

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25247049

研究課題名(和文) テラヘルツパルス光による電子型有機強誘電体の高速・高効率物性制御

研究課題名(英文) Rapid and efficient control of physical properties by terahertz pulses in electronic-type ferroelectrics

研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO, Hiroshi)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：40201991

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 27,000,000円

研究成果の概要(和文)：分子内あるいは分子間の電子の移動が分極の起源である電子型有機強誘電体(TTF-CA、-(ET)2I3、クロコニック酸)を対象とし、テラヘルツ電場パルスによるサブピコ秒の強誘電分極変調に初めて成功した。また、TTF-CAの常誘電相にテラヘルツ電場を印加することにより、サブピコ秒の時間で強誘電相の約20%の巨大分極を誘起できることを明らかにした。このような高速高効率の分極応答は、電子型誘電体に特有のものであることを示した。本研究で実証したテラヘルツパルスによる分極制御法は、高速の光変調や光スイッチに活用できるものであり、今後、基礎、応用両面からの研究の進展が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, by using a terahertz electric-field pulse, we succeeded in controlling ferroelectric polarizations in the sub-picosecond time scale in electronic-type organic ferroelectrics (TTF-CA, -(ET)2I3, and croconic acid), in which their polarizations originate from intra- or inter-molecular  $\pi$ -electrons transfers. Moreover, in the paraelectric phase of TTF-CA, we showed that a terahertz electric field gives rise to a large polarization, which reaches about 20 % of the polarization in its ferroelectric phase. We also demonstrated that these rapid and large responses of the polarizations are characteristic of electronic-type dielectrics. Our method of polarization controls using terahertz pulses presented in this study can be utilized for rapid optical modulation and optical switching, so that related studies will be extensively performed.

研究分野：光物性

キーワード：光物性 フェムト秒レーザー 誘電体物性 テラヘルツ分光 分子性固体

1. 研究開始当初の背景

近年、固体に光を照射することによって、その電子構造や物性を高速に制御しようという試み(光誘起相転移の研究)が盛んに行われている。実際に、光誘起絶縁体 金属転移、光誘起中性 イオン性転移、光誘起反強磁性 強磁性転移など、様々な現象が見出されている。このような現象を機能として活かすには、光による物性変化をいかに高速かつ高効率で起こせるかが鍵となる。この観点からは、電子構造が異なる二つの電子相の境界近傍に位置する物質に光を照射し、その相境界を越えさせることが有力な戦略になる。そのために格好な物質群に、軌道を持つ有機分子からなる分子性結晶がある。分子性結晶では、分子間の軌道の重なりが本質的な役割を果たすが、分子間の電子トランスファーエネルギーは 0.1 ~ 0.2 eV でありそれ程大きくない。そのため、電子の運動エネルギーが分子上あるいは分子間のクーロン相互作用と拮抗し、電子相関が重要になる。また、分子は平面的な構造を持つため、結晶中の分子配列には必然的に異方性が生じ、一次元や二次元的電子構造を有する物質が数多く存在する。その低次元性を反映して、電子(スピン)と分子変位との相互作用も重要になる。分子性結晶は、このような電子相関と電子(スピン) 格子相互作用の効果により、温度低下によって多彩な秩序相(電荷秩序相、電荷密度波相、スピン密度波相、モット絶縁体、スピンパイエルズ相、等)への相転移を示す。これらの秩序相への不安定性を光で制御できれば、高速かつ高効率の光誘起相転移が期待できる。申請者らは、このような観点から、分子性結晶を対象として、新規光誘起相転移の探索、超高速ダイナミクスの検出、及び、その物理的機構の解明を進め、光誘起中性 イオン性転移ダイナミクスの検出と解明、光誘起モット絶縁体 金属転移の実証など、世界に先駆けた成果を挙げてきた。

しかし、これらの光誘起相転移には、系の温度上昇という本質的問題が存在する。光生成した高いエネルギーの電子が周囲の電子・スピン・格子系と相互作用しながら相変化が生じる過程で、必然的に温度上昇が生じる。光誘起される相転移の多くは温度変化でも生じるため、この熱的效果は二次的相変化を引き起こす。その結果、系の相転移過程と回復過程はいずれも極めて複雑な様相を呈し、その機構を解明することは容易でない。また、回復過程は系の冷却に律速されるため高速性も失われる。以上の背景のもと、系の温度上昇を抑制した状態で電子相を高速に制御する手法が求められている。その有力な候補が、テラヘルツ光を励起光とする方法である。最近のレーザー技術の進歩により、100 kV/cm を超える高強度テラヘルツ光が得られるようになり、光誘起相転移の励起に用いようという試みが始まっている。その殆どが無機半導体の研究であり、半導体の励起子を解

離する研究 [Phys. Rev. B81, 081305 (2010)]、格子振動の振幅を増大する研究 [Phys. Rev. Lett. 108, 097401 (2012)]、半導体を絶縁破壊や相転移に至らせる研究 [Nature Commun. 2, 594 (2011), Nature 487, 345 (2012)] 等が報告されている。しかし、格子振動を直接励起するのでは効率が悪く、劇的な構造変化の実現には至っていない。励起子やキャリアに対する効果は、その緩和時間がいずれもピコ秒以上であり、テラヘルツパルスの電場波形に追従する電子系の超高速の応答(変化と回復)は観測されていない。また、電子応答が引き金となって生じる高速の構造変化(過渡的光誘起構造転移)も実現できていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、テラヘルツパルスに対する高速かつ巨大な応答を引き出すために、電子型誘電体に注目する。最近、分子性結晶において、分子内あるいは分子間電荷移動がその分極を支配する新しいタイプの強誘電体が見出され、変位型、秩序無秩序型に続く第三のカテゴリー“電子型”に分類され注目を集めている。クロコニ酸とよばれる水素結合系強誘電体や、中性イオン性転移を起こす TTF-CA、電荷秩序を示す  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> 等がその代表物質である。

下図は、正電荷を持つ TTF 分子(ドナー D)と負電荷を持つ CA 分子(アクセプター A)が交互に並んだ分子性結晶 TTF-CA の模式図である。隣り合う D、A 分子は変位して二量体を形成するため、図1のように右向きの分極が生じると予想される。しかし、実際に生じる分極は左向きであり、図2の矢印のように分子間に電荷移動  $\delta\rho$  が生じることによって大きな分極が生じることが明らかにされている。

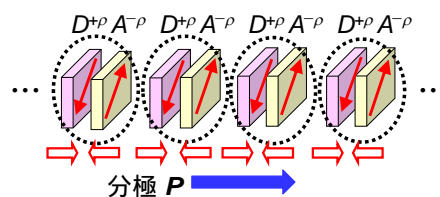


図1 通常の強誘電体  
(イオンの変位によって右向きの分極が発生)

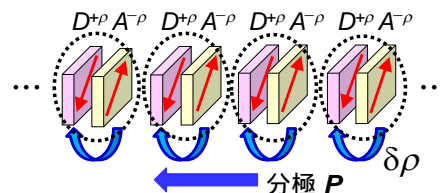


図2 電子型強誘電体  
(電荷移動によって左向きの分極が発生)

本研究では、様々な電子型強(常)誘電体にテラヘルツ光を照射することにより、強(常)誘電分極の高速・巨大変調を引き起こすこと

を目的とした。電場に応答するのは電子であるため、高速の応答が期待できる。また、前述のように電子系は分子内だけでなく分子間にも広がっており且つ強誘電性に基づく集団的性質を有するため、巨大な応答が得られると考えられる。分極変調の観測には、過渡反射分光法、及び、過渡第二高調波発生 (Second Harmonic Generation: SHG) を用い、微視的な分子価数や電子状態変化と準巨視的な強誘電分極の変化の両者を検出する。更に、その分極変調を引き金として高速の構造変化が誘起される現象 (過渡的光誘起構造相転移) を探索し、電子型誘電体における新しい高速・高効率の物性制御法を実証することを目指した。

### 3. 研究の方法

パルス波面傾斜法を用いたテラヘルツパルス発生光学系最適化し、高強度のテラヘルツパルス発生 (電場強度の目標値 300 kV/cm) を実現する。

電子型誘電性を有する交互積層型分子性結晶、水素結合系分子結晶、電荷秩序系分子性結晶を対象とし、テラヘルツパルス照射 (ポンプ) による誘電性制御を試みる。テラヘルツポンプ・可視・中赤外プローブ分光により、電子状態変化、分子価数・分子変位の変化を検出する。また、第二高調波プローブ分光を用いて強誘電分極変化を検出する。分極変化に起因する巨視的構造相転移の可能性も探索する。

常誘電相においてテラヘルツパルス照射を行うことにより、新しい強誘電相の創成 (光誘起相転移) を実現する。その際、可視・近赤外光とテラヘルツ光による同時励起も試みる。

### 4. 研究成果

#### (1) テラヘルツパルスの高強度化

本研究では、まず、チタンサファイアレーザーを励起源としてパルス面傾斜法を用いたテラヘルツ波発生光学系を整備した。13年度までに、最大 200 kV/cm のテラヘルツパルスの発生に成功した。14年度は、励起に用いるチタンサファイアレーザーを高出力のシステムに変更し、テラヘルツ波発生光学系の再構築を行った。光学系を最適化することによって、テラヘルツパルスの電場強度を最大 450 kV/cm まで増強することに成功した。

#### (2) テラヘルツパルス励起広帯域プローブ分光測定系の構築

上記テラヘルツパルスを励起源 (ポンプ光) とし、可視から中赤外域のフェムト秒パルス光をプローブとするテラヘルツポンプ光プローブ分光測定系を構築した。さらに、低温測定のために、クライオスタット中の試料の測定が可能となるよう光学系を最適化した。テラヘルツパルスが透過する窓材として損失の少ないツルピカと呼ばれるポリマ

ーと、テラヘルツパルスの反射損失は大きい。プローブ光の透過特性が良いダイヤモンドの2種類を、プローブ波長によって使い分けられるように準備した。以上により、低温において、広帯域のプローブが可能となった。

#### (3) 有機分子性結晶 TTF-CA の強誘電相における分極制御

低温で電子型強誘電性を示す有機分子性結晶 TTF-CA において、テラヘルツ電場による強誘電相における分極制御を試みた。まず、テラヘルツ波励起・第二高調波発生プローブ光学系を構築し、低温の強誘電相で、テラヘルツ波励起による第二高調波の時間変化を測定した。その結果、強誘電分極の大きさをテラヘルツ電場によってサブピコ秒で変調できることを見出した。さらに、テラヘルツ波ポンプ・光反射プローブ光学系の感度向上を行い、反射率変化のプローブ波長依存性を詳細に測定した。その結果から、テラヘルツ電場によって、二量体を構成する TTF と CA 両分子間に高速の電荷移動が誘起されることが分極変調の起源であることを実証した。以上の成果をまとめ、Nature Communications 誌 (Nat. Commun. 4, 2586 (2013)) に報告した。

#### (4) 電荷秩序系分子性結晶 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> の強誘電相における分極制御

同じ方法を、二次元的な電子構造を有する有機分子性結晶  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に適用した。 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> では、低温の強誘電電荷秩序相において、テラヘルツ電場による高速の分極変調が可能であることを見出した。さらに、分極変調のテラヘルツ電場方向依存性を詳細に測定したところ、この系の分極が、結晶軸 (*b* 軸) から約 27 度傾いた方向を向くことを初めて見出した。また、この結果が、第一原理計算に基づく理論計算の結果と良く合致することを明らかにした。また、分極変調のダイナミクスの詳細な解析から、分極変化が電場による分子間電荷移動によって生じ、その電荷移動がさらに分子変位と対応する大きなコヒーレント振動を引き起こすことを明らかにした。これは、この系の電子格子相互作用が非常に大きいことを示している。以上の成果をまとめ、Scientific Reports 誌 (Scientific Rep. 6, 20571 (2016)) で報告した。

#### (5) 水素結合型強誘電体クロコン酸における分極制御

同様な手法を二次元的な水素結合ネットワークを有する水素結合型強誘電体クロコン酸に適用し、強誘電分極の変調のダイナミクスを詳細に測定した。テラヘルツポンプ・第二高調波プローブの測定から、テラヘルツ電場 (約 100 kV/cm) によって強誘電分極が 10% 以上変調されることがわかった。これは、パイ電子・プロトン結合系の高い電場応答性を示す結果である。この成果については、現在論文を執筆中である。

(6) 有機分子性結晶 TTF-CA の常誘電相における分極制御

上述した TTF-CA において、高温の常誘電相における強誘電状態の生成の可能性を調べた。まず、テラヘルツ波励起による第二高調波発生を調べたところ、実際に高い強度の第二高調波が発生することを見出した。その強度を低温の強誘電相での強度と比較することによって、低温の強誘電相の約 20% に達する大きな分極が生じていることがわかった。さらに、イオン性分子のプロープとなる電荷移動吸収帯の反射率の変化を測定し、熱励起で生じている微視的なイオン性ドメインの大きさがテラヘルツ電場によって増大することがわかった。また、このイオン性ドメインの大きさは、テラヘルツ電場がゼロになった後に振動することを見出した。これは、中性イオン性ドメイン壁と呼ばれる微視的なドメインウォールの振動によるものと解釈される。その振動数は温度の低下とともに減少するが、この減少は、強誘電相への転移の臨界現象と考えられる。このように、テラヘルツ電場による新しい過渡的強誘電状態の生成を実証するとともに、中性イオン性ドメイン壁の運動の実時間観測に成功した。この成果をまとめた論文は、現在投稿中である。

(7) テラヘルツパルス・光パルス同時照射による分極の高効率制御

TTF-CA の中性相に対し、光誘起中性イオン性転移を引き起こす近赤外パルス(0.6 eV) とテラヘルツパルスを同時に照射することで、近赤外パルスだけを照射した場合に比べて、相転移効率を反映する電荷移動吸収帯の反射率変化が増大することを見出した。この応答は、0.6 eV の光で生成されるイオン性ドメインの双極子モーメントの方向が、テラヘルツ電場により揃えられた結果、イオン性状態がより安定に存在できるようになった結果である。すなわち、分極生成の高効率化を実現した結果と解釈することができる。

(8) 得られた成果の位置づけと今後の展望

強誘電体の分極の電場による制御は、通常試料に電極を取り付け、静電場を印加するか、あるいは、メガヘルツ以下の交流電場を印加することによって行われる。この方法での分極制御の時間スケールは、高々マイクロ秒のオーダーである。本研究では、より高速の強誘電分極制御のために、テラヘルツ波の電場成分を利用した。このような研究は、本研究の開始時には皆無であった。上記の我々の論文 (Nat. Commun. 4, 2586 (2013)) は、国内外を通じて、テラヘルツ電場による高速分極制御を実現した最初の報告である。本論文を契機として、その後、BiFeO<sub>3</sub>をはじめとしたテラヘルツ電場による分極制御の報告が行われている。また、(6)で述べたように、本研究

では、TTF-CA の常誘電相における分極生成にも成功したが、これは、テラヘルツ電場を用いて強誘電性を誘起することができることを示した初めての結果であり、その意義は極めて大きい。さらに、強誘電分極生成に引き続いて生じる中性イオン性ドメイン壁のダイナミクスの実時間観測に成功した。この種の交互積層型分子性結晶では、中性イオン性ドメイン壁の運動が誘電応答や非線形伝導をはじめとする電子物性に支配的な役割を果たすことは古くから指摘されていたが、そのダイナミクスを実時間観測したのは本研究が初めてである。本研究で実証した、テラヘルツ電場によるサブピコ秒領域の高速分極制御法は、高速の光変調や高速の光スイッチに適用できるものであり、関連する研究が今後加速するものと期待される。

以上の成果は、14 年度に行われた国際会議 Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT5)、Electronic Crystals (ECRYS2014)、藤原セミナー、16 年度初めに行われた Terahertz 2016 等の国際会議(いずれも招待講演)において公表し、大きな注目を集めた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 18 件)

H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, and H. Okamoto (他 11 名 16 番目), "Novel electronic ferroelectricity in an organic charge-order insulator investigated with terahertz-pump optical-probe spectroscopy", *Scientific Reports* **6**, 20571:1-10 (2016) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1038/srep20571>

M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Terahertz radiation imaging of ferroelectric domain topography in room-temperature hydrogen-bonded supramolecular ferroelectrics", *ACS Photonics* **2**, 1373-1383 (2015) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00351>

H. Yada, R. Uchida, J. Takeya, and H. Okamoto (他 9 名 13 番目), "Carrier dynamics of rubrene single-crystals revealed by transient broadband terahertz spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143302:1-5 (2014) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4897530>

W. Guan, N. Kida, M. Sotome, Y. Kinoshita, R. Takeda, A. Inoue, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Terahertz radiation by optical rectification in a

hydrogen-bonded organic molecular ferroelectric crystal, 2-phenylmalondialdehyde”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 09PD07:1-5 (2014) 査読有

<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.09PD07>

M. Sotome, N. Kida, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Visualization of ferroelectric domains in a hydrogen-bonded molecular crystal using emission of terahertz radiation”, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101:1-5 (2014) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4890939>

岡本博, 宮本辰也, 山川大路, 矢田祐之, “テラヘルツ・光パルスによる電子型誘電体の超高速分極制御”, 固体物理 第49巻 第4号, 279-298 (2014) 査読有

T. Miyamoto, K. Kimura, T. Hamamoto, H. Uemura, H. Yada, H. Matsuzaki, S. Horiuchi, and H. Okamoto, “Measurement of a photoinduced transition from a nonordered phase to a transient ordered phase in the organic quantum-paraelectric compound dimethyltetrathiafulvalene-dibromodichloro-p-benzoquinone using femtosecond laser irradiation”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 187801:1-5 (2013) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.111.187801>

T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa, and H. Okamoto, “Ultrafast modulation of polarization amplitude by terahertz fields in electronic-type organic ferroelectrics”, *Nat. Commun.* **4**, 2586:1-9 (2013) 査読有

<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3586>

〔学会発表〕(計 58 件)

H. Okamoto, “New aspects of photoinduced phase transitions in correlated electron materials”, Fujihara Seminar: Real-time Dynamics of Physical Phenomena and Manipulation by External Fields, Grand Hotel New Oji, Tomakomai, Hokkaido, September 23-27, 2014 (招待講演)

H. Okamoto, “New aspects of photoinduced phase transitions in correlated electron materials”, International School and Workshop on Electronic Crystals ECRYS-2014, Cargèse, France, August 12-16, 2014 (招待講演)

H. Okamoto, “Ultrafast control of

ferroelectric polarization by terahertz fields in organic ferroelectrics”, Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT5), Bled, Slovenia, June 8-13, 2014 (招待講演)

H. Okamoto, “Sub-Picosecond Modulations of Electronic and Dielectric Properties by THz Fields in Correlated Electron Materials”, Gordon Research Conferences, Ventura, USA, February 2-7, 2014 (招待講演)

H. Okamoto, “Ultrafast Control of Ferroelectric Polarization by Terahertz Fields in Electronic-Type Organic Ferroelectrics”, International School and Symposium on Molecular Materials (ISSMM2013), Tokyo Institute of Technology, O-Okayama Campus, Meguro, Tokyo, November 4-8, 2013 (招待講演)

H. Okamoto, “Ultrafast control of optical and ferroelectric properties by terahertz fields in correlated electron materials”, Conference on: Ultrafast Dynamics of Correlated Materials, ICTP, Trieste, Italy, October 14-18, 2013 (招待講演)

岡本博, “テラヘルツ光を用いた分子性固体の光誘起相転移の研究”, 「光による分子性伝導体の電子相制御」セミナー, 分子科学研究所 (愛知県岡崎市), 2013年 10月 3日 ~ 4日 (招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

岡本博 他, 朝倉書店, 分子性物質の物理 - 物性物理の新潮流 -, 2015, 166-196

〔その他〕

ホームページ等

<http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 博 (OKAMOTO Hiroshi)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授  
研究者番号: 40201991

(2) 研究分担者

矢田祐之 (YADA Hiroyuki)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教 (2015年1月まで)  
研究者番号: 60573144

(3) 連携研究者

堀内佐智雄 (HORIUCHI Sachio)  
産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・チーム長

研究者番号：30371074

鹿野田一司(KANODA Kazushi)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：20194946