

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20740172
 研究課題名（和文）遷移金属酸化物における電子及びフォノン励起による光相制御
 研究課題名（英文）Photo-induced phase transition by electron or phonon excitation in transition metal oxides
 研究代表者
 田久保 直子（TAKUBO NAOKO）
 独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・基礎科学特別研究員
 研究者番号：60447315

研究成果の概要（和文）：

本研究では、多様な物性を示す強相関電子系を対象とし、光誘起相転移現象を用いた光による物性制御とそのメカニズムの解明を目的とした。幾つかの強相関電子系薄膜において、巨大な伝導度の変化を伴う永続的な光誘起絶縁体-金属転移の観測とメカニズムの解明を行った。特に、Pr(Ca, Sr)MnO₃ 薄膜においては、本研究で初めて光誘起金属-絶縁体転移の発現に成功した。

研究成果の概要（英文）：

In this work, I investigated photo-induced phase transition in strongly-correlated electron systems. Persistent photo-induced insulator to metal transition have been observed in thin films. Photo-induced metal to insulator transition has been achieved in Pr(Ca, Sr)MnO₃ film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性、強相関電子系、強相関電子系、絶縁体-金属転移、薄膜、伝導度測定

1. 研究開始当初の背景

光による物質の相制御は、メモリーや光スイッチングなど様々な応用への展開があり、大変注目されている分野である。光による相制御の中で、応用的視点だけでなく基礎的視点からも近年特に注目されているのが光誘起相転移である。光誘起相転移とは、一般に、

光を照射することによる電子準位の励起が引き金となり、固体中に巨視的な相変化を引き起こされる現象である。光誘起相転移においては、温度変化や他の外場印加では引き起こされない未知の相転移が起こる可能性がある。また、光誘起相転移の研究により、電子状態の動的変化と相転移のダイナミクスとの関係などが解明されることが

期待される。

光誘起相転移を示す物質は、複数の相が縮退しており、強い電子-格子相互作用や電子相関に起因した協力的相互作用が必要であると考えられる。このような複雑な系自体の研究は近年になって精力的に行われるようになり、光誘起相転移も比較的新しい研究分野である。報告例として、TTF-CA における光誘起中性-イオン性転移 [1]、 α -(BEDT-TTF)₂I₃ における光誘起絶縁体-金属転移 [2, 3]、Co-Fe シアノ架橋型金属錯体における非磁性-強磁性転移 [4] などがある。以上の例は、可視光を用いた電子準位の励起によるものだが、ごく最近では、マンガン酸化物においてテラヘルツ波を用いたフォノンモードの励起による物性制御も報告されている [5]。これらの報告の多くは、ポンプ・プローブ分光法などを用いた過渡的な高速変化の報告が中心である。

一方で、光照射による温度上昇の効果とは異なる永続的かつ明瞭な光誘起絶縁体-金属相転移が、報告者らによって初めて報告された [6]。具体的には、強相関電子系ペロブスカイト型マンガン酸化物 Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO₃ 薄膜の二重臨界点近傍における永続的な光誘起絶縁体-金属相転移の発現の成功である。低温 (77 K) の電荷軌道整列絶縁体相で可視光パルスレーザーを照射すると、マイクロ秒以下のタイムスケールで抵抗が 5 桁減少し、金属相へ相転移する。これは、光照射による温度上昇の効果では無いことが確認され、2 相安定領域の準安定状態に光が照射された際に、電子励起状態を介して安定相へ相転移すると解釈されている (図 1)。しかしながら、永続的な相転移の発現メカニズムについては未だ解明されていない。

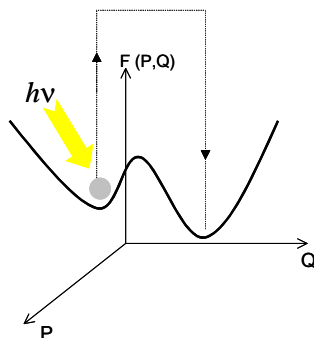


図 1 光誘起相転移の概念図。横軸 P, Q はオーダーパラメータ、縦軸 F は自由エネルギー。

(参考文献)

[1] S. Koshihara, et al., Phys. Rev. B **42**, 6853 (1990).

[2] S. Iwai, et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 057401 (2003).

[3] N. Tajima, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1014 (2005).

[4] Sato, et al., Science **272**, 704 (1996).

[5] M. Rini, et al., Nature **449**, 6 (2007).

[6] N. Takubo, et al., Phys. Rev. Lett. **97**, 017404 (2005).

2. 研究の目的

本研究では、多様な物性を示す強相関電子系を対象とし、光誘起相転移現象を用いた光による物性制御とそのメカニズムの解明を目的とする。特に、光照射後も物性変化が保たれる永続的な相転移の発現を狙う。また、電子励起によるものに加え、フォノン励起による物性制御も検討する。

3. 研究の方法

永続的光誘起相転移の発現とメカニズムの解明の研究は、電子励起及びフォノン励起それぞれにおいて、I. 物質選定、II. 試料作製、III. 物性評価、IV. 光照射実験、V. 考察の順に行い、最後にVI. 総括を行う。

本研究は、報告者が所属する東京大学物性研究所 廣井グループ(2008年9月まで)、または独立行政法人理化学研究所加藤分子物性研究グループ

(2008年10月以降)において行い、グループで所有している設備を使用する。光照射実験の一部は物性研究所および理化学研究所の共同設備を用いて行う。廣井グループや加藤分子物性研究グループでは、強相関電子系の物質合成や物性研究が盛んに行われており、特に物質選定において、幅広い選択が可能である。また、同グループでは以前から光誘起相転移の研究も行われており、その知見を活かすことが可能である。

以下、各項目の具体的な研究方法を述べる。

I. 物質の選定：

光誘起相転移を示す物質は、複数の相が縮退していることが必要である。特に永続的な相転移を発現するためには、同じ温度で安定相と準安定相が存在することが必要である。強相関電子材料は伝導電子がスピンや軌道など複数の自由度と結合して多彩な相が存在し、光誘起相転移において大変魅力的な系であると考えられる。本研究では、光誘起相転移を示す物質の候補として主に以下を選ぶ。(1) マンガン酸化物薄膜：報告者がこれまでに Pr_{1-x}(Ca_{1-y}Sr_y)_xMnO₃ 薄膜で行ってきた研究の知見を活かし、光誘起絶縁体-金属転移のメカニズムの解明を行う。さらに、これまでに報告の無い光誘起金属-絶縁体転移の発現を狙う。(2) スズ酸化物薄膜：酸化物半導体 SnO₂ は、可視域で透明で移動度が高いことから、透明電極などとして広く応用されている物質である。本研究では、UV光を照射することにより伝導度を制御することを試みる。(3) BEDT-TTF 塩：強相関電子系 BEDT-TTF 塩は、多種多様な物性を示す大変興味深い物質群として知

られている。本研究では電荷秩序状態を示すBEDT-TTF塩を選び、光により電荷秩序を融解させることを試みる。

II. 試料作製：

PLD法や電気分解法で単結晶試料を作製する。特に永続的相転移の発現を狙うため、系全体を光励起することのできる薄膜試料の作製を試みる。

III. 物性評価：

作製した薄膜の評価を行う。AFMによる表面観察、X線回折による結晶性、格子定数の評価を行う。また、抵抗率の温度変化を測定する。

IV. 光照射実験：

薄膜に光を照射した時の伝導度の変化を測定し、光誘起相転移が起こるかを確認する。照射光は Nd:YAG-OPO パルスレーザーもしくはUVランプを使用する。照射光強度依存性、温度依存性、波長依存性などを測定する。さらに、遠赤外光照射によるフォノン励起も試みる。

V. 考察：

IV.の結果から、光誘起相転移の発現の条件や電子-格子相互作用と光誘起相転移との関係などメカニズムの考察を行う。

4. 研究成果

強相関電子系の主に3つの物質群において、巨大な伝導度の変化を伴う永続的光誘起相転移の観測とそのメカニズムの解明を行った。

(1)マンガン酸化物薄膜における光誘起金属-絶縁体相転移：

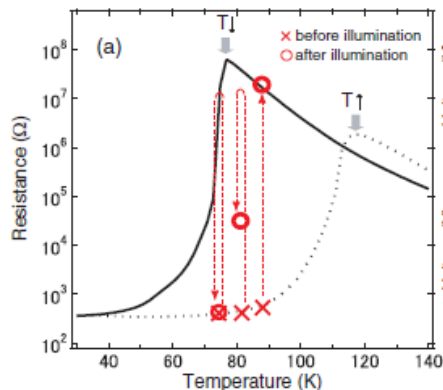


図2 Pr(Ca, Sr)MnO₃ 薄膜における光誘起金属-絶縁体相転移 (発表論文[2])

絶縁体 - 金属相転移を示すPr(Ca, Sr)MnO₃ 薄膜を作製した。金属状態でパルスレーザーを照射し、数桁の伝導度の減少を伴う永続的な転移を観測した。温度や波長依存性等から、電子励起状態を介し、準安定である金属相から安定である絶縁体相への相転移であることを確かめた。光誘起金属 - 絶縁体相転移の観測は、あらゆる系においてこれが初めての報告となり、光物性や強相関電子系などの相転移現象の研究において大変意義がある。

(発表論文[2], 学会発表[4])

(2) スズ酸化物薄膜における光誘起現象：

酸化物透明半導体SnO₂薄膜を作製した。室温、真空中においてUV光を照射し、数桁の伝導度の増加を伴う永続的な転移を観測した。試料の酸素欠損量や波長依存性等から、電子励起状態を介し、試料表面から酸素が脱離することにより、主に移動度が増加することを確認した。本研究では、光照射による酸素脱離効果の統一的なメカニズムを初めて打ち立てた。また、室温で巨大な変化を示すことから、応用への可能性も期待される。

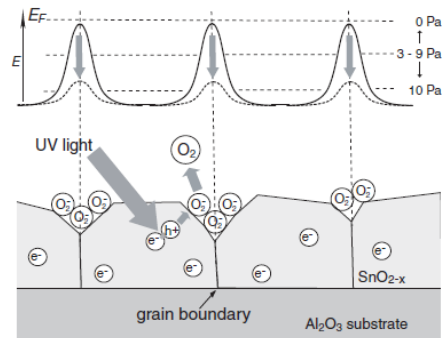


図3 SnO₂ 薄膜におけるUV光照射による伝導度増加のメカニズムの概念図 (発表論文[4])

(発表論文[3], [4], [5], 学会発表[1], [2])

(3) BEDT-TTF 塩における光誘起絶縁体 - 金属転移

電荷整列絶縁体 - 金属転移を示す分子性導体 α -(BEDT-TTF)₂I₃, (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂, (BEDT-TTF)₅Te₂I₆ を作製した。電荷整列絶縁体状態でパルスレーザーを照射し、2つの成分を伴う光誘起絶縁体-金属転移を観測した。光照射と同時に発現する第1成分は、数桁の伝導度の増加を伴う巨大なものである。さらに光照射後に立ち上がる第2成分は、ある程度の測定電場を印加している限りは永続的に保たれるという大変興味深いものである。また、(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ と (BEDT-TTF)₅Te₂I₆ においては、本研究ではじめて光誘起相転移が見出された。

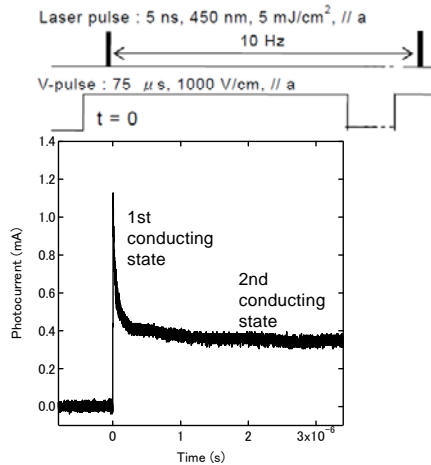


図4 (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ における光誘起金属-絶縁体相転移 (学会発表[5])

(学会発表[5], [6], [7])

以上のように、主に3つの強相関電子系物質群において、光誘起絶縁体-金属転移の発現に成功した。特に、本研究で初めて光誘起金属-絶縁体転移が Pr(Ca, Sr)MnO₃ 薄膜において観測された。これらの結果は、未だ統一的な理解がなされていない光誘起相転移の研究において、その発現条件などの指針を与えるものである。また、これらの結果はいずれも永続的で巨大な伝導度の変化を伴う。また主に薄膜を使用した結果である。よって、これらの結果は応用上としても非常に有用であると考えられる。

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5件)

[1] “Photo-induced conductivity in tin dioxide thin films,” Y. Muraoka, N. Takubo, and Z. Hiroi, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 105, 103702 pp. 1-7 (2009).

[2] “Conductivity switching by ultraviolet light in SnO₂ thin films,” N. Takubo, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 2, 045501 pp. 1-3 (2009).

[3] “Effect of UV light irradiation in SnO₂ thin film,” N. Takubo, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 148, 012025 pp. 1-3

(2009).

[4] “Photoinduced Metal-to Insulator Transition in a Perovskite Manganite Thin Film,” N. Takubo, I. Onishi, K. Takubo, T. Mizokawa, and K. Miyano, Physical Review Letters, 査読有, Vol. 101, 177403 pp. 1-4 (2008).

[5] “Photoinduced metallic state in VO₂ proved by terahertz pump-probe spectroscopy,” M. Nakajima, N. Takubo, Z. Hiroi, Y. Ueda, and T. Suemoto, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 92, 011907 pp. 1-3 (2008).

[学会発表] (計7件)

[1] “電荷秩序状態を示すBEDT-TTF塩における光電流”、田久保直子、田嶋尚也、川楯義高、山本浩史、加藤礼三、日本物理学会 2010年3月

[2] “BEDT-TTF塩における光誘起絶縁体-金属転移”、田久保直子、田嶋尚也、加藤礼三、日本物理学会第67回年次会 2009年9月

[3] “Photoinduced insulator to metal transition in (BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ and related materials” Naoko Takubo, Naoya Tajima, Reizo Kato, ISCOM 2009, Sep. 12, 2009

[4] “Pr_{0.55}(Ca_{1-y}Sr_y)_{0.45}MnO₃ 薄膜の光スイッチング効果-構造の照射効果” 若林祐助、小川直毅、田久保直子、市川広彦、佐藤篤志、一柳光平、足立伸一、腰原伸也、宮野健次郎、澤博、日本物理学会年次会 2010年3月

[5] “酸化バナジウムVO₂におけるテラヘルツポンプロープ分光(2)” 中嶋誠、田久保直子、廣井善二、上田寛、末元徹、日本物理学会年次会 2009年3月

[6] “Effect of UV light irradiation in SnO₂ thin film” Naoko Takubo, Yusuke Muraoka, Zenji Hiroi, PIPT 2008, Nov. 13, 2008

[7] “Photo-induced effect in tin dioxide thin films” Naoko Takubo, Yusuke Muraoka, Zenji Hiroi, Workshop on oxide electronics 15, Sep. 16, 2008

[その他]

ホームページ等

<http://www.riken.jp/lab-www/molecule/member/takubo/takubo.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田久保 直子 (TAKUBO NAOKO)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・基礎科学特別研究員

研究者番号：60447315