

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K13815

研究課題名（和文）スピン・バレートロンクス半導体の光励起状態の直接観測

研究課題名（英文）Investigating the photo-excited electronic state of a spin-valley coupled semiconductor

研究代表者

石坂 香子 (Ishizaka, Kyoko)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・准教授

研究者番号：20376651

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：スピンバレー結合状態を持つ半導体3R-MoS<sub>2</sub>をはじめとする空間反転対称性の破れた半導体を対象とし、その電子構造構造が示す高速光応答の解明を行った。フェムト秒レーザーを光源に用いた角度分解光電子分光測定を行うことにより、エネルギーと運動量を分解した電子構造の高速ダイナミクスの観測に着手した。MoS<sub>2</sub>においてはパルス励起直後の時間領域において、価電子帯から伝導帯への電子励起とともにバンドギャップが小さくなる様子を観測することに成功した。一方極性半導体BiTeBrにおいては、表面電荷蓄積層におけるサブバンド構造の高速な変化を捉えた。

研究成果の概要（英文）：We investigated the ultrafast dynamics of the electronic structure in a non-centrosymmetric spin-valley coupled semiconductor 3R-MoS<sub>2</sub>, by utilizing the femto-second time-resolved photoemission spectroscopy. In the time region of several picoseconds after the photoexcitation, we found the electron transferring from the valence band to the conduction band, with the simultaneous decrease of the band gap. The systematic time delay dependence indicates that the suppression of the band gap is closely related to the electron-hole excited state.

研究分野：物性物理実験

キーワード：光電子分光 超高速現象 半導体

### 1. 研究開始当初の背景

ポンププローブ型時間分解光電子分光 (trPES) は、近年のレーザー技術の発展とその応用により可能になった新しい手法である。フェムト秒パルスレーザーを2つに分岐し、片方の高次高調波発生により得られるプローブ光 (光子エネルギー > 6 eV) を光電子放出に用いることで時分割 PES 測定を行うものである。これにより、固体のバンド構造の光応答過程を運動量・エネルギー分解しつつ、フェムト秒スケールで観測することが可能となり、非平衡状態における電子構造を明らかにするうえで強力な手法となる。非線形光学結晶を用いた 6 eV 光源のものは比較的容易であり、ここ数年アメリカやドイツを中心に、多数のグループで行われている。これまでの報告例は主として超伝導体や金属試料を対象とし、光励起による電子温度の上昇やキャリア生成の様子を観測したものであった。しかし最近ではトポロジカル絶縁体の Floquet バンドの観測や、円偏光によるディラック分散のギャップ生成なども報告されており、これらはパルス光電場による半導体や表面状態におけるバンド制御の可能性を示すものである。

### 2. 研究の目的

本研究は、単層 MoS<sub>2</sub> と同様の空間反転対称性の破れによりスピン・バレー構造を有するバルク 3R-MoS<sub>2</sub> 試料を対象とし、その光応答の過程を電子構造の観点から明らかにすることを目的として行った。それぞれのバレー (価電子帯頂点) が示す光ダイナミクスをフェムト~ピコ秒スケールで時分割観測することにより、励起ダイナミクスやパルス光電場が誘引するバンド構造の変調などの観測を目指すものである。光源にフェムト秒レーザーを用いたポンププローブ型角度分解光電子分光実験により、運動量およびエネルギーで分解した電子の超高速現象を時分割測定により観測することが可能である。また、これと合わせて、巨大ラッシュバースピン分裂を持つ極性半導体 BiTeBr についても同様に trPES を行った。これにより、これらの半導体試料が結晶内に有する空間反転対称性の破れと光電場の結合についての知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究で対象とする 3R-MoS<sub>2</sub> では、注目するバレーがブリルアンゾーンの端 (~1.2 Å<sup>-1</sup>) に存在するため、これを観測するためには少なくとも 12 eV 程度以上の光子エネルギーが必要である。この領域では非線形光学結晶は使えず、より難易度の高いガス高調波発生による高エネルギー光子の生成が必要となる。このため、MoS<sub>2</sub> の試料については東大物性研

究所における高パワーフェムト秒レーザーと希ガス高調波発生を用いた trPES 装置を利用した。これを用いることにより、最大 60 eV 程度の光子エネルギーを得ることができる。一方 BiTeBr の伝導帯は運動量空間の中心に存在するため、非線形光学結晶による 4 倍波である 6 eV レーザーを用いた trPES 装置による高分解能測定を行った。

### 4. 研究成果

3R-MoS<sub>2</sub> においては、3 eV のポンプ光と 28 eV のプローブ光を用いた測定を行った。バレーを構成する価電子帯頂点がある K 点 (運動量空間におけるブリルアンゾーン端) に着目した角度分解光電子分光測定を行い、得られた像を図 1 に示す。基底状態の -1.54 ps においては、フェルミ準位にほとんど強度はなく、価電子帯の頂点が -2 eV 程度のエネルギーに位置していることが分かる。これは、測定した試料が希薄な非縮退の n 型半導体であることと矛盾しない。ポンプ励起後 0.1 ps においては、フェルミ準位近傍の伝導帯底部へと電子が励起される様子が観測された (図 1 中)。価電子帯のバンドは平衡状態と比べてかなりブロードになると同時に高エネルギー側にシフトしている。このような価電子帯のブロードニングは 0.4 ps (図 1 右) になるとすでにほとんど失われ、平衡状態とほぼ同様の幅にまで緩和している。このことから、このブロードニングは瞬間的な電子温度の上昇によるものであると考えられる。その一方で伝導帯底部に励起された電子は 0.1 ps と比べてむしろ増えており、より長い緩和時間を持つことが分かる。

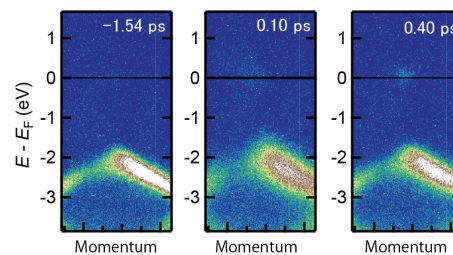


図 1 : 3R-MoS<sub>2</sub> のフェムト秒時間分解角度分解光電子分光の結果。左から -1.54, 0.10, 0.40 ピコ秒における像である。像の中心が価電子帯の K 点である。

これらの様子をより詳細に見るため、価電子帯頂点および伝導帯底部を含む K 点近傍におけるエネルギースペクトルを示したのが図 2 である。これを見ると、0.1 ps において伝導帯に電子が励起されると同時に価電子帯頂上がせりあがっている。これは上述のブロードニングによるものである。一方、0.4 ps や 1.0 ps においてもポンプ励起前 (-1.54 ps) と比べると価電子帯の立ち上がるエネルギー

一位置が高くなっていることがわかる。このことから、伝導帯と価電子帯の間のバンドギャップがこの時間領域において 5%程度小さくなることを示唆する結果を得た。一連の時分割測定により得られた結果を比較することにより、このバンドギャップの減少は光電場による非線形光学過程や電子温度の上昇によるものではなく、電子-ホール対の励起状態を反映したものであると考えられる。以上の得られた結果をもとに、現在論文を投稿準備中である。

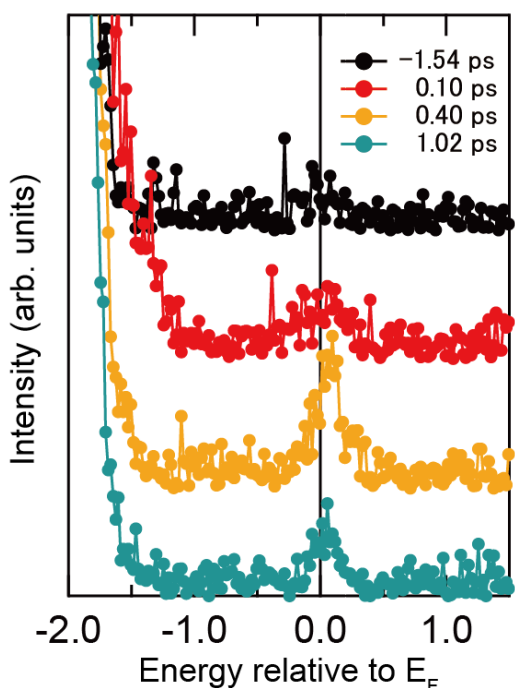


図 2 : K 点近傍におけるエネルギースペクトルの遅延時間依存性。

極性半導体 BiTeBr においては、1.5 eV のポンプ光と 6 eV のプローブ光を用いた測定を行った。BiTeBr は、その極性構造と強いスピン軌道相互作用により、0.2 eV を超える巨大なラシュバ型スピン分裂を示す半導体である。これまでレーザー角度分解光電子分光による観測が行われ、表面近傍（厚さ 1 nm 程度）において電子蓄積層が形成されることにより、二次元電子構造を反映したサブバンド構造 ( $n=1, 2, 3$ ) が実現することが分かっている。これらのサブバンドのエネルギー位置は、表面近傍におけるバンドベンディングのポテンシャルや誘電率、キャリア数を考慮したポアソンシュレディンガー方程式により、よく再現されるものである。このような表面電荷蓄積層における量子井戸状態に着目し、ポンププローブ角度分解光電子分光実験により光応答の観測を行った (図 3)。この結果、パルス光励起直後にフェルミ準位より上側の非占有状態に多くの電子が励起され、2 ps 程度で緩和する様子を観測した。また、それぞれのサブバンドのエネルギー位置を詳細に解析した結果、非常に高速の複雑なバン

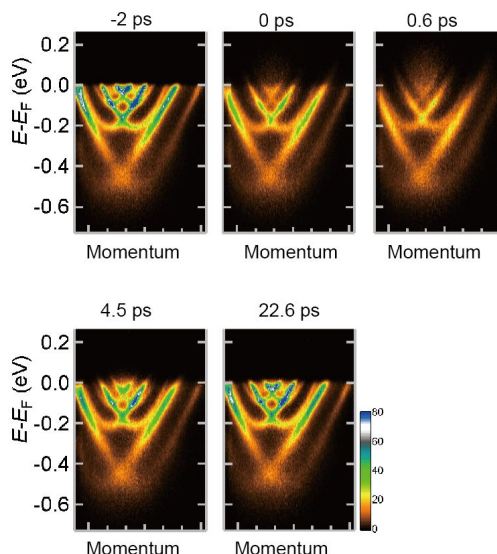


図 3 : 極性半導体 BiTeBr の時間分解角度分解光電子分光像。

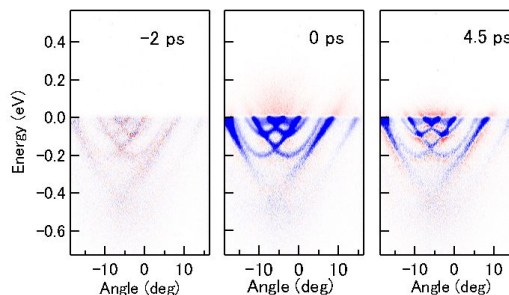


図 4 : 図 3 の時間分解角度分解光電子分光像の差分イメージ。

ドシフトが生じる様子を確認した。ひとつは、図 4 の差分イメージにも見られるように、10 ps 程度にわたる比較的ゆっくりとしたバンドの下方シフトであり、これは、光励起によるキャリア励起とその緩和とともに電荷の再分配によって生じる表面光起電力の効果であると考えられる。これに加えて、1 ps 程度以内で生じる高速のシフトが観測されており、これは初期の分極構造の高速変化を捉えている可能性がある。今後は偏光依存性の測定によりこれらのバンドシフトに見られる複数のメカニズムを明らかにし、論文発表を行う予定である。

#### 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

A. Nakamura, T. Shimojima, M. Nakano, Y. Iwasa, and K. Ishizaka, “Electron and lattice dynamics of transition metal thin films observed by ultrafast electron diffraction and transient optical measurements”, Structural Dynamics 3,

064501-1-10 (2016).

〔その他〕

ホームページ等

<http://ishizaka.t.u-tokyo.ac.jp/index.html>

## 6 . 研究組織

研究代表者

石坂 香子 (ISHIZAKA, Kyoko)

東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・

准教授

研究者番号：20376651