

光誘起による磁性相転移発現のための物質系の創出

Generation of Novel Material Systems for the Photo-induced Magnetic Phase-transition

研究代表者 東京工業大学・理工学研究科・物性物理学専攻 助教授 腰原伸也
Associate Prof. Department of Applied Physics, Tokyo Institute of Technology

Abstract

It is an attractive target for materials science to find a system which shows the phase transition triggered by light irradiation. In this study, we have focused on the search for the photo-magnetic phase transition. As a result, we found for the first time a ferromagnetic order induced by photo-generated carriers in a novel III-V-based magnetic semiconductor heterostructure (In,Mn)As /GaSb grown by molecular beam epitaxy. We have also studied the dynamical behavior of the photo-magnetic transition, and we found a clear threshold-like behavior in $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3] \text{Cl}_2\text{EtOH}$ for the first time. The obtained results are stimulative not only for applications but also for basic research such as non-equilibrium statistics.

1: 研究目的

小型で高性能な磁気メモリーや磁気抵抗素子（磁気ヘッド）、フェラデーアイソレーターのための新磁性材料開発の流れの中で、最近新奇な磁性や磁氣的転移が発現する各種有機・無機化合物結晶が次々と発見されている。スピン・パイエルズ転移、スピン・クロスオーバー転移、巨大磁気抵抗効果などがその例である。これらの新奇な現象の発生には、強い電子相関や電子-格子相互作用が、主たる役割を果たしている。またこのような物質系では、結晶内の自由電荷（電子、正孔）濃度が重要な要件であることが明らかになりつつある。従って、もしこれらの電荷を光励起によって結晶中に導入すれば、光励起下での非平衡状態において磁気物性が大きく変化し、特定の条件下では過渡的磁気相転移が発生する可能性が考えられる。しかし、そのような実験的試みは従来全く行なわれていなかった。このような発想に基づく研究の意義は、非平衡状態の物理学という基礎的側面のみならず、光多重機能性物質の開発、という応用的側面からも極めて重要なものである。この様な観点から本研究では、光による電荷注入によって磁性転移、特に光誘起強磁性、スピンクロスオーバー転移を現実の物質系で発現させることを中心課題とした。上記の目的に適した具体的物質系としては、最近開発されキャリア誘起強磁性の発現が期待されているIII-V族希薄磁性半導体と、光スピンメモリー材料として期待が高まっているスピンクロスオーバー転移を起こすFeアミン錯体を選択し、集中的研究を行った。特に光誘起の帯磁率変化ならびに磁気伝導現象の測定と、磁氣的相転移に伴う各種分光スペクトルの変化の検出のための装置系に関しては、一般には存在しない全く新しいものであるために、装置の開発・作製自体も行った。

2: 研究の経過

研究の展開経過を、試料準備、装置作製に分けて報告する。

(a) 試料作製

[1] スピンクロスオーバー転移の発現が期待される、有機アミン系鉄錯体結晶は、酸素や空気中の水分によって容易に劣化するという欠点を持っている。このため無酸素、無水状態で試料を作製し、かつ光学測定用クライオスタットに取り付けるための実験系を完成させた。[2] 東工大像情報研のグループと共同で、III-V族半導体にMnを入れた新規磁性半導体薄膜に対する光励起効果の測定を試みるために、薄膜試料の作製並びに基板の剥離等の準備作業を行った。[3] 新しい磁性体探索の試みとして、高速の光誘起電荷移動を起こすことが期待されるテトラアルバルソクロニル(TTF-CA)結晶を作製した。

(b)測定装置

[1]温度可変型クライオスタットと組み合わせた分光系を用いて、有機アミン系鉄錯体結晶の温度誘起磁気相転移に伴う光学スペクトルの測定を行なった。その結果、 $d-d$ 遷移に基づく可視部の吸収、言い換えれば屈折率に大きな変化が現われることが確認され、相転移の敏感なプローブとして使用できる事が明かとなった。また波長可変ナノ秒パルスレーザーを光源とするナノ秒時間分解分光測定装置、並びにフェムト秒パルスレーザーを光源とする超高速時間分解分光システムを作製した。そして実際に有機アミン系鉄錯体結晶や光磁性物質のひな型と考えられる各種電荷移動錯体結晶を用いた実験を開始し、光励起に対して大きな応答を示す物質群を探索した。[2]光磁性測定装置並びに光磁気抵抗・ホール効果測定装置を物性研グループと共同で作製した。前者は市販のSQUID帯磁率測定装置に光ファイバーを導入し、ダイオードレーザー等各種光源と結合させた独自のものである。また後者は、超伝導磁石にライトパイプで各種光源を結合させたもので、15Tという高磁場まで光磁気伝導測定が可能な点を特徴としている。これらの装置を用いて、III-V族半導体にMnを入れた新規磁性半導体薄膜においては、光励起による磁性-伝導複合転移の発生の確認を、有機アミン系鉄錯体結晶に関しては相分離並びに光誘起相転移のダイナミクスに関する実験を行った。

3：研究成果

前節で述べた試料、装置を用いて以下のような成果を得ることが出来た。

[1]光誘起スピントロニクスオーバー転移のダイナミクス

有機配位子が遷移金属の周りに配位した錯体結晶では、遷移金属のd電子のスピンの配置が変化するとスピントロニクスオーバー転移が発生する。我々が典型例として選択した $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3] \text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$

結晶では、配位子場が弱く Fe^{2+} イオンが $S=2$ の高スピン配置をとる高温相と、強い配位子場のために $S=0$ の低スピン配置をとる低温相との間で一次相転移が発生する。またこのスピン配置の変化に伴い光吸収が変化したり(クロム)、さらには光励起によって高スピン状態と低スピン状態を変化させる。このスピントロニクスオーバー転移は、スピン配置と配位子場の間の微妙なエネルギーバランス、言い換えればスピン-格子相互作用によって生ずる協力現象と考えられる。このような相転移は、柔らかい配位子場を特徴とする有機錯体以外では実現が困難なものである。それでは本当にこのスピントロニクスオーバー転移、とりわけ光励起による変化は、期待通りに協力現象としての特性を発揮してくれるのだろうか？この点に関する集中的な研究の結果、ある程度の濃度の光励起状態が生ずると急激に結晶全体が転移し始める、という明瞭な域値特性を、我々は初めて見いだした。また、その相転移の過程で、一様に光励起しているにもかかわらず、結晶内が高スピン状態と低スピン状態に分かれてしまう、という動的相分離現象(フェイズセパレーション)も見いだした。これらの特徴は、期待通り、光励起状態の緩和過程にスピン-格子相互作用によって生ずる協力現象が密接に関与していることを示している。

[2]III-V族希薄磁性半導体(In,Mn)Asにおける光誘起強磁性

我々は、分子線エピタキシー法によって作製された $(\text{In}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})\text{As}$ を用いて光誘起強磁性発現の試みを行った。5Kにおける、光励起前と後で観測された磁化過程を、磁化の直接測定とホール抵抗の測定という2つの手法を用いて行なった結果を図1(SQUIDによる測定)と図2(ホール抵抗の測定)に示す。図1の白丸と図2の破線が、光励起前の磁化過程であるが、いずれの測定法においてもヒステリシスは観測されなかった。これに対して、励起後には試料の磁化過程にはSQUIDによる測定、ホール抵抗による測定いずれにおいてもヒステリシスが観測された。光励起前の試料は5Kにおいて常磁性状態であることが分かっており、このヒステリシスの出現は磁壁の運動の変化によるものではないと結論出来る。したがって図1、2に示した結果は光励起によって永続的に注入された光荷電担体によって試料が強磁性状態に変化したことを示している。このようにして我々は、光誘起強磁性の確認に初めて成功した。

[3]電荷移動錯体TTF-CAにおける超高速電荷移動ダイナミクス

一次元電荷移動錯体において、光励起によって結晶が中性からイオン性に変化した場合に、も

スピントロニクス的機構による格子変形を伴えばイオン性状態は大きな誘電率を示すこととなる。一方そのような格子変形が発生しなければ、今度は大きなスピン帯磁率、場合によっては反強磁性秩序を示すことが期待される。このような新しい誘電-磁性複合物性系の開発に当たっての基礎的知見を得るために、中性とイオン性との間の相転移を示すTTF-CA結晶を用いて、フェムト秒パルスレーザー励起による電荷移動ダイナミクスを調べた。その結果、光励起によって、結晶が中性とイオン性の間を1ナノ秒以下で可逆に相変化出来ることを初めて発見した。

4：今後の課題と発展

本研究で我々は、光励起状態を経由しての磁氣的、電子的新秩序状態の創製（光誘起複合物性、光誘起相転移）が実際に可能であることを初めて明らかにした。このような光科学の新しい方向性の研究を試みるにあたって、磁性半導体や有機錯体は、絶好の舞台となっていることも示すことができた。今後、新たな電子的新秩序状態として、光誘電応答、協力的電荷移動などの登場が期待される。また応用面でも、光で制御が可能な磁気光学素子や磁気伝導素子、新しい光磁気メモリーの可能性が開けてきたと言えよう。

しかしながら前節で議論した結果は、薔薇色の夢だけでなく、多くの問題点も示唆している。例えば、光磁性転移の特徴として顕著な域値特性が現われるが、これは同時により室温に近い高温で転移を引き起こすために必要な条件を示唆している。その条件とは、室温付近では光励起状態の緩和速度が速いために、より高密度光励起が必要であろう、という点である。レーザーの総エネルギーを減らして熱効果を防ぎつつ、より高密度な励起を達成するためには、超短パルスレーザー技術を駆使することが今後不可欠となろう。また、相分離、相共存の問題も重要である。これは光メモリーの安定性、信頼性、メモリー最小領域の大きさということとも密接に関連している。既存技術の駆使によって1Tbit/inch²（1bit当り50-20nm四方程度の大きさ）程度の光メモリーは実現が可能と考えられている。従ってこの密度を凌駕することが分子光メモリーには求められている。1bit当り10nmを切るような大きさであると、もうマクロスコピックな平均値は使えずに、微小領域の相分離や揺らぎが大きな問題となると予測される。この問題の研究・解決には、低濃度の不純物、混晶の問題が鍵となると考えられる。というのは前記のスピントロニクスオーバー錯体に0.5%程度の磁性不純物を混入するだけで、相転移ダイナミクスが敏感に変化するからである。このような問題の解決には、相転移理論、複雑系物理学といった従来とは違った枠組みでの研究が重要と考えている。

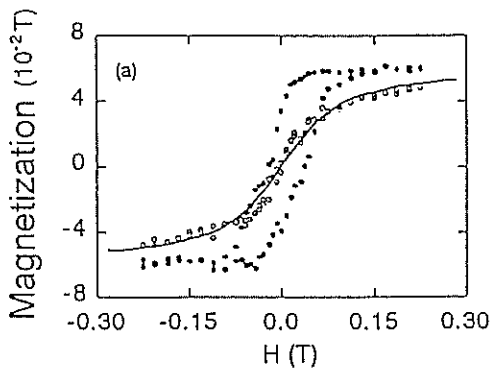


図1：光励起前後の磁化過程（SQUIDによる測定）白丸は光励起前、黒丸は励起後のものである。

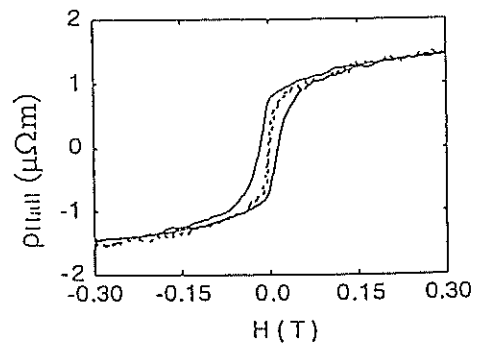


図2：光励起前後の磁化過程（ホール抵抗の測定）破線が光励起前、実線が励起後のものである。

論文リスト

- "Light-Induced Ferromagnetism in III-V-Based Diluted Magnetic Semiconductor Heterostructures", H.Munekata, T.Abe, S.Koshihara, A.Oiwa, H.Hirasawa, S.Katsumoto, Y.Iye, C.Urano and H.Takagi, *J.Appl.Phys.* 81 (1997) 4862.
- "Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb", S.Koshihara, A.Oiwa, M.Hirasawa, S.Katsumoto, Y.Iye, C.Urano, H.Takagi and H.Munekata, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4617.
- 「III-V族希薄磁性半導体(In,Mn)Asの光キャリア誘起強磁性」
腰原伸也、大岩颯、*日本応用磁気学会誌*21 (1997) 1121.
- 「光で作る磁石」 腰原伸也 *パリティ* 13 (1998) 38.
- "PhotocARRIER induced ferromagnetic order in III-V based magnetic semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb", S.Koshihara, A.Oiwa, M.Hirasawa, S.Katsumoto, Y.Iye, C.Urano, H.Takagi and H.Munekata, *Physica B* in press.
- "Ultrafast dynamics of the reversibly photoinduced neutral-ionic transition in tetrathiafulvalene-chloranil single crystals", K.Akimoto, Y.Takahashi, S.Koshihara, Y.Tokura and T.Koda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
- "Dynamical aspects of the photoinduced spin-crossover transition in [Fe(2-pic)₃]Cl₂EtOH", A.Mino, Y.Ogawa and S.Koshihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* in press.
- "Dynamical aspects and of the photo-induced phase separation in spin-crossover complexes", Y.Ogawa, A.Mino, S.Koshihara, C.Urano and H.Takagi, *Synth.Metals*, in press.
- "Ultrafast dynamics of reversibly photoinduced neutral-ionic transition in quasi-one-dimensional organic crystal tetrathiafulvalene-chloranil", Y.Takahashi, S.Koshihara, F.Minami, Y.Tokura and T.Koda, *Synth.Metals*, in press.
- 「III-V族希薄磁性半導体 (In,Mn)Asの光キャリア誘起強磁性」
大岩颯、腰原伸也 *固体物理* 印刷中