

令和元年6月17日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04000

研究課題名(和文) 第二次高調波光顕微鏡を用いた有機強誘電体の分極ドメインのサブピコ秒制御

研究課題名(英文) Sub-picosecond control of polarized domain in organic ferroelectrics using second harmonic microscope

研究代表者

沖本 洋一 (Okimoto, Yoichi)

東京工業大学・理学院・准教授

研究者番号：50356705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、プロトン移動型有機強誘電体の持つ強誘電特性(分極特性)を光で高速制御することを目的とする。強誘電体共結晶の一つであるH66dmbp-Hcaに注目し、530nmのフェムト秒レーザーパルスで励起した後の分極状態の変化を、試料から発生する第二次高調波発生(SHG)強度をマッピング観測することにより調べた。その結果、観測する表面は単結晶であるにも関わらず、光照射後にSHG強度が瞬間的に増大する領域と減少する二つの領域が存在すること、およびこの光誘起SHG変化の増減は外部からの電界印加によってスイッチできることが分かった。これより、光励起で試料の分極ドメイン壁を制御できていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果から、プロトン移動型有機強誘電体から出る第二次高調波発生強度を、光励起(分子内励起)によりサブピコ秒スケールで制御できること、およびその変化の度合いは試料の分極ドメインの状況を敏感に反映すること、が明らかになった。これは、光照射が強誘電体の分極ドメインを実空間で高速に動かしていることを端的に示すものである。更にこれらの結果は、強誘電体の分極反転を外部電場の代わりに光で高速に行える可能性も示しており、本系をメモリなどに応用する場合にその応答速度を高速化できることが期待できるなどの応用への道を拓くものである。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric supramolecular cocrystal H6,6dmbp-Hca (H6,6dmbp=protonated 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridinium, Hca = deprotonated chloranilic acid) shows ferroelectricity with high Curie temperature ($T_c=380$ K). In this study, we focused on H6,6dmbp-Hca and investigated the dynamics of ferroelectric property after photoexcitation in terms of time-resolved nonlinear spectroscopy using fs laser pulses.

We observed ultrafast changes of the second harmonic (SH) intensity after photoexcitation of 530 nm pulse exciting * transition in Hca molecule. We observed that the cocrystal were composed of two different areas where the SH increases or decreases by ca.10% just after the photoexcitation even on the single crystal of H6,6' dmbp-Hca and that the degree of the photoinduced change could be varied with applying external electric field. These results indicate that the photoinduced change of SH intensity is due to photomodulation of the ferroelectric domains embedded in the cocrystal.

研究分野：固体光物性

キーワード：強誘電体 第二次高調波発生 フェムト秒分光

1. 研究開始当初の背景

自発分極や高誘電率、光波長変換といった多くの性質を示す強誘電体は、メモリやキャパシタ、波長変換素子など今日の情報通信社会には不可欠なデバイスに応用されている。近年では、鉛やレアメタルなど環境に有害な成分を含まない有機強誘電体の開発が進んでおり、柔軟性や印刷性といった新しい機能を持つことから注目されている。そのような例の一つが、図1に示すようなプロトン (H^+) アクセプターである 2,3-ジピリジルピラジン (dppz) とドナーである クロラニル酸 (H_2ca) 分子から成る、水素結合型有機強誘電体 Hdppz-Hca である。これは、室温で強誘電性を示すような高い転移温度 ($T_c = 402\text{ K}$) と大きな自発分極 ($2.7\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を示すなど、優れた強誘電性を有することが知られている。 T_c 以下では、水素結合を形成するプロトンが、アクセプターとドナー間のダブルミニマムポテンシャルの極小位置に局在し、長距離秩序を形成することで、系の反転対称性が破れることが、強誘電性発現の理由となっている (図1 (a))。一方 T_c 以上では、プロトンがポテンシャル障壁を熱的に超えることができ、無秩序化するため、系の反転対称性が保持され強誘電性を示さなくなる (図1 (b))。このように、水素結合型有機強誘電体は実空間でのプロトンダイナミクスにより強誘電性を発現する系であり、超高速・高感度な外場応答を示すことが期待されている強誘電物質である。しかし、強誘電性の光制御や光励起状態のダイナミクスに関する研究はほとんど行われておらず、この新規有機強誘電体にオリジナルな高速光電特性の研究が待たれている状況である。

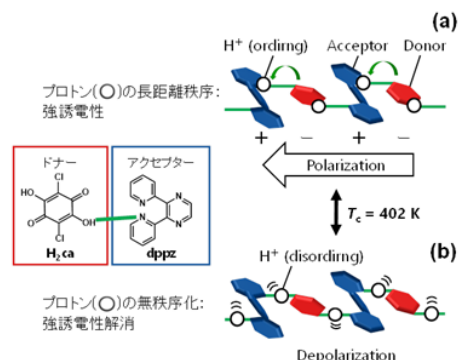


図1. Hdppz-Hca におけるプロトンダイナミクス (a) 強誘電相 (b) 常誘電相。

2. 研究の目的

本研究では、背景で述べた新規強誘電体材料において、光照射で生じる強誘電ダイナミクスを 100 フェムト秒から数ピコ秒スケールで明らかにする。一般に、強誘電体は反転対称性の破れを有することから、2次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ をもち、第二次高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) を示す。この SHG を主たる観測手法とし、試料をフェムト秒超短パルスレーザーで励起した後の SHG 強度の時間変化をモニターした。これにより、水素結合型有機強誘電体の光励起にともなう強誘電性や分極ドメイン状態の変化を実時間で捉え、本強誘電体材料の光励起ダイナミクスを調べることを目的とする。

3. 研究の方法

研究に用いた試料は全て拡散法により得られた 2 種の単結晶 (H66dmbp-Hca および Hdppz-Hca) であり、産総研の堀内研究室より提供を受けた。本研究では、フェムト秒パルスレーザーを用いた pump-probe 法による時間分解 SHG 分光測定を行い、光励起によって生じる SHG 強度の変化を実時間観測することで、光励起による強誘電性変化を調査した。実際の測定に用いた励起光は、①530 nm (19000 cm^{-1} : クロラニル酸分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)、②40THz パルス ($\sim 1300\text{ cm}^{-1}$: 分子振動励起)、③ 1 THz パルス ($\sim 33\text{ cm}^{-1}$: 強電界印加) の 3 種の光パルスを用いて、これらの異なるエネルギーの光で誘起される強誘電性の変化とその時間依存性を追跡した。1 THz のパルス照射実験は京都大学廣理研究室において、また 40 THz の中赤外パルス照射実験は東京大学物性研板谷研研究室にて行った。

4. 研究成果

【分子内励起による強誘電分極ドメイン構造の光制御】

H66dmbp-Hca は、Hdppz-Hca と同様に前項で述べたプロトンの長距離秩序によって強誘電性を発現する強誘電体共結晶である。本研究では、この H66dmbp-Hca 結晶に対しフェムト秒パルスレーザーを用いた時間分解 pump-probe SHG 分光測定を行った。実験では、pump 光に波長 530 nm の光パルスを用いて Hca 分子の分子内励起を誘起し、これにより生じる SH 光強度変化を観測した。

図 2 に時間分解 SHG 分光により得られた光照射による SHG 光の相対強度変化

($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展と、測定で使用した試料の写真を示した。試料上部 A 点 (Position A) では光励起直後に SHG 光強度が 12% 程度増加していることが分かる (図 2 (a))。一方、同一試料上の B 点 (Position B) では、逆に SH 光強度が 6% 程度の減少を示している (図 2 (b))。このことは、単結晶試料表面にも関わらず光照射により SHG 光強度が増大する領域と減少する領域が存在することを示している。また Hdppz-Hca でも同様の時間分解 SHG 分光を行ったが、H66dmbp-Hca で見られたような試料の空間依存性はほとんどなく、また A 点で見られたような光励起による瞬間的な SHG 光強度の増大も観測されなかった。一般に強誘電体は分極の向きが異なるドメイン構造を有することが知られている。このことは、観測された可視光照射により生じる SHG 光強度変化は、強誘電体特有のマクロな分極ドメイン構造の存在が起源であることを示唆している。また、そのドメイン構造は Hdppz-Hca よりも H66dmbp-Hca で顕著に存在していると考えられる。

そこで、この SHG 光強度変化の場所依存性とドメイン構造の相関を明らかにするため、試料 A 点付近に直流電圧 ($E_{DC} \parallel P$, ~ 1 kV/cm) を印加して分極ドメインを単一化した後に、時間分解 SHG 分光測定を行うことを試みた。図 3 に電圧印加前後での時間分解 SHG 分光の結果を示す。電圧印加前では、SHG 光強度は光励起直後に 10% 程増加している (図 3 (a))。この光照射スポットに 50 分間 E_{DC} を印加した後電圧をオフにし、再度同じ位置にて測定を行ったところ、SHG 光強度は 10% の減少に転じることがわかった (図 3 (b))。これは、電圧印加によって試料内の分極ドメイン構造が単一化したことに基づく変化であると考えられる。

$\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の空間依存性及び電圧印加測定の結果から、光励起で見られた SHG 光強度の増減は、試料の分極ドメインの実空間構造に起因した変化であり、光照射でプロトンの協同的移動によるマクロな分極反転が生じ、ドメイン壁の運動を誘起したことが示唆される。このように本実験では、試料表面上の時間分解マッピング測定を行うことにより、光励起による分極反転の効果を直接観測することに成功した。

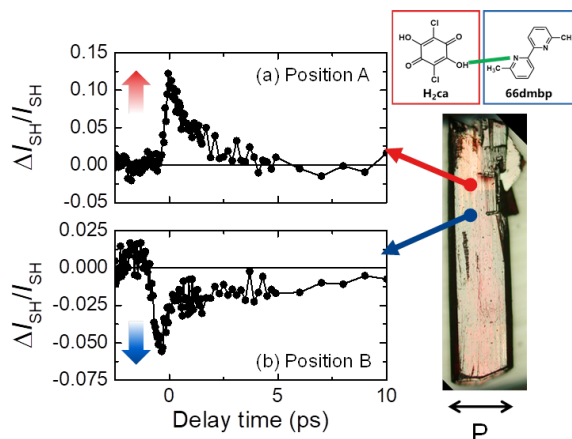


図 2 光励起による SH 光の相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の空間依存性と、測定試料の写真。

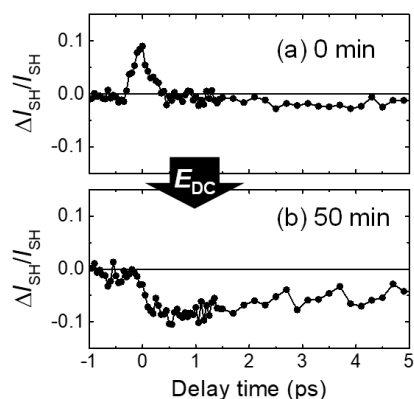


図 3 光励起後の $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ における電圧印加効果 (a) 電圧印加前 (b) 電圧印加 50 分後。

【高強度光電場パルス照射による超高速分極変調と非平衡状態の実時間観測】

本実験では、近年のフェムト秒パルスレーザー技術の発展により実現した、遠赤外～中赤外光領域の高強度のシングル～マルチサイクル光に着目した。この光はレーザー光の位相を制御することで得られるコヒーレントな電磁波であり、高強度電場パルスを用いて時間分解 SHG 分光測定を行うことにより、Hdppz-Hca の高速誘電応答を明らかにすることを目的とした。

図 4 に、試料に照射した遠赤外 (1 THz) パルスの時間波形 ((a)) と、1 THz パルス照射して得られた SHG 光の相対強度変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間発展 ((b)) を示す。得られた SHG 光強度は 1 THz パルスの時間波形とほぼ相似であり、系の SHG 光強度変化は電場強度 E_{THz} に対して線形的な応答を示すことが分かった。これは、1 THz パルスの照射により、電場強度に比例した 2 次の非線形光学定数 $\chi^{(2)}$ の変化が生じたことを示唆している。このミクロな起源は、印加されたパルス電場が (非共鳴的に) プロトンの関与する分子間振動を引き起こしたことにより、1 THz にほぼ追従したプロトンの変位が生じて SHG の強度が変調されたと考えられる。

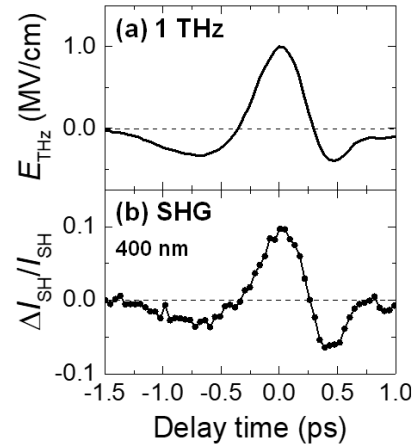


図 4. (a) 1 THz パルスの時間波形 (b) $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展。

次に、中赤外 (40 THz) パルスを試料に照射し SHG 光強度の変化を観測した。中赤外パルスのスペクトルは Hca 分子の分子振動領域をカバーしており、プロトン変位を伴う C-O 伸縮振動モードを直接励起することが可能である。図 5 (a) に、励起に用いた 40 THz パルスの時間波形を、そして図 5 (b) にその照射にともなう $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展を黒丸で示した。観測された SHG 光強度変化は、40 THz パルスの電場周波数に対応する振動を示しているが、1 THz パルス照射時とは異なり、最大で 18% 程度に及ぶ正の方向に偏った変化を示している。このことは、40 THz パルスに追従した線形的な変化に加え、30 MV/cm という極めて強い電場強度で C-O 伸縮振動モードが励起されたことにより、系に非線形的変化が生じたことを示唆している。そこで、C-O 伸縮振動モードについて、強誘電体のもつ非調和性を考慮した運動方程式を立て、40 THz パルス照射によってプロトンが非調和ポテンシャル内でどのように運動するのか解析を行った。この

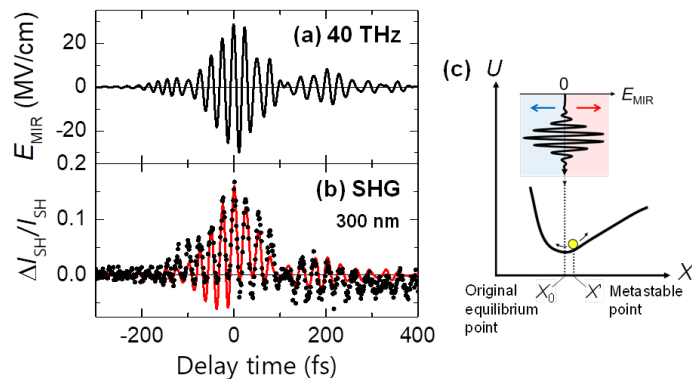


図 5. (a) 40 THz パルスの時間波形 (b) $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間発展 (黒丸: 実験値、実線: 解析結果) (c) 40 THz パルス入射によるプロトン運動。

運動方程式を解いて得られるプロトンの振動の振幅 (赤線) を観測された $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ と比較したところ、図 5 (b) の実線のように、実験結果とよくスケールすることがわかった。つまり図 5 (c) に示すように、高強度 40 THz パルスの照射で C-O 伸縮振動モードが強励起されたことにより、強誘電性の起源であるプロトンの平衡点位置がパルスの時間内の間だけシフトした結果、SHG 光強度が増大する新しい非平衡状態が観測されたと考えられる。このような光照射によるプロトンの動的シフトが系の強誘電性を改善する現象は本系で初めて観測されたものであり、THz パルス光が実際に強誘電性を制御するための新手法となることを示すものとなった。(本結果は、J. Phys. Soc. Jpn.

88, 013705 (2019) 誌に掲載され、Journal of editors' choice に選出された。)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. T Umanodan, T Ishikawa, S Koshihara, S Horiuchi and Y Okimoto, "Ultrafast photocontrol of proton-mediated organic ferroelectric cocrystal" J. Phys.: Conf. Ser. (査読有) **1220**, (2019) 012012.
2. T. Umanodan, K. Kaneshima, K. Takeuchi, N. Ishii, J. Itatani, H. Hirori, Y. Sanari, K. Tanaka, Y. Kanemitsu, T. Ishikawa, S. Koshihara, S. Horiuchi, and Y. Okimoto, "Ultrafast Control of Ferroelectricity with Dynamical Repositioning Protons in a Supramolecular Cocrystal Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy", J. Phys. Soc. Jpn. (査読有) **88**, (2019) 013705.
3. Y. Okimoto, S. Naruse, R. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Oka, M. Azuma, K. Tanaka, and H. Hirori, "Ultrafast Control of the Polarity of BiCoO₃ by Orbital Excitation as Investigated by Femtosecond Spectroscopy", Phys. Rev. Applied (査読有) **7**, (2017) 064016.

[学会発表] (計 29 件)

1. Y. Okimoto, "Ultrafast nonlinear spectroscopy in electronic ferroelectric oxides", The 2019 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2019), 2019 (Invited Keynote).
2. Y. Okimoto, "Ultrafast Control of Polar Materials Studied by Time-resolved Linear and Nonlinear Spectroscopy", 14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF2018), 2018 (Invited).
3. Y. Okimoto, "Ultrafast Control of Ferroelectric Materials Studied by Time-resolved Nonlinear Spectroscopy", International School and Symposium on Ultrafast Control of Materials (UCM2018), 2018 (Invited).
4. Y. Okimoto, "Ultrafast Photo-Control of Ferroelectric Cocrystals", 12th Japan-Korea conference on ferroelectrics (JKC-FE12), 2018 (Invited).
5. Y. Okimoto, "Ultrafast optical control of cobalt oxide with a polar structure studied by femtosecond nonlinear spectroscopy", The 2017 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA 2017), 2017 (Invited Keynote).
6. Y. Okimoto, "Ultrafast Polarity Control of Solids Studied by Time-resolved Femtosecond Spectroscopy", 6th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT6), 2017 (Invited).
7. Y. Okimoto, "Ultrafast Control of Polar Materials Studied by Time-resolved Nonlinear Spectroscopy", The 2017 International Symposium for Advanced Material Research (ISAMR 2017), 2017 (Invited).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 : <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~koshihara/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：堀内 佐智雄（産総研）

ローマ字氏名：Sachio Horiuchi

研究協力者氏名：恩田 健（九大理）

ローマ字氏名：Ken Onda

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。