



Title	超高速時間分解赤外分光法による強相関電子系の研究
Author(s)	芦田, 昌明
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 126, p. 11-16
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7528">https://hdl.handle.net/11094/7528</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 超高速時間分解赤外分光法による 強相関電子系の研究

基礎工学研究科 芦田 昌明 (内線 6507)

E-mail: ashida @mp.es.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

重い電子系、高温超伝導体など、電子相関が物性を支配するいわゆる強相関電子系の研究では、電気伝導、磁性、あるいは光学特性が絡み合った応答を示すため、総合的な実験手段が要求される。光物性測定においても、通常の半導体（バンド絶縁体）の場合とは異なり、光学ギャップ付近を調べただけでは現象の全体像を明らかにできない。キャリアの応答を反映する遠赤外から中赤外の領域、物質によってはスピン励起の応答が現れる中赤外から近赤外域も同時に観測する必要がある。高温超伝導体として有名なペロブスカイト型銅酸化物モット絶縁体において、キャリアドーピングに伴ってバンド構造が変わる様子を反映して、遠赤外から紫外に及ぶ広い領域で光学スペクトルが劇的な変化を示すことはよく知られている<sup>[1]</sup>。

一方、超短パルスレーザー技術の進歩はめざましく、遠赤外から X 線にまで及ぶ範囲で ps を切る光を得ることができるようになってきた。本稿では、超短パルス赤外光を用いて強相関電子系の超高速光学応答を調べた結果について紹介する。また、強相関電子系の超高速光エレクトロニクスへの応用についても触れる。

## 2. 超高速時間分解赤外分光法

モード同期チタンサファイアレーザー\*とその再生増幅器\*の登場によって、安定かつ簡便に 100fs オーダーの超短パルス光が得られるようになった。時間幅が非常に狭いため、パルスエネルギーはそれほど大きくなくとも、瞬間的な光強度は非常に大きくなりうる（例えば、1 mJ のパルス光を 1 mm に絞ると 1 TW/cm<sup>2</sup>程度に達する）。このため（線形応答より高次の）非線形光学過程——例えば、2つの入射光の和（差）に相当するエネルギーをもつ光を発生する和（差）周波発生など——を使ってパルス幅は狭いまま容易に波長を変えることができる。和周波発生の逆に対応するパラメトリック過程\*を利用した発振器あるいは増幅器を用いると、連続的に波長を変えることができる。さらに差周波発生を行うと、中・遠赤外光も連続的に発生できる。その様子を図 1 に示す。

ps 以下の超高速時間領域で分光測定を行う場合、電気的な処理方法では対応できず、ポンププローブ分光法——ポンプ光( $\omega_{\text{pump}}$ )照射後の光学応答を、時間を遅らせて入射するプローブ光( $\omega_{\text{probe}}$ )によって調べる方法——がよく用いられる。本研究では、2台のパラメトリック増幅器とそ

---

\*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

の第二高調波\*・差周波発生を用いて、 $\omega_{\text{pump}}$ 、 $\omega_{\text{probe}}$  を独立に変化させて実験を行った。測定系の概略を図2に示す。レーザーパルス幅は波長によらず200fs程度であった。光源の波長が広い範囲で手軽に変えられるのは、以下で見るように実際の光物性測定を行う上で非常に重要である。

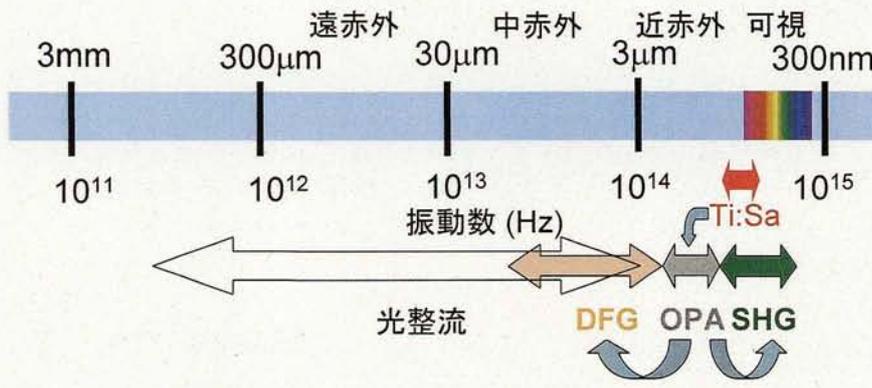
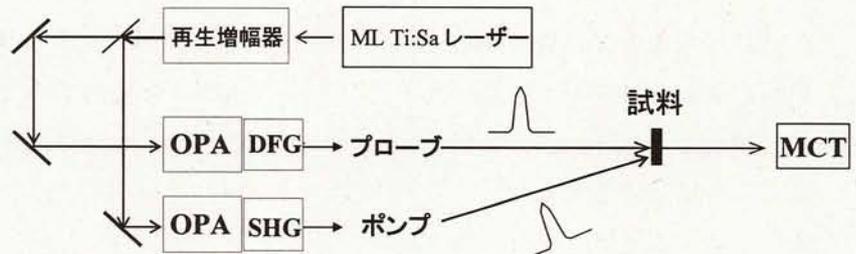


図1 非線形光学効果を用いた波長変換

モード同期 (ML) チタンサファイアレーザー\*(Ti:Sa)で励起された光パラメトリック増幅器(OPA)、その第二高調波\*発生(SHG)、及び差周波発生 (DFG)でカバーできる波長範囲を示す。10fs オーダーの Ti:Sa レーザーの光整流\*で発生可能な範囲も示す。

図2 ポンプ・プローブ分光実験配置

再生増幅器で励起された OPA、あるいはその SHG、DFG をポンプ光、プローブ光として用いた。赤外プローブ光の検出には液体窒素で冷却された HgCdTe (MCT) 検出器を用いた。



### 3. 一次元モット絶縁体 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ の超高速非線形光学応答

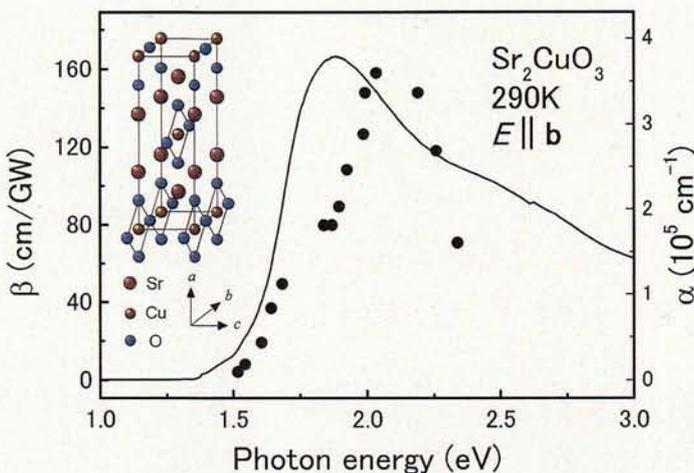


図3 290Kにおける線形吸収(実線)及び二光子吸収スペクトル(黒丸)

$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ の結晶構造も示す。

前節で述べた超短パルス赤外光源の適用対象として、典型的な一次元モット絶縁体と考えられている銅酸化物  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  を取り上げた<sup>[2]</sup>。図3挿入図に示すように、b軸方向にCu-O鎖構造をもっている。図3実線は室温における吸収スペクトルであり、1.9eVにピークを示している。これは、CuからOサイトへ正孔が移動する電荷移動遷移によるものである。この吸収帯は次元性を反映して、Cu-O鎖方向の偏光に対してのみ観測された。一方、この物質は基底状態でもCuサイトにスピン1/2が残っており、超

交換相互作用によって反強磁性体的な応答を示す。その交換エネルギーは0.2eVに及ぶ大きな値となっている。このスピン秩序が乱れた状態に対応する素励起はスピノンと呼ばれる。スピノンとフォ

ノンの複合状態による弱い吸収が光学ギャップより低エネルギー側の近赤外域に現れる<sup>[3]</sup>。

光励起を行うとスピン秩序が壊されるため、スピノンが関与した吸収帯も影響を受けるのではないかと考えて赤外域でのポンププローブ測定を行ったところ、大きな超高速透過率変化が観測された。図4にその一例を示す。透過率変化 $\Delta T$ を以下の(1)式で吸収係数 $\alpha$ の変化 $\Delta\alpha$ に変換した結果を示してある。

$$\Delta\alpha l = -\ln [1 + (\Delta T/T)] \quad (1)$$

ここで $T$ はポンプ光がないときの透過率、 $l$ は試料の厚さである。信号はパルス成分と指数関数減衰成分の和で表される。なお、これから紹介する実験は全て室温で行ったが、温度依存性は顕著でなかった。試料としては劈開した厚さ50–100 $\mu\text{m}$ のバルク結晶を用いた。

まず、パルス成分に着目する。そのピーク値 $\Delta\alpha_{\text{peak}}$ はポンプ光強度 $I_{\text{pump}}$ が小さい領域では、 $I_{\text{pump}}$ に比例していた。そこで、以下の(2)式で定数 $\beta$ を定義する。

$$\beta = \Delta\alpha_{\text{peak}} / I_{\text{pump}} \quad (2)$$

ここで $\omega_{\text{pump}}$ 、 $\omega_{\text{probe}}$ を独立に変えて、 $\beta$ を $\omega_{\text{pump}} + \omega_{\text{probe}}$ に対してプロットしたものが図3黒丸である<sup>[4]</sup>。2.2eV付近をピークとするバンドを形成していることがわかる。このことと、時間幅がレーザーと同程度で非常に狭いことから、パルス成分の起源はポンプ光とプローブ光が同時に吸収される、二光子吸収によるものであることが分かる。その事情を図5に示す。 $\beta$ は二光子吸収係数と呼ばれる。そして、図3黒丸は $\omega_{\text{pump}} = \omega_{\text{probe}} = \omega$ の場合に横軸を $2\hbar\omega$ にとった二光子吸収スペクトルに対応する。このピーク強度160cm/GWという値は、代表的な半導体(バンド絶縁体)の示す値<sup>[5]</sup>と比べて1桁程度大きい。その理由は以下のように考えられる。通常、真空中では光子間の相互作用はない。両者に相互作用を生じさせるには物質の介入が必要である。しかし、媒介となる物質側の非線形性が小さければ、非線形光学応答も当然小さい。従って、電子の振る舞いが独立粒子近似で取り扱えるバンド絶縁体よりも、モット絶縁体のような電子相関が強く利いたいわゆる強相関電子系は、より大きな光学非線形性を示すはずである。

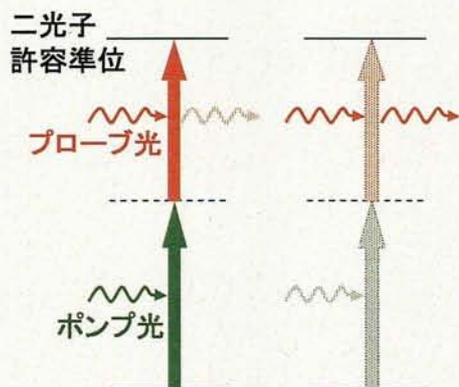


図5 二光子吸収過程の概念図  
ポンプ光とプローブ光が同時に入射されたときに二光子吸収が起こる。

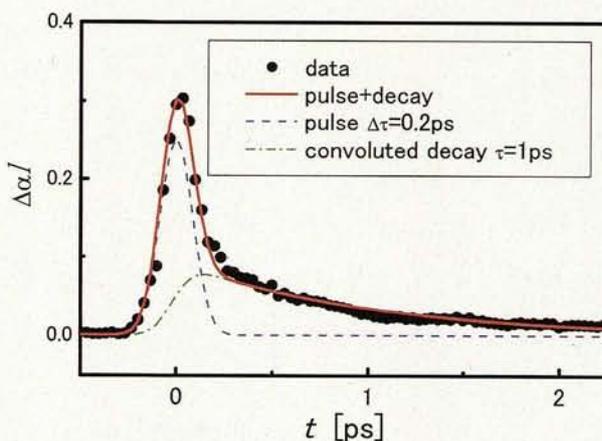


図4 290Kにおける吸収変化の時間応答(黒丸)  
破線(青)は幅0.2psのガウス関数、一点鎖線(緑)は破線と $\tau=1\text{ps}$ の指数関数減衰 $\exp(-t/\tau)$ との畳み込みを行ったもので、赤線はこの2つの成分の和である。

ところで、この結晶のように反転対称性をもつ場合、二光子遷移が可能な準位は一光子許容準位と異なり、偶のパリティをもつ。従って、二光子許容準位は線形(一光子)吸収では観測できず、ポンププローブ分光のような非線形分光法を用いることで、初めて見出された訳である。図3から

分かるように、一光子許容準位の0.3eVほど高エネルギー側に二光子許容準位が存在することが明らかとなった。

次に、図4の指数関数減衰成分について考察する。これはポンプ光により実励起された状態の緩和を反映したものと考えられる。ここで見られたpsオーダーの時定数は通常の輻射寿命より3桁程度速いものであり、何らかの非輻射過程が寄与しているはずである。これはスピノン放出過程によるものと思われる。スピノンのエネルギーは交換エネルギー(0.2eV)程度であり、これより1桁程度エネルギーが小さなフォノンによる緩和と異なって、スピノンを数個放出するだけで基底状態に到達できることになり、超高速緩和が期待される。モット絶縁体におけるスピノンが関与した光励起状態の緩和過程は、バンド絶縁体には存在しないもので、今後の重要な検討課題である。当初目論んでいたスピノンの応答は、二光子吸収過程などが非常に強いため観測できなかったが、超高速応答にスピノンが関わっていたのである。

さらに、他のペロブスカイト型銅酸化物も取り上げて光学非線形性や超高速緩和の次元依存性も調べたが<sup>[6]</sup>、ここでは省略する。

#### 4. 超高速光スイッチへの応用

前節で述べたように、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ における二光子吸収スペクトルのピークでは、バンド絶縁体に比べて1桁以上大きな非線形光学応答が見られることが分かった。しかも、そのピーク位置は通信波長帯(1.2から1.6 $\mu\text{m}$ )と一致した。以下では、この光学非線形性を光通信技術に応用することについて考察する。

この物質は通信帯に相当する近赤外域で比較的透明(線形吸収は小さい)であり、通信用光学素子への応用が可能である。しかし、僅かではあっても実励起効果は避けられない。実励起されたキャリアの寿命が長いと、高繰り返し信号処理を行う際、キャリアの蓄積が問題となる。図4に見られる通り、この物質は基底状態に戻るのに1ps程度しか要しないことがわかったため、光スイッチへの応用可能性を確かめるべく、短い時間間隔でパルス光を入射した際に、後の応答が先のパルスの影響をどの程度受けるか検証実験を行った。図6に結果を示す<sup>[7]</sup>。 $t=0$ のポンプ光照射後、二光子吸収によって80%程度もの透過率減少がパルス状に生じている。その幅は用いたレーザーパルスの時間幅200fsに対応しており、ポンプ光の通過と共に瞬間的にシャッターが開閉していることになる。最初のポンプ光入射から2ps後に2発目のポンプパルスを照射しているが、その際の透過率変化は最初とほとんど変わらない。僅かに尾を引く減衰成分が見られるものの、ポンプ光がps程度の時間間隔、すなわちTHzの繰り返しでやってきても、プローブ光

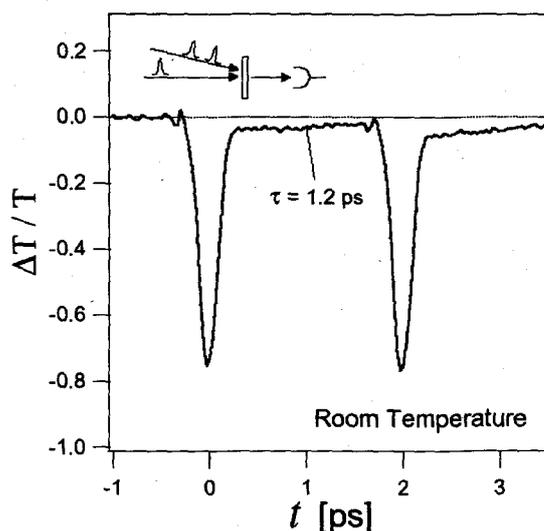


図6 290Kにおける光スイッチの検証実験  
ポンプ光及びプローブ光の波長は各々1.2 $\mu\text{m}$ 、  
1.4 $\mu\text{m}$ である。

に十分大きな変調を与えることのできる光スイッチとして利用できそうである。

Tbit/s を上回るスイッチング速度を従来のエレクトロニクス技術で達成するのは不可能であるが、既に光ファイバー通信のデータ転送速度は10Tbit/s を上回っている<sup>[8]</sup>。こうした状況の中、光で光を制御する超高速光スイッチの登場が期待されているが、そのための実用的な非線形光学材料はまだ見つかっていない。室温において大きな光学非線形性と超高速応答を両立させるのは困難であるとされてきた。その点で、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  は従来の常識を覆すものであると思われる。実際の応用には他にも色々な吟味が必要で<sup>[4]</sup>、すぐにスイッチとして利用できるわけではないが、非線形性が大きな有機材料に比べて融点が高いなど耐久性も優れており、有力な光学材料として今後研究を進める必要がある。

## 5. おわりに

本稿で紹介したように、これまでは困難であった赤外領域においても容易に超高速時間分解測定が行えるようになった。これにより、従来、可視・紫外域を中心に研究されてきた半導体をはじめとするバンド絶縁体のみならず、強相関電子系も広く対象とできるものと思われる。また、これまで光学材料としての応用がほとんど顧みられて来なかった強相関電子系であるが、非線形光学材料として有望であることが分かった。超高速レーザー分光技術を用いて強相関電子系の物性を調べるだけでなく、逆に強相関系を超高速光エレクトロニクスに利用することができるかもしれない。

本稿では省略したが、現在、(独) 情報通信研究機構との共同研究で、時間幅10fs 程度の超短パルスレーザーの光整流\*を用いて数 $\mu\text{m}$  から1mm程度までをカバー (図1参照) する広帯域光源とその検出系の開発を進めている。中・遠赤外域であるにも関わらず、パルス幅数10fs という極限的に短い (時間幅がキャリア周波数と同程度、すなわち単サイクル) パルスを生成できる<sup>[9]</sup>。また、遠赤外領域の測定にはボロメータなど極低温に保持した検出器の使用が必須であったが、非線形光学効果などを用いることによって、冷却しない検出器でも高感度な測定が行えるようになった。さらに、電場の自乗ではなく、符号も含めた電場の時間応答そのものを計測できるので、吸収係数と屈折率といった応答関数の実部と虚部を同時に求めることができる。既に予備的な測定は終了しており、強相関電子系など興味深い物質系の超伝導ギャップの観測、キャリアの超高速応答の研究、さらに光励起状態での特異な物性探索に利用できるものと期待している。詳細は別の機会に紹介させていただければ幸いである。

ここでは気楽に読んでもらうことを優先したため、モット絶縁体の光学非線形増大の解釈など詳細は割愛した。興味のある方は参考文献<sup>[4, 6, 7, 10]</sup>をご覧ください。

本稿の内容は、小笠原剛博士 (産総研)、五神真教授 (東大工) 他、多くの方々との共同研究による。

## 参考文献

- [1] S. Uchida et al.: Phys. Rev. **B43**, 7942 (1991).
- [2] N. Motoyama, H. Eisaki and S. Uchida: Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996).

- [ 3 ] H. Suzuura et al.: Phys. Rev. Lett. **76**, 3212 (1996) .
- [ 4 ] M. Ashida et al.: Appl. Phys. Lett. **78**, 2831 (2001) .
- [ 5 ] E.W. Van Stryland, M.A. Woodall, H. Vanherzeele, and M.J. Soileau: Opt. Lett. **10**, 490 (1985) .
- [ 6 ] M. Ashida et al.: Europhys. Lett. **58**, 455 (2002) .
- [ 7 ] T. Ogasawara et al.: Phys. Rev. Lett. **85**, 2204 (2000) .
- [ 8 ] NEC Corp.: Post-deadline session in the Optical Fiber Communication Conf. 2001.
- [ 9 ] R. Huber et al.: Nature **414**, 286 (2001) .
- [10] 芦田昌明、五神真：日本物理学会誌 第57巻 337頁 (2002) .

## 用語説明

### モード同期チタンサファイアレーザー

Ti をドープしたサファイア結晶 (Ti:Sa) は650–1100nm の広い領域でレーザー発振を生じる。モード同期(ML)という方法を用いると、パルス発振が得られる。発振可能な範囲全てを利用することで10fs 以下の超短パルスも発生できる (エネルギーと時間の不確定性関係を想起されたい)。

### 再生増幅器

共振器内に ML レーザーからの超短パルス光を閉じ込め、Ti:Sa を利得媒質として増幅した後、外に取り出す増幅器 (例えば、繰り返し100MHz、パルスエネルギー10nJ を 1 kHz、1 mJ に増幅する。平均出力はほとんど変わらない)。

### パラメトリック過程

非線形光学結晶に振動数  $\omega_3$  の光を入射すると、 $\omega_1$  と  $\omega_2$  の光のペアが発生する過程で、 $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  の関係を満たしながら連続的にペアの振動数を変えられる。昨年7月の低温センターだよりで、この過程を用いた量子情報技術の研究が枝松氏により報告されている。

### 第二高調波発生

和周波発生の特別な場合で、入射光の二倍の振動数をもった光が発生させること。

### 光整流

差周波発生の特別な場合で、通常は  $\omega = 0$  の DC 電場発生を意味するが、超短パルス光の広いスペクトル幅  $\Delta \omega$  に対応して、 $\Delta \omega$  程度までの振動数をもった光が発生すること。10fs のパルスに適用すると、図1に示すような中・遠赤外域をカバーできる。