

令和元年5月17日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05402

研究課題名(和文) テラヘルツ波パルスによる電子型強誘電体および量子常誘電体の高速分極制御

研究課題名(英文) Ultrafast control of polarization by terahertz pulse excitation in electric ferroelectrics and quantum paraelectrics

研究代表者

高橋 聡 (Takahashi, Akira)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80212009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電子型強誘電体TTF-CAおよび-(BEDT-TTF)2I3をTHz波短パルスで励起した場合のダイナミックスの理論研究を行い、分極の高速反応の起源は、パルス励起状態が断熱的に変化することにあることを明らかにした。-(BEDT-TTF)2I3および-(BEDT-TTF)2Xにおいて、動的局在による電荷秩序状態への光誘起相転移を利用することにより、高速での分極生成、反転が実現できることを示した。量子モンテカルロ法により、格子を量子的に扱い、DMTTF-QBrnC14-nの熱平衡状態の諸性質を計算し、量子常誘電相、イオン性常誘電相が存在することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強誘電体の電気分極をps以下の時間スケールで制御できれば、革新的なデバイスの素材となる可能性がある。電子の移動により分極が発生する電子型強誘電体では、従来の強誘電体よりもはるかに高速で分極を制御することが期待されている。本研究では、THz波パルスや光パルスを用いることにより、電子型強誘電体の分極を高速で制御できる可能性を理論的に示すことに成功した。ここで得られた知見を基に、電子型強誘電体の応用への展開が進むことが期待される。

研究成果の概要(英文)：We have theoretically investigated the dynamics induced by THz pulse excitation in electric ferroelectrics TTF-CA and -(BEDT-TTF)2I3. We found instantaneous charge and dielectric response, and these properties originate from the adiabatic nature of the THz pulse excited state. We have succeeded to show ultrafast polarization reversal using the photoinduced transition to charge ordered states in -(BEDT-TTF)2I3 and -(BEDT-TTF)2X. We have investigated the physical properties of DMTTF-QBrnC14-n by quantum Monte Carlo method, where lattice degrees of freedom are treated quantum mechanically, and found quantum paraelectric phase and ionic paraelectric phase.

研究分野：光物性物理学

キーワード：電子型強誘電体 テラヘルツ波パルス 光誘起相転移 量子常誘電体 分極反転

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 強誘電体は、分極方向により情報を記録する不揮発性メモリーなど、様々なデバイスへの応用が期待される物質群である。従来の強誘電体では、イオンの変位や極性分子の向きが揃うことなどにより分極が発生するが、近年、電子の移動により分極が発生する電子型強誘電体が、第三の強誘電体として注目を集めている。電子はイオンや分子よりもはるかに軽いため、電子型強誘電体では、高速で分極を制御することが期待されている。

(2) DMTTF-QBR_nCl_{4-n}(n=0-4) は n を増大させることにより、電子型強誘電体から格子の量子揺らぎにより強誘電長距離秩序が破壊された量子常誘電体へ転移する。この量子常誘電体相において、光励起により、強誘電状態のドメインが超高速で出現することが実験により明らかになっている。

(3) 近年、持続時間が 1ps 程度の THz 波短パルスが発生させることが可能となった。このような短パルスは、半からモノサイクルであり、振動するのではなく片方向にのみ振れる電場が発生される。さらに、MV/cm を超える強電場を発生させることも可能である。これらの性質は、電子型強誘電体や量子常誘電体の分極を制御するには最適であると考えられる。電子型強誘電体 TTF-CA および α -(BEDT-TTF)₂I₃ において実験研究が行われており、分極が THz 電場に完全に追従する高速変化を示すことなどが明らかになった。しかし、高速反応の起源や分極の高速反転の可能性については未解明のままとなっている。

2. 研究の目的

(1) 電子型強誘電体 TTF-CA および α -(BEDT-TTF)₂I₃ を THz 波短パルスで励起した場合のダイナミックスの理論研究を行い、分極の高速反応の起源を明らかにする。ここで得られた知見を基に、これら電子型強誘電体の分極を高速反転させる、さらには高速制御する可能性を探る。

(2) 格子の量子揺らぎによって強誘電秩序が破壊される量子常誘電体 DMTTF-QBR₂Cl₂ の基底状態では、どのような量子揺らぎが支配的で、これがどのように強誘電状態を破壊するのかを明らかにする。さらに、光パルスおよび THz 波パルス励起によって、どのような機構で量子揺らぎが抑制され強誘電分極が出現するのかを調べ、この実験で見いだされた光誘起相転移の起源を明らかにする。ここで見られる量子相転移のダイナミックスの解析から、この系における量子揺らぎの効果を新しい視点から考察する。また、量子揺らぎの抑制によるこの新しいタイプの光誘起相転移の特徴を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) TTF-CA および α -(BEDT-TTF)₂I₃ の拡張ハバードモデルを用い、格子を固定した場合および分極形成に本質的な役割を果たす格子自由度を取り入れた場合の、THz 波パルス励起によるダイナミックスを数値的に厳密に計算し、これを分析することにより、高速反応の起源、分極を反転させる手法を明らかにする。

(2) 量子モンテカルロ法を用いて、DMTTF-QBR₂Cl₂ の基底状態における格子の量子揺らぎの効果、さらには静電場に対する反応を明らかにする。ここで明らかになった支配的な揺らぎを生成座標により取り入れる手法、および電子自由度を単純化し格子自由度を厳密に扱う手法で、光パルスおよび THz 波パルス励起によるダイナミックスを数値計算し、どのような機構で量子揺らぎが抑制され、強誘電分極が出現するかを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 電子型強誘電体 TTF-CA を THz 波短パルスで励起した場合のダイナミックスを理論的に研究した。TTF-CA を記述する拡張ハバードモデルを用い、これを、時刻 t でのベクトルポテンシャル $A(t)=(A/2)\{1+\tanh(t/D)\}$ で記述される半サイクル THz 波パルスで励起した場合のダイナミックスを数

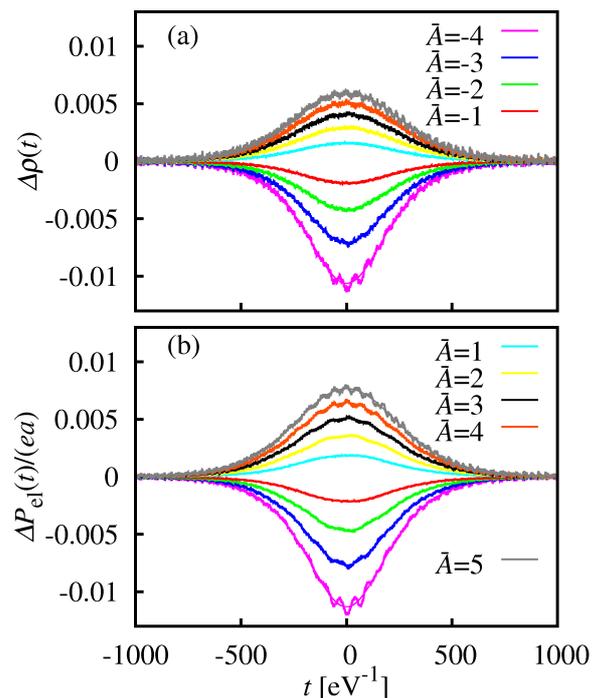


図 1、THz 波パルスによって誘起された(a) $\Delta\rho(t)$ および(b) $\Delta P_{el}(t)$ の時間変化。

值的に厳密に計算した。格子は固定し、実験で用いられたものと同様パルス持続時間は $D=300 \text{ eV}^{-1}$ を用いた。図 1 に、イオン性相基底状態を、様々なパルス強度の THz 波短パルスで励起した場合の、THz 波パルスによって誘起された、ドナーサイトからアクセプターサイトへの電荷移動量の変化 $\Delta\rho(t)$ 、ユニットセルあたりの電子分極 (電気分極のうち電子の移動による成分) の変化 $\Delta P_{\text{el}}(t)$ を表す。この図からわかるように、 $\Delta\rho(t)$ および $\Delta P_{\text{el}}(t)$ とともに電場の強さ $E(t)$ にほぼ比例しており、瞬時変化を示していることがわかる。この電荷と分極の瞬時変化以外にも実験研究[Miyamoto *et al.*, Nat. Commun. 4, 2586 (2013).] で得られた主要な結果を、数値計算によって再現することができた。このような、高速反応の起源は、パルス励起状態がベクトルポテンシャルの時間変化に対して断熱的に変化することにあることがわかった。

(2) α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相は電子型強誘電体であることがわかっているが、比較的抵抗が小さいため通常の焦電流測定により分極方向を定めることが難しい。そこで、THz 波短パルスに対する反応がその分極方向にどのように依存するかを見ることによって、分極方向を測定する手法が提案されている[H. Yamakawa *et al.*, Sci. Rep. 6, 20571 (2016).]。しかしこの手法の正当性は理論的に明らかにはされていない。そこで、電子型強誘電体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相を THz 波短パルスで励起した場合のダイナミクスを理論的に研究した。この系を記述する拡張ハバードモデルを用い、これを、半サイクル THz 波パルスで励起した場合のダイナミクスを数值的に厳密に計算した。格子は固定し、実験で用いられたものと同様パルス持続時間は $D=300 \text{ eV}^{-1}$ を用い、弱極限の励起を考察した。この系においても、パルス励起状態の断熱的性質から、THz 波パルスによって誘起された、X サイトの電荷の変化 $\Delta\rho_X(t)$ および電子分極の変化 $\Delta P(t)$ とともに電場の強さ $E(t)$ にほぼ比例しており、分極方向依存性を見るには電場強度のピーク $t=0$ での値のみを考察すればよいことがわかった。図 2 に、 $t=0$ での、電荷の変化 $\Delta\rho_X(0)$ 、電子分極の変化 $\Delta P(0)$ 、さらに各ボンドを流れた電流の積分値 $\Delta q_Y(0)$ の分極方向 (b 軸からの角度) θ 依存性を示す。 $\Delta P(0)$ さらには電荷秩序の強さを表す A サイトと A' サイトの電荷の変化は、THz 波パルスの分極方向が、理論計算で求めた基底状態の分極方向とほぼ平行な時に最大となることがわかる。これにより、実験で観測可能な THz 波パルスによって誘起された電荷および電子分極の変化から、基底状態の分極方向がわかることを示すことができた。さらに、これらの性質は、遷移積分の絶対値が最大である b2' ボンドを流れる電流が支配的であることに起因していることが、明らかになった。

(3) 電子運動の時間スケールよりも励起光の周期がはるかに短い場合には、電子は振動する電磁場の時間平均のみを感じるようになる。電子が感じる有効遷移積分の絶対値 (遷移積分は電子が異なるサイトに飛び移る確率) は、光の強度が強い場合には、はもとの遷移積分のそれにくらべ大きく減少する。電荷移動錯体 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の金属相を光強励起することにより、電荷秩序状態への光誘起相転移の前駆現象が引き起こされること観測されており、これが絶対値の減少によるホール効果の局在化 (動的局在) に起因することが提案されている[T. Ishikawa *et al.*, Nat. Commun. 5, 5528 (2014).]。このような局在化を考察するために、さらにはこれを利用して電子分極の高速制御に挑戦するために、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の金属相を光強励起した場合のダイナミクスを理論的に研究した。この系を記述する拡張ハバードモデルを用い、これを、高エネルギー側に非共鳴な、高強度光パルスで励起した場合のダイナミクスを数值的に厳密に計算した。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序状態としては、horizontal 型、vertical 型、diagonal 型などの電荷秩序が考えられる。この研究により、励起強度および励起光の分極方向をうまく選んでやることにより、特定の電荷秩序状態を選択的に作り出すことができたことがわかった。これは、安定な horizontal 型と diagonal 型電荷秩序状態のエネルギー差は、ボンド形成によるエネルギー利得により決まっており、光の分極方向を変えることにより、特定のボンドの有効遷移

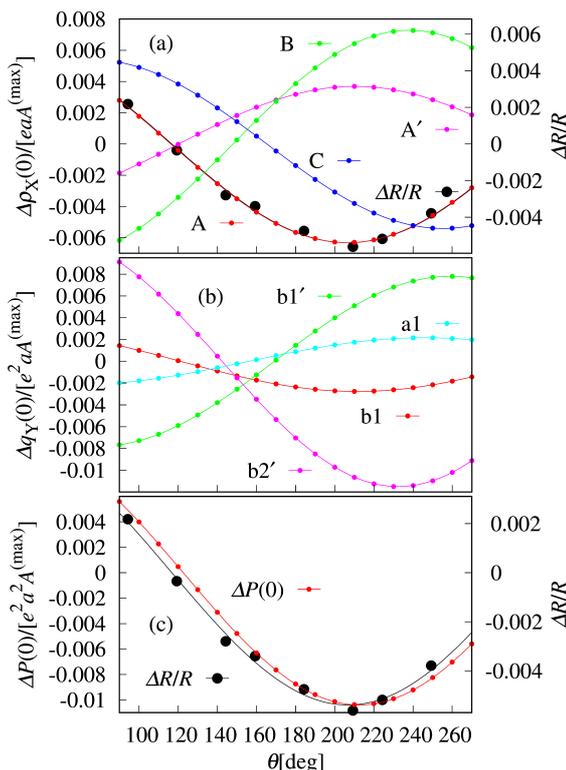


図 2、THz 波パルスによって誘起された (a) 電荷の変化 $\Delta\rho_X(0)$ 、(b) 各ボンドを流れた電流の積分 $\Delta q_Y(0)$ および (c) 電子分極の変化 $\Delta P(0)$ の分極方向 θ 依存性。

積分の絶対値大きく減少させることができるためである。

(4) 光励起のみによる動的局在によって作られた電荷秩序状態には、逆向きに分極した二つの状態が同じ重みで含まれており、分極はゼロになってしまう。そこで、動的局在を起こすための高エネルギー側に非共鳴な高強度光パルスと、一方の分極を持つ状態のみを作り出すための THz 波パルスを照射した場合のダイナミクスを理論的に研究した。 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の金属相においては、特定の分極方向をもつ horizontal 型電荷秩序状態を作ること成功した。BEDT-TTF 分子のダイマーが形成されている

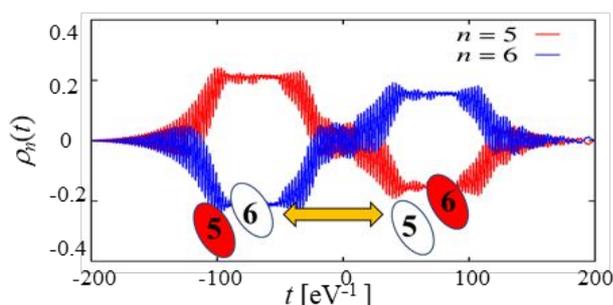


図 3、ダイマーを構成する二つのサイト ($n=5, 6$) での電荷密度 $\rho_n(t)$ の時間変化。

κ -(BEDT-TTF) $_2$ X の金属相においては、動的局在により電子分極をもつ電荷秩序相への転移を起こすことに成功した。さらに、光パルス + THz 波パルスを二回照射し、さらに一回目と二回目の THz 波パルスの電場の向きを逆にするにより、電子分極の超高速反転に成功した。図 3 に、ダイマーを構成する二つのサイト ($n=5, 6$) での電荷密度 $\rho_n(t)$ の時間変化を示す。この図からわかるように、パルスが照射されている時間帯には電荷秩序状態への相転移が起き、さらには THz 波パルスの電場によりダイマー内に電気双極子モーメントが形成される。すべてのダイマーの電気双極子モーメントの向きは揃っており、電子分極が発生する。一回目のパルスが消失したあと、系はもと金属状態に戻り、二回目のパルスにより再度、電子分極をもつ電荷秩序状態に転移する。さらに、一回目と二回目のパルスによって作られる電子分極の向きは逆であり、高速 (100fs 以内) での分極反転が起きていることがわかる。これまで多くの電子型強誘電体に、単に強い電場をあてることにより分極を反転させることを試みてきたが、一度形成された電子分極を反転させることはできなかった。動的局在による光誘起相転移を用いることにより、これにはじめて成功した。

(5) 電子型強誘電体 TTF-CA を THz 波短パルスで励起した場合のダイナミクスを、格子の運動も取り入れて、理論的に研究した。相境界付近では、THz 波短パルス励起により格子オーダーパラメーター (その絶対値はボンド長交替の大きさ、符号は交替の位相を表す) の大振幅振動が誘起される。この振動の結果、イオン (中) 性相を励起した場合には、パルス励起状態は $I_A N I_B N I_A N \dots (N I_A N I_B N I_A \dots)$ と変化し、中性 - イオン性相転移が誘起されること、さらにイオン性相の分極の反転が引き起こされることがわかった。ここで、N は中性状態を表す。イオン性相ではボンド長交替が起きており、逆位相で交替した二つの縮退した基底状態があり、これを I_A および I_B で表す。 I_A と I_B は逆向きの電子分極をもつ。相境界付近では、THz 波短パルス励起により誘起された格子オーダーパラメーターの大振幅振動に対して、励起状態がほぼ断熱的に変化することが、この特徴的ダイナミクスの起源である。

(6) DM-TTF-QBr $_n$ Cl $_{4-n}$ は、 n の値に応じて電子型強誘電体から量子常誘電体への転移を示す。DM-TTF-QBr $_n$ Cl $_{4-n}$ を記述する電子格子相互作用を取り入れた拡張ハバードモデルを用い、格子を量子的に扱い、電子と格子の量子揺らぎを取り入れることが可能な量子モンテカルロ法を用いて、基底状態における、アクセプター分子からドナー分子への平均電荷移動量 ρ 、位相も含めたボンド長交替の大きさを示す、ボンド m での格子オーダーパラメーター y_m の平均、およびその分布、格子オーダーパラメーター相関関数 ($y_0 y_m$ の平均) を計算し、量子常誘電体における電子相関や格子の量子揺らぎの効果を調べた。量子揺らぎに注目し、温度は熱揺らぎの効果が無視できるように、十分小さくした。 n が大きくなると最近接サイト間遷移積分の絶対値 t が小さくなると考えられる。また、分子質量 M が小さくなると、格子の量子揺らぎの効果が大きくなる。そこで、 t と M を変化させた場合の相図を作った。 t を減少させると、電子型強誘電状態 ($\rho \sim 1$ のイオン性状態であり、 y_m の平均はゼロにならずボンド長交替が起きている) から、常誘電状態 ($\rho \sim 0$ の中性状態であり、 y_m の平均はほぼゼロでボンド長交替が起きていない) への転移がおきることが分かった。相転移点付近では、 M を減少させることにより電子型強誘電状態から常誘電状態への転移が起きることがわかった。このことは、相転移点付近の常誘電相は、格子の量子揺らぎによって安定化される量子常誘電状態であることを示している。さらに、量子常誘電相の格子オーダーパラメーターの分布と相関関数から、ソリトン対の格子の量子揺らぎが量子常誘電相の安定化に重要な寄与をしていることも分かった。

近年、高温高压相での TTF-CA で、ボンド長交替のないイオン性常誘電相が見出されている [K. Sunami *et al.*, *Sci. Adv.* 4, 7725 (2018).]. 高温高压相を同じ手法で調べた。イオン性常誘電相が見出されている程度の温度で、 t とアクセプターとドナー準位の差 α' を変化させた場合の相

図を作り、これによりイオン性常誘電状態が安定である領域が存在することを示すことができた。この相の安定化にソリトン対の格子の揺らぎが重要な寄与をしていることも分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Charge and dielectric response to THz pulse in the charge ordered phase of α -(BEDT-TTF)₂I₃, Shinnosuke Kuniki, Shu Ohmura, and Akira Takahashi, Phys. Rev. B 98, 165149/1-10 (2018). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.98.165149

Photoinduced transition to charge-ordered phases from dynamical localization in the metallic phase of α -(BEDT-TTF)₂I₃, Koudai Oya and Akira Takahashi, Phys. Rev. B 97, 115147/1-13 (2018). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.97.115147

Instantaneous charge and dielectric response to terahertz pulse excitation in TTF-CA, Hiroki Gomi, Naoto Yamagishi, Tomohito Mase, Takeshi J. Inagaki, and Akira Takahashi, Phys. Rev. B 95, 094116/1-9 (2017). 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.094116

〔学会発表〕(計 25 件)

-(BEDT-TTF)₂X のダイマーモット絶縁体相におけるテラヘルツ波パルスによる強誘電相転移, 大村周, 高野悠斗, 高橋聡, 日本物理学会第 74 回年次大会

量子モンテカルロ法による TTF-QCl₄ 類似物質における量子常誘電相と高温高圧下のイオン性常誘電相の研究, 大村周, 嵯峨拓哉, 高橋聡, 日本物理学会第 74 回年次大会

非共鳴光強励起と強電場による -(BEDT-TTF)₂I₃ の超高速分極制御, 大村周, 高橋聡, 日本物理学会 2018 年秋季大会

動的局在した -(BEDT-TTF)₂X および -(BEDT-TTF)₂I₃ における THz パルスによる分極の高速反転, 大村周, 高橋聡, 日本物理学会第 73 回年次大会

Photoinduced metal-insulator transition due to dynamical localization in α -type and κ -type BEDT-TTF salts, K. Oya, H. Gomi, A. Takahashi, international conferences on photoinduced phase transitions.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

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。