

氏名	伊藤弘毅
所属機関	東北大学
研究題目	有機強誘電体を用いたテラヘルツ帯電磁波の高効率発生と、その超高速光制御

## 1. 研究の目的

テラヘルツ(THz)帯電磁波技術は 2000 年頃から発展著しく、その多彩な応用範囲は次世代高速通信や基礎研究から空港の保安検査にまで至る。しかし、現在の THz 波源の種類・性能は光や電波と比べ遥かに未成熟であり、発生素子の技術開発が急務である。THz 波発生には幾つか方法があるが、中でも簡便で有望なのが固体の非線型光学効果(光整流)を利用したものである。本研究の目的は、「電子型」と呼ばれる新しいタイプの強誘電体について、THz 波発生素子としての機能性を追及することである。

本研究における重要な予備的結果として、ごく最近、この有機電子型強誘電体で従来技術の数十倍にも及ぶ高い効率で THz 波が発生可能であることを見出した[Itoh *et al.*, Appl. Phys. Lett. **104**, 173302 (2014)]. これは自発分極が強い電子相関(電荷秩序)に起因するためと見られ、この点が従来の強誘電体(原子変位や分子配向が起源)と全く異なる。一方、類縁物質ながら効率が 2 桁程度悪いものもあり、電子型強誘電体の潜在能力を示す上での課題となっている。本研究ではこのことを克服するために、THz 波発生実験に顕微的手法を組合わせた実空間イメージング測定を実現する。強誘電体では一般に逆の極性を持つ微小領域(ドメイン)が混在するため発生 THz 波が相殺され、効率が過小評価され得る。しかしイメージングによる空間分解測定にはこの問題は存在せず、正確な効率評価に繋げることができる。

またこの THz 波発生には、光照射によって超高速(1 ピコ秒=1 兆分の 1 秒未満)かつ敏感(> 数十%)に変調可能な特性もあり、この点も機能上の利点として期待できる。本研究ではさらに強い励起光源を開発することで、THz 波発生の光強電場応答の詳細を調べる。既に高速応答性の起源として光誘起絶縁体-金属転移現象が鍵を握ることは解っているが、強電場下のダイナミクスは殆ど未知といってよい。本研究で開発するイメージング実験系とも組合わせた時間・空間分解測定から、光による THz 波制御の可能性を探る。

## 2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

本研究では、電子型強誘電体である有機伝導体 $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(ET: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene 分子)における顕微テラヘルツ(THz)波発生イメージング実験を実現し、強誘電ドメインの実空間構造を明らかにすることで高効率 THz 波発生源を立証する。また、強い励起光源を開発し光強電場下の超高速・実空間ダイナミクスを解明する。

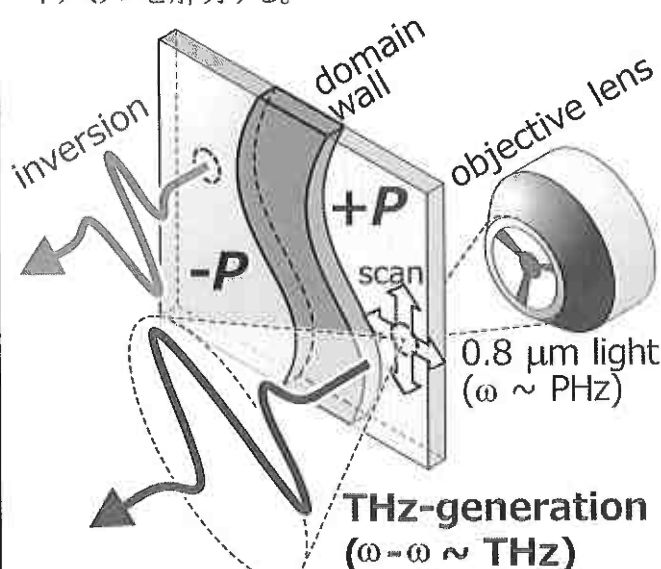


図1 本研究で開発した顕微 THz 波発生実験による位相敏感強誘電ドメインイメージング

イメージングによってドメイン空間構造が明らかとなることで、その制御手法(電場や結晶成長方法の最適化など)の開発、即ち、さらなる高効率化に繋げることができる。 $P$  の符号も含めた位相敏感なイメージング手法は極めて限られており、顕微 THz 波発生はそのためのツールとしても価値の高い光機能といえる。

i) 実験系構築 既に、近赤外超短パルスレーザー(波長 800 ナノメートル、パルス幅 25 フェムト秒)の照射によって THz 波発生を行う装置が整備済であった。本研究では、新たに対物レンズと自動ステージを導入して光学測定系を拡張することで、顕微イメージング実験系を構築した。図 1 に示すように、対物レンズで THz 波発生光源である近赤外光をマイクロサイズに絞りこむことで、局所的な THz 波発生の検出が可能となった。試料(がマウントされた冷却装置)の位置を自動ステージで走査することで、THz 波発生イメージが得られる。

強誘電体では電気分極  $P$  の極性が揃っている領域(ドメイン)が存在するが、一般に結晶中で  $P$  が反平行なドメインが混在することが知られている。これらのドメインから発生した THz 波は位相が反転して(図 1)互いに相殺するため、結果、THz 波発生効率の過小評価を招く。しかし、本研究の顕微実験ではこの問題は存在しないため、新材料である電子型強誘電体の潜在能力が正確に評価可能となる。さらに、イ

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

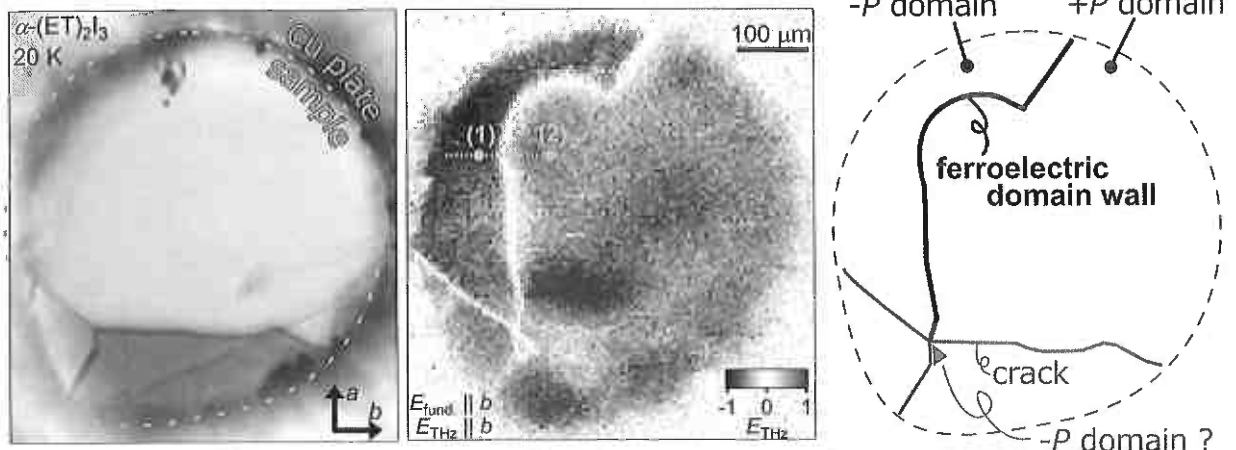


図2 電子型強誘電体 $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$ の反射像(左)、発生 THz 波像(中央)、強誘電分極分布(右)

ii) 顕微イメージング実験結果 図2および3に得られた実験結果を示す。図2左は、穴空き銅板ごしに撮影した $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  試料の反射像で、下部のクラックを除き一様で平坦なことを確認した。図2中央はこの試料の顕微 THz 波発生イメージで、図中の地点1および2における発生 THz 電場波形を図3に示したが、位相が反転していることから、各地点での $P$ は反平行であるとわかる。電場ピーク値(図3中破線)を各地点でマッピングしたものが図2中央で、符号も含む値を赤ないし青色で表した(カラーバー参照)。

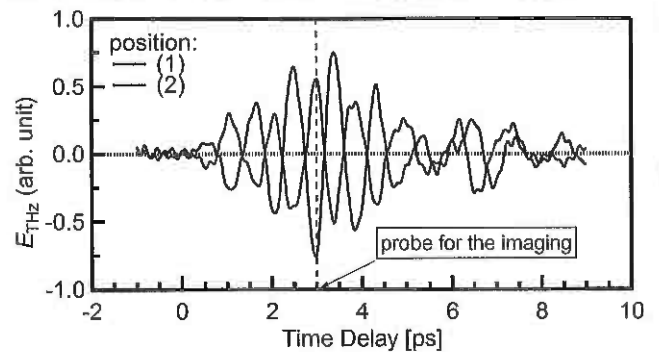


図3 地点1と2(図2中央)の発生 THz 電場波形

注目すべきは、図中で赤色の領域が連続して大部分を占めることであり、このことは強誘電ドメインの極性が数百マイクロメートルに渡り自発的に揃っていることを示している(図2右)。電場印加(ポーリング)などの処理なしにはほぼ単一ドメインであるのは応用上の大きな利点で、この材料が高效率 THz 波発生が可能だけでなく、前述の THz 波相殺の悪影響も小さいことが示された。当初の狙い通り、新たに開発した実験手法によって位相敏感な顕微イメージング測定が確立できたのは本研究の最も重要な成果といえる。既に他の電子型強誘電体に対しての測定にも着手し、強誘電ドメインの空間構造、ならびに THz 波発生能力の評価を進めている。また、実験系の高精度化にも継続的に取り組んでいる。

iii) 光強電場下の THz 波発生ダイナミクス  $\alpha$ -(ET) $_2$ I $_3$  に波長 1400 ナノメートルの近赤外光を照射すると金属状態が生じる(光誘起絶縁体-金属転移)が、このことが THz 波発生の超高速光制御の鍵を握る。本研究では、励起光源(光パラメトリック増幅器)を改良して出力を増強し、強励起下での THz 波発生ダイナミクスを調べた。

図4に発生 THz 電場波形の照射強度依存性を示す(図中上ほど強照射)。注目すべきは、発生後~2ピコ秒時点の波形(図中黄色)が強照射下ほど抑制される一方で、先頭(図中緑)および後尾部分に殆ど変化がないことである。このことは、THz 波発生源である非線形分極振動を壊さずに波形制御できたことを意味する。これまでの制御は、光誘起金属転移によって非線形分極振動を阻止しているに過ぎなかった。しかし本実験結果により、波形を抑制させても、その後元の形に回復させられることが明らかとなり、光による自在な THz 波制御に向けて重要な布石が得られた。

この特異な現象の起源は、強照射で多数生じた光誘起金属ドメインが、ピコ秒程度の遅れを経て協力的に増殖し、THz 波の吸収が増したためと考えられる。その際の金属ドメインの伝搬速度は音速より数桁速く見積られ、従来知られていたような音響フォノンを介した協力現象では説明できない。ひとつの解釈として、電子型強誘電体の特徴である強い電子間相互作用が大きな伝搬速度を生んだ可能性がある。その後透過 THz 波が回復するのは、金属ドメインの消失(緩和)として理解できる。

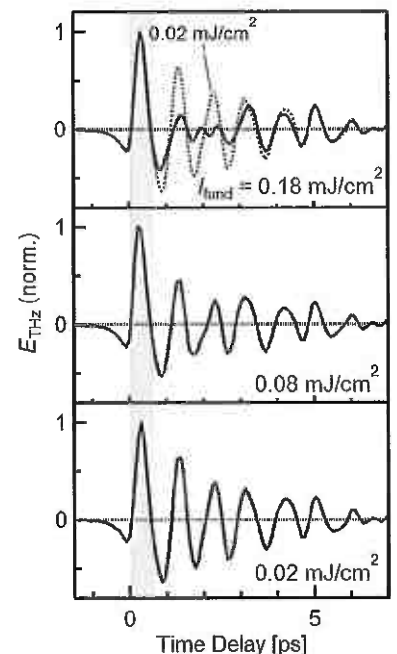


図4 THz 電場波形の照射強度依存性(124 K)

### 3. 研究の結論、今後の課題

i) **結論** 顕微 THz 波発生イメージング測定系を開発し、これまで発生 THz 波の相殺を招いていた反平行強誘電分極ドメインの実空間分解する手法を確立した。電子型強誘電体  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> では数百マイクロメートルに渡って単一ドメインが形成されており、高効率 THz 波発生素子としての要件を備えていることが明らかとなった。また光強電場の照射によって、ピコ秒オーダーでの THz 電場波形の抑制と回復に成功した。これは新たな超高速制御の方法と言え、非線形分極振動の単なる阻止に過ぎなかった従来手法とは根本的に異なる。

ii) **展望 1: 顕微測定の新材料への展開と、新奇制御性の開拓** 本研究で開発した顕微 THz 波発生イメージング実験系によって、相殺の問題を生じずに効率評価が可能となった。既に他の電子型強誘電体の測定を進めているが、中でも  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> と  $\alpha$ '-(ET)<sub>2</sub>RbCo(SCN)<sub>4</sub> が有望で、既に(過少)評価された発生効率が新手法によって大幅に改善すると期待できる。

また、これらの物質で注目すべきは先述の  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> には無い制御性で、いずれも THz 波発生を増強させられる手段を持つ:前者は光励起や電場印加で [Itoh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173302 (2014)],そして後者は急冷によって THz 波発生効率は上がることが解っている (図 5)。その微視的機構は殆ど解っていないが、強誘電ドメインの空間分布(の変化)が鍵を握っていると見られ、イメージング実験によってその詳細説明が期待できる。

iii) **展望 2: 極超短パルスを用いた瞬時強電場による物性駆動** 先述の通り、光強電場の印加によって、これまで見えなかったダイナミクスが存在が明らかとなった。即ち、強電場は材料の新機能を創成する重要な有力なツールと言える。本研究では、比較的普及した技術である光パラメトリック増幅器(パルス幅 100 フェムト秒)の高出力化を進めて実験を行ったが、さらに桁違いに大きい電場を印加するために、赤外極超短パルスが発生可能な先端光源の開発も進めている。

図 6 に、7 フェムト秒パルスによる強電場(10 メガボルト/cm)印加下における、有機強誘電体(TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> (TMTTF: tetramethyltetrathiafulvalene 分子)の超高速赤外反射率変化ダイナミクスを示す [Naito, Itoh, Iwai *et al.*, *Phys. Rev. B* **93**, 165126 (2016)]. ここでは詳細に立ち入らず概要に留めるが、この結果は、強電場の印加によって、一時的に、電子が実効的に重く(有効質量が大きくなった)と解釈できる。一般に、絶縁体を光励起すると試料中を動き回れる光キャリアが生成されるが、ここでは寧ろ光励起で電子の運動が抑制されており、強電場印加によって特異な物性駆動が可能であると示された。

開発した強電場印加と顕微イメージングを合わせた実験(開発中)を行い、実空間ダイナミクスを調べることで、新奇な機能性の開拓に繋がると期待できる。

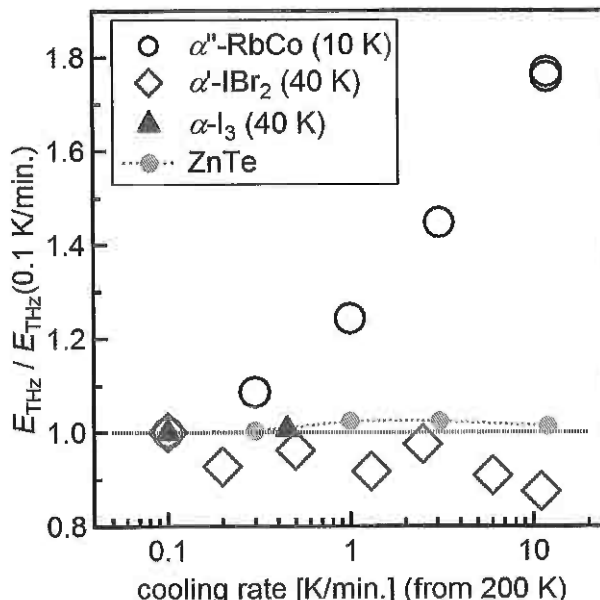


図 5 THz 電場発生の冷却速度依存性

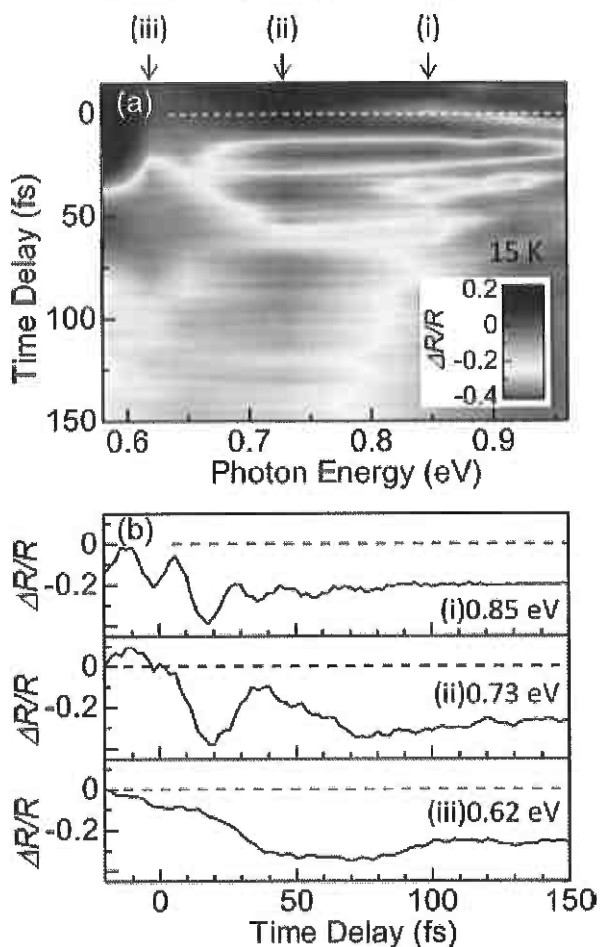


図 6 (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> における瞬時強電場印加下の超高速反射率変化ダイナミクス

#### 4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

##### 4. 1. 社会的価値

地上デジタル放送や携帯電話に用いられる電波の周波数(帯域)はギガヘルツ程度だが、テラヘルツ (THz)波とは、さらに約 1000 倍高い周波数を持つ電磁波のことを指す。その関連技術は 2000 年頃から著しく発展し、その多彩な応用範囲は基礎研究をはじめ、次世代高速通信(電波資源)や空港のセキュリティチェックにまで及び、社会的需要もますます高まっている。しかし、現在の THz 波源の種類・性能は光や電波と比べ遥かに未成熟であり、発生素子の技術開発が急務となっている。

本研究では、顕微 THz 波発生イメージング実験装置を新たに構築し、固体の THz 波発生効率の正確な評価法を開発した。そして、「電子型強誘電体」と呼ばれる新しいタイプの有機結晶が、発生素子として高性能(従来技術より数十倍高効率、高速応答性)であることを見出した。これらの結果がさらなる物質開発を促し、試料の大型化などの最適化が進むことで、将来の新奇 THz 波デバイスの開発に繋がると期待できる。

##### 4. 2. 学術的価値

固体中の電気分極の向きが自発的に揃う強誘電体は古くから研究されてきた。「電子型」強誘電体はその新展開とも言うべきもので、強誘電分極が電子間クーロン反発によって生じる点が従来のものとの違いである。だがその研究の歴史はまだ浅く、分極が揃った領域(ドメイン)がどのような形状を持ち、そしてそれがどのような特性を持つのか、といった基本的性質の研究ですらまだこれからの段階にある。

本研究で開発した顕微 THz 波発生イメージング装置で得られた結果は、これらの問題の答のひとつと言える。即ち、有機結晶  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は数百マイクロメートルの大きさの強誘電ドメインを持ち、従って高効率な THz 波発生が可能、という潜在能力が明らかとなった。また、その THz 波が光強電場により超高速(1 兆分の 1 秒程度)に制御できることも解った。これらの成果は、電子型強誘電体の新奇特性を直接に示すものである。

本研究で開発した装置は、一般に難しい強誘電ドメインイメージングが実現できる点でも価値の高い手法であり、従来型も含めた強誘電体研究の発展に資すると期待できる。

##### 4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

###### 【論文】

・Y. Naitoh, H. Itoh, S. Iwai *et al.*, "Ultrafast response of plasmlike reflectivity edge in (TMTTF)<sub>2</sub>AsF<sub>6</sub> driven by a 7-fs 1.5-cycle strong-light field", *Phys. Rev. B* **93**, 165126 (2016).

###### 【国際会議】

・H. Itoh, S. Iwai *et al.*, "Observation of terahertz excitations accompanied by charge fluctuations near the metal-insulator transition in  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>", ISCOM2015(11th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets) (Sep. 2015, Germany).

・T. Ishikawa, H. Itoh, S. Iwai *et al.*, "Ultrafast optical response of the metallic phase of  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> induced by 7 fs infrared pulse", ISCOM2015 (Sep. 2015, Germany).

・Y. Kawakami, H. Itoh, S. Iwai *et al.*, "Charge-vibration dynamics driven by 6 fs, 1.3-cycle infrared pulses in dimer-Mott insulators", ISCOM2015 (Sep. 2015, Germany).

・K. Itoh, H. Itoh, S. Iwai *et al.*, "Spatial symmetry breaking in  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub> investigated by Terahertz Emission Spectroscopy", ISCOM2015 (Sep. 2015, Germany).

###### 【国内会議】

・伊藤、岩井ほか、「金属-絶縁体転移を示す有機伝導体  $\alpha$ '-(ET)<sub>2</sub>RbCo(SCN)<sub>4</sub> のテラヘルツ時間領域分光 II」、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3 月)

・伊藤、岩井ほか、「金属-絶縁体転移を示す有機伝導体  $\alpha$ '-(ET)<sub>2</sub>RbCo(SCN)<sub>4</sub> のテラヘルツ時間領域分光」、日本物理学会 2015 年秋季大会(2015 年 9 月)

ほか 8 件