

「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: 光励起によって強相関系に生じる金属・絶縁体転移、電荷密度波・モット絶縁体・金属三相間転移など様々な相転移現象を見出してきた。また、絶縁体の接合面に生じる金属相、反強磁性体の接合面に生じる強磁性相など電子相間の不連続性やフラストレーションがもたらす局在相、光キャリアドープによる高度に制御された 2 次元電子ガスなど、新規な物質相を開拓してきた。このように、これまでは新しい現象を見つけることに重点を置いて研究を行って来た。

○ 今後の見通し: 種々の光誘起相転移や界面相の出現などの微視的な機構を明らかにする。これは単に科学的興味だけではなく、物理の基礎を理解することが新たな試料構造・デバイス開発へ資すると考えるからである。特に、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の解明することと、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スピン、分極、軌道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階層構造の完全な描像を得ることを試みる。さらに、意識的にフラストレーションを導入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用いて、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デバイスを実現する。

§ 2. 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
- ・ 光と強く相互作用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)・Harold Y. Hwang(東京大学大学院、教授)

②研究項目

- ・ 超高速分光測定系の整備
- ・ 酸化物ヘテロ構造における光励起/電荷注入相制御技術の開発
- ・ 新規超高速光制御材料の開拓
- ・ 低温における新たな量子相の創出と制御

(3)「岡本」グループ

①研究分担グループ長:岡本 博(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

- ・ 酸化物ヘテロ構造における光励起/電荷注入相制御技術の開発
- ・ 新規超高速光制御材料の開拓

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

○超高速分光測定系の整備

昨年度までに構築した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(NOPA)を用いたポンププローブ反射・吸収分光システムにおいて、NOPAを最適化することにより、時間幅 15 フェムト秒以下の超短パルスの発生を実現し、可視から近赤外域(2.5 eV~0.75 eV)において過渡反射、吸収変化の測定を約 20 フェムト秒の時間分解能で行うことが可能となった。チャープを制御することにより、低温(クライオスタット中)においても、時間分解能 20 フェムト秒での測定が実現できることが確認された。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 2×10^{-4} であり、20 フェムト秒クラスの時間分

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⁵⁾。

○酸化物ヘテロ構造における光励起/電荷注入相制御技術の開発

強相関電子系(単結晶あるいは薄膜試料)への光照射では、正負、両極性のキャリアが生じるため、光強度の増加に伴い高速のキャリア再結合が生じ、有効なキャリア密度の制御が困難となる場合が多い。そこで、ペロブスカイト型遷移金属酸化物ヘテロ接合界面でのキャリア移動に注目して、キャリア生成層と強相関酸化物層からなるヘテロ構造を用いた光励起/電荷注入相制御技術の開発を進めてきた。本年度は、磁性制御のプロトタイプとして、マンガン酸化物とSrTiO₃(STO)からなる二種類のヘテロ接合 Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃/STO および La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/STOを作製し、時間分解光磁気Kerr効果と過渡反射分光の同時測定による光キャリア注入磁性制御の可能性を検討した。

いずれの場合もSTOからマンガン酸化物への正孔注入がやはり時間分解能(200フェムト秒)以内の高速で生じるが、Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃/STOでは、正孔の増加によって電荷秩序相への不安定性が増加することにより100ピコ秒の時間スケールで磁化の減少が生じるのに対し、La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/STOでは、正孔注入後ただちに磁化の増加が生じることがわかった(図1)。両者の時間スケールの違いは、磁化の大きさを支配するスピン間相互作用の起源(エネルギースケール)の違いによるものと考えられる。すなわち、前者が電荷秩序相への不安定性によって生じるスピンの反強磁性相互作用に起因するのに対し、後者は二重交換相互作用に起因するため、相互作用のエネルギースケールが大きい後者による磁化変化がより高速に生じるものと理解される。

○新規超高速光制御材料の開拓

ハロゲン架橋遷移金属錯体では、これまで温度変化で電荷密度波/モット絶縁体転移を起こす系は見出されていない。臭素架橋 Pd 錯体において配位子にアルキル鎖を導入し、それによる低温での一次元鎖方向の格子定数の減少効果(化学圧力効果)を利用することによって、温度低下による電荷密度波/モット絶縁体転移を実現した。この錯体([Pd(en)₂Br](C₅-Y)₂)のモット絶縁体相において光照射を行うと、励起光子エネルギーが励起子吸収ピークに一致する場合は、モット

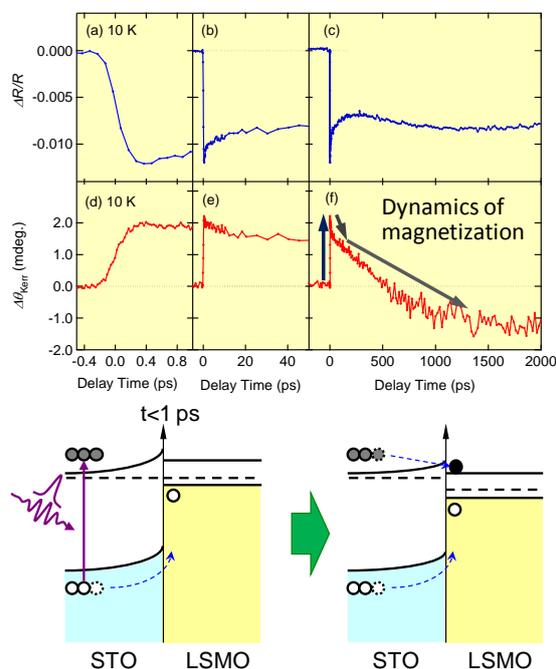


図 1: ポンププローブ時間分解(a-c)反射率と(d-f)Kerr 回転角。(下図)この時に生じていると想定される光キャリア注入過程

ト絶縁体→電荷密度波転移が、より高い光子エネルギーでの励起の場合は、モット絶縁体→金属転移が生じることを見出した。この結果は、光子エネルギーの選択による相制御という新しい電子相制御手法の可能性を示す成果である¹⁰⁾。

○ポンプSHGプローブ測定系の確立とこれを用いた界面ハーフメタリシティの検証

SHG測定における偏光解析により、P(分極)、M(磁化)、T(トロイダルモーメント)成分を分離して測定することができる。LaMnO₃とSrMnO₃はいずれも反強磁性絶縁体であるが、その単一界面に強磁性が生じることを20年度に報告した。この磁化が二重交換相互作用によるとすると、これは同時に金属状態の存在も意味し、ハーフメタル状態が出現しているはずである。局在効果があるので電気伝導によって直接これを検証することは困難であるが、磁化のダイナミクスの中にハーフメタリックな指標を探すため、時間分解非線形磁気光学Kerr効果測定を行った。図2に示すように、低温(強磁性状態)ではポンプ偏光に依存した非常に遅い磁化の消失と回復が見られた。これは、他の偏光で見られる電子状態の変化の時間スケールよりも桁違いに遅い。このような変化はハーフメタルに特有なものである⁸⁾。

○伝導性 LaAlO₃/SrTiO₃ 界面のキャリア密度変調効果

絶縁体同士からなる構成される LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における金属的伝導・超伝導は、その伝導電子の存在する領域が界面数 nm に制限されることから、通常の三次元系における伝導と大きく異なる性質を示すことが報告されている。この構造に外部電圧を SrTiO₃ 側へ印加することで、界面伝導層のキャリア密度やキャリア移動度を評価した(図 3(a))。正の電圧の印加によってキャリア(電子)の密度はわずかに増加傾向を示したものの、移動度はその 5 倍以上の変化を示した。これは、既に報告のある「LaAlO₃/SrTiO₃ 界面における伝導は電子密度変調の効果が支配的である」という主張(A. Caviglia *et al.*, Nature **456**, 624 (2008))に疑問を投げかける重要な発見である。さらに、同じ構造を希釈冷凍機温度まで冷却して超伝導特性を評価すると、印加電圧によって正負両側において超伝導-絶縁体転移を引き起こすことができることを見出した。過去の報告では、負電圧印加時のみ相転移が誘起された報告と対照的である。以上の結果を解釈するため、界面から SrTiO₃ 側に存在する電子密度の分布を異なる印加電圧に対して計算した(図 3(b))。その結果、負の電圧を印加した場合には、電子は界面の狭い領域に閉じ込められるため、界面散乱の影響がより支配的になり、移動度が減少することが明らかとなった^{4), 11), 17)}。

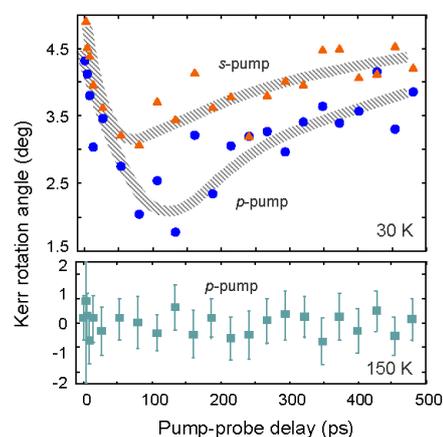


図 2: s-pump (界面に電場が平行な偏光)と p-pump (垂直)励起による非常に遅い非線形磁気光学 Kerr 効果。上: 強磁性、下図: 常磁性

○伝導性LaAlO₃/SrTiO₃界面の分極カタストロフィー効果のSHG検出

前項で述べた SrTiO₃/LaAlO₃ 界面において LaAlO₃ 中の (LaO)⁺ 格子面と (AlO₂)⁻ 格子面のどちらが SrTiO₃ に接するかによって n タイプと p タイプの界面が存在し、n タイプのときにのみ隣接する (TiO₂) 面に電子注入が起き、低温では非常に移動度の高い金属や超伝導状態になる。電子注入は、LaAlO₃ の分極エネルギーの発散 (ポラーカastrophe) を避けるために発生すると考えられるが、その影響が界面からどれ位の距離に及ぶかは膜厚依存電気伝導度測定や導電性 AFM から推測されるだけであった。そこで、この界面が電氣的に著しい非対称状態にあることを利用して、界面 SHG の精密な測定を行った。基板として用いる SrTiO₃ から生じる SHG の影響を避けるため、試料薄膜の厚さをコヒーレンス長 (約 40nm, 144u.c.) に固定し、その中に (1:1) から (24:24) にまでの周期の異なる超格子を作製した。これにより、基板と試料の位相がほぼ $\pi/2$ 異なり、最も試料の SHG を反映した測定が可能になった。基板も含めた全体の SHG 位相はこのモデルの正しさを裏付けるものであった。これにより、電子注入が起きるのは界面から 3~4 格子の範囲であること、分極の及ぶ範囲が界面から 8 格子程度であること、それ以遠もゆっくりと減衰しながら影響が及ぶことなどが明瞭に示された⁷⁾。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. M. Matsubara, Y. Kaneko, J. P. He, H. Okamoto, and Y. Tokura, “Ultrafast polarization and magnetization response of multiferroic GaFeO₃ using time-resolved nonlinear optical techniques,” *Phys. Rev. B* **79**, 140411:1-4 (2009). DOI:10.1103/PhysRevB.79.140411
2. Y. Wakabayashi, H. Sagayama, T. Arima, M. Nakamura, Y. Ogimoto, Y. Kubo, K. Miyano, and H. Sawa, “Size of orbital-ordering domain controlled by the itinerancy of the 3d electrons in a manganite thin films,” *Phys. Rev. B* **79**, 220403(Rapid

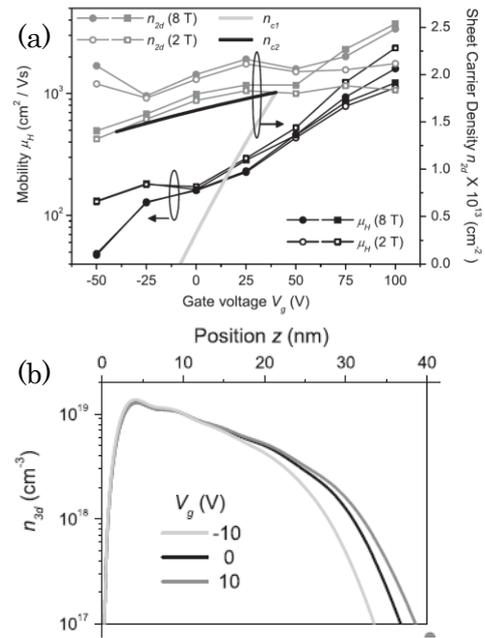


図 3 (a) LaAlO₃/SrTiO₃ 界面伝導相の移動度(左)とキャリア密度(右)の印加電圧依存性。電圧は、SrTiO₃ に印加した場合を正とする。(b) 各印加電圧に対する界面キャリア密度の計算結果。

Communication): 1-4 (2009).

DOI:10.1103/PhysRevB.79.220403

3. M. Takizawa, Y. Hotta, T. Susaki, Y. Ishida, H. Wadati, Y. Takata, K. Horiba, M. Matsunami, S. Shin, M. Yabashi, K. Tamasaku, N. Nishio, T. Ishikawa, A. Fujimori, and H. Y. Hwang, “Spectroscopic Evidence for Competing Reconstructions in Polar Multilayers $\text{LaAlO}_3/\text{LaVO}_3/\text{LaAlO}_3$,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236401:1-4 (2009). DOI:10.1103/PhysRevLett.102.236401
4. C. Bell, S. Harashima, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Thickness Dependence of the Mobility at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface,” *Appl. Phys. Lett.* **94**, 222111:1-3 (2009). DOI:10.1063/1.3149695
5. H. Matsuzaki, H. Uemura, M. Matsubara, T. Kimura, Y. Tokura, and H. Okamoto, “Detecting charge and lattice dynamics in photoinduced charge-order melting in perovskite-type manganites using a 30-femtosecond time resolution,” *Phys. Rev. B* **79**, 235131:1-7 (2009). DOI:10.1103/PhysRevB.79.235131
6. H. Wadati, D. G. Hawthorn, J. Geck, T. Z. Regier, R. I. R. Blyth, T. Higuchi, Y. Hotta, Y. Hikita, H. Y. Hwang, and G. A. Sawatzky, “Interface Reconstruction in V-Oxide Heterostructures Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **95**, 023115:1-3 (2009). DOI:10.1063/1.3177328
7. N. Ogawa, K. Miyano, M. Hosoda, T. Higuchi, C. Bell, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Enhanced Lattice Polarization in $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Superlattices Measured Using Optical Second Harmonic Generation,” *Phys. Rev. B* **80**, 081106(Rapid Communication):1-4 (2009). **Editors’ Suggestion**. DOI:10.1103/PhysRevB.80.081106
8. N. Ogawa, T. Satoh, Y. Ogimoto, and K. Miyano, “Half-metallic spin dynamics at a single $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ interface studied with nonlinear magneto-optical Kerr effect”, *Phys. Rev. B* **80**, 241104(Rapid Communication): 1-4 (2009). **Editor’s Suggestion**. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.241104

9. T. Higuchi, T. Yajima, L. Fitting Kourkoutis, Y. Hikita, N. Nakagawa, D. A. Muller, and H. Y. Hwang, "Mn₃O₄ Precipitates in Laser-Ablated Manganite Films," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043112:1-3 (2009).
DOI: 10.1063/1.3193667
10. M. Sasaki, H. Wu, D. Kawakami, S. Takaishi, T. Kajiwara, H. Miyasaka, B. K. Breedlove, M. Yamashita, H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, and S. Kuroda, "Effect of an In-Plane Ligand on the Electronic Structures of Bromo-Bridged Nano-Wire Ni-Pd Mixed-Metal Complexes, [Ni_{1-x}Pd_x(bn)₂Br]Br₂ (bn = 2S,3S-Diaminobutane)", *Inorg. Chem.* **48**, 7446-7451 (2009).
DOI: 10.1021/ic901067z
11. S. S. A. Seo, Z. Marton, W. S. Choi, G. W. J. Hassink, D. H. A. Blank, H. Y. Hwang, T. W. Noh, T. Egami, and H. N. Lee, "Multiple Conducting Carriers Generated in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 082107:1-3 (2009).
DOI:10.1063/1.3213389
12. S. Y. Jang, N. Nakagawa, S. J. Moon, T. Susaki, K. W. Kim, Y. S. Lee, H. Y. Hwang, and K. Myung-Whun, "Effect of Substrate Strain on Lattice Structure, Electrical Resistivity, and Optical Conductivity of Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ Thin Films Grown on SrTiO₃," *Solid State Commun.* **149**, 1760-1764 (2009).

DOI:10.1016/j.ssc.2009.07.025
13. D. Kwon, Y. Wu, B. Kim, B. G. Kim, and H. Y. Hwang, "Epitaxial Growth and Characterization of Eu_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ Thin Films by Off-axis Sputtering," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 122505:1-3 (2009).
DOI:10.1063/1.3234372
14. H. Wadati, D. G. Hawthorn, J. Geck, T. Higuchi, Y. Hikita, H. Y. Hwang, L. Fitting Kourkoutis, D. A. Muller, S.-W. Huang, D. J. Huang, H.-J. Lin, C. Schueßler-Langeheine, H.-H. Wu, E. Schierle, E. Weschke, N. J. C. Ingle, and G. A. Sawatzky, "Resonant Soft X-ray Scattering Studies of Interface Reconstructions in SrTiO₃/LaAlO₃ Superlattices," *J. Appl. Phys.* **106**, 83705:1-5 (2009).
DOI:10.1063/1.3246788

15. L. F. Kourkoutis, J. H. Song, H. Y. Hwang, and D. A. Muller, “Atomic-Scale Chemical Imaging of Interdiffusion and Defects in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_5$ Multilayers by Aberration Corrected Microscopy,” *Microscopy and Microanalysis* **15(S2)**, 428-429 (2009).
DOI:10.1017/S1431927609094161

16. Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Two-Dimensional Quantum Oscillations in the Normal State of a Superconducting Heterostructure,” *Nature* **462**, 487-490 (2009).
DOI:10.1038/nature08566

17. C. Bell, S. Harashima, Y. Kozuka, M. Kim, B. G. Kim, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Dominant Mobility Modulation by the Electric Field Effect at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 226802:1-4 (2009).
DOI:10.1103/PhysRevLett.103.226802

18. S. Tongay, A. F. Hebard, Y. Hikita, and H. Y. Hwang, “Magnetodielectric Coupling in Nonmagnetic $\text{Au}/\text{GaAs}:\text{Si}$ Schottky Barriers,” *Phys. Rev. B* **80**, 205324:1-7 (2009).
DOI:10.1103/PhysRevB.80.205324

19. H. Kishida, H. Takamatsu, K. Fujinuma, and H. Okamoto, “Ferroelectric nature and real-space observations of domain motions in the organic charge-transfer compound tetrathiafulvalene-p-chloranil,” *Phys. Rev. B* **80**, 205201:1-7 (2009).
DOI:10.1103/PhysRevB.80.205201

20. S. Tao, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, and H. Okamoto, “Subpicosecond coherent nonlinear optical response of isolated single-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B* **80**, 201405:1-4 (2009).
DOI:10.1103/PhysRevB.80.201405

21. S. S. A. Seo, M. J. Han, G. W. J. Hassink, W. S. Choi, S. J. Moon, J. S. Kim, T. Susaki, Y. S. Lee, J. Yu, C. Bernhard, H. Y. Hwang, G. Rijnders, D. H. A. Blank, B. Keimer, and T. W. Noh, “Two-Dimensional Confinement of $3d^1$ Electrons in $\text{LaTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ Multilayers,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 036401 (2010).
DOI:10.1103/PhysRevLett.104.036401

22. B. Kim, D. Kwon, J. H. Song, Y. Hikita, B. G. Kim, and H. Y. Hwang, “Finite Size Effect and Phase Diagram of Ultra-thin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$,” *Solid State Commun.* **150**, 598-601 (2010).
DOI:10.1016/j.ssc.2009.12.041
23. H. Iguchi, S. Takaishi, H. Miyasaka, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, and S. Kuroda, “Water-Vapor-Induced Reversible Switching of Electronic States in an MMX-Type Chain Complex with Retention of Single Crystallinity,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 552–555 (2009).
DOI:10.1002/anie.200905608
24. H. Uemura, H. Matsuzaki, Y. Takahashi, T. Hasegawa and H. Okamoto, “Ultrafast charge dynamics in organic one-dimensional Mott insulators,” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, (2009). **in press**
DOI:10.1016/j.physb.2009.11.080

(4-2) 特許出願

CREST 研究期間累積件数(国内 1 件)