

「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」

平成 18 年度採択研究代表者

宮野 健次郎

(東京大学先端科学技術研究センター 教授)

「電子相関による光と電子の双方向制御の実現」

1. 研究実施の概要

○ 研究のねらい: 本研究の目標は、光と電子系の相互作用を最適・最大化し、光が電子系全体の秩序を遷移させる、あるいは電子系が光の状態を変化させる、という双方向の制御関係が単一の界面や結晶格子一層によっても実現できることを強相関材料を用いて実証することである。

○ これまでの研究の概要: 遷移金属酸化物における永続的な光誘起金属・絶縁体転移、ハロゲン架橋錯体における光励起電荷密度波・モット絶縁体・金属三相がそれぞれ関係する転移など、強相関系を舞台に新しいタイプの光誘起現象を見出してきた。また、モット絶縁体とバンド絶縁体の界面に金属相が生じることを見出した。このような、強相関系と光に関わる様々な局面を研究してきた研究者がチームを組んで研究を統合し、光励起の素過程からその応用までを視野に入れた研究を行っている。

○ 今後の見通し: 光と強相関系が素過程のレベルでどのように影響しあうかということを知ることと、界面に生じる 2 次元強相関電子状態を応用するための技術を確認するという二つの側面から研究を行う。具体的には、超高速ポンプ・プローブ分光法によって格子の変化を詳細に追跡し、あるいはある自由度を意識的にクランプした試料によって多自由度間の結合の様式を調べるなどの方法により、強い光・電子相互作用を実現する方法を探る。また、界面に局在した電子状態を高い空間・エネルギー分解能で検出する方法を開発すると同時に、その情報を試料作製にフィードバックして、目標である単一界面で十分な強さの光応答を示す試料を実現する。

2. 研究実施内容

○ 20 フェムト秒ポンププローブ分光測定系の開発

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) を用いて、可視から近赤外域 (2.5 eV~0.75 eV) においてプローブが可能なポンプ・プローブ反射・吸収分光システムを構築した。低温 (クライオスタット中) においても、チャープを制御することにより、20 フェムト秒の

時間幅を確保してポンプ・プローブ分光測定が可能であることを確認した。今後、モット絶縁体をはじめとする強相関電子系の系統的な光学応答の評価や光誘起相転移ダイナミクスの測定に、有効に利用できるものと考えられる。

○ 一次元モット絶縁体における超高速光学応答

モット絶縁体の超高速光学応答に関する詳細な知見を得るために、一次元モット絶縁体（有機半導体(BEDT-TTF)(F₂TCNQ)およびハロゲン架橋ニッケル錯体）について、可視から中赤外域までの広いエネルギー領域において、時間分解能 200 フェムト秒のポンプ・プローブ分光測定を行った。励起子効果が小さい(BEDT-TTF)(F₂TCNQ)では、光照射によって反射率が赤外領域で低エネルギーに向かって単調に増加するように変化し、金属的な状態へ転換していることが確認された。重要な結果は、非常に弱い強度の励起（分子あたり 0.003 光子）においても、金属的な反射率変化の挙動が見られることである。このような弱励起による金属的な状態の生成は、強相関一次元系に特有のスピン電荷分離の性質に基づくものであると考えられる。一方、励起子効果が比較的大きい塩素架橋ニッケル錯体では、光励起によって金属状態は観測されず、中赤外域に励起子による誘導吸収が観測された。弱励起での光励起状態の寿命は、いずれの系においてもピコ秒のオーダーであり極めて短い。このような光励起状態の超高速の緩和は、一次元モット絶縁体に共通の特徴であることが明らかとなった。

また、臭素架橋ニッケル錯体において、ナノメートルサイズの微結晶をポリマーに分散させる方法で良質な光学薄膜を作成することに成功した。Z スキャン法によって、この錯体が、10⁻⁹ esu を超える大きな三次非線形感受率を持つことが明らかとなった。さらに、この薄膜では、1 ピコ秒の間隔で二光子吸収による透過率変化を起こすことができることを実証した。

○ 原子層の精度を持った酸化物人工構造の作製

原子層の精度を持った酸化物人工構造の作製に向け、薄膜作製にかかる各種条件と、作製した薄膜の化学組成と構造の相関について明らかにすることを目的とした。代表的な強相関物質である強磁性マンガン酸化物 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ を例に、薄膜作製条件の最適化を行った。パルスレーザー堆積法における酸化物薄膜作製では通常、製膜基板温度、酸素分圧の制御を中心として条件最適化が行われるが、今回は、ターゲット上におけるレーザー照射面積の変化が薄膜の構造・物性に対する影響を調べた。TiO₂ 面で終端された SrTiO₃(100) 上に La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 薄膜を堆積させたところ、小面積にレーザーを照射した際に作製した薄膜では、金属の元素比率が化学量論比から大きく乖離していることが明らかとなった。組成の乖離の影響は、キュリー温度の大幅な減少や面間格子定数の増加といった物性や構造にも現れており、レーザー照射面積の重要性が明らかとなった。ターゲット上での照射面積の変化は、基板到達時のプラズマの化学組成の変化を引き起こし、薄膜の物性と構造

を大きく左右しているものと推測される。今回の結果は、原子層の精度を持った酸化物界面の作製について新たな指針を与える結果であり、今後の薄膜作製条件最適化をより効率的に行うための重要な基盤となる結果である。

○ 非線形光学効果

前項の試料の界面における電子状態の非対称性を調べるため、界面第二高調波発生(SHG)測定を行った。まず、循環式クライオスタット内に設置された試料の反射SHGを任意の偏光の組み合わせについて自動測定可能な測定系を立ち上げた。これを用いて、前項の試料の界面のバンドベンディングを印加電圧の関数として検出した。また、バンド絶縁体・モット絶縁体の界面を使った予備実験を行い、p型とn型の界面の明瞭な非対称性を見出した。走査型透過電顕観察による微視的な構造の知見と組み合わせることにより、界面電子状態を明らかにできる手がかりが得られた。

○ 局所プローブ測定系の構築

走査型プローブ顕微鏡と光励起を組み合わせた測定系を設計し、部品の製作はほぼ完了した。19年度中には組み立てを終わり、稼動する予定である。

3. 研究実施体制

(1) 宮野 健次郎(東京大学先端科学技術研究センター)グループ

研究項目

- ・ 界面非線形光学測定系の構築とこれを用いた界面電子状態の解明
- ・ 光・電子相互作用の局所的測定

(2) 岡本・Hwang(東京大学大学院新領域創成科学研究科)グループ

研究項目

- ・ 20 フェムト秒ポンププローブ分光測定系の開発
- ・ 一次元モット絶縁体における超高速光学応答
- ・ 原子層の精度を持った酸化物人工構造の作製

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

- L. Fitting, Y. Hotta, T. Susaki, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, “Nanometer Scale Electronic Reconstruction at the Interface between LaVO_3 and LaVO_4 ” *Physics Review Letters* **97**, 256803 (2006).
- Y. Hotta, H. Wadati, A. Fujimori, T. Susaki, and H. Y. Hwang, “Electronic Structure of the Mott Insulator LaVO_3 in a Quantum-Well Geometry” *Applied Physics Letters* **89**, 251916 (2006).

- T. Susaki, N. Nakagawa, and H. Y. Hwang,
“Transport mechanisms in manganite-titanate heterojunctions”
Physical Review B **75**, 104409 (2007).
- Y. Hikita, Y. Kozuka, T. Susaki, H. Takagi, H. Y. Hwang,
“Characterization of the Schottky Barrier in SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ Junctions”
Applied Physics Letters **90**, 143507 (2007).
- H. Okamoto, H. Matsuzaki, T. Wakabayashi, Y. Takahashi, and T. Hasegawa,
”Photoinduced Metallic State Mediated by Spin-Charge Separation in a
One-Dimensional Organic Mott Insulator”
Physical Review Letters **98**, 37401 (2007).
- S. Iwai, K. Yamamoto, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, H. Nakaya, K. Yakushi, H.
Okamoto, H. Mori, and Y. Nishio,
”Photoinduced melting of a stripe-type charge-order and metallic domain formation
in a layered BEDT-TTF-based organic salt”
Physical Review Letters **98**, 97402 (2007).

(2) 特許出願

平成 18年度特許出願:1 件 (CREST 研究期間累積件数:1 件)