

遷移金属酸化物における光誘起遷渡光学現象

小笠原 剛

遷移金属酸化物における光誘起過渡光学現象

小笠原 剛

1999 年 2 月

# 目次

第1章	序論	3
1.1	研究の背景	3
1.2	遷移金属酸化物における光励起	5
1.2.1	微視的モデル	6
1.2.2	現象論的に見た状態変化	10
1.2.3	緩和過程	11
1.3	本研究の目的	11
第2章	実験法	13
2.1	時間分解分光法の現状	13
2.2	光源	16
2.2.1	モード同期チタンサファイアレーザー	16
2.2.2	再生増幅器	16
2.2.3	光パラメトリック増幅	17
2.2.4	差周波発生	18
2.3	時間分解ポンプ・プローブ分光	18
2.3.1	実験装置	18
2.3.2	観測量の意味	21
2.3.3	観測される信号強度に対する空間的構造の影響	24
第3章	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.4$ ) 薄膜の光誘起過渡光学現象	27
3.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の基礎物性	27
3.2	$\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の光励起効果に関する過去の実験	30
3.3	目的	32
3.4	実験および結果	32
3.5	考察	37
3.6	本章のまとめ	45
第4章	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.5$ ) の光誘起過渡光学現象	46
4.1	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.5$ ) の基礎物性	46
4.2	目的	47
4.3	実験と考察	47

4.4	本章のまとめ	55
第5章	ペロブスカイト型銅酸化物の光誘起過渡光学現象	58
5.1	基礎物性	58
5.2	ペロブスカイト型銅酸化物の光励起効果に関する過去の実験	64
5.3	目的	65
5.4	実験結果	67
5.5	考察	82
5.6	本章のまとめ	85
第6章	結論	86
付録A	臨界緩和に関する理論	88
付録B	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のクラスターモデルによる考察	90
	参考文献	95
	謝辞	102

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

本研究では、代表的な遷移金属酸化物である、ペロブスカイト型マンガン酸化物およびペロブスカイト型銅酸化物について、近・中赤外域における超高速時間分解分光による研究を試みた。これらの物質における非線形分光は、これまでもいくつか試みられてはいるが [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8], 遷移金属酸化物や非線形光学が非常に盛んな研究分野であることを考えると意外な少なごときや、また大きな成功を修めているとも言えない。ここでまず、本研究を始める背景となった状況について述べておこう。

これまでフェムト秒の非線形光学の主役を担ってきたのは半導体のバンド端近傍のふるまいであった。GaAsをはじめとする直接遷移型の半導体が研究対象となったのにはいくつかの理由がある。ひとつには、これらの物質はバンド端に大きな振動子強度を持つため、そこから大きな光学的非線形を取り出すことが可能であると考えられて来たことである。また、従来からの半導体プロセスの技術が利用できたことや、半導体レーザーなどの発光素子や光ファイバーなどとの整合性が良いことといった技術的部分も大きいだろう。特に半導体の加工技術は量子井戸や量子細線といった量子微細構造によって大きな光学的非線形性を取り出すといった技術においては重要な役割を果たしている。

しかしながら、半導体の光学応答を考える上で重要となる物理は、励起子効果、スクリーニング、位相空間充填効果といったことであり、基本的には一体問題ないしは二体問題である。これは半導体はバンド絶縁体であり、電子の持つ自由度のほとんどは「死んだ」状態にあることによる。つまり、半導体に代表されるようなバンド絶縁体では、価電子帯は電子でうまっており、電子が動くためにはバンドギャップに相当する大きなエネルギーを必要とする。この様な系での非線形光学応答を考える場合、光によって励起された電子と正孔の運動のみを考えれば十分であり、もともとそこにあるはずの他の多くの電子の運動は全く顔を出不さない。このような系の非線形型光学応答は本質的には二準位原子における応答とさして変わらないことになる。

一方、遷移金属酸化物は高温超伝導の発見をきっかけに多くの研究がなされてきた。これらの系の低エネルギーでの物性を担うのは遷移金属イオン上の  $3d$  電子である。 $3d$  電子は原子核の近くに強く閉じ込められているため、同一サイトの  $3d$  電子同士には強い Coulomb 相互作用が働き、二つの電子が同一の軌道に入ることが困難になる。その結果、軌道やスピンの多くの自由度を残したままの金属状態や絶縁体状態が実現することになる。これらの自由度の相互作用の結果、多体効果が本質的となる系を作り出している。

これまで、これらの強い電子相関を持つ系の研究は実験的にも理論的にも主に輸送現象や磁性といった低エネルギーの物性に焦点があてられてきた。実際、低エネルギーの物性として超伝導や巨大磁気抵抗効果といった劇的な現象が多く存在し、研究者の興味を魅くのも当然のことである。では、そのような系で光学応答のような比較的エネルギーの大きい領域の物性を調べることには、どのような意味があるだろうか。

低エネルギーの物性というものは、実験的には不純物や欠陥、歪みといった外的な効果の影響を強く受ける。また、現象としても様々な弱い相互作用の効果を受けるため、その現象にとって何が本質的なのかがわかりにくくなる傾向がある。幸いにも中赤外域よりも高エネルギー域の光学応答というものは、強い電子相関の効果をよく反映しているにもかかわらず、そういった外因的な効果を比較的受けにくい。光学応答について調べることは、このような意味では系の持つ本質的な性質を調べているという面を持つのである。非線形分光法は半導体や有機物の研究においては広く知られた強力な物性の測定手段であり、この手法を遷移金属酸化物の系に適用することによって新たな知見を得ることができるだろう。

もちろん、低エネルギーの物性と光学領域の物性は切り離して考えられるものではなく、密接な関係を持ったものである。広く知られているように、遷移金属酸化物は軌道や電子の運動、スピン間の相互作用などの微妙な競合により様々な相を見せる。これらの低エネルギーの物性はキャリアー濃度、温度、磁場、圧力などにより制御することができるが、これらの相を光励起を用いてダイナミックに制御するという事も可能だろう。光子は温度や磁場などに比べ遥かに大きなエネルギーを持つが、この大きなエネルギーを持った状態が比較的安定に存在できるならば、光励起が本質的な新たな物質相の発現も期待できるであろう。また、逆に低エネルギーの現象が光学領域の応答を大きく変化させるということも考えられる。

非線形光学という観点からすれば、バンド絶縁体の光学応答を決める電子構造が主として格子上のイオンと電子との相互作用によって決定されているのに対し、遷移金属酸化物では電子同士の相互作用が低エネルギーから光学領域までの電子

構造を決定している。これは光励起による電子状態の変化が系全体の電子構造を本質的に変えてしまう可能性があることを意味している。そのような変化は、バンド絶縁体の系で見られたようなものとは全く異なるものとなることもあるであろう。遷移金属酸化物が低エネルギーの物性においてそうであるように、これらの物質が非線形光学応答においても劇的な現象を見せる可能性は十分にあるといえる。

もちろん、上述したようなことは全く認識されていなかった訳ではなく、実験技術的に困難な部分があったことも、これまで遷移金属酸化物において時間分解分光があまり行なわれなかった原因である。超高速時間分解分光はモード同期チタンサファイアレーザーの開発を機に非常に普及した実験手法である。その後、パルスの増幅技術や、それに伴ない非線形波長変換の技術が発達して広い波長域においてフェムト秒の超短パルスが得られるようになった。しかし、遷移金属酸化物の物性を調べる上で重要な中赤外域のパルス光が安定して得られるようになったのはごく最近の事である。また以前は作製の困難であった酸化物も、高温超伝導の発見以来の多くの研究によりその制御性も良くなっており、非常に良質の単結晶や薄膜の作製が可能になっている。

## 1.2 遷移金属酸化物における光励起

本節では、遷移金属酸化物における光励起現象をどのように捉えるべきかについての一般的な議論を行なう。

まず、遷移金属酸化物のような強い電子間の相互作用を持つ系が、電子間の相互作用の弱い通常の金属やバンド絶縁体と比較してどのように特徴付けられるかを考えることにする。電子間の相互作用が無視できる場合には、多電子系の状態は一電子準位を Pauli の排他律を満たすように埋めていくことによって構成される。このような系の基底状態は、よく知られているように、エネルギーの低い準位から順に状態を占有させた状態で、Fermi エネルギーより低いエネルギー準位が全て占有され、それより高いエネルギー準位は全て空である。Fermi エネルギーより低いエネルギー準位についてホール描像をとるようにすると、基底状態は「真空」で表現され、励起状態については真空中に電子やホールを発生させるということによって表現されることになる。すなわち、電子相関の弱い系は「励起された電子の運動のみを考える」ということで特徴付けられるだろう。特にバンド絶縁体の場合には低エネルギーの励起が存在しないため、価電子帯のホールと伝導帯の電子が、それぞれほとんど単なる一粒子として運動するということから出発することができる。

これに対して遷移金属酸化物では、同一サイトの  $3d$  電子間に働く強い Coulomb 反発のため、同じ  $3d$  軌道を上向きスピンと下向きスピンの二つの電子が占有するという状態をできるだけ避けようとする。このため、系は低エネルギーにおいてもスピンや軌道といった多くの自由度を残すことになる。このような多自由度の系を扱うための物理学の処方箋は統計力学であり、系の状態は何らかの巨視的な状態量を用いて記述されることになる。さらに、多くの場合にこれらの系は低温で秩序状態を形成する。特にこの場合には、系を特徴付ける巨視的な状態量は秩序変数ということになる。

では、このような系で光励起を行なったときに作られる状態はどのようなものであろうか。近赤外から可視領域の光子はおおよそ  $1\text{eV}$  ( $10^4\text{K}$ ) のオーダーのエネルギーを持つ。これは、遷移金属酸化物の系が秩序状態を作るときの典型的な温度である、 $10^1\text{--}10^2\text{K}$  に比べてはるかに大きい。また、熱力学的な状態は Boltzman の原理によって表わされるように、等しいエネルギーを持つ状態が等しい確率で発生するのに対し、光励起によって作られる状態は、保存則や選択則によって支配されており、ある特定のエネルギーと対称性を持つ状態のみが選択的に作られることになる。このような意味で、光励起でつくられる状態は熱・統計力学によって表わされるものとは異なったものとなる。

このような観点から遷移金属酸化物における光励起効果のひとつの捉え方として、次のようなものが考えられるであろう。

1. 光励起によって系は熱力学的な状態から離れた非平衡状態をつくる。
2. この状態が系の巨視的な状態量 (秩序変数) を変化させる。
3. 巨視的な状態量が緩和して系が元の状態に回復する。

### 1.2.1 微視的モデル

遷移金属酸化物における光励起の微視的な過程がどのようなものであるかを考えるために、まず基本となる微視的なモデルについて検討してみよう。

#### Anderson Hamiltonian

遷移金属酸化物の系を記述する上で最も基本となるモデルは Anderson Hamiltonian ( $d-p$  Hamiltonian) と呼ばれる [9]。これは遷移金属イオン上の  $3d$  軌道と酸素イオン上の  $2p$  軌道をあらわな形で書き下したもので、

$$H = H^d + H^p + H^{dp} \quad (1.1)$$

$$H^d = \sum_{j\gamma} \epsilon_{j\gamma}^d n_{j\gamma}^d \quad (1.2)$$

$$+ \sum_{j\gamma\gamma'\sigma\sigma'} U_{j\gamma\gamma'\sigma\sigma'}^d n_{j\gamma\sigma}^d n_{j'\gamma'\sigma'}^d + \sum_{j\gamma\gamma'\sigma\sigma'} J_{j\gamma\gamma'\sigma\sigma'}^d d_{j\gamma\sigma}^{\uparrow} d_{j'\gamma'\sigma'}^{\downarrow} d_{j\gamma\sigma}^{\downarrow} d_{j'\gamma'\sigma'}^{\uparrow} \quad (1.3)$$

$$H^p = \sum_{i\delta} \epsilon_{i\delta}^p n_{i\delta}^p + \sum_{\langle i\delta, i'\delta'\rangle, \sigma} t_{\delta\delta'} (p_{i\delta, \sigma}^{\uparrow} p_{i'\delta', \sigma} + p_{i\delta, \sigma}^{\downarrow} p_{i'\delta', \sigma}^{\downarrow}) \quad (1.3)$$

$$H^{dp} = - \sum_{\langle i\delta, j\gamma\rangle, \sigma} t_{\delta\gamma}^{pd} (p_{i\delta, \sigma}^{\uparrow} d_{j\gamma\sigma} + d_{j\gamma\sigma}^{\downarrow} p_{i\delta, \sigma}^{\downarrow}) + \sum_{\langle i\delta, j\gamma\rangle, \sigma} U_{\delta\gamma\sigma\sigma'}^{pd} n_{i\delta, \sigma}^p n_{j\gamma, \sigma'}^d \quad (1.4)$$

と表わされる。ただし、ここで  $p$  および  $d$  はそれぞれ酸素イオンサイトの  $2p$  軌道と遷移金属イオンサイトの  $3d$  軌道の Fermion 演算子、 $i, j$  はサイトのインデックス、 $\sigma$  はスピンを表わす、 $\delta$  および  $\gamma$  は  $2p$  電子および  $3d$  電子の軌道を表わし、

$$\delta = \{x, y, z\} \quad (1.5)$$

$$\gamma = \{y, z, x, xy, x^2 - y^2, 3z^2 - r^2\} \quad (1.6)$$

をとるものとする。また、 $t^{pd}$  は  $p$ - $d$  電子間のホッピング、 $U^d$  はオンサイトの Coulomb 反発、 $J^d$  はオンサイトの交換相互作用、 $U^{pd}$  は隣接  $p$ - $d$  サイト間の Coulomb 反発、 $\epsilon$  は各軌道のエネルギーをそれぞれ表わす。

この Hamiltonian をそのまま取扱うのはいかにも複雑すぎるので、多くの場合はここから必要に応じて有効 Hamiltonian を導き出すことになる。

例えばマンガン酸化物の場合、

- $t_{2g}$  軌道電子の  $2p$  軌道電子との混成は無視する。
- $t_{2g}$  軌道の三個の電子を、 $S = \frac{3}{2}$  を持つ一つの局在スピントみなす。
- $e_g$  軌道の二重占有を禁止する。
- $e_g$  軌道の電子と結合する  $2p$  電子に関しては殆ど占有されているとみなして積分を実行する。

という操作を行うことにより、良く知られた二重交換 Hamiltonian を導くことができるし、銅酸化物の場合には、

- $t_{2g}$  軌道、 $e_g$ - $[3z^2 - r^2]$  軌道は完全に占有されているとして  $e_g$ - $[x^2 - y^2]$  軌道電子とそれに結合する  $2p$  軌道電子のみを考える。
- $e_g$  軌道と  $2p$  軌道の混成軌道をつくり、それを新たに  $e_g$  軌道とみなす。

- 電子により占有された隣接サイト間については二次の摂動からスピン間の Heisenberg 相互作用とみなす。

といった操作により  $t$ - $J$  Hamiltonian が導ける。

マンガン酸化物や銅酸化物の場合、電荷移動励起に対応する相互作用 Hamiltonian は、

$$H^{ch} = -PE \quad (1.7)$$

$$= -tE \sum_{(i,j)\sigma} t_{ij}^{pd} (p_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger p_{i\sigma}) \quad (1.8)$$

のように与えられる。このため、二重交換 Hamiltonian や  $t$ - $J$  Hamiltonian では、光との相互作用を記述するには簡約化しすぎて、少なくとも電荷移動励起に対応する軌道については簡約化しない形での取り扱いが必要である。

#### クラスターモデル

上述したような Hamiltonian はまだまだ非常に複雑である。そこで、一つの遷移金属イオンとその周囲に配位した酸素イオンだけを考慮したクラスターモデルが、遷移金属酸化物の励起構造を考えるうえでの簡便な方法である [9, 10]。例えば  $MnO_4$  クラスターや  $CuO_4$  クラスターといったものがこれに相当する。 $MO_x$  型のクラスターであれば  $n$  個の  $d$  電子と  $6r$  個の  $2p$  軌道を考えることになりこれでも十分に複雑と言えるが、対称性についての考察からかなり計算を簡略化できることがわかる。

すなわち、遷移金属イオンのまわりに配位した  $2p$  電子の  $6r$  個の軌道の線形結合をとることによって、系の属する点群 (例えば  $O_h$  や  $D_{3h}$ ) の各既約表現に属する軌道を構成しなおす。このうち、 $3d$  電子と結合する軌道は、対称性が  $O_h$  であれば  $E_g$ 、 $T_{2g}$  既約表現に属する 10 個の軌道のみが、対称性が  $D_{3h}$  であれば  $A_{1g}$ 、 $B_{1g}$ 、 $B_{2g}$ 、 $E_g$  に属するやはり 10 個の軌道のみが、 $3d$  電子と混成し、結合性軌道と反結合性軌道とを構成する。残りの軌道は非結合性である。これらの  $3d$  電子と結合する  $2p$  軌道のみを用い、 $2p$  軌道が全て占有されていて  $3d$  軌道に  $n$  個の電子がいる状態  $d^n$ 、 $2p$  軌道から一個の電子が  $3d$  軌道に移動した状態  $d^{n+1}L$  等の線形結合、

$$\Psi_d = c_0 \Psi(d^n) + c_1 \Psi(d^{n+1}L) + \dots \quad (1.9)$$

によって状態を構成すればよい。この際に、エネルギー構造は殆ど  $3d$  電子の状態によって決定される。 $3d$  電子のエネルギーはスピン多重項によって分類されること、 $2p$  軌道と  $3d$  軌道の混成をうむ相互作用 Hamiltonian は系全体のスピンを保

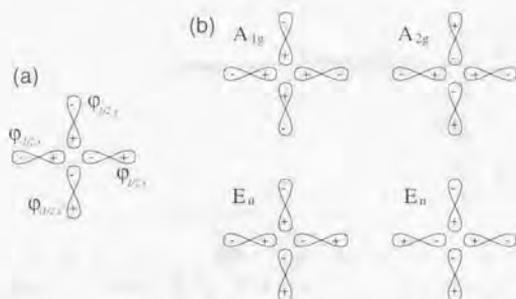


図 1.1:  $2p$  軌道を (a) のようにとると,  $D_{4h}$  対称性の既約表現に属するこれらの線形結合は (b) のようになる. これらのうち  $A_{2g}[x^2-y^2]$  の  $3d$  軌道と結合するものは  $A_{2g}$  だけである.

存在すること考慮すると,  $d^n$  状態および  $d^{n+1}\bar{L}$  についてそれぞれをスピン多重項で分類し, 系全体のスピンを変化させないもの同士を結合させて混成軌道を構成していけばよいことがわかる.

例として  $d^p$  配置を持つ  $C_nO_4$  クラスタールについて考えてみよう. 電子の数はスピン縮退を含めた軌道の数より 1 個少ないだけなので, この問題は完全に一体問題である.  $3d$  電子の軌道のうち, エネルギーの低い  $A_g[3z^2-r^2]$ ,  $B_{2g}[xy]$ ,  $E_g[yz, zx]$  からの寄与を無視して,  $A_{2g}[x^2-y^2]$  についてのみを考えることにする.  $2p$  軌道については, 図 1.1 (a) に示すような四つの軌道のみを考える. これらの線形結合から作られる  $2p$  軌道と, その属する既約表現は図 1.1 (b) のようになり, これらのうち  $d_{x^2-y^2}$  と混成軌道をつくるのは  $A_{2g}$  だけであることがわかる. 残りの  $A_{1g}$ ,  $E_g$  の三つの軌道は非結合性なので, 混成によるエネルギーの変化は起きない. ただし,  $d-p$  間のトランスファーはスピンを保存するので, スピンによる二重縮退は  $S = \pm \frac{1}{2}$  でそれぞれ独立に考えることができる. ここで,  $A_{2g}$  対称性を持つ  $2p$  軌道と  $3d$  軌道の間のトランスファー積分を  $t$  とし,  $d^p$  配置と  $d^{p+1}\bar{L}$  配置の間のエネルギー差に  $\Delta \equiv \epsilon(d^{p+1}\bar{L}) - \epsilon(d^p) > 0$  の関係があるとすると, エネルギー準位は図 1.2 のように分裂する.

さて, ここで光による遷移を考えよう. 電気双極子遷移の対称性は  $E_u$  であるから, 遷移は  $E_u \leftrightarrow A_{1g}$  および  $E_u \leftrightarrow A_{2g}$  にのみ存在することになる.  $3d$  電子の波動関数は偶のパリティを持つのに対し, 光学遷移は奇のパリティを持っているので, 基本的に  $3d$  軌道と混成する  $2p$  軌道は光学遷移禁制である. よって, 最も低エネルギーの光学遷移は  $\Delta + \frac{t}{S}$  であり, この遷移を励起すると  $\frac{t}{S}$  の吸収が発

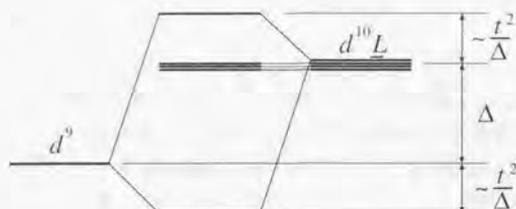


図 1.2:  $d-p$  混成によるエネルギー準位の分裂.  $A_{2g}$  既約表現に属する  $2p$  軌道は  $A_{2g}[x^2 - y^2]$  軌道の  $2d$  軌道と混成して結合性軌道と反結合性軌道を構成するが、残りの  $A_{1g}$  および  $E_g$  に属する  $2p$  軌道は非結合性である. このうち光学遷移可能なものは  $A_{2g} \leftrightarrow E_g$  間のみである.

生ずることが予想されることになる.

しかしながら、実際の系ではこれほど単純ではない. クラスターが頂点酸素を共有して、ネットワーク構造を構成すると、結合性軌道、反結合性軌道ばかりでなく、非結合性であった軌道も隣接するサイトの  $2p$  軌道との間に重なりが生じる. その結果、 $2p$  軌道のほとんどは  $3d$  軌道と混ざってバンド構造を形成することになる.

### 1.2.2 現象論的に見た状態変化

1.2.1 のモデルは系を微視的に見たものであるが、このようなモデルから光励起後の巨視的状态の変化を考えるのは見通しが悪い. より現象論的な観点から光励起と巨視的状态量の変化を考えると、大きくわけて次のようにとらえることができるであろう.

#### 秩序の破壊

先述したように、光学領域の光子はおおよそ  $1\text{ eV}$  ( $10^4\text{ K}$ ) のオーダーのエネルギーをもつが、これは遷移金属酸化物のような系が作る相の典型的なエネルギー、すなわち相転移温度  $10^1 - 10^2\text{ K}$  に比べてはるかに大きい. このため光励起は、場合によっては系の秩序を破壊することにつながる. 秩序変数は温度や静的な外場によって制御することができるため、そのような条件での光学スペクトルの変化との比較をすることが有効である.

## キャリアーの生成

基底状態で系が絶縁体となっているとき、光励起は系にキャリアーを生成すると見做すことができる場合がある。ただし、光励起によって生成されるキャリアーは常に電子と正孔の対生成であり、化学的ドーピングの場合のような電子または正孔のみのドーピングとは異なる。遷移金属酸化物については、元素置換による化学的ドーピングの効果は非常によく調べられているため、化学的ドーピングとの類似点および相異点を見出すことが重要である。

## バンド幅の変化

また、1.2.1に見たように、光と物質系との相互作用 Hamiltonian は  $d-p$  混成の Hamiltonian とほぼ同じ形をしている。これは、非常に荒っぽい言い方をすれば、光励起は  $d-p$  間の混成を促し、バンド幅を広げるような効果を持つということである。もちろん、静的な変化とは大きく異なることが予想されるが、定性的な議論をする上での大まかな目安とはなるだろう。ペロブスカイト型遷移金属酸化物においては、希土類サイトやアルカリ土類サイトの置換により静的にバンド幅を制御することができ、この効果も非常に良く調べられている。これらとの比較も実験結果を理解する上での指針となる。

### 1.2.3 緩和過程

光励起後の状態を巨視的状態量の変化として捉えることができたならば、その後の緩和過程は非平衡系の熱・統計力学を用いて記述することができるであろう。特に秩序変数の変化があるような場合には、その空間的な構造（構造因子、ドメインの発生）がどのように時間的に変化するかが重要となってくる。これは、一粒子描像で現象を取り扱える場合との顕著な違いと言えるだろう。

## 1.3 本研究の目的

以上に述べたような観点のもと、本研究では遷移金属酸化物における光励起効果をフェムト秒の時間分解ポンプ・プローブ分光の手法をもちいて調べた。その際に念頭においた点、すなわち研究の目的は次のようなものである。

- それぞれ系において、光励起は具体的にどのような微視的過程として捉えられるのか。そして、微視的過程は巨視的な状態の変化にどのように結びつく

のか。

- 光励起後の系の運動，すなわち緩和過程はどのように記述されるのか。

また，以下の点にも重点を置いた。

- フェムト秒の時間分解分光を近・中赤外の波長域において行うこと，そのための，実験的な技術を確立すること。
- 非線形光学現象という観点から，遷移金属酸化物は半導体等のバンド絶縁体と比較してどのような特徴を持つのか。

物質系としては  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ， $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  およびペロブスカイト型銅酸化物を選んだ。いずれも，遷移金属酸化物の代表的な物質である。

本論文の構成は以下の通りである。第2章で本研究に用いた実験的手法および装置について述べる。第3章で  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ，第4章で  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ ，第5章でペロブスカイト型銅酸化物についての実験結果及びその解釈について述べる。各物質に関する背景は，それぞれの章で述べるものとする。最後に第6章では全体としてのまとめを行なう。

## 第2章 実験法

### 2.1 時間分解分光法の現状

具体的な光源の説明に入る前に、本論文執筆時点での、主に赤外域の時間分解分光の現状について簡単に述べておく。

時間分解分光には大別して、

- 検出器によって分解する方法
- パルス光源によって分解する方法

の二種類があると言える。検出器には、使用波長、感度、時間分解能に、またパルス光源にも波長、パルス幅、繰り返し周期に制限がありそれぞれ一長一短がある。実験の際には、測定したい波長、時間分解能、時間範囲などにより最適な方法を選ぶ必要がある。

まず、検出器によって時間分解を行う場合について述べる [11]。図 2.1 (a) に種々の光検出器の波長と時間分解能の概要を示す。この図に掲載した検出器は決して網羅的なものではないことを注意しておく。

ストリークカメラは最速で  $\sim 500$  fs までの時間分解能を持ち、可視から  $\sim 1.6 \mu\text{m}$  までの近赤外領域まで使用可能なものもあり、また感度もシングルフォトン領域まで検出可能である。しかし、構造上の理由から短時間だけ光を発する現象の観測に適しているが、反射スペクトルや透過スペクトルの変化といったような定常的に光が検出器に入射しているような測定には向いていない。発光の時間分解測定等にはよく用いられている。

約  $1.8 \mu\text{m}$  までの近赤外域では、フォトダイオードによって最速で約 20 ps までの時間分解が可能である。但し、100 ps 以下の領域では電気的な計測が容易ではなくなるので、比較的簡単に計測できるのは 100 ps 程度までである。また、 $3 \mu\text{m}$  程度までの波長では数十 ns 程度の応答速度のフォトダイオードが市販されている。

波長が  $3 \mu\text{m}$  を超えると、ナノ秒クラスの高速の光検出器はほとんど無いようである。これ以上の波長で高速の時間分解分光を行なう場合には、必然的にパルス光源による時間分解を行なうことになる。

検出器の時間分解能が得られる波長域でも、検出器による分解が可能とは限らない。一般に時間分解能の高い検出器ほど感度は悪くなるため、波長可変の CW レーザー光源等の十分な輝度の光源が必要となり、むしろ光源の方での制限が厳しくなる。また、たとえ高輝度の光源があったとしても、試料に高輝度の光をあてつけると、それ自身が系の温度等を変化させてしまい正確な測定ができなくなってしまう。

一方、パルス光源によって時間分解を行なう場合は光検出器に関する制限は少く、感度の良い検出器を用いることができる。図 2.1 (b) に種々の光源の出力波長とパルス幅の概要を示す。波長の固定されたパルスレーザーは無数に存在するので、ここに挙げたのはいくつかの波長可変の光源のみである。

パルス幅  $\sim 10$  ns を持つ光源は、パルス Nd:YAG レーザーやエキシマーレーザー等の放電励起を用いたレーザーと、それから派生する色素レーザーや光パラメトリック増幅等の非線形波長変換を用いた光源である。これらの光源を用いて時間分解分光を行なう場合には、時間遅延はトリガーに電気的に遅延を与えればよく、 $10^{-9} \sim 10^{-1}$  s 程度まで任意に発生させることができる。

一方、パルス幅 100 fs  $\sim$  10 ps 程度を持つ光源はモードロックレーザーとそれらに非線形波長変換、ないしはパルス増幅と非線形波長変換を組み合わせた光源である。非線形波長変換の技術が発達したことにより、広い波長域でフェムト秒のパルス光が得られるようになったが、これはパルスの増幅技術が発達したことが大きく影響している。しかし、非線形波長変換は二次の非線形光学効果を用いているため、パルス光の強度揺らぎやパルス幅の揺らぎの影響を増大させていく。そのため、分光に利用するのに実用的な程度の揺らぎのパルスを得るには、使える波長変換の回数はせいぜい二、三回であろう。また、時間遅延をつける方法もナノ秒クラスの光源とは異なる。フェムト秒光源の場合、パルスの出力されるタイミングはモードロックレーザーの発振のタイミングで決定されており、変えることができないため、時間遅延は光学的な距離を変えてつけることになる。(二台以上のモードロックレーザーを同期させる技術もあるが、実際に分光に用いるのは決して容易ではない。) 実際には、並進ステージ等を用いて光路長を変化させるが、その際のビームスポットのずれや、ビーム広がりなどが影響するため、可能な遅延は最大で 10 ns (光路長にして 3 m) 程度までである。

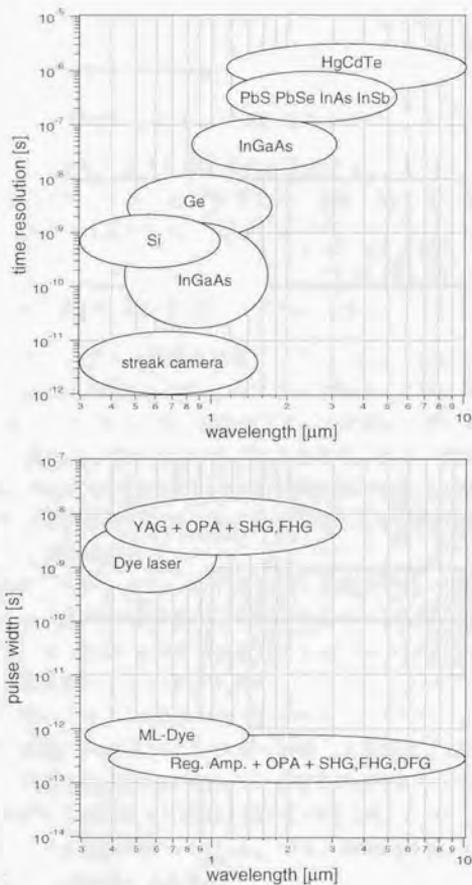


図 2.1: (a) 光検出器の感度波長と応答時間, (b) パルス光源の出力波長とパルス幅.

## 2.2 光源

前節で述べたような現状をふまえたうえで、本研究では、

- モード同期チタンサファイアレーザー、
- 再生増幅器
- パラメトリック増幅器 (OPA)、差周波発生 (DFG)、二次高調波発生 (SHG)

という組み合わせの光源を選択した。これらを用いることにより、600 nm ~ 5  $\mu$ m 程度の近・中赤外域のフェムト秒パルスを得て実験に用いている。以下、これらの光源について簡単に解説をする。

### 2.2.1 モード同期チタンサファイアレーザー

モードロックはレーザー共振器の利得に、その共振器を光が一往復するのにかかる時間と同じ周期の変調をかけることによって縦モード間に位相の相関を持たせ、パルスを得る方法である [12]。標準的なモード同期レーザーでは時間幅数十 fs から数 ps で、繰り返し数十 MHz のパルス光を得られる。変調のかけかたには電気光学素子などをもちいて外部から強制的に変調をかける能動型と、共振器内の光強度の変化が共振器利得を変えるような構成にして自動的に同期した変調がかかるようにした受動型がある。

モード同期チタンサファイアレーザーは、(1) 固体レーザーであるため取り扱いが比較的容易、(2) 発振波長範囲が広い、(3) 受動モード同期により安定したモード同期ができる、(4) 後述する再生増幅器等によりパルスの増幅が可能、といった理由で広く用いられているレーザーである。

本研究で主に用いたモード同期チタンサファイアレーザーは、励起光源として半導体レーザー励起の Nd:YVO<sub>4</sub> レーザーの第二次高調波 (532 nm, 5 W) を用い、レーザーの出力を共振器内に置かれた音響光学素子にフィードバックすることにより変調をかける受動モード同期を用いている [13]。このレーザーにより得られるパルス光は、中心波長 760 ~ 840 nm、パルス幅約 100 fs、パルスエネルギー約 10 nJ、繰り返し 80 MHz である。

### 2.2.2 再生増幅器

再生増幅は、増幅器に発振の起きない範囲で正帰還をかけて増幅度を上げることである [14]。モード同期チタンサファイアレーザーの増幅にはゲイン媒質として

チタンサファイアを用いる。チタンサファイアは自然放出寿命が  $3.2 \mu\text{s}$  と非常に長いので、増幅されるパルスを一度の励起について多数回媒質中を通過させることにより効率の良い再生増幅を行うことができる。

超短パルス光の増幅を行う場合、単純にそのまま増幅を行うとパルスの尖塔値出力が非常に大きくなるため、非線形効果によるビームの質の劣化や、増幅器システム中の光学素子の破壊が起きてしまう。このため通常はチャープトパルス増幅という方法が取られる。チャープトパルス増幅では増幅されるパルスは回折格子対によって時間的に分散をあたえることによって数  $100 \text{ ps}$  程度の時間幅に伸長される。これによりパルスの尖塔値出力は  $1/1000$  程度になるため、安全にパルスの増幅を行うことができる。増幅されたパルスは伸長時とは逆の分散を与えることにより再び元と同程度の時間幅に圧縮される。

本研究で主に用いた再生増幅器では、励起光源として CW-Q スイッチ Nd:YLF レーザーの第二次高調波 (波長  $527 \text{ nm}$ , 繰返し  $1 \text{ KHz}$ , パルスエネルギー約  $7 \text{ mJ/pulse}$ , パルス幅約  $200 \text{ ns}$ ) を用い、増幅用共振器へのパルスの出し入れに Pockels 素子を用いている [15] この再生増幅器により得られるパルス光は、中心波長  $760 \sim 840 \text{ nm}$ , パルス幅約  $150 \text{ fs}$ , パルスエネルギー約  $1 \text{ mJ}$ , 繰返し  $1 \text{ KHz}$  である。

### 2.2.3 光パラメトリック増幅

光パラメトリック増幅 (Optical Parametric Amplification, OPA) は和周波発生の逆過程に相当し、ポンプ光の振動数  $\omega_p$  に対して

$$\omega_p = \omega_s + \omega_i \quad (2.1)$$

を満たすシグナル光  $\omega_s$  とアイドラー光  $\omega_i$  を発生させる方法である [12, 16, 17]。通常のレーザー媒質による増幅と異なり、光パラメトリック増幅は二次の非線形光学効果による利得での増幅であるため、(2.1) と位相整合条件、

$$\vec{k}_p = \vec{k}_s + \vec{k}_i \quad (2.2)$$

を満たす任意の波長で増幅を行うことができ、増幅可能な波長範囲が非常に広いことが特徴である。波長の選択は非線形光学結晶の角度を変えることにより位相整合条件を変えることによって行う。二次の非線形光学過程であるため光電場が大きいほど効率が良く、光パラメトリック増幅を用いて広い波長範囲でフェムト秒のパルスが比較的容易に得られるようになったのも、先述したモード同期チタンサファイアレーザーと再生増幅器の発達によるところが大きい。

本研究で主に用いた光パラメトリック増幅器は、再生増幅器の出力（800 nm, 約 1 mJ/pulse）をポンプ光とし、 $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BBO) 結晶をタイプ II の位相整合条件で用いてシグナル光 1.1 ~ 1.6  $\mu$ m およびアイドラー光 1.6 ~ 2.5  $\mu$ m を得ている [18]。パルスエネルギーはそれぞれ最大で約 100  $\mu$ J/pulse および約 60  $\mu$ J/pulse である。また増幅される種となるパルスは自己位相変調による白色光発生によって得ている。さらに光パラメトリック増幅と差周波発生や第二次高調波発生を組み合わせるにより可視領域から 10  $\mu$ m の中赤外域までほぼ連続的にフェムト秒パルスを得ることが可能となっている。

## 2.2.4 差周波発生

本研究では、さらに低エネルギー（長波長）のフェムト秒パルスを得るために、OPA の出力であるシグナル光とアイドラー光の差周波発生 (Difference Frequency Generation, DFG) を用いた [16, 17]。使用した非線形光学結晶はタイプ I の位相整合条件の AgGaS<sub>2</sub> で、透明領域が 0.47 ~ 13  $\mu$ m と中赤外域までのびていることから、中赤外域の非線形波長変換によく用いられるものである。これにより、波長 2.4 ~ 10  $\mu$ m のフェムト秒のパルス光を得ることができる。ただし、今回の実験で実用になる強度と安定性をもったパルスが得られたのは、およそ 2.4 ~ 6  $\mu$ m の範囲であった。パルスエネルギーは最大でおよそ 10  $\mu$ J/pulse である。この領域ではパルス幅を正確に測定するよい方法がなく、正確なパルス幅は測定されていないが、AgGaS<sub>2</sub> 結晶における光の群速度分散から 400 fs 以下に抑えられているものと見積もられている。

最後に、図 2.2 に本研究で用いた光源における、波長変換と得られる波長（エネルギー）の組み合わせを示す。実際に測定に用いたのはハッチングをしたものである。

## 2.3 時間分解ポンプ・プローブ分光

### 2.3.1 実験装置

時間分解ポンププローブ分光は超高速時間分解分光の最も基本的なものと言える。その概念図を図 2.3 に示す。ポンプ光とプローブ光はともにパルス光で、時間差  $\tau$  をもってサンプルに入射し、プローブ光の透過率変化  $\Delta T/T$ 、反射率変化  $\Delta R/R$ 、偏光回転角変化  $\Delta \theta$  等を  $\tau$  の関数として測定する。ポンプ光は物質系に

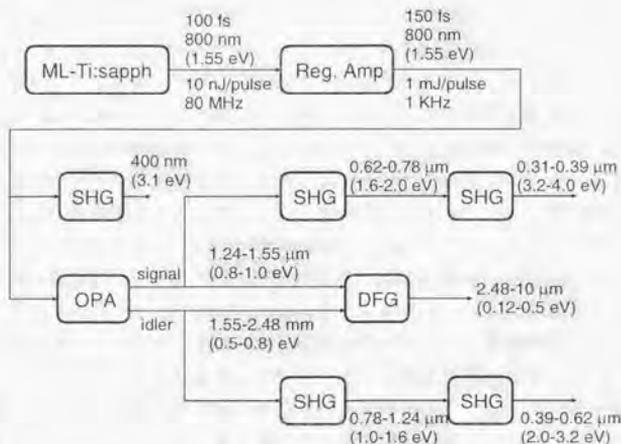


図 2.2: 本研究に用いた光源における、非線形波長変換の組み合わせと得られる波長 (エネルギー)。ハッチングを施したものは実際に測定に用いたもの。

なんらかの励起を行い系の状態を変化させるため比較的強い光を用い、プローブ光は系の状態を大きくは変えない程度の弱い光を用いる。これにより、ポンプ光による励起によって変化した系の時間的な振舞いを観測できる。

実際に本研究で用いたポンプ・プローブ実験の構成を図 2.1 に示す。前述したように、モード同期チタンサファイアレーザーを再生増幅器を用いて増幅したものの一部、およびこれの二次高調波ををポンプ光として用いている。また、光パラメトリック増幅器と差周波発生、二次高調波発生を組合せて 0.2–2.0 eV (0.62–0.62 μm) までのエネルギーのプローブ光を得ている。

通常、可視領域でのポンプ・プローブ分光では、プローブ光としてパルス光の自己位相変調によって得られた白色パルス光 (可視領域全域にわたって連続なスペクトル強度を持つ) を用い、分光器とアレイ検出器 (CCD カメラ) を用いて連続なエネルギー領域について同時に  $\Delta T/T$  や  $\Delta R/R$  の測定を行なう。しかしながら、本研究を行なった時点では、近・中赤外域において広い連続なスペクトル強度を持つプローブ光の発生は困難であったことと、近・中赤外域において使用可能なアレイ検出器がなかったことから、非線形波長変換 (OPA, DFG, SHG) によって得られた単色の赤外パルス光を用いて、離散的なエネルギーについて測定を行なう方法をとった。

ポンプ光とプローブ光の時間差  $\tau$  は並進ステージを用いて一方の光路長を変化させることによりつけている。行路差 0.3 mm が 1 ps に相当するが、並進ステージを動かすことによるビーム位置のずれや、ビームの広がりによる焦点位置の変化などの効果を抑えることが難しいため、この方法によってつけることのできる時間差は 10 ns (光路差にして 3 m) 程度までである。図 2.4 の delay line 1 の構成は並進ステージの移動に伴うビーム位置の移動を抑える工夫をしたものである。このような構成をとることにより、本研究では最大 10 ns の時間範囲における測定を行なった。これとは別に delay line 2 を設けているのは、時間範囲の狭い速い現象の測定と、時間範囲の広い遅い現象の測定の両方に対応するためである。

ポンプ・プローブ分光において測定の難易を決めるのは、そのほとんどがレーザー光源の安定性である。本研究では、光パラメトリック増幅器の出力に差周波発生や第二次高調波発生を組み合わせてプローブ光を得ているが、先述したように非線形波長変換を繰り返すほどその揺らぎは増大する。また非線形媒質の性質等により、波長によって安定な領域と不安定な領域とが存在する。実際の測定はこれらの揺らぎを考慮して行なわなくてはならない。

超短パルス光源には主の一つひとつのパルスの強度の揺らぎと、周囲の温度変化等に起因する長周期(数秒~数時間)の揺らぎがあり、どちらの揺らぎも波長域によっては数十%にも達してしまうことがある。前者の単パルスの揺らぎの影響は、積算(平均化)によって抑えることができるが、当然ながら積算によって抑えられる揺らぎの効果は積算回数  $N$  に対して  $\sqrt{N}$  程度である。また、この点ではパルスの繰り返しが多いほど有利であることはいうまでもない。これに対して、長周期の揺らぎの影響は積算によっては抑えることができない。この長周期の揺らぎのために、ポンプ・プローブ分光では光学定数の絶対量の変化を測定するの

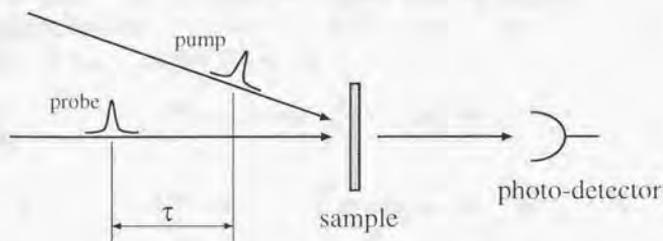


図 2.3: ポンプ・プローブ分光の概念図。プローブパルスの透過(反射)強度をポンプパルスに対する遅延時間  $\tau$  の関数として測定する。

は非常に困難であるが、実際には絶対量の変化を測定する必要はなく、それらの変化率のみを測定できれば十分である。よく行なわれる方法は、シャッターを用いてポンプ光を on/off し、ポンプ on 時の反射強度や透過強度  $A$  と、ポンプ off 時の強度  $A + \Delta A$  をできるだけ近い時刻に測定し、 $\Delta A/A$  について積算を行なって、各測定点におけるデータとする方法である。 $\Delta A/A$  が十分に精度よく測定できるならば、 $A$  すなわち反射率や透過率はより精度の良い別の測定で求めればよい。

本研究における測定では各測定点において、単パルスの揺らぎは BOXCAR 積分器による平均化を  $N \sim 30$  程度行い、シャッターの on/off は  $\sim 2$  Hz 程度で数十回の積算を行なうことにより、揺らぎを数% 以下程度に抑えている。

### 2.3.2 観測の意味

ここで、ポンプ・プローブ分光によって測定される量がどのようなものであるかについて述べておく。

#### 透過型ポンプ・プローブ分光

透過型ポンプ・プローブ分光法によって直接測定される量は透過率の変化の透過率に対する比、 $\Delta T/T$  である。この量は以下の様に考えられる。

励起波長での吸収係数を  $\alpha_0$  とし、励起の面密度を  $N$  とすると、サンプルの表面から  $z$  の位置での励起の体積密度  $n$  は、

$$n(z) = N\alpha_0 e^{-\alpha_0 z} \quad (2.3)$$

となる。簡単のため、吸収係数の変化は励起の密度  $n$  のみに依存するものとし、反射率の変化は無視できるものとする。励起により吸収係数が  $\alpha \rightarrow \alpha + \Delta\alpha(n)$  と変化したとすると、透過率  $T + \Delta T$  は、

$$T + \Delta T = \exp\left[-\int_0^l (\alpha + \Delta\alpha(n)) dz\right] \quad (2.4)$$

$$-\ln(T + \Delta T) = \int_0^l (\alpha + \Delta\alpha(n)) dz \quad (2.5)$$

$$= \alpha l + \int_0^l \Delta\alpha(N\alpha_0 e^{-\alpha_0 z}) dz \quad (2.6)$$

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \int_0^l \Delta\alpha(N\alpha_0 e^{-\alpha_0 z}) dz \quad (2.7)$$

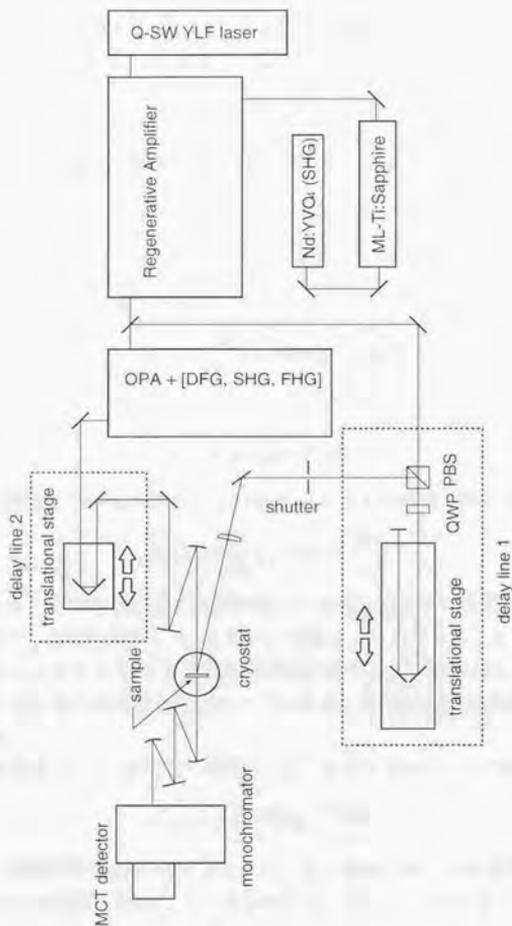


図 2.4: 本研究で用いたポンプ・プローブ分光の実験装置の典型的な構成 (透過配置). PBS は偏光ビームスプリッター, QWP は  $\lambda/4$  板を表わす. delay line 1 の構成は並進ステージの移動に伴なうビーム位置の変化を小さく抑えるためのものである.

となる。ただし、 $l$  はサンプルの厚さである。測定量自身は、(物理的には依存するとしても) 励起のない場合のプロープ光の線形な吸収係数  $\alpha$  に依存しないことに注意したい。

ここで、

$$\Delta\alpha = \eta n = \eta N \alpha_p e^{-\alpha_p z} \quad (2.8)$$

のように吸収係数の変化が励起密度に線形であるとすると、

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \int_0^l \eta N \alpha_p e^{-\alpha_p z} dz \quad (2.9)$$

$$= \eta N (1 - e^{-\alpha_p l}) \quad (2.10)$$

となる。このとき、 $\alpha_p l \ll 1$  では、

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \eta N \alpha_p l = \Delta\alpha l \quad (2.11)$$

となる。また  $\alpha_p l \gg 1$  では

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \eta N \quad (2.12)$$

となり  $\alpha_p$  に依存しない値となる。この値を  $\alpha_p l \ll 1$  の場合に対応させると、

$$-\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) = \eta N = \frac{\Delta\alpha}{\alpha_p} \quad (2.13)$$

となる。これは、同じ物質の薄い試料を用いて測定した場合の吸収係数の変化  $\Delta\alpha$  が、厚い試料での測定結果から  $\alpha_p$  を用いて見積ることができることを意味している。すなわち  $\alpha_p l \ll 1$  となるような薄い試料が得られない場合でも、励起波長での吸収係数が反射率の測定等からわかっているならば、誘導吸収の大きさ  $\Delta\alpha$  を知るることができる。

また、吸収係数  $\alpha(\omega)$ 、誘電率の虚部  $\epsilon_2(\omega)$ 、光学伝導度  $\sigma(\omega)$  の間には、

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{2nc} = \frac{\pi \sigma(\omega)}{nc} \quad (2.14)$$

であるから、屈折率の実部  $n$  があまり変化しない領域では、ほぼ誘電率の虚部  $\epsilon_2$  や光学伝導度  $\sigma$  の変化を観測しているものと考えられる。

### 反射型ポンプ・プローブ分光

反射型ポンプ・プローブ分光において直接測定される量は  $\Delta R/R$  である。複素屈折率を  $\bar{n}$  と書くとすると振幅反射率  $r$  は

$$r = \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} \quad (2.15)$$

であるから、光励起によって  $\bar{n} \rightarrow \bar{n} + \Delta\bar{n}$  と変化したとすると、

$$\frac{r + \Delta r}{r} = \frac{\bar{n} + \Delta\bar{n} - 1}{\bar{n} + \Delta\bar{n} + 1} \quad (2.16)$$

$$= \frac{1 + \frac{\Delta\bar{n}}{\bar{n} - 1}}{1 + \frac{\Delta\bar{n}}{\bar{n} + 1}} \quad (2.17)$$

$$(2.18)$$

となるから、 $|\Delta\bar{n}| \ll 1$  であれば、

$$\frac{\Delta r}{r} \sim \frac{2\Delta\bar{n}}{\bar{n}^2 - 1} \quad (2.19)$$

となる。強度反射率についても、

$$\frac{\Delta R}{R} \sim 2 \left| \frac{\Delta r}{r} \right| \sim \left| \frac{4\Delta\bar{n}}{\bar{n}^2 - 1} \right| \quad (2.20)$$

程度の量となる。

反射型ポンプ・プローブ分光の場合には、透過型の場合ほど測定量は直接的なものではない。これは、そもそも反射率というものが直接にエネルギー構造を反映したものではないことから来る当然の結果である。もちろん、全エネルギー領域において  $\Delta R/R$  を測定できれば、Kramers-Kronig 変換によってエネルギー構造の変化を得ることができるわけだが、現実には極めて限られたエネルギー領域の離散的なエネルギーの値についてしか測定できない。そのため、反射型のポンプ・プローブ分光の場合は、何らかの比較対象となる反射率変化があることが望ましい。

### 2.3.3 観測される信号強度に対する空間的構造の影響

系の光学的性質（誘電率）が空間的に一様ではなく、何らかの構造を持つような場合に、プローブ光によって観測される信号強度（反射光強度、透過光強度）がこの構造にどのように影響されるだろうか [19, 20]。

プローブ光の振動数を  $\omega$  ( $= kc = \frac{2\pi}{\lambda}$ ) とし、簡単のため光をスカラー波として考えることにする。図 2.5 に示すように、試料面のプローブ光のスポット領域  $S$  から発せられた光のうち、検出器面（現実の測定系では検出側光学系の入射瞳に相当する）の領域  $A$  を通過する光のみが検出されるものとする。

試料面の位置に依存した複素応答関数（すなわち反射率または透過率）を  $a(\xi, \eta)$  とする。入射プローブ光の試料面での電場は実数  $E(\xi, \eta)$  で表わすと出射プローブ光の電場は  $E(\xi, \eta)a(\xi, \eta)$  となる。観測点  $Q(x, y)$  における電場  $u(Q)$  は、

$$u(Q) \propto \iint_S E(\xi, \eta)a(\xi, \eta) \frac{e^{-ikr}}{r} d\xi d\eta \quad (2.21)$$

で与えられる。ただし  $r = \sqrt{L^2 + (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2}$  である。ここで、 $L \gg d$ 、 $D$  ならば (現実の光学系はこのような条件を満たしている)、良く知られた Fraunhofer 回折に相当し、

$$u(Q) \propto \frac{e^{-ikr_0}}{r_0} \iint_S E(\xi, \eta) u(\xi, \eta) \exp\left\{ik \frac{1}{L}(x\xi + y\eta)\right\} d\xi d\eta \quad (2.22)$$

となる。ただし、 $r = \sqrt{L^2 + x^2 + y^2}$  である。この式は、ほぼ試料面の電場の Fourier 変換になっていることがわかる。実際に検出される量は、電場分布ではなく光強度  $|u(Q)|^2$  の積分値、

$$I = \iint_A |u(Q)|^2 dx dy \quad (2.23)$$

である。これより、検出器面の有効径を  $D$  とすると、試料面における空間周波数  $\kappa$  が、

$$\kappa < K \equiv k \frac{D}{2L} \quad (2.24)$$

となるものだけが検出されることになる。ただし、 $\kappa > k$  となるようなプローブ波長よりも細かい構造からは、そもそも空間中への光の放射は起こらないことを付け加えておく。

現実の実験条件にあった  $L \gg D$  の場合についてのみ考える。ここで  $E(\xi, \eta)$  および  $u(\xi, \eta)$  の Fourier 変換を  $E_{\vec{r}}$  および  $u_{\vec{r}}$  とすると、検出器面での電場分布は  $E_{\vec{r}}$  と  $u_{\vec{r}}$  の畳み込み積分で表わされることになる。応答関数  $a_{\vec{r}}$  のうち、特定の空間周波数成分  $\kappa_0$  を持つ構造について考えると、図 2.6 に示すように、検出器面での強度分布は  $\kappa_0$  のまわりに  $\sim \frac{2\pi}{d}$  の広がりをもつことになる。このうち、検出

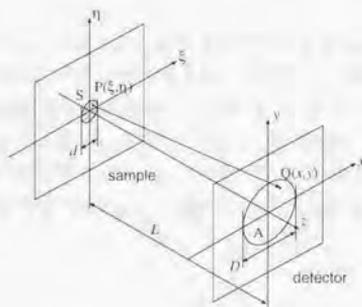


図 2.5: 検出光学系。試料面のスポット S 上の点  $P(\xi, \eta)$  から回折された電場が、検出器面の領域 A 内の点  $Q(x, y)$  で観測される。

されるのは図 2.6 中で破線で囲んだ領域  $k < K$  のものだけである。  $dD \gg \lambda L$  であるならば、  $E_d$  の広がり小さいので、ほぼ  $k_0 < K$  の条件を満たすものだけが観測されることになる。また、プローブ光のスポットサイズが小さい  $dD \sim \lambda L$  の場合には、  $k_0 \sim K - \frac{\lambda}{d}$  から  $k_0 \sim K + \frac{\lambda}{d}$  まで徐々に観測される強度が小さくなることがわかる。

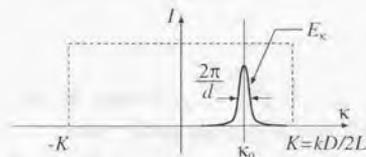


図 2.6: 応答関数の空間周波数  $k_0$  成分が検出器面上で作る強度分布を  $k$  空間で表わしたもの。

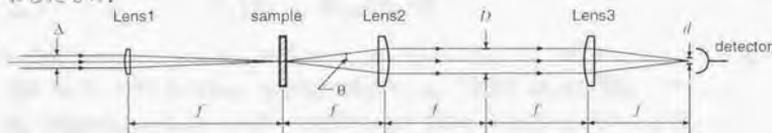


図 2.7: 具体的な測定光学系の例。  $\Delta$  は入射プローブ光のビーム径、  $f'$  は Lens1 の焦点距離、  $f$  は Lens2 および Lens3 の焦点距離、  $d$  は detector の有効径。検出光学系の開口は  $NA = D/2f = \tan \theta$  で、プローブ光のスポットサイズは  $\sim \lambda \frac{2f'}{\Delta}$  である。

具体的な光学系の例として図 2.7 に示すようなものを考えよう。この場合プローブ光のスポットサイズは、ビーム径と集光レンズの焦点距離  $f'$  から、およそ  $\frac{2f'}{\Delta}$  となる。一方、検出光学系の開口は  $NA = D/2f = \tan \theta$  であるから、この検出光学系によって検出できる最大の波数は、  $\frac{\Delta}{\lambda} = \frac{D}{2\lambda f}$  である。プローブ光のスポットサイズの波数空間での広がり  $\sim \frac{\lambda}{2\lambda f'}$  であるから、検出される波数成分は検出器の有効径  $d$  が十分大きければ、  $\frac{D}{2\lambda f} - \frac{\lambda}{2\lambda f'}$  から  $\frac{D}{2\lambda f} + \frac{\lambda}{2\lambda f'}$  にかけて徐々に減少することになる。

### 第3章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ( $x = 0.4$ ) 薄膜 の光誘起過渡光学現象

この系は室温以下で強磁性金属相を示し、その秩序変数が赤外域の光学応答と対応している。光励起による強磁性秩序の破壊とその再生過程が光学応答の時間変化として観測される興味深い系である。

#### 3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の基礎物性

$R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$  ( $R = \text{La, Pr, Nd, } \dots$ ;  $A = \text{Sr, Ca, Ba, } \dots$ ) 型のペロブスカイト構造を持つマンガン酸化物は、強磁性転移温度付近で非常に強い磁気抵抗効果 (colossal magnetoresistance, CMR) を示すことで知られる [21]。これらの物質は  $\text{O}^{2-}$  イオンの作る八面体の中心に  $\text{Mn}^{3+}$  イオンが配置され  $\text{MnO}_6$  八面体が頂点酸素を共有して三次元ネットワークを作る結晶構造を持つ (図 3.1)。  $\text{Mn}^{3+}$  の  $3d$  軌道は酸素イオンの作る結晶場によって三重縮退の  $t_{2g}$  軌道と二重縮退の  $e_g$  軌道に分裂するが、結晶場による分裂  $10D_q$  より Hund 結合  $J_H$  が大きいので 4 個の  $3d$  電子は  $t_{2g}$  軌道に 3 個、  $e_g$  軌道に 1 個スピンを揃えて入る  $S = 2$  の状態 (高スピン状態) をとる。  $R\text{MnO}_3$  の  $R$  のサイトを  $A$  で  $x$  だけ置換すると、  $x$  だけ  $\text{Mn}^{3+}$  が生成され、  $e_g$  軌道にホールがドーピングされることになる。  $t_{2g}$  軌道の電子は酸素の  $2p$  電子との混成が弱いので局在性が強く、  $S = 3/2$  の局在スピンを形成するのに対し、  $e_g$  軌道の電子は酸素の  $2p$  軌道の電子と混成を起こして系の伝導を担うことになる。

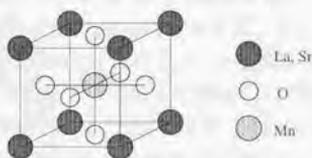


図 3.1:  $\text{LaMnO}_3$  の結晶構造

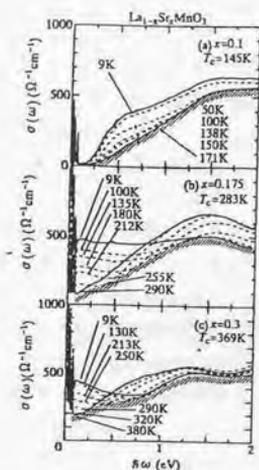


図 3.2:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の光学伝導度スペクトルの温度依存性 [22]. 低温で常磁性金属相をとる  $x=0.175$  と  $x=0.3$  では温度の上昇にともない、光学伝導度の重みが高エネルギー領域から低エネルギー領域に移動する。

このような系を記述する最も基本的なモデルは、二重交換モデルといわれ、

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_i \quad (3.1)$$

のように記述される。第一項は隣接する Mn サイト間の  $e_g$  電子のホッピングを表わし、 $t$  はトランスファー積分である。第二項は  $e_g$  電子と局在スピンの Hund 結合を表わし、 $\vec{s}_i = \sum_{\alpha, \sigma} c_{i\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\sigma} c_{i\alpha}$  は  $e_g$  電子のスピン、 $\vec{S}_i$  は局在スピン、 $J_H$  は Hund 結合の強さを表す。但し、強い Coulomb 斥力のために  $e_g$  軌道の二重占有は禁止されているものとする。Hund 結合が非常に強い ( $J_H \gg t$ ) とすると、 $e_g$  電子のスピンと  $t_{2g}$  電子のつくる局在スピンは平行になり、隣接するサイト間のスピンのなす角  $\theta_{ij}$  により実効的にトランスファー積分が  $t \cos(\theta_{ij}/2)$  のように減少する。これより、各サイトのスピンの揃っていればバンド幅が広がり抵抗が減少するという磁気抵抗効果を説明することができる。また逆に、スピンを揃えることにより伝導電子がトランスファーエネルギーを得ることが強磁性の起源となっている。

しかし実際には、二重交換モデルに更に (1)  $e_g$  軌道の縮退の効果、(2) 格子歪

の効果、(3) 局在スピンの反強磁性交換相互作用が密接に結びついて複雑な物性を生み出している、それぞれについて簡単に説明すると、(1)  $e_g$  軌道は  $x$  軸および  $y$  軸方向にのびた波動関数をもつ  $d_{x^2-y^2}$  軌道と  $z$  軸方向にのびた波動関数をもつ  $d_{3z^2-r^2}$  軌道とが縮退している、それぞれ波動関数の広がり異なるため、どちらの軌道を占めるかで、 $e_g$  電子のトランスファーが大きな異方性を持つことになる。(2)  $e_g$  既約表現に属する格子歪は  $e_g$  軌道の縮退をとくため、 $Mn^{2+}$  では (1) の軌道縮退は格子歪に対して不安定 (Jahn-Teller 活性) である、また、薄膜の場合には外部から強制的に歪が加えられ、 $e_g$  軌道の縮退がとけるためトランスファーに異方性が生じる。(3)  $t_{2g}$  軌道を占める電子は局在しているが、隣接サイトへの仮想的なトランスファーにより、隣接する局在スピン間には反強磁性的な交換相互作用が働く、 $e_g$  電子のホッピングによる強磁性的な相互作用 (二重交換相互作用) が、(1),(2) に挙げた理由で異方性を持つため、これらの大小関係により局在スピン間の実効的な相互作用が変化し、様々な磁気構造をつくる要因となっている、これらの効果がどのように物性を決めるかについては、本論文執筆時点で未解決の問題であり論争が続いていることをついでにしておく。

上述したような効果は直流伝導度のみならず、光学伝導度にも影響を与える、図 3.2 に Okimoto らによって測定された  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  パルク単結晶の光学伝導度スペクトルの温度依存性を示す、[22]  $x = 0.175$  と  $x = 0.3$  については温度の上昇にとまぬ、低エネルギー側のスペクトル強度が減少し、高エネルギー側のスペクトル強度が増加する傾向があることがわかる、赤外域における光学伝導度スペクトルの温度依存性についても、軌道縮退や格子歪の効果を考慮する必要があるが、ここでは Okimoto らによる二重交換模型を用いた説明をあげるのにとどめておく [21, 22, 23, 24]。

常磁性相では局在スピンの向きはランダムであるので、 $e_g$  電子のスピンは上向き下向きともに、局在スピンと同じ向きか逆向きかによって二つのバンドに分裂する (図 3.3(a))、この分裂の幅は  $e_g$  電子スピンと局在スピンの Hund 結合  $SJ_H$  ( $S = 3/2$ ) である、高温で高エネルギー側の吸収が増加するのは、このバンド間の遷移によるものである、一方、局在スピンによるランダムなポテンシャルの影響によりバンド幅は小さくなり、バンド内吸収は抑制される。

温度が下がり強磁性相に入ると局在スピンに偏極が生じるため、局在スピンと同じ向きのスピンを持つ  $e_g$  電子は状態密度が増加しバンド幅が広がる、逆に局在スピンと逆向きのスピンを持つ  $e_g$  電子は状態密度が減少しバンド幅が狭くなる (図 3.3(b))、これによりバンド間の遷移は減少しバンド内吸収が支配的となる、光学伝導度の温度変化は定性的にはこのように説明できるが、実際には先に述べたように Jahn-Teller 効果や軌道縮退の効果が影響しているものと考えられている。

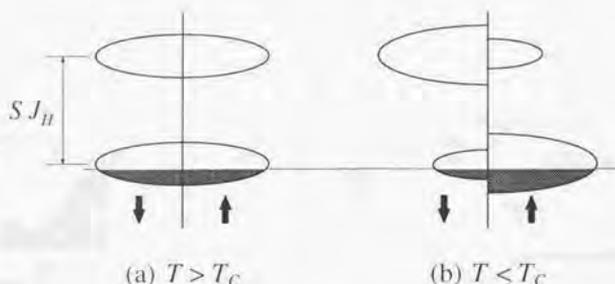


図 3.3:  $e_g$  電子バンドの温度変化の様子. (a) 常磁性相では  $t_{2g}$  スピンの向きがランダムであるため, 上向きスピンの下向きスピンはどちらも同じ Hund 結合により分裂したバンドをつくる. (b) 強磁性相では  $t_{2g}$  局在スピンの向きが揃うため一方のバンド幅が広がり, もう一方のバンド幅が縮む.

### 3.2 $R_{1-x}A_xMnO_3$ の光励起効果に関する過去の実験

Matsuda らは  $MgO[100]$  基板に作製した  $(Nd_{0.5}Sm_{0.5})_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  薄膜を用いて, 可視領域 (1.0–3.0 eV) におけるフェムト秒の時間分解ポンプ・プローブ分光を行なっている [25]. Matsuda らの主張は概ね以下の通りである.

光励起 (3.2 eV) により 2.2–3.0 eV の領域において吸収の増加が観測される (図 3.4 左). このエネルギー領域は  $t_{2g}$  局在スピンの Hund 結合により分裂した  $e_g$  電子バンド間の遷移に対応しており, 光励起により局在スピン系の磁化の減少が起こったことを示すものである. 磁化の減少は  $\sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の励起密度で, 最大で飽和磁化の 1/10 程度に達する. 吸収変化の時間発展は二重交換強磁性体のスピンの運動として考えることができる. 光励起によるキャリアの注入後 200 ps でスピンの乱れた状態が形成され, 300 ns で強磁性基底状態が回復する.

また, Zhao らは  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$  において, フェムト秒のパルス光励起による直流抵抗の変化を測定している [26]. Zhao らの主張は以下のようなものである.

1.5 eV においてフェムト秒パルス光による光励起を行うと, 常磁性相では直流抵抗の減少が観測され, 強磁性相では逆に直流抵抗の増加が観測される. 常磁性相における変化は Jahn-Teller スモール・ポラー

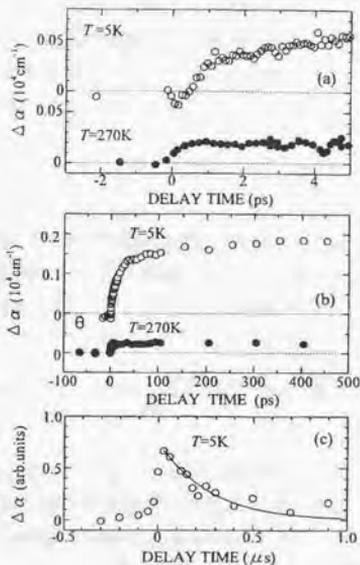
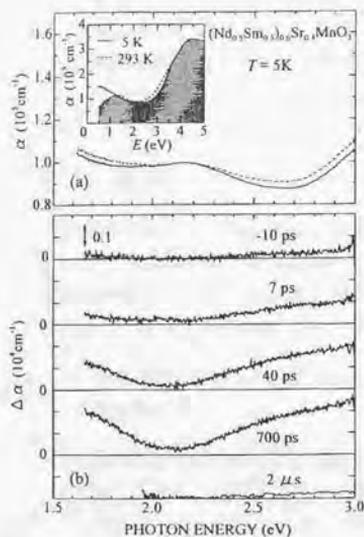


図 3.4: Matsuda らによって測定された  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜の可視領域における誘導吸収。左 (a): 実線および破線は光照射前および後の吸収スペクトル。挿入図は 5 K と 293 K での吸収スペクトルで、ハッチングを施した部分が温度依存しない CT 遷移に対応する。左 (b): 5 K の常磁性相における差分吸収スペクトル。時間はポンプ光に対するプローブ光の遅延時間。光励起は 3.2 eV で行なわれ、励起密度は  $\sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。右 (a),(b): 2.8 eV における差分吸収の時間発展。光励起は 3.2 eV で行なわれ、励起密度は  $\sim 8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。右 (c): 2.0 - 3.0 eV における差分吸収の時間発展。光励起は 3.2 eV で行なわれ、励起密度は  $\sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  である。実線は指数関数によってフィットしたもので、緩和時間は 300 ns である [25]。

ロンのイオン化によるものであり、強磁性相における変化は長寿命のスピントル起の発生による金属相の電子の移動度の減少によるものである。常磁性相における時間分解測定から、光による電子の温度上昇と局在化にかかる時間はおよそ 150 ps であることがわかり、これはほとんど温度に依存しない。また、Jahn-Teller 効果の重要でない低温では、抵抗の変化はナノ秒の時間スケールで減衰するのに対し、Jahn-Teller 効果の重要となる高温ではこの時定数は一桁以上増大する。

### 3.3 目的

本実験では、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜のポンプ・プローブ分光を近・中赤外域で行なった。Matsuda らの可視領域での測定では明らかにされなかった、光励起による磁化の減少のメカニズムや、磁化の緩和過程に関してより詳しい知見を得ることが目的である。赤外域においてポンプ・プローブ分光を行なうことの利点は、

- 可視領域に比べて大きな吸収の変化が期待されるため、より精度の良い測定が期待できる。
- 赤外域の吸収の変化は、温度（ないしは磁化）に対して単調な振る舞いをする。これは、温度（磁化）に対して単調でない可視領域での変化を測定するのに比べて、測定データの解釈がより容易で信頼できるものになる。

である。

### 3.4 実験および結果

実験に用いた試料は  $\text{SrTiO}_3$  基板上にレーザーアブレーション法によって作製した  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の単結晶薄膜で<sup>1)</sup>、膜厚は約 90 nm である [27]。  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  のバルク結晶は格子定数 0.387 nm の菱面体晶構造をとるのに対し、基板の  $\text{SrTiO}_3$  は格子定数 0.3905 nm の立方晶構造を持つ。膜と基板の格子定数の不整合は 0.905 % と小さいため転移のない単結晶薄膜が成長する。しかしこのわずかの格子不整合のため、成長した  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  薄膜は正方晶構造をとり、格子定数は面内方向で  $d_{||} = 0.391$  nm 面に垂直な方向で  $d_{\perp} = 0.383$  nm となっている。基板との格子不整合が存在するものの、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  は  $e_g$  電子が広いバンド幅を持つため Jahn-Teller スモールポーラロンを作って局在することはない [28]。

<sup>1)</sup> 試料は川崎雅司先生（東工大、JRCAT）、和泉真氏（JRCAT）に提供して頂きました。

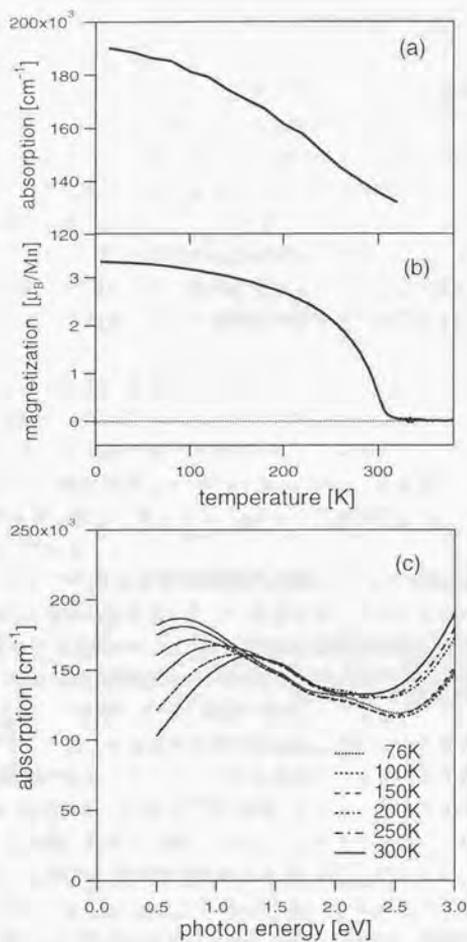


図 3.5: 実験に用いた  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.4$ ) 薄膜試料の (a) 0.8 eV における吸収係数の温度依存性, (b) 磁化の温度依存性, (c) 吸収スペクトルの温度依存性. 強磁性転移温度は約 330 K である. 温度の上昇により, 吸収スペクトルの重みが 1.2 eV 以下の領域から 2.0 eV 以上の領域に移動している.

この試料の 0.8 eV における吸収係数、磁化、吸収スペクトルの温度依存性を、図 3.5 に示す。(b) の磁化の測定から見積った強磁性転移温度は約 330 K である。吸収スペクトルの解釈には諸説があるが [29, 22, 28, 30, 31], ここでは温度変化しない部分の 1.2 eV 付近のピークが  $O-2p$  軌道から  $Mn-3d$  の  $e_g$  軌道への電荷移動遷移に対応し、1.2 eV 以下の温度変化する部分が  $e_g$  電子のバンド内遷移、2.0 eV 以上の温度変化する部分が  $e_g$  電子の Hund 結合により分裂したバンド間の遷移に対応するものという立場をとる。先述したように、温度の変化に伴って吸収係数の重みが移動する様子が図 3.5 (c) にも見られる。注意しておきたいことは、吸収スペクトルの 1.2 eV 以下の部分の温度変化は温度に対してほぼ単調であるのに対して、2.0 eV 以上の部分はやや複雑な変化をしている。光励起の効果を考える上では、1.2 eV 以下の温度に対して単調な領域をプローブすることが重要であると言えるだろう。

この試料における光誘起過渡吸収変化をポンプ・プローブ分光法により測定した。ポンプ光の光子エネルギーは 1.55 eV (800 nm), プローブ光は 0.5 ~ 1.4 eV (2.5  $\mu\text{m}$  ~ 880 nm) の範囲で測定を行なった。この時のポンプ光による励起強度は  $400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  で、励起密度は  $\sim 10^{20}$  excitation/ $\text{cm}^3$  となる。これは Mn サイトあたり 0.01 個程度の励起に相当する。 $\alpha_p \ll 1$  の領域であると見做して、測定値は  $\Delta\alpha$  に換算している。

図 3.6 に 0.7 eV での吸収変化の時間的な振舞いを三つの異なる時間範囲について示す。時間的な振舞いは大別して三つの部分からなることがわかる。すなわち図 3.6 (a) に見られる励起パルスの時間幅程度で階段関数的に立ち上がる部分、(b) に見られる  $\sim 50$  ps 程度の時定数でゆるやかに立ち上がる部分、そして (c) に見られる  $\Delta\alpha = 0$  に向かって減衰していく部分である。

図 3.7 に示すように、吸収変化の最大値  $\Delta\alpha_{\text{max}}$  は 0.5 eV においては励起強度に対してほぼ線形である。ただし、これは先述したように吸収係数の変化が温度に対して単調に変化する 1.2 eV 以下の領域においての測定であることが重要であり、2.0 eV 以上の高エネルギー側での変化はこれほど単純ではないだろう。

$\Delta\alpha_{\text{max}}$  と (a) に見られる階段関数的な成分  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  のプローブエネルギー依存性を図 3.8 に示す。 $\Delta\alpha_{\text{max}}$ ,  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  ともに図 3.5 (c) に示したの吸収スペクトルの温度依存性と類似した変化を示すことがわかる。これは、光励起によって系が絶縁体的になったことを示すものである。直観的には光励起はキャリアーの運動を促すものであるため、系は光励起によってより金属的になり、赤外域の吸収は増加するというのが自然である。しかし、ここでは光励起によって系はより絶縁体的な状態に移っており、このような変化が起こるためには、逆に電子の運動を妨げるような特殊なメカニズムが必要である。

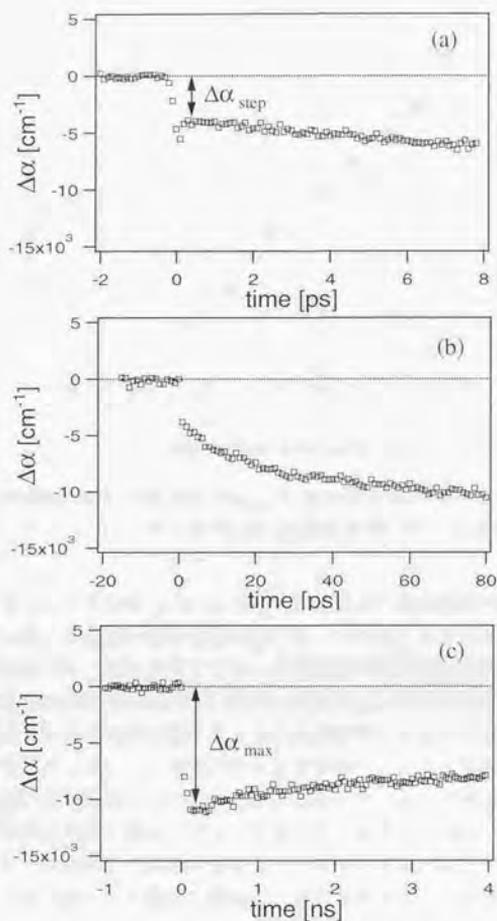


図 3.6:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.4$ ) 薄膜の光誘起吸収変化: 励起 1.5 eV, プローブ 0.7 eV, 測定温度 12 K, 励起面密度  $\sim 400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (およそ 0.01 excitation/Mn に相当). (a)-(c) は異なる時間領域について, 同じ条件で測定した. (a) において階段関数的に立ち上がる部分を  $\Delta\alpha_{\text{step}}$ . (c) において  $|\Delta\alpha|$  が最大となる部分を  $\Delta\alpha_{\text{max}}$  と定義する.

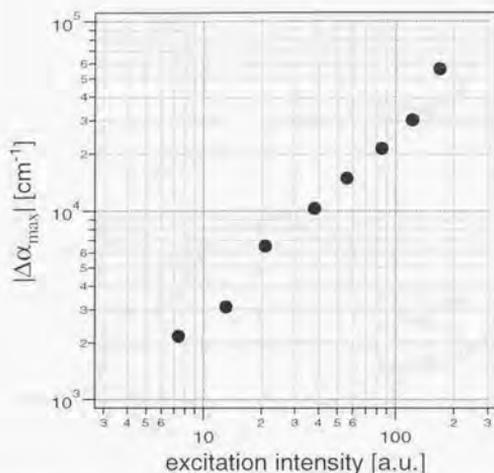


図 3.7: 光誘起吸収変化の最大値  $\Delta\alpha_{\max}$  の励起強度依存性. 測定温度 12 K, プロブエネルギー 0.5 eV. 吸収変化  $\Delta\alpha$  は励起強度に対してほぼ線形である.

図 3.9 に立ち上がりから  $\sim 10$  ns までの吸収変化の温度依存性を示す. これより, 温度が上昇するに従い緩和速度が遅くなっていることがわかる.

図 3.9 の測定では, ポンプ光とプロブ光の間に行路長差をつけることにより時間分解をする方法を用いたが, この方法で測定できる時間範囲は 10 ns までである. この範囲では緩和過程に関する十分な情報を得られないため, CW レーザーをプロブ光として用いて, 高速のフォトダイオードによって時間分解をする方法で, より広い時間領域についての測定を行なった. ポンプ光には上の実験と同じ再生増幅器の出力光を用い, プロブ光として波長 1.55  $\mu\text{m}$  (0.8 eV) の CW 半導体レーザーを用いた. 試料を透過したプロブ光は, 時間分解能約 1 ns 程度の Ge フォトダイオードを用いて検出し, デジタルオシロスコープを用いて測定した.

この方法によって測定した光誘起吸収変化を図 3.10 および, 図 3.11 に示す. 図 3.11 は図 3.10 を両対数プロットしたものである. この結果が顕著に示すように, 吸収変化は全ての温度で時間に対して指数関数ではなく遅く緩和する. 先述のように初期緩和速度は臨界温度に近づくのに伴って発散的に遅くなるが, 全体としての緩和は時間の遅い関数であるため時定数を持たない.  $\frac{e^{-t/\tau}}{(t-t_0)^{\alpha}}$  型の関数でカーブフィッ

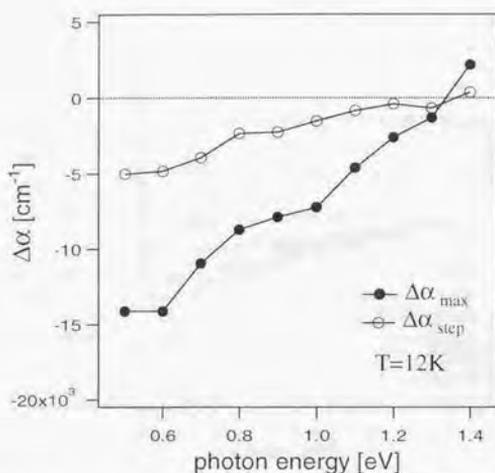


図 3.8: 光誘起吸収変化の最大値  $\Delta\alpha_{\max}$  および階段関数的な成分  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  のプローブエネルギー依存性. 測定温度 12 K. 両者はほぼ同じプローブエネルギー依存性を示している.

テイングを行なった結果,  $\eta$  はほぼ温度によらず  $\eta \sim 0.53$  という値を得た.

また, 初期緩和過程の擬似的な時定数を, 吸収変化がその最大値の 70% となる点から 25% となる点までの時間として見積った結果を図 3.12 に示す. 初期緩和過程の時定数が臨界温度  $T_c \sim 330$  K に向って発散的に増大していく様子がわかる.

### 3.5 考察

実験結果の特徴を簡単にまとめておく.

- 時間的な振舞いには, 階段関数的な部分,  $\sim 50$  ps 程度で立ち上がる部分,  $\Delta\alpha = 0$  に向って減衰していく部分がある.
- $\Delta\alpha_{\max}$  および  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  のプローブエネルギー依存性には吸収スペクトルの温度変化との類似性が見られる.
- $\Delta\alpha = 0$  に向って減衰していく部分は, 温度に依らずほぼ  $\sim 1/\sqrt{t}$  で減衰する.

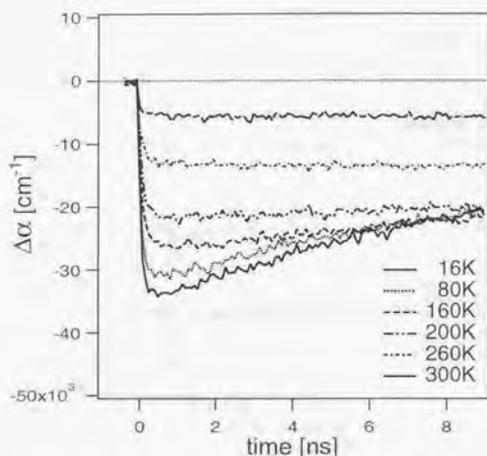


図 3.9: 吸収変化の温度依存性: 励起 1.55 eV, プローブ 0.6 eV. 温度の上昇によって緩和時間が急激に長くなっていることがわかる.

- $\Delta\alpha = 0$  に向かって減衰していく部分の初期緩和過程の緩和定数は, 温度が  $T_c$  に近づくにつれて発散的に増大する.

観測された現象の全体に対する整合性のよい説明は, 現在のところ得られていない. 以下では, これらの現象を説明するためのいくつかの推察を行なうことにする.

まず, 図 3.12 に示した初期緩和過程の時定数の温度依存性に注目する. 先述のように, 実際には吸収変化は時間の器で緩和するので, 時定数を定義することはできないが, この疑時定数の温度依存性は, 二次相転移におけるオーダーパラメータの緩和で一般的に見られる臨界緩和現象 (critical slowing down) と考えられる (付録 A 参照). これは, 観測している吸収変化が主としてスピン秩序の崩壊および再秩序化によって起きているものであることを強く示唆するものである. また, 図 3.8 に示される吸収変化のプローブ依存性は図 3.5 (c) の吸収変化の温度依存性との類似性がみとめられ, これも光励起による吸収変化がスピン秩序の変化を反映したものであることの証拠となっている. 但し, この系における強磁性秩序の発生は, スピン自由度のみによるものではなく, 軌道や格子の自由度が強く結び付くことによって発生しているものであるため, 系の秩序変数は自発磁化

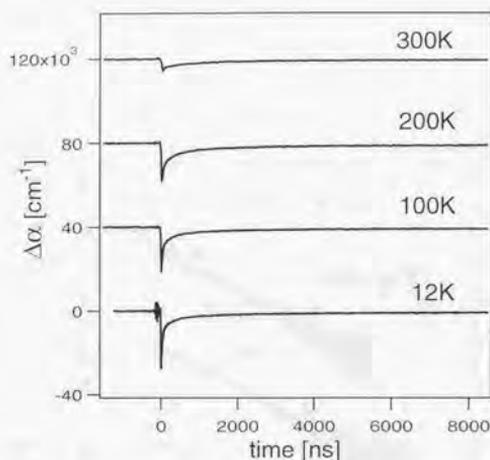


図 3.10: CW 光源を用いてプローブした光誘起吸収変化: 励起 1.55 eV, プローブ 0.8 eV.

そのものではない。より正確には、「 $T_c \sim 330$  K の強磁性転移を伴った相転移の秩序変数によるもの」である。

また、このように臨界緩和現象が観測されるということは、格子系の温度変化は小さく、ほぼ電子系（電荷、軌道、スピン）に対する熱浴となっていると考えてよいことを示している。なぜなら、 $\sim 300$  K 程度の温度では格子比熱は電子比熱に比べて同程度ないしはより大きく [32]、格子系も含めた準熱平衡状態の緩和であれば、このような臨界緩和現象は観測されないと考えられるからである。

観測された吸収変化は主としてスピン秩序の変化によるものと考えたとき、光励起による吸収変化を、吸収係数の温度変化に換算すると変化の最大値  $\Delta\alpha_{\max}$  と階段関数的な変化  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  に相当する温度変化は 12 K  $\rightarrow$  100 K および 12 K  $\rightarrow$  50 K 程度である。これはそれぞれ 5% および 1% 程度の磁化の減少に相当する。この時のポンプ光による励起強度は  $400 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  で、励起密度は  $\sim 10^{20}$  excitation/cm<sup>3</sup> となる。これは Mn サイトあたり 0.01 個程度の励起に相当する。すなわち、このアナロジーではポンプ光が照射された直後では一つの光励起あたり 1 個程度のスピンの反転したことに相当し、光の照射から  $\sim 50$  ps 後には一つの光励起あたり 5 個程度のスピンの反転したことに相当することになる。

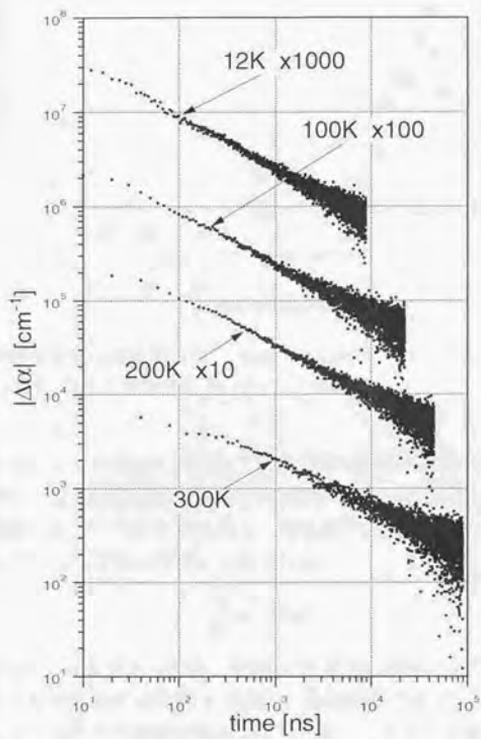


図 3.11: CW 光源を用いてプローブした光誘起吸収変化 (両対数プロット): 励起 1.55 eV, プローブ 0.8 eV. 温度によらずほぼ  $\sim 1/\sqrt{t}$  で減衰している.

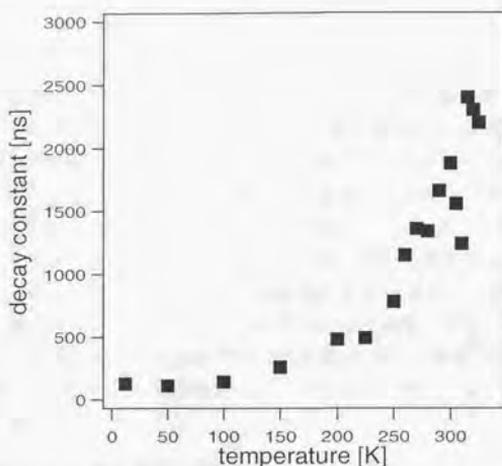


図 3.12: 初期緩和速度の温度依存性: 励起 1.55 eV, フローブ 0.8 eV. 初期緩和時間は  $T_c \sim 330$  K 近くで発散的に増大している.

ここでまず  $\Delta n = 0$  に向って減衰していく部分について考えよう. この部分は温度によらずに, 全て時間の冪  $\sim 1/\sqrt{t}$  で減衰するという振舞いをする. このような時間的振舞いを与える微分方程式は, 吸収変化が何らかの一つのスカラーパラメーター  $n$  によって記述されているとすれば,

$$\frac{dn}{dt} = -Ln^3 \quad (3.2)$$

のような形をしていると考えられる. 臨界点  $T_c$  で系の運動がこのように記述されるのは自然なことであるが (付録 A 参照), 実験結果では  $T_c$  以下の全ての温度で同じように  $\sim 1/\sqrt{t}$  での減衰が観測されている. このような振る舞いは, 光励起によって系が一様に変化すると考えると,  $T_c$  以下の全ての温度で系が臨界的な状態にあることになり, 極めて不自然である.

このような時間依存性を説明するには, むしろ空間的な運動を伴った変化であると考えの方が自然であろう. 概して, 空間的な運動を伴う緩和現象には  $\sqrt{t}$  という量が頻繁に現われる. 例えば  $n$  関数的な分布を初期状態として拡散方程式に従う運動は,

$$G(x,t) = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4\kappa^2 t}} \quad (3.3)$$

という解を持つので、 $t$ の大きいところでは  $\sim 1/\sqrt{t}$  の振る舞いをする。

ただしここで注意しておきたいのは、この様な振舞いは、光励起による局所的な温度上昇と熱拡散による変化であるときに起きる典型的なものであるが、この実験で見られた結果は、以上の様な単なる結晶全体の温度上昇の効果ではないことである。本実験では励起光のスポットサイズは約 1 mm あり、低温では  $\sim 10$  ns 程度のタイムスケールで緩和していることから、単なる熱拡散としては拡散速度が  $\sim 10^3$  m/s にも及ぶことになり、これは速すぎる。また、先述したように臨界緩和現象が観測されていることも一つの理由としてあげられる。

おそらく、今回の場合には空間的に一様でない分布が発生しているか、またはよりはっきりとしたドメイン構造を作っているものと考えられるだろう。例えば、拡散現象を伴うものとしては、

1. 光励起によって系の状態が変化する。
2. 光励起によって得た余分なエネルギーによって空間的に一様でない状態変数(秩序変数)の分布が形成される。
3. 状態変数が拡散的な運動をしながら、元の強磁性金属相に戻る。

というような過程が考えられる。また、ドメイン構造をつくるとすれば、

1. 光励起によってドメインの核となる状態ができる。
2. 光励起によって得た余分なエネルギーを使ってドメインを成長させる。
3. ドメインの界面が運動しながら面積を減少させ、最終的にもとの強磁性金属相に戻る。

という過程をたどるものや、

1. 光励起により、系の状態がほぼ一様に変化する。
2. 細く入り組んだ二つの相が生成される。
3. 界面の運動により徐々に大きなドメインに変化していき、最終的に一つの強磁性金属相に戻る(スピノーダル分解)。

という過程をたどるものが考えられるだろう。

ただし、もしドメイン構造を形成しているとすれば、

- スピン系は非常に等方的であり、顕著な磁氣的ドメイン構造を作るとは考え難いので、軌道や格子などのスピン以外の自由度からなる秩序変数によるも

のである。

- 二つのドメインの間で吸収係数が大きく異なる。

ということが条件として必要であろう。

次に階段関数的な部分と、ゆっくりと成長する部分について考えよう。緩和過程に臨界緩和現象が観測されているということは、少なくとも  $\Delta\alpha$  が最大に達した時点では秩序変数の変化が起きているものと考えられる。しかし、光と物質系の相互作用 Hamiltonian は系の全スピンの交換するので、光励起によって直接に磁化の減少は起こらない。また、二重交換 Hamiltonian や Anderson Hamiltonian も系の全スピンの交換するので、磁化の変化を伴う秩序変数の変化はこれらによって記述される範囲の運動では起こらない。正味の磁化の変化を起こすような相互作用としては、スピン軌道相互作用や格子による散乱が考えられる。また、強磁性相では自発磁化が存在するためスピンは保存量ではなくなるが、自発磁化の作る磁束密度は磁化の飽和した状態でも  $\sim 1\text{T}$  程度で、これによるエネルギーの変化は  $10^{-5}\text{eV}$  程度である。

では、どの時点で秩序変数（磁化）の減少が起こっているのだろうか。これには以下のような可能性が考えられるだろう。

1. 光励起の直後、すなわち吸収係数が階段関数的に変化した時点で既に秩序変数は変化している。
2. 光励起の直後には部分的に磁化が変化しており、その後さらに磁化を変化させて  $\Delta\alpha_{\text{max}}$  に達する。
3. 光励起の直後には磁化の変化はなく、 $\Delta\alpha$  が  $\Delta\alpha_{\text{max}}$  に達する過程で磁化を変化させている。

ただし、ここで考慮すべきことは、図 3.8 に見られるように、光励起の直後に階段関数的に変化する成分  $\Delta\alpha_{\text{step}}$  が  $\Delta\alpha_{\text{max}}$  とほぼ同じエネルギー依存性を示しているということである。それ故、この階段関数的な部分はスピン秩序、または先に述べたようなスピン秩序を含めた秩序変数を反映したものであると考えられるだろう。

まず 1 の場合について考えてみよう。この場合には、格子による散乱やスピン軌道相互作用によるインコヒーレントな過程を介しての磁化の減少は十分に速く、パルス幅の  $200\text{fs}$  以下で起きることになる。つまり、励起状態はスピンを交換する過程との間に  $200\text{fs} \sim 20\text{meV}$  程度の遷移行列要素を持つ。また、その後徐々に  $|\Delta\alpha|$  が増加する部分は、緩和部分と同様に空間的な運動の効果であると考えられる。

2の場合には、格子による散乱やスピン軌道相互作用を介したコヒーレントな過程、すなわち光の場が存在するときのみ起こるような過程、により磁化の部分的な減少が起きていると考えることになるだろう。この場合は、光が誘導的に格子振動やスピン軌道相互作用によって分裂した状態間の遷移を励起することになり、その際の遷移行列要素が $\sim 20$  meV程度の値を持つことになる。その後、光の場が存在しなくても起こるインコヒーレントな過程によって徐々に $\Delta\alpha$ を変化させていくものと考えられ、この遷移行列要素が $\Delta\alpha$ の変化にかかる時間 $\sim 50$  psの逆数の $\sim 0.1$  meV程度という大きさを持つことになる。

3の場合には、光照射後に徐々に $\Delta\alpha$ が変化する部分については2の場合と同様と考えられるだろう。しかし、光励起直後に磁化が変化していない場合には、直観的には $\Delta\alpha_{\text{min}}$ のスペクトルが $\Delta\alpha_{\text{max}}$ のスペクトルとほぼ同じものになることを説明できないように見える。しかし、以下のように考えると磁化を変化させないまま、このような変化を起こすこともありうるだろう。(この部分に関する詳しい説明は付録Bを参照のこと。)

低エネルギーの光学伝導度を担うのは酸素イオンの $2p$ 軌道とマンガンイオンの $e_g$ 軌道との混成軌道を占有する電子である。ポンプ光による遷移は局所的には酸素イオンの $2p$ 軌道から $\text{Mn}^{2+}$ の空の $e_g$ 軌道への電荷移動遷移とみなされる。酸素イオン上では二つの電子がスピン一重項を作るのに対し、マンガンイオン上では $e_g$ 電子と $t_{2g}$ 電子が強いHund結合をしている。光励起により電子が酸素イオンからマンガンイオンに移動した場合、マンガンイオン上でのHund結合

$$-J_H \vec{s} \cdot \vec{S} = -J_H \left\{ s^z S^z + \frac{1}{2} (s^+ S^- + s^- S^+) \right\} \quad (3.4)$$

が終状態相互作用として働き、この右辺第二項が $e_g$ 電子スピンと局在スピンをそれぞれ反転させる働きをする。ただし、このとき系全体としては磁化および全スピンの大きさは変化していないことに注意が必要である。すなわち、光励起は系全体の磁化を保存したまま伝導電子スピンと局在スピンのそれぞれを変化させ、その結果隣接サイトとの実効的なトランスファーを変化させると考えられる。

最後に、非線形光学という観点から見た場合のこの系の特徴を挙げておく。

- 中赤外域の変化は、膜厚 100 nm で  $\Delta T/T \sim 1$  にも達する非常に大きなものである。
- 電荷に対する励起が秩序変数(磁化)の減少に変化することによって光学的性質を変化させており、非線形性のメカニズムとしても新しいものである。

### 3.6 本章のまとめ

- ヘロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の薄膜試料において、光励起による近・中赤外域の吸収の変化を時間分解ポンプ・プローブ分光法を用いて観測した。
- 初期緩和時間の温度依存性から、光励起による吸収変化は、 $T_c = 330 \text{ K}$  の強磁性転移の秩序変数（主に磁化）の変化による現象であることが確認された。また、吸収変化のプローブエネルギー依存性が、吸収スペクトルの温度依存性に類似していることもこれを支持している。
- 吸収変化の時間依存性は、励起パルスの時間幅程度で階段関数的に立ち上がる部分、 $\sim 50 \text{ ps}$  程度の時定数でゆるやかに立ち上がる部分、 $\Delta\alpha = 0$  に向かって減衰していく部分の三つの部分からなる。
- $\Delta\alpha = 0$  に向かって減衰していく部分は、 $T < T_c$  の全ての温度において  $\sim 1/\sqrt{t}$  に従った減衰をする、これは空間的な運動を伴っていることを強く示唆するものである。
- 階段関数的な成分は、そのプローブエネルギー依存性から秩序変数の変化に関係した現象であることがわかるが、この時点で磁化の減少が起きているかどうかははっきりとしない。
- ゆるやかに立ち上がる部分は、スピン軌道相互作用やフォノンを介した過程により系が磁化を減少させていく過程であるか、または空間的な運動による効果であると考えられる。
- 非線型光学効果として新しいメカニズムであり、非線形性も非常に大きい。

## 第4章 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.5$ ) の 光誘起過渡光学現象

この系では  $e_g$  電子の電荷・軌道整列が作る異方性が、偏光の回転として光学的に観測される。光励起による電荷・軌道秩序の破壊とその再生過程を光学的に観測できる系である。

### 4.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ ( $x = 0.5$ ) の基礎物性

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  は  $\text{La}_2\text{CuO}_7$  などと同じ  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型の層状ペロブスカイト構造を持ち、 $\text{MnO}_6$  八面体が頂点酸素を共有して二次元ネットワーク構造を作っている [33]。  $\text{LaSrMnO}_4$  から La を Sr に置換することにより系にホールが生成される。しかし、二次元的な閉じ込め効果により  $3d$  電子の一電子バンド幅が減少するため、ホールがドーピングされても系は依然として絶縁体のままである [34]。この時、ホールは Mn サイトに強く局在しており、 $\text{Mn}^{3+}$  のサイトと  $\text{Mn}^{4+}$  のサイトによく分離していることが、X 線超格子反射の実験からわかっている [35]。

$x = 0.5$  のときには  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が一対一の割合で生成され、220 K 以下で電荷整列相が出現する。これは図 4.1 (a) に示すように  $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  が交互に並んだ状態である。このとき、Mn-O 面の単位胞は図 4.1 (a) に破線で示されるも

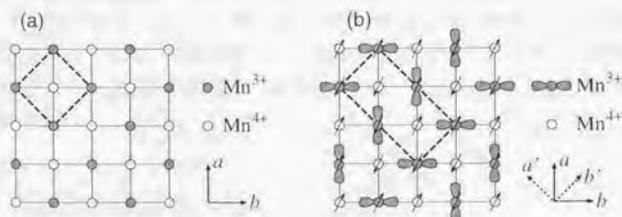


図 4.1:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  ( $x = 0.5$ ) の (a) 電荷整列状態、(b) 軌道整列状態

のなる。さらにこの電荷整列が起こると同時に、図 4.1 (b) に示すような軌道整列も起こる [33, 36]。軌道整列が起こると Mn-O 面の単位胞は図 4.1 (b) に破線で示されるものとなり、系の対称性は  $D_{4h}$  から  $D_{2h}$  に低下するため、光学的に異方性が現れる。電荷・軌道整列転移温度  $T_{CO}$  では抵抗率や帯磁率にヒステリシスを持たない折れが観測されており、これは電荷・軌道整列転移が二次の相転移であることを示唆している [34]。また  $T_N = 110$  K で図 4.1 (b) に示すような反強磁性転移を示す [37]。

図 4.2 は反射率および光学伝導度の温度依存性および偏光依存性である [38]。光学伝導度スペクトルにおける  $1.0$  eV 付近の幅の広いピークはホールのドーピングに伴って発生するもので、 $e_g$  電子のホッピングに対応する励起と考えられる。秩序状態と無秩序状態との間で電子構造の変化が起こり、光学スペクトルに大きな違いが現れることがわかる。

軌道整列により系は光学的にも異方性を持つようになるため反射光の偏光回転によって軌道整列を直接的に観測することができる [38]。図 4.3 は Ishikawa らにより測定された光学異方性の温度依存性である。軌道整列によって  $220$  K 付近から系に光学的な異方性があらわれていることがわかる。

図 4.1 (b) からわかるように、軌道秩序には等価な二つの方向があるため軌道秩序はドメイン構造をつくる。低温でのドメインの典型的な大きさは  $\sim 10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  である [38]。このドメイン構造は、昇温して無秩序状態にした後ふたたび秩序状態に戻しても、おそらく歪などの効果により元の構造を再現することが経験的に知られている。

## 4.2 目的

図 4.2 の光学伝導度スペクトルに見られる  $1.0$  eV 付近のピークを強い光で励起すると、 $e_g$  電子のホッピングが促され、電荷・軌道秩序が破壊されるであろうことが容易に予想される。本研究では、光励起による電荷・軌道秩序の破壊がどのように捉えられ、破壊された秩序の回復がどのように記述できるかを調べることを目的とした。

## 4.3 実験と考察

実験は  $1.55$  eV の超短パルス光で励起を行い、電荷・軌道秩序の破壊に伴う反射率の変化と軌道整列による光学的異方性の変化を偏光を用いてプローブする形で行なった (図 4.4)。

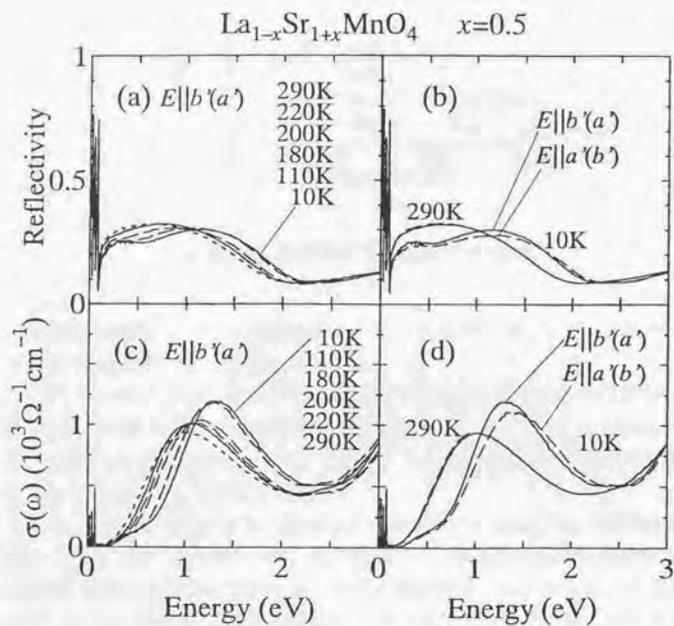


図 4.2: 反射率および光学伝導度の温度依存性 [38]

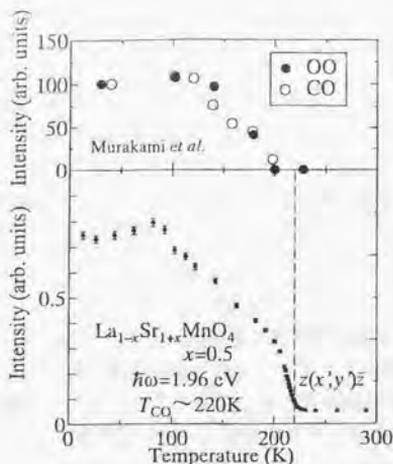


図 4.3: 光学異方性の温度依存性 [38]

軌道整列状態はドメイン構造を作るため、本実験で測定しているものがどのような量であるかについて考察しておこう。

まず、単一のドメインのみを考える。異方性のある物質の二つの光学軸  $a, b$  に沿った偏光の直入射時の振幅反射率をそれぞれ  $r_a, r_b$  とする。 $a$  軸および  $b$  軸に  $45^\circ$  の角度をなす直線偏光が入射したとき、入射光と直交した偏光成分の振幅反射率は  $r_{\perp} = \frac{1}{2}(r_a - r_b)$  で与えられる。

さて、ドメイン構造があると考えると試料表面で  $r_a$  および  $r_b$  が位置に依存することになる。特に二つのドメイン間では  $r_a$  と  $r_b$  が入れ替わった状態になるので、入射光と直交した成分についてはドメイン間で符号が逆転することになる。これより、ドメイン構造の典型的な波数を  $k$  とすると、入射光と直交した成分は波数  $k$  に大きなピークを持つような空間的スペクトル構造をしていることになるだろう。この場合には 2.3.3 で考察したように、検出される光量が検出光学系の解像度とスポットサイズに大きく依存することになる。本実験の測定条件では、検出光学系の開口が  $NA \sim 1/20$  程度、スポットサイズが  $10^2 \lambda$  程度となっているため、ドメインの典型的な大きさが  $20\lambda$  以上となったときにはじめて直交偏光成分が検出されることになる。実際に測定している量は  $r_{\perp}$  の空間的パワースペクトルのうち、 $kNA$  ( $k$  はプローブ光の波数) 以下の部分の積分値ということになる。これを  $\bar{R}_{\perp}$  と呼ぶことにする。光励起をしない場合の定常状態のドメインサイズは  $\sim 10 \mu\text{m}$  と、検出光学系の解像度と同程度であるため、検出される  $\bar{R}$  は試料表面

の位置に大きく依存することになる。測定の際には、光励起をしない状態で  $\bar{R}$  が大きくなる位置、すなわち定常状態で比較的大きなドメイン構造を持つ位置を用いた。

さらに  $\bar{R}$  を全強度反射率  $R$  で規格化した量  $\beta = \bar{R}_\perp / R$  を定義する。実際の測定では  $\Delta R/R$  と  $\Delta R_\perp / \bar{R}_\perp$  を測定し、

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} = \frac{1 + \Delta \bar{R}_\perp / \bar{R}_\perp}{1 + \Delta R/R} - 1 \quad (4.1)$$

を求めることになる。以下  $\Delta \beta / \beta$  を便宜的に光学異方性変化と呼ぶことにする。 $\Delta \beta / \beta$  は光励起によって異方性が大きくなったときに正の値をとり、異方性が小さくなったときに負の値をとるような量で、特に異方性が完全に消滅したときには  $-1$  をとる。しかし、実際にはドメイン構造の影響も受けているため、 $\Delta \beta / \beta$  が負の値をとるのは、単一ドメイン内の異方性が減少した場合とドメインサイズが小さくなり、検出光学系の解像度以下になったときである。

試料は浮遊帯域溶融法 (floating zone melting method) を用いて作製した単結晶を劈開して用いた<sup>1</sup>。試料は  $ab$  面に平行に容易に劈開する。プローブは偏光方向が  $a$  軸に平行になるように入射し、反射光の入射偏光と直交する成分を検出した。反射率変化を測定する際には、検出器側の偏光子を取り除いて測定した。また、励起光の偏光による異方性をつくらないため、励起光の偏光はプローブ光と平行とした。

図 4.5 に励起エネルギー 1.55 eV プローブエネルギー 2.0 eV (620 nm) における反射率変化および、光学異方性の変化を示す。励起強度は最大のもので  $70 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  程度で、これは励起密度  $\sim 10^{19}$  excitation/ $\text{cm}^3$  程度に相当し、マンガンサイトあたり  $\sim 10^{-3}$  程度の励起を生成していることになる。

反射率変化のプローブエネルギー依存性を図 4.7 に示す。反射率変化は 1.3 eV 付近でその符号を変える。この様子は図 4.2 に見られる温度変化による電荷・軌道秩序の減少による反射スペクトルの変化と類似しており、光励起によって軌道秩序の破壊が起こっていることを顕著に現わしている。

図 4.5 の反射率変化と光学異方性変化の時間的な振る舞いの間には定性的に違いが見られる。光学測定 [38] や X 線回折 [36] の実験は、軌道整列と電荷整列は同時に起こることを示唆している。それ故、この差は軌道整列と電荷整列が別々に起こっていることを示すものではなく、軌道整列のドメイン構造によるものであると考えられる。

軌道秩序の緩和過程は光励起により電荷・軌道秩序が破壊された状態から小さいドメイン構造をつくり、ドメイン壁が移動することにより徐々に大きなドメイ

<sup>1</sup>試料は石川忠彦氏 (東大工, 十倉研) に提供して頂きました。

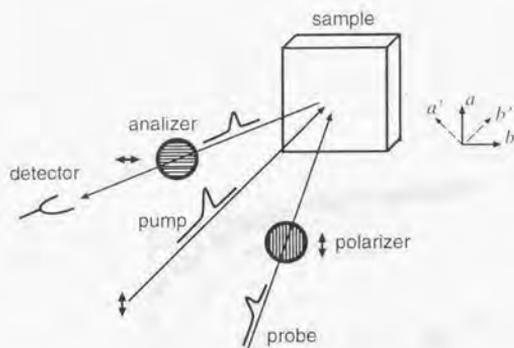


図 4.4: 光学異方性変化の測定の実験配置. 入射プローブ光の偏光を  $a'$  軸および  $b'$  軸と  $45^\circ$  の角をなすようにし, 入射光と直交した偏光成分を検出する.

ンをつくるスピノーゲル分解的な過程をとると考えられるため, 図 4.5(b) に見られるように単純な指数関数的でない振舞いを示す. 先述のように  $\Delta R/R$  への寄与には, 単一ドメイン内の異方性の減少と, ドメインサイズの減少とがあり, ドメインサイズが検出光学系の解像度を超えるときに大きな変化をすることに注意したい. 特にプローブの遅延時間が負の領域でも  $\Delta R/R$  が 0 に戻っていないものがあることは, ポンプパルスの繰り返し周期である 1 ms を経過してもドメイン構造が完全には回復していないことを示すものであり, ドメイン壁の運動が比較的ゆっくりとしたものであることを反映している.

図 4.8 に  $\Delta R/R$  および  $\Delta I/I$  が最大値をとる時刻でのそれぞれの値の温度依存性を示す.  $\Delta R/R$  の最大値には特徴的な温度依存性は認められない. 一方, 図 4.9 は  $\Delta I/I$  と  $\beta$  の関係を温度を媒介変数としてプロットしたもので,  $\propto \frac{1}{\beta}$  となっていることがわかる. ただし, ここでの  $\beta$  の値は Ishikawa ら [38] によって測定されたもの (図 4.3) を用いた.

図 4.8 の測定では, 低温での光励起による異方性の減少はおおよそ 15% であるが, このときの励起密度は先述したようにマンガンサイトあたり  $\sim 10^{-3}$  個程度と非常に少ない. この結果は光励起が  $e_g$  電子のホッピングを促すという観点に立つならば, 低温では, 一個の光励起につき実効的に  $\sim 10^2$  回程度の  $e_g$  電子のホッピングが起こっていることを示している. この系では光励起が非常に効率良く電荷・軌道秩序を破壊していると言えるだろう.

最後に図 4.10 に反射率変化を指数関数でフィッティングして求めた緩和時間の温

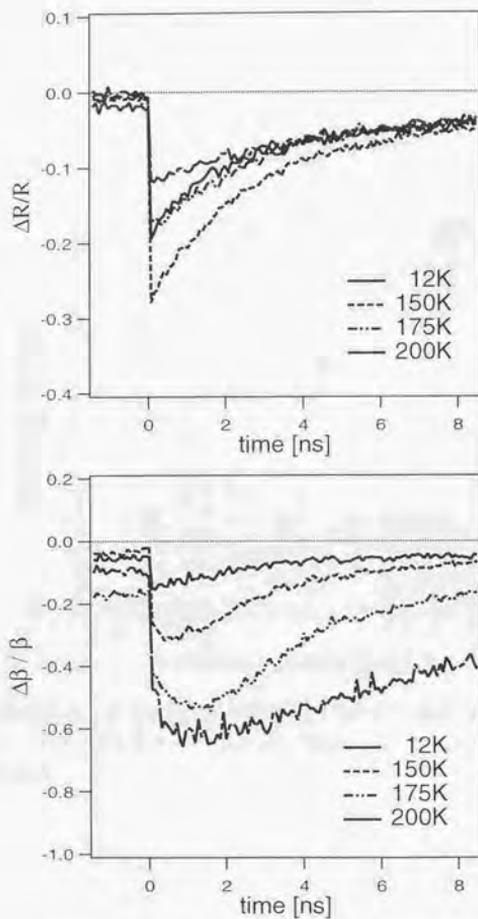


図 4.5: 光励起による反射率変化および光学異方性変化: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 2.0 eV

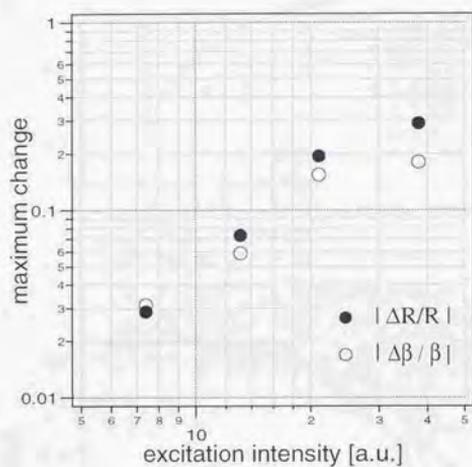


図 4.6: 反射率変化および光学異方性変化の最大値の励起強度依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プローブエネルギー 2.0 eV. 飽和が見られるものの, 弱い励起ではほぼ線形である.

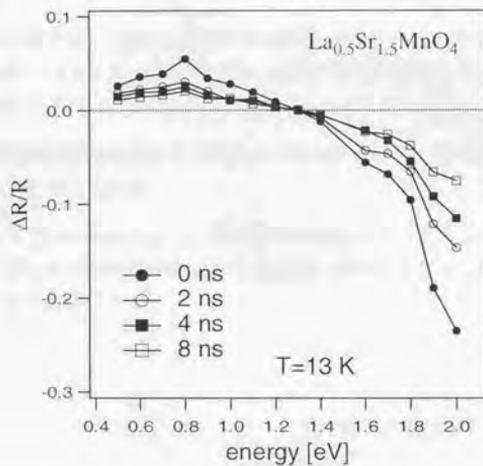
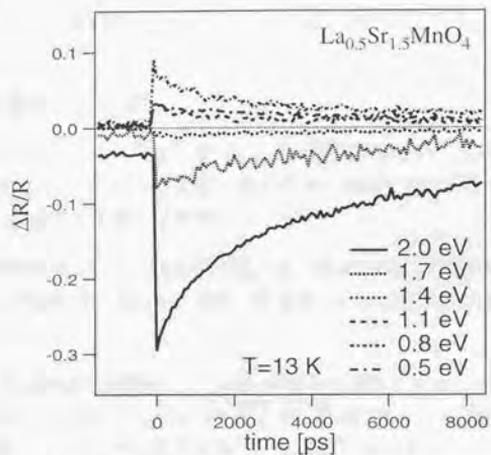


図 4.7: 反射率変化のプロープエネルギー依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, 測定温度 13 K

度依存性をしめす。臨界温度  $T_{CO}$  に近づくとつれて緩和時間が長くなっていくのがわかる。これはおそらく臨界点近くでの揺らぎが大きくなったことによる臨界緩和 (critical slowing down) が起きているものと思われる。

#### 4.4 本章のまとめ

- 層状ペロブスカイト構造を持つマンガン酸化物  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  において、強い光励起によって起こる電荷・軌道秩序の崩壊とその回復の様子をポンプ・プローブ分光法を用いて観測した。
- 反射率変化のプローブ波長依存性には、温度変化による反射率スペクトルの変化との類似性がみられ、電荷・軌道秩序の崩壊による反射率変化であると考えられる。
- 電荷・軌道秩序の崩壊は、 $\sim 1.5\text{ eV}$  付近の光励起が局在化している  $e_g$  電子のホッピングを促すことによって起こり、低温では一つの光励起につき  $\sim 10^2$  回程度のホッピングをしていることに相当している。
- 反射率の変化は  $\sim 2.5\text{ ns}$  程度の時定数で回復するのに対し、光学異方性の回復には  $> 1\text{ ms}$  という非常に遅い成分が強く観測される。これは電荷・軌道秩序がドメイン構造をつくったことによるものと考えられる。
- 反射率変化の緩和時間には  $T_c$  付近で増大が見られ、臨界緩和現象が起きているものと考えられる。
- プローブスポットの Fourier 面での像を観測することにより、ドメイン構造の大きさとドメイン内の異方性を直接的に測定するような実験を今後行なうべきであろう。

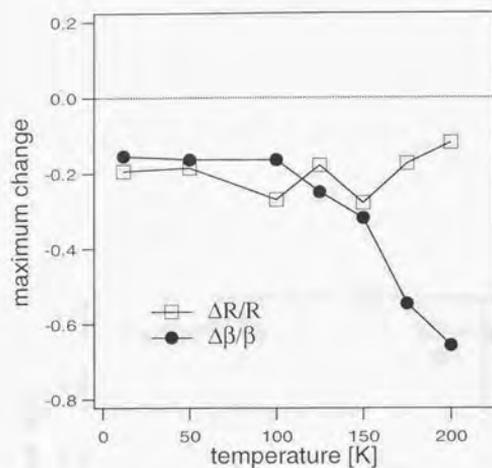


図 4.8: 反射率変化および光学異方性変化の最大値の温度依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 2.0 eV

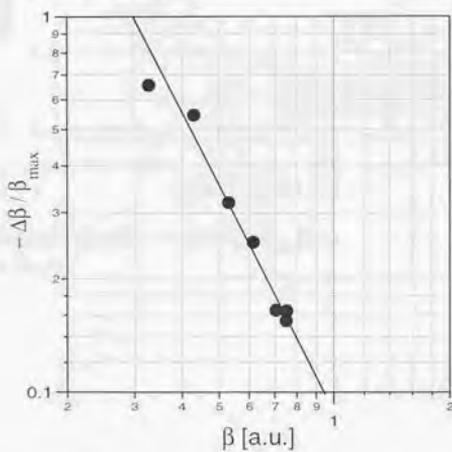


図 4.9:  $\beta$  と  $\Delta\beta/\beta$  の関係を温度を媒介変数としてプロットしたもの. 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 2.0 eV. 実線は  $\propto 1/\beta$  を表わす.  $\beta$  の値は Ishikawa らによって測定されたもの [38] を用いた.

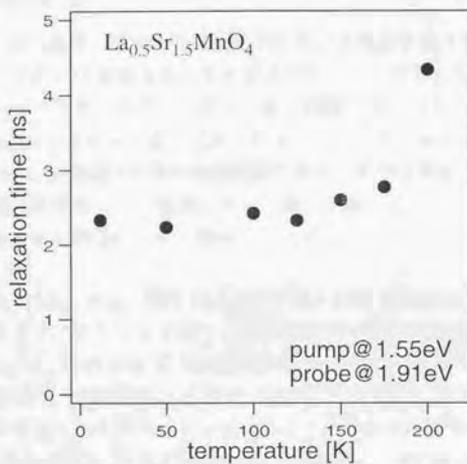


図 4.10: 反射率変化の緩和時間の温度依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 2.0 eV

## 第5章 ペロブスカイト型銅酸化物の 光誘起過渡光学現象

### 5.1 基礎物性

表5.1に、今回実験に用いた物質名とそのCu-O構造を図5.1(a)~5.1(f)に結晶構造を示す。これらの物質は何れもキャリアの注入を行っていない絶縁体である。これらのキャリアの注入されていない銅酸化物の低エネルギーの励起は反強磁性 Heisenberg モデルで良く記述される。一方、最低電荷励起は酸素の  $2p$  軌道から銅の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道への電荷移動励起であり、光学伝導度スペクトルの  $2.0\text{eV}$  付近にある強い吸収帯として観測される (図 5.2 [39, 40])。

以下、それぞれの物質について簡単に述べる。

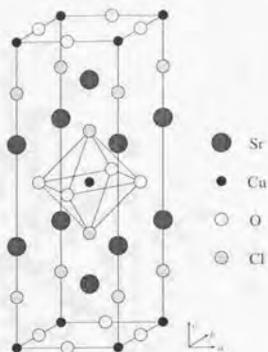
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  図 5.1(a) および図 5.1(b) に  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の結晶構造を示す。どちらも Cu-O 二次元面を持つ典型的な物質である。

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  は、いわゆる  $T$  相の銅酸化物の  $\text{CuO}_6$  八面体のうち、共有されていない 2 個の酸素 (頂点酸素) を塩素で置換した構造をしている。化学組成的に安定で、キャリアを化学的にドーブすることはほとんどできない。

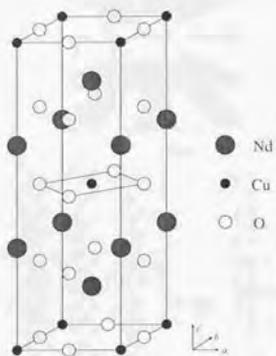
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  は典型的な  $T'$  相の銅酸化物で  $T$  相から 2 個の頂点酸素を取り除いた Cu-O 構造を持つ。余分の酸素は Nd イオンの隙間に配置される。Nd を Ce 等に置換することで電子がドーブされる。これらの Cu-O 二次元面を持つ銅酸化物の

表 5.1: 使用した試料と Cu-O 構造

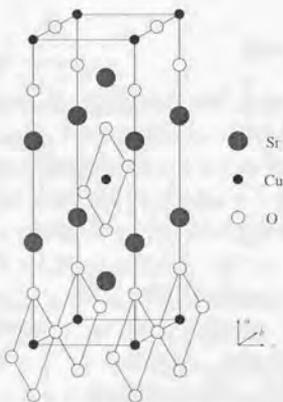
$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	頂点共有 2 次元面	図 5.1(a)
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	頂点共有 2 次元面 ( $T'$ 相)	図 5.1(b)
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$	頂点共有 1 次元鎖	図 5.1(c)
$\text{SrCuO}_2$	頂点共有 1 次元鎖 (二重鎖)	図 5.1(d)
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4$	$\text{CuO}_4$ クラスタ (0 次元)	図 5.1(e)
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{11}$	二本脚梯子	図 5.1(f)



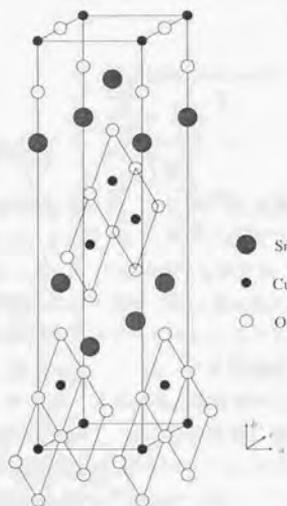
(a)  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$



(b)  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$



(c)  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$



(d)  $\text{SrCuO}_2$

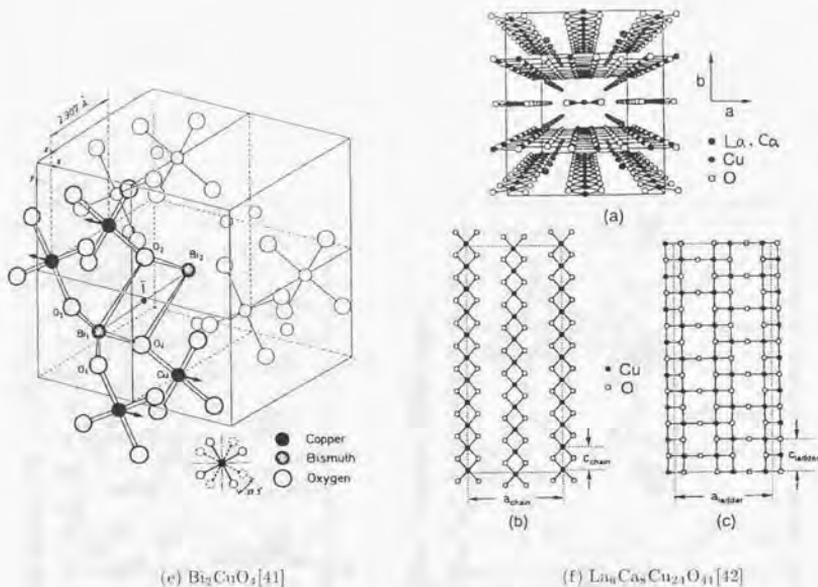


図 5.1: 結晶構造

面内の Cu-Cu 交換相互作用は  $J \sim 150 \text{ meV}$  程度である。また、二次元反強磁性 Heisenberg モデルは理論的には Néel 温度は  $T_N = 0$  だが、これらの物質では面間にも弱い交換相互作用があるため  $T_N \sim 200 - 300 \text{ K}$  で反強磁性転移を起こす。

Cu-O 二次元面を持つ物質はキャリアの注入により低温で超伝導状態になることでよく知られているが、その光学スペクトルもキャリアの注入により大きく変化することが知られている。図 5.3 に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $T$  相を物典型物質) および  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  の光学伝導度スペクトルのドーピング濃度依存性を示す [43]。どちらの場合も、ドーピングにより急激に CT 吸収が減少し、逆に中赤外域に吸収が立ち上がってくるのがわかる。通常のバンド絶縁体であればキャリアドーピングを行なうと  $\omega \sim 0$  の近傍に鋭い Drude 吸収が発生するのみであるのに対し、これらの物質では CTギャップの全域にわたって大きな吸収が発生するという特徴がある。これは、反強磁性的に配列したスピンの中をキャリアが運動する際には、周囲のスピンと  $J$  程度の強い相互作用をしなくてはならないことによるものと考えられている [44]。

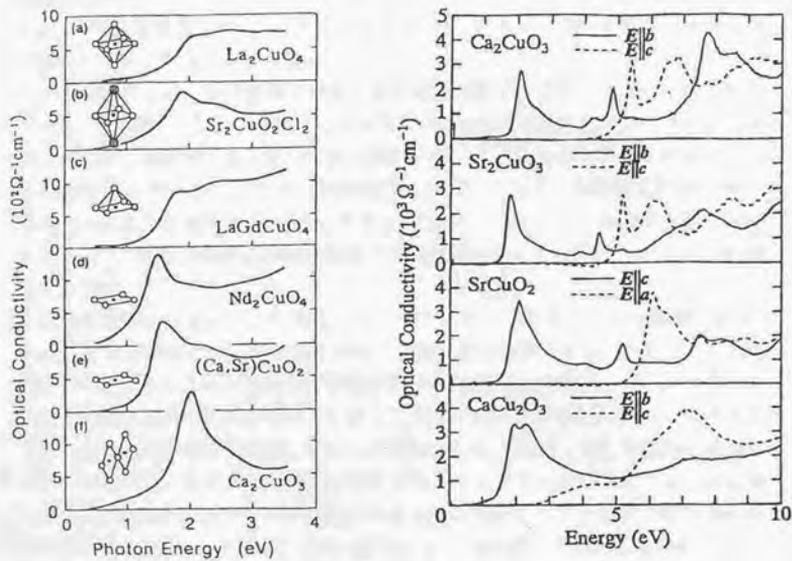


図 5.2: ペロブスカイト型銅酸化物の光学伝導度スペクトル [39, 40].

また、キャリアドープをしない状態でも中赤外域に弱い吸収が存在することが知られている [45, 46, 47]。この吸収は 0.4 eV 近傍に鋭いピークを持ち、フォノン吸収の 2-マグノン・サイドバンドであると考えられている。

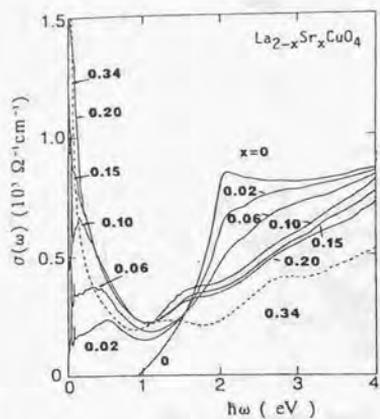
**Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, SrCuO<sub>2</sub>** 図 5.1(c) および 図 5.1(d) に Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> および SrCuO<sub>2</sub> の結晶構造を示す。Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> は CuO<sub>4</sub> 構造が頂点を共有する形で直線状に繋がった Cu-O 一次元鎖構造を持つ。これは丁度 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の Cu-O 面から酸素を線状に取り除いた Cu-O 構造となっている。

一方 SrCuO<sub>2</sub> は、頂点共有の一次元鎖が辺を共有する形で二本並んだ構造をしている。最近接の Cu サイト間 (辺を共有した CuO<sub>4</sub> 構造間) のトランスファーは小さいため、ほぼ独立な二本の一次元鎖とみなして取り扱われることが多い。これらの物質は  $J \sim 0.2 - 0.3$  eV 程度の非常に大きい Cu-Cu 交換相互作用を持つ。また、一次元反強磁性 Heisenberg モデルは  $T = 0$  においても反強磁性秩序を持たないが、これらの物質では弱い鎖間の交換相互作用により数 K で反強磁性転移をする [48]。

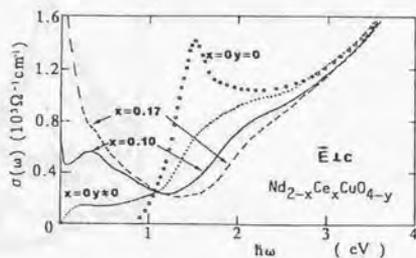
化学組成的には安定で、化学的にキャリアをドープすることは困難である。Sr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> および SrCuO<sub>2</sub> は非常に理想的な疑一次元物質であり、キャリアを注入することによりスピンの電荷分離が期待されるが、化学ドープによってスピン電荷分離を観測した例はない。しかし、角度分解光電子分光によって光ドープによりスピン電荷分離を観測したという報告はある [49, 50]。また実験的には確認されていないが、スピンと電荷の分離により、キャリアを注入しても二次元面を持つ系で見られたような中赤外域の大きな吸収帯は立ち上がらず、鋭い Drude 吸収的なピークが  $\omega = 0$  近傍に立ち上がるという理論的な予測がある [4]。

Cu-O 二次元面を持つ物質と同様に、一次元鎖を持つ系でも中赤外域に弱い吸収が存在する [51, 52]。これは 0.5 eV 付近にカスプ的なピークを持ち、フォノンにスピノンが結合した吸収であると考えられている。

**Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>** 図 5.1(e) に結晶構造を示す [41, 53]。Bi によって分離された CuO<sub>4</sub> 正方形構造が約 35° の角度で互い違いに積み重なった構造をしている。Cu<sup>2+</sup> (3d<sup>9</sup>) 電子配置を持つ Mott (CT) 絶縁体であるが、隣接する Cu 間および Bi-O 間のトランスファーが小さいことから、CuO<sub>4</sub> クラスタが 0 次元的に存在するものと考えられることができる。しかし、弱いながらもトランスファーが存在するため、 $T \sim 50$  K で反強磁性転移をする。X 線光電子分光 (XPS) によって測定された電子構造を図 5.4 に示す [54]。光学的には室温で 1.5 eV 付近に吸収端が存在し、近赤外域では透明である。



(a)  $\text{La}_2\text{CuO}_4$



(b)  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

図 5.3: 光学伝導度のドーピング量依存性 [43].

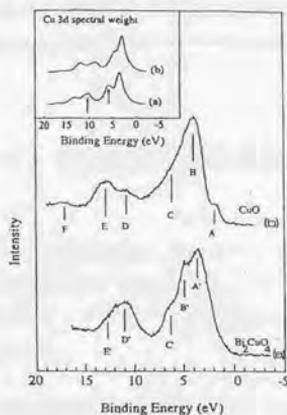


図 5.4:  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  の X 線光電子分光スペクトル [54].

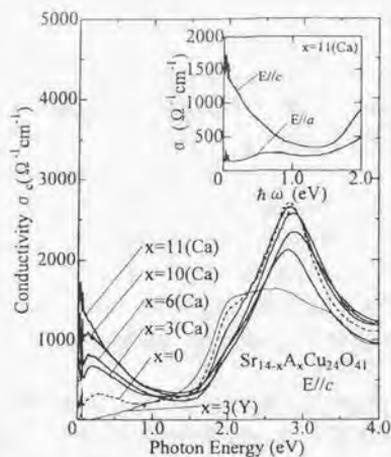


図 5.5:  $Sr_{14-x}A_xCu_{24}O_{41}$  の光学伝導度スペクトル [56].

$La_6Ca_8Cu_{24}O_{41}$  図 5.1(f) に結晶構造を示す [42, 55].  $CuO_4$  構造が辺を共有した形の一次元鎖の層と、二本脚梯子構造を持つ層とが La, Ca からなる層をはさんで交互に重なった構造をしている。二本脚梯子構造における CT 励起のエネルギーは約 2 eV, 一次元鎖構造における CT 励起のエネルギーは約 2.5 eV と考えられており [56],  $\sim 1.5$  eV の吸収端近傍では二本脚梯子構造からの寄与が主である。

図 5.5 に  $La_5Ca_8Cu_{24}O_{41}$  と同じ構造を持つ  $Sr_{14-x}A_xCu_{24}O_{41}$  の光学伝導度スペクトルを示す。

## 5.2 ペロブスカイト型銅酸化物の光励起効果に関する過去の実験

絶縁状態のペロブスカイト型銅酸化物におけるフェムト秒の時間分解分光は例が少なく、Matsuda らは絶縁状態の  $YBa_2Cu_3O_{6+y}$  および  $Nd_2CuO_4$  薄膜の可視領域におけるフェムト秒ポンプ・プローブ分光を行なっている [7, 8]. Matsuda らの主張は概ね以下の通りである。

$YBa_2Cu_3O_{6+y}$  および  $Nd_2CuO_4$  において、2.05 eV の光励起により、電荷移動励起に相当する 1.7–1.8 eV の吸収帯に誘導透過が観測された。誘導透過の緩和時間は 4.2–300 K の間で 0.6–0.9 ps と短か

い(図 5.6 左)。この電荷移動励起の速い緩和時間は、配位座標のスキームで緩和した励起状態と基底状態との間のエネルギー障壁が非常に小さいか、比較的大きなエネルギー量子を持ったマグノンの連続した放出によるものであると考えられる。

また、光励起による吸収スペクトルの変化は化学的にキャリアをドーブした場合の変化と類似しており、 $\text{CuO}_2$  面への光ドーブ効果であると考えられる(図 5.6 右)。また、励起光のエネルギーを変化させた場合でも、吸収スペクトルの変化は大きな違いを見せないことから、光励起により  $\text{CuO}_2$  面の酸素の  $2p$  軌道にホールが生成されることが重要である。

電子ドーブ系である  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  においても、光励起により化学ドーブと似た吸収スペクトルの変化が見られ、この場合には銅の  $3d$  バンドへの電子の生成が重要である。

また、低温で超伝導転移を示すペロブスカイト型銅酸化物では、光励起による反射や吸収の変化をフェムト秒の時間分解分光を用いて測定した例がいくつかある[4, 5, 6, 57, 58, 59, 60, 61, 62]。これらの報告によると、超伝導転移温度での緩和時間の急激な増大が観測されている。

### 5.3 目的

本研究では、種々の  $\text{Cu-O}$  構造を持つキャリアをドーブしないペロブスカイト型銅酸化物について、近・中赤外域でのフェムト秒時間分解ポンプ・プローブ分光を試みた。光励起による効果を、(1) 化学ドーブとの対応、(2) 背景となるスピン状態との関係、(3) 緩和過程、(4) 構造依存性(次元性)という観点から調べることを目的とする。近・中赤外域における光学応答の変化を調べることは、この領域の光学応答がバンド内のキャリアの運動を良く反映しており、化学ドーブからの類推で大きな吸収の変化が期待できるという点で重要である。また非線形光学という観点からは、透明領域での現象であることも重要といえる。

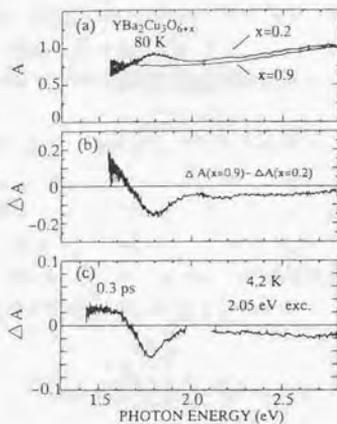
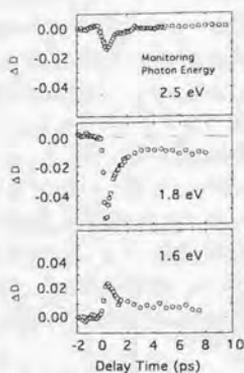


図 5.6: 左:  $YBa_2Cu_3O_{6.2}$  における光励起による吸収変化の時間発展 [7]. 測定温度は 4.2 K で, それぞれプローブのエネルギーが異なる. 1 ps 以下の速い減衰が観測されている. 右: (a)  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  の  $x=0.2$  と  $x=0.9$  の吸収スペクトル [8], (b)  $x=0.9$  の吸収スペクトルと  $x=0.2$  の吸収スペクトルの差分スペクトル, (c)  $x=0.2$  に対して光励起を行なった場合の差分吸収スペクトル. プローブの遅延時間 0.3 ps, 励起エネルギー 2.05 eV, 測定温度 4.2 K.

## 5.4 実験結果

実験に用いた試料はいずれもバルク単結晶で<sup>1</sup>、劈開または研磨によって厚さ約 40～150 $\mu\text{m}$ の薄片を取り出して用いた。実験は透過型のポンプ・プローブ分光法による測定を行なった。図 5.7 に各試料の  $-\ln(1 + \frac{\Delta I}{I})$  の時間依存性を示す。全体的な傾向として、中赤外域の広い範囲にわたって誘導吸収が発生している。

また、各試料の  $-\ln(1 + \frac{\Delta I}{I})$  の最大値の励起強度依存性を図 5.8 に示す。何れの試料においても、励起の弱い領域では信号強度は励起強度にほぼ比例していることがわかる。但し、各試料ごとに励起条件が異なり、試料間で励起強度の絶対値の比較はできないことを注意しておく。以降に示されるデータでは、原則として試料が異なれば励起条件がことなるため、信号強度等の絶対値を試料間で単純に比較することはできない。

2.3.2 に述べたように、吸収係数の変化  $\Delta\alpha$  が励起強度に比例する場合には  $-\ln(1 + \frac{\Delta I}{I})$  の値は励起光の吸収係数  $\alpha_p$  に対し、 $1 - e^{-\alpha_p l}$  という依存をする ( $l$  はサンプルの厚さ)。特に  $\alpha_p l \gg 1$  の領域、つまり励起光がサンプルをほとんど透過して来ない場合には  $-\ln(1 + \frac{\Delta I}{I})$  の値は  $\alpha_p$  によらないし、また  $\alpha_p \sim 1$  の場合でも  $1 - e^{-\alpha_p l}$  程度の減少をするだけである。図 5.8 に示された励起強度依存性は、これらの物質においてこのような条件が成立することを示している。

以下、各試料について検討する。

### $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ , $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  には共通点が多くみとめられるので、まとめて検討することにする。

励起光の偏光は  $\text{Cu-O}$  面 ( $ab$  面) 内になるようにし、プローブ光の偏光は、特

表 5.2: 使用した試料と作製方法

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$	FZ 法	劈開 ( $ab$ 面)
$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$	TSFZ 法	研磨 ( $ab$ 面)
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$	TSFZ 法	劈開 ( $bc$ 面)
$\text{SrCuO}_2$	TSFZ 法	劈開 ( $ac$ 面)
$\text{Bi}_2\text{CuO}_4$	FZ 法	劈開 ( $ab$ 面)
$\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{21}\text{O}_{11}$	TSFZ 法	研磨 ( $ac$ 面)

<sup>1</sup>試料は、永崎洋先生 (東大工)、本山直樹氏 (東大工、内田研)、田口康三郎氏 (東大工、中倉研) に提供して頂きました。

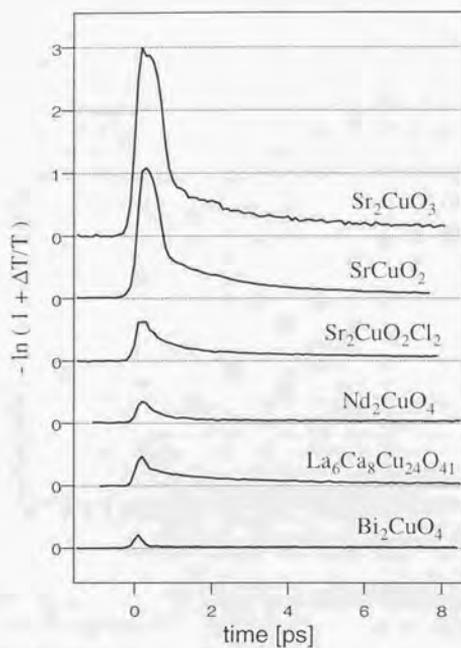


図 5.7: 各試料における  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の時間依存性: 励起エネルギーとプローブエネルギーはそれぞれ,  $[\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2]$ : 1.55 eV, 0.59 eV,  $[\text{Nd}_2\text{CuO}_4]$ : 1.55 eV, 0.62 eV,  $[\text{Sr}_2\text{CuO}_3]$ : 1.55 eV, 0.34 eV,  $[\text{SrCuO}_2]$ : 1.59 eV, 0.69 eV,  $[\text{Bi}_2\text{CuO}_4]$ : 1.63 eV, 0.62 eV,  $[\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}]$ : 1.55 eV, 0.52 eV, 測定温度 8K ~ 13K, 励起密度  $10^2 - 10^3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

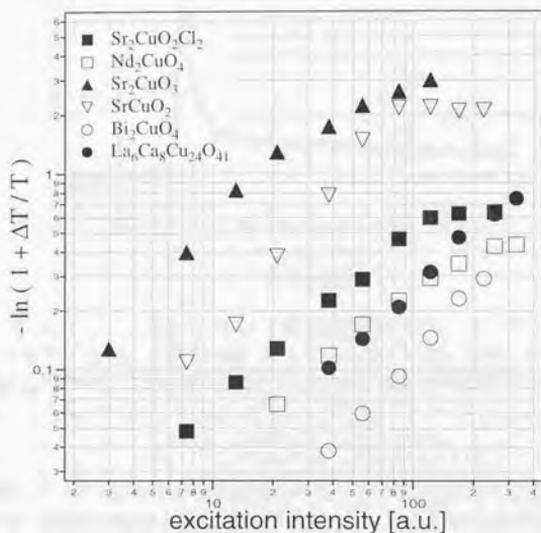


図 5.8: 各試料における  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の最大値の励起強度依存性. 励起エネルギーとプローブエネルギーはそれぞれ,  $[\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2 : 1.55 \text{ eV}, 0.59 \text{ eV}]$ ,  $[\text{Nd}_2\text{CuO}_4 : 1.55 \text{ eV}, 0.62 \text{ eV}]$ ,  $[\text{Sr}_2\text{CuO}_3 : 1.55 \text{ eV}, 0.34 \text{ eV}]$ ,  $[\text{SrCuO}_2 : 1.59 \text{ eV}, 0.69 \text{ eV}]$ ,  $[\text{Bi}_2\text{CuO}_4 : 1.63 \text{ eV}, 0.62 \text{ eV}]$ ,  $[\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_{4.1} : 1.55 \text{ eV}, 0.52 \text{ eV}]$ . 測定温度  $8\text{K} \sim 13\text{K}$ . 横軸は, 各物質内での比較においてのみ意味があり, 物質間では励起条件が異なるため比較はできない. 励起面密度は  $10 \sim 10^4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . 励起の弱い領域では, 全ての試料で励起強度に対して線形である.

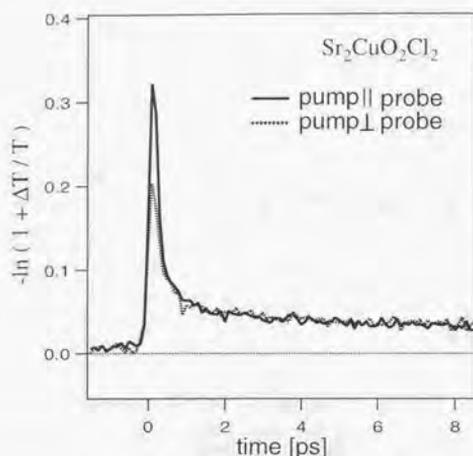


図 5.9:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  の  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の偏光依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 0.7 eV, 測定温度 12 K. pump  $\perp$  probe の時には  $t \sim 0$  の速い成分が減少しており, この部分はポンプ光にコヒーレントな過程によるものと考えられる.

に明示されていないものは励起光と平行とした, また, 励起を行なった 1.55 eV のエネルギー領域では吸収係数は非常に大きく,  $\alpha_p l \gg 1$  の条件下での測定となっている. 図 5.8 より,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  では  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T}) \sim 0.6$  程度で,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  では  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T}) \sim 0.4$  程度で飽和が起きていることがわかる.

図 5.9 にポンプ光とプロブ光の偏光が平行の場合と直交の場合の  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  のプロブ遅延時間依存性を示す. 信号は  $t = 0$  付近の鋭いピークと, その後の指数関数的な成分, および遅い ( $\tau \gg 10$  ps) 成分からなり, ポンプ光とプロブ光の偏光関係を直交にすると,  $t = 0$  付近の鋭いピークのみが減少するのがわかる. これより, この鋭いピーク構造は励起光に対する電子のコヒーレントな運動に起因するものと考えられる. この鋭いピーク構造は  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  にも見られ, 同じ起源をもつものと考えられる.

図 5.10 に  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の最大値および積分値の温度依存性を示す. 13K から 300K までの温度上昇にともない 10% 程度の信号強度の減少があるものの, 顕著な温度依存性は観測されなかった.  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  ともに 300 K 付近に反強磁性転移温度があることが知られているが, その付近で信号には質的にも量的

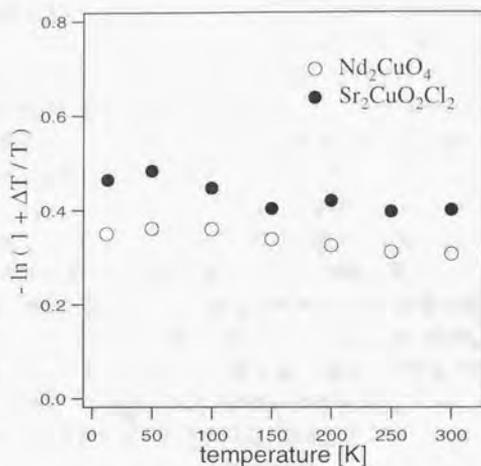


図 5.10:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \frac{\Delta\Gamma}{T})$  の最大値の温度依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ : 0.7 eV,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ : 0.7 eV. 12–300 K で 10% 程度の減少が見られる.

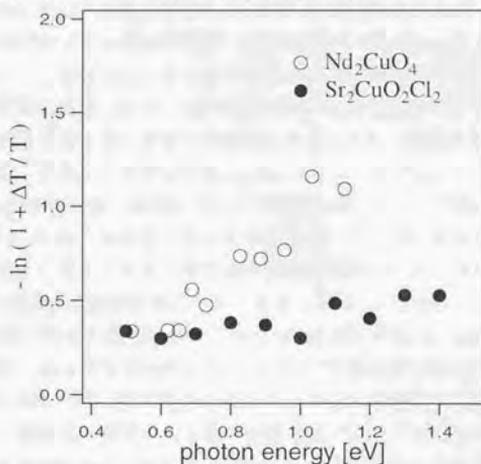


図 5.11:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \frac{\Delta\Gamma}{T})$  の最大値のプロブエネルギー依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, 測定温度 12 K. 観測したエネルギー範囲で等吸収点に相当するものは見られない.

にも大きな変化は見られない。これは吸収の変化は、長距離のスピン秩序を反映していないことを示している。しかし、中性子散乱の実験では、これらの物質の反強磁性スピン相関長は 300 K でも  $\xi/a > 100$  ( $a$  は格子定数) ある [63]。一方、光励起状態の光学的性質を決めるスケールは、この相関長のスケールよりも十分に小さいと考えられる。従って観測された誘導吸収の温度依存性は、ただちに吸収変化がスピン相関に無関係であることを示すものではない。

図 5.11 に  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  および  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の最大値および積分値のプロープエネルギー依存性を示す。図 5.3 に示したように、二次元 Cu-O 面構造を持つ物質では、元素置換によって化学的にキャリアをドーブすると、赤外の透明領域の全体にわたって吸収が発生することが知られている [43]。化学ドーブでは、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  は 1.1 eV 付近に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  は 1.5 eV 付近に等吸収点を持っているのに対して、図 5.11 の結果はそのような傾向を示さない ( $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T}) \sim 0$  となるようなエネルギーがない)。これは、赤外域での吸収変化は単純なケミカルドーブとのアナロジーは成立していないことを意味している。

### $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , $\text{SrCuO}_2$

$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  と  $\text{SrCuO}_2$  の間にも類似性がみとめられるため、まとめて検討する。この両者については、励起を行なった 1.55 eV 付近のエネルギー領域は電荷移動吸収の吸収端のわずかに低エネルギー側に位置するため、 $\alpha_p l \sim 1$  という条件になっている。この場合には、どちらの試料にも  $t=0$  付近に 1 ps 程度の幅を持つ非常に大きな誘導吸収 (以下、速い成分と呼ぶ) が観測され、その後指数関数的な減衰をする成分 (遅い成分) が観測される。また、励起エネルギー 3.1 eV でも実験を行なったが、この場合には  $\alpha_p l \gg 1$  となっている。

まず、 $t=0$  付近の速い成分についての特徴を述べる。この誘導吸収は  $-\ln(1 + \Delta T/T) \sim 3$  にも達する非常に強いものである。この強い吸収は電荷移動励起の吸収端より僅かに低エネルギー側の透明領域を励起した際に現われる。図 5.12 に  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  の吸収端近傍の吸収スペクトルを、図 5.13 に励起光の光子エネルギーを吸収端近傍で変化させた場合の  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の変化、励起光子エネルギー 3.1 eV の場合、および光子エネルギー 1.55 eV で偏光を Cu-O 一次元鎖に垂直にした場合の応答を示す。励起光子エネルギー 3.1 eV の場合以外は  $\alpha_p l \sim 1$  の領域に相当する。励起光の光子エネルギーが吸収端に近づくにつれてこの速い成分が減少していくのがわかる。さらに、光子エネルギーがほぼ倍の 3.1 eV では速い成分は全く観測されなくなる。また、励起光の偏光が Cu-O 一次元鎖に垂直な場合にも、速い成分がほぼ完全に消滅しているのがわかるが、これは図 5.14 に見られ

る励起密度が減少した際の振舞いとは明らかに異なっている。これらは、この速い成分がポンプ光とプローブ光のコヒーレントな相互作用に起因するものであることを示唆している。

しかし、この速い成分が持つ 1 ps という時間幅は、ポンプ光やプローブ光のパルス幅である  $\sim 200$  fs に比べるとずっと広い。ポンプ光とプローブ光の群速度の差による効果であると考え、試料の厚さ  $d \sim 100 \mu\text{m}$  を考慮すると、

$$\frac{d}{|v_{\text{pump}} - v_{\text{probe}}|} = \frac{d}{c|1/n_{\text{pump}} - 1/n_{\text{probe}}|} \sim 1 \text{ ps} \quad (5.1)$$

から、ポンプ光とプローブ光の屈折率の関係が  $\frac{1}{n_{\text{pump}}} - \frac{1}{n_{\text{probe}}} \sim \frac{1}{3}$  程度必要であることがわかるが、反射率の値から見積るとこれほどの差はつかない。よって、この  $\sim 1$  ps という幅は何か別の効果によって、ついているものと考えられる。

遅い成分、すなわち  $t > 1$  ps の領域では、 $-\ln(1 + \Delta T/T)$  はほぼ指数関数的な減衰を示している。また図 5.14 に示すように、励起強度を上げていくと、速い成分が飽和した後も遅い成分は増加を続ける。これは、速い成分と遅い成分が異なる起源を持つ効果であることを示唆する。

図 5.15 に  $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$  および  $\text{SrCuO}_2$  の  $t > 1$  ps の遅い成分の平均の信号強度の温度依存性を示す。Cu-O 二次元面構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  や  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  では、信号強度はほとんど温度に依存しなかったのに対し、Cu-O 一次元鎖構造を持つこれらの物質では顕著な温度依存性が見られる。

速い成分の温度依存性は図 5.16 見られるように、温度によって大きく変化するが、これは図 5.12 に見られるように電荷移動励起の吸収端が温度の上昇によって低エネルギー側に移動することによるもので、図 5.13 の励起エネルギー依存性と類似性がそれを示している。

図 5.17 に  $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の (a) 最大値および (b)  $t > 1$  ps の積分値のプローブエネルギー依存性を示す。  $t = 0$  付近のピークとその後の遅い成分とではプローブエネルギー依存性に違いがあることがわかる。図 5.17 (a) において、  $T = 12 \text{ K} \rightarrow 200 \text{ K}$  で、主に速い成分が減少したと考ええると、速い成分は  $0.6 - 0.7 \text{ eV}$  にピークを持つ構造であることがわかる。この速い成分が二光子吸収による過程であるとするならば、励起光のエネルギーとの和である  $2.2 \text{ eV}$  付近にピークを持つ二光子遷移許容なバンドが存在することを示唆している。一方、図 5.17 (b) から、遅い成分は  $\sim 0.3 \text{ eV}$  にピークを持っていることがわかる。このことから、速い成分と遅い成分は異なる起源を持つことがわかる。

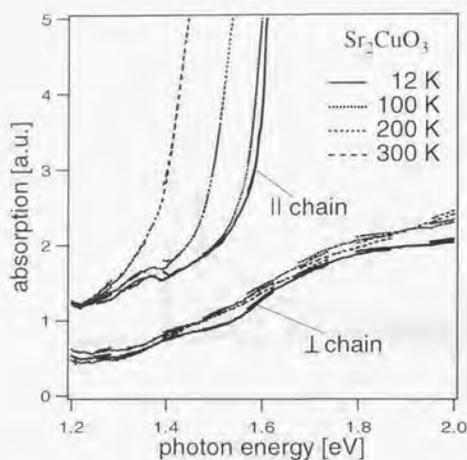


図 5.12:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  の電荷移動吸収端近傍の吸収スペクトル。Cu-O 鎖と平行な偏光のスペクトルは、温度の上昇に伴い、吸収端が低エネルギー側にシフトする。

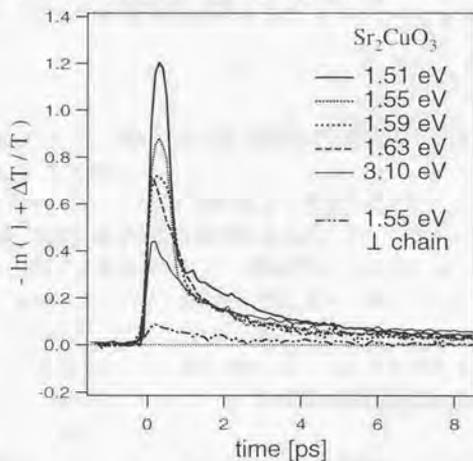


図 5.13:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$  における励起光子エネルギー依存性: プロブエネルギー 0.6eV, 測定温度 13 K. 励起エネルギーが吸収端に近づくに従い速い成分が小さくなり、より高エネルギーの 3.1 eV を励起した場合には速い成分は観測されない。また、励起光の偏光が Cu-O 鎖と直交している場合にも、速い成分は観測されない。

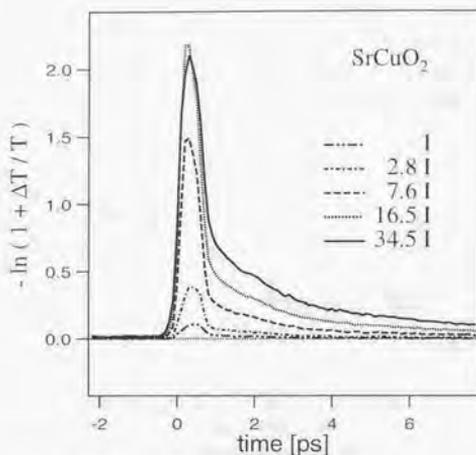


図 5.14:  $\text{SrCuO}_2$  における  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の励起強度依存性: 励起エネルギー 1.59 eV, 測定温度 13 K. 速い成分が飽和しても, 遅い成分は飽和していないことから, 両者が別の起源を持つことがわかる.

#### $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$

励起を行なっている 1.63 eV は CT 吸収の立ち上がりよりやや低エネルギー側に位置し,  $\alpha_{ij} \sim 1$  である.

図 5.18 にポンプ光とプローブ光の偏光の関係を変えたときの信号の変化を示す. 原点付近に急峻な誘導吸収が観測されるが, それ以降は  $\sim \text{ps}$  程度の時定数で指数関数的に減衰する成分はほとんど見られず, より遅い弱い成分のみが観測される. ポンプ光とプローブ光の偏光が直交している際には急峻なピークは抑制されていることがわかる. また, この鋭いピークはポンプ光やプローブ光のパルス幅 ( $\sim 200 \text{ fs}$ ) と同程度であり, 両者の間のコヒーレントな相互作用による過程であると考えられる. 励起光子エネルギーと吸収端の位置関係は,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  や  $\text{SrCuO}_2$  の場合とそれほど変わらない.

ピークの部分も,  $t > 1 \text{ ps}$  の遅い部分も, 今回測定したその他の物質に比べて吸収変化は小さく, Cu-O ネットワークの存在が光励起による吸収変化に大きく寄与していることを示唆している.

図 5.19 に  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  の温度依存性を示す. 温度の上昇に従って吸収変化が

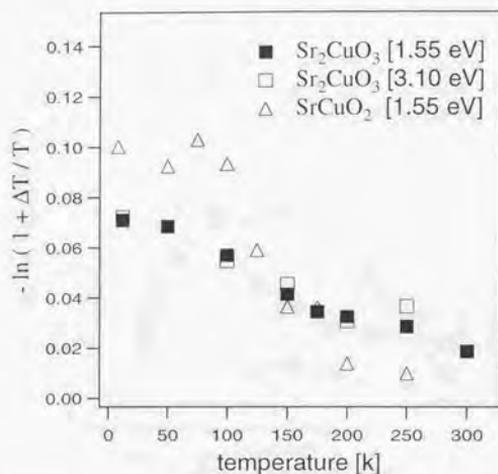


図 5.15:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  および  $\text{SrCuO}_2$  の遅い成分の温度依存性. Cu-O 二次元構造を持つ物質と比べて大きな温度依存性を示している.

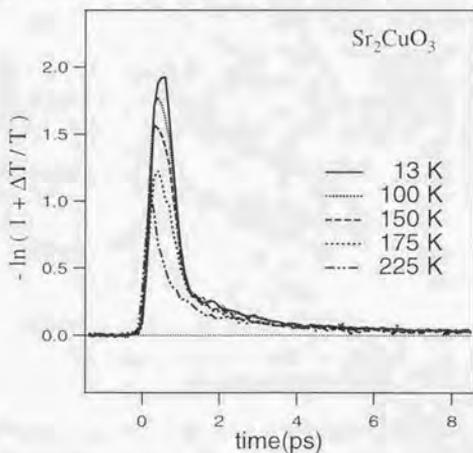


図 5.16:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  の  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の時間発展の温度依存性. 遅い成分は温度の上昇により減少する様子が見られるが, 温度の上昇により吸収端が低エネルギーシフトしたことによる効果であると考えられる.

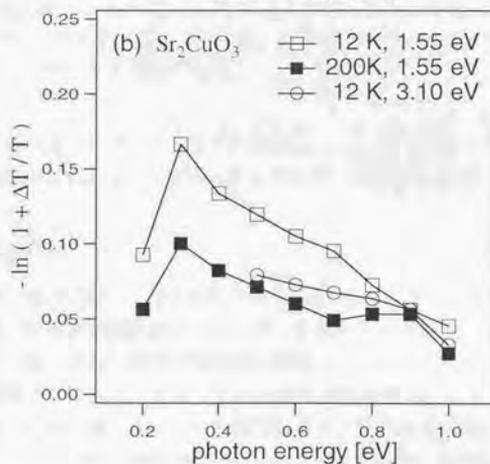
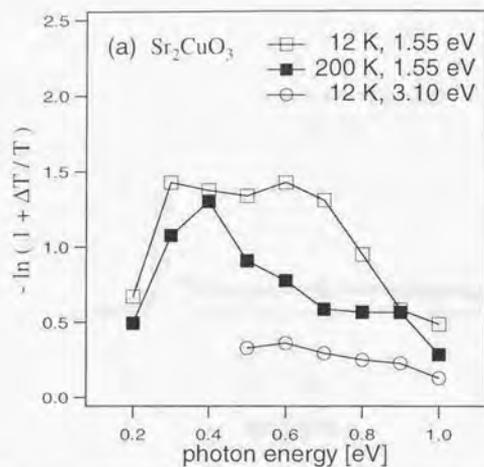


図 5.17:  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  の (a) ピーク値 (b)  $t > 0$  の積分値のプローブエネルギー依存性. (a) 速い成分の強い 12 K と弱い 200 K との差が、速い成分のスペクトルを与えており、速い成分は 0.6–0.7 eV にピークを持つ. (b) 遅い成分のみからの寄与であり、0.3 eV 付近にピークを持つ.

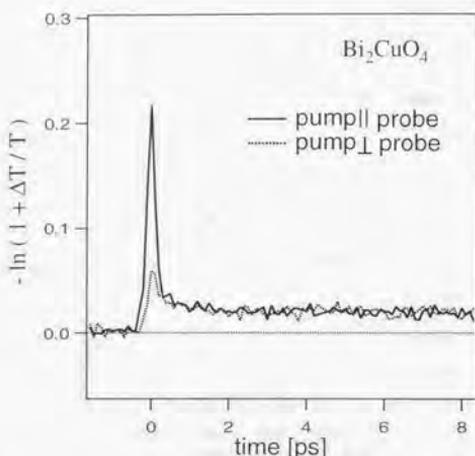


図 5.18:  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の偏光依存性: 励起エネルギー 1.63 eV, プローブエネルギー 0.62 eV, 測定温度 12K,  $t \sim 0$  の鋭いピークはポンプ光にコヒーレントな効果である.

小さくなっていることがはっきりとわかる.

図 5.20 に  $-\ln(1 + \frac{\Delta T}{T})$  のプローブエネルギー依存性を示す.

#### $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

励起は CT 吸収に対して行なわれており,  $\alpha_p l \gg 1$  である. 先述のように梯子構造と鎖構造では電荷移動励起のエネルギーが異なり, 本実験における 1.55 eV の励起は主に梯子構造の電荷移動遷移を励起しているものと考えられる.

梯子の方向とポンプ光, プローブ光の偏光方向の関係により, 信号強度に大きな変化が見られる (図 5.21). 信号強度はポンプ光の偏光方向には大きくは依存しないが, プローブ光の偏光が梯子と平行なときに比べ, 直交している場合には信号強度は  $1/3 \sim 1/4$  に減少した. これは, Cu-O ネットワークののびる方向にのみ, 強い吸収変化が発生することを示すもので, 他の試料における結果とも整合性がよい.

図 5.22 に温度依存性を, 図 5.23 にプローブエネルギー依存性を示す.

温度の上昇により吸収変化が徐々に小さくなっていく傾向が見られるが, 一次

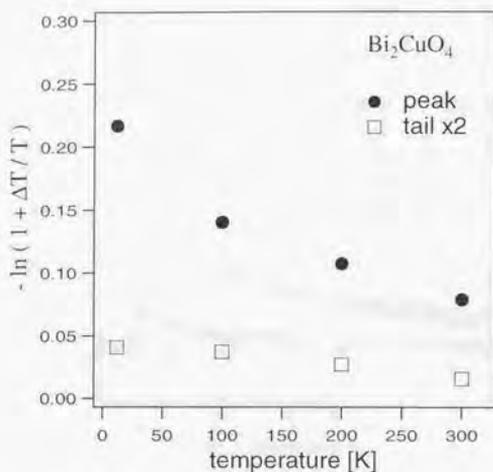


図 5.19:  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の温度依存性: 励起波長 1.63 eV, プロブエネルギー 0.62 eV. peak は  $t \sim 0$  のピークの最大値, tail は  $t > 1$  ps の部分の平均値. 両者とも温度の上昇とともに強度が減少している.

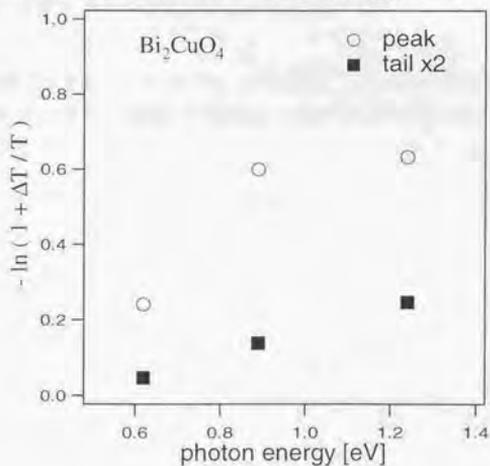


図 5.20:  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  のプロブエネルギー依存性: 励起エネルギー 1.63 eV, 測定温度 12K. peak は  $t \sim 0$  のピークの最大値, tail は  $t > 1$  ps の部分の平均値.

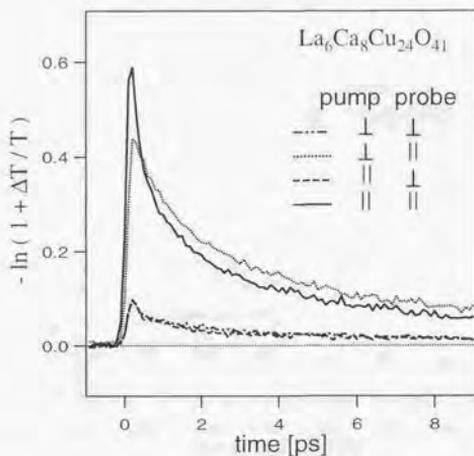


図 5.21:  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の偏光依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プローブエネルギー 0.62 eV, 測定温度 12 K. 図中の  $\perp$  および  $\parallel$  は梯子構造に対するポンプ光およびプローブ光の偏光方向を示す. プローブ光の偏光が梯子構造と平行な場合に強い吸収の変化が発生する.

元系ほど顕著ではなく, この点では一次元系と二次元系の間隔的な性質を示しているとも言える. また, 測定した範囲内ではプローブエネルギー依存性はほとんど見られなかった.

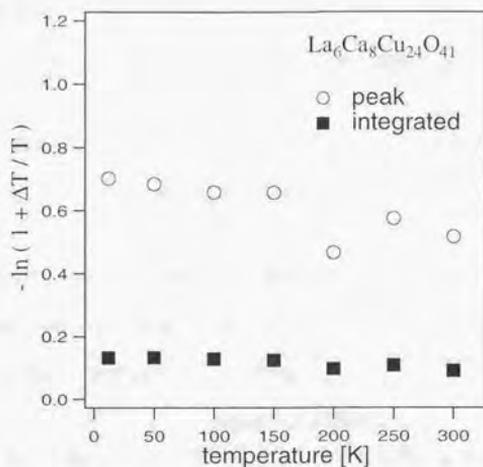


図 5.22:  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の温度依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, プロブエネルギー 0.62 eV. peak は  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の最大値を, integrated は  $t = 0 - 8.5$  ps の平均値, 12 - 300 K で 30% の信号強度の減少が見られる.

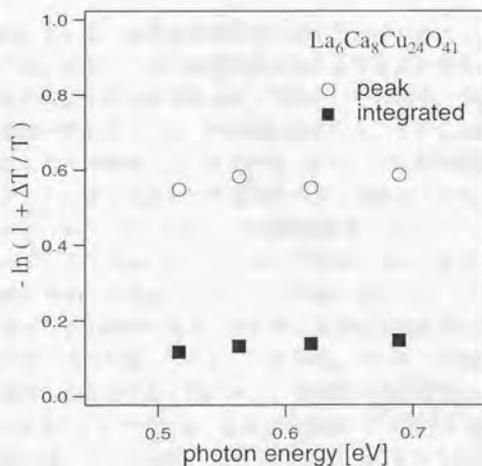


図 5.23:  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  のプロブエネルギー依存性: 励起エネルギー 1.55 eV, 測定温度 12 K. peak は  $-\ln(1 + \Delta T/T)$  の最大値を, integrated は  $t = 0 - 8.5$  ps の平均値.

## 5.5 考察

これらの実験結果について考える上での基本的な疑問は以下のようなものであろう。

- 電荷移動励起は、化学的なキャリアの注入とどのように異なるのか。
- 背景となっている反強磁性的スピン状態は、誘導吸収に対してどのような効果を及ぼしているのか。
- 強い電子相関の効果はどのように表われているか。
- 緩和過程は何によって決まるか。
- 系の次元性との関係はどうなっているか。

これらの疑問は、ペロブスカイト型銅酸化物の物性の本質にもかかわる大きな問題で、本研究の結果はこれらに対してははっきりとした答えを与えるには至っていない。しかし、ここで実験結果をそれぞれの疑問に対応する形でまとめておくことにする。

### 化学ドーブとの比較

全ての試料において、赤外の透明領域の広い範囲にわたって、吸収が発生するという意味では、化学ドーブとの類似性はあると言えるだろう。

Cu-O 二次元構造を持つ物質群では、化学ドーブにより、中赤外域の全域にわたって大きな吸収帯が発生することが知られている。また、Matsuda らの行なった薄膜試料による可視領域におけるポンプ・プローブ分光の実験[7, 8]では、可視領域のスペクトルに関する限りでは化学ドーブと光励起との間には明らかな類似性が観測されている。しかしながら、本実験の結果では  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  における等吸収点は観測されず、また  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  においても似た構造は観測されなかった。これは、光励起が単純に自由なキャリアの生成と考えることはできず、電荷移動励起による電子と正孔の対生成は、赤外域の光学応答の変化には化学ドーブとの相違を可視領域に比べて強く与えることを示唆している。可視領域の応答はバンド間遷移に相当するものであるのに対し、赤外域の応答は主にバンド内のキャリアの運動を反映したものである。電荷移動励起による電子と正孔の対生成が、バンド内の運動に関してはより強く化学ドーブとの相違を与えるものと考えられる。

一次元 Cu-O 鎖構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$  と  $\text{SrCuO}_2$  については、化学ドーブが行なえないため比較対象が存在しない。しかし、 $n$  モデルによる理論計算の結果では、

$\omega \sim 0$  のみ、強い Drude 吸収が発生し、赤外域の広い領域に吸収は発生することはない。これは、一次元系ではスピンと電荷の分離が起こり、低エネルギーの電荷はスピンとは独立に運動できるからである。本実験の結果では、この理論的な予想とは裏腹に赤外の透明領域の広い範囲にわたって、二次元系で観測されたものよりもさらに強い誘導吸収が観測された。これが、光励起と化学ドーピングの違いによるものが、化学ドーピングによっても強い吸収が発生することを示唆するものなのかは、現段階ではわからない。

### スピン状態の影響

二次元構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  は、反強磁性転移温度  $T_N \sim 300$  K を持つが、本実験の結果には、その付近に質的にも量的にも大きな変化はみとめられなかった。しかし、近・中赤外域の光学応答にスピン秩序が関係するとしても、それはせいぜい数サイト程度の短距離秩序のみであろう。先述したように、二次元構造を持つ銅酸化物の反強磁性スピン相関長は 300 K でも  $\xi/a > 100$  もあり ( $a$  は格子定数) [63]、 $T_N$  付近で大きな変化が無かったとしても、それが直接スピンの状態に依存しないことを示すものではない。

一方、一次元構造を持つ  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  と  $\text{SrCuO}_2$  では、温度の上昇による誘導吸収の減少が二次元系よりも顕著に観測された。これらの物質の Néel 温度は数 K と非常に低く、本実験で測定した範囲では長距離の反強磁性秩序はもたない。また、反強磁性スピン相関長は、

$$a\xi \sim \frac{J}{T} \quad (5.2)$$

で与えられ、 $J \sim 2500$  K であるので、 $T = 300$  K では、 $a\xi \sim 8$  程度まで小さくなる。このスピン相関長の温度依存性の違いが、一次元系と二次元系の誘導吸収の温度依存性の違いを与えている可能性もある。

しかし、二本脚梯子構造を持つ  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  の温度依存性は、一次元構造を持つ物質ほど顕著ではないが、二次元構造を持つ物質よりはやや強い。  $\text{La}_6\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  は、500–600 K 程度のスピンギャップを生じることがわかっており、スピン状態が誘導吸収の温度依存性を与えているものとする、測定した範囲ではほとんど温度依存性示さないと考えられる。

これらの結果からすると、スピンの短距離秩序が誘導吸収に対して大きな影響を与えていると考える強い根拠はない。誘導吸収の温度依存性は、他の要因によるものとする方がより自然であるが、現在のところそれが何であるかは不明である。ただし、これらの変化が励起光の吸収係数  $\alpha_p$  の温度変化によるものである可能性は低いと考えてよいだろう。なぜなら、2.3.2 で考察したように変化が励起

密度に線形で、 $\alpha_{\mu}l \gg 1$  ならば  $-\ln(1+\Delta T/T)$  は  $\alpha_{\mu}$  には依存しないからである。

### 強い電子相関の効果

バンド絶縁体との比較で言うならば、赤外の透明領域の全域にわたって誘導吸収が発生しているということが大きな相違であり、これが電子相関が大きなエネルギースケールを持つことに起因するという意味では、これを強い電子相関の効果であるということができる。キャリアーのドーピングによって赤外域の広い領域にわたって吸収の変化が起きることは、遷移金属酸化物には共通した性質であるが、この性質が光励起による誘導吸収にも反映されたものである。

### 緩和過程

$\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  を除いて、緩和時間は  $\sim 2$  ps 程度と非常に短い。また、どの物質においても、緩和時間に顕著な温度依存性は見られなかった。これは、電荷励起のギャップの間にもスピン励起によるエネルギー準位が広く連続に存在しており、電荷励起が小さなエネルギーを放出しながらスピン励起に緩和して行けることによるものであろう。

一次元系である  $\text{Sr}_2\text{CuO}_4$  と  $\text{SrCuO}_2$  がどちらも単純な指数関数に近い緩和を示すのに対し、二次元系である  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  の緩和は指数関数ではうまく近似できない。このように、緩和過程にも定性的に Cu-O 構造依存性が表われるが、Cu-O が緩和過程にどのようにかかわっているのかは、まだよくわかっていない。

### 次元性

$\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  の結果と  $\text{La}_0\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  における偏光依存性の結果から、大きな誘導吸収は Cu-O ネットワーク内で起こっているものと考えられる。すなわち、光によって生成された励起状態が Cu-O ネットワーク内を運動できることが重要である。

また、次元性の同じ  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  と  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  と  $\text{SrCuO}_2$  のそれぞれについて、時間応答や温度依存性で共通点がみとめられたこと、 $\text{La}_0\text{Ca}_8\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  については、これらの中間的な性質が見られたことは、Cu-O ネットワークの構造が誘導吸収の性質を決めている証拠となっている。しかしこれらの結果は、観測された現象が本質的に次元性による効果であることを直ちに示すものではない。前述したスピン秩序との関係についての議論もふまえて、誘導吸収の微視的起源

をまず明らかにすることが必要である。

最後に、非線形光学応答という観点から見たこれらの物質の応答について述べておく。本研究において測定した物質の多くは、 $10^2 - 10^4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  という励起強度で  $-\ln(1 + \Delta T/T) \sim 0.3 - 3$  ( $|\Delta T/T| \sim 0.25 - 0.95$ ) という吸収の変化を示している。この領域でこれらの物質の吸収が比較的弱い ( $\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ) ことを考えると、この値は非常に大きいものと言える。特に、Cn-O 一次元構造を持つ物質系で電荷移動吸収の吸収端よりやや低エネルギー側を励起した際に見られた、 $-\ln(1 + \Delta T/T) \sim 3$  というものは極めて大きな値である。また、これらの吸収変化の緩和が  $\sim 2 \text{ ps}$  という非常に短い時定数を持つことも特筆すべきであろう。

これらの物質において特徴的なことは、 $\sim 1.5 \text{ eV}$  という比較的広い光学ギャップを持つにもかかわらず、そのギャップ内のほぼ全域にわたって光学遷移禁制な準位が存在することである。これは今後、高速かつ高効率な非線形光学材料を探索する上での指針ともなるであろう。

## 5.6 本章のまとめ

- 種々の Cn-O 構造を持つペロブスカイト型銅酸化物において、近・中赤外域における誘導吸収を時間分解ポンプ・プローブ分光を用いて観測した。
- いずれの物質においても、近・中赤外域の広い領域にわたって、誘導吸収の発生が観測された。
- 似た Cn-O 構造を持つものについては誘導吸収の時間的な振舞いや温度依存性に類似性がみとめられ、Cn-O 構造に対する依存性があることが確認された。
- 二次元系においてはプローブエネルギー依存性に等吸収点が見られず、化学ドープとの相違が見られた。
- 反強磁性スピン秩序との相関を示す強い証拠はみとめられなかった。
- これらの物質の光学的な非線形性は極めて強く応答時間も速いため、非線形光学材料としての応用も期待できるものである。

## 第6章 結論

この章では、本研究における成果をまとめ、今後の課題と展望について述べる。

本研究では、遷移金属酸化物における光励起が微視的過程としてどのように捉えられ、どのように巨視的な状態の変化に結びつくのか、また、系の緩和過程はどのように記述されるのかに重点をおいて調べた。これらは、非常に複雑な問題を含んでおり、本研究の範囲内では明確な回答を得るには至らなかった。しかし、いくらかの知見は得られたであろう。

具体的には以下のようにまとめられる。

- 光励起によって 1.3 eV 以下の赤外域において、吸収係数の減少が観測された。これは、光励起により系の秩序変数（磁化）の減少が起こったことによる変化であることが、緩和時間の温度依存性および吸収変化のプロープエネルギー依存性から示唆される。また、吸収変化の緩和過程は、 $T_c$  以下の全温度で  $\sim 1/\sqrt{T}$  に従う特異なものであり、秩序変数の空間的な揺らぎやドメイン構造の発生といった空間的な運動が重要な役割を果たしているものと考えられる。光励起から秩序変数の変化までの過程についてはいくつかの可能性が示されたが、現段階では未解決である。
- $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4 (x = 0.5)$  では、電荷・軌道秩序が光励起によって破壊され、それに伴う反射スペクトルと光学的異方性の変化が観測された。秩序の破壊は光励起によって  $t_g$  電子のホッピングが誘起されることによって説明され、低温では一つの光励起につき  $\sim 10^2$  サイト程度のホッピングが起こっているものと考えられる。また、光学的異方性の変化の緩和過程には、 $\tau > 1 \text{ ms}$  の非常にゆっくりとした成分が見られ、軌道秩序の作るドメイン構造の運動によるものと考えられる。
- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  や  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  のように系が秩序状態を形作っており、静的な光学応答にその秩序変数が反映されるような場合には、光誘起過渡光学現象は光励起による秩序変数の変化とその後の秩序変数の運動としてよく記述できることが示された。この際、光励起による系の変化は単純な系全体の温度上昇ではなく、微視的な過程と秩序変数の変化をいかに結びつけるかが

重要である。また、このような系では秩序変数の空間的な運動が系の緩和過程に重要な役割をはたしている。

- ペロブスカイト型銅酸化物では赤外の透明領域の広い部分にわたって、誘導吸収が発生することが観測された。これは化学ドーブをしたときの変化に似ているが、化学ドーブに見られたような等吸収点は観測されず、赤外域の光学応答の変化においては光励起は化学ドーブと同等には考えられない。誘導吸収の時間や温度に対する振舞いには Cn-O 構造による依存性が見られたが、背景となる反強磁性スピン秩序に対する依存性を明確に示す証拠は見られなかった。
- 非線形光学効果という観点から、これらの遷移金属酸化物における光誘起過渡光学現象を見ると、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  や  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  は秩序変数という巨視的な量の変化を媒介とした光学応答の変化という、これまでよく調べられてきた系ではあまり見られなかったメカニズムが見られたという点で興味深い。またペロブスカイト型銅酸化物も、その誘導吸収の強さと緩和時間の短かさという点から非常に興味深いものである。

本研究の主要な実験手法であったポンプ・プローブ分光は強力な手法ではあるが、得られる情報は必ずしも直接的なものではなく、光誘起現象を理解するためには更なる実験手法の発展が必要であろう。実験上の今後の課題としては以下のようなことがあげられる。

- 現在の実験装置では、赤外域のスペクトル変化はエネルギー軸上で離散的な幾つかの点についてのみ測定するのが限界である。光励起による電子構造の変化を詳細に見るためにはやはり、広いエネルギー領域での連続なスペクトルの変化を測定することが不可欠であり、そのような実験装置の開発が必要だろう。
- また、より詳細に系の状態を知るには、単純なポンプ・プローブ分光のみでは不十分である。時間分解 Raman 散乱によって格子変形や秩序形成を直接的に観測したり、光磁気 Kerr 効果や Faraday 効果と組み合わせた時間分解ポンプ・プローブ分光を用いて、スピンの状態を直接観測したりすることが、より多くの情報を得ることが出来るようになるだろう。

また、遷移金属酸化物における光励起を記述する理論的枠組は、未だにほとんど作られていないと言ってもよいくらいで、今後の発展に期待したい。

## 付録A 臨界緩和に関する理論

臨界緩和現象を説明する最も単純かつ直感的な理論は van Hove による現象論である。系が温度  $T$  の熱浴と接しているとき、秩序変数  $M$  の時間変化は Ginzburg-Landau の自由エネルギー  $F(M)$  の勾配に比例した復元力に支配されると考える。すなわち、

$$\frac{dM}{dt} = -L \frac{dF(M)}{dM} \quad (\text{A.1})$$

と書ける (図 A.1)。ここで  $L$  は正の比例定数である。

Landau の相転移の理論では、自由エネルギーは

$$F(M) = F_0 + AM^2 + BM^4 + \dots \quad (\text{A.2})$$

のように展開され、 $T_c$  の近傍で  $A$  は正の定数  $a$  を用いて  $A = a(T - T_c)$  と表わされる。四次以上の項を無視すると、 $F(M)$  は  $T > T_c$  では  $M = 0$  で、 $T < T_c$  では、 $\pm M_0 \equiv \pm \sqrt{\frac{-A}{2B}}$  で極小をとる。

よって  $T > T_c$  では、

$$\frac{dM}{dt} = -2LAM \quad (\text{A.3})$$

となり、緩和時間  $\tau$  は、

$$\tau(T) = \frac{1}{2LA} = \frac{1}{2La(T - T_c)} \quad (\text{A.4})$$

となり、 $T - T_c$  の幂で発散する。

また、 $T < T_c$  では、 $F(M)$  は  $M_0$  の周囲で、

$$F(M) = F_{min} + 4A(M - M_0)^2 + \dots \quad (\text{A.5})$$

のように展開できるから、 $M - M_0$  の二次の項までとると、 $M_0$  の近傍での緩和過程は、

$$\frac{d(M - M_0)}{dt} = -8LA(M - M_0) \quad (\text{A.6})$$

$$\tau(T) = \frac{1}{8LA} = \frac{1}{8La(T - T_c)} \quad (\text{A.7})$$

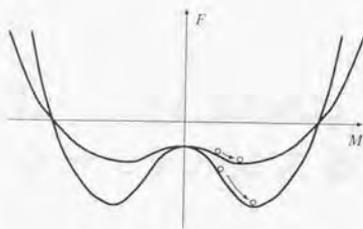


図 A.1: 系の Ginzburg-Landau 自由エネルギーと緩和過程

となり、同様に  $|T - T_c|$  の幂で発散する。実際の臨界現象では Landau の仮定は拡張され、 $A = a(T - T_c)^\Delta$  と表わされるため、

$$\tau(T) \propto \frac{1}{(T - T_c)^\gamma} \quad (\text{A.8})$$

のように振舞う。また、 $T = T_c$  では、 $A = 0$  となるので、

$$\frac{dM}{dt} = -LB M^3 \quad (\text{A.9})$$

$$M(t) \propto \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (\text{A.10})$$

となる。

しかし、この van Hove の理論は臨界緩和現象を定性的には説明しているが、臨界点近傍での秩序変数の揺らぎを考慮していないため定量的には正しくない。実際に秩序変数の揺らぎを考慮すると、

$$\tau(T) \propto \frac{1}{(T - T_c)^\Delta} \quad (\text{A.11})$$

で、 $\Delta > \gamma$  となることが知られている。

## 付録B $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ のクラスターモデルによる考察

まず、図 B.1 のような単純化した系について考える。系は縮退のない三つの軌道からなり、これらを便宜的に  $p, e_g, t_{2g}$  と呼ぶことにする。それぞれ、 $\text{MnO}_6$  クラスターの O-2p 軌道、Mn-3d- $e_g$  軌道および Mn-3d- $t_{2g}$  軌道に対応するが、まずは対称性については考慮しないことにする。

さらに、以下の様に仮定する。

- $t_{2g}$  軌道は常に一個の電子によって占有されており、局在スピン  $\vec{S} = \frac{1}{2}$  を作る。
- $e_g$  軌道の二重占有は強い Coulomb 反発のために禁止されている。
- $p$  軌道と  $e_g$  軌道の間のトランスファーは無視する。
- $t_{2g}$  軌道の局在スピン  $\vec{S}$  と  $e_g$  軌道のスピン  $\vec{s}$  の間には  $J_H \vec{s} \cdot \vec{S}$  の Hund 結合が働く。

このモデルの Hamiltonian は次の様に書ける。

$$H = \sum_{\sigma} (c^{\dagger} p_{\sigma}^{\dagger} p_{\sigma} + c^{\dagger} d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}) - J_H \vec{s} \cdot \vec{S} \quad (\text{B.1})$$

$$\vec{S} = d_{\sigma}^{\dagger} \vec{\sigma}_{\sigma\sigma'} d_{\sigma'} \quad (\text{B.2})$$

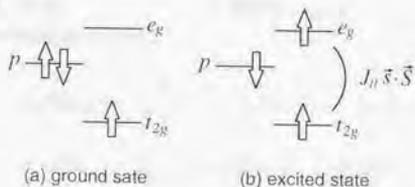


図 B.1: 単純化した  $\text{MnO}_6$  クラスターモデル

ここで、 $\epsilon^p, \epsilon^d$  は  $p$  軌道および  $e_g$  軌道のエネルギー、 $\mu, d$  は  $p$  軌道および  $e_g$  軌道の Fermion 演算子、 $\vec{\sigma}_{\mu, d}$  は Pauli のスピン行列である。基底関数系として各スピン軌道を用いた Slater 行列式をとり、

$$|(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_t\rangle \quad (\text{B.3})$$

のように表記することにする。左から  $p$  軌道、 $e_g$  軌道および  $t_{2g}$  軌道の占有状態を示している。

基底状態

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_t\rangle, |(\uparrow\downarrow)_p(\downarrow)_e(\downarrow)_t\rangle \quad (\text{B.4})$$

のエネルギーは  $2\epsilon^p$  で、 $p$  軌道上の二個のスピンが一重項 ( $S_p = 0$ ) を、局在スピンの二重項を形成している。系全体のスピンは二重項となっている。一方、 $e_g$  軌道に電子が一個ある励起状態のエネルギーについて考えると、(B.2) 式の Hamiltonian から容易にわかるように、エネルギーを決めるのは  $e_g$  電子のスピンと局在スピンがつくるスピン多重項である。よって、エネルギー  $\epsilon^p + \epsilon^d + \frac{3}{4}J_H$  を持つスピン一重項 ( $S_d = 0$ ) と、 $\epsilon^p + \epsilon^d - \frac{1}{4}J_H$  を持つスピン三重項 ( $S_d = 1$ ) がエネルギー固有状態を形成する。ここで  $\vec{S}_d = \vec{s} + \vec{S}$  である。これらの波動関数をあらわに書き下すと、

$$\left\{ \begin{array}{ll} |(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_t\rangle & (S_d^z = 1) \\ S_d = 1 : \sqrt{\frac{1}{2}}(|(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_t\rangle + |(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_t\rangle) & (S_d^z = 0) \\ |(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\downarrow)_t\rangle & (S_d^z = -1) \\ S_d = 0 : \sqrt{\frac{1}{2}}(|(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_t\rangle - |(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_t\rangle) & (S_d^z = 0) \end{array} \right. \quad (\text{B.5})$$

となる。ただし、 $\uparrow$  または  $\downarrow$  を表すものとする。

基底状態 (B.4) から電気双極子遷移で励起状態 (B.5) に遷移したとすると、遷移の前後で系全体のスピン  $S_{tot}^z$  および  $S_{tot}^2$  は保存する。ただし、 $\vec{S}_{tot} = \vec{S}_p + \vec{S}_d$  である。励起状態 (B.5) の  $S_d = 0$  の波動関数はそのまま  $S_{tot} = \frac{1}{2}$  の固有状態となっていて、光学的に可能な遷移は、

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_t\rangle \rightarrow \sqrt{\frac{1}{2}}(|(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_t\rangle - |(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_t\rangle) \quad (\text{B.6})$$

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\downarrow)_e(\downarrow)_t\rangle \rightarrow \sqrt{\frac{1}{2}}(|(\downarrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_t\rangle - |(\downarrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_t\rangle) \quad (\text{B.7})$$

となる。一方、励起状態 (B.5) の  $S_d = 1$  の波動関数は  $S_{tot}^z$  および  $S_{tot}^2$  の固有状態ではないので、光学遷移の終状態はさらにこれらの線形結合から構成されるこ

とになる。これらは四重項 ( $S_{tot} = \frac{3}{2}$ ) と二重項 ( $S_{tot} = \frac{1}{2}$ ) を構成するが、始状態は  $S_{tot} = \frac{1}{2}$  なので、光学的に可能な遷移は、

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_i\rangle \rightarrow \sqrt{\frac{2}{3}}|(\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_i\rangle \quad (\text{B.8})$$

$$-\sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\frac{1}{2}}(|(\uparrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_i\rangle + |(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_i\rangle)$$

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_i\rangle \rightarrow \sqrt{\frac{2}{3}}|(\uparrow)_p(\downarrow)_e(\downarrow)_i\rangle \quad (\text{B.9})$$

$$-\sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\frac{1}{2}}(|(\downarrow)_p(\uparrow)_e(\downarrow)_i\rangle + |(\downarrow)_p(\downarrow)_e(\uparrow)_i\rangle)$$

となる。

式 (B.6)-(B.10) から、光学遷移は系のスピン構造を変化させていることがわかるだろう。一般に電気的な光学遷移の相互作用 Hamiltonian はスピンを含まないため、外部磁場のない場合遷移は系のスピン状態を変化させない。例えば、非磁性半導体のバンド間遷移では励起された電子は元のスピンの状態をそのまま保持することになる。しかし、遷移金属酸化物のように電子相関の強い系では、このような一粒子描像が良い描像でない。そのため上の例でいうならば、 $p$  軌道の一つの電子がスピンの状態を保持したまま  $e_g$  軌道に遷移する、

$$|(\uparrow\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_i\rangle \rightarrow |(\downarrow)_p(\uparrow)_e(\uparrow)_i\rangle \quad (\text{B.10})$$

という描像はもはや正しくない。光学遷移は、系全体のスピン  $S_{tot}^z$  と  $S_{tot}^x$  を保存するように起こるのである。

この光励起によるスピン配置の変化は次のように見ることもできる。光励起によって  $p$  軌道から  $e_g$  軌道に遷移した電子は、 $p$  軌道上では無かった相互作用  $J_H \vec{s} \cdot \vec{S}$  を  $e_g$  軌道上で受けることになる (終状態相互作用)。この終状態相互作用には、

$$J_H \vec{s} \cdot \vec{S} = \left[ s^z S^z + \frac{1}{2} (s^+ S^- + s^- S^+) \right] \quad (\text{B.11})$$

のように、スピンの反転を起こす項 (右辺第二項) が含まれる。すなわち、交換相互作用の弱いサイトから交換相互作用の強いサイトへの電子密度の移動が起こることにより、そこにスピンを反転させる相互作用が発生するという仕組みである。

次に  $p$  軌道と  $e_g$  軌道の間にトランスファーを導入して二つの軌道を混成が起きた場合について考えよう。直感的には軌道の混成が起きても、 $p$  軌道的な状態から  $e_g$  軌道的な状態への重みの変化が起きれば上記のような原理により、スピンの反転は起こると予想される。モデル Hamiltonian (B.2) に軌道間のトランスファー、

$$H_t = -t_{pd} \sum_{\sigma} (p_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + d_{\sigma}^{\dagger} p_{\sigma}) \quad (\text{B.12})$$

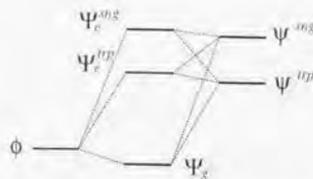


図 B.2: 軌道混成による準位の変化

を導入する。\$H\_1\$ は先の考察における電荷移動励起の相互作用 Hamiltonian そのものであり、当然 \$S\_{tot}^z\$ および \$S\_{tot}^x\$ と交換する。よって軌道の混成が起こるのは先に掲げた (B.6) から (B.10) までの四組の状態間だけであり、それ以外の状態のエネルギーは変化しない。(B.6)-(B.10) を、

$$\phi_1 \rightarrow \psi_1^{mg} \quad (B.13)$$

$$\phi_2 \rightarrow \psi_2^{mg} \quad (B.14)$$

$$\phi_3 \rightarrow \psi_3^{mp} \quad (B.15)$$

$$\phi_4 \rightarrow \psi_4^{mp} \quad (B.16)$$

と表記しなおすことにすると、エネルギー準位の変化は図 B.2 のようになる。もちろんこの準位の変化は解析的に計算できるが、冗長なのでここでは省略することにする。

電荷移動遷移は \$\psi\_0\$ から \$\psi\_1^{mp}\$ や \$\psi\_2^{mp}\$ への励起となり、トランスファーを考えた場合との違いは始状態と終状態が混じってくるだけで、予想されたように軌道の混成は本質的な変化を与えないことがわかる。

現実のペロブスカイト型マンガ氧化物ではクラスターモデルにおいてもさらに、

- \$t\_{2g}\$ 軌道の局在スピンを \$S = \frac{3}{2}\$ にする。
- \$e\_g\$ 軌道に \$x^2 - y^2\$ と \$3z^2 - r^2\$ の軌道縮退を与える。
- \$e\_g\$ 軌道と混成する酸素の \$2p\$ 軌道を考慮する。

といった操作が必要である。しかし、これらは状態数を増やして計算を複雑にするものの、いままでの議論の本質を変化させないことは容易にわかる。

これまでの議論で光励起がスピン配置を変化させることは理解できた。次の問題は、このスピン配置の変化が実際に隣接する Mn サイト間の \$e\_g\$ 電子のトランスファーを変化させるかどうかである。先程の考察からわかるように、\$p\$ 軌道と \$d\$ 軌

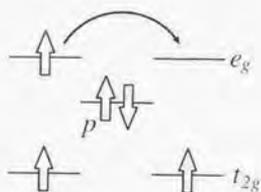


図 B.3:  $e_g$  電子のトランスファー

道の混成や現実の系との対応は議論に本質的な違いを与えないので、最も単純な系で議論を進めることにする。

図 B.3 のように  $e_g$  電子の隣接する空の  $e_g$  軌道へのトランスファーを考える。状態を、各マンガンサイトの  $S$  および  $S^z$  を用いて、 $|(S_{d1}, S_{d1}^z), (S_{d2}, S_{d2}^z)\rangle_n$  のように表わすとすると、図 B.3 の場合は、

$$|(1, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})\rangle \rightarrow |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (1, 1)\rangle \quad (\text{B.17})$$

と表わされる。このトランスファーは、 $p-d$  間のトランスファー  $t$  と電荷移動励起エネルギー  $\Delta = e^d - \frac{1}{3}J_H$  を用いて、

$$\hat{t} = \frac{2t^2}{3\Delta} \quad (\text{B.18})$$

となることがわかる。また、

$$|(1, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2})\rangle \rightarrow |(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (1, 0)\rangle \quad (\text{B.19})$$

というトランスファーは、

$$\frac{1-t}{2} \quad (\text{B.20})$$

になる。式 (B.9) に見られたように光励起は  $S_d = \frac{1}{2}$ ,  $S_d^z = \frac{1}{2}$  のマンガンサイトに  $S_d = 1$ ,  $S_d^z = 1$  の状態と  $S_d = 1$ ,  $S_d^z = 0$  の状態とを作る。これから光励起によって実効的なトランスファーの変化が発生すると考えられる。

## 参考文献

- [1] Masanori Ando, Kohei Kadono, Masatake Haruta, Toru Sakaguchi, and Masaru Miya. Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides. *Nature*, Vol. 374, pp. 625 - 627, 1995.
- [2] Michael F. Becker, A. Bruce Buckman, Roger M. Walser, Thierry Lépine Patrick Georges, and Alain Brun. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in  $\text{VO}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, No. 12, pp. 1507 - 1509, 1994.
- [3] Michael F. Becker, A. Bruce Buckman, Roger M. Walser, Thierry Lépine Patrick Georges, and Alain Brun. Femtosecond laser excitation dynamics of the semiconductor-metal phase transition in  $\text{VO}_2$ . *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, No. 5, pp. 2404 - 2408, 1996.
- [4] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, D. W. Face, T. K. Cheng, C. L. Doll, M. S. Dresselhaus, E. P. Ippen, T. Venkatesan, X. D. Wu, and A. Inam. Femtosecond thermomodulation study of high- $T_c$  superconductors. *Solid State Commun.*, Vol. 74, No. 12, pp. 1305 - 1308, 1990.
- [5] S. G. Han, Z. V. Vardeny, K. S. Wong, O. G. Symko, and G. Koren. Femtosecond optical detection of quasiparticle dynamics in high- $T_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting thin films. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 65, No. 21, pp. 2708 - 2711, 1990.
- [6] A. S. Kazeroonian, T. K. Cheng, S. D. Brorson, Q. Li, E. P. Ippen, X. D. Wu, T. Venkatesan, S. Etamad, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Probing the Fermi level of  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  by femtosecond spectroscopy. *Solid State Commun.*, Vol. 78, No. 2, pp. 95 - 98, 1991.
- [7] K. Matsuda, I. Hirabayashi, K. Kawamoto, T. Nabatame, T. Tokizaki, and A. Nakamura. Femtosecond spectroscopic studies of the ultra fast relaxation

- process in the charge-transfer state of insulating cuprates. *Phys. Rev. B*, Vol. 50, No. 6, pp. 4097 - 4101, 1994.
- [8] K. Matsuda, M. Ichida, A. Nakamura, K. Kawamoto, T. Nabatame, and I. Hirabayashi. Femtosecond spectroscopic studies of photodoping effects in insulating  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  and  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  thin films. *Physica C*, Vol. 280, pp. 84 - 92, 1997.
- [9] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transition. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 70, No. 4, pp. 1039 - 1263, 1998.
- [10] 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一. 電気伝導性酸化物 (改訂版). 裳華房, 1993.
- [11] 浜松ホトニクス株式会社. 「赤外線検出素子」カタログ, 1995.
- [12] Amnon Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, Inc., third edition, 1988.
- [13] Spectra-Physics Lasers. *Tsunami - Mode-Locked Ti:Sapphire laser - User's Manual*.
- [14] François Salin, Jeff Squire, Gérard Mourou, and Gary Vaillancourt. Multi-kilohertz  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  amplifier for high-power femtosecond pulses. *Opt. Lett.*, Vol. 16, No. 24, pp. 1964 - 1966, 1991.
- [15] Spectra-Physics Lasers. *Spitfire - Multikilohertz Pulsed Mode-Locked Ti:Sapphire Amplifier with Pulse Stretcher and Compressor - User's Manual*.
- [16] J. D. Kafka, M. L. Watts, J. W. Pieterse, and R. L. Herbst. Mid-infrared pulse generation using a sub-picosecond OPO. *Appl. Phys. B*, Vol. 60, pp. 449 - 452, 1995.
- [17] Murray K. Reed and Michael K. Steiner Shepard. Tunable infrared generation using a femtosecond 250 KHz Ti:Sapphire regenerative amplifier. *IEEE J. Quantum. Electron.*, Vol. 32, No. 8, pp. 1273 - 1277, 1996.
- [18] Spectra-Physics Lasers. *OPA - Ultrafast KHz Optical Parametric Amplifier - User's Manual*.
- [19] 鶴田匡夫. 応用光学. 第1巻, 培風館, 1990.

- [20] Max Born and Emil Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, 6th edition, 1980.
- [21] 朝光教, 沖本洋一, 十倉好紀, 二重交換系の基本物性. 固体物理, Vol. 32, No. 4, pp. 258-272, 1997.
- [22] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima, and Y. Tokura, Variation of electronic structure in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) as investigated by optical conductivity spectra. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, No. 7, pp. 4206-4214, 1997.
- [23] Hiroyuki Shiba, Ryousuke Shina, and Atsushi Takahashi, Origin of anomalous optical absorption in double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *J. Phys. Soc. Jpn.*, Vol. 66, No. 4, pp. 941-944, 1997.
- [24] Paulo Eduardo de Brito and Hiroyuki Shiba, Temperature dependence of optical conductivity in double-exchange ferromagnet  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 57, No. 3, pp. 1539-1543, 1998.
- [25] K. Matsuda, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, Photoinduced demagnetization and its dynamical behavior in a  $(\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin film. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, pp. R4203-R4206, 1998.
- [26] Y. G. Zhao, J. J. Li, R. Shreekala, H. D. Drew, C. L. Chen, W. L. Cao, C. H. Lee, M. Rajeswari, S. B. Ogale, R. Ramesh, G. Baskaran, and T. Venkatesan, Ultrafast laser induced conductive and resistive transients in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ : Charge transfer and relaxation dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, No. 6, pp. 1310-1313, 1998.
- [27] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Atomically defined epitaxy and physical property of strained  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  films. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 17, pp. 2497-2499, 1998.
- [28] A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, Spectroscopic evidence for formation of small polarons in doped manganese. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 8, pp. R4281-R4284, 1998.

- [29] S. G. Kaplan, M. Quijada, H. D. Drew, D. B. Tanner, G. C. Xiong, R. Ramesh, C. Kwon, and T. Venkatesan. Optical evidence for the dynamic Jahn-Teller effect in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 10, pp. 2081–2084, 1996.
- [30] Y. Moritomo, A. Machida, K. Matsuda, M. Ichida, and A. Nakamura. Magnetization-dependent behaviors of interband transitions between the exchange-split bands in doped manganite films. *Phys. Rev. B*, Vol. 56, No. 9, pp. 5088–5091, 1997.
- [31] M. Quijada, J. Corne, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, and T. Venkatesan. Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 24, pp. 16093–16102, 1998.
- [32] J. E. Gordon, R. A. Fisher, Y. X. Jia, N. E. Phillips, S. F. Reklis, D. A. Wright, and A. Zettl. Specific heat of  $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 59, No. 1, pp. 127–130, 1999.
- [33] 村上洋一, 川田肇, 田中雅彦, 小山一郎, 河田洋, 有馬孝尚, 守友浩, 十倉好紀. 層状ペロブスカイト型マンガン酸化物の電荷・軌道秩序の直接観測. 放射光, Vol. 11, No. 1, pp. 30–37, 1998.
- [34] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, Y. Tokura, and Y. Matsui. Magnetic and electronic properties in hole-doped manganese oxides with layered structures:  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 5, pp. 3297–3300, 1995.
- [35] 小山一郎, 村上洋一, 若林裕助, 有馬孝尚, 守友浩, 木村剛, 十倉好紀.  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  における電荷秩序状態の温度依存性. 日本物理学会講演概要集, Vol. 53, No. 2, p. 618, 1998. 25a-YF-7.
- [36] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Direct observation of charge and orbital ordering in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 80, No. 9, pp. 1932–1935, 1998.

- [37] B. J. Sternlieb, J. P. Hill, U. C. Wildgruber, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. Moritomo, and Y. Tokura. Charge and magnetic order in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, No. 12, pp. 2169 - 2172, 1996.
- [38] T. Ishikawa, K. Ookura, and Y. Tokura. Optical response to orbital/charge ordering in a layered manganite:  $\text{La}_2\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ . unpublished.
- [39] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida. Cu - O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitation in single- $\text{CuO}_2$ -layer compounds. *Phys. Rev. B*, Vol. 41, No. 16, pp. 11657 - 11660, 1990.
- [40] H. Yasuhara and Y. Tokura. unpublished, 1996.
- [41] M. Aïn, G. Dhaleme, O. Guiselin, B. Hennion, and A. Revcolevschi. Magnon dispersion curve of antiferromagnetic  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 13, pp. 8167 - 8171, 1993.
- [42] M. Matsuda, K. Katsumata, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, S. M. Shapiro, and G. Shirane. Magnetic excitation from the singlet ground state in the  $S = \frac{1}{2}$  quasi-one-dimensional system  $\text{Sr}_{14-x}\text{Y}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 54, No. 17, pp. 12199 - 12206, 1996.
- [43] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima. Optical spectra of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ : Effect of carrier doping on the electronic structure of the  $\text{CuO}_2$  plane. *Phys. Rev. B*, Vol. 43, No. 10, pp. 7942 - 7954, 1991.
- [44] W. Stephan and P. Horsch. Optical properties of one- and two-dimensional Hubbard and  $t$ - $J$  models. *Phys. Rev. B*, Vol. 42, No. 13, pp. 8736 - 8739, 1990.
- [45] J. D. Perkins, J. M. Graybeal, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, J. P. Falck, and M. Greven. Mid-infrared optical absorption in undoped lamellar copper oxides. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 71, No. 10, pp. 1621 - 1624, 1993.
- [46] J. D. Perkins, R. J. Birgeneau, J. M. Graybeal, M. A. Kastner, and D. S. Kleinberg. Midinfrared optical excitations in undoped lamellar copper oxides. *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 14, pp. 9390 - 9401, 1998.

- [47] J. Lorenzana and G. A. Sawatzky. Phonon assisted multimagnon optical absorption and long lived two-magnon states in undoped lamellar copper oxides. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 74, No. 10, pp. 1867 - 1870, 1995.
- [48] K. M. Kojima, Y. Fudamoto, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, K. Yamada, Y. Endoh, S. Hosoya, B. J. Sternlieb, and G. Shirane. Reduction of ordered moment and Néel temperature of quasi-one-dimensional antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\text{SrCuO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, No. 9, pp. 1787 - 1790, 1997.
- [49] C. Kim, A. Y. Matsuura, Z. X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa. Observation of spin-charge separation in one-dimensional  $\text{SrCuO}_2$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 77, No. 19, pp. 4054 - 4057, 1996.
- [50] C. Kim, Z. X. Shen, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, T. Tohyama, and S. Maekawa. Separation of spin and charge excitation in one-dimensional  $\text{SrCuO}_2$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 56, No. 24, pp. 15589 - 15595, 1997.
- [51] H. Suzuura, H. Yasuhara, A. Furusaki, N. Nagaosa, and Y. Tokura. Singularities in optical spectra of quantum spin chain. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 76, No. 14, pp. 2579 - 2582, 1996.
- [52] J. Lorenzana and R. Eder. Dynamics of the one-dimensional Heisenberg model and optical absorption of spinons in cuprate antiferromagnetic chains. *Phys. Rev. B*, Vol. 55, No. 6, pp. R3358 - R3361, 1997.
- [53] E. W. Ong, G. H. Kwei, R. A. Robinson, B. L. Ramakrishna, and R. B. Von Dreele. Long-range antiferromagnetic ordering in  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 42, No. 7, pp. 4255 - 4262, 1990.
- [54] A. Goldoni, U. del Pennino, F. Parmigiani, L. Sangaletti, and A. Revcolevschi. Electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B*, Vol. 50, No. 15, pp. 10435 - 10441, 1994.
- [55] Y. Mizuno, T. Tohyama, S. Maekawa, T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida. Electronic states and magnetic properties of edge-sharing Cu-O chains. *Phys. Rev. B*, Vol. 57, No. 9, pp. 5326 - 5335, 1998.

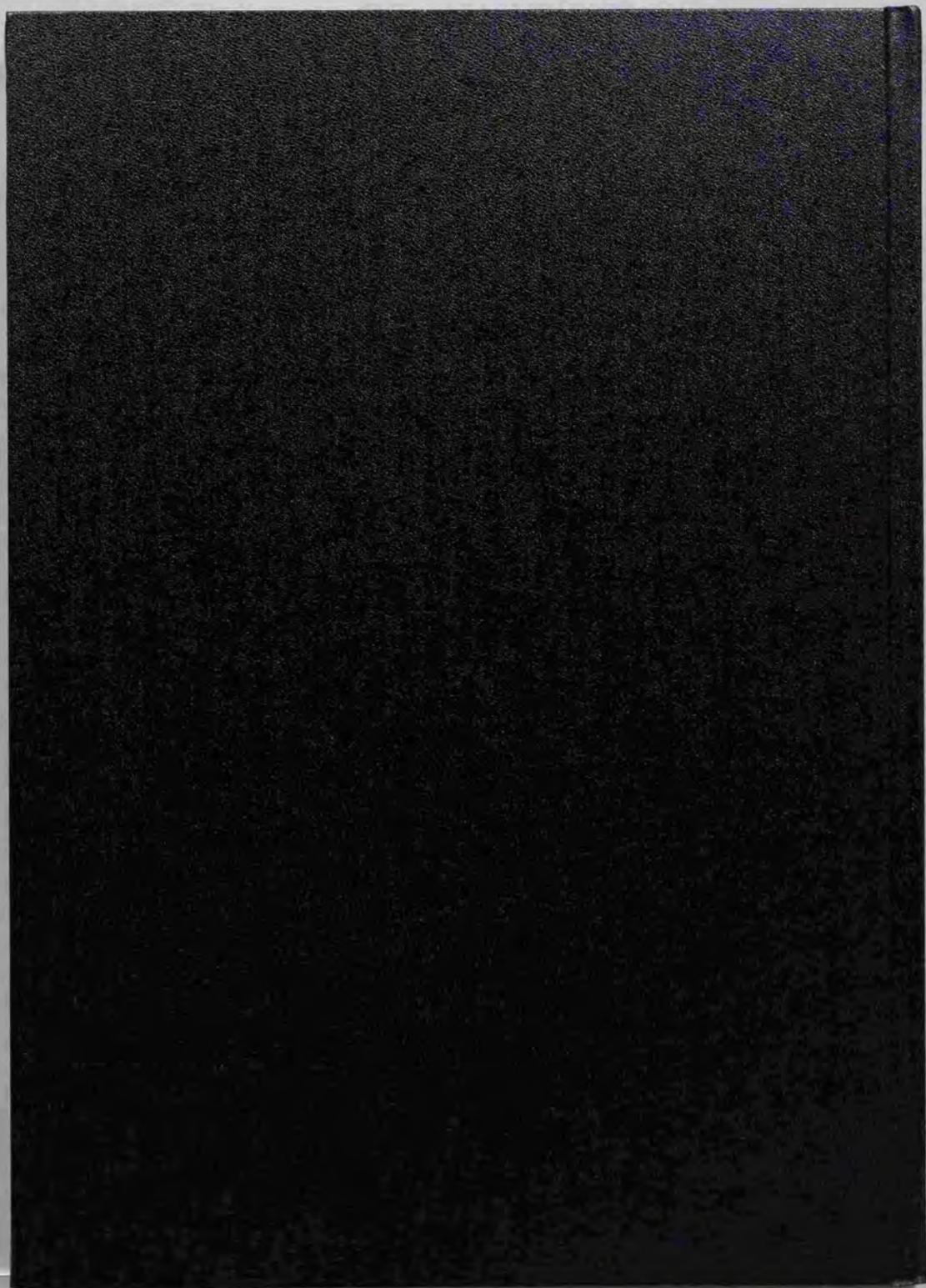
- [56] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida. Optical study of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  system: Evidence for hole-doped  $\text{Cu}_2\text{O}_4$  ladders. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, No. 10, pp. 207–210, 1997.
- [57] C. J. Sevens, D. Smith, C. Chen, J. F. Ryan, B. Podobnik, D. Mihailovic, G. A. Wagner, and J. E. Evetts. Evidence of two-component high-temperature superconductivity in the femtosecond optical response of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, No. 11, pp. 2212–2215, 1997.
- [58] D. H. Reitze, A. M. Weiner, A. Inam, and S. Etemad. Fermi-level dependence of femtosecond response in nonequilibrium high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 46, No. 21, pp. 14309–14312, 1992.
- [59] T. Gong, L. X. Zheng, W. Xiong, W. Kula, Y. Kostoulas, Roman Sobolewski, and P. M. Fouchet. Femtosecond optical response of Y-Ba-Cu-O thin films: The dependence on optical frequency, excitation intensity, and electric current. *Phys. Rev. B*, Vol. 47, No. 21, p. 14495, 1993.
- [60] L. Shi, T. Gong, W. Xiong, X. Weng, Y. Kostoulas, Roman Sobolewski, and P. M. Fouchet. Femtosecond reflectivity of 60 K Y-Ba-Cu-O thin films. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 64, No. 9, pp. 1150–1152, 1994.
- [61] J. M. Chwalek, C. Uher, J. F. Whitaker, G. A. Mourou, J. Agostinelli, and M. Lelental. Femtosecond optical absorption studies of nonequilibrium electronic processes in high  $T_c$  superconductors. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 57, No. 16, pp. 1696–1698, 1990.
- [62] Yongqian Liu, John F. Whitaker, Ctirad Uher, Jian-Liang Peng and Z. Y. Li, and R. L. Greene. Ultrafast nonequilibrium carrier relaxation in single-crystal  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ . *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, No. 7, pp. 979–981, 1993.
- [63] M. Greven, R. J. Birgeneau, Y. Endoh, M. A. Kastner, B. Keimer, M. Matsuda, G. Shirane, and T. R. Thurston. Spin correlations in the 2D Heisenberg antiferromagnet  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ : Neutron scattering, Monte Carlo simulation, and theory. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 72, No. 7, pp. 1096–1099, 1994.

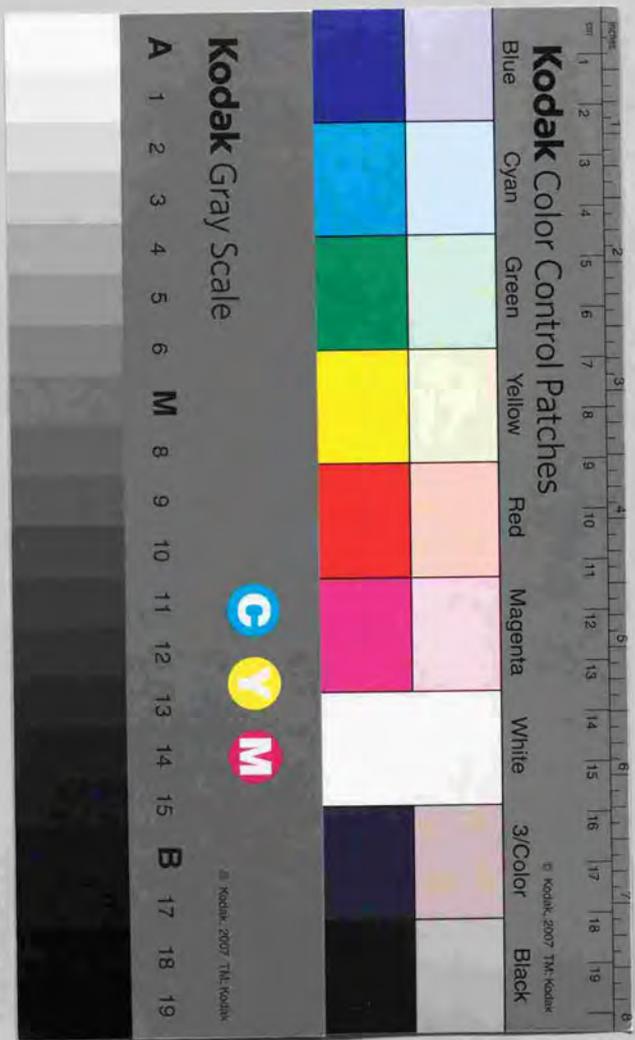
## 謝辞

本研究は、東京大学大学院工学系研究科五神真教授のご指導のもとに行なわれました。ここに深く感謝の意を表します。

審査をお願い致しました、内田慎一先生、岡本博先生、清水明先生、十倉好紀先生、永長直人先生には、多くの貴重なご意見を頂きましたのでここに感謝をいたします。また、石川忠彦氏、和泉真氏、永崎洋先生、川崎雅司先生、田口康二郎氏、本山直樹氏には、良質の試料を提供して頂きましたことを深く感謝致します。

さらに、本研究を進めるにあたりまして、五神研究室の皆様、旧清水研究室の皆様、ERATO 五神プロジェクトの皆様、JRCAT 十倉グループの皆様、東京大学工学部物理工学科の多くの皆様、またその他の多くの方々から多大なるご協力、ご支援をいただきました。新たためて感謝の意を表します。





**Kodak Color Control Patches**

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

**Kodak Gray Scale**

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19



© Kodak, 2007 TM-Kodak