

強相関スピנקロスオーバーコバルト酸化物の光誘起相転移の研究

沖本洋一（東工大院理工）

研究分担者：宮田透、倉島昌史（東工大院理工）

近年、フェムト秒レーザー照射による物質の新しい励起状態の観測とそのダイナミクスの研究が、実験、理論の観点から注目されている。中でも、ペロブスカイト型マンガン酸化物[1]やスピנקロスオーバーFe 錯体[2]などは、光照射によって電子状態変化（光誘起相転移現象）を示すことで知られており、現在盛んに研究が行われているが、その光励起状態のミクロな機構の理解には至っていない。本研究では、研究対象としてペロブスカイト型コバルト酸化物群に注目した。この物質は、 Co^{3+} イオン中の電子状態が外部パラメータ（温度、圧力など）の変化によって容易に相転移を起こすことが特長であり、強い電子相関をもったスピנקロスオーバー物質として、新しい光誘起相転移現象を示すことが期待される。これらの系に対し、フェムト秒レーザー照射後の過渡吸収スペクトルを測定し、次元性や電子相関強度（トランスファー）などの物理パラメータと光誘起電子状態変化の関係を明らかにしていく。本研究により Co ペロブスカイト系のもつ新しい光誘起相転移物質としての性質を提示し、その起源を明らかにしていくことを目標とする。具体的には、以下の試料に注目し研究を遂行していく予定である。

・ $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{CoO}_3$ の光誘起 - 絶縁体金属転移 [3]

$\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{CoO}_3$ は、図 1 に示されるようなペロブスカイト型構造をもつコバルト酸化物であり、 $T_c \sim 90 \text{ K}$ で Co イオンのスピン転移をともなう金属絶縁体相転移を示すことで注目を集めている[4]。我々は、こ

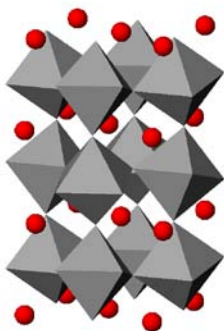
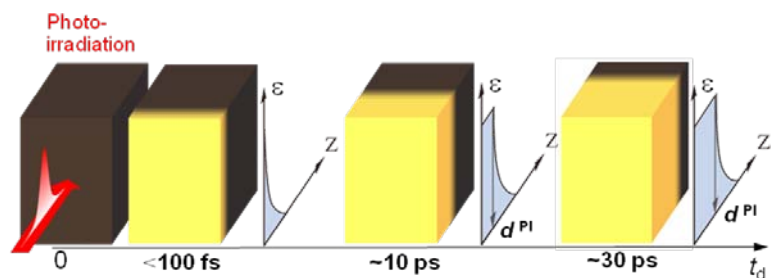


図 1 $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{CoO}_3$ (10 K) の結晶構造 [3]

この試料の低温絶縁体相 (30K) において、再生増幅されたフェムト秒レーザーパルス照射し、その光励起状態と緩和のダイナミクスを調べた。ポンプ光のエネルギーは 1.58 eV、プローブ光のエネルギーは 0.5-2.1 eV の範囲で反射率相対変化の時間プロファイル測定した。その結果、(i) レーザシステムの時間分解能以内 (<120 fs) に金属状態が出現すること、および(ii) その照射で生成した金属ドメインが、図 2 に示されるように試料の奥行き方向に向かって伝播していくこと、が明らかになった。実験と計算の定量的比較から、その伝播速度は、試料の音速にほぼ一致しており (~4.4km/s)、格子振動がこの系の光誘起相転移現象に重要な役割を

果たしていることが分かった。(本研究は、東京工業大学応用セラミクス研究所伊藤研究室との共同研究

図 2 $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{CoO}_3$ の光誘起金属ドメイン (黄色) の伝播の様子。



である。)

・層状ペロブスカイト構造をもつ $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$) の光励起状態

$\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R} = 3$ 価の希土類イオン) もまたスピncrossオーバー転移を示すペロブスカイト型 Co 酸化物の一種である。この系は、希土類・酸素面の酸素が一部欠損しており、 δ の値はおよそ 0.5 で Co イオンは 3 価となっている。図 3 は $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{R}=\text{Gd}$) の結晶構造を示しており、 Co^{3+} イオンの環境として、八面体型とピラミッド型の二種の配位が存在する。室温以下では、八面体中の Co^{3+} イオンは常

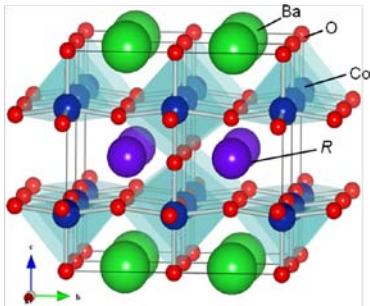


図 3 $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (290K) の結晶構造

に低スピndeスピnを持たないのに対し ($S=0$)、ピラミッド中の Co^{3+} イオンは、 e_g 軌道に一つだけ電子が存在する中間スピn状態を取り $S=1$ のスピnを持つことが知られている。このピラミッドサイト中の電子のスピnがこの系の磁性転移に関与している[5]。

現在我々は、この $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ に対し、室温におけるフェムト秒レーザーパルスを用いたポンププローブ反射分光測定の研究を行っており、光励起にともなう巨大な電子構造変化を観測しつつある。この系の新しい光励起状態と、八面体サイトのスピn状態の変化、および結晶の格子ひずみなどとの関係を明らかにしていく予定である。(本研究は、東北大多元研究所有馬孝尚研究室との共同研究である。)

本研究により、ペロブスカイト型 Co 系の示す新しい光誘起相転移現象の開拓、およびその光誘起 - 高速電子状態変化の定量的理解とその発現の指導原理の解明を行い、新しい材料光物性のパラダイムの建設を目指す。

- [1] For example, Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 011001.
- [2] For example, A. Bousseksou, G. Molnar, J.A. Real and, K. Tanaka, Coordination Chem. Rev. **251** (2007) 1822.
- [3] Y. Okimoto, X. Peng, M. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, Phys. Rev. Lett. **103**, (2009) 027402.
- [4] S. Tsubouchi, T. Kyomen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishi, Phys. Rev. B **66**, (2002) 052418.
- [5] C. Flontera, J. L. García-Muñoz, A. E. Carrillo, M. A. G. Aranda, I. Margiolaki, and A. Caneiro Phys. Rev. B, **74** (2006) 054406.