

高強度テラヘルツ波による分子性固体の高速物性制御

物質系専攻 47-136040 山川 大略

指導教員：岡本 博 (教授)

キーワード：テラヘルツ波、分子性固体、電子型強誘電性、絶縁体—金属相転移

背景・目的

近年のレーザー技術の進歩により、100 kV/cm を超える電場強度をもつテラヘルツ波の発生が可能となっている[1]。それを使って固体の電子状態を高速に制御しようとする試みも盛んに行われている。本研究では、擬二次元系である分子性固体 $(\text{ET})_2\text{X}$ ($\text{ET}=\text{BEDT-TTF}$) を対象とし、その物性、特に強誘電性と伝導性をテラヘルツ波によって制御することを目的とした。

$(\text{ET})_2\text{X}$ は、ドナーである ET 分子が形成する二次元面とアニオン X からなる層が交互に積層する構造をとる。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 となり伝導性を示す。この系では、分子間のトランスファーエネルギー (0.1~0.2 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。その結果、金属相、モット絶縁体相、電荷秩序相、超伝導相、強誘電相など多彩な電子相を示す。本研究で対象とするのは、電荷秩序相において強誘電性を示す $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ と、温度変化によってモット絶縁体—金属転移を示す $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ である。 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ においては、テラヘルツ電場による強誘電分極の制御を目的とした。一方、 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ においては、テラヘルツ電場を照射することにより絶縁体—金属相転移を引き起こすことを目的とした。

実験方法

測定に用いた $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ は、物性研森研究室より提供していただいた。 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ は、分子所山本研究室、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 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ レーザー (光子エネルギー 1.55 eV、繰り返し周波数 1 kHz) を用いた。テラヘルツ波の発生には、 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。その際、パルス面傾斜法を用いてテラヘルツ波と基本波の位相整合が成り立つように、光学系を工夫した [2]。テラヘルツ波の最大電場強度は 420 kV/cm である。低温測定では、クライオスタットに試料を入れる必要がある。この場合の最大電場強度は 180 kV/cm である。プローブ光には、Optical Parametric Amplifier(OPA)によって発生させた赤外光(0.06~1 eV)を用いた。

テラヘルツ波励起による $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の強誘電分極制御

$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ 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 分子おきに变化する電荷秩序絶縁体へと転移する(図 1)。電荷秩序相においては、系の反転対称性が破れ、強誘電性が生じる。この系は、その強誘電分極が電荷秩序に起因するため、電子型の強誘電体の一種と考えられている [3]。有機分子化合物の電子型強誘電体としては、他にドナーとアクセプターが交互に並び次元鎖をつくる TTF-CA がある。この TTF-CA では、アクセプターからドナーへの電荷移動によって強誘電分極が生じる。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。実際に、TTF-CA において、テラヘルツ波を照射することによる分極の高速変調と、それに付随する構造変化が報告されている[4]。本研究では、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ を対象に、テラヘルツ波による強誘電分極の高速変調を目指した。この系は二次元的であるが、隣接する二分子間のトランスファーエネルギーの大きさは一様でない。そのため、テラヘルツ電場方向を変化させて分極変調を測定すれば、分子間の電荷移動と強誘電性の関係についても議論できると予想した。また、本研究によって分極変調に付随してコヒーレント振動が生じることが明らかとなったが、それを解析することによって、電荷秩序を安定化させている分子変位に関する情報も得ることができると期待される。

図 2(a)は、測定に用いたテラヘルツ電場波形である。電場強度は約 30 kV/cm である。図 2(b),(d)の○は、 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ 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プローブ光 (0.65 eV) の反射率変化の時間発展である。0.65 eV は、分子間の電荷移動遷移に対応しており、このエネルギーでの反射率変化から電荷秩序の振幅の変化を検出することができる。反射率変化は、時間原点付近ではテラヘルツ波形に追従する瞬時応答を示しており、電荷分布、すなわち、分極が高速に変調されたことを示している。また、その後の時間発展には、テラヘルツ波にはない大きな振動が見られるが、

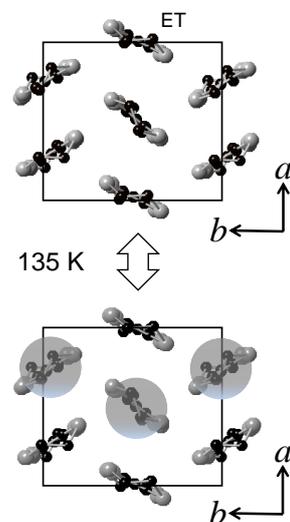


図 1 $\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ の金属—電荷秩序相転移

これは格子振動による変調である。振動成分について情報を得るため、反射率変化を解析した。フィッティング関数としては、テラヘルツ波に比例する成分と、テラヘルツ電場による強制振動を仮定した。その結果が、図(b), (d)の実線である。*a* 軸と *b* 軸それぞれの場合について、解析によって抜きだした振動成分を図 2(c), (e)に示す。*a* 軸の場合には波数 12、35、43 cm^{-1} 、*b* 軸の場合には波数 11、33、40 cm^{-1} の振動が含まれている。この振動成分がテラヘルツ波に対する瞬時応答に匹敵するほど大きいことから、この系では電子-格子相互作用が重要であり、分子変位によって電荷秩序が安定化されていると考えられる。

テラヘルツ波を *b* 軸に平行に照射した場合には、*a* 軸の場合と比べて約 2 倍の大きさの信号が生じる。この物質では、*a* 軸方向にスタックを形成する分子の等価性が破れるため、強誘電分極は *a* 軸方向であると考えられてきた。しかし、*b* 軸方向の電場の場合の方が分極変調の効果が大きいことから、分極が *b* 軸にも成分を持つことを示唆している。分極方向についてより詳細な情報を得るため、反射率変化のテラヘルツ電場方向依存性を調べた。図 3 下図の○は、テラヘルツ波の結晶に対する角度に対し、反射率変化の大きさをプロットしたものである。このプロットは実線で示す $-\cos(\theta+27)$ という曲線とよく一致する。すなわち、反射率変化は *b* 軸から 27 度傾いた方向で最大であり、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 3 上図において、トランスファーエネルギーが大きい二分子間を線で繋いだ。この図からわかるように、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、テラヘルツ波に対する応答が最大となる角度はこの鎖の直線部分の角度と一致している[5]。このことから、この系では charge poor サイトから charge rich サイトへの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。

光・テラヘルツ波励起による κ 型 ET 塩の絶縁体-金属転移

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 4 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、モット転移を起こしやすい電子状態となる。

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br は、低温で金属であるが、圧力やアニオンの置換、ET 分子の重水素化によってバンド幅を制御することが可能であり、絶縁体に転移させることができる[6]。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、基板からの負圧の効果で絶縁体に転移させることも可能である。実際に、ダイヤモンド基板に貼り付けた薄片結晶試料は、10 K でテラヘルツ領域にギャップを有する吸収スペクトルを示し、絶縁体となることが確かめられている[7]。本研究では、この試料を近赤外光で励起し、光誘起絶縁体-金属転移の観測を試みた。さらに、テラヘルツ波を励起源とするテラヘルツ波ポンプ-赤外吸収分光測定を行い、テラヘルツ電場による新規絶縁体-金属相転移の実現を目指した。

図 5(a)は、 κ -(ET)₂Cu[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 において単結晶試料の反射スペクトルを近赤外から遠赤外に渡って測定し、Kramers-Kronig 変換を行うことによって求めた。絶縁体相のスペクトルは、ダイヤモンド基板の薄片試料を 10 K まで冷却し、透過スペクトルを測定することによって得た。図(b)は、金属と絶縁体のスペクトルの差分(実線)と、0.93 eV の赤外光(○)とテラヘルツ波(黒丸)で励起した場合の過渡吸収変化スペクトルを示している。テラヘルツ電場強度

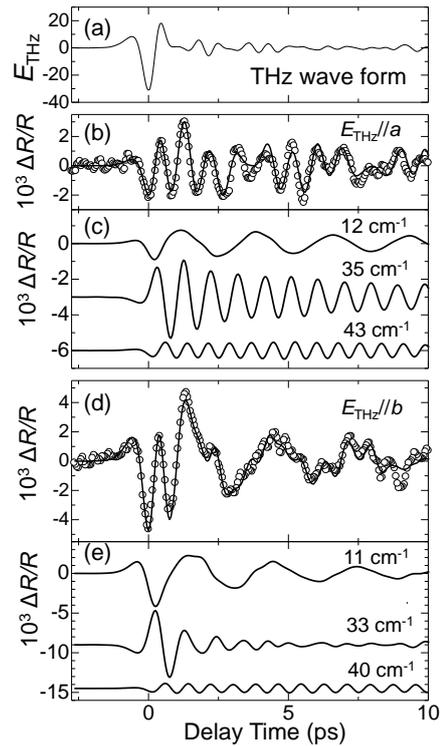


図 2 (a)テラヘルツ波形 (b-e)反射率変化のダイナミクスと振動成分 (b,c) $E_{\text{THz}}//a$ (d,e) $E_{\text{THz}}//b$

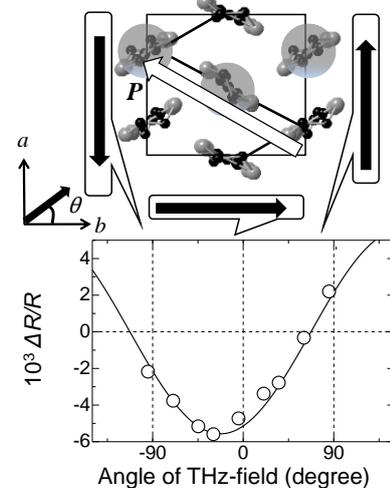


図 3 κ -(ET)₂I₃ の強誘電分極と電場方向依存性

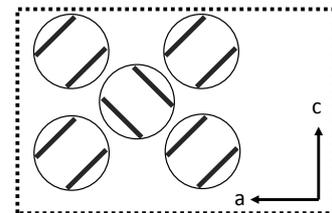


図 4 κ 型 ET 塩のダイマー構造

は 175 kV/cm である。いずれの場合も低エネルギーになるにつれて吸収が増加するドルーゼ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、近赤外光励起、テラヘルツ波励起何れの場合も絶縁体-金属転移が生じたことを示唆している。

図 6 は、0.93 eV の近赤外光とテラヘルツ波で励起した場合の過渡吸収変化の時間発展である。プローブ光のエネルギーはそれぞれ 0.110 eV 及び 0.124 eV である。何れの場合も励起後瞬時に吸収増加が生じており、金属化がサブピコ秒の時間で生じることがわかる。この時間発展には、共通して 28 cm^{-1} の振動成分が現れている。金属相におけるラマンスペクトルに同じ振動数のバンドが存在することから、この振動は金属相の安定化に関わるものである。近赤外光励起の場合は、励起密度を増加するにつれて緩和時間が増大している。これは、光励起で生じるキャリアが持つ余分のエネルギーが系の温度上昇を引き起こし、それが吸収を増加させた結果である。一方、テラヘルツ波励起の場合は、励起直後に生じる吸収増加は数ピコ秒で減衰し、長寿命の成分は少ない。これは、テラヘルツ波の光子エネルギーが約 4 meV と小さいため、温度上昇の効果が少ないことによる。テラヘルツ波による金属化の機構について調べるため、吸収増加の電場強度依存性を調べた。その結果を、図 7 に示す。この電場依存性は、ほぼ $\exp(-E_{th}/E_{THz})$ (図中実線) に従う。これは、電場を印加した際にトンネルイオン化が生じる確率の表式である。したがって、トンネルイオン化で生成したキャリアによって金属化が生じていることが示唆される。

まとめ

$\alpha\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ にテラヘルツ波を照射することにより、強誘電分極を高速に変調することに成功した。テラヘルツ波で誘起される過渡反射率変化を詳細に解析することによって、この物質の分極が b 軸から 27 度傾いた方向であること、電子-格子相互作用が電荷秩序の安定化に重要な役割を担っていること、分極が分子間の電荷移動によって発現していること、を明らかにした。また、モット絶縁体相にあるダイヤモンド基板上的 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ において、近赤外光励起だけでなくテラヘルツ波励起によって金属化が生じることを明らかにした。これは、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世界初の例である。この金属化は、トンネルイオン化によって生じることも明らかになった。本研究によって、分子性固体をテラヘルツ波で励起することにより、多彩な電子相制御が可能であることが実証された。

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]K.Kanoda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 051007 (2005). [7]井尻吉洋 新領域創成科学研究科 修士論文

論文・学会発表

- (1)T.Miyamoto, H.Yada, H.Yamakawa, H.Okamoto, Nat. Commun. **4**, 2586 (2013)
- (2) 岡本博、宮本辰也、山川大路、矢田祐之、固体物理 **49**, 281 (2014)
- (3) H. Yamakawa, T. Miyamoto, M. Sotome, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H. Yamamoto, R. Kato, H. Mori, H. Okamoto, 5th International Conference on Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena, Bled, Slovenia June 2014 (poster presentation)
- (4)日本物理学会 口頭発表 4 件(うち発表予定 1 件)、ポスター発表 1 件

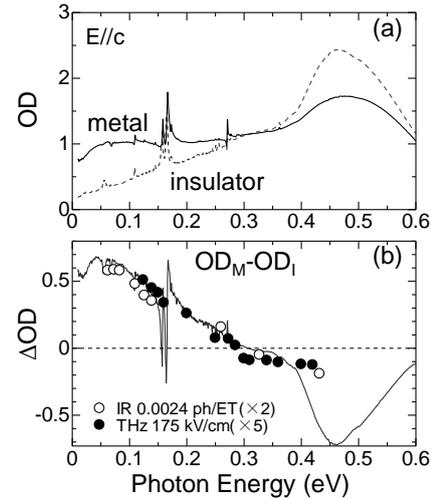


図 5 (a) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ の絶縁体相と金属相におけるスペクトル (b) 励起後の過渡吸収変化スペクトル

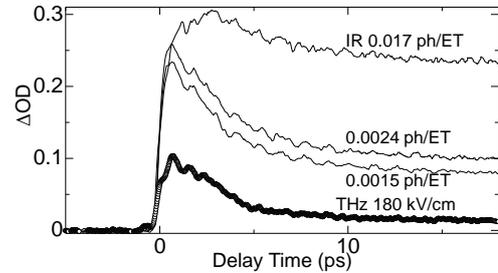


図 6 プローブ光の過渡吸収変化ダイナミクス

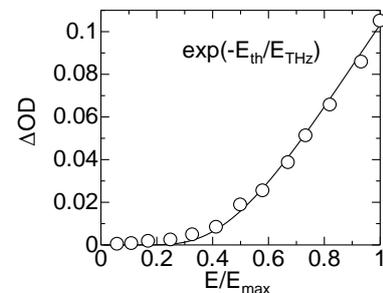


図 7 吸収変化の電場強度依存性