

平成 21 年 5 月 12 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2004～2008

課題番号：16076207

研究課題名（和文） 超高速集団光応答により生じる新物質相の創出

研究課題名（英文） Creation of novel state of matter by ultrafast collective photo excitation

研究代表者

宮野 健次郎 (MIYANO KENJIRO)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：90167677

研究成果の概要：物質内の電子が、個々に運動するよりも全体的な運動をする方が容易である特異な性質を持った一群の物質があり、これを強相関電子系と呼ぶ。これらは、僅かの外部刺激によって著しい性質の変化を示す事が知られている。このような物質にレーザー光を照射し、その後の変化を光学的、電気・磁氣的、構造的に追跡することによって、光照射に特有の非常に高速な性質の変化があることを見出した。また、裏表見る方向で光の透過率が異なるなど、通常の物質には見られない性質を持った材料を開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	16,100,000	0	16,100,000
2005 年度	32,300,000	0	32,300,000
2006 年度	38,800,000	0	38,800,000
2007 年度	16,100,000	0	16,100,000
2008 年度	16,100,000	0	16,100,000
総計	119,400,000	0	119,400,000

研究分野：物性物理実験

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：強相関電子系、光誘起相転移、金属・絶縁体転移、電気・磁気効果、
交差相関、マルチフェロイクス、超高速ポンプ・プローブ分光

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物に代表される、いわゆる強相関電子材料は化学組成や電場、磁場、圧力などの外場によって、著しく大きな電子相変化を示す事が知られていた。組成の変化によって高温超伝導を示す銅酸化物や、磁場印加によって絶縁体・金属転移 (colossal magnetoresistance) を示すマンガン酸化物などがその例である。物質に対するこれらの外部刺激の働きは、いずれも準静的かつ低エネルギーであり、より高エネルギー、高密度の励起状態をつくることによって、従来知られてい

ない電子相が出現する可能性が、本研究を開始する以前から指摘されていた。

物質中に高エネルギー・高密度の励起状態を簡単に生成する有効な方法は光励起である。通常、物質を励起すると、格子ポテンシャルの影響が弱まるため電子状態はより一様な物質固有の特性が失われた状態へと変化する。このため、光励起後の物質は普通、より無秩序な状態になる。一方、強相関電子系では eV を超えるような大きなエネルギースケールの様々な相互作用が拮抗することにより電子状態が決まっていることから、光

励起によって拮抗状況のバランスを崩すと、全く別の秩序を持った状態が生まれるのではないかと予想されていた。

2. 研究の目的

本研究は、強相関電子系を超短パルスレーザーで光励起することによって、従来知られていない電子相転移を起こし、これを超高速で光検出するポンプ・プローブ分光を行うことを第一の目的とした。ここで、光励起のエネルギー量的な特性のみならず、電子相関を生み出している eV 程度のエネルギースケールが、励起光量子のエネルギーと丁度同程度であることによってもたらされる質的な特性（たとえば共鳴現象）にも注目した。これは、励起光スペクトル（アクションスペクトル）の詳細な解析が重要であることを意味する。また、偏光を使った選択則が利用でき高いエネルギー分解能をもつ光の性質を利用して、交差相関、すなわち電場と磁化といった普通の刺激・応答関係にない物性変化を感度良く検出することを目指した。さらに、光励起・光検出だけでなく、磁場などの異なる刺激、電気伝導度や構造解析といった異なる検出法を併用することにより、電子相関を生み出している物理的背景を理解しようとした。

3. 研究の方法

(1) 超高速ポンプ・プローブ分光

高密度励起状態を発生させ超高速で時間分解測定する方法は、超短パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光である。通常は、取扱の簡単なパルス長 150 fs のモード同期チタン・サファイアレーザー、再生増幅器、OPO/OPG の組み合わせによって可視から中赤外にいたるエネルギー域をカバーした。これに加えて原子の運動を追跡できる 20 fs の時間分解能を有する非同軸の OPO/OPG を構築し、電子と格子の励起状態の違いを分離して観測することを試みた。

(2) 磁場下での回折装置

磁気秩序と構造の関連を調べるため、高エネルギー研究所フotonファクトリーに 8 T の磁場中試料からの x 線回折観察を可能にする低温回折装置を設置した。

(3) 構造解析

前項とは別に x 線構造解析に Spring-8 を、磁気構造解析に原研の中性子回折実験施設を利用した。

(4) 光励起効果の複合検出

前 3 項とは別に、光励起によって生じる電子状態を様々な検出法を併用することによって明らかにした。たとえば、広帯域光スペク

トル、磁化、電気伝導度、非線形光学効果、光電子分光法などである。

(5) 試料作製

本研究で用いた試料はいずれも内部的に作製されたものである。具体的には SrTiO₃ の酸素の同位体置換（田中）、良質の銅、マンガン、タングステン酸化物の単結晶試料（有馬）、一次元ハロゲン架橋錯体（岡本）、モノドメイン酸化物薄膜（宮野）などが、当該研究室で独自に作製された。

4. 研究成果

(1) 超高速光誘起相転移

一次元モット絶縁体：臭素架橋 Pd 錯体に代表される一次元系が、光励起によって電子相関の異なる秩序状態（モットハバード相（MH）、電荷密度波相（DW）、金属相）の間を超高速に往復する現象を見出した。また励起波長を選択することにより、MH DW

MH の超高速二段階転移が生じることを見出した。これらは、全光型スイッチング素子の動作原理として有望である。このような光励起効果を示す一例の結晶構造と、光励起によって生じる電荷分布および格子変形の遷移の様子を模式的に図 1 に示す。

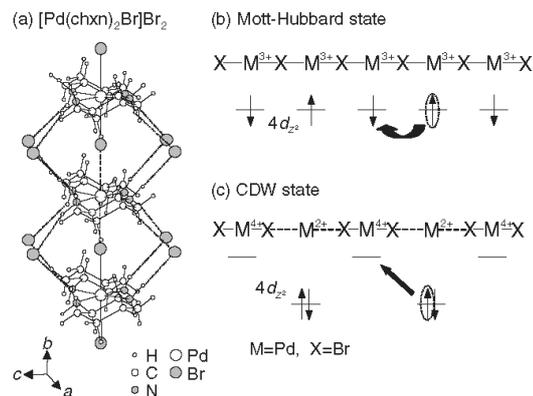


図 1 : Br 架橋 Pd 錯体の結晶構造 (a) と MH 状態 (b) および CDW 状態 (c) における電荷配置および格子歪

Mn 酸化物：電荷・軌道秩序絶縁体を光励起すると 20 fs の時間分解能の範囲で Jahn-Teller 格子変形が解消する前に、金属状態が出現した。また、多重臨界点近傍にある化合物では、温度変化によって出現しない格子変形が光励起後数百 ps 以上続くことが時間分解 x 線構造解析によって見出された。このように強い電子・格子相互作用が一見逆の相変化をもたらすことは、光励起が単に高密度のエネルギー注入をしているだけでなく、光励起によって生じる遷移状態の詳細がその後の変化に深く関わっていることを示してい

る。

有機分子性半導体：TCNQ化合物など、有機分子結晶は中性・イオン性転移、スピンパイルス転移などの格子変形を伴う転移を示す。超短パルス光によってこれらの相転移を誘起するとともに、相転移後の格子振動の追跡に成功した。また転移を起こすのに必要な光子数は光励起可能な全原子数の1%以下でよい場合があり、これは光が共同現象の引き金になっている（高密度励起が本質ではない）ことを明瞭に示している。さらに、前2項の例とも共通して、電子状態の変化は一般に格子の運動に先んじて起こり（格子振動はこれに追従する形で発生する）、多数の自由度が強く結合した系においても電子相関が本質的であることを明らかにした。

(2) 持続的光誘起相転移

Mn酸化物における光誘起絶縁体・金属転移が双方向にかつ永続的に起きる事を見出した。これは、常磁性絶縁体、強磁性金属、反強磁性絶縁体が接する二重臨界点の性質を示す薄膜試料を作製することによって可能になったものであり、その1次相転移線を横切る方向に著しい光誘起相転移が見られる。また励起前後の対称性の変化に応じて、アクションスペクトルが異なり、絶縁体から金属への転移では電荷整列を破壊する、また逆の転移では強磁性を破壊することが光誘起転移のきっかけであろうと推測された。

SrTiO₃やKTaO₃などの量子常誘電体中に光によってキャリア生成すると、自己束縛によって局在した電荷分布を生じる。これらは束縛ポテンシャルが深く、したがって準安定的であり、また背景の誘電率が非常に大きいため物性に強い影響力をもつ。そのような現象の例として、長寿命の緩和励起子、巨大な誘電応答、あるいはドーブにより強誘電性を付与した試料における強誘電転移温度の減少などが見出された。

スピנקロスオーバー錯体[Fe(bpym)(NCS)₂]₂(bpym)

(NCS)₂(bpym)は二つの鉄イオンが一分子内で隣あっているために、互いに結晶場を通してスピンの競合している。この系において、二つの鉄イオンの高スピン・低スピン間の遷移とその逆遷移が波長に依存した光誘起現象であることを見出した（図2参照）。またラマン散乱やFTIRを同時に行い複核の対称性の変化とスピン変化が良く一致することを見出した。これは、結晶場を通じて光による磁気制御を行う一つのモデル現象である。

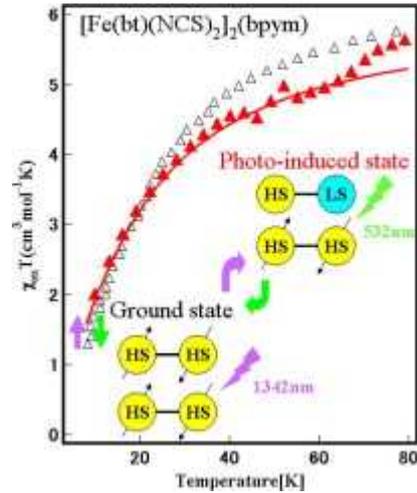


図2：光の波長によって鉄イオンの高スピンと低スピン状態を行き来することができる

(3) 交差相関

電気分極Pと磁化Mが関連した磁気電気効果を様々な方法と試料によって明らかにした。PとMの両方が発現しているマルチフェロイック物質TbMnO₃において、磁場によるPの制御を実現した。温度を保ったまま磁場の回転だけで分極が回転できる事を初めて示した。

TbMnO₃やMnWO₄を用いて、電気磁気効果により発生する強誘電分極の符号と大きさが横滑りさせぬ磁気秩序のヘリシティと対応していることをスピン偏極中性子回折によって明らかにし、理論予想を裏付けた。

CuB₂O₄において、光の進行方向の反転により吸収係数が3倍変化する巨大な方向二色性を発見した。図3は試料を透過する光量が光の進行方向によって大きく異なる事を示した写真である。目で見えるほどの大きい方向二色性はこれまでに実現されていなかった。

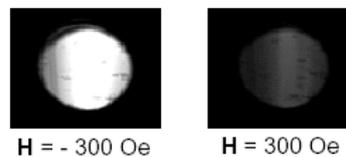


図3：同一の試料でありながら光の進行方向によって光の吸収率が異なる

LaMnO₃/SrMnO₃の単一界面でトロイダルモーメントPxMに由来する二次非線形磁気光学効果を観測した。界面に局在する数原子層程度の極微量な物質からの界面非対称性による分極由来の二次高調波発生はよく知られていたが、磁化検出においても非線形光学は十分な信号を得られることが示され、今後の固体界面の研究に強力な測定手法になると

期待される。実際に検出された非線形磁気光学効果（磁気カー回転角）と SQUID で測定された磁化がよく一致している例を図 4 に示す。

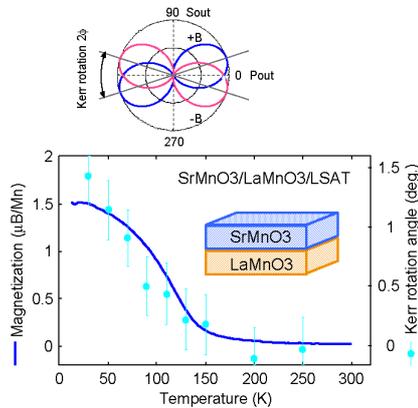


図 4：界面に発生した磁化による非線形磁気光学効果（カー回転角）と磁化の温度依存性

(4) 装置開発

強磁場中 x 線回折装置を、高エネルギー研究所のフotonファクトリーに設置し、本特定研究のみならず広く一般に開放した。磁化の発生に伴う構造変化の研究に利用されている。本特定研究においても、磁場によって金属相の次元性が三次元から二次元へ転移することによる新しい巨大磁気抵抗効果を発見するのに役立った。

検出光のスペクトルを低エネルギーに延ばすために THz 時間領域分光装置を開発した。これは全反射配置での測定を可能とするものであり、粉末や液体など普通の透過分光装置が不得意とする試料形態にも対応できることが特徴である。

(5) 総括

以上報告したような強相関電子系と光の相互作用に関する研究は我が国が世界の潮流を作り出している分野であり、本研究の参加者はいずれもその中で第一人者である。これは、我が国独特の物質科学研究スタイルに負うところが大きい。すなわち、光科学の様々な手法の専門家が同時に試料作りの専門家でもあること、また大型実験装置（X 線、中性子線）の使用管理者と非常に密接な共同研究関係を築いていることであり、これらは欧米では一般的でない。今後とも、この我が国の良い伝統が維持できることを望む。

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 150 件)(全て査読有)

- (1) N. Takubo, K. Miyano, “Photoinduced metal-insulator transition in a manganite thin film”, Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 177403.
- (2) H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa, H. Okamoto, “Ultrafast charge density dynamics in one-dimensional Mott insulators”, J. Phys. Soc. Jpn., 77 (2008) 113714.
- (3) M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, “Magnetic control of crystal chirality and the existence of a large magneto-optical dichroism effect in CuB_2O_4 ”, Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 117402.
- (4) S. Mouri, O. Moussa, G. Molnar, J. A. Real, A. B. Gaspar, A. Bousseksou, K. Tanaka, “Lightinduced excited spin state trapping in the binuclear spin crossover compound $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2$ exhibiting a high-spin ground state”, Chem. Phys. Lett. 456 (2008) 215.
- (5) N. Abe, K. Taniguchi, S. Ohtani, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, “Polarization reversal in multiferroic TbMnO_3 with a rotating magnetic field direction”, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 227206.
- (6) M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, Y. Tokura, “Ultrafast photoinduced insulator-ferromagnetic transition in the perovskite manganite $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ”, Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 207401.
- (7) H. Matsuzaki, M. Yamashita, H. Okamoto, “Ultrafast photoconversion from charge density wave state to Mott-Hubbard state in one-dimensional extended Peierls-Hubbard system of Br-bridged Pd compound”, J. Phys. Soc. Jpn., 75 (2006) 123701.
- (8) H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, T. Hasegawa, “Photoinduced metallic state mediated by spin-charge separation in a one-dimensional organic Mott insulator”, Phys. Rev. Lett., 98 (2007) 037401.
- (9) Y. Uozu, Y. Wakabayashi, Y. Ogimoto, N. Takubo, H. Tamaru, N. Nagaosa, K. Miyano, “Intrinsic colossal magnetoresistance effect in thin-film $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ through dimensionality switching”, Phys. Rev. Lett., 97 (2006) 037202.
- (10) K. Taniguchi, N. Abe, T. Takenobu, Y. Iwasa, T. Arima, “Ferroelectric polarization flow in a frustrated magnet MnWO_4 induced by a magnetic field”, Phys. Rev. Lett., 97 (2006) 097203.
- (11) H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, H. Matsuzaki, “Ultrafast photoinduced melting of a spin-Peierls phase in an organic charge-transfer compound, K-tetracyanoquinodimethane”, Phys. Rev. Lett., 96 (2006) 037405
- (12) N. Takubo, Y. Ogimoto, M. Nakamura, H.

Tamaru, M. Izumi, K. Miyano, "Persistent and reversible all-optical phase control in a manganite thin film", Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 017404.

(13) Y. Ichikawa, M. Nagai, K. Tanaka, « Direct observation of the soft-mode dispersion in incipient ferroelectric KTaO_3 », Phys. Rev., B71 (2005) 086509.

〔学会発表〕(計 522 件)

(1) H. Okamoto, "Ultrafast dynamics of photoinduced phase transitions in correlated electron oxides", 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, 2008/11/11-15, Osaka.

(2) K. Miyano, "Bidirectional and persistent photoinduced phase change in manganite thin films", 3rd International Conference on Photo-Induced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, 2008/11/11-15, Osaka.

(3) T. Arima, "Neutron and X-ray Diffraction Studies on Spin-driven Ferroelectrics", The 7th International Workshop on Polarized Neutrons in Condensed Matter Investigations, 2008/9/2, Tokai.

(4) H. Okamoto, "Ultrafast photoinduced phase transitions in charge transfer compounds: Insulator-metal transition and neutral-ionic transition", International Symposium on Molecular Conductors 2008, Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions Scientific Research on Priority Areas, 2008/7/23-25, Okazaki, Japan.

(5) T. Arima, H. Sagayama, N. Abe, K. Taniguchi, H. Ohsumi, M. Matsuura, K. Hirota, D. Okuyama, Y. Yamasaki, Y. Tokura, "Diffraction Studies of Relation between Helicity of Cycloid Magnetism and Ferroelectric Polarization in Multiferroic Manganese Oxides", The 8th Conference of the Asian Crystallographic Association, 2007/11/5, Taipei.

(6) T. Arima, "Nonreciprocal Directional Dichroism and Related X-ray Magnetoelectric Phenomena", T. Gordon Research Conference on X-ray Physics, 2007/8/7, New London.

(7) K. Tanaka, "THz attenuated total reflection spectroscopy", CLEO/QELS and PhAST CMCC1, 2006/5/21-26, Long Beach.

(8) K. Miyano, N. Takubo, "Bidirectional optical phase control between a charge-ordered insulator and a metal in manganite thin films", ECRYS-2005, 2005/8/21/27 Cargese.

(9) T. Arima, Y. Tokura, "Optical Magnetoelectric Effects in Multiferroics", 2005 American Physical Society March Meeting, 2005/3/23, Los Angeles.

〔図書〕(計 10 件)

(1) 岡本博、三共出版、金属錯体の現代物性化学 第 4 章、2008 年、227 - 250

(2) 田中耕一郎(副編集委員長)、NGT 出版、テラヘルツ技術総覧、2007 年

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

・基板回転機構、宮野健次郎、株式会社東大 TLO、国内特許、特願 2006-343746、平成 18 年 12 月 21 日。

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

宮野 <http://www.myn.rcast.u-tokyo.ac.jp>

岡本 <http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮野 健次郎 (MIYNO KENJIRO)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授
研究者番号: 90167677

(2) 研究分担者

岡本 博 (OKAMOTO HIROSHI)

東京大学・新領域創成科学研究科・教授

研究者番号: 40201991

田中 耕一郎 (TANAKA KOICHIRO)

京都大学・物質・細胞統合システム拠点・教授

研究者番号: 90212034

有馬孝尚 (ARIMA TAKAHISA)

東北大学・多元物質科学研究所

研究者番号: 90232066

(3) 連携研究者

該当なし