

令和元年5月28日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04882

研究課題名(和文) 偏光ESR法によるバレートロンクス物質の微視的評価とバレースピンプンピング

研究課題名(英文) Microscopic studies of the valleytronics materials by polarized ESR spectroscopy

研究代表者

大島 勇吾 (Oshima, Yugo)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・専任研究員

研究者番号：10375107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、ミリ波・サブミリ波に適したワイヤーグリッド偏光子を利用した電子スピン共鳴装置を開発する事によって、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの電子スピン共鳴を観測し、g値やスピン軌道相互作用といったバレーの微細構造を明らかにすることである。新たにワイヤーグリッド偏光子を作製し、それらを用いた電子スピン共鳴装置を完成させた。ミリ波・サブミリ波の偏光に依存した特徴的な信号は極小の標準試料で観測できたが、単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおいては感度が足りず、残念ながら電子スピン共鳴は観測されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回、ミリ波・サブミリ波に適したワイヤーグリッド偏光子をレーザー微細加工法により初めて作製したが、従来の手法で作製したワイヤーグリッド偏光子と遜色のない性能を持つものが作製できるという事がわかった。また、ワイヤーグリッド偏光子を利用した電子スピン共鳴装置を新たに開発した事によって、従来型の共振器を使った電子スピン共鳴装置に比べ若干感度が上がった。今後、導波路をコルゲート導波管に変更すれば、さらなる感度の向上が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this project were to built a novel ESR system using wire grid polarizers for millimeter/sub-millimeter waves, and to measure the ESR of the monolayer transition metal dichalcogenides for clarifying its microscopic information such as the g-value or the spin-orbit interaction. Although we have succeeded to develop the ESR system using wire grid polarizers, the sensitivity was not sufficient to observe the ESR of the monolayer transition metal dichalcogenides.

研究分野：低温強磁場物性

キーワード：単層遷移金属ダイカルコゲナイド 電子スピン共鳴

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、ハニカム格子構造を持つ2次元物質である単層遷移金属ダイカルコゲナイドMX₂（Mは第4族から第10族までの遷移金属、Xはカルコゲン元素）に注目が集まっている。特に、第6族の単層遷移金属ダイカルコゲナイド（M=Mo, W; X=S, Se）では、空間反転対称性が欠如したハニカム構造をとる事に加え、バンド構造の価電子帯及び伝導帯に遷移金属のd軌道が混成しているために、ブリルアンゾーンの角に位置するK点と-K点で異なるバレー構造をとる。特に、電子軌道の混成はスピン軌道相互作用の効果により、価電子帯内と伝導帯内でエネルギー分裂を生じさせ、反転対称性の破れはベリー位相の効果により、バンド間遷移に円偏光選択則を生じさせる。このように、円偏光を用いた励起により光学的にバレー間の擬スピンを制御できる事や、円偏光で選択的に励起されたキャリアから左（右）回りのフォトルミネッセンス（PL）発光が起きる事に加えて、円偏光励起の向きによってそれぞれ正と負の異常ホール電圧が生じる「バレーホール効果」なども観測されているため、次世代のエレクトロニクスを担う物質として単層遷移金属ダイカルコゲナイドが近年着目されている。

2. 研究の目的

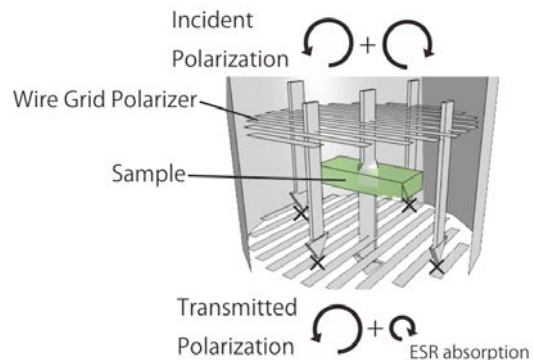
一方で、最近になって、K点と-K点から出る左回りと右回りのPL発光のスペクトルが磁場効果によってシフトするという「バレーゼーマン効果」がMoSe₂とWSe₂でいくつか報告されている。この効果は、バレー構造のゼーマン効果によるものであるが、PL発光のシフト量が測定結果によって倍ほど違うなど、バレーの微細構造に関して明らかになっていない事が多い。そこで本研究は、一連の単層遷移金属ダイカルコゲナイドに対して、高分解能でマイクロなプローブ法である電子スピン共鳴（ESR）を観測する事によって、そのg値やスピン軌道相互作用といったバレーの微細構造を明らかにする。

3. 研究の方法

単層遷移金属ダイカルコゲナイドのスピン軌道相互作用による分裂は数meVであると理論計算から示唆されている。よって、単層遷移金属ダイカルコゲナイドのESR信号を検出し且つバレーの微細構造などの微視的な評価を行うには、ミリ波～サブミリ波の領域を多周波・強磁場中でESR測定ができる高感度のシステムの開発が必須である。

一般的に高感度のESRを行う場合、空洞共振器を使った「共振法」を用いる事が多い。しかしながら、周波数が100GHzを超えると空洞共振器のサイズが数mm以下になってしまうため、高感度測定ができなくなる。そこで、サブミリ波帯では「透過法」を用いる事が多いが、微小試料や薄膜試料の場合、試料を透過する電磁波に比べ試料を透過しない電磁波の方が圧倒的に大きいため、S/Nの感度を稼ぐ事ができないのが最大の弱点である。この問題を解決するため、ワイヤーグリッド偏光子（Wire Grid Polarizer、以下WGP）を用いた偏光ESR法を開発する事を提案する。

WGPに任意の偏光を持つ電磁波を透過させた場合、グリッド方向に垂直な直線偏光成分しか通過しない（右図）。つまり、90度ずれた偏光子を2つ組み合わせると、電磁波は一切透過しなくなる。このように偏光子を2枚組み合わせたとところの中心に試料を置くと、これまでの透過法の弱点を一気に解決できる事に着目した。右図に示す通り、直線偏光は右回りと左回りの円偏光の足し合わせである一方で、ESR励起は右回りの円偏光とのみカップルする。つまり、直線偏光のかかった電磁波は試料を通過後、ESR励起により偏光が回転し、2枚目の偏光子を通過できるようになる。つまり、試料を通過しなかった電磁波はすべてキャンセルされ、試料を通過した電磁波（本質的なESR信号）のみ検出できる事になる。この偏光ESR法を用いると、劇的にS/Nが改善でき、空洞共振器を使った共振法のような周波数の制約も受けない。本研究ではこの画期的な手法を開発し、単層遷移金属ダイカルコゲナイドに対して多周波ESR測定を行う。



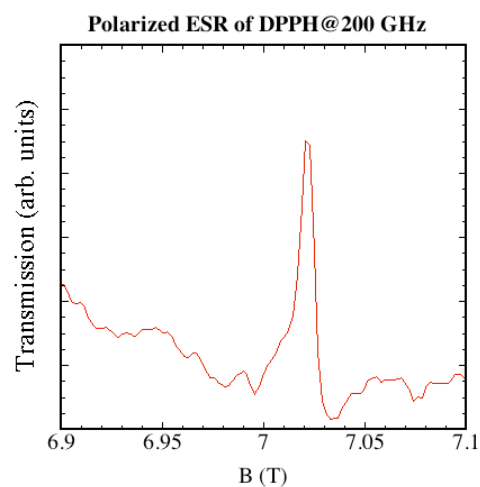
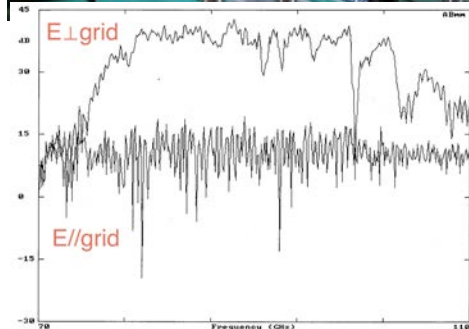
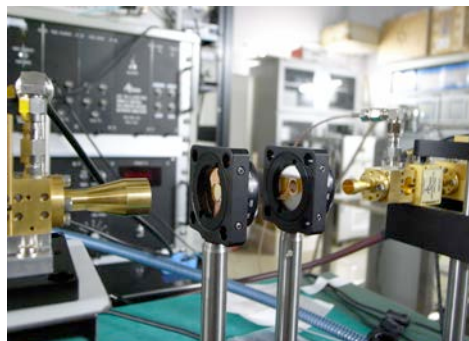
4. 研究成果

一般に購入できるミリ波・サブミリ波領域のWGPは高価であり、サイズがそもそも大きいためマグネットボアに入らない。また小型のWGPを製作していた会社が取扱いを突如中止したため、本研究は、ミリ波・サブミリ波に対応した小型のWGPの製作してくれる企業探しから始まった。

小型のWGPの作製手法としては無酸素銅の薄板にエッチング加工またはレーザー微細加工

を施すことによりグリッドスペースを加工する方法が考えられるが、様々な種類やサイズの WGP を少数で作製するにはエッチング加工は向いておらず（製作を引き受けてくれる会社もなかった）、今回はレーザー微細加工で 50/500 μm , 50/50 μm , 10/15 μm (ワイヤー幅/グリッドスペース幅, 厚さ $t=40 \mu\text{m}$) の WGP を作製した。10/15 μm の WGP はレーザー微細加工の加工限界を見極めるために作製して頂いたが、グリッドスペースが空いていない箇所や熱による歪みが起きていて加工精度には問題があった。エッチング加工の加工限界は板の厚みと同程度といわれているので、加工精度的には 30-40 μm 程度が限界でエッチング加工でもレーザー微細加工でも優劣はないと考えられる。

本研究では、この3つの WGP の性能評価を最初に行った。WGP のミリ波における透過測定は W バンド帯 (75-110 GHz) で行い、サブミリ波近傍での性能も評価するために G バンド帯 (140-220 GHz) でも行った (写真)。今回製作した3つの WGP の中では 50/50 μm が良い性能を示した。発振器から出るミリ波の電場方向に対して WGP のグリッド方向を垂直から平行に傾けると W バンド帯において約 30 dB の減衰を示す。平行方向の透過光はノイズフロアレベルと 5 dB 程度しか離れておらず、殆どのミリ波が WGP によって偏光している事がわかった (右図)。一方で、50/300 μm の WGP はグリッドのスペース幅が大きすぎて直線偏光にならない漏れ光が多い事が分かり、10/15 μm では G バンドで比較的良い性能を示していたが、おそらく加工精度の問題により性能にムラが見られた。今後、G バンドやそれより周波数が上のサブテラヘルツ帯を利用する場合、10/15 μm と 50/50 μm の間のワイヤー幅とスペース幅を持つ WGP が適していると予想される。



作製した WGP の性能評価の後、50/50 μm の WGP を既存の ESR 装置に組み込んだ。ESR 用の標準試料である DPPH を用いてテストを行い、狙い通り、ミリ波の偏光に依存した ESR 信号が得られた (左図)。しかしながら、従来のファブリペロー共振器を使った時に比べ S/N 比は若干改善したもの、ESR 信号の劇的な感度の向上は見られなかった。実際、WGP を用いて MoS_2 の測定を行なってみたが、ESR 信号は観測されなかった。これは、既存の ESR 装置で使用されている円筒導波管が電磁波の偏光を維持できないために、期待した感度の向上が達成できなかった可能性が考えられる。今後は、導波路に偏光が保持できるコルゲート導波管を用いることによって、ESR 信号の感度の向上を目指していきたい。

このように、WGP を利用した ESR 装置は完成したものの、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの ESR を観測するまでには至らなかった。一方で、今回の装置開発で S/N 比の向上したため、他の分子磁性体・生体試料における ESR 測定で成果得られた。今後は、単層遷移金属ダイカルコゲナイドの ESR を電氣的に観測する EDMR (Electrically-Detected Magnetic Resonance)、もしくは、光学的に観測する ODMR (Optically-Detected Magnetic Resonance) の測定に挑戦していく計画である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① T. Kihara, H. Nojiri, Y. Narumi, Y. Oshima, K. Kindo, C. Heesing, J. Schnack, and A. Mueller “Evidence of Low-Energy Singlet Excited States in the Spin-1/2 Polyhedral Clusters $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ and $\{\text{W}_{72}\text{V}_{30}\}$ with Strongly Frustrated Kagome Networks” *Phys. Rev. B*, **99**, 064430 (2019). 査読有り

② T.H. Lee, Y. Oshima, H. B. Cui, and R. Kato “Detailed X-band Studies of the π -d Molecular Conductor λ -(BETS) $_2$ FeCl $_4$: Observation of Anomalous Angular Dependence of the g-value” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 114702/1-8 (2018). 査読有り

③ R. Shrestha, R. Shrestha, X.-Y. Qin, T.-F. Kuo, Y. Oshima, S. Iwatani, R. Teraoka, K. Fujii, M. Hara, M. Li, A. Takahashi-Nakaguchi, H. Chibana, J. Lu, M. Cai, S. Kajiwara and S. Kojima “Fungus-derived hydroxyl radicals kill hepatic cells by enhancing nuclear transglutaminase” *Scientific Reports*, **7**, 4746, (2017). オープンアクセス 査読有り

④ Y. Oshima, H. B. Cui and R. Kato “Antiferromagnetic Insulating Ground State of Molecular π - d System λ -(BETS)₂FeCl₄ (BETS = Bis(ethylene) tetraselenafulvalene): A Theoretical and Experimental Review” *Magnetochemistry*, **3**, 10 (2017). オープンアクセス 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

① (招待講演) 大島勇吾 「Development of high-sensitive ESR system for functional and molecular materials」 4th International Conference on Functional Materials Science 2018, Bali, Indonesia

2018年11月13日～2018年11月15日

② 大島勇吾、木村尚次郎、関原早苗、小嶋聡一、加藤礼三 「機能性物質・生体試料のための高感度および空間分解能 ESR 測定装置の開発」 第 57 回電子スピンサイエンス学会年会 北海道大学

2018年11月1日～2018年11月2日

③ 大島勇吾、木村尚次郎、加藤礼三、蒲江、竹延大志 「分子性物質・原子層物質のための高感度 ESR 測定装置の開発」 日本物理学会 2018 年秋季大会 同志社大学

2018年9月9日～2018年9月12日

④ (招待講演) 大島勇吾 「Multi-frequency ESR Studies of Molecular Magnets: Application to π - d electrons system and spin-liquid system

」 RIKEN Symposium & Joint Workshop between RIKEN Nishina Center and USM, Penang, Malaysia

2017年8月1日～2017年8月3日

⑤ 大島勇吾 「電子スピン共鳴を用いた分子性物質の研究」 物質階層原理研究 第1回合宿

2017年5月12日～2017年5月13日

⑥ 大島勇吾 「Development of a high-sensitive ESR system using wire grid polarizer」 理化学研究所 第15回異分野交流の夕べ 理化学研究所和光事業所

2017年1月11日

[その他]

ホームページ等

<http://www2.riken.jp/lab-www/molecule/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当者なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：竹延 大志

ローマ字氏名：TAKENOBU TAISHI

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。