

光・テラヘルツ波励起による水素結合型有機強誘電体の高速分極制御

物質系専攻 47-136028 秦大樹

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：有機強誘電体、超高速スイッチング現象、高強度テラヘルツ波、高速分極制御

1.はじめに

強誘電体は自発分極を持ち、電場印加によってその分極が反転する。強誘電体は、不揮発性メモリーや非線形光学結晶を含め様々な電気、光学デバイスに利用されている重要な材料である。有機強誘電体は軽量、柔軟性、レアメタルフリーなどの長所を持つが、キュリー点が低いことや自発分極が小さいことから、強誘電体デバイスには主に無機材料が使われている。しかし、近年、クロコン酸が室温で $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を越える自発分極を持つことが発見された (図 1(a)) [1]。この大きな自発分極は、代表的な無機強誘電体 BaTiO_3 に匹敵する。クロコン酸は五員環が水素結合で繋がっており、環内の π 結合とプロトンの位置の非対称性により強誘電性を有する水素結合型強誘電体である (図 1(c))。分極と反対向きに電場を印加すると、 π 結合が切り替わり、プロトンが隣接分子へ移動して分極が反転する (図 1(b))。以上のように、クロコン酸の強誘電性は、電子とプロトンという軽い要素に支配されることから、外場で高速に制御できるのではないかと予想した。そこで、本研究では、可視光及びテラヘルツ波を用いて、分極の高速制御を実現し、その物理的機構を解明することを目的とした。試料は産総研の堀内佐智雄博士に提供していただいた。

2.可視光による強誘電分極の高速変調

図 2(a), (b)の実線は、クロコン酸の分極の向きである c 軸方向の偏光での反射率 (R) 及び誘電率の虚部 (ϵ_2) スペクトルである[2]。破線はローレンツモデルによるフィッティングであり、図 2(b)の黒細線で示すように 3.1 eV と 3.4 eV に2つのピークがあることがわかる。図 2(c)に示す密度汎関数理論を用いて計算された分子軌道及び遷移エネルギーとの比較から、これらのピークはいずれも π - π^* 遷移に帰属される。また、分子軌道計算では、HOMO (図 2(c)[ii]) は σ 電子系であり、基底準位 (π) である HOMO-1 (図 2(c)[i]) と励起準位 (π^*) である LUMO (図 2(c)[iii]) の間に多くの準位が存在することが示唆されている。この計算は高エネルギー加速器研究機構の岩野薫博士に行っていた。

本節では、 π - π^* 遷移を光励起することで強誘電分極を高速に減少させる研究について報告する。実験としては、可視光 (3.2 eV) をポンプ光、透過配置での第二高調波 (基本波 0.95 eV 、二倍波 1.9 eV) をプローブ光

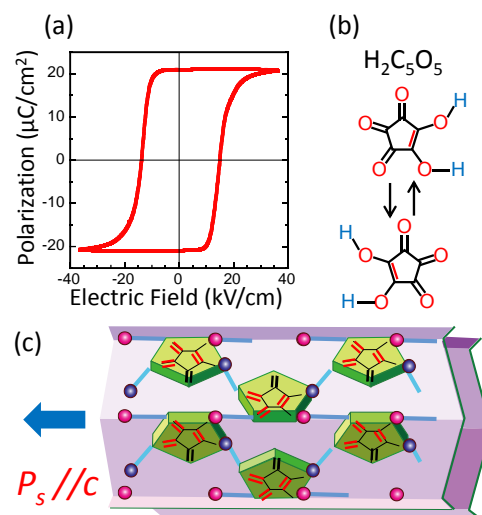


図 1 (a)自発分極の履歴曲線。(b)分子構造と、 π 結合の切り替えおよびプロトンの変位の様子。(c)結晶構造と非対称性から生じる強誘電分極 (矢印)。

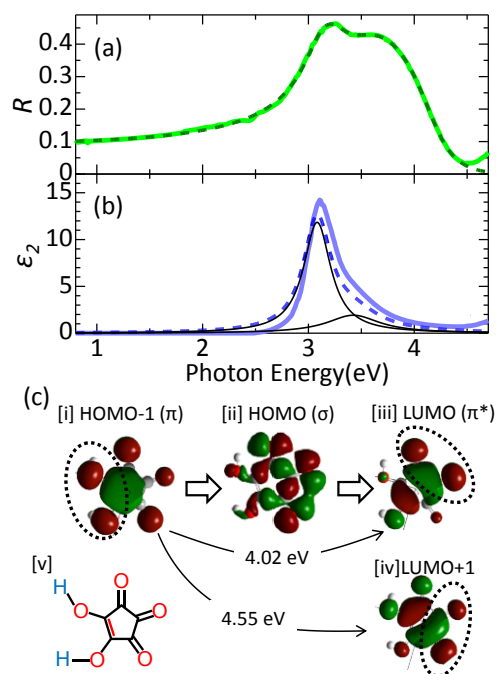


図 2 (a) c 軸 (分極) 方向における反射率スペクトル。(b)反射率スペクトルから KK 変換により求めた ϵ_2 スペクトル。破線はローレンツフィッティング曲線。(c)計算により求めた分子軌道。実験値 (3.1 eV , 3.4 eV) よりも遷移エネルギーが高いのは孤立分子での計算のためである。

とするポンププローブ分光測定を行った。第二高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) の強度は、対称性の破れを反映し、強誘電分極の 2 乗に比例する。このため、SHG の強度変化の測定によって、光励起による分極変化を検出することができる。

図 3(a)の○は、 π - π^* 遷移に対応する 3.2 eV のポンプ光を照射した時点をも 0 ps とした SHG 強度の時間変化である。光励起によって SHG 強度は瞬時に減少する。関数 $\sum_i A_i \exp(-t/\tau_i)$ を用いたフィッティング解析 (実線) を行ったところ、この時間変化は、3つの緩和成分 ($\tau_1 = 0.27$ ps、 $\tau_2 = 2.2$ ps、 $\tau_3 = 44$ ps) により良く再現された。励起 (ポンプ) 光子密度、ポンプ光の侵入長及びプローブ光である SH 波が発生する厚み (コヒーレンス長) を考慮すると、1 光子で 30 分子の分極が消失することがわかった。

この現象は、以下のように説明される。クロコン酸結晶内の 1 つの分子において π - π^* 遷移が生じることで、 π 電子系の双極子モーメント (電子分極) が反転する方向に変化し、それによって周囲のプロトンが不安定になり、隣接するクロコン酸分子の酸素原子の方向に変位する。その結果、周囲のクロコン酸分子の π 電子系の分極が変化していく。1 光子で 30 分子に渡る強誘電分極の瞬時の減少は、このような電子-プロトン系の連鎖的ダイナミクスによるものであると考えられる。また、光励起直後から、クロコン酸分子のプロトンは励起状態での平衡位置を中心に振動すると予想される。このため、光励起で与えられたエネルギーはプロトンの振動エネルギー (2000-3000 cm^{-1} 、0.25-0.37 eV) へと転換 (散逸) される。その際、 σ 電子系が、基底準位である π 軌道より高いエネルギーに連続的に位置しているため、それらを介して励起準位 (π^*) から基底準位 (π) への高速緩和が生じると解釈される。より低エネルギー (2.6 eV) の励起では、図 3(b)○で示すように、緩和が遅くなる。この時間変化には 3.2 eV 励起で見られた超高速緩和成分 ($\tau_1 = 0.27$ ps) は存在せず、2つの緩和成分 ($\tau_2 = 2.3$ ps、 $\tau_3 = 100$ ps) で再現された。これは、2.6 eV での励起が、 σ 電子系が関与する中間状態への遷移に対応することによる。

3. テラヘルツ波による強誘電分極の高速変調

可視光励起は、しばしば系の温度上昇を引き起こす。図 3 に見られる 10 ps 以上続く SHG 強度の減少も、可視光励起により系の温度が上昇し強誘電性が弱まることが一因である。そこで、余剰エネルギーを発生しない、テラヘルツ波 (0.1-10 THz、0.4-40 meV) を用いた分極変調を行うことを目指した。近年、テラヘルツ波を高強度で発生させる手法が開発されたことで、振幅が数 100 kV/cm、周期が約 1 ps の電場パルスを固体に印加することが可能となった[3]。実際、電子密度分布の変化によって自発分極が生じる有機強誘電体 TTF-CA において、テラヘルツ波励起により強誘電分極が高速に変調できることが報告されている[4]。

図 4 に、クロコン酸のテラヘルツ波ポンプ-SHG プロブ分光の結果を示す。テラヘルツ電場 (最大強度 150 kV/cm : 実線) に追従して SHG 強度 (○) が変化することがわかる。また、抗電場以上の静電場を印加して分極反転させた後にテラヘルツ波励起を行うと、SHG 強度の変化の符号が逆になる (Δ)。SHG 強度の変調は 20% に達しているが、これは分極の 10% の変調に対応する。このような巨大な応答は、 π 電子系とプロトンが強く結合しているクロコン酸の特徴である。

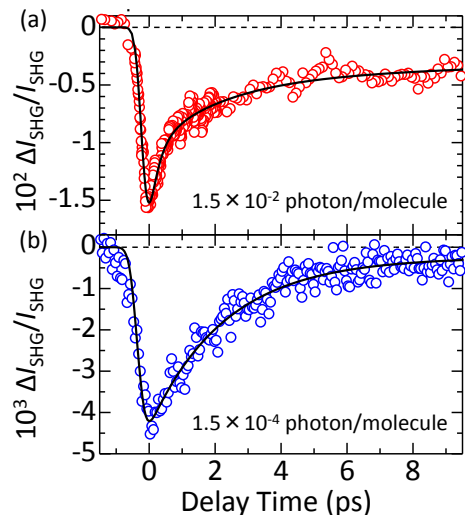


図 3 (a)3.2 eV、(b)2.6 eV における $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$ (○) とフィッティング曲線 (実線)

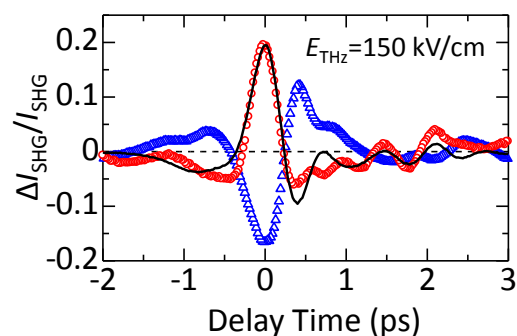


図 4 テラヘルツ波形 (実線) と、+35 kV/cm (○) および -35 kV/cm (Δ) に静電場を印加したときの $\Delta I_{\text{SHG}}/I_{\text{SHG}}$

4. テラヘルツ波励起における π 電子系とプロトンの観測

次に、テラヘルツ波励起によって π 電子系及びプロトンがどのような変化をするかを調べるために、テラヘルツ波ポンプ可視・中赤外プローブ分光測定、及び、中赤外域の電場変調反射分光測定を行った。

分極の方向に平行にテラヘルツ電場が印加されると、基底状態はより安定化するため、 π - π^* 遷移の遷移エネルギーは増加すると予想される。この変化を直接観測するために、 π - π^* 遷移のエネルギー領域をプローブする、反射型テラヘルツ波ポンプ可視プローブ分光測定を行った。図 5(a)に示すように、2.6 eV の光をプローブ光とした場合の反射率変化 $\Delta R/R$ (○) は、テラヘルツ波 (実線) に完全に追従している。プローブエネルギーを変化させて時間原点の反射率変化を測定することにより、図 5(b) (○) の電場誘起反射率変化スペクトルが得られた。これは反射率スペクトルを高エネルギーシフトさせた差分スペクトル (破線) と一致する。すなわち、テラヘルツ波励起 (電場印加) による π 電子系の変化を観測することに成功した。

一方、中赤外域 (0.25-0.37 eV) には水素振動に対応する反射率ピークが存在する。分極の方向に電場を印加すると、プロトンはクロコン酸分子の方向に変位して水素結合が弱まり、水素 (O-H) 振動は高波数側にシフトすると予想される。実際に静電場を印加して分光測定を行うことで、水素振動に対応する反射率ピークが高エネルギーシフトすることが確認された (図 6(a))。テラヘルツ波ポンプ中赤外プローブ分光測定においてもテラヘルツ波に追従する $\Delta R/R$ 変化の観測に成功し、プロトンが高速に変位することがわかった (図 6(b))。

5. まとめ

可視光による π - π^* 遷移励起、テラヘルツ波による電場印加により、クロコン酸分子の強誘電分極の高効率かつ高速の制御に成功した。実験と理論計算との比較から、光励起による分極変調の高速緩和がクロコン酸分子の特異な準位構造によるものであることを明らかにした。テラヘルツ波による電場印加では、可視域及び中赤外域での反射率変化を測定することで、電場による分極変調の起源と考えられる π 電子系とプロトンのダイナミクスを直接観測することに成功した。本研究において、代表的な水素結合型有機強誘電体であるクロコン酸における光及びテラヘルツ波による強誘電分極の高速制御に成功し、その機構を解明したことは、水素結合型有機強誘電体の光機能性材料としての可能性を大きく広げるものである。

参考文献 [1] S. Horiuchi *et al.*, Nature **463**, 789 (2010). [2] R. Sawada *et al.*, Appl. Phys. Lett. **102**, 162901 (2013). [3] J. Hebling *et al.*, Opt. Express **10**, 1161 (2002). [4] T. Miyamoto *et al.*, Nat. Commun. **4**, 2586 (2013).
学会発表 日本物理学会 2014 年秋季大会 (口頭発表) 「静電場およびテラヘルツ電場による水素結合型強誘電体クロコン酸の分極制御の研究」 他登壇 2 件

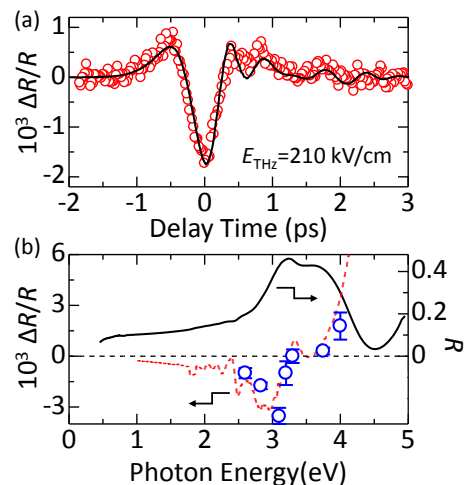


図 5 (a)テラヘルツ波形 (実線) と、2.6 eV における $\Delta R/R$ (○)。(b)反射率スペクトル (実線) から求めた高エネルギーシフトの差分スペクトル (破線) と可視プローブ分光による変調スペクトル (○)。

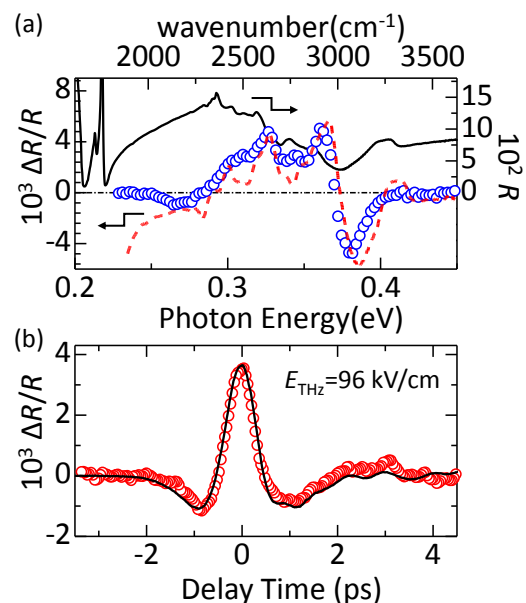


図 6 (a)反射率スペクトル (実線) から求めた高エネルギーシフトの差分スペクトル (破線) と静電場印加での分光測定による変調スペクトル (○)。(b)テラヘルツ波形 (実線) と、0.31 eV における $\Delta R/R$ (○)。