

# 有機強誘電体の高速光応答ダイナミクス

馬ノ段月果<sup>A</sup>, 沖本洋一<sup>A</sup>, 田中誠一<sup>A</sup>, 成瀬卓<sup>A</sup>, 石川忠彦<sup>A</sup>, 恩田健<sup>A,B</sup>,  
腰原伸也<sup>A,C</sup>, 堀内佐智雄<sup>C,D</sup>

東工大院理工<sup>A</sup>, JST-PRESTO<sup>B</sup>, JST-CREST<sup>C</sup>, 産総研<sup>D</sup>

## Fast photoresponse dynamics in organic ferroelectric

T. Umanodan<sup>A</sup>, Y. Okimoto<sup>A</sup>, S. Tanaka<sup>A</sup>, S. Naruse<sup>A</sup>, T. Ishikawa<sup>A</sup>,

K. Onda<sup>A,B</sup>, S. Koshihara<sup>A,C</sup>, and S. Horiuchi<sup>C,D</sup>

*Tokyo Tech<sup>A</sup>, JST-PRESTO<sup>B</sup>, JST-CREST<sup>C</sup>, AIST<sup>D</sup>*

Recently, organic ferroelectric co-crystals have been successively found and developed as an important elements for printable electronics by Horiuchi *et al.* In this class of materials, proton ordering occurs driven by the hydrogen bonding between the proton-donor and proton-acceptor molecules. Here, we focus on the proton-transferred ferroelectric system [H-dppz][Hca] and have investigated the photoexcited state, especially focusing on the dynamics after the photoexcitation in terms of time-resolved linear and nonlinear spectroscopy. After the photoexcitation by 530 nm light pulse with 0.6 ns width which pumped the intramolecular excitation of the Hca molecules, the clear softening of the C=O and C-O stretching vibrational modes was observed and then gradually relaxed. This indicates the electrons of the Hca<sup>-</sup> molecules were redistributed after the photoexcitation. By the same excitation, the intensity of the second harmonic (SH) light suddenly was suppressed by about 4 %, indicating the photoinduced suppression of the ferroelectricity driven by the macroscopic proton disordering.

## 1. はじめに

有機材料における強誘電性は、物性物理学の重要な研究課題の1つであるとともに、柔軟性、廃棄性、印刷性などの利点から実用化においても注目されている。テトラチアフルバレン-クロラニル(TTF-CA)<sup>[1]</sup>に代表される電荷移動(CT)錯体は強誘電性だけでなく、リラクサーや磁気電気効果<sup>[2]</sup>など特異な性質を示すことから多くの研究がなされてきた。また、TTF-CAの強誘電性はフェムト秒パルスレーザーを用いた光ポン

ピング技術によって光制御可能である<sup>[3]</sup>。

近年、産総研の堀内らにより、CT錯体ではない有機強誘電体が発見された。初めて発見されたのは、プロトンアクセプター(A)にフェナジン(Phz)、プロトンドナー(D)にクロラニル酸(H<sub>2</sub>ca)を用いた中性超分子共結晶<sup>[4]</sup>で、PhzとH<sub>2</sub>ca分子間で水素結合を介した1次元鎖を形成し、電場を印加することでプロトンの変位を生じ強誘電分極を反転させることができる。分子間の水素結合とDA各種分子の組み合わせにより、超分

子強誘電体の開発が進められている<sup>[5]</sup>。中でも、プロトン化したジピリジルピラジン(H-dppz<sup>+</sup>)と脱プロトン化したクロラニル酸(Hca<sup>-</sup>)から成る共結晶[H-dppz][Hca]は、高い転移温度( $T_c = 402$  K)と大きな自発分極を持つなど優れた強誘電性を示す<sup>[6]</sup>。

[H-dppz][Hca]では、水素結合を形成するプロトンが、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP)<sup>[7]</sup>で見られるような秩序-無秩序転移を示す(図 1)。 $T_c$  以下では、ドナーとアクセプター間のポテンシャル極小位置に局在し、長距離秩序を形成しているため、結晶の反転対称性が破れている。一方、 $T_c$  以上ではプロトンがポテンシャル障壁を熱的に越えることができ、反転対称性が保たれる。このように、実空間でのプロトンの秩序-無秩序化といったプロトンダイナミクスが[H-dppz][Hca]の強誘電性では重要であり、類似の強誘電共結晶では既にドメイン構造とその電場応答が調べられている<sup>[8]</sup>。しかし、[H-dppz][Hca]では強誘電性の光制御や光励起状態のダイナミクスに関する研究は未だ行われていない。

Hca分子では530 nmの光照射により分子間( $\pi \rightarrow \pi^*$ )遷移が引き起こされることが知られている<sup>[9]</sup>。そこで本研究では、プロトン移動型強誘電体[H-dppz][Hca]を用いて、2つの分光測定を行った。1つは中赤外領域における時間分解反射分光で、分子振動のダイナミクスを直接明らかにすることを目的とした。もう1つは非線形光学現象である、第二次高調波発生(SHG)に着目した分光測定で、結晶のマクロな強誘電性の時間変化を追跡することを目的とした。これら2つの測定結果をあわせ、ナノ秒からマイクロ秒スケールにおける[H-dppz][Hca]の光励起ダイナミクスを議論する。

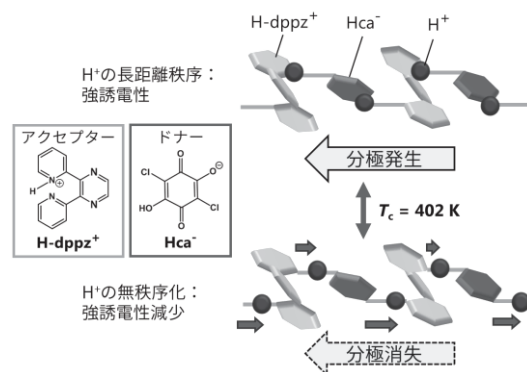


図 1. [H-dppz][Hca]におけるプロトンの秩序-無秩序転移

## 2. 試料と実験方法

試料はアセトン溶液の拡散法によって得られた[H-dppz][Hca]の単結晶を用いた。

赤外反射率測定は顕微鏡を備えたフーリエ変換干渉計を用いて行った。

相対反射率変化( $\Delta R/R$ )スペクトルの時間発展は、パルスレーザーを用いた pump-probe 分光法により得た。pump 光は Nd:YVO レーザの 2 倍波(波長 532 nm、パルス幅 0.6 ns、繰り返し 1kHz)を用いた。probe 光には、再生増幅された Ti:sapphire レーザ(波長 800 nm、パルス幅 120 fs、繰り返し 1 kHz)を光源とし、光パラメトリック増幅器で波長変換されたパルス光をもとに差周波発生を利用して発生させた 6250 nm を用いた。この probe 光のパルスのエネルギー幅が  $150 \text{ cm}^{-1}$  ほどであることを利用し、試料からの反射光を回折格子型ポリクロメータで分光し、64 チャンネル MCT 検出器で検出した。

SHG 強度変化の時間発展は、線形分光と同様の pump-probe 分光法により得た。pump 光には Nd:YVO レーザの 2 倍波(532 nm)、probe 光には Ti:sapphire レーザの基本波(800 nm)を使用し、試料から発生した 400 nm の SH 光を光学フィルターとモノクロメータで分光し、光電子倍增管で検出した。

どちらの測定も pump 光、probe 光ともに偏光は結晶軸  $c$  軸方向(分極方向)とし、室温下にて測定を行った。

### 3. 実験結果と考察

< 相対反射率変化スペクトル >

図 2(a)に、室温下の  $c$  軸偏光の FT-IR スペクトルを示す。測定された 4 つのピークは全て Hca-分子の振動に由来し、 $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\blacktriangle$ )と  $1670\text{ cm}^{-1}$  ( $\triangle$ )に見られる反射率バンドは、それぞれ C-O、C=O 伸縮振動モードに帰属される。これらのモードはプロトンダイナミクスに敏感である。以下では 2 つのモードの光励起後の時間変化を議論する。

図 2(b)は  $c$  軸偏光の相対反射率変化( $\Delta R/R$ ) スペクトルの時間変化を表している。C=O 伸縮モードでは、光励起によりバンドの高エネルギー側の反射率の減少と低エネルギー側の反射率の増加が見られる。また、C-O 伸縮モードでは、反射率が大きく低下しており、特にバンドの高エネルギー側の反射率の減少が著しい。これらは、光励起によるモードのソフト化を示唆している。

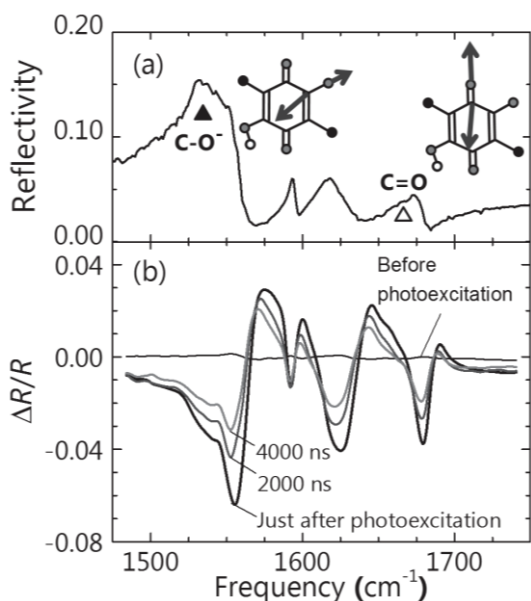


図 2. (a) FT-IR スペクトル (b) 光励起後の相対反射率変化スペクトル

< 過渡反射率スペクトルの fitting 解析 >

$\Delta R/R$  スペクトルで見られる分子振動の変化を定量的に議論するため、FT-IR スペクトルと  $\Delta R/R$  スペクトルを用いて過渡反射率スペクトルを求め、これに Lorentz 振動子モデルを用いたフィッティング解析を行った。

図 3(a), (b)に C-O、C=O 伸縮モードの中心周波数  $\omega_1$ ,  $\omega_4$  の時間プロファイルを示す。どちらも光励起直後にソフト化し、時間経過とともに徐々に緩和することが分かる。また、 $415\text{ K}$  ( $>T_c$ )でのモードの周波数を図 3(a), (b)の左軸に矢印で示した。室温から  $415\text{ K}$  まで温度を上げると、C=O モードは低波数シフトしたが、C=O モードは低波数シフトを示さなかった。これは、光励起によるモードのソフト化はレーザー照射による単純な温度上昇が原因ではなく、光励起特有のメカニズムによる構造変化が起きていることを示唆している。

また、 $\omega_1$ ,  $\omega_4$  の時間変化に対して 1 つの指数関数と定数項を用いたフィッティングを行ったところ(図 3 太線)、 $\omega_1$ ,  $\omega_4$  の緩和時間はそれぞれ  $1.7\text{ }\mu\text{s}$ 、 $5.4\text{ }\mu\text{s}$  と求められた。

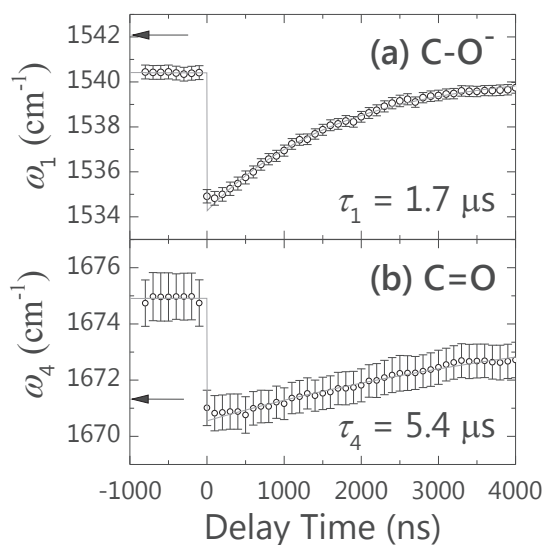


図 3. (a),(b) C-O および C=O 伸縮モードの中心周波数( $\omega_1$ ,  $\omega_4$ )の時間依存性

#### <SHGの相対強度変化>

図4に第二次高調波(SH)光の相対強度変化( $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ )の時間変化を示した。光励起直後SH光強度が減少し、時間経過とともに緩和する、という分子振動と似た時間依存性を示した。SH強度は2次の非線形感受率( $\chi^{(2)}$ )の2乗に比例するので、およそ $\Delta I_{SH}/(2I_{SH})$ が光励起後の $\chi^{(2)}$ の変化に相当すると考えることができる。図4から光励起により1.8%程度 $\chi^{(2)}$ が減少したことがわかる。これは光照射により強誘電性が抑制された、つまり強誘電性の起源であるプロトンの長距離秩序が解消されたことを示唆している。

分子振動と同様に、SH光の緩和時間をフィッティングにより求めたところ(図4太線)、7.6  $\mu$ sと求められた。これは、分子振動の緩和時間、特にC-O伸縮モードよりも長く、プロトンの長距離秩序の回復が分子振動の緩和よりも遅いことを示している。

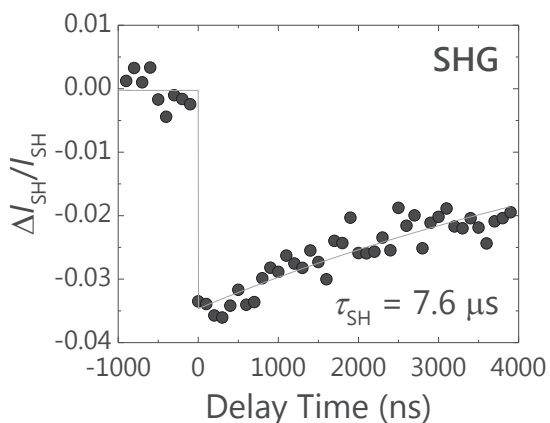


図4. SH光の相対強度変化( $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ )の時間依存性

#### 4. まとめ

我々は有機強誘電体共結晶[H-dppz][Hca]において光励起状態と緩和ダイナミクスを調査した。ナノ秒パルスレーザー(波長532 nm)を試料に照射し、Hca分子の分子間励起

を引き起こした。Hca分子のC=O、C-O伸縮振動モードは低波数シフトを示し、異なる寿命で徐々に緩和した(それぞれ1.7、5.4  $\mu$ s)。また、振動分光に加えて、光励起によるSH強度の減少を観測した。これは1.8%程度の $\chi^{(2)}$ の減少を示し、光励起によるプロトンのマクロな無秩序化に起因すると考えられる。SH強度の緩和時間(7.6  $\mu$ s)は、振動モードよりも長く、プロトンの再配列がHca分子の振動モード緩和よりも遅いことが明らかとなった。本研究で明らかとなった多段階ダイナミクスはプロトン秩序-無秩序型有機強誘電体の特徴であり、この種の強誘電体共結晶における光制御の可能性を示唆している。

#### 参考文献

- [1] J. B. Torrance *et al.*, Phys. Rev. Lett. **46**, 253 (1981).
- [2] F. Kagawa *et al.*, Nat. Phys. **6**, 169. (2010).
- [3] S. Iwai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 057403 (2006).
- [4] S. Horiuchi *et al.*, Nat. Mater. **4**, 163 (2005).
- [5] A. S. Tayi *et al.*, Nat. Chem. **7**, 281 (2015).
- [6] S. Horiuchi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **135**, 4492 (2013).
- [7] R. Blinc, J. Phys. Chem. Solids. **13**, 204 (1960).
- [8] F. Kagawa *et al.*, Nano Lett. **14**, 239 (2014).
- [9] R. Kumai *et al.*, J. Chem. Phys. **125**, 084715 (2006).