

Weyl 半金属 Td-WTe₂ の光誘起構造相転移における 時間分解高次高調波分光

繁岡 優, 内田 健人, 森本 克己, 田中 耕一郎
京大院理

Time-resolved high harmonic generation spectroscopy for photo-induced structural phase transition in Weyl semimetal Td-WTe₂

Y. Shigeoka, K. Uchida, K. Morimoto and K. Tanaka
Department of Physics, Kyoto University.

A light-induced topological phase transition has been experimentally reported in a type II Weyl semimetal Td-WTe₂. High-order harmonic spectroscopy is expected to be an ultrafast probe of electronic systems in solids and may elucidate the ultrafast changes in electronic states during photoinduced phase transitions. In this study, the electronic state changes induced by near-infrared light irradiation are observed using third harmonic generation. The dynamics of the third harmonic generation shows anisotropic behavior, which is different from that of transient reflectometry. This result suggests that an anisotropic change in the electronic state, which cannot be extracted by linear optical response, occurs in the initial stage of the photoinduced phase transition.

1. はじめに

WTe₂ は遷移金属ダイカルコゲナイドの一種であり、積層の仕方によっていくつかの相を持つ。このうち室温で安定な Td 相は、空間反転対称性の破れに起因したワイル点のペアを持つ Type-II ワイル半金属であることが報告されている[1]。

Td-WTe₂ は、光誘起トポロジカル相転移が実験的に報告されている数少ない物質の一つである[2-7]。Td-WTe₂ に光を照射すると、層間を剪断する方向に変位が生じ 1T' 相へと構造相転移し、空間反転対称性を回復する。Td 相から 1T' 相への構造相転移は、系の空間反転対称性の回復に伴ってワイル点を消失するため、トポロジカル相転移でもある。以上のような相転移を引き起こす剪断変位は、高強度テラヘルツ光電場[2]や近赤外光[3-7]などで誘起でき、それぞれ電子線回折[2,3]や時間分解 ARPES[4]、過渡反射率測定[5-7]など様々な手法で研究されてきた。光誘起相転移のようなピコ秒程度の超高速な時間スケールで起こる物質のトポロジカルな性質の変化を理解するためには、超高速な時間スケールで起こる電子系の変化を理解する必要があるが、特に相転移の初期過程における電子構造の変化は未だに理解されていない。

固体電子系の超高速なプローブ手法として、高次高調波発生が近年注目されている

[8]。Ghimire らによって ZnO での高次高調波発生が報告されて以降[9]、他の様々な物質で高次高調波が観測された。非摂動論的な非線形光学現象である固体の高調波発生は、電子バンドの非線形性に起因し、固体の電子構造の情報を強く反映している。この特性を利用して、線形応答の変化からは取り出すことが難しい電子ダイナミクスを、時間分解高次高調波発生により明らかにできる可能性がある。

そこで本研究では、Td-WTe₂ の近赤外光誘起相転移における電子ダイナミクスの解明を目指し、3 次高調波をプローブとしたポンププローブ測定を行った。特に、Td-WTe₂ の ab 面内異方性に着目し、3 次高調波強度の駆動光偏光依存性を調べ、光誘起相転移に伴う異方的な電子ダイナミクスを見出した。

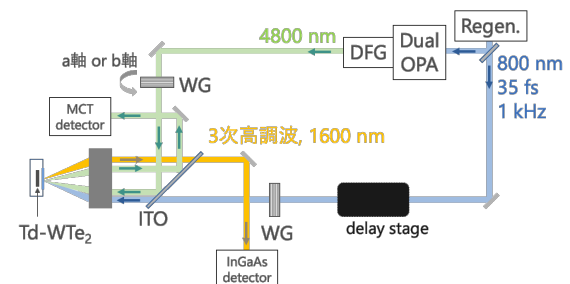


図1 実験系の概略図。Regen.: Ti: Sapphire 再生増幅器, OPA: 光パラメトリック増幅機, WG: ワイヤグリッド偏光子, ITO: 酸化インジウムスズ。ITO は近赤外光を透過し、中赤外光を反射する。

2. 試料・実験方法

試料は、機械剥離法によって作成した薄膜 Td-WTe₂ を SiO₂ 基板上に転写して実験に用いた。Td-WTe₂ の大気中での酸化を防ぐため [10]、剥離作業は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行い、真空かつ室温の条件で保管及び実験を行った。

図 1 に実験系の概念図を示す。レーザー光源として Ti: Sapphire 再生増幅器 (パルス幅: 35 fs, 中心波長: 800 nm, 繰り返し周波数: 1 kHz, パルスエネルギー: 7 mJ) を用いた。光源からの光を 2 つに分割し、一方は光誘起構造相転移を引き起こすポンプ光とし、もう一方は 3 次高調波を誘起する駆動光とするため光パラメトリック増幅器及び差周波発生過程を利用して中赤外光(4800 nm)に変換した。ポンプ光と遅延時間 τ をつけた駆動光を対物レンズにより真空チャンバーに設置された試料に入射し、試料からの反射光と 3 次高調波を MCT 検出器と InGaAs CCD 分光器を用いてそれぞれ測定した。ポンプ光パルスエネルギー密度は 1 mJ/cm² 以上であり、構造相転移するために必要な剪断変位を十

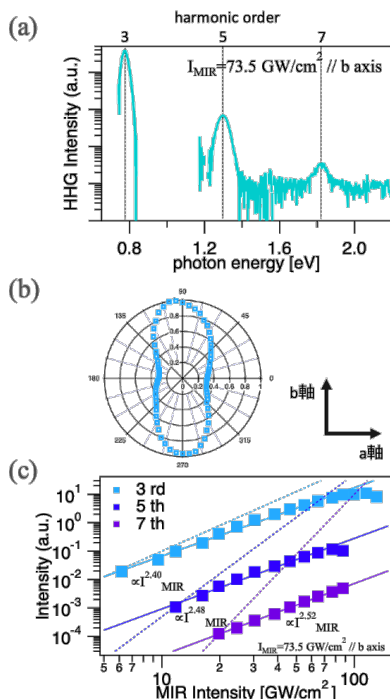


図 2 (a) Td-WTe₂ の高調波スペクトル。駆動光は b 軸偏光で強度は $I_{MIR} = 73.5 \text{ GW/cm}^2$ 。 (b) Td-WTe₂ の 3 次高調波の駆動光の偏光依存性。0 度, 90 度はそれぞれ結晶軸の a 軸, b 軸に対応する。 $I_{MIR} = 42.5 \text{ GW/cm}^2$ 。 (c) 高次高調波の強度依存性。実線は I^p によるフィッティングを示し、波線は摂動論的な振る舞い(3 乗, 5 乗, 7 乗)を示す。

分に誘起できる [3]。ポンププローブ測定に用いた駆動光強度は 42.5 GW/cm² であり、後述の様に非摂動論的な強度領域にある。尚、光誘起相転移を誘起するポンプ光はパルスエネルギーが、高次高調波の駆動光はパルス尖頭値が重要となるため、以上のような単位を用いている。以下、ポンプ光のパルスエネルギー密度を励起密度とする。

また、ポンプ光と駆動光の偏光をワイヤグリッド偏光子によってそれぞれ制御した。ポンプ光の偏光方向は Td-WTe₂ の a 軸に平行な方向(a 軸偏光)に固定した。駆動光は a 軸偏光または b 軸偏光に固定し発生する 3 次高調波をそれぞれ測定した。

3. 実験結果と考察

図 2 (a)に駆動光強度 73.5 GW/cm² で測定した高次高調波スペクトルを示す。7 次までの奇数次高調波が観測され、偶数次高調波は観測されなかった。Td-WTe₂ の結晶対称性は C_{2v} に属す。C_{2v} は空間反転対称性を破るが、c 軸方向に 2 回回転軸(C₂)を持ち、ab 面内に平行な電場に対しては面内の空間反転対称性により偶数次の高調波が禁制となる [11]。また、十分薄膜では対称性が C_s に低下し、ab 面内の反転対称性が失われることで偶数次高調波が観測されるという報告があるが [2,7]、本実験で使用した試料では偶数次高調波は観測されなかった。図 2 (b)は Td-WTe₂ における 3 次高調波強度の駆動光偏光方位依存性である。b 軸偏光における 3 次高調波強度は、a 軸偏光に比べて大きく、方位依存性は a 軸と b 軸をそれぞれ短軸、長軸とした楕円のような形状をしている。図 2 (c)は高次高調波の駆動光強度依存性であり、3 次か

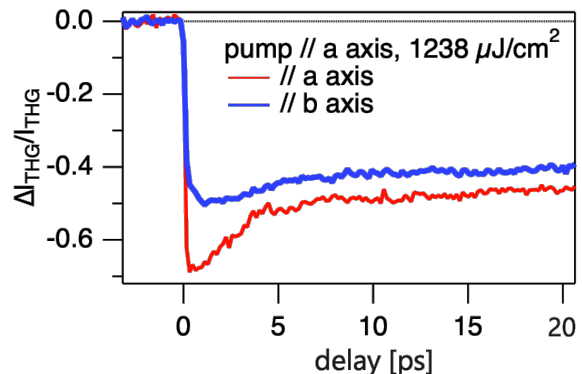


図 3 近赤外光励起下の過渡 3 次高調波強度変化。赤は a 軸偏光に青は b 軸偏光の測定結果。駆動光強度 $I_{MIR} = 42.5 \text{ GW/cm}^2$ 。励起密度は 1238 $\mu\text{J/cm}^2$ 、ポンプ光の偏光は a 軸偏光。

ら 7 次の高調波は非摂動論的な強度依存性を示した。以下のポンププローブ測定における駆動光強度は 42.5 GW/cm^2 であり、非摂動論的な強度領域にある。

図 3 は光励起による 3 次高調波強度の変化を光励起前の 3 次高調波強度で規格化し、ポンプ光に対する駆動光の遅延時間 τ に対してプロットしたものである。駆動光が a 軸偏光と b 軸偏光のどちらの結果も近赤外光励起直後に 3 次高調波強度が急速に減少し、10 ps 程度経過すると 40~50 %程度減少した準安定な状態をとる様子が観測された。一方、励起直後から準安定状態へと緩和する振る舞いは駆動光の偏光によって異なる挙動が見られる。a 軸偏光では、励起直後に急激に 70 %程度減少した後、すぐさま指数関数的に回復し始め、50 %程度減少した準安定状態に緩和する。一方、b 軸偏光では、励起直後の急激な減少の後、a 軸に比べてやや遅れて最小値を取った後緩やかに回復し、40 %程度減少した準安定状態に緩和する。

駆動光偏光に依存した振る舞いの詳細を調べるため、3 次高調波強度変化のポンプ光励起密度依存性を測定した。図 4 (a)と(c)はそれぞれ駆動光が a 軸偏光と b 軸偏光の場合の測定結果である。また、(b)、(d)は同条件で測定した過渡的な駆動光反射率変化の測定結果である。駆動光の偏光に依らず、3 次高調波強度及び反射率の変化量は、励起直後と準安定状態の両方で励起密度とともに増加する。励起密度依存性は早い時間領域においては $\sim 400 \mu\text{J/cm}^2$ で飽和し、準安定状態における変化量は $\sim 1000 \mu\text{J/cm}^2$ で閾値的な振

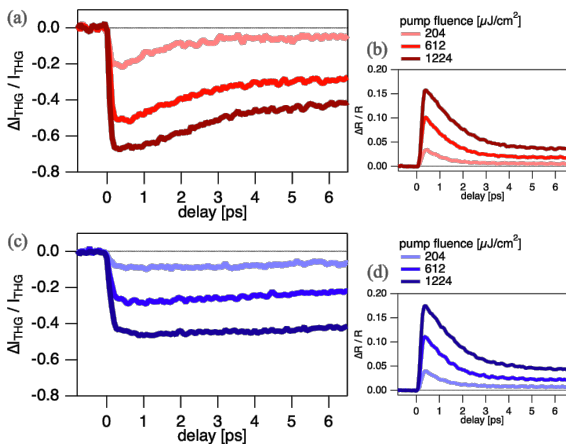


図 4 (a), (c) 近赤外光励起した際の遅延時間に対する過渡 3 次高調波強度変化の励起密度依存性。(b), (d) 同条件で測定した駆動光の過渡反射率変化の励起密度依存性。

る舞いが見られた。以上のような励起密度依存性は過渡 3 次高調波強度と過渡反射率に共通して見られた。励起直後の過渡反射率変化の飽和は過渡近赤外反射率の実験などでも観測されている[6]。また、準安定状態における変化量の励起密度に対する閾値的な振る舞いは電子線回折などで報告されており、励起密度依存性における閾値は試料の厚さによって異なる[3]。

近赤外光励起による過渡的な 3 次高調波強度減少の原因として、ポンプ光による非線形光学応答の変化の他に、ポンプ光照射による試料内部での駆動光電場の減少が考えられる。実際、図 4 (b),(d) に示したように、近赤外光励起によって駆動光の反射率は過渡的に増加し、試料表面の光電場強度は小さくなる。そこで、この効果の 3 次高調波の強度変化を見積もった。実験で使用した試料における高調波の駆動光強度依存性の測定結果(図 2(c))を用いると、駆動光強度減少による 3 次高調波強度の時間変化 $I_{THG}(\tau)$ は反射率の時間変化 $R(\tau)$ を用いて $I_{THG} \propto |1 - R(\tau)|^{2.4}$ と近似的に書ける。よって、相対的な 3 次高調波の強度変化は光励起前の反射率 R_0 を用いて

$$\frac{\Delta I_{THG}}{I_{THG}} = \left| \frac{1 - R(\tau)}{1 - R_0} \right|^{2.4} - 1 \quad (1)$$

と書ける。

図 5 は a 軸偏光による 3 次高調波プローブの実験結果と式(1)から計算した 3 次高調波強度の変化をプロットしたものである。観測された近赤外光励起による 3 次高調波強度の変化は、反射率増加による試料表面の入射電場強度の変化からは説明出来ないほど大きい。よって、この大きな 3 次高調波強度

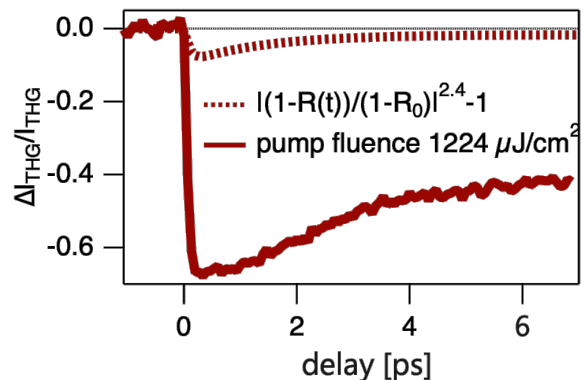


図 5 観測された過渡 3 次高調波強度変化と過渡反射率測定の結果から計算された 3 次高調波強度変化。駆動光偏光は a 軸に平行な方向であり、励起密度は $1224 \mu\text{J/cm}^2$ 、ポンプ偏光は a 軸偏光。

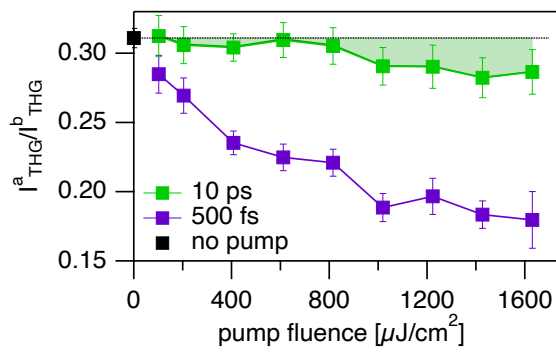


図6 駆動光偏光が a 軸偏光, b 軸偏光における 3 次高調波強度比 $I^a_{\text{THG}}/I^b_{\text{THG}}$ の励起密度依存性. ポンプ光に対する駆動光の遅延時間は 500 fs と 10 ps.

変化は、近赤外光励起による非線形応答の変化が主要な寄与であり、3 次高調波に寄与する電子系の駆動の様子が光励起によって変化した結果を反映していると考えられる。

また、近赤外光励起による過渡的な反射率増加は、様々な光子エネルギーで観測されており [5-7]、特に励起直後の急激な反射率増加は、キャリア励起による吸収飽和として理解される。一方、3 次高調波の時間変化は駆動光偏光に依存した複雑な振る舞いを示し、単純なキャリア緩和のダイナミクスでは説明出来ない。特に、励起直後の異方的な振る舞いは反射率変化には見られない特徴であり、線形応答の変化には現れない電子状態の変化が 3 次高調波によって観測された可能性を示唆する。

励起直後の過渡的な 3 次高調波強度変化の駆動光偏光依存性をより詳細に調べるため、遅延時間を励起直後の 500 fs と準安定な状態にある 10 ps に固定して 3 次高調波強度を測定した。励起直後の異方的な変化を考察するために、駆動光偏光が a 軸偏光と b 軸偏光の場合の 3 次高調波強度比 $I^a_{\text{THG}}/I^b_{\text{THG}}$ を図 6 に示す。励起直後 500 fs では 3 次高調波強度の異方性が大きく変化し、その変化量は $\sim 400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ で飽和する。一方、10 ps 後の準安定状態では 3 次高調波の異方性的変化はほとんど見られなくなるが、 $\sim 1000 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上の高密度励起では準安定状態でも僅かに異方性が大きくなる。Ji らによる時間分解電子線回折の報告 [3] によれば、光励起によって引き起こされる剪断変位の大きさは励起密度に伴って増加し、その励起密度依存性は閾値的な振る舞いを見せる。高密度励起において準安定状態にも 3 次高調波の異方性が

見られたのは、高密度励起で剪断変位が促進されることで結晶構造が変化し、その結果として現れた電子状態の異方的な変化が 3 次高調波に影響したと考えられる。

4. まとめ

Td-WTe₂ の光誘起構造相転移における超高速な電子状態の変化を観測するため、3 次高調波をプローブとして用いたポンププローブ測定及び過渡反射率測定を行った。結果、駆動光偏光依存性及び励起密度依存性に過渡反射率測定には見られない異方的なダイナミクスが見られた。特に、励起直後に異方性が大きくなる過渡的な状態を経由して準安定状態に緩和する様子が明瞭に観測された。この結果は、線形応答の変化では取り出せない電子状態の変化が、高次高調波により観測できる可能性を示唆する。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21H05017 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] A. A. Soluyanov *et al.*, *Nature* **527**, 495 (2015).
- [2] E. J. Sie *et al.*, *Nature* **565**, 61 (2019).
- [3] S. Ji *et al.*, *ACS Nano* **15**, 8826 (2021).
- [4] P. Hein *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, (2020).
- [5] D. Soranzio *et al.*, *Phys. Rev. Res.* **1**, 032033 (2019).
- [6] D. Soranzio *et al.*, *Npj 2D Mater. Appl.* **6**, 1 (2022).
- [7] E. Druke *et al.*, *Phys. Rev. B* **104**, 064304 (2021).
- [8] M. R. Bionta *et al.*, *Phys. Rev. Res.* **3**, 023250 (2021).
- [9] S. Ghimire *et al.*, *Nat. Phys.* **7**, 138 (2011).
- [10] F. Ye *et al.*, *Small* **12**, 5802 (2016).
- [11] Y. R. Shen, *The principle of nonlinear optics*, John Wiley, (1984).