

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05122

研究課題名(和文) 強相関電子系の相転移近傍における特異な光励起状態に関する研究

研究課題名(英文) Study of anomalous photo-excited states near phase transitions in strongly correlated electron systems

研究代表者

三野 弘文 (Mino, Hirofumi)

千葉大学・国際教養学部・准教授

研究者番号：40323430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：光励起による電子状態の変化を光学遷移スペクトル変化として捉えるマルチチャンネル差分積分分光システムを構築した。光励起強度及び偏光変調を伴い、温度1.5K～室温、最大7Tの磁場印加下で、300nm～900nmの波長領域での計測を実現した。磁性半導体量子井戸では、ヘビーホール及びライトホール励起子遷移の明瞭なゼーマン分裂を観測し、鉛ハライド系ペロブスカイト単結晶では微細な高次励起子遷移の観測に成功した。更に、有機 Mott 絶縁体 (BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶では、反強磁性転移が生じる温度近傍において光励起状態が引き起こす広波長域の反射スペクトル変化と光励起状態の空間拡がりを捉えた。

研究成果の概要(英文)：To observe the changes in electronic states induced by photo-excitation, we have developed a multichannel differential integration spectroscopy system. With photo-excitation intensity and polarization modulation, the measurements in the wavelength range from 300 nm to 900 nm were realized under magnetic field up to 7 T and at a temperature between 1.5 K to room temperature. The Zeeman splittings of the heavy-hole and light-hole exciton transitions in magnetic semiconductor quantum wells and higher order exciton transition with fine spectrum structure in lead halide perovskite single crystals were clearly observed. Furthermore, in the organic Mott insulator (BEDT - TTF) (TCNQ) crystal, the reflection spectrum change in the wide wavelength region caused by photo-excited states, which show spatial expansion, was obtained near the antiferromagnetic transition temperature.

研究分野：半導体光物性

キーワード：光励起状態 スペクトル計測 磁気分光 強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系は温度や圧力の変化で、金属 - 絶縁体、反強磁性、超伝導転移等、様々な相転移を示す。光励起に関する研究では光照射による絶縁体 - 金属相転移の研究が注目されており、可視 - テラヘルツ領域の超高速フェムト秒分光測定によって、非常に高速で生じる金属相転移のメカニズムが明らかにされてきている。しかしながら、温度や圧力変化で生じる相転移近傍での光励起状態の研究については未解明な点も多い。申請者は、有機 Mott 絶縁体 (BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶で、反強磁性転移近傍において光励起状態のミリ秒にも及ぶ劇的な寿命の増大[]、光電流が急激に抑制される現象[]など捉えた。光励起状態がミリ秒以上持続する系では、弱い CW レーザーでも光励起された電子が蓄積されることで、新奇な準安定相が形成される可能性がある。そのような光励起状態や新たな電子相の形成は光学遷移スペクトル変化にも影響を及ぼすことが予想される。また逆に、光学遷移スペクトルの変化を調べることで、光励起状態の詳細、その生成緩和メカニズムや、重要な役割を示す有機分子内外の電子遷移、新たな電子相の有無、有効温度の増大による影響などを明らかにすることができる。光励起下でのスペクトル変化の測定には強度・偏光変調を伴わせ、発光や散乱の影響を除く高感度な計測システムの開発が不可欠であり、その性能評価においては半導体結晶や半導体量子井戸における計測なども合わせて行うことが重要であると考えた。

2. 研究の目的

強相関電子系を有する (BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶を対象とした光物性研究により、一次元伝導を示す(TCNQ)層の反強磁性転移温度(T_N)近傍において3ミリ秒にも達する長寿命な光励起状態を観測し[]、また、二次元伝導を示す(BEDT-TTF)層の T_N 近傍で光電流が急激に抑制される[]ことを明らかにした。以上の結果は、強相関電子系における相転移近傍で特異な光励起状態が形成される可能性を示唆する。光励起状態の詳細については、光励起によって引き起こされる光学スペクトル変化の観測と定量評価が重要になる。そこで、マルチチャンネル差分積算分光システムを開発し、その性能評価を行った上で、極低温、磁場下における光学スペクトル変化の測定から特異な光励起状態について明らかにすること、また新奇な準安定電子相の存在の有無を調べる事を研究目的とした。更に、長寿命系ではスペクトル変化だけでなく実空間応答にも影響を及ぼすことが示唆されるので、顕微分光システムを用いた空間分解分光を行う事とした。

3. 研究の方法

レーザー光照射(光励起)によって引き起こされる強相関電子系の光学スペクトルの変化を広波長領域において温度・磁場変化の下、高感度計測できるマルチチャンネル差分積算分光システム(図1)を構築する事とした。このシステムでは、励起レーザー光と白色光の強度を時間変調し、光励起で誘起されるスペクトル変化を差分スペクトルの時間積算で極限までノイズを減らす。具体的には Delay Pulse 発生器によって試料に入射する白色光源、励起レーザーの強度もしくは偏光をそれぞれ図1中に示すようなタイミングをずらした矩形波で時間変調し、レーザー光と白色光の同時入射(の時間域)で入射して得られるスペクトルから、白色光入射のみ(の時間域)でのスペクトルと、レーザー光入射のみ(の時間域)でのスペクトルを引き算する(- -)ことで、レーザー光照射で誘起される正味のスペクトル変化を捉えることができる。 - - で得られたスペクトルを のスペクトルで割り算することで、変化率スペクトルを得ることも容易である。また、白色光源として ENERGETIQ 社製 LDLS 白色光源(Laser-Driven Light Source)を導入する事で、光源強度の安定だけでなく、空間強度分布も直径 0.1 mm まで絞って試料に照射する事とした。対象としている相転移現象は磁性転移であることから、温度変化だけでなく磁場印加も行い、特に、磁性転移ではスピン分極の有無を右回り、左回り円偏光に対する応答の差として計測することが重要であるので、強度のみでなく、偏光についても変調計測可能なシステムとした。

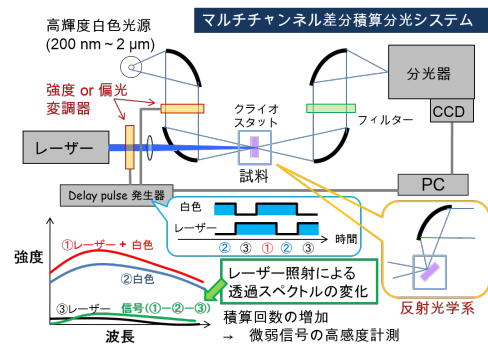


図1 マルチチャンネル差分積算分光システム

4. 研究成果

光励起によって引き起こされる強相関電子系の光学スペクトルの変化を広波長領域(300 ~ 900 nm)において、温度(1.5 K ~ 室温)、磁場(最大 7 T)変化の下、高感度計測できるマルチチャンネル差分積算分光システムを構築した。分光器、CCD、LCVR(液晶可変リターダ)を LabVIEW 制御するプログラムを作製し、LCVR の印加電圧を変化させ、右回り偏光と左回り偏光の差を差分スペクトル測定として検出できることを、磁性半導体量子井戸、ハロゲン鉛ペロブスカイト半導体

結晶などを使用した実験により示した。光励起強度変調計測は、ND フィルターや、ON・OFF の自動制御可能な光学シャッターなどを用いて実現させ、 β -(BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶において測定を行った。

図 2 に CdTe/CdMnTe 磁性半導体量子井戸を対象に、広帯域で円偏光度スペクトルの磁場変化 (ファラデー配置) を計測した結果を示す。700 ~ 750 nm の領域では、障壁層の CdMnTe 層における巨大ゼーマン分裂が明瞭にみられている。一方、CdTe 井戸層では挿入図に示すような、微細なライトホール・ヘビーホール励起子遷移も明確に捉えられた。別途時間分解 Kerr 回転計測の結果も合わせて、両励起子遷移エネルギーの磁場変化から、図 3 に示す伝導帯電子、価電子帯ライトホールのゼーマン分裂を定量評価した。バルク結晶では、理論値として後者は前者の 4/3 倍になる事が分かっているが、本測定結果では、7/4 倍と大きな値を示した。この結果はライトホールに対する Mn スピンの影響が電子に比べて大きいことを示唆する。温度・井戸幅・Mn ドープ量の変化に対する系統的な実験により、ライトホールに対する Mn スピンの影響が大きくなるメカニズムの解明が望まれる。

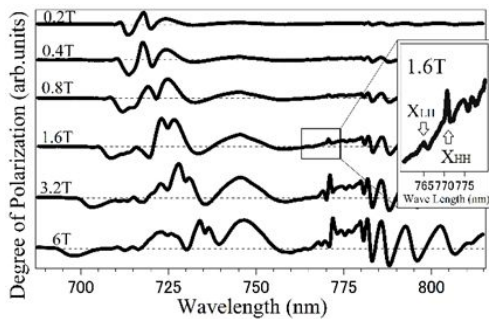


図 2 磁性半導体量子井戸における円偏光度反射スペクトルの磁場変化

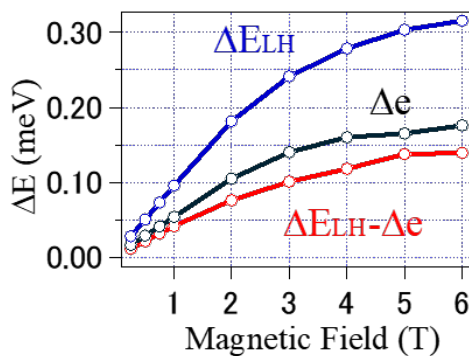


図 3 磁性半導体量子井戸におけるライトホール及び電子のゼーマン分裂の磁場変化

図 4 に鉛ハライド系ペロブスカイト半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ の極低温 (1.5 K) 下における円偏光度スペクトルの磁場変化を示す。1s 励起子による遷移が 2.254 eV に見られているが、その高エネルギー側に微細なスペクトル構造を有する 2s、3s の高次励起子遷移を明瞭

に観測することに成功した。この結果は同結晶で初めて 3s 励起子遷移を捉えたものであり、反磁性シフトなどの結果なども含めて、励起子がシンプルなワニス励起子遷移として扱えること、励起子束縛エネルギーが 13.5 eV となる事を明らかにした。

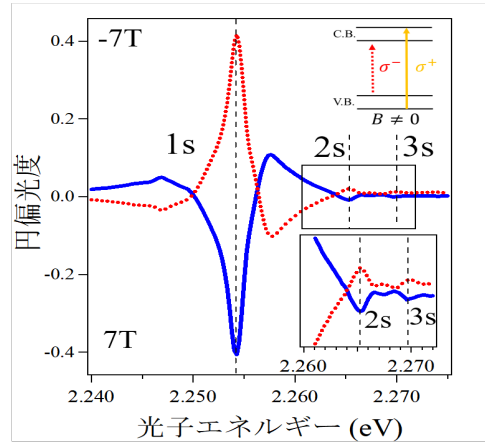


図 4 ハロゲン鉛ペロブスカイト単結晶における ± 7 T 印加下での円偏光度反射スペクトル

図 5 に β -(BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶を対象に、2つの CW レーザー (半導体レーザー 532 nm (ポンプ光) He-Ne レーザー 632 nm (プローブ光)) を使用したポンプ・プローブ測定の結果を示す。ポンプ光が弱励起の場合と、強励起の場合の結果を示すが、共に TCNQ 層が反強磁性転移を示す 3.5 K に近づくにつれ、信号が急激に大きくなる結果を得た。この結果は、研究背景でも述べた T_N 近傍での光励起状態の長寿命化によって説明がつく。

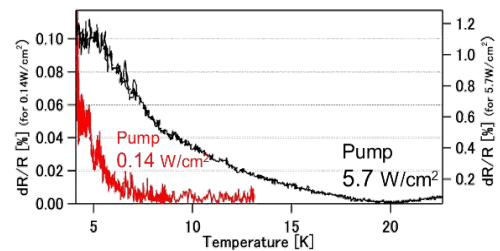


図 5 β -(BEDT-TTF)(TCNQ) 結晶におけるポンプ・プローブ信号の温度変化

つまり、尖頭値の低い CW レーザー励起でも、蓄積効果によって光励起状態の高密度化が生じた結果として、プローブ光の反射強度に強く影響が現れ、ポンプ・プローブ信号が得られたと解釈される。更に、励起強度を上昇させることで、信号が検出される温度領域が高温領域に広がる結果は、寿命が短くなる高温側でも、生成される光励起状態の数が増大することによるものと考えられる。プローブ光として単色レーザーでなく、白色光源を用いてポンプ・プローブ測定 (光励起下でのマルチチャンネル差分積分分光) を行った結果が図 6 である。反射率変化スペクトルの温度

変化が示されているが、3.5 K に近い 4.8 K で最大の信号強度が得られている。また、470 nm、520 nm、570 nm 近傍でピークを示す信号が明確に示されており、温度上昇でそれらの信号が系統的に減少することが明らかになった。また、 T_N より低温でも信号が得られること、そして信号スペクトル形状が異なる事を明らかにした。この結果は、反強磁性転移の境界において光励起状態や光学遷移に違いが生じる事を示す。

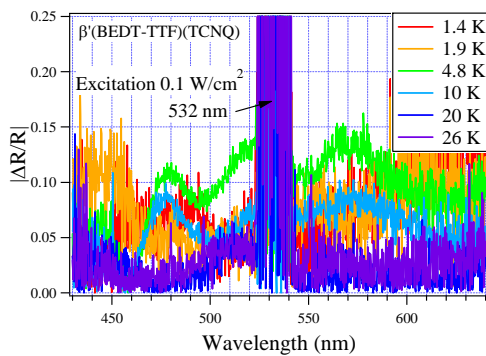


図 6 (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における光励起下での反射率変化スペクトルの温度変化 (532 nm 付近の発散はノッチフィルターを用いたレーザー光カットの影響による)

光励起状態がミリ秒以上持続するような長寿命系では光学遷移の実空間応答にも影響が現れると予想される。そこで、図 7 に示す空間分解ポンプ・プローブ測定システムを

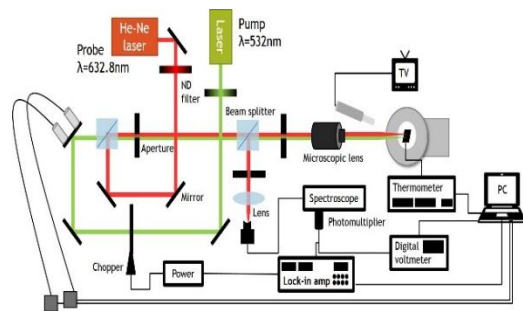


図 7 空間分解ポンプ・プローブ測定システム

構築し、光励起状態の空間応答について調べた。(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶表面上でポンプ光のスポット (直径 10 μm) をプローブ光のスポット (直径 10 μm) 近傍で 1 ステップ 2 μm で、20×20 ポイント走査し、プローブ反射光の強度変化測定を 4.3~295 K の温度範囲で行った。プローブ光には 633 nm の He-Ne CW レーザー (励起密度 96.8 W/cm²)、ポンプ光には 532nm の半導体 CW レーザー (励起密度は 127 W/cm²) を使用し、ポンプ光はチョッパーにより 138 Hz で強度変調をかけ、ポンプ光照射によって引き起こされるプローブ反射光の強度変調成分を検出した。プローブ反射光は分光器で分光し、光電子増倍管を用いてロックイン検出を行った。結果は、

図 8 の二次元マップに示すように、温度の上昇に伴って反射信号強度の増大が見られた。空間応答についても調べるため、y 軸方向に沿って信号を積算し、x 軸方向に対する信号強度の空間分布を図 9 に示すように各温度でプロットし、信号の積算強度と空間分布 (半値幅) を温度に対してプロットした結果が図 10 になる。ポンプ・プローブ信号が温度上昇で増加する結果は図 5 で示した TCNQ 層の反強磁性転移温度近傍で信号強度が増大する振舞いと、異なる結果である。この要因として、スポットサイズを小さくし、励起密度を 2 桁上げたことが考えられる。信号強度は 330 K の金属転移に近づくに従い系統的に増大することから、ここで見られている結果は光誘起絶縁体 金属相転移に関連するものと考えられる。一方で、低温において信号の空間分布が増大した結果に関しては、反強磁性転移近傍において光励起状態の空間拡がりが生じている事を示唆する。

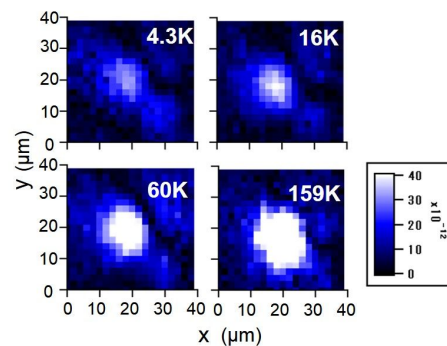


図 8 (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における光励起状態の空間マッピングの温度変化

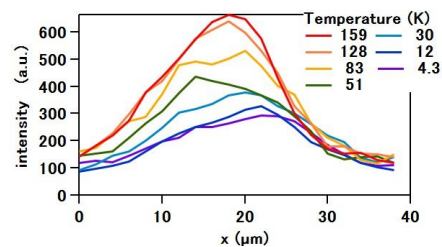


図 9 (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における空間分解ポンプ・プローブ積算信号の温度変化

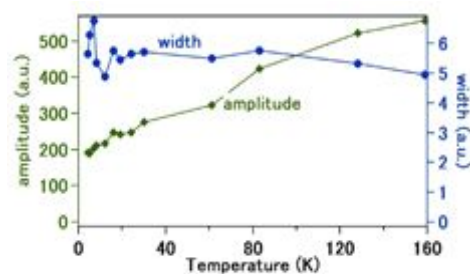


図 10 (BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における空間分解信号の強度及び半値幅の温度変化

以上の研究成果は現在雑誌論文に投稿中、

もしくは項目5で示した学会発表において報告した。

<引用文献>

得田志保、三野弘文、酒井正俊、第23回光物性研究会論文集 p261-264(2012).
T. Ginoza, H. Mino et al., Phys. Stat. sol. (b)251, 1248-1251 (2014).

5. 主な発表論文等

[学会発表](計 8件)

河原拓也、保屋野瑞希、山田泰裕、音賢一、金光義彦、三野弘文、ペロブスカイト半導体 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単結晶における高次励起子遷移と励起子パラメータの導出、第28回光物性研究会、2017年12月8、9日、京都大学宇治キャンパス(京都府・宇治市)

三野弘文、河原拓也、保屋野瑞希、山田泰裕、音賢一、金光義彦、鉛ハライド系ペロブスカイト単結晶の励起子磁気分光、強磁場研究会2017「強磁場コラボトリーが拓く未踏計測領域への挑戦と物質・材料科学の最先端」、2017年11月29、30日、物質・材料研究機構 千現地区(茨城県・つくば市)

M. Minami, A. Iida, M. Sakai, H. Mino, Spatial response and temperature dependence of photoexcited states in TCNQ^- -(BEDT-TTF)(TCNQ) crystal、JSAP Spring Meeting 2017、March 14~17、2017、PACIFICO YOKOHAMA(神奈川県・横浜市)

南円香、飯田亮、酒井正俊、三野弘文、 TCNQ^- -(BEDT-TTF)(TCNQ)結晶における反強磁性転移近傍での光励起状態の変化と空間応答、第27回光物性研究会、2016年12月2、3日、神戸大学六甲台地区キャンパス(兵庫県・神戸市)

河原拓也、飯田亮、三野弘文、変調ドーブ $\text{CdTe}/\text{CdMnTe}$ 量子井戸における光誘起スピンドYNAMIX、第27回光物性研究会、2016年12月2、3日、神戸大学六甲台地区キャンパス(兵庫県・神戸市)

上村翔太、土家琢磨、三野弘文、磁性半導体における励起子及び正孔スピンの g 因子の導出、第26回光物性研究会、2015年12月11、12日、神戸大学六甲台地区キャンパス(兵庫県・神戸市)

飯田亮、三野弘文、液晶可変リターダーを用いた広帯域における高感度偏光スペクトル計測システムの開発、第26回光物性研究会、2015年12月11、12日、神戸大学六甲台地区キャンパス(兵庫県・神戸市)

S. Kamimura、G. Karczewski、T. Wojtowicz、J. Kossut、H. Mino、Two kinds of electron spin precessions induced by resonant excitation of excitons in $\text{CdTe}/\text{CdMnTe}$ QWs、21st International

Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems、July 26~31 2015、Sendai International Center、

6. 研究組織

(1)研究代表者

三野 弘文(MINO, Hirofumi)
千葉大学・国際教養学部・准教授
研究者番号：40323430

(3)連携研究者

酒井 正俊(SAKAI, Masatoshi)
千葉大学・工学研究院・准教授
研究者番号：60332219

加藤 徹也(KATO, Tetsuya)
千葉大学・教育学部・教授
研究者番号：00224519