

## 論文の内容の要旨

論文題目 有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生と  
それを利用した強誘電ドメインの可視化

氏 名 五月女 真人

【背景】二次の非線形光学係数 $\chi^{(2)}$ を有する物質にフェムト秒レーザーパルス照射すると、差周波発生過程によって広帯域のテラヘルツ (THz) 波が発生することが知られている。この現象を光源として THz 帯の分光やイメージングが行われており、高効率な発生素子を探索することは基礎・応用両面から重要である。しかしながら、 $\chi^{(2)}$ を有する有機強誘電体を対象にした研究はこれまで行われていなかった。注目されてこなかった主な原因は、従来型の有機強誘電体のキュリー温度や自発分極が無機物質に比べ小さかったことである。しかしながら、近年我が国で有機強誘電体の物質開発にブレイクスルーが生まれ、分子間の水素結合の秩序によって強誘電性を発現する物質群が多数発見された[1]。水素結合型有機強誘電体は、無機強誘電体に匹敵する自発分極を室温においても有することが明らかになっている。有機結晶は無機物に比べ軽量・フレキシブル・環境適合性の点で優れており、この新しいタイプの有機強誘電体に特徴的な新しい物性や機能を開拓することは重要な研究テーマである。しかしながら、有機強誘電体の THz 波発生素子としての性質、強誘電ドメイン構造やその電場下ダイナミクスは明らかになっていなかった。

【目的】本研究では、数々の有機強誘電体を対象として THz 波発生を探索し、その発生機構の解明することを目指した。そのために、THz 波発生のレーザーパワー・偏光・外部電場依存性の測定を行った。また、THz 波発生を利用した新たな強誘電ドメインの可視化技術を開拓し、水素結合型有機強誘電体の強誘電ドメイン構造を可視化することを目的として実験を行った。さらに、外部電場下における強誘電ドメインダイナミクスを明らかにすることを目指した。

### 【クロコン酸からの THz 波発生と強誘電ドメイン可視化】

水素結合型有機強誘電体クロコン酸では、五角形骨格が水素結合で結合し、非対称な  $\pi$  共役系の骨格が中心から外れたプロトン配置によって  $c$  軸方向に自発分極  $P_s$  が生じる[図 1(a)]。外部電場はプロトンの協調的移動と骨格の  $\pi$  電子系の変化を引き起こす、クロコン酸は室温でも強誘電性を示し、電気分極は履歴曲線を描く[図 1(b)]。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) をクロコン酸単結晶に照射し、光伝導アンテナを用いて発生する THz 波の電場波形 ( $E_{\text{THz}}$ ) を測定した結果、THz 波が発生することを初めて見出した。発生効率は代表的な THz 波発生素子 ZnTe に匹敵した。発生した THz 波は、抗電場 ( $\sim 10$  kV/cm) を超える外部電場下で位相が反転した[図 1(c)]。また、そのピーク振幅は外部電場に対し電気分極と同様の履歴曲線を描いた[図 1(d)]。すなわち、THz 波の振幅測定によって強誘電分極を観測できる。照射位置の走査によって得られた THz 放射イメージング像を図 1(f) に示す(空間分解能 25  $\mu\text{m}$ )。結晶成長直後のクロコン酸単結晶においては、head-to-head ドメイン壁や 180° ドメイン壁が存在することが明らかになった。また、ワイヤグリッド偏光子を用いて THz 波の偏光を解析するベクトルマッピング[図 1(h)]により、強誘電分極をベクトルとして可視化することにも成功した[図 1(g)]。さらに、外部電場下でイメージングを行うことにより、分極反転ダイナミクスを明らかにした。[A3]

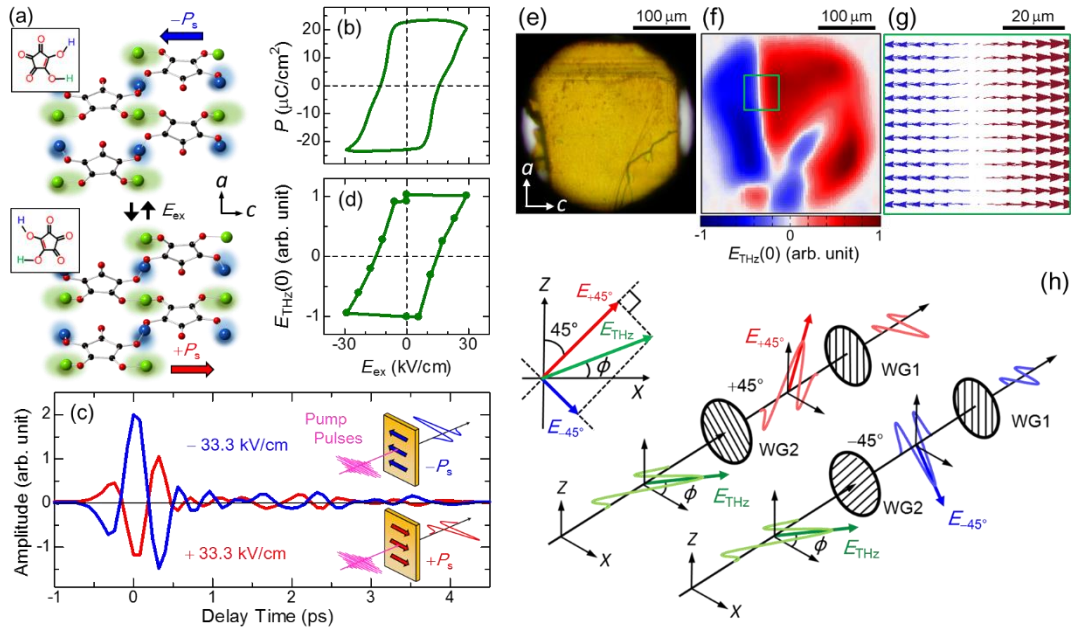


図 1 (a) 強誘電分極の向きの異なる 2 つの結晶構造。(b)電気分極の外部電場依存性。(c)  $\pm 33.3$  kV/cm で測定された THz 電場波形。(d)発生した THz 波のピーク振幅の外部電場依存性。(e) 光学顕微鏡像。(f)THz 放射イメージング像。(g)ベクトルマッピング像。(h)ベクトルマッピングの概念図。

### 【THz 波発生による三次元的強誘電ドメインイメージング】

超分子強誘電体ビピリジン-ヨードニル酸塩を対象に、THz 帯の吸収異方性に着目し、三次元的にドメイン構造を可視化する実験を行った。本物質は、5,5'-ジメチル-2,2'-ビピリジン (55DMBP) と重水素置換されたヨードニル酸 ( $D_2IA$ ) が水素結合で一次元鎖を形成した結晶である (強誘電転移温度  $T_c = 335$  K) [2]。まず、 $P$  に平行な  $2c-b$  軸偏光の THz 波( $E_{2c-b}$ )と  $P$  に垂直な  $b$  軸偏光の THz 波( $E_b$ )の発生を見出した。また、可視光帯およびテラヘルツ帯の分光の結果から、それぞれの深さからのピーク振幅への寄与 $G(z)$ を求めた。 $E_{2c-b}$ をマッピングした場合、裏面から  $29\ \mu\text{m}$  で $G(z)$ が最裏面の  $1/e$  以上の振幅となる。すなわち、裏面  $29\ \mu\text{m}$  のドメイン構造を可視化できる[図 2(a)]。一方、 $E_b$ では裏面から  $89\ \mu\text{m}$  以内の領域が主に信号に寄与するため、バルク敏感となる[図 2(b)]。さらに、反対面から

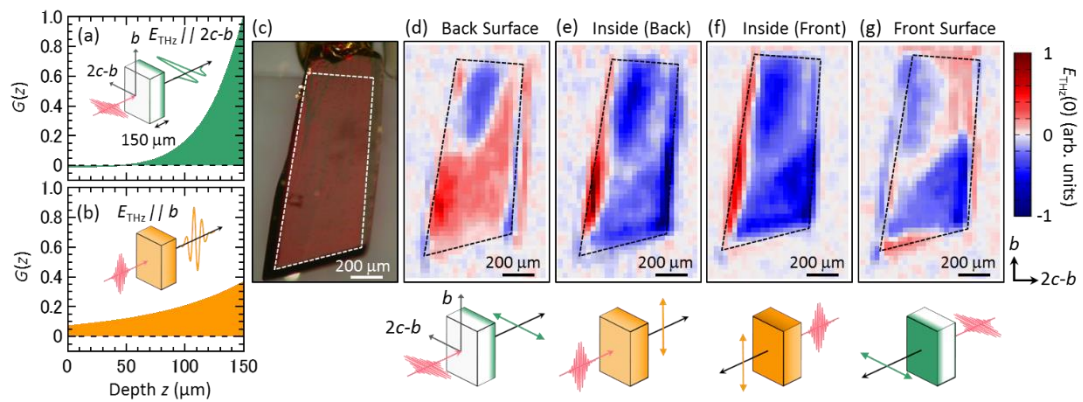


図 2 (a)  $E_{\text{opt}} \parallel 2c-b, E_{\text{THz}} \parallel 2c-b$  における  $G(z)$ 。(b)  $E_{\text{opt}} \parallel b, E_{\text{THz}} \parallel b$  における  $G(z)$ 。(c) 試料の光学顕微鏡像。点線は厚みが一定であり THz 放射イメージング像が信頼できる領域を示す。(d-g)それぞれの偏光配置における THz 放射イメージング像。

レーザーを照射する配置でのドメイン可視化を行った[図 2(f,g)]。4 配置で大きく異なる像が観測されたことは、as-grown 結晶が深さ方向に一樣ではないドメイン構造を持つことを意味する。さらに、この三次元的ドメイン可視化を  $P$  に平行な外部電場下で行った結果、ゼロ電場下においては電気分極と平行な 180 度ドメイン壁[(102)面内]が結晶を二分するドメイン構造が観測され、この強誘電ドメイン壁の移動が本物質の分極反転ダイナミクスであることが明らかになった。[A1]

### 【水素結合型有機強誘電体からの狭帯域 THz 波発生】

水素結合型有機強誘電体は、分子構造のみならず水素結合の次元性やその積層構造も様々であり、それらが THz 波の発生機構にも関与している可能性がある。本研究では、メチルベンゾイミダゾール (MBI)において、THz 波発生を探索し、THz 波発生メカニズムが瞬間誘導 Raman 散乱(ISRS)過程であることを示唆する結果を得た。さらに、ISRS が顕在化した原因を明らかにするため、光整流効果による THz 波発生が観測されたクロコニ酸と同じ結晶対称性 (点群  $mm2$ )をもつ水素結合型有機強誘電体 5,6-ジクロロ-2-メチルベンゾイミダゾール (DCMBI)における THz 波発生を探索し、発生機構を調べた。厚み 150  $\mu\text{m}$  の DCMBI 単結晶から放射された THz 電場波形 ( $E_{\text{opt}} \parallel b, E_{\text{THz}} \parallel c$ )には、0 ps 近傍の光整流成分に続いて振動構造が観測された [図 3(a)]。パワースペクトルのピーク [図 3(b)中の $\nabla, \diamond$ ]は、Raman 散乱及び誘電率虚部のスペクトルにも観測された [図 3(c), (d)]。ISRS を介した THz 波の発生が強く示唆される。MBI や DCMBI において ISRS 過程が顕在化した理由は、(1) 分子性結晶に特有の分子間モードが THz 帯に存在する、(2) 水素結合の H を中間に置く擬似的高対称相を持つこと、が挙げられる。ISRS メカニズムでの発生効率はモードの赤外モーメントや Raman テンソル値に比例するが、赤外活性が強すぎると結晶内で発生した THz 波は再吸収され、結晶外への放射効率は悪くなる。この点、水素結合型有機強誘電体は水素結合の H を中間に置く擬似的高対称相を持つため、Raman 活性モードが H のずれによって新たに赤外活性となっている。すなわち、赤外活性が弱く ISRS による THz 波発生が顕在化しやすい条件を満たしている可能性が高い。

### 【 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ における非線形伝導パスの可視化】

$\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$ は、電荷秩序相において非線形伝導を示す 2 次元分子導体の一つである。本物質は、室温では金属的伝導をするが、 $T_{\text{CO}} = 135 \text{ K}$  で金属—絶縁体転移を起こし、同時に電荷秩序が形成される[図 4(a)]。電荷秩序相で非線形伝導現象を示すことが知られているが、そのメカニズムについては議論がある。本研究では、回路特性と強誘電秩序の空間分布の同時観測により、非線形伝導下における電子状態を明らかにすることを目指し、THz 放射イメージング法を用いて非線形伝導下でどのように強誘電ドメイン構造が変化するかを観測した。電圧源としては、トランスによって増幅した

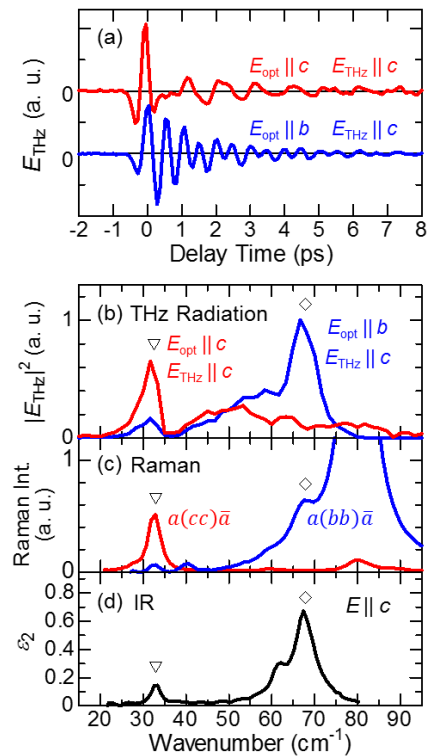


図 3 (a)DCMBI から発生した THz 波形。(b)パワースペクトル。(c)Raman スペクトル。(d) $\epsilon_2$  スペクトル。

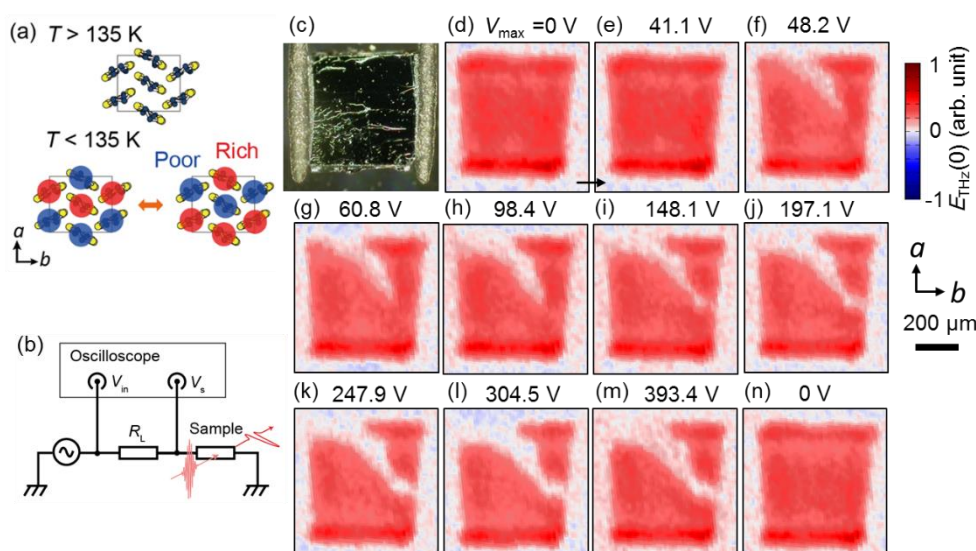


図 4 (a)  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  の電荷秩序状態の模式図。(b)非線形伝導下 THz 放射実験の配置。(c) 光学顕微鏡像。(d)初期状態での THz 放射像。(e-n)それぞれの  $V_{\max}$  下での THz 放射像。試料温度は 20 K。保護抵抗  $R_L=51.8$  k $\Omega$ 。

20Hz の sin 波を用いた[図 4(b)]。試料に直列に挿入した保護抵抗  $R_L$  は、51.8 k $\Omega$ , 25.0 k $\Omega$ , または 12.5 k $\Omega$  とした。いずれの  $R_L$  においても、スレッシュホールド電圧( $V_{\max} \sim 50$  V)以上では、負性微分抵抗の出現とともに強誘電ドメインが消失した領域が電極間にフィラメント状に形成されることを見出した[図 4(f)]。さらに、電流増加とともにこの領域が拡大した[図 4(f-m)]。その後の  $V_{\max}=0$  V での像[図 4(n)] は初期像と同じとなったため、電流による試料の損傷は無視できる。また、試料の抵抗値と THz 放射像から推定される抵抗値を比較すると、ドメインが消失した領域が金属相とほぼ同じ抵抗値であることが明らかになった。すなわち、電気伝導を担う BEDT-TTF 層において電荷秩序が融解することが、負性微分抵抗の発現に重要な役割を果たす。さらに、ジュール熱による温度上昇を考慮した試料内の温度分布のシミュレーションを行い、観測された THz 放射イメージング像がジュール加熱による温度上昇では説明できないことを明らかにした。

【まとめ】本研究では、有機強誘電体においてフェムト秒レーザー照射による THz 波発生を探索した。その結果、クロコン酸・[D-55DMBP][Dia]・MBI・DCMBI・ $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ ・ $\alpha$ -TeO $_2$ において THz 波発生を見出した。クロコン酸における発生機構は光整流効果であり、代表的な THz 波発生素子 ZnTe に匹敵する効率であった。また、MBI, DCMBI などの有機強誘電体においては ISRS による THz 波発生が示唆された。さらに、THz 波発生を用いた強誘電ドメイン可視化技術を新たに開発し、クロコン酸や [D-55DMBP][Dia] の強誘電ドメイン構造やその電場下ダイナミクスを明らかにし、 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  においては非線形伝導パスを可視化した。なお、本論文では無機非線形光学結晶  $\alpha$ -TeO $_2$  において THz 波の発生を見出し、発生機構が ISRS であることを明らかにした結果[A2]についても述べる。

【執筆論文】 [A1] M. Sotome *et al.*, ACS Photonics, **2**,1373: 1-11 (2015). [A2] M. Sotome *et al.*, Phys. Rev. A **90**, 033842:1-15 (2014). [A3] M. Sotome *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 041101:1-5 (2014).

【参考文献】 [1] S. Horiuchi *et al.*, Nat. Mater. **7**, 357 (2008). [2] S. Horiuchi *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. **46**, 3497 (2007).