

# MgO 基板に挟まれた Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶における 複雑な励起子発光スペクトルのベイズ分光

岩満一功, 有嶋駿士郎<sup>A</sup>, 山代哲也<sup>A</sup>, 水牧仁一郎<sup>B</sup>, 赤井一郎<sup>C</sup>

熊大理, <sup>A</sup>熊大院自然, <sup>B</sup>JASRI, <sup>C</sup>熊大パルス研

## Bayesian spectroscopy on complicated excitonic photoluminescence spectra in a Cu<sub>2</sub>O thin-crystal sandwiched by paired MgO substrates

K. Iwamitsu, S. Arishima<sup>A</sup>, T. Yamashiro<sup>A</sup>, M. Mizumaki<sup>B</sup> and I. Akai<sup>C</sup>

*Fac. Sci., Kumamoto Univ., <sup>A</sup>GSST, Kumamoto Univ., <sup>B</sup>JASRI, <sup>C</sup>IPPS, Kumamoto Univ.*

### Abstract

We applied Bayesian spectroscopy to study polarization dependence of excitonic photoluminescence (PL) spectra in a Cu<sub>2</sub>O thin-crystal sandwiched by paired MgO substrates. In these thin-crystals, a planar-isotropic biaxial stress is considered to act on the Cu<sub>2</sub>O layers interfaced on the MgO substrate, which have a smaller lattice constant than Cu<sub>2</sub>O. Owing to such biaxial stress, measured PL spectra include many spectral components. However, we succeeded in decomposing such complicated PL spectra into two weak resonant PL bands for doubly split ortho-excitons and their intense phonon-sideband PL bands, and analyzed the respective polarization dependences of these ortho-exciton PL intensities. These polarization dependences quite differ and it was concluded that the ortho-exciton state splitting comes from the symmetry lowering to D<sub>4h</sub> by such biaxial stress.

### 1 はじめに

Cu<sub>2</sub>O 中の励起子系は励起子ボーズ・アインシュタイン凝縮実現 (X-BEC) の最有力候補であり、様々な研究へと発展している<sup>1)</sup>。吉岡等<sup>2)</sup>は Cu<sub>2</sub>O 単結晶中に一軸性応力を印加し励起子ポテンシャルトラップを形成することで、サブケルビンで X-BEC 状態の兆候と考えられる“緩和爆発現象”を発見した。一方、我々は MgO 基板に挟まれた Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶を準備した<sup>3,4,5,6)</sup>。それらでは MgO(室温で 4.216 Å<sup>7)</sup>) と Cu<sub>2</sub>O(室温で 4.27 Å<sup>8)</sup>) の僅かな格子不整合による二軸性応力効果が期待される。先行研究<sup>5)</sup>では偏光顕微鏡写真と黄色 1S オルソ励起子の発光スペクトルを観測したが、結晶領域によって異なった形態で分裂した黄色 1S オルソ励起子共鳴発光とそれらの強いフォノン側帯発光が共存し、定量的な解析することは困難であった。さらに最小二乗法による解析では、発光スペクトルを表すスペクトル関数に、推定したいパラメータ  $\theta$  が非線形に含まれるため、得られた結果が最適解である統計的保証が得られない。

その問題を解決するため、永田等<sup>9)</sup>はベイズの定理をスペクトル分解に応用するベイズ推定を提唱した。この方法論では、マルコフ連鎖モンテカルロ (MCMC) 法による全スペクトルパラメータの事後確率分布を統計的に評価することができる。我々

は様々な実測スペクトル解析<sup>6,10,11)</sup>に対してベイズ推定を適用し、従来の解析法に対するこのベイズ分光法の優位性を示してきた。

本論文では、MgO 基板に挟まれた Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶における黄色 1S オルソ励起子発光スペクトルの偏光特性について調べるために、レプリカ交換 (RXMC) 法<sup>12)</sup>を用いてベイズ分光を行い、励起子共鳴発光のスペクトルパラメータの事後確率分布を得て、その偏光依存性について議論する。

### 2 実験方法

解析対象とする発光 (PL) スペクトルは 532 nm 発振波長の cw レーザーダイオードを励起に用い、4.2 K・弱励起下で測定した。Cu<sub>2</sub>O 薄膜結晶には 2 種類の結晶成長モードが共存する<sup>5)</sup>が、図 1 挿入図に示される MgO-(001) 面に Cu<sub>2</sub>O-(001) 面が接する成長モード領域を選択して、黄色 1S オルソ励起子発光が 2 準位へ分裂した PL スペクトルを得た。PL スペクトルの偏光特性を調べるために、試料と分光器の間に偏光板を配置し、図 1 挿入図のように xy 平面での偏向角を  $\theta$ , yz 平面での観測立体角を  $\phi$  と定義した。詳細は参考文献<sup>13,14)</sup>に記述した。

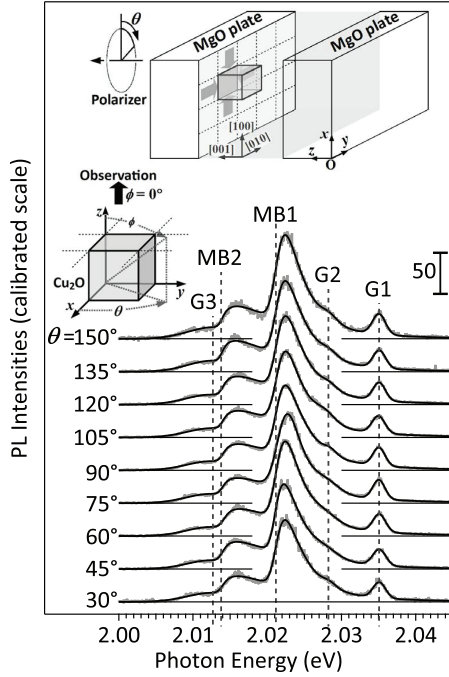


図 1: 黄色 1S 励起子発光スペクトルの偏光依存性。

### 3 ベイズ分光

この節では永田等<sup>9)</sup>・徳田等<sup>15)</sup>の方法論に従って定式化する。

まず、データセット  $D$  を  $\{\dots, (x_i, y_i), \dots\}$  とし、光子エネルギー  $x_i$  に対して PL 信号  $y_i$  が計測されるとする。この時、パラメータ  $\theta$  における物理モデル  $f(x_i; \theta)$  を用いて  $D$  をフィッティングすると考えよう。測定された PL 信号  $\{y_i\}$  はランダムノイズ  $\{n_i\}$  を含むので  $y_i$  は  $f(x_i; \theta) + n_i$  で書き表され、平均二乗誤差  $E(\theta)$  は  $\sum_{i=1}^N [y_i - G(x_i; \theta)]^2 / (2N)$  で定義される。実測データに重畳されるノイズの分布が標準偏差  $\sigma_{\text{noise}} = b^{-0.5}$  の正規分布に従うならば、 $D$  の  $\theta$  と  $b$  が既知の条件下での確率は  $P(D|\theta, b) \propto \exp[-bNE(\theta)]$  で表現できる<sup>6)</sup>。

ベイズの定理<sup>16)</sup>より、 $D$ ,  $\theta$ ,  $b$  間の同時確率  $P(D, \theta, b)$  は、条件付確率を用いて  $P(D, \theta, b) = P(D|\theta, b)P(\theta|b)P(b) = P(\theta|D, b)P(D|b)P(b)$  にそれぞれ展開できる。従って、 $D$ ,  $b$  が既知における  $\theta$  の条件付確率は (1) 式で書き表される。

$$P(\theta|D, b) = \frac{P(D|\theta, b)P(\theta|b)}{P(D|b)} \propto e^{-bNE(\theta)}P(\theta|b). \quad (1)$$

本研究で用いる RXMC 法は、事前情報無く実測データ  $D$  だけでデータに重畳されるノイズ強度  $\hat{\sigma}_{\text{noise}} := \hat{b}^{-0.5}$  とパラメータの条件付確率  $P(\theta|D, \hat{b})$  を同時推定が可能である<sup>15)</sup>。(1) 式より、 $E(\theta)$ ,  $b$ ,  $P(\theta|b)$  をそれぞれ統計力学におけるエ

ネルギー、逆温度、状態密度と解釈する事によって、 $P(D|b)$  は統計力学における分配関数  $Z(b) := \int d\theta P(D|\theta, b)P(\theta|b)$  で定義できる<sup>11)</sup>。結果的に、ベイズ自由エネルギーを  $F(b) := -\ln Z(b)$  とすることで、推定される  $\hat{b}$  はベイズ自由エネルギーの最小化:  $\hat{b} := \arg \max_b P(b|D) = \arg \min_b F(b)$ <sup>11, 15)</sup>、によって求めることが出来る。その後、推定された  $\hat{b}$  を用いてパラメータの事後確率分布  $P(\theta|D, \hat{b})$  を (1) 式により推定する。

### 4 結果

図 1 は PL スペクトルの偏光依存性である。各 PL スペクトルには、高エネルギー側から G1, G2, MB1, MB2, G3 成分が含まれる。強い MB1, MB2 は、高エネルギー側に裾を持ち、G1, G2 からのストークスシフト量がフォノンエネルギーと一致するため、 $\Gamma_{12}$  フォノン側帯発光である。一方 G1, G2 は、2つに分裂した黄色 1S オルソ励起子状態の共鳴発光である。G3 構造は確認されるが、現時点でその起源は分かっていない。

オルソ励起子状態は、図 1 挿入図に示される [100], [010] の二軸性応力によって二重縮退、一重縮退の励起子状態に分裂すると考えられ、それらが G1, G2 の共鳴発光として観測されていると考えられる。また G1 ピークの PL 強度は、G2 に比べて強く、この強度の違いは、分裂したそれぞれの励起子状態の選択則の違いで理解できると考えられる。次節では、ベイズ分光を用いて PL スペクトルをスペクトル分解し、分裂した共鳴発光の PL 強度と偏光特性の違いについて議論する。

### 5 議論

#### 5.1 光学遷移の選択則

薄膜結晶では、図 1 挿入図に示した二軸性応力により結晶対称性が  $D_{4h}$  に低下すると考えられる。その場合、オルソ励起子状態は一重縮退の  $xy$  対称性を持つ  ${}^1\Gamma_4^+$  状態、二重縮退の  $yz, xz$  対称性を持つ  ${}^2\Gamma_5^+$  状態に分裂し<sup>17)</sup>、電気四重極子光学遷移の各遷移行列要素は (2), (3) 式で書き表される。

$$M_{D_{4h}, xy} \equiv \langle {}^1\Gamma_1^+ | {}^1\Gamma_4^+ | {}^1\Gamma_4^+ \rangle \propto \sin \phi \sin \theta, \quad (2)$$

$$M_{D_{4h}, z} \equiv \langle {}^1\Gamma_1^+ | {}^2\Gamma_5^+ | {}^2\Gamma_5^+ \rangle \propto \cos \phi \sin \theta, \cos \theta. \quad (3)$$

本実験では、試料の法線方向 ( $\phi = 0$ ) から発光を観測しているが<sup>13, 14)</sup>、発光は有限の立体角で分光器の入射スリットへ導かれているため、(2) 式の  $\sin \phi$  は厳密にゼロではない。一方  $\phi \approx 0$  であっても  $\cos \phi \approx 1$

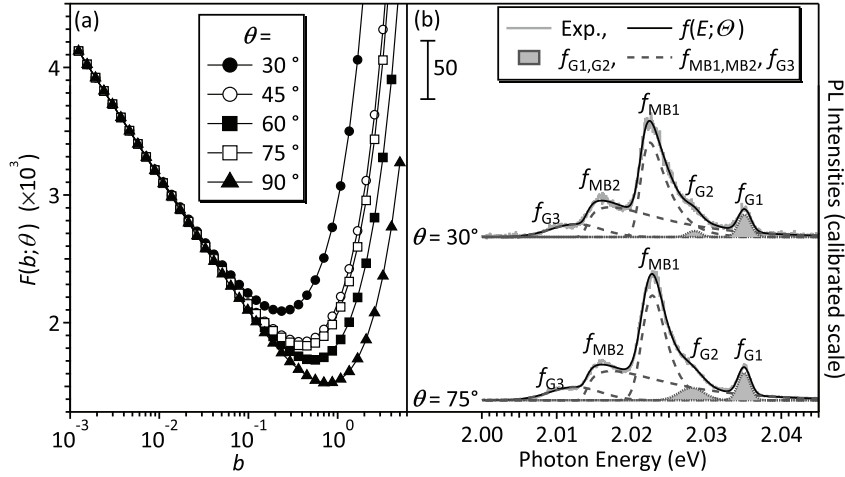


図 2: (a) ベイズ自由エネルギーの準逆温度依存性, (b)  $\theta = 30, 75^\circ$  での PL スペクトルの再現結果。

であるため、各対称性における共鳴 PL 発光の遷移強度  $|M_{D_{4h},z}|^2, |M_{D_{4h},xy}|^2$  は、それぞれ (4), (5) 式の偏光角  $\theta$  依存性が期待できる。

$$|M_{D_{4h},z}|^2 \propto \sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1. \quad (4)$$

$$|M_{D_{4h},xy}|^2 \propto \sin^2 \theta. \quad (5)$$

## 5.2 物理モデルとベイズ分光

各偏光角  $\theta$  の測定 PL スペクトルを再現するために、我々は 5 つのスペクトル成分で構成される物理モデル  $f(E; \theta) = f_{G1} + f_{MB1} + f_{G2} + f_{MB2} + f_{G3}$  を用いた<sup>14)</sup>。ここで、 $f_{G1, G2, G3}$  は積分強度  $I_{Gn}$ 、遷移エネルギー  $E_{Gn}$ 、半値全幅  $W_{Gn}$  で定義されるガウス形状  $f_{Gn}(E; I_{Gn}, E_{Gn}, W_{Gn})$  を用いた。一方、 $f_{MB1, MB2}$  は不均一幅  $W_{MBn}$  を考慮して畳込積分したマクスウェル・ボルツマン形状  $f_{MBn}(E; I_{MBn}, E_{MBn}, T_{MBn}, W_{MBn})$  を用いた。ここで  $I_{MBn}$  は PL 強度、 $E_{MBn}$  は遷移エネルギー、 $T_{MBn}$  は励起子系の有効温度である。

図 2(a) に異なる偏光角  $\theta$  におけるベイズ自由エネルギー  $F(b)$  の準逆温度依存性を示す。第 3 節で述べた様に、データに重畳するノイズ強度  $\hat{\sigma}_{\text{noise}} := \hat{b}^{-0.5}$  は  $F(b)$  の最小化によって推定できる。本実験の様な偏光特性の計測では、分光器の透過率等の検出器系の偏光角依存性を校正するが、その結果、異なる偏光角に重畳するノイズ強度は異なる。しかし図 2(a) に示した様に、 $F(b)$  の最小化によって正当にそのノイズ強度を評価可能で、それぞれの  $\hat{b}^{-0.5}$  を用いて、全パラメータの正しい事後確率分布  $P(\theta|D, \hat{b})$  の評価が実現できる。表 1 は、共鳴発光 G1, G2 のスペクトルパラメータの  $P(\theta|D, \hat{b})$  荷重平均と、 $P(\theta|D, \hat{b})$  分布幅の標準偏差である。表 1 を見て分

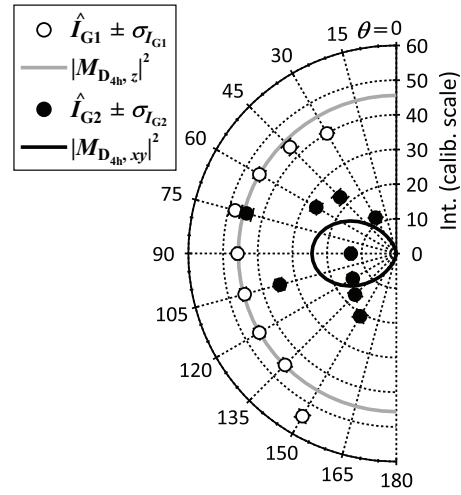


図 3:  $\hat{I}_{G1}, \hat{I}_{G2}$  の偏光依存性。

かるように、共鳴発光 G2 の PL 強度の平均値  $\hat{I}_{G2}$  は偏光角  $\theta$  に依存して変化することが分かる。一方、表 1 の最終行は偏光角に対する  $E_{Gn}, W_{Gn}$  の平均値とその標準偏差値で、標準偏差が十分小さいことから、それらには偏光依存性がないとみなされる。

図 1 の実線は、スペクトルパラメータの荷重平均値  $\hat{\theta}$  を用いた再現 PL スペクトルで、計測されたスペクトルをよく説明する。また図 2(b) に  $\theta = 30, 75^\circ$  における再現スペクトルと、分解されたスペクトル成分を示した。この結果からベイズ分光によって、PL 強度の非常に弱い成分も適切に分解できている事がわかる。

## 5.3 $\hat{I}_{G1}, \hat{I}_{G2}$ の偏光依存性

共鳴発光 G1, G2 における PL 強度の偏光依存性を明らかにするために、 $P(\theta|D, \hat{b})$  の荷重平均値か

表 1: 各偏光角  $\theta$ ,  $P(\theta|D, \hat{b})$  による  $\theta$  の荷重平均値  $\hat{\theta}$  と標準偏差値  $\sigma_{\theta}$ 。最終列は各偏光角  $\theta$  で推定される実測データのノイズ強度  $\sigma_{\text{noise}}$  を表している。

$\theta$ (°)	$\hat{E}_{G1}$ (meV)	$\hat{I}_{G1}$ $\times 10^{-3}$	$\hat{W}_{G1}$ (meV)	$\hat{E}_{G2}$ (meV)	$\hat{I}_{G2}$ $\times 10^{-3}$	$\hat{W}_{G2}$ (meV)	$\hat{\sigma}_{\text{noise}}$
30	2035.10 ± 0.02	40.0 ± 0.8	1.97 ± 0.06	2028.38 ± 0.16	12.0 ± 0.9	2.16 ± 0.53	2.1
45	2035.10 ± 0.02	43.4 ± 0.7	2.08 ± 0.04	2028.01 ± 0.08	22.9 ± 1.6	3.51 ± 0.20	1.7
60	2035.10 ± 0.01	45.6 ± 0.6	2.00 ± 0.03	2028.00 ± 0.06	26.7 ± 1.1	3.69 ± 0.14	1.3
75	2035.04 ± 0.01	48.1 ± 0.7	1.94 ± 0.03	2028.03 ± 0.05	44.7 ± 1.7	3.91 ± 0.11	1.5
90	2035.05 ± 0.01	45.8 ± 0.5	1.94 ± 0.03	2028.49 ± 0.04	13.1 ± 0.6	2.01 ± 0.11	1.2
105	2034.99 ± 0.01	45.3 ± 0.6	2.05 ± 0.03	2027.82 ± 0.03	34.8 ± 1.0	3.11 ± 0.07	1.3
120	2035.08 ± 0.01	45.6 ± 0.6	1.97 ± 0.03	2028.35 ± 0.06	14.5 ± 0.8	2.36 ± 0.13	1.5
135	2035.10 ± 0.02	45.5 ± 0.8	1.99 ± 0.04	2028.34 ± 0.08	16.8 ± 1.1	2.49 ± 0.52	2.1
150	2035.06 ± 0.02	54.2 ± 1.0	2.06 ± 0.05	2028.36 ± 0.08	20.9 ± 1.3	2.52 ± 0.16	2.6
$\langle \hat{\theta} \rangle$	2035.07 ± 0.01		2.00 ± 0.02	2028.20 ± 0.07		2.86 ± 0.22	

ら得られた  $\hat{I}_{G1}$ ,  $\hat{I}_{G2}$  の偏光依存性を図 3 にそれぞれ  $\circ$ ,  $\bullet$  でプロットした。一方灰色と黒色の実線は、 $|M_{D_{4h},z}|^2$  と  $|M_{D_{4h},xy}|^2$  の  $\theta$  依存性で、 $\hat{I}_{G1}$ ,  $\hat{I}_{G2}$  の偏光依存性の傾向をよく反映していることが分かる。よって、オルソ励起子発光スペクトルは  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶対称性の低下により、G1 は二重縮退の  ${}^1\Gamma_4^+$  状態、G2 は一重縮退の  ${}^2\Gamma_5^+$  状態に分裂したと同等される。

## 6 まとめ

MgO 基板に挟まれた  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜結晶における二軸性応力効果を明らかにするために PL スペクトルの偏光依存性を測定し、ベイズ分光を用いスペクトル分解を行って、全スペクトルパラメータの  $P(\theta|D, \hat{b})$  を評価した。オルソ励起子の共鳴発光強度が弱く多数のスペクトル成分が含まれるため、従来法では定量的評価は困難であった。しかし、ベイズ分光では事後確率分布も評価することから、統計的検証を担保した上で、その様な微弱な PL 発光を含む複雑なスペクトルのスペクトル分解が実現できる。

対象とした  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜結晶の複雑な PL スペクトルを解析した結果、二軸性応力が印加された事により  $\text{Cu}_2\text{O}$  の対称性が  $D_{4h}$  へ低下し、オルソ励起子状態が一重縮退である  ${}^1\Gamma_4^+$  状態と二重縮退である  ${}^2\Gamma_5^+$  状態に分裂していることが分かった。またそれらの分裂した励起子の共鳴発光は異なる偏光特性を示し、それぞれの偏光特性は、対称性の低下を考慮した遷移選択則で説明できることを示した。

## 謝辞

本研究の一部は、JPSJ 科研費、JP16H04002 と、JST, CREST, JPMJCR1861 の支援を受けたものである。

## 参考文献

- 1) D. Snoke *et. al*, Rep. Prog. Phys. **77**, 116501 (2014).
- 2) K. Yoshioka *et. al*, Nat. Commun. **2**, 328 (2011).
- 3) K. Iwamitsu *et. al*, Eur. Phys. J. B **86**, 194 (2013).
- 4) K. Iwamitsu *et. al*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 124714 (2014).
- 5) S. Aihara *et. al*, J. Lumin. **167**, 211 (2015).
- 6) K. Iwamitsu *et. al*, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 094716 (2016).
- 7) A. Werner *et. al*, Phys. Rev. B **25**, 5929 (1982).
- 8) K. Hirata *et. al*, J. Mater. Sci. **2**, 838 (1977).
- 9) K. Nagata *et. al*, Neural Netw. **28**, 82 (2012).
- 10) S. Aihara *et. al*, AIP Adv. **7**, 045107 (2017).
- 11) K. Iwamitsu *et. al*, J. Lumin. **197**, 18 (2018).
- 12) K. Hukushima *et. al*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1604 (1996).
- 13) 切通愛莉紗等, 第 28 回光物性研究会論文集, 127-130 (2017).
- 14) A. Kiridoshi *et. al*, phys. stat. sol (b), *in press* (2018).
- 15) S. Tokuda *et. al*, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 024001 (2017).
- 16) T. Bayes *et. al*, Phil. Trans. Roy. Soc. **53**, 370 (1763).
- 17) R. J. Elliott, Phys. Rev. **124**, 340 (1961).