

一次元銅酸化物の光誘起絶縁体金属転移と光キャリアダイナミクス

物質系専攻 086047 西岡 大毅

指導教員： 岡本 博（教授）

キーワード：強相関電子系、銅酸化物、光誘起絶縁体金属転移、超高速現象

背景・目的

遷移金属酸化物の中には、強相関電子系とみなすことのできる物質が数多く存在する。それらの強相関電子酸化物は、二次元銅酸化物における高温超伝導や、マンガン酸化物における超強大磁気抵抗をはじめとして、興味深い物性の宝庫として注目を集めてきた。強い電子相関が働く d 電子のバンドが half-filled の場合、これらの物質の多くは、電子相関が原因で開いたエネルギーギャップを持つモット絶縁体となる。このようなモット絶縁体に荷電キャリアを導入することで、絶縁体金属転移が起こる他、上記のような特異な物性が発現する。荷電キャリアを導入する方法には、モット絶縁体相にある物質の一部を価数の異なる元素で置換する化学的キャリアドーピングと、光を照射することで電子とホールを生成する光キャリアドーピングが存在する。近年、レーザー技術の発達により、広帯域のフェムト秒パルスレーザーが固体物性研究に用いられるようになった。このフェムト秒パルスレーザーを用いることで、物質に高密度にキャリアを注入すること、及び、光照射後の物質の吸収スペクトルを 200 fs 程度の時間分解能で測定することが可能となった。強相関一次元系では、臭素架橋 Ni 錯体[1]や ET-F₂TCNQ[2]において、二次元系では、Nd₂CuO₄ と La₂CuO₄ の二種類の銅酸化物[3]において、非常に高速な光誘起絶縁体金属転移が報告されている。モット絶縁体における光キャリアの性質やそのダイナミクスは一次元系と二次元系では異なると考えられている。その詳細を明らかにするためには、次元性の違いも含めた系統的な研究が必要である。本研究では、典型的な一次元モット絶縁体である銅酸化物 Ca₂CuO₃ の光誘起絶縁体金属とその光キャリアダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光によって調べた。その結果を二次元銅酸化物の結果と比較することにより、次元性を含めたモット絶縁体の光応答の全体像を明らかにすることを目指した。

一次元銅酸化物 Ca₂CuO₃ の結晶構造を図.1 に示す。この物質において、銅原子は Cu²⁺(3d⁹) の電子配置をとり、 $d_{x^2-y^2}$ 軌道に一つの電子が存在する。銅原子の周りに四つの酸素原子が平面的に配位した CuO₄ クラスタが一次元鎖を作っており、銅の 3d 軌道と酸素の 2p 軌道の混成によって一次元電子構造が形成されている。大きなオンサイトクーロン反発により、この銅の 3d 軌道には電子が一つずつ局在化しており、スピンは互いに反平行な反強磁性的な整列をしている。この物質は、大きなオンサイトクーロン反発により 3d 軌道が電子の詰まった下部ハバードバンド[LH]と空の上部ハバードバンド[UH]に分裂して、ギャップが開いた系ではあるが、間に酸素の 2p 軌道が存在するため最低の電子励起は酸素の 2p 軌道から、

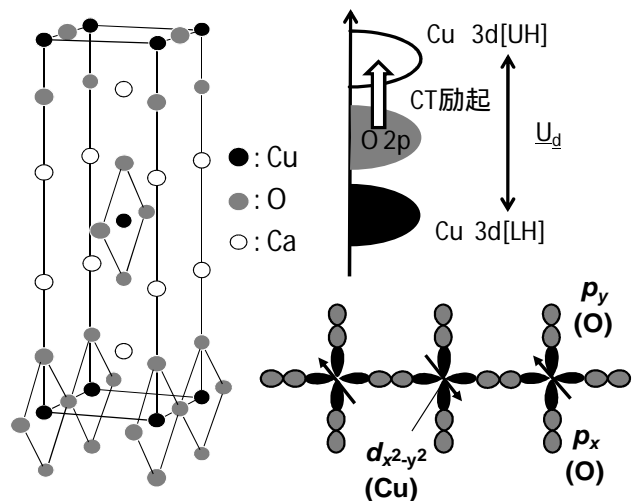


図1 . Ca₂CuO₃ の結晶構造と電子構造

電子の詰まった下部ハバードバンド[LH]と空の上部ハバードバンド[UH]に分裂して、ギャップが開いた系ではあるが、間に酸素の 2p 軌道が存在するため最低の電子励起は酸素の 2p 軌道から、

銅の 3d 軌道への電荷移動遷移であり、厳密には電荷移動型 (CT) 絶縁体と呼ばれる。

実験方法

本研究では、PLD 法により LSAO 基板の上に作成された Ca_2CuO_3 の薄膜試料 (60nm) を用い、超高速ダイナミクスを測定するために時間分解能 ~ 180 fs と ~ 30 fs の透過型ポンプ・プローブ分光測定を行った。図 2 に測定系の概念図を示す。Ti:Al₂O₃ レーザーの出力 (波長 ~ 800 nm、パルス幅 ~ 130 fs) を、

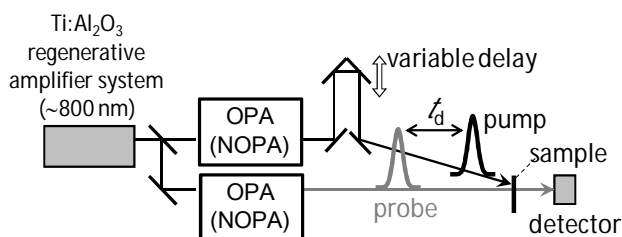


図 2 ポンプ・プローブ測定概念図

試料を励起するためのポンプ光と、試料の透過率を測定するためのプローブ光にわけ、ポンプ光・プローブ光をその後、OPA により独立に波長変換して試料に導く。

時間分解能 30 fs の測定では、NOPA を用いることでパルス幅も変換する。時間分解能 180 fs の測定ではポンプ光のエネルギーは CT 吸収ピークに相当する 2.03 eV とし、プローブは 0.14 eV \sim 2.36 eV の範囲とした。時間分解能 30 fs の測定ではポンプ光は 1.67 eV \sim 2.25 eV とし、プローブ光は装置の都合上 0.73 eV \sim 2.21 eV として測定を行った。

実験結果

図 1(a) に測定した Ca_2CuO_3 の過渡吸収スペクトルを示す。光照射直後に、近赤外から中赤外の広い領域にわたって大きな吸収の増加 (ミッドギャップ吸収) が見られた。また、同時に CT 吸収ピーク付近には、光照射によって電子が励起された (基底状態の電子が減少した) ことによる吸収の減少 (ブリーチング) が観測された。ミッドギャップ吸収は 10 ps 後にはほぼ緩和してしまうのに対し、吸収ピーク付近にはブリーチングが回復するとともに、構造が現れ長時間残る。系が温度上昇した時の差分スペクトルを重ねると、10 ps のスペクトルとよく形状が一致するため、この吸収ピーク付近に見られる長寿命の構造は、格子系やスピン系など系全体にエネルギーが移動したことによる温度上昇の効果であると考えられる。

次に、ミッドギャップ吸収を考える。この物質では光伝導励起スペクトルの測定が行われているが、それによれば、 Ca_2CuO_3 は励起子効果は小さく、光励起した際には荷電キャリアが生成されることが分かっている[4]。したがって、このミッドギャップ吸収は、荷電キャリアすなわちポーラロンによるものと考えるのが妥当である。更に、ミッドギャップ吸収の形状について注意深くみると、その高エネルギー側の形状はほぼ相似形に変化しているのに対して、低エネルギー側の形状は時間がたつにつれて変化しているように見える(図 1(b))。そこで、1ps 後のスペクトルをポーラロンによるスペクトルと考え、その形状を各時間のスペクトルから差し引くことで、

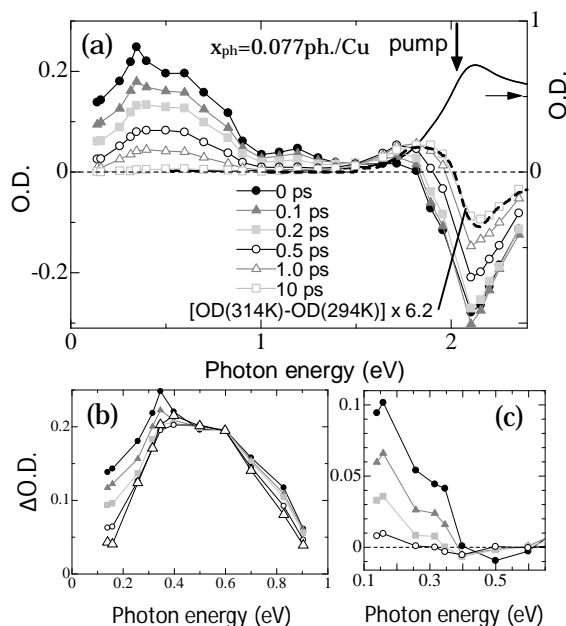


図 3(a) Ca_2CuO_3 過渡吸収スペクトル (b) 近赤外のスペクトルを規格化 (c) ポーラロン以外的高速成分

低エネルギーに存在するポーラロン以外の高速成分を取り出すことを考えた。そのような解析をした結果が、図 1(c)である。これをみると、高速な吸収変化は低エネルギーに向かって単調に増加する形状を示しており、金属的応答と考えることができる。

以上をまとめると、一次元銅酸化物 Ca_2CuO_3 では光励起直後、金属的応答を示す比較的自由に動くことができるキャリアが生成されるが、それらは高速に格子緩和してポーラロンになる。このポーロンの形成は、時間分解能 180 fs より高速に生じるため、光照射直後からポーロンのスペクトルが支配的に現れていると考えられる。

以上の実験から 180 fs より高速な応答が存在していることが示唆されたため、次に時間分解能 ~ 30 fs の測定を行った。ポンプ光のエネルギーは上記実験と同じであり、ミッドギャップ吸収領域の測定可能なエネルギー領域でスペクトルの測定を試みた。その結果を図 4(a)に示す。測定したエネルギー領域で、時間原点付近の高速な応答の正負が異なっているのが見て取れる。先の時間分解能 180 fs で見られなかったこのような高速な応答は、ドルーデ的な金属的応答のエッジ付近を観測していると考えられる。実際に、0ps において低エネルギーに向かって増加するスペクトル形状は、金属的応答の特徴に一致している(図 4(b))。また、この高速な金属的応答の後に現れる吸収の増加はポーロン形成によるものと理解される。フィッティング解析によってこのポーロンの形成時間を大まかに見積もることを試みたが、測定時の時間分解能 ~ 35 fs より高速であることがわかった。

まとめ

時間分解能 180 fs の過渡吸収スペクトル測定から、 Ca_2CuO_3 では、光照射直後に金属的応答を示すキャリアが形成され、それが高速に緩和してポーロンになることがわかった。さらに時間分解能 ~ 30 fs の測定によって、金属的応答を直接観測するとともに、ポーロンの形成が 30 fs より高速に起こることを明らかにした。ポーロンによる大きなミッドギャップ吸収は電子格子相互作用が大きい一次元系の特徴だと考えられる。

参考文献

- [1]S.Iwai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 57401 (2003)
- [2]H.Okamoto *et al.*, Phys.Rev. Lett. **98**, 037401 (2007)
- [3]H. Okamoto *et al.*, submitted
- [4]M.Ono *et al.*, Phys. Rev. B. **70**, 085101 (2004)

学会発表

- 日本物理学会 第 63 回年次大会 「一次元銅酸化物薄膜におけるフェムト秒過渡吸収分光」
- 日本物理学会 2008 秋季大会 「一次元銅酸化物 Ca_2CuO_3 の光誘起絶縁体金属転移とその超高速ダイナミクス」
- 他 2 件

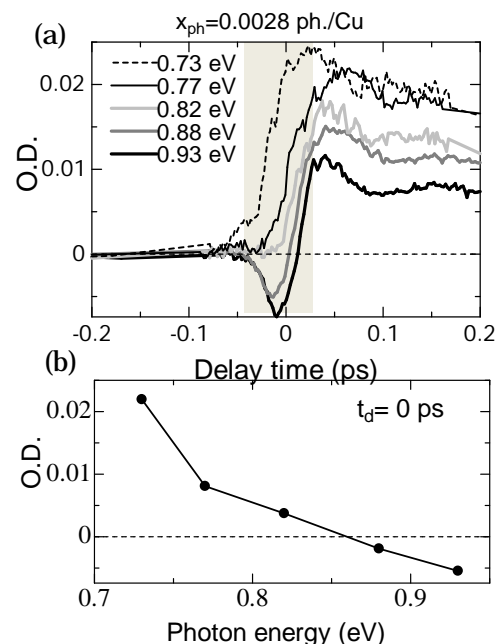


図 4(a)時間分解能 ~ 35 fs ダイナミクス
(b)0 ps におけるスペクトル