

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成24年 4月1日現在

機関番号：10101  
 研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2009～2010  
 課題番号：21750184  
 研究課題名（和文） 光スイッチングにおけるメモリー効果の機構解明と新デバイス創製  
 研究課題名（英文） Elucidation of mechanism of memory effect in photoswitching and development of new device  
 研究代表者  
 飯森 俊文（IIMORI TOSHIFUMI）  
 北海道大学・電子科学研究所・助教  
 研究者番号：60360947

研究成果の概要（和文）：電気伝導性を持つ有機結晶である有機導体は、電圧パルスとレーザー光の作用により、高い電気伝導度を持つ状態へスイッチングを示す。この高伝導状態は、レーザー光照射を止めたあとも持続する場合があります（メモリー効果）、様々な測定条件で実験を行うことで、その機構について研究した。さらにレーザー光励起によって引き起こされる物性変化の時間分解測定手法を有機超伝導体に適用し、特異的な光応答性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Organic conductors, which are organic crystals having high electrical conductivity, show conductivity switching to highly conductive state in the presence of laser light and pulsed electric fields. The highly conductive state can persist after the cease of photoirradiation because of memory effect, of which the mechanism is studied through the experiments in a variety of conditions. Moreover, time-resolved measurement technique of property change induced by photoexcitation is applied to organic superconductor, and characteristic behaviors in photoresponse are observed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：有機導体、光誘起相転移、有機分子エレクトロニクス、超伝導

## 1. 研究開始当初の背景

固体の物性は、主に電子によって支配されている。固体中における電子は、互いにクーロン斥力を及ぼしながら運動しているが、多くの物質においてはクーロン斥力の効果は遮蔽されるため、互いに相互作用しない自由

電子として取り扱うことができる。しかし電子間のクーロン相互作用が十分に遮蔽されず、電子状態に大きな影響を与える場合があり、そのような物質系は強相関電子系とよばれている。

有機物でありながら金属的な高い電気伝導度を示す物質は、分子性導体や有機導体と

呼ばれ、一般的には、有機分子と無機分子の電荷移動錯体の結晶として得られる。有機導体は強相関電子系の一つとして知られ、特異的に大きな光応答や非線形伝導が生じることが近年明らかになりつつあり、新しい有機機能材料としての応用の観点からも注目されている。特に、光や外部電場などの外部刺激を用いた固体の物性の変換と制御は重要な研究課題の一つであると考えられるが、そのような研究をすすめるうえで、有機導体は有望なターゲットであると考えられる。

我々はこれまでに、電場変調分光法や、パルスレーザー光を用いた時間分解蛍光分光測定を用いて、凝縮系における光化学反応ダイナミクスの研究を行ってきた。それらの分子レベルでの研究における分光測定技術を用いて、有機導体へと研究を展開することにより、光と電場に対する電気物性の応答の研究に取り組んできた。

**BEDT-TTF** は、様々なアニオンと電荷移動錯体を形成し、有機導体を与えることが知られている有機分子である。 $\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** は、結晶中において **BEDT-TTF** 分子が層状にパッキングし、**I<sub>3</sub>** 分子の層と交互に積層するため2次元の伝導性を示す。この物質は室温付近での電子状態は金属的であり、比較的低い抵抗値を示すが、**135 K** で電荷秩序絶縁体に相転移をおこし、それより低温では抵抗値が温度の低下とともに上昇する。

冷却によって絶縁体状態に相転移した  $\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** にナノ秒パルスレーザー光とパルス電圧を同時に加えると、絶縁体状態（低伝導状態）から金属状態（高伝導状態）へのスイッチングを引き起こされる。光スイッチングを引き起こすためには、電圧印加と同時に光照射を行うことが必要である。一方、高伝導状態へスイッチングを起こしたあと、光を切ったときに、電圧パルスの時間幅に依存した挙動の違いが見られる。電圧パルスの時間幅が十分長い場合は、レーザー光を切った後においても、一定の周期で電圧パルス列を加え続けることによって、高伝導状態が保持される。つまり、いったん高伝導状態への光スイッチングが起きた後は、光照射なしでも高伝導状態が保持されるというメモリー効果が得られる。しかし電圧パルスの幅が短い場合は、レーザー光を切ってしまうと高伝導状態から低伝導状態へ戻る。したがって、結晶に加える電圧パルス列のパルス幅に依存して、結晶にメモリー効果を持たせたり、メモリー効果を消滅させたりといった制御が可能である。しかし、このようなメモリー効果が生じる機構については、ほとんど理解がすすんでいない。

## 2. 研究の目的

本研究では、パルス電場制御メモリー効果が生じる機構について知見を得ることを目的の一つとする。また、 $\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** 以外の他の物質系へと研究を展開することにより、新しい光機能物性を探索する。

低伝導状態から高伝導状態へ光スイッチングを引き起こすためには、十分な光照射強度とパルス電圧の高さが必要となる。またこれまでの実験で使用したパルスの繰り返し周波数は約 **8 Hz** であり、パルス間にはおよそ **120 ms** の間隔がある。

金属酸化物半導体などにおいて、高電場をかけると伝導度のスイッチングが観測されることが知られている。それらの高伝導状態においては、正負2つの電極間に、高電流のフィラメントが形成されるとされている。したがって、光と電場の作用によって高伝導状態に転移した  $\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** においても、電流のフィラメントのようなものが形成されることが予想される。

そこで、メモリー効果の機構の説明として、電圧が存在する間はフィラメントが成長し、電圧がゼロになると元の低伝導（絶縁体）状態へ緩和するが、次の電圧パルスが加わる際に、電流フィラメントが復活することが可能性の一つとして考えられる。高伝導状態におけるフィラメントの成長は、電圧パルスの高さや時間幅などのパラメーターの変化によって影響を受けると予測され、メモリー効果の出現を左右することが考えられる。そこで本研究では、電圧パルスのパラメーターを系統的に変化させ、メモリー効果の出現とこれらのパラメーターの相関関係について研究を行った。

## 3. 研究の方法

$\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** の単結晶は、**BEDT-TTF** と **(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI<sub>3</sub>** を原料とした電気分解合成法により合成した。自作したクライオスタットを用いて試料を冷却し、光ファイバーを用いて試料に光照射を行った。光源として、ナノ秒パルス **YAG** レーザーの第2高調波 (**532 nm**) を用いた。

結晶の表面上に、金線を用いて2端子の電極を作成し、電極間の結晶表面にレーザー光を照射した。試料を、負荷抵抗 (**R<sub>L</sub>**) と直列に接続して回路を形成し、電圧パルス発生器を接続した。回路に流れる電流値を、オシロスコープを用いて測定した。

## 4. 研究成果

(1)  $\alpha$ -**(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>** における光スイッチングのメモリー効果：電圧パルスの高さ等に対する依存性

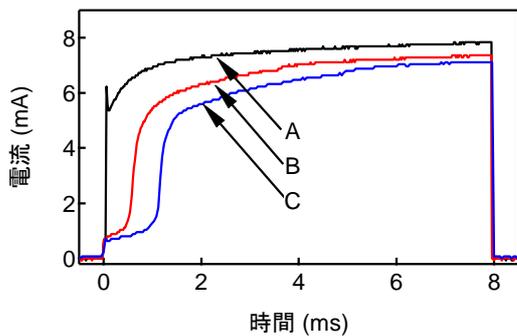


図1 電流値の時間変化.

図1は、115 K に冷却した試料に、高さ 10 V、時間幅 8 ms の電圧パルスをかけて測定した電流値の時間変化を示している。図1 A は、レーザー照射を行った場合の電流プロフィールであり、高伝導状態への光スイッチングが生じ、比較的大きな電流値が観測された。次に、レーザー照射を止めて電圧パルス列のみを加えると、メモリー効果によって高伝導状態が保持され、図1 B のプロフィールが観測された。さらに、電圧パルスの高さを 9.7 V に減少させると、図1 C のようになり、電流値は減少しているが高伝導状態は保持された。しかし、これよりも僅かに電圧値を減少させたところ、低伝導状態へと戻り、非常に小さな電流値が得られることが分かった。従って、メモリー効果を得るためには、ある限界値(しきい電圧)よりも大きな電圧を用いる必要があることが明らかになった。電圧パルスの時間幅を変えて類似の実験を行い、しきい電圧と時間幅の関係を測定した(図2)。時間幅が短くなるに従って、しきい電圧の値は増加することが分かった。また、2種類の  $R_L$  を用いて測定された結果を比較すると、たとえば同じ時間幅を用いた場合には、しきい電圧の値は  $R_L$  とともに上昇した。高伝導状態における電流値は  $R_L$  によって変化し、 $R_L$  が小さいほど電流値は大きい。したがって、メモリー効果を得るための電圧や時間幅のしきい値は、電流値に依存することが明らかになった。以上の研究成果として、光スイッチングにおけるメモリー効果を制御するために、電圧パルスの電圧の高さを用いることも可能であることを示すことができ

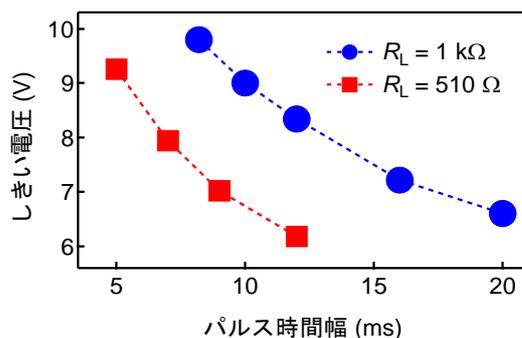


図2 しきい電圧値とパルス時間幅の関係.

た。また、高伝導状態における電流値はフィラメントの大きさと関連していると考えられるが、メモリー効果を得るために必要なしきい電圧としきい幅、および  $R_L$  の相互の関係は、上で述べたような仮説と矛盾しないことを示すことができたと考えられる。

## (2) 有機超伝導体の光応答

光を用いる超伝導の制御を目指すうえで、有機超伝導体の光に対する応答を理解することは重要であると考えられる。そこで本研究では、代表的な有機超伝導体である  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br について、パルスレーザー光励起により引き起こされる抵抗値変化の時間分解測定を行った。光照射によって生じる微小な抵抗値の変化を精密に測定するため、4端子法を用い、定電流パルスを試料に流したときの電圧変化を計測した。超伝導相転移温度  $T_c$  (約 12 K) の近傍の温度領域で実験を行った結果、光照射によって過渡的に抵抗値が増加し、時間とともに元の抵抗値へ戻ることが明らかになった。緩和時間について、特に  $T_c$  付近において著しく長くなることがわかり、温度に依存した緩和ダイナミクスの変化が見られた。光応答のメカニズムに関して、試料が光を吸収し試料の温度が上昇する熱効果では観測結果を説明できず、本質的に光励起効果が重要であることを明らかにした。以上の研究成果として、有機超伝導体の光応答の特異性を明らかにすることができたと考えられる。有機超伝導体の光励起ダイナミクスについては、これまでにほとんど研究例がなく、研究成果を複数の論文に纏めることができた。今後は、本研究手法を用いることにより、様々な有機超伝導体や有機導体の研究が進展すると考えられる。

## 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6件)

① T. Iimori, T. Naito, N. Ohta, Photoinduced switching of electrical conductivity and its memory effect in the organic conductor  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>: Dependence on voltage height and temporal width of pulsed voltages, Physica B: Condensed Matter, 査読有, 405, 2010, S344-S346.

② T. Iimori, T. Naito, N. Ohta, Time-resolved measurement of the photoinduced change in the electrical

conductivity of the organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 114, 2010, 9070-9075.

〔学会発表〕 (計 8 件)

①飯森俊文、他、有機超伝導体 BEDT-TTF 塩における光誘起電気伝導度変化の時間分解測定、第 4 回分子科学討論会、2010 年 9 月 16 日、大阪大学、大阪。

② T. Iimori, et al., Time-resolved measurement of the photoresponse in the organic superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, Annual Meeting on Photochemistry 2010, Sep. 9, 2010, Chiba University, Chiba, Japan.

③ T. Iimori, et al., Control of electrical conductivity in an organic conductor and an organic superconductor using photoirradiation and external fields, The 6th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, Oct. 31, 2009, Korea.

④ T. Iimori, et al., A novel optoelectronic function in an organic conductor: memory effect of photoswitching behavior controlled by pulsed electric fields and Photoirradiation, 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Sep. 13, 2009, Hilton Niseko Village, Hokkaido, Japan.

〔図書〕 (計 1 件)

① T. Iimori, T. Naito, N. Ohta, Transworld Research Network, Molecular Electronic and Related Materials - Control and Probe with Light, 2010, 167-184.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

飯森 俊文 (IIMORI TOSHIFUMI)  
北海道大学・電子科学研究所・助教  
研究者番号：60360947

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし