論 文 の 内 容 の 要 旨

論文題目　　反転対称性の破れた系における
　　フェムト秒レーザー誘起テラヘルツ電磁波発生

氏　　名　　木下　雄斗

【背景・目的】

反転対称性の破れた物質にパルス幅が 100 fs 程度のフェムト秒レーザーパルスを照射すると、物質の反転対称性の破れに起因する様々なメカニズムによってテラヘルツ電磁波が発生することが知られている。例えば、空間反転対称性の破れた強誘電体では、二次の非線形感受率$\chi^{(2)}$が非零である。この結果、二次の非線形光学効果の光整流効果を介して、電気双極子放射によってテラヘルツ電磁波が発生する。また、時間反転対称性の破れた強磁性体では、サブピコ秒のスケールで瞬時に磁化が変調され、磁気双極子放射によってテラヘルツ電磁波が発生することが金属磁性体などで報告されている[1]。さらに、半導体ではバンドギャップ以上の光励起による光キャリアが、光デンバー効果などで電流として流れることでテラヘルツ電磁波が発生することが知られている。このようなテラヘルツ電磁波発生をプローブすると様々な応用が可能となる。例えば、強誘電体では、発生するテラヘルツ電磁波の振幅ならびに位相が、それぞれ分極の大きさならびに方向に比例するため、テラヘルツ電磁波発生の空間依存性をプローブすることでミクロな分極ドメインを可視化することが可能となる。強誘電体における特徴的なドメイン構造は様々なデバイスに応用されており、ドメイン構造を観測することはこれらのデバイスの性能を向上させるうえで有用な情報を与える。特に、テラヘルツ電磁波の測定では、位相の情報を含む電場波形を直接観測することが可能である。すなわち、発生するテラヘルツ電磁波をプローブとすることで、分極ドメイン構造を分極の正負を区別して可視化できる。また、強磁性体や半導体における磁化変調・電流変調に起因するテラヘルツ放射では、テラヘルツ電磁波の時間波形を解析することで、磁化や電流の光励起後のダイナミクスの知見を得ることが期待できる。これらの応用のためには、発生するテラヘルツ電磁波の発生メカニズムの詳細を明らかにすることが必要不可欠である。

そこで本研究では、(1)反転対称性の破れた物質におけるテラヘルツ電磁波発生現象の観測、(2)テラヘルツ電磁波発生のメカニズムの詳細を明らかにすることの 2 点を目的として実験を行った。研究対象として、フェリ磁性を示す $LiFe_5O_8$ および $BaFe_{12}O_{19}$、強誘電性を示す $Co_3B_7O_{13}I$、$BiFeO_3$、$Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$、α-(BEDT-TTF)$_2I_3$、ラシュバ型極性半導体 BiTeBr を用いた。実験の結

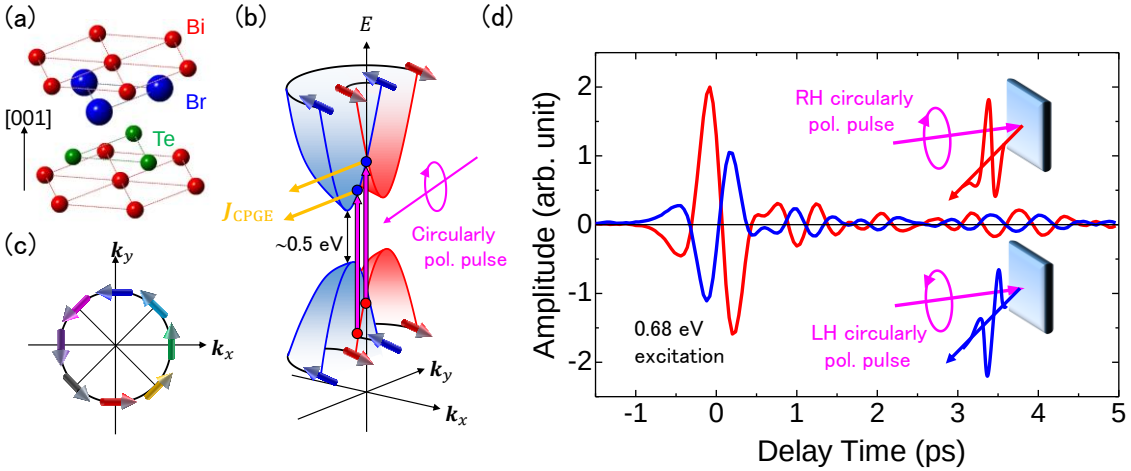

図 1 (a)結晶構造。(b)バンド構造。(c)フェルミ面でのスピン構造。(d)テラヘルツ電磁波の時間波形。

果、これらの物質からテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。$Co_3B_7O_{13}I$ では、head to tail 90 度ドメインを観測し、$BiFeO_3$ では数 mm 程度の巨大な分極ドメインを観測した。さらに、$Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ においては、電場下のドメイン構造の変化を可視化し、そのダイナミクスを明らかにした。$LiFe_5O_8$ および $BaFe_{12}O_{19}$ では、テラヘルツ電磁波発生の励起波長依存性の測定結果から、その発生機構を明らかにした。ここではα-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$、BiTeBr を対象としたテラヘルツ電磁波の発生、およびその発生メカニズム解明の研究結果について述べる。

【ラシュバ型極性半導体 BiTeBr からのテラヘルツ電磁波発生】

BiTeBrは室温で空間群$P3m1$に属し、極性軸であるc軸方向に各元素が積層する層状構造を成す[図1(a)]。極性による反転対称性の破れと、各構成元素の持つ巨大なスピン相互作用に起因して、図1(b)に示すようにバンド構造に巨大なラシュバ型のスピン分裂が生じ、フェルミ面では図1(c)のようにスピンがヘリカル構造を成している。バンドギャップ0.5 eV以上の光子エネルギーを有する円偏光の光を照射すると、円偏光のヘリシティに対応して一方のスピンを有する電子のみが選択的に励起される。このとき、スピン分裂していることに起因して、有限の運動量を有する電子が励起されるため、結果としてスピン偏極した電流が生じることが報告されている[2]。このスピン偏極電流からのテラヘルツ電磁波発生検出を目的として実験を行った。図1(d)挿入図に実験の模式図を示す。試料は東京工業大学フロンティア材料研究所の笹川崇男准教授に提供いただいた。(001)面の単結晶で、スコッチテープによってへき開することで清浄な表面が得られている。励起にはTi:sapphireレーザー（中心光子エネルギー1.55 eV、パルス幅130 fs、繰り返し周波数1 kHz)から出た光を、光パラメトリック増幅器(OPA)によって波長可変としたものを用いた。実験では中心光子エネルギーを0.68 eVとして用いた。さらに、λ/4板によってレーザーの偏光を円偏光として試料に照射した。レーザーは試料表面対して45° 傾けて入射し、入射光の光軸と直交方向に反射配置で放射されるS偏光のテラヘルツ電磁波をEOサンプリングによって検出した。図1(d)に観測された時間波形を示す。赤線が右円偏光を入射した場合、青線が左円偏光を入射した場合の波形である。特徴的なことは、円偏光のヘリシティを反転させると、テラヘルツ電磁波の位相も反転したことである。スピン偏極電流変調によって、テラヘルツ電磁波が発生している場合、円偏光のヘリシティを反転させると、電流の向きも反転するため、テラヘルツ電磁波の位相も反転することが予想されるため、本実験の結果と矛盾しない。また、本実験配置では対称性を考慮すると光整流効果によるテラヘルツ電磁波発生は禁制の配置である。さらに、半導体からのテラヘルツ電磁波発生では光デンバー効果によるメカニズムも一般的であるが、この場合放射されるテラヘルツ電磁波はP偏光となるため、本実験配置では検出されない。以上のことと、テラヘルツ電磁波発生のλ/4板の角度依存性や励起光子エネ

ルギー依存性の測定結果を合わせて考慮すると、テラヘルツ電磁波発生の起源は円偏光フェムト秒レーザー励起によるスピン偏極電流の変調であることが結論できる。

【α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ からのテラヘルツ電磁波発生】

電子型強誘電体 α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (α-I$_3$)では、図 2(b)のように ET 分子が二次元のドナーシートを形成し、アクセプターである I$_3$ と交互に積層した層状構造をなす[図 2(a)]。二つの ET 分子に対して一つの I$_3$ 分子からなるため、ドナー分子の平均価数は 0.5 であり、ドナー分子の HOMO は 3/4filling となる。実際に、室温では金属的挙動を示す。135 K 以下では、クーロン反発によって ET 分子間で、電荷移動が生じ、図 2(c)のように+0.7 の電荷を有する charge-rich なサイト(A、B)と、+0.3 の電荷を有する charge-poor なサイト(A'、C)に分かれ、電荷秩序が生じ絶縁体となる[3]。同時に、反転対称性が破れて強誘電的な分極を生じることが明らかとなっている。さらに、本物質では、フェムト秒レーザー光を照射すると、高速の電荷秩序絶縁体ー金属転移が起こる [4]。実験に用いた試料は東京大学物性研究所の森初果教授に提供いただいたもので、*c* 面の単結晶である。図 2(d)の挿入図に実験の模式図を示した。励起には BiTeBr の節で述べた Ti:sapphire レーザーを用い、OPA によって ET 分子間の CT 遷移の高エネルギー側に位置する 0.9 eV を中心光子エネルギーとして用いた。入射するレーザーの偏光は *b* 軸に平行とし、同じく *b* 軸に平行な偏光のテラヘルツ電磁波を EO sampling によって検出した。実験は電荷秩序絶縁体相である 15 K で行った。α-I$_3$ は光学的に厚く、励起レーザーの侵入長が 0.5 μm 程度であり、試料の典型的な厚みである～100 μm に比べ非常に短い。また、テラヘルツ帯に多くの赤外活性な分子振動が存在している。従って、通常の透過配置で実験を行うと、テラヘルツ電磁波は試料表面のみで発生し、試料を伝搬する間に吸収の影響を大きく受けてしまうためテラヘルツ電場波形を正確に評価し、それに基づく放射機構の議論を行うことが困難である。そこで、本実験では新たに反射配置の光学系を構築し、実験を行った。実際に得られたテラヘルツ電磁波の時間波形を図 2(d)に示す。赤線が弱励起（0.06mJ/cm^2）、青線が強励起（0.175 mJ/cm^2）の場合の結果である。弱励起では明瞭な振動成分が現れている。一方、強励起では強い単一サイクル成分が観測された。また、弱励起の時間波形をフーリエ変換したところ、定常分光で得られている吸収係数スペクトルのピークと同じ位置に

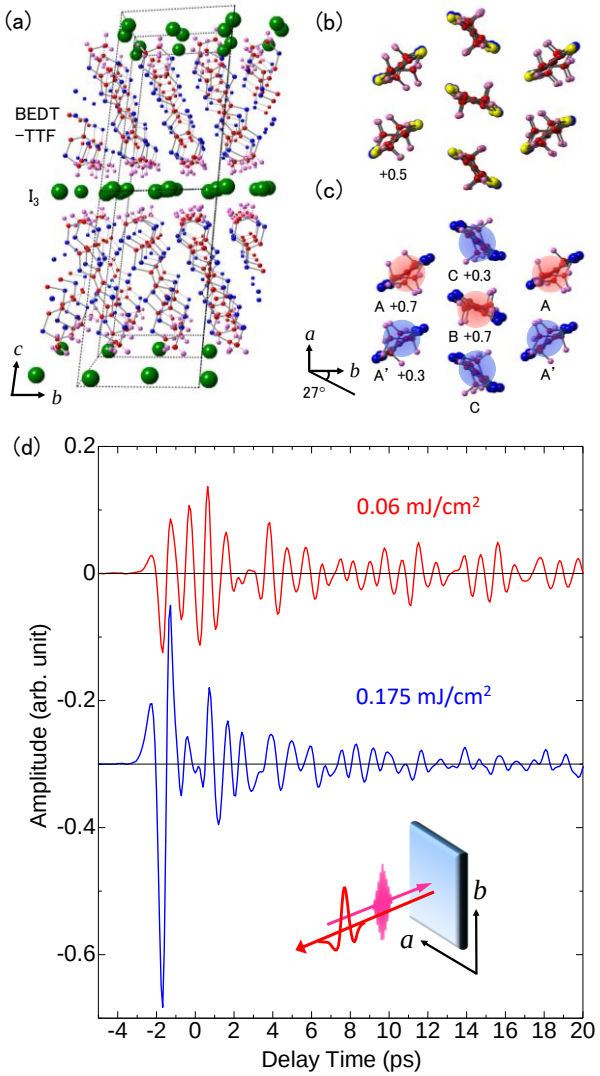

図 2 (a)結晶構造。(b)金属相における *c* 面。(c) 電荷秩序絶縁体相における *c* 面。(d)テラヘルツ電磁波の時間波形。

振動ピークが観測された。この結果は、テラヘルツ電磁波が赤外活性な分子振動から放射されていることを示唆する。さらに、強励起下で観測される単一サイクル成分は光励起後、瞬時に電荷秩序が融解し強誘電分極が消失する際に放射される成分であると考えられる。すなわち、弱励起では、光照射後完全に電荷秩序は融解せず、部分的に弱まることで、コヒーレントな分子振動が誘起され、そこからテラヘルツ電磁波が発生することで明瞭な振動成分を伴う放射が観測される。一方、強励起では瞬時に電荷秩序が融解することで、瞬時分極消失による単一サイクル成分のテラヘルツ放射が観測されると考えられる。これらの結果から、α-I_3からのテラヘルツ電磁波発生の起源は光誘起相転移によるものであると結論付けられる。

【まとめ】

本研究では、反転対称性の破れた物質からのフェムト秒レーザー照射によるテラヘルツ電磁波発生の観測とその放射メカニズムの解明を行った。ラシュバ型極性半導体 BiTeBr では、円偏光のフェムト秒レーザーを照射することで、テラヘルツ電磁波発生を観測した。円偏光のヘリシティを反転させるとテラヘルツ電磁波の位相が反転することや、テラヘルツ電磁波発生の $\lambda/4$ 板の角度依存性や励起光子エネルギー依存性の測定結果から、テラヘルツ電磁波発生のメカニズムがスピン偏極電流変調であることを明らかにした。最後に、二次元の電子型強誘電体 α-(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ (α-I_3)では、電荷秩序絶縁体相でフェムト秒レーザーを照射することで、弱励起では明瞭な振動成分、強励起では単一サイクル成分を有するテラヘルツ電磁波発生を観測した。定常分光測定の結果等を考慮することで、テラヘルツ電磁波発生のメカニズムが光誘起相転移であることを明らかにした。

【参考文献】

[1] D. J. Hilton *et al., Opt. Lett.* **29**, 1805 (2004).

[2] N. Ogawa *et al*., *Phys. Rev. B*, **90**, 125122 (2014).

[3] K. Yamamoto *et al*., *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 074709 (2008).

[4] S. Iwai *et al*., *Phys. Rev. Lett*. 98, 097402 (2007).