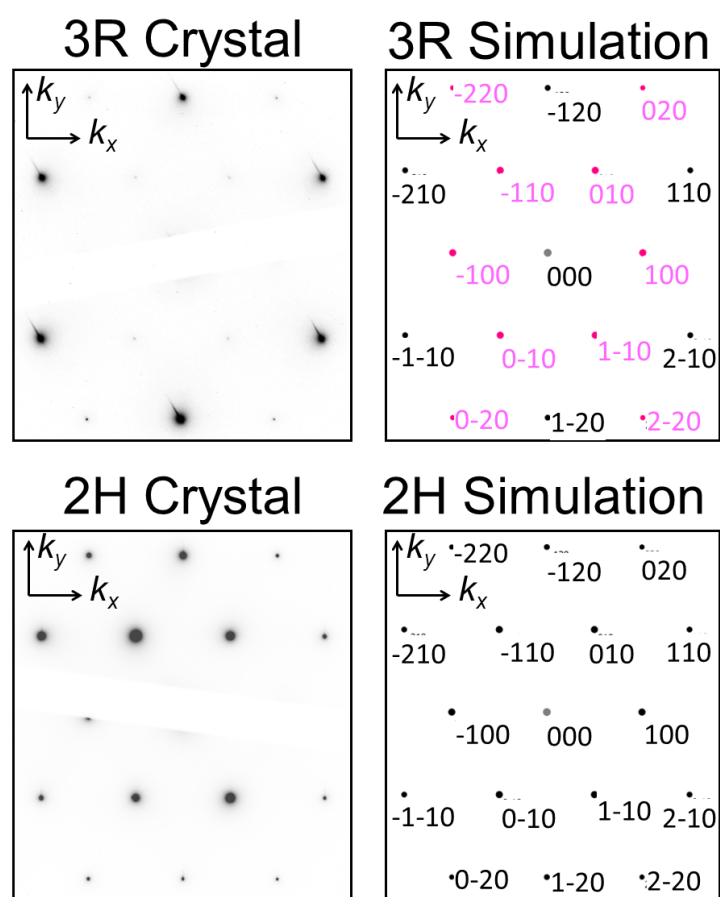


図 3-28 SAED 図形

いても微弱ながらスポットが観測されており、測定したサンプルには微量に 2H の積層部分が存在することを示している。2H の方は各スポットの強度にばらつきがあるものの、概ねシミュレーション結果と一致した。

得られた 3R の SAED 図形には結晶対称性を反映した 3 回対称性は現れていない。これは SAED 法の性質上、限られた範囲の回折スポットしか得られないからである。さらに高次の回折スポットを観測するために、次の CBED 図形を撮影した。

粉碎法を適用した 3R, 2H-MoS₂ 結晶片の SAED 図形(左列)と結晶構造から求めた SAED 図形のシミュレーション結果(右列)。シミュレーション結果のピンクで示したスポットは消滅則から強度が 0 になる部分を示す。

• 収束電子回折法 **Convergent-Beam Electron Diffraction (CBED)**

3R, 2H-MoS₂ の CBED 図形と結晶構造から求めたシミュレーション結果を図 3-29 に示す。3R,

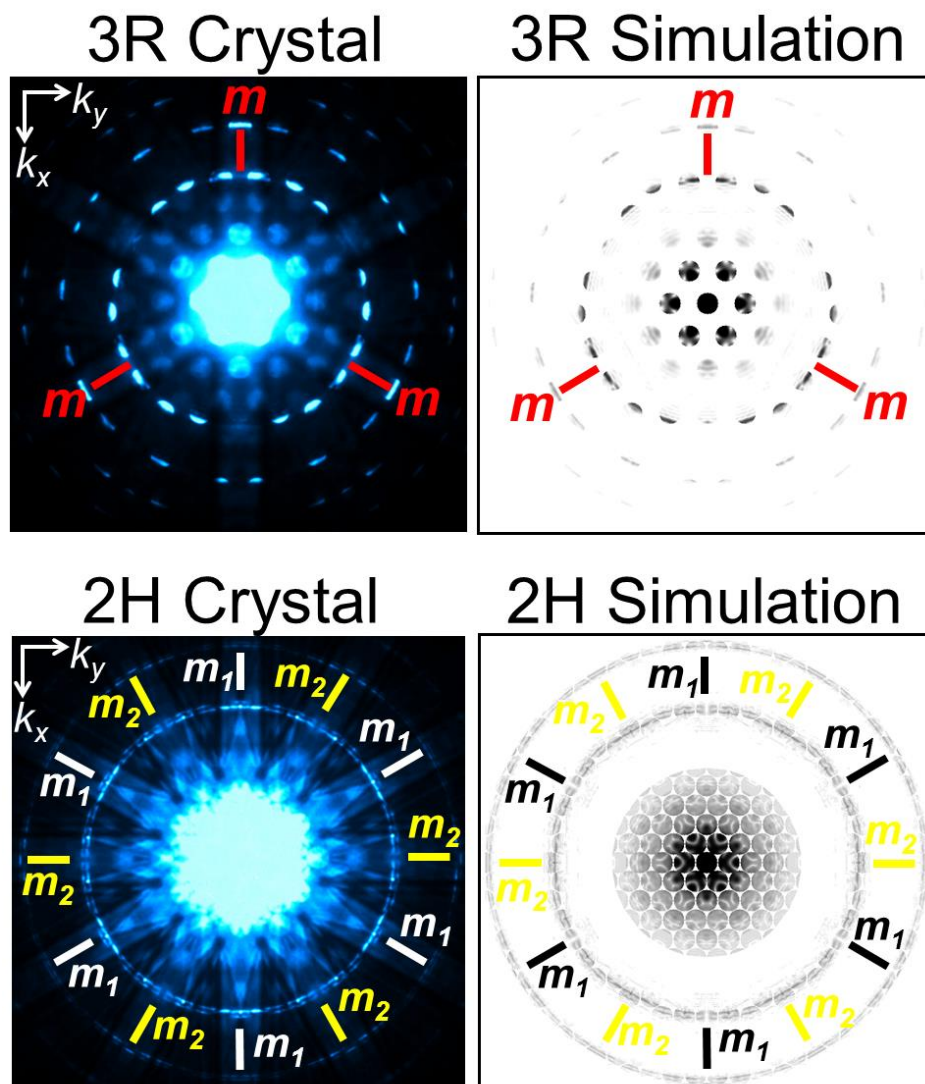


図 3-29 3R と 2H の CBED 図形

3R-MoS₂ と 2H-MoS₂ の CBED 図形。撮影方向は[0001]である。座標軸 k_x, k_y は光学顕微鏡像(図 3-26)やラウエ写真(図 3-23)の直交座標に対応した逆格子空間軸である。

2H 共に非常に美しい回折図形が得られ、シミュレーション結果と良い一致を示した。図 3-29 中の m , m_1 , m_2 はそれぞれミラー面を表す。3R においては CBED 図形が 3 回対称軸を、2H においては 6 回対称軸を有していることがわかる。これはそれぞれの結晶対称性を反映している。

ただし、上記の CBED 図形を撮影した単結晶と同バッチの結晶においても、シミュレーション結果と一致しない CBED 図形が得られることが多かった (図 3-30)。粉碎法によって、剥離した 3R-MoS₂ 単結晶 (図 3-30a) の SAED 図形には図 3-30b の青い六角形に示した 3R に本来禁制であったスポットが必ず出現した。このことは CBED 図形にも現れており、中心付近の回折ディスクにも禁制であるものが写り込んでいる (図 3-30c)。CBED 図形全体も純粋な 3R や 2H のシミュレーションとは異なるものになっていた。これは各層のプリズム構造は壊れていないものの、3R の積層の仕方に 2H の積層の仕方が混ざってしまっているためであると思われる。このことは粉末 X 線の結果と一致する。

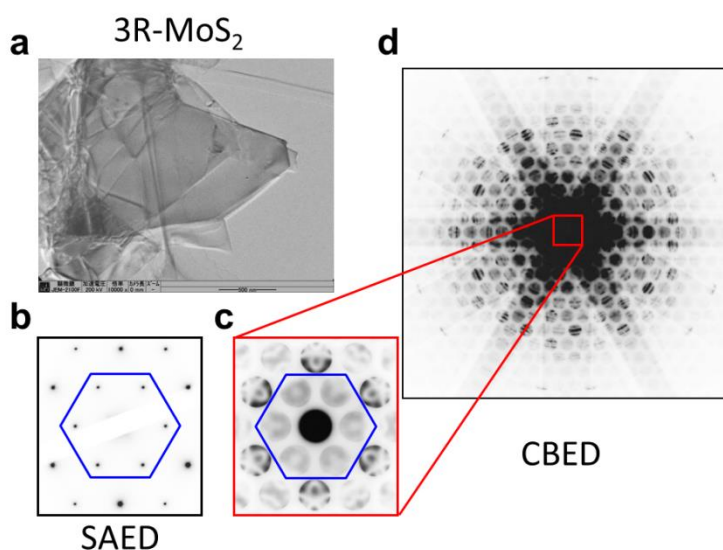


図 3-30 3R-MoS₂ 結晶における混合領域

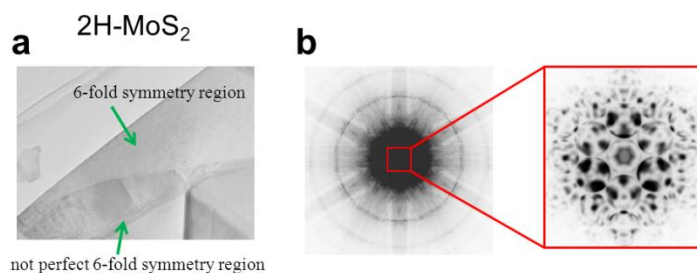


図 3-31 2H-MoS₂ 結晶における混合領域

3-2-6. SHG 測定

2H-, 3R-両結晶多形の SHG 強度の総数依存性を図 3-32 に示した[71]。励起子吸収のない 1.81 eV の第二高調波の強度を用いた。3R においては SHG 強度は層数の 2 乗に比例している。対して、2H においては、総数が奇数枚の時に単層と同じ SHG 強度が観測された。これは、隣り合った層で互いに第二高調波が干渉していることによる (図 3-33)。3R の場合、隣り合った層で SH の位相が同じであるために、互いに強め合う。結果、SHG 強度は層数の 2 乗に比例する (同図左)。対して、2H の場合は隣り合っ

た層で SH が互いに打ち消し合うため、偶数枚のときには SH 強度が 0 になってしまう (同図右)。よって、SH 強度の層数依存性に偶奇性が出る。以上のことは結晶対称性より自然に導かれることであり、これと SHG 強度の層数依存性が符合していることから、得られた 2H と 3R の単結晶は積層欠陥無く存在していることがわかった。

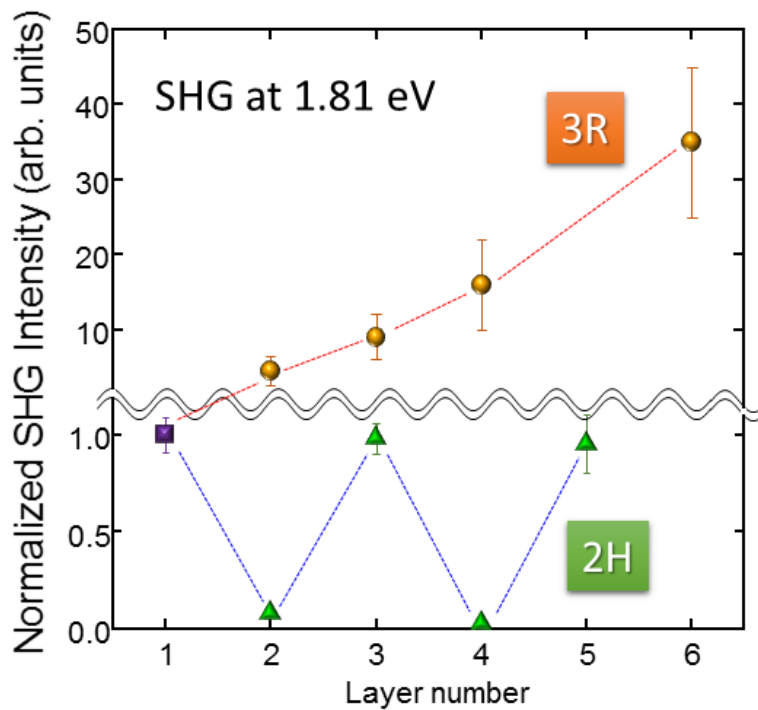


図 3-32 SHG 強度の層数依存性

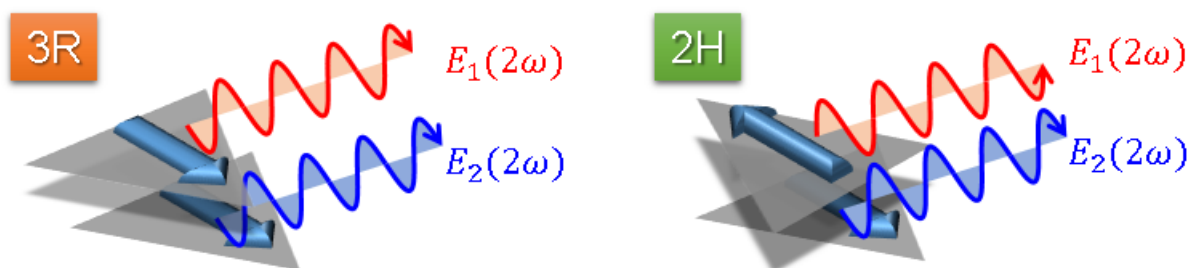


図 3-33 3R-, 2H-MoS₂における、隣り合った層同士の第二高調波の干渉：3R (左)、2H (右)

3-2-7. 反射率測定

10 K における 3R-, 2H-MoS₂ の反射率を示す(図 3-34)。2H, 3R とともに 2.0 eV 付近で 2 つの鋭い励起子ピークがある。また、2.8eV 付近のピークはバレーより更に深いバンドからの遷移に対応するスペクトルなので、今回は無視し点線で囲われた部分に注目する。

図 3-34 の反射率スペクトルを K-K 変換した誘電率スペクトルを、バレー励起子ピークのある 1.8-2.1eV のエネルギー帯で示した (図 3-35)。両結晶多形ともに、2 つの A 励起子由来のピークが確認さ

れ、それぞれ励起子の基底状態 1s と第一励起状態 2s のピークと同定される。その結果、1s と 2s のエネルギー差が 2H(Δ_{2H})と 3R(Δ_{3R})で顕著に異なり、 $\Delta_{2H}=41$ meV, $\Delta_{3R}=83$ meV となった。以下では、理化学研究所の有田チームとの共同研究として、そのエネルギー差が層間ホッピングの違いに由来するモデルを立て、バレー励起子の次元性を議論する[72]。

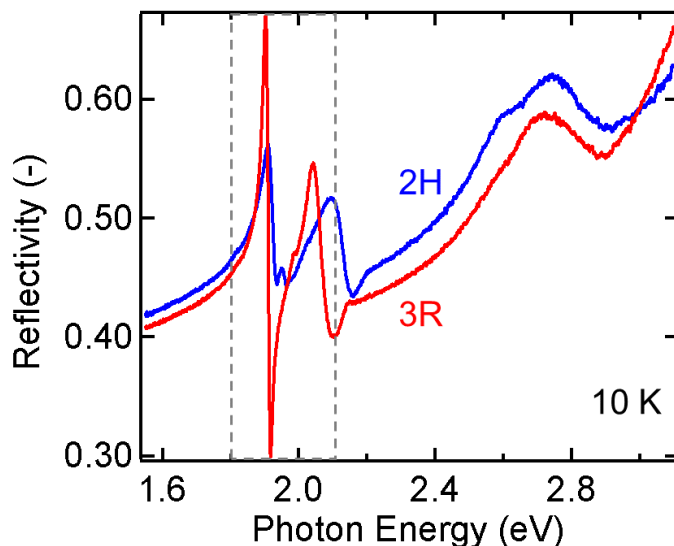


図 3-34 2H-, 3R-MoS₂の反射率。点線で囲われた部分を次図で K-K 変換後拡大し、示す。

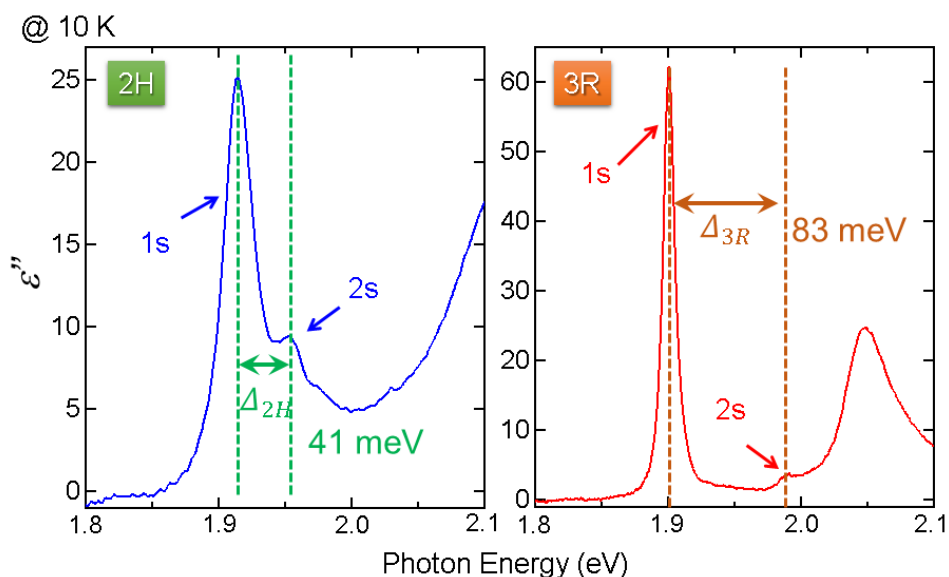


図 3-35 MoS₂の誘電率スペクトル。2H は左図、3R は右図。図 3-34 を K-K 変換した。

3-2-8. 層間ホッピングと励起子の次元性

K バレーの価電子帯における k_z 分散（逆格子空間上 K-H 方向のバンド分散）を図 3-36 に示す。2H においては、バレーの価電子バンドは k_z 分散を持つ。これは、2H において K 点の価電子帯を構成する波動関数 $d_{x^2-y^2}$ や d_{xy} が層間で互いに混成しているつまり層間ホッピングがあることを意味している。それに対して、3R は k_z 分散を持たない。これは、3R においては層間のホッピングがないことを意味し

ている。

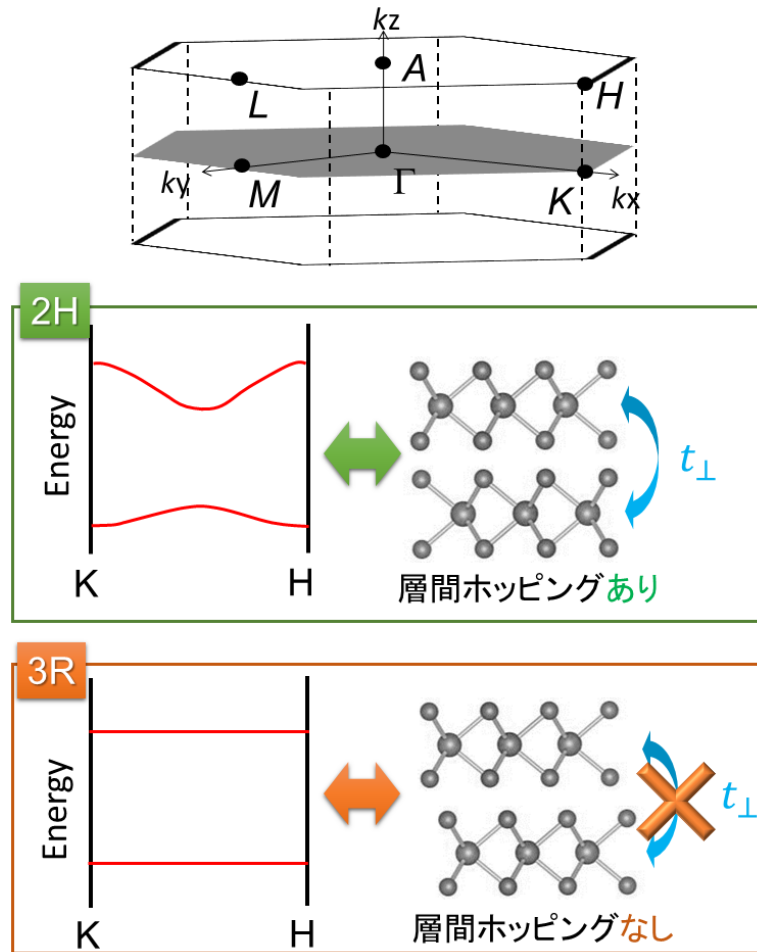


図 3-36 MoS₂の第一ブリュアンゾーン (上)、K 点価電子帯トップの k_z 分散と層間ホッピングの関係(2H (中央) と 3R (下))。

これらの機構は、幾何的に群論的に証明できる[72]。

隣り合った層の波動関数を $|j\rangle$ ($j=1,2$) とする。 C_3 を 120 度回転の演算子とすると、波動関数 $|j\rangle$ は、

$$\begin{aligned} C_3|j\rangle &= C_3 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \Psi_j)} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= e^{i\Psi_j} |j\rangle \end{aligned}$$

ここで、 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はブロッホ関数。層間のホッピングタームを $t^\pm \equiv \langle 2|H|1\rangle$ とする。

$$\begin{aligned} t^\pm &= \langle 2|H|1\rangle \\ &= \langle 2|C_3^{-1}(C_3 H C_3^{-1})C_3|1\rangle \\ &= e^{i(\Psi_1 - \Psi_2)} \langle 2|H|1\rangle \end{aligned}$$

もし、 $\Psi_1 \neq \Psi_2$ ならば、 $t^\pm = \langle 2|H|1\rangle = 0$ となる。よって、以下では、 Ψ_j がそれぞれの層でどの値をとるかを議論する。

今後は遷移金属 Mo の作る波動関数を議論するので、図 3-37 のように Mo の位置のみに注目し、議論を簡単化する。基本並進ベクトルを同図 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ のように定義すると、 Γ 点の逆格子ベクトルは $\mathbf{K}_\Gamma = (0,0,0)$ 、 K 点の逆格子ベクトルは $\mathbf{K}_K = (0 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/3$ となる。 \mathbf{b}_j は逆格子の基本ベクトル。

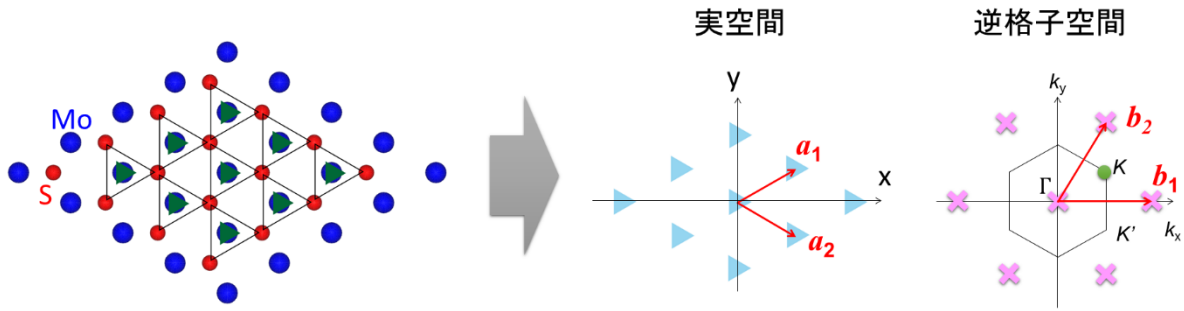


図 3-37 Mo 分布の略図

Ψ は結局、ブロッホ関数が C_3 演算子によって獲得した位相なので、

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathbf{K}_{\text{after}} \cdot \mathbf{r}_{\text{after}} - \mathbf{K}_{\text{before}} \cdot \mathbf{r}_{\text{before}} \\ &= \mathbf{K}_{\text{after}} \cdot \mathbf{r}_{\text{after}} + (-\mathbf{K}_{\text{before}} \cdot \mathbf{r}_{\text{after}} + \mathbf{K}_{\text{before}} \cdot \mathbf{r}_{\text{after}}) - \mathbf{K}_{\text{before}} \cdot \mathbf{r}_{\text{before}} \\ &= \mathbf{K}_{\text{before}} \cdot (\mathbf{r}_{\text{after}} - \mathbf{r}_{\text{before}}) + (\mathbf{K}_{\text{after}} - \mathbf{K}_{\text{before}}) \cdot \mathbf{r}_{\text{after}} \end{aligned}$$

となる。第一項は実空間回転による獲得位相を、第二項は逆格子空間回転による獲得位相を示す。例として、実空間の並進によって K 点の波動関数が獲得する位相を図 3-38 に示す。並進ベクトル \mathbf{a}_1 だけ動いたときには K 点($\mathbf{K}=(\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2)/3$)の波動関数の獲得する位相は

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) - \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \\ &= \frac{\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2}{3} \cdot \mathbf{a}_1 \\ &= \frac{2\pi}{3} \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ の関係を使った。よって、 $2/3\pi$ の位相を獲得することがわかる。獲得する位相が 1 の並進を丸、 $2/3\pi$ を三角、 $4/3\pi$ を四角で表すと、同図下のようなになる。つまり、単純化すると K 点の波動関数を考える際は、同図のように丸と三角と四角が敷き詰められた空間を考えれば良いことになる。

逆格子空間の回転による位相獲得は C_3 を 3 回かけると 1 に戻ってくることから、常に $2/3\pi$ であるとわかる。

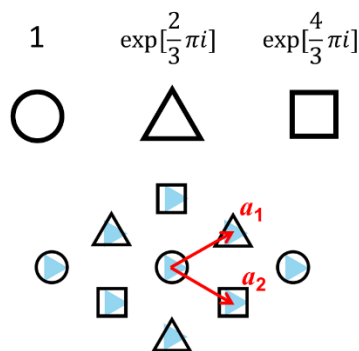


図 3-38 並進によって K 点の波動関数が獲得する位相

ある層に対して、 C_3 の演算の行い方は C_3 軸の決め方から 3 通りある (図 3-39)。緑のバツ印に C_3 軸がある場合を考える。同図中央上段緑の円に注目すると、 120 度回転したときに、3 つの Mo 原子が

入れ替わると共に逆格子空間における位相獲得も考慮すると、それぞれ Mo 原子の位置における波動関数の位相は上段右になる。元の位相と比べてみると、丸が四角に、三角が丸に、四角が三角になっているので、結局 C_3 操作で獲得した位相は $4/3\pi$ であることになる。同様に、赤バツの C_3 操作によって、獲得した位相は $2/3\pi$ であり、青バツでは 1 ということがわかる。3R 型積層では、各層の向きは同じで緑→赤→青→緑→...の順で積層しているので、隣り合った層での C_3 演算による獲得位相の違いは常に $2/3\pi$ である。これはつまり、 $\Psi_1 \neq \Psi_2$ であることを意味するので、3R において K 点の波動関数は $t^\perp = 0$ であることが証明された。

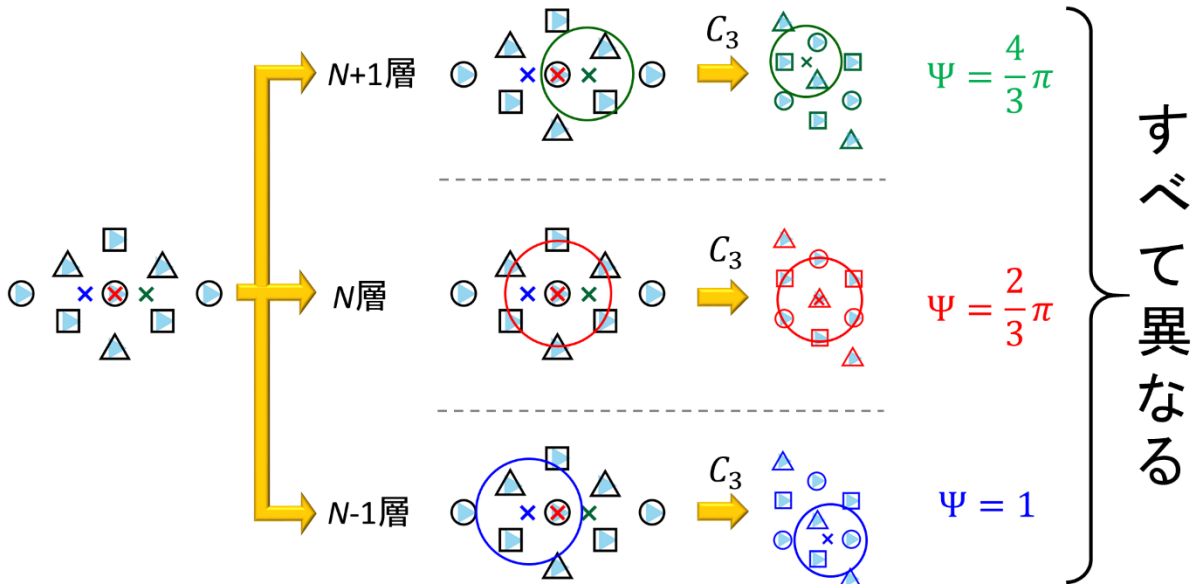


図 3-39 3R における C_3 演算による各層での獲得位相

2H の場合は、Mo 原子の c 軸直上に S 原子が存在するので、 C_3 操作を行うと、同図中段の赤バツの C_3 と緑バツの C_3^{-1} を比較をすれば良いことになる(図 3-40)。赤バツの場合は上述と同様に $2/3\pi$ の位相を獲得する。緑バツの場合、 C_3^{-1} の操作では $2/3\pi$ の位相を獲得することがわかるので、常に $\Psi_1 = \Psi_2$ となり、 $t^\perp \neq 0$ が許容されることがわかる。

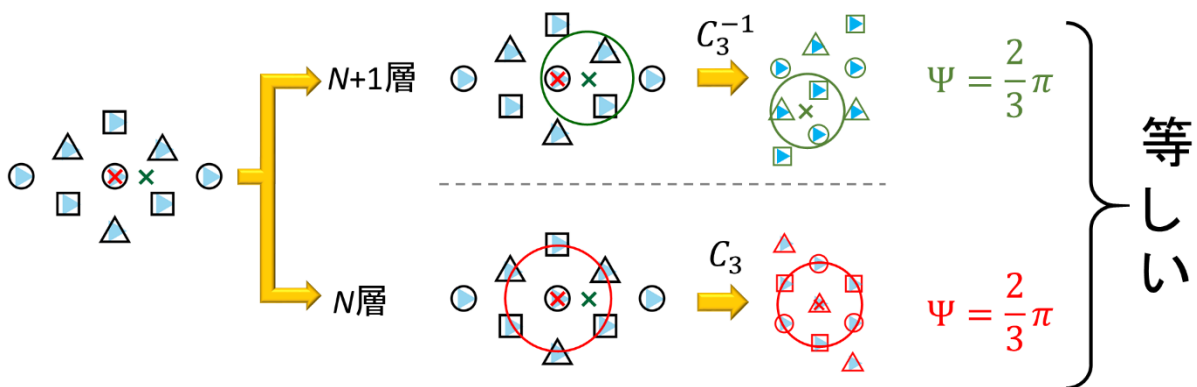


図 3-40 2H における C_3 演算による各層での獲得位相

3-2-9. 異方的水素原子モデル

前節では積層様式と層間ホッピングの関係を明らかにした。本節では、層間ホッピングと励起子束縛エネルギーの関係を異方的水素原子モデルを用いて明らかにする。励起子は水素原子と同様に、1つの

正孔と1つの電子で構成されているので、その波動関数は次のようなクーロンポテンシャルのシュレディンガー方程式を満たす。これは水素原子波動関数に近いが、 γ という面内と面直の有効質量の違いを表すパラメータを入れることで空間異方性を加味している。

$$\left[-\frac{1}{2m_{x,y}^*} (\nabla_x^2 + \nabla_y^2) - \frac{1}{2m_z^*} \nabla_z^2 - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{x,y}\epsilon_z(x^2+y^2)+\epsilon_{x,y}^2z^2}} \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

$$\Leftrightarrow \left[-\frac{1}{2m_{x,y}^*} (\nabla_{x'}^2 + \nabla_{y'}^2 + \nabla_{z'}^2) - \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{x,y}\epsilon_z(x'^2+y'^2+\gamma z'^2)}} \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

$$\gamma = \frac{\epsilon_{x,y}m_{x,y}^*}{\epsilon_zm_z^*}$$

γ は0から1までの値を取りうる。図 3-41 に示したように、 $\gamma=1$ のときは等方的な3次元的な、 $\gamma=0$ のときは2次元的な水素原子波動関数を表すものである。

実際に、誘電率と第一原理計算によって見積もった有効質量から、 γ とエネルギー差を異方的水素原子波動関数モデルから見積もった結果を表 3-4 に示す。3R は2H 比べて、顕著に γ の値が小さい(ほぼ0)。これはバンド計算から見積もった層間方向への有効質量 (m^*_z) が2H の1.6倍あることに起因する。1s と2s のエネルギー差も $\Delta(2H)=26 \text{ meV}$ 、 $\Delta(3R)=70 \text{ meV}$ と2倍強異なるという結果となった。これは実測の $\Delta(2H)=41 \text{ meV}$ 、 $\Delta(3R)=83 \text{ meV}$ に近いものであり、本モデルは2H と3R の積層様式の違いがバレー励起子の次元性に影響を与えている可能性を示唆するものである。

	$\epsilon_{x,y}$	ϵ_z	$m_{x,y}^*$	m_z^*	γ	$\Delta(\text{simu.})$	$\Delta(\text{Exp.})$
2H	16.0	10.2	0.28	1.89	0.23	26 meV	41 meV
3R	15.9	10.1	0.23	32.0	0.01	70 meV	83 meV

表 3-4 各結晶多形のパラメータ

上述の現象は次のように理解することができる。水素原子波動関数の主量子数を n とすると、等方的3次元の場合、エネルギー準位は $E_g(n) \propto -1/n^2$ であり、2次元の場合はエネルギー準位は $E_g \propto 1/(n-1/2)^2$ である。よって、等方的3次元の場合の1s と2s のエネルギー差は $\Delta(3D) = E_0 - \frac{1}{4}E_0 = \frac{3}{4}E_0$ (E_0 は1s のエネルギー準位) である。それに対して、2次元の場合は1s と2s のエネルギー差は $\Delta(2D) = 4E_0 - \frac{4}{9}E_0 = \frac{32}{9}E_0$ である。よって、 $\Delta(2D)/\Delta(3D)=8/3$ となり、励起子の2次元性が強いほど、1s と2s のエネルギー差が大きくなる傾向にあると考えられる。

3R は層間ホッピングが対称性から禁止されているので、励起子は面直方向への移動せず2次元的に広がりを持つ。一方、2H では層間ホッピングが許容されているため面直への若干の広がりをもつ。この次元性の差が40~50 meV の励起子束縛エネルギーの差を生み出していることが明らかとなった。

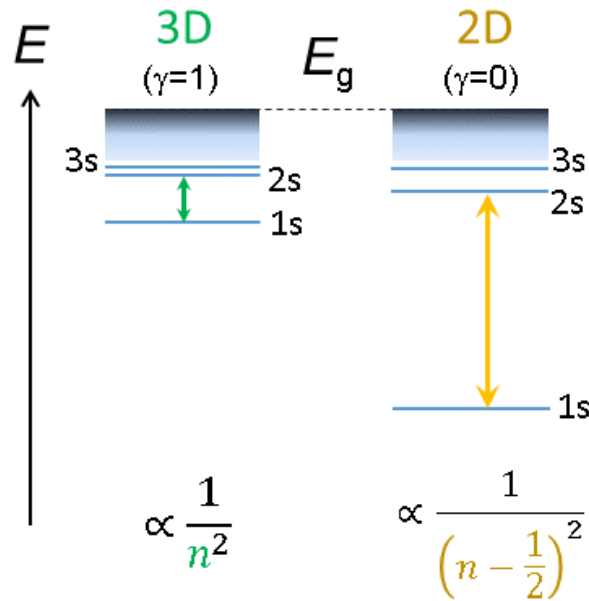


図 3-41 励起子束縛エネルギーの次元依存性

3-2-10. 励起子束縛エネルギーの層数依存性

単層 TMD の作る励起子の次元性とそのエネルギー準位の議論は、T.F.Heinz らによって行われており、その励起子は 2 次元的でありながら周囲の誘電率も強く状態に影響を与えているとされた[73]。今回、2H, 3R の単層からバルクへ層数を増やしたときの励起子束縛エネルギー（バンド端準位と励起子基底状態のエネルギー準位との差）を計算した（図 3-43）。

薄膜中では励起子は外界の媒質の誘電率の影響を受けるため、それぞれの層数においての図 3-42 ような単純化した誘電体のモデルを仮定して、各座標での静電ポテンシャル $\phi(\rho, z)$ を予め計算した。その値を用いて、異方的水素原子波動関数を改めて計算することで励起子束縛エネルギーを求めた。

各座標での静電ポテンシャルを計算するために、ポアソン方程式

$$\Delta\phi(\rho, z) = -C(\rho, z)/\epsilon$$

を数値的に解いた。ただし、 $C(\rho, z)$ は電荷分布を示し、 $(\rho, z) = (0, 0)$ に電子が 1 つ存在するとする。また、

$$\phi(\rho, z) = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} e^{(iq \cdot \rho)} \phi(q, z)$$

$$\phi(\mathbf{q}, z) = -\frac{2}{\sqrt{\epsilon_\rho \epsilon_z}} \int (dq B_0(q\rho) F_z(q) G(q, z))$$

ここで、 B_0 は Bessel 関数。また、

$$F_Z = \left(\sinh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} d + \eta_1 + \eta_2 \right] \right)^{-1} \times \begin{cases} \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \frac{d}{2} + \eta_1 \right] \cosh \eta_2 & \left(z > \frac{d}{2} \right) \\ \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \frac{d}{2} + \eta_1 \right] & \left(\frac{d}{2} > z > 0 \right) \\ \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \frac{d}{2} + \eta_2 \right] & \left(0 > z > -\frac{d}{2} \right) \\ \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \frac{d}{2} + \eta_2 \right] \cosh \eta_1 & \left(z < -\frac{d}{2} \right) \end{cases}$$

$$G(q, z) = \begin{cases} \exp \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_{2\rho}}{\epsilon_{2z}}} \left(\frac{d}{2} - z \right) \right] & \left(z > \frac{d}{2} \right) \\ \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \left(\frac{d}{2} - z \right) + \eta_2 \right] & \left(\frac{d}{2} > z > 0 \right) \\ \cosh \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_\rho}{\epsilon_z}} \left(\frac{d}{2} + z \right) + \eta_1 \right] & \left(0 > z > -\frac{d}{2} \right) \\ \exp \left[q \sqrt{\frac{\epsilon_{1\rho}}{\epsilon_{1z}}} \left(\frac{d}{2} + z \right) \right] & \left(z < -\frac{d}{2} \right) \end{cases}$$

$$\eta_i = \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{\epsilon_\rho \epsilon_z} + \sqrt{\epsilon_{i\rho} \epsilon_{iz}}}{\sqrt{\epsilon_\rho \epsilon_z} - \sqrt{\epsilon_{i\rho} \epsilon_{iz}}} \quad (i = 1, 2)$$

である。

上の方程式を用いて求めた静電ポテンシャルに対して、前節の異方的水素原子波動関数の数値解を求めた。

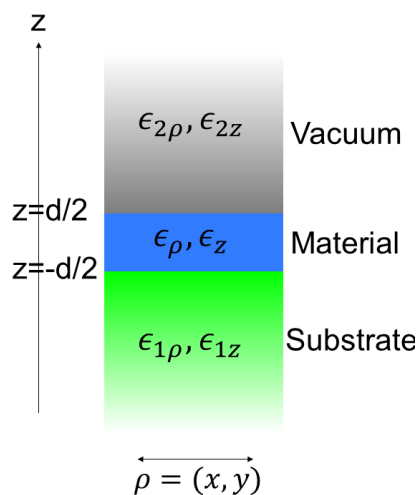


図 3-42 薄膜中の励起子の受ける静電ポテンシャルを計算するときに使用した誘電体のモデル

d はサンプルの厚み。 ρ は x 座標と y 座標を便宜的に表した座標。 ϵ_a ($a=2\rho, 2z, \rho, z, 1\rho, 1z$) は各座標での誘電率。

	ϵ_p	ϵ_z	d (nm)	m_p	m_z
2H	16.0	10.2	0.615	0.27	1.87
3R	15.9	10.1	0.612	0.24	∞

$$\epsilon_{2p}=\epsilon_{2z}=1, \epsilon_{1p}=\epsilon_{1z}=1$$

表 3-5 使用したパラメータ

計算結果を図 3-43 に示す。2H, 3R ともに層数が減るに従って励起子束縛エネルギーが上昇していく事が明らかになった。そして、単層まで連続的に上昇し、計算値と実験値は符合している[75]。また、3R の励起子束縛エネルギーはどの層数においても 2H に比べ 50~60meV 程度大きなものであることがわかった。つまり、単層において励起子の次元性が束縛エネルギーに与える影響はそのオーダーであり、残りの数百 meV の束縛エネルギーは遮蔽の効果であることが明らかになった。このことは 3R に着目してはじめて明らかになったことであり、単層の物性を解明するために、2H と単層をつなぐ役割をはたすものとして重要である(図 3-44)。

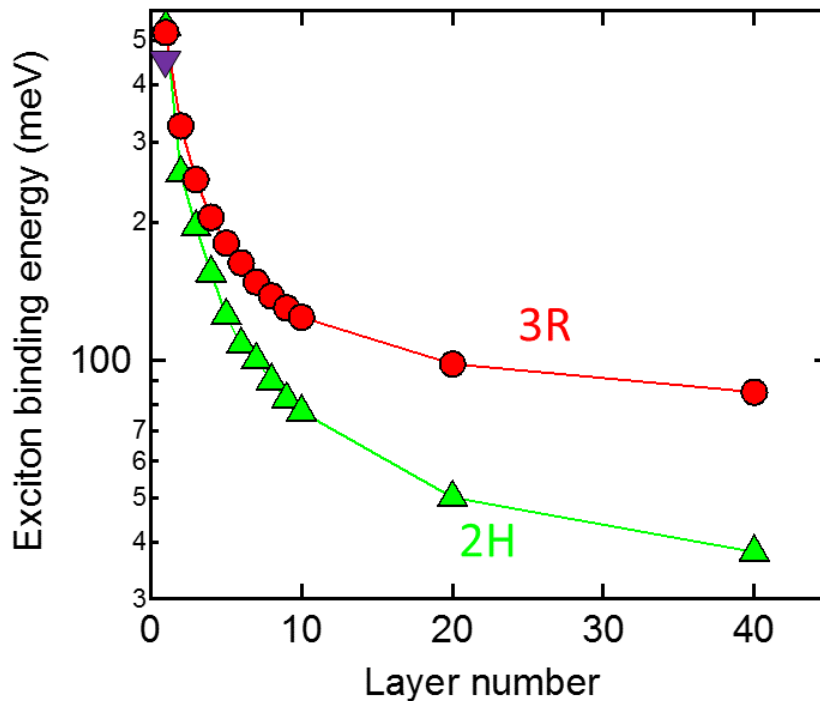


図 3-43 束縛エネルギーの層数依存性 (理論計算、越智正之博士 (2016))。紫逆三角は単層の実験結果 [75]

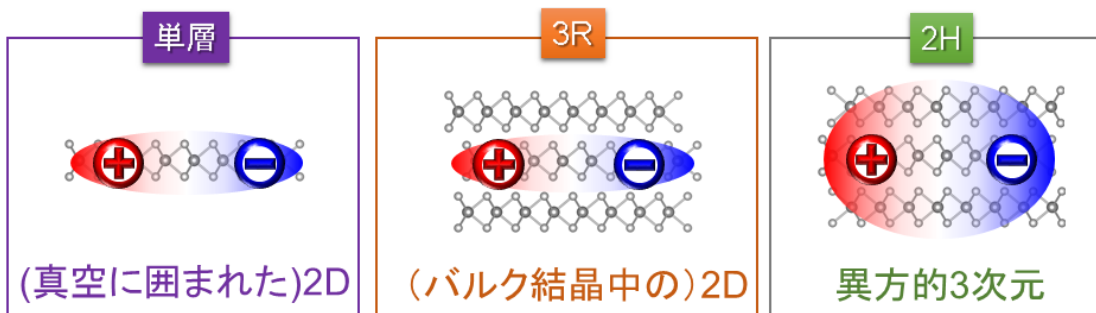


図 3-44 各結晶多形における励起子の様子

3-2-11. ARPES ・バンド計算

3R, 2H-MoS₂ の ARPES 像と第一原理計算によるバンド図を図 3-45 に示した。簡単のために図 1-13 (p.12)に示したとおり、それぞれのブリリュアンゾーンを k_z 方向へ射影した 2 次元ブリリュアンゾーンを使用してデータをプロットした。2つの異なる入射光 ($h\nu=21.2, 40.8$ eV)による ARPES 測定を行った。その結果を図 3-45a,c に並べて表示した。フェルミエネルギーがバンドギャップ内にあるために、価電子帯のみを観測することが出来た。2H は 3R に比べて単位胞に 2 倍の原子数を有しているために、 Γ 点を横切るバンドの数が 3R の 2 倍になっている。これらは理論計算と良い一致を示している(b,d 図)。また、橙色枠で示した部分に置いては 2H と 3R でバンド形状に有意な違いが見られた。3R の場合、橙色枠内にあるバンドは交差していないのに対して、2H の場合は交差している。

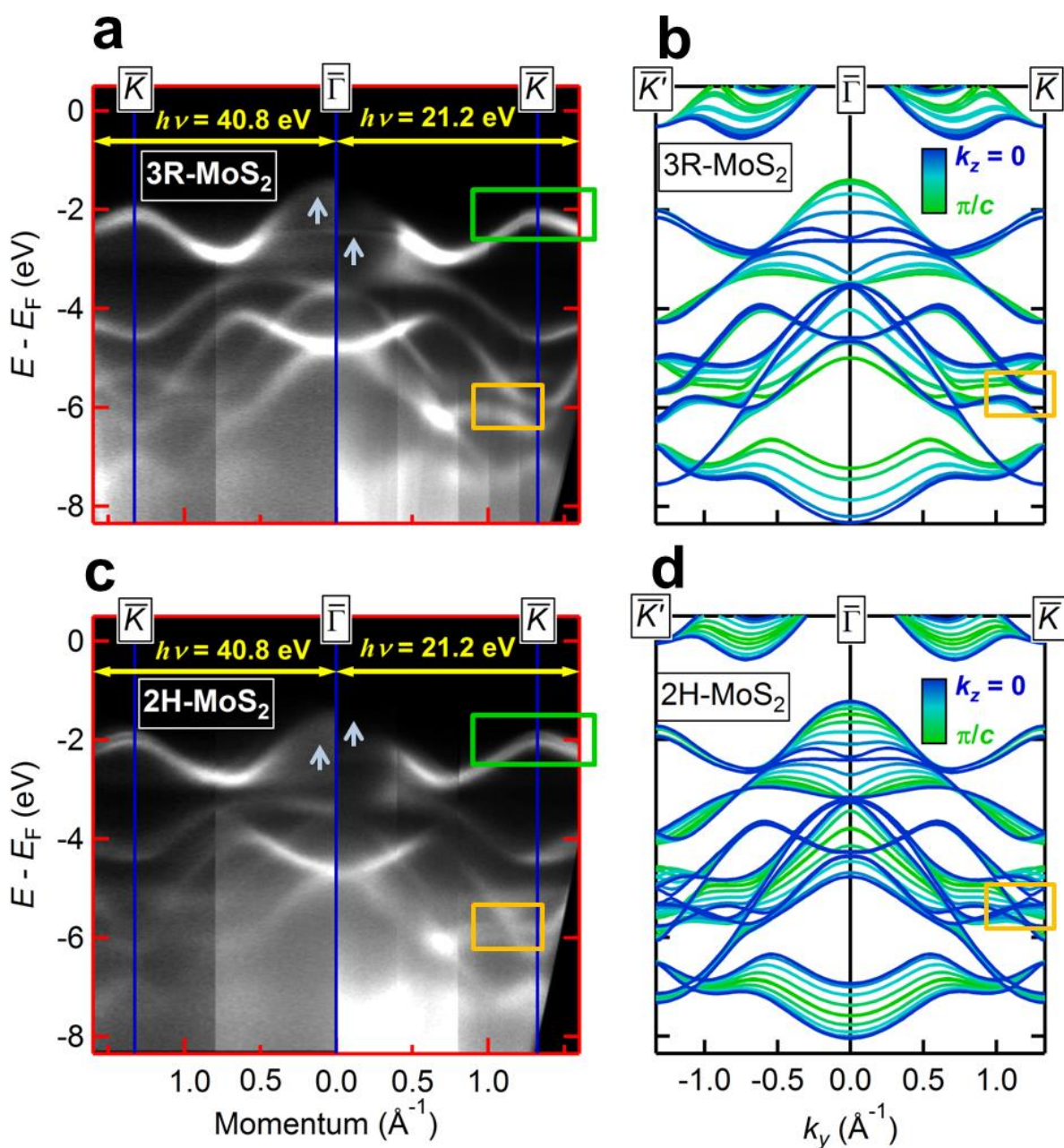


図 3-45 3R, 2H-MoS₂ の ARPES 結果と理論計算

a,c. 3R,2H-MoS₂ の ARPES によって捉えられたバンド。異なる 2 種類の入射エネルギー(21.2, 40.8 eV)を

用いて計測した。 $\bar{\Gamma}, \bar{M}, \bar{K}$ は Γ, M, K 点の k_z 方向への射影。緑の四角で示した部分の拡大図を図 3-46 に示した。橙枠の領域で 2H と 3R で交差バンドの有無に違いが現れている。b, d 3R, 2H-MoS₂ の第一原理計算によるバンド図。実験結果(a, c)と計算結果(b, d)はよく一致している。

図 3-45 の緑枠で示された K 点 VBM 付近のバンド構造を図 3-46 に示した。バンドスプリット幅はそれぞれ $\Delta_{3R} = 0.14$ eV, $\Delta_{2H} = 0.17$ eV であり、これは反射率スペクトル(図 3-34)から見積もられたバンドスプリット幅($\Delta_{3R} = 0.14$ eV, $\Delta_{2H} = 0.18$ eV)とほぼ一致する。これは 3R と 2H を電子構造的に区別する事のできる有力な情報である。また、 K 点においては k_z 分散はほとんど生じていない。以上のことは第一原理計算結果(b,d 図)とよく一致している。

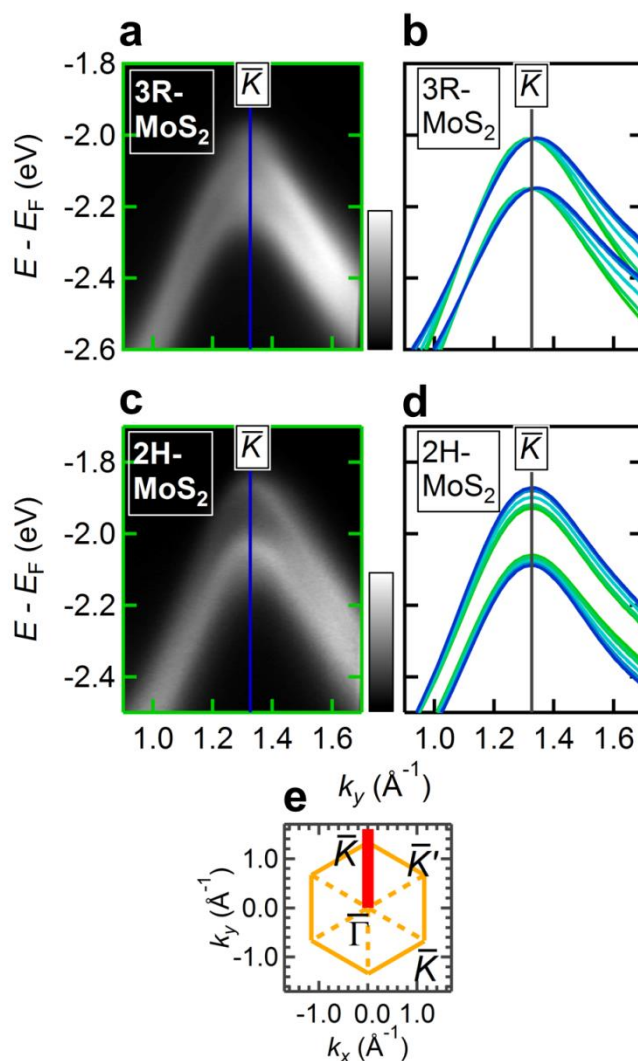


図 3-46 K 点 VBM 付近のバンド

a, c. 図 3-45a,c.に緑枠で示された部分の拡大図。b, d. a, c に対応する部分の第一原理計算結果。a と b, c と d は良い一致を示している。また、 $\bar{\Gamma}$ 点とは異なり、 K 点において k_z 分散はほとんど無い。e.二次元ブリュアンゾーンにおける、図 a~d の運動量軸の方向を赤線で示した。

3-2-12. SARPES・バンド計算

K, K' 点 VBM 付近の SARPES とそれに対応するバンド計算結果を図 3-47 に示した。図 a に 3R-MoS₂

の \bar{K} 点における、SARPES強度の各スピン成分を示した。面直成分 S_z のエネルギースペクトルにおいて、スピン上向き成分と下向き成分が共に単ピークで、各ピークのエネルギー位置がARPES測定における K 点VBM付近のスピン分裂バンドに符合するという結果が得られた。それに対して面内成分では、有限の強度はあるものの、上向き成分と下向き成分で有意な差が認められなかった。分極率に換算すると P_x, P_y が全エネルギーでほぼ0、 P_z が完全分極($P_z \sim \pm 1$)していることが明らかとなった(図 b)。また、 K 点と K' 点においてスピンの分極が反転していることが明らかとなった(図 c)。これらの特徴は理論的に予想されていた、三角プリズム型単層TMDにおけるスピン分裂バンドと一致している。以上のことから、3Rバルク単結晶を用いることで単層TMDで理論予測された \bar{K}, \bar{K}' 点におけるスピン分裂バンドの実験的検出に、成功したと言える。

2H-MoS₂, WSe₂においては S_z 成分は有意なスピン分極を持っておらず、これは我々の行ったスピン軌道相互作用を考慮したバンド計算と一致している(図 d, g)。2Hでは、隣り合った層同士で互いに60°回転しつつ積層されている(図 1-13, p.12)。この結果、ある層のスピン分極に対してその隣の層ではスピン分極が反転しているために、全体としてスピン分極の無いように見えていると解釈できる。これは、反転対称性の守られている系ではスピンは必ず縮退していることのTMDにおける別表現である。

3Rの K 点におけるスピン分裂バンドの分散($\Delta I(k) = I^\uparrow(k) - I^\downarrow(k)$)を図 3-47e に示した。これも我々のバンド計算結果と一致している。

K 点におけるスピンが面直に完全に立っている理由を考察する。このことは結晶対称性から導くことができる。「結晶鏡映面に対して軸性ベクトル(擬スピン)は対称である(図 3-48a)」という前提を導入しておく。まずは単層の三角プリズム型結晶の二次元ブリュアンゾーンを考える。単層の結晶構造は六方晶なので、結晶鏡映面と第一ブリュアンゾーンの関係は図 3-48b のようになる。

以下では K, K' 点の S_x, S_y 成分を動径方向成分 S_r と角度方向成分 S_θ に分けて考える。まず S_r に着目すると、「前提」より図 3-48c の S_r で示された2つのパターンのみ、スピンの配置方法として許される。しかしどちらの場合も、そのようにスピンを配置した第一ブリュアンゾーンで逆格子空間を埋め尽くすことが出来ない。よって $S_r=0$ である。

S_θ の配置もまた「前提」から図 3-48c の S_θ で示された配置ないしはそこから60度回転させた配置しか許されない。しかし、両者ともにそのスピンを配置した第一ブリュアンゾーンで逆格子空間を埋め尽くすことが出来ない。なぜなら、その場合は S_r 成分を持つことになるからである。よって、 $S_\theta=0$ である。以上から、単層の二次元ブリュアンゾーンの K, K' 点において $S_x, S_y=0$ であることが証明された。

一般の六方晶の場合を考える。 $kz=0$ の場合は単層ブリュアンゾーンと同様に $S_r, S_\theta=0$ と証明できる。 $kz \neq 0$ の時の S_r 成分を考えると、ある $kz=c$ においては先ほどと同じように全て外側をスピンが向いているか内側を向いているかのどちらかしか実現しない。このスピン配置をもったブリュアンゾーンは逆格子空間を埋め尽くすことが出来ないために、 $kz \neq 0$ においても $S_r=0$ となる。 S_θ に関しては、単層の時と同様に逆格子空間をブリュアンゾーンで埋めようとする、 S_r 成分で非零のものが必ず出てくるので矛盾する。よって、 $S_\theta=0$ となる。以上から一般の六方晶の場合でもブリュアンゾーンの K, K' 点において $S_x, S_y=0$ であることが証明された。

3Rの場合を考える。3Rの第一ブリュアンゾーンは菱面体(Rhombohedral Lattice Type 1)のブリュアンゾーンであり、[110]方向から見ると菱面体のブリュアンゾーンは図 3-48d において黒線で示された様に逆格子空間を埋め尽くしている。ただし、本研究では2Hとの比較のために菱面体ブリュアン

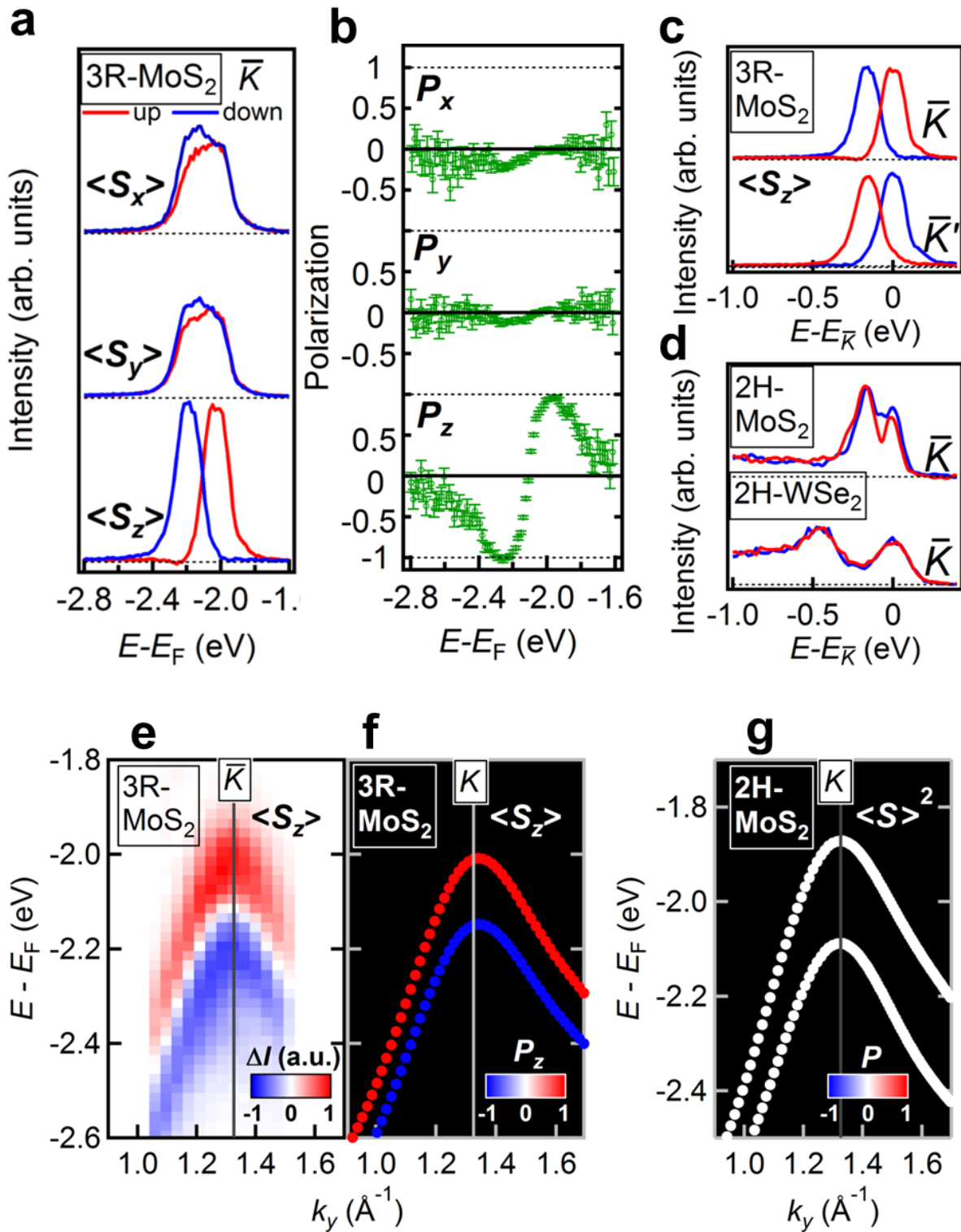


図 3-47 SARPES と理論計算

ゾーン(黒線)を六方晶ブリリュアンゾーン(橙点線)に置き換えて議論をしている。青線で示されたブリリュアンゾーンに注目する。第一ブリリュアンゾーンの kz 方向への長さを $2\pi c$ とおくと、ある $kz=d$ のラインは右隣のブリリュアンゾーンでは $kz=d+2\pi/3c$ に対応しており、その右隣では $kz=d+4\pi/3c$ 、さらにその隣では $kz=d+6\pi/3c=d$ となる。つまり周期3ブリリュアンゾーンで周期的に並んでいる。

3R の面内 S_r 成分を考える。六方晶の時と同様に「前提」からある $kz=d$ における S_r 成分は図 3-48c

の様なスピン配置をとる。これは $S_r=0$ となる。なぜなら、仮に図 3-48d のように、左の青いブリリュアンゾーンでスピン配置が全て外側を向いているとする。このとき、隣のブリリュアンゾーンに進むに連れ、全て内側($kz=d+2\pi/3c$)、全て外側($kz=d+4\pi/3c$)、全て内側($kz=d$)と配置が切り替わっていく。しかし、これでは $kz=d$ において全て外側のスピン配置と全て内側のスピン配置が共存してしまうことになり、矛盾が生じる。よって、 $S_r=0$ 。 S_θ 成分は六方晶の時と同様の理屈で 0 となる。以上から、 $3R$ の場合も本研究で用いたブリリュアンゾーンにおける K, K' 点においては $S_x, S_y=0$ であることが証明された。

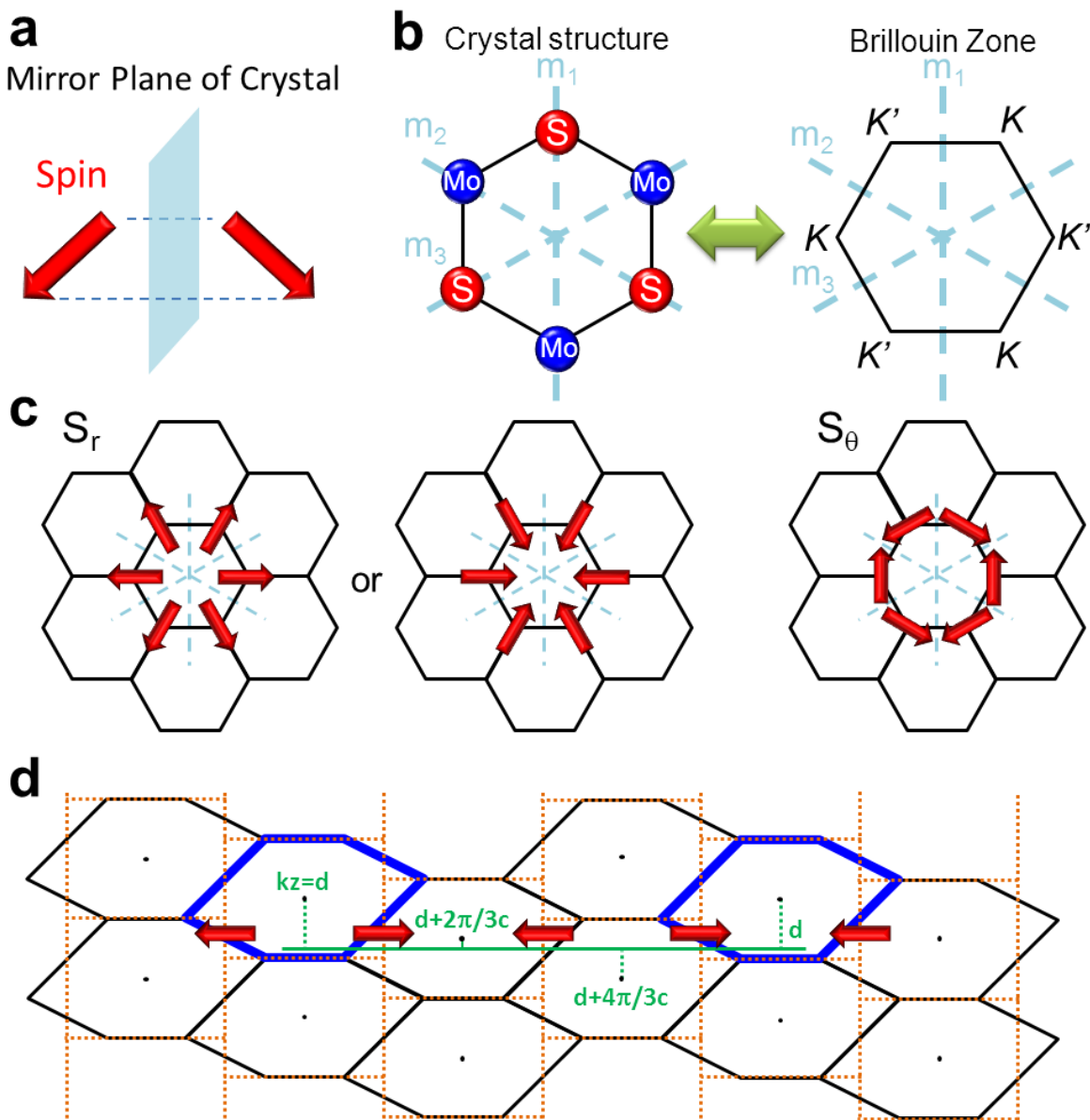


図 3-48 K, K' 点においてスピン面内成分が 0 である事の幾何学的証明の模式図

a.軸性ベクトル(擬スピン)の性質。結晶の鏡映面に対して擬スピンは対称の配置でなければならない。b. 単層三角プリズム型結晶の鏡映面と単層の 2 次元ブリリュアンゾーンの位置関係。c. S_r, S_θ における、軸性ベクトルの性質を満たしたスピン配置。ただし、これでは逆格子空間を埋め尽くすことが出来ない。よって、 $S_r, S_\theta=0$ 。d.菱面体ブリリュアンゾーン(黒線)と本研究で用いた六方晶ブリリュアンゾーン(橙点線)の位置関係。隣のブリリュアンゾーンとは kz がちょうど $\pi/3$ だけずれている。青いブリリュアンゾ

ンに注目してある S_r の配置を仮定すると、3 つ隣のブリリュアンゾーンつまり同じ kz のスピン配置と矛盾している。よって、 $S_r=0$ 。

2H においてはサンプルによって有限のスピン分極率が出現しているものがあつた。3R-MoS₂ の結果を見ても、図 3-47 と比べても少し S/N 比の悪い測定系ではあるものの、2H-MoS₂ には有意のスピン分極率が存在するよう見える。これは 2H-MoS₂ 結晶表面から光電子の脱出深さ程度の範囲内において、3R 型の積層方法が積層欠陥として結晶に存在していたことによると推定される。有限のスピン分極率が 2H に本質的でないことを保証する根拠は、2H-WSe₂ においてスピン分極率が 0 である事による。WSe₂ は 3R という積層方法を安定に持たない。それに対して、MoS₂ は 3R も取りうる組成であるから、3R の積層方法が 2H 結晶の中に入り込みやすい。このことが、例えラウエ写真等で大局的に 2H-MoS₂ と証明した結晶でも有限の分極率を持つ理由である。

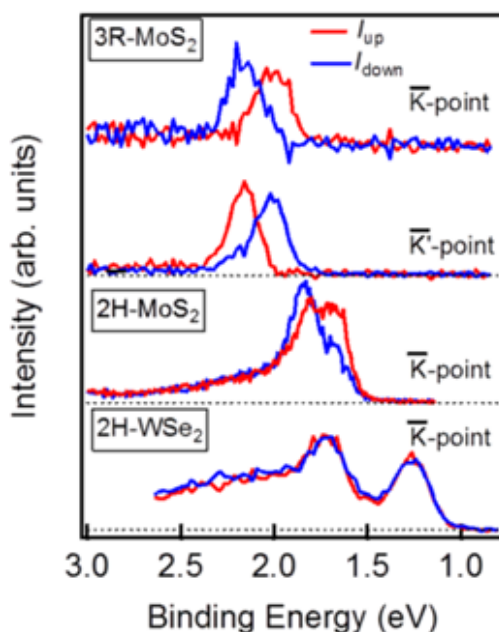


図 3-49 積層欠陥が存在していると思われる 2H-MoS₂ の K 点における SAPRES 結果。同じ測定系で測定した 3R-MoS₂ はスピン分極率 100% であり、2H-WSe₂ は 0% であつた。

3-2-13. ラマン分光

• 通常ラマンによるバルク測定

室温でバルク 2H, 3R-MoS₂ のラマン分光測定を行った(図 3-50)。励起レーザーは YAG (532.8 nm) を用いた。それぞれの振動モードに応じたスペクトルが観測されたものの、2H と 3R で顕著な違いは認められなかった。同定の出来た各振動モードの周波数は A: 168.1 cm⁻¹, B: 182.8 cm⁻¹, E_{1g}: 269.6 cm⁻¹, E_{12g}: 382.3 cm⁻¹, A_{1g}: 408.0 cm⁻¹, C: 450.7 cm⁻¹, 2E_{1g}: 567.8 cm⁻¹, D: 595.7 cm⁻¹, 2E_{12g}: 752.1 cm⁻¹, E: 777.3 cm⁻¹, 2A_{1g}: 816.6 cm⁻¹ であり、これらは先行研究と大まかな一致を見せている[76]。2E_{1g} や 2E_{12g} のように倍音が観測されるのは、532.8 nm (2.32 eV) の励起波長がバンドギャップよりも大きいため共鳴ラマン状態になっていることによる。ただし、バンド端での共鳴ではないので、その強度はあまり強くないことも確認された。

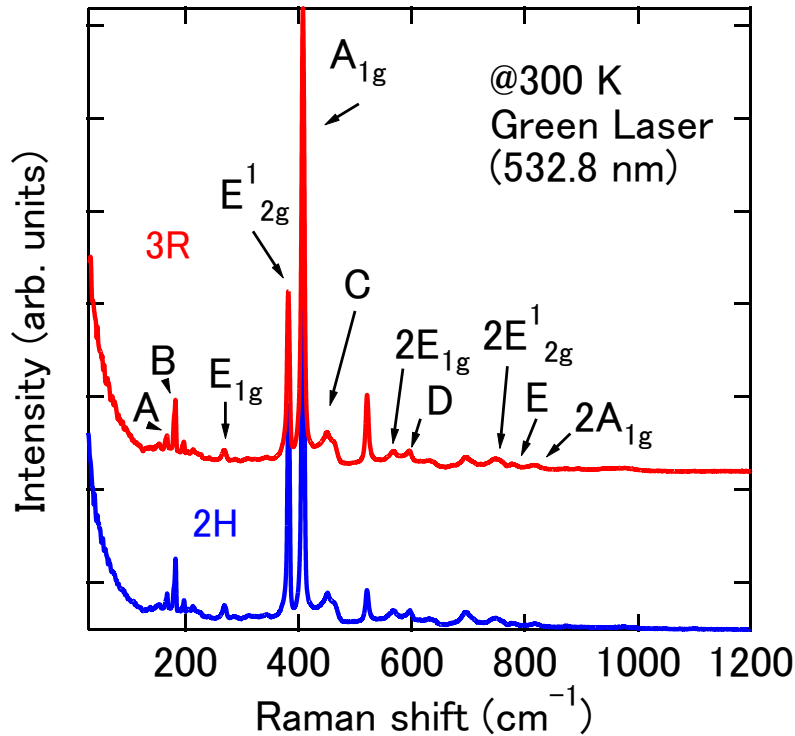


図 3-50 励起波長 532.8 nm のバルク 2H, 3R-MoS₂ のラマンスペクトル
矢印付きの記号は振動モードを表す。

• 共鳴ラマンによるバルク測定

室温と 4K でバルク 2H, 3R-MoS₂ のラマン分光測定を行った(図 3-50)。励起レーザーは He-Ne (632.8 nm)を用いた。それぞれの振動モードに応じたスペクトルが観測され、各スペクトルのラマンシフト値には違いが見られなかったが、スペクトルの強度比において 2H と 3R で顕著が現れた。300K においては B や未同定の X という振動モードと他のラマンスペクトルの強度比が著しく異なっており、例えば、X:B:2LA=1:0.5:0.7 (3R), 1: 0.4: 0.1 (2H)であった。また、4 K においても同様の傾向が得られて、X:B:2LA=1:0.9:30 (3R), 1: 0.5: 1.5 (2H)であった。さらに、A_{1g} と 2LA の強度比も 3R と 2H で逆転しており、A_{1g}:2LA=1:1.2 (3R), 1:0.5 (2H)であった。

同定の出来た各振動モードの周波数は B:181.9 cm⁻¹ (室温), 179.3 cm⁻¹ (4K); E_{12g}: 382.4cm⁻¹ (室温), 386.5 cm⁻¹ (4K); A_{1g}: 412.5 cm⁻¹ (室温),410.9 cm⁻¹ (4K), 2LA: 468.8 cm⁻¹ (室温), 469.0 cm⁻¹ (4K), E_{1g}+LA: 524.3 cm⁻¹ (室温), 529.2 (4K); 2E_{1g}: 573.0 cm⁻¹ (室温), 574.3 cm⁻¹ (4K); E_{12g}+LA: 603.4 cm⁻¹ (室温), 602.8 (4K), A_{1g}+LA: 645.8 cm⁻¹ (室温), 645.2 (4K)であり、室温の E_{12g} 以外は先行研究と大まかな一致を見せている(引用)。E_{12g} モードに関しては A_{1g} モードとの周波数差が先行研究や本研究の YAG レーザーの場合における 25.7cm⁻¹ と大きくずれる位置に出現しているために、E_{12g} であることに関して疑いがある[77]。

2E_{1g} に加えて E_{1g}+LA のように結合音が観測されるのは、632.8 nm(1.96 eV)の励起波長がバンドギャップよりも大きいため共鳴ラマン状態になっていることによる。また、K 点におけるバンド端での共鳴状態であるために、バレー物性に深く関係した振動モードを多く含んだラマンスペクトルが検出されていると思われる。

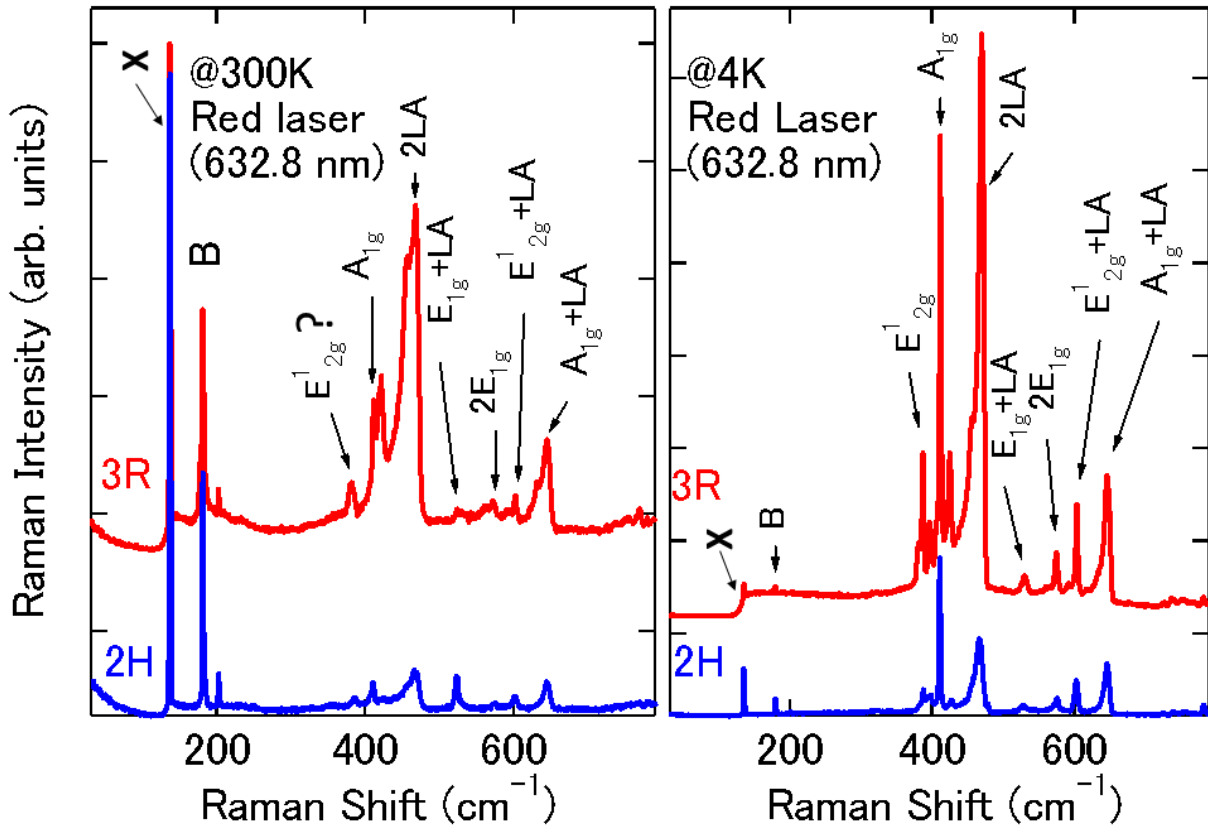


図 3-51 励起波長 632.8 nm のバルク 2H, 3R-MoS₂ のラマンスペクトル
 矢印付きの記号は振動モードを表す。X は振動モード不明の共鳴ラマンスペクトル。

・ ラマンスペクトルの層数依存性

AFM で層数を決定した数層の 3R, 2H-MoS₂ に対してそれぞれ YAG レーザー(532.8 nm)を用いたラマン分光測定を行い、特徴的な 2 つの振動モード(E'_{2g} , A_{1g})のラマンシフト値の層数を決定した(図 3-52)。図 3-52a にラマンスペクトルを、図 b に 2 つの振動モードの周波数差を層数に対してプロットした。2H, 3R 共に周波数差が層数に比例して増加する傾向があることがわかった。2H に関しては先行研究と一致している[63]。3R に関する層数依存性は本研究によって初めて明らかにされたもので、2H の場合よりも各層における周波数差が 0.5 cm^{-1} ほど大きい特徴を持つ。4 層と 5 層は非常に分布が近接しており、一部重複が認められる。この領域では AFM も併用した評価が望ましい。2H に関しても 1 層~3 層 に関しては分布が別れており、ラマンで層数判定が可能である。ただし、文献でも AFM も併せた測定(p.62)でも出現しなかった、図 3-53 に“?”で示した領域においても幾つかのサンプルが分布していることが確認された。この原因ははっきりとはしないが、積層欠陥によって 3R の 2L が混じり込んでいる可能性がある。これらに対しては励起波長 532.8 nm によるラマンを 98 個の 3R フレークに、61 個の 2H フレークに対して行った。図 3-53 は層数依存性のある 2 つの振動モード(E'_{2g} , A_{1g})の周波数差のヒストグラムである。3R に関しては 1 層~3 層までは完全に分布が別れており、ラマンで層数判定が可能である。ただし、円偏光分解 PL は行っていない。また、3R と同様に 4 層と 5 層はかなり分布が近接している。このことは先行研究とも一致している。2H に関しては $24\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ の領域にサンプル数が少ないので、更に多くのサンプルを測定して分布を正確にしていける必要がある。

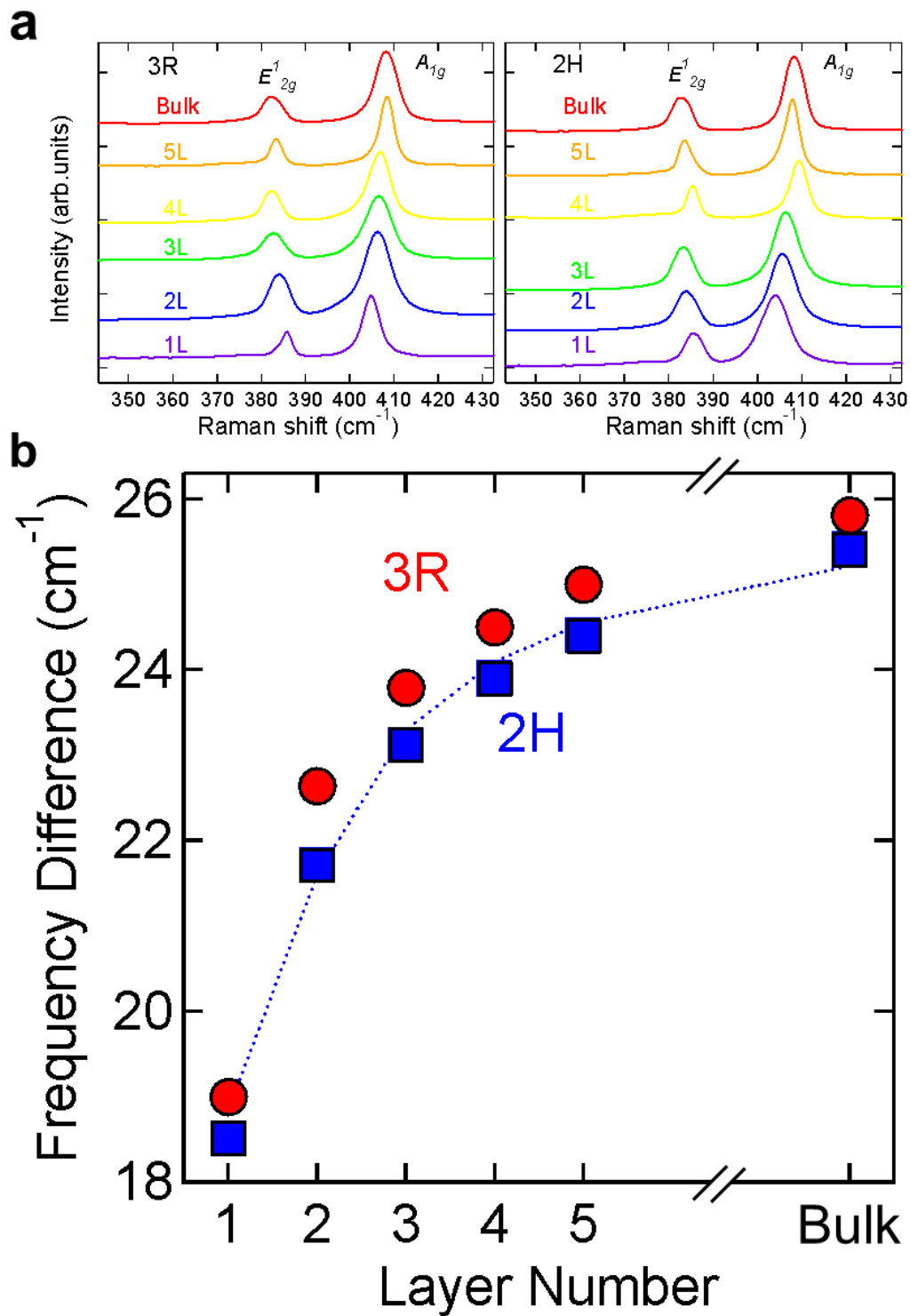


図 3-52 2H, 3R-MoS₂におけるラマンスペクトルの層数依存性

a. 400cm⁻¹ 付近のラマンスペクトルの層数依存性。励起波長は 532.8 nm で、室温で評価した。b. E'_{2g} と A_{1g} モードの周波数差の層数依存性。3R, 2H ともに層数に対して単調増加する。点線は文献値を示す[63]。

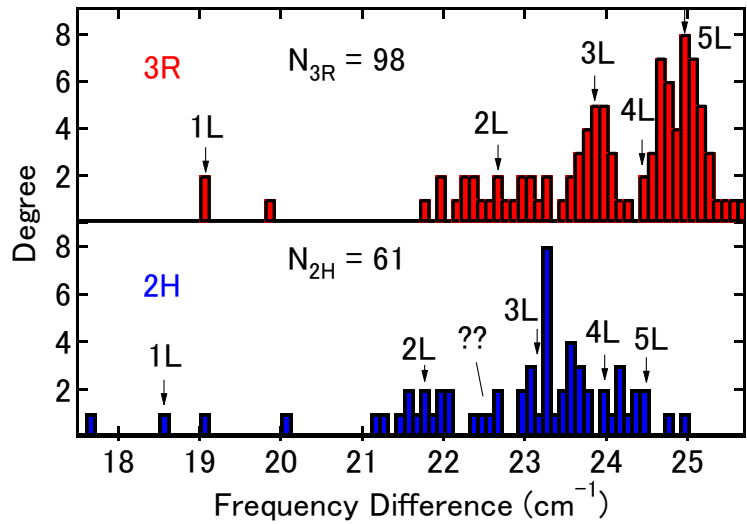


図 3-53 2つの振動モード E_{2g}, A_{1g} の周波数差のヒストグラム

・において決定された層数と周波数差の関係は矢印で示した。"??"は積層欠陥によって 3R が混じっている可能性のある領域である。

3-2-14. 円偏光分解 PL

- バルク結晶に対する円偏光分解 PL スペクトル

図 3-54 に 2H バルク結晶における円偏光分解 PL スペクトルを示す。測定温度は 4 K で、入射光に He-Ne レーザー(波長 632.8 nm, 1.96eV)の σ -円偏光を用いた。 σ_{\pm} で示されたスペクトルはそれぞれ検出した円偏光の向きを表す。共鳴ラマンピークは観測されるものの、有意な PL 発光は検出されなかった。先行研究によれば、TMD は数層ないしは単層において強く発光することが

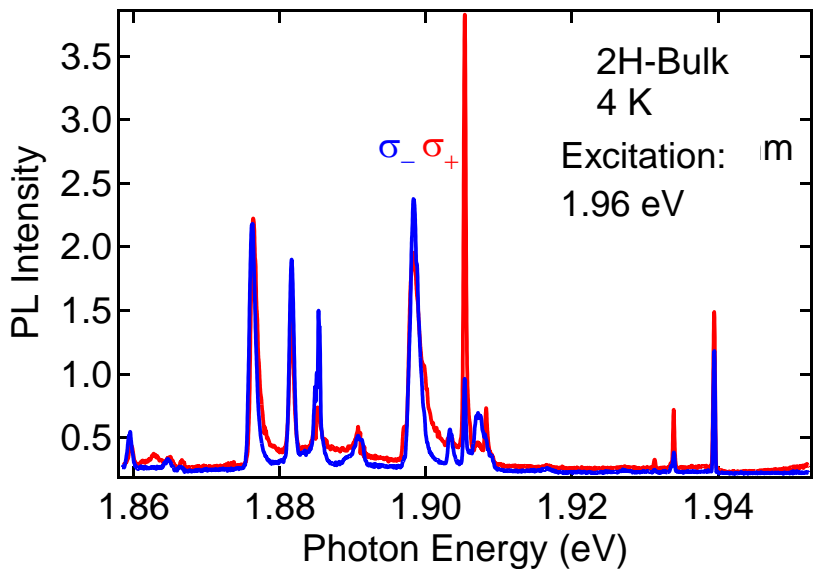


図 3-54 バルク 2H 結晶に対する円偏光分解 PL

知られている[38]。これは、単層のみが K 点において VBM と CBM を持つことに起因している。厚いサンプルでは隣り合った層で Γ の波動関数が混成し強い kz 分散持つ結果、 Γ 点が VBM になるため K 点の励起子の正孔が Γ 点に緩和するからである。よって、数層程度の極薄膜に対して円偏光分解 PL 測定

を行うこととした。

• 単層 MoS₂ の円偏光分解 PL スペクトル

図 3-55 に 2H 結晶から劈開法によって採取した単層 MoS₂ 薄膜における円偏光分解 PL スペクトルを示す。測定条件はバルクに対するものと同一である。この薄膜は前節のラマンスペクトルの知見を用いて単層と決定したものである。A で示されたピークのエネルギー位置は 1.915eV で、これは単層 MoS₂ の直接ギャップのエネルギー幅と等しいので、このピークは A 励起子からの発光によるものであることがわかる。1.94 eV 以上のスペクトル成分が急激に減少している部分は、直接光除去のためのフィルターのエッジである。また先行研究によると、A 励起子よりも低エネルギー側に存在する L で示されたピークは束縛された励起子である。これは結晶中の不純物を中心に捕縛された励起子ことで、電子・正孔のクーロン引力に不純物のポテンシャルが加わるために、励起子準位がさらに深くなったことを表している。Si で示されたピークは Si のラマンスペクトル(ラマンシフト 520cm⁻¹)である。この Si ピークは共鳴ラマンピークであり、偏光解像度が 3/4 よりも大きい異常偏光解消を持つ振動モードであるため、σ₊でのみ観測される。

本研究では各サンプルのバレー分極率 $P = [I(\sigma_-) - I(\sigma_+)] / [I(\sigma_-) + I(\sigma_+)]$ を計算する際、図 3-55 の点線のように A 励起子スペクトルの最高強度を $I(\sigma_{\pm})$ として用いた。このサンプルにおいて、 $P = 54\%$ であり、この分極率は先行研究と矛盾しない[38][78]。

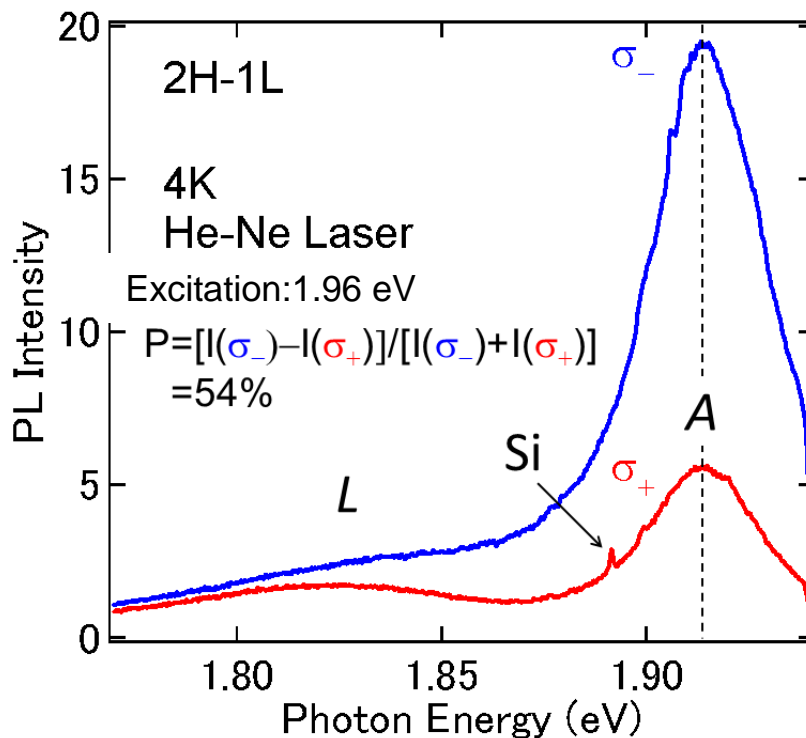


図 3-55 単層 MoS₂ における円偏光分解 PL スペクトル

単層の円偏光分解 PL の温度依存性を図 3-56 に示した。50K 以下で束縛された励起子ピークが観測されるが、50K 以上では消失する。また、分極率の温度に対するプラトーは最低温(4K)から 80K 程度まで続く。また、100 K 以下では強度が安定しないが、これはサンプル表面の汚れを反映している。しかし、

これらは分極率には影響しない。

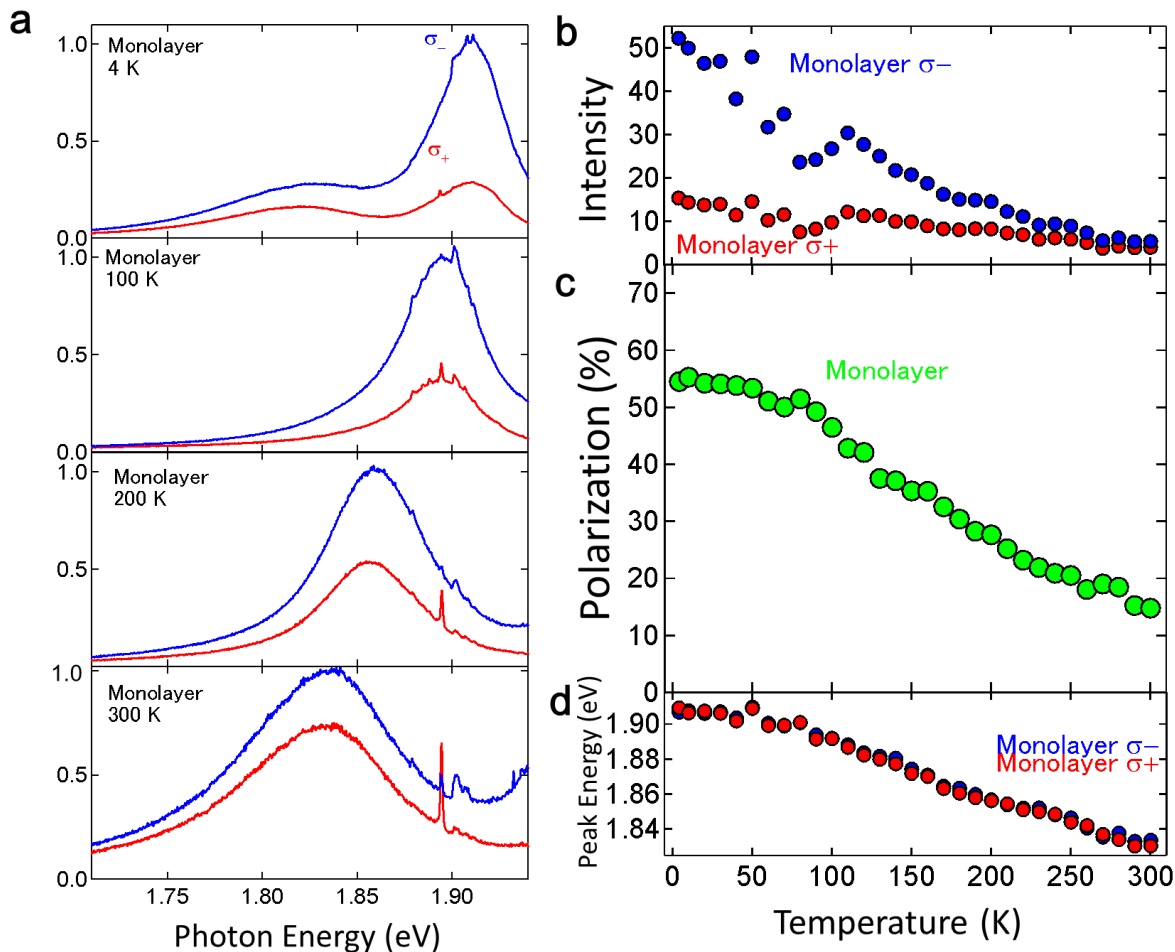


図 3-56 単層 MoS₂ における円偏光分解 PL スペクトル(a)、ピーク強度(b)、分極率(c)、ピーク位置(d)の温度プロット

• 分極率の層数依存性

図 3-57 に 3R, 2H-MoS₂ 単結晶からそれぞれ剥離した薄膜のうち、1~4 層の薄膜の円偏光分解 PL スペクトルを示した。見やすさのために、それぞれの PL 強度をσ⁻検出時の最大 PL 強度で割った規格化強度を光子エネルギーに対してプロットしている。それぞれの分極率は P_{3R-1L}=57%, P_{2H-1L}=59% である。理論的にはほぼ 100% になりうるものである。不純物散乱等で分極率が双方ともに低下しているものと思われる。ただし、先行研究において実験的にも分極率 100% は実現されているので、実験系のデザインも含めて精査が必要である。ただし、60% 程度の分極率は別の先行研究において報告されており、それらとは矛盾しない。

3R と 2H のバルク結晶からそれぞれへき開した単層同士でスペクトル形状は類似のものであり、分極率もと有意な差が認められなかった。ここから、分極率という観点からは作成した 3R-MoS₂ と天然の 2H-MoS₂ とで結晶品質が同等であることが確認された(図 3-57 最上段)。多層の PL スペクトルにおいては PL 強度の上に鋭いピークが乗っていることがわかる。これは試料のラマン散乱によるピークで、今回はこれらを無視して PL 強度のみを読み取り分極率を評価した。

層数が増えるに連れて、2H はσ⁺が相対的に上昇しているが、3R のσ⁺は変化していない。多層のサンプルに関するスペクトル形状は 2H-2L を除いて類似のものであるから、このσ⁺の振る舞いの違いは同

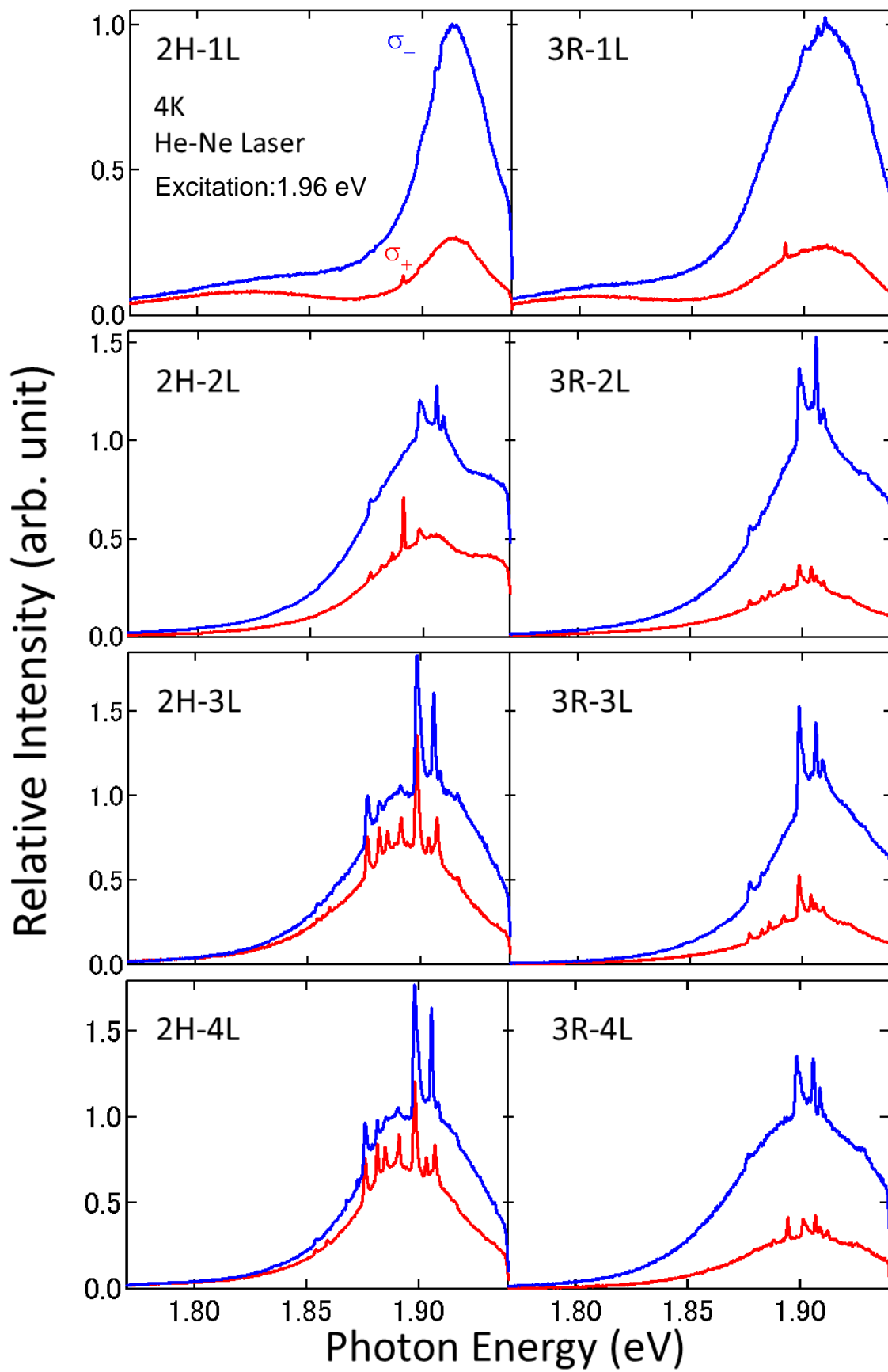


図 3-57 円偏光分解 PL スペクトルの層数依存性

一の励起子発光における分極率の結晶多形依存性を反映したものであると結論付けられる。つまり、2Hと3Rでバレー緩和機構の異なることが示唆されたのである。

図 3-58 に分極率の層数依存性をプロットした。表 3-6 の通りに複数のサンプルを測定したので、標準偏差をエラーバーで示した。2Hは層数に対して分極率が単調減少しているのに対して、3Rは層数とは独立に単層と同等の分極率を持つことが明らかとなった。ここから、3Rはバルクでも単層と同等のバレー分極率をもつことが推定される。以上から、SARPES(3-2-12,p.56)の結果と併せると、3Rはバルク結晶でスピン・バレー分極をしている物質であると結論付けることができる。

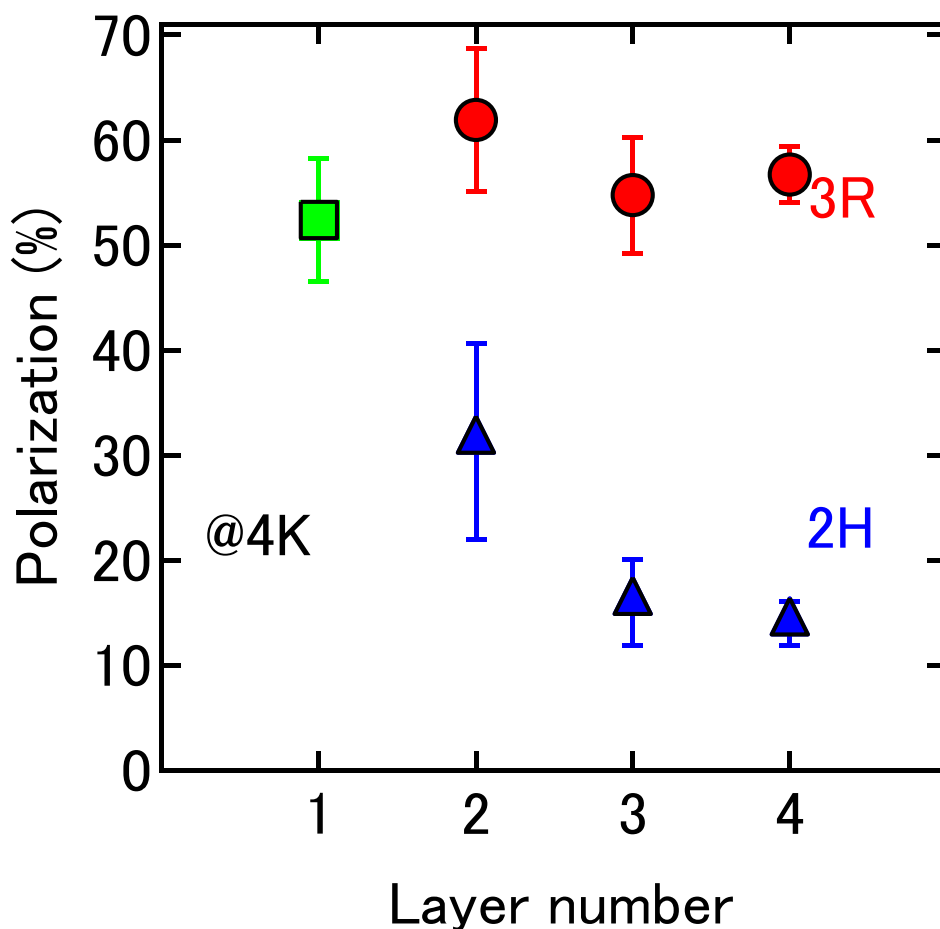


図 3-58 分極率の層数依存性

層数	1L	2L	3L	4L
3R	4	4	6	9
2H	4	4	4	2

表 3-6 測定したサンプル数

この系のバレー緩和機構について簡単なモデルを立てた。3-2-7節 (p.46) で示されたとおり、2Hは層間ホッピングがあるが、3Rは層間ホッピングが存在しない。これがバレー励起子の緩和にどのような影響を与えるかを考察する。

例えば、2Hにおいて σ -円偏光によってK点のキャリアのみを励起する(図3-59左)。この時、緩和パスは2つある：1つは面内のK'点への散乱によって緩和される”面内パス”、もう一つは層間ホッピングによる層をまたいだ緩和である”層間パス”である。2Hの場合、層間ホッピングがあるので、面内パスに加えて層間緩和パスもバレー緩和の要因である。その層間緩和は積層様式より逆格子空間を動かなくても緩和できるので、有力な緩和要因となりうる。

対して3Rの場合は、面内の緩和はあるものの、層間ホッピングがないので層間緩和が起こらない(図3-59右)。

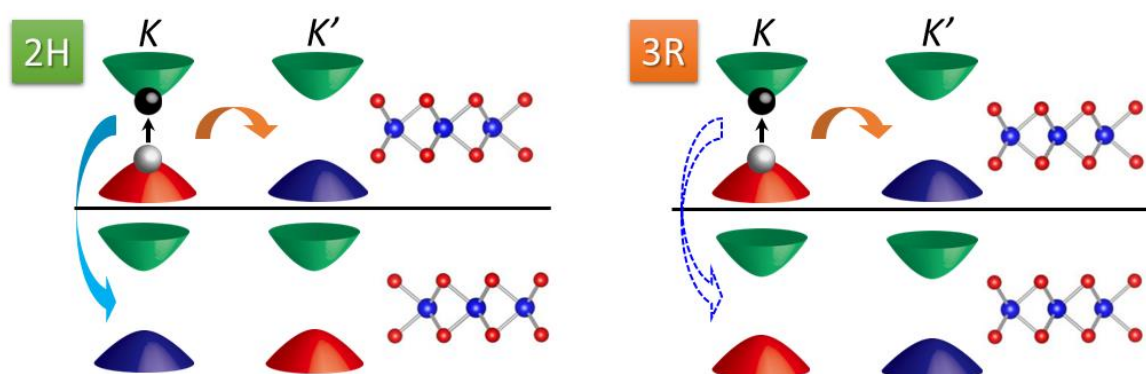


図 3-59 多形によるバレー緩和機構の違い: 2H (左)、3R (右)。オレンジの矢印は面内緩和パス、青い矢印は層間緩和パスを示す。

このモデルを用いればバレー分極率の層数依存性を定量的に説明できる。面内緩和による1層あたりのバレー緩和度を b とし、層間緩和パス1本あたりのバレー緩和度を a とする。

3R においてはどれほど積層されても層間緩和パスの数は0のままなので1層あたりのバレー緩和度は b である。これは単層と同じであることに注意する。2H 構造ではもちろん単層で層間緩和パスは0本であるが、そこから1層増えるたびに緩和パスが2本増えるので、結局層数 N に対して、

$$2 \times (N - 1)$$

本の層間パスがある。よって、2Hの1層あたりの緩和度は

$$a \frac{2 \times (N - 1)}{N} + b$$

となる。よって、分極率 P は緩和度が $(1-P)$ であることから、

$$P_{3R}(N) = 1 - b$$

$$P_{2H}(N) = 1 - \left(2a \left(1 - \frac{1}{N} \right) + b \right) = 2a \frac{1}{N} + 1 - 2a - b$$

となる。

この式を用いて実験によって得られたデータ点をフィッティングした。層数の逆比 $1/N$ に対する分極率プロットを図3-60に示した。最小二乗法によって a と b を決定すると、 $a_{2H}=27.7\%$ 、 $b_{2H}=43.7\%$ 、 $b_{3R}=43.1\%$ となった。最小二乗法での標準偏差(誤差)は $\epsilon_{2H}=3.9\%$ 、 $\epsilon_{3R}=4.4\%$ であった²。フィッティング

² 相対誤差ではなく絶対誤差の値である。この章では分極率を%で示しているのので、この表式になっている。

した理論曲線自体が 2H, 3R 共に実験値のエラーバーの中に存在している。理論曲線を $1/N=0$ にまで外挿すると、3R はバルクで単層と同等の分極率を、2H はバルクで分極率が 0 となる。円偏光によるバレー分極率は励起子寿命とバレー寿命の相対関係によって決まるので、2H 構造それ自身にバルクで分極率が 0 になる本質的な理由は無いように思われるが、2H と 3R でここまで分極率の振る舞いに違いが出るのは興味深い。よって、元素の異なるもの例えば WS_2 でも同様の測定を行い、現象の普遍性を調査することが今後の展望としてあげられる。また、積層方法によってスピン・バレー緩和を抑制するという本結果は、例えば異なる多バレー物質同士の界面を用いたデバイス設計の指針になりうるため、有用な知見である。

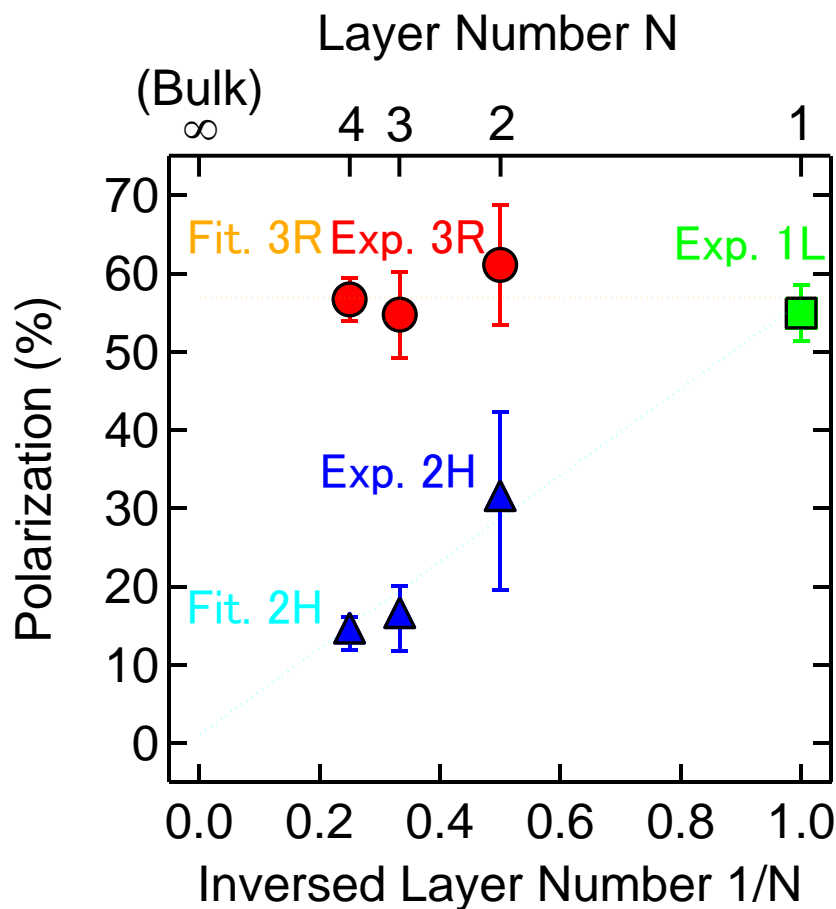


図 3-60 層数の逆比 $1/N$ に対する分極率プロット。点線は層間緩和モデルによるフィッティング

- 温度依存性

図 3-61 に 4K, 100K, 200K, 300K における、2 層 2H, 3R-MoS₂ の円偏光分解 PL スペクトルを示した。測定条件は層数依存性と同じで、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーの σ -円偏光を入射した時の、PL の σ - $\sigma+$ 成分をそれぞれプロットした。分極率の層数依存性(図 3-57)と同様に全体の強度を σ -のピーク強度で割った規格化強度を用いている。使用したサンプルは図 3-57 と異なるものであるが、図 3-58 等の分極率の層数依存性プロットには反映されている。

温度の上昇にともなって、2H, 3R どちらも $\sigma+$ が相対的に上昇しており、分極率が低下する傾向がある。また、PL のピーク位置も低エネルギー側にシフトしていく傾向がある。

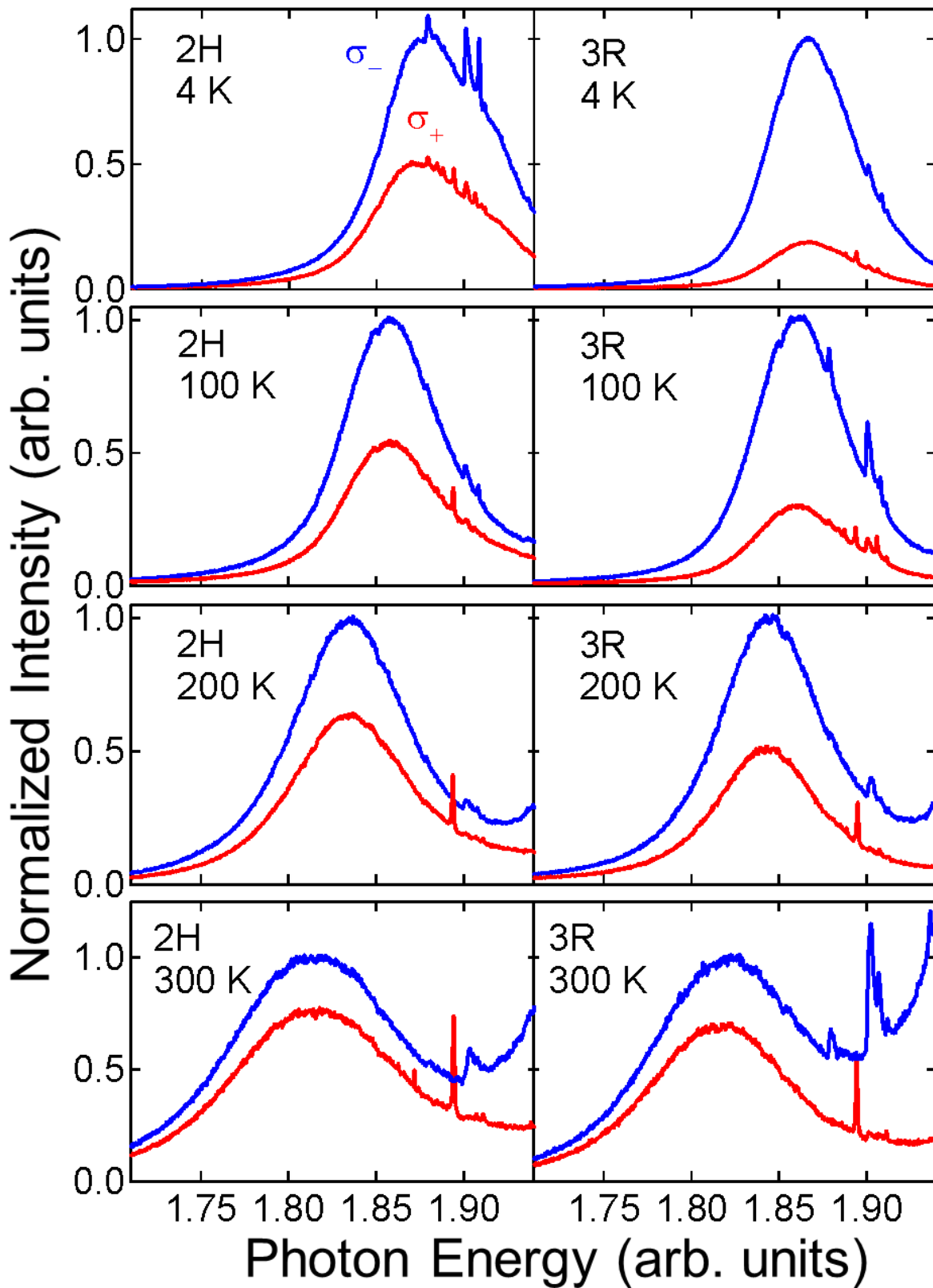


図 3-61 二層 MoS₂の円偏光分解 PL スペクトルの温度依存性

両多形の 4 K から 300 K まで 10 K 毎の PL 強度・分極率・ピーク位置を図 3-62 に示す。PL 強度は多形、円偏光成分間わずに 50 K 以下では一定の強度を持っている。σ-においては 60 K 以上で温度に対して指数関数的に減少するのに対して、σ+は温度に対して線形に減少していった(図 a)。σ-の強度とσ+の強

度の和は、3R が 2H より大きいですが、これは 2H のサンプル表面に汚れがあったためであり、本質的でない。ただし、この場合でも分極率の定義から、汚れの存在は分極率の評価には影響しない。

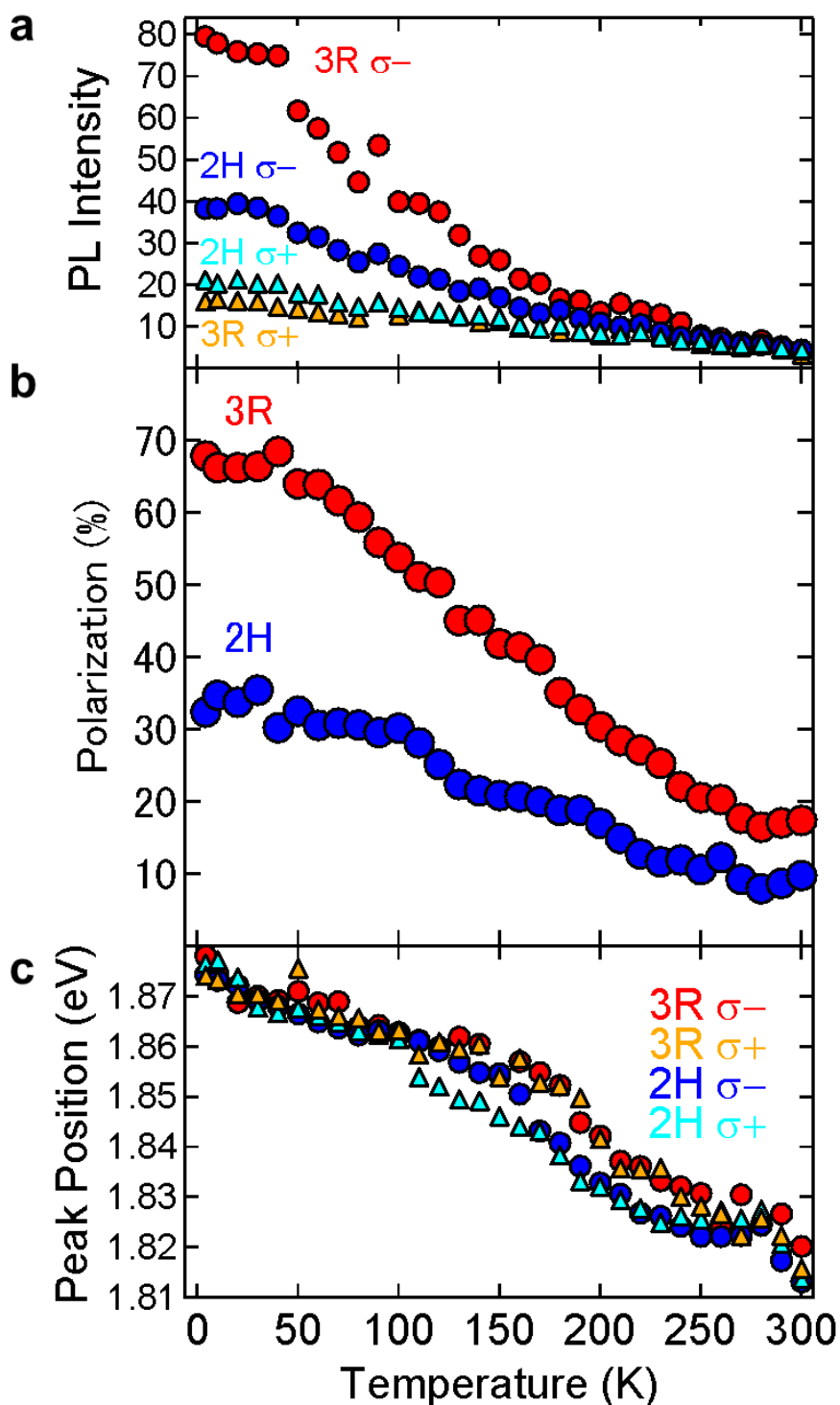


図 3-62 PL 強度(a), 分極率(b), ピーク位置(c)の温度プロット

図 b に分極率の温度依存性を示した。3R の分極率はどの温度領域でも 2H の 2 倍程度大きいことが判明した。3R では 60 K 以下、2H では 100 K 以下では分極率は一定である。それ以上では両多形共に分極率が温度に対して単調減少していき、270 K 以上ではそれ以上低下しない。この分極率低減のメカニズ

ムは次の2つのものが考えられる。1つは不純物散乱である。これは温度によらないので、3Rの60 K以下と2Hの100 K以下の分極率のプラトーの原因と考えられる。それ以降の温度における分極率の振る舞いの原因として、温度上昇によってバンドギャップが縮むことによる非共鳴状態への移行が挙げられる。先行研究によれば、MoS₂のバンドギャップよりも0.4 eV程度大きい2.33 eVの固体レーザーで励起した場合はPL強度がHe-Ne(632.8 nm, 1.96 eV)に比べて1桁程度落ちて、分極率も0になるという結果が得られている。これは非共鳴状態になると直接ギャップにおける偏光選択則が成り立たなくなり、分極率が下がるということと、そもそも非共鳴状態ではベリ曲率によって成り立っていた遷移則すら成り立たなくなり遷移がしにくくなることによる。PLピーク位置の温度依存性を図cに示した。150 Kで少し曲率が変わっているものの、概ね線形で低エネルギー側へシフトしていき、290K, 300Kを除けば230 Kから上の温度では一定エネルギーに落ち着く。この振る舞いと3Rなら60 K以降、2Hなら100 K以降の分極率の振る舞いは一致している。

3-3. まとめ

本章では、新たに着目した3R-MoS₂単結晶を用いて、TMDのバレー物性の包括的な解明を試みた。主に次の3点の成果が挙げられる。

<励起子次元性の積層方式依存性>

光学スペクトル中のバレー励起子ピークのエネルギー準位を解析することで、TMDにおけるバレー励起子の次元性が積層方式に依存することを明らかにした。解析には、第一原理計算や異方的水素原子波動関数モデルを用いた。これによって、K点(K'点)における波動関数の次元性が対称性の議論から導くことができた。また、このモデルは他の物質系に展開することが可能であると考えられるため、バレー物性にとどまらず物性物理の基礎を新たに与えるものである。

<スピン偏極バンドの直接観測>

大面積の3R-MoS₂単結晶に対してSARPESを適用し、VI族TMDにおけるバレー依存したスピン偏極バンドを直接観測した。これは、TMDのバレー物性の基礎を与えるものである。2H型積層ではスピン偏極バンドを観測できないことから、本結果はバレー研究の舞台としての、3R単結晶の重要性の証左である。

<バレー情報保持力の積層方式依存性>

円偏光分解PLを用いて、薄膜におけるバレー分極率の積層方式依存性を明らかにした。層間緩和モデルの解析によって、層間のホッピングに伴うバレー情報の層間緩和はバレー緩和に重要な役割を果たしていることが示唆される。そして、3R型積層はバレー情報の層間緩和を抑制する理想的な積層方式であることが明らかになった。

4.TMD デバイスの伝導特性

本章の内容は5年以内に出版予定。

5.まとめ

本研究では次世代グラフェン物質として注目を集めている VI 族 TMD において、空間反転対称性の破れた結晶多形である 3R とナノチューブを用いることで、バレー物性探索と新奇バレーデバイスの作成を行うことができた。

<3R の合成・結晶性評価>

SARPES を十分に行える程度の高品質で大きな 3R-MoS₂ 単結晶の合成に成功した。また、室温で最安定構造である 2H との選別方法を確立した。大面積単結晶にはラウエ写真が有効であり、微結晶にはラマン分光法が有効であることを見出した。

<3R 単結晶を用いたバレー物性探索>

合成した 3R 単結晶を用いて、主に (1) バレー励起子次元性の積層様式依存性の解明 (2) スピン偏極バンドの観測 (3) バレー緩和機構の解明を行った。これらの知見はバレー物理にとって基礎的な部分にあたり、それらを包括的に解明することができた。これは将来のバレー物理の発展に必要不可欠なものである。

Publication List

- **R. Suzuki**, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita & Y. Iwasa, *Nature Nanotach.* **9**, 611-617 (2014).
- Y. J. Zhang, T. Oka, **R. Suzuki**, J. T. Ye, & Y. Iwasa, *science* **344**, 725 (2014).
- M. Yoshida, Y. J. Zhang, J. T. Ye, **R. Suzuki**, Y. Imai, S. Kimura, A. Fujiwara, & Y. Iwasa, *Sci. Rep.* **4**, 7302 (2014).
- Y. J. Zhang, M. Yoshida, **R. Suzuki** & Y. Iwasa, *2D Materials* **2**, 044004 (2015).
- R. Akashi, M. Ochi, S. Bordacs, **R. Suzuki**, Y. Tokura, Y. Iwasa & R. Arita, *Phys. Rev. Appl.* **4**, 014002 (2015).
- W. Shi, J. T. Ye, Y. J. Zhang, **R. Suzuki**, M. Yoshida, J. Miyazaki, N. Inoue, Y. Saito & Y. Iwasa, *Sci. Rep.* **5**, 12534 (2015).
- M. Yoshida, **R. Suzuki**, Y. J. Zhang, M. Nakano & Y. Iwasa, *Sci. Adv.* **1**, e1500606 (2015).
- M. Zhao, Z. Ye, **R. Suzuki**, Y. Ye, H. Zhu, J. Xiao, Y Wang, Y. Iwasa & X. Zhang *Light: Science & Application*, **5**, e16131 (2016).
- M. Onga, Y. J. Zhang, **R. Suzuki** & Y. Iwasa, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 073107 (2016).

6. 参考文献

1. G. E. Moore, *Electronics* **38**, 8 (1965).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
3. Reina, X-T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H-B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus & J. Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
4. Y-W. Son, M. L. Cohen & S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 216803 (2006).
5. T. Ohta, A Bostwick, T. Seyller, K. Horn & E. Rotenberg, *Science* **313**, 951 (2006).
6. J. A. Wilson & A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193-334 (1969).
7. 日本化学会編 (1983) 伝導性低次元物質の化学 学会出版センター
8. G. V. S. Rao, M. W. Shafer, S. Kawarazaki & A. M. Toxen, *J. Sol. Sta. Chem.* **9**, 323 (1974).
9. J. A. Woollam & R. B. Somoano, *Mater. Sic. Eng.* **31**, 289 (1977).
10. R. B. Somoano, V. Haded, A. Rembaum, S. Samson & J. A. Woollam, *J. Chem. Phys.* **62**, 1068 (1975).
11. F. Levy, *IL Nouvo Cimento* **38**, 359 (1977).
12. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, & A. Kis, *Nature Nanotech.* **6**, 147-150 (2011).
13. Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Matsushashi & Y. Iwasa, *Nano Lett.* **12**, 1136-1140 (2012).
14. D. Braga, I. G. Lezama, H. Berger & A. F. Morpurgo, *Nano Lett.* **12**, 5218-5223 (2012).
15. J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita & Y. Iwasa, *Science* **338**, 1193-1196 (2012).
16. K. Taniguchi, A. Matsumoto, H. Shimotani & H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042603 (2012).
17. N. Tombors, C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman & B. J. van Wees, *Nature* **448**, 571 (2007).
18. Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, & U. Schwingenschlogl, *Phys. Rev. B* **84**, 153402 (2011).
19. E. Rashba, *Sov. Phys. Sol. Sta.* **2**, 1109 (1960).
20. M. I. D'yakonov & V. I. Perel', *Sov. Phys. JETP* **33**, 1053 (1971).
21. M. I. D'yakonov & V. Yu. Kashorovskii, *Sov. Phys. Semicond* **20**, 110 (1986).
22. Y. Ohno, R. Terauchi, T. Adachi, F. Matsukura & H. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4196 (1999).

23. H. T. Yuan, M. S. Bahramy, K. Morimoto, S. Wu, K. Nomura, B. J. Yang, H. Shimotani, R. Suzuki, M. L. Toh, C. Kloc, X. Xu, R. Arita, N. Nagaosa & Y. Iwasa, *Nature phys.* **9**, 563-569 (2013).
24. W. Shockley, *Phys. Rev.* **78**, 173 (1950).
25. S. Meiboom & B. Abeles, *Phys. Rev.* **93**, 1121 (1954).
26. C. Herring & E. Vogt, *Phys. Rev.* **101**, 944 (1956).
27. C. Herring, *The Bell Sys. Tech. J.* **36**, 237 (1955).
28. 岡崎誠 著、固体物理学 工学のために、裳華房 (2002).
29. D. Xiao, W. Yao & Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 236809 (2007).
30. W. Yao, D. Xiao & Q. Niu, *Phys. Rev. B* **77**, 235406 (2008).
31. K. Takashina, Y. Ono, A. Fujiwara, Y. Takahashi & Y. Hirayama, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 236801 (2006).
32. J. Isberg, M. Gabrysch, J. Hammersberg, S. Majdi, K. K. Kovi & D. J. Twitchen, *Nature Mater.* **12**, 760-764 (2013).
33. O. Gunawan, T. Gokmen, K. Vakili, M. Padmanabhan, E. P. De Poortere & M. Shayegan, *Nature Phys.* **3**, 388-391 (2007).
34. Z. Zhu, A. Collaudin, B. Fauque, W. Kang, K. Behnia, *Nature Phys.* **8**, 89-94 (2012).
35. D. Xiao, G. Liu, W. Feng, X. Xu & W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802 (2012).
36. H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao & X. Cui, *Nature Nanotech.* **7**, 490-493 (2012).
37. K. F. Mak, K. He, J. Shan, & T. F. Heinz, *Nature Nanotech.* **7**, 494-498 (2012).
38. T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu & J. Feng, *Nat. Commun.* **3**, 887 (2012).
39. K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Sham & T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 136805 (2010).
40. 村上修一 日本物理学会誌 vol. 62, No.1 (2007).
41. K. F. Mak, K. L. McGill, J. Park & P. L. McEuen, *science* **344**, 1489-1492 (2014).
42. Y. J. Zhang, T. Oka, R. Suzuki, J. T. Ye & Y. Iwasa, *science* **344**, 725-728 (2014).
43. Y. Lee, Z. Zhang, W. Zhang, M. Chang, C. Lin, K. Chang, Y. Yu, J. T. Wang, C. Chang, L. Li & T. Lin, *Adv. Mater.* **24**, 2320-2325 (2012).
44. S. Wu, C. Huang, G. Aivazian, J. S. Ross, D. H. Cobden & X. Xu, *ACS Nano* **7**, 2768-2772 (2013).
45. R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, & G. Hodes *Nature* **360**, 444 (1992).

46. R. Levi, O. Bitton, G. Leitus, R. Tenne & E. Joselevich, *Nano Lett.* **13**, 3736 (2013).
47. M. Srojnik, A. Kovic, A. Mrzel, J. Buh, J. Strle & D. Mihailovic, *AIP Adv.* **4**, 097114 (2014).
48. J. C. Wildervanck, Doctoral dissertation, Groningen (1970).
49. L. C. Towle, V. Overbeck, B. E. Brown & R. E. Stajdohar, *Science* **154**, 895 (1966).
50. 後藤芳彦 (2003) 結晶成長 内田老鶴圃.
51. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters & G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
52. B. L. Evans & P. A. Young, *Proc. R. Soc. Lond. A* **298**, 74 (1967).
53. <http://www.wien2k.at>.
54. J. P. Perdew, K. Burke & J. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
55. J. Kunes, P. Novak, R. Schmid, P. Blaha & K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **64**, 153102 (2001).
56. J. Kunes, R. Arita, P. Wissgott, A. Toschi, H. Ikeda, & K. Held, *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1888-1895 (2010).
57. A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y. S. Lee, E. Souza, D. Vanderbilt & N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685-699 (2008).
58. K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose & Y. Tokura *Nature Mater.* **10**, 521-526 (2011).
59. T. Okuda, K. Miyamoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame & M. Taniguchi, *Rev. Sci. Instrum.* **82**. 103302 (2011).
60. T. Okuda, Y. Takeichi, Y. Maeda, A. Harasawa, I. Matsuda, T. Kinoshita & A. Kakizaki, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 123117 (2008).
61. M. Hoesch, T. Greber, V. N. Petrov, M. Muntwiler, M. Hengsberger, W. Auwärter & J. Osterwalder, *J. Ele. Spe. Rel. Phenom.* **124**, 263 (2002).
62. 木下豊彦 放射光 第7巻第1号 (1994).
63. C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone & S. Ryu, *ACS Nano* **4**, 2695-2700 (2010).
64. K. D. Bronsema, J. L. de Boer & F. Jellinek, *Z. anorg. allg. Chem.* **540**, 15-17 (1986).
65. A. A. Golubichanaya, A. G. Duksina & V. L. Kalikhman, *Inorg. Mater.* **15**, 1156-1158 (1979)
66. K. Hayashi, T. Ikeuchi, H. Takeuchi, M. Shimakawa, *J. Alloys Comp.* **219**, 161 (1995).
67. W. J. Schutte, J. L. De Boer, F. Jellinek, *J. Sol. Sta. Chem.* **70**, 207 (1987).

68. L. H. Brixner, G. Teufer, *Inorg. Chem.* **2**, 992 (1963).
69. A.A.Al-Hilli & B. L. Evans, *J. Cryst. Growth* **15**, 93 (1972).
70. M. V. Bollinger, K. W. Jacobsen & J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* **67**, 085410 (2003).
71. M. Zhao, Z. Ye, R. Suzuki, Y. Ye, H. Zhu, J. Xiao, Y Wang, Y. Iwasa & X. Zhang *Light: Science & Application*, **5**, e16131 (2016).
72. R. Akashi, M. Ochi, S. Bordacs, R. Suzuki, Y. Tokura, Y. Iwasa & R. Arita, *Phys. Rev. Appl.* **4**, 014002 (2015).
73. A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen & T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 076802 (2014).
74. A. R. Beal, J. C. Knights & W. Y. Liang, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **5**, 3540-3551 (1972).
75. H. M. Hill A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus & T. F. Heinz *Nano Lett* **15**, 2992-2997 (2015).
76. T. J. Wieting & J. L. Verble, *Phys. Rev. B* **3**, 4286 (1971).
77. M. Stacy & D. T. Hodul, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 405 (1985).
78. S. Wu, J. S. Ross, G. B. Liu, G. Aivazian, A. Jones, Z. Fei, W. Zhu, D. Xiao, W. Yao, D. Cobden & X. Xu, *Nature Phys.* **9**, 149-153 (2013).
79. R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita & Y. Iwasa, *Nature Nanotach.* **9**, 611-617 (2014).
80. A. Srivastava, *et al.*, *Nature Phys.* **11**, 141 (2015).
81. G. L. J. A. Rikken, J. Folling & P. Wyder, *Phys. Lev. Lett.* **87**, 236602 (2001).
82. V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, K. Kern & G. L. J. A. Rikken, *J. Chem. Phys.* **117**, 11315 (2002).
83. F. Pop, P. A. Senzier, E. Canadell, G. L. J. A. Rikken & N. Avarvari, *Nature Comm.* **5**, 3757 (2014).
84. G. L. J. A. Rikken, *Phys. Lev. Lett.* **94**, 016601 (2005).
85. 越川翔太、卒業論文、物理工学専攻、東京大学 (2016).
86. L. Onsager, *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931).
87. L. Onsager, *Phys. Rev.* **38**, 2265 (1931).
88. H. Yu, Y. Wu, G.-B. Liu, X. Xu, & W. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 156603 (2014).

89. Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang, C. R. Dean & T. F. Heinz, *Nano Lett.* **13**, 3329 (2013).
90. M. Tsai *et al.*, *ACS Nano* **8**, 8317 (2014).
91. N. Flory *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 123106 (2015).
92. M. Tosun *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 10990 (2015).
93. S. Lin *et al.*, *Sci. Rep.* **5**, 15103 (2015).
94. M. Fontana *et al.*, *Sci. Rep.* **3**, 1634 (2012).
95. V. M. Fridkin, *Crystallogr. Rep.* **46**, 654–658 (2001).
96. P. J. Sturman, “Photovoltaic and Photo-refractive Effects in Noncentrosymmetric Materials” CRC Press, (1992).
97. W. T. H. Koch, R. Munser, W. Ruppel & P. Wurfel, *Sol. Sta. Comm.* **17**, 847-850, (1975).
98. A. Zenkevich *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 161409 (2014).
99. A. Lempicki, *Phys. Rev.* **113**, 1204 (1959).
100. P. Kral *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1512 (2000).

7. 謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な方のご指導、ご協力を賜りました。この場をお借りして心からの感謝の意を表します。

岩佐義宏教授には特別な感謝を申し上げます。修士1年から岩佐研究室に所属した私に、厳しいながらも温かみのある叱咤でご指導していただきました。私が研究以外に様々な方面への興味を示した時にも、頭ごなしに否定することなくそれらの取り組みへの理解を示してくださったこと、誠に感謝申し上げます。これだけ学生への理解のある教授も他にいないと思われ、次の進路が公私共に充足したものになるのは岩佐先生の度量の広さのお陰であると思います。

講師の中野さんには、実験における的確なアドバイスをくださったことに感謝申し上げます。中野さんの冷静で深い洞察は見習いたいと思っておりました。結局できずじまいでしたが、今後の参考になり続けると思います。

助教の井手上さんには実験デザインや考察等で様々なアドバイスをいただきました。井手上さんの学力の高さには感嘆しておりました。もっと前から、井手上さんの下で学生生活ができればもう少し何か違ったかと思えます。

Max Planck 研究所の張氏には実験上非常にお世話になりました。本研究で用いた PL 測定用ラマン分光器は張氏が立ち上げてくださったものです。その卓越した技術と行動力を少しでも見習ってきたいと思えます。

博士課程3年の吉田くんには実験上のアドバイスから普段の戯言まで幅広くお世話になりました。研究室生活というともすれば過酷な環境において、涙がでるくらいまで笑って過ごすことができたのは吉田氏のお陰です。どこかのタイミングでまた吉田家にお邪魔しに行きたいです。また、お互い体を壊しやすいので、長い目で頑張っていきましょう。

その他、岩佐研究室の学生に一言感謝と助言の言葉を述べると、

斎藤くん、研究アドバイスありがとうございます。あと1年ですので、気を抜かず謙虚に研究に取り組んでもらえればと思います。

Mr. Qin, you should be more serious about your research since you are very smart.

王くん、もっと日本語で日本人とコミュニケーションを取るといいです。おもしろ外人キャラで行ったほうがいいと思います。

恩河くん、実験アドバイスありがとうございます。光学実験の手助けは本当に助かりました。

中川くん、同じく実験アドバイスありがとうございます。さんにもよろしく言っていただければと思います。

越川くん、これまでありがとうございます。これからどのような進路を取るかわかりませんが、周囲の人の話には耳を傾けるといいと思います。

松岡くん、研究へのひたむきな姿は素晴らしいと思っています。ただ、それだけでは歪んでくるので、研究以外の世界も大事にしてください。

板橋くん、これまでありがとうございます。4年生の中で1番 EDLT に詳しいので、しっかりと後輩にその技術を伝えていてください。

柏原くん、岩佐研では傍流である薄膜作製によく取り組んでいると思います。中野さんにしっかりと付いて行って、技術を蓄えていってもらえればと思います。

秦くん、来年からは別の研究室ですが、秦くんの明るさで周囲を盛り上げていってもらえればと思います。

太向くん、今年度1年は辛いものだったかもしれませんが、良く耐えて頑張っていたと思います。世の中こんなものなので、挫けずに今後も頑張ってもらえればと思います。

石坂研究室の石坂（幸坂）香子准教授と坂野博士には TMD の SARPES のデータを提供していただき、誠に感謝しております。本研究が有意義なものになったのも、このデータがあったからこそです。また、お2人方の物理に対する造詣の深さは私にとって非常に良い刺激となりました。

理化学研究所有田グループリーダーと東京大学の明石博士、大阪大学の越智博士には TMD の第一原理計算と励起子計算を行っていただきました。忙しいにも関わらず時間を割いていただき、誠に感謝いたします。私が些細なことで質問しに訪れても快く対応し頂きました。

理化学研究所の森川博士には TMD の TEM 像を撮影していただきました。TEM 像の解釈を非常に丁寧に施して下さい、感謝しております。

十倉研究室の Dr. Sandor Bordacs には反射率測定とカー効果の実験を手伝っていただきました。英語の拙い私の話でもきちんと聞いて下さり、有難いです。

理化学研究所の金子博士には実験上の非常に重要なアドバイスを賜りました。本研究の肝である 3R 結晶合成時の塩素導入法に、 MoCl_5 , WCl_5 を用いることを提案して下さったのは金子博士です。

岩佐研究室秘書の山浦さんには日頃影で岩佐研究室を支えてくださっていることに感謝を申し上げます。研究以外の様々な場面で、スタッフや上級生にはできないことを補完してやってくださいます。

最後ですが、両親と妹、そして妻の美乃里に感謝の言葉を申し上げます。大学院の初めの方は体調を崩しながらの日々となり、また、途中で途上国のインターンに行き入院するなど、常に体調面で不安のある大学院生活でした。それでもなお、大学院5年間を無事に終えられたのは家族が心の支えとなってくれたことが大きいです。本当にありがとうございました。