

高強度テラヘルツ波によるダイマーモット絶縁体 κ 型 BEDT-TTF 塩の分極制御に関する研究

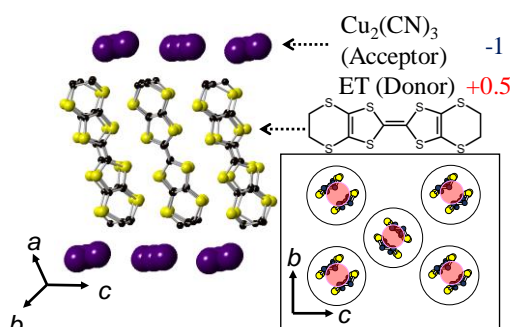
物質系専攻 47-156040 戸部光

指導教員：岡本 博（教授）、貴田 徳明（准教授）

キーワード：高強度テラヘルツ波、光誘起相転移、強相関電子系

1. 序論 近年、フェムト秒レーザーパルスを励起光に用いた電子状態の制御や相転移の研究が盛んに行われている。その対象として、注目されているのが強相関電子系である。強相関電子系とは、電子間のクーロン相互作用が物性を支配している物質であり、電荷やスピンの秩序を伴う多彩な電子相が発現することがその大きな特徴となっている。この強相関電子系の光誘起相転移の代表例として、光誘起モット絶縁体－金属転移が挙げられる。この現象では、電子相関により局在化している電子系に対して光照射を行うことにより電子系の秩序が融解し、金属相が生成される。このように光によって電子状態が変化する現象は、非平衡物理学という基礎科学的分野から、光スイッチをはじめとする光デバイスへの応用の分野に渡り、興味深い研究対象となっている。現状の研究では、光によって電子系の秩序を融解させる研究が盛んに行われており、光によって電子系の秩序を誘起する研究は少ない。このような背景を踏まえ、本研究では、新しい光として注目を浴びているテラヘルツ (THz) 波によって、電子系の秩序を生成することを試みた。

THz 波は、これまで主にプローブ光として用いられてきた。しかし、近年のレーザー技術の発展により、高強度の THz 波の発生が可能となり、物質を励起するポンプ光としても用いられるようになった[1]。本研究で用いる THz 波は、ほぼ単一サイクルの電磁波であり、その振幅は約 400 kV/cm (クライオスタット中の測定では約 300 kV/cm) である。これは、空気の絶縁破壊の閾電場 (約 35 kV/cm) の 10 倍の大きさになる。

図 1 κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ CN $_3$ の結晶構造

本研究で対象とした物質は、有機分子性化合物 κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ である。この物質では、ドナーである ET 分子 (ET=BEDT-TTF) とアクセプターである Cu $_2$ (CN) $_3$ が積層構造をとり、ドナー層の ET 分子はダイマーを形成している。ダイマーあたり 1 つの電子がアクセプター層に移動し、アクセプター層は閉殻構造をとる。ET 分子は、ダイマーあたり 1 つのホールを有する。そのため、ET 分子の π 軌道からなるバンドは half-filled となり、ET 層は伝導性を有する。しかし、ダイマー間のトランスファーエネルギーよりもダイマーのオンサイトクーロン反発が勝るため、系はモット絶縁体となる。このような絶縁体は、ダイマーモット絶縁体と呼ばれる。この物質では、60 K 以下の低温領域において誘電異常が報告されており、ダイマー内での電荷の偏りが物性に重要な役割を担っている可能性が議論されている [2]。しかし、その電荷の偏りが実際に生じている証拠はなく、その詳細は明らかではない。本研究では、この κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ に対して THz 波 (電場パルス) を印加することでダイマー内の電荷の偏りを誘起し、巨視的な分極を生成させること、及び、それを通じてダイマー内の電荷の自由度に関する知見を得ることを目指した。

2. 実験方法 試料には、東京大学工学系研究科鹿野田研究室より提供していただいた κ -(ET) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ の単結晶を用いた。実験には、フェムト秒レーザーによるポンプ・プローブ分光法を用いた。Ti:Al $_2$ O $_3$ 再生増幅器から発生するパルス光 (出力 4.2 mJ、波長 800 nm 繰り返し周

波数 1 kHz) を二つに分け、一方を、パルス面傾斜法による THz 波発生光学系に入射し、高強度 THz 波を発生させた[3]。もう一方は、OPA (Optical Parametric Amplifier) に入射し波長変換を行うことで、中赤外 (Mid Infrared: MIR) から近赤外 (Near Infrared: NIR) のプローブ光 (0.15-0.75 eV) を得た。第二高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) によるプローブでは、入射するプローブ光は 0.98 eV に設定した。MIR・NIR の領域 (0.15-0.75 eV) では、ダイマー間の電荷移動遷移 (~ 0.2 eV) とダイマー内遷移 (~ 0.3 eV) が存在し、THz 波によるそれらの変化を通して、微視的な電子系や格子系の応答を検出する。一方、SHG は、反転対称性が破れた場合にのみ生じるため、巨視的な分極生成を確認するのに用いる。

3. 結果と考察 図 2 に、50 K における c 軸方向の反射率 (R) スペクトルと誘電率の虚部 (ϵ_2) のスペクトルを示す。この領域には、ダイマー内遷移とダイマー間遷移が存在している。これら二つの遷移と、シャープなフォノンによる二つの吸収を仮定してスペクトルをフィッティングしたところ、図 2 の赤線のように実験結果をほぼ再現することができた。この解析から見積もられたダイマー内遷移とダイマー間遷移のエネルギーは、それぞれ、304 meV および 221 meV である。

図 3 は、尖頭値 310 kV/cm の THz 波を照射したときの反射率の時間変化である。プローブの光子エネルギーは、ダイマー内遷移の裾に対応する 480 meV である。反射率変化は、4 つの成分、すなわち、THz 波の二乗に従う瞬時応答成分 (青線)、長寿命の振動成分 (橙線)、短寿命の振動成分 (緑線)、指数関数的に緩和する成分 (桃色線)、を仮定すると、赤線のようにほぼ完全に再現することができた。

図 4 (青丸) に、瞬時応答成分 (図 3 中の青線) の振幅のプローブ依存性を示す。このスペクトルが、上述したダイマー間遷移とダイマー内遷移のシフトによるものと考えてフィッティングを行ったところ、ダイマー内遷移が高エネルギー側に 1.5 meV、ダイマー間遷移が低エネルギー側に 2.0 meV シフトすると仮定すると、図 4 中の赤線のように実験結果を良く再現する。ダイマー内遷移のエネルギーは、ダイマー内の二分子の分子軌道のエネルギーに差が生じると増加する。そのため、ダイマー内遷移の高エネルギーシフトは、THz 電場によってダイマー内の電荷が偏ることによるものと考えられる。一方、ダイマー間遷移の低エネルギーシフトは、シュタルクシフトによるものでないかと推測している。

次に、振動成分について考察する。振幅の大きい長寿命の振動の周波数は、 37 cm^{-1} である。この振動はラマン散乱においても観測されていることから、ダイマーを構成する二分子が対称に振動するモードによるものではないかと考えられる。図 5 は

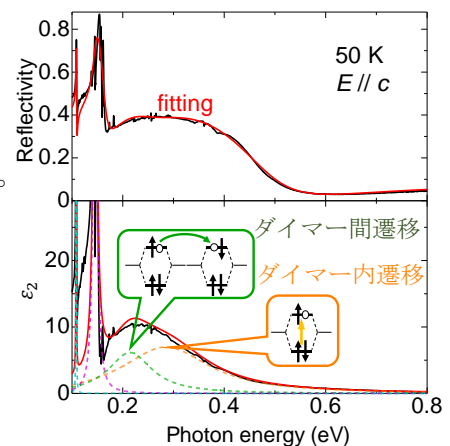


図 2 50 K における反射スペクトルと ϵ_2 スペクトル

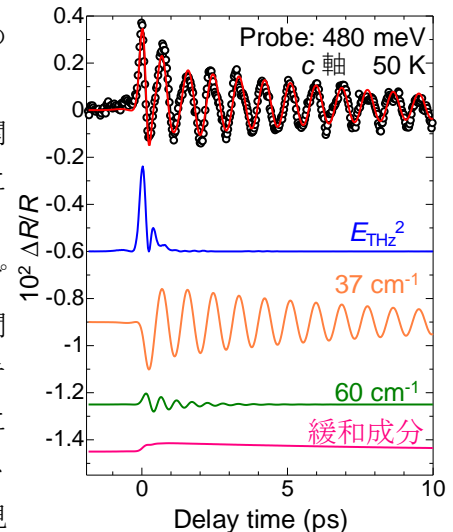


図 3 $\Delta R/R$ の時間発展と赤線は fitting と下に示したのは各成分

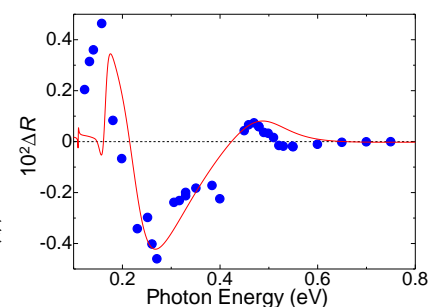


図 4 瞬時応答のプロットと fitting

振動の初期振幅をプローブエネルギーに対してプロットしたものである。この振動によりダイマー内遷移のエネルギーが低エネルギー（あるいは高エネルギー）にシフトするという仮定を用いてフィッティングを行うと、図5の実線のように実験結果はほぼ再現できる。この結果から、分子の初期変位によって、遷移のエネルギーが 0.3 meV 低エネルギー側にシフトすることがわかった。

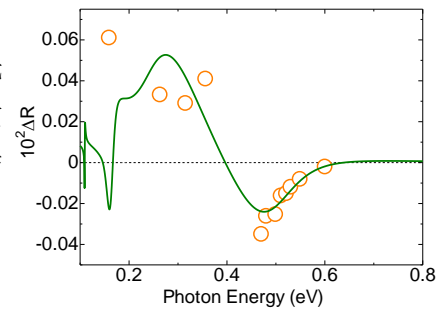


図5 振動成分の最大振幅のプロットとその fitting

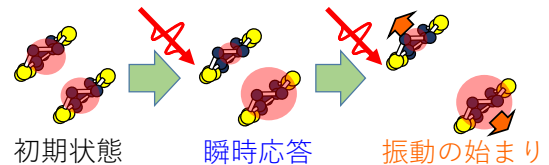


図6 推測される微視的なダイナミクス

以上の瞬時応答成分と振動のダイナミクスは、定性的には以下のように解釈される。電場によって、ダイマー内の二分子の電荷に偏りが生じるが、瞬時応答成分がこれに対応する。電荷の偏りがある状態に対しても電場は作用しているため、二分子は互いに離れる方向に変位を開始する。この変位によって、二分子間の

トランスファーエネルギーが減少し、その結果ダイマー内遷移が低エネルギーシフトするのである。この様子を図6に示した。詳細は省略するが、短寿命の振動は、ダイマー内の二分子が分子面方向に変位する振動モードであると考えられる。

最後に、指数関数的に緩和する成分（図3 桃色線）について考察する。この成分の最大振幅のプローブ依存性は、長寿命の振動成分と同様に、ダイマー内遷移が低エネルギーシフトしたとすると再現できることがわかった。したがって、この応答も THz 電場による電荷の偏りに起因するものである。重要な点は、この応答が瞬時応答ではなく数ピコ秒の寿命を持つことである。これは、電荷の偏りが有限の寿命を持つことに対応し、電場で誘起される電荷秩序相が準安定的に存在することを示している。

図7は、*c* 軸方向に偏光した THz 波（尖頭値 484 kV/cm）を入射したときに観測された SHG である。SHG が観測されたことは、巨視的に分極が生成したことを示している。これは、上で述べた有限の寿命を持つ電荷の偏りによる応答、すなわち、過渡的な電荷秩序相が生成するという描像と合致している。すなわち、THz 電場によって、強誘電的な電荷秩序状態が、準安定状態として生成されたものと結論される。

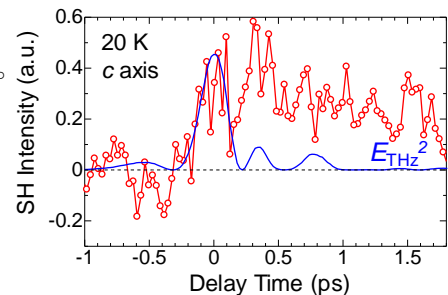


図7 THz 電場誘起 SHG (赤線) と THz 電場の二乗の波形 (青線)。入射プローブ光は、0.98 eV である。

総括 κ -(BEDT-TTF)₂Cu₂(CN)₃ に THz 波を照射することで、ダイマーモット絶縁体(常誘電相)を強誘電的な過渡的な電荷秩序状態に転換することに成功した。これは、この種の系で、光で秩序相を誘起することに成功した初めての結果である。さらに、コヒーレント振動の解析から、この系では電荷とダイマーを構成する二分子の相対変位が強く結合していることがわかった。そのことが、THz で誘起される電荷秩序相が準安定になる理由であると考えられる。

参考文献 [1] H.Hirori *et al.*, APL **98**, 091106 (2011), [2] M.Abel-Jawad *et al.*, PRB **82**, 125119 (2010). [3] J. Hebling *et al.*, Opt. Express **10**, 1161 (2002).

論文・発表 (1) 日本物理学会 2015 年秋季大会 18pPSA-59 (ポスター発表) 戸部光、他 (2) 日本物理学会 第 71 回年次大会 19aBH-2 (口頭発表) 戸部光、他 (3) 日本物理学会 2016 年秋季大会 13aAL-8 (口頭発表) 戸部光、他