

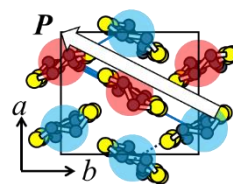
2017年 3月

# 有機強誘電体 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>におけるフェムト秒レーザー誘起テラヘルツ電磁波発生とその機構解明

物質系専攻 47-156029 鈴木 俊成

指導教員：岡本 博（教授）、貴田 徳明（准教授）

キーワード：テラヘルツ発生、有機強誘電体、光誘起相転移



**1. 序論** テラヘルツ科学とは、基礎・応用にまたがるテラヘルツ電磁波に関係した学問領域である。テラヘルツ電磁波とは、一般的に 0.1~10 THz の周波数の電磁波を指す。1980 年頃までは、テラヘルツ電磁波の発生・検出法が未発達であったため、テラヘルツ領域の研究は遅れていた。しかしながら、フェムト秒レーザーの汎用化に伴い、テラヘルツ電磁波の発生・検出法が大きく発展し、近年テラヘルツ電磁波を利用した様々な研究が盛んに行われている。テラヘルツ電磁波の発生方法は数多くあるが、その中でも盛んに使用されている方法の一つは、二次の非線形光学係数  $\chi^{(2)}$  を有する物質へフェムト秒パルスレーザーを照射し、差周波発生を利用することでテラヘルツ電磁波を発生させる方法である。差周波発生に基づくテラヘルツ電磁波の発生は、ZnTe 等の無機非線形光学結晶において数多くの研究が行われ、テラヘルツ電磁波分光などの光源として用いられている。しかしながら、同様に二次の非線形光学係数が大きく、高効率なテラヘルツ電磁波発生が期待できる強誘電体を対象とした研究は少なく、特に有機強誘電体を対象とした研究は近年まで行われてこなかった。その原因の一つは、有機強誘電体は無機強誘電体に比べ物質例が極めて少なかったことである。

本研究では、有機強誘電体  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> にフェムト秒レーザーを照射し、テラヘルツ電磁波を発生させること、またその発生機構の解明を目的とし、テラヘルツ電磁波の発生と検出の実験を行った。

**2. 対象物質** 本研究で扱う  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は、図 1 に示すような 0.5 価のドナーである ET (BEDT-TTF) 分子と、1 価のアクセプターである I<sub>3</sub> 分子が層状に重なってできた物質である。[図 5] このような D<sub>2</sub>A(2:1 組成)型の電荷移動錯体では、ドナー分子(平均価数=0.5/1 分子)の最高占有軌道(HOMO)は、3/4 フィリングである。この系は、135 K 以下で電荷がストライプパターン状に局在した電荷秩序を有する絶縁体が形成される。 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の電荷秩序状態は、電荷分布の不均一化によって中心対称性が電子的に破れ、強誘電性を示すことが最近の研究からわかっている [1]。 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の転移温度は 135K である。また当研究室の先行研究で、テラヘルツ電磁波ポンプ・中赤外プローブ分光測定で電場方向依存性から、 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の強誘電分極は *b* 軸から 27 度傾いた方向に生じていると考えられる。この系では、図 3 に示すように、トランスファーエネルギーの大きい分子間を線でつなぐと、ジグザグの鎖が形成されている。分極の方向は、このジグザグの鎖の一辺の方向と一致しており、charge poor のサイトから

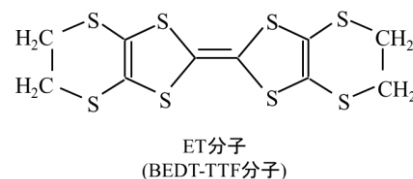


図 1 ET(BEDT-TTF)分子の分子構造

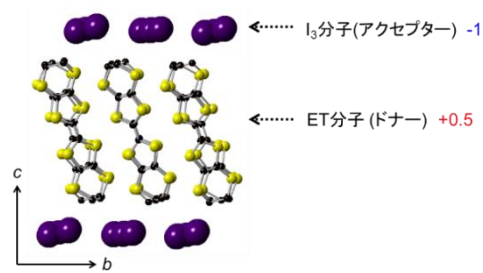


図 2  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の結晶構造

charge rich のサイトへの電荷移動が起こると考えられる [2]。

またこの系では、135 K 以下の電荷秩序絶縁体相において、フェムト秒レーザーを照射することで光誘起相転移による絶縁体-金属転移が起こることが報告されている [3]。

### 3. 実験

#### ①フェムト秒レーザー誘起によるテラヘルツ電磁波発生

転移温度 135 K 以下の電荷秩序絶縁体相において、単結晶 (ab 面) にパルス幅 100 fs のフェムト秒レーザーパルス照射することで発生したテラヘルツ電磁波の観測を行った。電場波形の検出には、低温成長 GaAs を用いた光伝導スイッチ、電気光学(EO)サンプリング法を用いた。また、テラヘルツ電磁波発生の偏光依存性、励起密度依存性の測定を行った。

#### ②フェムト秒レーザーを用いたポンプ・プローブ分光法による反射率変化の観測

Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> パルスレーザーから出射したパルス光(中心波長 800 nm, 繰り返し周波数 1kHz, パルス幅 130 fs)をビームスプリッターで二つに分け、それぞれ OPA (Optical Parametric Amplifier) に入射し、0.65 eV のプローブ光と 1.06 eV のポンプ光を発生させた。ポンプ光により励起したときのプローブ光の反射率の時間変化を測定を行った。

**4. 実験結果** 図 4 は、厚み 16  $\mu\text{m}$  の *ab* 面単結晶に波長 800 nm、*b* 軸偏光、励起密度 0.001 mJ/cm<sup>2</sup> でパルス幅 100 fs のレーザーパルス照射し、発生した水平偏光のテラヘルツ電磁波の電場波形を光伝導スイッチを用いて測定した結果である。測定温度は、40 K である。そのパワースペクトルには、二次的非線形光学効果 (差周波発生) で予想される広帯域のスペクトルと異なり、16, 33, 40, 52 cm<sup>-1</sup> に狭帯域のピークが観測された [図 5]。

差周波発生により発生するテラヘルツ電磁波のスペクトルを文献 [4] に基づいて計算から求めた。図 6 に計算で求めたスペクトルとポンプ光 *a* 軸偏光・*b* 軸偏光、テラヘルツ電磁波 *a* 軸偏光・*b* 軸偏光の各組合せ 4 通りの測定値を示す。計算で求めたスペクトルは幅広いスペクトルを示しているのに対し、測定値は鋭いピーク構造となっており、スペクトルが明らかに異なっていることがわかる。このことは、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  から

のテラヘルツ電磁波発生には差周波発生とは異なった機構が存在していることを示している。

また、4つの測定値を見比べると、ポンプ光の偏光によって、スペクトル形状は大きく変化せず、テラヘルツ電磁波の偏光によって、スペクトル形状が大きく変化している。図 7 のように  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  にはテラヘルツ帯にフォノンが存在して

図 3  $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$  の強誘電性

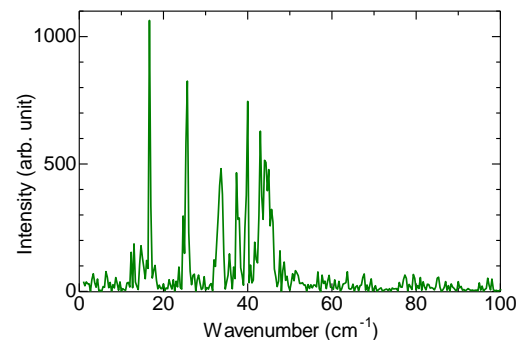


図 4 測定した電場波形

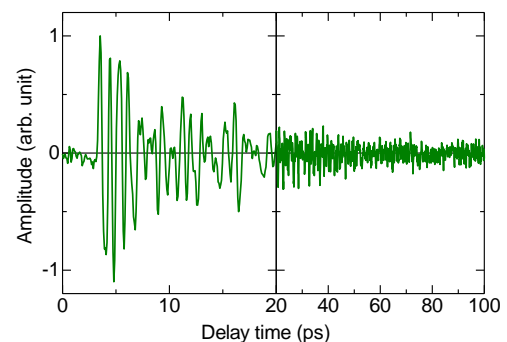


図 5 測定したパワースペクトル

おり[2]、発生するテラヘルツ電磁波は $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>のテラヘルツ帯の分子振動に起因していることがわかる。

さらに、このテラヘルツ帯の分子振動の起源について、ポンプ・プローブ分光法を行ったところ、図7のような振動成分を有する反射率変化が得られた。この反射率変化の振動成分はテラヘルツ電磁波の振動成分と概ね一致してい

る。この反射率変化は $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の金属-絶縁体転移に伴う電荷秩序の融解によるものである。

$\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>の金属-絶縁体転移

は電荷秩序に伴う大きな結晶構造の変化はなく、電子的転移とみなせる。つまり、緩和ダイナミクスにおいて、電子がテラヘルツ帯で振動し、テラヘルツ帯の分極変調が起こることによって、テラヘルツ電磁波が発生していることを示唆している。

**5. 総括**  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>にフェムト秒レーザーパルス照射することで、テラヘルツ電磁波を発生させることに成功した。さらに、強誘電体からの一般的なテラヘルツ電磁波発生メカニズムである差周波発生ではなく、新たな発生メカニズムとして光誘起相転移に伴った分子振動によるテラヘルツ電磁波発生を見出した。

【参考文献】 [1] K. Yamamoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074709(2008). [2] H. Yamakawa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 20571 (2016). [3] S. Iwai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 097402 (2007). [4] A. Shneider *et al.*, J. Opt. Soc. Am. **23(9)**, 1822-1835 (2006)

【学会発表】 [1] 日本物理学会 2016年秋季大会 19aBH-3 (口頭発表) [2] 日本物理学会 第71回年次総会 13aAL-7 (口頭発表) [3] 物性研短期研究会「パイ電子系物性科学の最前線」(ポスター発表)

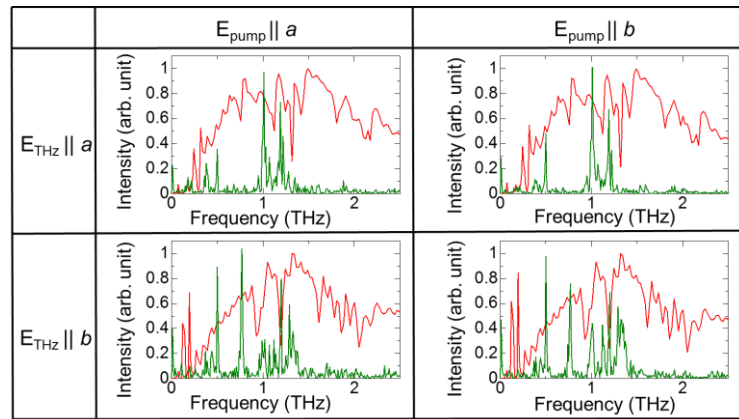


図6 偏光依存性と計算値

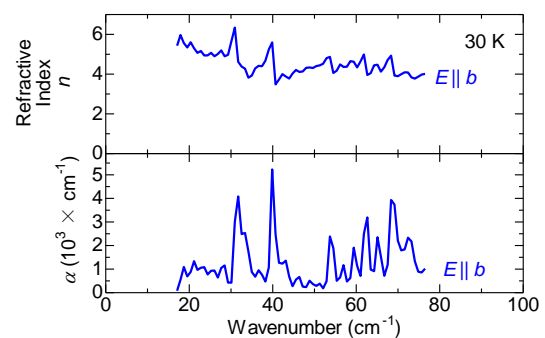


図7 テラヘルツ帯の光学定数

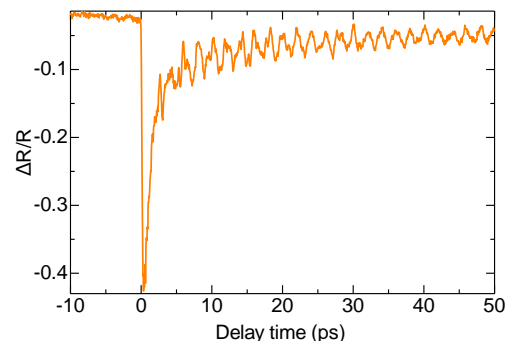


図8 ポンプ・プローブ分光法により測定した反射率の時間変化

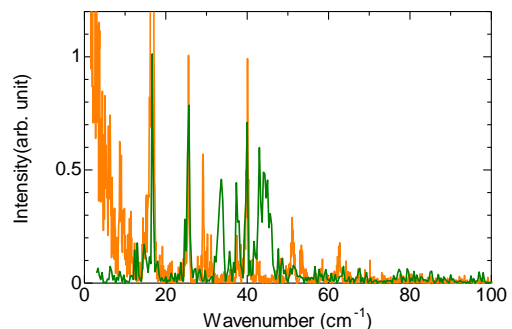


図9 反射率変化の振動成分とテラヘルツ電磁波のパワースペクトル