

別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Growth, fabrication, and optical properties of high-quality two-dimensional van der Waals heterostructures
(高品質原子層ヘテロ積層構造の合成・創成とその光学特性の研究)

氏 名 岡田 光博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 WS_2 , MoS_2 をはじめとする原子層遷移金属ダイカルコゲナイド(Transition metal dichalcogenide, TMDC)並びに六方晶窒化ホウ素(Hexagonal boron nitride, hBN)をベースとした原子層ヘテロ積層の合成・創成とその光学応答について論じたものである。第一章では、TMDC、hBN ならびにこれらを用いたヘテロ積層構造の研究の背景を、その光学特性を中心に論じられている。第二章では、原子層 WS_2 の hBN 上への直接合成法とその成長メカニズムについて記述されている。第三章では、hBN 上に合成された原子層 WS_2 における励起子分子発光について記述されている。最終章では、hBN 保護された WS_2/MoS_2 ヘテロ積層構造の作成とその層間励起子発光の起源探索について述べられている。

近年、TMDC と異種の原子層を積層させた原子層ヘテロ積層構造は、その低次元性に由来する励起子支配の特異な発光特性を示すことから、低次元励起子物性の研究の場として大きな注目を集めている。一方でこれら原子層物質は、いわば「表面だけしかない」物質であり、下地となる基板の表面粗さや基板表面に存在する荷電不純物、そしてガス吸着等の影響を大きく受け、その本来の物性測定は困難であるという問題点が存在する。申請者は、この解決策として、hBN を基板ないし保護層として用いることに着目した。hBN は絶縁体の原子層物質であり、その表面は原子レベルでフラットである上に荷電不純物等も一切存在しない。このため、hBN を基板ないし保護層として用いる、すなわち TMDC/hBN, ないし hBN/TMDC/hBN ヘテロ積層構造とすることで高い品質を持った原子層物質を実現し、その本来の物性を観測できるのではないかと考えた。

申請者はまず、原子層 WS_2 を機械的剥離法によって得られた hBN に対し、化学気相成長法を用いて直接合成・その光学特性の研究を行った。合成された WS_2 は原子間力顕微鏡観察により単層であると同定した。特筆すべきはその発光特性であり、常温において WS_2

は半値幅 24 meV 程度という非常にシャープな発光ピークを示した。この値は他の基板上に合成した WS_2 のそれと比べ約半分程度の値であり、hBN 上の WS_2 が高い品質を持つことを示している。また、合成された WS_2 はその結晶方位が揃っていることが見て取れた。この詳細を調べるべく、低エネルギー電子線顕微鏡観察・回折撮影を行った結果、合成された WS_2 の結晶方位は基板の hBN の方位と相関があることが判明した。 WS_2 と hBN 間には化学結合が存在しないため、この由来は WS_2 成長初期段階において、 WS_2 の結晶核が hBN の結晶方位を感じ取っている、すなわち WS_2 と hBN 間にクリーンな界面が形成されていることが示唆される。(第二章)

続く第三章では、合成した WS_2/hBN の更なる光学特性の追求について記述されている。上述の通り、 WS_2/hBN は常温において単一ピークの発光を示したが、80 K において 4 つの成分を持つ発光スペクトルを示した。これらの由来を探るべく、励起光出力依存性、発光寿命測定等を行った結果、これらの由来は励起子、荷電励起子、荷電励起子の異状態、そして励起子分子であると同定した。 WS_2 における励起子分子発光は既に幾つか報告がなされているが、多くの場合その報告は強励起下での観測であった。一方、本研究では既報に対し最大 1/100 以下での超弱励起光出力での観測に成功した。これは hBN を基板として用いたことによる効果であり、基板表面が平坦であるゆえに励起子が効率よく拡散・衝突し弱励起下でも励起子分子生成を可能にしたと考えている。

第四章では、 WS_2/MoS_2 ヘテロ積層構造の光学特性についての研究が記述されている。 WS_2 と MoS_2 を積層させたヘテロ積層構造は Type-II バンドアライメントを取り、荷電粒子が層間にまたがった層間励起子由来の発光を示す。この層間励起子は、そのバンド構造故に複数の由来があり、多様な性質を持った層間励起子が生成しうるがその発光はブロードで個々のピークが融合しており、その由来の同定は困難であった。申請者は hBN 保護により発光のブロードニングを抑え、各発光ピークの分離・由来同定が可能ではないかと考えた。hBN 保護された WS_2/MoS_2 ヘテロ積層構造は、化学気相成長法並びに乾式転写法を用いて作成した。作成したヘテロ積層構造は、常温において 1.3-1.7 eV に 3 つのピークを持った新たな発光ピークを示し、励起光出力依存性等から層間励起子由来の発光と特定した。各種分光測定、並びに第一原理計算によるバンド構造・吸収スペクトル・結合状態密度の計算と実験結果との比較の結果、3 つの層間励起子の発光は MoS_2 K 点 \rightarrow WS_2 K 点(直接遷移)、 MoS_2/WS_2 Q 点 \rightarrow MoS_2/WS_2 Γ 点(間接遷移)、そして MoS_2 K 点 \rightarrow MoS_2/WS_2 Γ 点(間接遷移)の 3 つの遷移であると同定に成功した。

以上により、hBN を用いた高品質原子層ヘテロ積層構造の作成法を確立し、各光学特性の評価を通してその高い品質・物性探索に対する有用性を示すことが出来た。本研究で得られた知見は、hBN が今後の原子層の物性探索におけるキーファクターであることを強く示している。