

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13337

研究課題名(和文)遷移金属ダイカルコゲナイドにおける光誘起バレー分極の制御に関する研究

研究課題名(英文)Study on the valley polarization control in transition metal dichalcogenides

研究代表者

宮内 雄平(Miyauchi, Yuhei)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授

研究者番号：10451791

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、単層遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)において、運動量空間におけるバレー自由度を利用する新たな光エレクトロニクス技術を開拓することを目的として研究を進めた。その主要な成果として、代表的な単層TMDCの1つである単層二セレン化タングステンにおける励起子(電子と正孔の水素原子様の束縛状態)のバレー分極度が、多層グラフェンとの積層による電荷密度、励起子線幅、励起子寿命の変調を通じて制御できることを見出した。

研究成果の概要(英文):We explored methods for controlling exciton valley polarization in optically excited transition metal dichalcogenides. As a major achievement, we found that the valley polarization of excitons in monolayer tungsten diselenide can be tuned through modulations in carrier density, exciton linewidth, and exciton lifetimes induced by stacking on thin multilayer graphene substrate.

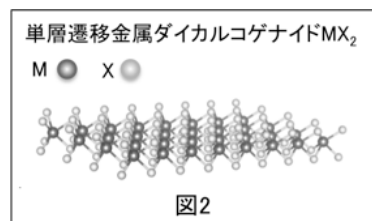
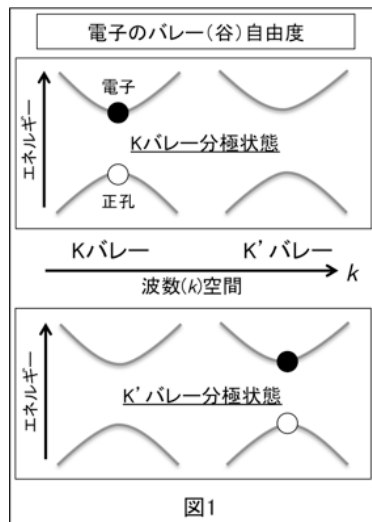
研究分野：ナノ物質科学

キーワード：遷移金属ダイカルコゲナイド バレートロニクス バレー分極 励起子

1. 研究開始当初の背景

現代社会の根幹を支えるエレクトロニクス技術は、電子の電荷を利用する工学体系であり、原理的に電流を流すことに伴うエネルギー消費を避けられない。また、光エレクトロニクスにおいては、情報処理のために光と電流を相互変換するのに必要な時間が全体の動作速度のボトルネックになるという課題が指摘されている。

上記の背景のもと、最近、電荷とスピン以外の電子の未利用自由度として近年注目を集めている、「バレー (谷) 自由度」(図1) を応用する新たな光エレクトロニクス概念「バレートロニクス」が注目を集めている。「バレートロニクス」においては、バレー分極の生成と読み出しに光を利用できるため、光が担う情報を、電流に変換せずにバレー分極情報に直接書き込み、情報処理を行った後、直接光に再変換して読み出すことで、省エネルギーかつ超高速の光情報処理が可能になると期待される。バレートロニクスを実現可能な物質の最有力候補の一つは、VI族遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC) ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$  等)の単層超薄膜である(図2)。単層TMDCにおいては、その対称性を反映して円偏光を用いたバレー選択電子励起(励起子生成)が可能であることが知られている[例えば、K.F. Mak, *et al.*, *Nature Nanotech.* 7, 494 (2012)]。しかしながら、光により生成された励起子のバレー分極状態を自在に制御する方法論は未だ確立されていない。



2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、単層TMDCのバレー自由度を応用する新たな光エレクトロニクス技術の開拓を目的として研究を行っ

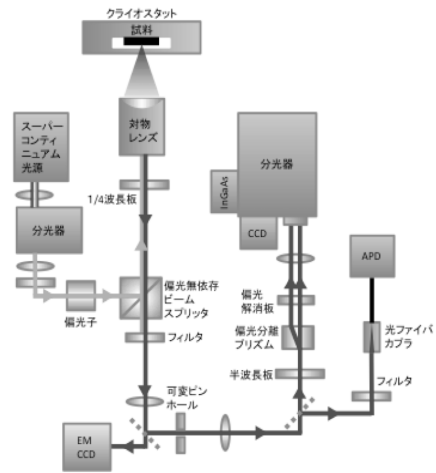


図3

た。本研究では特に、理論予測に基づき、電荷密度の変調を通じた励起子バレー分極の制御ができることを実証することを目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究では、単層TMDCの電荷密度変調のため、当初予定していた①電子線リソグラフィを用いた電極形成、②電気化学効果を用いた電荷注入、の方法に加えて、③薄い多層グラフェン上への転写、の3通りの方法を試み、それぞれについて、図3に示す実験系を用いて各種光学測定(偏光分解分光、時間分解分光、低温分光など)を行なった。

4. 研究成果

上記①から③の方法についてそれぞれ検討を進めた結果、最終的に、③の方法によって、電荷密度の変調がバレー分極度に与える効果を実証することができた[発表論文(1)]。①の方法については、電界効果トランジスタ構造を形成してそれが室温で動作することは確認できたが、電極形成プロセスにおけるレジスト塗布などの化学処理の影響で試料状態が劣化し、励起子バレー分極の観測に必要な低温条件では、明確な励起子スペクトルが観測できなくなってしまうという問題が生じた。そこで、この問題を解決するべく、レジスト塗布などの化学プロセスを経ない工程の検討を進め、化学プロセス無しでのデバイス作製技術も徐々に蓄積されつつあるが、期間内にはそれを利用した偏光分解分光測定の成果を得るまでには至らなかった。②の電気化学的方法については、まず、イオンゲル(イオン液体とポリマーのゲル状の混合物)を用いる方法を試みたが、励起子照射下でイオンゲル自体の発光が単層TMDCの発光領域とオーバーラップすることから、バレー分極度測定への応用は断念した(ただし、イオンゲルによる電荷注入を用いた原子層ヘテロ構造におけるエレクトロルミネッセンスの観測には成功しており[発表論文(2)]、エレクトロルミネッセンスにおけるバレー分極の研究を引き続き進め

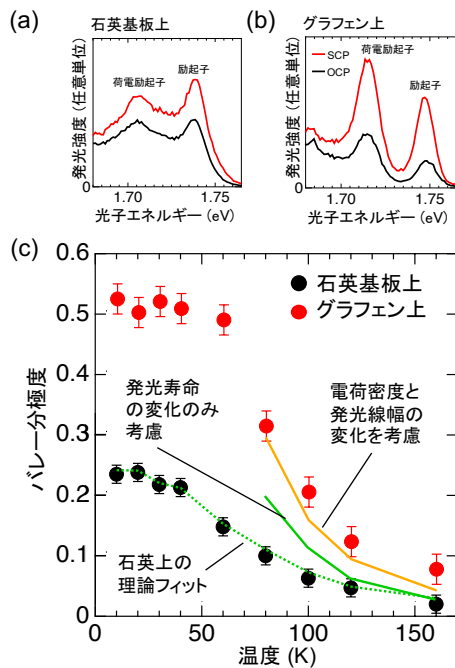


図4

ている)。また、室温条件ではあるが、pH の異なる水溶液中での酸化還元反応による電荷密度の変調と光学特性の変化についての基礎的な知見を得ることができた。これらの成果は、今後の原子層半導体材料の光応用における照射下の耐久性の検討において重要な知見を与えるものである。

③の方法では、単層 WSe<sub>2</sub> を多層グラフェンと積層することで励起子と荷電励起子（トリオン）の発光強度の比が大きく変化し、より電荷密度が上昇した状態になることを見出し、多層グラフェンに乗せた部分とそれ以外の部分における電荷密度とバレー分極度の違いを通じて、電荷密度の変化が励起子バレー分極に及ぼす影響を検討した。図4(a,b)に、石英基板上（図4(a)）、及び、多層グラフェン上（図4(b)）の単層 WSe<sub>2</sub> の低温（10K）における偏光分解発光スペクトルを示す。この測定では、円偏光を照射し、照射円偏光と同じ電場の回転方向の円偏光発光成分（SCP、赤線）と、逆方向の成分（OCP、黒線）を検出している。図4(a,b)を比べると、まず、励起子発光ピーク（1.73-1.75 eV 付近）と、荷電励起子発光ピークの強度比が、石英基板上とグラフェン上で大きく異なることがわかる。荷電励起子発光強度は、電荷密度が大きいとより顕著に現れるため、より荷電励起子発光ピークが顕著になっているグラフェン上試料において、電荷密度がより大きい状態が実現していることがわかる。また、それぞれの試料において、照射円偏光と同じ電場の回転方向の円偏光発光成分（SCP、赤線）と、逆方向の成分（OCP、黒線）のスペクトルを比較すると、グラフェン上（図4(b)）の方が、明らかに、SCP と OCP 成分の強度の違いが大きいことがわかる。励起子のバレー分極度 ( $\rho$ ) は、励起子発光ピーク（1.73-1.75 eV 付近）の積分偏光分解発光強度をそれぞれ、 $I_{scp}$ ,  $I_{ocp}$  とすると、 $\rho = (I_{scp} - I_{ocp}) / (I_{scp} + I_{ocp})$

により求められる。

図4(c)に、それぞれの試料において観測された励起子のバレー分極度を温度の関数として示す。グラフェン上の試料では、石英基板上よりも明らかに高いバレー分極度が観測された。さらに、バレー分極度の変化について理論的な検討を行い、観測されたバレー分極度の絶対値と温度依存性の違いが、グラフェンへのエネルギー移動に起因する発光寿命の変化（実測）を考慮するのみ（緑線）では説明できず、電荷密度の変調によるバレー分極の緩和時間の変化と、線幅（励起子の運動量を反映）の変化を考慮することで、よく再現（橙線）できることがわかった[発表論文(1)]。このことは、当初の予測どおり、励起子バレー分極が電荷密度変調の影響を受けて変化することを示すものであり、2次元原子層半導体の光物性の新しい知見が得られたという基礎科学的な意義に加えて、バレー分極の自在な制御に向けて、どのように材料設計・エンジニアリングをしていけば良いかについての重要な示唆を与えるものである。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 17 件）

### ・査読有（17 件）

- (1) Y. Miyauchi, S. Konabe, F. Wang, W. Zhang, A. Hwang, Y. Hasegawa, L. Zhou, S. Mouri, M. Toh, G. Eda, K. Matsuda, Evidence for line width and carrier screening effects on excitonic valley relaxation in 2D semiconductors, Nat. Commun., in press.
- (2) M-Y. Li, J. Pu, J-K. Huang, Y. Miyauchi, K. Matsuda, T. Takenobu, and L-J Li, “Self-aligned and scalable growth of monolayer WSe<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> lateral heterojunctions”, Adv. Func. Mat. 1706860(1-7) (2018). DOI: 10.1002/adfm.201706860
- (3) N. B. Mohamed, H. E. Lim, F. Wang, S. Koirala, S. Mouri, K. Shinokita, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, “Long radiative lifetimes of excitons in monolayer transition-metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se)”, Appl. Phys. Exp. 11, 015201 (2018). DOI: 10.7567/APEX.11.015201
- (4) D. Tan, W. Zhang, X. Wang, K. Sandhaya, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, “Polarization-sensitive and broadband germanium sulfide photodetectors with excellent high-temperature performance”, Nanoscale 9, 12425-12431 (2017). DOI: 10.1039/C7NR03040A
- (5) S. Mouri, W. Zhang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, G. Eda and K. Matsuda, “Thermal dissociation of inter-layer excitons in MoS<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> heterobilayers” Nanoscale 9, 6674-6679 (2017). DOI: 10.1039/C7NR01598D
- (6) M. Okada, Y. Miyauchi, K. Matsuda, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Shinohara and R.

Kitaura, "Observation of biexcitonic emission at extremely low power density in tungsten disulfide atomic layers grown on hexagonal boron nitride", *Sci. Rep.* 7, 322 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-00068-0

(7)N. Baizura Mohamed, F. Wang, H. En Lim, W. Zhang, S. Koirala, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, "Evaluation of photoluminescence quantum yield of monolayer WSe<sub>2</sub> using reference dye of 3-borylbithiophene derivative", *Phys. Status. Solidi. B* 254, 1600563 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201600563

(8)S. Sasaki, Y. Kobayashi, Z. Liu, K. Suenaga, Y. Maniwa, Y. Miyauchi, Y. Miyata, "Growth and optical properties of Nb-doped WS<sub>2</sub> monolayers", *Appl. Phys. Express*, 9, 071201-1-071201-4 (2016). DOI:10.7567/APEX.9.071201

(9)Y. Maeda, S. Minami, Y. Takehana, J. Dang, S. Aota, K. Matsuda, Y. Miyauchi, M. Yamada, M. Suzuki, R-S. Zhao, X. Zhao, and S. Nagase, "Tuning of photoluminescence and up-conversion photoluminescence properties of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization", *Nanoscale* 8, 16916-16921 (2016). DOI: 10.1039/C6NR04214G

(10)D. Kozawa, A. Carvalho, I. Verzhbitskiy, F. Giustiniano, Y. Miyauchi, S. Mouri, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, and G. Eda, "Evidence for fast interlayer energy transfer in MoSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures", *Nano Lett.* 16, 4087-4093 (2016). DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00801.

(11)S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, "Chemical doping modulation of nonlinear photoluminescence properties in monolayer MoS<sub>2</sub>", *Appl. Phys. Exp.* 9, (2016) 055202. DOI: 10.7567/APEX.9.055202

(12)S. Koirala, S. Mouri, Y. Miyauchi, and K. Matsuda, "Homogeneous linewidth broadening and exciton dephasing mechanism in MoTe<sub>2</sub>", *Phys. Rev. B* 93, 075411-1-075411-5 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.075411

(13)Q. Wang, R. Kitaura, S. Suzuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Yamamoto, S. Arai, and H. Shinohara, "Fabrication and in-situ TEM characterization of freestanding graphene nanoribbon device", *ACS Nano* 10, 1475-1480 (2016). DOI: 10.1021/acs.nano.5b06975

(14)S. Aota, N. Akizuki, S. Mouri, K. Matsuda, and Y. Miyauchi, "Upconversion photoluminescence imaging and spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes", *Appl. Phys. Express* 9, 045103-1-045103-4 (2016). DOI:10.7567/APEX.9.045103

(15)Y. Tsuboi, F. Wang, D. Kozawa, K. Funahashi, S. Mouri, Y. Miyauchi, T. Takenobu and K. Matsuda, "Enhanced photovoltaic performances of graphene/Si solar cells by insertion of MoS<sub>2</sub> thin film", *Nanoscale* 7, 14476-14482 (2015). DOI: 10.1039/C5NR03046C

(16)N. Akizuki, S. Aota, S. Mouri, K. Matsuda,

and Y. Miyauchi, "Efficient near-infrared up-conversion photoluminescence in carbon nanotubes", *Nat. Commun.* 6, 8920-1-8920-6 (2015). DOI: 10.1038/ncomms9920

(17)Y. Miyauchi, Z. Zhang, M. Takekoshi, Y. Tomio, H. Suzuura, V. Perebeinos, V. V. Deshpande, C. Lu, S. Berciaud, P. Kim, J. Hone, and T. F. Heinz, "Tunable electronic correlation effects in nanotube-light interactions", *Phys. Rev. B* 92, 205407 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.205407

[学会発表] (計 20 件)

・招待講演 (8 件)

(1)宮内雄平, "原子層物質の励起子バレー緩和", 産業技術総合研究所 CUPAL ワークショップ, 東京理科大学 森戸記念館, 2017 年 12 月 20 日.

(2) Y. Miyauchi, "Linewidth and carrier screening effects on exciton valley relaxation in monolayer transition metal dichalcogenides", The 3rd International Conference on 2D Materials and Technology (ICON-2DMAT 2017), Nanyang Technological University, Singapore, December 11-15, 2017.

(3)宮内雄平, "原子層物質のバレー励起子光物性", 応用物理学会応用電子物性分科会 研究例会-二次元層状物質研究の最前線-, 東京工業大学 EEI 棟 1F 多目的ホール, 2017 年 10 月 19 日.

(4)宮内雄平, "低次元ナノ物質の光物性工学とその応用", 第 24 回京都大学宇治キャンパス産学交流会 (京都大学・京都大学宇治キャンパス産学交流企業連絡会・京都府中小企業技術センター・(公財)京都産業 21), 京都大学宇治キャンパス, 2017 年 6 月 28 日.

(5)宮内雄平, "カーボンナノチューブにおける励起子の物理と工学", 第 50 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール, 2016 年 2 月 22 日.

(6)宮内雄平, "カーボンナノチューブの光物性工学", 東京理科大学総合研究院ナノカーボン研究部門ワークショップ 2015, 東京理科大学神楽坂キャンパス, 2016 年 1 月 13 日.

(7)Y. Miyauchi, "Emergent optical phenomena in carbon nanotubes", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Hawaii, USA, Dec. 19, 2015.

(8)宮内雄平, "ナノカーボン・原子層物質の光機能", 第 19 回 VBL シンポジウム「有機ナノ電子デバイスの物理と化学」, 名古屋大学フロンティアプラザ, 名古屋大学工学研究科・ベンチャービジネスラボラトリー, 2015 年 11 月 9 日.

・口頭・ポスター発表

(9)M. Shimasaki, W. Zhang, X. Wang, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Matsuda, Y. Miyauchi, "Photoluminescence properties of twisted bilayer

transition metal dichalcogenides”, 第 54 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール, 3 月 10 日-12 日, 2018.

(10) W. Zhang, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Photoluminescence properties of monolayer MoS<sub>2</sub> in an aqueous solution”, APS March Meeting 2018, Los Angeles, CA, USA, March 5-9, 2018.

(11) W. Zhang, A. Hwang, T. Saito, K. Kobayashi, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Miyata, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Substrate and sample dependent exciton transport properties in monolayer transition metal dichalcogenides”, 第 53 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 京都大学宇治キャンパス, 2017 年 9 月 13 日-15 日.

(12) 宮内雄平, 小鍋哲, 王飛久, 長谷川勇介, 毛利真一郎, 松田一成, “単層 WSe<sub>2</sub> における励起子バレー分極の緩和機構”, 日本物理学会第 72 回年次大会, 大阪大学豊中キャンパス, 2017 年 3 月 17 日-20 日.

(13) W. Zhang, Y. Hasegawa, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Optical spectroscopy on monolayer transition metal dichalcogenides immersed in an aqueous solution”, 第 52 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学 伊藤国際学術研究センター 伊藤謝恩ホール, 2017 年 3 月 1 日-3 日.

(14) W. Zhang, Y. Hasegawa, S. Mouri, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Polarization-resolved photoluminescence spectroscopy on monolayer transition metal dichalcogenides under electrostatic gating”, 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 北海道立道民活動センター かでる 2・7, 2016 年 9 月 7 日-9 日.

(15) Y. Hasegawa, S. Mouri, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Valley polarization mapping in transition metal dichalcogenides heterostructures”, 第 51 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 北海道立道民活動センター かでる 2・7, 2016 年 9 月 7 日-9 日.

(16) 長谷川勇介, 王飛久, 青田駿, 毛利真一郎, 松田一成, 宮内雄平, “単層遷移金属ダイカルコゲナイドの偏光分解発光マッピング”, 第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学伊藤国際学術研究センター, 伊藤謝恩ホール, 2016 年 2 月 20 日-22 日.

(17) 青田駿, 秋月直人, 毛利真一郎, 松田一成, 宮内雄平, “単層カーボンナノチューブのアップコンバージョン発光”, 第 26 回光物性研究会, 神戸大学百年記念会館, 2015 年 12 月 11 日-12 日.

(18) S. Aota, N. Akizuki, Y. Ogawa, S. Mouri, K. Matsuda, Y. Miyauchi, “Upconversion photoluminescence properties of individual single-walled carbon nanotubes”, The 16th International Conference on the Science and Application of

Nanotubes (NT15), Nagoya University, Nagoya, Japan, June 29-July 3, 2015.

(19) Y. Miyauchi, N. Akizuki, S. Mouri, K. Matsuda, “Observation of efficient upconversion photoluminescence of carbon nanotubes under one-photon excitation conditions”, WONTON’15 (6th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy), Kloster Banz, Germany, June 1-4, 2015.

(20) Y. Miyauchi, K. Matsuda, “Observation of Efficient Upconversion Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes”, 227th ECS Meeting, Chicago, Illinois, California, USA, May 24-28, 2015.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.iae.kyoto-](http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/conv/miyauchi/indexj.html)

[u.ac.jp/conv/miyauchi/indexj.html](http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/conv/miyauchi/indexj.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮内 雄平 (MIYAUCHI, Yuhei)

京都大学・エネルギー理工学研究所・准教授

研究者番号： 10451791