

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20340074

研究課題名(和文) 光誘起相転移の能動的制御

研究課題名(英文) Active control of photoinduced phase transition

研究代表者

恩田 健 (ONDA KEN)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・特任准教授

研究者番号：60272712

研究成果の概要(和文)：

超高速光スイッチングデバイスへの応用が期待されている強相関系分子結晶の光誘起相転移現象を能動的に制御することを目指した研究を行った。そのために必要な 10 fs から 100 ps にわたる様々な時間分解分光装置を開発し、光誘起特有の準安定相の存在、電子的相転移に比べ格子的相転移が遅れる現象などを見出した。さらに励起光子密度、コヒーレントフォノン、電子コヒーレンスを利用した相転移を能動的に変化させられる現象を見出すことにも成功した。

研究成果の概要(英文)：

The aim of this study is to control actively photoinduced phase transition in strongly correlated molecular crystals, whose applications to ultrafast optical switching devices are expected. For this purpose, I developed various types of time-resolved spectroscopic system over a range from 10 fs to 100 ps, and found the quasi-stable state only created by photo-excitation and the time delay from electronic phase transition to lattice phase transition. In addition, I succeeded in finding the phenomena that photoinduced phase transition can be controlled actively through variation of excitation photon-density, coherent phonon, and electronic coherence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、有機導体

1. 研究開始当初の背景

光による電気抵抗、誘電率、磁性等マクロな物性制御は、近年光ファイバー利用により小型化、安定化が進む超短パルスレーザーと

組み合わせることにより、フェムト秒あるいは THz という超高速で作動するデバイスの基盤技術となり得る。このような可能性をもつ現象の中でも特に注目を集めているのが

強相関電子系物質における光誘起相転移である。電子間に強い相関がある系では、異なる電子間相互作用の均衡が温度、圧力変化などで崩れ、マクロな物性の相転移が起こることが明らかになっている。さらに微弱な光によってもそのような均衡を崩し、協同的に相転移を起こさせることが出来ることを見出され、光誘起相転移現象として盛んに研究されている。しかしながらそのメカニズムや制御方法については未知の部分が多く、この現象を利用したデバイスの実用化には至っていなかった。また従来の光誘起相転移現象の研究では、超短パルスによる励起後のスペクトル変化が熱平衡状態における相転移によるスペクトル変化と一致することから、温度変化による生じる相が光によっても生じたと見なしてそのダイナミクスを議論して来た。さらに光誘起相転移のダイナミクスも光照射後は系の自発的な緩和に任せるのみで、光を用いて逆転移や他の相へ能動的に変化させた例はほとんどない。このことはいわば、ONのみでOFFのないスイッチのようなものであった。

2. 研究の目的

本研究では様々な手段を用いて光誘起相転移を能動的に制御する手法を探ることを目的とした。具体的には、励起光の波長、強度変化、多パルス化により、相転移の効率の制御又は異なる相への転移を起こさせることを目指す。またその前提となる基礎的なメカニズムの解明のために、従来の光誘起相転移の研究では用いられてはいなかった、ピコ秒時間分解振動スペクトル測定装置及び10 fsパルスを用いた時間分解測定装置、光のサイクル以下の精度で制御したダブルパルス励起装置などを開発する。これにより励起直後の数フェムト秒から熱平衡状態に達する数百ピコ秒の間で起こる現象を詳細に明らかにする。

3. 研究の方法

研究代表者は2008年度から新たに独立した研究室を立ち上げたため、最初は基本的な100フェムト秒時間分解反射率変化スペクトルを測定できる装置の制作から行った。光源としては、中古のチタンサファイアチャープパルス増幅器(CPA)及び波長変換装置(OPA, DFG)を手に入れ、本補助金により購入した各種光学部品を用いて光学系を制作した。また相転移温度を跨いだ測定を行うため10Kまで冷やせる低温真空槽も本補助金により購入した。これにより光子エネルギー0.1eVから3.1eVの間で100 fsの時間分解能で過渡電子スペクトル変化の測定が可能になった。

次に、時間分解能は落ちるものより電荷や構造変化を詳細に追跡できる時間分解赤

外振動分光装置の制作も行った。そのためにはプローブ光として 10 cm^{-1} 程度のエネルギー幅を持つ狭帯域中赤外パルス光($1000\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$)が必要となる。ここでは2つの異なる方法を用いてこのプローブ光を得た。1つはCPAにおいて増幅前の波長分散されたチャープパルスを空間的に切り出し、800 nmで線幅 10 cm^{-1} 、時間幅3 psのパルス得、その光をピコ秒用の波長変換装置で狭帯域中赤外光を得る方法である。もう一つは、プローブ光として、前述の線幅 150 cm^{-1} 、時間幅100 fs、の中赤外パルスをそのまま用い、試料から反射してきた光を分光器を通した後、多チャンネル赤外検出器(別予算にて購入)により、 2 cm^{-1} の分解能で中赤外スペクトルを測定するものである。また別途、励起光としてナノ秒Nd:YAGレーザーを用意し、CPAと電気的に同期を取ることで、ナノ秒からマイクロ秒のより遅い時間領域の現象にも対応した。

一方、より早い時間のダイナミクス観測のために、100フェムト秒パルスを10 fsまで圧縮する装置も制作した(図1)。これはCPAの出力を希ガスを充填した中空ファイバー(250 μm 径, 500 mm長)に通すことにより、自己位相変調による広帯域コヒーレント白色光を発生させ、負分散ミラーによりチャープ補正を行うものである。さらにビーム位置の能動的安定化、高次の分散補償ミラー、パイル型偏光子を用いることにより、長時間(>24時間)の安定性を得ることに成功した。

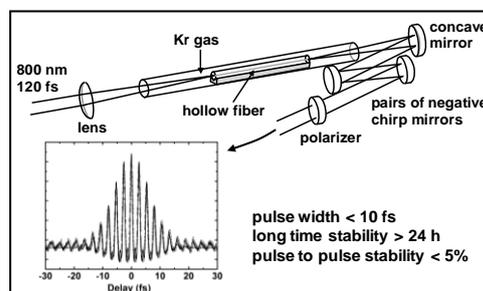


図1. 10 fs パルス発生システム

さらに、能動的な制御を目指して、励起光をダブルパルス化する干渉系も制作した。この干渉系はフォノンレベルのコヒーレンス(100フェムト秒程度)だけでなく、光の光学サイクルすなわち電子コヒーレンス(2.7フェムト秒)レベルで精密にダブルパルス間の時間差を制御できるもので、相転移のコヒーレントな制御をするために必須なものである。

4. 研究成果

まずモデル物質として、特に電子格子相互作用が強い強相関電子系をもつ

(EDO-TTF)₂PF₆ (EDO-TTF = ethylenedioxy-tetra-thiafulvalene)を選び、その基礎的なダイナミクスの解明と能動的制御の可能性を探った。この物質はドナー分子 EDO-TTF が1次元的に重なった構造を取っており、アクセプター分子 PF₆⁻へ電子が移動した電荷移動型錯体である。また、室温では擬1次元、3/4フィルドの電気伝導体となり、280 Kの転移点以下では電荷秩序が現れ絶縁体となる。その際、大きな分子構造の変形を伴い、強い電子格子相互作用を持つことが他の光誘起相転移を起こす系との大きな違いである。これを用いて以下のような成果を得た。

(1) 光誘起特有の相の発見

試料を180 Kまで冷却し、1.55 eVのパルスで励起したのち100フェムト秒後の反射率スペクトル変化を広いエネルギーにわたり測定した。さらにクラマース・クロニヒ変換により、光励起後の光伝導度スペクトルを得た。このスペクトルを、熱平衡状態における低温相、高温相のスペクトルと比較したところ、どちらとも一致しないことが判明した。そのスペクトルの形状は0.5 eV付近に電荷移動によると思われるブロードなバンドから成っていた。そこで、理論の専門家にハバードモデルを拡張したモデル計算をお願いし、光電場印加後の時間に依存した光学伝導度スペクトルを計算したところ、光誘起相が、低温相の電荷秩序(1001)でも、高温相の電環が溶けた状態(0.5, 0.5, 0.5, 0.5)でもなく、新たな電荷秩序相(1010)相であることが明らかになった(図2)。これは光誘起相転移において熱平衡状態には存在しない相を見出した最初の例である。

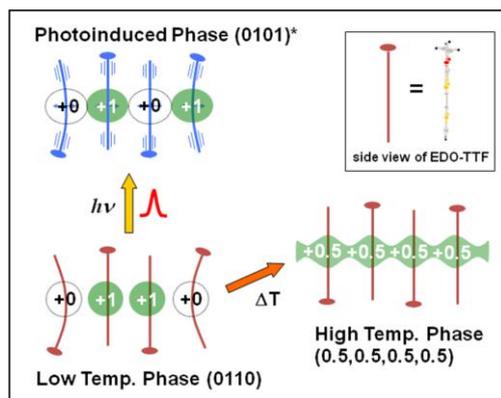


図2. (EDO-TTF)₂PF₆の光誘起相転移

(2) 高強度励起による新たな相の発見とその能動的制御

この段階でこの光誘起特有の相の能動的制御の可能性を探るため励起パルスの波長変化、励起光強度変化、ダブルパルス化を行

った。その結果、励起波長を変えた実験では、低温相で2つ存在する電荷移動(CT)バンドおよび分子内電子で光誘起相の発生効率は変わるものの、生成する相は同じであることを明らかにした。

しかし、ここで低エネルギー側のCTバンド(CT1, 0.5eV)を励起した時のみ、強い励起光強度(光子密度)に対しても結晶が耐えることを見出し、可能な限り強い励起を行ったところ、光励起後500 fs-750 fs 辺りで、全く異なる過渡スペクトルが出現することが明らかになった。またこのスペクトル変化は2 ps-3 ps 後にはもとの弱励起による過渡スペクトルと同じになった。これは、強励起時のみに短時間出現する新たな相が存在すること、さらに励起光強度を変えることにより、その短時間出現する相の時間を制御できることを示している。さらにこのスペクトルの形状から光誘起相に比べてより電子が移動しやすい金属的な相であることも分かった。

さらに同様な現象が、高エネルギー側に存在するCT2バンドを数百フェムト秒程度の時間差をおいたダブルパルス励起でも起こることも見出した。これらのことから、短時間出現する相は、光励起状態の密度に依存するのではなく、その後、光誘起相へ緩和した後の光誘起相の密度に依存して出現することが明らかになった(図3)。これらの結果は、励起光強度やダブルパルスにより新たな相の出現時間を制御できることを示しており、将に光誘起相の能動的制御を行う1つの方法を示すことに成功したと言える。

Summary of High Photon Density Excitation

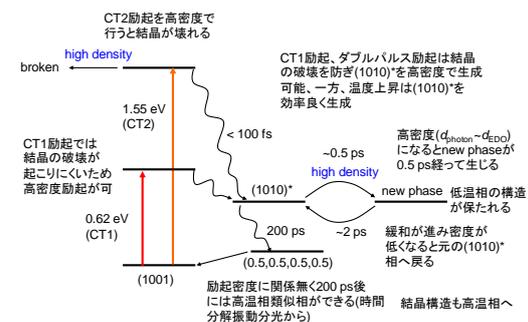


図3. 高強度励起による光誘起相転移まとめ

(3) 光誘起相転移における構造変化と電荷分布変化の時間スケールの違いの発見

光誘起特有の準安定相(光誘起相)の存在は、より安定な高温金属相への転移を予想させる。しかし、従来のブロードな過渡電子スペクトル測定だけでは、微妙なスペクトル変化を捉えることが出来ず、また構造変化や電荷分布変化を区別して観測することが出来なかった。そこで、より構造変化、電荷分布、

変化に敏感な振動スペクトルの時間変化の測定を行った。その結果、励起直後の光誘起特有の相では、電荷と構造が揺らいだ状態にあり、その後、徐々に電荷が乱雑化して行き、100 ps 掛かって電荷及び構造が高温金属相的な状態へ変化することが判明した(図 4)。このことは、従来、電子スペクトル測定からのみ判断していた光誘起相の性質が電荷分布のみしか表しておらず、構造変化まで伴う相転移はまたそれとは異なる過程を経ることを示している。この結果は、近年盛んに行われるようになった構造変化を直接捉えられる時間分解 X 線または電子線回折実験と比較できる情報であり、実際にそのような測定を行っているグループと協同で構造変化の動的解析を行っている所である。

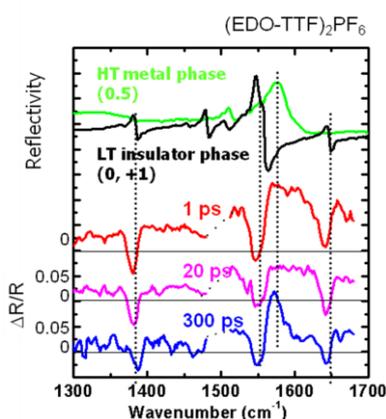


図 4. 時間分解赤外振動スペクトル

(4) 電子励起状態から光誘起相へ向かう過程の詳細の解明と長い電子コヒーレンスの発見

最後に 100 fs 後には存在している光誘起特有の相がどのような過程を経て現れるかを明らかにするために 10 fs パルスを用いた測定を行った。その結果、光励起により生成した CT 励起状態 (CT2) の位相緩和寿命が 24 fs であることが明らかになり、1300 cm^{-1} のコヒーレントフォノン振動があることも判明した。またそのコヒーレントフォノンが分子内電子遷移を観測したときのみ表れ、CT 遷移を観測した場合には見られないことも判明した。さらにこの位相緩和、コヒーレントフォノンに遅れて 95 fs の立ち上がりが観測された(図 5)。これらの結果は励起状態の緩和寿命が 24 fs 程度であり、そこから光誘起相が現れるに 95 fs 掛かることを示している。このような早い時間領域のダイナミクスの詳細を理解するために理論家と協同で電子相関、電子格子などの相互作用とこれらのダイナミクスの関連性を探った。その結果、コヒーレントフォノンの観測は、分子内遷移を

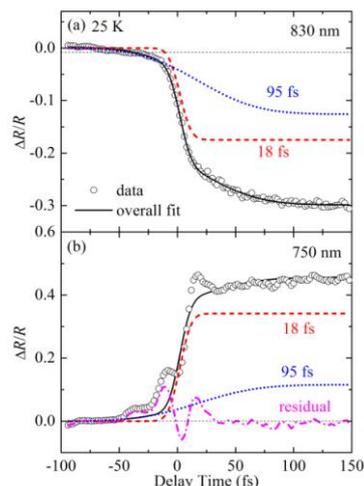


図 5. 10 fs パルスで捉えた光誘起相転移の最初期過程

考慮に入れたモデル計算で再現できることが分かり、さらに遅い光誘起相の立ち上がりは電子格子相互作用が重要な役割を果たしていることが判明した。

この成果は、従来の光誘起相転移の研究で光誘起相へ至る過程をコヒーレントフォノンの振動周波数変化など間接的な情報から推測するに留まっているのに対して、初めて光誘起直前の励起状態を直接観測した例である。さらに、この固体としては長い電子コヒーレンスを利用したコヒーレント制御の可能性を示している。これが成功すると、光の光学サイクル(2fs 程度)で、マクロな物性を制御できることになり、究極の超高速光スイッチングデバイスを実現できる。

(5) その他の光誘起相転移系への応用

これら新たに制作した光誘起相転移現象を解析する装置を利用し、様々なグループとの協同研究により各種強相関電子系を持つ有機結晶、無機結晶の光誘起ダイナミクスを観測した。その結果、様々な新規な光誘起相転移系の発見とそのメカニズムの解明に成功した。詳細は文献リストを参照されたい。

(6) まとめ

新しいタイプの超高速光スイッチングデバイスを開発することを目標に、微弱な光でマクロな物性を制御できる光誘起相転移の能動的制御の可能性を探った。そのために各種超高速分光装置の開発を一から行い、光誘起相転移現象のメカニズムの解明及び光のもつ性質を利用した光誘起相の制御にも成功した。これにより当初の目的はある程度実現できたと考えている。しかし、実際の応用のためには、より扱いやすく、大きな物性の変化を伴う物質の開発が必要となる。今後は、そのためにはどのような指針で物質を開発

すれば良いかを探り、合成の専門家と協同で、より能動的制御に適した系の開発に努める予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 16 件)

[1] "Acceleration of domain wall movement by photoirradiation in perovskite-type cobaltite" Y. Okimoto, M. Kurashima, K. Seko, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, T. Kyomen, and M. Itoh,

Phys. Rev. B, **83**, 161101(R) (2011) 査読有.

[2] "Photoinduced Dynamics of a Quasi-1D Organic Conductor over a Range from 10 fs to 100 ps" Ken Onda, Sho Ogihara, Jiro Itatani, Tadahiko Ishikawa, Yoichi Okimoto, Shinya Koshihara, Xiangfeng Shao, Yoshiaki Nakano, Hideki Yamochi, and Gunzi Saito, *Ultrafast Phenomena XVII*, Oxford University Press, New York, pp188-190 (2011) 査読有.

[3] "Light-driven modulation of fluorescence color from azobenzene derivatives containing electron-donating and electron-withdrawing groups" Mina Han, Yasuo Norikane, Ken Onda, Yoko Matsuzawa, Masaru Yoshida, and Masahiko Hara *New J. Chem.* **34**, 2892-2896 (2010) 査読有.

[4] "Ultrafast and large reflectivity change by ultraviolet excitation of the metallic phase in the organic conductor (EDO-TTF)₂PF₆", K. Onda, M. Shimizu, F. Sakaguchi, S. Ogihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, S. Koshihara, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, and G. Saito, *Physica B*, **405**, S350 (2010) 査読有.

[5] "Large and ultrafast photoinduced reflectivity change in the charge separated phase of Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂", T. Ishikawa, N. Fukazawa, Y. Matsubara, R. Nakajima, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Lorenc, E. Collet, M. Tamura, and R. Kato, *Phys. Rev. B*, **80**, 115108-1 - 8 (2009) 査読有.

[6] "Ultrasonic propagation of a metallic domains in Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ undergoing a photoinduced insulator-metal transition", Y. Okimoto, X. Peng, M. E. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 027402-1 - 4 (2009) 査読有.

[7] "Anomalous photo-induced response by

double-pulse excitation in the organic conductor (EDO-TTF)₂PF₆", K. Onda, S. Ogihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito and S. Koshihara, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012002 (2009) 査読有.

[8] "Excitation photon energy dependence of photo-induced phase transition in (EDO-TTF)₂PF₆", S. Ogihara, K. Onda, M. Shimizu, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012008 (2009) 査読有.

[9] "The future of photo-induced phase transition (PIPT) -How fast and slow it can be changed?-", A. Tomita, S. Koshihara, S. Adachi, J. Itatani, K. Onda, S. Ogihara, Y. Nakano, and H. Yamochi, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012066 (2009) 査読有.

[10] "Photoinduced insulator-metal transition in Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ as studied by femtosecond spectroscopy", Y. Okimoto, X. Peng, M. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012019 (2009) 査読有.

[11] "Probing the photo induced phase transition in (C₂H₅)₂(CH₃)₂Sb[Pd(dmit)₂]₂", N. Fukazawa, T. Ishikawa, R. Nakajima, Y. Matsubara, M. Kitayama, S. Koshihara, Y. Okimoto, K. Onda, M. Lorenc, E. Collet, M. Tamura, and R. Kato, *J. Phys. Conf. Ser.* **148**, 012003 (2009) 査読有.

[12] "Ultrafast Gigantic Photo-Response in Charge-Ordered Organic Salt (EDO-TTF)₂PF₆ on 10-fs time scales", J. Itatani, M. Rini, A. Cavalleri, K. Onda, T. Ishikawa, S. Ogihara, S. Koshihara, X. F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and R. W. Schoenlein, *Ultrafast Phenomena XVI*, Springer-Verlag, Berlin, pp185-187 (2009) 査読有.

[13] "The photo-induced phase transition in Et₂Me₂Sb[Pd(dmit)₂]₂", T. Ishikawa, N. Fukazawa, Y. Matsubara, R. Nakajima, K. Onda, Y. Okimoto, S. Koshihara, M. Tamura, R. Kato, M. Lorenc, and E. Collet, *Phys. Stat. Sol. (C)* **6**, 112-115 (2009) 査読有.

[14] "Femtosecond time-resolved reflection spectroscopy in Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ (x=0.37)", X. Peng, Y. Okimoto, M. Endo, K. Sato, T. Aizawa, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, and T. Arima, *Phys. Stat. Sol.*

(C) 6, 252-255 (2009) 査読有.

[15] "Photoinduced Change in the Charge Order Pattern in the Quarter-filled Organic Conductor $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ with Strong Electron-Phonon Interaction", K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, N. Maeshima, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X.F. Shao, Y. Nakano, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403-1 - -4 (2008) 査読有.

[16] "The Photo-Induced Phase and Coherent Phonon in the Organic Conductor $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ ", K. Onda, S. Ogihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, X.F. Shao, H. Yamochi, G. Saito, and S. Koshihara, *J. Phys. Cond. Mat.* **20**, 224018-1 - -4 (2008) 査読有.

[学会発表] (計 31 件)

[1] 日本物理学会 2010 年 年次大会、シンポジウム講演、2010 年 3 月 21 日、岡山大学, "Photoinduced dynamics in a quasi-1D organic conductor on the various time and space scales"

[2] 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena (PIPT2008), Nov. 11, 2008, Osaka, Japan, "Diverse photoinduced phase transitions in $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ "

[以上招待講演のみ]

[図書] (計 1 件)

[1] "有機伝導体 $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ が示す多彩な光誘起相転移ダイナミクス", 腰原伸也監修 「動的構造解析技術がもたらす新しい物質科学」 応用編第 2 章, シーエムシー出版 2009 年, 107-123 ページ

[その他]

ホームページ

<http://www.cms.titech.ac.jp/~koshihara/member/onda/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

恩田 健 (ONDA KEN)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・特任准教授

研究者番号：6 0 2 7 2 7 1 2