

電子強誘電体 LuFe_2O_4 における分極異方性の超高速制御

東北大院理^A, 東工大理学院^B, 岡山大院自然^C, 量研機構^D

水上龍星^A, 鶴岡稜平^A, 伊藤弘毅^A, 川上洋平^A, 干洪武^B, 腰原伸也^B,
沖本洋一^B, 井上直希^C, 西田銀一^C, 池田直^C, 藤原孝将^D, 岩井伸一郎^A

Ultrafast control of polarization anisotropy in electronic Ferroelectric LuFe_2O_4

Tohoku Univ.^A, Tokyo Tech.^B, Okayama Univ.^C, QST^D

R. Minakami^A, R. Tsuruoka^A, H. Itoh^A, Y. Kawakami^A, H. Yu^B, S. Koshihara^B,
Y. Okimoto^B, N. Inoue^C, G. Nisida^C, N. Ikeda^C, K. Fujiwara^D, and S. Iwai^A

Electronic ferroelectrics attract much attention because of their possible ultrafast and large responses which are attributed to electronic origins. We have demonstrated ultrafast anisotropy changes of ferroelectric polarization in a typical electronic ferroelectric LuFe_2O_4 . Under the strong terahertz (THz) electric field of 250 kV/cm, ca. 135 % increase of second harmonic generation (SHG) is realized. That is 10~100 times larger than those in other ferroelectrics for ~100 kV/cm class THz field application. Time dependent change of the SHG anisotropy during the THz field application shows ultrafast modulation of the polarization orientation.

1. はじめに

電子強誘電体は、電子間のクーロン反発を起源として空間反転対称性が破れた物質である。従来型（変位型や秩序無秩序型）と異なり、大きな構造変化を伴わない巨視的な電荷の偏りが、強誘電転移の主要因となっている。このことは、外部電場に対する分極の応答が超高速かつ巨大であることを予感させる。本研究では、代表的な電子強誘電体の候補物質として約 20 年に渡り議論され続けてきた層状鉄酸化物 RFe_2O_4 ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$) に注目する [1]。

RFe_2O_4 (図 1(a)左)は、鉄からなる Fe-O 層と希土類からなる R-O 層が c 軸方向に積層した構造を有し、Fe-O 層では三角格子面が二枚重なっていることから W-layer と呼ばれている (図 1(a)右)。鉄

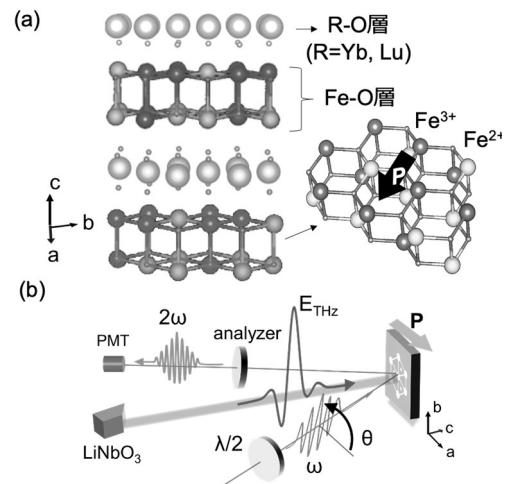


図 1 : (a) RFe_2O_4 の結晶構造、(b) 実験配置の模式図

イオンの平均価数は 2.5 価だが、電子間クーロン反発が強いため転移温度 (~ 330 K) 以下では 2 価と 3 価の鉄イオンが W-layer 内で整列し、3 倍周期の電荷秩序を形成する [2]。ごく最近、第二高

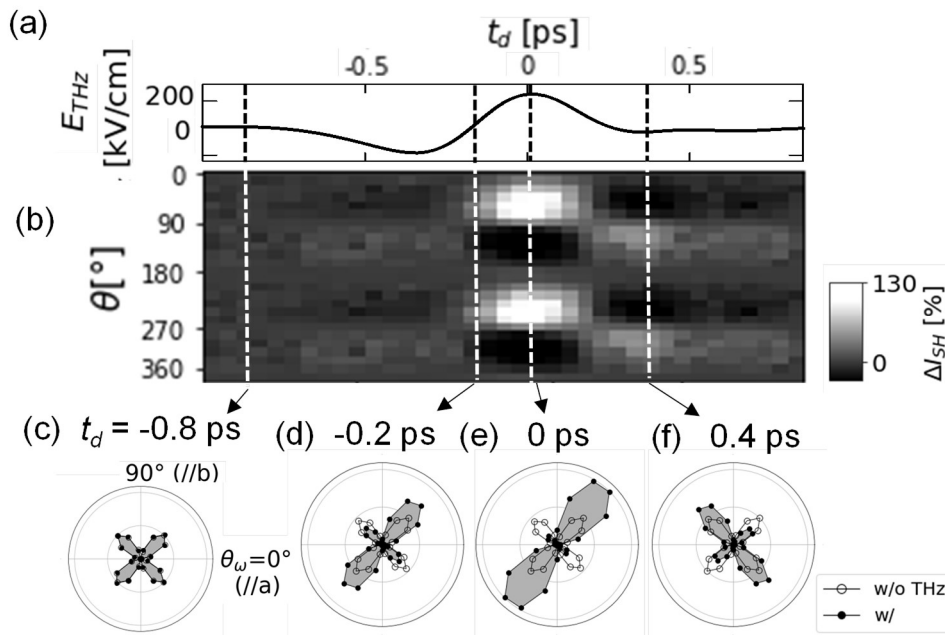


図 2 : (a)励起光として用いた THz 電場の時間波形、(b) ΔI_{SH} の時間発展と基本波偏光依存性を示した 2D プロット、(c)~(f)ある時刻での I_{SH} 偏光依存性の極座標プロット

調波発生(SHG)の測定により、この電荷秩序が強誘電分極を形成することが明らかになった。さらにその異方性測定により、点群は Cm に属し、 ac 面内に分極を持つことも分かっている [3, 4]。強誘電分極のダイナミクスとしては、近赤外光による励起が、分極方向の変化を生じることが、近赤外光励起-SHG プローブ測定により明らかにされた [5]。

一方、最近、電子強誘電体を含む強誘電体において、 >100 kV/cm のいわゆる高強度テラヘルツ (THz) 光による分極応答が精力的に調べられている [6-8]。この実験手法では、バンド間励起によるキャリアの生成や熱の発生を伴わない、より直接的な分極の高速制御が期待できる。本研究では、電子強誘電体 $LuFe_2O_4$ に対し、THz 電場を励起光とした SHG プローブ測定を行い、方位まで含めた強誘電分極の超高速制御を目指す。

2. 実験手法

本研究では $LuFe_2O_4$ 単結晶の、三角格子面が含まれる ab 面に対し反射配置で高強度 THz 電場励起-SHG プローブ測定を行った (図 1(b))。波面傾斜パルスによりニオブ酸リチウムで発生させた THz 電場をポンプ光とし、電場を b 軸に平行 ($E_{THz} \parallel b$) に印加した。プローブ光として波長 800 nm (幅 25 フェムト秒) の直線偏光パルスを入射し、強誘電分極によって生じた SHG (400 nm) の強度 ($I_{SH} \parallel b$) を光電子増倍管で検出した。基本波偏光角 θ ($\theta = 0^\circ$ が a 軸、 90° が b 軸に対応) に対する I_{SH} の変化を、以降では、「SH の異方性」と呼ぶ。

3. 実験結果と考察

3.1. 実験結果

図 2 (a) に THz 電場波形を、(b) に SH の異方性の時間変化を示した 2D プロット (横軸が遅延時間、縦軸が θ) を示す。グレー

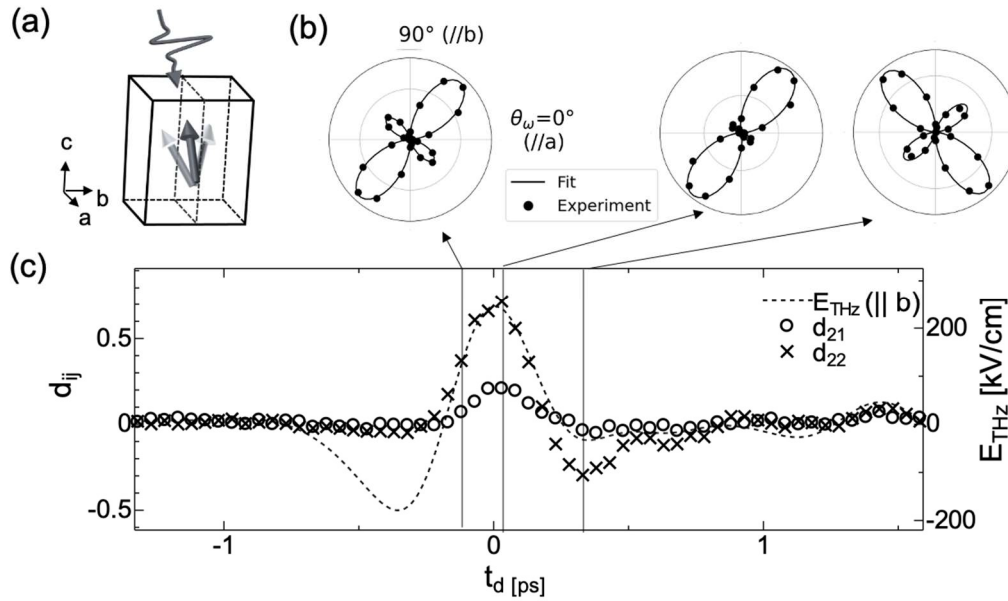


図 3 : (a)それぞれの時刻での、実験結果(黒丸)とフィッティング結果(黒線)。(b)強誘電分極が b 軸方向に揺れる様子を表した模式図。(c)テンソル成分の時間発展。マルが d_{21} 、バツが d_{22} 成分を示している。

スケールで表した変化率は、定常状態における I_{SH} の最大値を基準としている。SH は E_{THz} に伴ってサブピコ秒スケールで増減しており、変化率は+135%から-58%にも及んだ。例えばよく知られた $LiNbO_3$ では 100 kV/cm の電場で SH 変化率は 0.8 % であり [7]、他の物質でも数%から数 10 % の変化率であることと比較すると [6, 8]、 $LuFe_2O_4$ において観測された SHG の強度変化は際立って (10 倍~100 倍) 大きい。

次に、SHG の異方性が、どのように時間発展するのかを見てみよう。図 2(c)-(f) に各時刻における SHG の基本波偏光依存性を示す。電場の印加とともに、 $\theta = 45^\circ$ で SHG が増加、 135° では減少し(図 2(d))、その後 E_{THz} のピーク位置($t_d = 0$ ps 近傍)において $\theta = 45^\circ$ の SHG は最大値 ($\theta = 135^\circ$ は最小値)を示す(図 2(e))。その後、 E_{THz} の減少に伴って 45° が減少し、 E_{THz} の符号が負になる $t_d = 0.4$ ps では

135° 方向に増加する(図 2(f))。以上のように、定常状態における SH 異方性(図 2(c))の 4 回回転対称性が、 E_{THz} の印加によって破れている。このことは E_{THz} による強誘電分極の変調が分極の増減だけでなく、その方位まで変化させることを示している。

3.2. 非線形光学テンソルによる SH 異方性の解析

測定した SH の異方性の THz 電場による変化を考察するために、非線形光学テンソル $\chi^{(2)}(d_{ij})$ を用いて解析を行った。先行研究によれば $LuFe_2O_4$ は (基底状態で) ac 面内に分極を持っておりその点群は $Cm(ac$ 面がミラー面)である [3]。この対称性を反映して $\chi^{(2)}$ テンソルは次のように表される。

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$$

分極は $P^{(2\omega)} = \epsilon_0 d_{ij} [E^{(\omega)}]^2$ であるため、b

軸平行で観測される SHG の異方性は d_{26} を使って下記のように書き表せる。

$$I_{SH} \propto \left(P_b^{(2\omega)} \right)^2 = \left(2\epsilon_0 d_{26} \sin \theta \cos \theta \left| E_0^{(\omega)} \right|^2 \right)^2$$

先行研究では、この式で実験結果をフィッティングすることにより定常状態の SH 異方性を再現している [3]。

次に THz 電場印加時の $\chi^{(2)}$ について考える。 $E_{\text{THz}}(\parallel b)$ はミラー面に対して垂直であることから、分極の向きが ac 面内からはずれ、対称性が破れると仮定してみよう (図 3(a))。この時の $\chi^{(2)}$ はすべての成分が許容になるため以下のようにあらわすことができる。

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$$

b 軸方向に観測される二次の分極は新たに d_{21}, d_{22} を加え

$$P_b^{(2\omega)} = \epsilon_0 (2d_{26} E_a^{(\omega)} E_b^{(\omega)} + d_{21} \left[E_a^{(\omega)} \right]^2 + d_{22} \left[E_b^{(\omega)} \right]^2)$$

と表される。

図 3(b) に示すようにこの式を用いて SH の異方性をよく再現することができ、テンソル成分の値を得られる。この解析を全ての遅延時間 (60 測定点) に対して行うことによって求めた $\chi^{(2)}$ の時間発展を、図 3(c) に示す。縦軸は定常状態における d_{26} を 1 としたときのそれぞれの成分の比であり、マルが d_{21} 、バツが d_{22} 成分を表している。

定常状態で 0 である d_{21} および d_{22} が E_{THz} に伴って有限の値を持つことは、Cm 対称性が破れていることを意味している。この

ことは b 軸方向に電場をかけることによって、ac 面内にある強誘電分極が b 軸方向に傾くことを示唆している (図 3(a))。各テンソル成分の大きさは強誘電分極の大きさや方位を詳しく解析する手掛かりになるため、今後より詳しい議論が必要である。

4. まとめ

電子強誘電体 LuFe_2O_4 における高強度 THz 電場誘起 SHG 測定を行った。強誘電分極により発生する SHG は E_{THz} によりサブピコ秒スケールで巨大 (最大変化率 135%) な変化を示す。また、 $\chi^{(2)}$ テンソルを用いた SH 異方性の解析により分極のダイナミクスを明らかにした。すなわち、電場の印加時間とともにテンソル成分は印加電場と同位相で増減し、強誘電分極が垂直にかけられた電場によって、もともと持っていた対称性を破って変調される。

参考文献

- [1] N. Ikeda et al., J. Phys. Soc. Japan 69, 1526 (2000)
- [2] N. Ikeda et al., Nature 436, 1136 (2005)
- [3] K. Fujiwara et al., Sci Rep. 11, 4277 (2021)
- [4] H. Yu et al., Materials 16, 1989 (2023)
- [5] 于ほか, 日本物理学会 2021 年度秋季大会 20aE1-1
- [6] T. Miyamoto et al., Nat. Commun. 4, 1 (2013)
- [7] A. vonHoegen et al., Nature 555, 79 (2018)
- [8] T. Miyamoto et al., Sci. Rep. 8, 15014 (2018)