

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14155

研究課題名（和文）シフト電流の非局在性のテラヘルツ電磁波発生による研究

研究課題名（英文）Nonlocality of shift-current studied by emission of terahertz wave

研究代表者

五月女 真人（Sotome, Masato）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員

研究者番号：40783999

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：最近、光電流を光子吸収に伴う電子雲のコヒーレントなシフトから記述するシフト電流の理論が発展して、太陽電池・光検出器などへの応用が期待されている。その量子力学的超高速ダイナミクスや伝播を定量評価するため、極低温環境(2K)で不純物による散逸を最小限にできる化合物半導体CdS単結晶にフェムト秒レーザーパルス照射し、過渡的光電流の時間変化に対応して放射されるテラヘルツ電磁波を観測した。励起子励起・バンドギャップ励起でのシフト電流ダイナミクスやその励起光子エネルギー依存性を定量評価した。最新のシフト電流の理論を励起子励起においてはじめて実験検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最新のシフト電流の理論を励起子励起においてはじめて実験検証したものである。また、シフト電流の第一原理計算を比較することにより、励起子励起・伝導帯励起によるシフト電流が実際には、スピン軌道相互作用に大きな影響を受けていることが明らかになった。スピン軌道相互作用は従来のシフト電流の理論ではほとんど取り入れられておらず、本実験研究の結果はシフト電流の学術理論を発展させるものである。

また、近年急速に進歩している有機型・ペロブスカイト型太陽電池では光吸収が励起子的性質を強く持つことが知られている。本研究はこれらの新型太陽電池の研究を加速させるものである。

研究成果の概要（英文）：Recent theory of photovoltaic effects describes photocurrent by coherent shift of electron cloud by photo-absorption. This quantum mechanical photocurrent is called “shift-current”, and expected to be applied to solar-cell and photodetectors. In this study, we observed terahertz wave emission from transient photocurrent generated by femtosecond laser pulse irradiation in clean semiconductor CdS at 2 K. We succeeded in the evaluation of the shift-distance of electron cloud upon the photo-absorption with resolution ~ 0.01 nm, and clarified its excitation photon energy, polarization, and power dependences. This study experimentally verified the theory of exciton shift-current.

研究分野：物性物理

キーワード：太陽電池 光電流 テラヘルツ 光検出器 シフト電流 超高速ダイナミクス 非線形光学 光整流効果

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光電流は、太陽電池・フォトダイオード・画像素子などの中核を担う現象である。最近、Berry 位相（電子ビームの干渉 AB 効果でも重要な概念）を光電流に関する理論に取り込み光電流を光子吸収に伴う電子雲のコヒーレントなシフトとして記述する理論が提唱されている。この「シフト電流」は電極間で“瞬時に”伝搬すると提唱されているが、シフト電流は超高速の現象であるため回路電流(ns の時間分解能) でその時間発展や空間分布を解明することは困難であった。

固体中の光電流は、太陽電池や光センサーなどに重要な役割を果たしている現象である。従来型の光電流の描像では、光子吸収に伴って電子・正孔ペアが生成・伝搬すると古典的に想定している。一方、最近の量子力学的理論では、物質内の Berry 位相のシフトに駆動された「シフト電流」が提唱されている。そこでは、外部電場を必要とせず、電子系の Bloch 関数に備わった性質から電流が流れると考えられている。古典的に分極の変化に伴う「変位電流」と理解されがちであるが、最新の理論では Keldysh-Floquet 理論に基づいて光照射下での非平衡状態として流れる非局在的な DC 電流であると提唱されている。この「シフト電流」においては、散乱がなければ光励起に伴って電子雲・正孔雲が電極間で同時にシフトすると考えられており、瞬時に電極に到達する。このシフト電流は最近のペロブスカイト型強誘電体太陽電池などで重要な役割を果たしていることが提唱されている。これらの新型太陽電池材料では、吸収端に本来局在した電子・正孔対である励起子吸収でも強い光電流が生じることが報告されている。研究開始当時のシフト電流の理論で、励起子励起に際しても光電流が生じると提唱されており、太陽電池や光検出器のさらなる性能向上のためには、自由電子・正孔対のみでなく励起子励起も含めた形でシフト電流の非局在性や伝播特性の実験的検証が求められていた。

2. 研究の目的

本研究ではシフト電流の非局在性や伝播過程を明らかにすることを目的として実験研究を行った。これらのシフト電流の特性が明らかになれば、高い指向性を持つミリ波・マイクロ波アンテナや量子ノイズに影響されない光検出器など、高い独創性を持つデバイスに応用可能であると考えられる。本研究では、とくに不純物の少ない化合物半導体での励起子によるシフト電流は散乱の影響を受けにくいと考え、バンドギャップ・励起子束縛エネルギー・結晶性を考慮し実験材料を選定した。光電流の量子力学的機構を解明し、さらに光電流を最大化するための方策を探求することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

まず、シフト電流の超高速ダイナミクスを観測するため、試料にフェムト秒レーザーパルス照射し、過渡的光電流の時間変化に対応して放射される電磁波を観測する実験系を構築した。室温で THz 放射を観測する実験系に加えて、光学窓付クライオスタットによって 1.5K まで冷却可能とする実験系を新たに構築した。装置関数も考慮した解析手法を改善し、複数の光学窓をレーザー光・THz 波が透過するクライオスタット中の試料での光電流においても THz 波形から光電流ダイナミクスを抽出することが可能となった。2020 年 3 月時点で 1.5K の極低温でシフト電流のダイナミクスを観測した研究は報告されておらず、世界に先行していると考えている。代表的な無機半導体を中心に赤外から可視域に幅広く波長可変(2500nm-460nm)にし、その光電流の超高速ダイナミクスを研究した。参照物質 ZnTe の透明波長帯(800nm)励起で発生させた THz 波の振幅を参照信号とすることで、光吸収の際の電子雲の実空間でのシフト距離を評価できるようにもなった(精度 $\sim 0.1 \text{ \AA}$)。また、時間分解能も 0.2ps まで改善した。

対象物質としては、不純物による散逸を最小限にできる化合物半導体 CdS に着目した。本物質は吸収端より低エネルギー側にナローバンドな励起子吸収が存在することが知られており、散乱の影響を受けにくいと考えた。CdS においてはシフト電流が存在することは先行研究で理論的には定式化されており、優れた結晶純度を持つ利点もあり、低温環境でシフト電流のダイナミクスや励起子共鳴励起を含めて励起波長依存性を観測した。

4. 研究成果

高純度 CdS の励起子吸収 (2554 meV) に共鳴した光励起 (c 軸偏光, 温度 2 K) によって放射された THz 波形 (c 軸偏光) を解析し、光電流のダイナミクスを明らかにした。本研究と並行して行った強誘電半導体における光電流ダイナミクスの実験結果[a1, a2]と同様、本物質においてもシフト電流に特徴的な瞬時応答ピークと負符号の電流(緩和時間 $\sim 0.9 \text{ ps}$)の和でフィットされた。THz 振幅の励起光子エネルギー依存性は、A 励起子吸収と A, B, C 伝導帯の和とよく一致した。また、入射偏光・パワー依存性がシフト電流の理論とよく一致することを見出した。これは、最新のシフト電流の理論を励起子励起においてはじめて実験検証したものである。また、シフト電流の第一原理計算を比較することにより、励起子励起・伝導帯励起によるシフト電流が実際には、スピン軌道相

相互作用に大きな影響を受けていることが明らかになった。スピン軌道相互作用は従来のシフト電流の理論ではほとんど取り入れられておらず、本実験研究の結果はシフト電流の理論を発展させるものである。本成果は学会で発表し[c4]。さらに英文物理論文誌に投稿準備中である。また、関連してシフト電流の実験研究の解説記事を共著した[a3]。また、シフト電流の超高速ダイナミクスの研究成果を国内・国際学会で発表し、研究成果について議論した[c1-c4]。

同実験系で幅広く電子・正孔対の励起にとどまらずシフト電流のダイナミクスを研究している。化合物半導体 CdS での結果から有力物質を探索し、とくに有機半導体結晶において高効率なシフト電流を見出し長伝搬距離が示唆された。現在、理論計算と併せてシフト電流伝播距離の決定要因の実験研究を行っている。

[論文・解説記事]

[a1] “Ultrafast spectroscopy of shift-current in ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ”, M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, and N. Ogawa, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 1929 (2019).

[a2] “Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI”, M. Sotome, M. Nakamura, Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura and N. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* 114, 151101 (2019).

[a3] 『光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」』, 小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕, 日本物理学会誌 75(3), 154 (2020).

[学会発表]

[c1] “Terahertz emission spectroscopy of shift-current in ferroelectric semiconductors”, M. Sotome, M. Nakamura, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, N. Ogawa, *20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids* (Christchurch, New Zealand, 2019) (口頭発表, 査読あり)

[c2] “Terahertz emission spectroscopy of sub-picosecond shift current”, M. Sotome, M. Nakamura, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, N. Ogawa, *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019* (岡山コンベンションセンター) (ポスター発表, 査読あり)

[c3] 五月女真人, 中村優男, 荻野慎子, 金子良夫, 森本高裕, Yang Zhang, 川崎雅司, 永長直人, 十倉好紀, 小川直毅, 「強誘電性半導体におけるサブピコ秒シフト電流ダイナミクス」, 2019年春季物理学会、(口頭発表, 査読なし).

[c4] 五月女真人, 中村優男, 森本高裕, 川崎雅司, 十倉好紀, 小川直毅, 「テラヘルツ放射分光による励起子シフト電流の観測」(日本物理学会 2019年秋季大会) (口頭発表・査読なし)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕	4. 巻 75
2. 論文標題 光起電力の新しい量子力学的描像「シフト電流」	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 154-159
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.11316/butsuri2020.75.154	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 -
1. 著者名 Sotome M., Nakamura M., Fujioka J., Ogino M., Kaneko Y., Morimoto T., Zhang Y., Kawasaki M., Nagaosa N., Tokura Y., Ogawa N.	4. 巻 116
2. 論文標題 Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 1929 ~ 1933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1073/pnas.1802427116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Sotome M., Nakamura M., Fujioka J., Ogino M., Kaneko Y., Morimoto T., Zhang Y., Kawasaki M., Nagaosa N., Tokura Y., Ogawa N.	4. 巻 114
2. 論文標題 Ultrafast spectroscopy of shift-current in ferroelectric semiconductor Sn ₂ P ₂ S ₆	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 151101 ~ 151101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1063/1.5087960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Sotome M., Kida N., Horiuchi S., Okamoto H.	4. 巻 98
2. 論文標題 Narrowband terahertz radiation by impulsive stimulated Raman scattering in an above-room-temperature organic ferroelectric benzimidazole	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 013843:1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1103/PhysRevA.98.013843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 五月女真人, 中村優男, 森本高裕, 川崎雅司, 十倉好紀, 小川直毅
2. 発表標題 テラヘルツ放射分光による励起子シフト電流の観測
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Sotome, M. Nakamura, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, N. Ogawa
2. 発表標題 Terahertz emission spectroscopy of shift-current in ferroelectric semiconductors
3. 学会等名 20th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Sotome, M. Nakamura, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, N. Ogawa
2. 発表標題 Terahertz emission spectroscopy of sub-picosecond shift current
3. 学会等名 International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 五月女真人, 中村優男, 荻野慎子, 金子良夫, 森本高裕, Yang Zhang, 川崎雅司, 永長直人, 十倉好紀, 小川直毅
2. 発表標題 強誘電性半導体におけるサブピコ秒シフト電流ダイナミクス
3. 学会等名 物理学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Applied Physics Letters誌の表紙(2019年4月15日号)
<https://aip.scitation.org/toc/apl/114/15>
Applied Physics Letters誌の特集コーナーFeatured article
<https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5087960>
Applied Physics Letters誌の特集コーナーScilight
<https://doi.org/10.1063/1.5109214>

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
--	---------------------------	-----------------------	----