

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740229

研究課題名（和文） テラヘルツ光による電荷秩序と誘電性の研究

研究課題名（英文） Study on dielectric properties and charge ordering using terahertz spectroscopy

研究代表者

伊藤 弘毅 (HIROTAKI ITOH)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70565978

研究成果の概要（和文）：

層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 においてテラヘルツ分光測定を行い、電荷秩序(CO)がもたらす誘電性の解明と光制御の実現を行った。定常測定により、CO 転移温度より高温で光学伝導度の急激な上昇を観測した。また CO 相において、光励起後瞬時(1 ピコ秒未満)に CO の融解を伴う光誘起相転移現象を見出した。その光誘起相はドルーデ金属のものに類似したスペクトル形状を持ち、また異方的な緩和ダイナミクスを有することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Dielectric response and optical manipulation of charge ordering (CO) in LuFe_2O_4 were investigated by terahertz spectroscopy. Abrupt increase in optical conductivity was observed above the CO transition temperature. Photoabsorption observed immediately (1 ps) after the photoexcitation was attributed to the melting of the CO. The photoinduced phase was revealed to have Drude-like metallic state and anisotropic relaxation dynamics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性 I

キーワード：光物性、強相関電子系、光誘起相転移、電荷秩序、超高速現象、鉄酸化物

1. 研究開始当初の背景

光によって、物質を自由に制御できるか？このテーマへの挑戦は古くから続いてきた。しかし近年、物質開発・超短パルスレーザー技術が著しい発展を遂げ、強相関系物質の光制御の研究は新局面を迎えている[J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006)]。そのような中、巨大光応答を得るための鍵として注目されているのが、電荷秩序(CO)現象である。CO状態では電子が秩序だって局在しているが、この"電子の氷"が光照射により融解されると、系は金属状態への転移(絶縁体-金属転移)に代表される劇的な変化を示す。さらに CO は強誘

電相、反強磁性相などと共存・競合することが多いため、その光変調を通じて多彩な物性の光制御を実現する可能性も秘めている。また CO の光応答は、強い電子相関(Coulomb 斥力)によってしばしばピコ秒未満程度の超高速緩和を示し、このことが高速光スイッチなどの応用上の利点としても期待されている。このように、物質中の巨大かつ高速な光応答を実現する上で CO 状態の理解は必要不可欠なものである。しかしながら一方で、そういった短寿命相の物性評価は難しく、その電子状態には未だ不明な点が多く残されている。

2. 研究の目的

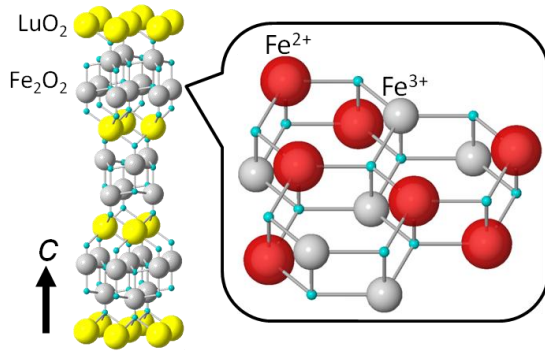


図 1 LuFe₂O₄における結晶構造と電荷秩序

このような背景において、CO 絶縁体 LuFe₂O₄ は注目すべき物質である。この物質は鉄原子層による積層構造を持っており、CO は 2 価及び 3 価の鉄原子で形成される (図 1)。その大きな特徴は、三角格子上の CO がもたらす幾何学的フラストレーションと、それに伴う大きな電荷揺らぎにある。このことによって生じる特異な(強)誘電性に興味を持たれ、既に低周波 (~ kHz 帯) 誘電率測定や理論計算などにより活発に研究されている。このような大きな電荷揺らぎは、光照射によって CO が高感度・高速に融解する巨大光応答の可能性を強く示唆している。

本研究では、LuFe₂O₄ において CO がもたらすテラヘルツ (THz) 帯誘電特性の解明と、その光制御の実現を目的とする。本研究に先立って申請者が行った研究において、近赤外光照射による CO の光融解の徴候は捉えられていた。しかしながらその電子状態に関しては、温度転移による熱的な CO 融解と同じなのか異なるのか、またそれがどのような過程を経て生成しどのように秩序が復元するのか、といった基本的かつ重要な疑問が未解決であった。

3. 研究の方法

CO の光融解のように、局在/非局在の狭間にある電荷ダイナミクスを捉えるためには、時間領域分光による THz 帯過渡分光測定的手法が必須となる。そのためにまず定常 THz 分光測定を行い、CO の温度転移に伴う THz 帯誘電特性の変化を調べた。その上で近赤外 (1.55 eV > 電荷移動エネルギー) 励起 - THz プロブ分光を行うことで、CO の光融解に伴う電荷ダイナミクスの解明に取り組んだ。これら先端光源を駆使した実験を行うにあたり、クライオスタット手前への顕微光学系の導入やリニアエンコーダによる時間遅延走査の高速化など測定系の改良を行い、高精度化を実現した。

LuFe₂O₄ は鉄原子層の積層構造を持った

め、電荷ダイナミクスは層内/層間で大きな異方性を持つ可能性が高い。THz 測定が可能な大きさ (~ 2 mm、厚み ~ 0.2 mm) で、かついずれの方向の偏光でも測定可能な単結晶試料を作製し、異方性の測定にも取り組んだ。

実験を進めることで、光励起による CO の融解、及び磁気転移の誘起に成功した。以下各々について伸べる。

4. 研究成果

(1) CO の光融解とそのダイナミクス

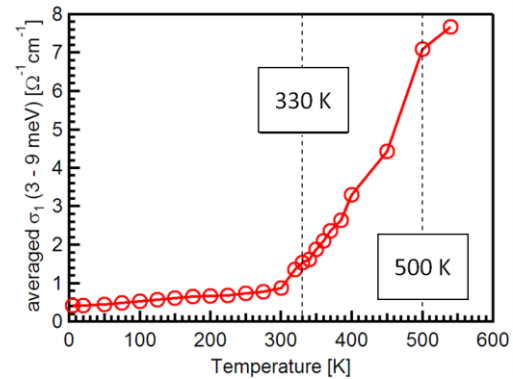


図 2 THz 帯光学伝導度の温度依存性

図 2 に層内方向の THz 帯光学伝導度 σ (3-9 meV の平均値) 温度依存性を示す。この物質では ~ 500 K で層内の CO、~ 330 K で層間の CO が形成されるが、図から明らかなように、~ 330 K の転移温度より高温で、つまり CO の(熱的な)融解に伴って σ は急激に増加した。即ち、電荷の局在/非局在化に伴う変化を THz 帯で敏感に検出できる事がわかった。

図 3a に 100 K (CO 相) と 350 K (> CO 転移温度) の定常吸収スペクトルを示し、その差分を図 3b 中に破線で示した。ここから、CO の熱的融解に伴ってフラットな吸収増加が生じることがわかる。図 3b 中実線 (\diamond) に、100 K における光誘起吸収スペクトル (励起光の偏光は層内方向、励起後 ~ 1 ps) を励起光の侵入長から換算して示した。光励起による吸収増加の大きさは CO の熱的融解と同程度の大きさであり、このことから光による CO の融解が生じていることがわかる。この現象は光励起後瞬時に生じており、熱的な融解とは本質的に異なる光誘起相転移と言える。実際、この物質は高温で金属的な性質を持たない (図 3a) にも関わらず、図 3c に示した光励起差分 $\sigma(\Delta\sigma)$ スペクトルでは 4 ps 以降に Drude 金属様のスペクトル形状を示していた。即ちこの結果は、光によって CO が融解した後に金属的な状態が形成される事を示唆している。

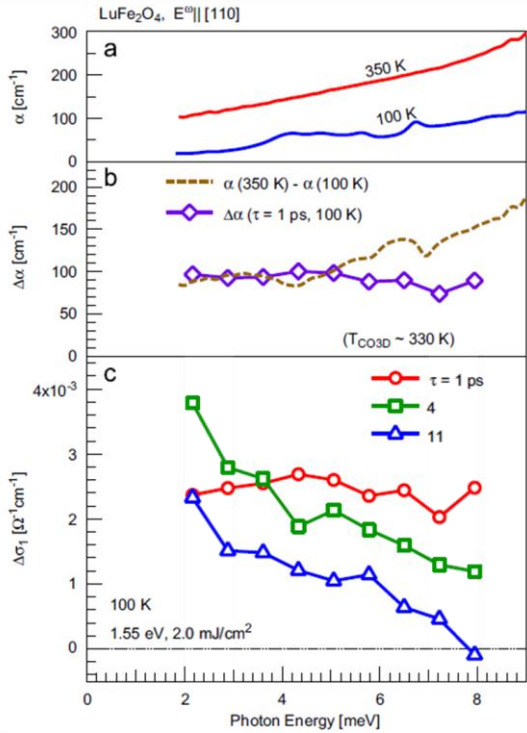


図 3 a. 定常光学伝導度 b. 差分吸収 c. 光誘起光学伝導度スペクトル

$\Delta\sigma$ の緩和過程は早い寿命 (~ 1 ps) の成分および遅い寿命 (数十 ps) の成分で特徴付けられる。各々の大きさと寿命を A 、 τ と表し、測定領域の $\Delta\sigma$ を

$$\sum_i^2 A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

としてフィッティングを行った結果の温度依存性を図 4 に示す。注目すべきは遅い成分の寿命 τ (上部グラフ中の \circ) で、層間 CO 転移温度 $T_{\text{CO3D}} \equiv 330$ K 付近で急激に上昇した。実際、その温度依存性は $T_{\text{CO3D}} - T$ の逆数に比例した発散的なものであり、この成分は層間の秩序回復における臨界的な緩和過程であることを示唆している。一方早い成分にはそのような温度特性は見られず、むしろその大きさ A (下部 \square) が層内 CO 転移温度 $T_{\text{CO2D}} \equiv 500$ K に向かって発散的であるように見えるため、層内の秩序の消失あるいは回復に関連すると考えるのが自然である。従って CO の光融解後の緩和ダイナミクスは、~ 1 ps の層内の秩序回復 (早い成分) の後 ~ 数十 ps の層間の秩序回復 (遅い成分) が起きる、異方的な過程として特徴付けられる。LuFe₂O₄ では層状構造を反映した CO が形成されることはこれまで述べている通りだが、その次元性が光励起ダイナミクスにおいても本質的な役割を果たすことが明らかとなった。

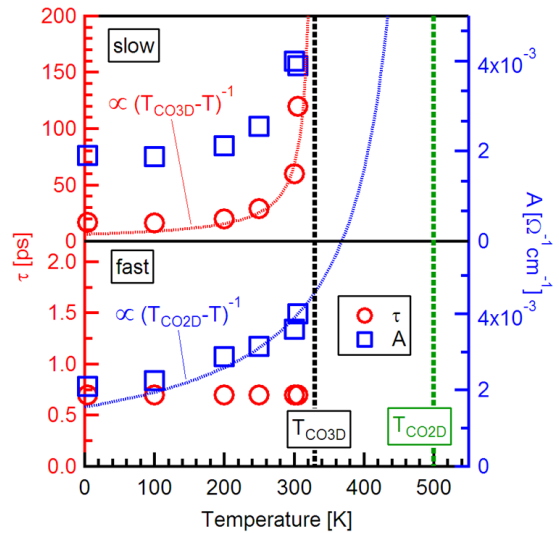


図 4 $\Delta\sigma$ の寿命と大きさの温度依存性

(2) 光誘起磁気転移

σ のスペクトルでは ~ 10 meV に E_u^1 フォノンモードによるピークが観測される (図 6a)。図 5 にそのスペクトル強度の温度依存性を示す。系は $T_{\text{LT}} \equiv 175$ K 以上ではフェリ磁性を示し、それより低温では徐々に反強磁性秩序 (AFM) が発達する。さてスペクトル強度はフェリ磁性相では目立った温度変化は無いが、 T_{LT} で明確に異常を示し、温度低下に伴って 120 K 付近まで成長し続けた。従ってこのモードのスペクトル強度は AFM の発達あるいは AFM ドメイン形成を反映したプローブと見做せる。このような振舞は CO 系の特徴である電荷・格子・スピン自由度の結合を表したものであると言える。この磁気転移の途上である 150 K (図中点線) において光励起による変化を調べた。

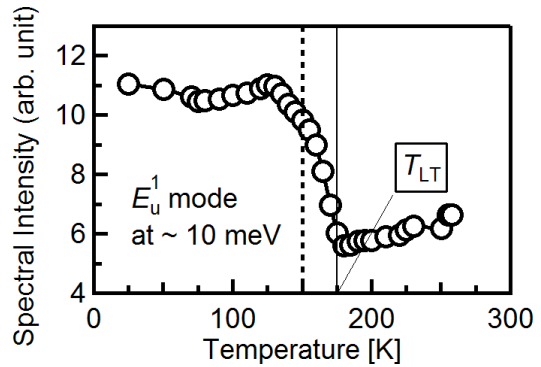


図 5 E_u^1 モードのスペクトル強度の温度依存性

図 6b 及び 6c に、層内及び層間方向の偏光を持つ光励起による $\Delta\sigma$ スペクトル (励起直後) を示す。層内方向の励起で E_u^1 ピークは減少、つまり AFM の融解あるいは弱화가生じていることがわかるが、これは既に述べた CO の融解としても理解できる。一方で注目

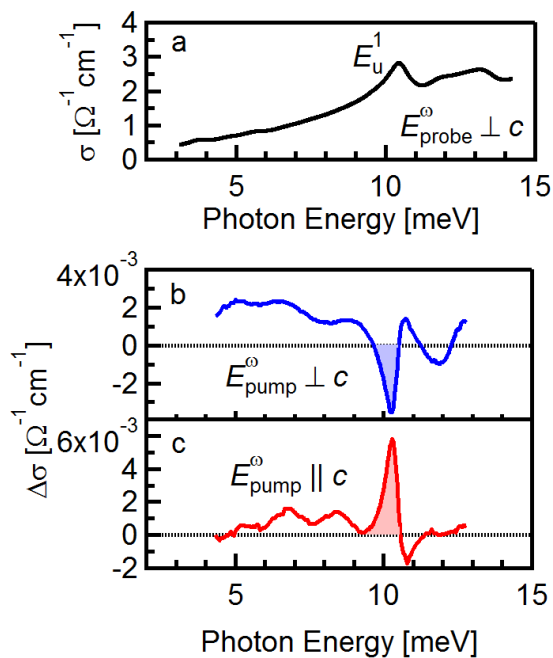


図 6 a. E_u^1 モード付近の定常 σ スペクトル b.c. 層内及び層間方向の光励起による励起直後の $\Delta\sigma$ スペクトル

すべきことに、層間方向の光励起によって E_u^1 ピークは増強された、即ち、光励起による AFM の発達を観測した。このことは、フェリ磁性相における AFM ドメイン形成が光によって促進されたと理解できるが、この意味で光誘起フェリ磁性-反強磁性転移とも言える。またさらに言えば、CO の発達をも示唆しているかもしれない。

従来、光誘起相転移現象は秩序の融解として観測される事が多かったが、この結果は秩序の構築という点で対照的である。「光による物質制御」への挑戦に向けて、本研究成果は新たな可能性の一面を示したものであると考える。

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 2 件)

[1] H. Itoh, K. Itoh, K. Anjyo, H. Nakaya, H. Akahama, D. Ohishi, S. Saito, T. Kambe, S. Ishihara, N. Ikeda, and S. Iwai, "Ultrafast melting of charge ordering in LuFe_2O_4 probed by terahertz spectroscopy", *J. Lumin.* **133**, 149 (2013). DOI:10.1016/j.jlumin.2011.12.051 査読有

[2] K. Itoh, H. Itoh, M. Naka, S. Saito, I. Hosako, N. Yoneyama, S. Ishihara, T. Sasaki, and S. Iwai, "Collective Excitation

of an Electric Dipole on a Molecular Dimer in an Organic Dimer-Mott Insulator", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 106401 (2013). DOI:10.1103/PhysRevLett.110.106401 査読有

[学会発表] (計 12 件)

[1] 伊藤弘毅, 伊藤桂介, 岩井伸一郎, 山本薫, 薬師久弥, 「逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α -(ET) $_2$ IBr $_2$ における光誘起相転移 III」日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

[2] 寒河江悠途, 伊藤桂介, 伊藤弘毅, 岩井伸一郎, 石原純夫, 齋藤伸吾, 狩野旬, 永田知子, 深田幸正, 神戸高志, 池田直, 「層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 における光誘起相転移の層間ダイナミクス III」、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

[3] 山田研太郎, 石川貴悠, 伊藤桂介, 後藤和紀, 寒河江悠途, 伊藤弘毅, 齋藤伸吾, 狩野旬, 永田知子, 深田幸正, 神戸高志, 石原純夫, 池田直, 岩井伸一郎, 「 LuFe_2O_4 における光誘起相転移の超高速電荷-格子ダイナミクス」、日本物理学会第 68 回年次大会、広島大学、2013 年 3 月 26 日

[4] H. Itoh, K. Itoh, S. Iwai, S. Saito, K. Yamamoto, and K. Yakushi, "Photoinduced Phase Transition in a Charge-ordered Ferroelectric α -(ET) $_2$ IBr $_2$ ", International Symposium Material Science Opened by Molecular Degree of Freedom (MDF2012), 宮崎県宮崎市サンホテルフェニックス, 2012 年 12 月 3 日

[5] 伊藤弘毅, 伊藤桂介, 岩井伸一郎, 齋藤伸吾, 山本薫, 薬師久弥, 「逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α -(ET) $_2$ IBr $_2$ における光誘起相転移 II」日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 18 日

[6] 伊藤桂介, 伊藤弘毅, 岩井伸一郎, 石原純夫, 齋藤伸吾, 橋本頭一郎, 佐々木孝彦, 狩野旬, 永田知子, 深田幸正, 神戸高志, 池田直, 「層状鉄酸化物 LuFe_2O_4 における光誘起相転移の層間ダイナミクス II」、日本物理学会 2012 年秋季大会、横浜国立大学、2012 年 9 月 19 日

[7] H. Itoh, K. Itoh, K. Anjo, S. Saito, K. Yamamoto, K. Yakushi, and S. Iwai, "Terahertz Spectroscopy of Photoinduced Phase Transitions in a Charge Ordered

Insulator α' -(ET)₂IBr₂", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2012), Atlanta, US, 2012年7月10日

[8] 伊藤桂介, 安生皓平, 伊藤弘毅, 岩井伸一郎, 石原純夫, 齋藤伸吾, 狩野旬, 永田知子, 深田幸正, 神戸高志, 池田直, 「層状鉄酸化物 LuFe₂O₄ における光誘起相転移の層間ダイナミクス」、日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 24 日

[9] 安生皓平, 伊藤桂介, 伊藤弘毅(口頭発表者), 岩井伸一郎, 齋藤伸吾, 山本薫, 葉師久弥, 「逐次転移を示す電荷秩序絶縁体 α' -(ET)₂IBr₂ における光誘起相転移」、日本物理学会第 67 回年次大会、関西学院大学、2012 年 3 月 24 日

[10] 伊藤弘毅, 伊藤桂介, 安生皓平, 岩井伸一郎, 石原純夫, 齋藤伸吾, 赤浜裕士, 大石大輔, 神戸高志, 池田直, 「層状鉄酸化物 LuFe₂O₄ における電荷秩序の光融解」、金研ワークショップ「電子自由度による強誘電体研究最前線」、東北大学金属材料研究所、2011 年 11 月 1 日

[11] 伊藤弘毅, 伊藤桂介, 安生皓平, 岩井伸一郎, 石原純夫, 齋藤伸吾, 赤浜裕士, 大石大輔, 神戸高志, 池田直, 「層状鉄酸化物 LuFe₂O₄ における電荷秩序の光融解」、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学、2011 年 9 月 21 日

[12] H. Itoh, K.Itoh, K.Anjyo, H.Nakaya, H.Akahama, D.Ohishi, S.Saito, T.Kambe, S.Ishihara, N. Ikeda and S.Iwai, "Ultrafast Melting Of Charge Ordering In LuFe₂O₄ Probed By Terahertz Spectroscopy", 16th International Conference on Luminescence, Michigan, US, 2011 年 6 月 29 日

[その他]

ホームページ等

<http://femto.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 弘毅 (HIROTAKE ITOH)

東北大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：70565978

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：