

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01858

研究課題名(和文) テラヘルツ電磁波発生を利用した新しい時空間分光法の開発と物性研究への展開

研究課題名(英文) Emission of terahertz waves in solids: Application to materials science

研究代表者

貴田 徳明 (Kida, Noriaki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：30587069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,520,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、強誘電体(強磁性体)にフェムト秒レーザーを照射したときに放射されるテラヘルツ波を利用し、光誘起分極(磁化)ダイナミクスや分極ベクトルを抽出する新手法を開発した。具体的には、光誘起中性イオン性転移(光誘起相転移)に由来する高効率テラヘルツ波放射、光誘起絶縁体金属転移に由来する分子振動に由来する狭帯域テラヘルツ波放射、有機強誘電体薄膜デバイスにおける3次元分極ベクトルの新規検出に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したテラヘルツ波放射を利用した分極ベクトル検出手法は、強誘電体デバイスの非破壊・非接触評価法の一つとして、将来利用されることが期待できる。また、強誘電体だけでなく、強磁性体など、他の物質にも適用可能な汎用的手法として活用できる側面を有している。さらに、本研究では光誘起相転移を用いた新しい原理によるテラヘルツ波放射現象を発見した。この原理を用いることにより、今後、テラヘルツ放射素子の高強度化ならびに汎用化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this work, we developed a new method for extracting photoinduced polarization (magnetization) dynamics and polarization vector using terahertz radiations emitted from ferroelectrics (ferromagnets) upon irradiation of a femtosecond laser pulse. Especially, we achieved high-efficiency terahertz radiation originating from the photoinduced neutral-to-ionic transition (photoinduced phase transition), narrow-band terahertz radiation originating from the molecular vibration via the photoinduced insulator-to-metal transition, and detection of a three-dimensional polarization vector in a thin film of organic films using the emission of the terahertz waves.

研究分野：テラヘルツ波物性

キーワード：テラヘルツ波 強誘電体 磁性体 フェムト秒レーザー

1. 研究開始当初の背景

有機分子性物質や遷移金属酸化物の中には、多数の電子同士が様々な相互作用によって集団的に振る舞う物質群があり、「強相関係」と総称されている。これらの物質を光励起すると、光照射によって生じたキャリアや励起状態が、強い電子間相互作用を通して周囲の電子系やスピンの高速の変化を引き起こし、巨視的な相転移現象（光誘起相転移）が起こることが知られている。これらの光誘起相転移の基盤となる実験手法は、フェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ-プローブ分光である。しかしながら、従来のポンプ-プローブ分光では、分極や磁化の向きを直接観測できない、光照射後の分極や磁化の時間変化の空間分解測定ができない、という欠点がある。

このような現状の中、申請者は、室温で強誘電性を示す数々の有機強誘電体にフェムト秒レーザーを照射すると、電気双極子放射によってテラヘルツ電磁波が発生することを初めて見出した。さらに、分極の反転によって発生したテラヘルツ電磁波の位相が反転することを明らかにした。この位相の変化を利用して、試料を二次元で走査し、放射したテラヘルツ電磁波振幅の場所依存性を測定したところ、光学顕微鏡像では判別できない+方向の磁化、-方向の分極、すなわち分極ドメインを簡便に可視化できる新しい手法を開発した。また磁性体においても、最近、テラヘルツ電磁波発生を利用すると磁気ドメインが簡便に可視化できることも明らかにしている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、強相関係の強誘電体や強磁性体を対象に、光照射による分極変化のダイナミクスを検出する新しい手法を開発することである。具体的には、フェムト秒レーザー誘起テラヘルツ電磁波放射現象を利用し、放射される電磁波の時間波形から、分極の方向と大きさの時間変化を精密に抽出する手法を確立する。結果をもとに、分極変化と磁化変化の物理的機構を解明する。さらに、光による分極（磁化）の高速かつ高効率制御のための必要条件を明らかにし、光メモリや光スイッチへの応用展開へ貢献することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、強誘電体にフェムト秒レーザーを照射したときに放射されるテラヘルツ波を利用し、光誘起分極ダイナミクスや分極ベクトルを抽出する新手法を開発した。具体的には、光誘起中性イオン性転移（光誘起相転移）に由来する高効率テラヘルツ波放射、光誘起絶縁体金属転移に由来する分子振動を介した狭帯域テラヘルツ波放射、ならびに、有機強誘電体薄膜において3次元分極ベクトルの新規検出に成功した。

4. 研究成果

TTF-CA、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>、2-メチルベンゾイミダゾール(MBI)などの数々の有機強誘電体において、フェムト秒レーザー励起テラヘルツ電磁波放射現象の探索や、それを利用した時空間分解法を先鋭化する研究を行った。以下に主要な研究成果を述べる。

(1)「[TTF-CA における光誘起相転移に由来する高効率テラヘルツ波放射]

本成果は、*Physical Review Letters* **124**, 057402:1-6 (2020)に出版されている。

TTF-CA は、ドナー (D) である TTF とアクセプター (A)) である CA からなる分子性結晶である。図 1(a), (b)に、結晶構造と分子構造の模式図を示す。TTF-CA は、室温において、中性の分子結晶である。温度を低下させると、 $T_c = 81$  K において TTF から CA に集団的な電子移動が生じ、イオン結晶となる。この転移は、中性-イオン性転移として知られている。D 分子から A 分子への電荷移動量  $\rho$  は、中性相で約 0.3、イオン性相で約 0.6 となる。また、イオン性状態ではスピンパイエルズ機構が生じ、二量体化する(図 1(b))。このイ

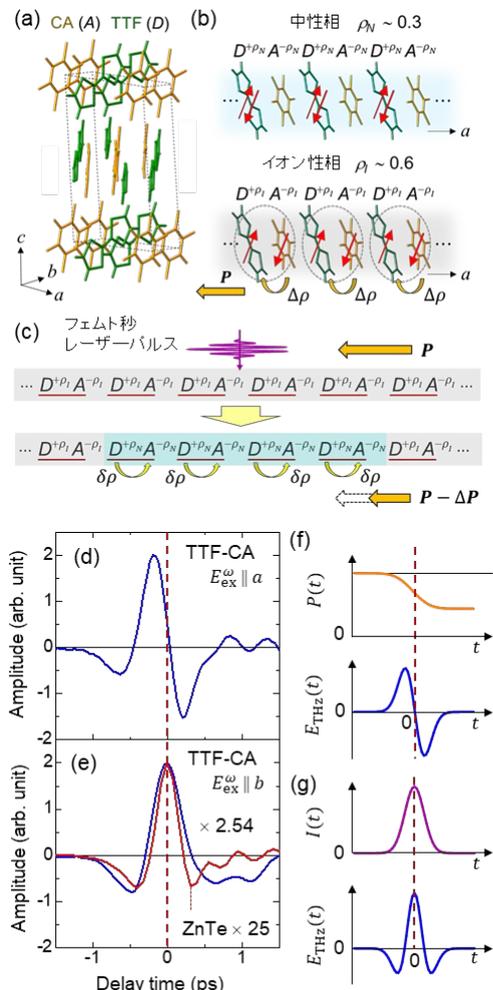


図1 TTF-CAからのテラヘルツ波放射。

オン性相では、強誘電性が発現するが、典型的な電子型強誘電性であることが知られている。

TTF-CA のイオン性相に 0.65 eV フェムト秒レーザーパルスを照射すると、イオン性状態が高速に中性状態に転換されることが知られている。これは、光誘起イオン性 - 中性転移と呼ばれている。この中性化は、図 1(c)に示すような中性ドメインが生成することによると考えられている。その結果、自発分極が高速に減少するため、高效率のテラヘルツ波発生が生じるのではないかと予想される。このような発想で、イオン性相 (15 K) で実験を行った。

図 1(d)にその結果を示す。入射光の電場は、電荷移動遷移が生じる  $a$  軸に平行な方向である。この測定と同じ配置で、ZnTe から発生するテラヘルツ波の電場波形を測定した。ZnTe は、光整流によるテラヘルツ波が生じることで知られている。その結果を図 1(e)に示す。TTF-CA から発生するテラヘルツ波の最大振幅は、ZnTe と比べて約 25 倍と極めて大きいことがわかった。TTF-CA において、励起光子密度を考慮すると、光照射によって分極が約 10% 減少したと見積もることができる。このような大きな分極変化が、TTF-CA の高效率のテラヘルツ波発生の要因である。

TTF-CA は空間反転対称性が破れているため、ZnTe で生じる光整流によるテラヘルツ波放射は起こるはずである。この過程は、入射光の電場が  $a$  軸に垂直である場合に、観測された。その電場波形を、図 1(e)に示した。図 1(g)に示すように、光整流の場合、テラヘルツ波の電場のピークの時間軸上の位置は、励起パルスの包絡線のピークに一致するはずである。一方、 $a$  軸に平行の場合に放射されるテラヘルツ波の電場波形のピーク的位置は、時間原点より明らかに前である。光誘起イオン性 - 中性転移による分極減少はステップ型で生じるため、その電場波形は時間原点の前後でプラス - マイナス (あるいはマイナス - プラス) になり、図 1(f)に示すように、時間原点でほぼゼロになるはずである。

これらの結果から、TTF-CA では、光誘起相転移に伴う分極減少に由来して、高效率なテラヘルツ波が発生することが初めて明らかとなった。

## (2) $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における光誘起相転移に由来する狭帯域テラヘルツ波放射

本成果は、現在投稿中である。

$\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  には、室温では金属的な状態であるが、135 K 以下では、+0.3 価と +0.7 価の BEDT-TTF 分子が規則的に配列し、電荷秩序状態となり絶縁体化する。この絶縁体化は、分子間の電子移動が生じることによって、生じると考えられており、その結果、強誘電分極が発生する。この強誘電相においても、光励起によって、光誘起相転移が生じることが報告されている系である。この系においてもテラヘルツ波放射の実験を行った。

図 2(a)に、電荷秩序相の 17K で測定したテラヘルツ波の電場波形を、図 2(b)にそのフーリエ変換後の周波数スペクトルの励起密度依存性を示す。入射光の光子エネルギーは 0.9 eV、偏光は  $b$  軸に平行である。この励起条件では、光励起によって電荷秩序が融解し金属へ転移することがわかっている。 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  で観測されるテラヘルツ波の電場波形の特徴は、100 ps に渡る広い時間領域で顕著な振動構造が現れることである。周波数スペクトルには、多くのピーク構造としても現れることがわかる。この振動は、相

補的に行った光ポンププローブ分光の結果と比較することにより、以下のように解釈している。まず、光励起によって電荷秩序状態が融解すると、分子の変位や回転が解消される。時間が経過すると、分子の変位や回転が一斉に元の位置にもどろうとするため、コヒーレントな分子振動が引き起こされる。すなわち、電荷秩序に関係していた分子が振動することにより、電荷がその分子の振動周波数で振動することにより、電気双極子放射を通してテラヘルツ波が発生する。

このように、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  においても、光誘起相転移に伴ってテラヘルツ波が発生することが明らかとなった。特長的な点は、分子振動に由来する狭帯域なテラヘルツ波が放射されることである。

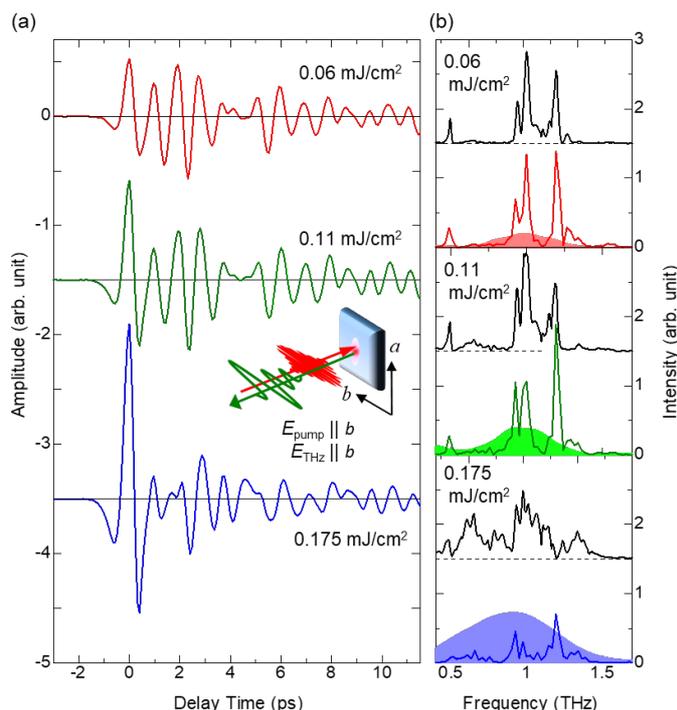


図2  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ からのテラヘルツ波放射。

(3) 「[MBI 薄膜における分極ベクトルの 3 次元的な検出]

本成果は、*Physical Review Applied* **14**, 054002: 1-8 (2020) に出版されている。

強誘電体をデバイス応用するためには薄膜試料内の分極の向きや大きさを必須である。特に、実用的なデバイス进行评估するためには、従来のプローブ顕微鏡では測定がこんなな、大面積 ( $\sim 1\text{mm}^2$ ) の強誘電体薄膜試料の分極ベクトル情報を评估することが重要である。

このような現状の中、申請者は、強誘電体試料にフェムト秒レーザーパルスを照射するとテラヘルツ波放射が生じること、また、放射したテラヘルツ波の電場振幅と位相がそれぞれ分極の大きさや向きに依存していることを見出してきた。この性質を利用し、分極をさまざまな方向から測定すれば、分極の方向によって、テラヘルツ波の電場振幅と位相が変化するはずである。このような発想で、実験を行った。

具体的な薄膜試料として、室温で強誘電性を示す有機強誘電体の 2-メチルベンゾイミダゾール (MBI) である。の結晶構造、分子構造を図 3(a) に示す。この物質は、室温で優れた強誘電性を示す。さらに、図 3(b) に示すように、常温・常圧下での印刷法によって大面積 ( $\sim 1\text{mm}^2$ ) の領域で、分子の配列方向がそろった単結晶薄膜の作成が可能であることが報告されている。

フェムト秒レーザーパルスの光軸 ( $y$  軸) に対して、測定試料を  $xz$  面内で傾けて、すなわち、分極の方向を  $xz$  面内で傾けて、テラヘルツ波の電場振幅の  $\theta$  回転、 $\eta$  回転依存性を測定した。実験配置の模式図及び結果を、それぞれ、図 3(c)、図 3(d) に示す。その結果、分極の方向によって、テラヘルツ波の電場振幅が大きく変化することを見出した。その振る舞いを解析した結果、図に示すように、分極が、 $y$  軸に対して、 $\psi = 45$  度、 $z$  軸に対して、 $\xi = 90$  度傾いていることを考慮すると実験結果を再現できることを明らかにした。

すなわち、フェムト秒レーザーパルス照射によるテラヘルツ波放射を利用することで、従来の分極評価手法であるプローブ顕微鏡では測定困難な、デバイスを評価するのに十分な面積 ( $\sim 1\text{mm}^2$ ) の薄膜試料の分極ベクトルを 3 次元的に評価することに成功した。この成果は、東大からプレスリリースを行った。

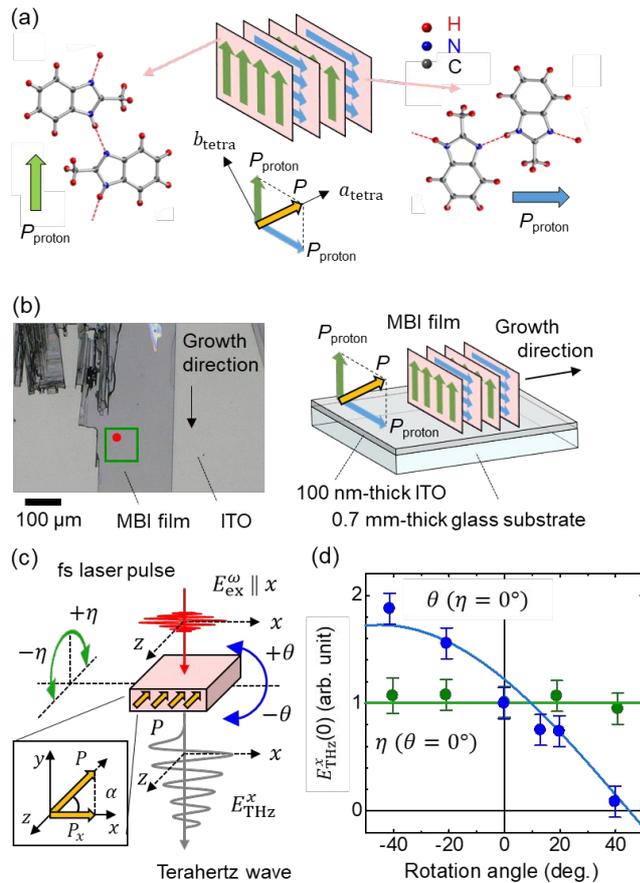


図3 MBIからのテラヘルツ波放射.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 貴田徳明, 宮本辰也, 岡本博	4. 巻 74
2. 論文標題 フェルト秒レーザーパルス励起によるテラヘルツ波放射とその物性研究への応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 459-473
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto	4. 巻 98
2. 論文標題 Narrowband terahertz radiation by impulsive stimulated Raman scattering in an above-room-temperature organic ferroelectric benzimidazole	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review A	6. 最初と最後の頁 013843-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevA.98.013843	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kinoshita Yuto, Sotome Masato, Miyamoto Tatsuya, Uemura Yohei, Arai Shunto, Horiuchi Sachio, Hasegawa Tatsuo, Okamoto Hiroshi, Kida Noriaki	4. 巻 14
2. 論文標題 Observation of the Three-Dimensional Polarization Vector in Films of Organic Molecular Ferroelectrics Using Terahertz Radiation Emission	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Applied	6. 最初と最後の頁 054002-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevApplied.14.054002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kinoshita Yuto, Kida Noriaki, Magasaki Yusuke, Morimoto Takeshi, Terashige Tsubasa, Miyamoto Tatsuya, Okamoto Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Strong Terahertz Radiation via Rapid Polarization Reduction in Photoinduced Ionic-To-Neutral Transition in Tetrathiafulvalene-p-Chloranil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 057402-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.057402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sono Naoki, Kinoshita Yuto, Kida Noriaki, Ito Toshimitsu, Okamoto Hiroshi, Miyamoto Tatsuya	4. 巻 90
2. 論文標題 Terahertz-Field-Induced Changes of Electronic States Associated with a Polarization Modulation in BiFeO <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 033703 ~ 033703
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.90.033703	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 大瀧貴史, 寺重翼, 丸池文哉, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 有機半導体の電子 - 格子相互作用の第一原理計算
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木博貴, 大瀧貴史, 園直樹, 森本剛史, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 中赤外強電場パルスによる有機電荷移動錯体TTF-CAのイオン性 中性転移II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 園直樹, 北尾貴之, 山川貴士, 森本剛史, 宮本辰也, 寺重翼, 伊藤利充, 岡邦彦, 笹川崇男, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 位相安定中赤外パルス光による二次元モット絶縁体銅酸化物の強電場応答の観測II
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北尾貴之, 山川貴士, 園直樹, 森本剛史, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 位相制御中赤外パルスによる分子内振動励起で誘起されるスピンプイエルス系有機結晶の非線形光学応答とサブサイクル分光
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Kida
2. 発表標題 Terahertz radiation by photoinduced phase transition
3. 学会等名 OptoX-Nano2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木博貴, 大瀧貴史, 園直樹, 森本剛史, 宮本辰也, 高橋幸裕, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 TTF-CAの分子内振動励起によるフォノン駆動フロッケ状態の形成とイオン性 - 中性転移
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮本辰也, 北尾貴之, 山川貴士, 園直樹, 森本剛史, 大瀧貴史, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 位相制御中赤外パルスによる分子内振動励起で誘起されるスピンプイエルス系有機結晶の非線形光学応答とサブサイクル分光
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅田和規, 山川大路, 平田純也, 森本剛史, 寺重翼, 宮本辰也, 貴田徳明, 中村敏和, 岡本博
2. 発表標題 擬一次元有機強誘電体(TMTTF)2PF6の光学スペクトルとテラヘルツ電場応答
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山川大路, 大瀧貴史, 宮本辰也, 寺重翼, 森本剛史, 浅田和規, 高村直幹, 貴田徳明, 須田理行, 山本浩史, 森初果, 岡本博
2. 発表標題 電荷秩序相転移近傍における分子性導体 -(ET)2I3のテラヘルツ電場応答の研究
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 寺重翼, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 中赤外パルス励起による中性 - イオン性転移系TTF-CAの電子状態制御II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮本辰也, 平田純也, 森本剛史, 山川大路, 寺重翼, 貴田徳明, 堀内佐智雄, 岡本博
2. 発表標題 テラヘルツ電場パルスによる水素結合型強誘電体[H-55DMBP][Hia]の超高速分極制御II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高村直幹, 寺重翼, 浅田和規, 宮本辰也, 貴田徳明, 高橋幸裕, 長谷川達生, 岡本博
2. 発表標題 一次元モット絶縁体(BEDT-TTF)-(F2TCNQ)における高強度THz電場効果II
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大瀧貴史, 大村周, 高橋聡, 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 TTF-CAにおける中赤外パルス励起ダイナミクスの数値的解析
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園直樹, 北尾貴之, 山川貴士, 森本剛史, 宮本辰也, 寺重翼, 伊藤利充, 岡邦彦, 笹川崇男, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 位相安定中赤外パルス光による二次元モット絶縁体銅酸化物の強電場応答の観測
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木博貴, 大瀧貴史, 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 中赤外強電場パルスによる有機電荷移動錯体TTF-CAのイオン性-中性転移
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大瀧貴史, 大村周, 高橋聡, 鈴木博貴, 森本剛史, 園直樹, 宮本辰也, 貴田徳明, 岡本博
2. 発表標題 TTF-CAにおける強電場応答の数値的研究
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高村直幹, 寺重翼, 浅田和規, 宮本辰也, 貴田徳明, 高橋幸裕, 長谷川達生, 岡本博
2. 発表標題 一次元モット絶縁体ET-F2TCNQにおけるテラヘルツ電場誘起相転移の探索
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------