

## 論文内容の要旨

論文題目 Ultrafast dynamics of reversible photoinduced phase transitions  
in optically switching functional materials

光スイッチング機能性物質における  
可逆的光誘起相転移の超高速ダイナミクス

氏名 浅原 彰文

光誘起相転移現象を介した自由な物性制御や、新たな物質相の創生は、現代の光物性物理学における重要な研究課題のひとつである。光誘起相転移とは、光照射によって生じた微視的な状態変化が引き金となり、電子-格子相互作用のような物質が内包する協同性を介して、巨視的な物性変化（金属-絶縁体転移や強磁性-反強磁性転移など）が引き起こされる現象である。この現象は、熱的な相転移では実現不可能な超高速時間領域（ $10^{-15} \sim 10^{-12}$  秒）における物性制御の実現可能性を秘めており、次世代の光スイッチングメモリや記録媒体への応用が大いに期待されている。光誘起相転移のメカニズムを解明することは、個々の物質の機能性向上につながるのみならず、その現象の内側に潜む非平衡性や非線形協力現象を理解することにつながるため、基礎科学的観点からも重要である。

現在までに様々な種類の機能を有する光誘起相転移物質が開発されてきたが、本論文では特に、光照射によって可逆的な相転移が生じる“光スイッチング物質”に着目した。本論文では、ルビジウムマンガニウム鉄シアノ錯体（ $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ）と五酸化三チタン（ $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ）ナノ粒子という2種類の光スイッチング物質を扱った。 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ （以下、 $\text{RbMnFe}$  シアノ錯体）は、これまでに多彩な光磁性が見出されている物質群であるシアノ架橋金属錯体（プルシアンブルー類似体）の一種である。 $\text{RbMnFe}$  シアノ錯体はシアノ架橋金属錯体のなかでも研究例が多く、様々な興味深い特性を示す代表的な相転移物質として知られている。特に、光誘起電荷移動によって引き起こされる LT（低温）相（ $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{3+}$ ）と PIHT（光誘起高温）相（ $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ ）との間の可逆的な強磁性 $\leftrightarrow$ 反強磁性相転移が注目されている。一方  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子は、近年新たに開発された光スイッチング物質で、光照射による室温での可逆的な半導体 $\leftrightarrow$ 金属相転移（ $\beta$ 相 $\leftrightarrow$  $\lambda$ 相）が報告さ

れている．このように室温で伝導性の変化を伴った光スイッチング動作をする酸化物は初めての報告例であったことから，この物質は近年大きな注目を集めている．

これらの光スイッチング物質において，多くの先行研究から相転移前後の定常的な物性の理解は比較的進んできた．しかしその一方で，光誘起相転移過程のダイナミクス（光誘起相転移の進行する順序・時間スケールなど）は，そのメカニズムを理解するうえで重要な情報であるにもかかわらず多くが未解明であった．そこで本研究では，そのメカニズムを理解することを目的として，以下に述べる様々な分光測定を通じ，これら2物質における光誘起相転移ダイナミクスやその光学特性について調べた．

本論文は，まず序論を述べたのち（1章），大きく3つのパートで構成される．前半の第I部では，RbMnFeシアノ錯体の研究について示す（背景（2章），時間分解CN振動分光測定（3章），時間分解ファラデー回転測定（4章））．後半の第II部では，Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>ナノ粒子の研究について示す（背景（5章），THz光学伝導度測定（6章），時間分解拡散反射測定（7章））．最後に，第III部において論文全体を総括した結論を述べる（8章）．

まず第3章では，RbMnFeシアノ錯体が低温で示すLT相(Fe<sup>2+</sup>-CN-Mn<sup>3+</sup>)↔PIHT相(Fe<sup>3+</sup>-CN-Mn<sup>2+</sup>)という双方向光誘起相転移の初期ダイナミクスについて，時間分解CN振動分光（可視pump 中赤外probe 分光）を用いて調べた．ここでは，CN振動の共鳴周波数（2000～2300 cm<sup>-1</sup>）が，隣接するFe・Mnイオンの価数に対して敏感に変化する特徴を利用し，中赤外吸収をLT相・PIHT相の増減に対する定量的指標として用いた．さらに，CN基吸収がFe<sup>2+</sup>-CN-Mn<sup>2+</sup>やFe<sup>3+</sup>-CN-Mn<sup>3+</sup>といったLT相とPIHT相のドメイン境界（Boundary）に存在する価数ペアに対しても応答することを利用し，ドメイン内部とドメイン境界を同時にプローブすることで，ドメイン成長ダイナミクスに関する知見を得ることを試みた．

測定結果の例として，図1にLT相→PIHT相の光誘起相転移ダイナミクス測定時の（a）吸収スペクトルと（b）中赤外過渡吸収スペクトル（励起後200 ps）を示した．各時間に得られた過渡スペクトルは複雑な形状をしていたが，それらを理解するために図1（a）の吸収スペクトルをスペクトル分解することで得られた各成分を用いてフィッティング解析を行ったところ，図1（b）のように実験結果は良く再現された．ここから，光励起後瞬時にLT相成分が減少し，それにともないドメイン境界成分（Fe<sup>2+</sup>-CN-Mn<sup>2+</sup>）が生成される

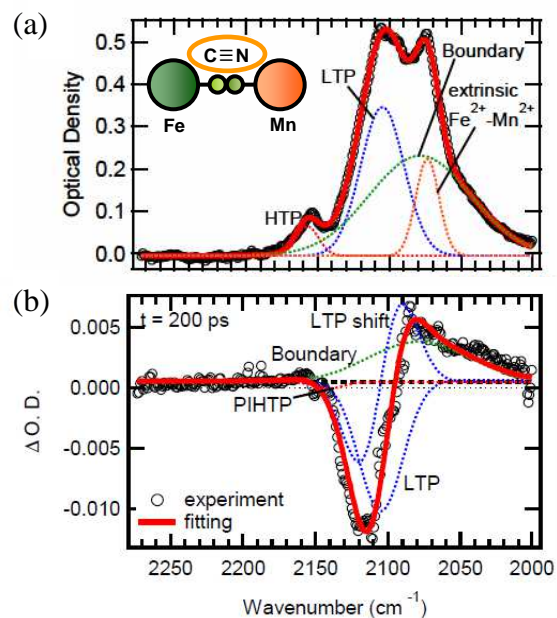


図1：RbMnFeシアノ錯体におけるLT相→PIHT相に光誘起相転移測定ダイナミクス測定時の（a）CN振動による中赤外吸収スペクトルおよび（b）過渡吸収スペクトル（t=200 ps）．

ことがわかった。さらに LT 相ピークのシフトが含まれていることから、約 1ps かけて格子歪みが生じることなども示唆された。また逆過程の PIHT 相→LT 相でも同様に、励起直後に LT 相とドメイン境界が瞬時に出現することや、約 20 ps かけて格子歪みが生じることがわかった。ここで、双方向いずれの相転移においても光励起直後にドメイン境界の出現 (2000~2080cm<sup>-1</sup> 付近の過渡吸収増加) が観測された点が興味深い。このことは、光照射によって多数の小ドメイン (初期核) が形成されることを示唆している。以上のように本章では、光誘起相転移研究において未解明であったドメイン境界ダイナミクスを初めて実験的に捉え、ドメイン形成過程に関する知見を得た。そして、RbMnFe シアノ錯体における可逆的相転移の初期過程モデルを構築した。

続いて第 4 章では、RbMnFe シアノ錯体における磁性ダイナミクスを観測することを目的として、時間分解ファラデー回転測定を行った。測定は温度相転移のヒステリシスループ近傍温度 ( $T_{\text{down}}=168\text{K}$ ,  $T_{\text{up}}=302\text{K}$ ) における LT 相 ( $\text{Fe}^{2+}\text{-CN-Mn}^{3+}$ : 総スピン角運動量  $S=2$ ) → HT 相 ( $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Mn}^{2+}$ :  $S=3$ ) の相転移に対して行い、常磁性磁化の過渡的な増加を検出した。

測定の結果、図 2(a) のような、数 100 fs で立ち上がり、500 ps 以上持続するファラデー回転応答が観測された。この結果は、光励起によって瞬時に生じる電荷移動にほぼ追従して、スピンの外部磁場方向に整列することを示唆する。同時に過渡吸収を測定したところ、図 2 (b) のように、磁性応答にはみられなかった約 90 ps の緩和成分が観測された。この成分は局所的な格子変形に起因すると解釈され、電子系・スピン系から独立した遅延を伴う格子系応答が示唆された。シアノ架橋金属錯体の光誘起相転移研究において、スピン系の自由度を考慮にいたした超高速時間領域の相転移描像はこれまで全く知られてこなかったが、本測定によってその知見が得られた。

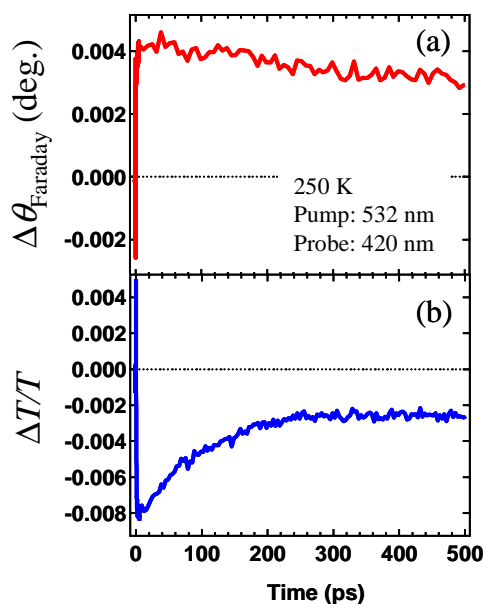


図 2: RbMnFe シアノ錯体の LT 相→PIHT 相の相転移における (a)過渡ファラデー回転, (b)過渡透過率の時間発展.

本論文の後半 (第 II 部) では、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> ナノ粒子に関する研究成果を示した。第 6 章において、まずこの物質の基本的な伝導特性を理解することを目的として、THz 時間領域分光による光学伝導度測定を行った。測定の結果、まず  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  (金属相) の光学伝導度スペクトル (図 3 (a)) において、 $\sigma_1$  の DC 成分が抑制され正の傾きを持つと同時に、 $\sigma_2$  が負の値を持つという通常の Drude 応答とは異なる形状を示すことがわかった。このスペクトルは、キャリア局在

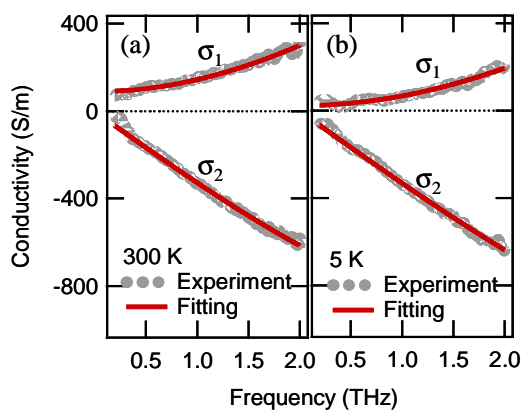


図 3:  $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子の (a) 300 K, (b) 5 K における THz 光学伝導度スペクトル.

を考慮した拡張 Drude モデルである Drude- Smith モデルによって非常に良く再現された。このことから、 $\lambda$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ではキャリアがナノ粒子内に強く局在していることがわかった。さらに、温度依存性を測定したところ、一般的な金属とは異なり温度低下にともなって  $\sigma_1$  が減少することがわかった (図 3 (b))。この伝導率減少は、温度低下にともないナノ粒子間のホッピング伝導が抑制され、キャリアがナノ粒子内により強く束縛されたことが原因だと解釈された。同様のホッピング伝導の寄与は、 $\beta$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (半導体相) においても示唆された。本章の測定によって、ナノ伝導物質である  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子において重要な THz 伝導特性に関する知見が初めて得られた。

第7章では、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子における光誘起半導体-金属相転移ダイナミクスを理解するために、時間分解拡散反射分光を行った。本実験では、ポンプ-プローブ分光法 (測定範囲: 100 fs ~ 1 ns) とストリークカメラ法 (1 ns ~ 1 ms) という2種類の測定を組み合わせることで、10桁にわたる広時間領域のダイナミクスを測定し、光励起直後から初期状態に緩和するまでの全緩和ダイナミクスについて調べた。本論文では、半導体→金属相転移 ( $\beta$ 相→ $\lambda$ 相) について特に詳細に調べた。

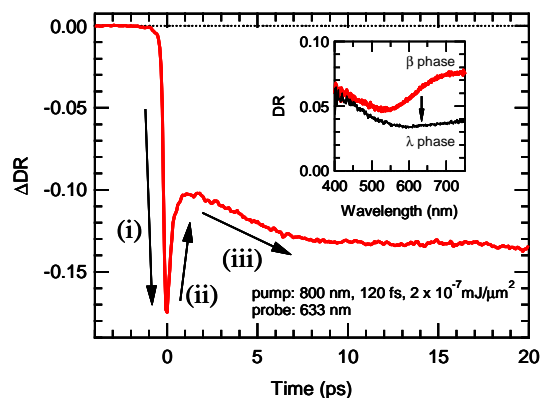


図 4:  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子の半導体→金属 ( $\beta$ 相→ $\lambda$ 相) 相転移における拡散反射強度の過渡変化。挿入図は定常拡散反射スペクトルを表す。

図 4 に半導体→金属相転移ダイナミクスにおける拡散反射強度変化 (ADR) のピコ秒時間領域での応答を示した。ここで ADR の減少は金属相 ( $\lambda$ 相) の生成におよそ対応することから、まず、光励起によって半導体→金属相転移が数 100 fs 以内に生じることが示唆された (過程 (i))。さらに、プローブ波長依存性や励起密度依存性を含めた総合的な考察により、その後の緩和過程は (ii) 短寿命な小さい金属相ドメインの消滅と (iii) 残存する金属相ドメインの成長という描像で理解された。この (iii) 10 ps 程度かけて立ち上がるドメイン成長過程は、励起強度を十分に上げたときに生じる非常に長寿命な金属相生成過程に対応すると考えられる。以上のように本章では、金属相ドメインの消滅・成長過程を含んだ超高速相転移ダイナミクスモデルを構築・提案した。さらに本文では、より遅い時間領域 (~ms) や逆過程の相転移 ( $\lambda$ 相→ $\beta$ 相) についても議論を行った。

以上のように本論文では、 $\text{RbMnFe}$  シアノ錯体と  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子という 2 種類の光スイッチング機能性物質に対して様々な分光測定を適用し、そのスイッチング機構を理解するために重要な光誘起相転移ダイナミクスに関する知見を得た。特に、第 3 章では  $\text{RbMnFe}$  シアノ錯体の光スイッチング過程においてドメイン境界生成を観測したが、これは光誘起相転移研究で一般に考えられてきたドメイン形成モデルに対して、直接的な実験結果に基づいた描像を与えた。また第 7 章では、 $\text{Ti}_3\text{O}_5$  ナノ粒子の光スイッチング過程における相転移モデルを詳細に検討し、数 100 fs ~ 10 ps 程度という超高速時間領域で相転移が生じることを示唆する結果を得た。ここで得られた成果は、本物質の光スイッチングデバイス応用に向けた潜在能力の高さを改めて示した。