

平成 21 年 5 月 23 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19740176

研究課題名 (和文) 強相関電子系における光誘起相転移の初期ダイナミクスの解明

研究課題名 (英文) Clarification of the initial dynamics of photoinduced phase transition in strongly correlated electron systems

研究代表者

松崎 弘幸 (MATSUZAKI HIROYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：80422400

研究成果の概要：

光照射によって、物質の電子構造や巨視的物性が変化する現象は、光誘起相転移と呼ばれ、強相関電子系を中心に活発な研究が行われている。本研究では、強相関電子系における光誘起相転移の本質を理解するために、30 フェムト秒クラスの高い時間分解能を有するポンプ-プローブ分光測定系を構築し、光誘起相転移の初期ダイナミクスを明らかにすることに目的とする。上記の測定システムを、典型的な強相関電子系物質であるペロフスカイト型マンガン酸化物に適用し、光誘起電荷・軌道秩序相融解の初期過程を詳細に調べた。その結果、電子相関の効果によって、時間分解能(30 fs)以内に、瞬時に秩序相が融解し、これに引き続いて、複数の酸素原子由来のコヒーレント振動が発生することを見出した。特に、軌道秩序の安定化に重要なヤーンテラーモードに由来するコヒーレント振動が、相融解の初期過程で顕著に観測されることを明らかにした。これらは、秩序相の安定化に、隣接サイト間のクーロン反発と軌道秩序が重要な役割を演じていることを示す重要な結果である。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 1,700,000 | 0 | 1,700,000 |
| 2008年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,600,000 | 270,000 | 2,870,000 |

研究分野：固体光物性

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅰ

キーワード：光物性, 光誘起相転移, 強相関電子系, 時間分解ポンプ・プローブ分光法

1. 研究開始当初の背景

光照射によって、物質の電子構造や巨視的な物性が変化する現象は、光誘起相転移と呼ばれ、最近、精力的な研究が行われるようになってきた。特に、電荷、スピン、格子などの複数の自由度が複雑に絡み合う強相関電子系では、光照射によって生じる

電子励起や光キャリアが、強い電子(スピン)間相互作用や電子格子相互作用を通じて、周囲の電子・スピン・格子系の巨大かつ超高速の変化を引き起こすことが予想され、様々な光誘起相転移の発現が期待される。このような観点から、ここ数年の間、わが国を中心にして、フェムト秒時間分解

ポンププローブ分光法を用いた強相関電子系における光誘起相転移の探索(電子相制御の試み)が活発に行われてきた。実際に、遷移金属酸化物や遷移金属錯体において、強磁性秩序融解(Ogasawara et al.PRB(2003))、電荷密度波 モット絶縁体転移(Matsuzaki et al.JPSJ(2006))、光誘起絶縁体 金属転移(Iwai et al.PRL(2003))、また有機錯体においては、光誘起中性イオン性転移(Okamoto et al.PRB(2004))、光誘起スピンパイエルス相融解(Matsuzaki et al.PRL(2003))などの特徴的な光誘起相転移がサブピコ秒の時間領域で生じることが見出されている。このような光誘起相転移の物理的機構を明らかにするには、“電荷、スピン、格子の各自由度が、光照射直後からどのように変化していくか”、そのダイナミクスを反射(あるいは吸収)スペクトルの時間変化を通して正確に検出する必要がある。しかしながら、強相関電子系の光誘起相転移におけるこれらの自由度の時間変化は、100 フェムト秒程度かそれ以下と極めて高速であり、各自由度のダイナミクスの検出には、これまで適用されてきた汎用の時間分解能 200 フェムト秒クラスのポンププローブ分光測定では不十分であることがわかってきている。このような理由から、強相関電子系の光誘起相転移の物理的機構は、未だ十分に明らかにされていないのが現状であった。

2. 研究の目的

本研究では、上記の問題点を解決するために、より高い時間分解能を有するポンププローブ分光測定系を構築する。レーザーのパルス幅は 20 フェムト秒に設定し、時間分解能 30 フェムト秒を実現する。20 フェムト秒は、スペクトロスコープを可能とする最小の時間スケールであると同時に、これまで実時間観測が困難であった有機半導体における電子移動や遷移金属酸化物における金属-酸素原子間の伸縮振動の時間スケールより短いため、それらのダイナミクスの詳細を検出できるものと期待される。本研究では、30 フェムト秒のポンププローブ分光を典型的な強相関電子系の光誘起相転移に適用し、電荷、スピン、格子の各自由度のダイナミクスをスペクトル上、および、時間軸上で切り分けて検出する。その結果をもとに、光誘起相転移の初期過程のダイナミクスの全体像を明らかにするとともに、光照射による微視的な状態変化が、巨視的な相変化にいたる物理的機構を解明することを目的とする。具体的には、

以下の三項目に焦点を当て、研究を行うこととした。

- (1) マンガン酸化物、銅酸化物における光誘起絶縁体 金属転移
- (2) チタン酸化物-遷移金属酸化物ヘテロ構造における光誘起電荷注入
- (3) 有機電荷移動錯体における光誘起スピンパイエルス相融解

3. 研究の方法

上記に述べた研究目的を達成する上で不可欠なポンプ・プローブ分光測定システムを以下に示す指針で構築することを目指した。

既存のチタンサファイアレーザー再生増幅システムおよび非同軸オプティカルパラメトリックアンプを用いた 30 フェムト秒ポンププローブ分光測定システムでは、室温下で可視光領域(530~750nm)での過渡反射(または吸収)スペクトル測定が可能である。ナローギャップの有機半導体、また紫外域にバンドギャップを有するチタン酸化物と強相関酸化物からなる酸化物ヘテロ構造など、広範な物質系について適用可能にするために、1.7 μm (0.7 eV) から 300 nm (4.1 eV) の範囲で、反射(透過)配置でポンププローブ分光が可能なシステムを構築する。また、このエネルギー領域でクライオスタット中での低温測定(4~300K)、各種偏光測定等を高い時間分解能で実現するために、広いエネルギー領域でチャップの精密制御を可能とする光学系を整備する。

上記の性能を示すポンププローブ分光測定システムを、典型的な強相関電子物質である遷移金属酸化物や有機電荷移動錯体等に適用し、研究を進めた。

4. 研究成果

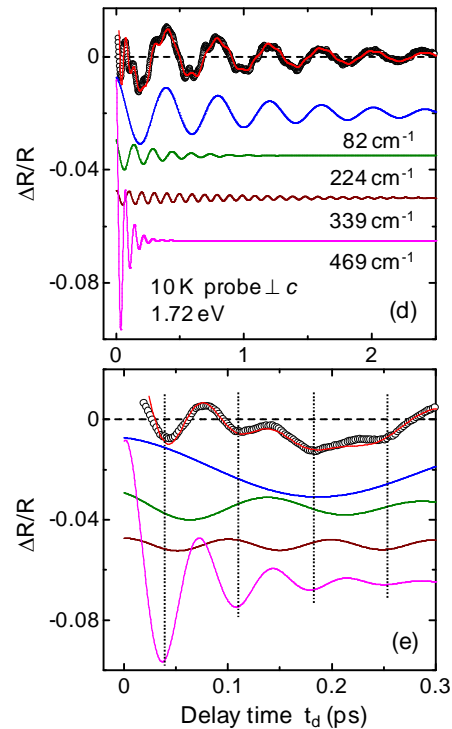
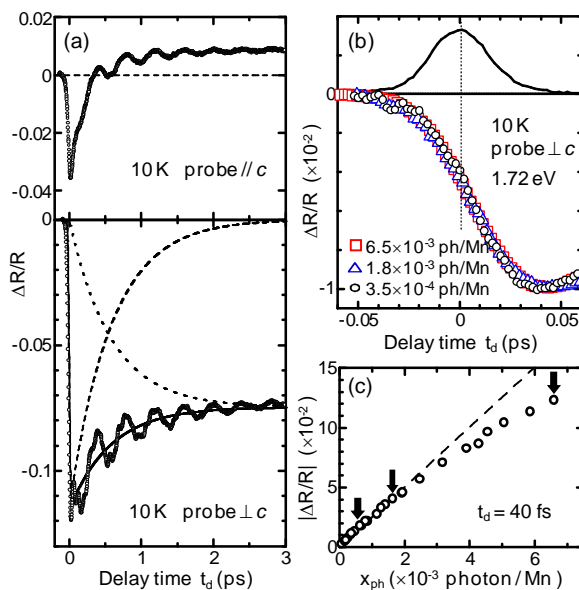
- (1) 時間分解能 30 フェムト秒のポンププローブ測定法の確立

時間幅 20 フェムト秒の超短パルスレーザー(チタンサファイアレーザー再生増幅器励起の非同軸オプティカルパラメトリックアンプ)を用いた過渡反射・吸収測定システムの構築、整備した。可視から近赤外域までの広帯域の測定、クライオスタットを用いた低温測定、各種偏光測定を、約 30 フェムト秒の時間分解能で行うことが可能となった。また、時間原点を高精度で決定する手法も同時に確立した。測定可能な反射率(透過率)変化は 2×10^{-4} であり、このクラスの時間分解能での感度としては世界最高水準のものであると考えられる。

上記の分光測定系を用いて、本研究期間 2 年間で得られた代表的な成果は以下の通りである。

(2) ペロフスカイト型マンガン酸化物 $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ における光誘起電荷・軌道秩序相融解過程の初期ダイナミクスの解明

$\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の光誘起電荷・軌道秩序融解のダイナミクスを上記時間分解能 30 フェムト秒ポンププローブ分光を用いて、詳細に調べた。図(a)に電荷・軌道秩序相にある 10 K (電荷・軌道秩序転移温度: 250 K) における、1.72 eV での光誘起反射率変化 ($\Delta R/R$) の時間変化を示す。この光子エネルギーでの反射率変化は、光誘起電荷・軌道秩序融解を良く反映するものである。時間原点付近を拡大して示したものを図(b)に示した。解析の結果、光照射後、時間分解能 30 フェムト秒以内に電荷秩序が融解することが明らかとなった。また、図(c)に示す $R/R(t_d=40 \text{ fs})$ の励起密度依存性から、融解の効率が一光子あたり約 140 マンガンサイトであり、極めて大きいことがわかった。この結果から、電荷秩序は主として電子相関効果によって安定化しており、光照射によってその高速・高効率の融解が可能であることが実証された。さらに、図(a)から分かるように、この電荷秩序の融解に引き続き、酸素の変位の解放に対応すると考えられる複数のコヒーレント振動が観測される。図(d)および(e)は、 $\Delta R/R$ からバックグラウンド成分を取り除いた振動成分に対応するものであり、解析の結果、4つのモードからなり、その中でも、ヤーンテラーモードに対応するコヒーレント振動が他のモードに比べて極めて大きい振幅で生じることがわかった。以上の結果から、電荷秩序状態の安定化には、電子相関効果に加えて、軌道秩序も重要な役割を果たしていることが示された。



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 8 件)

”Ultrafast Photoinduced Formation of Metallic State in a Perovskite-type Manganite with Short Range Charge and Orbital Order”
Y. Okimoto, H. Matsuzaki, Y. Tomioka, I. Kezsmarki, T. Ogasawara, M. Matsubara, H. Okamoto, and Y. Tokura,
Journal of the Physical Society of Japan, **76**, 043702-1 - 043702-4 (2007). (査読有)

”Ultrafast photoinduced melting of spin-Peierls phase in the organic charge-transfer compounds alkali-tetracyanoquinodimethane”,
K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto,
Physical Review B, **76**, 085106-1 - 086106-12 (2007). (査読有)

”Ultrafast Optical Switching by Using Nanocrystals of a Halogen-Bridged Nickel-Chain Compound Dispersed in an Optical Polymer”,
S. Tao, T. Miyagoe, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto,
Advanced Materials, **19**, 2707-2710 (2007). (査読有)

"Photoinduced Metallic State Mediated by Spin-Charge Separation in a One-Dimensional Organic Mott Insulator", H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, and T. Hasegawa, *Physical Review Letters*, **98**, 037401-1 - 037401-4 (2007). (査読有)

"Ultrafast Optical Responses in a One-Dimensional Mott Insulator of a Br-Bridged Ni Compound", T. Miyagoe, S. Tao, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 023711-1 - 023711-4 (2008). (査読有)

"Ultrafast Charge Dynamics in One-Dimensional Organic Mott Insulators", H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, *Journal of the Physical Society of Japan*, **77**, 113714-1 - 113714-4(2008). (査読有)

"Ultrafast photoinduced transitions in charge density wave, Mott insulator, and metallic phases of an iodine-bridged platinum compound", K. Kimura, H. Matsuzaki, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto, *Physical Review B*, **79**, 075116-1 - 075116-5 (2009). (査読有)

"Detecting charge and lattice dynamics in photoinduced charge-order melting in perovskite-type manganites using a 30-femtosecond time resolution", H. Matsuzaki, H. Uemura, M. Matsubara, T. Kimura, Y. Tokura, and H. Okamoto, *Physical Review B* (2009), in press. (査読有)

[学会発表](計 6件)

松崎 弘幸 他, 「ペロフスカイト型 Mn 酸化物における光誘起電荷・軌道秩序融解の超高速ダイナミクス」, 日本物理学会 2007 年 9 月 22 日, 北海道大学札幌キャンパス

松崎 弘幸 他, 「温度誘起電荷密度波 - モットハバード相転移を示す臭素架橋 Pd 錯体の光誘起相転移」, 日本物理学会 2008 年 3 月 24 日, 近畿大学東大阪キャンパス

松崎 弘幸 他, 「臭素架橋 Pd 錯体における光誘起モットハバード - 電荷密度波相転移とモットハバード - 金属相転移」,

日本物理学会 2008 年 9 月 21 日, 岩手大学上田キャンパス

松崎 弘幸 他, 「TiO₂-二次元銅酸化物へテロ接合における光キャリア注入」, 日本物理学会 2009 年 3 月 28 日, 立教大学

松崎 弘幸 他, 「Ultrafast Dynamics of Photoinduced Melting of Charge and Orbital Order in Perovskite Manganite Nd_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃」, 日本物理学会 2008 年 5 月 23 日, 秋葉原コンベンションホール

松崎 弘幸 他, 「Ultrafast dynamics of photoinduced melting of charge and orbital order in perovskite-type manganite」, 日本物理学会 2008 年 5 月 23 日, 秋葉原コンベンションホール

[産業財産権]
出願状況(計 1件)

名称: 光スイッチ用素子材料及びそれを用いる光スイッチ装置並びに光スイッチ方法

発明者: 岡本 博, 松崎 弘幸, 山下 正廣, 高石 慎也, 太田 康公

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 出願 2009-34662 号

出願年月日: 2009 年 2 月 17 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松崎 弘幸 (MATSUZAKI HIROYUKI)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・

助教

研究者番号: 80422400

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者