

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-256775

(P2007-256775A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.

G02F 1/361 (2006.01)

F I

G02F 1/361

テーマコード(参考)

2K002

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2006-82966 (P2006-82966)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構
(22) 出願日	平成18年3月24日(2006.3.24)	(74) 代理人	100082876 弁理士 平山 一幸
特許法第30条第1項適用申請有り 2006年3月4日 社団法人 日本物理学会発行の「日本物理学会講演概要集 第61巻第1号(第61回年次大会)第4分冊」に発表		(72) 発明者	山下 正廣 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35-2-302
		(72) 発明者	岡本 博 東京都文京区白山4-1-12-413
		(72) 発明者	大津 英揮 宮城県仙台市青葉区北根黒松6-6-405
		(72) 発明者	松▲崎▼ 弘幸 千葉県柏市明原3-12-11-302

最終頁に続く

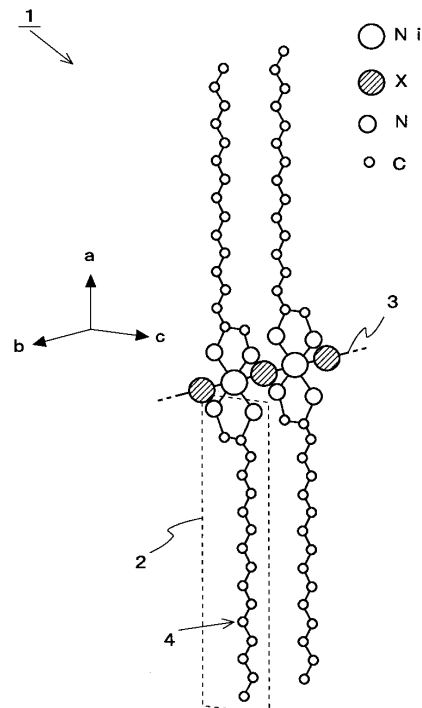
(54) 【発明の名称】 一次元モット絶縁体、一次元モット絶縁体薄膜及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大きな三次の非線形光学定数を有し、且つ、薄膜化できる新たな一次元モット絶縁体を提供する。

【解決手段】 化学組成式が、 $[Ni(L_2)X]Y_2$ 、ただし、Lは1,2-ジアミノアルカン、X及びYはハロゲン化物イオン、で表され、 $Ni^{3+}$ イオンと $X^-$ イオンとが交互に結晶b軸に沿って配置され、2つのLは、2つのLのアミノ基の4つのN原子を介して $Ni^{3+}$ イオンに結合し、且つ、結晶b軸に垂直な面内で $Ni^{3+}$ イオンに配位した、NiとXから成る一次元鎖構造を有する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学組成式が、 $[Ni(L_2)X]Y_2$ 、ただし、Lは1,2-ジアミノアルカン、X及びYはハロゲン化物イオン、で表され、

上記Ni<sup>3+</sup>イオンとX<sup>-</sup>イオンとが交互に結晶b軸に沿って配置し、上記2つのLが、この2つのLの4つのN原子を介してNi<sup>3+</sup>イオンと結合し、且つ、結晶b軸に垂直な面内でNi<sup>3+</sup>イオンに配位した、NiとXから成る一次元鎖構造を有することを特徴とする、一次元モット絶縁体。

## 【請求項 2】

前記1,2-ジアミノアルカンは、1,2-ジアミノヘキサデカン、1,2-ジアミノデカン、1,2-ジアミノウンデカン、1,2-ジアミノドデカン、1,2-ジアミノトリデカン、1,2-ジアミノテトラデカン又は1,2-ジアミノペンタデカンであることを特徴とする請求項1に記載の一次元モット絶縁体。

10

## 【請求項 3】

前記X及びYは、Br又はClであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の一次元モット絶縁体。

## 【請求項 4】

請求項1~3の何れかに記載の一次元モット絶縁体とポリマーとから成ることを特徴とする、一次元モット絶縁体薄膜。

## 【請求項 5】

前記ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル又はポリフェニレンビニレンであることを特徴とする、請求項4に記載の一次元モット絶縁体薄膜。

20

## 【請求項 6】

NiX<sub>2</sub>（ただし、Xはハロゲン化物イオン）粉末と1,2-ジアミノアルカンの粉末とをアルコールに溶かし、この溶液を室温で放置して上記アルコールを蒸発させることにより、Ni<sup>II</sup>（ビス-1,2-ジアミノアルカン）<sub>2</sub>X<sub>2</sub>からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶をアルコールに分散させた懸濁液に、上記Xから成るガスを吹き込んで、[Ni<sup>II</sup>（ビス-1,2-ジアミノアルカン）<sub>2</sub>X]X<sub>2</sub>からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶を濾過して取り出す工程とから成り、請求項1~3の何れかに記載の一次元モット絶縁体を製造することを特徴とする、一次元モット絶縁体の製造方法。

30

## 【請求項 7】

前記Xは、Br又はClであることを特徴とする、請求項6に記載の一次元モット絶縁体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記1,2-ジアミノアルカンは、1,2-ジアミノヘキサデカン、1,2-ジアミノデカン、1,2-ジアミノウンデカン、1,2-ジアミノドデカン、1,2-ジアミノトリデカン、1,2-ジアミノテトラデカン又は1,2-ジアミノペンタデカンであることを特徴とする、請求項6に記載の一次元モット絶縁体の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項1~3の何れかに記載の一次元モット絶縁体の粉末とポリマーと溶媒とを混合する工程と、この混合液をスピコートする工程とからなり、請求項4に記載の一次元モット絶縁体薄膜を製造することを特徴とする、一次元モット絶縁体薄膜の製造方法。

40

## 【請求項 10】

前記ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル又はポリフェニレンビニレンであることを特徴とする、請求項9に記載の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記溶媒は、クロロホルム、ブromoホルム、ジクロロメタン又はトルエンであることを特徴とする、請求項9に記載の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法。

## 【請求項 12】

前記一次元モット絶縁体の粉末とポリマーとの重量混合比は、一次元モット絶縁体を1

50

として、ポリマーは1～20の範囲であることを特徴とする、請求項9に記載の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、大きな三次の非線形光学定数を有し、薄膜化が可能な一次元モット絶縁体とこれを用いた一次元モット絶縁体薄膜及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非線形光学効果は、原子核に弱く結合された価電子が光電界に応じて変位することによって生ずることから、非線形光学効果の応答速度は光周波数に追従できる程度に超高速である。また、非線形光学効果によって物質の屈折率が変化するので、非線形光学物質に非線形光学効果を生起するエネルギーの光を照射すれば、物質の屈折率を超高速に変化させることができる。

【0003】

非線形光学効果を有する材料は、光で光を制御するデバイス、すなわち、全光型デバイスへの応用が囑望されている。例えば、情報通信の高速化需要に伴い光情報通信が普及しつつあるが、現状では、信号及び信号の伝送路が光化されているに止まっている。さらなる高速化のためには、信号経路の交換動作も光交換動作とする必要がある。例えば、非線形光学材料で形成した光導波路から成る光方向性結合器の光結合部に、非線形光学効果を生起するエネルギーの光を照射すれば、光結合部の光導波路の屈折率を超高速に変化させることができるので、光信号が伝搬する光導波路を超高速に切り替えることができ、超高速な交換動作を実現することができる。

【0004】

このため、従来から、大きな非線形光学効果を有する材料の探索が行われてきたが、中でも、電子とホールを一次元空間に閉じ込めることによる量子効果により、三次の非線形光学効果が大きくなることが理論的に予測されてからは、電子とホールを一次元空間に閉じ込めた電子構造を有する物質の三次の非線形光学効果の探索が行われてきた。

そのような物質として、シリコンポリマー・バンド絶縁体や、共役系ポリマー・パイエルス(Peierls)絶縁体が注目されてきた。

【0005】

このような状況の中で、本発明者らは、電子とホールを一次元空間に閉じ込めた構造を有する他の物質として一次元モット絶縁体を提案し、実際に、ハロゲン架橋 $[Ni(chxn)_2X]Y_2$  (ただし、 $chxn$ はシクロヘキサジアミン、 $X$ はハロゲン化物イオン、 $Y$ はハロゲン化物イオン又は硝酸イオン)からなる一次元モット絶縁体が、 $10^{-8} \sim 10^{-5} \text{ esu}$ の大きさの三次の非線形光学定数を有することを見いだした。この三次の非線形光学定数は、シリコンポリマー・バンド絶縁体や共役系ポリマー・パイエルス絶縁体の三次の非線形光学定数 $10^{-12} \sim 10^{-7} \text{ esu}$ に較べて極めてきい(非特許文献1～3参照)。

【0006】

図3は、ハロゲン架橋 $[Ni(chxn)_2X]Y_2$ の主要な構造を示す図である。図に示すように、 $Ni^{3+}$ イオンと $X^-$ イオンとが交互に結晶 $b$ 軸に沿って配置され、2つの $chxn$ (cyclohexanediamine)のアミノ基の4つのN原子が $Ni^{3+}$ イオンと結合し、この2つの $chxn$ 配位子が結晶 $b$ 軸に垂直な面内で $Ni^{3+}$ イオンに配位した、 $Ni$ と $X$ から成る一次元鎖構造を有し、 $Ni^{3+}$ イオンの $d$ 軌道と $X^-$ イオンの $p$ 軌道とが混成した一次元電子構造を有している。また、この物質は強相関電子系物質に属し、格子点の $Ni$ 間の大きなクーロン斥力によって、八バード・バンド(Hubbard band)が上下に分割されて形成されるバンドギャップを有し、バンドギャップ内に $X^-$ イオンの $p$ 軌道準位が存在するエネルギー構造を有している。上部八バード・バンドと $p$ 軌道準位とのエネルギー差に相当するエネルギーの光を照射すると、 $X^-$ イオンの $p$

軌道準位から  $Ni^{3+}$  イオンの上部八バード・バンドへ電子が励起される電荷移動 (Charge Transfer) が強く起こり、大きな三次の非線形光学効果が生じる。また八口ゲン架橋  $[Ni(chxn)_2 X]Y_2$  の三次の非線形光学定数の大きさは、十分、上記全光型デバイスの応用に供することができる大きさである。

【非特許文献1】H. Kishida et al., Nature 405, 929 (2000)

【非特許文献2】M. Ono et al., Physical Review B 70, 85101 (2004)

【非特許文献3】M. Ono et al., Physical Review Letters 95, 87401 (2005)

10

【非特許文献4】MANSOOPR SHEIK-BAHAE et al., IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS, VOL. 26, NO. 4, APRIL, 760 (1990)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ところで、三次の非線形光学定数を有する物質を光デバイスに応用する場合、例えば、上記光交換機に応用する場合には、この物質の薄膜からなる光導波路を形成することが、装置を小型化する上で好ましい。しかしながら、八口ゲン架橋  $[Ni(chxn)_2 X]Y_2$  は、真空蒸着法により薄膜化しようとする分子量が大きすぎて昇華できず、溶媒に分散させることができず、水にしか溶けない。しかも、水に溶かした場合は一次元鎖が切断されて、三次の非線形光学効果を失ってしまうので、スピンコート法によっても薄膜化できないという課題があった。

20

【0008】

本発明は上記課題に鑑み、大きな三次の非線形光学定数を有し、且つ、薄膜化できる新たな一次元モット絶縁体、この一次元モット絶縁体を用いた一次元モット絶縁体薄膜、この一次元モット絶縁体の製造方法、さらにこの一次元モット絶縁体を用いた一次元モット絶縁体薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

上記目的を達成するために本発明の一次元モット絶縁体は、化学組成式が、

$[Ni(L_2)X]Y_2$ 、ただし、Lは1, 2-ジアミノアルカン、X及びYは八口ゲン化物イオン、

で表され、 $Ni^{3+}$  イオンと  $X^-$  イオンとが交互に結晶b軸に沿って配置され、2つのLが、この2つのLのアミノ基の4つのN原子を介して  $Ni^{3+}$  イオンと結合し、且つ、結晶b軸に垂直な面内で  $Ni^{3+}$  イオンに配位した、NiとXから成る一次元鎖構造を有することを特徴とする。

【0010】

また、1, 2-ジアミノアルカンは、1, 2-ジアミノヘキサデカン(1, 2-diaminohexadecane)、1, 2-ジアミノデカン(1, 2-diaminododecane)、1, 2-ジアミノウンデカン(1, 2-diaminoundecane)、1, 2-ジアミノドデカン(1, 2-diaminododecane)、1, 2-ジアミノトリデカン(1, 2-diaminotridecane)、1, 2-ジアミノテトラデカン(1, 2-diaminotetradecane)、又は1, 2-ジアミノペンタデカン(1, 2-diaminopentadecane)であれば好ましい。また、上記1, 2-ジアミノアルカンのそれぞれによって形成される、本発明の一次元モット絶縁体の学術名称は、ビス-1, 2-ジアミノヘキサデカンブロモニッケル(III)プロミド(bis-1, 2-diaminohexadecanebromonickel(III)bromide)、ビス-1, 2-ジアミノデカンブロモニッケル(III)プロミド(bis-1, 2-diaminododecanebromonickel(III)bromide)、

40

50

III) bromide)、ビス - 1, 2 - ジアミノウンデカンブロモニッケル (III) プロミド (bis - 1, 2 - diamino undecane bromonickel (III) bromide)、ビス - 1, 2 - ジアミノドデカンブロモニッケル (III) プロミド (bis - 1, 2 - diamino dodecane bromonickel (III) bromide)、ビス - 1, 2 - ジアミノトリデカンブロモニッケル (III) プロミド (bis - 1, 2 - diamino tridecane bromonickel (III) bromide)、ビス - 1, 2 - ジアミノテトラデカンブロモニッケル (III) プロミド (bis - 1, 2 - diamino tetradecane bromonickel (III) bromide)、及び、ビス - 1, 2 - ジアミノペンタデカンブロモニッケル (III) プロミド (bis - 1, 2 - diamino pentadecane bromonickel (III) bromide) である。

【0011】

また、X 及び Y は、Br 又は Cl であれば好ましい。

【0012】

上記構成の一次元モット絶縁体は、従来のハロゲン架橋  $[Ni(chxn)_2 X] Y_2$  一次元モット絶縁体と同等の大きさの三次の非線形光学定数を有し、且つ、薄膜化できる物質である。

【0013】

本発明の一次元モット絶縁体薄膜は、上記の一次元モット絶縁体とポリマーとから成ることを特徴とする。

ポリマーはポリメタクリル酸メチル (poly - methyl methacrylate)、ポリ塩化ビニル (poly - vinyl chloride)、又はポリフェニレンビニレン (poly - phenylene vinylene) であれば好ましい。

【0014】

上記本発明の一次元モット絶縁体の製造方法は、 $NiX_2$  (ただし、X はハロゲン化物イオン) 粉末と 1, 2 - ジアミノアルカンの粉末とをアルコールに溶かし、この溶液を室温で放置してアルコールを蒸発させることにより、 $Ni^{II} (bis - 1, 2 - ジアミノアルカン)_2 X_2$  からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶をアルコールに分散させた懸濁液に、上記 X から成るガスを吹き込んで、 $[Ni^{II} (bis - 1, 2 - ジアミノアルカン)_2 X] X_2$  からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶を濾過して取り出す工程とから成ることを特徴とする。

X は、Br 又は Cl であれば好ましい。1, 2 - ジアミノアルカンは、1, 2 - ジアミノヘキサデカン、1, 2 - ジアミノデカン、1, 2 - ジアミノウンデカン、1, 2 - ジアミノドデカン、1, 2 - ジアミノトリデカン、1, 2 - ジアミノテトラデカン又は 1, 2 - ジアミノペンタデカンであれば好ましい。

【0015】

また、本発明の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法は、上記本発明の一次元モット絶縁体の粉末とポリマーと溶媒とを混合する工程と、この混合液をスピコートする工程とからなることを特徴とする。

ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル又はポリフェニレンビニレンであれば好ましい。

溶媒は、クロロホルム (chloroform)、ブロモホルム (bromoform)、ジクロロメタン (dichloromethane) 又はトルエン (toluene) であれば好ましい。

一次元モット絶縁体の粉末とポリマーとの重量混合比は、一次元モット絶縁体を 1 とし、ポリマーは 1 ~ 20 の範囲であれば好ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明の一次元モット絶縁体は、極めて大きな三次の非線形光学効果を有するので、全光型デバイス用材料として使用することができる。本発明の一次元モット絶縁体薄膜は、

極めて大きな三次の非線形光学効果を有する薄膜であるので、小型の全光型デバイス用材料として使用できる。本発明の一次元モット絶縁体の製造方法によれば、本発明の一次元モット絶縁体を製造することができる。本発明の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法によれば、本発明の一次元モット絶縁体薄膜を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。

初めに、本発明の一次元モット絶縁体の構成を説明する。

図1は、本発明の一次元モット絶縁体の一次元鎖部分及び配位子部分を模式的に示す図である。大きな  $\text{Ni}^{3+}$  イオン、斜線を施した  $\text{X}^-$  イオン（ハロゲンイオン）、中位の大きさの N 原子、小さな C 原子を表す。C 原子及び N 原子に結合している H 原子は図を見やすくするため省略している。

本発明の一次元モット絶縁体は、図3に示した、 $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$  一次元モット絶縁体と較べて、 $\text{Ni}^{3+}$  イオンの配位子  $\text{chxn}$  が、1, 2 - ジアミノアルカンに置換されていることのみが異なるので、図1においては、一次元鎖及び配位子部分のみを示している。

【0018】

図1において、本発明の一次元モット絶縁体1は、 $\text{Ni}^{3+}$  イオンと  $\text{X}^-$  イオンとが交互に結晶 b 軸に沿って配置された一次元鎖構造を有し、ジアミノアルカンから成る配位子2が、各々の  $\text{Ni}^{3+}$  イオンに2つ配位した構造を有しており、また、2つのジアミノアルカンから成る配位子2は、結晶 b 軸に垂直な面内で配位している。なお、図ではジアミノアルカンから成る配位子2のアルキル鎖4の長手方向が結晶 a 軸方向に配向している場合を示しているが、これに限らず、結晶 c 軸方向に配向する場合もある。

図1では、ジアミノアルカン2が1, 2 - ジアミノヘキサデカンである場合を例示しているが、ジアミノアルカン2は炭素数が異なる他のジアミノアルカン、すなわち、1, 2 - ジアミノデカン、1, 2 - ジアミノウンデカン、1, 2 - ジアミノドデカン、1, 2 - ジアミノトリデカン、1, 2 - ジアミノテトラデカン、又は、1, 2 - ジアミノペンタデカンであっても良い。

また、X は、Br 又は Cl であれば、結晶性が良くなり好ましい。

【0019】

この構成によれば、 $\text{Ni}^{3+}$  イオンの d 軌道と  $\text{X}^-$  イオンの p 軌道とが混成した一次元電子構造3が形成され、強相関電子相互作用による、Ni 間の大きなクーロン斥力によって、ハバード・バンドが上部ハバード・バンドと下部ハバード・バンドに分裂してバンドギャップが形成され、バンドギャップ内に  $\text{X}^-$  イオンの p 軌道準位が存在するエネルギー構造が形成される。上部ハバード・バンドとこの p 軌道準位とのエネルギー差に相当するエネルギーの光を照射すると、 $\text{X}^-$  イオンの p 軌道準位から  $\text{Ni}^{3+}$  イオンの上部ハバード・バンドへ電子が励起される電荷移動遷移が強く起こり、大きな三次の非線形光学効果が生じる。

さらに、ジアミノアルカンからなる配位子2のアルキル鎖4によって、一次元モット絶縁体1を溶媒に均一に分散させることができ、且つ、この分散によって、一次元モット絶縁体1の一次元鎖構造が破壊されることがない。従って、一次元モット絶縁体1からなる、大きな三次の非線形光学効果を有する薄膜を形成することができる。

【0020】

次に、上記本発明の一次元モット絶縁体とポリマーとから成る本発明の一次元モット絶縁体薄膜を説明する。

本発明の一次元モット絶縁体薄膜は、図1に示した一次元モット絶縁体1をポリマー中に分散させた薄膜である。

従来の  $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$  は、水にしか溶けず、水に溶かした場合は一次元鎖が切断されてしまうので、三次の非線形光学効果が失われてしまい、スピンコート法によっても薄膜化できないものであったが、上記に説明したように、本発明の一次元モット

10

20

30

40

50

絶縁体の配位子のアルキル鎖が、本発明の一次元モット絶縁体を溶媒中に分散させる効果を有し、また、分散させても一次元鎖が切断されないので、ポリマー中に一次元モット絶縁体を分散した、大きな三次の非線形光学効果を有する薄膜が得られる。

ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル又はポリフェニレンビニレンであればよい。

#### 【0021】

次に、本発明の一次元モット絶縁体の製造方法を説明する。

本発明の一次元モット絶縁体の製造方法は、 $NiX_2$ （ただし、Xはハロゲン化物イオン）粉末と1, 2-ジアミノアルカンの粉末とをアルコールに溶かし、この溶液を空气中、室温で放置してアルコールを蒸発させることにより、 $Ni^{II}$ （ビス-1, 2-ジアミノアルカン） $_2 X_2$  からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶をアルコールに分散させた懸濁液に、上記Xから成るガスを吹き込んで、 $[Ni^{III}$ （ビス-1, 2-ジアミノアルカン） $_2 X] X_2$  からなる微結晶を沈殿させる工程と、この微結晶を濾過して取り出す工程とから成る。

10

Xは、Br又はClであれば好ましく、また、1, 2-ジアミノアルカンは、1, 2-ジアミノヘキサデカン、1, 2-ジアミノデカン、1, 2-ジアミノウンデカン、1, 2-ジアミノドデカン、1, 2-ジアミノトリデカン、1, 2-ジアミノテトラデカン、又は、1, 2-ジアミノペンタデカンであっても良い。アルコールは、メタノール又はエチルアルコールであれば好ましい。

$NiX_2$  と1, 2-ジアミノアルカンの混合比は、モル比で約1:2となるように混合するのが好ましく、また、アルコールは、 $NiX_2$  と1, 2-ジアミノアルカンが完全に溶けて溶液となる量を適宜混合すればよい。

20

この方法によれば、 $\mu m$ オーダーの大きさの、本発明の一次元モット絶縁体である $[Ni^{III}$ （ビス-1, 2-ジアミノアルカン） $_2 X] X_2$  微結晶が得られる。なお、この微結晶は単結晶である。

#### 【0022】

次に、本発明の一次元モット絶縁体とポリマーとからなる本発明の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法を説明する。

本発明の一次元モット絶縁体薄膜の製造方法は、上記本発明の一次元モット絶縁体の粉末とポリマーと溶媒とを混合する工程と、この混合液をスピコートする工程とからなる。ポリマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル又はポリフェニレンビニレンであれば好ましい。溶媒は、クロロホルム、プロモホルム、ジクロロメタン又はトルエンであれば良い。

30

一次元モット絶縁体の粉末とポリマーとの重量混合比は、一次元モット絶縁体を1として、ポリマーは1~20の範囲であれば好ましく、1未満であると均一に分散しなくなり、20を越えると三次の非線形光学定数が小さくなる。また、溶媒は、一次元モット絶縁体とポリマーとが均一に分散する量を適宜加えればよい。

#### 【実施例1】

#### 【0023】

本発明の一次元モット絶縁体の実施例を説明する。

40

市販の $NiBr_2 \cdot 3H_2O$ 粉末（0.545g、2ミリモルに相当）と、1, 2-ジアミノヘキサデカン粉末（1.026g、4ミリモルに相当）と、メチルアルコール（30ミリリットル）とを加えて溶液を作製した。この溶液を空气中、室温で数日間放置してメチルアルコールを蒸発させ、 $Ni^{II}$ （ビス-1, 2-ジアミノヘキサデカン） $_2 Br_2$  からなる微結晶を沈殿させた。

次に、 $Ni^{II}$ （ビス-1, 2-ジアミノヘキサデカン） $_2 Br_2$  からなる微結晶（0.073g、0.1ミリモルに相当）をエチルアルコール（4ミリリットル）に入れて懸濁液とし、この懸濁液中に $Br_2$  ガスを吹き込み、 $[Ni^{III}$ （ビス-1, 2-ジアミノヘキサデカン） $_2 Br] Br_2$  からなる微結晶を沈殿させた。

次に、フィルターを用いて濾過し、 $[Ni^{III}$ （ビス-1, 2-ジアミノヘキサデカン

50

)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる微結晶を得た。この微結晶は粒径が μm オーダーの単結晶であった。

【実施例 2】

【0024】

次に、本発明の一次元モット絶縁体とポリマーとからなる本発明の一次元モット絶縁体薄膜の実施例を説明する。

上記実施例で作製した [Ni<sup>III</sup> (ビス-1,2-ジアミノヘキサデカン)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> をメノウ鉢ですりつぶした微粉末 (4.4 ミリ g) と、ポリメタクリル酸メチル (36.5 ミリ g) と、クロロホルム (0.55 ミリリットル) とを加え、30 分間超音波を照射して混合した。次にこの混合物を、赤外光帯域から紫外光領域に亘って透明なフッ化カルシウム基盤 (19 mm) にスピンコート (4000 rpm、20 秒) して薄膜を形成した。

この薄膜の三次の非線形光学定数<sup>(3)</sup> を、収束するガウシアンビームを試料に照射し、収束点近傍の光軸上で試料を走査した際の透過ガウシアンビームの変化から非線形屈折率を測定する Z-スキャン法 (非特許文献 4 参照) で測定した。最大値は、フォトンエネルギー 1.3 eV において、Re<sup>(3)</sup> = -7.8 × 10<sup>-9</sup> esu、及び、Im<sup>(3)</sup> = 2.8 × 10<sup>-9</sup> esu であった。この三次の非線形光学定数<sup>(3)</sup> の大きさは、従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>X]Y<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体の、Z-スキャン法による三次の非線形光学定数の測定値とほぼ同等な大きさである。

【0025】

次に、実施例 2 で作製した本発明の一次元モット絶縁体薄膜に光を照射して測定した吸収スペクトルと、従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶で測定した反射スペクトルを、Kramers-Kronig 変換して求めた吸収スペクトルを比較した。

図 2 は、本発明の一次元モット絶縁体薄膜と従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶の吸収スペクトルを比較した図であり、(a) は本発明の一次元モット絶縁体薄膜、(b) は従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶の吸収スペクトルを示し、横軸はフォトンエネルギー、縦軸は吸光度を示す。

図からわかるように、約 1.3 eV にある鋭い吸収ピークのエネルギー位置や形状を含めて (a) と (b) はよい一致を示しており、この結果から、本発明の一次元モット絶縁体薄膜は、従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶と同等の三次の非線形光学定数を有すると共に、散乱の少ない良質な光学薄膜であることが分かる。また、図からわかるように、本発明の一次元モット絶縁体薄膜は、1.5 μm 帯域で透明であることから、1.5 μm 帯域を使用する現在の光通信分野の全光型光デバイス用の薄膜材料として最適であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0026】

上記説明から理解されるように、本発明の一次元モット絶縁体は、三次の非線形光学定数が大きく、且つ、薄膜化できるので、例えば、光方向性結合器、吸収型 on-off 光スイッチングデバイス、光双安定デバイス、或いは、マッハツェンダー型光スイッチングデバイスに使用すれば、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本発明の一次元モット絶縁体の一次元鎖部分及び配位子部分を模式的示す図である。

【図 2】本発明の一次元モット絶縁体薄膜と従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶の吸収スペクトルを比較する図であり、(a) は本発明の一次元モット絶縁体薄膜、(b) は従来の [Ni(chxn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> からなる一次元モット絶縁体単結晶の吸収スペクトルを示し、横軸はフォトンエネルギー、縦軸は

10

20

30

40

50



吸光度を示す。

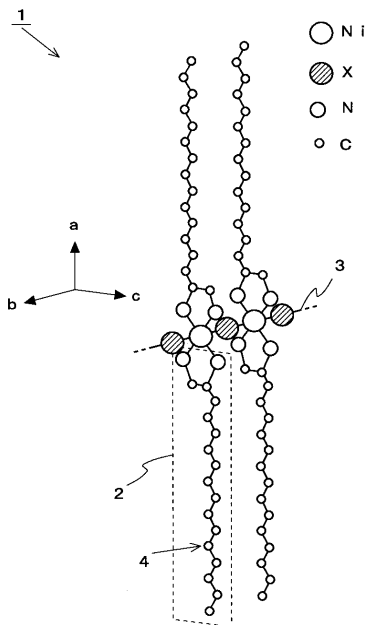
【図3】従来のハロゲン架橋  $[Ni(chxn)_2 X] Y_2$  (ただし、 $chxn$ はシクロヘキサジアミン、 $X$ はハロゲン化物イオン、及び、 $Y$ はハロゲン化物イオン又は硝酸イオン) 一次元モット絶縁体の構造を示す図である。

【符号の説明】

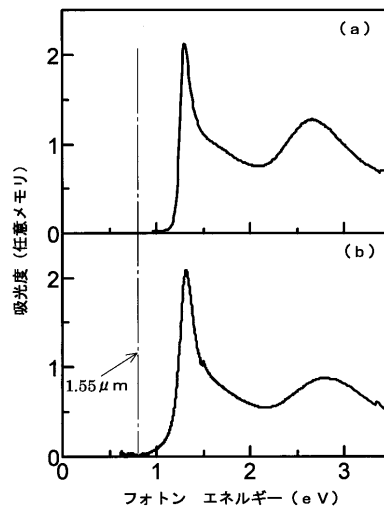
【0028】

- 1 一次元モット絶縁体
- 2 ジアミノアルカンからなる配位子
- 3 一次元鎖
- 4 アルキル鎖

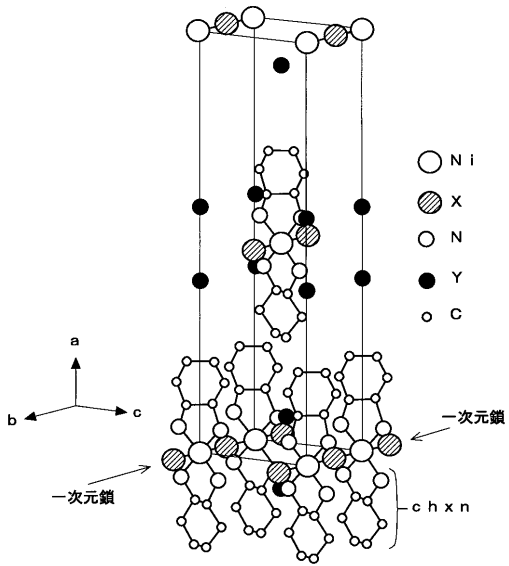
【図1】



【図2】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 田尾 祥一

千葉県流山市東深井 2 7 6 - 3 - 1 0 3

(72)発明者 宮越 達三

千葉県柏市西原 6 - 1 7 - 2 1 - A 2 0 2

(72)発明者 高石 慎也

宮城県仙台市太白区八木山東 2 - 1 7 - 2 8 - 4 0 1

Fターム(参考) 2K002 AA02 AB09 AB28 BA01 CA06 HA22