

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2017～2018

課題番号：17H06786

研究課題名(和文)原子層物質におけるバレースピン分極の物理の完全解明と制御

研究課題名(英文)Elucidation and control of valley physics in atomically thin materials

研究代表者

篠北 啓介 (Shinokita, Keisuke)

京都大学・エネルギー理工学研究所・特定助教

研究者番号：60806446

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年、結晶内の運動量であるバレー自由度に着目することで、高速動作する次世代デバイスを達成しようとするバレートロンクスが注目を集めている。本研究課題では、運動量空間のバレー自由度とスピンの自由度が結合した「バレースピン」による新規な機能性が発現する原子数層の単層遷移金属ダイカルコゲナイド( $MX_2$ ,  $M=Mo, W$ ,  $X=S, Se$ )において、バレー分極状態の緩和メカニズムの完全解明と制御を目指した。デバイス構造と分光手法を組み合わせることで、バレー分極状態の緩和メカニズムへの理解を深めるとともに、高いバレー分極率を達成するための新たな知見を集積した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで未解明であった中性励起子のバレー分極率の緩和メカニズムを完全に解明し、バレー分極率を制御する新たな方法を実証した。また、荷電励起子のバレー分極状態の包括的な緩和ダイナミクスを明らかにした。これにより、荷電励起子のバレー分極状態緩和メカニズムの理論的な研究を推進して、将来のバレートロンクスデバイスの実現に向けての新たな知見を集積することができた。

研究成果の概要(英文)：Valley degrees of freedom of electrons and holes has recently attracted much interest in fundamental and applied research areas because of novel phenomena and their potential for next generation electronics device with high speed operation (valleytronics). This study focuses on elucidation and control of valley relaxation mechanism in monolayer transition metal dichalcogenides ( $MX_2$ ,  $M=Mo, W$ ,  $X=S, Se$ ) in which valley and spin degrees of freedom are coupled. By using device structure fabrication and spectroscopic technique, we obtained deep understanding of relaxation mechanism of valley polarized state and demonstrated proof of principle to achieve high valley polarization, which holds potential for novel valleytronics devices.

研究分野：ナノ光科学

キーワード：原子層物質 バレートロンクス 遷移金属ダイカルコゲナイド 励起子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

○なぜバレーの自由度か？

わずか原子数層からなるグラフェン類縁物質である原子層物質は”*beyond graphene*”と呼ばれ、新しい物性物理・物質科学の研究対象となっている。ハニカム構造を有する原子層物質は波数空間でバレー(谷)の自由度( $K$  と  $-K$ )をもっており、中でも特に原子数層の単層遷移金属ダイカルコゲナイド( $MX_2$ ;  $M=Mo, W, X=S, Se$ ) (図1左)では、空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用によるクラマース縮重の破れに起因し、波数空間での  $K$  と  $-K$  バレーにスピンのアップとダウンの電子がそれぞれ分極する(図1右)。その結果、「バレー」と「スピン」が結合し「バレースピン」という新たな量子自由度が自発的に出現する。このバレースピン自由度によって、円偏光した光を用いて一方のバレーだけに電子を選択的に生成・検出さらに制御することが原理的に可能である。光励起された電子や正孔は  $K$  バレーにのみ「バレー分極」した状態にある。このバレー分極状態をデジタル信号の 0,1 に対応させて情報保存・処理を行うことで、今後ますます高速化・大容量化が求められる電子デバイスに対応するための、「バレートロンクス」(バレー+エレクトロニクス)と呼ばれる新しい研究の展開が期待されている。

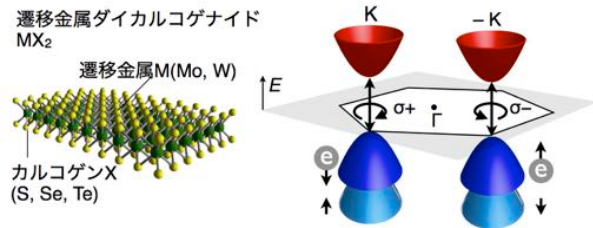


図1. 二次元遷移金属ダイカルコゲナイドの実空間での結晶構造(左)と波数空間でのバレースピン分極(右)

○どうやってバレー分極した状態が失われるか？

バレートロンクスの実用化にはまだいくつもの課題があるが、その中でも特にバレーの揃ったバレー分極状態をどうやって長時間にわたって保持するかが一番の課題になっている。単層遷移金属ダイカルコゲナイドにおいてバレー分極状態が見つかった当初は、円偏光した光でつくったバレー分極状態は安定であると考えられていたが、その後の研究において、電子と正孔がクーロン束縛された中性励起子のバレー分極状態がピコ秒で失われてしまうことがわかってきた。

中性励起子のバレー分極状態が失われるメカニズムとして、長距離電子正孔交換相互作用が支配的であることが研究の初期から検討されていた。しかし、交換相互作用に基づいてバレー分極の緩和の時定数を実際に計算すると、数フェムト秒という値が得られて、実験結果を定量的に説明できないという問題があった。近年になって、裸の交換相互作用ではなく、キャリアによって遮蔽された交換相互作用を考慮することで、この問題が解決できるのではないかという提案がされるようになった(文献①)。

そこで我々の研究グループでは、これまでに、温度を変えた実験を行い、基板からのキャリアの流入を仮定して、交換相互作用の遮蔽効果を取り込んだ理論計算とよく一致することを報告してきた(図2、文献②)。このことは、中性励起子のバレー分極状態が緩和するメカニズムとして交換相互作用が重要な役割を果たしており、さらに、裸の交換相互作用ではなく、交換相互作用の遮蔽効果が肝要であることを意味している。

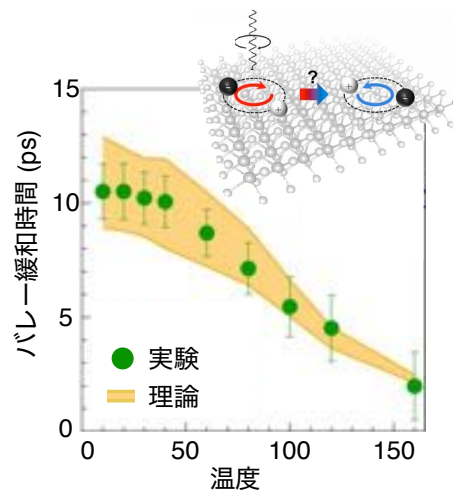


図2. バレー緩和時間の温度依存性の、交換相互作用に基づく理論値と実験値の比較(文献②)。

## 2. 研究の目的

キャリアによって交換相互作用が遮蔽されていることは、キャリアによって交換相互作用を能動的に制御できることを示唆している。また逆に、交換相互作用の制御によってバレー分極状態を予言通り制御することができれば、これまで仮定していたキャリア数の見積りからの不確定さなしにバレー分極状態の緩和メカニズムを完全解明したことになる。そこで本研究では、キャリア数を能動的に制御し、中性励起子のバレー分極率の制御と緩和メカニズムの完全解明を目指す。

また、中性励起子に加えて、原子層物質で安定に存在しているもう一つのキャリアがあくつ

いた荷電励起子のバレー分極状態の緩和現象の解明に向けて、包括的なバレー緩和ダイナミクスに関する知見を得ることを目指した。この荷電励起子は、中性励起子と異なるバレー分極率の値をもっていることが発光スペクトルから報告されていたが、3体からなる荷電励起子のバレー緩和メカニズムを交換相互作用で説明できるのか、さらに中性励起子に比べて複雑なバレー状態の構造をもっていることからそもそもバレー内、バレー間を含めた緩和ダイナミクスがどうなっているのかの統一的な理解が得られていなかった。

### 3. 研究の方法

交換相互作用や励起子状態を制御した際のバレー分極状態の測定を行うため、試料に制御のためのデバイス構造を施し、バレー分極率の測定システムを新たに構築した。

デバイス構造として、電子線微細加工技術による電界効果トランジスタ構造を採用した(図3左)。これにより、ゲート電圧の印加によりキャリア数の制御が可能になり、励起子の中性状態と荷電状態の自在な切り変えが発光スペクトルの変化から確認できた(図3右)。また、キャリア数を制御することで遮蔽効果を用いて交換相互作用を能動的な制御が可能になった。

デバイス構造を施した試料のバレー分極状態を測定するための分光システムを新たに構築した。具体的には、1MHzの高繰り返し周波数の波長可変のフェムト秒レーザーシステムをもとに、超高速分光システムを新たに構築した(図4左)。これによりバレーでのキャリアダイナミクスをサブピコ秒の分解能で高感度に測定が可能になった。さらに、検出の波長を選択し、発光で検出している光学遷移に加えて、深い準位からの光学遷移も検出することで、発光測定では検出できない光学禁制なダーク準位の情報の抽出が可能になった。これにより、バレー内およびバレー間のすべての散乱プロセスを調べることができ、バレー分極の緩和プロセスの統一的な理解を目指した(図4右)。

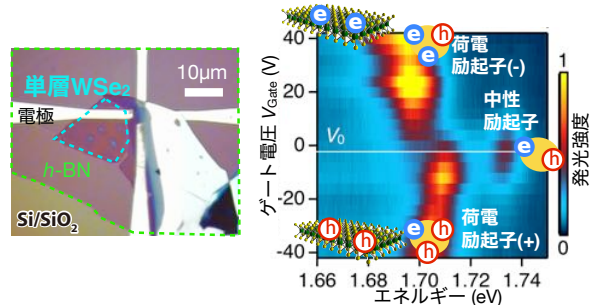


図3. 単層 WSe<sub>2</sub> に施した電界効果トランジスタ構造(左)とゲート電圧を印加した時の発光スペクトル(右)。

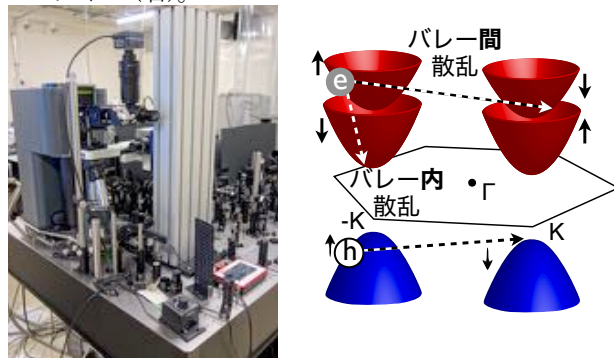


図4. 構築した分光システム(左)とバレー内・バレー間の散乱過程の模式図。

### 4. 研究成果

#### (1) 中性励起子のバレー分極率の制御と緩和メカニズムの完全解明

キャリア注入が中性励起子のバレー分極率に及ぼす影響を調べた。まず、ゲート電圧が-4Vでの円偏光分解発光スペクトルを測定すると、右回り円偏光( $\sigma+$ )の光を照射した時に、右回りの円偏光成分(赤)が左回りの円偏光成分(黒)より大きい値が得られた。これは、中性励起子が励起したバレーにより多く分極したバレー分極状態であることを示している。このときのバレー分極率は20%である。ゲート電圧を-4Vから-20Vまで増大させると、右回りと左回りの円偏光成分の違いが大きくなるふるまいが観測された(図5)。このことから、ゲート電圧によりキャリア数を変調することで、バレー分極率の制御が達成できた。

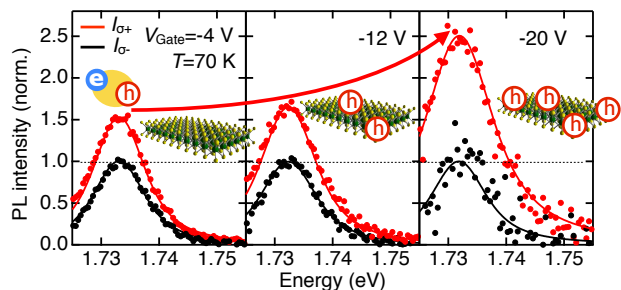


図5.異なるゲート電圧における単層 WSe<sub>2</sub> の円偏光分解発光スペクトル(右)。ゲート電圧でキャリアを注入することで、右回りと左回りの円偏光の発光強度の差が増大し、バレー分極率が増加するふるまいが観測された。

この結果をより定量的に評価するために、注入されたキャリアによる交換相互作用の遮蔽効果を考慮して理論計算との比較をおこなった。そうすると、10Kから110Kまで温度を変えた時



の広い温度領域でバレー分極率のキャリア密度依存性を定量的によく再現できることがわかった(図6)。このよい一致から、キャリア密度が低い領域では交換相互作用の遮蔽効果が弱くバレー状態がすぐ失われバレー分極率が低くなるのに対して、キャリア密度が高くなると交換相互作用が遮蔽されバレー状態を長く維持できて高いバレー分極率が得られたことがわかった。この結果から、本研究により、中性励起子のバレー分極率のキャリア注入による制御が達成され、さらに、緩和メカニズムを完全に解明できた。

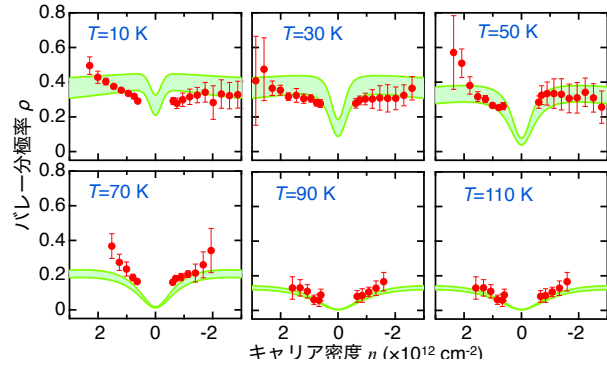


図6. 広い温度領域での、バレー分極率のキャリア密度依存性。交換相互作用の遮蔽効果(緑線)を考慮することで実験結果(赤丸)をよく再現することができた。

## (2) 荷電励起子のバレー緩和ダイナミクスの解明

中性励起子のバレー緩和のメカニズムの完全解明および制御に立脚して、次に、荷電励起子のバレー緩和ダイナミクスの解明を目指した。超高速分光手法と電界効果トランジスタ構造によるキャリア制御を組み合わせ、荷電励起子だけのダイナミクスをサブピコ秒の時間分解能で調べた。

その際、ゲート電圧で正孔を注入することで得られる正に帯電した荷電励起子に注目した。正に帯電した荷電励起子は光学許容なブライتنا状態と光学禁制なダークな状態がそれぞれ一つずつしかないために、ブライتنا状態からダークな状態へのバレー内緩和だけを考えればよいシンプルな系である(図7(a))。これまで調べられてきたデバイス構造のない試料において観測される負に帯電した荷電励起子ではブライتنا状態だけでも複数あるため、バレー内散乱が複雑になり、そのダイナミクスの理解やバレー緩和メカニズムの理論的理解を妨げてきた。

ブライتنا状態からダーク状態へのバレー内緩和を調べるために、発光での光学遷移に対応するA遷移に加えて、価電子帯の深い準位からの光学遷移であるB遷移の応答も調べた(図7(b, c))。その結果、ブライتناの準位とダークの準位はスピン状態が異なるため、緩和は起こりにくいことがこれまで予想されていたが、励起した荷電励起子の運動量に依存して対称性の高い状態から離れるとサブピコ秒のはやい緩和をすることが明らかになった(図8)。

さらに、これらのバレー内緩和のダイナミクスからブライتنا状態間のバレー間散乱時間を見積もると、1ナノ秒以上になることがわかった。この荷電励起子のバレー間散乱時間(1ナノ秒以上)は、中性励起子のバレー間散乱時間(20ピコ秒)に比べてずっと長いことがわかった。この結果は、中性励起子のバレー間散乱過程で支配的であった電子正孔交換相互作用が、もう一つのキャリアによって荷電励起子では抑制されているという重要な知見を得ることができた。

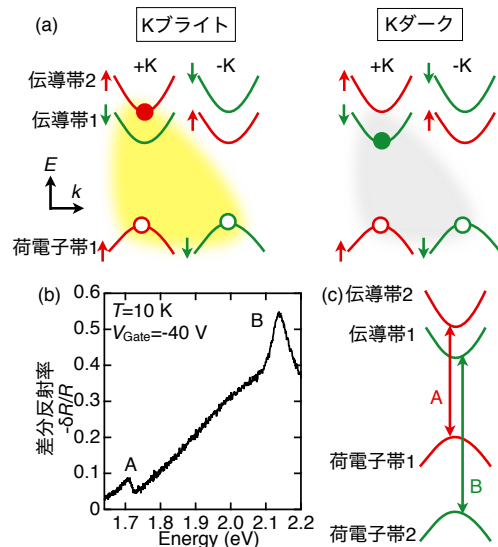


図7. (a)荷電励起子のブライتناとダークな状態。(b)単層WSe<sub>2</sub>の差分反射スペクトル。(c)差分反射スペクトルにおけるAとB遷移の模式図。

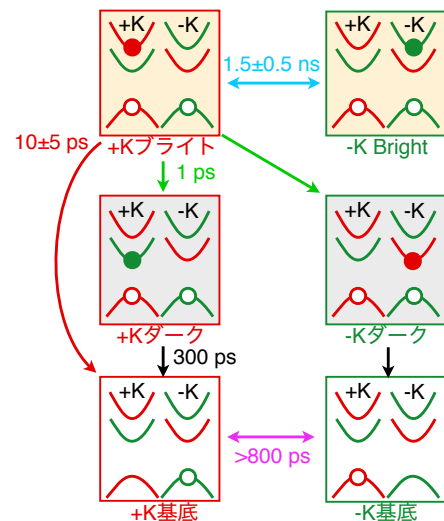


図8. 荷電励起子のバレー内、バレー間の緩和ダイナミクス。

## <引用文献>

- ① S. Konabe, Appl. Phys. Lett. **109**, 073104 (2016)
- ② Y. Miyauchi, Nat. Commun. **9**, 2598 (2018).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Keisuke Shinokita, Xiaofan Wang, Yuhei Miyauchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Satoru Konabe, and Kazunari Matsuda, Ultrafast dynamics of bright and dark positive trions for valley polarization in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Physical Review B* *in press*. 査読有  
<https://journals.aps.org/prb/accepted/3207aOd7P1d1743a67c45dc1fc69fc5c68eed6521>
- ② Keisuke Shinokita, Xiaofan Wang, Yuhei Miyauchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Kazunari Matsuda, Continuous Control and Enhancement of Excitonic Valley Polarization in Monolayer WSe<sub>2</sub> by Electrostatic Doping, *Advanced Functional Materials* 1900260 (2019). 査読有  
DOI: 10.1002/adfm.201900260
- ③ Xiaofan Wang, Keisuke Shinokita, Hong En Lim, Nur Baizura Mohamed, Yuhei Miyauchi, Nguyen Thanh Cuong, Susumu Okada, and Kazunari Matsuda, Direct and Indirect Exciton Dynamics in Few-Layered ReS<sub>2</sub> Revealed by Photoluminescence and Pump-Probe Spectroscopy, *Advanced Functional Materials* **29**, 1806169 (2018). 査読有  
DOI: 10.1002/adfm.201806169

[学会発表] (計 12 件)

- ① 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 渡邊 賢司, 谷口 尚, 松田 一成, Enhancement of Excitonic Valley Polarization by Carrier Doping in Monolayer WSe<sub>2</sub>, 第56回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム(東京大学), 2019年3月2-4日, 口頭発表
- ② 王 曉凡, 篠北 啓介, 宮内 雄平, 松田 一成, Charged exciton (trion) in anisotropic atomically thin 2D material ReS<sub>2</sub>, 第56回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム(東京大学), 2019年3月2-4日, ポスター発表
- ③ 山田悠貴, 青木佑樹, 福井暁人, 一宮永, 吉村武, 芦田淳, 藤村紀文, 篠北啓介, 松田一成, 桐谷乃輔, UV光照射に伴う超酸分子処理 MoS<sub>2</sub> のフォトルミネッセンスの連続的上昇, 第66回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学大), 2019年3月9-12日, ポスター発表
- ④ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 二次元遷移金属ダイカルコゲナイドにおけるバレー分極の制御, 日本物理学会第74回年次大会(九州大学伊都キャンパス), 2019年3月14-17日, 口頭発表
- ⑤ K. Shinokita, Gate-Tunable Valley Polarization in WSe<sub>2</sub> Field-Effect Transistor, 2nd International Workshop on 2D Materials(南京大学), 2019年2月21-23日, ポスター発表
- ⑥ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 単層 WSe<sub>2</sub> におけるトリオンバレー分極緩和ダイナミクス, 日本物理学会 2018 年秋季大会(同志社大学), 2018年9月9-12日, 口頭発表
- ⑦ Keisuke Shinokita, Xiaofan Wang, Yuhei Miyauchi, Kazunari Matsuda, Doping Control of Valley Depolarization of Neutral Exciton in Monolayer WSe<sub>2</sub>, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(名古屋国際会議場), 2018年9月18-21日, 口頭発表
- ⑧ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 単層 WSe<sub>2</sub> における電子正孔バレー分極緩和過程, 第73回物理学会年次大会(東京理科大), 2018年3月22-25日, 口頭発表
- ⑨ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 超高速分光手法を用いた単層 WSe<sub>2</sub> におけるバレー緩和, 第54回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム(東京大学), 2018年3月10-12日, ポスター発表
- ⑩ 王 曉凡, 篠北 啓介, 林 宏恩, モハメッド スル バイズラ, 宮内 雄平, 松田 一成, 超高速分光法を用いた3層 ReS<sub>2</sub> におけるキャリアダイナミクス, 第54回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム(東京大学), 口頭発表 2018年3月10-12日
- ⑪ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 単層 WSe<sub>2</sub> における電子-正孔バレー分極緩和過程, 第28回光物性研究会(京都大学), ポスター発表 2017年12月8-9日
- ⑫ 篠北 啓介, 王 曉凡, 宮内 雄平, 松田 一成, 二次元遷移金属ダイカルコゲナイドにおける超高速キャリアダイナミクス, 第53回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム(京都大学), 口頭発表 2017年9月13-15日

[その他]

研究室 URL <http://www.iae.kyoto-u.ac.jp/conv/>

## 6. 研究組織

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。