

# 可視赤外分光イメージングによる硫化サマリウムの 光誘起相転移の起源の解明

Nie Yanze<sup>A</sup>, 渡邊浩<sup>B,A</sup>, 中村拓人<sup>B,A</sup>, 井村敬一郎<sup>C</sup>, 鈴木博之<sup>D</sup>, 佐藤憲昭<sup>E</sup>, 木村真一<sup>B,A,F</sup>  
大阪大学大学院理学研究科<sup>A</sup>, 大阪大学大学院生命機能研究科<sup>B</sup>,  
名古屋大学大学院理学研究科<sup>C</sup>, 東京大学物性研究所<sup>D</sup>,  
愛知工業大学<sup>E</sup>, 分子科学研究所<sup>F</sup>

## Elucidation to the origin of the photo-induced phase transition of SmS by visible-infrared spectral imaging

Y. Nie<sup>A</sup>, H. Watanabe<sup>B,A</sup>, T. Nakamura<sup>B,A</sup>, K. Imura<sup>C</sup>, H. S. Suzuki<sup>D</sup>, N. K. Sato<sup>E</sup>, S. Kimura<sup>B,A,F</sup>  
*Department of Physics<sup>A</sup>, and FBS<sup>B</sup>, Osaka University*  
*Department of Physics, Nagoya University<sup>C</sup>, ISSP, The University of Tokyo<sup>D</sup>*  
*Aichi Institute of Technology<sup>E</sup>, Institute for Molecular Science<sup>F</sup>*

Samarium monosulfide (SmS) that is a black insulator at ambient pressure has a first-order phase transition to a golden semi-metal by applying pressure and yttrium substitution. Recently, a photo-induced valence transition of SmS has been found. Here, we report the spectral change in the visible and infrared regions of the photo-induced phase transition of SmS and the time development of the spatial distribution. As a result, we found that the color at the photo-induced phase is golden-yellow. However, since the whole spectral shape is not the same as the pressure-induced golden-phase spectrum, the photo-induced transition is not consistent with the pressure-induced phase transition.

### 1. はじめに

光誘起相転移とは、物質への光照射による電子の励起によって物質の特性が劇的に変わる現象である[1]。光照射によりエネルギーを得た電子は高いエネルギー状態へ励起される。その後の緩和の過程で、元の状態と異なる準安定な状態へ落ち込むことがある。可視光を用いて励起した場合、電子が得るエネルギーは1~3eVであり、温度に換算すると数万Kとなる。この為、光励起により高エネルギー状態を経由することで、熱では到達不可能な“隠された準安定状態”を生成可能であると考えられている。また光誘起相転移においては閾値特性[2]や孵化時間[3]といった非線形な振る舞いが見られることが知られている。これは電子状態と格子状態がカップルすることによる、サイト間の協力的な相互作用が重要な役割を果たしていると考えられてお

り、基礎物理の面からも非常に興味を持たれている[4]。

硫化サマリウムSmSはサマリウム(Sm: 原子番号62)と硫黄(S: 原子番号16)からなる化合物であり、常温常圧においては固体の絶縁体である。結晶構造はSmとSがNaCl型に配置したものになっており、その格子定数は約5.9 Åである。SmSは圧力[5]及びイットリウムドーピング[6]により黒色絶縁体から金色半金属へ、Smの価数が2+から3+に近い状態への価数変化を伴った相転移(BG転移)が起こる。この圧力による相転移の起源は、励起子の凝縮によるモット転移[7,8]と考えられている。つまり、光励起によって励起子を高密度に生成すれば、金色半金属相へのBG転移が実現できる可能性がある。そこで我々は、光を用いてBG転移が起こせないか、つまりSmSにおける光誘起相転移の可能性について

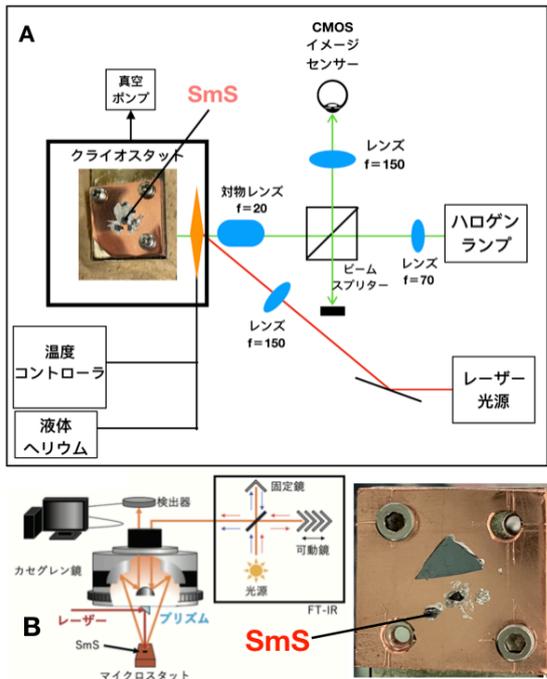


図 1.A：可視測定 of 光学系。B：FTIR の光学系。

研究を行っている。これまでの研究で、波長 800 nm のパルスレーザーを用い時間分解反射率測定を行い、常温で数 ns 以上続く準安定な光誘起状態の生成に成功している。またこの光誘起状態の寿命は冷却することで長くなり、50 K では数十分を超え、超高速でない手法での実験が可能であることが分かった。そこで Sm の価数を直接観測するために X 線吸収分光を行い、光照射で Sm の価数が増加することを明らかにした [9]。つまり、光照射により BG 転移を起こることを示唆する。しかしながら、光で金色半金属状態が作られたという直接的な証拠はまだ得られていない。そこで、本研究では、SmS の光誘起状態の電子状態を調べるために、赤外及び可視の反射スペクトルの測定を行った。

## 2. 実験装置

可視光測定 of 光学系を 図 1A に示す。試料は約  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の単結晶試料を用い、液体ヘリウムクライオスタットを用いて 50 ~ 300 K の範囲で測定を行った。ポンプ光として波長 800 nm の Ti-Sapphire レーザー (最大強度 1 W, パルス幅 50 fs, 繰り返し 1 kHz) を用いて光誘起状態を生成し、その生成・緩和過程における可視および赤外反射スペクト

ルの測定を行った。可視測定でプローブ光としてハロゲンランプを用いた。検出は CMOS イメージセンサー (型番 NH-7: エバ・ジャパン株式会社) を使用して励起前後の可視反射スペクトルの空間イメージングを測定した。

赤外測定 of 光学系は 図 1B に示した。試料は可視測定と同じ約  $1 \times 1 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の単結晶試料を用いた。赤外反射スペクトルの測定には顕微 FTIR システム (IRT-5200, 日本分光社製) を使用した。励起用のレーザー光は、小型プリズムを用いて試料上に同軸で照射し、光励起前後の赤外反射スペクトルを測定した。可視光と赤外測定ともサンプルを 50 K に冷却して光励起し、緩和過程は 50 K から 300 K に昇温しながら測定した。

## 3. 実験結果と考察

最初に、試料を 50 K へと冷却し、100 mW のパルスレーザーを 1 分間照射し、準安定光誘起状態を生成した。光照射前後の可視反射イメージング画像の変化を 図 2 の A, B に示す。画像中の灰色の領域が SmS 試料である。光照射後の画像 (B) では中央左寄りに明るい円形の領域が現れた。この領域がレーザー光を照射した部分であり、光照射により可視領域の反射率の高い状態が作られたことを示唆している。このことを確認するため

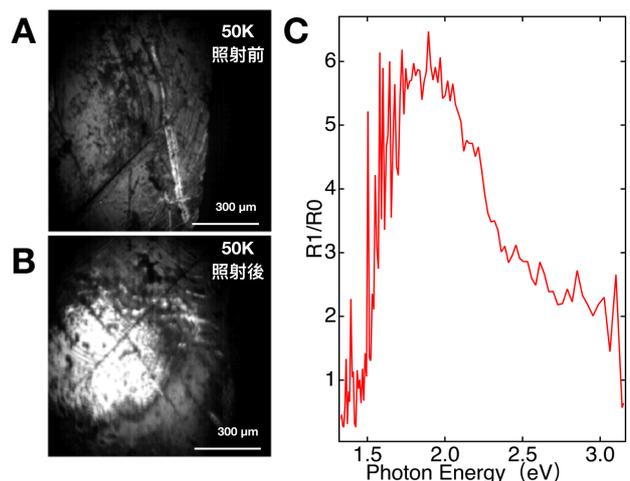


図 2. 可視光測定 100 mW のレーザーで 1 分間照射された前後の結果。A: 照射された前のイメージング B: 照射された後のイメージング。C: 照射された前後の反射率スペクトルで作った  $R1/R0$  と光子エネルギーの関数。R0 は照射前の反射率、R1 は照射後の反射率である。

に、この領域の光照射前後での可視反射スペクトルの変化を測定した。その結果を図2Cに示す。全領域で反射率が増加したが、特に2eV付近で大きく反射率が増加した。圧力印加で観測されるSmSの金色金属状態ではDrudeモデルに従い、自由電子に由来する反射スペクトルが観測され、1.5eV以下では50%以上の高い反射率が表れ、2~2.5 eVの領域で反射率が急激に下がることが知られている。図2Cに示した光誘起状態の反射スペクトルは2.0 eV以上の領域で反射スペクトルが減少しており、可視領域においては金色金属相と似た『金色』のスペクトルをしている。しかし1.5 eV付近の近赤外領域では反射率が減少しており、金色金属相とは異なった形状をしている。このことは光誘起状態において可視領域で見られたスペクトル形状は金属を示すDrudeモデル

由来でないことを示唆する。

50 Kでの光誘起状態では、緩和が観測されなかった。そこで300 Kまで試料を昇温し、緩和過程を測定した。その結果を図3に示す。図3Aに示すように50~190 Kにおいては試料の画像に大きな変化が見られなかった。しかしながら、200 Kで急激に反射率が落ちはじめるといふ変化が見られ、230 Kでは光照射前と同じ状態へと戻った。このことは光による変化が試料への劣化に起因するものでなく、光誘起相転移現象であることを示している。図3Bには、昇温過程の反射率R1と50Kで照射前のサンプルの反射率R0のR1/R0の温度依存性を示す。SmSは金色から黒色まで緩和することが分かった。光誘起状態の緩和過程における2.2 eVの反射率の温度依存性を図3Cに示した。この図の縦軸は、50 Kの強度を1に規格化してあり、強度の温度変化が示されている。縦軸が高い点は光励起で

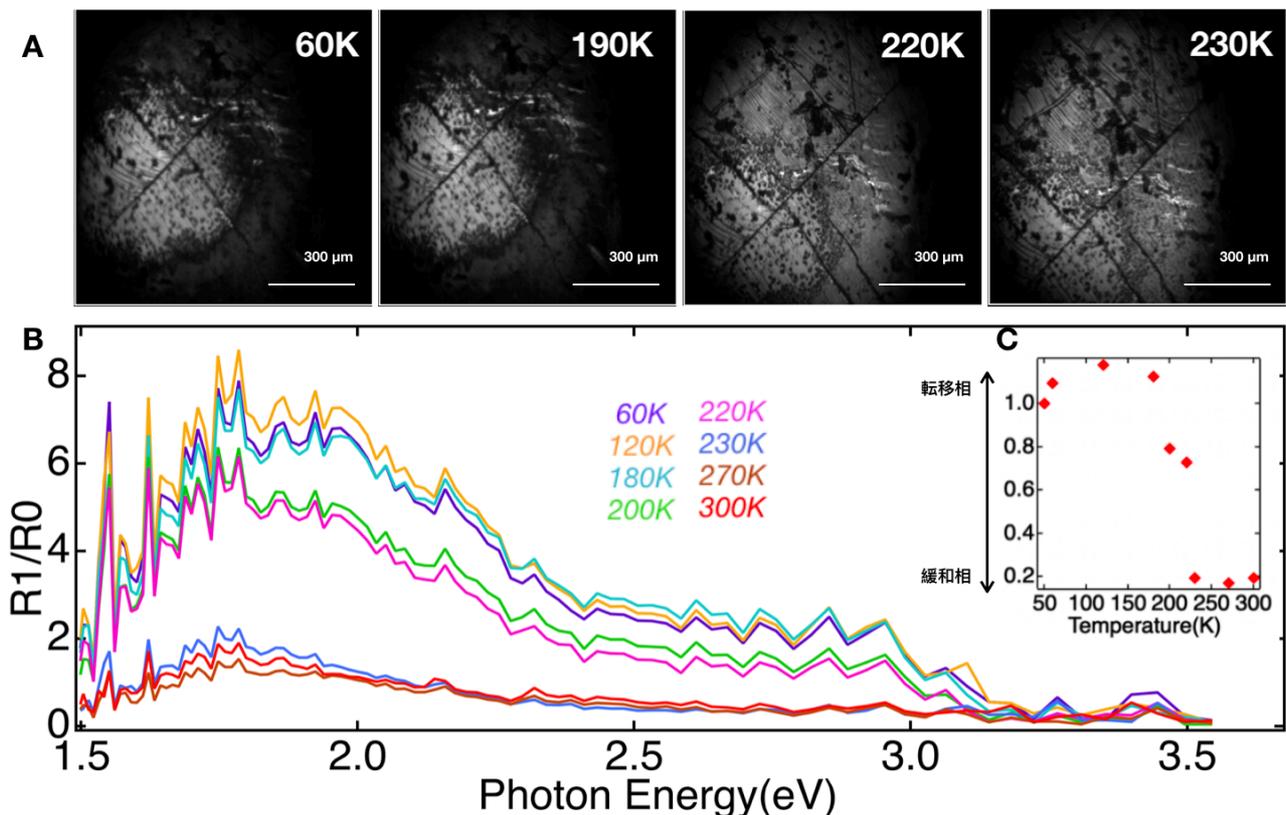


図3.300Kまで昇温の結果。A：昇温過程で試料の可視画像イメージングの変化、照射された部分と照射されていない部分の明るさは温度を上げることで同じレベルになったことがわかる。B：緩和過程で反射率スペクトルの変化。C：昇温緩和過程で2.2eVの反射光強度の温度依存性のスペクトル。縦軸は50 Kの強度を1に規格化して他の温度の比率を示した。

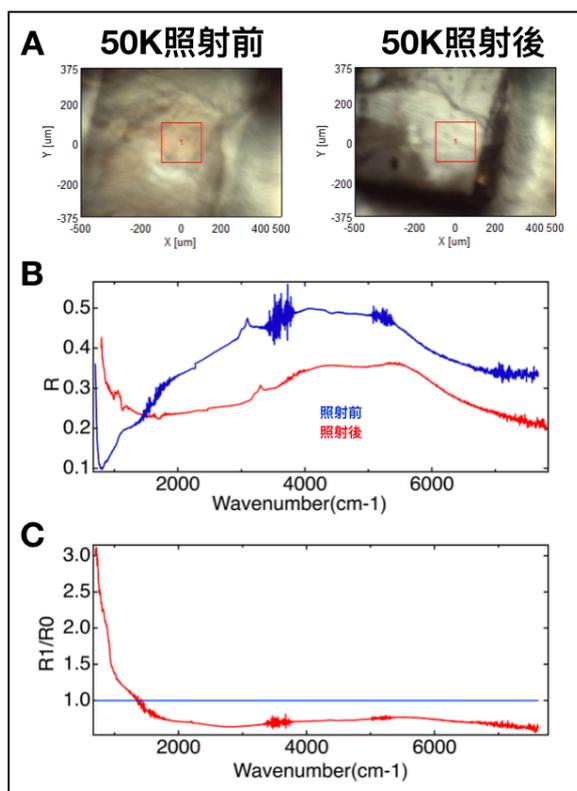


図4. FTIRの結果。A：50 Kで照射前後のサンプルの写真。B：照射前反射率スペクトル、赤線は照射後、青線は照射前。C：照射前後反射率の変化（照射後：R1、照射前：R0）。基準となる $R1/R0 = 1$ を青線で示す。

生成された状態であり、低い点は緩和された状態を示す。この図から、200 K付近で反射率が減少しはじめ、230 Kで照射前の状態に戻ったことが確認できる。

次に光誘起状態で見られた金色の起源が金属によるものか確かめるために赤外反射スペクトルの測定を行った。その結果を図4に示す。図4Aは照射前後の試料の可視画像であり、可視の結果と同様に、照射後は相転移を示すように反射率の増大が見られた。図4Bは照射前後の反射率スペクトルであり、青線は照射前、赤線は照射後のスペクトルである。照射前後の結果を比べると、光照射により赤外反射スペクトルが変化した。可視で見られたほどの大きな変化（2eVで5倍以上増幅した）は見られなかった。特に図4Cに示したように、波数が約 $1300\text{ cm}^{-1}$ より高い領域内で $R1/R0$ が1より低くなり、光誘起相のSmSの光誘起相は元の相より反射率が低くなった。

この結果から、赤外領域で反射率が落ちることが分かった。つまり、可視領域の高い反射率と比較して赤外領域での低い反射率は、圧力によって生じた金色半金属状態とは異なることが分かった。

#### 4.まとめ

本研究はパルスレーザーを照射することによって生成されるSmSの光誘起相の可視赤外反射スペクトルの測定を行った。その結果、可視反射スペクトル測定から光誘起相が金色をしていることが分かった。一方で、赤外測定からは、 $1300\text{ cm}^{-1}$ 以下の反射率が増加し、金属化しているが、 $1300\text{ cm}^{-1}$ 以上の領域では反射率の増加が見られなかった。以上から、SmSの光誘起状態は金色をした金属状態ではあるが圧力変化で現れるGM相とは異なる光誘起特有の新しい状態であることが分かった。

#### 参考文献

- [1] K. Nasu (eds.), *Photoinduced phase transitions*, (World Scientific Publishing, Singapore, 2004).
- [2] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, and T. Koda, *Phys. Rev.Lett.* **68**, 1148 (1992).
- [3] S. Koshihara *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2592 (1999).
- [4] T. Tayagaki and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2886 (2001).
- [5] K. Matsubayashi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 064601 (2007).
- [6] K. Imura *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **592**, 012028 (2015).
- [7] N. Mott, *Metal Insulator Transitions*, (CRC Press, London, 1990).
- [8] T. Mizuno *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113704 (2008).
- [9] H. Watanabe *et al.*, in preparation.