

ポンプ・プローブ反射分光による Ta_2NiSe_5 の光誘起励起子絶縁体相融解の研究

物質系専攻 47-176051 水井 誠

指導教員：岡本 博（教授）、貴田 徳明（准教授）

キーワード：励起子絶縁体、光誘起相転移、超高速現象、低次元物質

1. 序論

電子と正孔がクーロン相互作用によって励起子を形成して絶縁体化する物質は、励起子絶縁体と呼ばれる。励起子絶縁体は、バンドギャップの小さい半導体や、バンド間の重なりが小さい半金属に存在すると考えられている。近年、遷移金属カルコゲナイド系やコバルト酸化物系において、励起子絶縁体候補物質が複数発見されている。その1つに、ほぼゼロギャップの直接遷移型半導体 Ta_2NiSe_5 がある。 Ta_2NiSe_5 は図 1(a) に示す結晶構造をもち、 a 軸方向に伸びた 2 本の Ta 鎖と 1 本の Ni 鎖からなる擬一次元的な電子構造をとる。 Ta_2NiSe_5 は転移温度 $T_c = 328 \text{ K}$ 以下で半導体から絶縁体へと連続的に変化する [1]。この相転移に伴い、結晶中の Ta 原子が a 軸方向にわずかにずれ、結晶構造が斜方晶から単斜晶へと変化する (図 1(b))。

Ta_2NiSe_5 が T_c で示す相転移の機構は、最近になって角度分解光電子分光を用いて調べられた [2]。この測定では、 T_c 以下での価電子バンドの平坦化が観測された。この価電子バンドの平坦化は、Ta $5d$ 伝導バンド中の電子と、Ni $3d$ -Se $4p$ 混成価電子バンド中の正孔が、励起子を形成することで生ずると考えられた。また、エリプソメトリー分光を用いた測定も行われた [3,4]。この測定では、試料温度が T_c 以下に低下するにつれて、 0.16 eV 程度の光学ギャップが形成される様子が観測された。この光学ギャップの形成は、 Ta_2NiSe_5 が T_c 以下で励起子絶縁体となることを示していると考えられた。

先行研究によって、 Ta_2NiSe_5 は金属から励起子絶縁体相に相転移する可能性があることが分かった。しかし、 Ta_2NiSe_5 中で励起子絶縁体相が形成される機構や、 T_c での構造変化が励起子絶縁体相転移に及ぼす影響については明らかでなかった。励起子絶縁体相に光照射をした後の電子状態の時間変化を反射率変化スペクトルにより測定し、励起子絶縁体相が融解して金属状態に変化する際の詳細なダイナミクスを抽出することによって、 Ta_2NiSe_5 で励起子絶縁体相が安定に存在する機構を明らかにすることが可能であると考えている。本研究ではこの目的を達成するため、 Ta_2NiSe_5 のフェムト秒ポンプ・プローブ反射分光を行い、光励起後の電子状態変化をサブピコ秒の時間分解能で観測した。

2. 実験方法

Ta_2NiSe_5 の定常反射率スペクトル測定では、フーリエ変換型赤外分光光度計と紫外可視分光光度計を使用した。ラマン分光測定では、中心波長 532 nm のレーザーを励起光に使用した。測定したラマンスペクトルの波数分解能は 1 cm^{-1} であった。ラマン励起光の、入射光および試料からの反射光は a 軸偏光に固定した。

ポンプ・プローブ分光は、図 2 に示すような反射配置で行った。ポンプ・プローブ分光の光源には、チタンサファイア再生増幅器（繰り返し周波数 1 kHz 、中心光子エネルギー 1.55 eV 、パルス時間幅 90 fs ）を使用した。再生増幅器からの出力を 2 つに分け、一方をポンプ光に使用した。他方は光パ

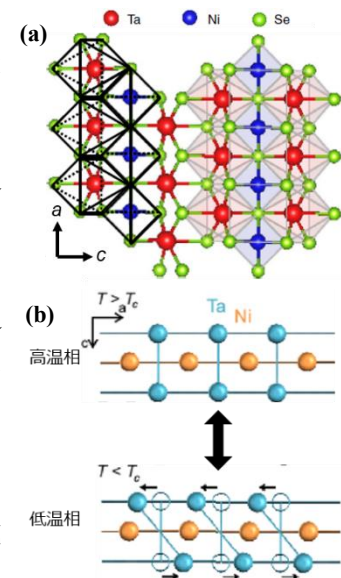


図 1 (a) Ta_2NiSe_5 の結晶構造 (b) T_c における構造変化

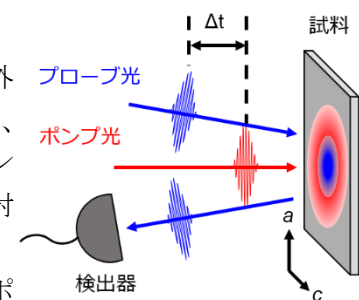


図 2 ポンプ・プローブ反射分光の配置

を使用した。再生増幅器からの出力を 2 つに分け、一方をポンプ光に使用した。他方は光パ

ラメトリック増幅器に入射して波長を変換し、その出力をプローブ光として使用した。プローブ光の中心光子エネルギーは、0.09~1.39 eV の範囲で制御した。ポンプ光の励起密度は、光路に可変 ND フィルターを挟んで細かく制御した。ポンプ光、プローブ光の偏光は、*a* 軸偏光に固定した。試料温度については、連続フロー液体ヘリウムクライオスタットを用いて 10 K に制御した。検出した過渡反射率変化の時間分解能は 130 fs であった。測定する反射率変化スペクトルのうち、0.16~0.24 eV、0.44~0.50 eV の範囲では、空気中の水分によってプローブ光が吸収され、パルス波形が崩れて時間分解能が低下する。この影響を抑えるため、測定系をアクリル製のパージボックスで覆い、乾燥空気パージした。乾燥空気パージにより、測定系の湿度は測定を通して 5% 以下に保たれた。

3. 広範囲のプローブ光子エネルギーにおけるポンプ-プローブ分光

ポンプ光の励起光子密度を 0.1 photon(ph)/Ni、プローブ光の光子エネルギーを 0.15 eV として測定した、反射率変化 $\Delta R/R$ のダイナミクスを図 3(a) に示す。光励起直後に $\Delta R/R$ は 50% 近くまで急激に増加し、徐々に 0 へ戻る事が分かる。赤外領域における反射率の急激な増加は、励起子絶縁体相にあった Ta_2NiSe_5 が、光励起により金属状態へ変化したことを示唆している。ポンプ-プローブ分光で得られた過渡反射率スペクトルを定常反射率スペクトルと比較すると、光励起直後 0.2 ps の過渡反射率スペクトルは高温相における定常反射率スペクトルと明らかに異なる事が分かる (図 4)。このことは、光励起後の電子状態は高温相のそれと異っており、より金属的であることを示している。

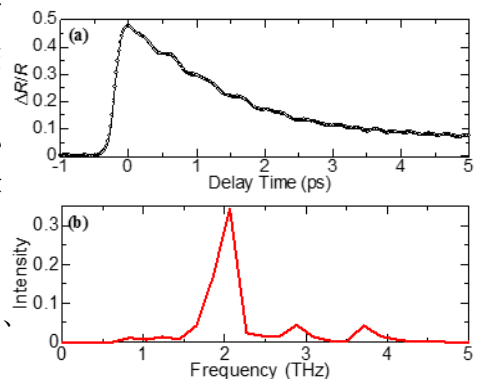


図 3 (a)ポンプ光励起密度 0.1 ph/Ni、プローブ光エネルギー 0.15 eV における反射率変化ダイナミクス (b)反射率変化ダイナミクスの FFT 結果

反射率変化ダイナミクスを詳しく見ると、約 0.5 ps の周期のコヒーレント振動が確認できる。このコヒーレント振動を詳しく調べるため、反射率変化ダイナミクスからコヒーレント振動を抽出し、高速フーリエ変換(FFT)により周波数に変換した。FFT の結果を図 3(b) に示す。このパワースペクトルには、2 THz 付近に大きいピーク構造が確認できる。この 2 THz のモードは、先行研究において、励起子絶縁体相転移に伴って生じる構造変化に追従して揺れる振動成分である可能性が示されている [5]。このことは、本研究で行ったラマン分光の温度変化測定の結果と矛盾しない (図示せず)。以上から、強い励起光子密度のポンプ光を照射することで、電子状態変化だけでなく構造変化も起こる可能性が示された。

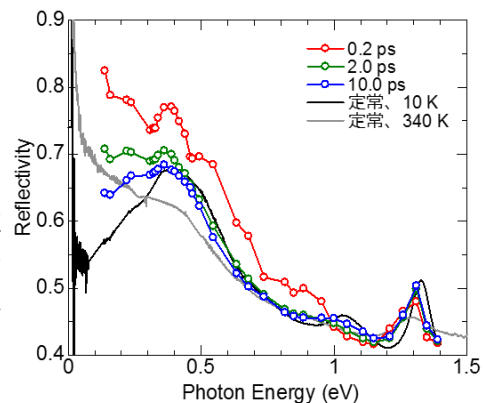


図 4 定常反射率測定で得た反射率スペクトル、ならびにポンプ-プローブ分光で得た過渡反射率スペクトル

4. ポンプ-プローブ測定で得られた過渡反射率変化ダイナミクスのポンプ光励起密度依存性

光励起によって電子状態や構造が変化する機構を解明するために、過渡反射率変化の時間発展の励起密度依存性を詳細に解析した。ここでは、光励起後の励起子絶縁体相のダイナミクスを観測するため、プローブ光光子エネルギーを光学ギャップ (~0.16 eV [4]) より低い 0.09 eV とした。

最初に励起直後 (0.2 ps) の反射率変化 $\Delta R_{0.2 \text{ ps}}/R$ の励起密度依存性を図 5(a) に示す。構造変化に対応する格子振動の時間スケールを考慮すれば、光励起直後の反射率変化は電子状態変化のみを反映していると考えてよい。図 3(a) から、 $x_{\text{ph}} > 0.002 \text{ ph/Ni}$ において $\Delta R_{0.2 \text{ ps}}/R$ は線形応答から外れて増加することがわかる。この結果は、 $x_{\text{ph}} > 0.002 \text{ ph/Ni}$ のポンプ光を照射した場合に、

Ta₂NiSe₅ 中の励起子が電子と正孔に分かれ、励起子絶縁体相が融解していることを示唆している。光励起によって励起子絶縁体相転移が起こるとき、過渡反射率変化ダイナミクスの立ち上がり時間 τ_r と x_{ph} との間に $\tau_r \propto 1/\sqrt{x_{ph}}$ が成り立つことが知られている[6]。本研究でも、 $x_{ph} > 0.002$ ph/Ni において $\tau_r \propto 1/\sqrt{x_{ph}}$ の関係が概ね成立している（図示せず）。このことから、光励起により励起子中の電子と正孔がスクリーニングされて、励起子絶縁体相が融解していると考えられる。

次に、反射率変化ダイナミクスの緩和時間 τ_h に注目する。ここで、 τ_h は、反射率変化 $\Delta R/R$ がピーク時の半分になる遅延時間として定義した。 τ_h の励起光子密度依存性を見ると（図 5(b)）、 $x_{ph} < 0.002$ ph/Ni では、励起光子密度の増加に伴い τ_h が 3.0 ps から 0.5 ps へと急激に減少する。これは、光キャリア数の増加により、電子と正孔の再結合が促進されたことによると考えられる。 $x_{ph} > 0.01$ ph/Ni では、 τ_h は励起光子密度に応じて増加する。強励起の場合に励起子絶縁体相転移に関連した構造変化が起きた可能性（図 3(b)）を考えると、この τ_h の増加は、光励起後に構造変化が起こり、元の励起子絶縁体相への回復が難しくなったことを示唆している。

この点を確認するため、過渡反射率変化ダイナミクス中のコヒーレント振動のうち、2 THz 振動振幅 $C_{2\text{THz}}$ の励起密度依存性を調べた。2 THz 成分の初期振動振幅の励起密度依存性を図 5(c)に示す。図 5(c)より、 $x_{ph} > 0.01$ ph/Ni において $C_{2\text{THz}}$ が急激に増加する。この 0.01 ph/Ni という閾値は、 τ_h で見られた励起光子密度の閾値と一致する。以上の結果を踏まえると、 $x_{ph} > 0.01$ ph/Ni という強励起の場合には、励起子絶縁体相の融解だけでなく、励起子絶縁体相転移に関連した構造変化も起きていると結論される。

5. 結論

本研究では、フェムト秒パルスを用いた反射配置のポンプ-プローブ測定により、光励起後に Ta₂NiSe₅ の励起子絶縁体相が融解するダイナミクスを調べた。測定で得られた過渡反射率スペクトルから、励起密度 0.1 ph/Ni において、励起子絶縁体相が完全に融解し、金属状態に変化することが明らかになった。過渡反射率変化ダイナミクスの励起光子密度依存性を詳しく調べることで、光励起後の電子状態変化と構造変化の関係を明らかにすることが出来た。0.002 < x_{ph} < 0.01 ph/Ni のポンプ光で光励起することで、Ta₂NiSe₅ の励起子絶縁体相は純粋に電子的な過程で融解することがわかった。一方、 $x_{ph} > 0.01$ ph/Ni という強励起の場合には、励起子絶縁体相転移によって生じた構造変化が解消され、光誘起された金属状態が安定化することがわかった。

【参考文献】

[1] F. J. Di Salvo *et al.*, J. Less-Common Met. **116**, 1 (1986). [2] Y. Wakisaka *et al.*, J. Supercond. Nov. Magn. **25**, 5 (2012). [3] Y. F. Lu *et al.*, Nat. Commun. **8**, 14408 (2017). [4] T. I. Larkin *et al.*, Phys. Rev. B **95**, 195144 (2017). [5] A. Nakano *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 045139 (2018). [6] K. Okazaki *et al.*, Nat. Commun. **9**, 4322 (2018).

【学会発表】

日本物理学会 秋季大会 23aB21-3 (2017) (口頭発表) 水井誠 宮本辰也 岡本博 他
その他 口頭 2 件

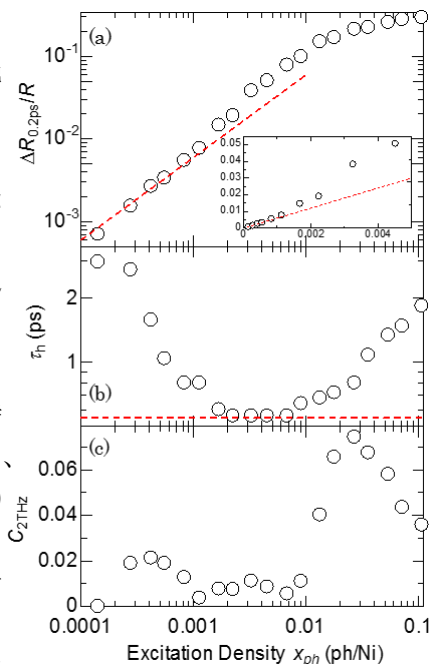


図 5 プロブ光エネルギー 0.09 eV における反射率変化ダイナミクスの励起密度依存性。(a)遅延時間 0.2 ps の反射率、(b)反射率の緩和時間、(c)コヒーレント振動中の 2 THz 初期振動振幅