

Li ドープ KTaO_3 における四光波混合

堂本達也、山田泰裕、田中耕一郎
京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻

Four-Wave-Mixing in Li-doped KTaO_3

T. Domoto, Y. Yamada, and K. Tanaka

Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

We have investigated the time-resolved four-wave-mixing in $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ (KLT) by using femtosecond pulses in order to examine whether the applied light field aligns dipoles induced by the off-center displacements of Li like molecular alignments in anisotropic molecular liquids such as CS_2 . In the case where all incident lights are horizontally polarized, we observed the long-lived (\sim ms) component in addition to the instantaneous electronic response. However, this component was not seen in the case where only one pump light is vertically polarized. The relaxation time of this long-lived component is almost temperature-independent. This behavior is quite different from that of dielectric relaxation data measured by Klink, which follows Arrhenius law.

1. はじめに

CS_2 に代表される様な非等方分子で構成される液体では、各分子が乱雑な方向を向いている。これらの分子の向きは、印加される光の電場の向きに対して一斉に揃うという現象が、光カー効果や四光波混合などの研究により知られている[1][2][3]。一方、固体であるタンタル酸カリウム KTaO_3 に Li をドープした $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ (KLT) においては K サイトを置換する Li の半径が K の半径よりも小さいために格子点から $[1\ 0\ 0]$ 方向に格子定数の $1/4$ ほどずれた位置に平衡位置を持つこと[4]によりダイポールを生じさせ、それらは等価な 6 方向を熱的な揺らぎにより動き回っている。

もしこれらのダイポールの向きを CS_2 分子の配向と同じように光で制御できればこ

の物質の誘電性を光で制御できる可能性がある。その可能性を探るために本研究では四光波混合でダイポールの配向を制御できるかを調べる。そのような配向効果が確認できれば、低温において KLT の誘電緩和は Arrhenius 則に従い、温度とともにその緩和周波数は大きく減少するため[5]、顕著な温度依存性を示すことが予想される。

2. 実験方法

本実験では、試料として $(1\ 0\ 0)$ 面でカットした寸法 $5.5 \times 12.0 \times 1.0\ \text{mm}^3$ の単結晶の $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ ($x=0.03$ (KLT-3%))を用いた。この試料で実際に LCR メーターで $100\text{Hz} \sim 1\text{Mz}$ で誘電率測定を行ったところブロードで周波数依存する誘電率ピークを示し、低

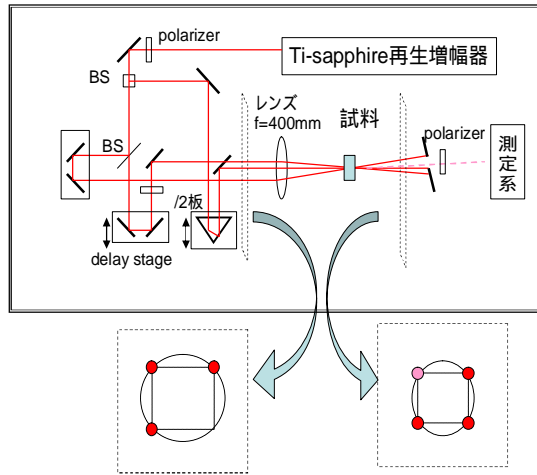


図 1：実験配置

周波数(100Hz)の交流電場に対しては 52K 付近にピーク温度を持つ。

図 1 に四光波混合の実験系を示す。Ti-sapphire 再生増幅器から繰り返し周波数 1kHz で出力されたパルスレーザー光(パルス寿命 150fs、波長 800nm)を、 ω_1 、 ω_2 に分け、Box-CARS 配置で試料の(1 0 0)面に向かって照射させ、四光波混合により新たに発生した同周波数の 4 本目の光 (Four-Wave-Mixing[FWM]シグナル)を単色分光器で 800nm の成分だけを取り出し、光電子増倍管で電流信号に変換した。この信号をボックスカー積分器を通してロックインアンプに入力し、電圧値を計測する。

ω_1 をポンプ光、 ω_2 をプローブ光として使用し、チョッパーを用いてポンプ光 ω_1 を 500Hz に変調し、ロックインアンプのリファレンスにはこの周波数の信号を入力する。

測定は、 ω_2 の光の通る delay stage を動かし、ポンプ光から遅れて到着した時間に対してシグナル強度を観測する。入射する 3 本の光が全て横偏光の場合(HHH 配置)と、ポンプ光 ω_1 を $\lambda/2$ 波長板で縦偏光に変えた場合(VHH 配置)で行い、分光器の前に偏光フィルターを配置し、前者の場合では横偏光の信号を、後者の場合では縦偏光の信号

を検出する。

また、発生した FWM シグナルの時間原点での偏光状態も調べた。

3. 実験結果

KLT で測定を行う前にまず今回の実験系で正確に測定が可能かを調べるために、実際に配向緩和の効果が観測されることが知られている CS_2 での測定結果を示す。 CS_2 は厚さ 1mm の石英セルに入れて測定した。入射光 ω_1 、 ω_2 のエネルギーはそれぞれ 2.4、1.7、2.0 μJ である。図 2 から HHH 配置、V

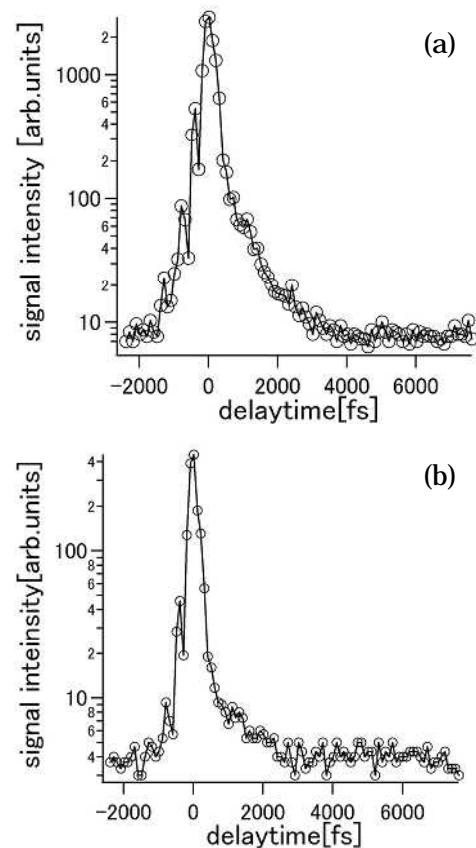


図 2：(a). HHH 配置でのプローブ遅延時間に対する CS_2 による FWM シグナルの強度
(b). VHH 配置でのプローブ遅延時間に対する CS_2 による FWM シグナルの強度

HH 配置どちらでも、時間原点付近で光の電場に対する電子の瞬時の応答による緩和の速い成分と、ps 程度で指数関数的に減衰する遅い成分が見られる。瞬時応答成分を取り除いてこの遅い成分を指数関数でフィッティングした結果、緩和時間は HHH 配置、VHH 配置でそれぞれ 0.82、0.73ps となった。これは過去に光カー効果の測定から Greene ら(0.95ps)[1]、四光波混合の実験から Chang ら(0.7ps)[2]、Ruhman ら(0.73ps)[3]によって報告された緩和時間との比較から、この成分は分子の配向緩和によるものだと考え、この実験系で CS₂ 分子の配向緩和効果を再現できたことを確認した。

次に KLT での測定結果を図 3 に示す。入射光エネルギー、はそれぞれ 12.5、9.2、

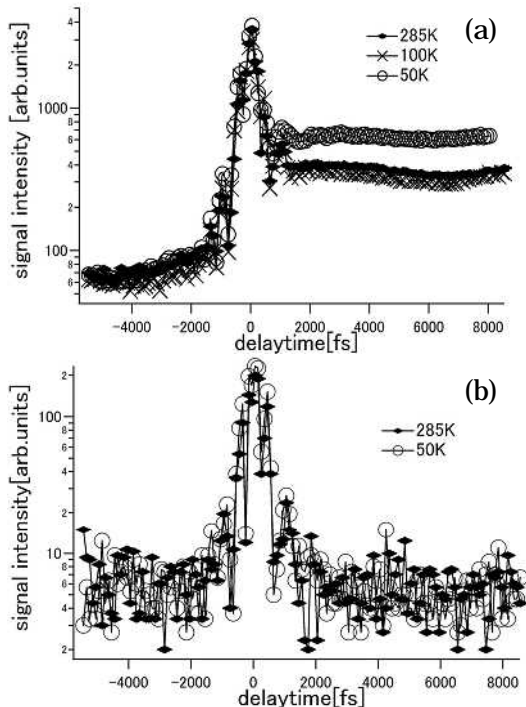


図 3 : (a). HHH 配置でのプローブ遅延時間に対する KLT による FWM シグナルの強度
(b). VHH 配置でのプローブ遅延時間に対する KLT による FWM シグナルの強度

10.5 μJ である。HHH 配置では瞬時応答成分の他に長時間減衰しない成分が現れる。これは常温付近(285K)でも誘電率ピーク温度付近(50K)でも見られ、この実験系で可能なプローブ光の最大遅延時間 130ps に対しても減衰せずに残り続けていた。しかし、同じ入射光エネルギーでの VHH 配置における測定結果からはそのような長寿命の成分は確認されず、瞬時応答の成分しか見られない。

図 4 はそれぞれの配置での FWM シグナルの時間原点における偏光依存性を表している。VHH 配置におけるの光(横偏光)の偏光方向を横軸、の光(縦偏光)の偏光方向を縦軸にとっている。分光器の前の偏光フィルターを回転させ、横軸方向から ° 回転した方向のシグナル強度 I を測定し、横軸に $I_x = I \cos$ 、縦軸に $I_y = I \sin$ をプロットする。立方晶では 3 次の非線形感受率テンソルの対称性から HHH 配置なら横偏光、VHH 配置なら縦偏光しか現れないはずである。しかし、VHH 配置において発生した FWM シグナルは、本来有すべき偏光方向から 70° ほどずれている。

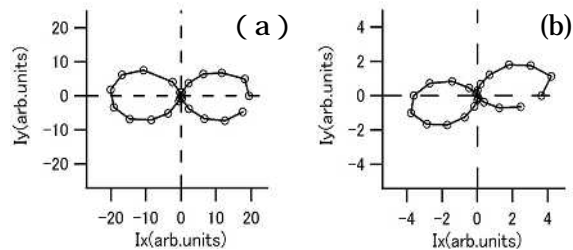


図 4 : (a). HHH 配置における FWM シグナル強度の偏光依存性
(b).VHH 配置における FWM シグナル強度の偏光依存性

4.考察

HHH 成分でのみ見られる長寿命の成分

は、100ps 程度の時間領域では減衰がみられないが、パルスが 1ms 毎に到着していることと、図 3(a)において時間原点より十分負の時間での信号強度は、十分正の時間における信号強度に比べて小さいことから、1ms 程度の時間領域では減衰していることがわかる。この成分が単一の指数関数的な緩和を示すと仮定して緩和時間を見積もると、試料の照射位置に対してばらつきがあるものの、平均の緩和時間は 285K, 100K, 50K でそれぞれ 0.80, 0.98, 0.54 ms となり、広い温度領域で 1ms 程度のオーダーであった。しかし Klink らによる KLT-2.6% での誘電緩和の測定データから [1]、誘電緩和の緩和時間は 60K で約 0.3ms、70K で約 6 μ s であり、温度が上がるとさらに短くなることが指摘されており、FWM シグナルの長寿命成分の緩和時間とその温度に対する振る舞いは全く異なる。したがってこの長寿命の成分はダイポールの配向による応答を示しているのではないと推測される。

また、この長寿命成分は HHH 配置でのみしか見られないことから、フォトリフレクティブ効果によるものである可能性が指摘される。しかし、片山らは KTaO_3 での発光減衰の測定より、光励起キャリアの寿命は 40K 以上では Arrhenius 則に従い、温度 50K では ms オーダーであるが 100K では 1 μ s 程度にまで変化することを報告しており [7]、PR 効果も同様に大きな温度依存性を持つものと思われる。

この長寿命成分の原因を明らかにするには入射光の入射角度に対する依存性や、入射光パワーによる依存性などを調べることが、プローブに cw レーザーを用いてシグナルの時間波形をもっと長い時間領域で観測

するなどによる緩和時間の正確な特定と共に必要になってくる。

5. まとめと今後

KLT 中の Li ドープにより生じるダイポールの配向を光の電場の向きに揃えることのできるかを検証するために、fs パルスレーザーを用いて時間分解四光波混合の測定を行ったところ、KLT 中のダイポールの配向が揃うことを示すような効果は観測できなかったが、HHH 配置でのみでしか現れない長寿命の成分と、発生する FWM シグナルの特異な偏光依存性を観測した。

今後、考察で述べた様な測定により、この長寿命成分の起源を調べていく。また、得られた偏光依存性のデータに関しても、より高次の非線形効果や強い光の照射による対称性が破れるなどのさまざまな可能性を考慮し、実験結果をうまく記述できるような仮説をたてて検証していきたい。

参考文献

- [1] B. I. Greene, and R. C. Farrow, Chem. Phys. Lett. **98** 273 (1983)
- [2] Y. J. Chang, P. Cong, and J. D. Simon, J. Phys. Chem. **95** 7857 (1995)
- [3] S. Ruhman, Leah R. Williams, Alan G. Jory, Bern Kohler, and Keith A. Nelson, J. Phys. Chem. **91** 2237 (1987)
- [4] Y. Yacoby, Solid St Commun. **12** 715 (1974)
- [5] J. J. van der Klink, D. Rytz, F. Borsa, and U. T. Höchli, Phys. Rev. B **27** 89 (1983)
- [6] R. W. Boyd, *NONLINEAR OPTICS* (Academic Press, 2003)
- [7] I. Katayama, and K. Tanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **75** 064713 (2006)