# ねじれヘテロ2層遷移金属カルコゲナイド結晶 における光機能性の研究

鈴木 剛\*

## **Optical Properties of Twisted Hetero-structural Bilayer Transition Metal Dichalcogenides**

# Takeshi SUZUKI\*

We study the optical properties of twisted hetero-structural bilayer transition metal dichalcogenides (TMDC) using time- and angle-resolved photoemission spectroscopy. To resonantly excite the exciton transitions, we develop the wavelength-tunable excitation system by employing optical parametric amplifiers. The performances are tested by measuring HOPG and BiSe<sub>3</sub>. Bilayer TMDCs are also successfully synthesized using the scotch tape method.

#### 1. 研究背景と目的

単層の遷移金属カルコゲナイド(TMDC)結晶は、電荷・スピンに次ぐバレーという第3の自由度を持つ半導体であり、 新しい制御性を備えた次世代の光・電子デバイス素子として注目されている(1)。さらに、近年の薄膜作製技術の飛躍的 な進歩により、層数のみならず層間のねじれ角制御が可能となり、より多様なバンド構造・電子状態の発現と、それに伴 う多彩な機能性の実現に成功している。本研究では、ねじれ2層TMDC物質を対象として、その光励起後のキャリアダイ ナミクスを時間分解光電子分光法により解明し、光機能性についての新たな知見を与えていくことを目的とした。特に、 準結晶ねじれ2層グラフェンで実証したように(2)、運動量空間におけるキャリア分布をフェムト秒の時間分解能で時々 刻々追跡していくことで、ねじれ角が果たす光機能性への役割を解明していくことを目指した。

#### 2. 研究方法

まず、励起光源である、可視から近赤外光源まで波長可変な光源開発を行った。図1に示すように1200-2500 nm (0.5 - 1.0 eV)の長波長領域は、光パラメトリック増幅器 (OPA)からのシグナルとアイドラーにより網羅した。受け入れ研究施設で保有している OPA では、これまで結晶素子である b-BaB<sub>2</sub>04 がパルス幅に対して最適化されていなかったので、適

切な厚みと方向のものに変えることで、変換効率を向上させ、よ り強い励起光源を得ることができた。一方、短波長側の600-1000 nm (1.2 - 2.0 eV) は、0PA から得られたシグナルとアイドラー の光源から BBO 結晶を用いて2倍波発生させることにより網羅す ることが可能になる。

次に、応募者らがすでに立ち上げた、時間分解光電子分光測定 装置に上記の励起光源を導入した。特に赤外領域ではビームが見 えないために光学調整が困難であったが、簡易的にはパワーメー タにより追跡し、詳しいビーム形状などは、焦電式カメラを用い て測定・診断した。シグナルとアイドラーで別々の光路を設けて 切り替え可能にし、光路差がなるべく付かないように設計した。

測定試料である、ねじれ2層 TMDC 結晶はスコッチテープによ 0 ┣ 1 る Si 基板への転写法により作成した。結晶の組成と組み合わせ、 0.5 さらにねじれ角により様々な試料を作成することができた。特に 光電子測定では、均一な表面状態が必要となるが、測定前に超高 図1本研 真空チャンバーで通電加熱することで、不純物などを除去できることを確認した。



2024年3月7日 受理 \*豊田理研スカラー 東京大学物性研究所

### 3. 研究結果と考察

本研究の測定に先立ち、2で立ち上げた波長可変励起光 源を用いた時間分解光電子分校装置の性能を評価するため に、標準試料である高配向性熱分解グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG)とBi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>を対象として測 定を実施した。HOPGのバンド構造では、ディラックバ ンドと呼ばれる特徴的な線形分散を示すが、第一ブリル アン帯の端に存在するため、例えば、6 eVのレーザー光 電子分光測定では観測することができない。しかしなが ら、本研究で開発した高次高調波レーザーでは21.7 eVと いう高い光子エネルギーを使うので、容易に観測するこ とができる。図2に時間分解光電子分光により測定した光 励起後のエネルギー運動量(*E-k*)マップを、光励起前後で の差分画像として示す。励起光源としては2400 nm(0.5 eV)と1200 nm(1.0 eV)中心のパルスを用いて、それぞれ図 2(a)と2(b)に対応する。結果を見てわかるように、励起後



図2 励起波長2400 nm (a) と1200 nm (b) を用いたHOPGにおける エネルギー・運動量マップ.光励起前後の差分画像として示して いる.

の電子の最大運動エネルギーが入射する励起光源のエネルギーの半分に相当するという、ディラックバンドに特徴的な振る舞いが観測された。すなわち、2400(1200) nmの励起ではディラック点から0.25(0.5) eV高いエネルギー準位まで励起キャリアが分布する様子が観測された。

次に、Bi2Se3について測定を実施した。Bi2Se3はトポロジカル絶縁体であり、表面状態として金属的なディラック分散 を有するが、運動量とスピンがロックされた性質を持つために後方散乱が劇的に抑制され、将来のスピントロニクス・エ レクトロニクス材料の候補物質として注目されている。光電子分光測定は表面敏感な手法であるためにバルク状態と表面 状態の電子を切り分けて測定することができ、さらに時間分解測定することで、励起後の散乱過程について追跡すること が可能になる。本研究では励起波長を1200から2400 nm まで変化させ、バルクと表面状態を切り分けて観測することで その違いについて研究した。その結果、バルク状態のダイナミクスは励起波長に依存せず、いずれも比較的長い緩和時間 を維持することが明らかになった(3)。

そして、遷移金属カルコゲナイド物質の測定を実施した。まず、これまで十分研究結果もあり運動量空間での同定が比較的容易な、ねじれ角0の2層WSe<sub>2</sub>を対象とした。ヘリウム放電管により明瞭なバンド分散が観測されたことから、上記の作成方法により大面積で均一な試料を作ることに成功し、かつ、通電加熱法により不純物除去が可能であることを確認した。A励起子の共鳴波長(エネルギー)が約810 nm(1.52 eV)であることが分かっているので、本研究により使用可能となった励起波長を用いて時間分解光電子分光法が実施可能であることを確認した。

#### 4. まとめと今後の展望

本研究により可視光から中赤外領域まで幅広い励起光源を用いて高次高調波レーザー光電子分光測定を行うことが可能になり、測定試料の作成にも成功した。今後、励起波長依存性や詳細なダイナミクス計測を行っていく。さらに、ねじれ角をつけて上層と下層で異なる運動量空間に伝導体と価電子帯を持つ半導体の光応答について調べていく。そして組成を変えた MoS<sub>2</sub>や MoSe<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>などに研究を展開していき、それぞれのキャリアダイナミクスの相違点などについて詳細に調べていく。

#### REFERENCES

- 1) S. Manzeli, et al., Nat. Rev. Mater., 2 (2017) 17033.
- 2) T. Suzuki, et al., ACS Nano, 13 (2019) 11981.
- 3) T. Suzuki, et al., arXiv:2402.13460.