

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：13103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16K05399

研究課題名（和文）シンクロロック法を用いた二次元フーリエ分光装置の開発と多粒子間相互作用の研究

研究課題名（英文）Research of the many body interactions by two-dimensional optical Fourier transform spectroscopy using the synchro-lock method

研究代表者

小川 佳宏（Ogawa, Yoshihiro）

上越教育大学・大学院学校教育研究科・教授

研究者番号：50372462

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、シンクロロック法を用いることで、GaAs量子井戸における重い正孔励起子と軽い正孔励起子の二次元フーリエ分光測定を行った。この結果、重い正孔励起子の反結合状態の観測に成功した。また、シンクロロック法の技術を応用することで、可視光領域でのフーリエ分光測定が可能であることを、Rb原子ガスを用いて実証した。さらに、鉛ペロブスカイト太陽電池において光電流をプローブとしてフーリエ分光測定を行うことで、光伝導におけるラシュバ効果の寄与を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元フーリエ分光法は分子の立体構造の推定や、電子間相互作用や電子格子相互作用などを測定するのに非常に強力な手法である。しかしながら、二次元フーリエ分光測定では光パルス列の相対位相を精密に制御しなければならないことから、実験が困難であることが知られている。本研究では、シンクロロック法を用いることで容易に二次元フーリエ分光測定を行えることを、GaAs量子井戸を用いて実証した。今後は、本研究で開発した手法を用いることで、様々な材料の電子相関について新たな知見が得られるものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this research, two-dimensional optical Fourier transform spectroscopy of heavy and light hole excitons in GaAs quantum wells were performed by using the synchro-lock method. As a result, we succeeded in observing the antibonding state of heavy hole excitons. Moreover, it was demonstrated that Fourier transform spectroscopy in the visible region is possible by applying the technique of the synchro-lock method in Rb atomic vapor. Furthermore, we have found the contribution of the Rashba effect in photoconductivity by conducting Fourier transform spectroscopy with a photocurrent in a lead-halide perovskite solar cell.

研究分野：光物性

キーワード：二次元フーリエ分光 半導体 原子ガス 光電流 太陽電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

二次元 NMR 法はスピン間相互作用を感度よく測定することが出来るため、低分子化合物のみならず、たんぱく質や核酸などの生体高分子の三次元構造の決定にとって必須の手段である。よく知られているように二次元 NMR 測定は、コヒーレンスを制御した 3 本の RF パルスを試料に照射することにより、スピンのコヒーレンスを制御し、二次元フーリエ変換を行う。スピン間の相互作用が二次元マップ上のクロスピークとして示され、これらのピーク強度から分子の立体構造を推定することができる。

近年二次元 NMR のアナロジーとして光学領域の二次元フーリエ分光法の開発が進められている。これは位相制御した光パルス列を用いた分光法である。これまで分子を対象とした光化学分野で研究が盛んに行われている。最近では、コロラド大のグループによって半導体を対象として、物性分野においても二次元フーリエ分光法を用いた研究が行われるようになってきている。二次元 NMR 法と同様に、二次元フーリエ分光法は分子の立体構造の推定や、電子間相互作用や電子格子相互作用などを測定するのに非常に強力な手法であると言える。

しかしながら、二次元フーリエ分光法は、優れた測定手法にも関わらず、その実験の難しさから物性領域においてそれほど研究が行われていない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、従来よりも簡単に安定して二次元フーリエ分光測定を行える方法として、シンクロロック法を用いた測定法を確立することである。従来の方法は、干渉計を能動的(アクティブ)に固定(ロック)して信号光を測定するのに対し、シンクロロック法は、干渉計の揺れに同調(シンクロ)して信号光を固定(ロック)し検出する。したがって、干渉計が揺れていても測定をすることができる。また、信号光の電場の強度と位相を二位相ロックインアンプにより直接測定することができる。そのため、従来行われている複雑な解析を行う必要がない。さらに、入射パルス列を同軸で試料に照射するので、顕微鏡下で微小試料の測定を行うこともできる。他にも、容易に高次の多体相互作用の測定を行える等、今回考案したシンクロロック法を用いた二次元フーリエ分光測定には多くの利点がある。

また、この手法を用いて、将来デバイス化が期待される単一半導体量子ドット中の多励起子状態を解明することも目的とする。

### 3. 研究の方法

二次元フーリエ分光測定においては、相対位相の決まった光パルス列を試料に照射する。今回用いる方法では、それぞれの光パルスに音響光学素子(AOM)を用いて周波数ラベリングを行う。干渉計に対してフィードバック制御を行わないと、干渉計は時間とともに揺れ、光パルス間の相対位相が変化することとなる。ここでは、光パルス列の一部を分光器に入射し干渉信号を得ることで、干渉計の揺れを知ることができる。これをロックインアンプの参照信号として用いる。

信号光に対して参照光を干渉させロックイン検出する際に、予め得ている参照信号を用いることで、干渉計の揺れの影響を受けずに、信号光の電場の強度と位相をロックインアンプで直接測定することができるのである。

### 4. 研究成果

初めに、シンクロロック法を用いた二次元フーリエ分光測定の検証実験を行い、この手法でどの程度まで信頼できるデータが得られるのか検証した。

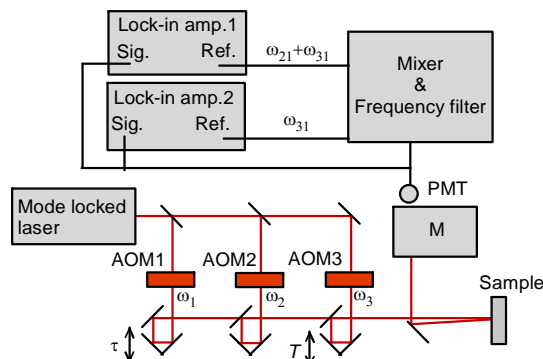


図 1 : 二次元フーリエ分光の実験配置図

図 1 に今回用いた実験配置図を示す。モード同期チタンサファイアレーザーの出力光に 3 台の AOM を用いて周波数変調を加え、試料に照射する。反射光と四光波混合信号が重畳していることから、反射光と四光波混合信号のヘテロダイン干渉信号をロックインアンプで測定することができる。パルス列の遅延時間  $\tau$  と分光器の波長を走査することで、二次元データを取得することができる。

試料として GaAs 量子井戸における重い正孔励起子 ( $X_H$ ) と軽い正孔励起子 ( $X_L$ ) の二次元フーリエ分光像の一例を図 2 に示す。測定は 4 K で行い、平行な直線偏光配置で実験した。

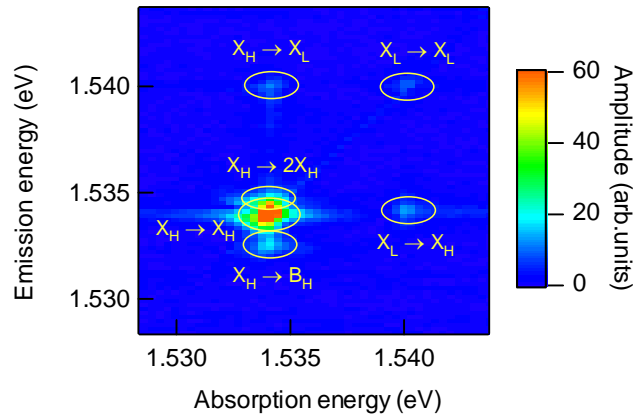


図 2 GaAs 量子井戸の二次元フーリエ分光像

横軸と縦軸はそれぞれ、吸収スペクトルと発光スペクトルに対応する。対角線上のピークは独立に励起された過程であり、非対角成分は 2 つの励起子間の交差ピークを示している。例えば左上のピークは第一、第二パルスで  $X_H$  を吸収して、第三パルスで  $X_L$  が生成される過程に対応する。また、 $X_H$  の対角ピークの両脇に現れるピークは 2 つの  $X_H$  から作られる束縛状態(励起子分子  $B_H$ ) と反結合状態 ( $2X_H$ ) である。反結合状態のエネルギーが束縛状態のエネルギーと同程度と比較的大きかったことから、量子井戸中で井戸の厚さに起因する量子閉じ込め状態が実現しているものと考えられる。

以上の結果から、シンクロロック法を用いることで二次元フーリエ分光測定を精度よく測定することができたといえるだろう。

次に、シンクロロック法の技術を応用することで、可視光領域でのフーリエ分光測定の検証実験を行った。フーリエ分光測定を行う装置は赤外領域では FTIR として市販されており、高分解能のスペクトルを得るために広く利用されている。しかしながら、可視光領域では波長が短いことから干渉計を精密に制御することが難しく、フーリエ分光測定は困難であることが知られている。そこで、シンクロロック法を用いることで干渉計の揺れの影響を受けずに容易に可視光領域でフーリエ分光測定を行えることを実験的に確かめた。

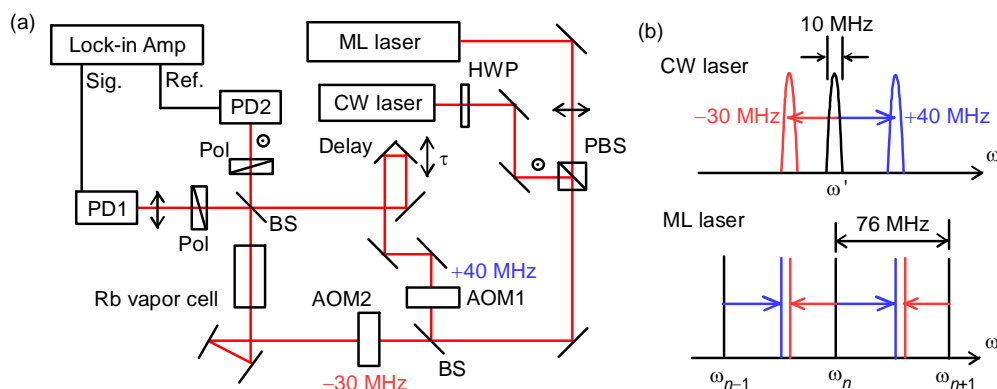


図 3 シンクロロック法を用いたフーリエ分光測定の実験配置図

図 3 にシンクロロック法を用いたフーリエ分光測定の実験配置図を示す。モード同期チタンサファイアレーザーと狭線幅半導体レーザー (波長 785 nm、線幅 10 MHz) を直交偏光配置で同軸にし、マッハツェンダー干渉計に導入する。2 台の AOM で周波数変調をかけ、ヘテロダイン干渉信号をロックインアンプで検出する。ロックインアンプの参照信号として、CW レーザーのヘテロダイン干渉によるビート信号 (周波数 70 MHz) を用いる。ロックインアンプの入力信号として、モード同期レーザーのヘテロダイン干渉信号を用いる。このようにすることで、CW レー

ザーに対する、試料の透過光電場の振幅と位相を得ることができる。また、干渉計の時間遅延を走査することで、インターフェログラムを取得することができる。

試料として、Rb 原子ガスを用いた。Rb 原子ガスはその電子状態が正確にわかっていることから、標準試料として適している。図 4 に測定したインターフェログラムとそのフーリエスペクトルを示す。横軸の 0 THz は参照光（波長 785 nm）の周波数（382 THz）を表している。図 4(c) における -4.98 THz と 2.15 THz の吸収は Rb 原子ガスの  $D_1$  と  $D_2$  遷移の文献値に一致している。このことから、シンクロロック法を用いることで、可視光領域のフーリエ分光測定を行うことが可能となったといえるだろう。

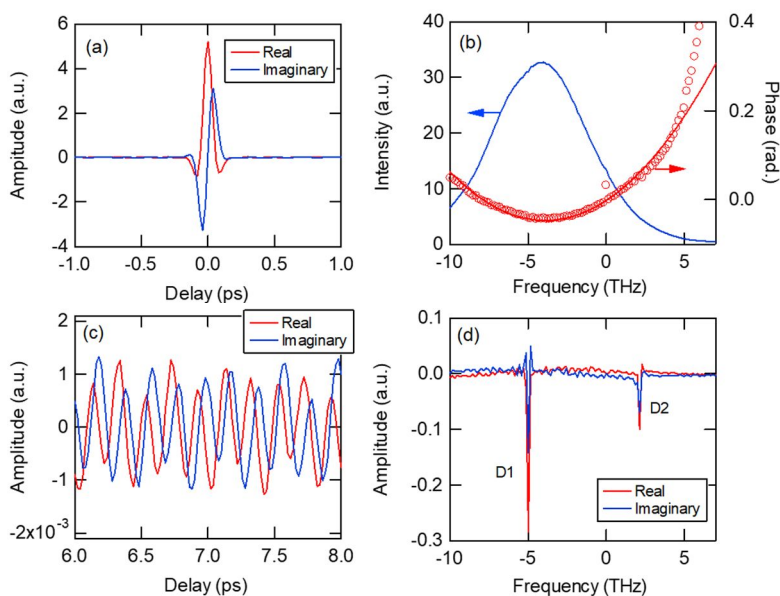


図 4 時間原点近傍における (a) Rb 原子ガスのインターフェログラムと (b) フーリエスペクトル。時間原点を除いた領域における (c) インターフェログラムと (d) フーリエスペクトル。

また、光電流をプローブとすることで、可視光領域でのフーリエ分光測定を行えるかどうか検証した。試料として鉛ペロブスカイト太陽電池を用いた。鉛ペロブスカイト太陽電池は、その優れたエネルギー変換効率から新しい太陽電池材料として期待されている。この材料に特有の長寿命のキャリアが存在できる理由として、ポーラロン効果とラシュバ効果が有力である。ペロブスカイトの強い電子フォノン相互作用の結果として、ポーラロンが形成され、電子と正孔の再結合速度を小さくすると同時にキャリア移動度を低減させる。一方で、ペロブスカイトの鉛やヨウ素の重い原子に由来する強いスピン - 軌道相互作用と、その結果生じるバンド分裂が一因であるとも考えられている。つまり、ラシュバ効果のためにバンド間遷移が間接遷移となり、発光再結合確率が抑制される結果、キャリア寿命が長くなるものと考えられる。これまでに、角度分解光電子分光 (ARPES) を用いたバンドのスピン分裂の検証などがなされている。いずれのメカニズムでも、バンド端近傍とくにバンドギャップ以下の光励起時の電子状態の解明が鍵となる。

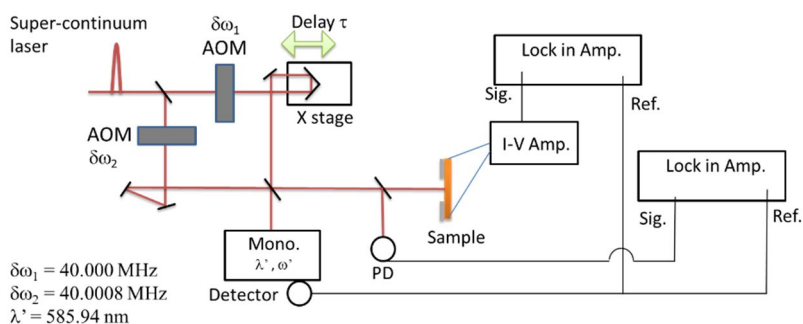


図 5 光電流をプローブとしたシンクロロック法によるフーリエ分光測定の実験配置図

図 5 のように、光源としてスーパーコンティニューム光を用い、マッハツェンダー干渉計のそれぞれのアームに音響光変調器 (AOM) を挿入し周波数変調をかけることで、ヘテロダイン干渉計を作った。2 台の AOM にそれぞれ 40.000 MHz と 40.001 MHz の周波数変調をかけ、パルス対を試料に照射し、光電流の変調信号をロックインアンプで測定する。このとき、干渉計からの光の一部を分光しリファレンスとして用いることで、光電流の振幅と位相を直接測定することがで

きる。干渉計の片方のアームに時間遅延を与えることで、光電流のインターフェログラムを取得し、これをフーリエ変換することで、複素誘電スペクトルを求めた。試料として鉛ペロブスカイト太陽電池  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶を用いた。

図6はこの方法で測定した、 $\text{MAPbBr}_3$  単結晶の複素誘電スペクトルの虚部であり、吸収スペクトルに対応する。ここでは示さないが、複素誘電スペクトルの実部を得ることもできる。横軸の0 THz がリファレンス光のエネルギー (2.1160 eV) を表す。温度を下げるとバンド端は低エネルギーシフトする。一方、バンド端より低エネルギー (20 THz) にみられるピークは、強度を強めながら高エネルギーシフトすることがわかった。これらの温度変化の振る舞いは、この低エネルギーのピークの起源としてラシュバ効果を仮定することで良く説明できることがわかった。以上の結果などから、特に低温領域においては、鉛ペロブスカイト太陽電池の光伝導にラシュバ効果の寄与が大きいことがわかった。

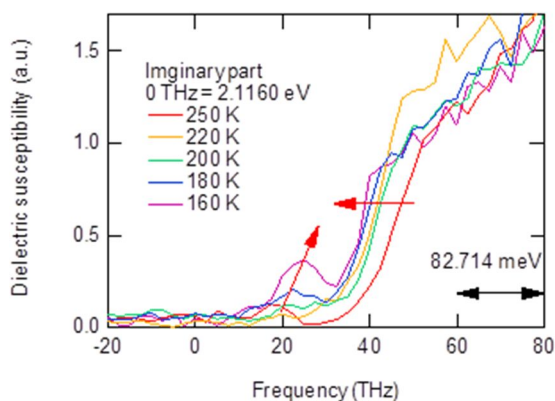


図6  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶の複素誘電スペクトルの虚部の温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Y. Ogawa	4. 巻 95
2. 論文標題 Observation of bound and antibound states of two excitons in GaAs single quantum well by two-dimensional coherent spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW B	6. 最初と最後の頁 201113
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.95.201113	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小川佳宏, 田原弘量, 金光義彦
2. 発表標題 鉛ペロブスカイト太陽電池のヘテロダイン干渉分光II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小川佳宏, 田原弘量, 金光義彦
2. 発表標題 鉛ペロブスカイト太陽電池のヘテロダイン干渉分光
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川佳宏, 田中唯士
2. 発表標題 ヘテロダイン干渉法によるフーリエ分光II
3. 学会等名 日本物理学会第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川佳宏, 田中唯士, 村山真子
2. 発表標題 ヘテロダイン干渉法によるフーリエ分光
3. 学会等名 日本物理学会 2017 年秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小川佳宏
2. 発表標題 シンクロロック法による二次元フーリエ分光測定
3. 学会等名 日本物理学会 第71回年次大会
4. 発表年 2017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