1D16

スピンクロスオーバーCo 酸化物の新しい光励起状態

（東工大院理工）沖本洋一

Novel photo-excited state in spin crossover cobaltites

(Tokyo Institute of Technology)　Yoichi Okimoto

【序】　近年、物質にフェムト秒レーザ光を照射し、系に内在する新しい電子相を創成するタイプの研究が盛んに行われている。中でも、ペロブスカイト型マンガン酸化物やスピンクロスオーバー鉄錯体などは、光照射によって電荷・スピンの自由度が相転移を起こすことが知られており、光による電子相制御（光誘起相転移）の典型例として注目されている。我々は現在、このような光誘起相転移の新しい研究対象として、ペロブスカイト型コバルト酸化物に注目している。この系は、Co^{3+}イオン中の 6 個の d 電子が結晶場とフント結合の競合により低スピン（t_{2g}^6）、中間スピン（$e_g^1t_{2g}^5$）、高スピン（$e_g^2t_{2g}^4$）といった多彩な磁気状態をとる。また、その異なるスピン状態間を温度や圧力などの外部パラメータの変化により異なるスピン状態間の転移を発生させられること（スピンクロスオーバー転移）で注目を集めている物質群である。本講演では、数あるスピンクロスオーバーＣｏ系の中から $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ を選び、その電子状態を光で制御する我々の試みについて報告する。

【実験】3 次元ペロブスカイト型構造をもつ $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ は、T_c～90 K で Co^{3+}のスピン転移（低スピン⇔中間スピン）をともなう金属絶縁体相転移を発現することで知られている[1]。この系の低スピン状態（30K）においてフェムト秒レーザパルス（λ=800 nm）を照射し、その光励起後の反射率の相対変化を 0.5 eV-2.0 eV の範囲でポンプ・プローブ反射分光法を用いて調べた。励起光は、再生増幅されたモードロック Ti サファイアレーザの基本波（λ=800 nm）を用い、反射率変化を見るプローブ光は optical parametric amplifier (OPA)を用いて 800 nm の光パルスを変換することにより得た。実験に用いた試料は東工大応用セラミクス研究所の伊藤満グループより提供された。

【結果と考察】図 1(a)に、$Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の 0.5 eV-2.0 eV の波長領域における光照射後の反射率の相対変化 ($\Delta R/R$) の時間プロファイルを示す[2]。光励起後すぐに（～0ps で）、$\Delta R/R$ はすべての波長で瞬間的に増大しているが、これは光誘起金属相の生成を反映したものである[2]。注目すべきは、その後の$\Delta R/R$ の時間変化の様子が、プローブ波長に大きく依存している点である。0.5 eV では、光励起後増大した反射率はそのあとゆっくり増大していくが、プローブ光の格子エネルギーが増大していくにつれて、

$\Delta R/R$ の大きさは徐々に減少し、かつブロードなピーク構造が出現し、左側に向かって動いていくことがわかった。また、$\Delta R/R$ の時間変化はおよそ 30ps で変化が飽和してしまうことも明らかになった。これらのピコ秒スケールにおける反射率変化ダイナミクスは、始め試料表面のみで創られた光誘起金属ドメインが、図２に描かれているように、試料の奥行き方向に成長していくというモデルで理解できる。図１(b)は、そのドメインが奥行方向に伝播した距離 d^{PI} と電磁気学解析から計算した$\Delta R/R$ の値の関係である。また、成長したドメインは d^{fin}=130 nm まで進むと止まると仮定している。この計算結果は、d^{PI} が時間とともに増大していると見れば、$\Delta R/R$ の時間プロファイルの形状、変化量および波長依存性を半定量的に良く説明しており、図２で示されたようなドメイン伝播モデルが妥当であることを示している。

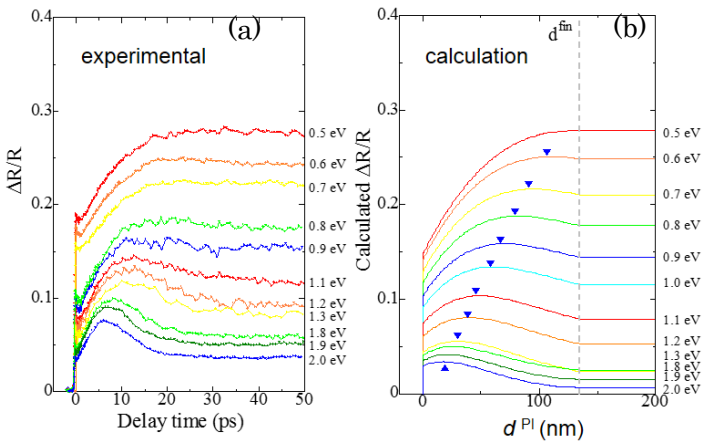

図１　800 nm のレーザ光照射後の $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ の反射率の相対変化の時間プロファイル(a)と数値シミュレーションの結果(b).

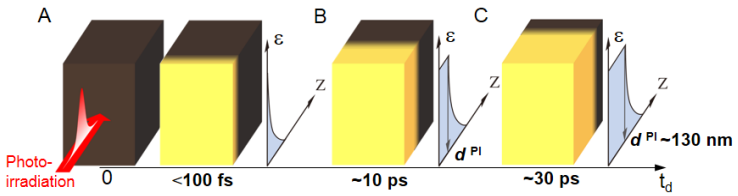

図２　光励起後の $Pr_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ 表面における光誘起金属相の生成と奥行方向への伝播の様子。

更に、反射率変化の時間プロファイルは励起光の強度にも大きく依存する。同様の解析から、そのドメイン成長の速度が励起光の強度増大にともない増大していくことも分かっており[3]、当日はその加速現象についても言及しつつ、$Pr_{1/2}Ca_{1/2}CoO_3$ で見られる光誘起相転移の詳細について議論する。

本研究は、深谷亮、石川忠彦、恩田健、腰原伸也　(以上、東工大院理工)、伊藤満　(東工大応セラ研)の各氏との共同研究である。

【参考文献】

[1] S. Tsubouchi, T. Kyômen, M. Itoh, P. Ganguly, M. Oguni, Y. Shimojo, Y. Morii, and Y. Ishii, Phys. Rev. B **66,** 052418 (2002).

[2] Y. Okimoto, *et al*., Phys. Rev. Lett. **103**, 027402 (2009).

[3] Y. Okimoto *et al.*, Phys, Rev. B **83**, 161101(R) (2011).