

ペロブスカイトナノ粒子において

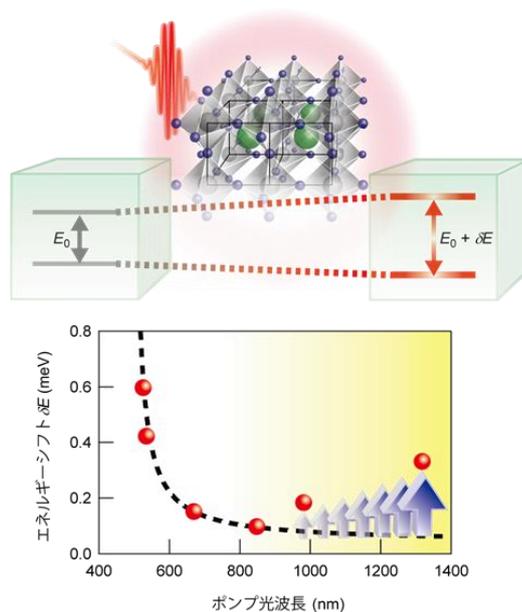
近赤外光による大きな超高速光変調を室温で実現

—光通信帯における新たな超高速光スイッチング技術の開発に期待—

概要

京都大学化学研究所の金光義彦 教授、湯本郷 同特定助教、廣理英基 同准教授、寺西利治 教授らの研究グループは、レーザー光パルスをハライドペロブスカイト半導体 CsPbBr₃ ナノ粒子に照射すると、可視光領域の光がレーザー光パルスの当たっている間のみ超高速に変調され、その大きさが近赤外領域のレーザー光で特異に増大する現象を室温で発見しました。固体中の電子状態はレーザー光パルスの照射によって変調することが可能であり、超高速な量子状態制御や光スイッチングの応用に向けて、半導体ナノ構造^{注1)}を中心に盛んな研究が行われてきました。しかし、従来の半導体ナノ構造では、大きな光変調が実現するレーザー光の波長領域が限定的であり、また低温での報告に留まっていた。本研究では、ハライドペロブスカイト半導体ナノ粒子^{注2)}における大きなスピン軌道相互作用^{注3)}に起因した多準位電子状態を利用することにより、室温・光通信帯波長^{注4)}で効率的な超高速光変調が可能であることを明らかにしました。これらの結果は、次世代太陽電池材料として期待されるハライドペロブスカイト半導体が、従来の半導体ナノ構造では実現不可能であった新たな光スイッチングデバイスや光変調素子の材料としても有能であることを示した重要な成果です。

本研究成果は、2021年5月21日に英国の国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。



図：室温においてハライドペロブスカイト半導体 CsPbBr₃ ナノ粒子に近赤外光を照射すると、従来の光シュタルク効果から予想される振る舞い（黒点線）とは異なり、バンド端電子状態の間隔 E_0 が大きく変調されることを発見。

1. 背景

原子や分子の電子状態が、レーザー光パルスの照射によって超高速に制御できることは古くから知られていました（光シュタルク効果）。この効果が固体でも実現されることが発見されて以来、超高速な量子状態制御や光スイッチングの応用に向けて、半導体ナノ構造を中心に盛んな研究が行われてきました。その結果、半導体ナノ構造で形成されている複数の電子状態を利用することにより、効率的な超高速光変調が実現できることが明らかになってきました。しかし、従来の半導体ナノ構造では、大きな光変調が実現するレーザー光の波長領域が限定的であり、また低温での報告に留まっていた。

2. 研究手法・成果

本研究では、ハライドペロブスカイト半導体が大きな光シュタルク効果を示し、また大きなスピン軌道相互作用に由来する特徴的な多準位の電子状態を持つことに着目しました。このような特徴を利用することにより、従来の半導体ナノ構造とは異なる効率的な光変調の実現が期待できます。そこで、ハライドペロブスカイト半導体 CsPbBr₃ ナノ粒子に対して ポンプ・プローブ分光測定^{注5)} を室温で行いました。可視光領域のポンプ光においては、光シュタルク効果によって CsPbBr₃ ナノ粒子のバンド端電子状態の間隔がポンプ光の照射下で大きくなり、プローブ光のスペクトルが変化する様子が観測されました。一方で、近赤外領域のポンプ光を照射したところ、従来の光シュタルク効果から予想される振る舞いとは異なり、バンド端電子状態の間隔が近赤外、特に光通信帯波長のポンプ光で再び大きく変調される振る舞いを発見しました（図参照）。また、近赤外領域の光では二光子励起と呼ばれる電子の実励起が起きないため、この結果は変調量の大きい超高速光スイッチングが実現可能であることを意味します。さらに、近赤外領域において光変調量が特異に増大する起源が、複数の電子状態が光と相互作用しあうことによって生じる アウトラー・タウンズ効果^{注6)} であることを示し、大きなスピン軌道相互作用に由来した高エネルギーの電子状態が超高速光応答に寄与していることを初めて明らかにしました。

3. 波及効果、今後の予定

本研究では、ハライドペロブスカイト半導体ナノ粒子における多準位電子状態を利用することにより、室温・光通信帯波長で効率的な超高速光変調が可能であることを示しました。また、これまで着目されてこなかったスピン軌道相互作用に由来した高エネルギーの電子状態が、この特異な現象を引き起こしていることも初めて明らかにしました。今回得られた知見により、従来の半導体ナノ構造では実現不可能であった新たな光スイッチングデバイスや、光変調技術の開発が進むと共に、スピン軌道相互作用に着目した新たな光・物質相互作用の設計手法の確立が期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、下記の助成金の支援を受けて行われました。

- JSPS 科研費・特別推進研究 (JP19H05465)

<用語解説>

注 1) 半導体ナノ構造：半導体材料をナノメートル(10⁻⁹メートル)のスケールに微細化した構造を持つ材料。三次元のうち、三方向ともナノメートルスケールに閉じ込められているものをナノ粒子（量子ドット）、二方向から閉じ込められているものを量子細線、一方向からのみ閉じ込められているものを量子井戸という。

注 2) ハライドペロブスカイト半導体ナノ粒子： ABX_3 型ペロブスカイト構造の A サイトに有機分子やセシウム、B サイトに鉛やスズ、X サイトにハロゲン（ヨウ素、臭素、塩素）を持つハライドペロブスカイト半導体を、ナノメートルのスケールに小さくした粒子。簡便な手法で作製でき、しかも極めて高い発光量子効率を持ち、高効率な発光ダイオード・太陽電池材料や光学利得媒質として注目されている次世代フォトンクス・光電変換材料である。

注 3) スピン軌道相互作用： 電子のもつ軌道角運動量とスピン角運動量との間に働く相互作用であり、相対論的な効果から生じている。スピン軌道相互作用によって半導体中の電子状態は分裂する。

注 4) 光通信帯波長： 光ファイバの伝送損失が小さいため光通信に使用される 1000 nm ~ 1675 nm の波長。

注 5) ポンプ・プローブ分光測定： ポンプ光パルスによって誘起した物質の状態変化をプローブ光パルスの強度変化として検知できる測定法。ポンプ光パルス照射下のみ生じる超高速な光応答の他、ポンプ光によって励起された電子の緩和ダイナミクスなどが測定でき、基礎物性測定のみならずデバイス性能評価に対しても広く用いられている。

注 6) アウトラー・タウンズ効果： 複数の電子状態が存在している物質に光を照射した際、光と直接相互作用しない電子状態が関係する光応答も変調される効果。

<研究者（湯本郷）のコメント>

今回の研究では、ハライドペロブスカイト半導体における大きなスピン軌道相互作用に起因した電子状態構造が、近赤外領域における特異な超高速光応答を室温で引き起こすことを明らかにしました。ここで得られた知見が、従来の半導体ナノ材料では実現できなかった近赤外光デバイスの開発へつながると期待しています。

<論文タイトルと著者>

タイトル Strong spin-orbit coupling inducing Autler-Townes effect in lead halide perovskite nanocrystals (ハロゲン化鉛ペロブスカイトナノ粒子における強いスピン軌道相互作用に起因するアウトラー・タウンズ効果)

著者 Go Yumoto, Hideki Hirori, Fumiya Sekiguchi, Ryota Sato, Masaki Saruyama, Toshiharu Teranishi and Yoshihiko Kanemitsu

掲載誌 Nature Communications (2021)

DOI 10.1038/s41467-021-23291-w