

金属 Ti 単結晶における異方的高次高調波発生

高階君佳^A、岸岡あかり^A、内田健人^B、松永哲也^{C,D}、
首藤健一^A、玉置亮^A、武田淳^A、田中耕一郎^B、片山郁文^A、
横浜国立大学大学院理工学府数物・電子情報系理工学専攻^A、
京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻^B、
物質・材料研究機構(NIMS)^C、
東京大学大学院新領域創成科学研究科^D

Anisotropic high harmonic generation in hexagonal titanium single crystal

K. Takashina^A, A. Kishioka^A, K. Uchida^B, T. Matsunaga^{C,D},
K. Shudo^A, R. Tamaki^A, J. Takeda^A, K. Tanaka^B and I. Katayama^A
Department of Physics, Yokohama National University^A
Department of Physics, Kyoto University^B
National Institute for Materials Science^C
Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo^D

Precise control of anisotropic mechanical properties of titanium alloys is indispensable for developing novel high-strength materials. To this end, comprehension of anisotropic electronic properties in titanium is a pivotal issue. Here, we demonstrate that high harmonic generation (HHG) is a powerful spectroscopic tool to evaluate the anisotropic electronic states in titanium alloys. We measured the crystal orientation and the excitation intensity dependence of third- and fifth-order HHG signals in single crystal titanium, and found not only the anisotropic nature but also the orientation-dependent saturation of these signals. The origin of the HHG anisotropy is discussed considering contributions of nonlinear intraband current and interband transitions.

1. はじめに

Ti 系材料は、軽量で、高比強度、高耐食性を有するため、特に航空宇宙機用材料として注目され、世界各国で活発に類縁物質の研究が展開されている。特に Al 等の他元素を添加することで固溶強化を引き起こし、同時に力学特性の異方性[1]が変化することが知られている。このような合金組成による力学特性の制御は、より良い材料を開発するために重要であるが、原子種による異方的な力学特性の変化の起源は未解明であり、材料設計指針は確立されていない。

そこで本研究では、Ti 系材料の力学特性の根源をなす電子状態に着目し、赤外光を用いた高次高調波発生過程[2,3]により、電子状態の異方性を評価する手法を開拓し、力学特性との相関を解明することを目的とした。そのために、まず単結晶 Ti における高次高調波の結晶方位依存性を測定し、電子状態の異方性と高調波強度との相関を解明した。更に、高調波発生過程の起源を解明するために、バンド内電流モデル[4]を Ti 単結晶に適用し、実験結果と比較することで、バンド内電流・バンド間分極の寄与を検討した。

2. 実験手法

実験では、中赤外線フェムト秒レーザー（波長 4.8 μm 、パルス幅 \sim 100 fs、尖頭値 0.57 TW/cm^2 ）を用いた。中赤外光は反射対物ミラーを用いて試料に集光し、発生した 3 次高調波（1600 nm）及び 5 次高調波（960 nm）強度を測定した。試料は、鏡面研磨した Ti の多結晶を用いた。同試料には大きさ 50 μm 程度の単結晶ドメインが多数存在しており、その結晶方位を電子線後方散乱回折（EBSD）法によって柱面（ac 面）が存在するドメインを特定した上で、単一ドメインからの高調波を測定した（Fig. 1）。以上の条件下で、中赤外光の偏光方向を結晶に対して変えた時の高調波の結晶方位依存性、および励起強度依存性を測定した。

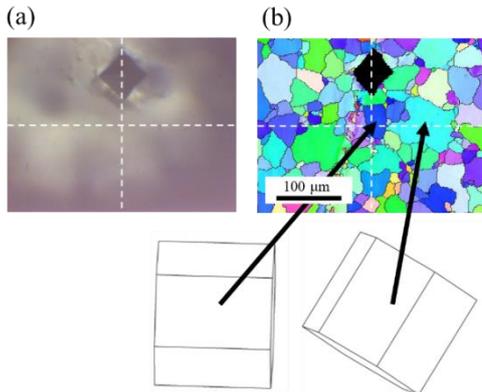


Fig. 1 (a) Ti 多結晶試料の顕微鏡画像。(b) 電子線後方散乱回折法により作成した試料の結晶方位マップ

3. モデル計算

モデル計算では、Ti においてフェルミ面近傍に存在する 4 つの 3 次元バンド構造（Fig. 2）を用いて、電場を印加した際に生じるバンド内電流モデルを構築し、高調波の結晶方位依存性および励起強度依存性の計算を行った。ここでは、モデル計算を解析的に行うため、Fig. 2 のバンド構造に対し、フーリエ級数展開した式(1)による近似を行った。

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^n A_i \cos(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{k}) \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{k} は波数、 \mathbf{a}_i は格子ベクトルである。格子ベクトルは距離 2.5 nm 以下の点を取った。このとき、バンド内を運動する電子の群速度はディラック定数 \hbar を用いて、

$$\mathbf{v}_g(\mathbf{k}) = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (2)$$

となり、バンド内電流はフェルミ分布関数 $f(E)$ を用いて、

$$\mathbf{j}_{ra}(\mathbf{k}) = 2e \int_{BZ} d\mathbf{k} [f(E(\mathbf{k} + d\mathbf{k})) - f(E(\mathbf{k}))] \mathbf{v}_g(\mathbf{k}) \quad (3)$$

となる。ここで、散乱による抵抗 Γ は、顕微 FTIR 法によって測定した単結晶 Ti の反射率（Fig. 3）に対し、Drude-Lorenz model の誘電関数

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} + \sum_{i=1}^2 \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\Gamma_i} \quad (4)$$

を用いたフィッティングによって $\Gamma = 2.0 \times 10^{13} [\text{s}^{-1}]$ と十分小さいことが確かめられたため無視できる。このとき、電場 $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}_0 \cos(\omega t)$ で駆動し、電子が波数空間で距離 $d\mathbf{k}(t)$ だけバンド内を振動する際の運動方程式は、電荷素量 e を用いて、

$$\hbar \frac{d}{dt} \mathbf{k}(t) = -e\mathbf{F}(t) \quad (5)$$

と書け、

$$d\mathbf{k}(t) = -\frac{e\mathbf{F}_0}{\hbar\omega} \sin(\omega t) \quad (6)$$

となる。以上から、電場駆動によって電子が波数空間を移動する距離は、ブリルアンゾーンにおいて Γ 点と K 点の距離を 100% としたとき、実験条件における最小励起強度（0.03 TW/cm^2 ）では 5% 程度、最大励起強度（0.57 TW/cm^2 ）では 15% 程度まで平行移動しているとした。

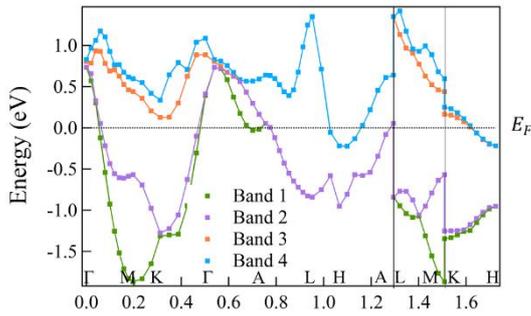


Fig. 2 第一原理計算によって求められた Ti のフェルミ面近傍に存在する4つの3次元バンド構造

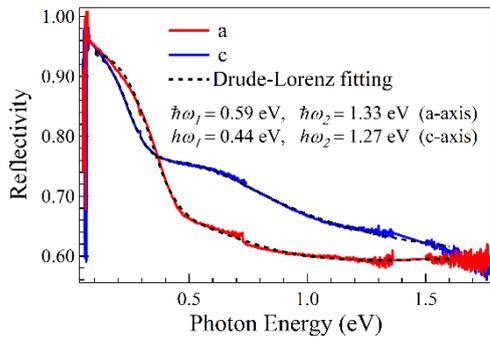


Fig. 3 顕微 FTIR 法により測定した単結晶 Ti の反射率。赤が a 軸方向、青が c 軸方向の反射率である。点線は Drude-Lorentz model によるフィッティング

4. 結果および考察

Fig. 4 に Ti の 3 次及び 5 次高調波の結晶方位依存性の実験結果と数値計算結果を示す。実験では、3 次、5 次高調波ともに明確な異方性が観測され、特に 3 次では 90 度方向(c 軸方向)、5 次では 60 度方向に強い高調波が観測された。これらの異方性は、Ti の異方的なバンド構造や結合状態密度を反映していると考えられる。一方、バンド内電流に基づく数値計算では、3 次において 90 度方向(c 軸方向)に強い高調波が得られるという実験で観測された異方性を定性的に再現することができたが、5 次においては、60 度方向の強い高調波は得られなかつ

た。次に、Fig. 5 に 3 次及び 5 次高調波の励起強度依存性の実験結果と数値計算結果を示す。実験結果では、励起強度が 3 次で 0.03 TW/cm² 以上、5 次で 0.3 TW/cm² 以上の領域において、黒実線で示される 3 乗及び 5 乗の傾きから外れる飽和傾向が観測された。一方、数値計算では、実験条件における励起強度の変化範囲に対応して、電子分布を波数空間で平行移動させたが、広い強度範囲で 3 乗及び 5 乗の傾きに沿い、実験で観測された強い飽和傾向は得られなかった。以上から、結晶方位依存性と励起強度依存性のどちらにおいても、バンド内電流モデルによる数値計算では実験結果を完全に再現できないことが明らかとなった。このことから、Ti における高調波の異方性の起源には、バンド内電流に加え、バンド間遷移の寄与があると考えられる。

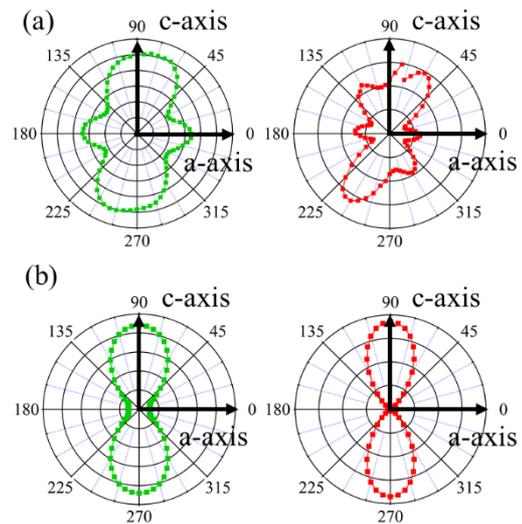


Fig. 4 単結晶 Ti における 3 次(緑)及び 5 次(赤)高調波の結晶方位依存性。(a) 実験結果 (b) バンド内電流モデルによる数値計算結果。数値計算では、実験条件と同様に電場強度が 0.57 TW/cm²、すなわち電子分布が電場駆動によりブリルアンゾーンの 15%まで平行移動しているとした

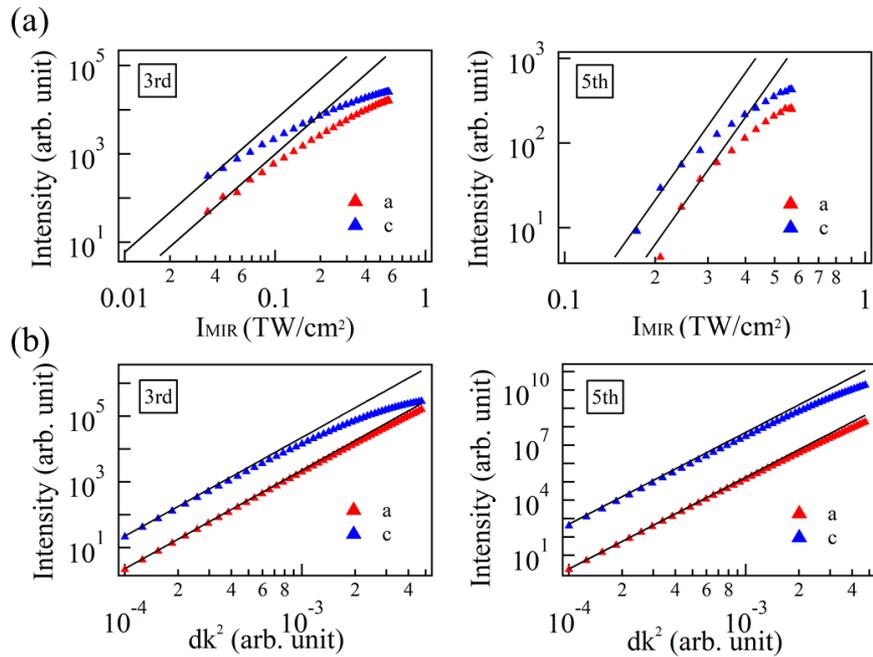


Fig. 5 単結晶 Ti における 3 次及び 5 次高調波強度の励起強度依存性。(a) 実験結果 (b) バンド内電流モデルによる数値計算結果。赤が a 軸方向、青が c 軸方向の高調波強度である。黒実線は励起光強度の 3 乗及び 5 乗を示している。数値計算結果の横軸は、波数空間における電子分布の移動距離 dk の 2 乗である。数値計算では、電子分布を波数空間において 5~35%まで平行移動させた結果を示している

5. まとめ

本研究では、赤外光を用いた高調波発生過程により、単結晶 Ti における電子状態の異方性を計測した。観測された高調波は、非摂動的な振る舞いを示し、結晶方位に依存した異方性が見られた。また、Ti における高調波発生の起源の一つとして考えられるバンド内電流モデルの数値計算を行い、高調波の異方性の起源としてバンド内電流の寄与を評価した。数値計算の結果、実験に用いた励起強度の範囲では、Ti における高調波の異方性の起源が、バンド内電流に加え、バンド間遷移も寄与する可能性が示唆された。これらの結果は、本手法が金属における電子状態の異方性評価に有用であることを示している。

参考文献

- [1] J. C. Williams, R. G. Baggerly, and N. E. Paton, *Metall. Mater. Trans. A* **33**, 837 (2002).
- [2] S. Ghimire and D. A. Reis, *Nat. Phys.* **15**, 10 (2019).
- [3] F. Langer, M. Hohenleutner, U. Huttner, S. W. Koch, M. Kira, and R. Huber, *Nat. Photon.* **11**, 227 (2017).
- [4] A. Korobenko, S. Saha, A. T. K. Godfrey, M. Gertsyov, A. Yu. Naumov, D. M. Villeneuve, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, and P. B. Corkum, *Nat Commun.* **12**, 4981 (2021).