

## 二酸化バナジウムの金属絶縁体転移における光誘起相の起源

### [1] 組織

代表者：福井一俊

(福井大学大学院工学研究科)

対応者：原 和彦

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

沖村邦彦 (東海大学工学部)

北浦 守 (山形大学理学部)

### [2] 研究経過

チタンやバナジウムなどの遷移金属酸化物は、室温に近い温度で金属絶縁体転移を示す物質として知られる。その抵抗率変化の大きさは  $1\Omega\text{cm}$  から  $10^3\Omega\text{cm}$  までの 3 桁におよぶ。マクロな物性が温度や磁場などの外場の変化によって同時多発的に発現・消失する現象は、電子相関効果の強い系、いわゆる強相関電子系に特有であるとして知られている。その機構の解明および制御は基礎物理のみならず応用物理においても重要な課題として位置づけられ、そのフェーズは基礎研究から応用研究へと移行しつつある。

金属絶縁体転移の研究が最も進んでいるのは二酸化バナジウムである。二酸化バナジウムの金属絶縁体転移では、単斜晶 (M 相) から正方晶 (R 相) への構造相転移を伴うことが知られている。M 相は隣接したバナジウムダイマー形成を伴うモット絶縁体であり、R 相は電荷秩序が破れたフェルミ液体金属である。最先端のレーザーを用いた超高速分光の結果からは、その光誘起絶縁体金属転移に要する転移時間は 100 フェムト秒程度と見積もられており、その電子相の転移速度は驚くほど速い。超高速で駆動する光スイッチ、光メモリ素子、光変調素子への応用が期待されており、新たな光検出素子の開発にも転用できる可能性を秘めている。

昨年からは開始した本プロジェクトでは、二酸化バナジウムの光誘起金属絶縁体転移現象に注目して、15-280 K の幅広い温度範囲でポンププローブ分光などを行い、主に金属相が絶縁相に回復する過程を調べてきた。回復に要する時間は 240 K から高温側で

急激に長くなり、280 K では 15 K に比べて 7 倍程度長くなることを見出した。この結果に基づいて、低温と室温で観測される光誘起相が異なる電子相に由来すること、その相変化が構造相転移よりも低い温度起こること、を見出してきた。複数の光誘起相の存在を示唆する結果は新たな発見である。

昨年度のプロジェクトの成果を振り返ると、光誘起相の格子構造および電子構造は不明であること、熱による相転移との違いが不明であること、など十分に調べ尽くされたとは言いがたい。そのため、光励起で何が起きているかという光誘起相転移の根元に迫る明確な解が得られておらず、その解なくして光誘起金属絶縁体転移の光制御の方向付けを十分に検討することはできない。こうした点を明らかにするために、今年度のプロジェクトでは、昨年度のプロジェクトで得られた成果を踏まえて、光励起された M 相  $\text{VO}_2$  で現れる光誘起相において、時間分解分光の手法を駆使して電子構造および格子構造に関する知見を得ることを目的とする。

### [3] 成果

#### (3-1) 研究成果

本年度は、以下に示す研究成果を得た。

(1) 10K 以下の低温では、光誘起反射率変化の励起光パワー依存性において明確なしきい値が存在した。温度上昇して 200K を超えると、しきい値が小さくなり、室温ではしきい値がなく金属絶縁体転位が起こることがわかった。このことは、200K 以下では電子励起によって金属絶縁体転移が起こり、200K 以上では熱によって金属絶縁体転位が起こるようになることを示す。反射率変化の時定数もまた、温度および励起光パワーに対して顕著な変化を示した。10K 以下では、ほぼ励起光パルスの時間波形で定まる時定数で減衰し、その時定数は励起光パワーに対してほぼ一定であった。温度上昇とともに、時定数は励起光パワーに対して大きくなる蛍光を示すとともに、その変化分もまたより大きくなることが分かった。電子励起で生じた金属ドメインは低温では成長できず互いに相互作用しないけれども、高温では熱による助けを得て成長することができるように

ると考えられる。

(2) 導電性が現れる場合、長波長領域での誘電応答に著しい変化が現れると予想される。そこで、355nm のパルス光をポンプ光として照射し、X バンド帯の連続マイクロ波をプローブ光として観測することで、マイクロ波吸収の変化を詳しく調べた。10K 以下では、弱励起の場合に、マイクロ波吸収が 10 マイクロ秒かけて現れて、マイクロ秒かけて減衰することを見出した。ここでは、これを信号 1 と呼ぶ。温度上昇とともに、信号 1 は急激に弱まり、50K までに消失した。この結果は、チタン酸ストロンチウムなど量子常誘電体でも見られており、光励起で生じた分極ドメインの分極の向きが温度上昇とともにバラバラになる様子をとらえたことを示唆しており、誘電率の測定によって検証する必要がある。

パルス光のパワーを上げると、パルス光照射と同時にマイクロ波吸収が生じナノ秒かけて減衰することが新たに観測された。これを信号 2 と呼ぶ。信号 2 はパルス光のパワーを上げると強められ、また温度上昇するにつれて 150K 付近からも強められた。これらの変化は、昨年度のプロジェク研究で見出した赤色光に対する反射率変化とよく一致するので、信号 2 は光誘起金属絶縁体転位に関係すると考えられる。さらに温度を上げていくと、やがて熱による絶縁体金属転移が 340K 付近で起こるが、その前後で信号 2 は特徴的な変化を示した。すなわち、著しく増大した後に急激に減少した。パルス光励起による金属相のドメインの生成は局所的であり、膜全体に広がるほどの変化を引き起こさない。一方、熱による金属相のドメインの生成は膜全体に広がるため、マイクロ波は膜内部に進入することが出来ず、測定に用いたキャビティの Q 値が減少するため、信号 2 は著しく減少したと考えられる。

(3) 光励起では不対電子が作られるため、磁場中ではスピンによるゼーマン分裂が観測される。しかしながら、VO<sub>2</sub>の時間分解電子スピン共鳴を 10K から 400K までの温度範囲で測定した結果、ゼーマン分裂した微細準位間でのマイクロ波吸収は観測されなかった。これは、パルス光励起でバナジウムの 3d 電子は非局在化するためと考えられる。

### (3-2) 波及効果と発展性など

本プロジェクトで見出されたマイクロ波吸収の過渡応答はまったく新たな現象であり、可視域での過渡反射率変化と相補的である。共振器の Q 値によって時間分解能が制限されるため、ナノ秒よりも速い現象を追跡することは難しい。しかし、ポンプ光の波長を変えた場合に起こりうる変化を追跡すれば、

電子緩和に関するより詳しい情報を得ることができると期待される。また、VO<sub>2</sub>スパッタ膜において結晶と同等の光誘起金属絶縁体転位を観測することができた。この現象を応用した光電変換素子を開発できれば、従来の素子よりも高速応答を達成できる。その結果、例えば医療用の飛行時間型陽電子放出断層撮影(Time-of-Flight PET)などで空間分解能を高めることができると期待される。現在、光誘起金属絶縁体転位現象を利用した放射線検出器開発の可能性検討を異分野の研究者とはじめており、このプロジェクトを契機として異分野交流を活性化させることができた。

### [4] 成果資料

学会発表等

(1) 早坂、北浦、大西、沖村、福井、原、  
”二酸化バナジウムスパッタ膜における光誘起電子相転移の過渡光学応答”, 日本物理学会2015年秋季大会 (9/16-19, 関西大学千里山キャンパス).

## 出張報告

氏名： 北浦 守  
所属： 山形大学理学部  
期間： 平成 28 年 1 月 18～20 日  
用務先： 静岡大学電子工学研究所  
用務内容： 薄膜の評価  
主たる対応者： 原 和彦