

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740197

研究課題名（和文） 光誘起協同現象を用いた超高速光スイッチング手法の開拓

研究課題名（英文） Exploration for ultrafast optical switching methods using the photoinduced cooperative phenomena

研究代表者

松崎 弘幸 (MATSUZAKI HIROYUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・研究員

研究者番号：80422400

研究成果の概要（和文）：光照射によって、電子系全体の秩序が高速に遷移する現象（光誘起相転移）は、その巨大かつ高速な光応答性から、高速・高繰り返し動作が可能な新しい光スイッチング素子の動作原理として期待される。本研究では、有機電荷移動錯体と遷移金属錯体において、光励起によるキャリアドーピングに基づく超高速の光誘起絶縁体-金属転移を見出した。また、遷移金属錯体において、異なる電子相間で双方向に光誘起相転移が可能な事を利用して、ダブルパルス光励起による超高速光スイッチングを実現した。

研究成果の概要（英文）：Photocontrol of electronic phases in solids, which is called photoinduced phase transition, is expected to be a useful mechanism for future ultrafast and high-repetition switching devices. In this study, we found the ultrafast photoinduced insulator-to-metal transitions in an organic charge-transfer molecular compound and a transition metal compound. Moreover, we demonstrated ultrafast optical switching by double-pulse excitation using the bidirectional photoinduced phase transition in a transition metal compound.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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, 光誘起相転移, 強相関電子系, 時間分解ポンプ・プローブ分光法

## 1. 研究開始当初の背景

光照射によって、電子系全体の秩序が高速に遷移する現象は、光誘起相転移と呼ばれ、近年、精力的な研究が行われている。特に、電荷、スピン、格子などの複数の自由度が複雑に絡み合う物質系では、光照射によって生じる電子励起や光キャリアが、強い電子（スピン）間相互作用や電子格子相互作用を通じて、周囲の電子・スピン・格子系の巨大かつ

超高速の変化を引き起こすことが予想され、様々な光誘起相転移の発現が期待される。このような観点から、ここ数年の間、わが国を中心にして、フェムト秒時間分解ポンププローブ分光法を用いた光誘起相転移の探索（電子相制御の試み）が活発に行われてきた。実際に、遷移金属酸化物や遷移金属錯体において、光誘起強磁性金属転移、電荷密度波-モット絶縁体転移、光誘起絶縁体-金属転移、

また有機分子性化合物においては、光誘起中性-イオン性転移、光誘起スピンパイエルス相融解などの特徴的な光誘起相転移がサブピコ秒の時間領域で生じることが見出されている。このように、光誘起相転移現象は、巨大かつ高速な光応答性が最大の特徴であり、高速・高繰り返し動作が可能な次世代型の光スイッチング素子の新しい動作原理として、非常に魅力的な現象である。しかしながら、このような超高速スイッチングの実現を目指した系統的な物質探索や、応用展開を視野に入れた基礎研究は、これまでほとんど為されていないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、有機電荷移動錯体および遷移金属錯体を対象として、これらの物質系で発現する特徴的な光誘起協同現象(光誘起相転移)を探索し、これを利用して、テラビットクラスの高速度・高繰り返し光スイッチングを実現することを主な目的とする。さらに、これらの物質系において、良質な光学薄膜を作製し、超高速光スイッチングのデモンストレーションを行うことを目指した。

## 3. 研究の方法

上で述べた研究目的を達成する為に、以下の3点に焦点を絞って、研究を進めた。

### (1) 有機電荷移動錯体および遷移金属錯体における光誘起絶縁体-金属転移の探索

モット絶縁体である電荷移動錯体および一次元臭素架橋 Pd 錯体を対象とし、フェムト秒パルス光励起による光キャリアドーピングに基づく、超高速光誘起絶縁体-金属転移を実現する。具体的には、フェムト秒ポンププローブ分光法を用いて、光キャリアドーピングによって生じる電子状態変化を調べ、光誘起金属化を探索する。また、過渡反射スペクトルの時間発展を系統的に明らかにし、その電子論的機構の解明を行う。結果をもとに、これらの物質系において、光誘起金属状態の高速生成・緩和を利用したテラヘルツオーダーの超高速スイッチングが可能かどうか吟味する。

### (2) 一次元臭素架橋 Pd 錯体におけるダブルパルス励起による超高速光スイッチング現象の開拓

電荷密度波相とモット絶縁体相の相境界近傍に位置し、温度変化によって電荷密度波

-モット絶縁体相転移を示す臭素架橋 Pd 錯体 ( $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_n\text{-Y})_2$  (Y= sulfosuccinate,  $n=5\sim 12$ )) において、電荷密度波 (CDW) 相とモット絶縁体 (MH) 相の間で双方向に光誘起相転移が可能な点に注目し、ダブルパルス励起によって、光誘起モット絶縁体→電荷密度波→モット絶縁体なる超高速光スイッチングを実現する。

### (3) 光学薄膜の作成と超高速光スイッチングのデモンストレーション

ポリマー分散による薄膜生成法を用いて、上述の有機電荷移動錯体や遷移金属錯体について、光学薄膜を作成する。これを用いて、透過配置での超高速光スイッチングを実現する。

## 4. 研究成果

以下では、一次元臭素架橋 Pd 錯体の結果を中心に、研究成果について述べる。

### (1) 一次元臭素架橋 Pd 錯体 $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$ における超高速光誘起相転移

これまでに知られている光誘起相転移は、光励起によって、二つの電子相間の相転移を引き起こすものが主であった。励起光子密度や光子エネルギーを変化させることによって、異なる相への相転移を選択することができれば、より高度な光スイッチング機能実現に結びつくものと考えられる。このような光誘起相転移制御の対象として、本研究では、一次元ハロゲン架橋遷移金属錯体をターゲットとした。

本研究で対象とする一次元臭素架橋 Pd 錯体  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{en}=\text{ethylenediamine}, \text{C}_5\text{-Y}=\text{dipentylsulfosuccinate})$  の結晶構造及び電子構造を図 1 に示した。図 1(a) に示すように、Pd 原子と Br 原子が交互に並んだ構造を有し、Pd 原子の  $4d_{z^2}$  軌道と Br 原子の  $4p_z$  軌道から、一次元電子系が形成されている。本物質は、室温では、強い電子格子相互作用のために、Br 原子が一次元鎖方向に格子定数の二倍周期で変位し、Pd 原子の価数が二価と四価で交互に並んだ電荷密度波 (CDW) 状態が安定となる。室温から温度下げていくと、カウンターイオンとして導入された  $\text{C}_5\text{-Y}$  (図 1(b) 参照) のアルキル鎖の熱振動が次第に抑制され、アルキル鎖間に働く引力的相互作用によって、隣り合う Pd 原子間距離が減少し、205 K 以下で、電荷密度波 (CDW) 状態からモットハバード

絶縁体(MH)状態へと相転移する。

図2の実線は、MH相である10 Kにおける本錯体の一次元鎖方向の $\epsilon_2$ (誘電率の虚部)の定常スペクトルである。 $\epsilon_2$ は、偏光反射スペクトルから Kramers-Kronig (KK) 変換を用いて求めた。0.6 eV 付近に見られる鋭いピーク構造は、Pd<sup>3+</sup>原子間の電荷移動励起遷移によるものである。図2(a)中の白丸は、吸収ピークに共鳴する励起光子エネルギーのフェムト秒パルス光(0.56 eV, パルス幅 130 fs, 一次元鎖方向に平行な偏光)を照射した際の、過渡吸収( $\epsilon_2$ )スペクトル( $t_d=1$  ps)である。図から分かるように、0.6 eV 付近の吸収強度が減少し、0.4 eV 付近にピークを有する誘導吸収が観測され、このピーク構造は、比較的長寿命( $\sim 1$  ns)に存在する。この結果は、光照射によってMH相が減少し、0.4 eV 付近に吸収ピークを持つ、準安定な光誘起過渡 CDW 相が生成したことを示している。また、励起光密度( $x_{ph}=0.0087$  photon/Pd)とMH相の減少量(=CDW相の生成量)から光照射によるMH相からCDW相への転移効率を見積もると、1 ps において、過渡CDW相が $\sim 32\%$ 生成しており、1光子当たり $\sim 40$  Pd サイトがMH相からCDW相へ転換していることが分かった。このような大きな転移効率は、本物質におけるMH相とCDW相のエネルギーの拮抗を反映したものである。

一方、MH相の吸収ピークよりも十分に高い光子エネルギー(1.55 eV)で光励起した場合の過渡吸収( $\epsilon_2$ )スペクトル( $t_d=1$  ps)を図2(a)(白丸)に示した。スペクトル形状は、共鳴励起(0.56 eV)の場合と大きく異なっており、ピーク構造は見られない。光照射によって、MH相による吸収ピークの強度が減少する一方で、低エネルギー側に向かって単調に増加するドルーゼ的なスペクトル変化が観測されており、この結果は、光照射によるキャリア注入によって、光学ギャップが消失し、過渡的に絶縁体から金属状態に転移したことを示している。

このように、一次元臭素架橋 Pd 錯体  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  では、MH相においてフェムト秒パルスで光励起を行うと、励起光子エネルギーが励起子吸収ピークに共鳴する場合は、モット絶縁体-電荷密度波転移が、より高い光子エネルギーでの励起の場合は、モット絶縁体 $\rightarrow$ 金属転移が生じることが見出された。この結果は、光子エネルギーの選択による相制御という新しい電子相制御手法の可能性を示す成果である。

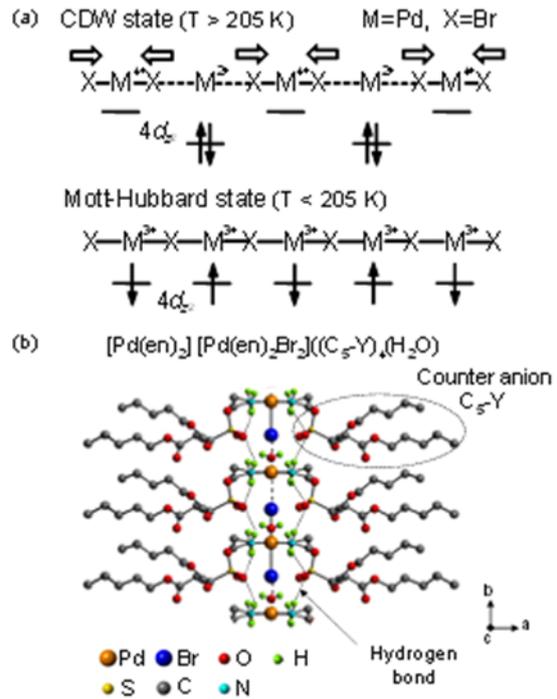


図1  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  の結晶構造と電子構造

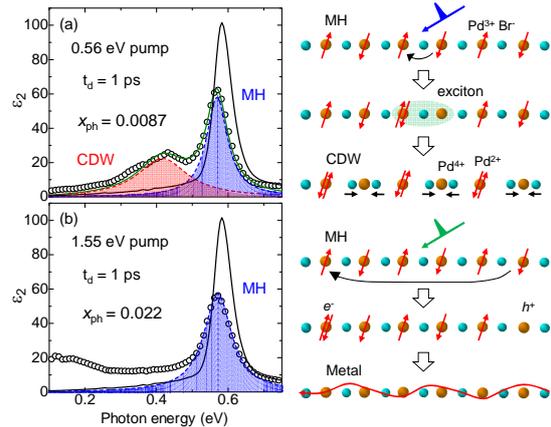


図2 (a) 0.56 eV および (b) 1.55 eV 励起における過渡吸収( $\epsilon_2$ )スペクトル( $t_d=1$  ps, 10 K)

(2)  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  におけるダブルパルス励起による超高速光スイッチング

上述の通り、 $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  では、MH相において、励起子吸収に共鳴する光子エネルギーのフェムト秒パルス光を照射すると、CDW相への転移が超高速に生じ、生成したCDW相が比較的長寿命( $\sim 1$  ns)に準安定に存在する。一方で、これまでに、この錯体のCDW相(210 K)において、フェムト秒パルス光照射を行うと、時間分解能( $< 200$  fs)以下の極めて短い時間に、

CDW→MH 相転移が生じることを見出ししている。このことを踏まえ、図3に模式的に示すように、フェムト秒パルス対を用いた相制御、すなわち第一励起パルス光でMH→CDW 転移を誘起して、準安定な CDW 状態を作り出し、その後第二励起パルス光で CDW→MH 転移を誘起する事が可能となると期待される。

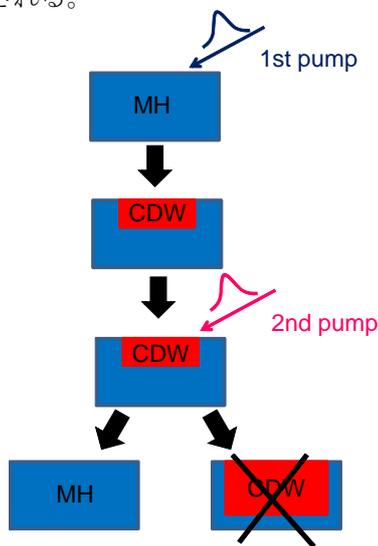


図3 フェムト秒パルス対を用いた電子相制御の模式図

このような予想の下、異なる二波長の励起パルス光を発生可能な二波長ダブルパルスポンプ・(一波長)プローブ分光測定系を構築し、これを用いて、ダブルパルス光励起による超高速光スイッチングを試みた。

図4に、10KのMH相において、本物質に、第一励起パルス光として光子エネルギー0.64 eVのフェムト秒パルス光(パルス幅130 fs, 27  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )、第二励起パルス光として光子エネルギー0.29 eV (373  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )を照射した際の、光子エネルギー0.40 eVにおける反射率変化( $\Delta R/R$ )の時間変化(赤線)を示した。図4の黒線、青線は、それぞれ第一励起パルス光、第二励起パルス光を単独で照射した場合の実験結果である。ここで、第一励起パルス光は、MH→CDW 転移を誘起するために、MH相の光吸収ピークに共鳴する光子エネルギーの光を、第二励起パルス光は、CDW→MH 転移を効率的に誘起するために、光生成したCDW状態の吸収ピークに共鳴する光子エネルギーの光を選択している。

まず、第一励起パルス光を単独で照射した結果をみると、照射直後に、CDW状態への転移に対応して、正の方向に $\Delta R/R$ が大きく増加し、その後比較的緩やかに減衰していることが分かる。第一励起パルス光照射直後の

$\Delta R/R$ の立ち上がり時間は、測定系の時間分解能(200fs)以下と極めて短く、この時間内にMH→CDW 転移が完了していることを示している。第二励起パルス光(第一励起パルス光照射から5 ps後)を単独で照射した場合には、照射直後に高速な振動構造が観測されるが、この構造はすぐに緩和し、その後信号は観測されない。この照射直後の振動構造は、検出(プローブ)光と第二励起パルス光の光子エネルギーが近いことによって現れるコヒーレントな応答であると考えられる。このように、第二励起パルスを単独で励起した場合には、MH相を励起してCDW相を誘起しておらず、適切な光子エネルギーが選択されていると考えられる。

一方、第一励起パルス光照射と第二励起パルス光を、時間差(5 ps)をつけて照射した場合の結果をみると、照射直後に $\Delta R/R$ が瞬時に減少する。図4の挿入図は、第一および第二励起パルス光を両方照射した場合の $\Delta R/R$ (B)を第一励起パルス光のみを照射した場合の $\Delta R/R$ (A)で除算したものの(B/A)である。第二励起パルス光後、1 ns後まで、~0.7程度の値を保持している。これは、第一励起パルス光照射によって生成したCDW相が、第二励起パルス光照射によって、部分的(~30%)にMH相に戻っていることを示している。また、第二励起パルス光照射直後の $\Delta R/R$ の立下り時間もMH→CDW 転移の場合と同様に極めて短く、光誘起CDW→MH 転移が超高速に生じていることを示している。

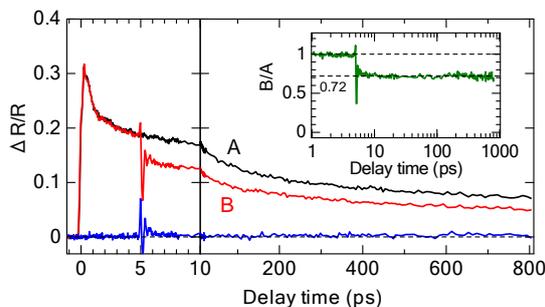


図4 フェムト秒パルス対励起による反射率変化 $\Delta R/R$ の時間変化(10 K)

このように、一次元臭素架橋Pd錯体[Pd(en)<sub>2</sub>][Pd(en)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>](C<sub>5</sub>-Y)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)において、MH相で二つの異なる光子エネルギーのフェムト秒励起光パルスを選択し、時間差をつけて照射することで、低温(10K)のモット絶縁体相において、光誘起モット絶縁体-電荷密度波-モット絶縁体という超高速光スイッチングを実現した。後者の回復過程の効率はまだ100%には届かないものの、光子エネル

ギーを精密に選択することで、ダブルパルス光照射による超高速光スイッチングを起こすことが可能であることを実証した。この光スイッチング法の特徴は、第一に、MH→CDW 転移および CDW→MH 転移が主に電子系の変化によって誘起される為、遷移速度が極めて高速(<200 fs)である点、第二に、励起パルス光間の時間差が、任意に可変であるという点である。二つの励起パルス光の時間差を相転移の遷移速度以上の適当な値に設定すれば、MH→CDW→MH なる光スイッチングを 1ps 以下で引き起こすことが可能であり、生成した光誘起相の緩和時間に制限されずに、テラビットオーダーの全光型の超高速スイッチングが可能であると考えられる。この結果は、光誘起相転移を利用した新しい光スイッチング手法の可能性を示す重要な成果であり、今後本研究課題で得られた知見を踏まえて、さらに詳細な研究を進めていく予定である。

### (3) $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$ におけるポリマー分散光学薄膜の作成

光スイッチング現象を応用に展開するには、透過配置での光スイッチングの実現が重要であり、実効的な光学厚さが 100nm 程度以下の光学薄膜が必要となる。ここでは、光誘起モット絶縁体→電荷密度波→モット絶縁体なる超高速光スイッチングを示すことが明らかとなった  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  について、透過性の高いポリマー材料(PMMA:ポリポリメタクリル酸メチル)を用いて、スピコート法により、微結晶をポリマー中に分散させた光学薄膜の作成を試みた。

実際に作成した微結晶分散薄膜の吸収スペクトル(赤線)を図 5 に示す。図中に、一次元鎖方向の偏光反射スペクトルから、KK 変換により得られた単結晶の吸収スペクトルも併せて示した。両者のスペクトル形状は大まかに一致していることが分かる。また、薄膜では、短波長領域で観測される、主としてサイズの大きい微結晶からの光散乱の影響は殆ど無く、十分にサイズの小さな微結晶が分散された、透明度の高い良質な薄膜が得られたものと考えられる。

得られた薄膜について、単結晶と同様に、温度誘起 CDW-MH 転移が起こるかどうかを確認する為、薄膜の吸収スペクトルの温度変化を測定した。吸収ピークのエネルギーは、温度低下とともに連続的に減少していくが、単結晶で見られるような、転移温度(205 K)

でのピークエネルギーの不連続な減少は観測されなかった。薄膜での相転移の消失の原因を明らかにするために、より敏感に電子状態を反映する臭素原子の対称伸縮振動モードの挙動をラマン散乱測定に用いて調べた。その結果、室温における薄膜のラマン散乱スペクトルは、単結晶のそれとは異なっていることが分かった。また、薄膜作成過程で、単結晶を機械的にすり潰して微結晶を得ているが、薄膜のスペクトルは、すり潰し後の微結晶のそれとほぼ一致することが分かった。このことから、すり潰して微結晶を得る過程で、元の単結晶が、何らかの要因(熱、圧力等)で変質してしまったと考えられ、変質を避ける為には、現行の作成プロセスを再検討する必要があると考えられる。

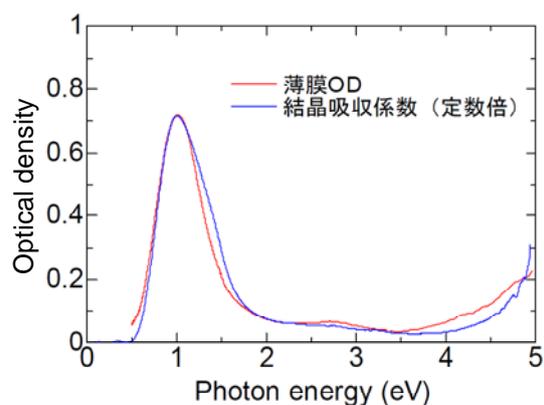


図 5  $[\text{Pd}(\text{en})_2][\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{C}_5\text{-Y})_4(\text{H}_2\text{O})$  のポリマー分散薄膜(赤線)と単結晶(青線)の吸収(Optical density)スペクトル

### 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 11 件)

- ① H. Matsuzaki, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, and H. Okamoto, "Temperature- and Pressure-Induced Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Bromine-Bridged Pd Compounds", *Journal of the Physical Society of Japan*, **81**, 074705:1-5 (2012). (査読有)  
DOI: 10.1143/JPSJ.81.074705
- ② M. Ohkura, Y. Ishige, R. Sawada, H. Matsuzaki, Y. Nogami, H. Nishikawa, M. Yamashita, S. Horiuchi, and H. Okamoto, "Optical and structural studies of a two-dimensional organic Mott insulator dimethylphenazine-tetrafluorotetracyanoquinodimethane", *Physical Review B*, **84**, 085136:1-10

(2011). (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.085136

- ③ H. Okamoto, T. Miyagoe, K. Kobayashi, H. Uemura, H. Nishioka, H. Matsuzaki, A. Sawa, and Y. Tokura, "Ultrafast charge dynamics in photoexcited  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  cuprate compounds investigated by femtosecond absorption spectroscopy", *Physical Review B*, **82**, 060513(R):1-4 (2010). (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.060513

[学会発表] (計 22 件)

- ① 松崎弘幸, 高石慎也, 山下正廣, 岡本博, 「長鎖アルキル基を導入した一次元臭素架橋 Pd 錯体における圧力誘起相転移」, 日本物理学会 2012 年 3 月 24 日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス
- ② 松崎弘幸, 大倉真明, 堀内佐智雄, 岡本博, 「二次元的電子構造を持つ電荷移動錯体  $\text{M}_2\text{P-TCNQF}_4$  における光誘起相転移の超高速ダイナミクス」, 日本物理学会 2011 年 9 月 22 日, 富山大学五福キャンパス

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松崎 弘幸 (HIROYUKI MATSUZAKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・研究員

研究者番号：80422400