

平成22年4月25日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19340092

研究課題名（和文） 強相関物質表面での光誘起相転移の光電子分光

研究課題名（英文） Photoemission study of photo-induced phase transitions at surfaces of strongly correlated electron systems

研究代表者

溝川貴司（MIZOKAWA TAKASHI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：90251397

研究成果の概要（和文）：

遷移金属化合物の磁性体や誘電体の表面において、可視光や紫外線によって誘起される電子状態の変化を光電子分光法によって研究した。特に、電子相関効果によって電子が複雑なスピン・電荷・軌道状態を持つマンガン酸化物において、可視光によって電子のスピン・軌道が大きく変化することを観測した。また、チタン酸化物の表面において紫外線で励起された電子の振る舞いを解明し、電子のスピン光制御の可能性を示した。

研究成果の概要（英文）： We have studied electronic structural changes induced by irradiation of visible and ultraviolet light at surfaces of magnetic or dielectric transition-metal compounds. In particular, we have observed spin and orbital change of electrons in strongly-correlated Mn oxides with complicated spin-charge-orbital orders. We have identified the new electronic states induced by ultraviolet irradiation at surfaces of Ti oxides and opened up new possibility of photo-control of electron spin.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 9,100,000 | 2,730,000 | 11,830,000 |
| 2008年度 | 4,100,000 | 1,230,000 | 5,330,000 |
| 2009年度 | 1,400,000 | 42,000 | 1,820,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 14,600,000 | 4,380,000 | 18,980,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関電子系、光誘起相転移、光電子分光、光メモリー、光スイッチ

1. 研究開始当初の背景

超伝導・強磁性・金属絶縁体転移などの多彩な物性を示す強相関物質での新規な電子状態の探索が精力的に進められているが、研究開始時までの背景として、研究代表者のグループでは光励起用レーザーを光電子分光

装置に付設して、予備的な研究を進めている段階にあった。この実験装置では、レーザー光が照射された固体表面について、静電半球型電子線エネルギー分析器による時間積分型光電子分光の測定を行い、ペロブスカイト型 CsAuBr₃ 表面において、室温で Au⁺+Au³⁺

→ 2Au^{2+} という永続的な光誘起原子価転移が起きることを報告した[Phys. Rev. B 72, 235105 (2005)]. また、スピネル型 CuIr_2S_4 において光照射によって永続的な電気抵抗の低下が起こることを発見した[Phys. Rev. Lett. 95, 246401 (2005)]. 研究開始当初は、これらの研究をさらに進展させて、より広く系統的に強相関物質表面での光誘起相転移を探索して、スピン・電荷・軌道の電子状態と格子振動そして光との相互作用が起こす物理現象を系統的に理解することが望まれている状況にあった。

2. 研究の目的

本研究では、遷移金属化合物や希薄磁性半導体などの強相関物質の表面を舞台として電子のスピン・電荷・軌道状態が光によって変化する様子を光電子分光によって観測することが第一の目的である。光電子分光は、固体表面の電子状態を観測する強力な実験手法であり、光によって誘起される電子のスピン・電荷・軌道状態の変化を高感度でプローブすることができる。そして、系統的な光電子分光測定によって、光励起で電子状態が劇的に変化する系を広く探索し、光記録材料や光スイッチの開発に寄与することを最終的な目的とする。光記録には光に対する応答が永続的な系が必要であり、一方、光スイッチには、光に対する応答が高速に立ち上がる系が必要である。光に対する応答が永続的な系の研究では、静電ポテンシャルを利用する通常の電子線エネルギー分析器による時間積分型光電子分光を用いて系統的な研究を行う。高速の光応答については、飛行時間型エネルギー分析器を利用する時間分解型光電子分光を開発し、強相関物質表面で光によって誘起される電子状態変化のダイナミクスについて研究を進める。

3. 研究の方法

光に対する応答が永続的な強相関電子系

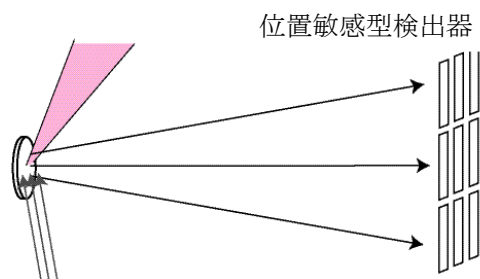


図1：レーザー励起による飛行時間型光電子分光装置の模式図

の研究においては、静電ポテンシャルを利用する通常の電子線エネルギー分析器による時間積分型光電子分光を用いて系統的な研

究を展開する。高速の光応答については、飛行時間型エネルギー分析器を利用する時間分解型光電子分光を建設し(図1)、強相関物質表面で光によって誘起される電子状態変化のダイナミクスについて研究を進める。

4. 研究成果

永続的な光誘起相転移を示す系については、強磁性金属状態と電荷・軌道秩序による反強磁性絶縁体状態が競合するペロブスカイト型マンガン酸化物において、可視光照射による絶縁体から金属への転移および金属から絶縁体への転移を光電子分光によって観測することに成功した。光照射によって、電荷軌道秩序が破壊されて金属へと転移する過程と電荷軌道秩序が形成されて絶縁体へと転移する過程の両者が可能であることを示したことは、光誘起相転移の基礎研究においてインパクトのある研究成果である。さらに、 SrTiO_3 および $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ の表面において、バンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ紫外線照射によって誘起されるキャリアの性質を光電子分光によって解明した。 SrTiO_3 では紫外線によって励起されたキャリアがバンドギャップ中に束縛状態として観測されることを示し、 $\text{Ti}3d$ バンドの軌道縮退を考慮したモデルによって実験結果を解釈できることを提案した。この成果は、誘電体において光励起されたキャリアを利用する光スイッチ開発の基礎となる可能性がある。一方、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ では表面に形成された空乏層に光誘起キャリアが流れ込んで表面層での強磁性状態を形成することを実験的に証明し、光励起キャリアによるスピントロニクスの実現の可能性を示した。

過渡的な光誘起相転移の研究に関しては、Nd:YAG レーザーの第5高調波を利用した光電子分光装置を建設し、観測を開始することに成功した。 SrTiO_3 の表面では、酸素中で結晶をアニールする際の酸素分圧を制御することによって、光キャリアの寿命を短くすることが可能である。この高速で緩和する光キャリアの観測を行ったが、フェルミ準位付近に光キャリアによるピークを観測することはできず、当装置の時間分解能(10nsec)よりもさらに高速で緩和してしまっていると結論した。

永続的な光誘起相転移に関しては十分な研究成果が得られたが、過渡的な光誘起相転移については応用が期待できる相転移を発見することはできなかった。原因のひとつは、10nsec 程度の時間スケールで緩和する相転移現象を持つ強相関電子系は稀であることが考えられる。今後は、実験装置の時間分解能をさらに向上させる必要があることが確

認められた。永続的な光誘起相転移に関しては、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ の表面での光誘起強磁性転移は室温で制御することが可能であり（図2）、今後、実用化に向けた研究が活発になると予想される。当研究課題での成果は、この実用化に向けた研究の基礎になると期待される。

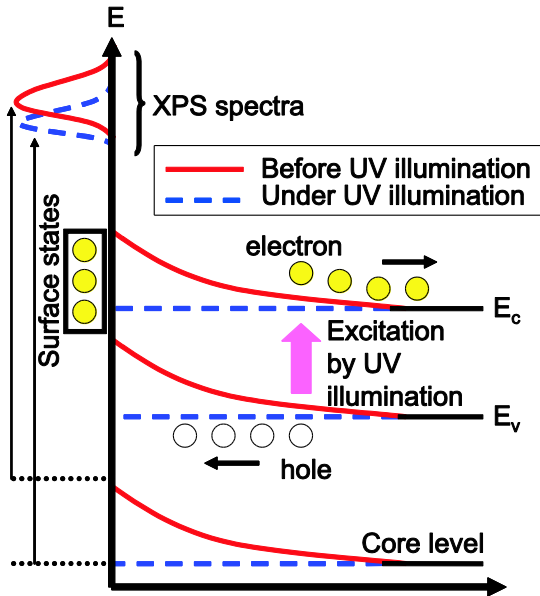


図2： $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ の表面での光励起によるキャリア注入の模式図

以上の遷移金属酸化物に関する成果に加えて、Ni や Fe を含むカルコゲナイドやプニクタイトの表面において、熱的に励起された電子ホール対（励起子）のボーズ・アインシュタイン凝縮（BEC）の観測などに成功し、その結果の一部は *Physical Review Letters* に発表されて注目を集めている。分極率の大きな陰イオンを持つ遷移金属化合物では、種々の相転移を励起子の BEC あるいは BCS 転移と解釈することが可能であり、この解釈に基づいて新しいタイプの強相関電子系の光相制御を提案して、強相関電子系の分野においてインパクトを与えつつある。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 18 件）

- ① Y. Morita, T. Sudayama, K. Takubo, H. Shiraki, T. Saito, Y. Shimakawa, T. Mizokawa, Valence fluctuations and correlated metallic states in A-site ordered perovskite oxides $\text{ACu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ (A=Na, Ca, and Y), *Physical Review B*, 査読有, Vol. 81, 2010, 掲載決定.

- ② T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, R. Morinaga, T. J. Sato, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, T. Mizokawa, Band structure of the heavily-electron-doped FeAs-based $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ superconductor suppresses antiferromagnetic correlations, *Physical Review Letters*, 査読有, Vol. 105, 2010, 掲載決定.
- ③ T. Mizokawa, N. Takaiwa, Y. Fujiwara, T. Iida, K. Takubo, J.-Y. Son, T. Ishikawa, M. Itoh, M. Takesada, Photo-Induced In-Gap States in SrTiO_3 Probed by Photoemission Spectroscopy under Ultraviolet Illumination, *Journal of Physical Society of Japan*, 査読有, Vol. 79, 2010, 044703.
- ④ N. Yamashita, T. Sudayama, T. Mizokawa, Y. Yamada, T. Fukumura, M. Kawasaki, Interplay between magnetic impurities and photoinduced carriers in surface depletion layer of anatase $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{2-\delta}$ thin film probed by x-ray photoemission spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 96, 2010, 021907.
- ⑤ T. Mizokawa, Y. Morita, T. Sudayama, K. Takubo, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, Y. Shimakawa, Metallic versus insulating behavior in the A-site ordered perovskite oxides $\text{ACu}_3\text{Co}_4\text{O}_{12}$ (A=Ca and Y) controlled by Mott and Zhang-Rice physics, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 80, 2009, 125105.
- ⑥ T. Sudayama, Y. Wakisaka, K. Takubo, T. Mizokawa, W. Kobayashi, I. Terasaki, S. Tanaka, Y. Maeno, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, Bulk-sensitive photoemission study of $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ (A=Ca, Na, and La) with heavy-fermion behavior, *Physical Review B*, 査読有, Vol. 80, 2009, 075113.
- ⑦ Y. Wakisaka, T. Sudayama, K. Takubo, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, Excitonic Insulator State in Ta_2NiSe_5 Probed by Photoemission Spectroscopy, *Physical Review Letters*, 査読有, Vol. 103, 2009, 026402.
- ⑧ K. Ikeda, Y. Wakisaka, S. Hirata, K. Takubo, T. Mizokawa, A Neck-Collapsing-Type Lifshitz Transition Induced by Orbital Symmetry Breaking in Lightly Hole Doped t_{2g} Bands, *Journal of Physical Society of Japan*,

- 査読有, Vol. 78, 2009, 063707.
- ⑨ K. Takubo, T. Mizokawa, Y. Nambu, S. Nakatsuji, Electronic structure study of triangular lattices in FeGa_2S_4 , $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, and NiGa_2S_4 : Photoemission spectroscopy and Hartree-Fock calculations, Physical Review B, 査読有, Vol. 79, 2009, 134422.
- ⑩ K. Takubo, T. Mizokawa, N. Matsumoto, S. Nagata, In-gap state and effect of light illumination in CuIr_2S_4 probed by photoemission spectroscopy, Physical Review B, 査読有, Vol. 78, 2008, 245117.
- ⑪ Y. Wakisaka, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Suzuki, Y. Miyazaki, T. Kajitani, Electronic structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ studied by photoemission spectroscopy: Phase separation and charge localization, Physical Review B, 査読有, Vol. 78, 2008, 235107.
- ⑫ Y. Wakisaka, K. Takubo, T. Sudayama, J.-Y. Son, T. Mizokawa, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Sekiya, K. Fukuda, F. Ishikawa, Y. Yamada, Electronic Structure of Superconducting and Non-superconducting $\text{P}_{r2}\text{B}_{a4}\text{C}_{u7015-\delta}$ Revealed by Photo emission Spectroscopy, Journal of Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 77, 2008, 074710.
- ⑬ K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa, N. Takubo, K. Miyano, Observation of photoinduced phase transition in phase-separated $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y)_{0.45}\text{MnO}_3$ thin films via x-ray photoemission spectroscopy, Physical Review B, 査読有, Vol. 75, 2007, 052408.
- ⑭ K. Takubo, T. Mizokawa, J.-Y. Son, Y. Nambu, S. Nakatsuji, Y. Maeno, Unusual superexchange pathways in an NiS_2 triangular lattice with negative charge-transfer energy, Physical Review Letters, 査読有, Vol. 99, 2007, 037203.
- ⑮ K. Izumi, S. Miyazaki, S. Yoshida, T. Mizokawa, E. Hanamura, Optical properties of 3d transition-metal-doped MgAl_2O_4 spinels, Physical Review B, 査読有, Vol. 76, 2007, 075111.
- ⑯ K. Izumi, T. Mizokawa, E. Hanamura, Optical response and electronic structure of Zn-doped MgAl_2O_4 , Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 102, 2007, 053109.
- ⑰ J.-Y. Son, K. Takubo, D. Asakura, J. W. Quilty, T. Mizokawa, A. Nakamoto, N. Kojima, Photoemission Study of Temperature-Induced and Photoinduced Spin-State Transitions in Spin-Crossover Complex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$, Journal of Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 76, 2007, 084703.
- ⑱ N. Takubo, I. Onishi, K. Takubo, T. Mizokawa, K. Miyano, Photoinduced metal-to-insulator transition in a manganite thin film, Physical Review Letters, 査読有, Vol. 101, 2008, 177403.

[学会発表] (計 3 件)

- ① T. Mizokawa, T. Sudayama, Y. Wakisaka, Orbital induced spin-charge modulation and pseudogap formation in the high- T_c superconductors, 9th international conference on Materials and Magnetism of superconductivity, September 8, 2009, Tokyo, Japan. Proceedings: Physica C, 掲載決定.
- ② T. Mizokawa, K. Takubo, T. Sudayama, Y. Wakisaka, N. Takubo, K. Miyano, N. Matsumoto, S. Nagata, T. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, M. Ikeda, N. Kojima, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, Local Lattice Distortion and Photo-Induced Phase Transition in Transition-Metal Compounds with Orbital Degeneracy, International Conference on Quantum Phenomena in Complex Matter, July 27, 2008, Erice, Italy. Proceedings: J. Supercond. Nov. Magn. Vol. 22, 2009, 67.
- ③ T. Mizokawa, T. Sudayama, Y. Wakisaka, Electronic Structure of LaFeAsO : yz/zx orbital degeneracy and excitonic instability, International Symposium on Fe-Oxipnictide Superconductors, June 28, 2008, Tokyo, Japan. Proceedings: Journal of Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 77, Supplement C, 2008, 158-159,.

[その他]

ホームページ等

<http://mizokawa.k.u-tokyo.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

溝川貴司 (MIZOKAWA TAKASHI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号: 90251397