

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03549

研究課題名(和文) テラヘルツ技術に立脚した有機強誘電体の新しい光機能の開拓

研究課題名(英文) New optical function of organic ferroelectrics based on terahertz technology

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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、数多くの室温有機強誘電体を対象として、フェムト秒レーザー励起による高効率・高強度テラヘルツ電磁波放射現象の探索、また放射したテラヘルツ電磁波を利用して、従来の実験手法では測定できない位相に重点を置いた新たな強誘電ドメインイメージング手法を開発した。特に、[D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ帯の光学異方性を利用した三次元的な強誘電ドメインの可視化や、-(BEDT-TTF)213におけるテラヘルツ電磁波発生を利用した非線形伝導パスの可視化に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we explore high efficient emission of the terahertz electromagnetic wave in various organic ferroelectrics upon femtosecond laser irradiation and develop the new method to visualize the ferroelectric domains and domain walls by using emission of the terahertz wave. In particular, we achieved the successful observation of the quasi-three-dimensional ferroelectric domains in [D-55DMBP][Dia] and nonlinear conduction paths in -(BEDT-TTF)213.

研究分野：テラヘルツ物性

キーワード：テラヘルツ電磁波 有機強誘電体 強誘電ドメイン 非線形光学効果

### 1. 研究開始当初の背景

フェムト秒レーザーを二次の非線形光学効果を示す ZnTe などの半導体結晶に照射すると、パルス内の異なる光の周波数の間で差が生まれ (光整流)、数 THz 程度の光、すなわちテラヘルツ電磁波が発生する。これを利用した危険物探知、癌細胞や薬物の検出に関する研究が近年盛んに行われている。また、テラヘルツ帯には、物質を特徴づける素励起 (強誘電体のソフトモード、磁性体のマグノンなど) が存在しており、その挙動を明らかにするためにテラヘルツ分光が行われるようになってきた。最近では、テラヘルツ帯に電場で誘起されるマグノン (エレクトロマグノン) が現れることが明らかとなってきた [貴田徳明、十倉好紀、*固体物理* **46**, 699-710 (2011)]。このような基礎・応用研究を行う上で、テラヘルツ放射素子はその計測システムの根幹をなす重要なパーツであり、システムの高感度化・汎用化を行う上で、高効率のテラヘルツ放射素子の探索は最重要課題の一つである。

このような現状の中、申請者は、有機分子性強誘電体にフェムト秒レーザーを照射すると、高効率なテラヘルツ電磁波が発生することを初めて見出した [M. Sotome, N. Kida *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041101 (2014)]。テラヘルツ電磁波の強度や効率も、典型的なテラヘルツ放射素子である ZnTe に匹敵すること、さらに電気分極が反転すると、発生したテラヘルツ電磁波の位相が反転することを見出した。この位相の違い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+方向の電気分極、-方向の電気分極やドメイン壁が簡便に可視化できることがわかった。ドメイン壁は白色の部分として判別できる。また、電場下でイメージングを行い、強誘電ドメインの電場ダイナミクスの可視化にも成功した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機分子性強誘電体の室温テラヘルツ素子としての展開ならびにテラヘルツ技術に立脚したサブピコ秒の時間分解能を持つ新たな強誘電ドメイン可視化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照射によって種々の有機分子性強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生現象を探索し、室温テラヘルツ放射素子としての応用展開を図る。発生したテラヘルツ電磁波を利用した高い時間分解能かつ汎用性の高い新たな強誘電ドメイン可視化手法を開発する。分子自由度の時間スケールであるサブピコ秒の光励起を行い、光誘起ドメイン反転による全光型スイッチングの実現などの応用展開を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、数多くの室温有機強誘電体を

対象として、フェムト秒レーザー励起による高効率・高強度テラヘルツ電磁波放射現象の探索、また放射したテラヘルツ電磁波を利用して、従来の実験手法では測定できない位相に重点を置いた新たな3次元テラヘルツ放射イメージング法を開発し、光による強誘電ドメイン制御の可能性を検討した。

### 4. 研究成果

5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジンヨードニル酸、5,6-ジクロロ-2-メチルベンゾイミダゾール(DC-MBI)、 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>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、それを利用したイメージング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。

#### 4.1 「[D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ帯の光学異方性を利用した三次元的な強誘電ドメインの可視化」

実際の結晶を利用した光デバイス等の応用展開を考える場合、結晶全体の強誘電ドメインを3次元的に可視化することが必要不可欠である。このような強誘電ドメインの3次元での可視化は、汎用的な強誘電ドメイン可視化手法として有名な表面敏感なピエゾ顕微鏡など、従来の実験手法では行うことができず、ドメインの物理に関する新たな知見が得られることが期待される。このような観点から、最近室温で強誘電性が見出された5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジンヨードニル酸([D-55DMBP][Hia])の重水素置換体[D-55DMBP][Dia]を用いて、テラヘルツ電磁波発生を利用した3次元強誘電ドメインの観察手法を新たに開発し、強誘電ドメインの電場ダイナミクスを捉えることに初めて成功した。

本研究では、(1) テラヘルツ帯の光学異方性、ならびに(2) 結晶の対称性、を上手く利用した。[D-55DMBP][Dia]は、電気分極に対して、プロトンの Order による集団励起モードが存在するため、テラヘルツ帯に光学異方性が生じることが期待される。実際、フェムト秒レーザー励起のテラヘルツ分光法システムを新たに構築し、光学スペクトルを測定したところ、透過率の異方性が3桁に及んでいた。図1は室温で測定した[D-55DMBP][Dia]の偏光光学スペクトルである。強誘電分極の方向は、2c-b軸であり、その軸と垂直方向はb軸である。テラヘルツ帯に関しては、透過スペクトル、可視域に関しては、反射・透過スペクトルを測定した。得られたスペクトルから、屈折率ならびに吸収係数スペクトルを導出した。バンドギャップは、2eV程度であり、テラヘルツ放射の実験で用いた1.55eVのフェムト秒レーザーパルスに対しては透明であり、かつ異方性がない。一方、テラヘルツ帯においては、b軸では、2つの振動モードが観測されるものの、2c-b軸方向では、

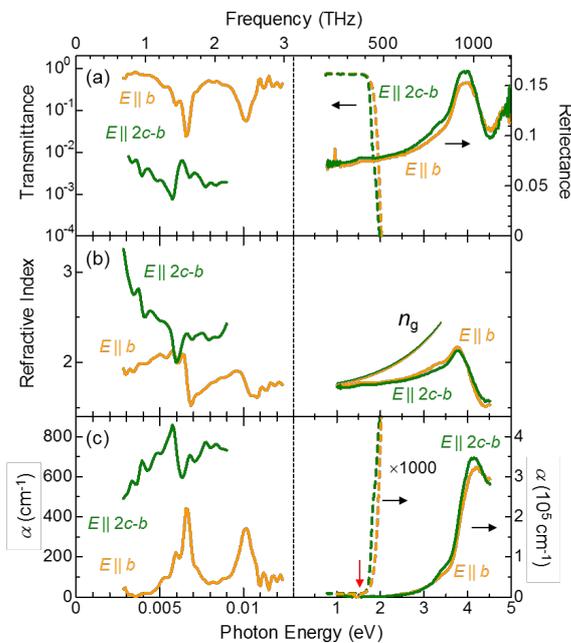


図1. [D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ帯ならびに可視領域の偏光光学スペクトル。

集団励起モードに由来する巨大な吸収モードが観測され、透過率の異方性が3桁に及ぶことがわかった。

[D-55DMBP][Dia]は、点群が  $P$  まで低下しており、二次の非線形光学定数が、全方位で許容である。実際、Ti:sapphire パルスレーザー (パルス幅 100 fs、中心波長 800 nm、繰り返し周波数 80 MHz) を用いて、テラヘルツ放射実験を行ったところ、すべての偏光配置でテラヘルツ電磁波が発生することを見出した。図2はその結果であり、入射するフェムト秒レーザーパルスの電場ベクトルを波長板によって回転させて、テラヘルツ電磁波を検出した。また、図2(a)に示すように、検出器の前には、二枚のワイヤグリッド偏光子を挿入し、その角度を変えることで、 $X$  方向成分ならびに  $Y$  方向成分を抽出した。レーザーパワー依存性 [図2(c)]の測定より、レーザーパワーに対して、テラヘルツ強度が2乗に比例して増大すること、すなわち、二次の非

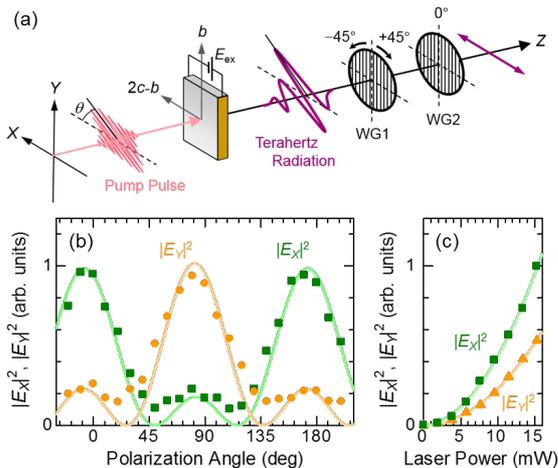


図2. [D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ電磁波発生の入射角度・レーザーパワー依存性。

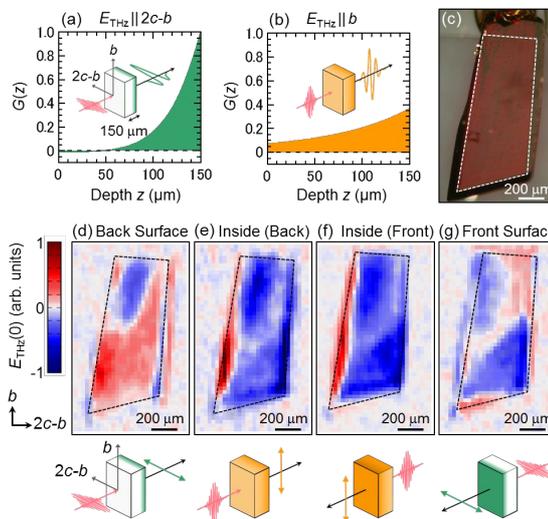


図3. [D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ電磁波発生を利用した表面及びバルクでの強誘電ドメインの可視化。

線形光学効果に由来することを確かめた。特徴的なことは、図2(b)に示すように、強誘電分極の方向である、 $2c-b$  軸方向に電場を平行にした場合と強誘電分極と垂直の方向である、 $b$  軸方向に電場を平行にした場合のテラヘルツ強度は、ほぼ同じであることである。

上記2つの特徴 (テラヘルツ帯の光学異方性ならびにテラヘルツ放射特性) を上手く利用すると、入射偏光や出射偏光の組み合わせで、表面ならびにバルクに敏感なテラヘルツ電磁波が発生することが期待できる。実際、テラヘルツ電磁波の偏光方向に対してイメージング実験を行ったところ、表面ならびにバルクの領域の強誘電ドメインを可視化できることを初めて実証した。図3はその結果である。図3(a)、図3(b)は、それぞれ、テラヘルツ電磁波の検出方向を、 $2c-b$  軸方向、 $b$  軸方向に平行にした場合の、結晶中におけるテラヘルツ電磁波の発生領域を見積もった結果である。テラヘルツ電磁波の検出方向が、 $b$  軸方向に平行にした場合は、試料全体からテラヘルツ電磁波が放射されるのに対し、 $2c-b$  軸方向に平行にした場合は、表面から約  $29 \mu\text{m}$  の領域のみでしかテラヘルツ電磁波は発生していない。このことを利用して、ラスタースキャン法によってテラヘルツ電磁波振幅の場所依存性を測定し、試料全体ならびに表面の強誘電ドメインを可視化した結果を、図3(d)-(g)に示す。また図3(c)は、同一領域の試料の光学顕微鏡像である。テラヘルツ電磁波振幅がプラスの領域が電気分極の方向がプラス、テラヘルツ電磁波振幅がマイナスの領域が電気分極の方向がマイナスに対応している。白色の部分として、ドメイン壁が判別できる。特徴的なことは、表面とバルクでの強誘電ドメイン構造が異なっていること、また、表面と裏面においてもドメイン構造が異なっていることである。すなわち、試料のドメイン構造を三次元的に可視化できる手法の開発に成功した。

さらに、電場を印加した上で強誘電ドメイ

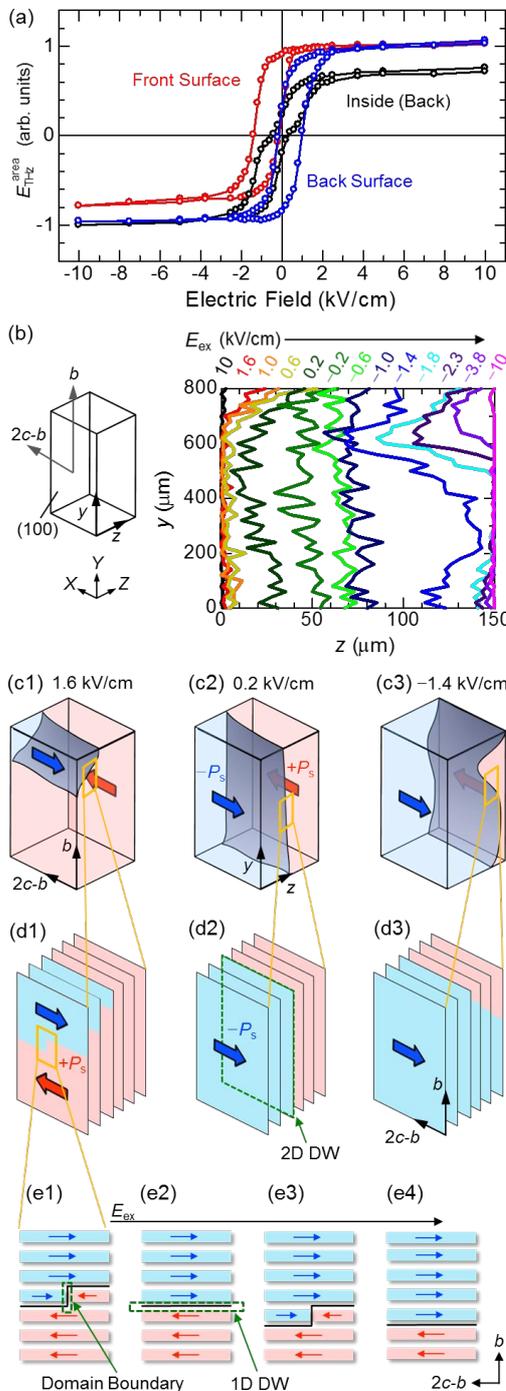


図4. [D-55DMBP][Dia]におけるテラヘルツ電磁波発生を利用した電場下における表面及びバルクでの強誘電ドメインの可視化。

ンを可視化する実験も行った。図4にその結果を示す。電場下での3次元的な強誘電ドメインを可視化し、各電場に対して、表面、裏面、バルクのイメージ像を取得した。その像を解析することで、奥行き方向のドメイン壁の電場依存性を見積もった結果を図4(b)に示す。このように、電場を印加することによるドメイン壁の挙動を明らかにした。このドメイン壁の挙動から、試料中の電場下での強誘電ドメイン構造を模式的に示した結果を図4(c)-(e)に示す。

このように、テラヘルツ電磁波発生を利用した3次元強誘電ドメインの観察手法を新たに開発し、強誘電ドメインの電場ダイナミクスを捉えることに初めて成功した。本成果は、*ACS Photonics* **2**, 1373-1383 (2015)に出版されている。

#### 4.2 「 $[\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3]$ におけるテラヘルツ電磁波発生を利用した非線形伝導パスの可視化」

最近、二次元的な伝導層を形成する $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ は、従来の強誘電体で考えられているイオン変位や双極子の秩序によって電気分極が発生するわけではなく、むしろ分子間の電荷移動によって電子が長距離秩序することで強誘電性が発現していることが、理論的にも実験的にも明らかにされつつある。この新しいタイプの電子型強誘電体では、電子の遍歴性と強誘電性が密接に関係しており、従来の変位型や秩序無秩序型の強誘電体に比べて、強誘電性の容易な外場制御や電子の遍歴性に起因した新しい物性の出現が期待できる。実際、 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ では、強誘電性を示す電荷秩序相において、電流・電圧印加によって、電気抵抗が数桁減少する負性抵抗現象や非線形伝導が観測され近年大きな注目を集めている。その主な原因としては、電荷整列のスライディング、強誘電ドメイン壁のパークレション、伝導ドメインの生成と成長など、が提案されている。電子型強誘電体に特有の強誘電性や非線形伝導現象のメカニズムを明らかにするためには、従来行われている誘電率や伝導率など物理量の平均値を測定することだけでは不十分で、結晶全体に渡る巨視的なドメインを可視化し、数百 $\mu\text{m}$ スケールの不均一性などマクロな構造物性と負性抵抗効果や非線形伝導現象などのマクロな物性との相関を明らかにすることが必要不可欠である。

本テーマでは、非線形伝導下における強誘電ドメインや電流や電場によって駆動される金属ドメインの可視化に挑戦し、申請者が開発してきたテラヘルツ放射イメージング

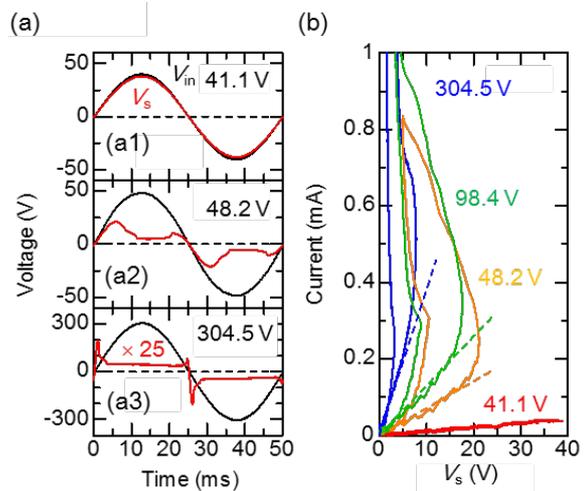


図5.  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ における非線形伝導。

法を用いて、その生成・消滅ダイナミクスや非線形伝導現象の検出を行った。その実験のため、低温実験用のクライオスタットならびに電流・電圧源を印加できるユニットを新たに光学系に導入した。

図5は、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ における非線形伝導特性であり、電圧印加による電流による非線形伝導が生じていることがわかる。本研究では、この非線形伝導特性と、図6(a)に示すテラヘルツ電磁波放射特性を同じ試料において同時に測定した。図6(c)は、強誘電ドメイン像の電圧依存性である。試料の光学顕微鏡像を、図6(b)に示す。0 Vにおいては、試料は均一であるが、電圧を印加し、非線形伝導が生じる48.2 Vにおいては、白色で示すパスが生じる。また、このパスは、393.4 Vまで電圧を上げて、多少の幅は増大するものの試料の同じ領域に発生している。その後、0 Vにすると、図6(c8)に示すように、このパスは消滅する。また、保護抵抗を変えた場合の結果を、図6(d)に示す。419.1 Vまで電圧を上げると、パスは試料全体に広がっていくものの、0 Vにすると、図6(d8)に示すように、このパスは消滅する。このパスと非線形伝導特性を比較することにより、このパスは非線形伝導に起因することが分かった。

このように、テラヘルツ電磁波発生を利用した非線形伝導パスの観察手法を新たに開

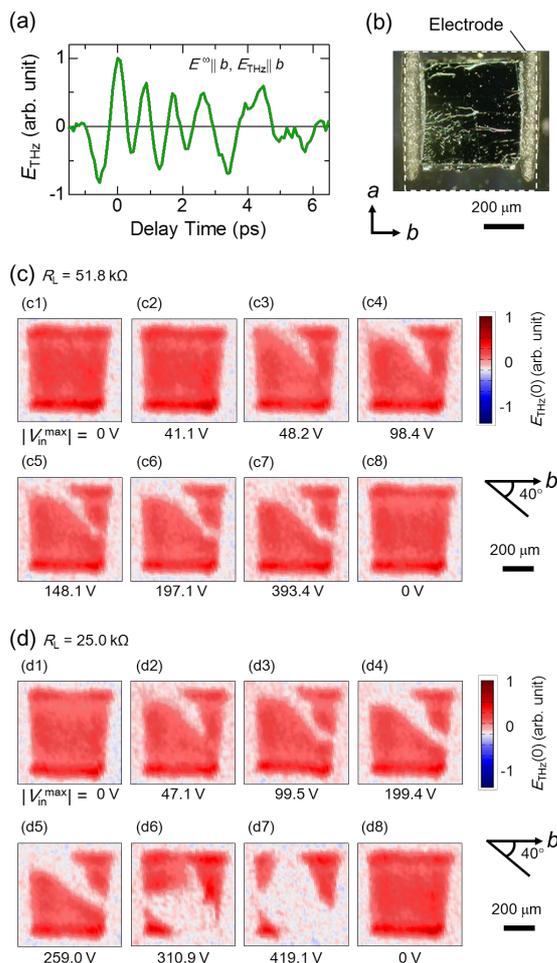


図6  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ におけるテラヘルツ電磁波発生を利用した電場下における伝導パスの可視化。

発し、電場ダイナミクスを捉えることに初めて成功した。本成果は、*Physical Review B* **95**, 241102(R)-1-5 (2017)に出版されている。

## 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計6件)

M. Sotome, N. Kida, Y. Kinoshita, H. Yamakawa, T. Miyamoto, H. Mori, and H. Okamoto, “Visualization of a nonlinear conducting path in an organic molecular ferroelectric by using emission of terahertz radiation”, *Physical Review B* **95**, 241102(R)-1-5 (2017). (査読有)

H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, T. Terashige, H. Yada, N. Kida, M. Suda, H.M. Yamamoto, R. Kato, K. Miyagawa, K. Kanoda, and H. Okamoto, “Mott transition by an impulsive dielectric breakdown”, *Nature Materials* **16**, 1100-1105 (2017). (査読有)

T. Morimoto, N. Sono, T. Miyamoto, N. Kida, and H. Okamoto, “Generation of a carrier-envelope-phase-stable femtosecond pulse at 10 $\mu$ m by direct down-conversion from a Ti:sapphire laser pulse”, *Applied Physics Express* **10**, 122701-1-4(2017). (査読有)

T. Morimoto, T. Miyamoto, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Ono, N. Kida, and H. Okamoto “Terahertz-field-induced large macroscopic polarization and domain-wall dynamics in an organic molecular dielectric”, *Physical Review Letters* **118**, 107602-1-6 (2017). (査読有)

H. Yamakawa, T. Miyamoto, T. Morimoto, H. Yada, Y. Kinoshita, M. Sotome, N. Kida, K. Yamamoto, K. Iwano, Y. Matsumoto, S. Watanabe, Y. Shimoi, M. Suda, H. M. Yamamoto, H. Mori, and H. Okamoto “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)

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)

## 〔学会発表〕(計39件)

木下雄斗、山川大路、宮本辰也、貴田徳明、森初果、岡本博、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のフェムト秒パルス励起による強誘電性電荷秩序融解とテラヘルツ電磁波発生 II、日本物理学会2017年秋季大会など

## 6. 研究組織

### (1) 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