

「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、強相関関係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プロジェクト発足前には個々のメンバーが挙げてきた。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：光と強相関関係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)

### ○ 20フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定法の確立

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）を用いた過渡反射・吸収測定システムの整備がほぼ終了した。可視から近赤外域までの広帯域の測定、クライオスタットを用いた低温測定、各種偏光測定を、約30フェムト秒の時間分解能で行うことが可能となった。また、時間原点を高精度で決定する手法も同時に確立した。測定可能な反射率（透過率）変化は $2 \times 10^{-4}$ であり、このクラスの時間分解能での感度としては世界最高水準のものであると考えられる。

### ○ 強相関電子系における超高速光学応答と光誘起相転移

大きな三次非線形感受率を有する臭素架橋ニッケル錯体（ $[\text{Ni}(\text{C}_{14}\text{-en})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ ）の光学薄膜を用い、低温(4K)における光励起状態の緩和ダイナミクスの励起光子エネルギー依存性を詳細に調べた。その結果、高エネルギー励起の場合には、荷電キャリアが生成し、その緩和時間は10 psのオーダーとなること、また、励起子遷移を共鳴励起した場合は、その緩和時間が1.4 psと極めて短くなることが明らかとなった。荷電キャリアの緩和時間が長いのは、電子格子相互作用によって荷電キャリアがポーラロンとなり、その対消滅過程が遅くなるためである。以上の結果から、超高速光スイッチングを実現するには、電子格子相互作用の抑制と励起子効果の増強が重要であることがわかった。[文献(3)、(6)]

マンガン酸化物（ $\text{Nd}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ）の光誘起電荷・軌道秩序融解のダイナミクスを上記20フェムト秒ポンプ・プローブ分光により調べた。その結果、光照射後、時間分解能30フェムト秒以内に電荷秩序が融解すること、また、融解の効率が一光子あたり約100マンガンサイトであり極めて大きいことがわかった。この結果から、電荷秩序は主として電子相関効果によって安定化しており、光照射によってその高速・高効率の融解が可能であることが実証された。電荷秩序の融解に引き続き、酸素の変位の解放に対応するコヒーレント振動が観測された。この振動は4つのモードからなるが、その中で、ヤーンテラーモードに対応するコヒーレント振動が他のモードに比べて極めて大きい振幅で生じることがわかった。以上の結果から、電荷秩序状態の安定化には、電子相関効果に加えて、軌道秩序も重要な役割を果たしていることが示された。[投稿準備中]

○ 光キャリアドーピングチタン酸ストロンチウムにおける次元性の制御

代表的なペロブスカイト型酸化物であるチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) は、キャリアドーピングにより高移動度や超伝導を示す。本研究では、 $\text{SrTiO}_3$  に対し、紫外線照射によるバンド間励起を用いてキャリアを生成し、電気輸送測定を行った。光励起キャリア生成は、試料内に均一にキャリアを生成させることが可能な上、光強度によりその密度の連続的な制御が実現できる。加えて、光の波長を変化させることで、 $\text{SrTiO}_3$  内への光の侵入長を変化させることで、キャリア分布を制御することができる。紫外線照射により生成したキャリア（電子）は低温において  $10^4 \text{cm}^2/\text{Vs}$  に達する高い移動度を示した。光励起キャリアの生成を試料表面数十 nm に閉じ込めた場合、低温・磁場下での電気伝導度は弱局在に特徴的な振る舞いを示し、その伝導が二次元性を示すことを見出した。今後、低温において電気伝導測定を行うことで、光励起キャリアによる超伝導状態の実現と、伝導の次元性の関係を明らかにすることを旨とする。[文献(11)]

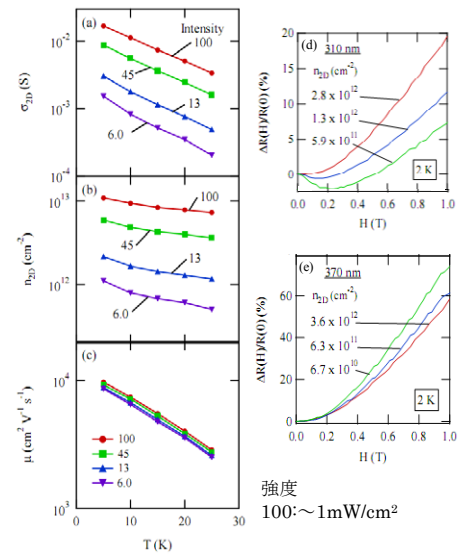


図1： 紫外線照射下でのチタン酸ストロンチウムの(a) シート抵抗、(b) キャリア密度、(c) ホール移動度の光強度依存性。2Kにおける波長(d) 310 nm、(e) 370 nm の紫外線照射下での磁気抵抗。

○ 銅酸化物薄膜の作製

銅酸化物に光誘起電子相転移を起こすための試料作製技術を探索した。最も構造の単純ないわゆる無限層構造の母相として  $\text{SrCuO}_2$  薄膜を作製し、条件によってダブルチェーン、無限層の2種類の構造を作り分ける条件を見出した。

○ 汎用性の高い高分解能ポンプ・プローブ分光、非線形光学測定系などの構築

広い波長範囲、様々な条件下でデータのとれる応用性の高い高分解能ポンプ・プローブ分光測定系を確立した。これには、ポンプと同一波長でも十分高い S/N が取れるデータ取得法、白色光源による広い波長範囲の一括検索などを含む。この系を用いて、これまで知られていなかった配位子間での高速のエネルギー移動を明らかにした[文献(20)]。また、位相および電気・磁気効果を含む2次の非線形光学テンソルを決定できる測定系を構築した。これを使って、単一界面における空間・時間反転をその分極方向も含めて初めて明らかにした。電気分極とそれに重畳された磁気分極の影響をテンソル成分で示すデータを図2に掲げる。[投稿準備中]

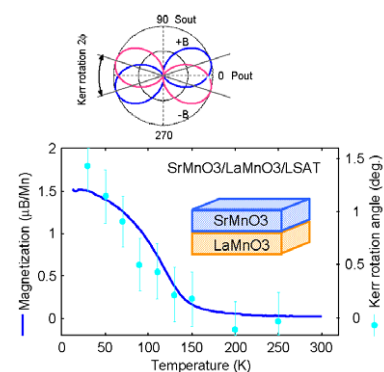


図2 単一界面における、空間・時間反転対称性の破れを検出する2次非線形光学効果。

### 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(東京大学先端科学技術研究センター、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

#### (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)

研究分担グループ長:Harold Y. Hwang(東京大学大学院、准教授)

#### ②研究項目

- ・ 20 フェムト秒ポンププローブ分光測定法の確立
- ・ 強相関電子系における超高速光学応答と光誘起相転移
- ・ 光キャリアドーピングチタン酸ストロンチウムにおける次元性の制御

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表(原著論文)

- (1) H. Arakawa, D. Kawakami, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, H. Kishida, and H. Okamoto, "Tuning of electronic structures of quasi-one-dimensional bromo-bridged PdII-PdIV mixed-valence complexes by substituting counter anions", Bulletin of the Chemical Society of Japan **80**, 189-191 (2007).
- (2) K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida, and H. Okamoto, "Ultrafast photoinduced melting of spin-Peierls phase in the organic charge-transfer compounds alkali-tetracyanoquinodimethane", Physical Review **B76**, 085106-1 - 086106-12 (2007).
- (3) S. Tao, T. Miyagoe, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita, and H. Okamoto, "Ultrafast optical switching by using nanocrystals of a halogen-bridged nickel-chain compound dispersion in an optical polymer", Advanced Materials **19**, 2707-2710 (2007).

- (4) S. Takaishi, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, A. Goto, T. Shimizu, T. Takenobu, and Y. Iwasa, "One-Dimensional Bromo-Bridged Ni<sup>III</sup> Complexes [Ni(S,S-bn)<sub>2</sub>Br]Br<sub>2</sub> (S,S-bn=2S,3S-diaminobutane): Synthesis, Physical Properties, and Electrostatic Carrier Doping", *Chemistry - A European Journal* **14**, 472-477 (2008).
- (5) H. Kishida, K. Hirota, and H. Okamoto, "Continuous control of third-order optical nonlinearity in charge-transfer-type conjugated polymers", *Applied Physics Letters* **92**, 033309-1 - 033309-3 (2008).
- (6) T. Miyagoe, S. Tao, A. Maeda, H. Matsuzaki, H. Ohtsu, M. Hasegawa, S. Takaishi, M. Yamashita and H. Okamoto, "Ultrafast Optical Responses in a One-Dimensional Mott Insulator of a Br-Bridged Ni Compound", *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 023711-1 - 023711-4 (2008).
- (7) M. Matsubara, Y. Okimoto, T. Ogasawara, S. Iwai, Y. Tomioka, H. Okamoto, and Y. Tokura, "Photoinduced switching between charge and orbital ordered insulator and ferromagnetic metal in perovskite manganites", *Physical Review B* **77**, 094410-1 - 094410-5 (2008).
- (8) A. Ohtomo and H. Y. Hwang, "Growth Mode Control of the Free Carrier Density in SrTiO<sub>3</sub> Homoepitaxial Films", *Journal of Applied Physics* **102**, 083704 (2007).
- (9) T. Susaki, Y. Kozuka, Y. Tateyama, and H. Y. Hwang, "Temperature-Dependent Polarity Reversal in Au/Nb:SrTiO<sub>3</sub> Schottky Junctions", *Physical Review B* **76**, 155110 (2007).
- (10) H. Wadati, Y. Hotta, M. Takizawa, A. Fujimori, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Characterization of LaVO<sub>x</sub> Thin Films by Photoemission Spectroscopy", *Journal of Applied Physics* **102**, 053707 (2007).
- (11) Y. Kozuka, Y. Hikita, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Optically Tuned Dimensionality Crossover in Photocarrier-Doped SrTiO<sub>3</sub>: Onset of Weak Localization", *Physical Review B* **76**, 085129 (2007).
- (12) Y. Hotta, T. Susaki, and H. Y. Hwang, "Polar Discontinuity Doping of the LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface", *Physical Review Letters* **99**, 236805 (2007).
- (13) L. Fitting Kourkoutis, D. A. Muller, Y. Hotta, and H. Y. Hwang, "Asymmetric Interface Profiles in LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterostructures Grown by Pulsed Laser Deposition" *Applied Physics Letters* **91**, 163101 (2007).
- (14) 堀田育志, H. Y. Hwang, "酸化物界面でくり広げられる新奇な物性", *パリティ* **23**, 30 (2008).

- (15) H. Wadati, Y. Hotta, A. Fujimori, T. Susaki, H. Y. Hwang, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, and T. Ishikawa, “Hard X-Ray Photoemission Study of LaAlO<sub>3</sub>/LaVO<sub>3</sub> Multilayers”, *Physical Review B* **77**, 045122 (2008).
- (16) D. A. Muller, L. Fitting Kourkoutis, M. Murfitt, J. H. Song, H. Y. Hwang, J. Silcox, N. Delby, and O. L. Krivanek, “Atomic-Scale Chemical Imaging of Composition and Bonding by Aberration-Corrected Microscopy”, *Science* **319**, 1073 (2008).
- (17) K. Takubo, J.-Y. Son, T. Mizokawa, N. Takubo, and K. Miyano, “Observation of photoinduced phase transition in phase-separated Pr<sub>0.55</sub>(Ca<sub>1-y</sub>Sr<sub>y</sub>)<sub>0.45</sub>MnO<sub>3</sub> thin films vis x-ray photoemission spectroscopy“, *Physical Review B* **75**, 052408/1-4 (2007).
- (18) T. Kawasaki, Y. Ogimoto, N. Ogawa, H. Tamaru, M. Izumi, and K. Miyano, “Charge- and orbital-ordering pattern in Bi<sub>1/2</sub>Sr<sub>1/2</sub>MnO<sub>3</sub> thin films studied by Raman scattering”, *Journal of Applied Physics* **101**, 123714/1-6 (2007).
- (19) K. Miyano, N. Takubo, and K. Munakata, “Two-phase coexistence in CMR manganite thin films”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. **20**, 595-598 (2007).
- (20) N. Ogawa, A. Miyata, H. Tamaru, T. Suzuki, T. Shimada, T. Hasegawa, K. Saiki, and K. Miyano, “Femtosecond depolarization dynamics of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum films” *Chemical Physics Letters* **450**, 335-339 (2008).
- (21) N. Takubo and K. Miyano, “Stabilization of the metallic state by electric currents in phase-separated manganite thin films”, *Physical Review B* **76**, 184445/1-5 (2007).
- (22) Y. Wakabayashi, D. Bizen, Y. Kubo, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano, and H. Sawa, “Orbital ordering structures in manganite thin films on (011) substrates”, *Journal of the Physical Society of Japan* **77**, 014712/1-7 (2008).

## (2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数:0 件 (CREST 研究期間累積件数:1 件)