

令和5年度研究助成 成果報告講演(1)

超高速赤外ナノイメージング による励起子・キャリアの 局所ダイナミクス

.....



西田 純

にしだ じゅん

大学共同利用機関法人自然科学研究機構
分子科学研究所

メゾスコピック計測研究センター 助教

博士(理学)

ご略歴

2011年	東京大学理学部化学卒業
2017年	スタンフォード大学化学科 博士課程修了(PhD)
2018年 - 2021年	コロラド大学ボルダー校物理学科 博士研究員
2018年 - 2020年	日本学術振興会海外特別研究員
2021年 - 現在	分子科学研究所 助教

遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)やカーボンナノチューブ(CNT)に代表される低次元物質は、顕著な量子閉じ込め効果および誘電遮蔽の低減により、強く束縛された励起子を形成することが知られています。一方で、これらの物質は表面積対体積比が極めて大きく、欠陥、ひずみ、界面、周囲環境といった局所的要因から強く影響を受けるため、光励起後の電子・正孔ダイナミクスは空間的不均一性を伴います。このような局所ダイナミクスは、デバイス特性や非線形光応答を支配する重要な要素であるにもかかわらず、従来の回折限界光学手法では直接観測することが困難でした。

本研究では、超高速赤外散乱型走査近接場光学顕微鏡(ultrafast IR s-SNOM)を基盤とし、100 nm以下の空間分解能と150フェムト秒の時間分解能を同時に実現するナノスケール分光イメージング手法を用いて、低次元物質中における励起子・キャリアの局所ダイナミクスを実空間・実時間で可視化することを目的としています。私が独自に開発を行い、原理としては確立していたultrafast IR s-SNOM[1](図1)を、この数年でさらに高度化し、原子層わずか一層～数層からなる低次元半導体における局所ダイナミクスの解明を行いました。

ultrafast IR s-SNOMでは、可視フェムト秒パルスによって試料を励起した後、金属AFM探針先端に局在した赤外近接場パルスを用いて過渡応答を検出します。探針-試料距離の変調周波数と可視励起強度の変調周波数を混合したサイドバンド成分をロックイン検出することで、赤外近接場散乱信号に対して0.1%以下の微小な過渡変化を高感度かつ選択的に抽出することが可能です。加えて、過渡近接場信号を干渉的に検出することにより、周波数・位相分解能を付与しています。本手法により、従来のアンサンブル平均の測定では見ることのできなかった局所的なダイナミクスを定量的に評価することができます。

代表的な応用例の一つとして、化学気相成長(CVD)法により作製した単層WS₂における電子・正孔プラズマの時空間ダイナミクスを実空間で可視化した点が挙げられます[2]。ultrafast IR s-SNOMを用いた測定により、単層WS₂の内部領域と結晶端部とで、過渡赤外応答の振幅およびその緩和時間が顕著に異なることを明らかにしました(図2a)。特に、結晶端部では過渡信号の振幅増強とともに緩和時間の延長が観測され、電子・正孔対の再結合過程が空間的に不均一であることが示されました。

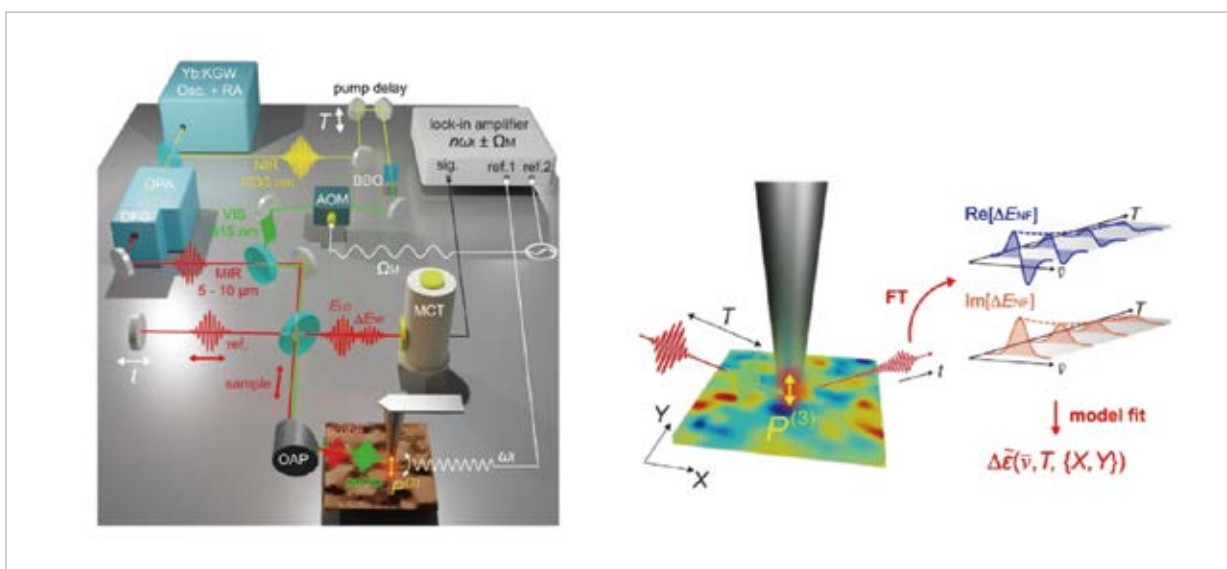


図1: ultrafast IR s-SNOMの概念図

さらに、励起強度依存性および赤外プローブ周波数依存性の詳細な解析を行った結果、この過渡赤外応答は高密度励起条件下で形成される電子・正孔プラズマに由来するものであり、励起子の解離を伴う多体相互作用が支配的であることが明らかとなりました。特に、プローブ周波数に対して低エネルギー側に発散する応答特性は、Drude型応答と整合的であり、キャリア成分の寄与を強く示唆しています。これらの結果から、電子・正孔プラズマの再結合ダイナミクスが空間的に不均一であることが直接的に示されました。この不均一性の起源については、成長過程で導入される硫黄欠陥に起因するn型ドーピング効果と、結晶端部に局在した酸化によるp型ドーピングの混在という、競合する二つのメカニズムによって合理的に説明されます(図2b)。すなわち、2種類のドーピングのメカニズムが複合的に作用することで、電子・正孔プラズマの生成および消滅過程が空間的に変調されていることが示されました。本成果は、低次元半導体における多体相互作用と欠陥物理が局所ダイナミクスに与える影響を直接可視化したものです。

さらに本研究では、本手法を二次元系にとどまらず、一次元系である半導体カーボンナノチューブ(CNT)

へと展開しました[3]。半導体CNTでは、極めて強い量子束縛効果により励起子が光電応答を支配すると考えられています。一方で、その非常に大きな表面積対体積比のため、励起子の生成およびダイナミクスは欠陥、ひずみ、界面相互作用などに起因して空間的な変調を受けやすいという特徴があります。そこで本研究では、先行研究において可視励起・赤外プローブ測定により励起子に由来する共鳴応答が中赤外領域に観測されていた点に着目し、この応答をultrafast IR s-SNOMを用いて取得しました。

その結果、単一CNTおよびCNTバンドルにおける電子・正孔対の生成・消滅ダイナミクスを、サブピコ秒の時間分解能と100 nmスケールの空間分解能で実空間可視化することに成功しました。特に、見かけ上は均一なCNT構造においても、局所的なひずみや基板との相互作用、さらには隣接チューブとの結合に起因して、励起ダイナミクスが顕著に不均一となることが明らかになりました(図3)。CNTバンドルにおいては、励起子移動や消滅過程が空間的に複雑に分布しており、チューブ間相互作用の不均一性がダイナミクスを支配していることが示唆されました。これらの成果は、一次元低次元系における局所非平衡ダイナミクスを実空

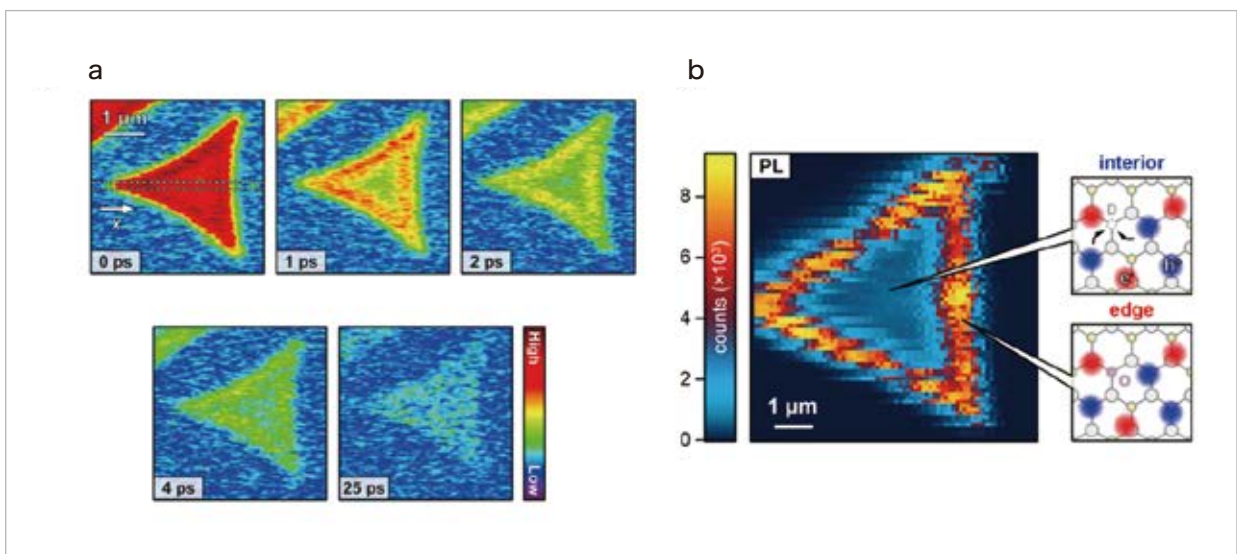


図2: (a)ultrafast IR s-SNOMで可視化した、CVD成長単層WS₂中の電子-正孔プラズマの時空間ダイナミクス。(b)2種類のドーピングによって制御された不均一性の起源

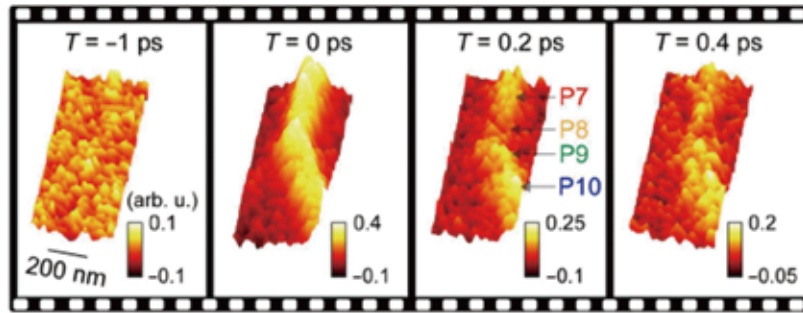


図3: CNTバンドルにおける超高速赤外ナノイメージングによる時空間ダイナミクスの解明

間・超高速で解明する新たな研究基盤を提示するものです。本研究により、低次元物質における電子・励起子ダイナミクスの理解が大きく前進するとともに、将来的なナノスケール光電子デバイス設計への応用展開が期待されます。

上記の研究は、低次元半導体に内在する不均一性を明らかにするものである一方、将来の超高速ナノデバイスへの展開を見据え、半導体をより能動的に時空間領域で制御し、その過程をultrafast IR s-SNOMを用いて可視化する研究へと発展させています。注目している現象の一つが、「表面フォノンポラリトン」と呼ばれる集団励起です。赤外光が物質のフォノン応答と混成することで、表面近傍に強く局在し、真空中に比べて大幅に圧縮された波長で伝播するモードが形成されるため、赤外ナノフォトニクス of 有力なツールとして期待されています。この表面フォノンポラリトンを超高速時間スケールで制御することができれば、将来的な超高速ポラリトニックデバイスへと発展する可能性があります。そこで本研究では、WS₂/hBNヘテロ構造に着目し、光半導体であるWS₂を可視光パルスで励起することによって生成される光キャリアが、隣接するフォノン物質であるhBN層中のフォノンポラリトンに与える影響を詳細に調べました。超高速赤外ナノイメージングを用いた測定により、フォトキャリアの生成および

緩和に同期して、hBN中を伝播するフォノンポラリトンの波長や干渉パターンが過渡的に変調される様子を実空間で捉えることに成功しました。本成果は、電子系と格子振動がナノスケールかつフェムト秒時間領域で結合・相互作用する様子を直接可視化したものであり、超高速ナノフォトニクスにおける能動的制御を実証する重要な成果です。

さらに、ultrafast IR s-SNOMをキャリアの緩和過程の観測にとどまらず、キャリアの「移動」を直接捉えるためのツールへと発展させています。半導体中でキャリアが拡散していく過程を直接観測するため、ポンプ励起と局在赤外プローブを独立に制御可能な新たな実験配置を導入しました。本配置では、従来は同一位置に制限されていた励起位置と検出位置を空間的に分離することで、光励起後に生成されたキャリアが時間とともに空間的に拡散していく様子を直接イメージングすることが可能となります。実際に、本手法をグラファイト、グラフェン、黒リンなどの層状物質に適用し、時間発展するキャリア分布をナノスケール分解能で捉えることに成功しました。これにより、従来の超高速顕微鏡では対象とすることが困難であった試料系においてもキャリア拡散過程の直接観測が可能となっただけでなく、局所的な構造や形状と輸送特性との相関を明らかにできる新たな計測手法を確立しました。

ultrafast IR s-SNOMの導入により、従来は直接観測が困難であった半導体中の局所ダイナミクスやキャリア輸送過程を、ナノスケールかつ超高速時間領域で捉えることが可能になりつつあります。一方で、半導体物理・化学の分野においても近年著しい進展が見られ、低次元物質の積層化やナノ加工技術の高度化を通じて、従来にない複雑かつ高機能な物性の創出が進め

られています。このように構造・機能が高度化・複雑化する半導体材料に対して、その局所的かつ時間依存的な応答を適切に評価することは極めて重要です。ultrafast IR s-SNOMは、こうした進化する半導体材料のキャラクタライゼーションにおいて、不可欠な計測ツールとしての役割を担うと期待されます。

参考文献

- [1] Nishida, J.; Johnson, S. C.; Chang, P. T. S.; Wharton, D. M.; Dönges, S. A.; Khatib, O.; Raschke, M. B., Ultrafast infrared nano-imaging of far-from-equilibrium carrier and vibrational dynamics. *Nature Commun.* 13, 1083 (2022).
- [2] Wang, Y.; Nishida, J.; Nakamoto K.; Yang X.; Sakuma, Y.; Zhang, W.; Endo, T.; Miyata, Y.; Kumagai, T., Ultrafast Nano-Imaging of Spatially Modulated Many-Body Dynamics in CVD-Grown Monolayer WS₂. *ACS Photonics* 12, 207 (2025).
- [3] Nishida, J.; Otsuka, K.; Minato, T.; Kato, Y. K.; Kumagai, T., Ultrafast infrared nano-imaging of local electron-hole dynamics in CVD-grown single-walled carbon nanotubes, *Science Advances*, 11, eadv9584 (2025).