

## 2次元半導体中で電子の波の情報が失われるメカニズムを解明

—将来の高速省エネルギー光デバイスの実現に期待—

### 概要

京都大学エネルギー理工学研究所の宮内雄平 准教授、松田一成 同教授、東京理科大学 総合研究院の小鍋哲 講師（現：法政大学生命科学部・環境応用化学科 准教授）らの研究グループは、将来の光電子デバイス材料として期待される2次元原子層半導体材料の「単層遷移金属ダイカルコゲナイド<sup>注1)</sup>」において、「バレー<sup>注2)</sup>」と呼ばれる電子の波の状態の情報が失われるメカニズムを明らかにしました。この電子のバレーの情報をデジタル情報処理の0と1に対応させて利用する概念を「オプトバレートロニクス」といい、高速かつ省エネルギーな光電子デバイスを実現できるとして近年世界的に注目されています。オプトバレートロニクスを実現するには、バレーの情報をできるだけ長時間保持できることが必要ですが、実際にはきわめて短時間に情報が失われてしまい、そのメカニズムも不明でした。本研究は、二セレン化タングステンと呼ばれる代表的な遷移金属ダイカルコゲナイドの単層膜をモデルケースとして、実験と理論の両面から、バレーの情報が失われるメカニズムを突き止めました。さらに、このメカニズムに基づいて半導体材料に工夫を施すことで、バレー状態をより長く保つことができることを見出しました。今回の成果は、2次元原子層半導体の光物性の謎が明らかになったという基礎科学的な意義に加えて、オプトバレートロニクスの実現に向けて材料設計に工学的な指針を与えるものであり、将来の高速・省エネルギー光情報デバイスの実現にも繋がると期待されます。

本研究は、2018年7月3日に英国の科学誌「Nature Communications」のオンライン版に掲載されました。

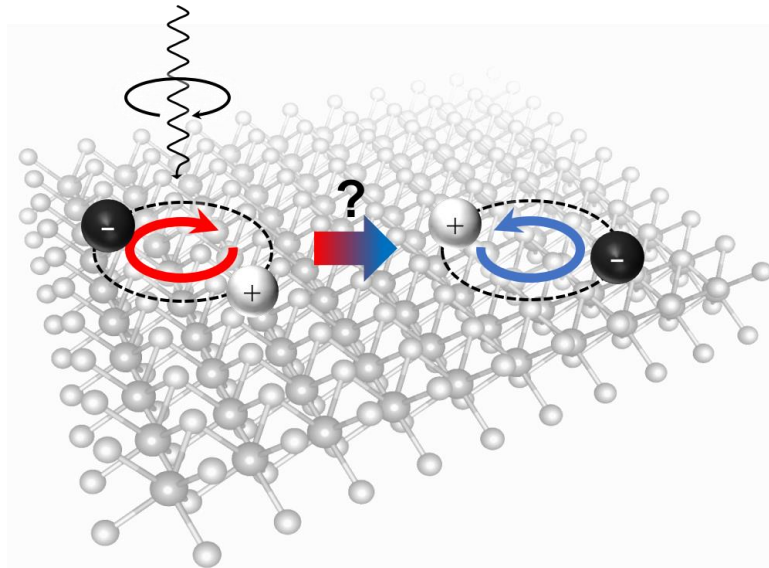


図1. 単層遷移金属ダイカルコゲナイド上の励起子（正電荷(+)と負電荷(-)が互いに引き付け合いながら運動する状態）の模式図。右回りの円偏光により、右回り（赤線）に回転する励起子が生成される。異なる回転方向（赤線と青線）の励起子は、それぞれ異なる「バレー」に属する。本研究では、一方のバレーの励起子が、他方のバレーに移動して情報が失われるメカニズムを検討しました。

## 1. 背景

単層遷移金属ダイカルコゲナイド<sup>注1)</sup>は、厚さが原子3個分しかないとても薄い半導体物質です。これに右回り、または左回りに電場の向きが回転する円偏光の光をあてると、光の持つ回転の情報が電子の波に引き継がれて、電子の波が右回り、または左回りに回る特殊な状態を作ることができます。一方で、光をあてて電子を励起（エネルギーの高い状態にすること）すると、もともと電子（負電荷）があった部分に正の電荷を持つ正孔と呼ばれる抜け穴が生じます。電子（負電荷）と正孔（正電荷）は、互いにクーロン引力（符号の異なる荷電粒子の間にはたらく引力）によって引きつけあって、水素原子に似た「励起子」と呼ばれる状態を作り、固体中を一体となって運動します。その結果、円偏光の照射によって、右回り、または左回りに回る2種類の励起子が生成されます（図1）。

近年、これらエネルギーが等しく、回転方向の異なる2種類の励起子の状態を、デジタル情報処理の0と1に対応させて利用する新たなオプトエレクトロニクス（光電子工学）の概念が提唱されています。これは、電荷と電流を情報処理に利用する従来の光電子デバイスとは全く異なる原理に基づいたものです。この新しいオプトエレクトロニクスは、右回りまたは左回りの励起子の「バレー<sup>注2)</sup>」と呼ばれる、エネルギーの谷のような状態を制御することから「オプトバレートロンクス」と呼ばれます。オプトバレートロンクスは、原理上、光の持つ偏光情報を固体中の電子の波のバレーの情報に移し、逆に、電子の波の情報を光に戻すことを、ジュール熱（電流によって抵抗が発する熱）を発生させずに瞬時に行うことができます。そのため、エネルギー消費が少なく、応答がとても速いという特徴を持ちます。

現在、このオプトバレートロンクスの実現にむけて、世界中で研究が盛んに進められています。実現のためには、一度作った励起子のバレー状態を、情報処理を行うのに十分な時間保持できることが重要です。しかしながら、実際に円偏光をあてて、右または左に回転方向の偏ったバレーの状態（これを「バレー分極状態」と呼びます）を作っても、その状態は非常に短い時間で失われてしまうこと、そして、そのメカニズムがよくわかっていないことが、オプトバレートロンクスの実現に向けて解決すべき大きな課題でした。

## 2. 研究手法・成果

今回研究グループは、単層二セレン化タングステン（単層  $WSe_2$ ）と呼ばれる代表的な単層遷移金属ダイカルコゲナイド物質に円偏光をあてて、1方向の回転だけを持つ励起子の状態（バレー分極状態）を作り出し、バレー分極状態の保持時間が温度に依存してどのように変化するかを調べました。その結果、励起子がバレー分極状態を保持できる時間が、200 K（約マイナス 73°C）程度以下の低温条件では、温度の上昇とともに短くなっていくことがわかりました。さらに、こうした性質が、主として、(1)励起子の重心運動量<sup>注3)</sup>と(2)ドーブ<sup>注4)</sup>された電子の密度に依存して決まるというメカニズムを、実験と理論の両面から明らかにしました。

図2に、実験で得られた励起子のバレー分極状態の保持時間を、温度に対して示しました。緑色の丸が、実験で求められたバレー分極状態の保持時間です。円偏光を照射して励起子のバレー分極状態を作ったあと、励起子を構成する電子と正孔は再結合して発光します。これらのデータは、その発光の右回りと左回りの円偏光成分の比と、時間分解分光法と呼ばれる方法で計測した発光の持続時間から求めました。黄色い帯は、理論的に推定されたバレー分極状態の保持時間の温度依存性を示します。バレー分極状態の保持時間が温度とともに短縮するという実験結果が、理論的に良く再現されていることがわかります。

今回研究グループは、理論的な検討にあたって、原子層半導体材料に、あらかじめある程度電子が余分にドーブされている状況を考えました。実際の単層遷移金属ダイカルコゲナイド試料には、欠陥や不純物の影響により電子（または正孔）がある程度ドーブされている場合が多く、それは光学スペクトルの特徴からも確認で

きます。しかし、従来の研究では、そのような状況を考慮した解析・考察はなされていませんでした。励起子の周りに余分な電子がない状況では、励起子のバレー分極状態は、実際に実験で見積もられた時間よりもはるかに短い時間で失われてしまいます。本研究では、余分にドーピングされた電子が存在する状況では、励起子のバレー状態をひっくり返す相互作用（電子正孔交換相互作用の長距離成分と呼ばれる）がドーピングされた電子の影響で弱められることを理論的に考慮することで、実験で得られた値と温度依存性をよく再現できることを見出しました。

研究グループはさらに、上記の検討で得られたバレー分極状態が失われるメカニズムの理解に基づいて、励起子の運動量、ドーピングされた電子の密度、励起子発光の持続時間が、バレー分極状態の保持時間を伸ばして、バレー分極状態の度合い（バレー分極度）が大きくなる方向に変化するよう、単層二セレン化タングステンを多層グラフェンの上に載せた「ファンデルワールスヘテロ構造」と呼ばれる構造を作製し、バレー分極状態やその温度依存性が、このヘテロ構造化により予測した通り変化するかを調べました。その結果、実際に、励起子のバレー分極度が大幅に増強されていることが観測されました（図3、図4）。このことは、今回明らかにしたバレー分極状態の失われるメカニズムが、バレー分極状態のエンジニアリングにおける指針を与えるものであることを示すものです。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究は、一度作った励起子のバレー状態（電子の波の回転の情報）が失われてしまうメカニズムを明らかにしました。この成果によって、単層遷移金属ダイカルコゲナイドを用いたオプトバレートロニクスの実現に向けて、大きな課題の1つを解明したといえます。また、励起子のバレー分極状態の支配要因を特定できたため、原子層材料を他の原子層材料に重ねたヘテロ構造の作製というマテリアルエンジニアリング（材料工学）により、実際にバレー分極をある程度制御できることもわかりました。したがって、今回の成果は、2次元原子層半導体の光物性について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、オプトバレートロニクスの実現に向けて、材料設計についての工学的な指針を与えるものでもあります。将来的には、高速・省エネルギー光情報デバイスの実現にも繋がると期待されます。

### 4. 今後の予定

本研究では、様々な種類の励起子（中性の励起子、荷電励起子、光と直接相互作用しない励起子など）の中でも、もっとも基本的な、光とよく相互作用する中性の励起子について、電子の波の情報（バレー分極状態）が失われるメカニズムが明らかにしました。今後は、本研究成果を基礎として、他の様々な種類の励起子についても、バレーの情報が失われる時間やそのメカニズムを明らかにし、原子層材料におけるバレー光物性についてさらに包括的な理解を得るための研究を引き続き進めていく予定です。長期的には、最終的にオプトバレートロニクスを実現するために、情報処理を行うのに十分な時間保持できる安定した励起子のバレー分極状態をどのように作り出せば良いのか、作り出したバレーの状態をどのように制御していくか、オプトバレートロニクスにとって最適な材料をどのように準備すれば良いかなどについて、材料科学・電子工学・物性物理・化学など、様々な科学技術分野の研究者との連携により、研究を進めていく予定です。

### 5. 研究プロジェクトについて

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST、及び JSPS 科研費「新学術領域（原子層科学）」、「若手研究 A」、「挑戦的萌芽」、「挑戦的研究（萌芽）」、「基盤研究 S」、公益財団法人村田学術振興財団「研究助成」の

研究課題の一環として行われました。

### <用語解説>

#### 注1) 単層遷移金属ダイカルコゲナイド

$MX_2$  ( $M=Mo, W$  など,  $X=S, Se$  など)の組成式で表される層状物質を1層分剥離したもの。自然界には多層のものだけが存在し、多層のものは以前から潤滑剤などに使われてきたが、グラフェンと同様、機械的剥離法によって基板上に単層の試料を作製することができる。多層の状態では間接ギャップ半導体(光との相互作用が弱い半導体)であるが、単層にすると直接ギャップ半導体(光と強く相互作用する半導体)になる。

#### 注2) バレー

電子のエネルギーを、電子の波の方向を向き、波長の逆数に $2\pi$ をかけた数を大きさとするベクトル(波数ベクトル)の関数として表したものをバンド構造と呼ぶ。単層遷移金属ダイカルコゲナイドのバンド構造には、電子や正孔のエネルギーが極小値を取るような非等価な波数ベクトルが2つあり、それらの波数ベクトルの周辺は、エネルギーの谷(英語で valley (バレー))のように見えるので、これをバレーと呼ぶ。電子や正孔は、2つのバレー(K, K'と呼ばれる)のうち、どちらに入るかの自由度があるので、これをバレー自由度という。単層遷移金属ダイカルコゲナイドでは、それぞれのバレーにおける電子の波の回転方向が逆向きになっており、円偏光を使ってある方向に回転する励起子を作ることは、どちらか一方のバレーだけに励起子を作ることに対応している。

#### 注3) 励起子の重心運動量

励起子を構成する電子と正孔は一体として動くので、電子と正孔の運動を、相対運動と重心運動に分けて考えることができる。励起子が動くと(重心運動量を持っていると)、励起子は運動エネルギーを持つため、その分励起子のエネルギーは大きくなる。

#### 注4) ドープ

固体に少量の不純物を添加するなどして、電子や正孔の濃度を固有の状態から増やしたり減らしたりすることを、ドープ(ドーピング)するという。また、電子が増えている場合、電子がドープされる、などという。

### <論文タイトルと著者>

タイトル: Evidence for line width and carrier screening effects on excitonic valley relaxation in 2D semiconductors

著者: Yuhei Miyauchi, Satoru Konabe, Feijiu Wang, Wenjin Zhang, Alexander Hwang, Yusuke Hasegawa, Lizhong Zhou, Shinichiro Mouri, Minglin Toh, Goki Eda, Kazunari Matsuda

掲載誌: Nature Communications DOI: 10.1038/s41467-018-04988-x

< 参考図 >

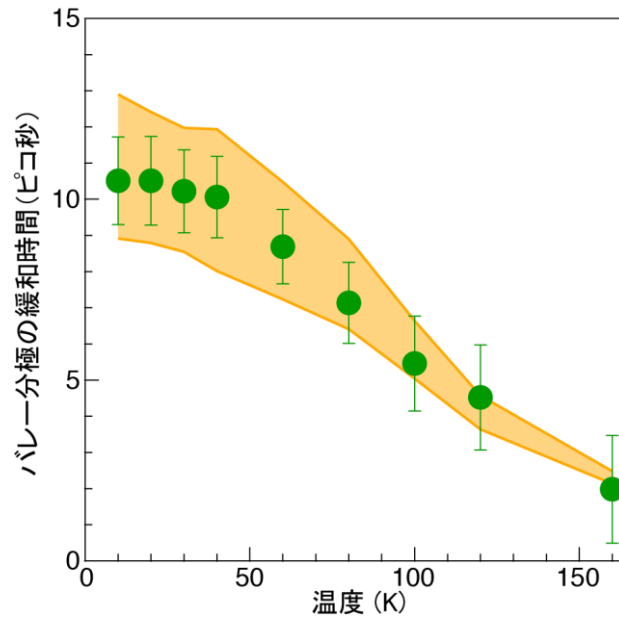


図 2. 励起子のバレー分極が失われるまでの平均時間（緩和時間）の温度依存性。緑色の丸が実験結果。オレンジ色の帯の範囲は、電子正孔交換相互作用の強さと、電子密度をフィッティングパラメータとして、理論式によりフィットした温度依存性。実験の温度変化が、理論式の与えるオレンジ色の帯で表される温度変化によってよく再現されていることがわかる。黄色い帯で示した幅があるのは、理論式への入力パラメータである励起子の運動量（実験から推定）の見積り精度による。

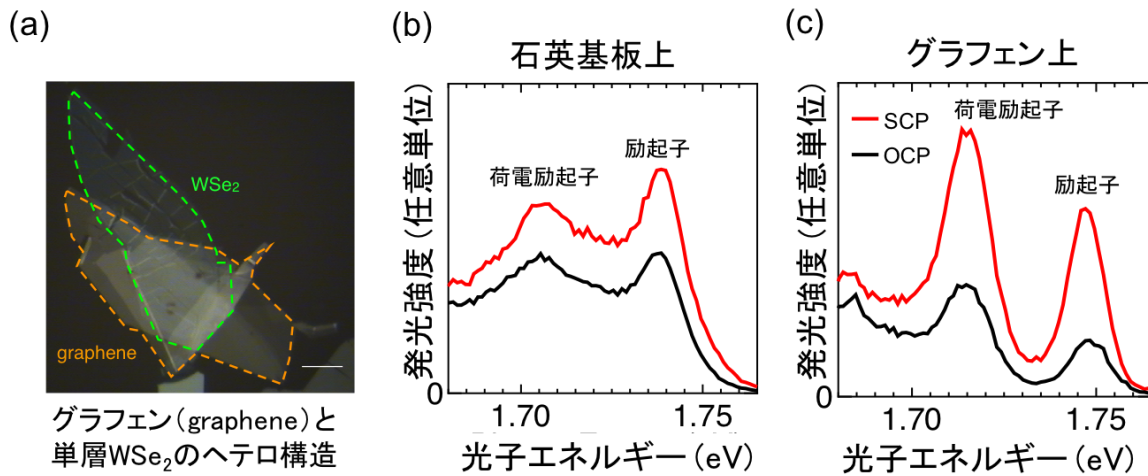


図 3. (a) グラフェン(graphene)と単層二セレン化タングステン (WSe<sub>2</sub>) を重ねたヘテロ構造の写真。(b) 石英基板上で測定した発光スペクトル。赤線 (SCP, same circular polarization) と黒線 (OCP, opposite circular polarization) は、それぞれ、照射した円偏光と同じ電場の回転方向を持つ発光の成分と、逆の回転方向を持つ発光の成分に対応する。赤線 (SCP) と黒線 (OCP) の強度の違いが大きいほど、発光が生じている間、励起子のバレー分極がよく保持されていることを示している。右側のピークが励起子の発光に対応している。左側のピークは、励起子にさらに電荷が1つ捕らえられた状態 (荷電励起子) に対応する発光のピーク。グラフェン上の単層 WSe<sub>2</sub> では荷電励起子の発光ピークの方が励起子の発光ピークよりも大きいことは、グラフェン上では、石英基板上よりも試料の電荷密度が高くなっていることを示している。

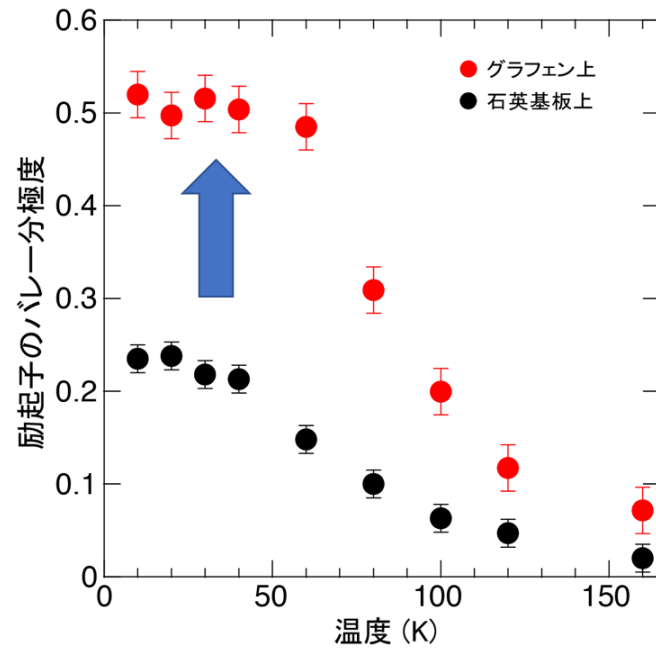


図 4. グラフェン上（赤丸）と、石英基板上（黒丸）での、励起子のパレー分極度の温度依存性。パレー分極度は、図 3 (b,c) で赤線と黒線で示した SCP と OCP の発光強度比から求められる。発光強度比が 1:1 であれば、パレー分極度は 0 となり、SCP の発光のみが観測される場合に、1 となる。グラフェン上では、パレー分極度がより 1 に近づいており、石英基板上では 50K 以下の低温でしか観測できないパレー分極度を、グラフェン上では、100K 付近の温度でも実現できていることがわかる。