

テラヘルツ波・光励起による強相関電子系の超高速スイッチング現象の開拓

物質系専攻 47-116052 宮本 辰也

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：超高速スイッチング現象、高強度テラヘルツ波、強相関電子系、光誘起相転移

1. はじめに 本研究では、強相関電子系物質を対象として、光及びテラヘルツ波励起による超高速スイッチング現象の開拓を行った。本稿では、中心課題であるテラヘルツ波励起の研究に絞って詳述する。

最近のフェムト秒レーザー技術の進歩によって、高出力の励起レーザーを使えば、1 MV/cm を越える高強度のテラヘルツ波の発生が可能であることが報告された[1]。そのような高強度のテラヘルツ波を励起光源として用いた、新しい非線形分光や物性制御の研究の進展が期待されている。実際に、無機半導体において、テラヘルツ電場による励起子解離の研究や非線形キャリア増幅の研究が報告されている。強相関電子系物質（3d 遷移金属化合物や有機分子化合物）は、これまでの研究から、静電場に対して大きな応答を示すことが報告されている。しかし、テラヘルツ電場に対する応答は全く調べられていない。そこで、本研究では、高強度テラヘルツ波の発生装置とそれを励起光としたポンププローブ分光測定系を構築した。本測定を強相関電子系に適用することによって、新規超高速スイッチング現象の実現を目指した。

2. テラヘルツ波ポンプー光プローブ分光測定系の構築 励起レーザー光源には、Ti: Al₂O₃ 再生増幅器を用いた。その出力光（光子エネルギー1.58 eV、波長 785 nm、パルス幅~130 fs）を二つに分け、それぞれテラヘルツ波とプローブ光の発生に用いた。フェムト秒パルスで二次的非線形光学結晶に入射すると、パルス内での差周波発生によってテラヘルツ波が放射される。高強度のテラヘルツ波を発生させるには、大きな二次的非線形係数と高い損傷閾値を持つ LiNbO₃ 結晶が適しているが、この結晶にフェムト秒パルスを入射するだけでは入射光とテラヘルツ波の位相整合条件が満たされないため、ポンプ光として十分な強度のテラヘルツ波は得られない。本研究では、パルス面傾斜法[1, 2]を用いることによって LiNbO₃ 結晶内での位相整合を実現し、高強度のテラヘルツ波（最大強度 ~110 kV/cm）を得ることに成功した。プローブ光は、1.58 eV のパルスをオプティカルパラメトリックアンプ(OPA)に入射して波長変換を行い、0.8 eV から 2.25 eV の範囲で変化させられるようにした。

3. 一次元モット絶縁体における超高速光スイッチングの実現 第一の対象は、臭素架橋 Ni 錯体[Ni(chxn)₂Br]₂Br₂ (chxn=cyclohexanediamine)（以下 Ni-Br と略す）である。その構造を図 1(a)に示す。Ni イオンと Br イオンが **b** 軸方向に直線状に交互に並んでおり、Ni の d_z^2 軌道と Br の p_z 軌道から、一次元電子系が形成されている。Ni は 3 価であり d_z^2 軌道には平均一個の電子が存在するため、この d 軌道からなるバンドは half-filled となる。しかし、Ni の 3d 電子間には大きなクーロン反発 U が働くため、この系は金属にはならずモット絶縁体となる。実際には、分裂した d バンドの間に Br の p バンドが存在し、そこから Ni の上部ハバードバンドへの電荷移動(CT) 遷移がギャップに対応する（図 1(b)）。これまでの研究から、この Ni-Br は巨大な三次的非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を有することが明らかにされており[3]、光スイッチ素子への応用が期待されている。しかし、可視・

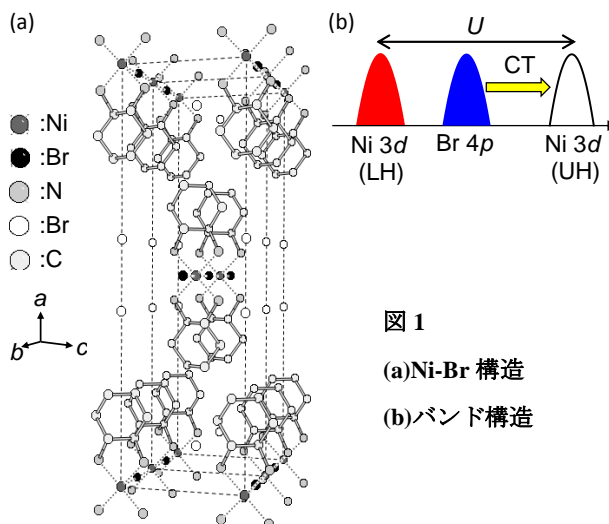


図 1

(a) Ni-Br 構造

(b) バンド構造

近赤外光をポンプ光に用いた場合、わずかではあるが生じる実励起の効果によって高繰り返し回のスイッチングが抑制されることが指摘されている。テラヘルツ波をポンプ光とすることで、この問題を解決できると予想し、超高速の光スイッチングの実現を目指した。

図2は、室温でテラヘルツ波を照射したときのモットギャップ遷移の反射率変化($\Delta R/R$)の時間発展である。テラヘルツ電場(E_{THz})の偏光は一次元鎖(b)に平行であり、電場強度は45 kV/cmである。テラヘルツ波照射により、半値幅が ~ 0.2 psの超高速反射率変調が誘起されている。破線はテラヘルツ波形の二乗を定数倍したものであるが、 $\Delta R/R$ の時間発展と良く一致する。このことから、 $\chi^{(3)} E_{\text{THz}} E_{\text{THz}} E(\omega)$ で記述される三次非線形光学応答が生じたものと結論できる。光励起の場合と違い、温度上昇による遅い応答は全く見られない。

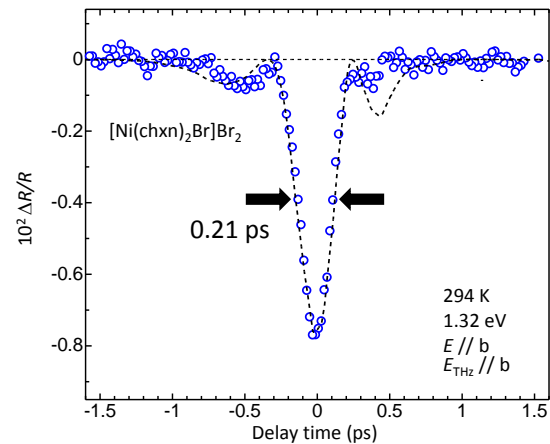


図2 $\Delta R/R$ (丸)と E_{THz} の二乗(波線)

図3(a)の丸は、テラヘルツ電場の絶対値が最大のときにプローブ光が入射するようにした場合の $\Delta R/R$ のプローブエネルギー依存性である。 $\Delta R/R$ は、低エネルギー側から正負正と変化する特徴的なスペクトル形状を示す。 $\Delta R/R$ スペクトルのデータを補間してクラマース・クロニッヒ変換を行い、テラヘルツ波照射による誘電率の虚部 ϵ_2 の変化($\Delta \epsilon_2$)スペクトルを得た。その結果を図3(b)に示す。 $\Delta \epsilon_2$ スペクトルは、テラヘルツ波の周波数 ω_{THz} が0に等しいと仮定し、基底状態 $|0\rangle$ ・奇の対称性を持つ一光子許容励起状態 $|1\rangle$ ・偶の対称性を持つ一光子禁制励起状態 $|2\rangle$ の三準位を仮定したモデル(図3(b)の挿入図)を用いると、図3(b)の破線のように良く再現される。これから見積もられた $|\text{Im}\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)|$ の最大値は非常に大きく、 10^{-6} esuを越える。これは、一光子許容な奇の励起状態と一光子禁制な偶の励起状態がほぼ縮退し、その二準位間に大きな遷移双極子モーメントが生じるという一次元モット絶縁体に特有の励起状態の性質によって説明できる。

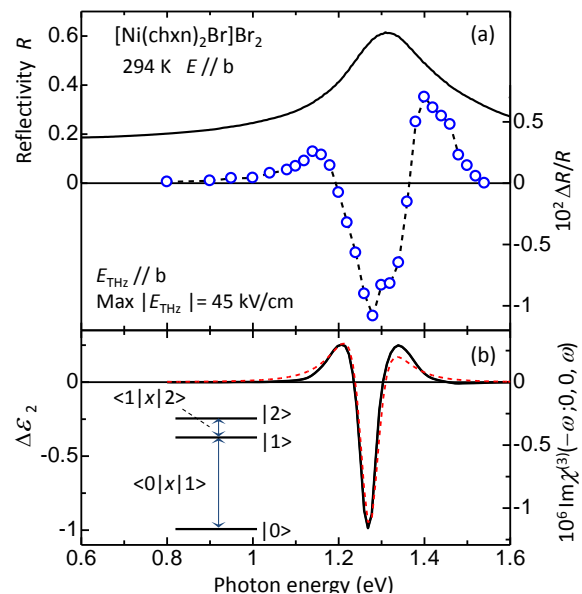


図3 (a)反射率スペクトル(実線)と $\Delta R/R$ のプローブエネルギー依存性, (b) $\Delta \epsilon_2$ スペクトル(実線)とフィッティング曲線(破線)(inset: 三準位モデル)

4. 電子型強誘電体における超高速分極制御の実現

有機電荷移動錯体 Tetratiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) は、ドナー (D) 分子である TTF とアクセプター (A) 分子である CA が交互に積層した構造(積層軸: **a** 軸)をとる(図4)。この系は室温では中性 (N) 相だが、転移温度 81K でイオン性 (I) 相へ転移する。TTF と CA の間の波動関数の重なりにより、TTF から CA への電荷移動量 ρ は0あるいは1とはならず、N相で ~ 0.3 、I相で ~ 0.6 となる。I相では、スピンパイエルズ機構によって分子が二量体化するが、対応する分子変位は三次元的秩序を形成し反転対称性が破れることによって強誘電性が現れる。最近の精密なX線回折の研究から、TTF-CAの強誘電分極(大きさ P)

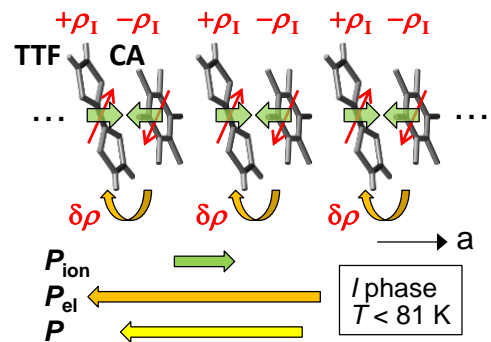


図4 TTF-CAの強誘電分極

は、分子変位ではなく NI 転移に伴う ρ の変化 (DA 分子間の電荷移動) に支配されることが報告された。このような強誘電体は、“電子型強誘電体”と呼ばれている。 I 相での ρ の大きさは、静電場の印加によって変化することが知られている[5]。そこで、本研究項目では、テラヘルツ電場によって ρ を高速に変調することにより、TTF-CA の強誘電分極を高速に制御することを目的とした。

図 5(a)は、ポンプ光に用いたテラヘルツ電場波形 ($E_{\text{THz}}/\mathbf{a}$) である。図 5(b)の丸は、プローブ光を ρ に応じて敏感に変化する TTF^+ の分子内遷移に対応するエネルギー (2.2 eV) とした場合の過渡反射率変化 ($\Delta R/R$) である ($E \perp \mathbf{a}$)。テラヘルツ波を照射すると、照射直後のプローブ光の反射率は、テラヘルツ電場 (図 5(b)実線) にほぼ比例する形で高速に変調される。これは、テラヘルツ波によって ρ が変調されることに対応する。 ρ の変調によって P が変調されていることは、 P に依存して強度が変化する第二高調波発生をプローブに用いたポンププローブ測定により実証した。また、この反射率変化から、テラヘルツ電場に比例する成分を取り除いたものが図 5(c)の丸である ($\Delta R_{\text{osc}}/R$)。 E_{THz} にはないコヒーレントに振動する成分が、15 ps 付近まで存在することが分かる。図(d), (e), (f)は、それぞれ、図(a), (b), (c)の時間波形に対しウェーブレット変換を適用したものである。 $\Delta R/R$ と $\Delta R_{\text{osc}}/R$ には、 E_{THz} には無い振動成分 (54cm^{-1}) が存在することが分かる。この振動は、スピンパイエルス機構による二量体化モードであり、 ρ の変化によるスピンモーメントの変化を駆動力として生じていると考えられる。実際にそのようなモデルを仮定すると、 $\Delta R_{\text{osc}}/R$ の時間発展をよく再現できる (図 5(c)の実線)。すなわち、テラヘルツ波によって、電子的な強誘電分極だけでなく、構造も高速制御できることがわかった。

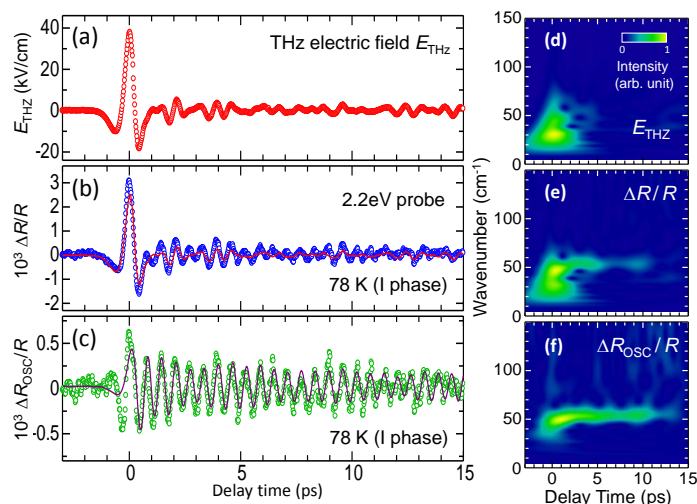


図 5 (a) E_{THz} , (b) $\Delta R/R$ (丸) と E_{THz} の定数倍 (実線), (c) $\Delta R_{\text{osc}}/R$ (丸) とフィティング曲線 (実線), (d), (e), (f) はそれぞれ E_{THz} , $\Delta R/R$, $\Delta R_{\text{osc}}/R$ のウェーブレット変換

5. まとめ 一次元モット絶縁体である Ni 錯体を用いて、テラヘルツ電場による三次非線形光学効果を利用した超高速光スイッチに初めて成功した。この現象では、温度変化による遅延応答が生じないため、THz レベルの高繰り返し光スイッチが実現できる。また、この現象を利用すれば、通常の静電場を使った方法では困難な室温での $\chi^{(3)}$ の絶対値評価も可能である。電子型強誘電体 TTF-CA においては、テラヘルツ電場による強誘電分極の超高速制御に世界に先駆けて成功した。このような超高速分極制御は、電子型強誘電体に特有のものであることを強調しておきたい。今後、より高強度テラヘルツ波を用いれば、分極ドメインウォールの制御への展開も期待できる。

参考文献 [1] H. Hirori *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091106 (2011). [2] J. Hebling *et al.*, Opt. Express **10**, 1161 (2002). [3] H. Kishida, *et al.*, Nature **405**, 929 (2000). [4] K. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 237601 (2012). [5] H. Kishida, *et al.*, Phys. Rev. B **80**, 205201 (2009).

論文・学会発表

- (1) T. Miyamoto, H. Uemura, and H. Okamoto, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 073703 (2012).
- (2) S. Tao, N. Ohtani, R. Uchida, T. Miyamoto, Y. Matsui, H. Yada, H. Uemura, H. Matsuzaki, T. Uemura, J. Takeya, and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett. **109**, 097403 (2012).
- (3) H. Yada, T. Miyamoto, and H. Okamoto, Appl. Phys. Lett., *Under Revision*.
- (4) 日本物理学会 2012 年秋季大会 (口頭発表) 宮本辰也, 矢田祐之, 岡本博
「テラヘルツ波励起による有機電荷移動錯体の超高速強誘電分極制御の研究」他登壇 3 件