

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：12701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20354

研究課題名（和文）暗励起子直接観測による原子層物質における励起子ダイナミクスの包括的解明

研究課題名（英文）Exciton dynamics in monolayer materials revealed by direct observation of dark exciton states

研究代表者

草場 哲（Kusaba, Satoshi）

横浜国立大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：00961640

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は明暗両励起子状態に着目して、その緩和ダイナミクスを包括的に理解することを目標として、原子層物質（層状物質）の超高速分光を行った。単層WSe₂に対して発光相関測定を行い、高密度励起効果を調べた。また、次世代の相変化メモリ材料として期待される層状物質Cr₂Ge₂Te₆に対してシングルショット・ポンプ-プローブ分光を行い、アモルファスから結晶相への相変化に関連したキャリアダイナミクスを解明した。さらに和周波分光手法をテラヘルツ領域へと拡張し、WSe₂においてラマン活性（赤外不活性＝暗状態）なフォノンモードの和周波励起に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

原子層物質（ファンデルワールス層状物質）はその特長な物性、積層による物性制御やデバイス化の可能性から近年大きく注目されている物質であり、本研究ではCr₂Ge₂Te₆およびWSe₂のキャリアやフォノンのダイナミクスに関して新しい知見を得ることができた。特にCr₂Ge₂Te₆の超高速ダイナミクスは高速動作する相変化メモリ実現の基盤となる成果であると言える。また、WSe₂における赤外不活性なフォノンモードのテラヘルツ和周波励起の実現は、新しい格子振動の制御手法を提供するものであり、電子-格子相互作用などを利用した新しい物性制御実現へとつながる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In this project, we performed some types of ultrafast spectroscopies in van-der-Waals layered materials to investigate the whole relaxation dynamics including both bright and dark excitons. (a) We investigated carrier dynamics in monolayer WSe₂ under strong excitation. The excitation intensity dependence indicates the effect of saturable absorption and/or dark states. (b) We revealed ultrafast carrier dynamics with regard to the amorphous-to-crystalline phase change in Cr₂Ge₂Te₆, a candidate material for phase change random access memory. (c) We demonstrated terahertz (THz) sum-frequency excitation of a Raman-active (IR-inactive) phonon modes by broadband and intense THz pulses, which opens up a new way to control lattice vibrations in atomic layer materials.

研究分野：光物性物理学

キーワード：励起子 原子層物質 超高速ダイナミクス 相変化 フォノン テラヘルツ 和周波励起

1. 研究開始当初の背景

原子数層の層状の結晶がファンデルワールス力により積層したファンデルワールス物質や、それを剥離することによって原子レベルまで薄膜化した原子層物質が近年注目を集めている。その特長的な物性、積層による物性制御やデバイス化の可能性から、物理学・化学・工学の新しい舞台として期待される。代表的な原子層物質である層状遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDs、化学式 MX_2 、 $\text{M}=\text{Mo}$, W 、 $\text{X}=\text{S}$, Se) を挙げると、本物質群は可視光領域にバンドギャップを有する半導体であることから、次世代の光電デバイスの材料として期待される。また、単層では空間反転対称性の破れに起因して、円偏光によって波数空間上の K と K' の 2 つのバレー (谷) を選択的に励起できるため、バレー自由度を情報の担い手として活用するバレートロンクスへの応用が期待される (図 1)。

光照射された半導体中では生成された電子と正孔がクーロン引力で束縛した量子状態である励起子 (図 2 右上) が形成される。二次元物質では薄膜化することによって誘電遮蔽効果の減少により強くクーロン相互作用が働き、室温においてすらも極めて安定した励起子を形成する。単層 TMDs では励起子束縛エネルギーは数百ミリ電子ボルト (meV) にも及び、典型的な半導体 (例 GaAs : 4 meV, Si : 15 meV) と比較しても非常に大きい。このことから励起子は本物質の光学応答や電気特性に大きな影響を与えており、励起子を理解することが本物質の光学応答を理解するうえで重要な課題であった。また、バレートロンクスにおいても光によるバレー自由度の制御・検出には主に励起子が活用されているが、先行研究において極めて短い発光寿命や低い発光量子効率、数ピコ秒程の短いバレー緩和時間といった特性を有することが明らかとなっており、バレートロンクスデバイス実現への大きな課題となっている。これを打破するために、励起子の発光やバレー自由度の緩和過程を理解し長寿命化の糸口をつかむこと、さらには励起子の量子状態を自由自在に生成・制御し、容易に検出する手段を生み出すことが重要な課題となっていた。

TMDs をはじめとした原子層物質中にはバンド構造に由来して複数の励起子種が存在し、光学許容な明励起子に加えてスピン、運動量、角運動量のそれぞれにより光学禁制な暗励起子が存在する。状態の数 (密度) は明励起子よりも暗励起子の方が圧倒的に大きく、励起子の主要な緩和パスを与える重要な存在である。ところが、これまでの研究はもっぱら明励起子に対するものが圧倒的に大きく、暗励起子に対する理解は十分とは言えなかった。

2. 研究の目的

本研究では、その特長的な物性、積層による物性制御やデバイス化の可能性から注目される原子層物質を対象として、明励起子に加えて暗励起子の直接観測を行う。これにより励起子ダイナミクスを包括的に解明し、励起子バレー自由度を含む、原子層物質の量子状態制御の基盤を構築する。

3. 研究の方法

超短パルスレーザーを励起光源とし、その発光や吸収、非線形放射を時間分解観測する顕微分光光学系を構築する。広帯域和周波分光法等を駆使することにより明暗両励起状態を観測し、光励起下の原子層物質のキャリアダイナミクスを包括的に解明することを目指した。さらに、米国カリフォルニア工科大学との国際共同研究を行うことが可能となったことから、和周波分光の手法をテラヘルツ領域へと拡張し、テラヘルツ Kerr 効果 (Terahertz Kerr Effect, TKE) 分光、すなわちテラヘルツポンプ-光 Kerr 回転プローブ分光を行って、自由キャリアやフォノン等へと対象を広げることとした。

4. 研究成果

(1) 発光相関測定による単層 WSe_2 における非線形励起子ダイナミクスの解明

WSe_2 は代表的な TMDs の 1 つであり、暗励起子状態の研究が最も進められている物質である。本物質ではスピン禁制暗励起子や運動量禁制暗励起子 (間接励起子) が明励起子準位の低エネルギー側に存在し、励起子緩和に多大な影響を与えている。これらの暗励起子準位は励起子寿命も明励起子と比べて数桁程度長く、発光分光によって高密度励起下では大きな非線形緩和を示す

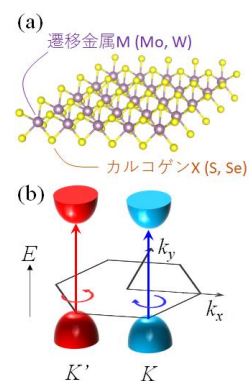


図 1 単層遷移金属ダイカルコゲナイドの (a) 結晶構造と (b) バンド構造。

ことが研究代表者ら等によって指摘されている[SK *et al.*, Applied Physics Letters 119, 093101 (2021). ほか]。ところがそのメカニズムは、励起子-励起子消滅 (Exciton-exciton annihilation, EEA) 過程という指摘がある一方で、それとは異なる非線形緩和過程の存在や吸収飽和の影響も指摘されており、未だ判然としていない。そこで、本研究ではダブルパルス励起による発光測定を行い、パルス間隔時間や励起光強度依存性を調べることで、非線形な発光のダイナミクスを調べた。発光強度の時間プロファイルは線形緩和と EEA を仮定したレート方程式モデルにより上手くフィッティングできる一方で、その励起光強度依存性は本モデルでは説明できず、吸収飽和や暗励起子準位が大きく影響していることが示唆された。本成果は共同研究者の大学院生が学会発表を行い、引き続き論文文化に向けて解析を進めている。

(2) 相変化材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ における光誘起相変化と超高速キャリアダイナミクスの解明

ファンデルワールス層状物質の中には光照射や加熱・冷却等によって相変化を起こすものも数多く存在し、様々な物質相の研究がなされている。 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (CrGT) は、熱を加えることで構造が結晶相-アモルファス相の間で変化する相変化材料 (PCM) として知られている。これまで相変化材料は、Ge-Sb-Te 系 (GST) 材料が繰り返し書き込み可能な光ディスク等へ利用されてきたほか、フラッシュメモリに代わる新しいメモリ「相変化メモリ (PCRAM)」への応用が期待されている。しかし、GST には①結晶化温度の低さに起因する高温でのデータ保持性が悪い、②相変化に必要なエネルギーが大きく、消費電力が大きいという材料的課題が存在した。CrGT はこれらの課題を打ち破る新たな材料として注目をされている。CrGT を用いた高速な次世代の相変化メモリ実現に向けては、その相変化の機構やダイナミクスを解明することが不可欠である。特に、GST ではフェムト秒レーザーパルス照射によって、従来の熱的な相変化と比較して 3~4 桁程高速な、数ピコ秒の非熱的な相変化が実現されており、このような高速相変化が CrGT でも実現可能かどうかは注目に値する問いである。そこで、CrGT 試料に対してエシエロンを用いたシングルショット・ポンププローブ過渡吸収分光を行った。通常のポンププローブ分光法は繰り返し測定が必要であるために、光誘起相変化などの一度きりで起こる現象の観測には向かない。そこで、階段状の鏡であるエシエロンを用いることで、シングルショット測定＝一発撮りを可能にした。閾値以上の強度の光励起下ではアモルファス相試料が結晶化を起こすことが明らかとなり、そのダイナミクスは①ピコ秒の吸収減少、②ナノ秒の吸収増加、③永続的な吸収減少という 3 段階の過渡吸収変化を示すことが明らかとなった。これは先行研究で報告されている GST の光誘起アモルファス化と比較しても複雑であり、本物質の準安定相の存在などが影響している可能性がある。本研究は学会発表を行い、現在論文準備中である。

(3) テラヘルツ周波数領域における光学コヒーレントフォノンの和周波励起 (図 2)

研究代表者らが開発した広帯域和周波分光法[SK *et al.*, Optics Express Vol. 29, Issue 16, pp. 24629-24645 (2021)]は原子層物質をはじめとした暗励起子状態の観測を簡便に行うための強力な分光手法の 1 つである。一方、同様の手法をテラヘルツ領域に拡張すれば、自由キャリアやフォノン等に対する暗状態研究へと展開することが可能である。そこで、米国カリフォルニア工科大学と共同で、free-standing な WSe_2 結晶に対して TKE 分光を行った。キャリア応答に加えて、7.5 THz の振動成分が観測された。先行研究との比較等から、この振動成分は Raman 活性、即ち赤外不活性＝“暗状態”な光学フォノンモードに由来することが分かった。振動成分の振幅はテラヘルツ電場強度の 2 乗に比例していることから、和周波過程により励起されている。また、偏光分解計測と非線形テンソルや Raman テンソルの対称性解析から、フォノンの振動の向きが通常の 1 光子吸収による赤外励起の場合と比較して異なることも明らかとなった。以上の成果は、ファンデルワールス物質の格子振動を制御する新しい方法を提供するものであり、テラヘルツパルスによる格子振動の任意制御と、電子-格子相互作用やフォノン非調和性等を利用した物性制御の実現につながることを期待できる。本成果は国内および国際学会発表を行い、論文[SK *et al.*, Applied Physics Letters 124, 122204 (2024)]として出版した。

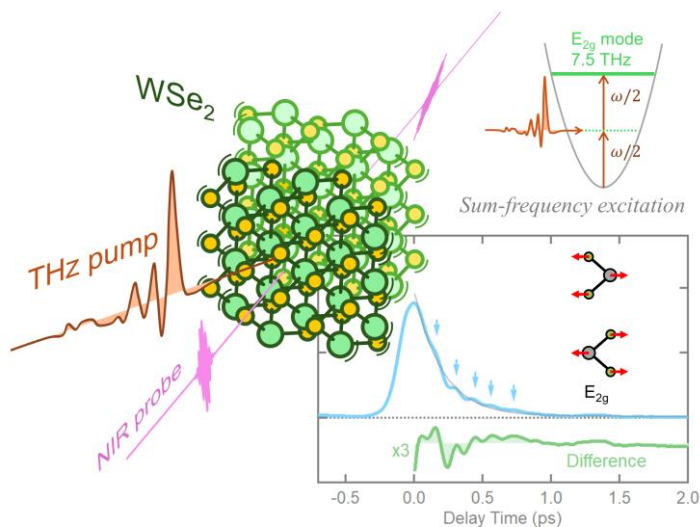


図 2 テラヘルツ周波数領域におけるフォノン和周波励起。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kusaba Satoshi, Lin Haw-Wei, Tamaki Ryo, Katayama Ikufumi, Takeda Jun, Blake Geoffrey A.	4. 巻 124
2. 論文標題 Terahertz sum-frequency excitation of coherent optical phonons in the two-dimensional semiconductor WSe2	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 122204
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0191558	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 草場哲, 神本健汰, 矢口優介, 金唐逸, Yinli Wang, Yi Shuang, 須藤祐司, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳	4. 巻 34
2. 論文標題 相変化材料Cr2Ge2Te6における光誘起結晶化の超高速ダイナミクス	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 第34回光物性研究会論文集	6. 最初と最後の頁 171-174
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 武田実, 草場哲, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳	4. 巻 34
2. 論文標題 単層WSe2の発光相関測定における高密度励起効果	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 第34回光物性研究会論文集	6. 最初と最後の頁 143-146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 草場哲, H. W. Lin, 玉置亮, 片山郁文, G. A. Blake, 武田淳
2. 発表標題 層状半導体WSe2における広帯域THz電場励起コヒーレントフォノンの観測
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田原圭, 片桐佳来, 草場哲, 中暢子
2. 発表標題 スーパーコンティニューム光源を用いた二系統4f光学系によるCu20の和周波分光
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場哲, 神本健汰, 矢口優介, 王吟麗, 双逸, 須藤祐司, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳
2. 発表標題 新奇相変化材料Cr2Ge2Te6における光励起キャリアダイナミクス
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神本健汰, 草場哲, 矢口優介, Yinli Wang, Yi Shuang, 須藤祐司, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳
2. 発表標題 新規相変化材料Cr2Ge2Te6におけるシングルショット過渡吸収計測
3. 学会等名 第7回フォトニクスワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場哲, 高橋伸弥, 藤巻優悟, 田中耕一郎
2. 発表標題 光ディスク分光器の回折効率曲線の測定
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Kusaba, Haw Wei Lin, Ryo Tamaki, Ikufumi Katayama, Jun Takeda, and Geoffrey A. Blake
2. 発表標題 Terahertz coherent excitation of Raman-active phonons in van-der-Waals semiconductor WSe2
3. 学会等名 23rd International Conference on Ultrafast Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Satoshi Kusaba
2. 発表標題 Sum-frequency excitations of excitons and phonons in van-der-Waals semiconductor
3. 学会等名 Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2024 (LSC2024) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 草場哲, 神本健汰, 矢口優介, 金唐逸, Yinli Wang, Yi Shuang, 須藤祐司, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳
2. 発表標題 相変化材料Cr2Ge2Te6における光誘起結晶化の超高速ダイナミクス
3. 学会等名 第34回光物性研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武田実, 草場哲, 玉置亮, 片山郁文, 武田淳
2. 発表標題 単層WSe2の発光相関測定における高密度励起効果
3. 学会等名 第34回光物性研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場哲
2. 発表標題 研究者からの中等科学教育へのアプローチ
3. 学会等名 科学基礎論学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場哲, H.-W. Lin, 玉置亮, 片山郁文, G. A. Blake, 武田淳
2. 発表標題 層状半導体WSe2におけるTHz非線形励起コヒーレントフォノン
3. 学会等名 2023年第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Kusaba
2. 発表標題 Broadband sum-frequency generation spectroscopy revealing dark excitonic states in monolayer WSe2
3. 学会等名 Gordon Research Conference "Diversity and Synergetics in Quantum Control and Quantum Technology" (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Satoshi Kusaba
2. 発表標題 Broadband sum-frequency generation spectroscopy revealing dark excitonic states in monolayer WSe2
3. 学会等名 Gordon Research Seminar "Theoretical and Experimental Techniques for Coherent Quantum Control With Strong Fields" (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場哲
2. 発表標題 原子層物質における励起子・フォノンの非線形分光
3. 学会等名 日本学会議公開シンポジウム「光がもたらす未来社会～IC0の新たな発展に向けて～」
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	California Institute of Technology		