

論文の内容の要旨

論文題目 Optical Modulation of the Dynamics of Charge-Density Waves

(電荷密度波のダイナミクスにおける光変調)

小川直毅

背景

ランダムなピン止めポテンシャル影響下での周期的弾性体は、非線形散逸多自由度系を形成する。これらの系は外場により駆動される運動の秩序度をパラメータとして分類される solid、creep、slide などの各相間で動的相転移を起こし、そのダイナミクスは広範な分野に跨って興味をもたれている。結晶格子と不整合な CDW を形成する物質の中には、CDW のコヒーレントな並進運動により、大きな非線形伝導を示すものがある。これは結晶中に必在するピン止めポテンシャル（不純物や格子欠陥など）と CDW との相互作用による、creep-slide 動的相転移と考えることが出来る。これまでの動的相転移の研究は外場（駆動力）/温度相図上に限られてきた。

我々は CDW を形成する擬 1 次元物質 $K_{0.3}MoO_3$ において、外場として光を用いることにより、CDW の相状態が大きく変化する現象を見出した。光照射時には creep 相が安定化し、slide 相への転移が高電場側に移動する。これは、動的相転移の相図上に、空間、時間分解能、広範なエネルギースケールを併せ持った「光」の軸を加えられることを意味する。

光励起現象が見られる温度域は、低温での準粒子の凍結によって「裸」の CDW が現れ、観測されている物理現象の理解が未だ収束していない領域に一致する。光による CDW のダイナミクスの変調が、低温での CDW の物性の解明につながることを期待される。

並進(sliding)を示す CDW の運動は、これまで、位相自由度のみを考慮し、CDW を周期的弾性体として扱う FLR モデルで説明が試みられてきた。しかし現実には、CDW の破れ、位相の dislocation など、その塑性的な性質が重要な役割を果たすと考えられるようになっている。CDW の sliding の観測から既に 20 年以上が経過し、これまで様々な研究が行なわれてきたが、観測される多様な現象に対する理解は進んでいない。

光励起

CDW は電荷の凝縮体であり、フェルミ面にギャップの開いた半導体でもある。また不純物との相互作用による対称性の破れから、位相、振幅の集団励起は赤外、ラマン両方に活性を示す。つまり CDW には光による様々な励起パスが考えられる。また動的相転移の臨界性も考慮すると、CDW の運動は光励起によって大きな変化を受けると期待される。しかし、分光的手法を除いて、光を「刺激」として用いた研究例は非常に少ない。

目的

本研究の目的は、光を「刺激」として、低温での電荷密度波の挙動を解明することにある。特

に、光照射によって CDW の内部変形を操作(消去)できることから、温度サイクルでのみ可能であった CDW の「初期化」を瞬時に行なうことにより、様々な実験が可能になると考えられる。

実験

実験には典型的な CDW 導体であるブルーロンズ ($A_{0.3}MoO_3$, $A = K$ or Rb) を用いた。バルク試料は電気還元法で、また多結晶薄膜試料は PLD 法で作製した。ブルーロンズはパイエルズ転移によってフェルミ面に完全なギャップが開くため、低温では準粒子からのスクリーニングが効かなくなる。20 K 以下では、 I - V 特性にスイッチングやヒステリシスが現れ、様々な異常現象が観測されているが、その起因は明らかになっていない。

光照射による伝導特性の変化

低温で試料表面に CW 光 (2.33 eV) を照射しながら I - V 特性を測定したところ、creep 領域での電流の増加、また creep-slide 相転移のしきい電場が増加する様子が見られた。 I - V 特性の温度依存性などとの比較により、しきい電場の増加は照射した光による加熱とは異なることがわかった。これまで、電極間距離を狭くしていくことにより、しきい電場付近で I - V 特性が滑らかになることが知られていたが、電極間距離 50 μ m の試料において、光照射によりスイッチングが回復することを見出した。これは低温における非線形伝導のスイッチングとサイズ効果、光励起効果が密接に関連していることを示唆している。

電場印加により sliding 状態にある試料にパルス光を照射することにより、sliding 伝導は一時的に抑制され、またその回復には時間的な揺らぎを伴うことを見出した。照射した光による sliding の抑制効率のスペクトルを測定することにより、パイエルズギャップを越えての準粒子励起が引金となっていることが分かった。sliding 伝導の回復は励起光のパルス幅に対して非常にゆっくりとしたものであり、後述の delayed conduction と同様のものと考えられる。これには CDW の内部変形の自由度が関与していると考えられ、したがって「パイエルズギャップ上に励起された準粒子が再度 CDW に凝縮する際に、” エネルギー的により安定な歪みの無い状態” に落ち着くことにより、CDW の内部変形が緩和される」との機構が考えられる。このモデルには、「CDW は外場によって充分歪んだ状態から sliding への転移を開始する」という仮定が必要である。

creep 領域の伝導としきい電場の変化の関係を考察するため、Brazovskii らのモデルに従い、 I - V 特性の数値計算を行った。結果は低温で測定された I - V 特性を 4 桁に渡って再現でき、光照射による効果は、CDW の周期性とピン止め、弾性エネルギーの競合からもたらされるポテンシャル障壁を越える確率の増加として導入できることが分かった。しきい電場の増加は CDW の弾性定数の増加として現れるが、これは、光照射により CDW の塑性変形 (dislocation など) が緩和されていると考えることが出来る。

光による CDW 内部変形の操作

CDW の運動の特異性は主に CDW の内部変形の自由度、特にピン止めとの相互作用による多重安

定性からもたらされる。光による準粒子励起と内部変形の関連を調べるために、放射光を用いた超格子ピークの解析を行なった。ピークプロファイルの半値幅はほぼ位相コヒーレンス長の逆数に比例する。sliding 時には超格子ピークの波数の変化、また半値幅が増加することが知られており、CDW 波面の傾き (shear strain)、層間、鎖間のコヒーレンスの変化として理解されている。電場印加前、creep 時、sliding 時とその後の緩和 (熱緩和)、光照射後のピークプロファイルを比較することにより、光照射により内部変形が緩和される様子が観測された。差分プロファイルの解析により、光による緩和は熱緩和と分離可能であり、また入射光と X 線の侵入長の比較により、光は入射領域 (試料表面近傍) の内部変形の大部分に作用していると考えられる。

20 K 以下の温度域において、sliding 停止後の CDW のしきい電場が、再度電場を印加するまでの待ち時間 t_w に依存して増加する様子を見出した。これは CDW 内部変形の緩和によるものと考えられるが、この時間依存性も光照射によって変化する。この現象は、CDW が界面摩擦のモデル系でもあることから、静止摩擦係数の待ち時間依存性と類似の現象とも考えられる。得られた時間定数は、誘電率の温度-周波数依存の測定から報告されている、低温での緩和時間に一致する。

パルス電場印加時には、sliding が始まるまでにある確率分布をもった時間遅れ (delayed conduction) が存在することが知られている。電場に先立って光を照射しておくことにより、この時間遅れが増大し、分布も大きく変化することを見出した。時間遅れは CDW の位相の内部変形に大きく依存することから、光照射による CDW 内部変形の変化の指標となると考えられる。

I-V 特性にスイッチングの見られる温度域では、しきい電場直上において大きな電流振動が観測される。これは外部回路に依存することから、本質的に CDW の周期性に起因する狭帯域雑音とは区別されているものの、試料の一部で、コヒーレンスを保った CDW が間欠的に流れているものと考えられる。定電流条件で試料に光を照射するとその発振周波数が減少することから、sliding に寄与する試料体積の増加が示唆された。

以上の実験より、CDW の低温での非線形伝導において、内部変形の有無によってしきい電場が異なること、また内部変形は光によって操作 (消去) できること、表面付近の歪みの変化が非常に重要であることが明らかになった。これを用いると CDW 物質と電極のみの構成で、Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor FET と同様の動作をすることができる。低温での動作ではあるが、この実証を行った。

薄膜試料の作成

近年、FLR 長程度のスケールにおいて CDW の本質を探るために、試料の微細化が進められており、薄膜化も報告されている。バルク試料においては、光の効果がその侵入長に制限されるため、薄膜試料ではより大きな効果が期待される。また薄膜試料の低温での詳細な測定は知られていない。そこで PLD 法により $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ の多結晶薄膜を作製し、光照射を含めた測定を行なった。薄膜試料においてもパイエルズ転移がみられ、低温では非線形伝導が見られるものの、スイッチングなどの大きな変化は見られなかった。これはランダムな一次元軸方位と、CDW のコヒーレンス長がグレインサイズ ($1 \times 0.6 \times 0.1 \mu\text{m}$ 程度) に制限されることによると考えられる。光照射に

よって、creep 領域での電流の増加が見られたが、その効率はバルク試料に比べ非常に小さいことが分かった。従って、非線形伝導におけるスイッチングと光照射効果には、CDW の巨視的なコヒーレンスが必須であると考えられる。

まとめ

CDW 物質であるブルーブロズに光を照射することにより、低温での動的相転移が大きく変化する現象を見出した。その機構として、「CDW のダイナミクスを支配する“内部変形”の自由度をパイエルスギャップ上への準粒子励起を介して操作する」というモデルを提案し、その検証を行った。様々な実験より、光照射時における CDW のコヒーレンスの回復が示唆された。また多結晶薄膜試料との比較により、スイッチング、大きな光励起効果などには、多結晶試料のグレインサイズより大きなコヒーレンスが必要であると考えられる。近年、20 K 以下の温度域では内部変形の自由度のうち、“弾性的”自由度が凍結し、“塑性的”自由度が支配的になると考えられているが、我々の実験結果はこの提案を支持している。低温での様々な異常現象が、塑性的な CDW の運動とその破れ、不均一性とその相互作用に起因すると共に、従来の FLR 長とは異なった大きさのコヒーレンスが系を支配している可能性が示唆された。