

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2011

課題番号：22684013

研究課題名（和文） 高強度テラヘルツ光励起による分子性導体の非平衡相制御

研究課題名（英文） Non-equilibrium phase control of molecular conductors by intense terahertz pulse excitation

研究代表者

渡邊 紳一 (WATANABE SHINICHI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：10376535

研究成果の概要（和文）：

本研究では 0.7 MV/cm の尖塔値電場強度をもつテラヘルツ電磁場パルスの実現に成功した。この高強度テラヘルツ励起光源（光子エネルギー約 4 meV）を用いて、半導体カーボンナノチューブの 1 eV のバンドギャップを超えた一次元励起子生成を観測することで、著しいテラヘルツ非線形光学効果を実証することに成功した。また擬二次元有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ サンプルの高強度テラヘルツ励起実験により、温度上昇効果では説明できない非平衡相変化を実験的に検証することにも成功した。さらに今後の高精度スピン物性変化のプロープに向け、高速・高精度にテラヘルツ波の偏光状態をプロープするシステム開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We performed terahertz (THz) pump experiments to investigate non-equilibrium carrier dynamics in organic materials. We achieved to generate an intense THz pulse with the peak electric-field of 0.7 MV/cm, and THz electric-field-induced one-dimensional excitons generation in aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes was observed at room temperature. The non-equilibrium dynamics of the charge-ordered phase of θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ was investigated by the THz-pump and THz-probe experiments, and the transmission change in the THz spectral region was observed by performing the THz pulse excitation. Finally, we proposed and developed a method to quickly and precisely determine the polarization direction of THz pulses for investigating an electron spin dynamics in organic materials for future studies.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	12,900,000	3,870,000	16,770,000
2011年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
年度			
年度			
年度			
総計	20,300,000	6,090,000	26,390,000

研究分野：光物性物理学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：テラヘルツ光、分子性導体、カーボンナノチューブ、光誘起相転移、精密偏光計測

1. 研究開始当初の背景

分子性導体特有の「やわらかさ」を利用し、近赤外光を用いてダイナミカルに電子状態を変化させ相制御を行う、いわゆる光誘起相転移現象の研究が研究開始当初盛んに行われており、現在も継続して活発な研究が行われている。また一方で、巨大非線形伝導の観測や磁場誘起超伝導相の観測等、静電磁場印加による相制御についても盛んに研究が行われている。しかしながら光源の問題から、このような電磁場誘起による相転移現象の探索としては、可視～近赤外光ポンプ(エネルギー $E > 1\text{eV}$)か、もしくは静電磁場印加($E \sim 0$)に限られていた。

そのような中、非常に強い($\sim 1\text{ MV/cm}$, $\sim \mu\text{J}$)モノサイクル・テラヘルツ(THz)光源の開発に伴い、 meV 領域のパルス状電磁場照射と、それに伴う電子状態変化をピコ秒の時間スケールで実時間で追いかける技術が実現・確立しつつあった。研究開始当初はまさにこうした「テラヘルツポンプ実験」の黎明期であり、テラヘルツポンプによって半導体の伝導電子ダイナミクスを調べる基礎研究が世界的にすすめられていた。

研究代表者の渡邊は、本課題開始前に分子性導体の光誘起相転移現象とそのピコ秒ダイナミクスを、テラヘルツプローブによるスピン密度波ギャップスペクトルの直接観察によって時間分解計測する研究を進めていた。その結果、近赤外光ポンプ 1 ps 以内での絶縁体-金属転移の実現や、光励起状態から平衡状態への緩和時間が相転移温度 T_{SDW} に向けて発散する臨界緩和現象の観測など、様々な成果が生まれていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 meV エネルギー領域に存在する超伝導・密度波凝集エネルギー、非線形伝導のピン留めエネルギー、格子振動エネルギー等に着目し、これらをテラヘルツ電磁場で直接励起し、励起後の非平衡相のダイナミクスをポンプ・プローブ分光法で追いかけて観測することである。テラヘルツ・ポンプ実験を分子性導体に応用することで、多彩な相転移現象を meV エネルギー領域のテラヘルツ光源で直接的に効率よくドライブさせ、そのダイナミクスを明らかにしようとするものである。

3. 研究の方法

本研究で励起光源として用いた高強度テ

ラヘルツパルスは、パルスエネルギー 1 mJ 、中心波長 800 nm 、パルス幅 90 fs 、繰り返し周波数 1 kHz のチタン・サファイア再生増幅レーザーシステムから出射された近赤外光パルスを、回折格子を用いてパルス面傾斜させ LiNbO_3 結晶に照射することによって発生させた。

高強度テラヘルツパルス照射後の物質電子状態の変化については、近赤外パルス光源と同期させた白色光源、あるいは同様に同期させたテラヘルツパルス光源で行った。前者を「テラヘルツポンプ・光プローブ分光法」、後者を「テラヘルツポンプ・テラヘルツプローブ分光法」と以降、言い表すこととする。白色プローブ光源は近赤外パルス光源の一部をビームサンプラーで分け、サファイア結晶に集光することで発生させた。発生した白色パルス光はチャープしているが、参照実験によって各波長におけるチャープ量を見積もることで時間補正を行った。テラヘルツプローブ光源は、近赤外パルス光源の一部をビームサンプラーで分け、 ZnTe 結晶に照射することにより光整流効果を利用して発生させた。

4. 研究成果

4-1 : 1 mJ レーザーシステムによる高強度テラヘルツ電磁波発生法の開発

「3.」項で述べたように、高強度テラヘルツパルスは、チタン・サファイア再生増幅レーザーシステムから出射された近赤外光パルスを、回折格子を用いてパルス面傾斜させ LiNbO_3 結晶に照射することによって発生させた。我々の高強度化の特徴は、回折限界までテラヘルツ波を絞りこむことができるよう、 LiNbO_3 から出射されるテラヘルツ波を円形の平行光線とし、適切な開口数を持つ放物面鏡で試料面まで導いて集光した点にある。出射テラヘルツパルスの形状を考慮した補正を行うなどの工夫を行った結果、最終的に 0.7 MV/cm のテラヘルツ電場振幅の実現に成功した[2] (文献番号は5. 項の雑誌論文番号に対応する)。これは 1 mJ の再生増幅レーザーシステムを用いた実験系としてはトップレベルの大きさを持つ電場振幅である。

本項目 4-1 の成果は論文[2], [4], [5]、学会発表[2], [8]において報告された。

4-2 : 高強度テラヘルツパルス励起によるカーボンナノチューブの超高速非線形光学現象

分子性物質の半導体カーボンナノチューブはその一次元性に由来して、励起子の束縛エネルギーが 0.4 eV 程度まで大きくなり、室温でも励起子が安定に存在することが知られている。我々は、このカーボンナノチューブの一次元励起子系についてテラヘルツポンプ・光プローブ分光法を行うことにより、励起子のテラヘルツ波照射下での光学応答を超高速(~ 0.1 ps)の時間領域で調べた。

我々が用いたサンプルは、CoMoCAT 法で作製された半導体カーボンナノチューブを界面活性剤 SDBS でミセル化し、ゼラチンを分散媒質に用いて薄膜状にしたもので、延伸処理によって一定方向に配向させている。我々はこのサンプルに高強度テラヘルツパルス照射し、テラヘルツ電場がピークとなる時刻を基準とし時間が経過した後の薄膜の透過率変化を白色プローブパルス光で観測した。なお、光の偏光方向はテラヘルツ波ポンプ・白色プローブ光共にナノチューブ配向方向に平行であり、実験は全て室温で行った。

計測の結果、以下の実験結果が得られた。

(1) 尖塔値電場強度が 100 kV/cm 程度以下の弱いテラヘルツパルス励起下では、テラヘルツパルスが照射されている間だけ、カーボンナノチューブの吸収スペクトル変化がみられた。この透過率変化信号はテラヘルツ電場の時間変化に追従し、各時刻での電場の 2 乗の値に比例して変化した。このスペクトルの変化はカーボンナノチューブにおける 1s 励起子吸収スペクトル幅の増加（ブロードニング）と、1s 励起子共鳴エネルギーの低エネルギーシフトによって、それぞれ説明することができた[7]。後者の 1s 励起子共鳴の低エネルギーシフトは、テラヘルツ電場によるシュタルク効果によるものと考えられる。一方、スペクトル幅の増加については、その物理的起源は今のところはっきりしていない。一つの可能性としては、テラヘルツ電場によってカーボンナノチューブ内に光学フォノンが放出されることから、励起子-フォノン散乱確率の増加に伴う吸収スペクトル幅の広がりが原因であると考えられる。

(2) 尖塔値電場強度が 100 kV/cm 程度以上の強いテラヘルツパルス励起下では、テラヘルツパルスが照射されている時刻だけではなく、それ以降においても透過率の変化が明瞭に確認できた。信号は電場強度が大きくなるに従い指数関数的に増加することも確認された[2, 4, 5]。透過率変化信号の光ポンプ・光プローブ実験との比較から、テラヘルツ波ポンプによってカーボンナノチューブ内に励起子が生成し、フォトブリーチング効

果によって光プローブ光源の吸収量が減少していることが明らかとなった。ここで、ポンプパルスとして用いているテラヘルツ波パルスは、光子エネルギーにして 4 meV である。それにもかかわらず、テラヘルツ波ポンプによって 1 eV 以上のエネルギーギャップを越えてカーボンナノチューブ内に励起子が生成されるという、極めて著しい非線形光学現象が生じていることが明らかとなった。直流の電場下での理論との比較から、この現象は高強度テラヘルツパルスの電場によりナノチューブ中で電子が加速され、その運動エネルギーを放出して他の電子正孔対励起を引き起こすという衝突励起現象が生じたものと解釈している。

本項目 4-2 の成果は論文[2], [4-7]、学会発表[2], [7-9]において報告された。

4-3 : 分子性導体におけるテラヘルツ光誘起電子状態のテラヘルツプローブ分光

(1) 一次元分子性導体(TMTSF)₂PF₆、SDW 相のテラヘルツポンプ・テラヘルツプローブ実験

一次元分子性導体(TMTSF)₂PF₆は、転移温度 $T_{SDW}=12$ K 以下においてスピン密度波(SDW)を形成し、それに伴う一粒子ギャップエネルギーは THz 領域に存在する。ここにギャップ以上のエネルギーの光を照射することで、準粒子の化学ポテンシャルがシフトし、凝縮相から金属相への一次相転移が起こることが理論的に予言されている。格子振動エネルギー以下の THz 波を励起光に用いれば、格子温度上昇の影響のない純粋な準粒子注入による絶縁体-金属一次相転移現象の観測が期待できる。これを目標にテラヘルツポンプ・テラヘルツプローブ計測によって実際に高強度テラヘルツパルス励起による絶縁体-金属一次相転移が生じるかを調べる実験を行った。

温度 5K の SDW 相において、50 kV/cm のピーク尖頭地を持つテラヘルツパルス照射したところ、わずか 3% のテラヘルツ波プローブの振幅反射率変化しか捉えることができず、明瞭な相変化を観測することはできなかった。その理由の一つとしては、テラヘルツ波ポンプのサンプル表面反射によるロスが大きいためであると考えられる。(TMTSF)₂PF₆ の絶縁体-金属転移に伴う振幅反射率変化は(プローブするテラヘルツ波の周波数帯にもよるが) 10% 弱程度であることから、今後、低温クライオスタット内で尖塔値電場振幅数百 kV/cm に達するテラヘルツ電磁波を照射できる反射型のテラヘルツポンプ・テラヘルツプローブ系を組むことができ

れば、テラヘルツ波誘起による絶縁体-金属転移が十分実現するものと考えられる。

(2) 擬二次元有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ のテラヘルツポンプ・テラヘルツプローブ実験

擬二次元有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ は 20 K 以下で c 軸方向に 2 倍周期の変調を持つ電荷秩序 (CO) が発達する。その抵抗率の温度依存性は熱活性型描像で良く説明され、CO ギャップの大きさは 2-3 meV と THz 帯にあることが予測されている。我々は THz 帯伝導度スペクトルの温度依存性を計測することで CO ギャップ形成の観測に成功した。また、THz ポンプ THz プローブ分光法を用いておよそ 100 kV/cm のピーク電場を持つ THz 波パルス照射することにより 5 meV 以下の透過率が様に減少する様子が確認できた。定量的な熱的考察から、この透過率変化は単純な温度上昇の効果では説明できず、これはテラヘルツ電場照射に伴い、2 倍周期電荷秩序相の実効体積が減少したことを示唆している [6]。

本項目 4-3 の成果は学会発表 [6] において報告された。

4-4 : 研究の総括と将来展望

本研究課題「高強度テラヘルツ光励起による分子性導体の非平衡相制御」の遂行によって実験室内では世界最高クラスの 0.7 MV/cm という電場振幅を持つテラヘルツ電磁波が実現され、この巨大な電場振幅を用いて、半導体カーボンナノチューブにおいて 1 eV のバンドギャップを超えた励起子生成を実現するなど、有機分子性「半導体」の物性ではたくさんの成果を得ることができた。また、本テーマの表題となっている有機分子性「導体」の物性でも、擬二次元有機導体 θ -(BEDT-TTF)₂CsZn(SCN)₄ の温度上昇効果では説明できない非平衡相変化を確認するなど一定の成果を上げることができた。

ただし、本実験を通して分子性導体のテラヘルツポンプによる信号変化は概して小さいことも明らかになった。今後、分子性導体のテラヘルツパルス誘起による相変化を高感度にプローブするためには、新たな精密分光法を開発し微弱な信号変化を捉える必要がある。この課題を解決すべく研究期間内に新しいテラヘルツ高精度偏光分析技術の開発を進めた。

従来、テラヘルツ光の偏光状態を測定するにはワイヤグリッド偏光子などの光学部品

を手でマニュアルで回して計測する手法が一般的であり、そのために計測時間を速めることが困難であった。我々は、テラヘルツ光検出法である電気光学 (EO) サンプリング法に用いる非線形光学結晶の感度に偏光依存性があることに着目し、観測される信号 I 、テラヘルツ電場振幅 E 、EO 結晶の回転角 β とテラヘルツ偏光方向 γ の間に、以下の著しく簡単な関係式を発見した。

$$I \propto E \cdot \left\{ \frac{1}{2} \cdot \cos(\beta + \gamma) + \frac{3}{2} \cdot \cos(3\beta - \gamma) \right\}$$

この関係式を元に、EO 結晶をモーターに貼り付け角速度 ω で回転させロックイン計測し、その振幅と位相の情報から電場振幅 E と、偏光方向 γ を高速・高精度で導く方法を着想した。本ロックイン計測手法によって以下の著しい利点を得た [3]。

(1) わずか 22 ms の時間で 1° の偏光角度決定精度でテラヘルツ電場 E と偏光 γ の情報を同時に取得できる。しかも繰り返し計測によって 0.01° まで角度決定精度を上げることができる。

(2) ロックイン信号の振幅と位相を別々に計測することで E と γ を別々に決定できるため、テラヘルツ光の電場振幅 E がゆらいでも偏光角 γ の決定精度はゆらがない。

本技術を偏光イメージング計測に応用し、従来技術よりも高速・高精度でイメージ取得ができることを実証した [1]。

以上のように、テラヘルツ波の検出方法の工夫により高速・高精度でその偏光情報を捉える技術開発に成功した。今後は相転移前後における電子スピン配列変化の時空間的な振舞いをテラヘルツ・ファラデー回転あるいはカー回転プローブ計測により高精度に観測するという実験が可能となり、テラヘルツ光誘起に伴う微弱なスピン物性の変化を捉えることが可能になるものと考えられる。

本項目 4-4 の成果は論文 [1], [3]、学会発表 [1-4] において報告された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

[1] N. Yasumatsu, and S. Watanabe, "T-ray topography by time-domain polarimetry,"

Optics Letters, in press (2012). (査読有)

[2] R. Shimano, S. Watanabe, and R. Matsunaga, "Intense terahertz pulse-induced nonlinear responses in carbon nanotubes," Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, in press (2012). (査読有)

[3] N. Yasumatsu, and S. Watanabe, "Precise real-time polarization measurement of terahertz electromagnetic waves by a spinning electro-optic sensor," Rev. Sci. Instrum. **83**, 023104 (2012). (査読有)

[4] 渡邊紳一、島野亮、「高強度テラヘルツパルスによるカーボンナノチューブの超高速非線形光学現象」、月刊オプトロニクス 8月号、30巻、356号、107ページ (2011). (査読無)

[5] S. Watanabe, N. Minami, and R. Shimano "Intense terahertz pulse induced exciton generation in carbon nanotubes," Opt. Express **19**, 1528-1538 (2011); *ibid.*, **19**, 15388 (2011). (査読有)

[6] R. Shimano, T. Ogawa, and S. Watanabe, "Intense terahertz field-induced electroabsorption in carbon nanotubes," Proceedings of 35th International Conference on Infrared Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz) (2010). (査読無)

[7] T. Ogawa, S. Watanabe, N. Minami, and R. Shimano, "Room temperature terahertz electro-optic modulation by excitons in carbon nanotubes," Appl. Phys. Lett. **97**, 041111 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

[1] N. Yasumatsu, and S. Watanabe, "Terahertz profilometer by time-domain polarimetry," CLEO:2012 (San Jose, USA), CTu3B.7 (May 8, 2012).

[2] 渡邊紳一, "時間分解テラヘルツ分光計測による低次元有機物質の非平衡キャリア動力学的研究", 日本物理学会第 67 回年次大会 (関西学院大学) 27aAD-9 (2012. 3. 27.).

[3] 安松直弥, 渡邊紳一, "高速・高精度テ

ラヘルツ偏光解析装置の開発," 日本物理学会第 67 回年次大会 (関西学院大学) 24pPSA-72 (2012. 3. 24.).

[4] 安松直弥, 渡邊紳一, "テラヘルツ偏光情報を用いた高速・高精度表面段差イメージング計測," 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学) 16p-E8-3 (2012. 3. 16.).

[5] 安松直弥, 渡邊紳一, "高速反射型テラヘルツ波偏光イメージング装置の開発," 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学) 16p-E8-2 (2012. 3. 16.).

[6] 坪田翔悟, 渡邊紳一, 谷口弘三, 島野亮, " θ -(BEDT-TTF) $2\text{CsZn}(\text{SCN})_4$ の電荷秩序相におけるテラヘルツポンプテラヘルツプローブ分光", 日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学 (2011. 3. 25.) ※学会は震災のため中止だが講演は成立。

[7] R. Shimano, T. Ogawa, and S. Watanabe, "Terahertz frequency electro-optic modulation in carbon nanotubes," The 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010), Rome, Italy (2010. 9. 7.).

[8] 渡邊紳一, 島野亮, "高強度テラヘルツパルスによるカーボンナノチューブにおける励起子の衝突イオン化生成," 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, 日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大学 (2010. 9. 24.).

[9] 渡邊紳一, 島野亮, "カーボンナノチューブにおけるテラヘルツ非線形光学効果," 「テラヘルツ分光計測とイメージング」研究討論会 (平成 22 年度第一回テラヘルツ電磁波技術研究会, 平成 22 年度第 1 回テラヘルツ応用システム研究会 共催研究討論会)、三国観光ホテル (2010. 8. 5.).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 偏波解析装置、偏波解析方法、物性測定装置、及び物性測定方法

発明者: 渡邊紳一、安松直弥

権利者: 慶應義塾大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-258104

出願年月日: 2011 年 11 月 25 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

[その他]

ホームページ等

<http://www.phys.keio.ac.jp/guidance/labs/watanabe/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 紳一 (WATANABE SHINICHI)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：10376535

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし