論文の内容の要旨

論文題目　テラヘルツ電場パルスによる分子性固体の電子相制御

氏名 山川大路

1. 序論

物質に光を照射することによりその電子構造や物性ががらりと変化する現象は「光誘起相転移」と呼ばれ、その研究が盛んに行われている。その中には、フェムト秒パルスレーザーを励起源として用いることで、サブピコ秒の時間スケールで高速に起こるものが数多く存在する。そのため、光誘起相転移は、光メモリや光スイッチなどの新しい光デバイスの原理として応用が期待されている。学術的には、時間分解で測定を行うことにより、相転移の機構に関して知見を得ることも可能である。しかし、従来の研究では、バンドギャップを超える高いエネルギーを持つ可視～近赤外光を励起光として用いていたため、余剰なエネルギーが系に放出され、温度が上昇するという問題が生じる。この熱的効果は、付加的な電子状態変化や構造変化を誘起する可能性がある。そのような場合には、電子系やスピン系、格子のダイナミクスを精密に検出するのは難しい。

このような光励起による温度上昇を抑制して電子相を制御する方法として、テラヘルツパルスを励起源とするアプローチが考えられる。テラヘルツ光は 1 THz 程度の周波数を持つ電磁波であり、その光子エネルギーは約 4 meV と小さい。そのため、実励起によってキャリアが生成されることなく系を励起できる。レーザー技術の進歩により、近年では 100 kV/cm をはるかに超える電場強度を持ったテラヘルツパルスの発生が可能となっている[1]。本研究では、このようなテラヘルツパルスを用いて、強相関電子系物質の一種である分子性固体 $(ET)_2X$（ET= bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene）の高速の電子相制御を実現することを目的とした。

$(ET)_2X$ は、ドナーである ET 分子からなる二次元面とアニオン X が交互に積層する構造をとる。ET 分子面からアニオン層に電子が移動してアニオンは閉殻となるので、この系の物性は ET 分子面が担う。ドナーとアクセプターが 2:1 の組成であるため、ET 分子の平均価数は 0.5 となり、伝導バンドは 1/4filling となる。そのため、バンド理論からは金属となることが予想される。しかしこの系では、分子間のトランスファーエネルギー（~0.1 eV）で決まるバンド幅と電子間のクーロン反発エネルギーが拮抗する。そのため、温度変化や圧力の印加などにより、金属相、モット絶縁体相、電荷秩序相、超伝導相など多彩な電子相を示す。本研究では、電荷秩序－金属転移を示す α-$(ET)_2I_3$ と、ダイマーモット絶縁体である κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$、κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ を対象として、テラヘルツパルスポンプ・プローブ分光を行った。具体的には、α-$(ET)_2I_3$ を対象として強誘電分極制御の研究と、κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ を対象に常誘電－強誘電相転移の研究を行った。また κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ を対象としてモット絶縁体-金属転移の研究を行った。

2. 実験方法

測定に用いた α-$(ET)_2I_3$ は、物性研森研究室より提供していただいた。κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ と κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ は、分子研山本研究室、東大工鹿野田研究室より提供していただいた。ポンプ・プローブ分光測定には、光源として Ti:Al_2O_3 再生増幅レーザー（光子エネルギー1.55 eV、繰り返し周波数 1 kHz、パルス幅　90 fs）を用いている。レーザーからの出力は 2 つに分け、一方は Optical Parametric Amplifier (OPA)の励起光として用いており、波長変換によってプローブ光(0.06~1 eV)を発生させる。もう一方の光は、テラヘルツパルスの発生に用いた。テラヘルツパルスの発生には、$LiNbO_3$ の二次の非線形光学効果による差周波発生を利用している [1,2]。テ

ラヘルツパルスの最大電場強度は 440 kV/cm である。

3. テラヘルツ電場パルスによる電荷秩序系有機強誘電体の分極制御

α-(ET)$_2$I$_3$ は、室温では金属であるが、135 K 以下では電子が局在し、その電荷密度が 1 分子おきに変化する電荷秩序絶縁体へと転移する(図 1(a),(b))。この系では電荷秩序相で第二高調波発生(SHG)が観測されることから、電荷分布の反転対称性が破れ、強誘電体に転移しているとされている[3]。この系は、その強誘電分極が電荷秩序に起因するため、電子型の強誘電体と考えられている。このような電子型強誘電体では、分子間電荷移動が分極の起源となっているため、外場による高速の分極制御が可能であると期待される[4]。本研究では、α-(ET)$_2$I$_3$ を対象に、テラヘルツ電場による強誘電分極の高速変調を行った。また、この系では電荷秩序相であっても分子面に平行な方向の伝導度が高く、誘電測定を行うことができないため、強誘電分極の方向は明らかになっていない。そこで、テラヘルツパルスに対する応答の偏光依存性を詳細に測定し、分極の方向とその起源を明らかにすることを目指した。

図 1(c)(d)の赤線は、ポンプ光として用いたテラヘルツ電場波形である。電場強度は約 60 kV/cm である。図 1(c),(d)の丸は、α-(ET)$_2$I$_3$ において、テラヘルツ電場を a 軸及び b 軸に平行に印加した場合の SHG の時間発展を示す。0.89 eV の基本波を試料に入射し、発生する SH 光(1.76 eV)の強度変化を測定した。SHG によって分極の振幅の変化を検出することができる。この時間発展は、テラヘルツ電場に瞬時に追随する応答を示しており、分極が高速に変調されたことを示している。

さらに、分極方向についてより詳細な情報を得るため、近赤外光の反射率変化のテラヘルツ電場方向依存性を調べた。プローブ光の光子エネルギーは 0.65 eV とした。これは、分子間の電荷移動遷移に対応しており、電荷秩序の振幅の変化を検出するのに適している。この結果から、反射率変化は b 軸から 27 度傾いた方向で最大であり（図 2(a)）、強誘電分極がこの方向を向いていることが示唆される。図 2(b)の実線は、トランスファーエネルギーが大きい二分子間を繋いだものである[5]。この図が示すように、この系では分子間のトランスファーエネルギーがジグザグ鎖を形成しており、テラヘルツ電場に対する応答が最大となる角度、つまり分極の方向はこの鎖の直線部分の角度と一致している(図 2(b)白矢印)。このことから、この系では電荷が疎のサイト(A')から電荷が密のサイト(A)へのトランスファーに沿った電荷移動が分極を担っていると結論される。これは、電子型の強誘電体に特有の現象であると考えられる。

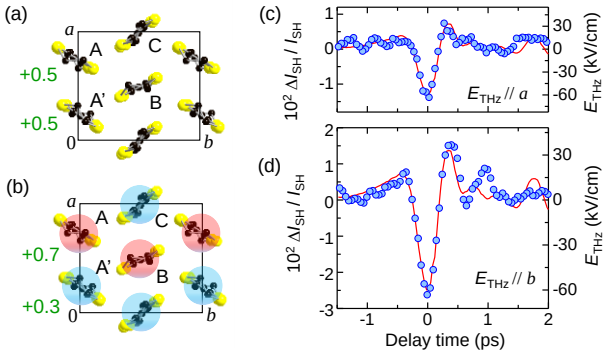

図 1 (a)(b) α-(ET)$_2$I$_3$ の分子配列。(a)金属相 (b)電荷秩序相。赤丸と青丸はそれぞれ電荷が密のサイトと疎のサイトを表す。(c)(d)SHG の時間発展。(c) $E_{THz}//a$ (d) $E_{THz}//b$

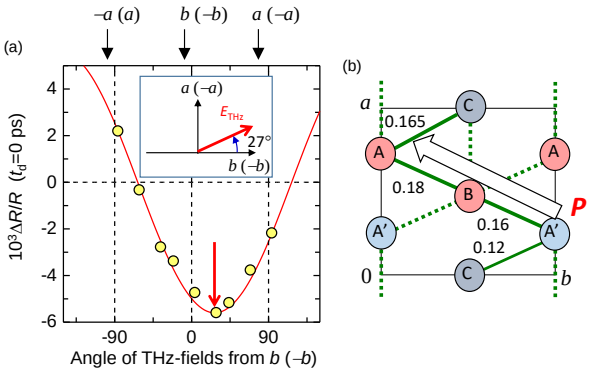

図 2 (a)反射率変化のテラヘルツ電場方向依存性 (b) α-(ET)$_2$I$_3$ の分子配列と分極方向。数字は分子間のトランスファーエネルギー(単位:eV)。緑色の実線はトランスファーの大きい分子間をつないでいる。

4. テラヘルツ電場パルスによるダイマーモット系κ型 ET 塩の常誘電－強誘電転移

κ 型 ET 塩は擬二次元ダイマーモット系と呼ばれる物質群である。図 3(a)に示すように、二次元面では ET 分子がダイマー構造をとり、ダイマーひとつあたりにホールがひとつ存在する。その結果、系は half filling となり、オンサイトクーロンエネルギーがバンド幅と比べて大きい場合、基底状態はモット絶縁体となる。

ダイマーモット絶縁体である κ-$(ET)_2Cu_2(CN)_3$ や κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ では誘電率の温度依存性にキュリーワイス的なピークが観測されており、強誘電的な振る舞いを示すことが報告されている[6]。ダイマーを構成する分子間で電荷の偏りが生じることにより、このような誘電応答を示すと解釈されている。この系はダイマー内の電荷の自由度によって強誘電的に振舞うことから、電子型誘電体の一種とされている。テラヘルツパルスを常誘電相にある試料に照射することで電荷の偏りを誘起するこができれば、図 3(b)のように巨視的な分極を生成し、電荷秩序強誘電相への転移を引き起こすことができると予想される。本研究では、κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ を対象に、SHG および赤外～近赤外反射光をプローブとすることで、テラヘルツパルスに対する応答を調べた。

図 3(c)にポンプ光として用いたテラヘルツパルスの電場波形を示す。電場強度は 370 kV/cm である。図 3(d)は、テラヘルツパルスの照射によって発生した、SH 光の時間波形である。基本波と SH 光の光子エネルギーはそれぞれ 0.95 eV、1.9 eV である。測定温度は 40 K とした。定常状態では SHG は観測されておらず、反転対称性は破れていない。テラヘルツパルスの照射とともに SHG が観測されたことは、電場によって分極が生成したことを示している。また、時間原点の後、テラヘルツ電場の振幅がゼロになってからも SHG が観測されている。これは、分極が有限の寿命を持つことを示しており、常誘電ダイマーモット相から電荷秩序強誘電相への転移を示唆している。

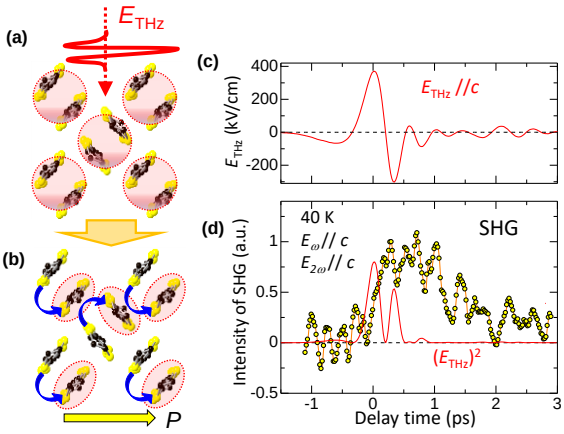

図 3 (a) κ 型 ET 塩の分子配列。赤丸は一価のホール。(b)電荷秩序強誘電相 (c)テラヘルツ電場波形 (d)テラヘルツ電場誘起 SHG の時間発展。赤線はテラヘルツ波形の二乗。

SHG 強度変化、ならびに近赤外反射率変化の時間発展の解析から、転移の機構については以下のように考えられる。電荷の偏りがない基底状態にテラヘルツ波を照射すると、図 3(b)のように電場によって一方の分子に電荷が移動する。さらにこの電荷が偏ったほうの分子が電場によって変位し、ダイマー内の分子間距離が大きくなる。その結果ダイマー内のトランスファーエネルギーが減少し、電荷秩序が安定化することで、有限の寿命を持った強誘電相へと転移する。その後、分子の振動を伴いながら常誘電相へと緩和していく。この研究成果は、テラヘルツパルスによって電荷の自由度を制御すると同時に構造変化を誘起することにより、定常状態では現れない新しい電子相を生成することに成功したものである。

5. テラヘルツ電場パルスによるκ型 ET 塩のモット絶縁体－金属転移

κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ は、低温で金属相となるが、圧力印加やアニオンの置換、または ET 分子の重水素化などによってバンド幅を制御することで、絶縁体に転移することが知られている[7]。また、薄片結晶試料を熱収縮率が小さい基板に貼り付けて低温にすると、基板からの負圧によって絶縁体に転移させることも可能である。実際に、ダイアモンド基板に貼り付けた薄片結晶試料

は、10 K で赤外領域にギャップ(30 meV)を有する吸収スペクトルを示し、相境界に近いモット絶縁体となることが分かっている。本研究ではテラヘルツパルスポンプ—赤外吸収分光測定を行い、テラヘルツ電場による絶縁体－金属相転移の実現を目指した。

図 4 (a)は、κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br の絶縁体相と金属相における定常吸収(Optical Density：OD)スペクトルである。金属相のスペクトルは、10 K においてバルクの単結晶試料で測定を行うことによって求めた。絶縁体相のスペクトルは、ダイアモンド基板上の薄片試料を 10 K まで冷却し、測定した透過スペクトルから得た。図(b)に、金属と絶縁体のスペクトルの差分（実線）と、テラヘルツパルスで励起した場合の過渡吸収変化スペクトル（丸）を示す。テラヘルツ電場強度は 180 kV/cm である。いずれも低エネルギーになるにつれて吸収が増加しており、ドルーデ的な形状を示している。過渡吸収変化スペクトルは絶縁体と金属のスペクトル差分と概ね一致しており、テラヘルツパルス励起によって絶縁体－金属転移が生じたことを示唆している。テラヘルツパルスの光子エネルギーは約 4 meV であり、モットギャップ(30 meV)よりも遥かに小さい。そのため、この相転移は実励起による光キャリア生成によるものではない。テラヘルツ電場強度依存性から、電場によってポテンシャルエネルギーが空間的に傾き、量子トンネル効果によってキャリアが生成することをきっかけに金属化することが示唆されている。この研究成果は、従来の光キャリア生成による金属化ではない、新しい機構による相転移を実証したものである。

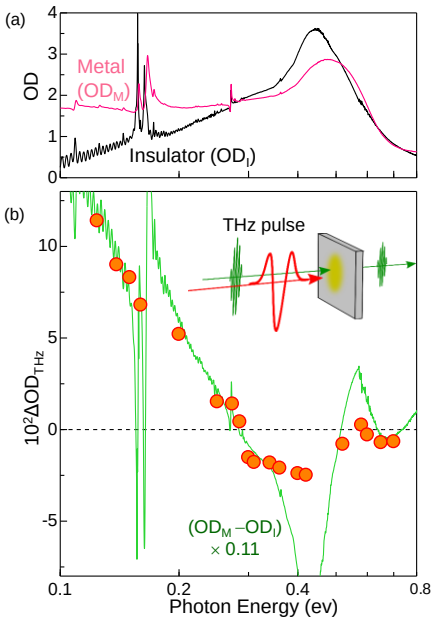

図 4(a)金属相と絶縁体相の定常吸収スペクトル(b)テラヘルツパルスによる過渡吸収変化スペクトル

6.まとめ

本研究では、高強度テラヘルツパルスを励起源とすることで、分子性固体の電子相を制御することを目指した。電荷秩序強誘電体 α-(ET)$_2$I$_3$ では、テラヘルツパルスにより、分極を高速に変調するとともに、その方向と起源を明らかにした。強誘電的なゆらぎを持つ κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl では、電荷の偏りを誘起し、さらに分子変位によって電荷秩序相を安定化させることにより、過渡的な強誘電相を生成した。相境界に近いモット絶縁体である κ-(ET)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Br においては、量子トンネル効果でキャリアを生成し、金属相に転換できることを見出した。本研究は、テラヘルツ電場で分子性固体の相転移を誘起することに成功した初めての例であり、テラヘルツパルスが固体の多彩な物性制御を可能とする手法であることを示したものである。

参考文献

[1]H. Hirori *et al*., App. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011). [2] J. Hebling *et al*., Opt. Express **10**, 1161 (2002). [3] K. Yamamoto *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074709 (2008). [4] T.Miyamoto *et al*., Nat. Commun. **4**, 2586 (2013). [5]T. Kakiuchi *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **76**,113702 (2007). [6] P. Lunkenheimer *et al*., Nat. Mater. **11**, 755 (2012). [7]K.Kanoda *et al*., J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051007 (2005). [8]T. Oka *et al*., Phys. Rev. B 86, 075148 (2012).