

## 研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関ナノ電子構造の光誘起協同現象による超高速光スイッチング

2 研究者氏名: 岩井伸一郎

3 研究のねらい:

微弱な光の照射によって物質相が、(熱的にはなく電子的に)変化する現象、“光誘起相転移”の機構を解明し、高速光スイッチやコヒーレント制御への応用の可能性を探る。この現象の本質は、光励起状態が、物質相の秩序を不安定化し、別の秩序へと向かわせることである。まず第一に、典型例として知られる電荷移動錯体(tetrathiofulvalene chloranil: TTF-CA)の中性-イオン性転移において、その仕組みを理解する。第二に、上記の機構の理解に立脚し、フェムト秒パルス対励起によるコヒーレントフォノンの増幅など、通常の半導体の励起状態には見られない新機能を見出す。第三に、3d 遷移金属化合物や分子性導体など、より複雑ではあるが、新奇な物性や機能の発現が期待できる強相関電子系物質において光誘起絶縁体-金属転移のダイナミクスを探索する。特に、これらの系では、電子相関によって物質相が支配されることから、フェムト秒レーザーを用いることにより、大きな構造転移を伴わない、高速な物質相の光スイッチングが期待できる。物質の種類、温度や励起強度、圧力などさまざまな実験条件を広範に変化させ、絶縁体金属転移ダイナミクスの支配要因を明らかにする。

4 研究成果:

1) 有機擬一次元電荷移動錯体(TTF-CA)の中性-イオン性転移の初期過程

(Okamoto, Iwai et al. Phys. Rev. B70, 165202(2004), Iwai et al. Phys. Rev. Lett.96, 057403 (2006))

擬一次元交互積層型電荷移動錯体(TTF-CA)の中性(N)-イオン性(I)転移は、光誘起相転移の典型例として、さまざまな測定手法を用いて10年来研究されているが、その初期過程は、解明されていない。本研究では、中赤外と可視光領域におけるポンププローブ分光によって、N-I 転移の本質である電荷移動度( $\rho$ )の変化と、二量体化ひずみがそれぞれ、いつ、どのように始まるのかを明らかにした。NI 転移の初期過程は、以下のように考えられる(図1参照)。(a) 励起によって作られたCT 励起状態は、(b) <100 fs の極めて短い時間の中に、(二量体化歪をとみなさないまま)イオン性の一次元ドメイン(ストリング)に広がる。(c)この非二量体化イオン性状態は、一次元ハイゼンベルグスピン鎖に類似の状態であるため、スピンパイエルズ転移によって二量体化する。(d) 二量体化は、コヒーレントに起こり、そのまま周期 0.6 ps のコヒーレントフォノンが発生する。また、このコヒーレントフォノンは、分子間振動と電荷移動度の変化の結合したモードである。

2): 光誘起相転移におけるコヒーレント制御(Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

最近、コヒーレントフォノンを、テラヘルツの電磁波の発生原理とする提案がなされている。しかしながら、振幅が小さいため効率的な分極の発生は困難である。これまでに、半金属、半導体を対象に、フェムト秒パルス列による、コヒーレントフォノン振幅の増幅の試みが行われているが、成功していない。我々は、光誘起相転移系において、このコヒーレントフォノンの増幅を始めて試みた。図2は、TTF-CA において、パルス対励起後に観測される、TTF-CA の反射率変化を示す。灰色の実線で示すように、単一の励起パルスによる励起下では、イオン性ドメインの生成による反射率の変化と周期 0.6 ps の電荷・振動結合コヒーレントフォノンが観測される。励起パルス対の間隔( $\Delta t$ )が、コヒーレントフォノンと同期したとき(b)、振動の振幅が増大することがわかる。その振幅は、1 パルス励起の場合に比べて、3 倍以上に達し、単なる重ねあわせでは説明ができない。さらに、振幅は励起強度に対し非線形な依存性を示すことから、コヒーレントフォノン同士の非線形な相互作用が明確に示される。このようなコヒーレントフォノンの非線形増幅は、従来、半金属や半導体では、観測されたことがない。

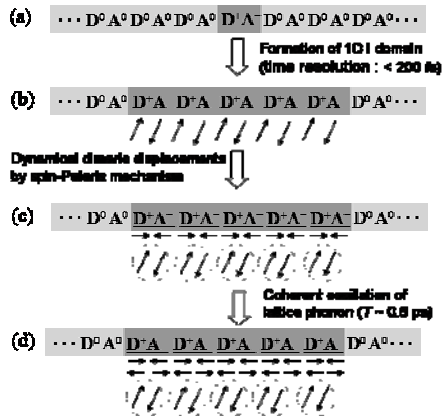


図 1: 光誘起イオン性ドメインの生成過程。  
 (a)CT 励起子、(b)非二量体化 Iドメイン、  
 (c)二量体化 Iドメイン、(d)コヒーレントフォノン

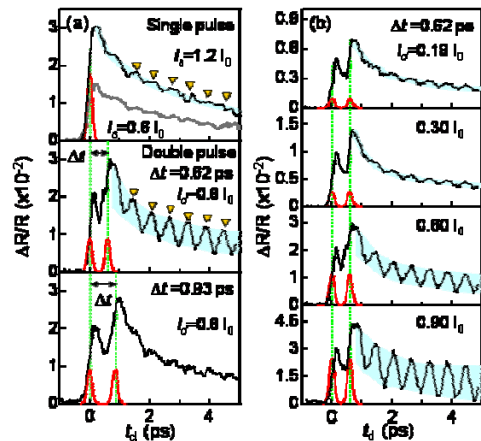


図 2: パルス対励起による反射率変化の時間発展。  
 (a)パルス対間隔 ( $\Delta t$ ) 依存性。(b)励起強度依存性  
 ただし、 $I_0=1 \times 10^{16}$  photons/cm<sup>2</sup>

### 3) 強相関電子系における光誘起絶縁体金属転移の探索

(Iwai et al. Phys. Rev. Lett. 91, 057401(2003).)

3d遷移金属化合物の光モット転移に関しては、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ 錯体、コバルト酸化物において、フェムト秒中赤外分光により、光モット転移(光誘起絶縁体金属転移)を観測した。反射率変化が極めて大きいこと(Ni錯体において、中赤外域の反射率が0.18から0.65に増加)や金属状態の寿命が、1ps程度と極めて速いことなど、超高速光スイッチとしての可能性を示すなど、デモンストレーションとしては十分な結果を得ることが出来た。しかしながら、Ni錯体 や一次元、二次元動酸化物では、金属状態の生成は観測出来ず、3d遷移金属化合物に関しては、光モット転移の系統的な探索を行うことが出来なかった。

そこで、光誘起絶縁体金属の支配要因を、より系統的に明らかにするために、強相関有機導体への展開をはかった。この系は、電子相関(U,V)や、トランスファー(t)などのパラメータが異なる多彩な物質群を擁することが知られる。また、i) 絶縁体金属転移に関するパラメータのエネルギースケールが、無機物(遷移金属化合物)にくらべ、約一桁小さいため、時間分解が容易になることや、ii) 1-2 GPa の比較的低圧の印加によって、電子状態が大きく変化することなど、系統的な研究を行う上で、3d 遷移金属化合物にはない利点がある。

分子性導体においては、 $\pi$ 電子がその物性を支配し、3d 電子系のように特に強いクーロン斥力が存在するわけではないが、分子間トランスファーが小さいため、結果的に強相関電子系として扱うことが出来る。かつて、有機高温超伝導を目指した研究によって、広範な物質探索が行われたことでも知られる。特に、1/4 フィリングと呼ばれるD(ドナー)とA(アクセプター)分子が2:1で錯体を作る系においては、電荷秩序(電荷整列)と呼ばれる強相関絶縁相の形成を軸にして、極めて多様な伝導、磁気物性が現れる。

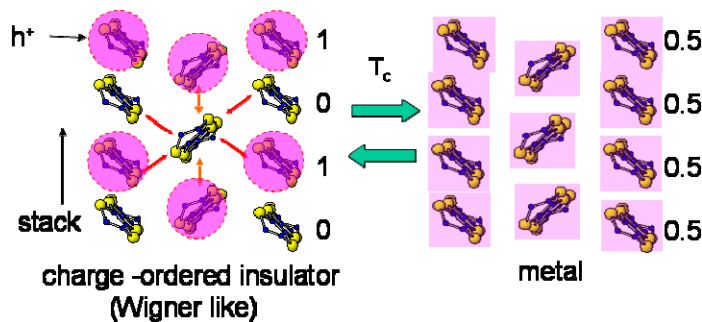


図 3:二次元有機導体  
 (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (Xは、アクセプター分子)におけるBEDT-TTF分子配列の模式図。左(電荷秩序状態:低温相)の赤丸は、電荷(正孔)の局在を表す。右(金属状態:高温相)では、電荷は、均一に広がる。

図 3 は、二次元系の(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X(Xは、アクセプター分子)における、D(BEDT-TTF)分子の配列を示す。1/4 フィリングと言われるように、最外郭電子軌道からなるバンドは、未充填である。このことは、系が金属であることを意味するが、低温では、長距離クーロン斥力が、分子間のトランスファーを上回ることによって、電子は、分子の積層軸(矢印)方向にそって、101010 というパターンに電荷整列して絶縁化する(赤丸は、電荷(正孔)の分布を表す)。

我々は、波長 1400nm (0.89 eV)のフェムト秒パルスによって、電荷秩序相の励起を行い、中赤外スペクトルの変化を観測することによって、励起直後に電荷秩序が融解し、金属状態が光生成することを確認した。励起直後における反射率変化(ΔR/R)の強度は、0.001-0.1mJ/cm<sup>2</sup>において光強度に比例し、この過程が線形過程であることがわかる。また、励起強度は、最も強い励起(0.1mJ/cm<sup>2</sup>)において、100 分子に一個程度の励起に相当する。観測される反射率変化の大きさから、相転移効率を見積もると、50 分子/1 光子程度になる。

中赤外スペクトルの変化は、電荷秩序状態が、光励起によって融解し、金属状態へ変化していることを示唆する。しかし、これは必ずしも、相転移が起きておることを直接意味しない。なぜなら、我々は、D分子間の電荷移動励起という、D分子の電荷の偏りという局所的なプローブによって、電子状態の変化を観察しているからである。相としての変化を実験的に示すためには、たとえば、臨界緩和などの巨視的な性質を捉える必要がある。そこで、我々は、次に、温度依存性を詳細に検討し、光誘起金属状態の臨界挙動を調べた。以下の議論によって、α-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>(以下α-I<sub>3</sub>)において観測される金属ドメインは、単一の励起状態とは明確に異なり、「相のゆらぎ」として記述できることが示される。図 4 は、各励起強度における光誘起金属状態の寿命の温度依存性を示す。全ての励起強度において、寿命は、温度が転移温度近傍で臨界的に増大し、 $\tau \propto |1 - T/T_c|^{-\nu z}$  に従う(νは相関長の臨界指数、zは動的臨界指数)。このことは、弱励起下において、寿命が 1psに満たない超高速緩和を示すときでさえ、光誘起金属状態は、「相のゆらぎ」としての性質を持つことを明確に示す証拠といえる。さらに、最も注目すべき結果は、励起強度が、0.003 mJ/cm<sup>2</sup>から0.01mJ/cm<sup>2</sup>へ増加する際、臨界指数は、0.6から二次元Isingモデルによる計算値2.17に比較的近い1.8へ不連続に変化することである。励起強度の増加にともなう、不連続な臨界指数の変化は、単に、凝集ドメインのサイズが大きくなるだけではなく、安定化の起源が変化することを示唆する。例えば、弱励起においては、微視的なドメインが、分子内振動モードによって安定化し、強励起下では、大きなドメインが、長波長の格子振動によって安定化することも考えられる。また、静水圧の印加によって、この金属ドメインは、飛躍的に安定化(寿命が300倍に増大)することを発見した。

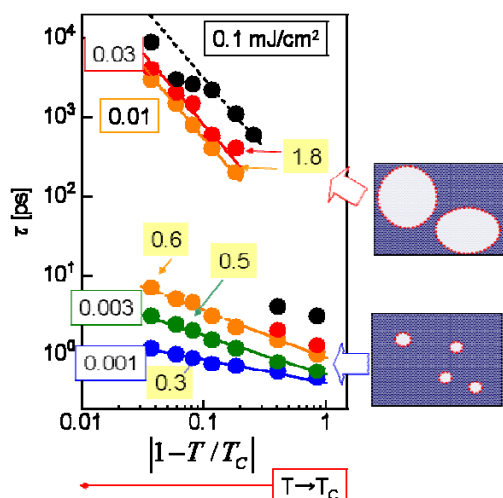


図 4: 各励起強度における光誘起金属状態の寿命の温度依存性

#### 4) 光誘起相転移ダイナミクス分類

3d 遷移金属錯体や酸化物(c)、および有機導体(d)などの強相関電子系物質における光誘起絶縁体金属転移のダイナミクスは、物質に依存して多彩な変化を示す。ここでは、この多彩な光誘起相転移のダイナミクスを、電子的転移と構造転移という観点から分類してみる。図 5(a)は、光誘起相転移が、大きな構造変化を伴わず、電子的な転移によって支配される場合を示す(クラス 1)。図 5(b),(c)は、電子的な転移によって、構造変化が副次的に誘起される場合(b, クラス2)、および、励起状態の不安定性によって、直接構造変化が誘起される場合(c, クラス3)をそれぞれ示す。クラス2とクラス3は、いずれも、転移に構造変化を伴うが、その違いは、電子的転移が主役(b, クラス2)か、構造転移が主役(c,

クラス 3)かと言う点にある。

(c)で議論した、Ni錯体やCo酸化物における光誘起金属状態は、クラス1に分類できる。一方、(a)で議論したTTF-CAの中性イオン性転移においては、クラス2に分類することが出来る。また、(d)で議論した、二次元有機導体は、微視的な金属状態は、励起後瞬時に出来た後、格子ひずみを伴ったドメインの凝集と安定化が起こることから、クラス2に分類できる。本研究で対象とした物質では、クラス3に分類される例はなかったが、アルカリTCNQにおける、光誘起逆スピンパイエルス転移(Okamoto et al. to be published)や、VO<sub>2</sub>における絶縁体金属転移(Cavalleri et al. Phys. Rev. Lett. 87, 237401(2001)など)はこれにあたりと考えられる。アンダードープのマンガン酸化物における電荷秩序の融解(Fiebig et al. Appl. Phys. 71,211.(2000)など)は、クラス2あるいは、クラス3に分類されると考えられる。(→ Iwai and Okamoto, JPSJ, 75, 011007 (2006))

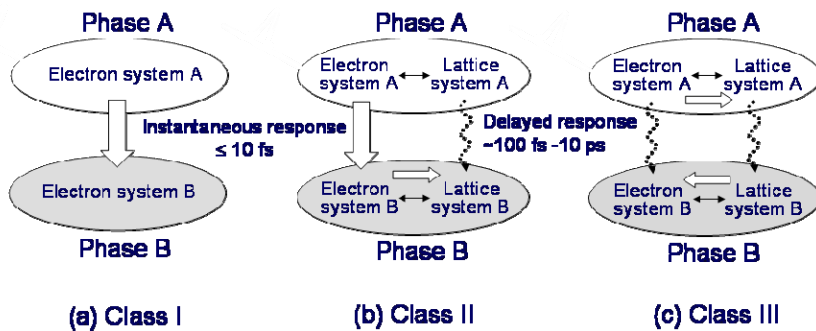


図 5:光誘起相転移ダイナミクス分類 (a) 電子的転移、(b) 電子転移に構造変化が追従、(c) 構造転移

## 5 自己評価:

a) 一次元電荷移動錯体(TTF-CA)の中性-イオン性転移において、電子的な転移(電荷移動度の変化)と構造変化(スピンパイエルス転移による二量体化)を時間分解できたことは、コヒーレントフォノンの観測とともに、当初の狙いどおりの結果と言える。この物質は、単に初めて光誘起相転移が見出された系というだけでなく、光誘起ドメインが、光励起状態(CT 励起子)が増殖、凝集したものであるという点で、機構解明に適している。このような光誘起相転移のモデルケースにおいて、電荷と格子の変化を切り分け、”変数分離”出来たことは、転移の基本的な機構解明に大きな役割を果たし、今後、より複雑な系における機構解明にも役立つ。

(→ Phys. Rev. B70, 165202(2004), Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

b) フェムト秒パルス列を用いた、コヒーレントフォノンの増幅に関しては、当初の予想とは少し異なる方向に進むことになった。すなわち、当初計画では、電荷移動度の変化と結合しているコヒーレントフォノンを伴った光誘起ドメイン同士の協同効果により、同相励起と逆位相励起の場合で、光誘起ドメインの生成効率や寿命に差異がでることを期待していた。しかしながら、有意な違いは観測されず、そのかわり、同位相励起では、コヒーレントフォノンの振幅の非線形増大を発見した。これは半導体や半金属においては、従来まったく観測されておらず、光誘起相転移系特有の現象と言ってよい。この現象は、コヒーレントフォノンによるテラヘルツ電磁波の高効率な発生原理としても期待できる。これを検証することは今後の課題としたい。

(→ Phys. Rev. Lett. 96, 057403 (2006))

c) 3d遷移金属化合物の光モット転移に関しては、[Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub>錯体、コバルト酸化物については、成功したものの、他の多くのNi錯体 や一次元、二次元動酸化物では、金属状態の生成は観測出来なかった。理由としては、単位堆積あたりの 3d金属原子の密度が、Ni錯体では、(銅酸化物に比べて約一桁)低いいため、吸収される光エネルギーに対して、3d軌道当たりのキャリアドープ数が大きくなることなど考えられる。3d遷移金属化合物に関しては、光モット転移の系統的な探索

は出来なかった。

(→Phys. Rev. Lett.91, 057401(2003).)

d) 3d 遷移金属化合物において、光誘起絶縁体金属転移の系統的探索が成功しなかったのも、もうひとつの強相関電子系である有機導体へと展開をはかった。この系は、3d 遷移金属化合物にはない以下のような利点もある。

i) 次元性や構造などを含め、多彩な物質群を擁し、(基本的な電子構造を変えないまま)系統的な光誘起相転移の探索が可能となる。

ii) 電子相関(U,V)や、トランスファー(t)など、絶縁体金属転移に関係するエネルギースケールが、無機物(遷移金属化合物)にくらべ、約一桁小さい(t: 酸化物 ~1 eV、有機物 ~0.1 eV)。我々の用いている測定系の時間分解能が、30~100 fs 程度であることを考慮するならば、有機物の方が、ダイナミクスの追跡に遥かに有利である。

iii) 有機物は、“やわらかく”、1-2 GPaの比較的低压の印加によって、電子状態が大きく変化する。特に、強相関電子系の絶縁体金属転移においては、転移のパラメータを大きく制御できることが知られている。

これらの利点を生かし、様々に物質や条件を変えて実験を行うことによって、極めて広い時間領域(サブピコ~ナノ秒)での臨界緩和や、励起強度に依存した複雑なコヒーレントフォノンの挙動など、光誘起相転移の「相の揺らぎ」としての特徴を見出した。これらは、単なる励起子のダイナミクスとは本質的に異なる現象である。特に、サブピコ秒から 1 ピコ秒程度の超高速時間領域においても、「相ゆらぎ」を誘起できることを示したことは、光誘起相転移の研究に、新しい展開をもたらしたといえる。今後、顕微測定やテラヘルツ領域での分光へ展開することにより、「金属相」の性質をより詳しく検証して行く予定である。

## 6 研究総括の見解:

電子間相互作用の強い物質(強相関物質)においては外力の印加によって引き起こされる状態変化が系全体に伝搬し、巨大な物質定数の変調として現れることが知られている。外力としてフェムト秒光パルスを用いた場合の光学定数の高速な変化を理解し、適切な材料選択を行えば将来の超高速光スイッチングの候補となることが期待できる。

本研究の提案時点で無機強相関物質(ハロゲンブリッジニッケル鎖化合物)についての光誘起モット遷移の研究を行っていたが、研究期間中には主として 2 次元有機導体(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X (Xはアクセプタ分子)を対象に研究した。近赤外フェムト秒光パルスによって誘起された超高速構造変化を中赤外線プローブによって観察し、過度的な金属状態が平衡状態に緩和する過程が相転移に特有な臨界減速を示す明確なデータを獲得し、弱励起条件では応答時定数が 1ps程度であることを明らかにした。これらの成果は 5 篇の国際学術誌原著論文、2 篇の国際会議プロシーディングス、1 件の専門書の分担執筆として公表されている。全体としてほぼ予想の程度の成果が達成されたと判断する。

## 7 主な論文等:

論文: 7 件

1: S. Iwai, M. Ono, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto and Y. Tokura: Ultrafast optical switching to a metallic state by photoinduced Mott transition in a halogen-bridged nickel-chain compound, Phys. Rev. Lett. 91,057401(2003).

2: H. Okamoto, S. Iwai, H. Matsuzaki: Photoinduced phase transition in one-dimensional correlated electron systems, photoinduced phasetransition ed. K. Nasu., chapter 6, (World Scientific, Singapore, 2003)

3: H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai and Y. Tokura: Photoinduced phase transition in tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA) observed in femtosecond reflection spectroscopy, Phys. Rev. B70, 165202(2004).

4: S. Iwai and H. Okamoto; Ultrafast phase control in one-dimensional correlated electron systems, J. phys. Soc. Jpn.,75,011007 (2006)

5: S. Iwai, Y. Ishige, S. Tanaka, Y. Okimoto, Y. Tokura, H. Okamoto; Coherent control of charge and lattice dynamics in a photoinduced neutral-to-ionic transition of a charge-transfer compound. Phys. Rev. Lett. 96,057403(2006)

特許: 研究期間累積出願件数4件

発明者: 岩井伸一郎、岡本博

発明の名称: 有機電荷移動錯体のコヒーレントコントロールによる遠赤外光スイッチ

出願人: 科学技術振興機構

出願番号(出願日): 特願 2003-329123(平成 15 年 9 月 19 日)

公開番号(公開日): 特開 2005-092147(平成 17 年 4 月 7 日)

発明者: 岩井伸一郎

発明の名称: 光スイッチング素子

出願人: 国立大学法人 東北大学

出願番号(出願日): 特願 2004-218958(平成 16 年 7 月 27 日)

公開番号(公開日): 特開 2006-039214(平成 18 年 2 月 9 日)

その他出願中 2 件

その他

解説 1件 岩井伸一郎、岡本博: 光で起こすモット転移、固体物理 38, 677(2003).

国際会議口頭発表 4件

1: S.Iwai, H. Kishida, H. Okamoto, and Y. Tokura; Ultrafast Photoinduced Phase Transition in 1-Dimensional Correlated Electron Systems as Studied by Femtosecond Mid-Infrared Spectroscopy, International Conference on Dynamical Process in Excited State of Solids (DPC03), 2003/8/4, Christchurch, New Zealand.

2: S. Iwai, Y. Okimoto, M. Ono, H. Matsuzaki, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, Y. Tokura: Ultrafast insulator-to-metal switching by photoinduced Mott transition, 14th International Conference on Ultrafast Phenomena (UP04), 2004/7/26, Nigata, Japan.

3: S. Iwai, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, K. Yamamoto, Y. Yakushi, H. Okamoto, H. Mori: Critical behaviors in ultrafast insulator to metal switching and vibrational coherence in 1/4 filling organic crystal (BEDT-TTF)2X, International Conference on luminescence (ICL2005), 2005/7/27, Beijing, China.

4: S. Iwai, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, K. Yamamoto, Y. Yakushi:  
Hydrostatic pressure control of ultrafast insulator to metal transition and vibrational coherence  
in charge ordered organic crystal (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X, International Conference on Dynamical  
Process in Excited State of Solids (DPC'05), 2005/8/4, Shanghai, China.