

修士学位論文

Nbドーブ^oWS₂の合成と光学的性質

指導教授 宮田 耕充 准教授

平成 29 年 2 月 16 日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 物理学 専攻

学修番号 15879309

氏名 佐々木 将悟

目 次

1 序論

- 1.1 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) の基礎特性
 - 1.1.1 TMDC の電子構造
 - 1.1.2 TMDC の光学特性
 - 1.1.3 TMDC への欠陥導入
 - 1.1.4 TMDC へのドーピングの効果
- 1.2 TMDC の合成法
 - 1.2.1 機械的剥離法
 - 1.2.2 物理気相輸送法 (PVT 法)
 - 1.2.3 化学気相輸送法 (CVT 法)
 - 1.2.4 化学気相成長法 (CVD 法)
- 1.3 本研究の目的

2 評価手法

- 2.1 光学顕微鏡および蛍光顕微鏡観察
- 2.2 発光分光
- 2.3 ラマン分光
- 2.4 反射分光
- 2.5 発光の励起光強度依存性測定
- 2.6 時間分解発光分光
- 2.7 原子間力顕微鏡 (AFM)
- 2.8 走査透過型電子顕微鏡 (STEM)

3 ハライドアシスト CVD 法による Nb ドープ WS_2 の合成

- 3.1 実験
 - 3.1.1 WS_2 のハライドアシスト CVD 法による合成
 - 3.1.2 Nb ドープ WS_2 のハライドアシスト CVD 法による合成
- 3.2 結果・考察
 - 3.2.1 WS_2 のハライドアシスト CVD 法による合成
 - 3.2.2 Nb ドープ WS_2 のハライドアシスト CVD 法による合成
 - 3.2.3 ドープ率の異なる Nb ドープ WS_2 ヘテロ構造の合成
 - 3.2.4 Nb ドープ WS_2 の STEM 観察
 - 3.2.5 Nb ドープ WS_2 の発光・ラマン分光測定
 - 3.2.6 Nb ドープ WS_2 のラマンスペクトル

3.2.7 Nb ドープ WS_2 の反射分光測定

3.2.8 SiO_2/Si 上 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルの励起光強度依存性

3.2.9 hBN 上 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルの励起光強度依存性

3.2.10 hBN 上 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルの温度依存性

3.2.11 hBN 上 Nb ドープ WS_2 の時間分解発光分光測定

3.3 結論

4 謝辞

5 参考文献

1 序論

1.1 遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) の基礎特性

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC : Transition Metal DiChalcogenides) は、遷移金属とカルコゲン原子によって構成される物質であり、その大半がグラファイトや六方晶窒化ホウ素 (hBN : hexagonal Boron Nitride) と同様の層状物質である^[1,2]。グラファイトや hBN と同様に、単層のみを作製することが可能であり、薄層化することでその物性を大きく変えることができる。2次元材料はその次元性に由来して物性変調の幅が広く、様々な応用が期待されている。グラファイトの単層であるグラフェンは、線形な分散関係を持つことに由来してユニークな電子物性や光学特性を持つ^[3-5]。しかし、エネルギーギャップを持たないためその応用には制限があり、2次元材料の応用には半導体材料が求められている。TMDC はその組成および構造により、単層で金属や可視光から近赤外領域のエネルギーギャップを持つ半導体となる。さらに、その次元性により強い光学応答性や特異なスピンバレー物性を持ち、新たなフォトンクス・オプトエレクトロニクス材料として期待されている^[2,6]。グラフェンがゼロギャップ半導体のため技術的応用が困難である現在、TMDC はその特性から様々な分野への応用が期待されている。

TMDC の組成式は MX_2 (M : 遷移金属、X : カルコゲン原子) で表され、4~7 族の TMDC では主に層状構造を持つ。一方で 8~10 族 TMDC では、基本的には層状構造を持たないことが知られている^[2]。

層状構造を持つ TMDC では、遷移金属の層がカルコゲンの層に挟まれた構造が 1 層に対応し、1 層あたりの厚みが 6~7 Å である。層内において遷移金属とカルコゲンは、共有結合によって結びついている。一方で各層は弱いファンデルワールス力によって結びついているため、層表面に沿って容易にへき開することができ、薄層を得ることができる。

遷移金属およびカルコゲンの酸化状態はそれぞれ +4 と -2 であり、遷移金属が TMDC の結合状態を充填するために、4 つの電子を供給する。層表面はカルコゲン原子の孤立電子対 (非共有電子対) によって終端されており、ダングリングボンドが存在しない。そのため、周囲の環境との反応性が低くなり、層が安定的に存在することができる。面内において遷移金属間 M-M のボンド長は、遷移金属とカルコゲンのイオンサイズに依存しており 3.15~4.03 Å である。この値は、遷移金属の固体におけるボンド長よりも 15~25% 程度大きく、TMDC において d 軌道のエネルギー的・空間的な重なりが制限されていることを示唆している。

図 1.1(b, c)に示すように、TMDC における遷移金属とカルコゲンの配置には、三角プリズム型と正八面体型の 2 種類が存在する^[2]。どちらの配置になるかは、M-X 間結合のイオン性に大きく依存する。結合のイオン性が大きい場合には、中心の M に結合する上下の X 原子間の斥力が大きくなり、正八面体型配置となる。一方で、共有結合性

が大きい場合には、三角プリズム型配置となる。このため、一般には 4 族 (Ti, Zr, Hf) 化合物は主に正八面体型配置を、6 族 (Mo, W) 化合物は三角プリズム型配置を持ち、5 族 (Nb, Ta) はどちらの配置もとる。単層においてこの 2 種類の原子配置があることに加え、複数の積層タイプがあるため、グラファイトとは対照的に、TMDC は多くの構造を持つ。TMDC において一般的な構造は、1T (ユニットセルあたり 1 層の三方晶系構造)、2H (ユニットセルあたり 2 層の六方晶系構造)、3R (ユニットセルあたり 3 層の菱面体晶系) がある。1 種類の TMDC においても、例えば三角プリズム型配置の MoS_2 では、天然鉱石には 2H 構造が一般的にみられるが、合成した試料には 3R 構造がみられる。

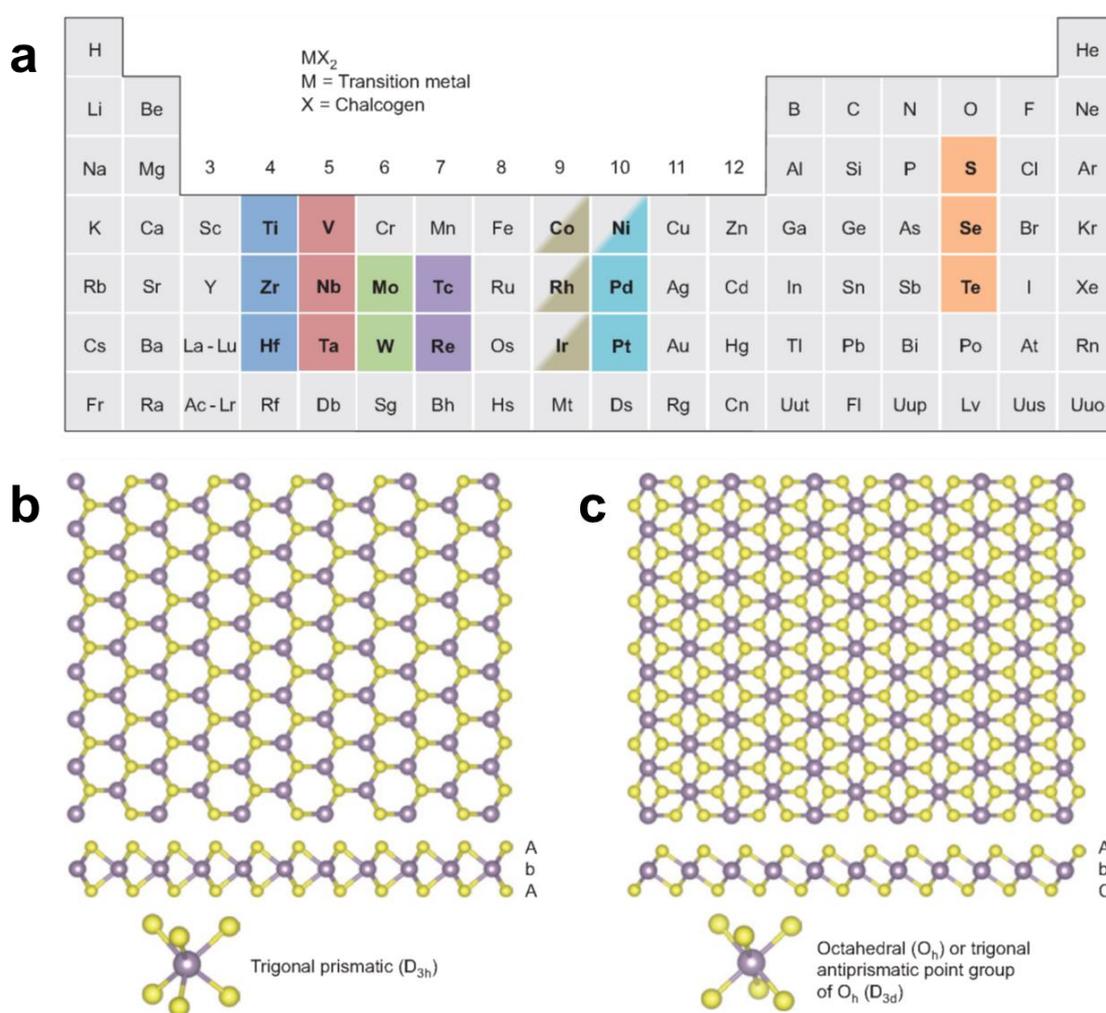


図 1.1 (a) 遷移金属とカルコゲン (b) 三角プリズム型配置、および (c) 正八面体型配置の構造モデル。紫色の球が遷移金属、黄色の球がカルコゲン原子をそれぞれ表している。[2]

1.1.1 TMDC の電子構造

TMDC における電子構造は遷移金属の配位と、d 電子の数に強く依存する。これは

1H 相および 1T 相のどちらにおいても、M-X 結合のつくる結合性 (σ)・反結合性 (σ^*) バンドのギャップ間に、非結合性 d バンドが存在するためである。正八面体型配置では、d 軌道が d_{z^2}, x^2-y^2 軌道と d_{yz}, xz, xy 軌道に縮退をし、d 電子の受け入れを可能にする。一方で、三角プリズム型配置では、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}, xy$ 軌道、および d_{xz}, yz 軌道に分かれ、 d_{z^2} 軌道と $d_{x^2-y^2}, xy$ 軌道では、およそ 1 eV のエネルギーギャップがある。TMDC における様々な電子物性は、4 族から 10 族までの、非結合性軌道である d バンドの充填率の違いによるものである。2H-NbSe₂ や 1T-ReS₂ のように、軌道が部分的に充填されている場合は、金属的な伝導性を示す。また、1T-HfS₂ や 2H-MoS₂、1T-PtS₂ のように、軌道が完全に充填されている場合は、半導体となる。カルコゲン原子が電子構造に与える影響は、遷移金属に比べて小さいが、カルコゲンの原子番号が大きくなるほど、d バンドのブロードニングやバンドギャップの減少が起きる傾向が確認されている。例えば、2H-MoS₂、2H-MoSe₂、2H-MoTe₂ のバンドギャップを比較すると、1.3 eV から 1.0 eV へと減少することが確認されている。

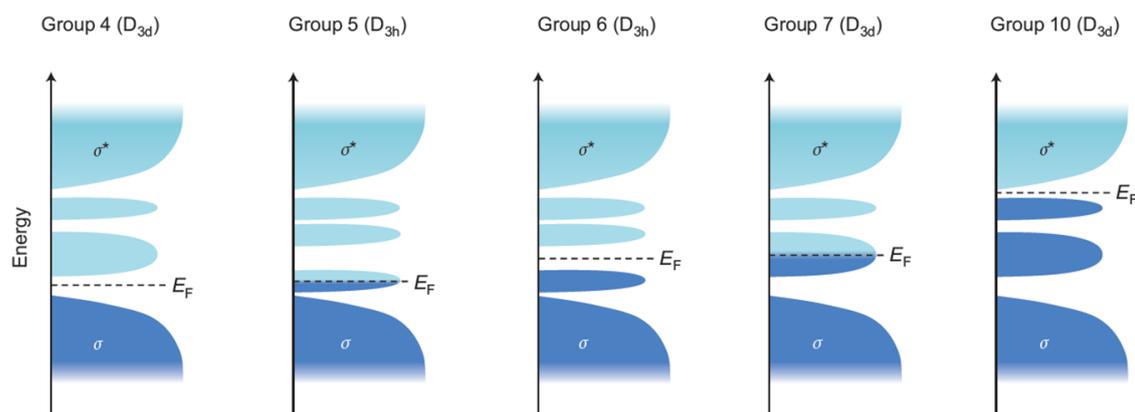


図 1.2 TMDC の電子状態図。[2]

TMDC を形成するにあたり、どちらの相になるかは、遷移金属の d 電子数に依存する。4 族 TMDC (d^0) では、すべての TMDC が正八面体構造をとり、5 族 TMDC (d^1) では正八面体構造、三角プリズム構造のどちらも見られる。6 族 TMDC (d^2) では主に三角プリズム構造であり、7 族 TMDC (d^3) では一般的に歪んだ正八面体構造である。10 族 TMDC (d^6) では、すべて正八面体構造である。

また、バルクから単層化することで、層間相互作用の変化、量子閉じ込め効果、原子の対称性の変化などにより、TMDC の電子状態は劇的に変化する。この効果は特に半導体 TMDC でよく報告されている。

6 族 TMDC の三角プリズム型配置を持つ MoS₂ における、第一原理密度汎関数法によるバルクおよび数層から単層のバンド構造の計算結果を図 1.3 に示す。バルクは、 Γ 点での価電子帯最大値 (VBM : Valence Band Maximum) と Γ -K 間対称線の間接点での伝導帯最小値 (CBM : Conduction Band Minimum) によって、およそ 1 eV 程度のバ

バンドギャップを持つ間接遷移半導体である。対照的に、単層はK点に VBM と CBM がある直接遷移半導体である。このバルクから単層にした際の、バンドギャップの間接遷移 - 直接遷移の移り変わりは、量子閉じ込め効果によるものである。単層化に伴ってバンドギャップが直接遷移に変わること、光学特性は大きく変化する。例えば多層においては弱い発光しか観測されなかった MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 が、単層において強く発光するようになる。一般的に単層 6 族 TMDC のバンドギャップは、バルクに比べて 50% 程度大きくなる。

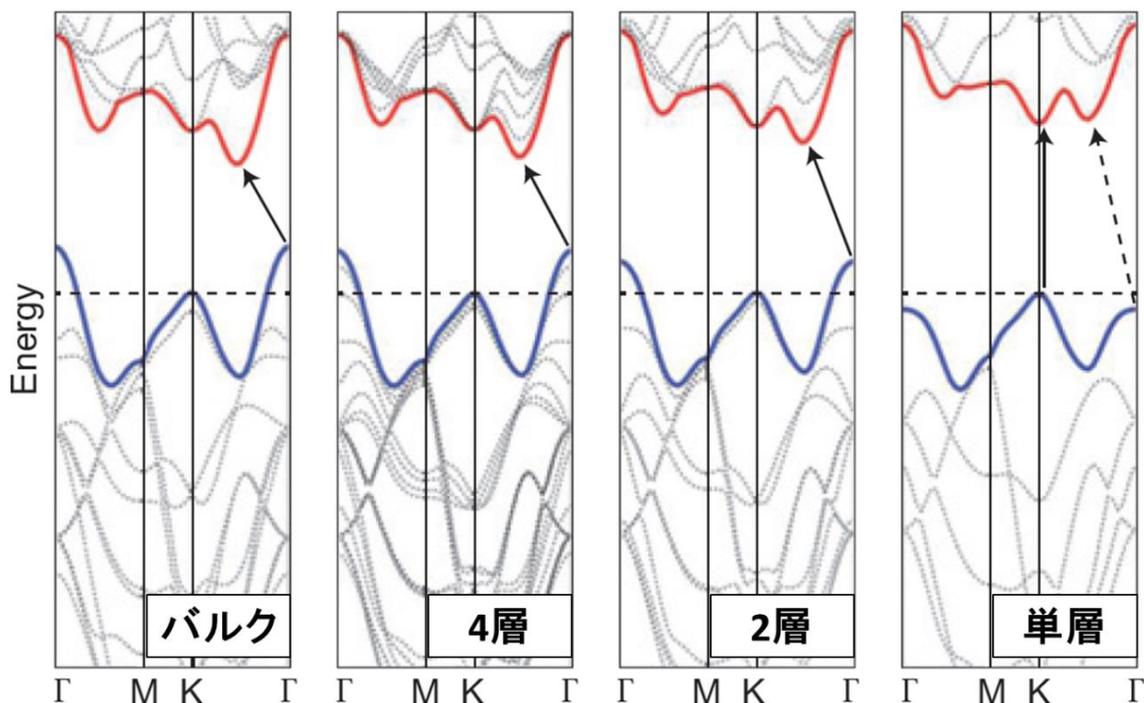


図 1.3 三角プリズム型配置 MoS_2 のバルク、数層および単層のバンド構造。^[2]

単層化による物性変化は、量子閉じ込め効果による電子バンドの変化だけではない。理論的な計算によると、6 族 TMDC において電子スピンとバレーのカップリングした興味深い物理が明らかにされている^[2,7]。結晶中の電子において、バレーの量子数と電子の運動量は密接に関係している。バレーの自由度を利用することができれば、スピントロニクスやエレクトロニクスにおいて、スピンや電子の自由度を利用しているのと同様に、バレーを用いた情報の操作が可能になる。以下に示すように、単層 6 族 TMDC は反転対称性の破れとスピン - 軌道相互作用によって、バレーと電子のスピンに相関がある。そのため円偏光を用いることで、特定のバレーの電子を選択的に励起することができる。

図 1.4 に単層 6 族 TMDC の第一ブリルアンゾーン内の運動量 - エネルギー分散の略図を示す。第一ブリルアンゾーンの角に、運動量の等価な 2 つの K 、 $-K(K')$ バレーがある。各バレーにおいて、価電子帯はスピン - 軌道相互作用によって分裂している。時

間反転対称性を満たすためには、異なるバレーにおいてスピン分裂は反対であることが要求される。すなわち、図 1.4 に示したように K 、 $-K(K')$ バレーの価電子帯のスピン分裂は逆の状況になっていなければならない。このことは、スピンとバレーの自由度が結びついたユニークな状況を実現する。バンド端の特定のスピンをもった電子を、右回り円偏光によって励起するとき、 K バレーの電子のみが励起される。また励起された電子が基底状態に緩和するとき、右回り円偏光の光が出てくる。これはバレー分極の実現および、前述の過程でのバレー分極の保存を意味している。近年、このバレー分極の実現および、バレー分極の保存は単層 MoS_2 において実験的に確かめられている^[8-10]。また、バレー分極を制御・検知する方法は光だけではなく、電場による制御・検知も可能である^[7,11]。これは、エレクトロニクス、スピントロニクスに続く、新たなバレートロニクスとして注目されている。

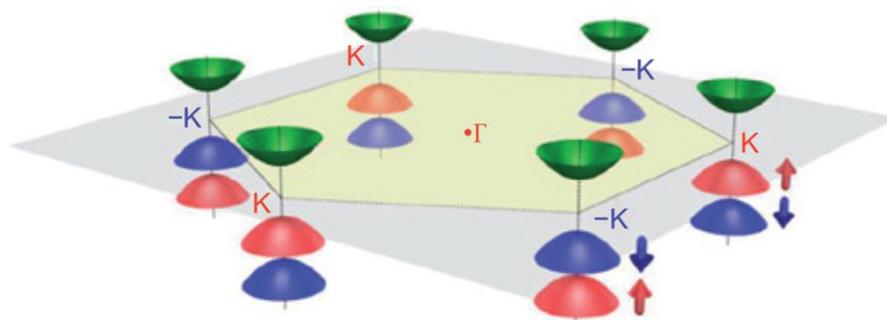


図 1.4 単層 6 族 TMDC の第一ブリルアンゾーン内での運動量 - エネルギー分散の略図。価電子帯はスピン - 軌道相互作用により分裂しており、赤色の面はアップスピン電子における価電子帯の最大値をとるバンドを意味する。青色の面はダウンスピン電子における価電子帯の最大値をとるバンドを意味する。緑色の面は伝導帯の最小値をとるバンドを意味する。^[2]

1.1.2 TMDC の光学特性

本節では特に 6 族 TMDC の光学特性について述べる。前述のとおり、6 族 TMDC では、2 層以上の多層では間接遷移半導体のため、弱い発光しか示さない。しかし、単層においては直接遷移半導体となり、非常に強い発光を示すことが知られている（図 1.5(a)）^[12]。この発光増強の起源は、量子閉じ込め効果による電子構造の変化、および強い励起子効果によるものである^[2,6]。

TMDC における励起子は、単層 MoS_2 における吸収測定から、その存在が示唆された。図 1.5(b) に単層 MoS_2 の 10 K での吸収スペクトルを示す^[12]。励起子効果が存在しない場合、2 次元材料における吸収は、2 次元材料における電子状態密度と、放物線のバンド端近傍での遷移に由来する、階段関数（ステップ関数）によって特徴づけられる

はずである。しかし、得られた吸収スペクトルでは、2つの鋭いピークが確認されており、励起子共鳴に関するピークが観測されている。加えて、理論的な計算によると、単層 TMDC における励起子の束縛エネルギーが 0.5~1 eV 程度（励起子有効ボーア半径がおよそ 1 nm に相当）^[6,13-17]と、GaAs 系と比較して非常に大きくなることが予測されている。表 1.1 に示したように最近の光学測定および走査トンネル分光によると、いくつかのばらつきはあるものの、非常に大きな励起子束縛エネルギーを持つことが実験的に示されている。

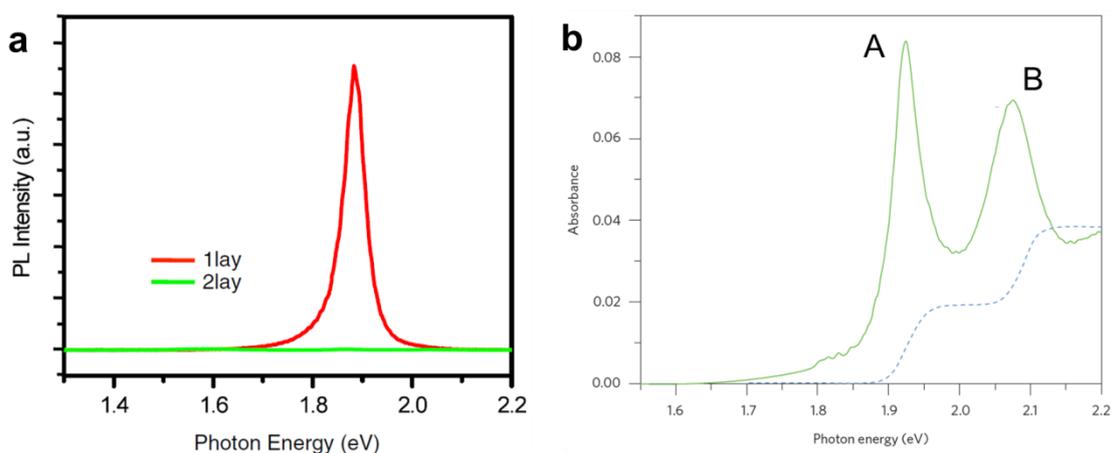


図 1.5 (a) 室温における単層および2層 MoS₂の発光スペクトル。^[12] (b) 10 Kにおける単層 MoS₂の光吸収スペクトル。緑の実線は吸収スペクトルを、青の点線は励起子効果のない場合に予測される吸収スペクトル。A, B ピークはスピン - 軌道相互作用により分裂した、2つの価電子帯それぞれからの励起子共鳴による吸収ピーク。^[6]

	光学ギャップ (eV)	励起子束縛エネルギー (eV)
MoS ₂	2	0.55 or 0.9(Th.) 0.2 or 0.4(Exp.)
MoSe ₂	1.7	0.5(Th.) 0.6(Exp.)
WS ₂	2.1	0.5(Th.) 0.4 or 0.7(Exp.)
WSe ₂	1.75	0.45(Th.) 0.4(Exp.)

表 1.1 単層 TMDC の光学ギャップと励起子束縛エネルギーの値。(Th.)は理論・計算による結果。(Exp.)は実験による結果。^[6]

この強い励起子効果は 2 次元 TMDC の光学的性質に、重要な結果をもたらす。^[6]

1つ目は、バンド間遷移から、1s 励起子準位への振動子強度の顕著な移動を引き起こすことである。1s 準位 (f_{1s}) およびバンド間遷移 (f_0) の振動子強度の比は、1s 準位のエネルギー幅 ($\Delta \sim 10$ meV) と励起子束縛エネルギー ($E_B \sim 0.5$ eV) の比、及び励起子の換算質量 ($\mu = \{(m_e^*)^{-1} + (m_h^*)^{-1}\}^{-1}$)、全質量 ($M = m_e^* + m_h^*$) から求めることができる。

$$f_{1s}/f_0 \cong 24(\mu/M)(E_B/\Delta) \cong 100$$

となり、励起子の振動子強度がバンド間遷移に比べて、100 倍程度大きくなるのがわかる。

2つ目は 1s 準位の励起子放射緩和レート Γ_{1s} が非常に大きくなる、つまり放射寿命 $\tau_{1s} = 1/\Gamma_{1s}$ が非常に小さくなることである。1s 準位の放射寿命は、振動子強度の逆数によって見積もることができる。バンド間遷移の飽和寿命が $1/\Gamma_{r0} \cong 1 \sim 10$ ns であることを考慮すると、低温において、

$$\tau_{1s} = 1/\Gamma_{1s} = (f_0/f_{1s})(1/\Gamma_{r0}) \cong 10 \sim 100$$
 ps

と見積もることができる。よりきれいな試料においては、1s 準位のエネルギー幅 Δ が小さくなるため、 f_{1s} が増強され、放射寿命はより短くなる。

以上をまとめると、励起子の束縛エネルギーが非常に大きいことに起因して、大きな振動子強度・短い放射寿命が見られ、これが 2 次元 TMDC における光学特性に重要な役割を果たしている。

また 2 次元 TMDC において、図 1.6 に示すような、荷電励起子（トリオン：電子 2 個 - ホール 1 個または、電子 1 個 - ホール 2 個の束縛状態）、励起子分子（バイエキシトン：励起子 2 個の束縛状態）など、より高次の励起子状態が観測されている^[6]。これまでの準 2 次元系に比べて、2 次元 TMDC は上記の励起子状態の束縛エネルギーが非常に大きく、室温においてもこれらの励起子状態を観測できる。これは荷電励起子を用いて、物質に吸収された光のエネルギーを電氣的に輸送したり、励起子の高温高密度な量子コヒーレント状態を生成したりと、多くの励起子を利用したアプリケーションの可能性を提示している。これらの特性から、2 次元 TMDC は励起子の基礎、応用研究に非常に適した材料である。

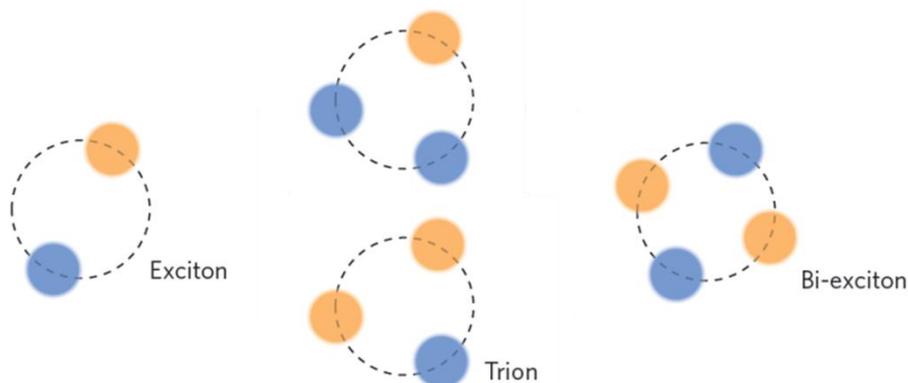


図 1.6 2次元 TMDC で確認されている励起子状態の模式図。オレンジ色がホール、青色が電子を表す。^[6]

1.1.3 TMDC への欠陥導入

これまで得られている TMDC は高品質な結晶においても、他の半導体材料と同様に、欠陥や不純物が存在し、物性に大きな影響を与えることが報告されている^[18]。原子分解能を持つ走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmittance Electron Microscope) を用いて観察すると、TMDC 試料内には図 1.7(a)に示すような多様な欠陥が存在する^[19]。欠陥や不純物が入ることで、図 1.7(b)に示すように試料内に欠陥・不純物準位が導入され^[20]、伝導特性や光学特性は大きな影響を受ける。

特に光学特性は欠陥や不純物に大きな影響を受ける。発光の半値幅は、理想的な状態であればフォノンによる散乱のみで決まるが、欠陥や不純物などの他の散乱因子が存在すると、半値幅が大きくなる。そのため、一般的には発光ピークがシャープに観測される剥離試料の方が、気相成長の試料よりも欠陥や不純物の少ない高品質な資料であると言われている。

さらに欠陥や不純物に、励起子が束縛されて発光する、束縛励起子の発光も確認されている^[21,22]。図 1.7(c)に単層剥離した MoS₂ 試料の α 線 (ヘリウム原子核) による欠陥導入前後の 77 K での発光スペクトルを示す。黒線が欠陥導入前、青線、赤線が欠陥導入後スペクトルである。X₀ は自由中性励起子由来の発光、X は荷電励起子由来の発光、X_B は欠陥に由来する束縛励起子からの発光を示している。スペクトルより、欠陥導入後に、明確に欠陥に由来する束縛励起子が確認できる。束縛励起子は、欠陥サイトに束縛され安定化しているため、自由励起子よりも 0.1~0.2 eV 程度低いエネルギーで発光が観測される。また、束縛されて安定化しているために発光寿命が長く、図 1.7(d)に示したように励起光強度を大きくすると飽和する振る舞いが確認されている。

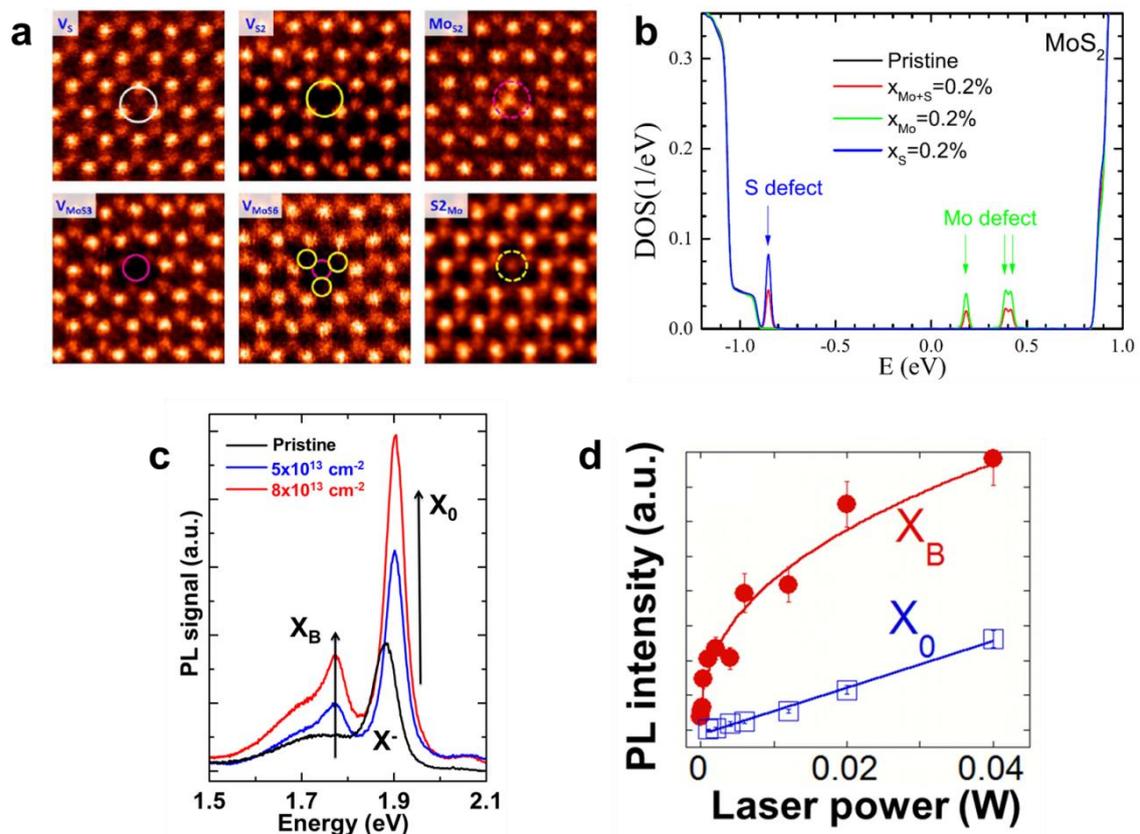


図 1.7 (a) 気相成長によって作製された MoS_2 において観測された多様な欠陥の STEM 像。^[19](b) 単一欠陥が導入された単層 MoS_2 の電子状態密度。^[20](c) 単層剥離した MoS_2 試料の α 線による欠陥導入前後の 77 K での発光スペクトル。黒線が欠陥導入前。赤、青線が欠陥導入後の発光スペクトル。赤線の方が青線に比べて欠陥密度が高い。 X_0 、 X^- 、 X_B それぞれ自由中性励起子、荷電励起子、束縛励起子。(d) 励起光強度に対する発光強度の依存性。^[21]

一方で結晶内の欠陥や不純物は、結晶の品質を低下させるだけでなく、欠陥に強く束縛された励起子が単一光子発光を示すことから、欠陥や不純物を利用した新たな量子デバイスへの応用も期待されている^[6,23-26]。図 1.8(a)に、化学気相成長法によって得られた、単層 WSe_2 の 4.2 K での束縛励起子由来の発光マップを示す。結晶内に独立した欠陥由来の発光サイトが確認できる。図 1.8(b)に示すように、こうしたサイトでは、励起子が強く欠陥に束縛されているため、自由励起子由来の発光ピークから 40~100 meV 程度低エネルギー側に、半値幅が 100 μeV 程の鋭い発光ピークを持つ。さらに、光子相関法によるアンチバンチングの観測から、この発光が単一光子発光であることが確認されている^[24]。TMDC での単一光子発光は、ダイヤモンドの窒素空孔中心などの他の固体材料からの単一光子発光と比較して、電場などによって変調しやすい、電子デバイスへ集積しやすいなどの利点がある。しかし、詳細な欠陥構造について未解明な部分が多く、欠陥構造のより良い理解は重要な課題である。

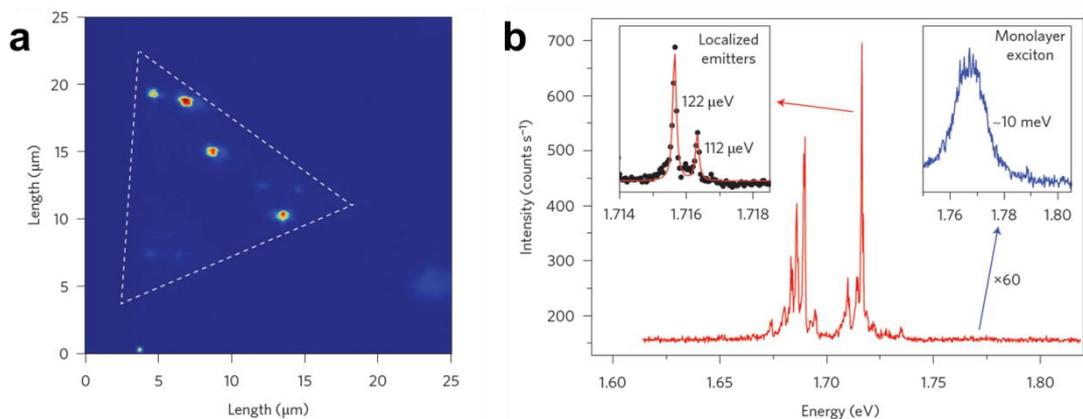


図 1.8 (a) 単層 WSe₂ の 4.2 K での束縛励起子由来の発光マップ。(b) 欠陥サイトでの発光スペクトル。左側の挿入図は、局在発光ピークの拡大図。右側の挿入図は、単層 WSe₂ の自由励起子発光ピークの拡大図。[6]

1.1.4 TMDC へのドーピングの効果

物質の特性を変えるドーピングの手法として、元素置換、化学修飾などがある。特に TMDC への元素置換効果については、理論・実験その両方から、ギャップ内への準位の導入や、バンドギャップの幅広い変調などが報告されている[27-36]。本節では、6 族 TMDC における光学特性への元素置換効果について記述する。

遷移金属やカルコゲンの同族元素の置換に関して、化学気相輸送法や化学気相成長法によって合成された Mo_{1-x}W_xS₂、MoS₂(1-x)Se_{2x} 混晶系において、発光エネルギーの連続的な変化が確認されている (図 1.9(a, b)) [29,32,36,37]。これは、密度汎関数法 (DFT) を用いた計算より、混晶における VBM と CBM の変化によるバンドギャップの連続的な変調として理解されている (図 1.9(c))。遷移金属やカルコゲンの置換において、同族元素の置換は一般的にバンドギャップの変調をもたらし、発光エネルギーが変化する。

また、混晶系におけるラマンスペクトルは、図 1.9(d)に示すようにラマンピークの強度変化とピークシフトが観測される。一部の混晶系においては、このラマンスペクトルの変化は、ランダムに混じった原子の振動を記述する MREI (Modified Random Element Isodisplacement) モデルによって説明されている[30]。

一方で 6 族以外の遷移金属元素をドーブした例は、非常に少ない。化学気相輸送法や、金属蒸着膜の硫化によって得られている Mo_{1-x}Nb_xS₂ では、6 族 TMDC に 5 族をドーブするため、ホールドーピングとなることが示されている[34,35,38]。この結果は、計算による結果と矛盾しない[27,28]。また、6 族 TMDC に 7 族の Re をドーブした Mo_{1-x}Re_xS₂ や W_{1-x}Re_xS₂ においても、伝導特性の変化が報告されている[39,40]。しかし、光学特性における他族元素の置換効果の評価は、ほとんどされておらず未解明な部分が多い。

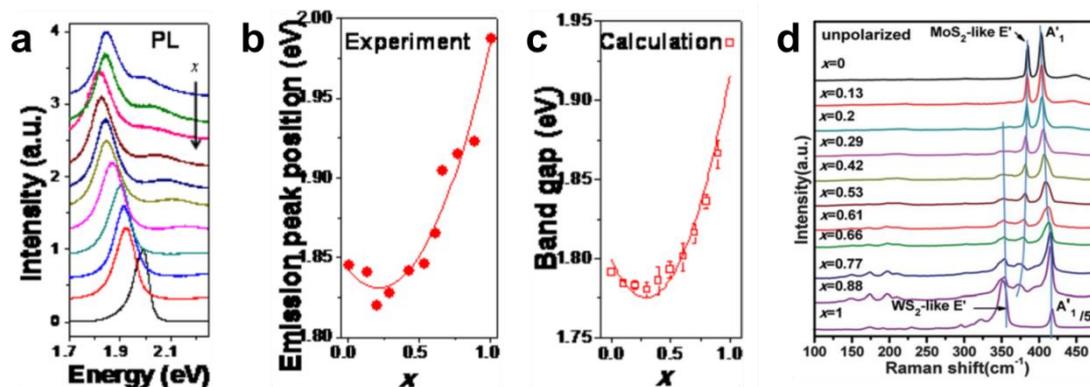


図 1.9 単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ($x=0\sim 1$) の(a) 発光スペクトル、(b) 発光エネルギー、(c) DFT 計算によるバンドギャップエネルギー。^[29] (d) 単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ($x=0\sim 1$) のラマンスペクトル。^[30]

1.2 TMDC の合成法

単層あるいは薄層の TMDC の合成・作成法として、機械的剥離法、化学気相輸送法、物理気相輸送法、および化学気相成長法が広く用いられている。以下で、それらの 4 手法について説明する。

1.2.1 機械的剥離法

機械的剥離法とは、スコッチテープを用いてバルクの層状物質を薄層剥離する手法である。一般に、バルク試料の TMDC 結晶は後述する化学気相輸送法によって作製される。層状 TMDC では、層間はファンデルワールス力で結合しているため、容易に薄層を得ることができる^[1]。

この手法は、2004 年に A.K.Geim らがグラファイトからグラフェンの単離をする際に用いた手法である^[3]。簡便な手法であることに加え、層状 TMDC を含む多くの層状物質に対して有用であることから、多く用いられる手法である。

この手法では、化学気相輸送法で得られる結晶の結晶性が高いため、ほかの合成法よりも高品質な単層試料が得られている。しかし、この手法は再現性に乏しく、効率良く単層試料を得ることが困難である。また大面積試料の確保が難しいため、一般に大量合成には不向きである。

1.2.2 物理気相輸送法 (PVT 法)

物理気相輸送法 (PVT 法 : Physical Vapor Transport 法) は、原料に目的となる物質を用い、高温下で昇華させ基板へ輸送することでバルク結晶、および薄膜を得る手法である。TMDC 合成においても、低圧での MoS_2 合成が報告されている^[41]。しかし、原料となる TMDC は、合成によく用いられる酸化物に比べると昇華しづらいため、後述する化学気相輸送法、化学気相成長法が良く用いられる。

1.2.3 化学気相輸送法 (CVT 法)

化学気相輸送法 (CVT 法 : Chemical Vapor Transport 法) は、真空に引いた管の中に原料粉末および、輸送剤となるヨウ素や臭素を封入し、700~1000°Cの高温下で温度勾配をつけ、高温側から低温側へ原料を輸送しながら単結晶成長させる手法である^[42]。この手法によって多様なバルク TMDC 結晶を得ることができ、前述した機械的剥離法と併せて単層を得るための一般的な方法である。一般にこの手法によって得られる結晶は、化学気相成長法に比べて品質が高く、この手法を用いて TMDC の持つ光学特性や伝導特性について多くの研究がなされている。また、原料比を調整することで多様な混晶系を作製することができる^[29,30,33,35,38]。しかし、この手法で得られる結晶はバルク結晶であり、大面積な単層合成には向かない。また、一般的に結晶成長にかかる時間が、化学気相成長法に比べて長い手法である。



図 1.10 CVT 法の模式図。^[42]

1.2.4 化学気相成長法 (CVD 法)

化学気相成長法 (CVD 法 : Chemical Vapor Deposition 法) は、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する手法である。原料ガスを反応させて堆積させる手法のため、一般に特別な高真空は必要としない。

この手法は、グラフェンや単層 TMDC などの二次元材料の合成と相性が良く、よく用いられる手法である。原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により薄膜を形成するため、合成時間や温度を調整することにより大面積な合成が可能であり、合成・反応温度に耐えられる基板であれば多様な基板を使用することができる。二次元材料はその物性が、ラフネスや不純物、ダングリングボンドなどの基板からの影響を大きく受けることに加え、合成においては成長基板が結晶の成長方向や品質に大きな影響を与えるため、二次元材料の合成において基板の選択ができる点で大きな利点がある^[43-45]。また原料にアルカリ金属ハロゲン化物などを用いることによって結晶成長の促進や、原料や合成条件を調整することで層数の作り分けやヘテロ構造の合成、混晶の合成が可能である^[32,46-49]。以上のように自由度が高い手法であるため、本研究でも CVD

法を用いた。

代表的な TMDC の CVD 合成の手順および、実験装置の模式図を以下に示す^[50,51]。

1. 基板 (SiO_2/Si 、サファイア、石英) 表面をエタノール、酸素プラズマ等で洗浄する。
2. 洗浄した基板を石英管の中に入れ、その上流にカルコゲン原料および、金属酸化物を配置する。
3. 石英管内を不活性ガスで満たし、ガスを流しながら、電気炉で $500\sim 900^\circ\text{C}$ 位まで加熱、反応させる。
4. 反応終了後、石英管を冷却し、基板をとりだす。

上記の方法では、石英管内に固体原料を置き加熱させることでガス原料として供給しているが、近年では有機金属を利用した MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) など、すべての原料をガスで供給する方法も発展してきている^[52]。

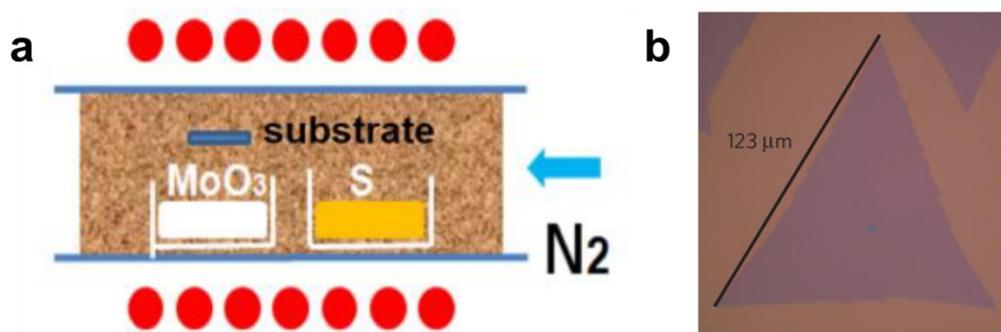


図 1.11 (a) CVD 合成のイメージ図。^[50](b) CVD により合成された単層 MoS_2 の光学顕微鏡像。

^[51]

1.3 本研究の目的

これまで述べてきたように、6 族 TMDC は単層化することで、直接遷移半導体となり発光を示す 2 次元材料となる。この発光は、2 次元性と物性に由来する大きな束縛エネルギーを持つ励起子によって理解される。荷電励起子や励起子分子など高次の励起子状態に関する研究、欠陥や不純物に束縛された束縛励起子の研究などからわかるように、6 族 TMDC は 2 次元励起子の研究において非常に理想的な材料である。これまでドーピングが励起子もたらす効果について、 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ や、 $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$ など同族元素の置換効果の研究など、多くの研究が報告されている。しかし、他族元素が励起子に及ぼす効果については、いまだ未解明な部分が多い。そこで本研究は、他族元素が励起子に及ぼす効果の解明を目的とした。本研究において、ベースとなる TMDC は、CVD 法によって容易に単層合成が可能で、単層において 400 meV 程度の励起子束縛エネルギーを持ち、強い発光を示す WS_2 に決定した。またドーパントは、これまでの先行研究から元素置換ドーパントが可能であることが報告されている 5 族元素の Nb に決定した^[53-55]。以上より、本研究では Nb ドープ WS_2 の合成を行い、光学特性における他族元素の置換

効果について解明することを目的とした。

2 評価手法

本研究において、合成された試料の形状・構造・組成・光学特性を、以下の測定法・装置を用いて観察および評価を行った。

2.1 光学顕微鏡および蛍光顕微鏡観察

合成された結晶はそのサイズが数 μm ~数十 μm のため、光学顕微鏡を用いて結晶の生成の有無を簡易的に確認した。

光学顕微鏡は、試料に光を照射して透過光や反射光、あるいは蛍光などの試料が発する光をレンズによって結像させて観察する。照射光および観察光に可視光を用いるため、簡便に観察を行うことができる。

本研究では、光学顕微鏡 (Nikon, Eclipse LV100) および蛍光顕微鏡 (Olympus, BX51, 光源: Olympus, U-HGLGPS) を用いて結晶の観察を行った。観察倍率は 10 倍、20 倍、50 倍、100 倍である。光学顕微鏡観察では白色光 (Nikon, LV-LH50PC) を結晶に照射し、反射光を CCD (Nikon, DS-Fi1) で取得することにより観察を行った。蛍光顕微鏡観察では、フィルター (Thorlabs, FES0550) を用いて結晶に青色光を照射し、結晶が発する蛍光をフィルター (OPTO-LINE, Di02-R594; Thorlabs, FGL610) を通して観察した。

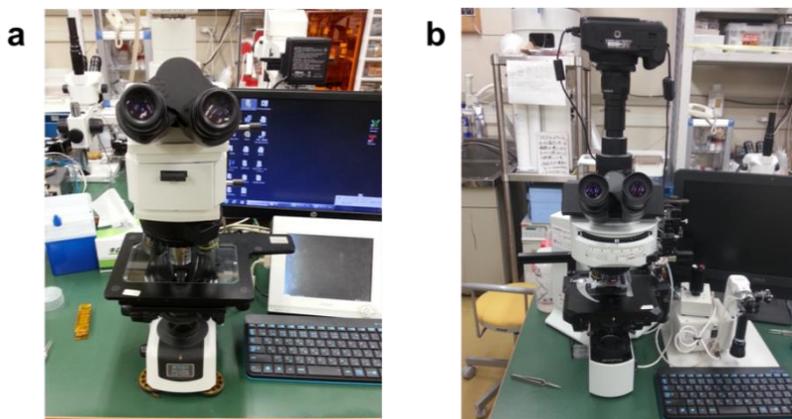


図 2.1 (a) 光学顕微鏡および (b) 蛍光顕微鏡の写真

2.2 発光分光

本研究において、試料の結晶性や光学特性を評価するために、発光分光法を用いた。

発光分光法は、試料に外部からエネルギーを与えることで光を放出させ、その発光を観測・解析する方法である。本研究では、光励起による発光であるフォトルミネッセンス (PL) を測定した。半導体では光を照射することで電子が励起され、その際に生成されたホールと電子が再結合することで発光する。本研究では、特に励起子発光を観測し、その発光エネルギーや発光ピークの形状をもとに、試料の同定や光学特性の評価を

行った。

図 2.2(a)に励起子準位を介した発光の光学遷移のモデル図を示す。励起子発光では、励起子の束縛エネルギーの分だけ、バンドギャップより小さいエネルギーでの発光を示す。欠陥や不純物由来の束縛励起子発光では、さらにその欠陥や不純物に束縛されるエネルギー分だけ発光エネルギーが小さくなる。

得られる発光スペクトルは単一の発光エネルギーではなく、ある程度の幅を持って観測される。この幅広がりには、「均一広がり」と「不均一広がり」に分けることができる。均一広がりには、各状態遷移における固有スペクトルの広がりのことである。一方、不均一広がりには、発光中心の周囲の環境が微視的に違うために、同じ状態遷移でも発光エネルギーが変化して、巨視的に発光スペクトルに生じる広がりのことである。図 2.2(b)に均一広がり、および不均一広がりモードの模式図を示す。

均一広がりには、励起状態の寿命が有限であることによって生じる自然広がりがあり、量子力学の不確定性原理に基づいてその広がりを求めることができる。

スペクトルのエネルギー幅を ΔE 、励起状態の寿命を Δt とすると

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

上式の ΔE と同じエネルギーを、周波数 $\Delta \nu$ を用いて表すと

$$\Delta E = h\Delta \nu$$

よって、

$$\Delta \nu \geq \frac{1}{2\pi\Delta t}$$

となる。このような自然幅を与えるスペクトルの式は、観測される周波数 ν 、共鳴周波数 ν_0 、励起状態の寿命 τ の逆数 $\tau^{-1} = \gamma$ で表されるローレンツ分布から求まる。そのローレンツ分布 $L(\nu)$ は

$$L(\nu) = \frac{\frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma}{2}\right)}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}$$

で表され、 $\nu = \nu_0$ を中心に半値全幅 (FWHM : Full Width Half Maximum) は

$$2|\nu - \nu_0| = \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}$$

となる。よって、自然広がりによってスペクトル幅が決定される場合、励起状態の寿命が長いほどスペクトル幅は小さくなる。

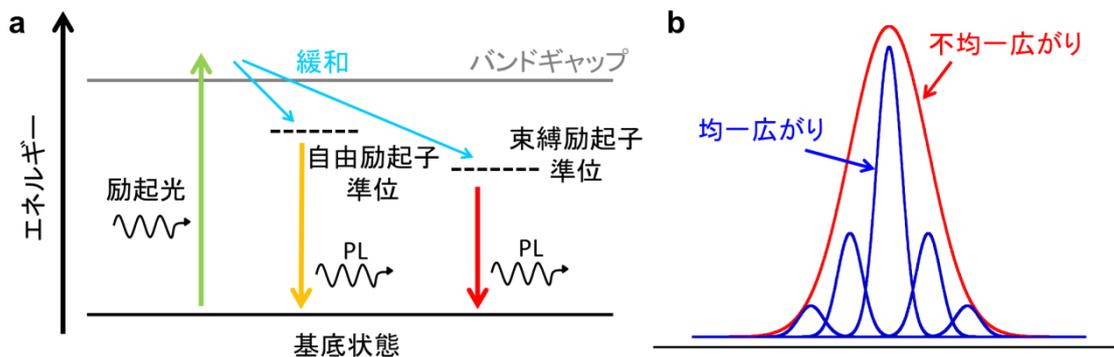


図 2.2 (a) 励起子発光の光学遷移の模式図 (b) 発光スペクトルにおける均一広がり、不均一広がり

発光スペクトルの測定には、顕微ラマン分光器 (Renishaw, inVia) を用いた。本機器では、レーザー光を試料に照射した際の発光を測定する。レーザー光は 100 倍の対物レンズを用いて、直径約 $1\ \mu\text{m}$ に集光して試料に照射する。測定は $532\ \text{nm}$ のレーザー光源を用い、 $600\ \text{本/mm}$ のグレーティングを用いた。



図 2.3 本研究で用いた顕微ラマン分光器

2.3 ラマン分光

ラマン分光は、物質に光を照射した際の散乱光であるラマン散乱光を観測・解析する方法である。物質に光が当たると、光と物質の相互作用により吸収・透過・反射などのほかに散乱という現象が起こる。散乱光には、弾性散乱によって入射光と同じ振動数をもつレイリー散乱光と、非弾性散乱によって入射光と異なった振動数をもつラマン散乱光がある。ラマン分光では、ラマン散乱光を観測し入射光と散乱光の振動数差（ラマン

シフト)を横軸にとってスペクトルを表示する。一般にラマン散乱光はレイリー散乱光に比べ、 10^{-6} 倍ほどの微弱な光である。そのため、通常はレーザーなどの単色光源を用いて測定を行う。

ラマン散乱光は、入射した光と物質との間にエネルギーの授受があるために生じる光である。入射光とラマン散乱光とのエネルギー差は、結晶中の格子や分子などの振動エネルギーと等しく、観測データの解析を行うことで物質の同定、分子構造、化学結合などの情報を得ることができる。ラマン散乱には、フォノン生成にエネルギーを使われるために入射光よりも小さい振動数を持つストークスラマン散乱と、フォノンが消滅する際にエネルギーを受け取るために入射光よりも大きい振動数を持つ反ストークスラマン散乱がある。熱平衡状態では、物質中の各振動準位の状態数はボルツマン分布に従い、基底状態の状態数の方が励起状態の状態数よりも多い。そのため、基底状態から励起状態への遷移であるストークスラマン散乱の方が、反ストークスラマン散乱よりもはるかに強度が強く、ラマンスペクトル測定ではストークスラマン散乱を主に測定して表示する。また、ストークスラマン散乱光と反ストークスラマン散乱光の強度比を測定することにより、光照射条件での試料の実質温度を評価できる。

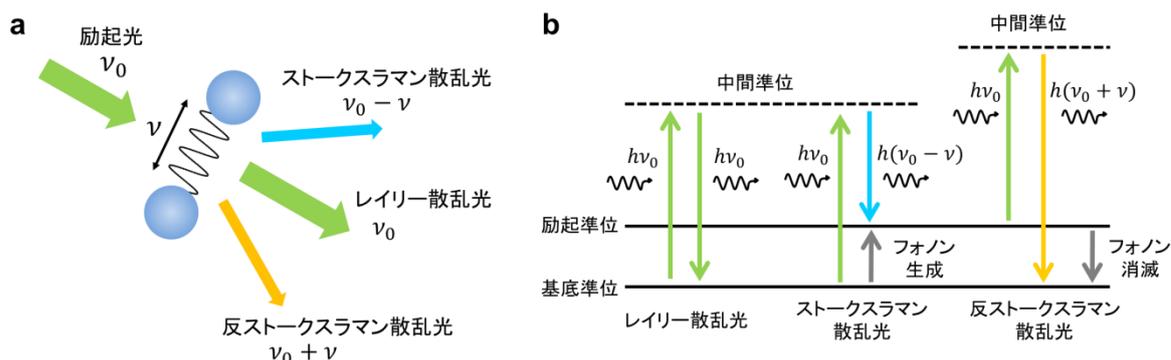


図 2.4 (a) ラマン散乱および (b) ラマン散乱における光学遷移の過程を表す模式図

ラマン散乱は、励起レーザー光のエネルギーと物質の吸収帯の比較から「非共鳴ラマン散乱」と「共鳴ラマン散乱」に分けることができる。非共鳴ラマン散乱は、励起レーザー光のエネルギーに物質の吸収帯がない場合のラマン散乱のことである。一方で、物質の吸収帯内に位置するエネルギーの励起レーザー光を使用した場合を、共鳴ラマン散乱という。共鳴ラマン散乱では、共鳴ラマン効果と呼ばれる、以下に示すような通常のラマン散乱では観測されない特徴的な現象が現れる。

- (1) ラマン散乱強度の増強が起こる
- (2) 基準振動の整数倍の振動数を持つ倍音、複数の基準振動の振動数の和や差に対応する結合音が強く観測される場合がある
- (3) 偏光解消度の値が、通常为非共鳴ラマン散乱の場合と異なる場合がある

共鳴ラマン散乱におけるラマン散乱強度の増強は、量子論によるラマン散乱強度の式から理解することができる。始状態 m から終状態 n への遷移に対応するラマン散乱強度 I_{mn} は

$$I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \nu_{mn})^4 \sum_{\rho, \sigma} |(\alpha_{\rho, \sigma})_{mn}|^2$$

$$(\alpha_{\rho, \sigma})_{mn} = \sum_{i \neq m, n} \left[\frac{\langle m | R_\sigma | i \rangle \langle i | R_\rho | n \rangle}{h(\nu_i - \nu_m - \nu_0)} + \frac{\langle m | R_\rho | i \rangle \langle i | R_\sigma | n \rangle}{h(\nu_i - \nu_n + \nu_0)} \right]$$

となる。ここで振動数 ν_0 における励起光強度を I_0 、 m, n 以外のすべての電子状態を i としている。また、 R_ρ および R_σ は、それぞれ電気双極子モーメントの ρ および σ 成分である第1項の分母において、吸収帯内のエネルギーを持つ励起光を使うとき、電子状態 i と始状態 m のエネルギー差を表す $h(\nu_i - \nu_m)$ と、励起エネルギー $h\nu_0$ の値は同程度になる。その結果、第1項の分母が非常に小さくなり、ラマンテンソルの値が非常に大きくなる。結果、ラマン散乱強度が強くなる。

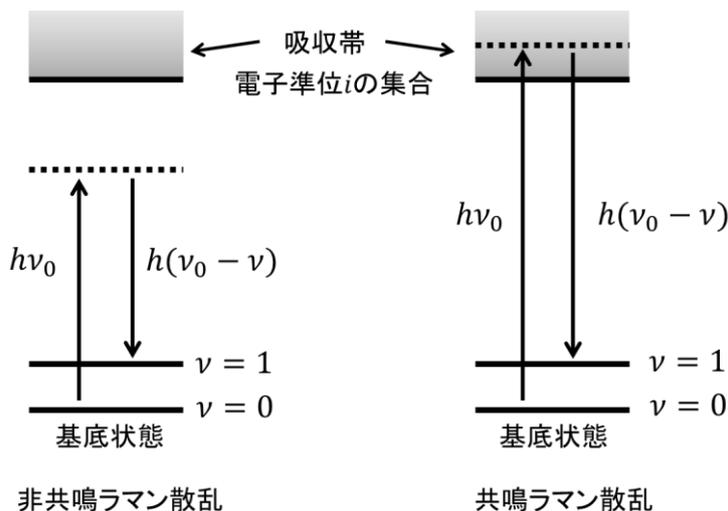


図 2.5 非共鳴および共鳴ラマン散乱のエネルギーダイアグラム

ラマンスペクトル測定には、顕微ラマン分光器 (Renishaw, inVia) (図 2.3) を用いた。本機器では、レーザー光を試料に照射した際のラマン散乱光を測定する。レーザー光は 100 倍の対物レンズを用いて、直径約 $1 \mu\text{m}$ に集光して試料に照射する。測定は 532 nm のレーザー光源を用い、 1800 本/mm のグレーティングを用いた。

ラマン分光では、物質固有のピークを観測できるため、物質の同定を行うことができる。本研究で主に用いた WS_2 のラマンモードを表 2.3 及び図 2.6 に示す。本研究では、表及び図に示したラマンモードに加えて、 WS_2 にドーピングをした際に確認された新規ピークを用いて、試料の評価を行った。

振動モード	ラマンシフト(cm ⁻¹)	ピークの由来
$E_{2g}^1 (E')$	355	面内方向の振動モード
$A_{1g} (A_1')$	417	面に垂直な方向の振動モード
2LA	352	縦音響モードフォノンによる二重共鳴ラマン

表 2.3 本研究で用いた WS₂ のラマンモード^[56]

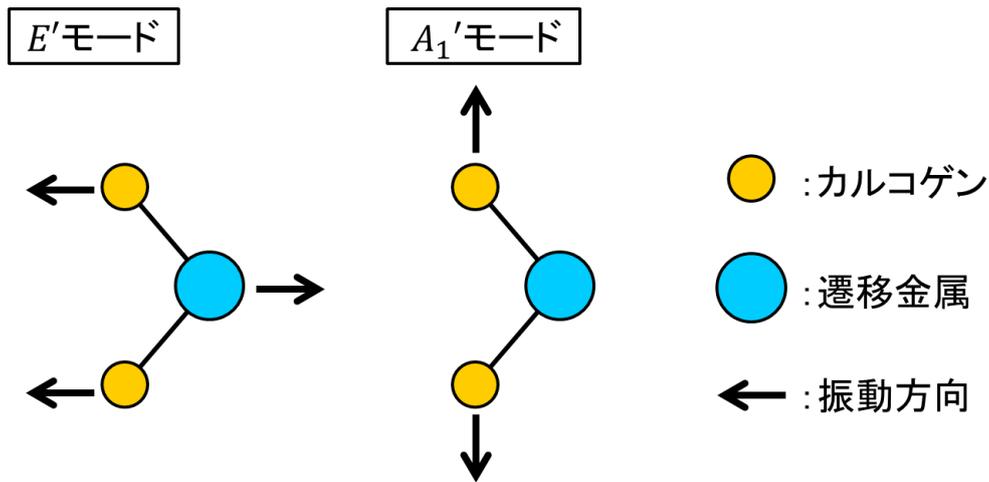


図 2.6 WS₂ のラマンモードの振動の模式図^[56]

2.4 反射分光

試料の吸光度(absorbance)を推定するために、光学顕微鏡 (Olympus, BX51)、白色 LED ランプ (Thorlabs, MCWHL2-C1) および分光器 (Ocean Optics, USB 2000+) を用いて、試料の反射スペクトルの測定を行った。装置の光学系の模式図を示す。測定は 100 倍の対物レンズおよび絞りをを用いて、白色 LED 光を集光して試料に照射し、反射してきた光を分光計で検出することで行った。試料の微分反射スペクトル (differential reflectance spectra)を得るために、試料および基板の反射スペクトル測定を行った。

試料が入射波長に対して十分に薄く、かつ基板が試料の吸収帯において、光吸収を起こさない「透明な」基板であるとき、微分反射スペクトルは次の式で定義される^[57,58]。

$$\frac{\Delta R}{R} \equiv \frac{R_{\text{sample+substrate}} - R_{\text{substrate}}}{R_{\text{substrate}}} = \frac{4}{n_{\text{substrate}}^2 - 1} A_{\text{sample}}$$

ここで、 $R_{\text{sample+substrate}}$ は基板上の試料の反射スペクトル。 $R_{\text{substrate}}$ は基板のみの反射スペクトル。 $n_{\text{substrate}}$ は基板の誘電率。 A_{sample} は試料の吸光度である。

したがって、試料および基板の反射スペクトルから、微分反射スペクトルを計算することで試料の光吸収を推定することができる。

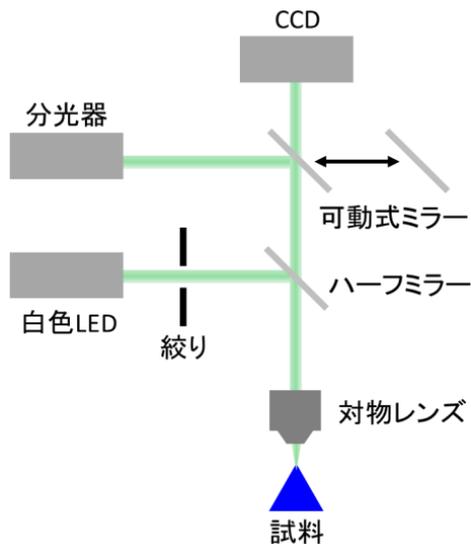


図 2.7 本研究で用いた反射分光の光学系

2.5 発光の励起光強度依存性測定

励起光の強度を変えながら、発光スペクトルを測定することで、発光の励起光強度依存性を調べた。励起光の強度変更は、レーザー光源とラマン装置への入射口の間に置いた可変型 ND フィルター (Thorlabs, NDC-50C-4M) を用いて行った。またラマン分光装置の ND フィルターの設定を固定し、ND フィルター通過後の強度と、対物レンズで集光されたレーザースポットの強度を測定することにより、試料に照射されている励起光の強度見積もりを行った。ND フィルター通過後のレーザー強度と、対物レンズで集光されたレーザー強度の測定にはパワーメーター (Thorlabs, PM100D) および検出器 (Thorlabs, S130C; Thorlabs, S170C) を用いた。発光スペクトルの測定は、なるべく励起光強度の小さいほうから行い、試料がレーザーの熱によって破損しないようにした。

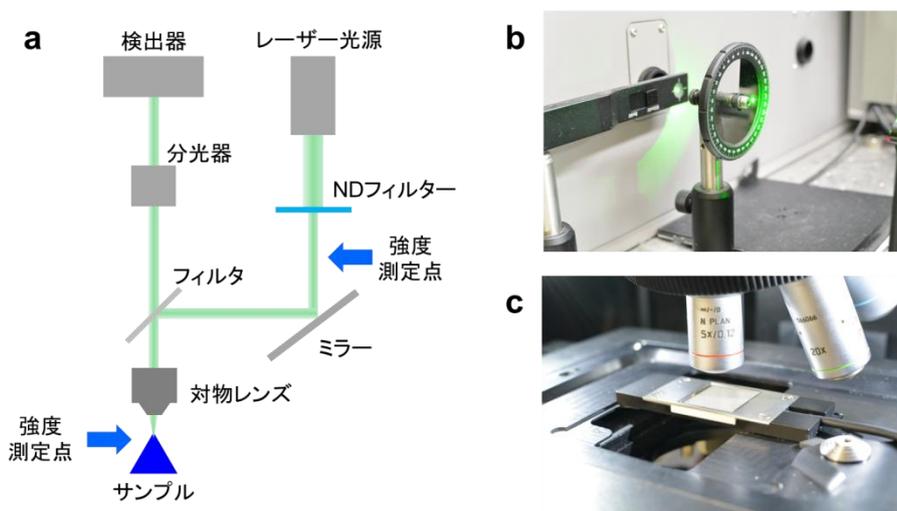


図 2.8(a)励起光強度依存性測定の光学系。(b, c) レーザー入射口、対物レンズ側の強度測定写真。

2.6 時間分解発光分光

時間相関単一光子計数 (TCSPC : Time Correlated Single Photon Counting) 法を用いて、試料の蛍光寿命の測定を行った。TCSPC 法とは、試料をパルス光照射で励起させてから試料の発する蛍光が検出されるまでの時間差と、その時間差に対応する光子の数を、励起を繰り返すことにより数え上げ、そのヒストグラムから蛍光の時間緩和曲線を求める方法である。図 2.9 に TCSPC 法における原理の模式図を示す。パルス光と同期させた電気信号をスタート信号とし、試料からの光子をフォトダイオードで検出した信号をストップ信号として、時間波高変換器 (TAC : Time-to-Amplitude Converter) を用いて、スタート信号とストップ信号の時間差を計測する。

蛍光の時間緩和曲線は、一般に次の式で与えられる。

$$F(t) = F_0 \times \exp(-t/\tau)$$

得られた蛍光の時間緩和曲線をフィッティングすることにより、蛍光の寿命を推定した。

蛍光寿命測定は、SC 光源を用いて、540 nm の右回り円偏光のパルスレーザー光を利用した。また測定にあたり、625 nm のバンドパスフィルター (Edmund Optics, TS ハードコート OD 4 50NM バンドパスフィルター 625NM 25MM) と、800 nm のバンドパスフィルター (Edmund Optics, TS ハードコート OD 4 50NM バンドパスフィルター 800NM 25MM) を利用した。京都大学の長谷川さん、宮内博士との共同研究として行った。

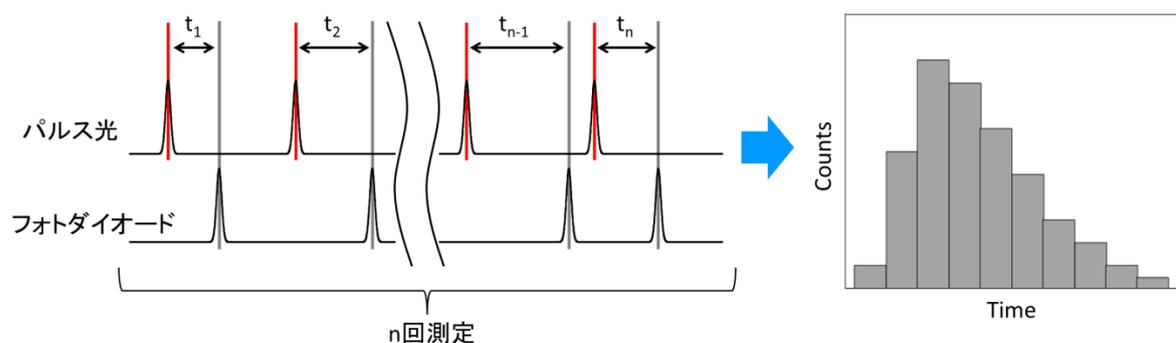


図 2.9 TCSPC 法の原理の模式図。

2.7 原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope)

AFM (Shimadzu, SPM-9600) を用いて、試料の詳細な形状観測を行った。AFM とはカンチレバーの先端に付いた鋭い探針を用いて、試料の表面をなぞる、あるいは試料と探針間を一定の距離を保ちながら走査することで、試料表面の情報を得る装置である。AFM では試料と探針間にはたらく原子間力を利用して、高さ情報をカンチレバーの動きとして検出する。カンチレバーの背面に照射されたレーザーの反射光を、フォトダイオードで検出することにより、カンチレバーの微小変位を測定する。

本研究では、高さ情報を得るためにダイナミックモードと呼ばれる非接触の動作モードを使用した。ダイナミックモードでは、圧電素子を用いて共振周波数近傍でカンチレバーを振動させ、試料表面を走査する。探針が試料表面に接近すると急激に振動振幅が変化するため、振動振幅を一定にするようなフィードバック制御を行いながら表面を走査することで、試料の形状を観測することができる。ダイナミックモードは探針が試料に触れない、もしくは試料に触れている時間がきわめて短いため、試料の破損が少ない方法である。



図 2.10 本研究で用いた AFM

2.8 走査透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope)

試料の原子像観察およびドーパ率の推定を行うため、球面収差補正装置 (JEOL, JEOL Delta Cs corrector) のついた走査透過電子顕微鏡 (JEOL, JEM-2100F) を用いた。観察は加速電圧 60 kV、500°C の条件で行った。STEM 観察は、産業技術総合研究所の劉博士、末永博士との共同研究として行った。

図 2.10(a) に STEM の光学系を示す。STEM 観察では、電子銃によって放射された電子線を、集束させて照射しながら試料を走査し、散乱した電子を環状暗視野 (ADF : Annular Dark Field) 検出器により検出することで、暗視野像を得た。ADF-STEM 像では、原子番号が大きいほど明るいコントラスト像を得ることができるため、得られた原子像のコントラストから元素の推定を行った。

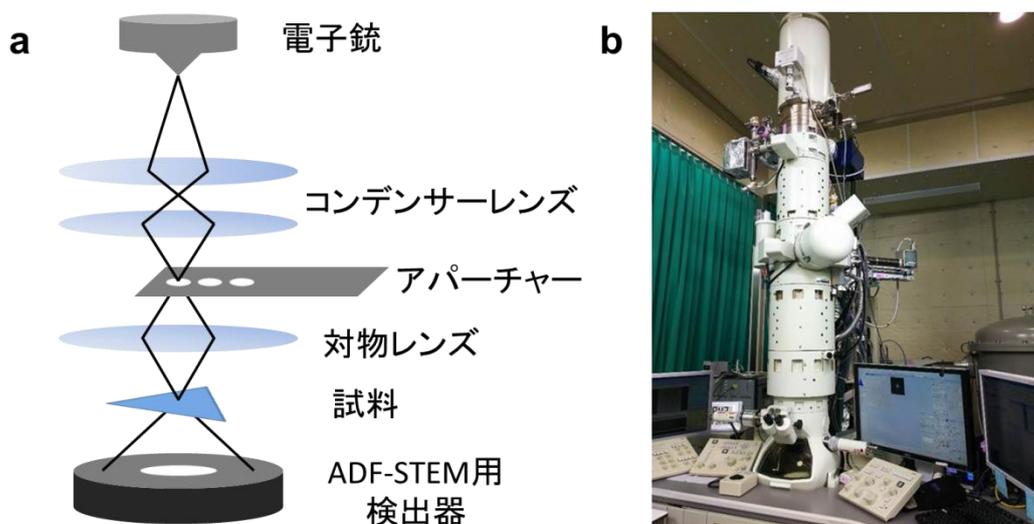


図 2.11 (a) STEM の光学系 (b) STEM の写真

また、STEM 観察に際し、試料を TEM 観察用の試料ホルダーであるグリッドに、担持する必要がある。本研究ではフィルム厚が 20, 50 nm のシリコンナイトライド(SiN) マイクロポーラスメンブレン TEM グリッド(ALLIANCE Biosystems, Film thickness 20 nm:SN100-A20MP2Q05, Film thickness 50 nm:SN100-A50MP2Q05) を用いた。

TEM グリッド試料の準備は、以下の手順で行った。

1. 試料合成をした SiO_2/Si 基板に 1%ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA : Poly(methyl methacrylate)) クロロベンゼン溶液を、スピncerターを用いて 3500~4000 rpm-60 秒で塗布する。
2. 1 M-KOH 溶液に PMMA 塗布した基板を浸け、50~60°Cで SiO_2 をエッチングする。
3. 試料のついた PMMA 膜を、石英製のおたまですくい上げ、純水で 2 回洗浄する。
4. TEM グリッドを用いて、試料のついた PMMA 膜をすくい上げ、乾燥させる。
5. PMMA を 70°Cのアセトンで溶かす。

3 ハライドアシスト CVD 法による Nb ドープ WS₂ の合成

本章では、6 族 TMDC への 5 族元素ドープがもたらす光学特性の影響の解明への 1 例として、単層 WS₂ に対して Nb ドープを行う合成手法を開発した。合成手法はハライドアシスト CVD 法を利用した^[48]。単層 Nb ドープ WS₂ の合成を行うために、まず単層 WS₂ の合成条件の探索を行った。その後、単層 Nb ドープ WS₂ の合成を行い、光学特性の評価を行った。

3.1 実験

3.1.1 WS₂ のハライドアシスト CVD 法による合成

本実験は、大気圧条件下で行った。図 3.1 に CVD 装置の模式図を示す。まず、合成基板として用いた SiO₂/Si、石英、hBN 基板と、原料となる WO₃ 粉末 (Sigma-Aldrich, Tungsten(VI) oxide, powder, ≤20 μm, ≥99% trace metals basis) : 35 mg および、NaCl (Wako, Sodium Chloride, purity:99.5%) : 15 mg をアルミナボートに乗せる。次に、硫黄 (Sigma-Aldrich, Sulfur, flakes, ≥99.99% trace metals basis) : 2 g を別のアルミナボートに乗せる。その後、直径 3 cm の石英管内に、基板と原料の乗ったアルミナボート、硫黄の乗ったアルミナボートを入れ、Ar ガスで置換した。本合成では、硫黄を昇華させる電気炉 (アサヒ理化製作所, ARF-30KC) と、原料を加熱・反応させる電気炉 (AS ONE, TMF-300N) の 2 つを用いている。マスフローコントローラー (Fujikin, FCST1005LC-4F2-F1L-AR) を用いて Ar ガスを 200 sccm 流しながら、基板側の電気炉を 45 分かけて 800~850°C に昇温する。その温度に達するタイミングで硫黄側の電気炉を 200°C に昇温する。昇温後は、15 分間温度を保持して反応させる。反応後は、扇風機を用いて急冷させ、基板を取り出した。

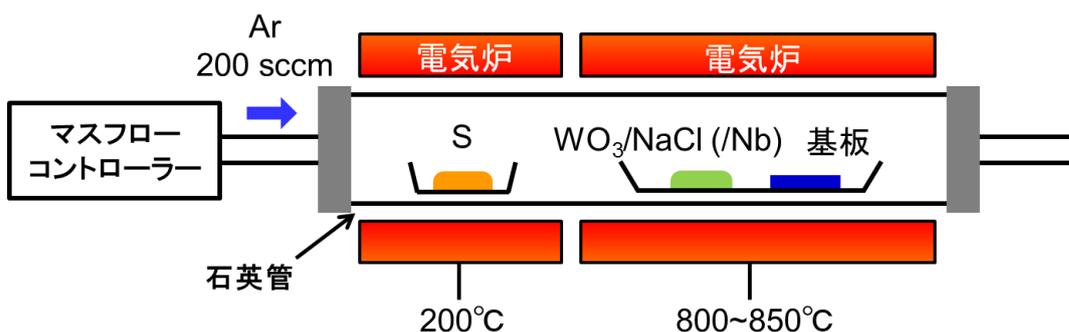


図 3.1 CVD 装置の模式図

3.1.2 Nb ドープ WS₂ のハライドアシスト CVD 法による合成

本実験は、大気圧条件下で行った。合成は図 3.1 に示した CVD 装置を用いた。まず、合成基板として用いた SiO₂/Si、石英、hBN 基板と、原料となる WO₃ 粉末 : 35 mg、Nb 粉末 (NewMet, Niobium powder, <45 microns, 99.9%) : 5 mg、NaCl : 15mg を

アルミナボートに乗せる。次に、硫黄：2 g を別のアルミナボートに乗せる。その後、直径 3 cm の石英管内に、基板と原料の乗ったアルミナボート、硫黄の乗ったアルミナボートを入れ、Ar ガスで置換した。本合成では、硫黄を昇華させる電気炉と、原料を加熱・反応させる電気炉の 2 つを用いている。マスフローコントローラーを用いて Ar ガスを 200 sccm 流しながら、基板側の電気炉を 45 分かけて 830°C に昇温する。その温度に達するタイミングで硫黄側の電気炉を 200°C に昇温する。昇温後は、15 分間温度を保持して反応させる。反応後は、扇風機を用いて急冷させ、基板を取り出した。

3.2 結果・考察

3.2.1 WS₂ のハライドアシスト CVD 法による合成

図 3.2(a) に、ハライドアシスト CVD 法を用いて SiO₂/Si 基板上に合成した、WS₂ の典型的な結晶の光学顕微鏡像を示す。相対的に暗いコントラスト持つ、数十 μm 程度の三角形の結晶が確認できる。白色の部分は、多層の結晶に相当する。さらに図 3.2(b, c) に結晶の光学顕微鏡像、および同一結晶の蛍光顕微鏡像を示す。一辺 20 μm 程度の大きさの三角形の結晶が確認できる、蛍光顕微鏡像で、同様の形状に明るいコントラストを確認できることから、結晶が均一に発光をしていることがわかる、図 3.2(d, e) に同一結晶の AFM 像、および AFM 像の黒線の部分で取得した高さプロファイルを示す。高さプロファイルから、この結晶の厚みが 0.9 nm であることがわかり、単層であることがわかった。

図 3.2(f, g) に図 3.2(b) に示した結晶のラマンスペクトル、および発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルにおいて、351 cm⁻¹、355 cm⁻¹、及び 417 cm⁻¹ に WS₂ に特有の 2LA、E'、及び A₁' ピークがそれぞれ確認できることから、この結晶が WS₂ であることがわかる。また発光スペクトルから、この結晶が 1.98 eV に発光を示すことがわかり、単層 WS₂ の励起子に由来する発光を確認することができた。以上の結果より、ハライドアシスト CVD 法を用いて SiO₂/Si 基板上に単層 WS₂ が合成できたといえる。

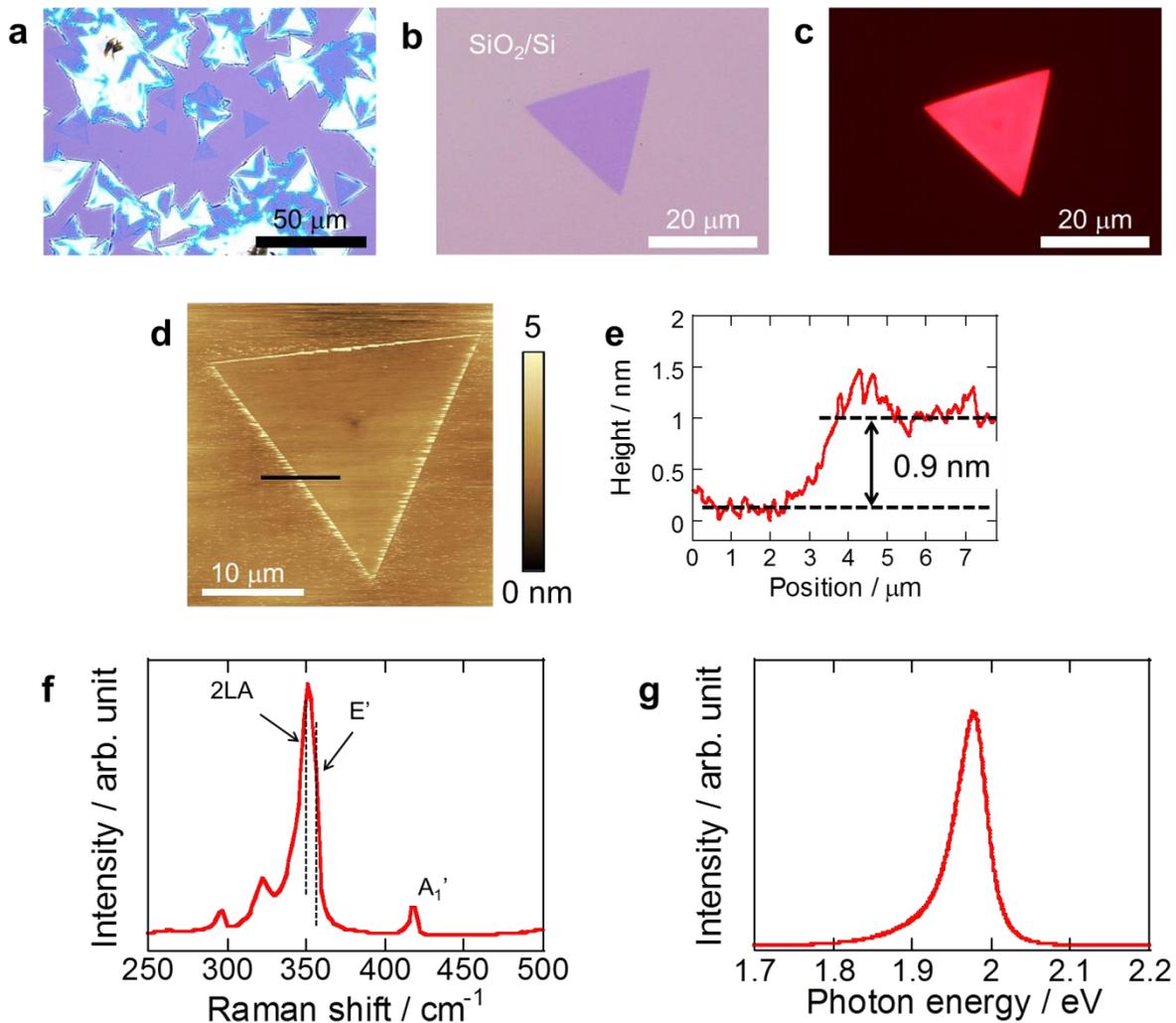


図 3.2 (a, b) SiO_2/Si 基板上に合成された WS_2 結晶の光学顕微鏡像。(b)の結晶の (c) 蛍光顕微鏡像および (d) AFM 像。(e) AFM 像内の黒線で示された部分の高さプロファイル。(b)の結晶の (f) ラマンスペクトル、および (g) 発光スペクトル。

3.2.2 Nb ドープ WS_2 のハライドアシスト CVD 法による合成

図 3.3(a, b)に、ハライドアシスト CVD 法を用いて SiO_2/Si 基板上に合成した、Nb ドープ WS_2 の典型的な結晶の光学顕微鏡像を示す。図 3.3(a)に示した光学顕微鏡像より相対的に暗いコントラストを持つ、数十 μm 程度の三角形の結晶が多数確認できる。白色の部分は、多層の結晶に相当する。図 3.3(c, d)に図 3.3(b)内の黒色の四角で囲った部分の AFM 像、および AFM 像の黒線の部分で取得した高さプロファイルを示す。高さプロファイルから、この結晶の厚みが 0.7 nm であることがわかり、単層であることがわかった。

図 3.3(e, f)に単層 Nb ドープ WS_2 の典型的に観測される、ラマンスペクトルおよび発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルにおいて、 350 cm^{-1} 、 356 cm^{-1} 、及び 417 cm^{-1}

に WS_2 に特有の 2LA、 E' 、及び A_1' ピークがそれぞれ確認でき、この結晶が WS_2 をベースにした結晶であることがわかる。また WS_2 の 2LA、 E' 、及び A_1' ピークに加えて、 379 cm^{-1} および 401 cm^{-1} に Nb ドープ由来だと考えられる新たなピークが確認できる。発光スペクトルから、この結晶が 1.96 eV に発光を示すことがわかり、 WS_2 の励起子発光だと考えられる発光特性を持っていることがわかる。一方で、 $1.4\sim 1.6\text{ eV}$ に新たな発光ピークが確認できる。ラマンおよび発光スペクトルの詳細は以下で行う。以上の結果より、ハライドアシスト CVD 法を用いて SiO_2/Si 基板上に単層 Nb ドープ WS_2 が合成できたといえる。

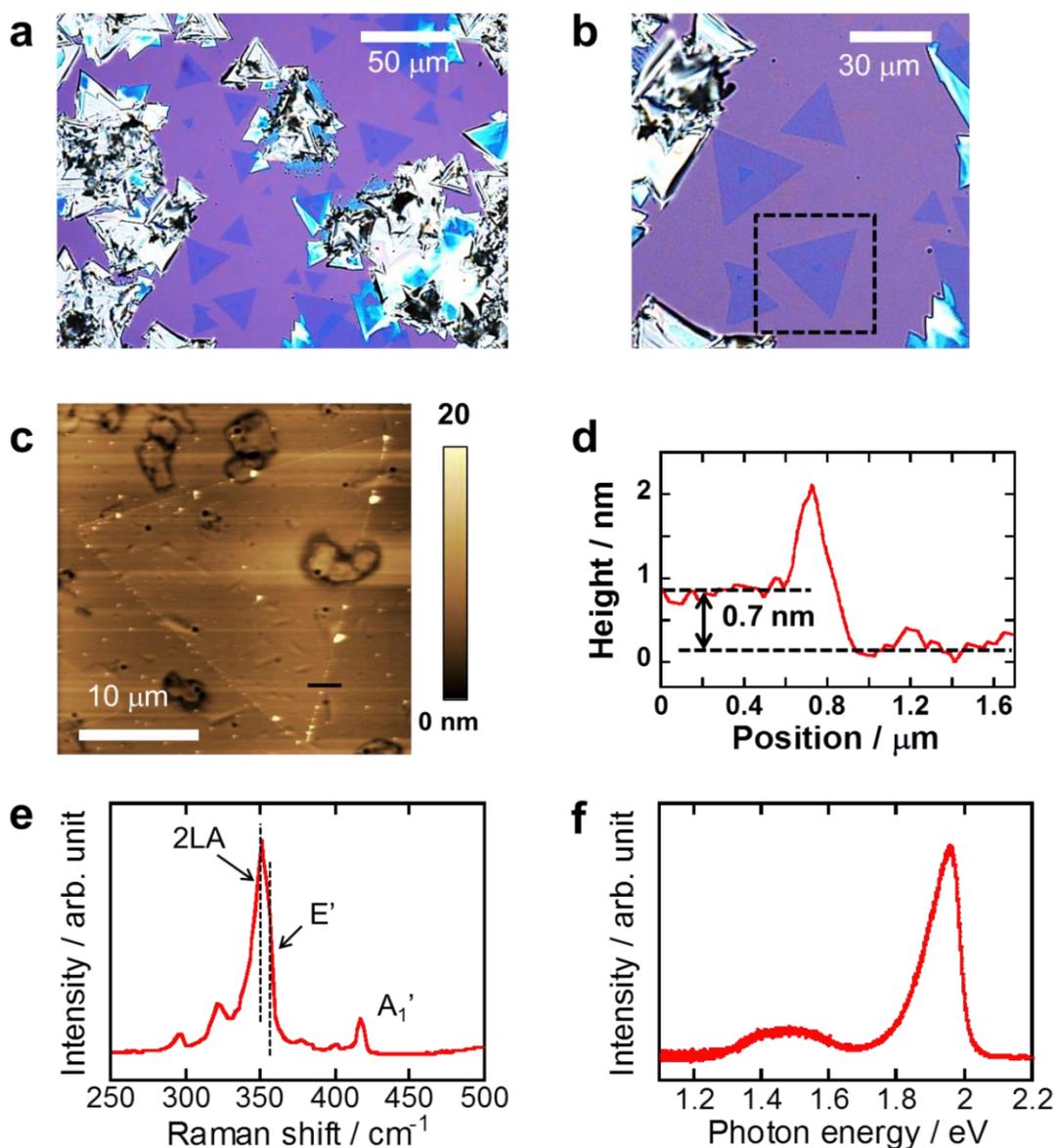


図 3.3 (a, b) SiO_2/Si 基板上に合成された WS_2 結晶の光学顕微鏡像。(c) (b)で示した黒色の点線部分の AFM 像。(e) AFM 像内の黒線部分の高さプロファイル。(e, f) 基板上で得られた典型的な結晶のラマンスペクトルおよび発光スペクトル。

3.2.3 ドープ率の異なる Nb ドープ WS₂ ヘテロ構造の合成

図 3.4(a-d)に SiO₂/Si 基板上に、830°C・15 分で合成された Nb ドープ WS₂ の光学顕微鏡像、および 1.92 eV、1.39 eV での発光強度マップを示す。図 3.4(a)に示した光学顕微鏡像より、20 μm 程度の三角形の結晶が確認でき、結晶構造を反映した結晶成長していることが分かる。図 3.4(b-d)に示した発光強度マップより、結晶内で大きく 1.92 eV、1.39 eV での発光強度の移り変わりがあることが確認できる。また、図 3.4(e)に示した発光スペクトルより、結晶内では結晶の内側で 1.92 eV にピークを持つ発光スペクトルから、結晶の外側で 1.39 eV にピークを持つ発光スペクトルに大きく変化していることが確認できる。同様の結果は、CVD によって得られた単層 Mo_{0.1-x}W_xS₂ 混晶系においても確認されている^[32,59]。先行研究では Mo 原子の方が W 原子に比べて、供給レートが大きいことに起因して Mo リッチおよび W リッチな Mo_{0.1-x}W_xS₂ のヘテロ構造が得られたと結論付けている。このことを考慮すると、本研究の結果は、ハライドアシスト CVD による合成中において、W 原子の方が Nb 原子よりも早く供給されるために、ドープ率の違う Nb ドープ WS₂ のヘテロ構造が得られたと考えられる。

以上の結果より、合成条件を調整することによって、1 段階合成でドープ率の異なる Nb ドープ WS₂ ヘテロ構造を得ることができる可能性が示唆された。

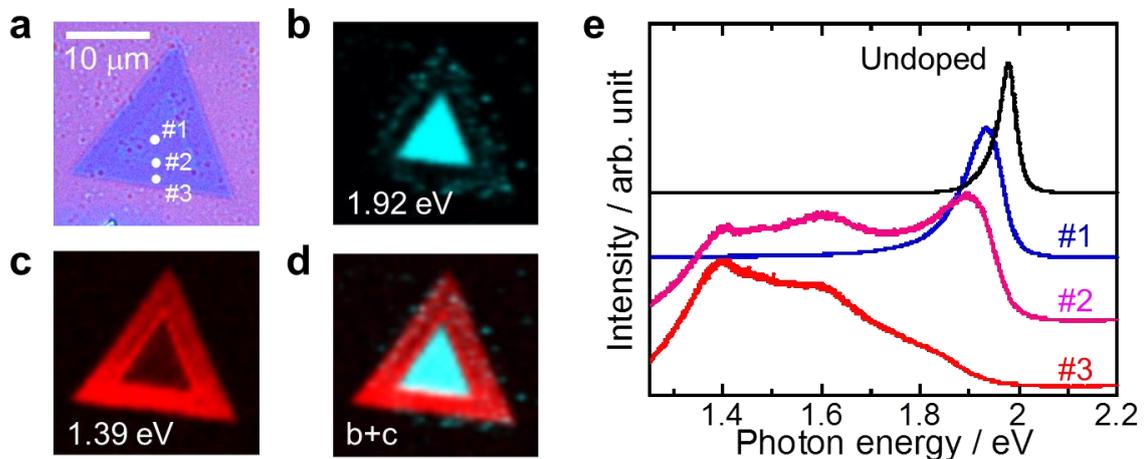


図 3.4 (a) SiO₂/Si 基板上に合成された Nb ドープ WS₂ 結晶の光学顕微鏡像、および (b) 1.92 eV、(c) 1.39 eV、(d) (b)+(c) の発光強度マップ。(e) 単層 WS₂ と (a) 中に示された点の発光スペクトル。

3.2.4 Nb ドープ WS₂ の STEM 観察

図 3.5(a, b)に STEM 観察をした単層 Nb ドープ WS₂ の光学顕微鏡像、及び白線枠内の STEM 像を示す。光学顕微鏡像から、10 μm 程度の大きさの結晶が確認できる。また低倍率の STEM 像から、直径 2 μm の穴のあいた SiN メンブレン TEM グリッドに試料がかかっているのが確認できる。図 3.5(c, d)に図 3.5(a)で示した光学顕微鏡内の、

白点部分のラマンスペクトルおよび発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルから、 WS_2 の 2LA 、 E' 、 A_1' ピークに加えて、Nb ドープ由来だと考えられる新たなピークが確認できる。また図 3.5(d)に示した発光スペクトルから、ブロードではあるが 1.88 eV にピークを持つ発光が確認できた。ラマン・発光スペクトルから、この結晶が単層 Nb ドープ WS_2 であると考え、高倍率での詳細な STEM 観察を行った。

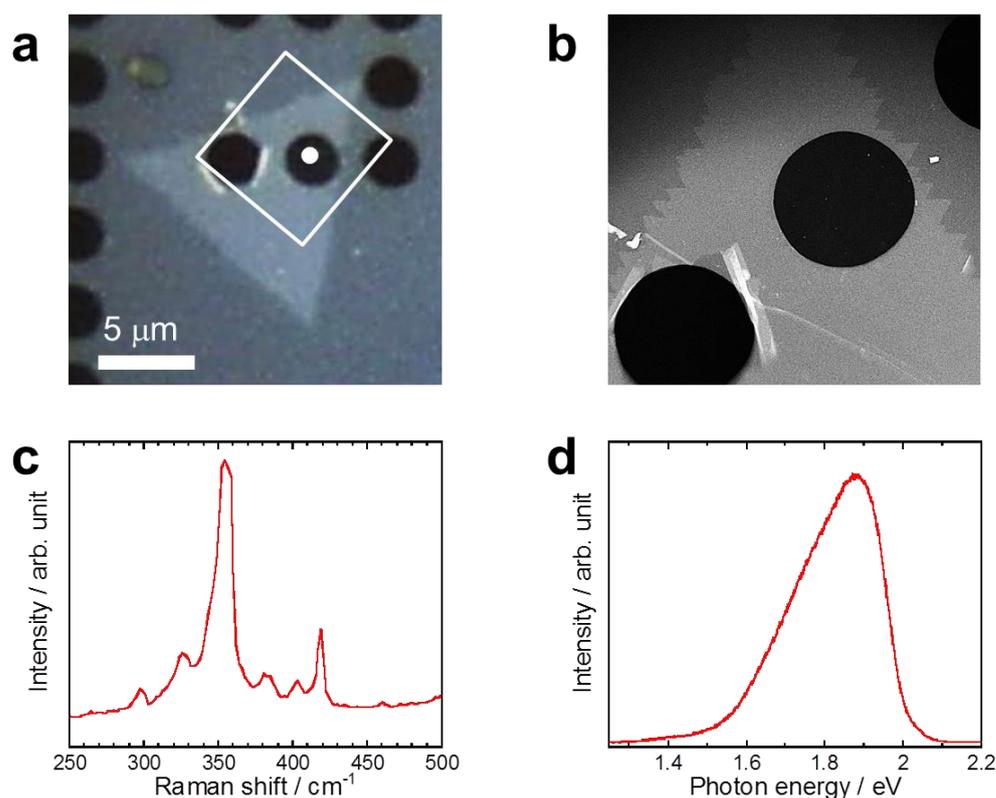


図 3.5 (a) STEM 観察に用いた単層 Nb ドープ WS_2 結晶の光学顕微鏡像。(b) (a)に示された白四角枠内の低倍率 STEM 像。(c, d) (a)内の白点部分のラマンスペクトルおよび発光スペクトル。

図 3.6(a, b)に単層 Nb ドープ WS_2 の ADF-STEM 像、およびその FFT 像を示す。ADF-STEM 像内で明るい点は W、Nb、S の原子に対応し、周期性を持った原子構造が確認できる。図 3.6(b)に示した FFT 像では、中心の点の周辺に 6 つの明るいスポットが確認でき、6 回回転対称性をもつ構造をしていることがわかる。図 3.6(a)内の白点線の枠の部分の拡大図を図 3.6(c)に示す。ADF-STEM 像では、原子番号の大きい原子ほど明るく見えるため^[29,60,61]、拡大図内の明るい点は、明るいコントラストを持つ順に W、Nb、S の原子にそれぞれ対応することがわかる。この ADF-STEM 像から、図 3.6(d)に示すように W 原子が Nb 原子に置換されていることが示唆される。

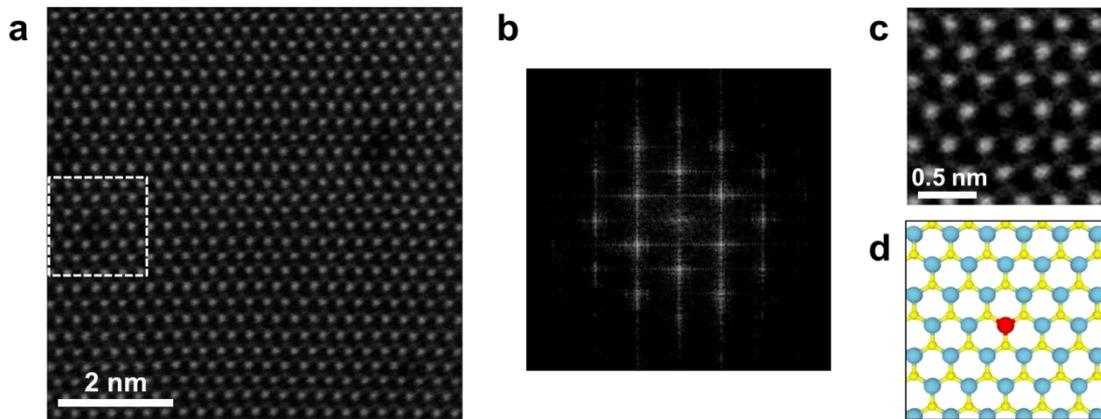


図 3.6 (a) 単層 Nb ドープ WS_2 の STEM 像、及び(b) その FFT 像。(c) (a)内で示された、白点線枠の拡大図、及び(d) その原子モデル図。モデル図において、水色の球は W、赤色の球は Nb、黄色の球は S をそれぞれ表している。

図 3.7(a-f)に 1000 万倍で取得した単層 Nb ドープ WS_2 の ADF-STEM 像を示す。前述したとおり、Nb に対応する点が像中にいくつか確認できる。各 ADF-STEM 像に対して Nb に対応する点、横方向の原子総数、縦方向の原子総数を数え上げることで、Nb ドープ率を概算した。その結果、Nb ドープ率は、 $0.55 \pm 0.03 \%$ と見積もることができた。また、電子エネルギー損失分光法 (EELS: electron energy loss spectroscopy)、エネルギー分散型 X 線分光 (EDX: energy-dispersive X-ray spectroscopy) による直接的な元素分析も試みたが、Nb の濃度が低いため信号を検出することは困難だった。ドープ率の 0.55% は、原料の原子比 Nb : W = 26 : 74 に比べて、非常に小さい値となっている。これは Nb が速く酸化されてしまうために、合成中の Nb の供給レートが低いことを示唆している。実際に、基板には Nb ドープ WS_2 に加えて、 Nb_2O_5 の合成が確認されている。Nb の酸化を抑制し、Nb ドープ率を上げるためには、 WO_3 以外の原料を用いることが望まれる。

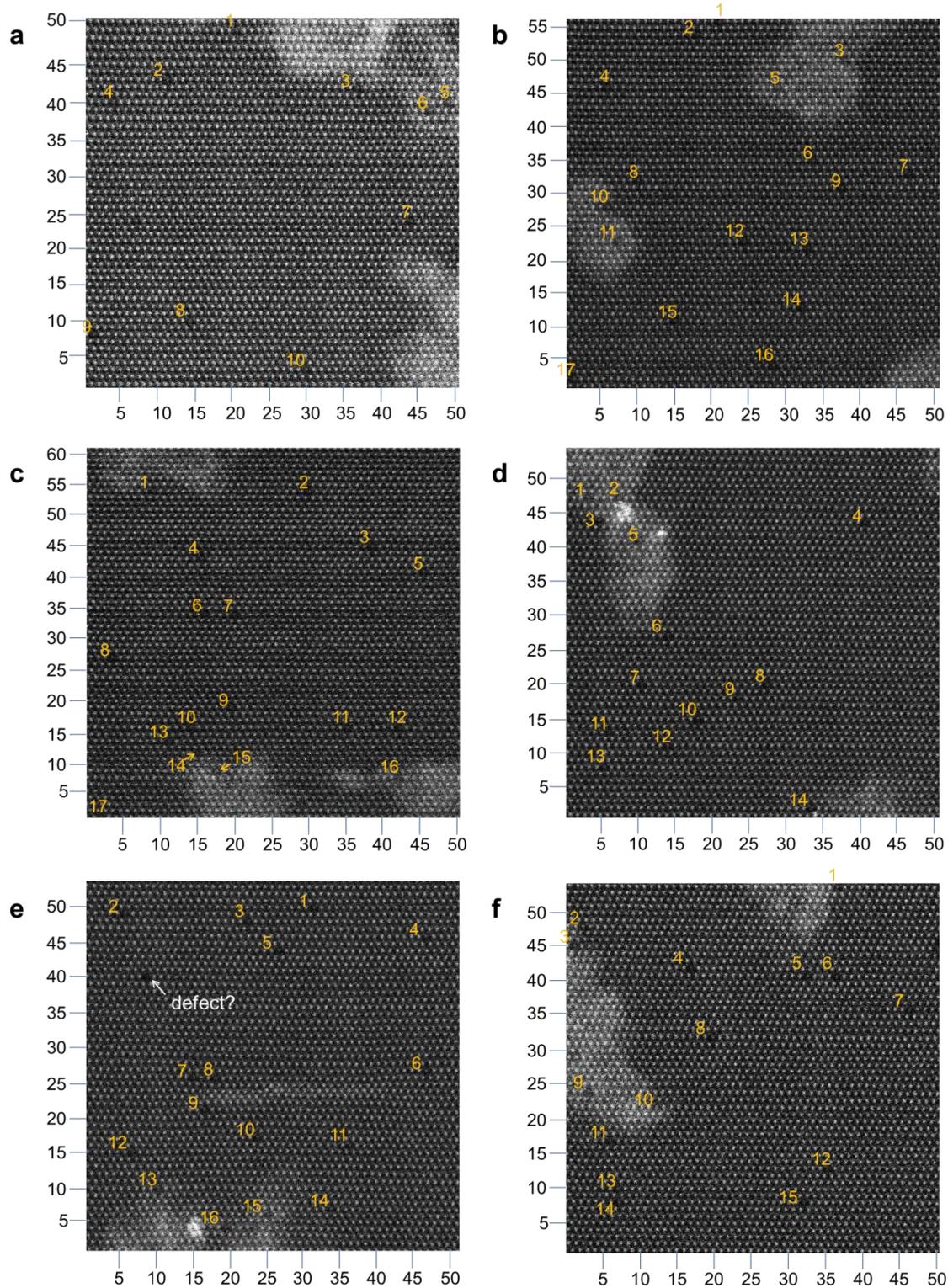


図 3.7(a-f) 単層 Nb ドープ WS_2 の ADF-STEM 像。オレンジ色の数字は各 ADF-STEM 像内の Nb 原子の位置とカウント。像外に示してある数字はそれぞれ、横方向、縦方向の原子数のカウント。

3.2.5 Nb ドープ WS₂ の発光・ラマン分光測定

図 3.8(a, b)に単層 WS₂ および、SiO₂/Si 基板上に 830°C・15 分で合成された Nb ドープ WS₂ の、基板上の異なる結晶で得られた発光スペクトルを示す。各発光スペクトルは、ピークの強度で規格化してある。また試料は発光スペクトルのピークエネルギーで、エネルギーの高い順に番号付けをしている。図 3.8(a)に示した発光スペクトルより、結晶によって発光ピークが約 2 eV から 1.4 eV まで変化する様子が確認できる。これは Nb ドープ率の違いによる電子状態が変化の度合いの差が、発光スペクトルが顕著に表れたものだと考えられる。この結果は基板上に Nb ドープ率の異なる結晶が合成される可能性を示唆している。図 3.8(a)に示した発光スペクトルに対応する結晶のラマンスペクトルを図 3.8(b)に示す。各スペクトルは Si の 520 cm⁻¹ のピーク強度で規格化してある。前述のように、Nb ドープ WS₂ では WS₂ の本来持つ 2LA、E', および A₁'モードに加えて、379 cm⁻¹ および 401 cm⁻¹ 付近に 2 つの新たなピークが確認できる。以下では、この 2 つのピークを低波数側のピークを X₁、高波数側のピークを X₂ と呼ぶ。図 3.8(b)に示したラマンスペクトルから 2LA モードの強度が試料によって、顕著に異なるのが確認できる。そこで、各ピークの Si ピークに対する相対強度をフィッティングによって求め、図 3.8(c)に試料ごとに示した。ただし、X₁、X₂ ピークはフィッティングが困難だったため、379 cm⁻¹ および 401 cm⁻¹ 付近のピーク強度の最大値を利用した。図 3.8(c)から、A₁'モード、X₁、X₂ ピークの相対強度は試料によらずほぼ一定値になるのに対し、2LA ピークの相対強度が試料によって変化しているのが確認できる。この 2LA の強度変化は、Nb ドープ率の違いによる電子状態の差を反映したものだと考えられる。各試料の発光スペクトルのピークエネルギーと 2LA ピークの Si ピークに対する相対強度を図 3.8(d)に示す。発光のピークエネルギーが低エネルギー側にシフトするにつれて、2LA ピークの Si ピークに対する相対強度が減少する様子が確認できる。赤の実線は、減少の様子を見やすくするために引いた。この結果は Nb ドープ率が増加によって、試料内の電子状態が大きく変わり、発光ピークの低エネルギーシフトと、共鳴条件の変化による 2LA ピークの強度減少をもたらしたものだと考えられる。また図 3.8(d)に実線で示したように、発光ピークと 2LA ピーク強度は相関があるように見える。この結果は発光ピークのエネルギーと 2LA ピークの Si ピークに対する相対強度から、Nb ドープ率を推定できる可能性を示唆している。より詳細な理解には、Nb ドープ率との対応を取ることが必須である。

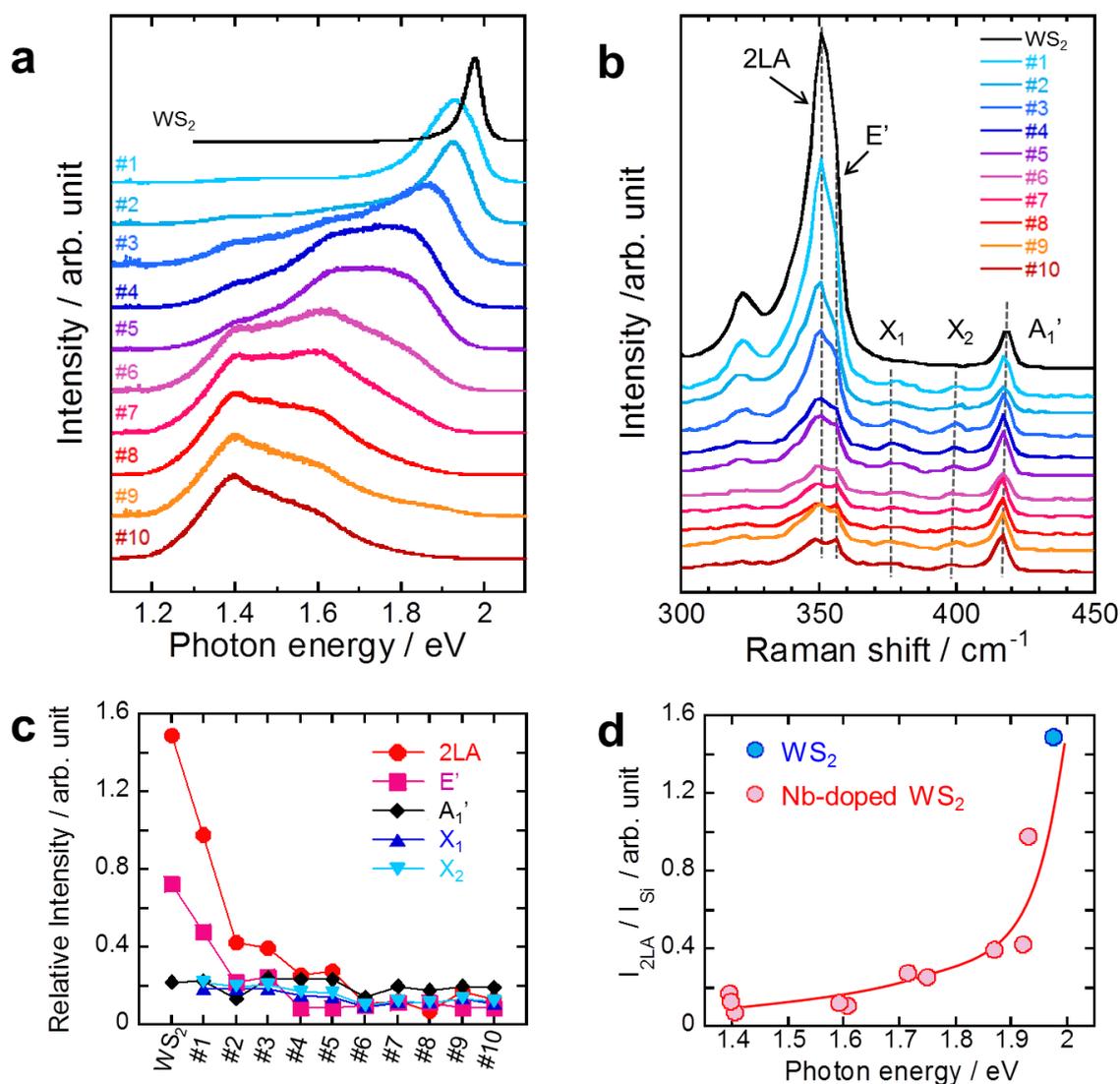


図 3.8 同一基板上的様々な Nb ドープ WS_2 結晶の(a) 発光スペクトル、および(b) ラマンスペクトル。(c) 各試料における、各ラマンピークの Si ピークに対する相対強度。(d) 発光スペクトルのピークエネルギーと 2LA ピークの Si ピークに対する相対強度の関係。赤実線は、減少の様子を示す。

3.2.6 Nb ドープ WS_2 のラマンスペクトル

図 3.9(a, b)に WS_2 、Nb ドープ WS_2 、Mo ドープ WS_2 (ドープ率 : 10%) のラマンスペクトル、および $360\sim 425\text{ cm}^{-1}$ の拡大図を示す。Nb ドープ WS_2 のラマンスペクトルにおいて、 WS_2 のピークである E' 、 A_1' および 2LA モードに加えて、 379 cm^{-1} および 401 cm^{-1} に新たなピークが確認できる。単層 $\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ に対する先行研究において、 $x=0.92$ の試料を 514 nm のレーザー光で励起した場合、 383.4 cm^{-1} に 2H- NbS_2 -like A_1' モードにアサインできるピークが観測されている^[31]。このことを考慮すると、Nb ドープ WS_2 において確認された 2 つのピークは、W が Nb に置換されたことに由来するピ

ークだと考えることができる。また 0.5% という低いドーブ率においても Nb 由来のピークが確認されたのは、共鳴ラマン効果によるものだと考えられる^[56]。

同様のラマンピークは、CVD によって成長させた単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ においても、 374 cm^{-1} と 394 cm^{-1} に確認されている^[30,32]。単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 系では、 374 cm^{-1} のピークはラマン強度の偏光特性から、 MoS_2 -like E' モードにアサインされている^[30]。今回の Nb ドープ WS_2 において観察された 379 cm^{-1} のピークと、単層 $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ 系において観測されている 374 cm^{-1} のピークのラマンシフトにおける差 ($5\sim 7\text{ cm}^{-1}$) は、Nb-S 間と Mo-S 間の結合エネルギーの差によるものだと考えられる。これらのピークの解釈、およびピークのアサインには偏光特性や共鳴効果を考慮した詳細な研究が必要である。

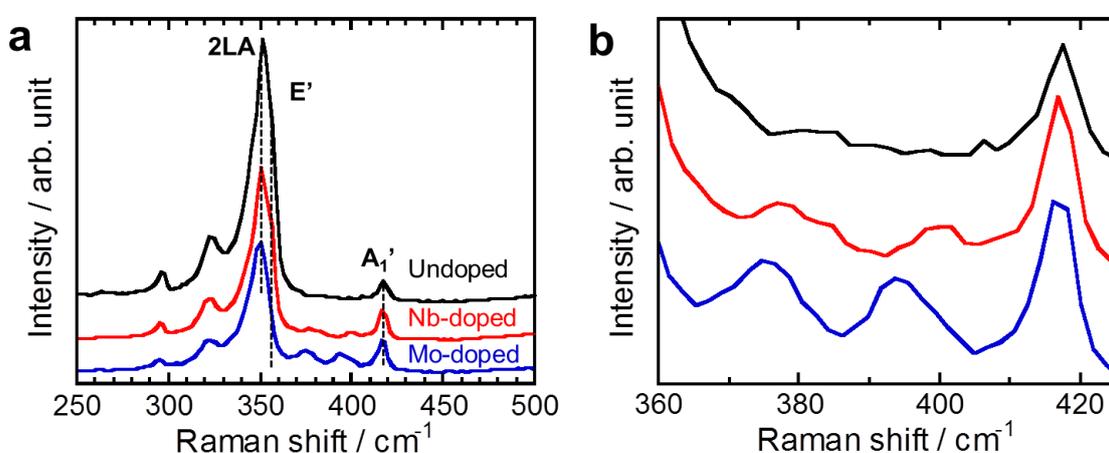


図 3.9 (a) WS_2 、Nb ドープ WS_2 、Mo ドープ WS_2 のラマンスペクトル。(b) (a) のスペクトルにおける $360\sim 425\text{ cm}^{-1}$ の範囲の拡大図。

3.2.7 Nb ドープ WS_2 の反射分光測定

図 3.10(a) に室温において微分反射スペクトル測定をした結晶の光学顕微鏡像を示す。結晶は反射分光を行うために石英基板上に合成してある。図 3.10(a) に示した光学顕微鏡像より、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 程度の三角形の結晶が確認できる。図 3.10(b, c) に図 3.10(a) 内に示した 2 点でのラマンスペクトル、発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルおよび発光スペクトルから、前述したような単層 Nb ドープ WS_2 における特徴が確認でき、この結晶が単層 Nb ドープ WS_2 であることが確認できる。また発光のピークエネルギーより、比較的 Nb ドープ率の高い結晶であることが推察される。結晶内の内側と外側の 2 点のラマン、発光スペクトルに大きな差がないことから、結晶内で Nb ドープ率に大きな差がないことが推定され、空間分解能の低い反射分光に適した試料であると考えられる。図 3.10(d) に単層 WS_2 、図 3.10(a) に示した単層 Nb ドープ WS_2 結晶の微分反射スペクトルを示す。単層 Nb ドープ WS_2 の微分反射スペクトルにおいて、発光が観測されたエネルギー位置 $1.4\sim 1.6\text{ eV}$ には、吸収ピークが存在していないのが確認できる。次に、微分反射スペクトルにおけるピーク構造に注目すると、単層 WS_2 では 1.94 eV 、 2.34 eV 、

および 2.84 eV にピーク構造を確認できる。これはそれぞれ A 励起子 (A ピーク)、B 励起子 (B ピーク)、バンドネスティング領域における光学遷移 (C ピーク) による吸収ピークにアサインすることができる^[58]。一方で、単層 Nb ドープ WS₂ では、A 励起子および B 励起子ピークのブロードニングが確認できる。対照的に、C ピークはほとんど変化していない。これらの結果は、電子構造は 0.5% 程度のドーピングでは顕著な影響は受けていないことを示唆している。一方で、励起子はドーピングによる不均一広がりや、キャリア生成およびトラップサイトによる励起子強度の減少による影響を、非常に敏感に受けていることを示唆している。不均一広がりやの主な要因は、Mo ドープの場合において報告されている、局所的な電子構造の変化によるものだと考えられる^[62]。さらに図 3.10(e) に 1.7~2.0 eV の範囲を拡大した微分反射スペクトルを示す。Nb ドープ WS₂ では、スペクトルの立ち上がりやがわずかに低エネルギーシフトしているのが確認できる。これは発光ピークの低エネルギーシフトと矛盾しない結果である。

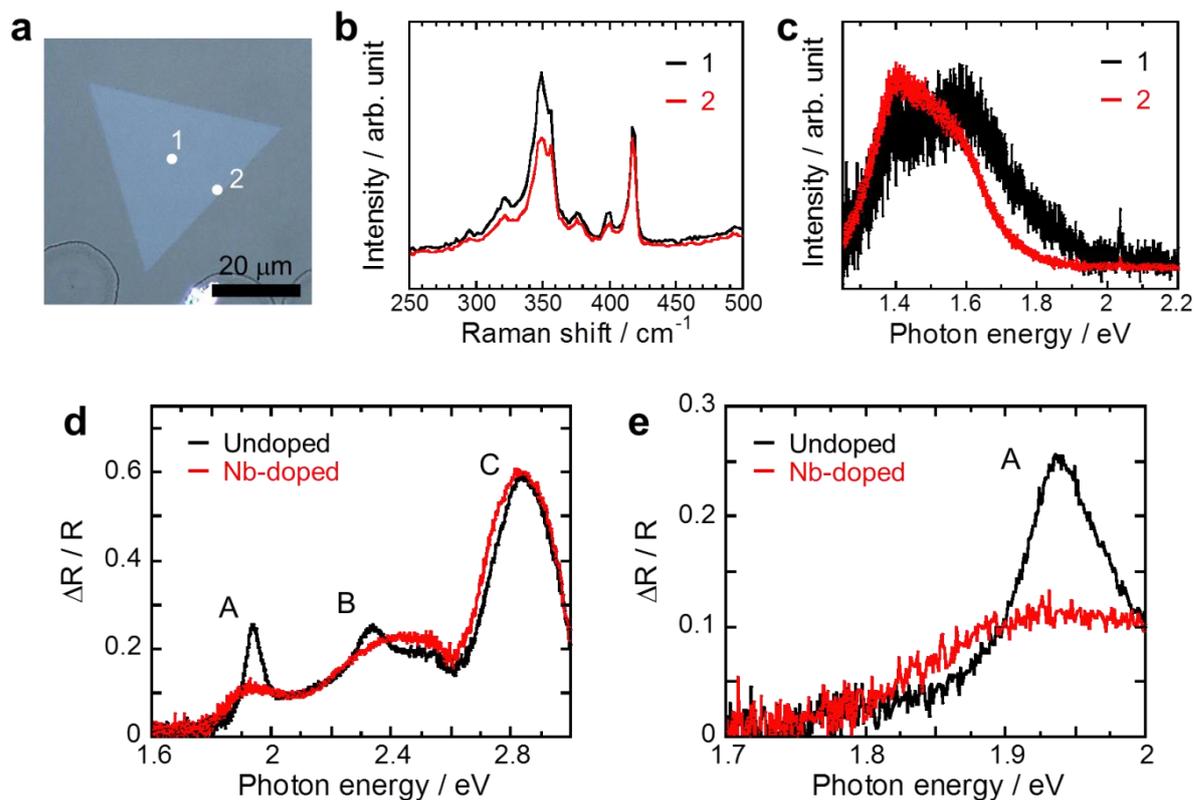


図 3.10(a) 反射分光測定を行った石英基板上的の Nb ドープ WS₂ の光学顕微鏡像。光学顕微鏡内に示された 2 点の (b) ラマンスペクトルおよび (c) 発光スペクトル。 (d) 単層 WS₂ および (a) の結晶の微分反射スペクトル。 (e) (d) のスペクトルの 1.7~2.0 eV の範囲の拡大図。

3.2.8 SiO₂/Si 上 Nb ドープ WS₂ の発光スペクトルの励起光強度依存性

図 3.11(a)に Nb ドープ WS₂ の光学顕微鏡像を示す。図 3.11(a)に示した光学顕微鏡像より、30 μm 程度の三角形の結晶が確認できる。図 3.11(b, c)に図 3.11(a)内に示した白点でのラマンスペクトル、発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルおよび発光スペクトルから、前述したような単層 Nb ドープ WS₂ における特徴が確認でき、この結晶が単層 Nb ドープ WS₂ であることが確認できる。また発光のピークエネルギーより、比較的 Nb ドープ率の低い結晶であることが推察される。

図 3.11(c)に示した発光スペクトルにおいて、単層 WS₂ の発光スペクトルでは自由中性励起子、および自由荷電励起子による発光ピークが 1.98 eV に観測された。一方で、単層 Nb ドープ WS₂ の発光スペクトルにおいて、1.9 eV のピークに加えて、1.4~1.6 eV に新たな発光ピークが確認できる。1.9 eV のピークは、ドーピングによって低エネルギーシフトした、自由中性励起子、および自由荷電励起子による発光ピークだと考えられる。この低エネルギーシフトは、微分反射スペクトルにおいても確認されており、ドーピングによってバンドギャップが狭まったことが原因だと考えられる。1.4~1.6 eV に出現した新たな発光ピークは、不純物原子の作るポテンシャルにトラップされた局在（束縛）励起子による発光だと考えられる。以下では低エネルギーのピークについて、その詳細を光学測定により調べた。

励起光強度を変えて測定した単層 Nb ドープ WS₂ の発光スペクトルを図 3.11(d)に示す。各スペクトルは、高エネルギー側のピーク（X ピーク）の強度で規格化してある。図 3.11(d)より低エネルギー側のピーク（L ピーク）の X ピークに対する相対強度が、励起光強度を上げるにつれて、減少している様子が確認できる。そこで、L、X ピークそれぞれの発光強度を励起光強度に対してプロットしたグラフを図 3.11(e)に示す。図 3.11(e)より L ピークが 0.4 kW/cm² 以上の励起光強度において、簡単に飽和する振る舞いが確認できる。一方で、X ピークは L ピークの同一領域においても、増加している振る舞いが確認できる。この L ピークの飽和は Nb ドープ率が低いことと、先行研究においても報告されているように、局在（束縛）準位における発光寿命が長いことに起因している。実際に、4.2 K での観察において単層 WSe₂ 内の欠陥準位からの発光は、発光寿命が 1.79 ns と長く、同様の飽和特性を示すことが報告されている^[24]。この 1.79 ns という発光寿命は、低温下での A 励起子の寿命として報告されている 50~80 ps^[63,64] に比べて、はるかに長い値となっている。また、X ピークにおける増加の振る舞いは、0.4 kW/cm² 以上の励起光強度の領域において、線形性から外れて上昇傾向を示すスーパーリニアな振る舞いをしている。この振る舞いは、局在（束縛）励起子準位のフィリングが起こるために、自由励起子準位から局在（束縛）励起子準位への緩和パスがブロックされることから説明できる。局在（束縛）励起子準位のフィリングにより、緩和パスがブロックされると、励起子寿命および自由励起子準位からの発光緩和レートの増加が起こり、結果として X ピークがスーパーリニアの振る舞いを示すと考えられる。

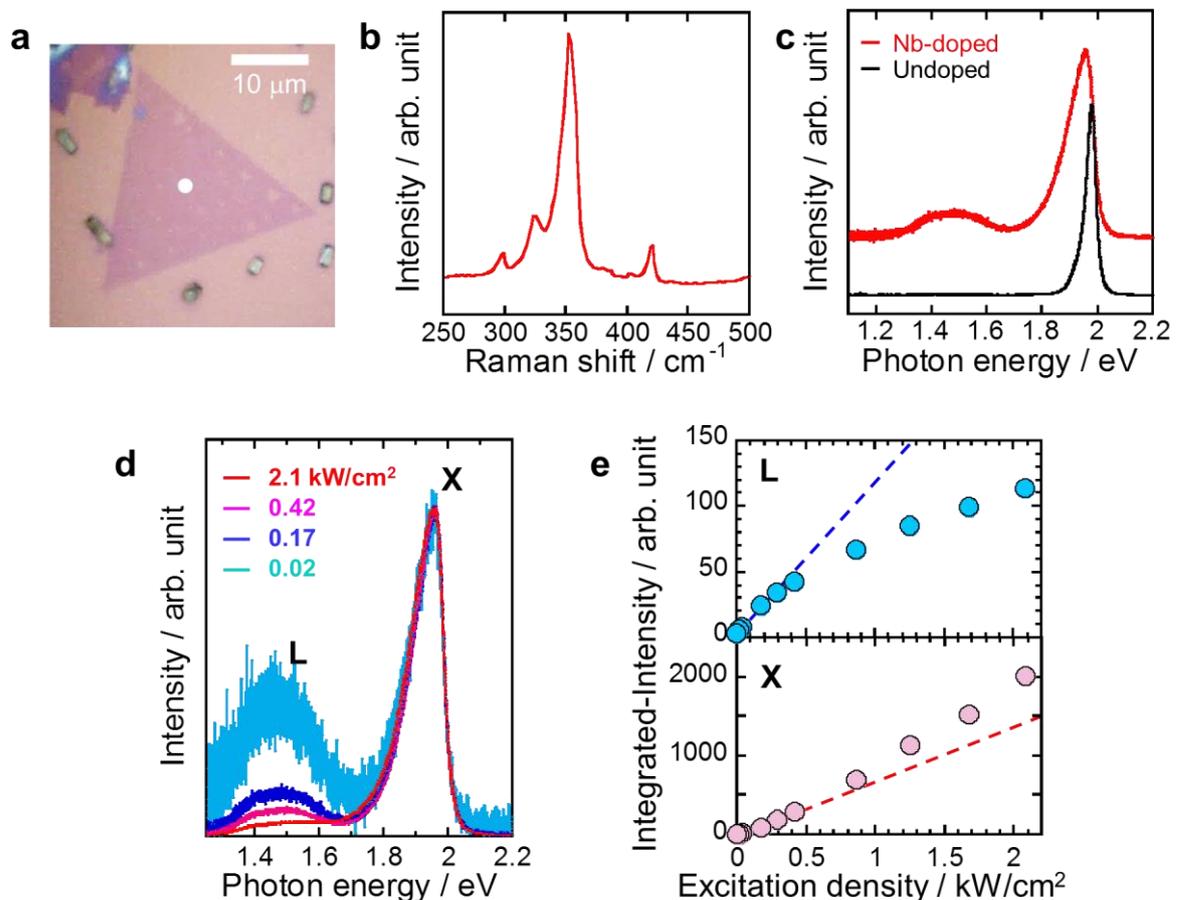


図 3.11(a) 発光の励起光強度依存性を測定した単層 Nb ドープ WS_2 の光学顕微鏡像。(a)にした白点での(b) ラマンスペクトル、および(c) 発光スペクトル。参照として単層 WS_2 の発光スペクトルを黒線で示してある。(d) 励起光強度を変えて測定した発光スペクトル。高エネルギー側のピーク (X ピーク) で規格化してある。(e) 励起光強度に対する発光強度のグラフ。上が低エネルギー側のピーク (L ピーク) で、下が高エネルギー側のピーク (X ピーク)。グラフ中の点線は、線形性を表す。

次に発光の非線形な振る舞いを定性的に理解するために、3 準位モデルに対するレート方程式を用いた解析を行った^[65,66]。図 3.12(a)に示したようにモデルは自由励起子、局在 (束縛) 励起子、および基底状態の 3 準位によって構成される。図 3.12(a)の左側は、発光の X ピークに対応する自由励起子準位の状態数の変化を示している。また、右側は発光の L ピークに対応する局在 (束縛) 励起子準位の状態数の変化を示している。赤色の矢印は準位の状態数の増加を、青色の矢印は状態数の減少を表している。局在 (束縛) 励起子の形成は、自由励起子が不純物サイトにトラップされ、不純物準位を埋めることで起こると考えた。ある時刻 t における自由励起子数を $N_X(t)$ 、局在 (束縛) 励起子数を $N_L(t)$ とすると、レート方程式は

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = G(t) - \gamma_X N_X(t) - \gamma_i [N_i - N_L(t)] N_X(t) \quad (1)$$

$$\frac{dN_L(t)}{dt} = \gamma_i [N_i - N_L(t)] N_X(t) - \gamma_L N_L(t) \quad (2)$$

となる。ここで、 $G(t)$ は光学遷移による単位時間あたりの自由励起子の生成数。 N_i は単位面積あたりの不純物サイト数。 Γ_X と Γ_L はそれぞれ、自由・局在（束縛）励起子の基底状態への緩和レート。 Γ_i は自由励起子が不純物サイトにトラップされることで、局在（束縛）励起子を形成する形成レート係数。

(1)、(2)式を定常状態、すなわち

$$\frac{dN_X(t)}{dt} = \frac{dN_L(t)}{dt} = 0$$

の条件下で解くことで、

$$N_L = \frac{1}{2\gamma_L \gamma_i} \left\{ G\gamma_i + \gamma_X \gamma_L + \gamma_L \gamma_i N_i - \sqrt{(G\gamma_i + \gamma_X \gamma_L + \gamma_L \gamma_i N_i)^2 - 4G\gamma_L \gamma_i^2 N_i} \right\} \quad (3)$$

$$N_X = \frac{G}{\gamma_X} - \frac{\gamma_L}{\gamma_X} N_L \quad (4)$$

を得ることができる。

フィッティングにおいて自由励起子の生成数 G は、反射スペクトルの測定から推定される 532 nm の吸光度をもとに算定した。また、不純物サイト数 N_i は STEM 観察による Nb ドープ率より見積もった値である $N_i \sim 5.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を利用した。 Γ_X は、室温で単層 MoS_2 における先行研究で報告されている、 $(70 \text{ ps})^{-1}$ を利用した^[63,67]。

図 3.12(b, c)の実線が、 Γ_L と $\Gamma_i N_i$ の値をそれぞれ、 $(10 \text{ ns})^{-1}$ および $(22 \text{ ps})^{-1}$ にした場合のフィッティングの結果を示している。測定した範囲について、よくフィッティングできているのがわかる。より正確に緩和レートを求めるには、時間分解発光分光などを用いた緩和レートの定量的な解析が望まれる。

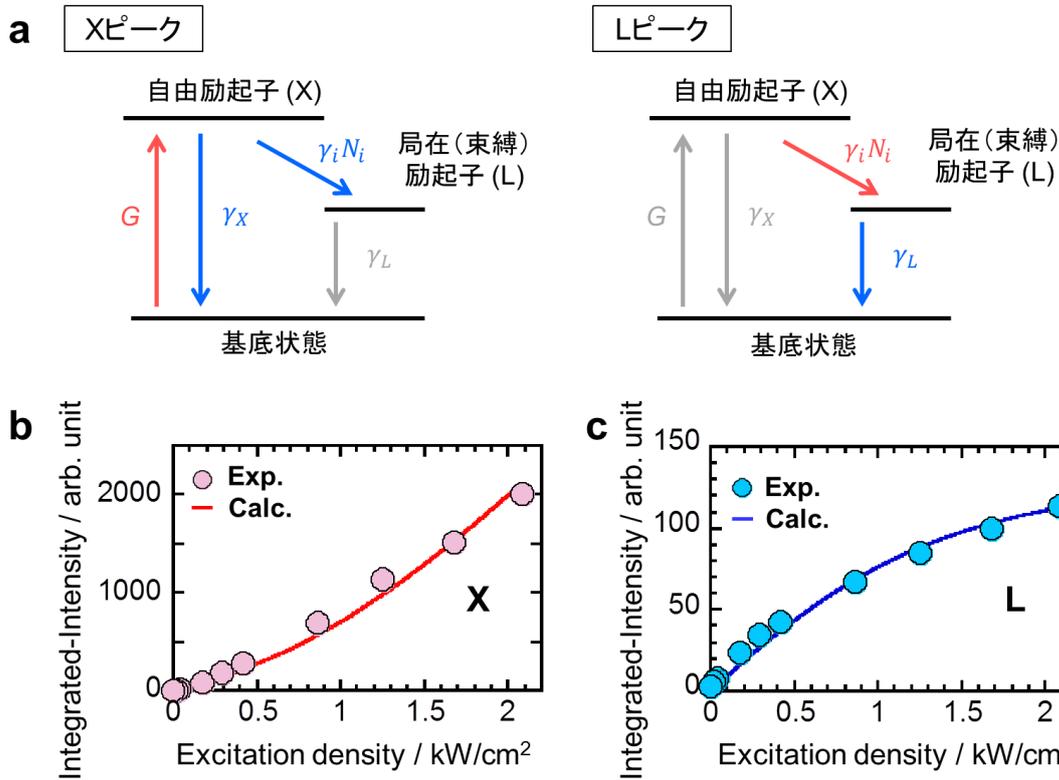


図 3.12(a) 自由励起子準位、局在 (束縛) 励起子準位、基底状態の準位によって構成される 3 準位モデル。左側は、発光の X ピークに対応する自由励起子準位の状態数の変化を、右側は発光の L ピークに対応する局在 (束縛) 励起子準位の状態数の変化をそれぞれ示している。また、赤色の矢印は準位の状態数の増加を、青色の矢印は状態数の減少を表している。(b) 励起光強度に対する X ピークの発光強度。(c) 励起光強度に対する L ピークの発光強度。グラフ中の丸は実験結果を、実線はフィッティングの結果をそれぞれ示している。

3.2.9 hBN 上 Nb ドープ WS₂ の発光スペクトルの励起光強度依存性

図 3.13(a, b) に hBN 基板上に合成した Nb ドープ WS₂ の光学顕微鏡像および蛍光顕微鏡像を示す。図 3.13(a) に示した光学顕微鏡像より、hBN 上に 10 μm 程度の三角形の結晶が確認できる。また図 3.13(b) に示した蛍光顕微鏡像より、結晶が発光を示すことが確認できる。図 3.13(c, d) に図 3.13(a) 内に示した白点でのラマンスペクトル、発光スペクトルを示す。ラマンスペクトルからは前述したようなピークは確認できない。一方で、発光スペクトルからは前述したような単層 Nb ドープ WS₂ における特徴が確認でき、この結晶が単層 Nb ドープ WS₂ であることが確認できる。また発光のピークエネルギーより、比較的 Nb ドープ率の低い結晶であることが推察される。

SiO₂/Si 上の単層 Nb ドープ WS₂ と同様に、励起光強度を変えて測定した hBN 上の単層 Nb ドープ WS₂ の発光スペクトルを図 3.13(e) に示す。各スペクトルは、高エネルギー側のピーク (X ピーク) の強度で規格化してある。図 3.13(e) より低エネルギー

側のピーク(Lピーク)のXピークに対する相対強度が、励起光強度を上げるにつれて、減少している様子が確認できる。そこで、L、Xピークそれぞれの発光強度を励起光強度に対してプロットしたグラフを図 3.13(f)に示す。図 3.13(f)より L ピークが約 2 kW/cm² 以上の励起光強度において、簡単に飽和する振る舞いが確認できる。一方で、Xピークは SiO₂/Si 上の結果と同様に、スーパーリニアの振る舞いが確認できる。

そこで SiO₂/Si 上の単層 Nb ドープ WS₂ に対して行った解析と同様に、3 準位モデルによるフィッティングを行った。フィッティングにおいて自由励起子の生成数Gは、反射スペクトルの測定から推定される 532 nm の吸光度をもとに算定した。また、不純物サイト数N_iは STEM 観察による Nb ドープ率より見積もった値である N_i ~ 5.8 × 10¹² cm⁻² を利用した。Γ_Xは、室温で単層 MoS₂ における先行研究で報告されている、(70 ps)⁻¹ を利用した。

図 3.13(f)の実線が、Γ_L と Γ_iN_i の値をそれぞれ、(2 ns)⁻¹ および (50 ps)⁻¹ にした場合のフィッティングの結果を示している。測定した範囲について、よくフィッティングできているのがわかる。

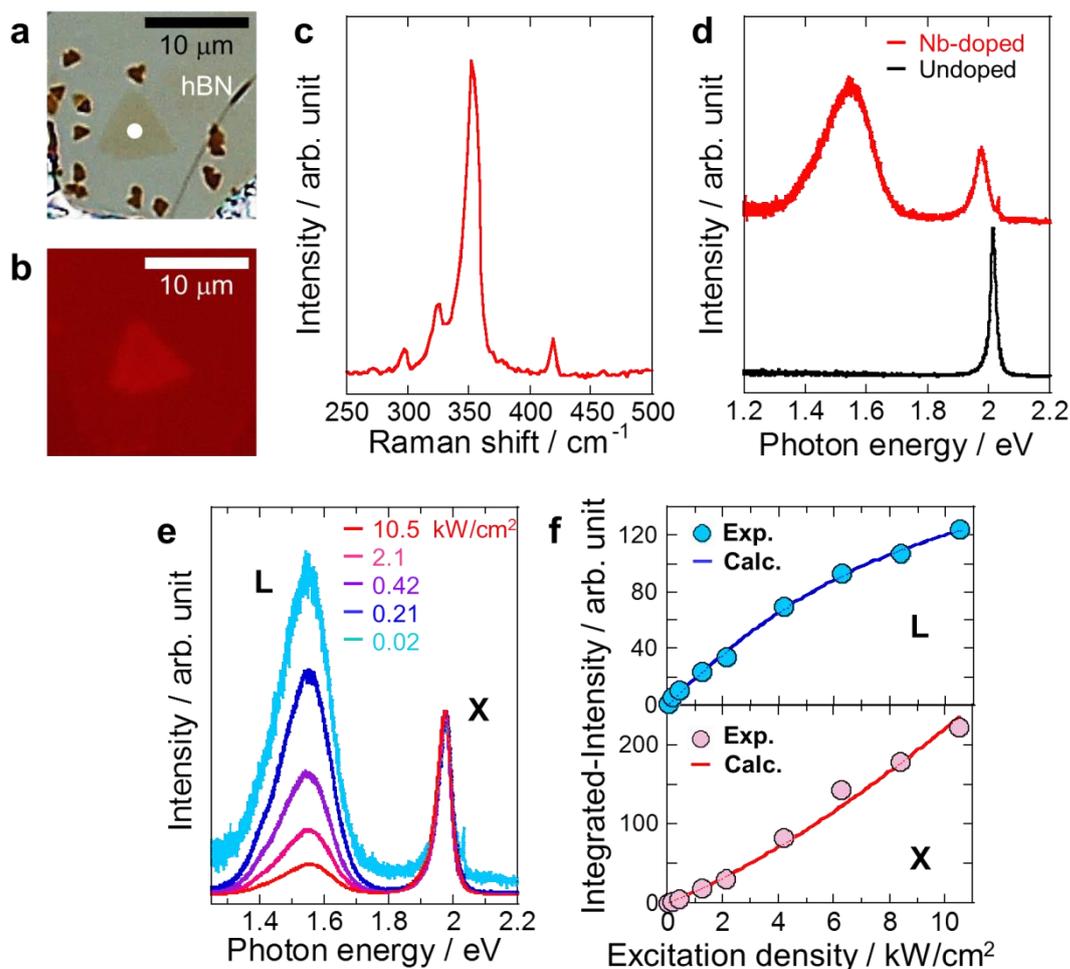


図 3.13 発光の励起光強度依存性を測定した単層 Nb ドープ WS₂ の (a) 光学顕微鏡像、および (b)

蛍光顕微鏡像。(a)に示した白点での(c) ラマンスペクトル、および(d) 発光スペクトル。参照として単層 WS_2 の発光スペクトルを黒線で示してある。(e) 励起光強度を変えて測定した発光スペクトル。高エネルギー側のピーク (X ピーク) で規格化してある。(f) 励起光強度に対する発光強度のグラフ。上が低エネルギー側のピーク (L ピーク) で、下が高エネルギー側のピーク (X ピーク)。グラフ中の丸は実験結果を、実線はフィッティングの結果をそれぞれ示している。

3.2.10 hBN 上 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルの温度依存性

図 3.14(a)に 300~83 K まで温度を変えて測定した、図 3.13(a)に示した hBN 上の単層 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルを示す。150 K 以下の温度において、欠陥によって生じる束縛励起子の発光ピーク (X_{defects}) が確認された。図 3.14(b)に各発光のピークエネルギーの温度依存性を示す。厳密なフィッティングが困難であったため、ピークトップエネルギーの値を利用している。図 3.14(b)より X ピークが、温度を下げるにつれて高エネルギーシフトしているのが確認できる。この振る舞いは、励起子束縛エネルギーは原理的に温度によらないが、半導体のエネルギーギャップは低温にするにつれて大きくなることと原因であると考えられる^[68]。また X_{defects} ピークと L ピークも低温にするにつれて、高エネルギー側にシフトしているが、不均一広がりによってピークがブロードなため、詳細な解析にはより低温での発光測定や、L ピークがシャープになる可能性がある低 Nb 濃度の試料作製などが必要である。

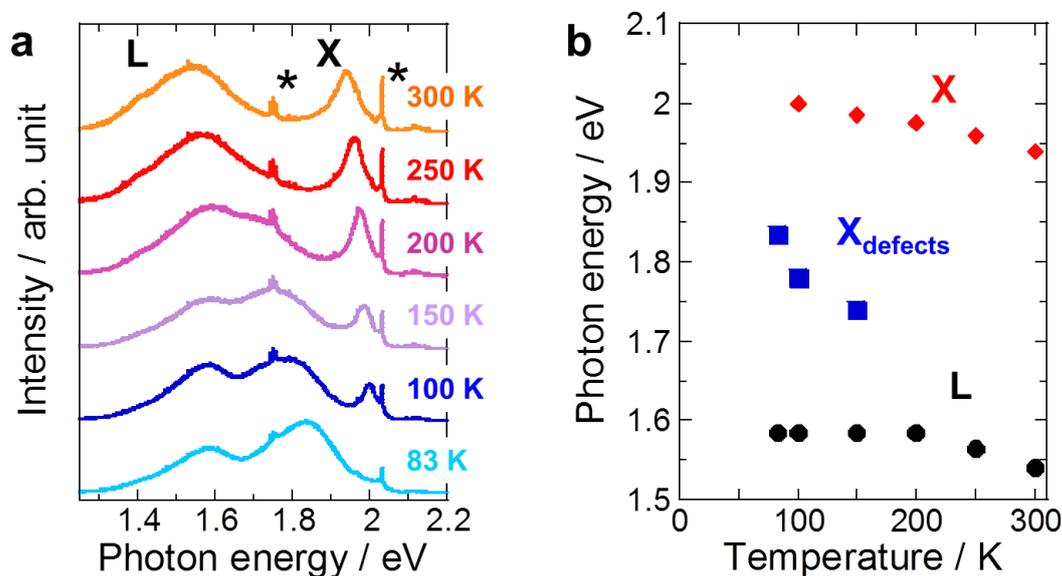


図 3.14(a) hBN 上の単層 Nb ドープ WS_2 の発光スペクトルの温度依存性。アスタリスクは蛍光灯のピーク。(b) スペクトルに観測された各ピークのピークトップエネルギーの温度依存性。赤点が高エネルギー側の発光ピーク。青点が 150 K 以下で明確に観測された欠陥に由来する発光ピーク。黒点が低エネルギー側の発光ピーク。

3.2.11 hBN 上 Nb ドープ WS₂ の時間分解発光分光測定

3 準位モデルでのフィッティングの妥当性を検証するため、京都大学において TCSPC 法を用いた時間分解発光分光を行った。図 3.15(a)に X ピークおよび L ピークの、時間に対する発光強度の緩和曲線を、縦軸を対数軸にして示す。発光緩和が速いほど、時間に対して発光強度は速く減少するため、傾きの急な曲線が得られる。図 3.15(a)より、X ピークの方が明らかに傾きの大きな緩和曲線をしていることが確認できる。つまり、3 準位モデルを用いた解析と同様に X ピークの方が、L ピークに比べて発光寿命が短いことが推察できる。そこで、得られた緩和曲線に対してフィッティングを行い、発光寿命を求めた。発光寿命の推定に関して、X ピークでは 0 ns 近傍で装置の応答関数と重なりフィッティングが困難だったため、影響の少ないと考えられる範囲に対してフィッティングを行った。L ピークに関して、0~3 ns の範囲においてベース付きの単一指数関数でフィッティングしたところ、 $\tau_L \sim 1.8$ ns を得た。また、X ピークに関して、0.01~1 ns の範囲において単一指数関数でフィッティングしたところ、 $\tau_X \sim 0.22$ ns を得た。フィッティングを行う範囲によって、寿命の推定値が変動したため正確な寿命の推定には装置応答関数を考慮したフィッティングと、複数の緩和過程を考慮した指数関数を用いた解析が必要である。

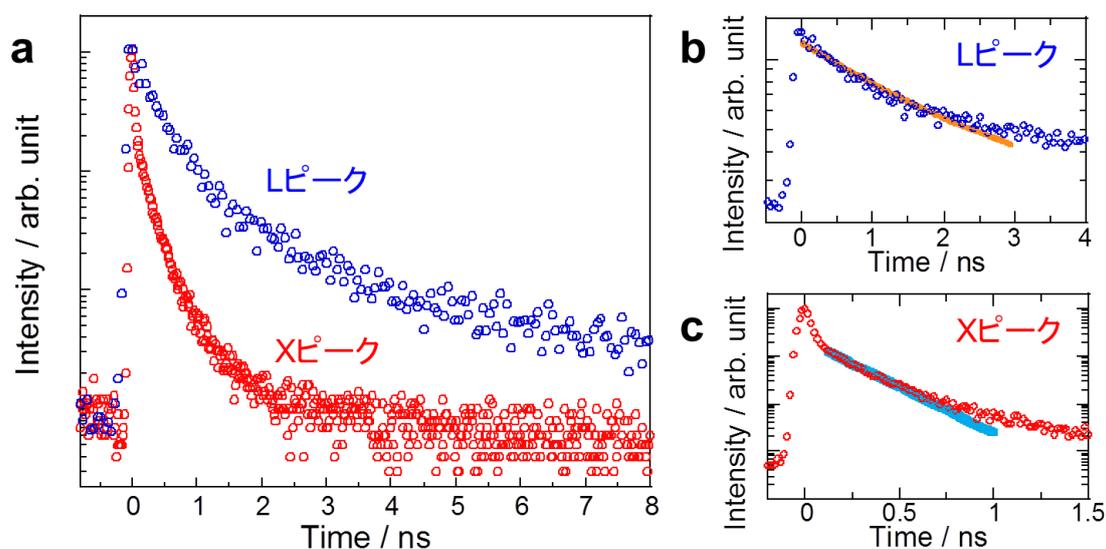


図 3.15 (a) 時間に対する発光強度の緩和曲線。縦軸は対数軸。青丸は L ピーク、赤丸は X ピークの緩和曲線。(b) L ピークの時間に対する発光強度の緩和曲線。オレンジの実線が 0~3 ns の範囲での単一指数関数フィッティングの結果を示している。(c) X ピークの時間に対する発光強度の緩和曲線。水色の実線が 0.1~1 ns の範囲での単一指数関数フィッティングの結果を示している。

3.3 結論

ハライドアシスト CVD 法を利用して、単層 WS_2 、単層 Nb ドープ WS_2 の合成に成功した。

さらに 1 段階合成において、結晶の内側と外側で発光スペクトルの大きく異なる結晶の合成が確認された。3.2.5 の結果ともあわせて、発光スペクトルから、結晶の外側のほうが、Nb ドープ率が高いことが推察された。この結果はハライドアシスト CVD による合成中において、W 原子の方が Nb 原子よりも早く供給されることを示唆している。また先行研究の結果と比較すると、1 段階合成でドープ率の異なる Nb ドープ WS_2 ヘテロ構造を得ることができる可能性が示唆された。

STEM を用いた直接観察より、Nb が W サイトに置換されていることを確認した。EELS や EDX を用いた元素分析を試みたが、ドープ率が低いために Nb のピーク検出は困難だった。そこで STEM 像内の Nb 原子を数えることにより、Nb ドープ率が 0.5% 程度であることを算定した。

同一基板上において、多様な発光スペクトル・ラマンスペクトルを持つ結晶が確認された。これらの光学特性の違いは、Nb ドープ率の違いによるものと推察される。また、発光スペクトルと二重共鳴ラマンピークである 2LA ピークの強度に顕著な変化が見られ、発光ピークエネルギーと 2LA ピークの強度に相関がある可能性が示唆された。これは Nb ドープによる電子状態の変化が関係していると考えられる。より詳細な検討にはドープ率と発光ピークエネルギー、2LA ピークの強度の対応付けが必要である。

単層 Nb ドープ WS_2 のラマンスペクトルにおいて、 379 cm^{-1} 、 401 cm^{-1} に新たなピークが検出された。このピークは Nb ドープに由来すると考えられる。同様のラマンピークは Mo ドープ WS_2 においても確認されているがピーク位置がわずかに異なる。Nb ドープと Mo ドープにおけるラマンシフトの差 ($5\sim 7\text{ cm}^{-1}$) は Nb-S、Mo-S 間の結合エネルギーの差によるものだと考えられる。各ピークのアサインやより詳細な理解には、偏光特性や共鳴効果を考慮した詳細な研究が必要だと考えられる。

微分反射スペクトルの測定より、A、B 励起子の吸収ピークのプロードニングが確認された。一方でバンドネスティング領域の光学遷移に対応するピークや、吸光度のステップ構造は大きな変化はなかった。この結果は 0.5 % 程度の Nb ドープにおいて、電子構造は大きな影響を受けないが、励起子はドーピングによる不均一広がりや、キャリア生成およびトラップサイトによる励起子強度の減少による影響を、非常に敏感に受けていることを示唆している。

SiO_2/Si 基板上の比較的 Nb ドープ率が低いと考えられる結晶の発光スペクトルにおいて、単層 WS_2 の自由励起子由来だと考えられるピークに加えて、 $1.4\sim 1.6\text{ eV}$ に新たな発光ピークが確認された。このピークの起源について検討するため、発光スペクトルの励起光強度依存性を測定した。その結果、励起光強度を高くしていくと、 $1.4\sim 1.6\text{ eV}$ の発光ピークは飽和していき、単層 WS_2 の自由励起子由来だと考えられるピークはス

ーパーリニアな振る舞いを示した。この振る舞いを定性的に理解するため、自由励起子準位、局在励起子準位、基底状態の3準位によって構成されるモデルを考え、レート方程式を用いて自由励起子準位、局在励起子準位の状態数を導いた。発光強度は各準位の状態数によって決まるため、得られた各準位の状態数を用いて、飽和・スーパーリニアの振る舞いを再現できるかフィッティングを行った。フィッティングの結果、自由励起子準位の発光寿命が70 ps、局在励起子準位の発光寿命が10 ns程度であれば、結果をよくフィッティングできることがわかった。局在励起子の寿命が自由励起子に比べて長くなることは、単層WSe₂に対する先行研究でも報告されており、矛盾ない結果である。より正確に寿命を求めるには、時間分解発光分光などを用いた緩和レートの定量的な解析が望まれる。以上の結果より、Nbドープ率の低いと考えられる、単層NbドープWS₂において1.4~1.6 eVに確認された新たな発光ピークは、Nbサイトにトラップされた局在励起子による発光だと考えられる。

hBN上に合成された低Nbドープ率だと考えられる結晶の発光スペクトルにおいても、SiO₂/Si基板上において観測されたのと同様に1.4~1.6 eVに新たな発光ピークが観測された。そこでSiO₂/Si基板上の結晶と同様に、発光スペクトルの励起光強度依存性を調べた。その結果、励起光強度を高くしていくと、1.4~1.6 eVの発光ピークは飽和していき、単層WS₂の自由励起子由来だと考えられるピークはスーパーリニアな振る舞いを示した。この結果はSiO₂/Si基板上の結晶でも確認されており、矛盾しない結果である。また、発光強度の励起光強度依存性を、3準位モデルに対するレート方程式から理解できるか、フィッティングを行った。その結果、自由励起子準位の発光寿命が70 ps、局在励起子準位の発光寿命が2 ns程度であれば、結果をよくフィッティングできることがわかった。フィッティングから推定される寿命も、SiO₂/Si基板上の結晶で推定された寿命と同程度であり、矛盾ない結果である。

hBN上の同一結晶について、発光スペクトルの温度依存性を調べた。その結果、低温にするにつれて高エネルギー側のピーク(Xピーク)の高エネルギーシフトと、欠陥に由来する束縛励起子の出現が確認された。Xピークの高エネルギーシフトは、半導体で一般にみられる低温化に伴うバンドギャップの増大から説明でき、Xピークが自由励起子由来の発光であることを示唆している。

さらに、hBN上の同一結晶について室温での時間分解発光分光を行いXピーク、Lピークの発光寿命を測定した。その結果、Lピークの発光寿命が1.8 ns、Xピークの発光寿命が0.22 ns程度となり、Lピークの発光寿命がXピークの発光寿命に比べて、長いことが示された。この結果は、3準位モデルによるフィッティングの結果と矛盾のない結果であり、Lピークが3準位モデルで記述できる局在(束縛)励起子であることを強く示唆している。

本研究は単層NbドープWS₂の光学的性質について、その詳細を調べた。本研究で得られた結果は、TMDCへの不純物ドープ効果の理解と応用に寄与すると期待される。

4 謝辞

本研究を行うにあたり、様々な方からご指導とご協力を頂きました。ここに深く感謝の意を示します。

まず、指導教官の宮田耕充准教授には、非常に興味深くやりがいのあるテーマを与えていただき、多大なるご指導、ご鞭撻を頂きました。心より感謝し、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

真庭豊教授、坂本浩一助教授、中井祐介助教授には、研究に関して多くの貴重な助言を頂きました。深い感謝の意を申し上げます。

さらに、本研究は多くの共同研究者の方々のご協力により行うことができました。産業技術総合研究所の末永和知博士、劉崢博士には STEM 観察を、京都大学の松田一成教授、宮内雄平准教授、長谷川勇介さんには光学測定を行っていただきました。また測定だけに限らず、研究に関して多くの貴重な助言を頂くとともに、非常に有用な議論をさせていただきました。深く感謝いたします。

ナノ物性研究室の先輩である、井上凌介さん、小林佑さん、林大介さんには多くの議論・相談をさせていただくとともに、たくさんの指南・支援・助言を頂きました。また研究室の同期である、研究だけに限らず多くの相談をさせていただいた森勝平さん、深澤衛さん、中村洋仁さんには多くの場面で支えていただきました。様々な場面で多くの助言、ご指導をくださったナノ物性研究室の皆様に、心から感謝を申し上げます。

最後になりましたが、今後も TMDC やナノチューブといったといったナノ材料を含め、新たな物質研究を発展させてくれることを願い、謝辞とさせていただきます。

5 参考文献

1. Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N. & Strano, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699–712 (2012).
2. Chhowalla, M., Shin, H. S., Eda, G., Li, L.-J., Loh, K. P. & Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **5**, 263–275 (2013).
3. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. & Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. **306**, 666–669 (2004).
4. Dean, C. R., Young, a F., Meric, I., Lee, C., Wang, L., Sorgenfrei, S., Watanabe, K., Taniguchi, T., Kim, P., Shepard, K. L. & Hone, J. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 722–726 (2010).
5. Mak, K. F., Ju, L., Wang, F. & Heinz, T. F. Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Commun.* **152**, 1341–1349 (2012).
6. Mak, K. F. & Shan, J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat. Photonics* **10**, 216–226 (2016).
7. Xiao, D., Liu, G. Bin, Feng, W., Xu, X. & Yao, W. Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 196802-1–5 (2012).
8. Cao, T., Wang, G., Han, W., Ye, H., Zhu, C., Shi, J., Niu, Q., Tan, P., Wang, E., Liu, B. & Feng, J. Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* **3**, 887 (2012).
9. Zeng, H., Dai, J., Yao, W., Xiao, D. & Cui, X. Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 490–493 (2012).
10. Mak, K. F., He, K., Shan, J. & Heinz, T. F. Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 494–498 (2012).
11. Mak, K. F., McGill, K. L., Park, J. & McEuen, P. L. The valley Hall effect in MoS₂ transistors. *Science* **344**, 1489–92 (2014).
12. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 2–5 (2010).
13. Ramasubramaniam, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Phys. Rev. B* **86**, 115409-1–6 (2012).
14. Komsa, H. P. & Krasheninnikov, A. V. Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS₂ from first principles. *Phys. Rev. B* **86**, 241201(R)-1-6 (2012).

15. Berkelbach, T. C., Hybertsen, M. S. & Reichman, D. R. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–6 (2013).
16. Qiu, D. Y., Da Jornada, F. H. & Louie, S. G. Optical spectrum of MoS₂: Many-body effects and diversity of exciton states. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 216805-1–5 (2013).
17. Cheiwchanchamnangij, T. & Lambrecht, W. R. L. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Phys. Rev. B* **85**, 205302-1–4 (2012).
18. Lin, Z., Carvalho, B. R., Kahn, E., Lv, R., Rao, R., Terrones, H., Pimenta, M. A. & Terrones, M. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *2D Mater.* **3**, 22002 (2016).
19. Zhou, W., Zou, X., Najmaei, S., Liu, Z., Shi, Y., Kong, J., Lou, J., Ajayan, P. M., Yakobson, B. I. & Idrobo, J. C. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Lett.* **13**, 2615–2622 (2013).
20. Yuan, S., Roldán, R., Katsnelson, M. I. & Guinea, F. Effect of point defects on the optical and transport properties of MoS₂ and WS₂. *Phys. Rev. B* **90**, 041402(R)-1-5 (2014).
21. Tongay, S., Suh, J., Ataca, C., Fan, W., Luce, A., Kang, J. S., Liu, J., Ko, C., Raghunathanan, R., Zhou, J., Ogletree, F., Li, J., Grossman, J. C. & Wu, J. Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons. *Sci. Rep.* **3**, 2657 (2013).
22. Chow, P. K., Jacobs-Gedrim, R. B., Gao, J., Lu, T. M., Yu, B., Terrones, H. & Koratkar, N. Defect-induced photoluminescence in monolayer semiconducting transition metal dichalcogenides. *ACS Nano* **9**, 1520–1527 (2015).
23. Chakraborty, C., Kinnischtzke, L., Goodfellow, K. M., Beams, R. & Vamivakas, A. N. Voltage-controlled quantum light from an atomically thin semiconductor. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 507–511 (2015).
24. He, Y.-M., Clark, G., Schaibley, J. R., He, Y.-M., Chen, M.-C., Wei, Y.-J., Ding, X., Zhang, Q., Yao, W., Xu, X., Lu, C.-Y. & Pan, J.-W. Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 497–502 (2015).
25. Koperski, M., Nogajewski, K., Arora, A., Cherkez, V., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Marcus, J., Kossacki, P. & Potemski, M. Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 503–506 (2015).
26. Srivastava, A., Sidler, M., Allain, A. V., Lembke, D. S., Kis, A. & Imamoğlu, A. Optically active quantum dots in monolayer WSe₂. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 491–496 (2015).
27. Ivanovskaya, V. V., Zobelli, A., Gloter, A., Brun, N., Serin, V. & Colliex, C. Ab initio

- study of bilateral doping within the MoS₂-NbS₂ system. *Phys. Rev. B* **78**, 134104-1-7 (2008).
28. Dolui, K., Rungger, I., Das Pemmaraju, C. & Sanvito, S. Possible doping strategies for MoS₂ monolayers: An ab initio study. *Phys. Rev. B* **88**, 75420-1-9 (2013).
 29. Chen, Y., Xi, J., Dumcenco, D. O., Liu, Z., Suenaga, K., Wang, D. & Al, C. E. T. Tunable Band Gap Photoluminescence from Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenide Alloys. *ACS Nano* **7**, 4610-4616 (2013).
 30. Chen, Y., Dumcenco, D. O., Zhu, Y., Zhang, X., Mao, N., Feng, Q., Zhang, M., Zhang, J., Tan, P.-H., Huang, Y.-S. & Xie, L. Composition-dependent Raman modes of Mo_{1-x}W_xS₂ monolayer alloys. *Nanoscale* **6**, 2833 (2014).
 31. Feng, L., Jiang, W., Su, J., Zhou, L. & Liu, Z. Performance of field-effect transistors based on Nb_xW_{1-x}S₂ monolayers. *Nanoscale* **8**, 6507-6513 (2016).
 32. Kobayashi, Y., Mori, S., Maniwa, Y. & Miyata, Y. Bandgap-tunable lateral and vertical heterostructures based on monolayer Mo_{1-x}W_xS₂ alloys. *Nano Res.* **8**, 3261-3271 (2015).
 33. Zhang, M., Wu, X. J., Zhu, X. Y., Dumcenco, X. D. O., Hong, J. & Mao, N. Two-Dimensional Molybdenum Tungsten Diselenide Alloys: Photoluminescence, Raman Scattering, and Electrical Transport. *ACS Nano* **8**, 7130-7137 (2014).
 34. Laskar, M. R., Nath, D. N., Ma, L., Lee, E. W., Lee, C. H., Kent, T., Yang, Z., Mishra, R., Roldan, M. A., Idrobo, J. C., Pantelides, S. T., Pennycook, S. J., Myers, R. C., Wu, Y. & Rajan, S. P-type doping of MoS₂ thin films using Nb. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
 35. Suh, J., Park, T. E., Lin, D. Y., Fu, D., Park, J., Jung, H. J., Chen, Y., Ko, C., Jang, C., Sun, Y., Sinclair, R., Chang, J., Tongay, S. & Wu, J. Doping against the native propensity of MoS₂: Degenerate hole doping by cation substitution. *Nano Lett.* **14**, 6976-6982 (2014).
 36. Li, H., Duan, X., Wu, X., Zhuang, X., Zhou, H., Zhang, Q., Zhu, X., Hu, W., Ren, P., Guo, P., Ma, L., Fan, X., Wang, X., Xu, J., Pan, A. & Duan, X. Growth of Alloy MoS_{2x}Se_{2(1-x)} Nanosheets with Fully Tunable Chemical Compositions and Optical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3756-3759 (2014).
 37. Feng, Q., Zhu, Y., Hong, J., Zhang, M., Duan, W., Mao, N., Wu, J., Xu, H., Dong, F., Lin, F., Jin, C., Wang, C., Zhang, J. & Xie, L. Growth of large-area 2D MoS_{2(1-x)}Se_{2x} semiconductor alloys. *Adv. Mater.* **26**, 2648-2653 (2014).
 38. Mirabelli, G., Schmidt, M., Sheehan, B., Cherkaoui, K., Monaghan, S., Povey, I., McCarthy, M., Bell, A. P., Nagle, R., Crupi, F., Hurley, P. K. & Duffy, R. Back-gated Nb-doped MoS₂ junctionless field-effect-transistors. *AIP Adv.* **6**, (2016).

39. Tiong, K. K., Huang, Y. S. & Ho, C. H. Electrical and optical anisotropic properties of rhenium-doped molybdenum disulphide. *J. Alloys Compd.* **317–318**, 208–212 (2001).
40. Yen, P. C., Huang, Y. S. & Tiong, K. K. The growth and characterization of rhenium-doped WS₂ single crystals. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 2171 (2004).
41. Wu, S., Huang, C., Aivazian, G., Ross, J. S., Cobden, D. H. & Xu, X. Vapor-solid growth of high optical quality MoS₂ monolayers with near-unity valley polarization. *ACS Nano* **7**, 2768–2772 (2013).
42. Vogel, E. M., Robinson, J. a. & Editors, G. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. *MRS Bull.* **40**, 558–563 (2015).
43. Ge, W. Y., Kawahara, K., Tsuji, M. & Ago, H. Large-scale synthesis of NbS₂ nanosheets with controlled orientation on graphene by ambient pressure CVD. *Nanoscale* **5**, 5773 (2013).
44. Okada, M., Sawazaki, T., Watanabe, K., Taniguchi, T., Hibino, H., Shinohara, H. & Kitaura, R. Direct chemical vapor deposition growth of WS₂ atomic layers on hexagonal boron nitride. *ACS Nano* **8**, 8273–8277 (2014).
45. Kobayashi, Y., Sasaki, S., Mori, S., Hibino, H., Liu, Z., Watanabe, K., Taniguchi, T., Suenaga, K., Maniwa, Y. & Miyata, Y. Growth and Optical Properties of High-Quality Monolayer WS₂ on Graphite. *ACS Nano* **9**, 4056–4063 (2015).
46. Ling, X., Lee, Y., Lin, Y., Fang, W., Yu, L., Dresselhaus, M. S. & Kong, J. Role of the Seeding Promoter in MoS₂ Growth by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett.* **14**, 140129131422004 (2014).
47. Gong, Y., Lin, Z., Ye, G., Shi, G., Feng, S., Lei, Y., Elías, A. L., Perea-Lopez, N., Vajtai, R., Terrones, H., Liu, Z., Terrones, M. & Ajayan, P. M. Tellurium-Assisted Low-Temperature Synthesis of MoS₂ and WS₂ Monolayers. *ACS Nano* **9**, 11658–11666 (2015).
48. Li, S., Wang, S., Tang, D., Zhao, W., Xu, H. & Chu, L. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystals. *Appl. Mater. Today* **1**, 60–66 (2015).
49. Wang, X., Tay, B. K. K., Gong, Y., Lin, J., Wang, X., Shi, G., Lei, S., Lin, Z., Zou, X., Ye, G., Vajtai, R., Yakobson, B. I., Terrones, H., Terrones, M., Tay, B. K. K., Lou, J., Pantelides, S. T., Liu, Z., Zhou, W., *et al.* Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nat Mater* **13**, 1135–1142 (2014).
50. Lee, Y. H., Zhang, X. Q., Zhang, W., Chang, M. T., Lin, C. T., Chang, K. D., Yu, Y. C., Wang, J. T., Chang, C. S., Li, L. J. & Lin, T. W. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Adv Mater* **24**, 2320–2325 (2012).

51. van der Zande, A. M., Huang, P. Y., Chenet, D. a, Berkelbach, T. C., You, Y., Lee, G.-H., Heinz, T. F., Reichman, D. R., Muller, D. a & Hone, J. C. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Mater.* **12**, 554–61 (2013).
52. Kang, K., Xie, S., Huang, L., Han, Y., Huang, P. Y., Mak, K. F., Kim, C.-J., Muller, D. & Park, J. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature* **520**, 656–660 (2015).
53. Baglio, J., Kamieniecki, E., DeCola, N., Struck, C., Marzik, J., Dwight, K. & Wold, A. Growth and characterization of n-WS₂ and niobium-doped p-WS₂ single crystals. *J. Solid State Chem.* **49**, 166–179 (1983).
54. Ws, N., Zhu, Y. Q., Hsu, W. K., Firth, S. & Terrones, M. Nb-doped WS₂ nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **342**, 15–21 (2001).
55. Hoshyargar, F., Sahoo, J. K., Tahir, M. N., Yella, A., Dietzsch, M., Natalio, F., Branscheid, R., Kolb, U., Panthöfer, M. & Tremel, W. Graphene-type sheets of Nb_{1-x}W_xS₂: synthesis and in situ functionalization. *Dalton Trans.* **42**, 5292–7 (2013).
56. Berkdemir, A., Gutiérrez, H. R., Botello-Méndez, A. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Chia, C.-I., Wang, B., Crespi, V. H., López-Urías, F., Charlier, J.-C., Terrones, H. & Terrones, M. Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman spectroscopy. *Sci. Rep.* **3**, 1755 (2013).
57. Hecht, E. *Optics. Addison-Wesley, Reading, MA* (1998).
58. Kozawa, D., Kumar, R., Carvalho, A., Kumar Amara, K., Zhao, W., Wang, S., Toh, M., Ribeiro, R. M., Castro Neto, a H., Matsuda, K. & Eda, G. Photocarrier relaxation pathway in two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides. *Nat. Commun.* **5**, 4543 (2014).
59. Zheng, S., Sun, L., Yin, T., Dubrovkin, A. M., Liu, F., Liu, Z., Shen, Z. X. & Fan, H. J. Monolayers of W_xMo_{1-x}S₂ alloy heterostructure with in-plane composition variations. *Appl. Phys. Lett.* **106**, (2015).
60. Lin, Y. C., Dumcenco, D. O., Komsa, H. P., Niimi, Y., Krasheninnikov, A. V., Huang, Y. S. & Suenaga, K. Properties of individual dopant atoms in single-layer MoS₂: Atomic structure, migration, and enhanced reactivity. *Adv. Mater.* **26**, 2857–2861 (2014).
61. Dumcenco, D. O., Kobayashi, H., Liu, Z., Huang, Y.-S. & Suenaga, K. Visualization and quantification of transition metal atomic mixing in Mo_{1-x}W_xS₂ single layers. *Nat. Commun.* **4**, 1351 (2013).
62. Yoshida, S., Kobayashi, Y., Sakurada, R., Mori, S., Miyata, Y., Mogi, H., Koyama, T., Takeuchi, O. & Shigekawa, H. Microscopic basis for the band engineering of

- Mo_{1-x}W_xS₂-based heterojunction. *Sci. Rep.* **5**, 14808 (2015).
63. Korn, T., Heydrich, S., Hirmer, M., Schmutzler, J. & Schller, C. Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 8–10 (2011).
 64. You, Y., Zhang, X.-X., Berkelbach, T. C., Hybertsen, M. S., Reichman, D. R. & Heinz, T. F. Observation of biexcitons in monolayer WSe₂. *Nat. Phys.* **11**, 477–481 (2015).
 65. Akizuki, N., Iwamura, M., Mouri, S., Miyauchi, Y., Kawasaki, T., Watanabe, H., Suemoto, T., Watanabe, K., Asano, K. & Matsuda, K. Nonlinear photoluminescence properties of trions in hole-doped single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **89**, 195432-1–5 (2014).
 66. Mouri, S., Miyauchi, Y. & Matsuda, K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS₂ via chemical doping. *Nano Lett.* **13**, 5944–5948 (2013).
 67. Shi, H. Y., Yan, R. S., Bertolazzi, S., Brivio, J., Gao, B., Kis, A., Jena, D., Xing, H. G. & Huang, L. B. Exciton dynamics in suspended mono layer and few-layer MoS₂ 2D crystals. *ACS Nano* **7**, 1072–1080 (2013).
 68. Cardona, M., Meyer, T. A. & Thewalt, M. L. W. Temperature dependence of the energy gap of semiconductors in the low-temperature limit. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196403–1 (2004).