

## 養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名: 富本 慎一

2. 養成カリキュラム名: 強相関電子系物質を用いたフォトンクス機能材料の設計開発と評価

3. 養成カリキュラムの達成状況

本カリキュラムの目的は、強相関電子系物質を用いた新しいフォトンクス機能材料の設計・開発、及びその評価技術の確立である。組成を精密制御した遷移金属酸化物の単結晶及びエピタキシャル薄膜、遷移金属錯体を具体的な研究対象とした。主として強相関電子系に特有な光誘起相転移の動的な側面を調べ、それを利用した光誘起磁気スイッチング現象などの新規機能の探索を目的とした。また、そのために必要となる超高速レーザー分光による評価技術の確立を目指した。これらの目的はほぼ達成したと言える。主な研究テーマは3つに分けられ、各々における達成状況は以下の通りである。

まず、軌道整列を示すモット絶縁体として知られるペロブスカイト型バナジウム酸化物  $\text{LaVO}_3$  の超高速光学応答をフェムト秒ポンプ・プローブ反射分光法によって調べた。光パルスの照射によって、この物質が大きな反射率変化(最大15%程度)を非常に高速(200 fs以内)に起こすことを発見した。この反射率変化が光による電子励起が誘起した軌道整列の融解によるものであることを明らかにし、軌道整列が融解した相の空間的広がり、その相の持続時間(を決める機構)を決定した。この研究結果は、軌道整列融解による光学的性質の高速な変化を光スイッチ・記録素子に応用する可能性を示唆し、そのための基本的情報を与えるものである。

次に、強磁性を示すペロブスカイト型マンガン酸化物において、光照射による磁化の変化を、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法による磁気光カー効果の時間分解測定により観測した。これは強相関電子系物質における光による磁化制御の可能性を探ることが目的である。2重層状ペロブスカイト構造をもつ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  では磁化の変化量が、ホール濃度  $x$  に強く依存することを発見した。また磁化ベクトルのコヒーレントな回転運動(歳差運動)を時間領域で明瞭に観測し、その位相がホール濃度  $x$  に依存することも見出した。これらの結果は、光キャリア注入による磁気相転移を用いて、磁気異方性磁場を大きさばかりでなく方向も光で制御出来ることを示すものである。

また、擬一次元ハロゲン架橋ニッケル錯体の光励起状態を発光のフェムト秒時間分解測定により調べた。この系は擬一次元モット絶縁体として、巨大な3次非線形感受率を示すこと、また強い光パルスの照射により金属化することが知られている。発光寿命の測定によりこの物質の光励起状態が通常のバンド絶縁体とは異なり非常に短い寿命(300 fs以内)をもつことを見出した。

以上の3つの研究テーマの実施にともなって、確立または改良した評価技術は、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法(遠赤外光から可視光の全波長領域における反射率変化を計測、または磁気光カー回転角の変化を計測。時間分解能は約200 fs。)および周波数上方変換法に基づくフェムト秒時間分解発光測定法(近赤外光から可視光の波長領域。時間分解能は約300 fs。)である。

4. 成果(A4版3枚程度)

### ペロブスカイト型バナジウム酸化物 $\text{LaVO}_3$ における軌道秩序の超高速光制御

ペロブスカイト型バナジウム酸化物  $\text{LaVO}_3$  は  $d$  電子の特徴的なスピン・軌道整列相を示すモット絶縁体である。この物質は約140 Kの磁気転移点以下に存在する軌道整列相において、バナジウムイオンの  $t_{2g}$  電子の1つが  $d_{yz}$  軌道と  $d_{zx}$  軌道を3次的に交互に占める。この軌道整列の状態変化にしたがって、結晶の  $c$  軸方向に隣接するバナジウム原子の  $d$  軌道間の遷移(可視光領域にあるモット・ハバードギャップ吸収帯)の強度が顕著に変化することが知られている。そのため、 $c$  軸方向偏光に対する反射率が軌道整列状態の変化に非常に敏感となっている。

この物質の超高速光学応答をフェムト秒ポンプ・プローブ反射分光法によって調べた。モット・ハバードギャップ遷移に対応する励起光パルスを照射することによって、この物質が大きな反射率変化（最大 15 % 程度）を非常に高速（200 fs 以内）に起こすことを発見した。この反射率変化のプローブ波長依存性の測定により、それが光による電子励起が誘起した瞬時・断熱的な軌道整列の融解によるものであることが明らかとなった。また、この反射率変化は 140 K 付近にある軌道整列転移温度以上で急に減少する。そのこともこの反射率変化が軌道整列融解によるものであることを示している。励起強度依存性の測定から、励起密度が十分に小さい場合（0.6 mJ/cm<sup>2</sup> 以下）、軌道整列が融解した相の大きさは励起光の光子 1 つ当たりバナジウムサイト 60 個分の領域に広がっていることが分かった。

反射率変化の時間依存性とその温度依存性の測定により、その相の持続時間（と、それを決める機構）を明らかにした。軌道整列の回復は、乱された軌道系と格子振動（ヤーン・テラーモード）との間の熱平衡化により起こる 2-4 ps の速い過程と、熱拡散による冷却による 10 ns 程度の遅い過程の 2 つからなる。これら 2 つの過程の寄与の大きさの比率は温度・励起強度に強く依存することが分かった。前者の寄与は温度を上昇させて転移温度に近づくほど小さくなる。これは格子の温度が上がるにしたがって、熱平衡化過程における格子へのエネルギー流出と軌道秩序の回復が抑制されるためである。

以上の軌道秩序に関係した信号のほかに、非常に速く（1 ps 以内）に減衰する別の成分が見出された。この非常に速い減衰成分のスペクトルはモット・ハバードギャップ遷移のスペクトル強度の一部がギャップ内のエネルギー領域に移されたことを示しており、この成分が光キャリアの生成に起因したものであることを示している。このことも含めて、光照射後の過程をまとめると次のようになる。まず、（1）光照射により光キャリアが生成し軌道整列が融解する（ $\ll$  200 fs）。次に、（2）キャリアが消滅する（約 200 fs）、（3）格子振動との熱平衡化により乱された軌道整列の部分的な回復が起こる（2-4 ps）。最後に、（4）熱拡散により系全体が冷却する（約 10 ns）。軌道整列相の LaVO<sub>3</sub> における光照射後の過程のこのような全体像が明らかとなった。

以上の研究成果は、軌道整列融解による光学的性質の高速な変化を光スイッチ・記録素子に応用する可能性を示唆し、そのための基本的な情報を与えるものである。

## 2 重層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> における磁化の高速光制御

この研究の目的は強相関電子系物質において光による磁化制御の可能性を探ることである。2 重層状ペロブスカイト構造をもつ La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は約 110 K より低温で Mn に局在したスピンの強磁性を示し、その容易軸の方向がホール濃度  $x$  に依存することが知られている。 $x=0.32$  ではスピンは MnO の 2 重層の面に対して垂直な方向（ $c$  軸方向）を、 $x=0.4$  では平行な方向（ $ab$  面内方向）を向いている。この物質における光パルス照射による磁化の変化を、磁気光カー効果のフェムト秒時間分解測定により観測した。実験では、 $ab$  面に平行な試料面を反射面として、極カー効果による偏光回転角の変化をポンプ・プローブ法によって測定した。これによって磁化の  $c$  軸方向成分の変化が観測出来る。

光パルス照射による磁化の変化はホール濃度  $x$  に強く依存することを見出した。 $x=0.32$  ではキュリー温度（約 110 K）よりはるかに低い温度（約 6 K）において、磁化の  $c$  軸方向成分が弱い光パルスの照射（Mn サイト当り 10<sup>-4</sup> 個程度の光子密度）によっても大きく減少することを見出した。層状構造をとらない通常のペロブスカイト構造をもつ La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> では、キュリー温度直下でのみ大きな磁化の減少が観測されることが知られている。それは光パルス照射による温度上昇が磁化の減少に本質的な寄与をしているためであるとして説明されている。ここで観測された低温での大きな磁化減少はそのような単純な温度上昇によっては説明出来ない。光キャリア注入による磁気相転移によって異方性磁場の方向が  $c$  軸方向から  $ab$  面内方向に変化しているためであると考えられる。

$x=0.4$  では、光パルス照射により発生した磁化ベクトルのコヒーレントな回転運動（歳差運動）を時間領域で明瞭に観測した（周期約 220 ps）。これは、光吸収によって試料表面付近の温度が上昇し、それによって異方性磁場が減少することにより駆動されたものである。 $x=0.32$  の場合でも磁化ベクトルの歳差運動が観測されたが、 $x=0.4$  の場合と比較して回転運動の位相が反転していることが分かった。これは両者の間で異方性磁場の変化の仕方に違いがあるためである。 $x=0.32$  の場合の歳差運動は、上に述べた磁気相転移による異方性磁場の方向の変化によって説明出来た。

以上の研究結果は、光キャリア注入による磁気相転移を用いれば、通常の温度上昇を用いた場合とは異なって、磁気異方性磁場の大きさだけでなく方向も変化させられることを示しており、光による磁化制御の新たな可能性を開くものである。

## 擬一次元ハロゲン架橋ニッケル錯体における光励起状態の超高速緩和の検出

ハロゲン架橋ニッケル錯体は、擬一次元モット絶縁体であり、巨大な3次元非線形感受率を示すこと、また強い光パルスの照射により金属化することなどで知られている。この系の光励起状態を発光のフェムト秒時間分解測定により調べた。この物質の光励起状態が非常に短い寿命(300 fs 以内)をもつことを発光寿命の測定により見出した。これはこの系と類似の結晶構造をもつパイエルス絶縁体である擬一次元ハロゲン架橋白金錯体(数十~数百 ps)や、他のバンド絶縁体(直接ギャップ型の半導体など、数 ns 以上)の励起状態と比べて極めて短い。このことは、テラヘルツ以上の高速動作デバイスに擬一次元モット絶縁体が利用出来る可能性を示すものである。

### 5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

"Femtosecond relaxation dynamics of excitons in 1D CDW systems"

S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda, S. Kurita  
Journal of Luminescence, vol. 94-95, page 653 (2001)

"Bridging-halogen dependence of ultrafast dynamics of excitons in quasi-one-dimensional platinum complexes"

S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, K. Sakata, J. Takeda, S. Kurita  
International Journal of Modern Physics B, vol. 15, page 3981 (2001)

"Ultrafast dynamics of lattice relaxation of excitons in quasi-one-dimensional halogen-bridged platinum complexes"

S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda, S. Kurita  
Physical Review B vol. 66, page 155112 (2002)

"Ultrafast photoinduced melting of orbital order in  $\text{LaVO}_3$ "

S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura  
Physical Review B vol. 68, page 035106 (2003)

"Photoinduced melting of the orbital order in a perovskite-type vanadate  $\text{LaVO}_3$ "

S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura  
Journal of Luminescence に掲載予定

(2) 口頭発表(発表済を対象。)

"Ultrafast relaxation dynamics of excitons in quasi-one-dimensional halogen-bridged platinum complexes"

S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda, S. Kurita  
JRCAT-CERC Workshop, Phase control on correlated electron systems, 2001年6月

"Femtosecond relaxation dynamics of excitons in 1D CDW systems"

S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, J. Takeda, S. Kurita  
International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'01),  
2001年7月

"Femtosecond luminescence spectroscopy of 1D halogen-bridged Pt complexes"

S. Tomimoto, T. Suemoto  
Frontier-Science Research Conference, Luminescent Materials-2002, 2002年1月

「軌道整列を示すペロブスカイト型バナジウム酸化物  $\text{LaVO}_3$  におけるフェムト秒ポンプ・プローブ分

光」

富本慎一、宮坂茂樹、小笠原剛、岡本博、十倉好紀

日本物理学会、2002年3月

"Dynamics of photoinduced melting of orbital-ordered state in a perovskite-type vanadate  $\text{LaVO}_3$ "

S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura

CERC-ERATO Workshop, Phase control on correlated electron systems, 2002年5月

「 $\text{LaVO}_3$ における軌道秩序の光励起による融解と回復のフェムト秒ダイナミクス」

富本慎一、宮坂茂樹、小笠原剛、岡本博、十倉好紀

日本物理学会、2003年3月

"Photoinduced melting of the orbital order in a perovskite-type vanadate  $\text{LaVO}_3$ "

S. Tomimoto, S. Miyasaka, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura

International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids (DPC'03),

2003年8月

"Photoinduced charge and spin dynamics in perovskite manganites"

S. Tomimoto, T. Ogasawara, H. Okamoto, Y. Tokura

The 2003 CERC/ERATO-SSS International Workshop on "Phase control of correlated electron systems", 2003年10月

「 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ における光誘起スピンダイナミクス」

富本慎一、小笠原剛、松原正和、岡本博、十倉好紀

日本物理学会、2004年3月

(3) 特許等 (出願番号を記載)

なし。