

# 論文の内容の要旨

論文題目 テラヘルツパルス光を用いた遷移金属酸化物の光励起状態と  
光キャリアダイナミクスに関する研究

氏名 寺重 翼

## 1. 序論

近年、テラヘルツ波を発生させる技術が発達し、物性研究への応用が盛んに行われ始めている。本研究は、こうした新しいツールであるテラヘルツ波を用いて、チタン酸化物、銅酸化物等の遷移金属酸化物の光物性を明らかにしようとするものである。二酸化チタン  $\text{TiO}_2$  は、光触媒や、太陽電池のような光電デバイスへの応用が期待される半導体である。このような光機能性の起源となるのは、光照射によって生成する光キャリアであり、そのダイナミクスを明らかにすることが重要である。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ に代表される、二次元モット絶縁体である銅酸化物は、高温超伝導体の母物質であることで知られるが、光キャリア注入をきっかけとして超高速光誘起絶縁体-金属転移を示すこと、大きな三次非線形光学効果を示すことなどから、光物性の観点からも重要な物質である。本研究では、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系を構築し、それを用いて光キャリアの応答をテラヘルツ領域で直接観測することにより、チタン酸化物や二次元銅酸化物の光キャリアダイナミクスの解明を目指した。また、二次元銅酸化物に対しては、テラヘルツポンプ・光プローブ分光を適用することで、3次の非線形感受率スペクトルを測定し、励起子準位構造を明らかにすることで、二次元モット絶縁体に特有の、キャリアとスピンの相互作用を議論した。以下に具体的な内容を記述する。

## 2. 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光による光キャリアダイナミクスの研究

### 2.1 光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の構築とシリコンへの適用

自由キャリアの光学応答は低エネルギー領域に現れる。そこで、光キャリアの応答を調べるためには、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光が有効である。本研究では、まず、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光測定系の開発を行った。テラヘルツ波の発生手法として、空気プラズマ発生法を導入することで、0.8 THz から 15 THz の帯域でポンプ・プローブ分光が可能な測定系の構築に成功した。これを最も基本的な半導体であるシリコンに適用することで、その光キャリアダイナミクスを評価するとともに、測定・解析手法を改良した。図 1 は、光励起後 2 ps におけるシリコンの過渡複素光学伝導度スペクトルである。実部が低エネルギー側に向かって増大し、虚部がピークを持つ、典型的なドルーデ応答が現れている。このスペクトルを、電子と正孔の両者を自由キャリアとして考慮した 2 成分のドルーデモデル

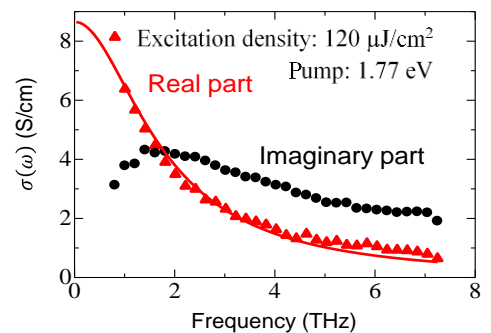


図 1. Si の過渡複素光学伝導度スペクトル。実線はフィッティングカーブ。

$$\sigma(\omega) = ne^2 \left[ \left( \frac{1}{m_e^* \gamma_e - i\omega} \right) + \left( \frac{1}{m_h^* \gamma_h - i\omega} \right) \right]$$

でフィッティング解析した。 $n$  はキャリア密度、 $e$  は電気素量、 $m_e^*$  と  $m_h^*$  はそれぞれ電子と正孔の有効質量であり、 $\gamma_e$  と  $\gamma_h$  はそれぞれ電子と正孔の散乱確率である。図 1 の実線がフィッティングカーブであり、実験結果をよく再現している。この解析により、キャリアの散乱確率  $\gamma$  を正確に評価することが可能となった。この手法を用いて、散乱確率のキャリア密度依存性や温度依存性を精密に評価した。その結果、シリコンの光キ

キャリア散乱過程では、電子-正孔散乱（電子と正孔の相互作用による散乱）が主要な役割を果たすことが明らかになった。また、この散乱確率を理論計算し実験と比較することで、電子-正孔散乱の大きさが、ラザフォード散乱の機構およびクーロン力の遮蔽という古典的な効果と、フェルミ縮退による散乱の抑制という量子的な効果によってスケールされることを明らかにした。この研究によって、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光が、光キャリアダイナミクスを議論する上で非常に有効であることを実証した。

## 2.2 アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> のキャリア散乱機構の研究

TiO<sub>2</sub>はアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の3つの結晶構造をとる。このうちアナターゼ型は、最も高い電子移動度を持つことが報告されており、そのキャリア散乱の機構を明らかにすることは重要な課題である。前節に記したように、光キャリアの散乱機構を議論するには、テラヘルツ領域で光キャリアの応答を測定することが有効である。そこで、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>の単結晶薄膜を対象として、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を行った。図2は、4.65 eV 励起、励起後 1 ps における、テラヘルツ領域の過渡複素光学伝導度スペクトルである。Si の場合と同様、これをドルーデモデルによって解析することで、有効質量 $\hat{m}$ および散乱確率 $\gamma$ を見積もった。図2の点線がフィッティングカーブを表しており、実験結果をよく再現している。図3赤点に、本研究で求めた $\gamma$ および $\hat{m}$  ( $\gamma_{\text{THz}}$ ,  $\hat{m}_{\text{THz}}$ )のキャリア密度依存性を示す。アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>における光キャリアの $\gamma$  および  $\hat{m}$  については、中赤外領域の過渡吸収分光によって評価した先行研究がある。その結果を図3に青で示す。その値( $\gamma_{\text{IR}}$ ,  $\hat{m}_{\text{IR}}$ )は、本研究で求めたテラヘルツ領域での値( $\gamma_{\text{THz}}$ ,  $\hat{m}_{\text{THz}}$ )と大きく異なっている。このことは、 $\gamma$  および  $\hat{m}$ が強い周波数依存性を持つことを示している。このような  $\gamma$  や  $\hat{m}$  の周波数依存性は、フォノン散乱の寄与によって生じることが理論的に指摘されている。そこで、フォノン散乱による  $\gamma$  および  $\hat{m}$  の周波数依存性の理論シミュレーションを行った。その結果、 $\gamma$  が中赤外領域で増大する挙動を再現することに成功した。さらに、振動モードを解析した先行研究との比較から、キャリア散乱に強く寄与するフォノンモードが、Ti-O 結合の伸縮振動モードであることを明らかにした。

## 2.3 二次元銅酸化物における光誘起相転移のダイナミクス

Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> や La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> における光誘起絶縁体-金属転移については、これまで光ポンプ・光プローブ分光による研究がなされており、次の過程を辿ることが示唆されている。即ち、系は光キャリアの注入をきっかけとして瞬時に金属化するが、その状態は数十フェムト秒以内に高速に緩和する。その後、一部の自由キャリアは周囲のスピンとの相互作用によって局在し、それに由来するミッドギャップ吸収が生じるという過程である。しかし、自由キャリアの応答を直接観測するには、テラヘルツ領域でのプローブが必要であるため、自由キャリアのダイナミクスや、それに由来するスペクトル形状の詳細は明らかになっていない。そこで、光ポンプ・テラヘルツプローブ分光によって自由キャリアの応答をとらえ、キャリアダイナミクスを直接評価することを目的として測定を行った。対象としたのは、Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> および La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の単結晶薄膜である。図4(a)に、光励起時

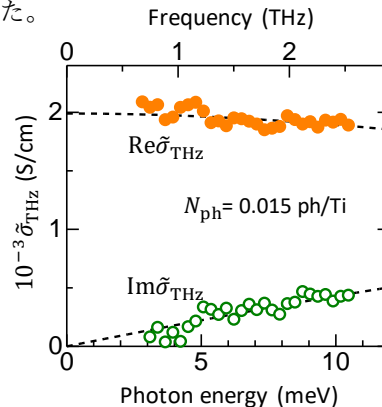


図2. TiO<sub>2</sub>の過渡複素光学伝導度スペクトルとそのフィッティングカーブ(点線)。 $N_{\text{ph}}$ は励起密度を表す。

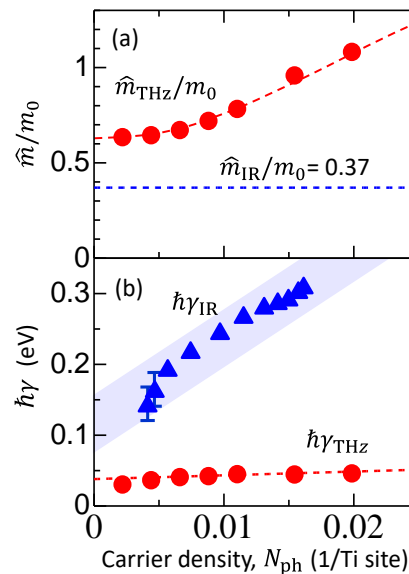


図3. THz 領域・赤外領域における  $\gamma$  と  $\hat{m}$  のキャリア密度依存性。

の、0.8-2.6 THz の領域における平均の光学密度変化  $\Delta OD$  の時間発展を示す。いずれの物質でも、時間原点付近にきわめて減衰の速い成分がみられ、その後ろに減衰の遅い成分が存在する。前者は、先行研究で見られた初期の高速緩和に対応すると考えられる。一方、後者の遅い成分を議論するため、 $\Delta OD$  スペクトルを測定した。励起後 0 ps、0.4 ps、2 ps で測定した  $\Delta OD$  スペクトルを図 4(b),(c) に示す。初期の高速緩和が終了した後の 0.4 ps、2 ps でも、 $\Delta OD$  は有限の値を持ち、特に  $Nd_2CuO_4$  では左肩上がりの構造が明瞭に現れている。このことは、初期緩和が終了し、ミッドギャップ吸収が支配的となった後にも、金属的に振舞うキャリアが存在することを示唆している。しかし、これらのスペクトル形状は、Si や  $TiO_2$  で見られた理想的なドルーデ応答とは異なる。二次元モット絶縁体の光キャリアは反強磁性スピン配列の中で運動するため、周囲のスピンとの相互作用の効果で動きにくくなることが知られている。この二次元モット絶縁体に特有の効果が、単純なドルーデモデルから逸脱した応答の起源と考えられる。

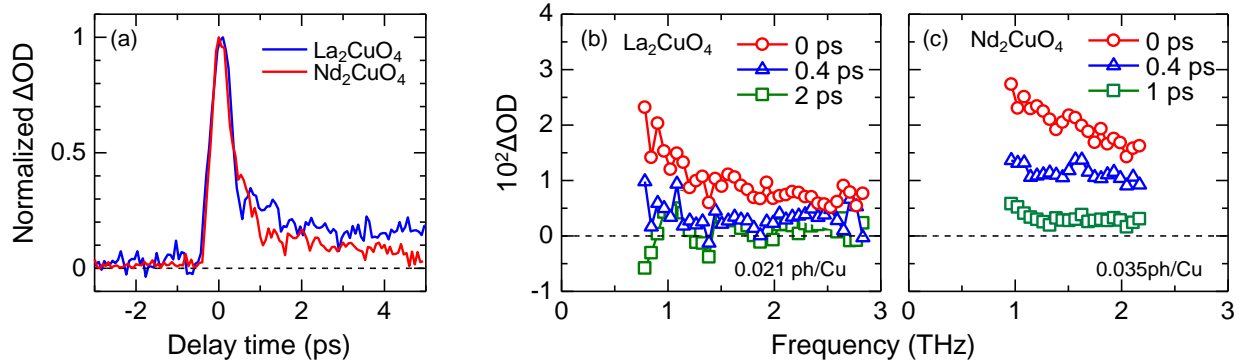


図 4. ポンプ光エネルギーは 1.55 eV( $Nd_2CuO_4$ ) および 3.1 eV( $La_2CuO_4$ )。 (a) テラヘルツ領域での規格化した  $\Delta OD$  のダイナミクス。 (b)  $La_2CuO_4$  の  $\Delta OD$  スペクトル(励起密度 0.021 photon/Cu) (c)  $Nd_2CuO_4$  の  $\Delta OD$  スペクトル(励起密度 0.035 photon/Cu)

### 3. テラヘルツポンプ・光プローブ分光による二次元銅酸化物の光励起状態の研究

前節に述べた二次元モット絶縁体におけるスピンとキャリアの相互作用（スピン・電荷結合）は、1つのキャリアが運動しにくくなる効果だけでなく、2つのキャリアがお互いに束縛する効果にもなることが理論的に指摘されている。すなわち、二次元モット絶縁体では、スピン間の交換相互作用  $J$  に由来した励起子効果が生じる可能性があるが、それを実験的に示した研究は報告されていない。励起子準位の性質を調べるには、電場変調分光によって 3 次非線形感受率  $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  スペクトルを測定することが有効である。本研究では、 $Nd_2CuO_4$ 、 $La_2CuO_4$  および  $Sr_2CuO_2Cl_2$  を対象に、テラヘルツポンプ・光プローブ分光によって電場誘起反射率変化を測定し、 $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  スペクトルを求めた。図 5 上段に、 $Nd_2CuO_4$ 、 $La_2CuO_4$ 、 $Sr_2CuO_2Cl_2$  の誘電率の虚部  $\epsilon_2$  スペクトル、下段に  $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  スペクトルを示す。 $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  は、光学ギャップ付近で  $++$  の構造をとる。このような構造は、基底状態  $|0\rangle$ 、1 光子遷移許容の odd-parity を持つ励起子準位  $|1\rangle$  に加え 1 光子遷移禁制の even-parity を持つ励起子準位  $|2\rangle$  が存在する場合（3 準位モデル）に生じることが知られている。そこで、 $\epsilon_2$  スペクトルをローレンツモデルで、 $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  スペクトルを 3 準位モデルで解析することで、励起子準位  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  のエネルギー  $\hbar\omega_1$ 、 $\hbar\omega_2$ 、遷移双極子モーメント  $\langle 0|x|1\rangle$ 、 $\langle 1|x|2\rangle$  等のパラメータを決定した。得られたパラメータを表 1 に示す。いずれの物質でも  $\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$  であり、 $|2\rangle$  が  $|1\rangle$  よりも低エネルギーに位置する。通常、1 次元モット絶縁体や半導体では、even-parity の励起子の方が高エネルギーとなるので、これは 2 次元のモット絶縁体に特徴的な励起子準位構造であると考えられる。理論的な研究から、これは、スピン・電荷結合の効果であることが指摘されている。また、同様に理論計算によって、励起子効果の指標となる  $|1\rangle$  と  $|2\rangle$  のエネルギーの差  $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$  が、 $J$  が増加するとともに大きくなることが予想されている。表 1 に

は  $J$  の値を示しているが、実際に、 $J$  の大きな  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  では  $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$  が大きく、逆に  $J$  の小さな  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  では  $\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$  は小さいことが分かる。これは、二次元銅酸化物において、スピンの関連した励起子効果が実際に存在することを裏付ける初めての結果である。こうしたスピン・電荷結合によって、光励起状態はスピンの系にエネルギーを受け渡して緩和することが可能であり、これは前節に述べたキャリアの高速緩和と関係していると考えられる。

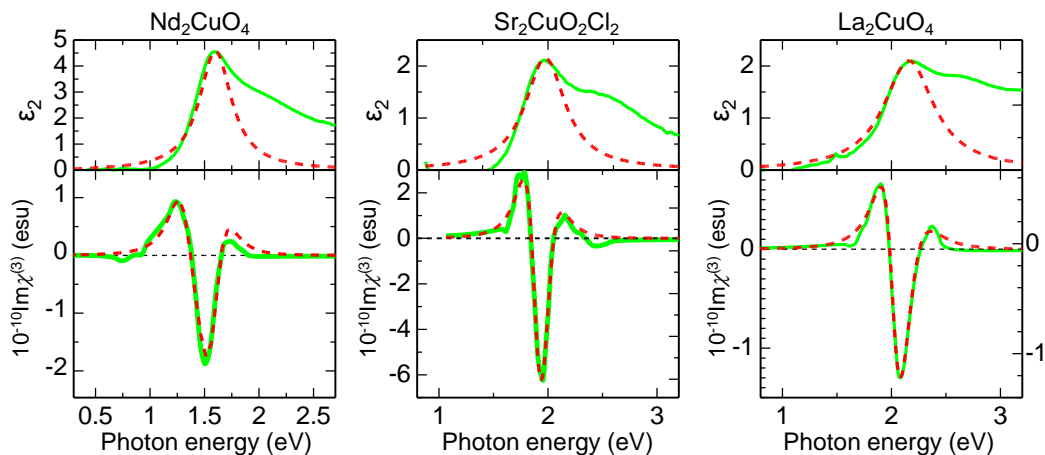


図 5. (緑実線) 各二次元銅酸化物の誘電率の虚部  $\epsilon_2$  スペクトルと、3 次非線形感受率の虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega, 0, 0, \omega)$  スペクトル。(赤実線) ローレンツモデルおよび 3 準位モデルによるフィッティングカーブ。

	$\langle 0 x 1\rangle$ (Å)	$\langle 1 x 2\rangle$ (Å)	$\hbar\omega_1$ (eV)	$\hbar\omega_2$ (eV)	$\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1$ (eV)	$J$ (meV)
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	0.47	2.6	1.57	1.37	-0.2	155
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	0.37	5.8	1.98	1.87	-0.11	125
$\text{La}_2\text{CuO}_4$	0.40	3.2	2.16	2.00	-0.16	133

表 1.  $\epsilon_2$  および  $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  スペクトルの解析から求めた各種パラメータと、反強磁性の交換相互作用  $J$ 。

#### 4.まとめ

本研究では、テラヘルツパルスをポンプ光もしくはプローブ光に用いることで、遷移金属酸化物の光キャリアダイナミクス及び光励起状態の研究を行った。TiO<sub>2</sub>を対象とした研究では、光キャリアの応答をテラヘルツ波でプローブすることで、キャリアの散乱機構を議論した。その結果、Ti-O 伸縮振動モードのフォノンがキャリア散乱に強く寄与することを明らかにした。二次元銅酸化物を対象とした研究では、光生成した自由キャリアのダイナミクスをテラヘルツ波によるプローブで観測することに成功した。また、テラヘルツポンプ・光プローブ分光により、励起子準位構造を明らかにし、スピン・電荷結合の効果を初めて実験的に実証した。

#### 論文リスト

- [1] T. Terashige, H. Yada, Y. Matsui, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, "Temperature and carrier-density dependence of electron-hole scattering in silicon investigated by optical-pump terahertz-probe spectroscopy", *Physical Review B* **91**, 241201(R):1-5 (2015)
- [2] Y. Matsui\*, T. Terashige\*, R. Uchida, T. Miyamoto, H. Yada, H. Matsuzaki, B. -S. Li, A. Sawa, and H. Okamoto \*These authors equally contributed. "Intrinsic carrier scattering mechanism in antise TiO<sub>2</sub> investigated by ultraviolet-pump terahertz-probe spectroscopy", *Physical Review B* **94**, 041113(R):1-5 (2016).
- [3] T. Terashige, T. Ono, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yamakawa, N. Kida, T. Ito, T. Sasagawa, T. Tohyama, and H. Okamoto, "Excitonic effect originating from antiferromagnetic exchange interaction in two-dimensional Mott insulators of undoped cuprates investigated by terahertz electro-reflectance spectroscopy", *Physical Review Letters* (投稿中)