

## 有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生を用いた 三次元強誘電ドメインの可視化と光による分極制御

物質系専攻 47-116025 五月女 真人

指導教員: 貴田 徳明 (准教授)

キーワード: 有機強誘電体、非線形光学、テラヘルツ電磁波、強誘電ドメイン、分極の光制御

### 【背景・目的】

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 (表 1)。注目されてこなかった原因は、従来型の有機強誘電体のキュリー点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、有機強誘電体の強誘電ドメイン構造や電場・光などの外場に対する強誘電分極のダイナミクスは明らかになっていなかった。

表 1 THz 波発生が観測されている物質。

	圧電体	強誘電体
無機	ZnTe 等	LiNbO <sub>3</sub> 等
有機	DAST 等	?

これまでの研究で筆者は、室温で強誘電性を示す有機分子性強誘電体クロコン酸にフェムト秒パルスレーザー照射することで THz 波が発生することを見出した。さらに発生した THz 波をプローブとして強誘電ドメインを可視化する新たな手法を提案し、クロコン酸の強誘電ドメインを可視化することに成功した。本研究では、(1)有機強誘電体における THz 波発生現象のさらなる探索、(2) THz 波発生を利用した新しい強誘電ドメインの三次元可視化技術の開拓、(3) 強誘電分極の光制御の実現、の3点を目的として実験を行った。クロコン酸およびビピリジン-ヨードニル酸塩を対象に研究を行ったが、ここではビピリジン-ヨードニル酸塩の結果について述べる。

### 【有機強誘電体からのテラヘルツ電磁波発生】

超分子強誘電体ビピリジン-ヨードニル酸塩[D-55DMBP][Dia]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<sub>2</sub>ia)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]。図1(a)に実験の模式図を示す。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)を電気分極(P)に平行な偏光で試料に照射し、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。抗電場(1 kV/cm)以上の電場( $\pm 10$  kV/cm)をPに平行に印加しながら測定を行った。実験は全て室温で行った。試料は産業技術総合研究所の堀内 佐智雄 博士に提供していただいた。

実験の結果、レーザーパルス照射によってパルス幅1 ps程度のTHz波が発生することを初めて見出した。図1(b)に観測された電場波形を示す。外部電場の反転と共に $E_{\text{THz}}$ が反転した。さらに外部

電場に対して $E_{\text{THz}}$  が $P$ と同様の履歴曲線を描いたことから、THz波発生と強誘電分極が密接に関連していることを見出した。また、レーザーパワーや結晶方位依存性から、発生機構が二次の非線形光学効果であることが明らかになった。

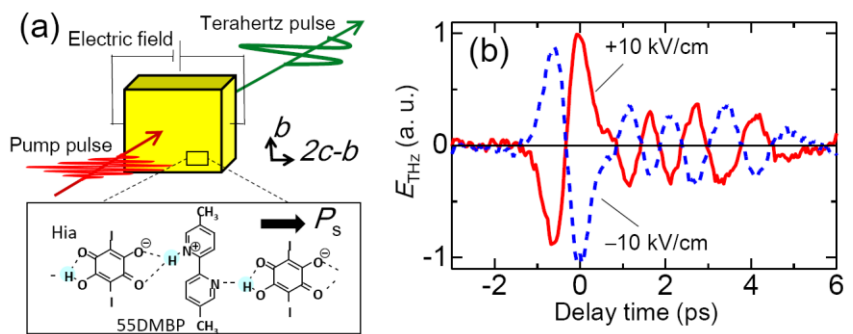


図1 (a) THz波発生の実験配置。(b) 発生したテラヘルツ電場波形。

### 【テラヘルツ電磁波発生を用いた三次元強誘電ドメイン可視化】

THz波発生現象と強誘電性は密接に関連しているため、 $+P$ ,  $-P$ のドメインから発生するTHz波は位相が $\pi$ 異なる(図2)。THz波は振幅を直接観測できるため、この位相反転を容易に検出できる。すなわち、レーザーを試料上で走査しながら $E_{\text{THz}}$ をマッピングすることで、 $\pm P$ を可視化できると期待される。実際、この方法で[D-55DMBP][Dia]の強誘電ドメインを可視化することに初めて成功した[図3(a)]。本物質のドメイン構造の特徴は、ドメインサイズが $100 \mu\text{m}$ 以上と比較的大きいことであった。

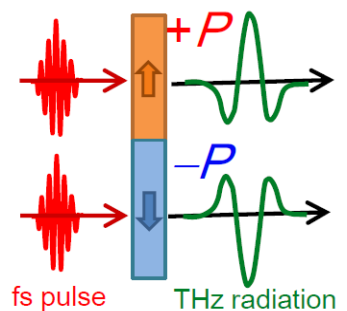


図2 THz波発生による強誘電ドメイン可視化の概念図。

さらに本研究では、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。まず、結晶の対称性を利用することで、 $P$ 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 $E_b$ の発生に成功した。テラヘルツ帯の分光の結果から、放射した $E_{2c-b}$ ,  $E_b$ の侵入長がそれぞれ $10 \mu\text{m}$ ,  $350 \mu\text{m}$ と大きく異なることを見出した。すなわち、 $E_{2c-b}$ をマッピングした場合、表面から $10 \mu\text{m}$ 以内で発生した成分が主に観測される。これを利用すると表面 $10 \mu\text{m}$ のドメイン構造を可視化できる[図3(a)]。一方、 $E_b$ では侵入長が測定で用いた試料の厚み $150 \mu\text{m}$ より長いので、バルク敏感となる[図3(b)]。さらに、反対面からレーザーを照射し $E_{2c-b}$ を観測する配置による裏面 $10 \mu\text{m}$ のドメイン可視化も行った[図3(c)]。3つの配置で大きく異なる像が観測されたことは、深さ方向に一樣ではないドメイン構造があることを意味し、3つの像から三次元ドメイン構造に関する知見を得ることができる。たとえば試料下部では、表側は $+P$  [図3(a)]、裏側は $-P$ であるが[図3(c)]、バルク像では $-P$ であるので[図3(b)]、裏側から半分以上を $-P$ が占めている。

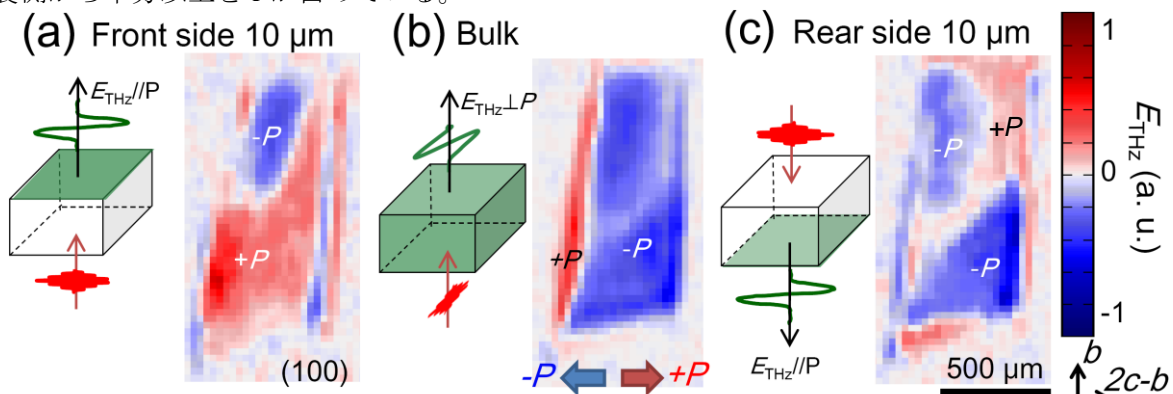


図4 THz帯の吸収異方性を利用した三次元強誘電ドメインイメージング。

本手法を応用し、三次元ドメイン可視化を電場下で行うことで、電場下の強誘電ドメインダイナミクスを三次元的に可視化することにも成功した。その結果、ゼロ電場下においては電気分極と平行な180度ドメイン壁が結晶を二分するドメイン構造が安定であることが明らかになった。電場印加に対する分極反転は、このドメイン壁が移動することで進行する。

### 【光による強誘電ドメイン構造の制御】

強誘電分極の光応答は新たな光素子への展開に直結した重要なテーマである。他の強誘電ドメイン可視化手法に比べ、本手法は電気分極の向きを直接区別できる利点がある。この利点に着目し、レーザー光照射に対するドメインのダイナミクスを明らかにするとともに、ドメイン構造を光で制御する実験を行った。図4(a)は初期状態のTHz像である。○で示された領域にCWのHe-Neレーザー(波長633nm)を照射したところ、照射中はTHz放射強度がゼロになった[図4(b)]。これは、照射部位の温度が $T_c$ を超えたことを示している。照射を止めると $10^3$ sの時間スケールで照射前とは逆位相に放射強度が回復する。実際、照射後のTHz像では照射部の分極が反転した[図4(c)]。これは有機強誘電体では初めての光誘起分極反転の観測である。このような反転ドメインの形成は、照射部位の温度が $T_c$ を超える照射強度でのみ観測された。すなわち、レーザー照射時の温度上昇によるドメイン融解と冷却時のドメイン再構築により分極反転が生じていることを示唆する。

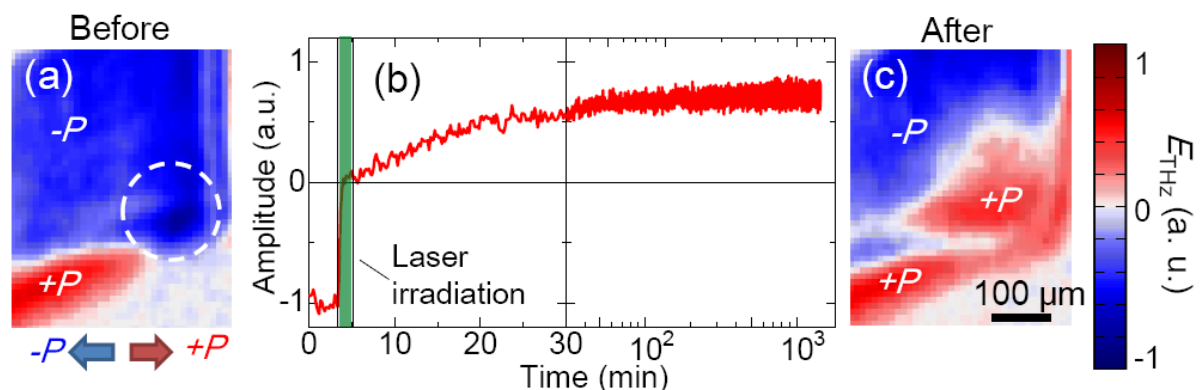


図3 (a)光照射前のTHz像。(b)光照射時のTHz振幅の時間発展。(c)光照射後のTHz像。

### 【まとめ】

本研究では、室温で強誘電性を示す有機超分子結晶ビピリジン-ヨードニル酸塩において、フェムト秒パルスレーザー照射によって二次的非線形光学効果を介してテラヘルツ波が発生することを見出した。さらに、強誘電分極の方向の違いによって、発生したTHz波の位相が反転することを利用して、強誘電ドメイン構造を可視化することに初めて成功した。さらに、THz帯の吸収異方性に着目してドメイン構造やその電場下ダイナミクスを三次元的に可視化する新たな手法を提案し、本物質の強誘電秩序構造の特徴を明らかにした。また、本手法で可視化した強誘電ドメインにCW光を照射することで有機強誘電体としては初めて光誘起分極反転を観測することに成功した。

### 【参考文献】

- [1] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nat. Mater.* **7**, 357 (2008).
- [2] S. Horiuchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3497 (2007).

### 【学会発表】

日本物理学会 2012 年秋季大会「THz 放射イメージング法を用いた有機超分子強誘電体における光誘起分極反転の観測」 他 8 件