

強相関有機強誘電体によるテラヘルツ帯電磁波の高効率発生とその超高速光制御

理学研究科 物理学専攻 伊藤 弘毅 (hiroitoh@m.tohoku.ac.jp)
岩井 伸一郎

1. はじめに

近年、テラヘルツ(THz)波技術は基礎研究や高速通信など広範に応用されつつあり[1]、高輝度光源の開発が急務である。そのためには LiNbO₃ など強誘電体の持つ非線型光学効果の活用が鍵となることはよく知られている[2,3]。一方、強相関電子系物質において、従来よく知られている「変位型」や「秩序—無秩序型」のいずれとも異なる、「電子型」と呼ばれる強誘電性が近年注目を集めている。本稿で対象とする有機物質 α -(ET)₂I₃ (ET:bis(ethylenedithio)-tetrathiafulvalene)は、その代表的な物質のひとつである。この物質では強い電子間 Coulomb 斥力によって電荷秩序(CO)が生じるが[4-7]、そのCOによって強誘電分極 \mathbf{P} が誘起される点に大きな特徴がある[8]。結果として、近赤外域で大きな非線型光学係数を有しており、さらに、光励起でCOを「融かす」ことによって100 fs 以内に光誘起金属転移を駆動できるため、 \mathbf{P} の超高速制御も可能である[8-11]。これらの電子型強誘電性の特性[12]は、高いTHz波発生能力を予感させるものであり、高輝度かつ高速な新奇光源の創成に繋がることが期待できる。また、ET分子から成る電荷移動錯体は一般に化学的に安定で、蒸着ターゲットとしても利用可能[13]であり、この点が薄膜デバイスなど応用上の長所ともなる。

α -(ET)₂I₃はCO転移温度 $T_{CO} = 135$ K 以上では金属(空間群 P-1)だが、 $T < T_{CO}$ ではET分子上で電荷不均化が生じて絶縁体となり、単位胞の構造を保ったまま空間反転対称性が破れる[図 1(a)]。即ち、強誘電分極 \mathbf{P} は構造変位でなくCOによって生じ

(電子型強誘電性)、また結果としてCOパターンの反転によってその向きも反転する。このような \mathbf{P} の存在は既に、二次の非線型光学効果である光第二高調波発生(SHG)によって実験的に確かめられている[8,14]。

類縁物質 α -(ET)₂IBr₂ も同様にCO誘起強誘電性を有する。この物質は高温では半導体的伝導を示し(空間群 P-1)、 $T_p = 204$ K でCO転移を示す[15]。反転対称性の破れを示すSHGは T_p でなく $T < T_{SHG} = 160$ K で活性化する点が α -(ET)₂I₃ とは異なるが[16,17]、それは以下の理由による[18]。 $T_{SHG} < T < T_p$ において、ET層のCOパターンは積層方向(c 軸)で交互に反転しているため、COに誘起された局所分極は層間で反平行となっている。従って、図 1(b)に模式的に示すように、この中間相は反強誘電的な構造を持っていて分極は相殺され、結果として巨視的な自発分極は存在しない。一方 $T < T_{SHG}$ でCOは c 軸方向の位相が揃っているため \mathbf{P} が発現し、その結果SHGが活性化される。

本稿では α -(ET)₂I₃ と α -(ET)₂IBr₂ におけるTHz波発生について述べる。これらの電子型強誘電体が持つ \mathbf{P} により、光整流(SHGと同様な二次の非線型光学過程)を通じたTHz波発生が可能となる。注目すべきことに、 α -(ET)₂I₃ では典型的THz波発生素子 ZnTe を大幅に上回る発生効率を達成するとともに、高速かつ敏感な光応答性を見出した。

2. 実験方法

α -(ET)₂I₃ と α -(ET)₂IBr₂ は電気化学法により単結晶成長を行った[19,20]。結晶サイズは $2 \times 2 \times 0.05$

mm(*ab* 面)程度で、1 mm 開口を持つ銅板にマウントし透過配置で実験を行った。光源には Ti:Sa 再生増幅レーザー(Coherent Legend USX, エネルギー 1.55 eV, パルス幅 25 fs, 繰返し周波数 1 kHz)を用いた。出力ビームを3分割し、ひとつは THz 発生を行う基本波(スポット径 3 mm, *a* 軸偏光)、もうひとつは発生させた THz 波の EO サンプルング(ZnTe, 厚み 3 mm)検出用のプローブ光、最後のものは光パラメトリック増幅器を用いた近赤外励起(エネルギー 0.89 eV(電荷移動励起に対応[9,22]), パルス幅 150 fs, *b* 軸偏光)のための光源として用いた。試料の電極はカーボンペーストを用いた。

3. α -(ET)₂I₃ 及び α' -(ET)₂IBr₂ の THz 波発生

図 1 に α -(ET)₂I₃ と α' -(ET)₂IBr₂ で発生させた THz 波の電場振幅 E_{THz} の温度依存性を示す。いずれの物質においても、強誘電転移温度 T_{CO} および T_{SHG} で E_{THz} が立ち上がっており、CO に誘起された \mathbf{P} によって THz 波発生が活性化されている事を明確に示している。このような \mathbf{P} は一般に電気的検

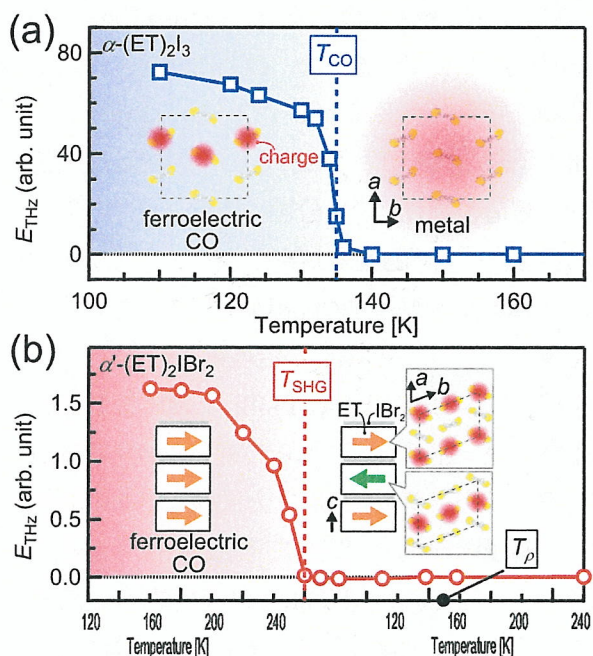


図 1 (a) α -(ET)₂I₃ および (b) α' -(ET)₂IBr₂ を用いて発生させた THz 波電場振幅 E_{THz} (17-60 cm^{-1}) の温度依存性。図中の模式図は、ET 分子の配列、単位胞(破線)、秩序電荷、局所分極(矢印)を表す。

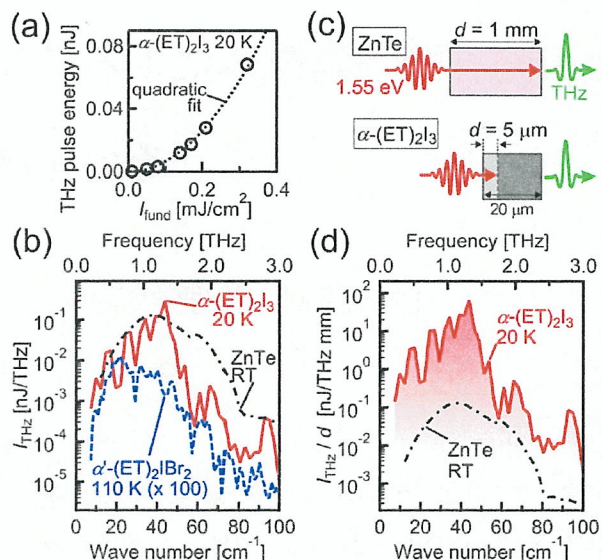


図 2 (a) α -(ET)₂I₃ で発生させた THz パルスエネルギーの基本波強度依存性。(b) α -(ET)₂I₃, α' -(ET)₂IBr₂, ZnTe で発生させた THz 強度 I_{THz} スペクトル。(c) THz 波発生が起こる(基本波が到達する)領域の模式図。(d) 単位活性領域長さあたりの I_{THz} スペクトル。

出が困難であるが[14]、THz 波発生実験では敏感に捉えることができる。図 1 は昇温過程における測定結果を示しているが、温度ヒステリシスは実験的には確認できなかった。

図 2(a) は α -(ET)₂I₃ で発生させた THz 波のパルスエネルギーの基本波強度 I_{fund} 依存性を示す。パルスエネルギーが I_{fund} の二乗に比例することから、確かに二次の過程である光整流により THz 波が発生していることがわかる。典型的発生素子である ZnTe では $I_{\text{fund}} > 0.05 \text{ mJ/cm}^2$ で THz 波強度が飽和することが知られているが[21]、 α -(ET)₂I₃ ではさらに大きい I_{fund} でもそのような飽和現象は見られなかった。図 2(b) に $I_{\text{fund}} = 0.3 \text{ mJ/cm}^2$ における THz 波強度 I_{THz} のスペクトルを α -(ET)₂I₃ (20 K) および α' -(ET)₂IBr₂ (110 K) について示す。帯域はいずれも 70 cm^{-1} 程度まで広がっていたが、これは光学ギャップ(α -(ET)₂I₃ で $\sim 0.1 \text{ eV}$ [22-24]、 α' -(ET)₂IBr₂ で $\sim 0.2 \text{ eV}$ [15])より遥かに低エネルギーの領域である。形状には凹凸が見られるが、これらは(非線型)感受率の分散関係や吸収構造、裏面反射による Fabry-Pérot 干渉[25]に起因する。

ここで注目すべきは、 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ の I_{THz} が ZnTe に匹敵して大きいことである。いま THz 波が発生している活性領域は $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ の方が遥かに小さく、その厚みは基本波の侵入長である $d_\alpha = 5 \mu\text{m}$ 程度に過ぎない。一方 ZnTe は殆ど透明[26]なので試料厚み $t_{\text{ZnTe}} = 1 \text{ mm}$ 全体で THz 波が発生すると考えてよい(図 2(c))。従ってこのことは、 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ における単位体積あたりの発生効率が極めて高い事を示唆している。このような比較はコヒーレンス長が十分長い(≫ 活性領域)時に意味を持つが、ZnTe では数 mm[27]、 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ では $300 \mu\text{m}$ 程度(後述)といずれも条件を満たしている。すぐ後に定量比較を行うが、ごく簡単に俯瞰するため単位活性領域長さあたりの I_{THz} を図 2(d)に示した。 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ で大きな値が得られていることは明白である。 $\alpha\text{(ET)}_2\text{IBr}_2$ における I_{THz} は比較的弱かったが、この帯域における吸収は殆ど無いので、その主たる理由は \mathbf{P} ドメインの不均一な分布[16]であろう。

表 1 $|\chi^{(2)}(\omega, \omega)|$ の見積りに用いたパラメタ[30-32]および $|\chi^{(2)}|$ の値。複素屈折率は実部を η として (η, κ) と表した。本文中で示した α_{THz} の値は n_{THz} より求めた。ZnTe の $|\chi^{(2)}|$ の値は $\chi_{123}^{(2)} = (-1/2)n_0^4 r_{231}$ の関係式を用いて算出した(ただし r は電気光学係数)[28,29]。

物質	n_{THz} (1 THz)	n_0 (1.55 eV)	$ \chi^{(2)}(\omega, \omega) $ (m/V)
$\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$	(2.6, 0.81)	(2.1, 0.013)	$ \chi^{(2)}_{\text{axd}} = 1 \times 10^8$
ZnTe	3.18	2.85	$ \chi^{(2)}_{123} = 1.3 \times 10^{10}$

THz 波の発生効率を決める物性パラメタは非線型感受率 $\chi^{(2)}$ である。以下で $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ の $\chi^{(2)}$ を見積る。ZnTe を基準とし、同じ大きさの I_{fund} で発生させた THz 電場 E を(飽和現象を除去して)比較することで値が導出できる。(110)面 ZnTe の最適方位角配置[33]、基本波と THz 波の反射・吸収損失、そして上記の活性領域厚み d を考慮することで、THz 電場の比は以下の式で表すことができる。

$$\frac{E_a}{E} = \frac{|\chi_{\text{axd}}^{(2)}|}{\sqrt{4/3}|\chi_{123}^{(2)}|} \frac{|1+n_{\text{THz}}|^{-1} |1+n_0|^{-2}}{|1+n_{\text{THz}}|^{-1} |1+n_0|^{-2}} \exp\left(\frac{-\alpha_{\text{THz}} l}{2}\right) \frac{d_\alpha}{t_{\text{ZnTe}}}$$

ここで n_{THz} と n_0 はそれぞれ THz 波と基本波の屈折率で、下線付きのものは ZnTe の値である。 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ における吸収損失を吸収係数 α_{THz} と試料厚み $l = 20 \mu\text{m}$ で反映し、ほぼ透明な ZnTe の吸収は無視した。用いたパラメタの値(1 THz および 1.55 eV)と見積った $\chi^{(2)}$ の値を表 1 にまとめた。 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ における $\chi^{(2)}$ は ZnTe のものより 70 倍以上大きく、高効率な THz 波発生が可能であることがわかる。既に山本らが指摘しているように[8]、この大きな値は、 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ にのみ存在する CO(或いは電子相関)起源の分極の特徴として理解できる。本研究で明らかになった大きい $\chi^{(2)}$ は THz 波発生効率においては最も重要な要請で、発生素子として電子型強誘電性が有望であることを直接示す結果と言える。また、一般に非線型光学効果においては位相不整合により効率が低下するが、 $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ のコヒーレンス長は $l_c = \pi / \omega_{\text{THz}} |n_{\text{THz}} - n_g| = 310 \mu\text{m}$ (ただし群屈折率 $n_g = 3.0$) と d_α より遥かに大きく、そのような問題も生じない。

ここで \mathbf{P} ドメインの空間分布について言及する。上の $\chi^{(2)}$ の見積りはシングルドメイン状態を仮定しているが、大きさ $200 \mu\text{m}$ 程度の反平行 \mathbf{P} ドメインが存在する可能性もある[14]。この時、各ドメインからの THz 波は破壊的に干渉し、シングルドメイン状態よりも弱い THz 波が観測される。このことは $\chi^{(2)}$ の過小評価に繋がるため、実際の $\chi^{(2)}$ は「少なくとも」70 倍以上と換言すべきかもしれない。だが言うまでもなく、この状況においても、本研究の主張である高効率性は損なわれない。

4. $\alpha\text{(ET)}_2\text{I}_3$ における THz 波発生の超高速光応答

電子型強誘電性において、もうひとつ着目すべき特性は超高速な光応答である。このことを実証すべく、本研究では近赤外光励起-THz 波発生プローブ実験も行った。励起光によって発生した THz 波は変調測定(光チョップ)により除去し、基本波によって発生した THz 波のみ観測した[図 3(a)]。

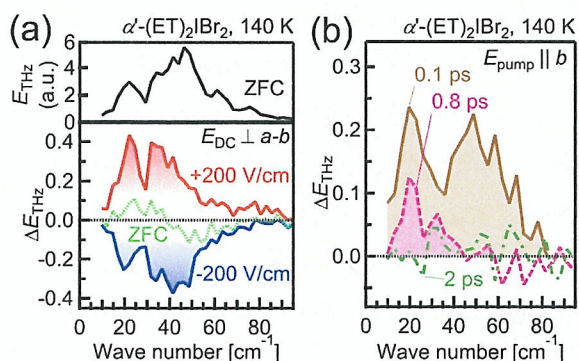


図3 (a)光励起(0.89 eV)時における時間分解 THz 波発生実験の模式図。(b)124 K における α -(ET) $_2$ I $_3$ の過渡 E_{THz} スペクトル。(c) 規格化した E_{THz} (10 - 13 cm^{-1}) の時間発展の温度依存性。破線は guides for the eyes。

図 3(b)に 124 K で観測した光励起下(励起密度 0.3 mJ/cm^2)における過渡 E_{THz} スペクトルを示す。既に述べたようにスペクトル形状は複合的要因によって決まるが、振幅は P の直接的なプローブとなる[図 1]。遅延時間 $\tau = 0.1 \text{ ps}$ の光励起直後、 E_{THz} はおよそ 40%にも及ぶ大きな減少を示した。観測された P の消失は、温度上昇によってではなく、光励起による電荷の非局在化、即ち絶縁体(CO)-金属転移によって引き起こされている[8-11]。このことが結果として超高速かつ敏感な光応答に繋がっており、この特性は高速光スイッチなど応用上の利点となる。見方を変えれば、THz 波発生はそのような過渡的 P の強力なプローブであるとも言える。さてその後 E_{THz} は数ピコ秒オーダーで回復していることがわかる。図 3(c)に E_{THz} の時間発展の温度依存性を示す。高温側ほど回復に時間を要しているが、この結果は T_{CO} に近づくにつれ強誘電 CO が不安定化されてゆく、あるいは光誘起金属が安定化されてゆく様子、いわゆる臨界現象を反映したものと考えられる[9]。

5. α -(ET) $_2$ IBr $_2$ における THz 波発生の静電場および光励起に対する応答

通常、強誘電体における P の制御は電氣的なポーリングで行う。この手法は $T > T_{\text{CO}}$ で金属的伝導を持つ α -(ET) $_2$ I $_3$ に適用できないが、 $T > T_p$ においても金属でない α -(ET) $_2$ IBr $_2$ には適用可能である。本研

究では α -(ET) $_2$ IBr $_2$ について、静電場 E_{DC} を $170 \text{ K} > T_{\text{SHG}}$ で印加し、そのまま $140 \text{ K} < T_{\text{SHG}}$ まで冷却し、そして E_{DC} を除去(ポーリング)した上で THz 波発生測定を行った。図 4(a)に、 $E_{\text{DC}} = 0$ (ZFC、つまりポーリングなし)の際の E_{THz} スペクトルと、 E_{DC} を与えた際の差分スペクトルを示す。 E_{DC} を +200 および -200 V/cm とした際、 E_{THz} はそれぞれ 10 %程度増加および減少した。このことは即ち、ポーリングによって P が全体として増強および抑制された事を示している。いま E_{DC} は漏れ電流が制約となって 200 V/cm 程度が限界の大きさであり、この時 P の完全なスイッチングには至っていない。しかしながらこの結果は、電子型強誘電体においても従来の強誘電体と同様に、 E_{DC} による P の(部分的な)反転および整列、即ち電場制御が可能であることを明確に示している。

図 4(b)に、140 K における α -(ET) $_2$ IBr $_2$ の光励起過渡差分 E_{THz} スペクトルを示す。励起強度などの条件は図 3 と同様だが、実験結果は α -(ET) $_2$ I $_3$ の場合とは逆に、 E_{THz} は光励起によって増加し、その後 2 ps 未満の早い緩和を見せた。即ち、 α -(ET) $_2$ I $_3$ で見られた光誘起金属転移は α -(ET) $_2$ IBr $_2$ では見ら

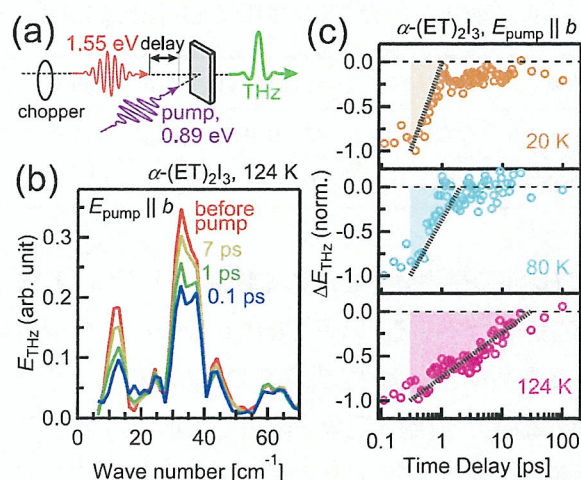


図4 140 K における α -(ET) $_2$ IBr $_2$ の THz 波発生スペクトル。(a) 上部はポーリングしなかった際の E_{THz} 、下部は E_{DC} でポーリングした際の差分 E_{THz} を示す。試料形状の制約から E_{DC} は $(a-b)$ 方向に垂直に印加したが、この方向は a 軸からはおよそ 24 度傾いている。(b) 光励起過渡差分 E_{THz} スペクトル。

れない。結局 α -(ET)₂IBr₂は温度でも光でも金属にできないことがわかったが、この「絶縁体的な」性質によって(α -(ET)₂I₃では不可能な)ポーリング能力が備わっているとも捉えることができる。ここで見られた光励起による E_{THz} の増加は、 \mathbf{P} の光による増強と考えることができるものの、その寿命は短く、少なくとも α -(ET)₂I₃の金属相のように光誘起物質相として安定化された状態とは考えにくい。

6. まとめ

CO 強誘電体 α -(ET)₂I₃および α -(ET)₂IBr₂について、THz 波発生特性を調べた。いずれの物質についても、CO で誘起された自発分極によって光整流過程が活性となり、THz 波の発生が可能となった。THz 波発生を司る非線型感受率 $\chi^{(2)}$ は、 α -(ET)₂I₃における値は ZnTe のものより 70 倍以上大きく、このことは強い電子相関の特性として理解できる。 α -(ET)₂I₃において、THz 波発生は光励起に対し高速(~ 0.1 ps)かつ敏感($\sim 40\%$)に応答することを見出した。一方 α -(ET)₂IBr₂においては、従来の強誘電体と同様に電場による分極制御が可能であることを見出した。以上の内容は H. Itoh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 173302 (2014)にて出版済である。

謝辞

ここで紹介した内容は、伊藤桂介(東北大理(当時)、現金属材料研究所)、山本薫(岡山理科大)、薬師久弥(豊田理化研(当時))各氏との共同研究による成果である。また本研究を助成頂いた村田財団に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M. Tonouchi, Nat. Photonics **1**, 97 (2007).
- [2] D. M. Mittleman, Nat. Photonics **7**, 666 (2013).
- [3] K. Reimann, Rep. Prog. Phys. **70**, 1597 (2007).
- [4] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2158 (1996).
- [5] H. Seo, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 805 (2000).
- [6] R. Wojciechowski *et al*, Phys. Rev. B **67**, 224105 (2003).
- [7] T. Kakiuchi *et al*, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 113702 (2007).
- [8] K. Yamamoto *et al*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 074709 (2008).
- [9] S. Iwai *et al*, Phys. Rev. Lett. **98**, 097402 (2007).
- [10] Y. Kawakami, H. Itoh, S. Iwai, T. Sasaki *et al*, Phys. Rev. Lett. **105**, 246402 (2010).
- [11] H. Nakaya, K. Itoh, H. Itoh, S. Iwai *et al*, Phys. Rev. B **81**, 155111 (2010).
- [12] S. Ishihara, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 011010 (2010).
- [13] K. Kawabata *et al*, Solid State Commun. **74**, 83 (1990).
- [14] K. Yamamoto *et al*, Appl. Phys. Lett. **96**, 122901 (2010).
- [15] Y. Yue *et al*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 044701 (2009).
- [16] K. Yamamoto *et al*, Physica B **405**, S363 (2010).
- [17] K. Yamamoto *et al*, Phys. Status Solidi C **9**, 1189 (2012).
- [18] M. Watanabe and Y. Noda, private communication (2013).
- [19] K. Bender *et al*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **108**, 359 (1984).
- [20] M. Tokumoto *et al*, Synth. Met. **19**, 215 (1987).
- [21] F. Blanchard *et al*, Opt. Express **15**, 13212 (2007).
- [22] Y. Yue, *et al*, Phys. Rev. B **82**, 075134 (2010).
- [23] T. Ivek *et al*, Phys. Rev. B **83**, 165128 (2011).
- [24] M. Meneghetti *et al*, Synth. Met. **19**, 143 (1987).
- [25] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, 5th ed. (Pergamon Press, 1974).
- [26] K. Sato and S. Adachi, J. Appl. Phys. **73**, 926 (1993).
- [27] A. Nahata *et al*, Appl. Phys. Lett. **69**, 2321 (1996).
- [28] A. Cingolani *et al*, Solid State Commun. **38**, 819 (1981).
- [29] G. D. Boyd and D. A. Kleinman, J. Appl. Phys. **39**, 3597 (1968).
- [30] V. Zelezny *et al*, J. Phys. (France) **51**, 869 (1990).
- [31] S. R. Tripathi *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **52**, 042401 (2013).
- [32] D. T. F. Marple, J. Appl. Phys. **35**, 539 (1964).
- [33] Q. Chen *et al*, J. Opt. Soc. Am. B **18**, 823 (2001).