

光電子分光で見る光誘起相転移

溝川貴司、田久保耕、孫珍永（東京大学大学院新領域創成科学研究科）

強相関物質中の電子は、電子間クーロン相互作用や電子・格子相互作用によって複雑な多電子状態となる場合がある。そこでは、電子間相互作用と電子・格子相互作用がもたらす電子のスピン・電荷・軌道秩序、さらには超伝導などの様々な秩序状態が競合し、これらの微妙なバランス上に形成された状態は、光照射などの外部からの摂動に劇的に応答すると期待される。また、複数の秩序が競合する微妙なバランスの上にある電子状態は、表面・界面での境界条件に強く影響を受けると予想される。光電子分光は固体表面の電子状態を観測できる実験手法であり、複数の秩序状態が競合する強相関物質表面での光励起による電子状態変化を調べることができる。以下に、赤外・可視・紫外領域の光源を X 線光電子分光装置に付設し、光励起下の強相関物質表面を光電子分光測定によって研究した例を紹介する。

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ CsAuCl_3 、 CsAuBr_3 は常温常圧において、格子歪みを伴って Au^+ 、 Au^{3+} が交互に配列する電荷秩序を示し、 $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ および $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ となる。 Au^+ 、 Au^{3+} に電荷不均化することは、Au 4f 内殻光電子スペクトルでは Au^+ 、 Au^{3+} に対応する 2 つのピークに分裂することで確認できる。この状態で 532nm のレーザー光を試料に照射すると、 $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ では Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序は影響を受けないのに対して、 $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ では Au^+ 、 Au^{3+} に対応する 2 つのピークが Au^{2+} に対応する 1 つのピークに変化する (図 1)。この光電子スペクトルの変化は、 CsAuBr_3 結晶の表面近傍において、光照射によって原子価が Au^+ 、 Au^{3+} から Au^{2+} に転移したことを示しており、光誘起原子価転移による電子状態の変化を光電子分光によって観測した初めての実験結果である。光照射後も Au^{2+} の状態が安定であり、永続的な光誘起原子価転移が CsAuBr_3 結晶表面で起きている。光誘起原子価転移に伴って価電子帯の光電子スペクトルも大きく変化しており、原子価転移によってバンド構造が大きく変化することを示唆している [1]。

一方で、 CuIr_2S_4 はスピネル構造を持ち、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが成す 8 面体が稜共有で繋がっている。 CuIr_2S_4 は 226 K 付近で金属絶縁体転移を示すことが知られている。 CuIr_2S_4 の Ir 4f 内殻光電子スペクトルでは、高温側の金属相で $\text{Ir}^{3.5+}$ に相当する成分のみ観測されるが、低温側の絶縁体相では $\text{Ir}^{3+}:\text{Ir}^{4+}=1:1$ の電荷秩序に対応して 2 つの成分が現れる。この電荷秩序状態に 532nm のレーザー光を照射したところ、電気抵抗は大きく減少して光誘起の絶縁体金属転移は起きているが、Ir 4f 内殻光電子スペクトルの形状に変化は見られなかった。この実験結果は、低温での電荷秩序状態は光励起によって金属化されて、おそらく長距離の電荷秩序は消失しているが、 Ir^{3+} と Ir^{4+} の電荷不均化は残っていることを示唆する [2]。この $\text{CuIr}^{3+}\text{Ir}^{4+}\text{S}_4$ では軌道秩序によって Ir^{4+} が 2 量

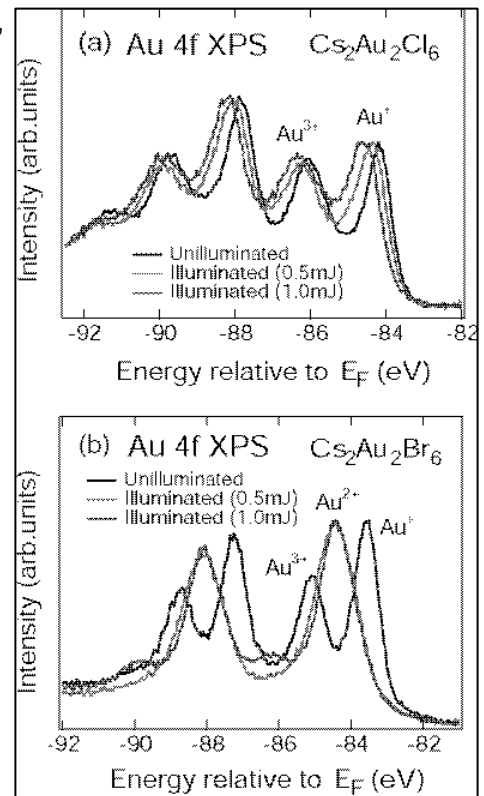


図 1 : (a) $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Cl}_6$ の Au 4f 内殻光電子スペクトル。532nm の光照射によって Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序は影響を受けない。 (b) $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6$ の Au 4f 内殻光電子スペクトル。532nm の光照射によって、 Au^+ 、 Au^{3+} の電荷秩序が融解して、 Au^{2+} に変化する様子が観測されている。

体を形成することによって安定化されているという点で、 $\text{Cs}_2\text{Au}^+\text{Au}^{3+}\text{Br}_6^-$ の電荷秩序状態とは状況が異なる。「2量体を形成するか否かによって、電荷秩序状態の光照射への応答が分かれる」という仮説を検証するためには、さらに系統的な実験を行う必要がある。

光誘起低スピン-高スピン転移には、電子配置の変化に敏感な内殻準位のX線光電子分光の測定が有効である。スピントスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ は120K付近で高スピン(Fe^{2+} , $S=2$)から低スピン(Fe^{2+} , $S=0$)へと転移する。低温相の低スピン状態において30K以下で光を照射すると、低スピン状態から高スピン状態に転移することが知られている。図2(a)に示すように、高スピン状態ではFe2p内殻にサテライト構造が観測される。低スピン状態ではサテライト構造が弱くなると同時に低エネルギー側にエネルギーシフトを示す。30K以下の低スピン状態において、532 nmのレーザー光を照射するとわずかにサテライト領域に強度の増加が見られて、同時にエネルギーシフトも消失することから[図2(b)(c)]、錯体表面で光誘起低スピン-高スピン転移が起きていることが確認できる[3]。レーザー照射による表面の劣化が懸念されるが、レーザー照射後に高温相に戻して測定したスペクトルは、照射前のスペクトルを再現する[図2(d)]。

SrTiO_3 , TiO_2 のようなワイドギャップの半導体にバンドギャップよりも大きなエネルギーを持つ紫外光を照射すると、光キャリアが生じる。この光キャリアによって、間接的に光誘起の電子状態変化が引き起こされる場合がある。特に薄膜試料の界面や表面において、光キャリアによる電子状態変化を光電子分光で観測することは興味深い。

これまでに、355 nmのレーザー照射下での光電子分光によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{SrTiO}_3$ 界面では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ への光キャリア注入の効果を観測し[4]、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ の表面では光キャリアによるバンドベンディングの変化を観測した[5]。フェルミ準位付近の測定など、今後の進展が興味深い。

本研究は、JST-PRESTO「光と制御」領域の支援で行われました。研究統括・花村榮一先生、技術参事・吉谷川貢氏のご指導・ご支援に深く感謝します。貴重な共同研究をいただきました東京大学・小島研究室、宮野研究室、十倉研究室、廣井研究室、東京工業大学・腰原研究室、室蘭工業大学・永田研究室、東北大学・川崎研究室の皆様に感謝いたします。

文献

- [1] J.-Y.Son, T.Mizokawa, J.W.Quilty, K.Takubo, K.Ikeda, N.Kojima, Phys. Rev. B **72**, 235105 (2005).
- [2] K.Takubo, S.Hirata, J.-Y.Son, J.W.Quilty, T.Mizokawa, N.Matsumoto, S.Nagata, Phys. Rev. Lett. **95**, 246401 (2005).
- [3] J.-Y.Son, K.Takubo, D.Asakura, J.W.Quilty, T.Mizokawa, A. Nakamoto, N.Kojima, submitted.
- [4] D.Asakura, J.W.Quilty, K.Takubo, S.Hirata, T.Mizokawa, Y.Muraoka, Z.Hiroi, Phys. Rev. Lett. **93**, 247006 (2004).
- [5] J.W.Quilty, A.Shibata, J.-Y.Son, K.Takubo, T.Mizokawa, H.Toyosaki, T.Fukumura, M.Kawasaki, Phys. Rev. Lett. **96**, 027202 (2006).

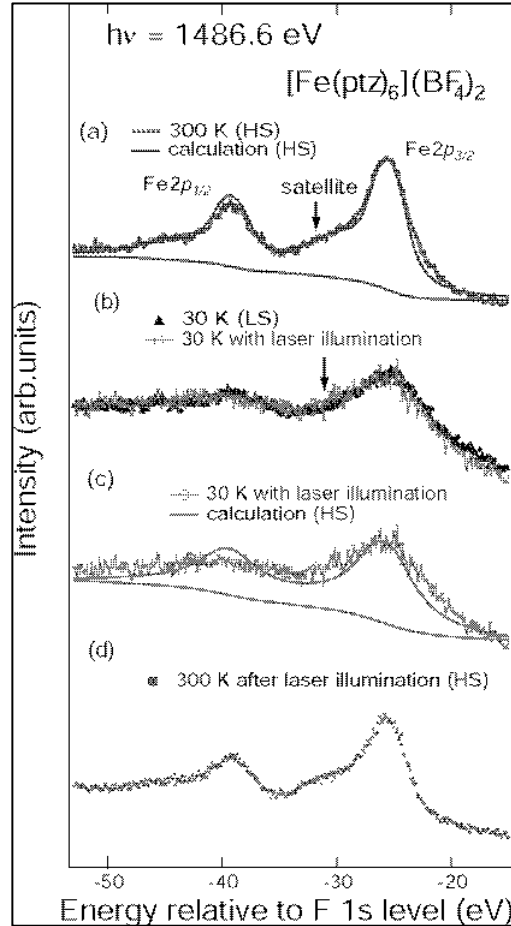


図2 : $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ のFe2p光電子スペクトル。LS:低スピン HS:高スピン