

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20540349

研究課題名（和文） テラヘルツ波を用いた電荷移動錯体における超高速強誘電相制御

研究課題名（英文） Control of the ferroelectric state in charge transfer complexes using THz wave

研究代表者 沖本 洋一 (OKIMOTO YOICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：50356705

研究成果の概要（和文）：

本研究では強誘電相転移を示す TTF-CA 結晶に注目し、テラヘルツ（THz）領域の透過スペクトル測定・時間分解測定が可能なフェムト秒レーザーシステムを構築することにより系の強誘電性の高速光制御を行うことを目的とした。得られた THz システムを用いて、THz 領域のフォノン振動とその温度依存性の観測、および 800nm のレーザーパルス照射による THz シグナルの過渡変化を観測することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we noticed TTF-CA crystal that shows ferroelectric transition and controlled the ferroelectric nature, constructing a system of THz spectroscopy. Using the THz system, we investigated temperature dependence of transmittance spectra in TTF-CA in the THz region and could probe variation of the THz signal after illuminating femtosecond laser pulses of 800 nm.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：テラヘルツ、フェムト秒レーザー、強誘電体、電荷移動錯体、非線形光学

1. 研究開始当初の背景

電 荷 移 動 錯 体

tetrathiafulvalene-p-chloranil

(TTF-CA) は、図 1 に示したような Donor (TTF) と、Acceptor (CA) が 1 次元的に交互に積層した構造を持つ交互積層方電荷移動

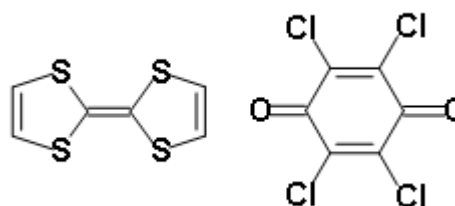


図 1. TTF 分子と CA 分子の構造

錯体である。注目すべきは、この系は 81K において、中性-イオン性相転移を発現することである^[1]。また、フェムト秒レーザーの照射によっても、中性からイオン性、イオン性から中性の双方向の変化を引き起こせることが知られている（光誘起相転移）。TTF-CA における光誘起相転移の研究は、これまで数多くなされているが^{[2] [3]}、その起源は未解明な部分も多い。また、これまで報告されている研究は、光照射による中赤外から可視光領域の反射率変化を報告したものがほとんどであり、テラヘルツ (THz) 領域においては未だ研究がなされておらず、研究が希求されている。

2. 研究の目的

本研究では、THz 領域の波長をもつフェムト秒レーザーパルスの発生、検出が可能である THz 分光システムを構築すること、TTF-CA 単結晶を作成すること、およびそのテラヘルツ領域における透過スペクトルとフェムト秒レーザー照射後の THz シグナル変化を追跡することを目的とする。

3. 研究の方法

試料として、TTF-CA の薄膜結晶を作製、使用した。TTF 粉末と CA 粉末をアセトニトリル中で合成し、これを昇華精製することで、 $150 \times 100 \times 100$ 程度の大きさの結晶を得た。作製した薄膜を MgO 基板上に軸方向を揃えた上で、約 1.5mm 四方程度になるように並べ、測定を行った。

また、本研究資金の援助の下、図 2 のような光学系を構築し、TTF-CA 薄膜結晶の透過配置における THz 時間領域分光測定を行った。光源として、中心波長 800nm、 $\Delta \lambda = 15\text{nm}$ 、パルス幅 120fs、繰り返し周波数 76MHz のモードロック Ti-Sapphire レーザを用い、キャビティダンパーにより繰り返し周波数

1MHz に落として測定を行った。THz 電磁波の

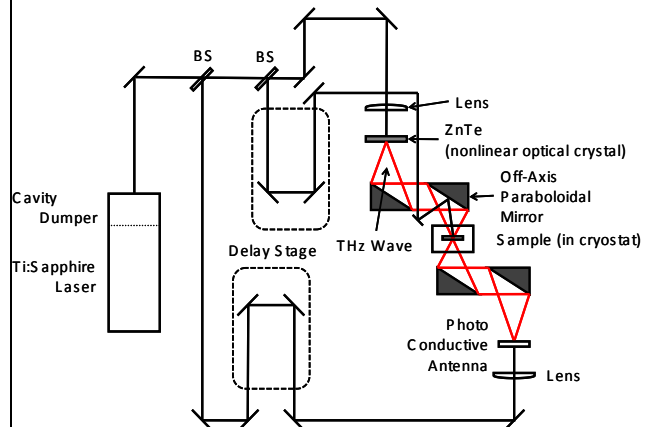


図 2 光学系模式図

発生には、ZnTe 結晶による差周波発生法を用いた。レーザーパルスのバンド幅分散の大きさが THz 領域に相当するため、非線形光学結晶である ZnTe 結晶にフェムト秒レーザー光を照射することによって、差周波を発生させることにより THz 光を発生させることができる。また検出には、低温成長 GaAs 基板上にボウタイ型のアンテナをプリントした光伝導アンテナを用いた。得られたシグナルをロックイン検波し、フーリエ変換を行うことにより、スペクトルを得た。試料は、クライオスタット中に固定し、温度を室温からヘリウム温度まで変化させ、測定を行った。

また、TTF-CA の光誘起状態を観測するため、中心波長 800nm のレーザーパルスをポンプ光、テラヘルツ光をプローブ光として用いた時間分解測定を行った。

4. 研究成果

<定常分光>

図 3 は、TTF-CA 結晶の、THz 領域における積層軸に垂直方向の ϵ_2 スペクトルの温度変化を表したものである。なお誘電率は、測定で得られる振幅透過率から数値計算によって求めた。

150K で 58 cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークに着目すると、温度低下とともに、ピーク波

数が徐々に増大していくのが見て取れる。この波数シフトの原因は、Donor-Acceptor 間の電荷移動量の変化によるものであり、中赤外領域においては、分子振動モードのシフトの形で観測されている^[4]。しかし、TTF-CA は、THz 領域に周波数を持つ分子振動モードは存在しない。そのため、観測された吸収ピークは、剛体分子の相対移動(回転)によるモード(リブロン)によるものと考えられる。

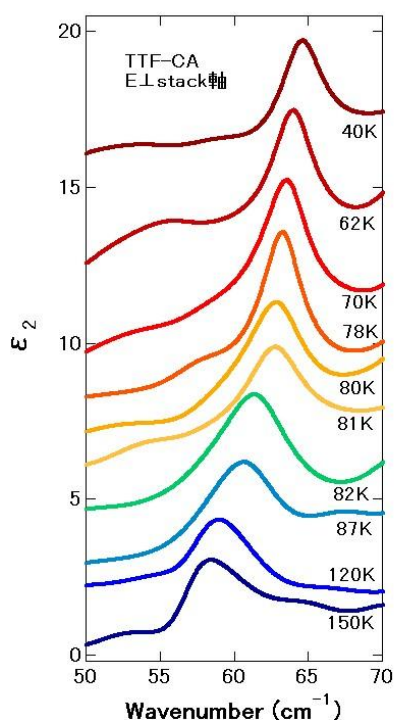


図3 TTF-CA の吸収スペクトルの温度変化

また、温度に対する電荷移動度 $\langle \rho \rangle$ の変化を知るために、ピーク波数と電荷移動度が線形の関係を持つと仮定して、電荷移動度を見積もった。ここで、中赤外領域での電荷移動度の見積もりを参考とし^[4]、120K で $\rho = 0.3$ 、30K で $\rho = 0.58$ としている。図4は、温度と電荷移動度の関係を図示したものである。

図4を見ると、温度82Kと81Kとの間で電荷移動度に大きな飛びがあることを確認できる。この電荷移動度のとびは、中性-イオン

性転移によるものである。以上、THz 領域におけるフォノンの吸収ピークの温度変化から、TTF-CA の中性-イオン性転移にともなう

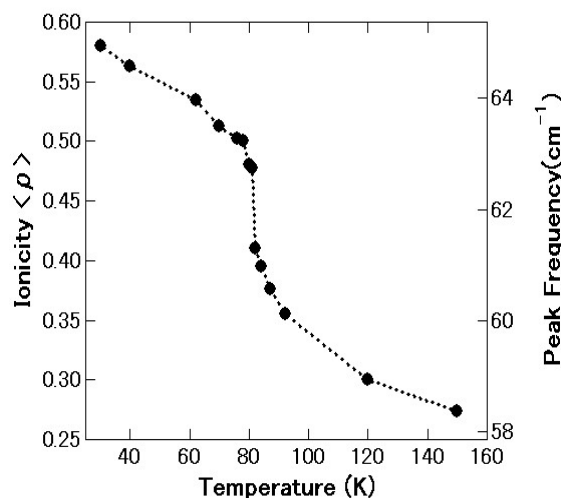


図4 電荷移動度の温度変化

電荷移動度の変化を見積もることができた。

<時間分解分光>

図5は温度75Kにおいて、TTF-CA 試料を透過させた THz シグナルの、ポンプ光(800 nm)照射後の強度の変化を表したものである。この際、ゲート光とプローブ光の時間遅延は THz 波形のピークの位置に合わせて測定した。ポンプ光に用いた 800nm の波長をもつ光は、TTF-CA における Donor-Acceptor 間の CT 遷移エネルギーにあたる。図5を見ると、光照射直後に THz シグナルの強度が大きく変化していることが見て取れる。これは、光励起によって TTF-CA がイオン性相から中性相へと転移を起こしたことによる変化であると考えられる。

また、図6にポンプ光の強度に対してシグナルの変化量の最大値をプロットした。THz シグナルの変化量が、ポンプ光の強度に対して線形に増加していくことが分かる。すなわち、今回の THz 領域での実験では、相転移を起こす分子の割合は、吸収される光子数に比例しており、数居値的強度依存性は観測

されなかった。

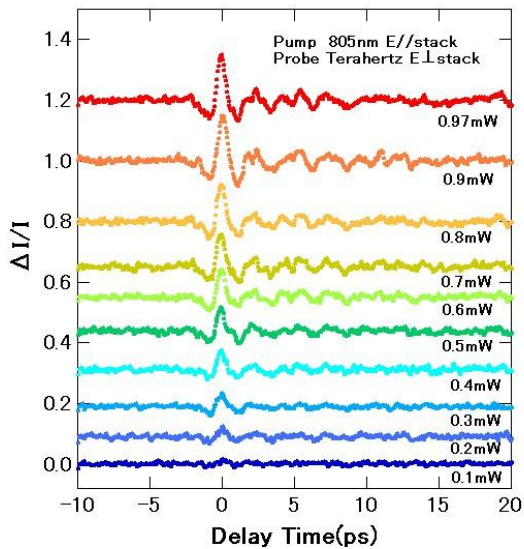


図5 ポンプ光照射前後のテラヘルツ
シグナルのピーク値の時間変化

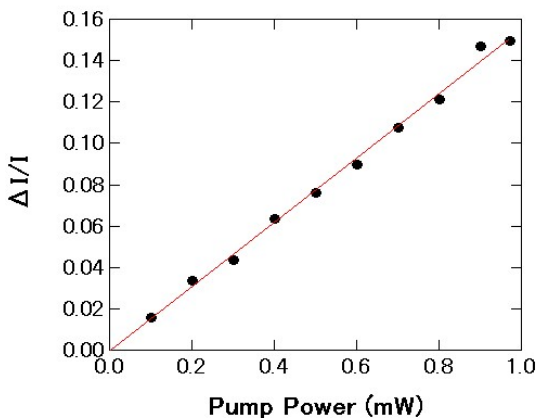


図6 ポンプ光強度に対する THz
シグナルの相対変化量

<今後の課題>

本研究では、電荷移動錯体 TTF-CA の薄膜を対象として、透過配置における THz 時間領域分光測定を行った。吸収スペクトルの温度変化を得ることで、81K 付近での中性 - イオン性相転移を THz 領域において確認することに成功した。また、レーザー光をポンプ光、THz 光をプローブ光とした時間分解測定を行った。ポンプ光照射直後に THz シグナル強度の大きな変化が確認でき、光励起による TTF-CA のイオン性 - 中性相転移の観測に成功した。

今後の課題として、光励起による中性相からイオン性相への相転移の観測、光誘起相転移に伴う透過率スペクトルの変化の詳細な測定が挙げられる。光励起によって変化する分子の割合を増やし、S/N 比を向上させるため、さらに薄くした結晶を用いて測定を進める予定である。

<参考文献>

- [1] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, and V. Y. Lee, Phys. Rev. Lett. **46**, 253 (1981).
- [2] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, and T. Luty, J. Phys. Chem. B **103**, 2592 (1999).
- [3] S. Iwai, S. Tanaka, K. Fujinuma, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **88**, 057402 (2002).
- [4] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1302 (2000).

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)

[学会発表] (計 7 件)

1. 吉田樹史、沖本洋一他、” Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition of TTF-CA as Investigated by Picosecond Phonon Spectroscopy”, International School & Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials 2011年 3 月 15 日 (アルゴンヌ国立研究所)
2. 山口雄大、沖本洋一他、「テラヘルツ時間領域分光による TTF-CA 結晶の中性-イオン性転移の観測」第 21 回光物性研究会 2010 年 12 月 10 日 (大阪市立大学杉本キャンパス)
3. 吉田樹史、沖本洋一他、「ピコ秒フォノン分光による有機電荷移動錯体 TTF-CA 単結晶の光誘起中性-イオン性相転移」第 21 回光物性研究会 (2010 年 12 月 10 日 大阪市立大学杉本キャンパス)
4. 山口雄大、沖本洋一他、「有機電荷移動錯体 TTF-CA 結晶のテラヘルツ時間領域分光」、日本物理学会第 66 回年次大会 2010 年 3 月 25 日 (新潟大学五十嵐キャンパス)
5. 吉田樹史、沖本洋一他、「フェムト秒時間分解フォノン分光による有機電荷移動錯体

TTF-CA 結晶の光誘起中性-イオン性相転移」、
日本物理学会第 66 回年次大会 2010 年 3 月
25 日（新潟大学五十嵐キャンパス）

6. 相澤岳、沖本洋一他、「電荷移動錯体 TTF-CA
結晶のテラヘルツ時間領域分光」日本物理学会
第 65 回年次大会 2010 年 3 月 23 日（岡山
大学）

7. 相澤岳、沖本洋一他、「電荷移動錯体
TTF-CA 結晶のテラヘルツ時間領域分光」分子
構造討論会 2009 年 9 月 23 日（名古屋大学）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖本 洋一

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：50356705