

「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・金属三相間転移など、強相関系を舞台に新しいタイプの光誘起現象を、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などの成果を、個々のメンバーがプロジェクト発足前から挙げてきた。プロジェクト発足後は実験技術および試料を補完しつつ、超高速の光誘起格子変移および電荷・軌道整列の崩壊、界面金属相における非線形光学効果、光誘起界面電子状態の次元性制御などを見出しつつある。

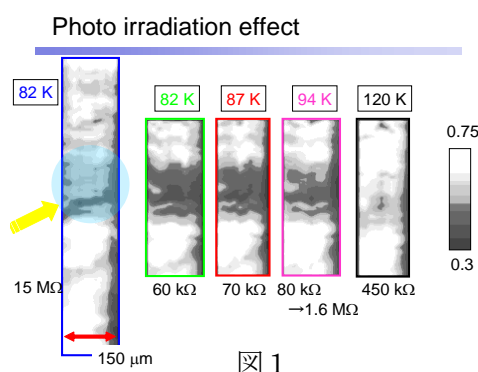
○ 今後の見通し: 光と強相関系が素過程のレベルでどのように影響しあうかということを知ることと、界面に生じる 2 次元強相関電子状態を応用するための技術を確立するという二つの側面から研究を行う。具体的には、超高速ポンプ・プローブ分光法をさらにスピンの自由度にまで広げ全ての自由度をモニターすることによって電子相関の完全な描像を得ることを試みる。さらに、ある自由度を意識的にクランプした試料によって多自由度間の結合の様式を調べる、光誘起電荷移動方向を指定できるような構造を持った層状薄膜試料を作るなどにより、強い光・電子相互作用を実現する方法を探る。また、界面に局在した電子状態を高い空間・エネルギー分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(文中にある参照番号は 4.(1)に対応する)

### 1) 遷移ダイナミクス

○ 永続的な光誘起絶縁体(I)・金属(M)転移の全貌を明らかにした。

本プロジェクト開始前にすでにPr(CaSr)MnO<sub>3</sub>の系で永続的な光誘起IM転移を観測していたが、その逆過程すなわち永続的な光誘起MI転移も可能であることを示し、輸送現象としてだけではなく光電子分光によるキャリアの量の変化として明瞭に捉えることに成功した。転移の引き金となる微視的な過程については未だ理解できていないが、光励起によってIM転移では電荷移動遷移、MI転移では強磁性秩序の崩壊が生じているのではないかと考えられる。これ



によって、一次相転移周辺のヒステリシス領域における光誘起転移が色々な自由度(ある場合には電荷、別の場合にはスピン)に働きかけることが分かった。[文献(9)]また、近赤外光による走査顕微鏡を構築し、光励起による局所的な相転移の実像を撮影した。その一例を図1に示す。これは矢印で示した光誘起IM転移領域が温度と共に消失する様子である。

○ 有機一次元モット絶縁体における光キャリアダイナミクスの直接観測

モット絶縁体に光を照射すると、瞬時に金属状態への転移が起こり、ピコ秒(1ピコ秒は $10^{-12}$ 秒)の時間スケールで元の絶縁体状態に戻ることが知られている。モット絶縁体のこのような超高速応答は、通常の半導体では得ることができないものであり、将来の光スイッチングの動作原理としても期待されている。しかし、その超高速応答のダイナミクスや物理的機構は、十分に解明されていない。本研究では、昨年度までに開発した近赤外域のポンプ・プローブ分光システム(時間分解能30-40フェムト秒)を用いて、モット絶縁体である三種の有機一次元物質(ET-F<sub>2</sub>TCNQ、Rb-TCNQ、K-TCNQ)における光キャリアのダイナミクスを系統的に調べた。これらの物質では、電子格子相互作用の大きさが、ET-F<sub>2</sub>TCNQ < Rb-TCNQ < K-TCNQの順で大きくなる。詳細な測定の結果、電子格子相互作用が小さいET-F<sub>2</sub>TCNQでは、光照射によって瞬時に金属化が生じ、その金属状態は200フェムト秒という極めて短時間でも元の絶縁体状態に戻ることがわかった。一方、Rb-TCNQおよびK-TCNQでは、光照射によって生じたキャリアは70フェムト秒の時定数でただちに局在化し、約0.8ピコ秒(Rb-TCNQ)および約1.3ピコ秒(K-TCNQ)の時定数で対消滅する。この70フェムト秒という時間は、キャリアを局在化させる分子変位に対応する格子振動の周期に関係していることが明らかとなった。また、キャリア消滅の時定数は、電子格子相互作用が大きくなり、キャリアの局在性が強まるにつれて長くなるものと解釈できる。[文献(10)]

#### ○マンガン酸化物における光誘起反強磁性絶縁体—強磁性金属転移の必要条件の検討

マンガン酸化物における光誘起反強磁性絶縁体—強磁性金属転移は、磁化の超高速制御の観点から注目されている現象であるが、実際に強磁性でありかつ金属になっていることが実証されている物質は非常に少ない。本研究では、絶縁体相と金属相の境界近傍に位置する三種類のマンガン酸化物 ( $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.45}\text{MnO}_3$ ) にフェムト秒ポンププローブ反射分光と時間分解カー効果測定を同時に適用し、照射後の電荷ダイナミクスと磁化 (スピン) ダイナミクスを詳細に調べ、光誘起強磁性金属化のための必要条件を明らかにすることを旨とした。その結果、絶縁体相と金属相の構造変化が大きい場合 ( $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.55}(\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.45}\text{MnO}_3$ ) は、過渡的な光誘起強磁性金属相を生成することが難しいことがわかった。構造変化を抑制するには、Aサイトイオンのイオン半径を制御することによって電荷秩序の相関長を抑制することが有効であり、実際のそのような系 ( $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ) では、光誘起強磁性金属相が実現する。[文献(13)]

#### ○新規超高速光誘起相転移の探索

最も代表的な強相関電子系物質である二次元銅酸化物 ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ のエピタキシャル薄膜) において可視から赤外にわたる広帯域の過渡吸収分光測定を行い、光誘起絶縁体—金属転移とそのダイナミクスを調べた。いずれの系でも照射直後に金属状態が生成するが、この金属状態の寿命は30フェムト秒以下であり、金属状態は極めて高速に消失することがわかった。金属状態の消失後、残った光キャリアはミッドギャップ状態を形成するが、そのキャリアの寿命も約200フェムト秒と極めて短い。一次元系との比較から、これらの高速の緩和には強相関二次元系に特有のスピン—電荷結合が重要な役割を果たしていることが示された。[論文準備中]

交互積層型有機電荷移動錯体 ( $\text{DMTTF}\cdot\text{QCl}_4$ ) においては、光誘起中性・イオン性転移を実現し、そのダイナミクスの詳細を明らかにした。また、一次元金属錯体

( $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2$ ) が、温度変化により電荷密度波・モットハバード相転移を起こすことを見出した。この物質については、現在光誘起相転移の研究を進行中であり、関連特許を2月に出願した。

#### ○ 汎用性の高い高分解能ポンプ・プローブ分光系の構築・整備

引き続き光学系の整備を行った。0.15~3 eV の広い範囲で分解能 150 fs のポンプ・プローブ分光が可能になった。透過・反射同時測定が可能であり、一回の測定で誘電率の実・虚部を曖昧さ無く決定できるようになった。実験例の殆ど無い無限層銅酸化物で、モットギャップ中に光励起されるレベルを明確に捉えた。強相関電子系に関係するエネルギー範囲全体を網羅できるので、来年度、新しい知見が続々得られるものと期待する。

#### ○ 非線形光学測定系の構築・整備と酸化物界面の極性の検出

二次光学非線形性 (SHG) 測定系を引き続き構築・整備し、位相が信頼性よく測定できるよう

になった。これを用いて、懸案であった STO/LAO の界面における polar discontinuity について検討した。極性が異なる様々な配列順序の界面を作製、その SHG 活性を比較し、2次元電子系が発現する n-タイプの場合のみ強い信号があること、同じ膜構造でも SrO 単層を挟むと信号が消えることなど、極性に基くシナリオが正しい事を示唆する結果が得られた。現在、さらに各層の厚さを変えた定量的な測定と解析を行っている。さらに超格子構造の膜を用いて SHG 活性を系統的に測定し、界面 2次元電子系の輸送測定とよい対応を得た。また単一界面からの SHG も対称性、位相も含めて完全に同定することに成功した[文献(12)]。

#### ○光キャリアドーブによるチタン酸ストロンチウムにおける量子極限状態の創成

チタン酸ストロンチウムに光照射することで、連続的にキャリア濃度の制御を実現した成果を踏まえ、低温・磁場下での輸送特性の詳細な評価を行った。その結果、強磁場下では最低ランダウ準位のみが占有される量子極限状態が実現していることを見出した。典型的な半導体では、量子極限状態の実現には有効質量が小さく、低キャリア濃度かつ高移動度を示すことが必要とされる。チタン酸ストロンチウムは、比較的大きな有効質量を有するものの、誘電率が大きいことから低キャリア濃度でも予想を上回る移動度を示す。光照射によって実現した量子極限状態は酸化物系では初の成果であり、化学置換などの他の手法では実現が難しい低キャリア濃度での物理現象である。キャリア生成に要する光強度が希釈冷凍機内でも到達できることから、更なる低温における磁気フリーズアウトや乱れに対する応答の研究を行うことを予定している[文献(7)]。

### 3. 研究実施体制

#### (1)「宮野」グループ

① 研究分担グループ長： 宮野 健次郎(東京大学、教授)

#### ② 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。特に非線形光学効果による局所対称性の同定。
- ・ 光と特に強く結合する電子状態をもつ界面をデザインし薄膜の接合として実現すること。

#### (2)「岡本・ファン」グループ

① 研究分担グループ長： 岡本 博(東京大学大学院、教授)

#### ② 研究項目

- ・ 有機一次元モット絶縁体における光キャリアダイナミクス of 直接観測
- ・ マンガン酸化物における光誘起反強磁性絶縁体—強磁性金属転移の必要条件の検討
- ・ 新規超高速光誘起相転移の探索
- ・ 光キャリアドーブによるチタン酸ストロンチウムにおける量子極限状態の創成

#### (3)「岡本」グループ

①研究分担グループ長：岡本 博((独)産業技術総合研究所、第5号契約職員(招聘研究員))

②研究項目

- ・有機一次元モット絶縁体における光キャリアダイナミクスの直接観測
- ・マンガン酸化物における光誘起反強磁性絶縁体—強磁性金属転移の必要条件の検討
- ・新規超高速光誘起相転移の探索

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, “Ultrafast photoinduced ferromagnetism in the perovskite manganite  $\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ ”, J. Appl. Phys. 103, 07B110:1-3 (2008).
2. Y. Hikita, L. Fitting Kourkoutis, T. Susaki, D. A. Muller, H. Takagi, and H. Y. Hwang, “Negative Differential Resistance Induced by Mn Substitution at  $\text{SrRuO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  Schottky Interfaces,” Phys. Rev. B, 77, 205330:1-6 (2008).
3. J. H. Song, T. Susaki, and H. Y. Hwang, “Enhanced Thermodynamic Stability of Epitaxial Oxide Thin Films,” Adv. Mater. 20, 2528-2532 (2008).
4. S. Takaishi, M. Takamura, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Iwata, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, H. Nishikawa, H. Oshio, K. Kato, and M. Takata, “Charge-Density-Wave to Mott-Hubbard Phase Transition in Quasi-One-Dimensional Bromo-Bridged Pd Compounds”, J. Am. Chem. Soc. 130, 12080:1-5 (2008).
5. M. Fiebig, N. P. Duong, T. Satoh, B. B. Van Aken, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, “Ultrafast magnetization dynamics of antiferromagnetic compounds”, J. Phys. D, 41, 164005:1-11 (2008).
6. H. Tamaru, K. Ishida, N. Ogawa, Y. Kubo, and K. Miyano, “Pump-and-probe study in  $\text{LaMnO}_3$  thin film”, Phys. Rev. B, 78, 075119:1-6 (2008).
7. Y. Kozuka, T. Susaki, and H. Y. Hwang, “Vanishing Hall Coefficient in the Extreme Quantum Limit in Photocarrier-Doped  $\text{SrTiO}_3$ ”, Phys. Rev. Lett. 101, 096601:1-4 (2008).
8. K. S. Takahashi and H. Y. Hwang, “Carrier Doping in Anatase  $\text{TiO}_2$  Film by Perovskite Overlayer Deposition,” Appl. Phys. Lett. 93, 082112:1-3 (2008).
9. N. Takubo, I. Onishi, K. Takubo, T. Mizokawa, and K. Miyano, “Photoinduced metal-insulator transition in a manganite thin film”, Phys. Rev. Lett., 101, 177403:1-4(2008).
10. H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa, and H. Okamoto, “Ultrafast Charge Dynamics in One-Dimensional Organic Mott Insulators”, J. Phys. Soc. Jpn. 77, 113714:1-4 (2008).  
[J. Phys. Soc. Jpn. の“Papers of Editors' Choice”に選出]
11. T. Higuchi, Y. Hotta, T. Susaki, A. Fujimori, and H. Y. Hwang, “Modulation Doping of a

- Mott Quantum Well by a Proximate Polar Discontinuity,” Phys. Rev. B, 79, 075415:1-6 (2009).
12. N. Ogawa, T. Satoh, Y. Ogimoto, and K. Miyano, “Nonlinear-optical detection of a ferromagnetic state at the single interface of an antiferromagnetic  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$  double layer”, Phys. Rev. B, 78, 212409:1-4 (2008).
  13. M. Matsubara, T. Ogasawara, Y. Tomioka K. Tobe, H. Okamoto, and Y. Tokura, “A Key for Photoinduced Insulator-Metal Transitions in Manganites: Lattice Constant Matching between Charge/Orbital Ordered Insulator and Ferromagnetic Metal”, J. Phys. Soc. Jpn., 78, 023707:1-4 (2009).
  14. K. Kimura, H. Matsuzaki, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto, “Ultrafast photoinduced transitions in charge density wave, Mott insulator, and metallic phases of an iodine-bridged platinum compound”, Phys. Rev. B, 79, 075116:1-5 (2009).
  15. Y. Hikita, M. Nishikawa, T. Yajima, and H. Y. Hwang, “Termination Control of the Interface Dipole in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$  (001) Schottky Junctions,” Phys. Rev. B ,79, 073101:1-4 (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)