

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14605

研究課題名（和文）光-物質強結合状態による新奇スピン制御法の開拓

研究課題名（英文）Manipulation of spin-optoelectronics under light-matter strong coupling state

研究代表者

岡田 大地（OKADA, DAICHI）

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・特別研究員

研究者番号：10880346

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、光と物質の強結合状態をペロブスカイト半導体に施すことで、ペロブスカイト半導体を示すスピン関連物性がどのように変化するのが、そしてその変化が物質の特性向上につながるかの調査を行なった。本研究では主に、磁気円偏光二色性およびキラル非線形光学効果の評価を行なった。その結果、強結合状態にすることで、物質のゼーマン分裂が増大し、大きな磁気円偏光二色性シグナルが得られること、また、円偏光励起の向きに対する第二次高調波発生非対称性を大きく変調できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

通常、物性の制御・特性向上は、物質デザインの最適化や電場や磁場などの外場印加によって行われる。しかし、本研究では、物質の組成を変えることなく、また特別な外場を必要とせず、2枚のミラーで物質を挟むだけという、非常に簡便な手法で、スピン関連物性を制御し、特性を向上させることができることを証明した。光と物質の強結合状態は、新しい量子的な物質修飾技術であり、今後さらに多くの物性の改善に活用されることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the influence of light-matter strong coupling on spin-related physical properties of layered perovskite semiconductors, and explored how it contributes to the improvement of material characteristics. Here, the main focus of this research was the evaluation of magnetic circular dichroism and chiral nonlinear optical response. As a result, we found that the light-matter strong coupling state leads to an enhanced excitonic Zeeman splitting of layered perovskite, resulting in a significant enhancement of the magneto-circular dichroism signal. Furthermore, we revealed that it is possible to greatly modulate the dissymmetric response of second harmonic generation with respect to the polarization of the circularly polarized excitation.

研究分野：光工学

キーワード：光-物質強結合状態 磁気円二色性 キラル非線形光学効果 ポラリトン 光共振器

1. 研究開始当初の背景

キャリアが有するスピンの自由度にまで着目し、光・電子物性を制御するスピントロニクスにおいて、スピン偏極キャリアの自在な制御が分野発展のための大きな課題となる。近年、様々な材料が開発され、光・電場・磁場などを介することでスピン挙動の制御が行われている。しかし、その制御は未だ難しく、より高度なスピン制御術の実現が求められている。

光共振器が持つ光の共振モードと分子が持つ遷移状態が互いに共鳴し、エネルギー交換をするとき、光と物質の複合状態である光-物質強結合状態が形成される(図 1)。

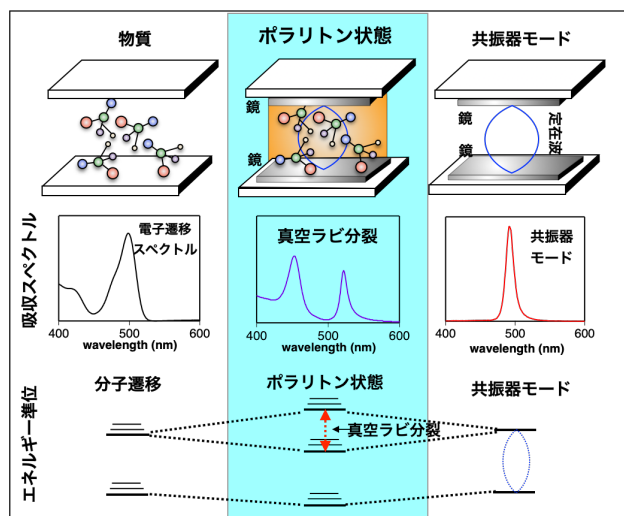


図 1. 光-物質強結合状態の模式図

強結合状態は、物質と光の準ボーズ粒子(ポラリトン)による、ボーズ凝縮や超流動性など、ボーズ粒子特有の巨視的コヒーレント状態の形成を可能とする^[1-3]。それに加え、近年、強結合状態は分子の物理・化学的性質をも変化させることが報告されており、電気伝導性の向上や、化学反応過程の変調などが実現されている^[4-6]。強結合状態は、様々な物性に応用が可能な新たな材料修飾術であると考えられる。強結合状態が非常に有力な物性制御法であることは、見出されはじめているが、スピン関連物性と関連させた報告は少ない。強結合状態におけるラビ分裂に伴う電子遷移状態の変化や、ポラリトン特有の性質は、スピン関連物性の変調・特性向上も実現するはずである。

[1] *Nat. Mater.*, **2016**, *15*, 1061 [2] *Nat. Phys.*, **2014**, *10*, 803 [3] *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2403, [4] *Science*, **2019**, *363*, 615 [5] *Nat. Mater.*, **2015**, *14*, 1123 [6] *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*, 937

2. 研究の目的

光と物質の強結合状態がスピン関連物性においても有力な物性制御・特性向上手法であることを証明すべく研究を遂行した。本研究では、磁気円二色性 (Magneto-Circular Dichroism:MCD) およびキラル非線形光学応答に着目した。

3. 研究の方法

強い励起子相互作用有する層状ペロブスカイト半導体を強結合形成のための物質として用いた。共振器構造としては、2枚のミラーで物質を挟んだファブリー・ペロー型共振器を用いた。共振器モードを電子遷移ピークに合わせることで、強結合状態を示す電子遷移スペクトルの分裂(ラビ分裂)を実現した(図 1)。吸収・透過・反射など基本的な分光法およびそれらの角度依存性を測定することで、強結合特有の波数とエネルギーの分散関係を確認した。常に強結合状態、非強結合状態の試料を作成し比較を行なった。

MCDは、JASCOのCD-J-1500スペクトロメーターにて磁場印加状態におけるCD測定を行なった。また、キラル非線形光学効果においては、円偏光励起した際に発生する第二次高調波(Second harmonic generation:SHG)を自作の光学系にて測定を行なった。

4. 研究成果

(1):磁気円二色性の評価

層状ペロブスカイト半導体である $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ を用いた。層状ペロブスカイトは、元来より強い励起子特性により、室温においても比較的大きなゼーマン分裂に伴う、強い MCD シグナルを示すことが報告されている。SiO₂/Ta₂O₅ を交互に積層した誘電体多層ミラー上に $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜および PMMA 薄膜を作成した後、上部ミラーとして銀薄膜を蒸着することで共振器構造を作成した(図 2a)。

図 2b に、 $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ にて、デチューニング(共振モードと励起子遷移ピークのエネルギー差)が、正、負、ほぼゼロと 3 つの強結合状態における角度分解反射スペクトルを示す。いずれにおいても、明確なラビ分裂および反交差エネルギー分散曲線が得られ、強結合状態の形成を示すスペクトル挙動が確認できた。調和振動子モデルによるフィッティングにより算出された結合定数 V は、デチューニング-3.6meV で 80meV であり、遷移金属カルゴゲナイトナノシートや量子井戸構造 GaAs における結合定数の数倍以上の値であった。

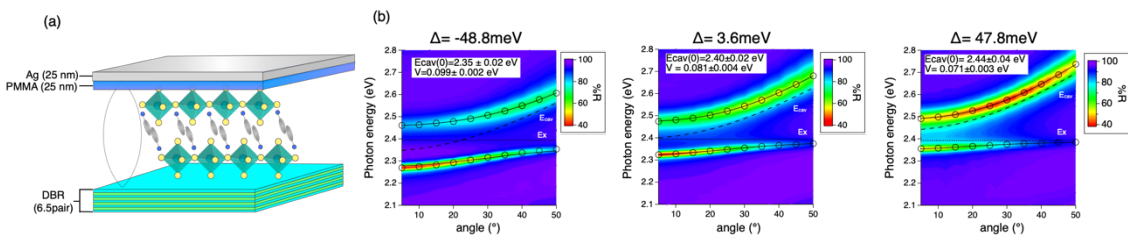


図 2, (a) 共振器構造模式図 (b) 異なるデチューニング共振器における角度分解反射スペクトル

続いて、MCD 測定を行なった。測定には、1T および 1.6T の磁石を用いた。まず $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜の MCD 特性の評価を行なった。層状ペロブスカイトの励起子遷移ピーク帯にて、磁場の向きに応じて反転した CD スペクトルが観測された。得られた CD 値からゼーマン分裂を算出すると 1.6T 印加で 0.5meV であった。またランデ g 因子は 5.26 となった(図 3)。

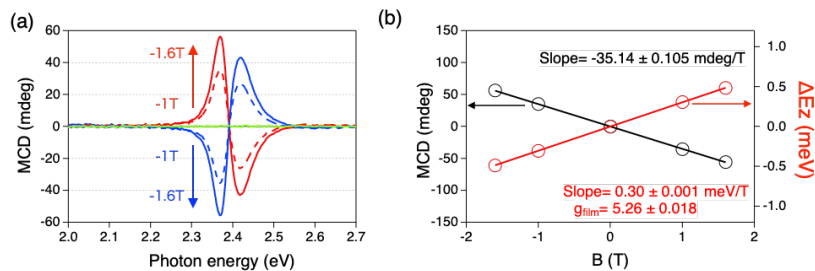


図 3, (a) $(\text{PEA})_2\text{PbI}_4$ 薄膜の MCD スペクトル (b) MCD 最大値とゼーマン分裂の磁場応答性

続いて、強結合状態における MCD 測定を行なった。図 4 にその結果を示す。強結合状態にすることにより、いずれのデチューニング状態においても明確な MCD スペクトルの変化および値の大幅な増大が観測された(図 4)。本来の励起子遷移に由来するゼーマン分裂に加え、強結合状態において新しく形成されたポラリトン準位においても、スピン縮退が解けることによる MCD シグナルが発現した。また、興味深いことに、強結合状態にすることによって、元来の励起子遷移における MCD シグナルも大きく増大すること、ポラリトン準位と元来の励起子遷移の磁場応答性が逆であることも明らかになった。ガウシアンピーク分離を用いて、デチューニング-3.6meV の 1.6T における強結合状態ポラリトン準位と励起子遷移のゼーマン分裂を計算すると、ポラリトン準位にて-0.9meV、励起子遷移にて 1.1meV となり、強結合状態を形成することによりゼーマン

分裂の増大が実現した。ゼーマン分裂の増大は同時に、ランダウ g 因子の増大も示しており、ポラリトン状態にて 18、励起子遷移にて 11 と、薄膜時に比べ磁気に対する応答性も向上することが明らかになった。

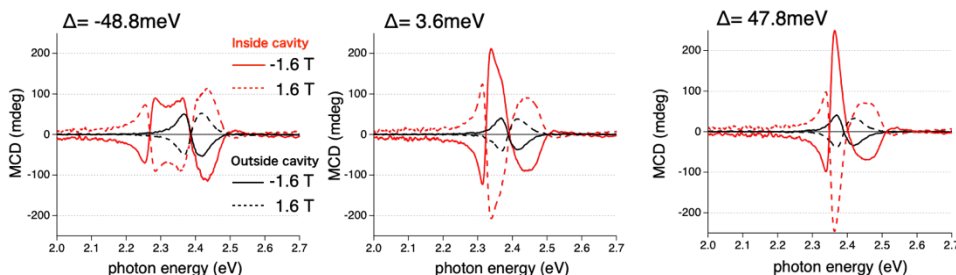


図 4, 1.6T 磁場下での強結合状態における MCD スペクトル

これまで、半導体物質において、ゼーマン分裂等の磁気的特性を向上させるには、磁性元素のドーピングなど、物質の組成を変える必要があったが、強結合状態がそのような化学的な修飾の必要のない磁気特性の向上手法であることが証明された。

(2):キラル非線形光学特性の評価

キラリティを有する物質は、非線形光学過程においても円偏光の向きに応じて、非対称な応答を示すことが知られている。CD-SHG 特性はその一つであり、円偏光励起の向きで発生する SHG の効率が変わる現象である。CD-SHG 特性は、非線形過程における磁気的相互作用が関連していることから、物質の磁気的性質の評価にもつながる。ここでは、キラル層状ペロブスカイト半導体を用いて、強結合状態中における CD-SHG 特性の評価を行なった。

物質としては、キラル有機カチオン(R-/S-MBACl)を組み込んだ、(R-/S-MBACl)₂PbI₄の組成有するペロブスカイト薄膜を用いた。4-1同様、下部ミラーを誘電体多層膜、上部ミラーを銀薄膜とした共振器構造を用いて、強結合状態の形成を実現した。強結合状態前後の変化を同一試料にて測定するため、Ag ミラーをサンプル表面に部分的に蒸着することで、強結合、非強結合状態の領域を同一サンプル上に形成した(図 5a)。

図 5b に示すよう、(R-/S-MBACl)₂PbI₄薄膜においても、(PEA)₂PbI₄同様明確なラビ分裂と反交差エネルギー分散が角度分解反射スペクトル測定によって観測された(図 5b)。ラビ分裂エネルギーは 0.27eV と比較的大きな値を示した。

SHG は、1050nm~850nm の範囲で 10nm ずつ励起波長を変えながら励起を行い、励起光の 2 倍波(半波長)のシグナルを分光器およびフォトンカウンティングを用いて検出した。また、偏光プリズムと λ/4 波長板を用いることで、円偏光励起を行なった。図 5c に、強結合状態、非強結合状態の CD-SHG 特性の非対称応答度 g 値を示す。なお g 値は、左巻き円偏光励起にて得られる SHG 強度 I_{LCPL} および右巻き円偏光励起にて得られる SHG 強度 I_{RCPL} を用いて、 $g_{CD-SHG} = 2 * (I_{LCPL} - I_{RCPL}) / (I_{LCPL} + I_{RCPL})$ にて算出した。強結合状態前後において、CD-SHG の g 値の波長依存性の大きな変化が観測された。とりわけ高エネルギー側のポラリトン準位帯にて g_{CD-SHG} 特性の値が向上していること、また非強結合状態では、g 値符号の反転が観測されるのに対し、強結合状態では同一符号を取ることが明らかになった。また、高エネルギー側のポラリトン準位帯では、SHG 強度が一桁以上向上した(図 5c)。続いて、波長板の回転角依存性の評価を行なった。図 5d に SHG 波長 450nm における波長板回転角依存性を示す。その結果、プロファイル形状が顕著に変化することも明らかになった。強結合状態中におけるプロファイルは、励起子共鳴波長である 495nm と類似した形

状をしていることから、強結合状態によって新たに形成された準位が、共鳴遷移同様の働きをしていることがわかる。また、波長板回転角依存性のプロファイル曲線のフィッティングから、強結合状態における非線形磁気感受率に着目したところ、強結合状態になることで、非線形電気感受率だけでなく、非線形磁気感受率の増大も確認できた。強結合状態において非線形光学過程における磁気相互作用も増強できることが証明された。

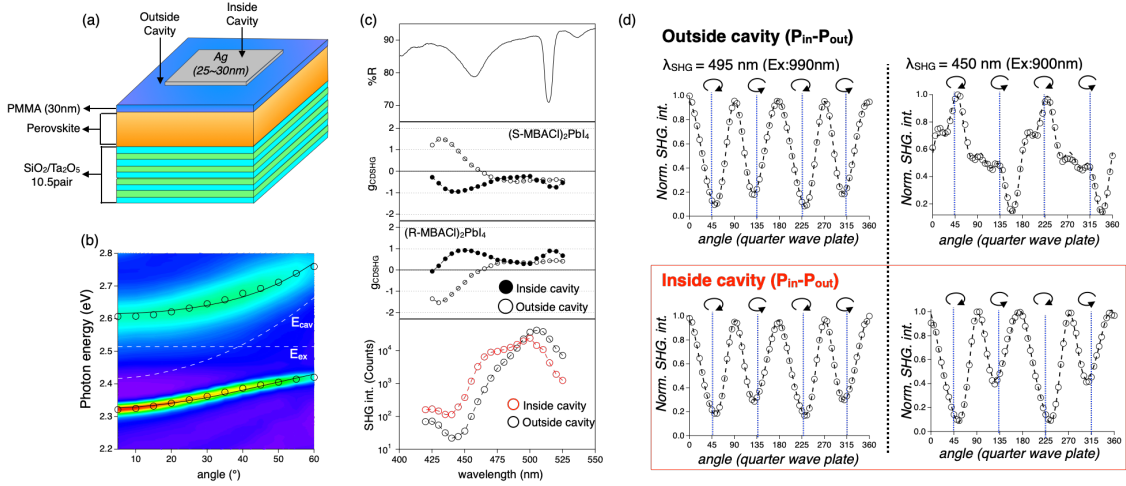


図 5, (a) 共振器構造模式図 (b) $(S-MBACl)_2PbI_4$ 薄膜における角度分解反射スペクトルの分散曲線 (c) 強結合状態・非強結合状態における CD-SHG の g 値および SHG 強度 (d) 強結合状態・非強結合状態における SHG の波長板回転角依存性

本研究では、MCD と CD-SHG 特性を調査することで、ゼーマン分裂の増大、非線形応答過程における磁気相互作用の増大を実験的に証明することに成功した。強結合状態が、スピン関連の磁気的物性の変調・向上手法に有力な量子状態であることが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Balijapalli Umamahesh, Tang Xun, Okada Daichi, Lee Yi Ting, Karunathilaka Buddhika S. B., Auffray Morgan, Tumen Ulzii Ganbaatar, Tsuchiya Youichi, Sandanayaka Atula S. D., Matsushima Toshinori, Nakanotani Hajime, Adachi Chihaya	4. 巻 9
2. 論文標題 2,6 Dicarboxynitrile Diphenyl 1,5 Phosphinine (DCNP)-A Robust Conjugated Building Block for Multi Functional Dyes Exhibiting Tunable Amplified Spontaneous Emission	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Optical Materials	6. 最初と最後の頁 2101122 ~ 2101122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adom.202101122	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 Tang Xun, Balijapalli Umamahesh, Okada Daichi, Karunathilaka Buddhika S. B., Senevirathne Chathuranganie A. M., Lee Yi Ting, Feng Zhao, Sandanayaka Atula S. D., Matsushima Toshinori, Adachi Chihaya	4. 巻 31
2. 論文標題 Electron Affinity Substituent in 2,6 Dicarboxynitrile Diphenyl 1,5 Phosphinine Towards High Quality Organic Lasing and Electroluminescence under High Current Injection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2104529 ~ 2104529
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202104529	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 岡田大地, 荒岡史人
2. 発表標題 光共振器における有機・無機ハイブリッドペロブスカイトのキラル非線形光学効果の評価(
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田大地, 荒岡史人
2. 発表標題 Chiral nonlinear optics of halide perovskite under light-matter strong coupling
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田大地, 荒岡史人
2. 発表標題 Manipulation of chirality dependent nonlinear optical effect in 2D halide perovskite under light-matter strong coupling
3. 学会等名 APS March Meeting 2023 (国際学会)
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
---------	---------