

2004年度修士論文

Pump-probe法による  
擬二次元層状Mn酸化物の  
緩和ダイナミクス

理工学研究科 物理学専攻  
博士前期課程  
物質科学研究室  
B0376003 久保 圭展

# 目次

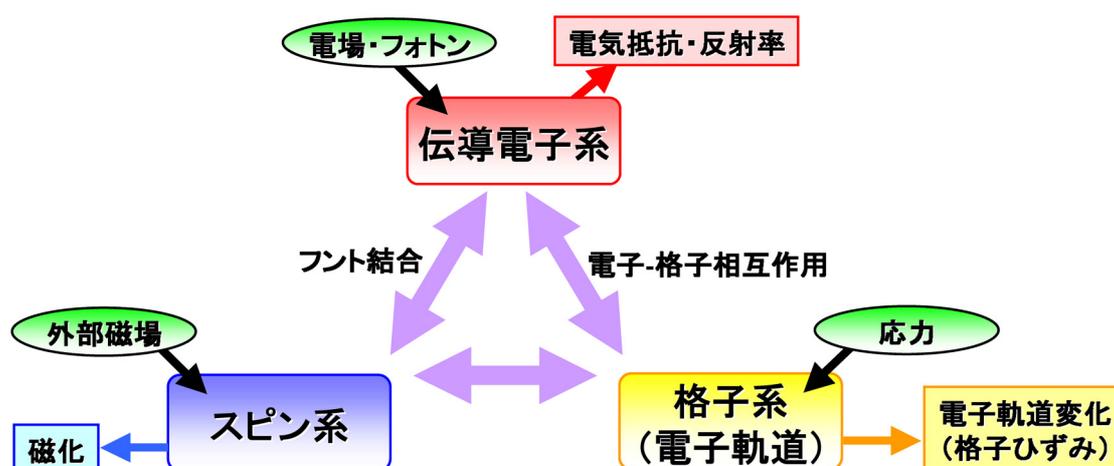
<b>第1章</b>	<b>はじめに</b>	<b>4</b>
1.1	研究の背景	4
1.2	本論文の構成	6
<b>第2章</b>	<b>Mn 酸化物の基礎物性</b>	<b>7</b>
2.1	化学組成変化による物性制御	7
2.1.1	結晶構造	7
2.1.2	バンド幅制御	9
2.1.3	フィリング制御	11
2.1.4	次元性制御	12
2.2	電子系の相互作用	13
2.2.1	Mn3d 軌道の電子状態	13
2.2.2	二重交換相互作用	15
2.2.3	超交換相互作用	16
2.3	物性制御の例	18
2.3.1	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> 結晶における物性制御	18
2.3.2	巨大磁気抵抗効果 (CMR)	20
<b>第3章</b>	<b>擬二次元ペロブスカイト型 Mn 酸化物の物性</b>	<b>21</b>
3.1	擬二次元層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物 La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の磁気構造	21
3.2	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> のホールドーブに伴う格子歪み	23
3.3	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の磁化率と電気抵抗率の温度依存性	25
3.4	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> における光学スペクトル	27
3.4.1	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の反射スペクトル温度依存性	27
3.4.2	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> の光学伝導度スペクトル温度依存性	28
3.5	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> $x = 0.36, 0.38$ におけるスピングラスの存在	31
3.5.1	スピングラスとは	31
3.5.2	La <sub>2-2x</sub> Sr <sub>1+2x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> $x = 0.36, 0.38$ におけるスピングラス	32
<b>第4章</b>	<b>実験方法</b>	<b>34</b>
4.1	試料作製	34
4.2	結晶構造評価	36
4.2.1	粉末 X 線 Rietveld 構造解析	36
4.2.2	Laue 法による結晶面の決定	38

4.3	電気抵抗率の測定 . . . . .	39
4.4	磁化測定 . . . . .	40
4.5	Pump-probe 法による反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 . . . . .	41
4.5.1	光学測定用試料の準備 . . . . .	41
4.5.2	Pump-probe 法 . . . . .	42
4.5.3	過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定系 . . . . .	43
4.6	反射率 $R$ 測定 . . . . .	47
4.6.1	パルスレーザーを光源とした反射率 $R$ 測定 . . . . .	47
4.6.2	ハロゲンランプ (CW) を光源とした反射率 $R$ 測定 . . . . .	48
<b>第 5 章</b>	<b>実験結果と考察</b> . . . . .	<b>49</b>
5.1	電気抵抗率測定及び磁化測定 . . . . .	49
5.2	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36, 0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 (DelayTime1250ps) . . . . .	51
5.2.1	実験結果 . . . . .	51
5.2.2	Fit 結果 . . . . .	55
5.2.3	本節のまとめ . . . . .	64
5.3	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 (DelayTime2500ps) . . . . .	65
5.3.1	実験結果 . . . . .	65
5.3.2	Fit 結果 . . . . .	70
5.3.3	本節のまとめ . . . . .	74
<b>第 6 章</b>	<b>低温で減衰振動する反射率 <math>R</math> の超長時間変化</b> . . . . .	<b>75</b>
6.1	反射率 $R$ の超長時間変化の発見 . . . . .	75
6.2	反射率 $R$ の超長時間変化の様々な温度における時間依存性 . . . . .	76
6.3	様々な試料における反射光強度の長時間測定 . . . . .	78
6.4	反射率 $R$ の長時間変化と超高速過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ との関係 . . . . .	79
6.4.1	温度を 10K に固定した場合の、反射率 $R$ の長時間変化と超高速過 渡的反射率変化 $\Delta R/R$ との関係 . . . . .	79
6.4.2	反射率 $R$ の温度依存性と超高速過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ の温度依 存性との関係 . . . . .	81
6.5	本章まとめ . . . . .	83
<b>第 7 章</b>	<b>まとめと今後の課題</b> . . . . .	<b>84</b>
7.1	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36, 0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 ま とめ . . . . .	84
7.2	$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36, 0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 今 後の課題 . . . . .	85
7.3	低温における反射率 $R$ の超長時間変化の測定 まとめ . . . . .	86
7.4	反射率 $R$ の超長時間変化の測定 今後の課題 . . . . .	87

	3
参考文献	88
謝辞	91

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究の背景



強電子相関物質は「電荷」、「スピン」、「格子（軌道）」の自由度を持ち、これらが強い相関で複雑に絡み合い秩序相を形成する。強磁性金属相を引き起こす二重交換相互作用と反強磁性絶縁体相を導く電荷軌道整列が競合する臨界状態では、磁場・電場・圧力・光といった外部からのわずかな刺激によって電氣的・磁氣的・光学的物性の劇的かつ高速な応答が得られる。すなわち、強電子相関物質のこれらの物性は、ハードディスクの読み取りヘッドや磁気メモリ（MRAM）用の素子、光スイッチング素子などの将来の電子技術における新材料として大きな可能性を秘めている。

強電子相関物質であるペロブスカイト型 Mn 酸化物の研究は古くから行なわれているが、近年の巨大磁気抵抗（CMR）効果 [1,2] の発見を契機として更なる注目を集め、幅広く研究が行なわれている。近年の研究から、CMR の起源は、よく知られている二重交換強磁性相互作用だけではなく、電荷軌道整列反強磁性相互作用や電子-格子相互作用（Jahn-Teller 歪み）などとの競合が欠かせないものであると指摘されている。最近の X 線散漫散乱や中性子線非弾性散乱による研究によって、上記の相互作用の競合によって起こされる、電子軌道および格子（局所的 Jahn-Teller 歪み）の短距離秩序が CMR の付加的メカニズムの一つであることが示されている [3,4]。

またマンガン酸化物はその組成比を変化させることで容易に次元性を制御できる（Ruddlesden-Popper series）ことが知られている。MnO<sub>6</sub> 八面体が 2 層重なる構造を持つ擬二次元層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物は、バンド幅が狭められた影響で相互作用の競合状態が三次元系に比べて強く現れており、また強磁性相転移温度直上の常磁性相において巨大な

CMR 効果を示すことが知られている [2]。

このように、これらの系において電荷、電子軌道（格子）、スピンの自由度の結合が重要な役割を担っていることが知られている。フェムト秒パルスレーザーを用いた超高速光学測定はこのような各自由度間の結合の様子を時間という視点から追求する上で有効な手段である。現在までにペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性相において、電子状態と磁性状態の超高速光制御 [5, 6] を目的として、あるいは光励起緩和過程の解明を目的として、この手法を用いた光誘起ダイナミクスの研究がいくつか行なわれている [7-10]。それらの研究のほとんどが強磁性状態や電荷軌道整列状態のような長距離秩序状態に関するものであり、短距離秩序状態に関するものはほとんどない。

それゆえ短距離秩序を端的に表す擬二次元系において、超高速光学測定を用いて長距離秩序相（強磁性相）だけでなく短距離秩序相（常磁性相）にまでわたる広い温度範囲を調べることにより、相互作用の競合状態や電荷、電子軌道（格子）の短距離秩序についての情報を得ることを期待し以下に記す実験を行った。

本研究は、電子、スピン、格子の自由度の結合についての時間的な情報を得るという新しい視点から研究することを目的として、擬二次元層状ペロブスカイト構造  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.36, 0.38$ ) において強磁性相 81K から常磁性相 200K にわたる広い温度領域で、フェムト秒レーザーパルスを用いた Pump-Probe 法による過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定を行った。

さらに、上記の測定試料である  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.38$ ) の強磁性転移温度  $T_C$  以下の低温領域において（特にスピングラス相転移温度  $T_g=30\text{K}$  以下において）、反射率  $R$  が超長時間のスケールで時間変化するという不思議な現象が観測された。この不思議な現象の解明のため様々な実験を行った。

## 1.2 本論文の構成

- (2章) 本論文における研究対象であるペロブスカイト型 Mn 酸化物の物性について説明する。
- (3章) 実験に用いた試料、擬2次元層状ペロブスカイト型構造を持つ Mn 酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶の物性について説明する。
- (4章) 実験に用いた試料の作製・評価方法から電気抵抗、磁化、Pump-probe 法による過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の測定方法について述べる。
- (5章) 過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の測定結果について述べる。
- (6章) 過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の測定試料である  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.38$ ) の強磁性転移温度以下の低温領域において反射率  $R$  が時間変化するという不思議な現象が観測された。これについて現在までに解明したことを述べる。
- (7章) 今回の研究を通してのまとめと今後の課題を述べる。

## 第2章 Mn酸化物の基礎物性

### 2.1 化学組成変化による物性制御

#### 2.1.1 結晶構造

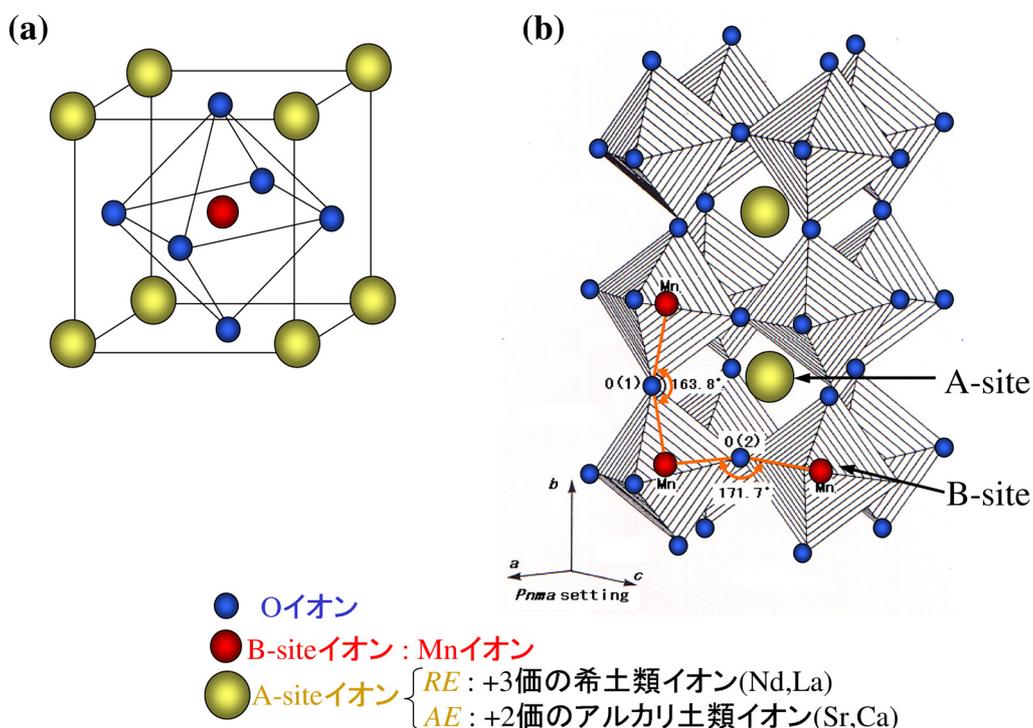


図 2.1: (a) 単純ペロブスカイト型構造。 (b) 歪みを持ったペロブスカイト型構造。

図 2.1 にペロブスカイト型 Mn 酸化物 ( $RE, AE$ ) $MnO_3$  の結晶構造を示す。ここで  $RE$  は Nd、La などの+3 価の希土類イオン、 $AE$  は Sr、Ca などの+2 価のアルカリ土類イオンを表す。Mn は結晶中では  $RE$  と  $AE$  の固溶比率によって、平均価数が+3 価から+4 価の間として存在している。 $(RE, AE)$  サイトを A サイト、Mn サイトを B サイトと呼ぶ。図 2.1(a) は理想的なペロブスカイト型構造で、立方体の頂点に A サイトイオン、中心に Mn イオン、面の中心に酸素イオンが配置された構造である。Mn イオンを中心として 6 個の  $O^{2-}$  イオンが正八面体  $MnO_6$  を形成し、それらが頂点を共有して繋がり、3 次元的ネットワークを作り出している (図 2.1(b))。

A サイトイオンは  $MnO_6$  八面体間の隙間を埋めるように存在している。ペロブスカイト型構造は化学的な固溶に対して堅牢で、結晶構造を壊すことなく A サイトイオンをイオン

半径の異なる元素で置換することができ、A サイトイオンの大きさは結晶歪み (Mn-O-Mn の結合角  $\alpha$ ) を決める要因となっている。結晶歪みを表す指標である許容因子  $\Gamma$  は

$$\Gamma = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_{Mn} + r_O)} \quad (2.1)$$

で表される。ここで  $r_A, r_{Mn}, r_O$  は A サイト, Mn サイト, 酸素の (平均) イオン半径である。 $\Gamma = 1$  に対応するのが結晶歪みのない  $\alpha = 180^\circ$  の理想的な立方晶ペロブスカイト構造である。A サイトの平均イオン半径が小さくなるほど結晶歪みは大きく (Mn-O-Mn の結合角は  $180^\circ$  より小さく) なり  $\Gamma$  は小さくなり、立方晶  $Pm3m$  から対称性が落ちて斜方晶  $Pbnm$  となることが多い。 $\Gamma$  が  $0.8 \sim 1.0$  の範囲にあれば、正方晶からわずかに歪んだ斜方晶 (図 2.2(a)) や菱面体晶  $R\bar{3}c$  (図 2.2(b)) をとり、歪んでもペロブスカイト型構造を保つことができる。

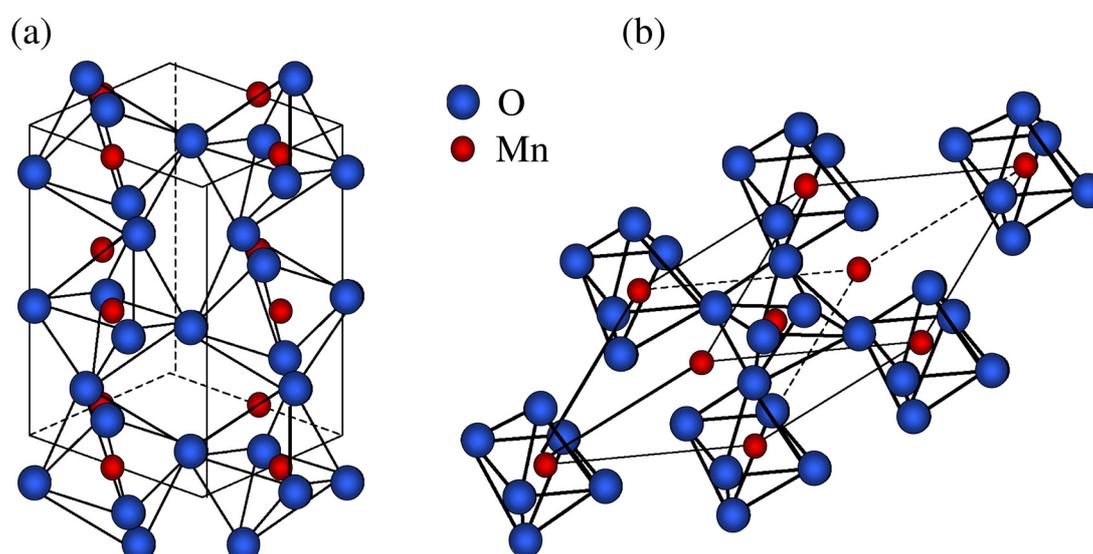


図 2.2: 結晶の歪み。(a) 斜方晶 (O 相)、(b) 菱面体晶 (R 相)。

## 2.1.2 バンド幅制御

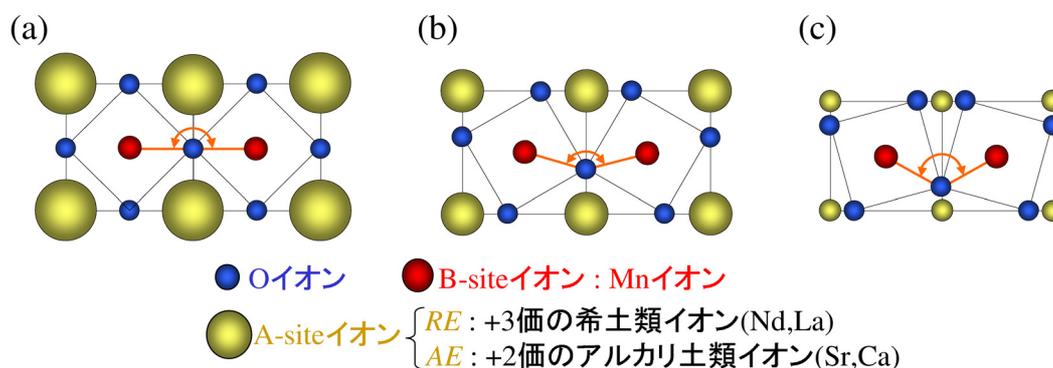


図 2.3: ペロブスカイトの ( $RE$ ,  $AE$ ) サイトがイオン半径が小さくなると ((a)→(c))  $MnO_6$  八面体が曲がって繋がり  $Mn-O-Mn$  のボンド角が  $180^\circ$  からずれて小さくなる。その結果  $Mn$  の  $3d e_g$  軌道と  $O$  の  $2p \sigma$  軌道の混成が小さくなり、実効的に  $d$  電子のトランスファー積分  $t$  が小さくなる。[11]

前節で説明したように、伝導を担う  $Mn-O-Mn$  のネットワークを直接的には壊すことなく結晶歪みをコントロールすることによって伝導電子バンド幅を制御することができる。伝導電子バンド幅は飛び移り積分  $t$  に比例し、 $t$  は  $\cos^2(\alpha)$  に比例する。 $\alpha$  は  $Mn-O-Mn$  結合角で、A サイトの平均イオン半径に依存することから、A サイトイオンをイオン半径の異なるイオンで置換することはバンド幅を制御することに対応する。つまり A サイトの平均イオン半径が小さくなると格子歪みが大きく ( $\alpha$  が  $180^\circ$  からずれ、小さく) なり、バンド幅が狭くなる。

$RE$  の価数を変えずにイオン半径を変えるだけでバンド幅制御による Mott 転移 ( $t$  を大きくすることで、ある臨界的な  $t_c$  で、各原子サイトに貼りつけられていた電子が、波動性を回復して、結晶全体に広がり、反強磁性秩序が壊れるだけでなく、金属化する。) が起こる例をあげる。図 2.4 はペロブスカイト型  $RENiO_3$  ( $RE$  は、種々の 3 価の希土類元素) の電子相図である [12]。ここで  $Ni$  の形式価数は  $3+$  であるので、図 2.7 のように、低スピン配置の場合では、 $t_{2g}$  軌道はすべて埋まり、 $e_g$  軌道に電子が 1 個いる。図 2.4 横軸には  $RE$  のイオン半径をとっており、これが  $t$  の大きさの変化をそのまま反映していると考えてよい。図中で  $RE = La$  は金属状態であり、 $RE = Pr, Nd$  では温度を低下させると、金属-絶縁体転移を示し、低温の絶縁体相は同時に反強磁性を示す。さらにイオン半径を小さくしてゆく、すなわち  $t$  を減少させると、全温度領域で絶縁体となり、低温で反強磁性に転移する Mott 絶縁体の特徴を示す。 $e_g$  軌道の電子が各  $Ni$  サイト上で局在化するか非局在化するかが重要で、その意味でこの  $RENiO_3$  系は典型的なバンド幅制御型 Mott 転移系である。

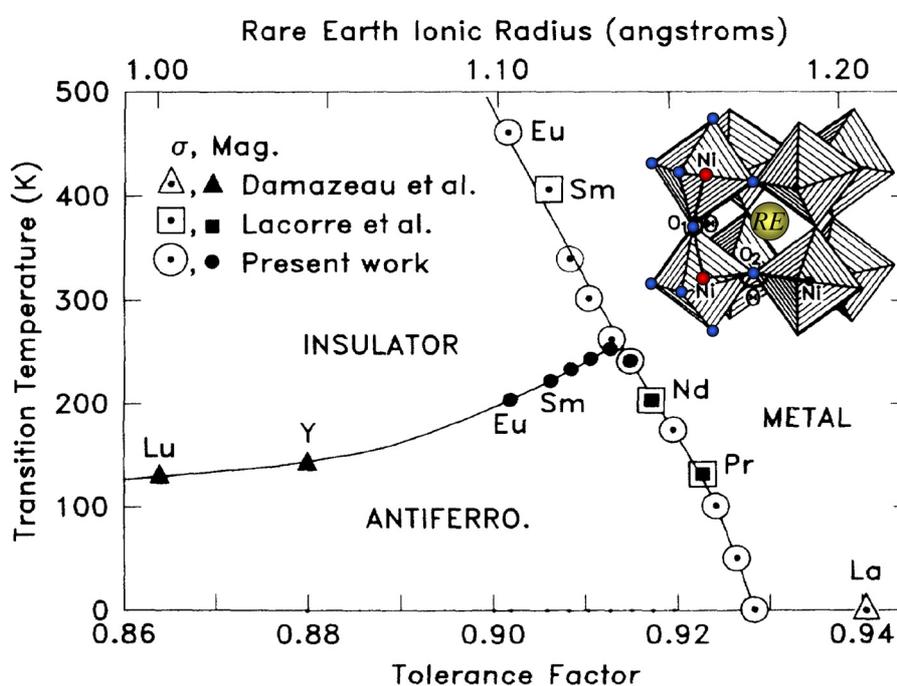


図 2.4:  $RENiO_3$  ( $RE$ は希土類) の電子相図。横軸の許容因子はペロブスカイト構造の歪みを表わす指標であり、すなわち、一電子バンド幅の相対的な大きさを表している。[12]

## 2.1.3 フィリング制御

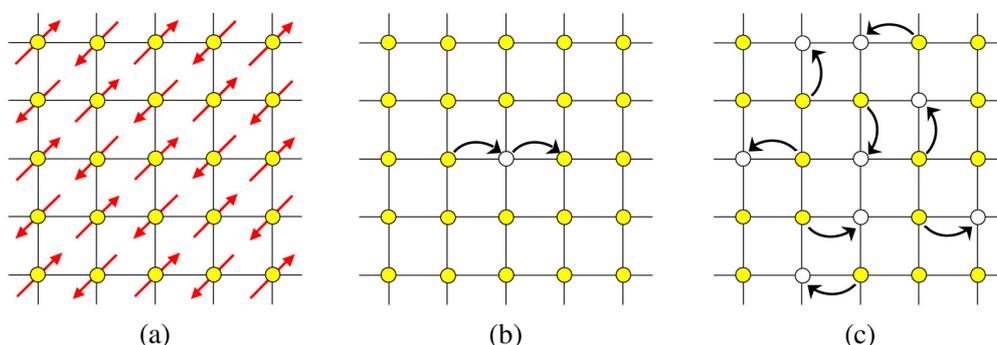


図 2.5: フィリング制御による Mott 絶縁体転移 (a) 同じ格子点に 2 個の電子 (上下スピン) が来た場合の Coulomb 斥力エネルギー  $U$  がサイト間のホッピングエネルギー  $t$  よりも充分大きい時、 $N$  個の格子点にちょうど  $N$  個の電子がある (half-filling) 場合には、電子は局在化して (反強磁性的な) Mott-Hubbard 絶縁体となる。(b) ホールドーピングによって隙間ができると電子はかろうじて動けるようになる (異常金属相)。(c) さらにドーピングが進むと (フィリングが減少すると) バンド理論でよく記述される通常の金属となる。[11]

強相関電子系の絶縁体-金属転移、すなわち Mott 転移を起こすもう一つの方法が、フィリング制御である。フィリングとは、バンドの電子の充填の度合いをいう。

軌道の縮退がない場合をまず考える (図 2.5)。各原子サイトに 1 個ずつの電子がいる場合で、かつサイト上の電子間の Coulomb エネルギー  $U$  がサイト間のホッピングエネルギー  $t$  よりも大きいとすると、その基底状態は Mott 絶縁体である。このとき、原子サイトに局在した電子は、 $J = 2t^2/U$  程度の交換相互作用をもち、スピンの互いに逆を向いた反強磁性を示す (図 2.5(a))。ここで電子のフィリングをわずかに減らすと、これは図 2.5(b) に示すように、電子の穴 (ホール) を作ることになる。このプロセスに対しては半導体の場合のキャリアドーピングとの類推で「ホールドーピング」という言葉がしばしば用いられる。

穴ができれば、結局すべての電子はかろうじて動けることになる。つまり各原子サイトに貼りついた、電子の「結晶」がわずかな穴 (ホール) ができることによって、融解し、金属状態となるのである。これをフィリング制御型 Mott 転移と呼ぶ。さらにドーピング、すなわちフィリング変化を進めると電子はお互いの相関が弱くなってゆき、通常の金属 (いわゆる Fermi 液体) になってゆく (図 2.5(c))。

## 2.1.4 次元性制御

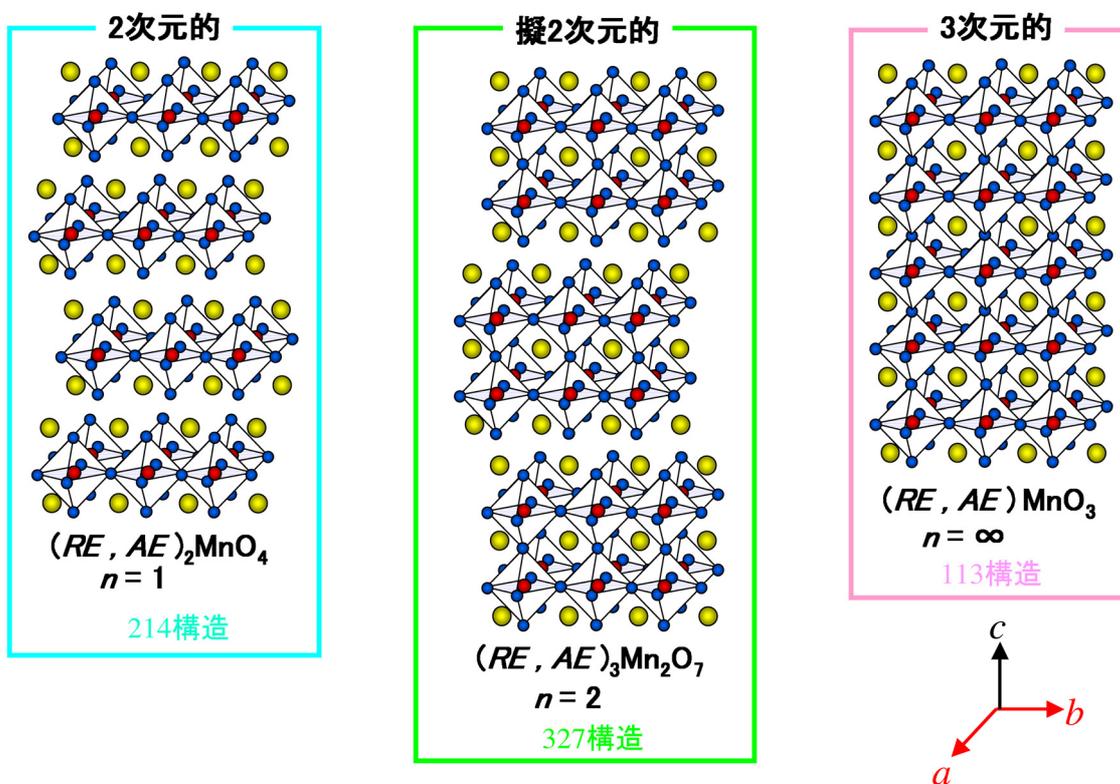


図 2.6: 層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$  の結晶構造。  $n$  は  $MnO_2$  シートの数を表す。

Mn 酸化物結晶が持つ特長の一つに、結晶構造の次元性の制御ができる点があげられる。通常の 3 次元ペロブスカイト型構造は  $MnO_6$  八面体が 3 次元的に繋がった構造 (図 2.6 右) をしているが、 $MnO_2$  シートが 2 次元的に繋がった構造、一般的な組成式で書くと  $(RE, AE)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$  (Ruddlesden-Popper series) を作ることができる (図 2.6 左)。これは伝導を担う  $MnO_2$  の  $n$  重層と絶縁体的な  $(RE, AE)_2O_2$  層が交互に  $c$  軸方向に繋がった構造になっている。高温超伝導で有名な  $(La_{2-x}Sr_x)CuO_4$  は  $n=1$  の場合の結晶構造 (図 2.6 左) に対応している。また今回の実験で作製した  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  結晶は  $n=2$  に対応し、 $MnO_2$  の 2 重層と  $(La, Sr)_2O_2$  層が交互に積み重なった構造 (図 2.6 中) をしている。結晶の次元性は物性に大きな影響を与える事が知られており、例えば高温超伝導の発現には結晶の 2 次元性が重要な役割を担っていると考えられている。また  $n=1$  の  $La_{2-x}Sr_xMnO_4$  結晶はその 2 次元性により伝導電子が局在するため  $0 \leq x \leq 0.7$  で絶縁体であるが [13]、 $n = 2$  の  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$  には金属相が存在する [14]。

## 2.2 電子系の相互作用

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における強磁性相および反強磁性相の発現は、酸素を介した Mn 間の 2 つの相互作用：二重交換相互作用 ( $e_g$  伝導電子を介した強磁性的相互作用) と超交換相互作用 ( $t_{2g}$  局在スピン間の反強磁性的相互作用) によっている。ここではまず Mn3d 軌道の電子状態について説明し、その 2 つの相互作用について説明する。

### 2.2.1 Mn3d 軌道の電子状態

まずペロブスカイト構造のように、 $O^{2-}$  イオンが作る正八面体での遷移金属イオンの電子配置を図 2.7 に示す (3d 軌道が部分占有される遷移金属元素の取りやすい 2 価、3 価、4 価の場合を示した)。

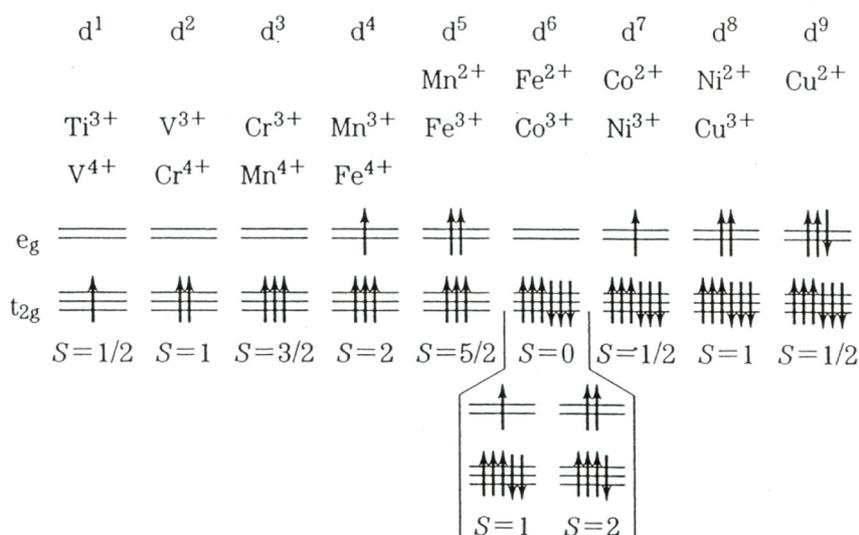


図 2.7: ペロブスカイトなど、立方対称中にある遷移金属イオンの 3d 電子配置。S はスピン量子数。[11]

その中でも Mn<sup>3+</sup>(3d<sup>4</sup>) 軌道の電子状態の模式図を図 2.8 に詳細に示す。電気伝導および磁性に関して重要な役割を担っているのはペロブスカイト型 Mn 酸化物を構成している元素のうち Mn イオンの 3d 軌道の電子である。Mn<sup>3+</sup> の電子配置は 3d<sup>4</sup> で、3d 軌道は球対称のポテンシャル中では 5 重縮退している。結晶中で 6 個の酸素イオンが中心の Mn<sup>3+</sup> から等距離であるとする、酸素イオンの作る立方対称の結晶場により、Mn<sup>3+</sup> の 3d 軌道の 5 重縮退が解け、酸素の方向に向いた 2 重縮退した  $e_g$  軌道 ( $d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}$ ) と酸素を避ける方向に向いた 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道 ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) に約 1eV の幅でいわゆる結晶場分裂を起こす。 $e_g$  軌道は酸素イオンの方向に伸びているため、 $e_g$  軌道に入る電子は負の電荷をもつ酸素イオンから Coulomb 反発力を受ける。一方、 $t_{2g}$  軌道は酸素イオン間に伸びているため、Coulomb 力の影響は少ない。そのため、 $e_g$  軌道は  $t_{2g}$  軌道よりもエネルギーが高くなっている。

Mn<sup>3+</sup> の 4 つの 3d 電子は、Hund 結合エネルギー  $J_H$  が上述した結晶場分裂幅 (~1eV) より大きいため (~2eV)、Hund 則に従って全スピン数が最大になるようにスピンをそろえ

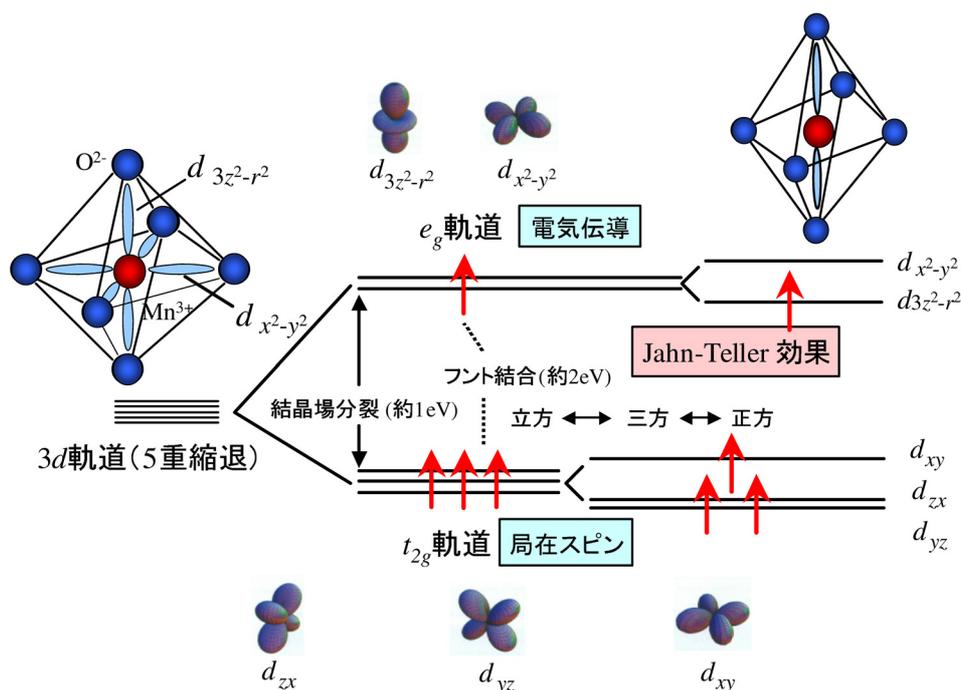


図 2.8:  $RE\text{MnO}_3$  結晶中の  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの  $3d$  軌道の電子状態。酸素が作る結晶場の影響で軌道縮退が解け、さらに強い強磁性的 Hund 結合により高スピン状態 ( $t_{2g}^3 e_g^1 : S=2$ ) をとる。

て各軌道に分配され、エネルギーの高い  $e_g$  軌道にも電子が 1 個入った状態、すなわち高スピン状態 ( $S = 2$ ) となっている。また、 $e_g$  軌道に入った電子は酸素の  $2p \sigma$  軌道を介した Mn サイト間のホッピング過程を通して結晶中を動き回り伝導を担い、 $t_{2g}$  軌道に入った 3 つの電子は酸素の  $2p \sigma$  軌道との混成が小さいため Mn イオンに局在し、局在スピン  $S = 3/2$  を形成している。

$\text{MnO}_6$  八面体が正八面体の場合は  $e_g$  軌道は 2 重縮退しているのだが、奇数個 (今の場合 1 個) の電子が入る場合は、Jahn-Teller 効果によって縮退が解けエネルギーが低い軌道に入る (図 2.8)。Jahn-Teller 効果とは、「対称性の高い分子が歪むことによる格子の弾性エネルギーの上昇」vs「歪むことによる対称性の低下で、電子状態の縮退が解かれ、電子の占有エネルギーが低下」で後者が優った時に起こる効果である。この効果により図 2.8 に示したように  $\text{MnO}_6$  八面体が  $z$  軸方向に伸びて、 $d_{3z^2-r^2}$  軌道の Coulomb 反発力が弱まり、エネルギーが低くなりこの軌道に電子が入ることになる。

### 2.2.2 二重交換相互作用

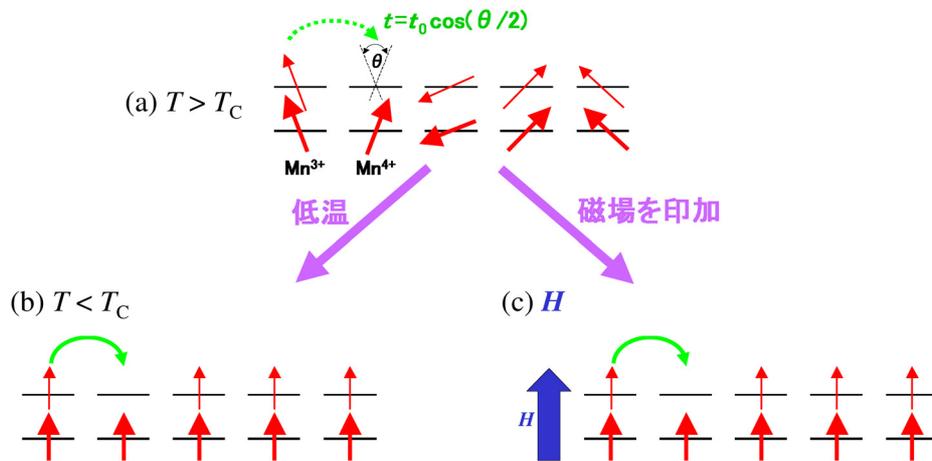


図 2.9: 二重交換相互作用の概念図。(a) 常磁性状態はスピンランダムネスのため伝導が悪い。(b) 低温の強磁性状態 ( $\theta \sim 0$ ) ではスピンによる散乱がないため伝導が良い。(c) 磁場を (a) に印加するとスピンが整列し伝導が良くなる。

まず二重交換相互作用について説明する。ここで常磁性状態で図 2.9(a) に示すようなスピン間の相対角度が  $\theta$  である隣り合った  $\text{Mn}^{3+}$  イオンと  $\text{Mn}^{4+}$  イオン間における  $e_g$  電子の飛び移りについて考える。 $e_g$  電子はスピンの向きを保存したまま Mn 間を飛び移るとすると、飛び移りの際  $\theta = 0$  ならエネルギー的な損はないが、 $\theta \neq 0$  だと同一サイト内の Hund 結合によりエネルギーの損失が起こるため Mn 間の飛び移り積分  $t$  が減少する。つまり系の局在スピンの反平行 (反強磁性) もしくはランダム (常磁性) な状態なら飛び移りにくくなる (図 2.9(a))。逆に図 2.9(b) のように温度を下げることによって、もしくは図 2.9(c) のように磁場を印加することによってスピン散乱が減少し電子の運動エネルギーが増加すると、 $e_g$  電子は  $t_{2g}$  の局在スピンを揃えながら飛び回ることになる。

これらの機構は Zener [15] のハミルトニアン  $H$  を用いて

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{h.c.}) - J_H \sum_i \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad (2.2)$$

とかける。ここで  $\boldsymbol{\sigma}_i$  は  $e_g$  電子のスピン、 $\mathbf{S}_i$  は  $t_{2g}$  電子の局在スピン、 $J_H$  は Hund 結合のエネルギー、 $\langle ij \rangle$  は再隣接原子間について和をとることを意味する。第 1 項は  $e_g$  電子の隣接 Mn サイト間の飛び移りによりエネルギーが下がること、第 2 項は Hund の規則により  $e_g$  電子スピン  $\boldsymbol{\sigma}_i$  と  $t_{2g}$  局在スピン ( $\mathbf{S}_i$ ) が強磁性的に同じ向きにそろっている方がエネルギーが下がることをあらわしている。つまりこの相互作用は強磁性的にスピンがそろっていて伝導が良い状態を引き起こして系のエネルギーを下げようとする相互作用であるといえる。今回の説明では省略したが  $e_g$  電子の飛び移りは酸素を介しており、その為「二重」交換相互作用と呼ばれる。ただしここでは便宜上電子をキャリアとして取り扱ったが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物におけるキャリアは正孔の場合が多い。

### 2.2.3 超交換相互作用

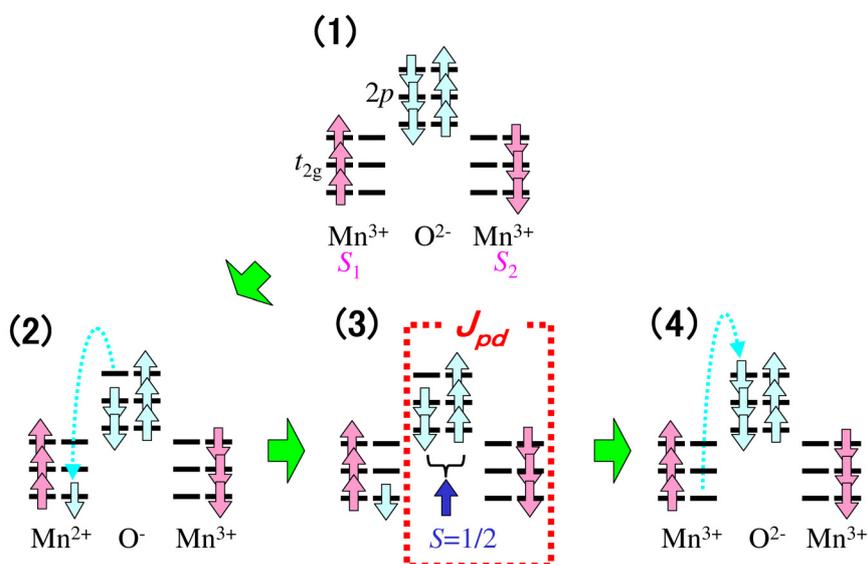


図 2.10: 超交換相互作用の概念図。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物における、図 2.10 のような  $Mn^{3+} t_{2g} - O^{2-} 2p - Mn^{3+} t_{2g}$  の  $180^\circ$  鎖の場合を例にとって超交換相互作用について説明する [17]。  $O^{2-}$  を挟んで左側の  $Mn^{3+} t_{2g}$  局在スピンを  $S_1$ 、右側の  $Mn^{3+} t_{2g}$  局在スピンを  $S_2$  として、  $O^{2-}$  を介した  $Mn^{3+} t_{2g}$  局在スピン間に働く交換相互作用を考える (図 2.10(1))。交換相互作用を引き起こすにはこの配置から電子の移動が行われ、励起状態を作ったあと再び基底状態に戻る過程が必要とされる。

まず、  $O^{2-} 2p$  軌道から左側の  $Mn^{3+} t_{2g}$  軌道へ 1 個電子を移行させることを考える。すると  $\Delta E$  だけ高いエネルギーを持つ励起状態は、図 2.10(2) のように  $Mn^{2+} - O^- - Mn^{3+}$  の電子配置を持つ。そのとき  $O^{2-} 2p$  から  $Mn^{3+} t_{2g}$  へ移行出来る電子は、Hund の規則に従うスピンを持つものに限られる。全スピンに対してどちら向きのスピンが移行が可能かということ仮にボンド性と称する。全スピンに対して平行スピンの移行出来る場合はボンドの符号が負、反平行スピンの移行出来る場合は正であるとする。移行に要するエネルギーはトランスファー積分と呼ばれ、  $t_{pd}$  で表される。図 2.10(2) のような場合、  $O^{2-} 2p$  軌道から  $Mn^{3+} t_{2g}$  軌道へは全スピンに対して反平行のスピンが移行することになる。つまりボンドの符号は正である。そして  $O^{2-} 2p$  軌道から左側の  $Mn^{3+} t_{2g}$  軌道へ 1 個電子を移行した場合、図 2.10(3) のように  $O^- 2p$  は 1 個のホールを持ち  $S = +1/2$  を持つようになる。これと右側の  $Mn^{3+} t_{2g}$  が直接交換  $-2J_{pd}$  を行い、両スピン間の直接交換結合が生ずる。この時結合する  $O^- 2p$  軌道と  $Mn^{3+} t_{2g}$  軌道との直交性が  $J_{pd}$  の符号を決定する。直交している時には  $J_{pd}$  の符号は正、非直交の時には負になる。表 2.1 に 5 種の  $d$  軌道を原点において直交座標の  $x, y, z$  軸に  $p_x, p_y, p_z$  および  $s$  軌道を置いたときの直交性 (直交 +, 非直交 -) を示す。

最後に図 2.10(4) のように再び  $O^{2-} 2p$  軌道に電子を戻す。そのときのトランスファー積分は  $t_{pd}^*$  (複素共役) となる。この一連の電子の挙動によって、離れた  $Mn^{3+}$  間に

$d$		$p_x$	$p_y$	$p_z$	$s$
$3z^2 - r^2$	$x$	$-(\sigma)$	$+$	$+$	$-(\sigma)$
	$y$	$+$	$-(\sigma)$	$+$	$-(\sigma)$
	$z$	$+$	$+$	$-(\sigma)$	$-(\sigma)$
$x^2 - y^2$	$x$	$-(\sigma)$	$+$	$+$	$-(\sigma)$
	$y$	$+$	$-(\sigma)$	$+$	$-(\sigma)$
	$z$	$+$	$+$	$+$	$+$
$xy$	$x$	$+$	$-(\pi)$	$+$	$+$
	$y$	$-(\pi)$	$+$	$+$	$+$
	$z$	$+$	$+$	$+$	$+$
$yz$	$x$	$+$	$+$	$+$	$+$
	$y$	$+$	$+$	$-(\pi)$	$+$
	$z$	$+$	$-(\pi)$	$+$	$+$
$zx$	$x$	$+$	$+$	$-(\pi)$	$+$
	$y$	$+$	$+$	$+$	$+$
	$z$	$-(\pi)$	$+$	$+$	$+$

表 2.1:  $d$  軌道を原点において直交座標の  $x, y, z$  軸に  $p$  軌道及び  $s$  軌道を置いたときの直交性 (直交 +、非直交 -)。( $\sigma$ ), ( $\pi$ ) は  $\sigma$  及び  $\pi$  結合。[17]

$$-J_{12}S_1 \cdot S_2 \quad (2.3)$$

の交換相互作用が発生する。このように、陰イオン ( $O^{2-}$  イオン) を介して両隣りにある磁性イオン ( $Mn^{3+}$  イオン) 間に働く間接交換相互作用を超交換相互作用と呼ぶ。ここで注意したいのは遍歴電子を介した 2 重交換相互作用とは異なり、超交換相互作用は局在電子間の仮想的な電子の交換を考慮するという点である。

以上の操作を 3 次摂動の計算式で与えると、符号も含め

$$J_{12} \sim (\pm)_{\text{bond}} \times \frac{2|t_{pd}|^2 J_{pd}}{(\Delta E)^2} \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで、 $(\pm)_{\text{bond}}$  はボンド性の符号を表す。式から分かるように、超交換相互作用の符号はボンド性と直接交換  $J_{pd}$  の直交性とで決定され、 $J_{12} > 0$  では強磁性的、 $J_{12} < 0$  では反強磁性的になる。従って図 2.10 のような  $Mn^{3+} t_{2g} - O^{2-} 2p - Mn^{3+} t_{2g}$  鎖ではボンド性が正、直交性が負になるので  $J_{12} < 0$  となり、反強磁性的超交換相互作用が働く。

実際の磁性イオンについては、両側のイオンが非等価である場合もあり、 $d$  軌道の縮退も考慮すると様々な場合があり得る。例ではペロブスカイト型 Mn 酸化物における  $Mn^{3+} t_{2g}$  間での超交換相互作用を考えたが、伝導を担う  $e_g$  電子の局在化が進むと  $e_g$  軌道間でも超交換相互作用が効いてくる場合もある。それら一般的な場合における超交換相互作用の符号についての議論が金森と Goodenough によってなされており、Kanamori-Goodenough 則として知られている (表 2.1) [18, 19]。

## 2.3 物性制御の例

上記で説明してきた様々な相互作用によって起こる物性制御の具体例として  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電子相図と  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.94$ ) の CMR についてここで説明する。

### 2.3.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 結晶における物性制御

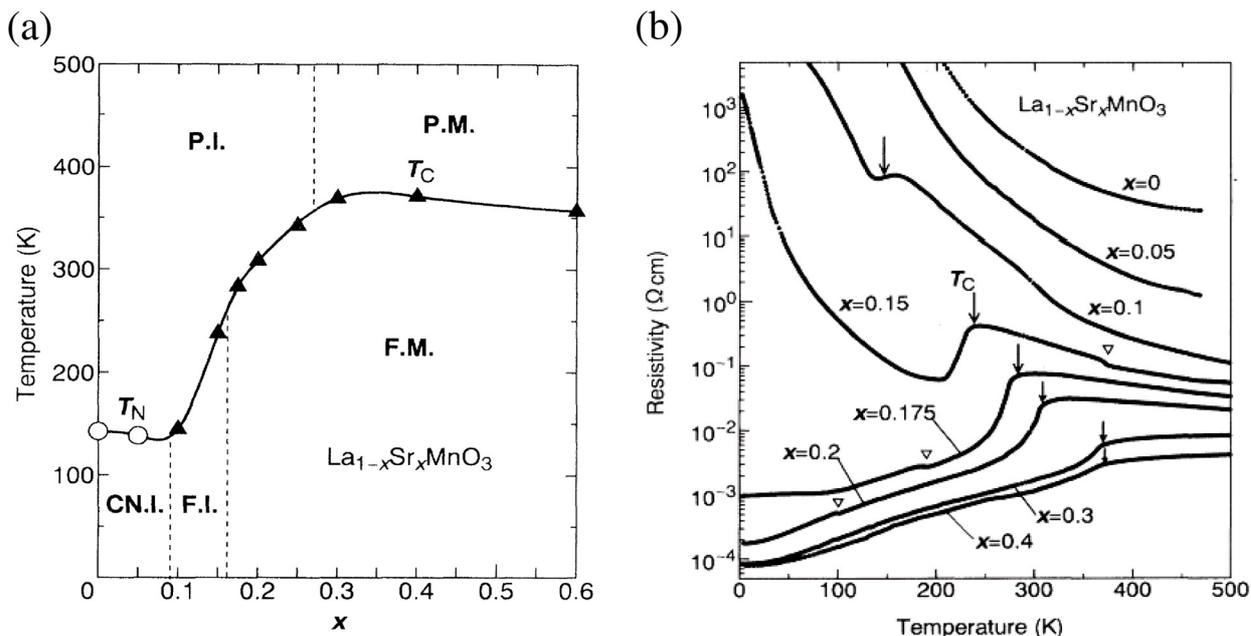


図 2.11: (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電子相図。  $T_N$ 、  $T_C$  はそれぞれ反強磁性、強磁性転移温度を表す。PI：常磁性絶縁体相、PM：常磁性金属相、CNI：Canted 反強磁性絶縁体相、FI：強磁性絶縁体相、FM：強磁性金属相。(b)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ) 結晶における電気抵抗率の温度依存性。↓は強磁性転移温度、▽は高温菱面体晶から低温斜方晶への構造相転移温度。 $0 \leq x \leq 0.15$  結晶は絶縁体的、 $0.175 \leq x \leq 0.40$  結晶は金属的な伝導を示す。[1]。

典型的なペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の母物質である  $\text{LaMnO}_3$  について考える。 $\text{LaMnO}_3$  において結晶中の全ての Mn に対して  $e_g$  電子が 1 つずつ存在することになる。一見  $e_g$  バンドは完全に埋まっていないように考えられるが、実際には同一 Mn サイトの電子間の Coulomb 反発力のため電子は動き回ることができず、 $\text{LaMnO}_3$  はいわゆる Mott 絶縁体となっている (図 2.5(a))。A サイトの  $\text{La}^{3+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することにより  $e_g$  電子が存在しない  $\text{Mn}^{4+}$  を系に導入することができる。つまり Mn  $e_g$  軌道にホールが導入されることになり、ホールがキャリアとなって金属的な伝導が系に生じるようになる (図 2.5(b))。

ここで  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  結晶において Sr ドーピングによる物性の変化を具体的に説明する。図 2.11(a),(b) はそれぞれ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  の電子相図と電気抵抗率を示している [1]。

**①反強磁性絶縁体相 :  $0 \leq x \leq 0.1$** 

Sr 濃度  $x$  が小さいときには母物質  $\text{LaMnO}_3$  とほぼ同様の性質を持ち、結晶構造は斜方晶である。ただし、静的 Jahn-Teller 歪み (秩序) は母物質のみで観測されている。これらの組成では、 $\text{Mn}3d$  軌道の電子が、面間方向に反強磁性的に配列した Canted 反強磁性絶縁体相と呼ばれる層状反強磁性構造を持ち、電子相関効果が大きいため  $e_g$  軌道の電子は隣接サイトに飛び移ることができず、Mott 絶縁体となる。

**②強磁性絶縁体相 :  $0.1 \leq x \leq 0.17$** 

$x$  が増加し正孔の数が増すとともに、オンサイト Coulomb 反発力を受けずに隣接サイトに飛び移ることのできる  $e_g$  電子が多くなる。このとき、局在スピン ( $t_{2g}$  スピン) と  $e_g$  電子との間の大きな Hund 結合のため、反強磁性状態の場合よりも、強磁性状態で電子が飛び移り、Hund エネルギー分の損失をなくす方が、全体としてエネルギー的に利得が生まれる。それと同時に、このような伝導電子を介して局在スピン間に相互作用が働くため、正孔の数が増せばそれだけ、強磁性的に揃いやすくなる。局在スピンの強磁性的に揃っている状態では、伝導電子はスピンによる散乱を受けることなく移動することができ、その伝導は金属的になることが期待される。

**③強磁性金属相 :  $0.17 \leq x$** 

Sr 濃度がさらに増すことによって、低温で二重交換相互作用による強磁性金属相が現れる。この組成域で金属化するのには、Sr によるキャリア注入の効果のみならず、Sr イオンの半径が La イオンよりも大きいため対称性が高くなることで、バンド幅 (トランスファー積分  $t$ ) が増したことによる。実際、 $x$  の大きな組成については、斜方晶 (図 2.2(a)) に比べてよりひずみの少ない菱面体晶 (図 2.2(b)) をとる。図 2.5(b) の金属-絶縁体転移近傍に相当すると考えられる図 2.11(b) の  $x=0.15, 0.175, 0.2$  の電気抵抗率において、▽印に見られる階段状の構造は構造相転移に伴うものである [1]。

### 2.3.2 巨大磁気抵抗効果 (CMR)

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の強磁性転移温度近傍で観測される巨大磁気抵抗効果 (CMR) は先ほど説明した二重交換相互作用の考え方をを用いて説明できる。スピランダムな状態 (常磁性) に磁場を印加すると、強制的にスピン配列が強磁性的にそろえられ電気伝導が良くなる (図 2.9(c))。これが巨大磁気抵抗効果、すなわち磁場の印加による大きな負の磁気抵抗効果 (電気抵抗の減少) の仕組みである。組成によっては数百%もの負の磁気抵抗を示し、それが他の物質と比べて非常に大きいため巨大磁気抵抗と呼ばれる。その例として図 2.12 に  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.94$ ) の巨大磁気抵抗効果 (CMR) の様子を示しておく [16]。

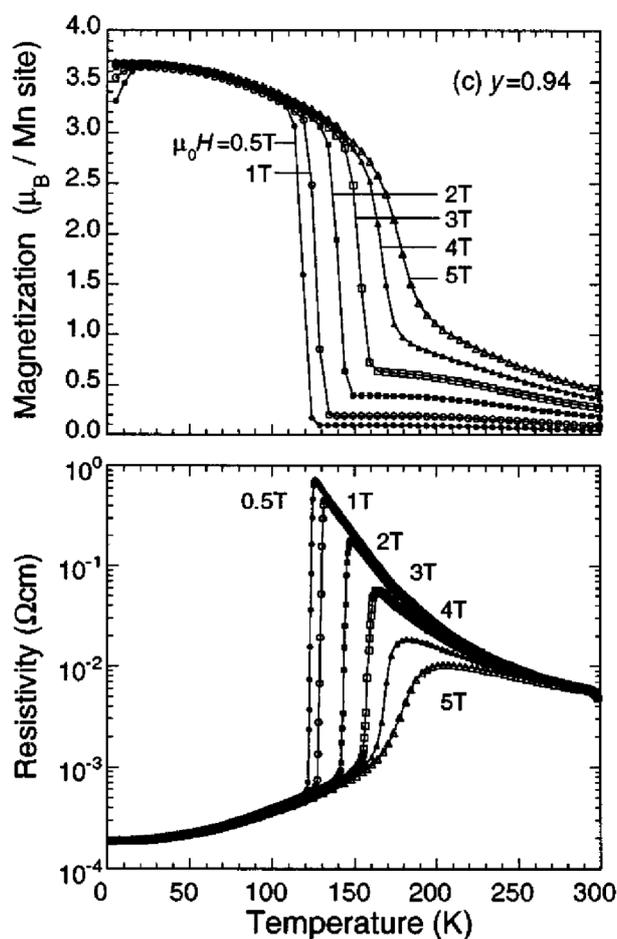


図 2.12:  $(\text{Nd}_{1-y}\text{Sm}_y)_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  ( $y = 0.94$ ) の巨大磁気抵抗効果 (CMR)。[16]

一見、二重交換模型の枠内でも、強磁性転移近傍における CMR を説明できるように見える。しかし、CMR の現れる物質について、その光学応答をはじめとする伝導現象は、二重交換模型のみでは説明がつかないため、[3, 4] の解釈等で見られるように二重交換相互作用以外の付加的機構の役割が議論されてきた。

## 第3章 擬二次元ペロブスカイト型Mn酸化物の物性

この章では実験に用いた試料、擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の物性について説明していく。

### 3.1 擬二次元層状ペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁気構造

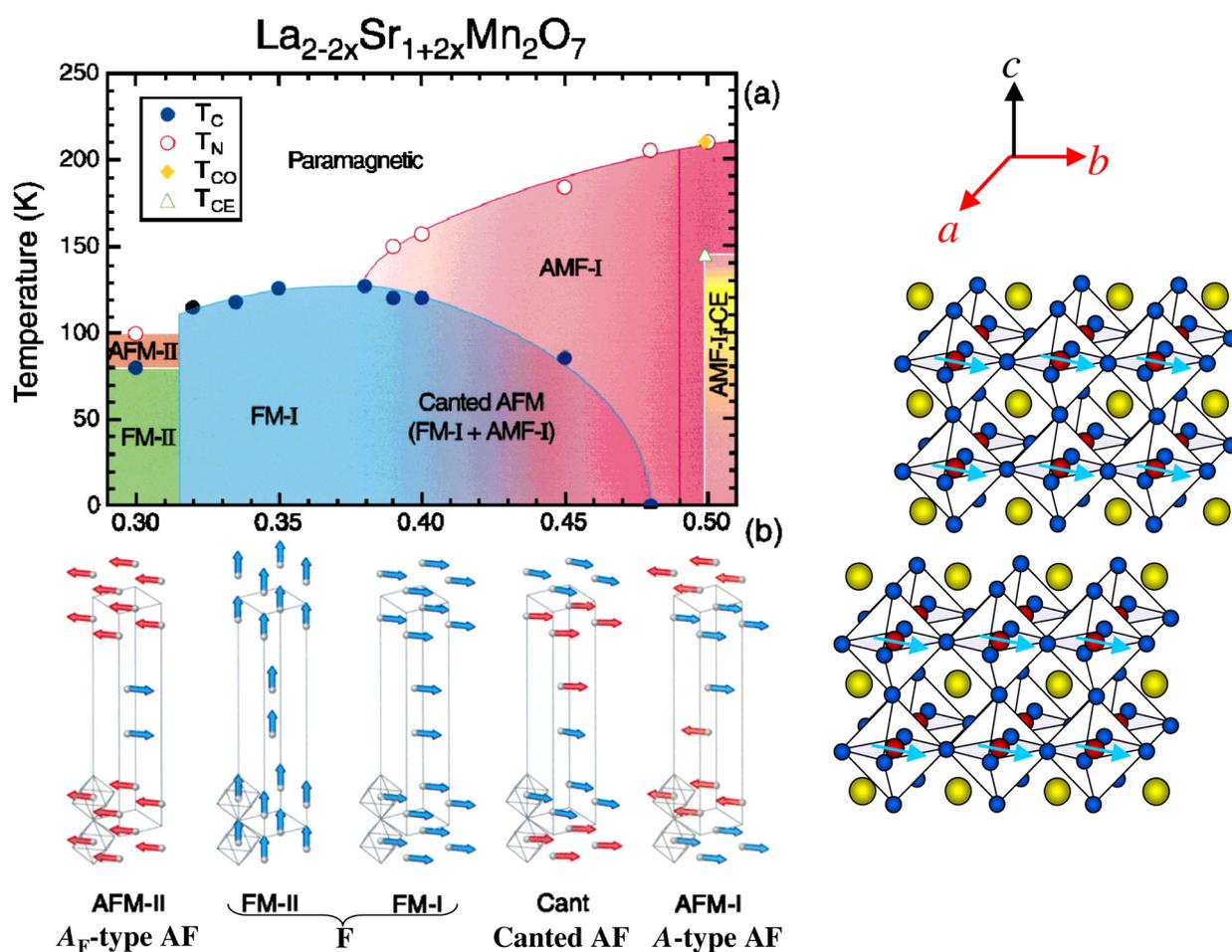


図 3.1: 擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の磁気相図。[20]

基本構造である三次元ペロブスカイト構造よりも次元性の低い、擬二次元層状ペロブスカイト構造（「2.1.4 次元性制御」参照）を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  は、バンド幅が狭められることにより電子相関が強まり、競合状態が強められ、これを反映した複雑で興味深い現象を示すことが明らかにされている。その一例として次元性を下げたことにより、基本構造である三次元ペロブスカイト構造よりも CMR 効果が大きく現れることが報告されている [2]。

しかしこの擬二次元系の磁気構造について  $T_C$  以上の温度領域では完全な理解はまだ得られていない。 $x = 0.40$  結晶における非弾性中性子回折実験によって、 $T_C$  以上でマイクロドメインの強磁性と反強磁性が競合し、抵抗率を絶縁体的にすることが報告されている [27]。また、同じ組成である  $x = 0.40$  結晶において  $T_C$  以上で  $\text{MnO}_2$  面内で強磁性的短距離秩序が存在するとの報告もされている [28]。

一方  $T_C$  以下の温度領域での磁気構造は解明されている。図 3.1 は前述のフィリング制御によってホールドープ量を変化させていくと磁気構造が  $A_F$ -type AF(反強磁性)  $\rightarrow$  F(強磁性)  $\rightarrow$  Canted AF  $\rightarrow$  A-type AF へと変化していく様子を表している [20]。0.3 から 0.4 では高い異方性を持つ強磁性金属相を基底状態で持つことが観測されている。

### 3.2 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ のホールドープに伴う格子歪み

ペロブスカイト型 Mn 酸化物は外部磁場によって CMR などの非常に興味深い現象を示すことが知られている。最近の研究では、二重交換相互作用 (Double Exchange, DE) からの寄与だけで CMR 現象が発現するのではなく、反強磁性的超交換相互作用 (Super Exchange, SE)、Jahn - Teller (JT) 効果、電荷/軌道整列などの相互作用との競合も重要な役割を果たしていることがわかってきた。これらの相互作用の競合のなかには、 $\text{Mn}^{3+}$  イオンの  $e_g$  電子の軌道自由度を通して格子と強くカップルするものもある。

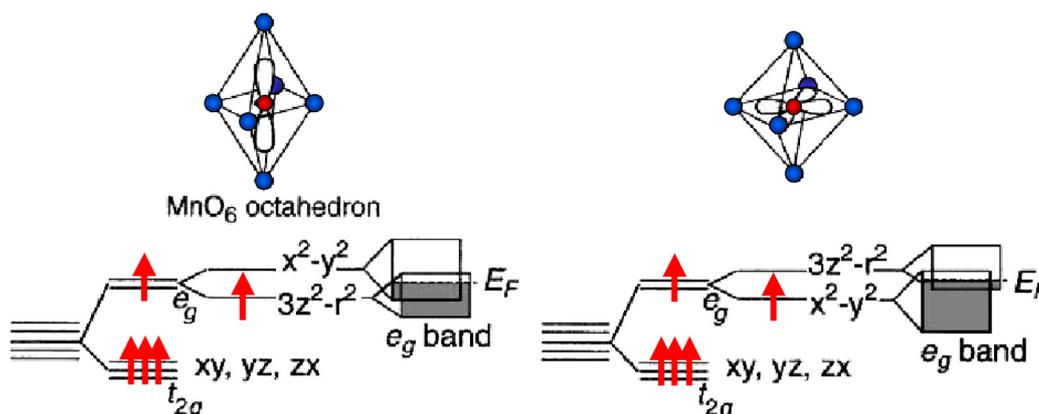


図 3.2:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  における、JT 歪みをともなった  $\text{MnO}_6$  八面体内の  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの電子状態。軌道状態に依存して  $e_g$  バンドのバンド幅、占有率も変わる。[21]

擬二次元層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  では格子変形により、多かれ少なかれ  $e_g$  電子の軌道状態の縮退が  $3d_{x^2-y^2}$  伝導帯と  $3d_{3z^2-r^2}$  伝導帯に解かれ、それにより電子系とスピン系が安定化している。図 3.2 は軌道状態と伝導帯との関係を示しており、軌道状態に依存して  $e_g$  バンドのバンド幅、占有率も変わっていることがわかる。

図 3.3 は、X 線回折測定で得られた室温での  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.45$ ) における、格子定数、Mn-O 結合距離、格子歪みの様子を示したもので、ホールドープ量変化によって系統的に起こる  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みに伴う異方的格子変化の様子がわかる。 $a(b)$  軸の格子定数は  $x$  の増加とともにわずかに増えている。それに比べ、 $c$  軸方向の格子定数は急激に減少している。格子定数の変化は Mn-O 結合距離の変化と密接に関係している。 $a(b)$  軸に沿った Mn-O(3) 結合距離は  $x$  の増加とともにわずかに伸びるのに対して、もう一方の  $c$  軸に沿った Mn-O(2) 結合距離は急激に縮んでいる。 $x$  の減少は  $e_g$  電子をドープすることを意味するので、Mn-O 結合距離の系統的な変化は、 $e_g$  電子の軌道状態の占有の変化を意味する。ホール濃度  $x$  の減少 (電子濃度の増大) にともなう面間方向の Mn-O(2) 結合距離のめだつた伸びは、ドープされた電子が  $3d_{3z^2-r^2}$  軌道状態を占有しやすいことを意味する (図 3.2 左)。

図 3.3 にある結晶構造の右に描かれている太い矢印は、最近の中性子回折研究で明らかにされた、低温における擬二次元層ユニットのスピン構造を表している。構成要素の  $\text{MnO}_2$  面一枚だけを見ると、基底状態の磁気モーメントは常に強磁性的に揃っているが、擬二次元層を構成している  $\text{MnO}_2$  面二枚同士のそれぞれの磁気モーメントが強磁性的にカップルしているかどうかはホールドープ量  $x$  によって異なってくる。[21] では  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x =$

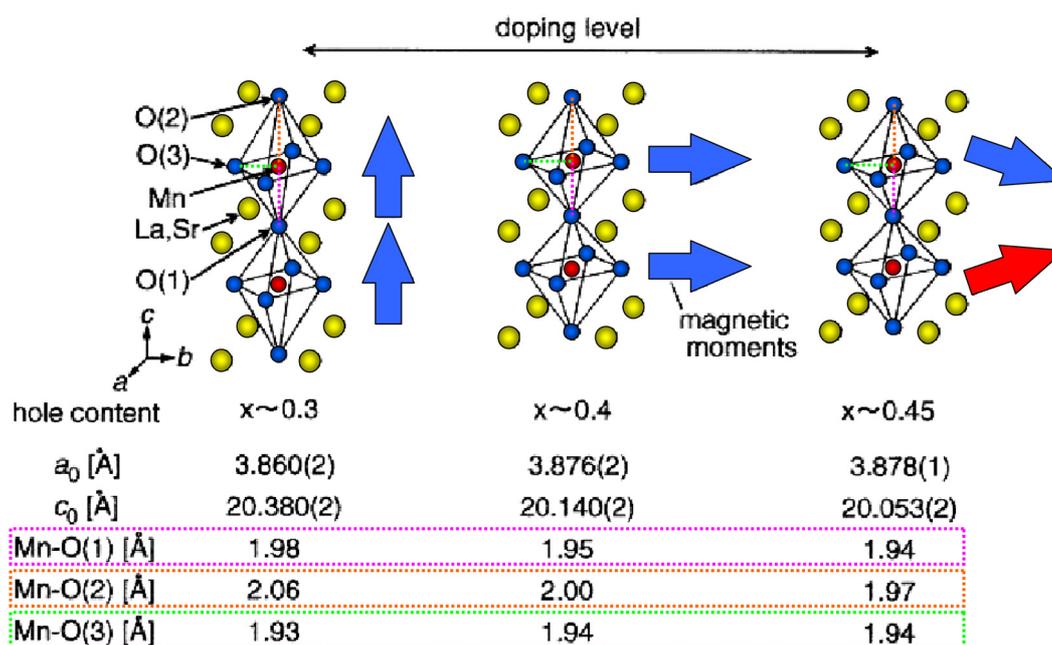


図 3.3:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x = 0.3, 0.4, 0.45$ ) における、室温での格子歪みの様子、格子定数、Mn-O 結合距離を示す。青と赤の矢印は、低温での  $\text{MnO}_2$  シートの磁気構造を示している。[21]

0.3, 0.4, 0.45) において、面内 ( $a$  軸)、面間 ( $c$  軸) 方向に磁場をかけた時の、異方的格子変化  $\Delta L/L$  への影響から、スピン系と格子歪み (軌道の自由度) が強く結合していることを報告している。

### 3.3 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の磁化率と電気抵抗率の温度依存性

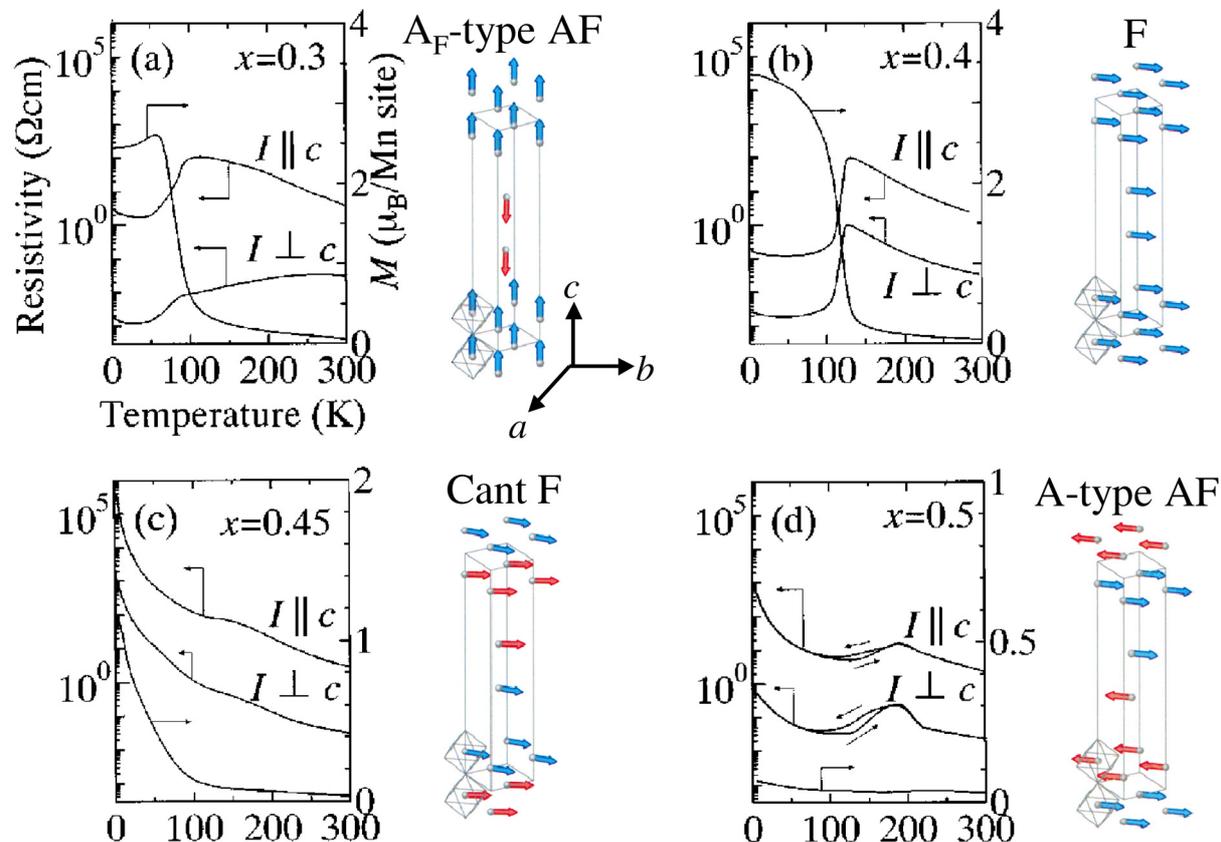


図 3.4:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  単結晶 ( (a)  $x = 0.3$ , (b)  $0.4$ , (c)  $0.45$ , (d)  $0.5$  ) における面内 ( $I \perp c$ ) と面間 ( $I \parallel c$ ) での抵抗率の温度依存性と、 $0.5\text{T}$  ( $H \perp c$ ) の外部磁場を印加した時の磁化  $M$  の温度依存性。グラフの右絵はそれぞれの組成の基底状態での磁気構造と磁化容易軸。[22]

図 3.4 は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  単結晶 ( (a)  $x = 0.3$ , (b)  $0.4$ , (c)  $0.45$ , (d)  $0.5$  ) における面内 ( $I \perp c$ ) と面間 ( $I \parallel c$ ) での抵抗率の温度依存性 (外部磁場なし) と、外部磁場  $0.5\text{T}$  ( $H \perp c$ ) を印加した時の磁化の温度依存性のグラフである。  $x = 0.3$  と  $0.4$  の抵抗率は、面内 ( $I \perp c$ ) と面間 ( $I \parallel c$ ) どちらも共に磁化の出現と同時に鋭く落ちていく。これは常磁性絶縁体相 (PI) から、いわゆる二重交換相互作用による強磁性金属相 (FM) への転移である。全ての組成において、面内 ( $I \perp c$ ) と面間 ( $I \parallel c$ ) の抵抗率に差が見られるのは、層状構造 (次元性) を反映した異方性による。

$x = 0.3$  の面内 ( $I \perp c$ ) における  $T_c$  以上での金属的な抵抗率の温度依存性は  $\text{MnO}_2$  面内の異方的交換相互作用による短距離的強磁性秩序に起因する [26]。

$x = 0.45$  の結晶において磁化率が小さいのは、擬二次元層を構成している  $\text{MnO}_2$  面同士の間でスピンのキャントしていることによる [29]。  $x = 0.45$  結晶の低温相はキャント F であり、  $x = 0.50$  結晶の低温相は A-type AF である。構成要素の  $\text{MnO}_2$  面一枚だけを見る

と、 $x$ の値によらず基底状態の磁気モーメントは常に強磁性的に揃っている。しかし擬二次元層を構成している  $\text{MnO}_2$  面二枚同士のそれぞれの磁気モーメントが強磁性的にカップルしているかどうかによって、F になったり、Canted AF になったり、A-type AF になったりするのである。

### 3.4 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ における光学スペクトル

強相関金属の異常さを象徴的に示すものの一つがその電荷キャリアのダイナミクス（電気伝導度の周波数依存性、いわゆる光学伝導度）である。通常金属の光学伝導度は単純な Drude 応答に従うが、ほとんど全ての強相関金属でそれよりも減衰の鈍い「擬 Drude 応答」を示す（鈍い減衰は中赤外域に大きなスペクトル強度を生み出すので、しばしば“中赤外吸収の問題”と呼ばれる）。これは強相関金属における電子状態やキャリアの伝導・散乱機構を理解するうえで鍵になると考えられている。

#### 3.4.1 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の反射スペクトル温度依存性

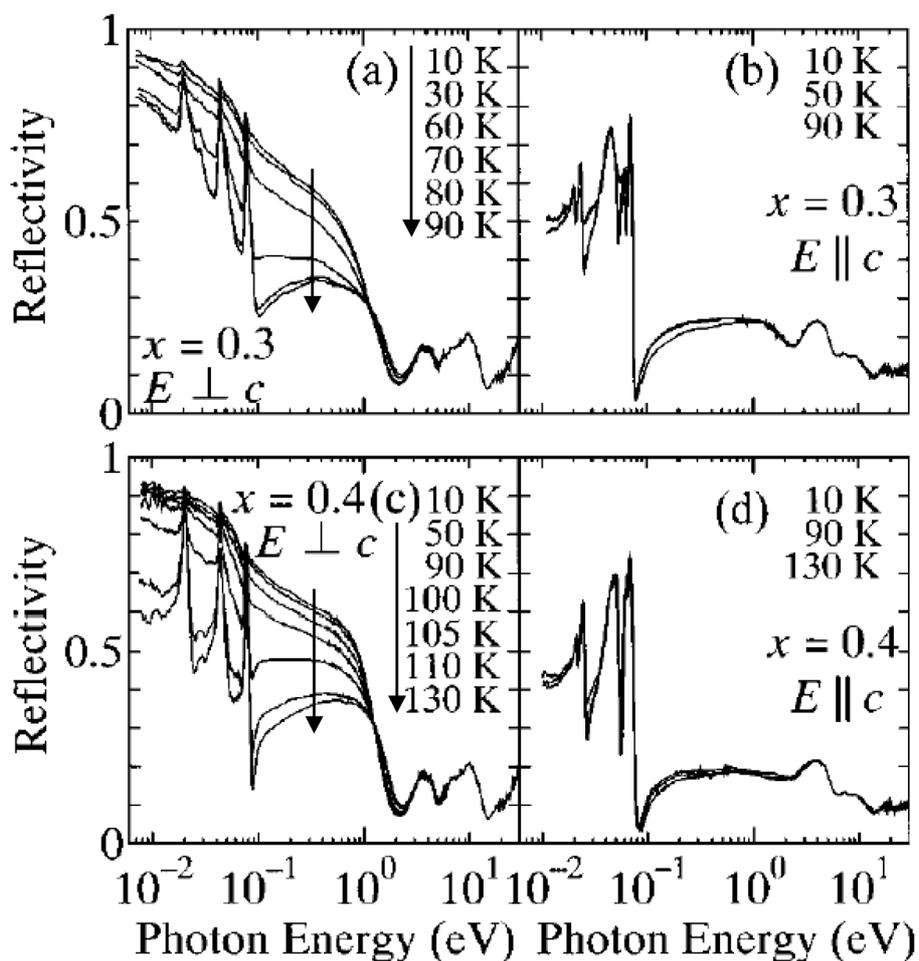


図 3.5: 強磁性転移温度  $T_C$  以下の温度領域における  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の反射スペクトル温度依存性。  $x = 0.30$  結晶の (a) 面内 ( $E \perp c$ )、(b) 面間 ( $E \parallel c$ )、及び  $x = 0.40$  結晶の (c) 面内 ( $E \perp c$ )、(d) 面間 ( $E \parallel c$ ) の反射スペクトル。 [22]

図 3.5 は、強磁性転移温度  $T_C$  以下の温度領域における  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の反射スペクトル温度依存性である。  $x = 0.30$  結晶 ( $T_C \approx 90$  K) と  $x = 0.40$  結晶 ( $T_C \approx 120$  K) の面内 ( $E \perp c$ ) と面間 ( $E \parallel c$ ) における反射スペクトルを示している [22]。遠赤外波

長領域 ( $\hbar\omega < 0.08$  eV) に観られるスパイクは光学フォノンモードによるものである。 $x = 0.30$  と  $x = 0.40$  の  $E \perp c$  スペクトルは、 $T_c$  以下で温度が下がるにつれ、3eV までのエネルギー領域で劇的な変化を示す。それとは対照的に、 $x = 0.30$  と  $x = 0.40$  の  $E \parallel c$  スペクトルにおいてはほとんど変化が見られず、全温度領域で絶縁体的に振る舞う。このことは図 3.4(a),(b) ( $I \parallel c$ ) に観られる強磁性相にもかかわらず高い抵抗率を示すことと矛盾しない。

### 3.4.2 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の光学伝導度スペクトル温度依存性

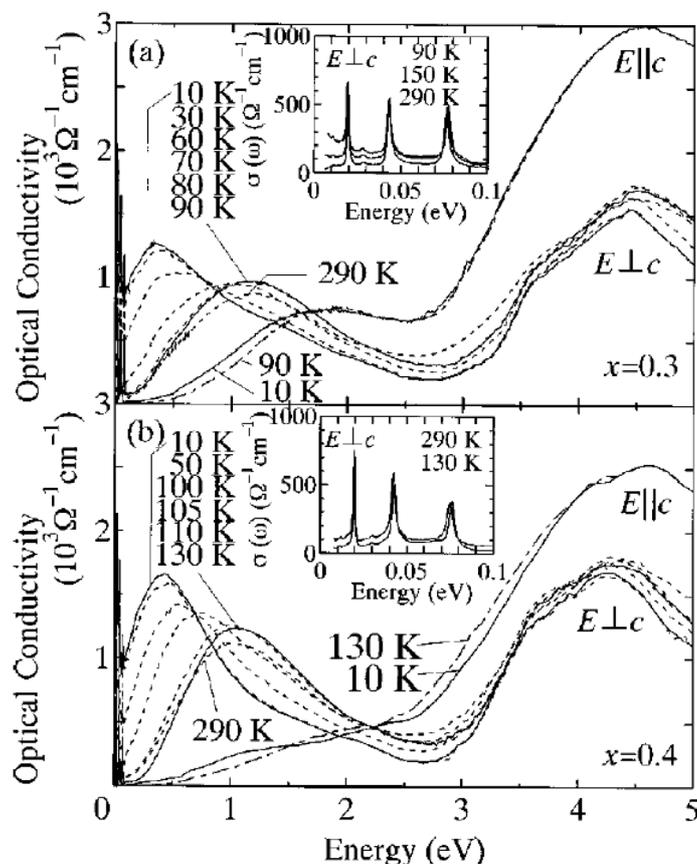


図 3.6:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の光学伝導度スペクトルの温度依存性 ((a) $x = 0.30$ , (b)0.40)。挿入図は強磁性転移温度  $T_c$  以上での面内 ( $E \perp c$ ) の低エネルギー部分を拡大したものの。[22]

図 3.6 は [22] 中で示された反射率データ図 3.5 から Kramers-Kronig 変換によって求めた  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  の  $x = 0.30$  結晶と  $x = 0.40$  結晶における、 $E \perp c$  と  $E \parallel c$  の光学伝導度スペクトルの温度依存性である [22]。面内 ( $E \perp c$ ) におけるスペクトルは両組成とも 3eV までで温度に依存した変化があることがはっきりとわかる。それとは対照的に、面間 ( $E \parallel c$ ) におけるスペクトルは両組成とも温度依存性はほとんど見られない。 $E \perp c$  において 290K から  $T_c$  までは温度が下がっても、 $x = 0.30$  結晶と  $x = 0.40$  結晶の両方ともスペクトルはほとんど変化がない。挿入図の遠赤外波長領域 ( $\hbar\omega < 0.08$  eV) に観られる

3本のピークは光学フォノンモードによるものである。四つ全てのスペクトル ( $x = 0.30$   $E \parallel c$ ,  $E \perp c$  及び  $x = 0.40$   $E \parallel c$ ,  $E \perp c$ ) で見られる 3eV から始まる 4eV 付近のピークは、O  $2p$  と Mn  $t_{2g}$  の間の電荷移動型遷移が原因だと報告されている [24]。3eV 以下のスペクトルでは O  $2p$  と Mn  $3d e_g$  の混成に関する  $e_g$  バンド内遷移 (図 3.7(a) 下バンド内, (b) 下バンド内 [22]) と  $e_g$  バンド間遷移 (図 3.7(a) 上下バンド間) が支配的であり、異方性がはっきりと確認できる。290K から  $T_C$  直上まで温度を下げていくと、 $x = 0.30, 0.40$  とともに全体の形に変化はないが、1eV 付近のピークの高さが増していき、またギャップの特徴がはっきりとしてくる。このように  $T_C$  以上の光学伝導度スペクトルは抵抗率の絶縁体的な振る舞いとよく一致する。

$T_C$  以下で温度を下げていくと、面内 ( $E \perp c$ ) において 0eV から 3eV までのエネルギー領域で明らかに大きな温度依存性を示す。室温 300K はたかだか 0.03eV 程度のエネルギーであるにもかかわらず、そこから最低温度への温度変化で、0eV から 3eV までの広いエネルギー領域にわたってスペクトルが変化している。このようにわずかのエネルギーの変化によって電子構造が大きく変わるのが、Mn 系の特徴となっている。

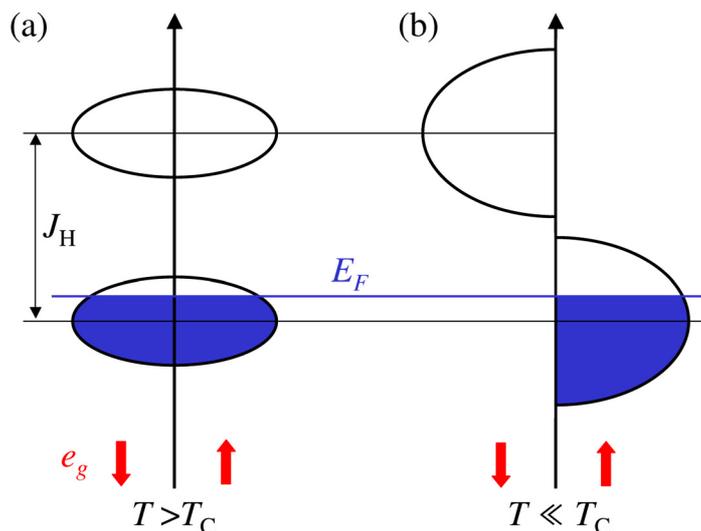


図 3.7: Hund 結合エネルギー  $J_H$  分裂バンドにおける  $3d$  電子の電子状態。(a) 常磁性相温度領域、(b) 強磁性相温度領域。[23]

強磁性の発現とともに起こるこの Mn 系のスペクトルウェートの変化は、相転移に係る伝導電子の振る舞いの変化が原因の一部だと考えられる。これを説明するために、バンド幅の狭い  $t_{2g}$  軌道に入った 3 個の電子を局在スピンと考え、 $e_g$  軌道に入った 1 個の電子の運動エネルギー  $t$  と、 $t_{2g}$  スピンと  $e_g$  電子間の Hund 結合  $J_H$  の二つのパラメータを考慮したモデルを考える。この系においては  $e_g$  電子のバンド幅 ( $\sim 1\text{eV}$ ) よりも Hund 結合  $J_H$  ( $\sim 2\text{eV}$ ) の方が大きくなっている。したがって  $e_g$  軌道のスピンの向きが  $t_{2g}$  スピンと同じ向きかどうかで、 $e_g$  バンドは  $J_H$  だけ分裂する。

常磁性状態 ( $T > T_C$ ) の場合、 $t_{2g}$  スピンはランダムな方向を向いているので、 $e_g$  バンドはスピンの up-spin でも down-spin でも、同様に  $J_H$  だけ分裂している。全磁化はゼロで、低エネルギーの up-spin バンドと down-spin バンドは等しく占有されている (図 3.7(a) [23])。

一方、強磁性状態 ( $T \ll T_C$ ) の場合、 $t_{2g}$  スピンが up-spin だとすると、交換分裂によって down-spin バンドが up-spin バンドよりも  $J_H$  ( $\sim 2\text{eV}$ ) だけ高くなる (図 3.7(b))。その結果、down-spin バンドを占有すると損になり、up-spin バンドだけが占有されることになる。

このとき光学遷移を考えると、常磁性状態 (図 3.7(a)) の場合は分裂したバンド間の遷移に対応する構造が観測される。一方、強磁性状態の場合、(光はスピンを反転できないので) up-spin から down-spin への遷移は不可能になり、この構造は消滅し、up-spin バンドにおけるバンド内励起 (図 3.7(b)) へと変化する。そのスペクトルウェイトは、 $e_g$  軌道にホールが入っている場合、そのホールの伝導に対応する  $\omega = 0$  付近の Drude スペクトルに移動する。

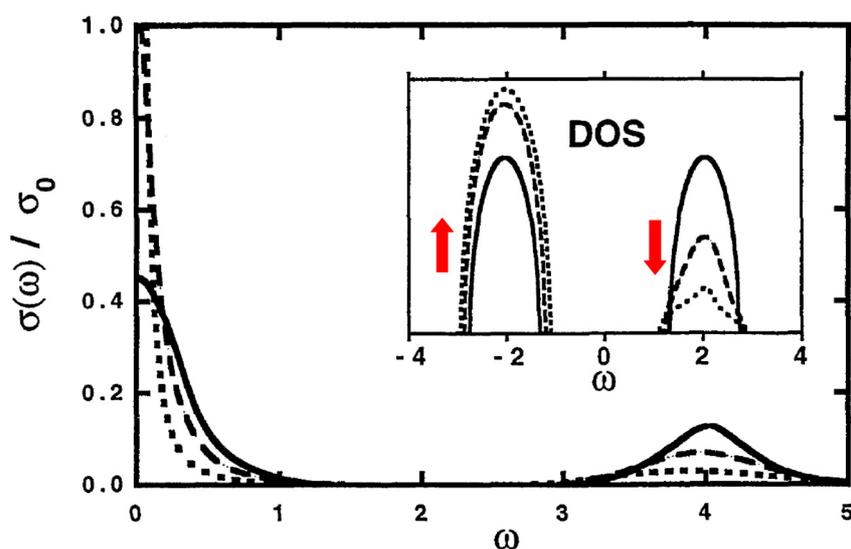


図 3.8: 二重交換相互作用のある三次元系  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  における光学伝導度の計算結果。ホール濃度  $x=0.2$ 、Hund 結合  $J_H = 2$  (バンド幅で規格化した値)。横軸の  $\omega$  もバンド幅で規格化してある。挿入図は up-spin バンドと down-spin バンドに対応する状態密度 (arbitrary units) の温度依存性。[25]

以上の説明は定性的なものであるが、このモデルにもとづいた三次元系  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  における厳密な計算が行われている [25]。図 3.8 はホール濃度  $x=0.2$ 、Hund 結合  $J_H = 2$  (バンド幅で規格化した値) の場合の光学伝導度スペクトルの計算結果である。 $T = 1.05T_C$  (実線) で  $\omega = 4$  にあったピークが、 $T = 0.5T_C$  (破線)、 $T = 0.25T_C$  (点線) と温度を下げるにつれて強度を失い、逆に  $\omega = 0$  の Drude スペクトルが成長していることがわかる。これによれば、電子構造変化のエネルギースケールは Hund 結合のエネルギー  $J_H$  で決まってくることになり、実験結果の広いエネルギーにわたるスペクトルの変化をよく説明する。

### 3.5 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x = 0.36, 0.38$ におけるスピングラスの存在

#### 3.5.1 スピングラスとは

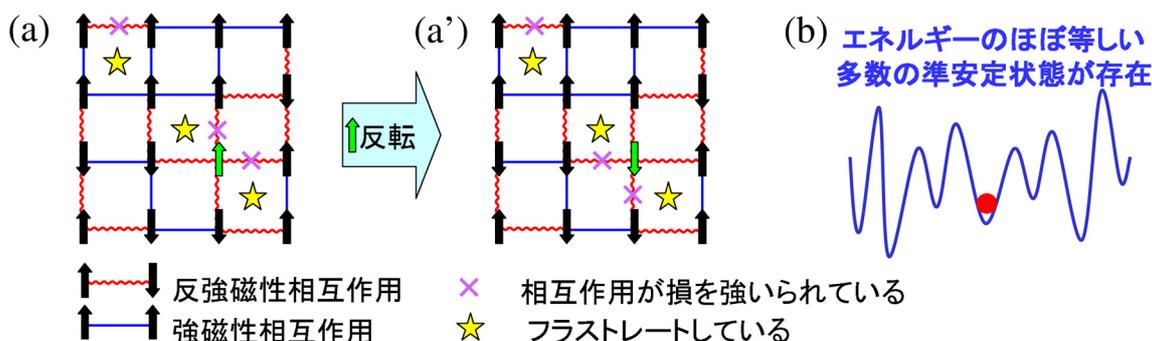


図 3.9: スピングラスについて最も単純化された模型図。[30]

スピングラスについて、最も単純化された模型 (図 3.9 [30]) を使って説明する [30]。まず、強磁性相互作用と、反強磁性相互作用が空間的に入り混じってランダムに存在している、単純化されたモデルを考える。右上端からスピンを埋めていくと、スピンをどちらの向きに入れても相互作用が損を強いられてしまう所 (図 3.9(a) の紫の × 印) が出てくる。黄色い星印を取り囲む 4 つの相互作用は、強磁性相互作用と反強磁性相互作用が競合しており、「フラストレートしている」という。今、緑色のスピンに着目する。相互作用の損を解消するために、周囲のスピン配列を保ったままこのスピンだけを反転させる。しかし、それによって新たな相互作用の損が生じてしまい、結局、系の全エネルギーは反転する前と変わらない。つまり、異なる相互作用がランダムに分布し、フラストレーションが存在する系では、このようなエネルギーがほぼ等しい縮退した状態が多数存在する。このように、スピン間の異なる相互作用が競合している磁気構造をもつ磁性体のことを「スピングラス」と言う。スピングラスが実験的に示す主な振る舞いは

1. 交流帯磁率が、ある温度  $T_g$  で鋭いカスプを示す。(系の緩和時間が低温に向かうにつれ増大し、 $T_g$  でスピン反転が磁場反転に追いつけなくなり、その結果帯磁率は小さな値を示すようになる。)
2. 交流帯磁率のカスプが測定周波数が大きくなるほど鈍り、ピーク温度は高温にシフトする。(測定周波数が増大するにつれ測定時間 ( $\propto$  (周波数) $^{-1}$ ) が緩和時間に対して短くなり、スピン反転が磁場反転に追いつけなくなるため、帯磁率は小さな値を示す。周波数が高いほどより高い温度で測定時間が緩和時間を超えるため周波数が増大するごとに転移点が高温にシフトする。)
3. 磁化が  $T_g$  以下の温度で不可逆性、履歴現象を示す。
4. 磁場中冷却後、磁場を切ると、残留磁化の遅い緩和現象 (スローダイナミクス) が見られる。

ことなどがあげられる。

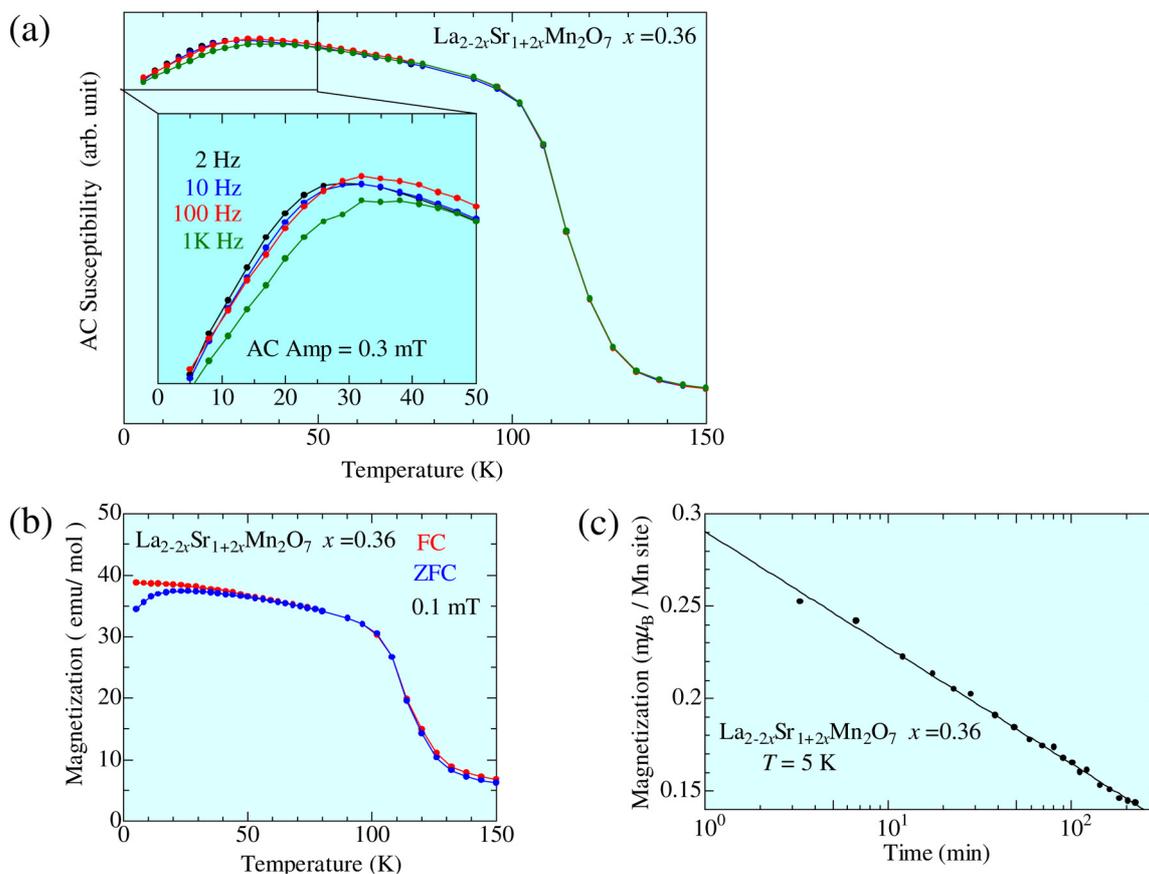
3.5.2  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x = 0.36, 0.38$  におけるスピングラス

図 3.10:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x = 0.36$  におけるスピングラスの報告 (a) 交流帯磁率が低温で周波数依存性を持つ。(b) 磁化が冷却過程に依存した振る舞いを示す (履歴現象)。(c) 磁場中冷却後磁場を切ると、残留磁化が時間に対し対数関数的に緩和する (遅い緩和現象)。[31, 32]

過去に我々の研究室において  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.33, 0.36, 0.38$ ) 結晶における磁化測定が行われ、次の3つの特徴的な振る舞いが観測された (図 3.10 [31, 32])。

- 交流帯磁率が低温で周波数依存性を持つ。
- 磁化が冷却過程に依存した振る舞いを示す (履歴現象)。
- 磁場中冷却後磁場を切ると、残留磁化が時間に対し対数関数的に緩和する (遅い緩和現象)。

これらの実験結果はスピングラス物質に特有な現象であり、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.33, 0.36, 0.38$ ) 結晶の低温領域でスピングラス相が存在することを示唆している。スピングラス相は強磁性相互作用と反強磁性相互作用の競合によって生じると考えられているが、ペロブスカイト型 Mn 酸化物は二重交換相互作用と超交換相互作用という形でこの2つを持っている。今回実験に用いた強磁性  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.33, 0.36, 0.38$ ) からわずかに組成がずれた  $0.4 \leq x$  の組成において反強磁性相が存在することから、強磁性

相において強磁性相互作用と反強磁性相互作用は拮抗しているのかもしれない。また2次元的な結晶構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$  結晶においてスピングラスが観測されていることから、低次元結晶構造が相互作用のフラストレーションを生じやすくしている可能性もある [32]。

## 第4章 実験方法

### 4.1 試料作製

実験に使用した単結晶試料は全て浮遊帯域熔融法（Floating Zone(FZ)法）（図4.2）を用いて作製した。結晶の典型的な作製手順を以下に示す。

#### 1. 秤量および混合

まず原料となる  $Mn_3O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sr_2CO_3$  粉末を目的の組成比となるよう秤量し、メノウ乳鉢に入れ混合する。混合はエタノールを用いた湿式混合法で行う。ただし  $La_2O_3$  は水分を吸い易く秤量誤差を生じるため、 $1000^\circ C$  で12時間ほど仮焼き水分を蒸発させたものをできるだけ素早く秤量した。原料粉末を十分混合しエタノールを蒸発させた後アルミナ製のるつぼに移す。

#### 2. 仮焼

るつぼに移した原料粉末を電気炉中で加熱し固相反応させる。今回の試料の組成にはLaが含まれるので、反応条件は $1400^\circ C$  空気雰囲気中で24時間以上で仮焼きする。また仮焼（図4.1(a)）は2回程度に分けて行い、仮焼と仮焼の間に行う混合はエタノールを使わない乾式混合法で行う。

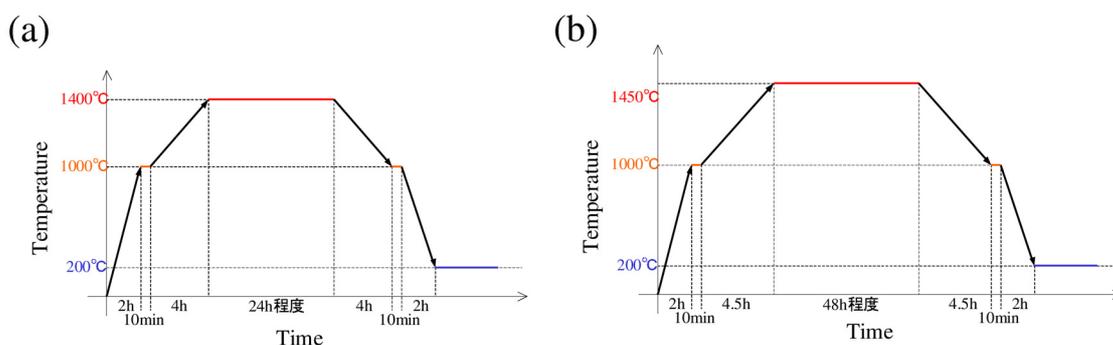


図 4.1: (a) 仮焼きシーケンス。 (b) 本焼きシーケンス。

#### 3. 試料整形

試料を再び乾式混合した後、ゴム風船に均一な密度になるようにつめ、さらに曲がらないように紙で巻く。これに約  $300\sim 400\text{kgf/cm}^2$  のコールドプレスを施し、直径6mm、長さ100mmのロッド状の原料棒を作製する。コールドプレスを施してもロッドが型崩れしないためのコツは、ゴム風船に均一密度で堅めにつめることである。

#### 4. 本焼

その後再び電気炉に移し本焼（図4.1(b)）を行なう。反応条件は $1450^\circ C$  空気雰囲気中で48時間以上行う。

## 5. 結晶成長

本焼を終えた原料棒から浮遊帯域溶融法（FZ法）を用いて単結晶試料を作製する。浮遊帯域溶融法には NEC マシナリー製の赤外線加熱単結晶製造装置を使用した。ここで装置の構成および原理について簡単に説明する。本装置の主要部分には熱源であるハロゲンランプ、回転楕円面鏡、昇降回転機能を持ち試料を固定する上下主軸で構成されている（図4.2）。回転楕円体の1つの焦点にハロゲンランプが、もう一つの焦点に試料が位置する。ハロゲンランプから出た赤外線が回転楕円体のもう一方の焦点に収束され、主軸に取り付けた試料が熱せられ溶ける。溶けた部分を下から種結晶で支えることにより溶融帯が形成される。この状態で主軸を動かすことにより試料棒に対する溶融帯の位置が変化し、冷えた部分は結晶化する。このとき上下の主軸は溶融帯を安定に保つため、および試料の不均一をなくすため逆回転させている。溶融帯をそれと全く同じ組成の原料棒と種結晶で保持しているため、通常のフラックス法と異なりつつぼからの不純物の汚染がなく、また成長雰囲気ガスおよびガス圧を変えることができる。今回の実験で使用した試料の結晶の成長条件は1気圧酸素雰囲気中、成長速度が8~12mm/hour、回転速度が20rpm程度に設定した。

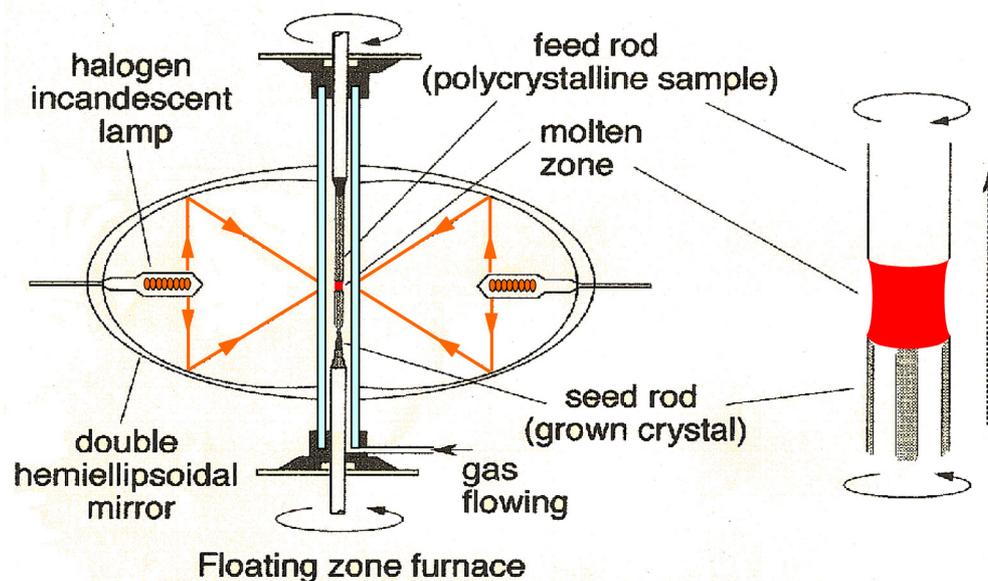


図 4.2: Floating Zone 法概念図。

## 4.2 結晶構造評価

FZ法によって作製した結晶試料は粉末X線回折パターンを測定しRietveld法を用いて解析することによってその結晶性を評価した。また測定に用いた試料は、Laue法により劈開面の面内における結晶軸を決定した。ここではこれらの方法について述べる。

### 4.2.1 粉末X線Rietveld構造解析

FZ法によって作製した試料は粉末X線回折パターンを測定し、Rietveld法で解析を行い結晶性を評価した [33]。X線回折装置にはリガク株式会社製のRINT2100を用いた。作製した結晶試料をメノウ鉢を用いて細かく均一に粉砕し、試料ホルダーにのせ、管電流40mA、管電圧40kVで測定を行った。ステップ・スキャン方式によりステップ幅 $0.02^\circ(2\theta)$ 、計測時間1~5秒で $20 \sim 110^\circ$ の範囲でスキャンを行いピーク強度データを取得した。

#### <粉末X線回折の原理>

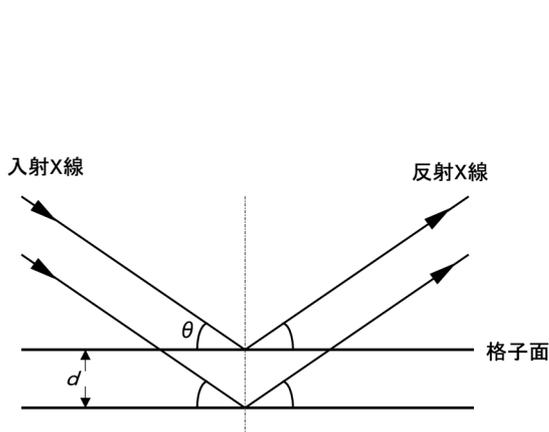


図 4.3: Bragg 反射。

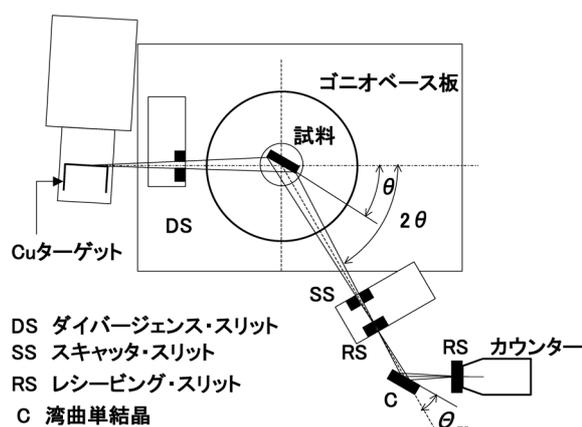


図 4.4: 粉末X線回折装置原理。

格子間隔  $d$  の格子面に波長  $\lambda$  の単色 X 線をあてると、入射角  $\theta$  が Bragg の回折条件

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{4.1}$$

を満たす場合  $\theta$  方向に回折される (図 4.3)。また結晶格子の配向が完全にランダムな粉末試料に単色 X 線を入射すれば、いずれかの面が Bragg の回折条件を満たす。粉末 X 線回折法とはこれを利用し、無配向粉末試料に X 線を入射しその回折強度を回折角度に対して測定することにより結晶構造に関する情報を得る方法である。装置の概念図を図 4.4 に示す。加熱されたフィラメントから発生した電子が Cu ターゲットに衝突し X 線を発生させる。ターゲットから発生した X 線はダイバージェンス・スリット (X 線の水平方向に対する開き角を決定) を通り、試料に対し角度  $\theta$  で入射する。 $2\theta$  方向に散乱された X 線はスキャッター・スリット、レシービング・スリット (共に X 線の幅を制限) を通り湾曲単結晶に入射し、湾曲単結晶の格子定数と Cu  $K_\alpha$  線の波長から決まる回折方向 ( $\theta_m$ ) に散乱された X 線が計数管のカウンターに入射する。試料および計数管を回転させることによって角度  $2\theta$  に対する強度分布が観測される。 [34]

### <Rietveld 解析 >

粉末回折パターンは実に多様な情報を含んでいる。数値データだけ取り上げてみても、ピーク位置から格子定数、回折プロファイルの面積(積分強度)から結晶構造パラメータ(分率座標、占有率、原子変位パラメータ)、プロファイルの広がりから格子歪みと結晶サイズ、混合物中の各相の尺度因子から質量分率が得られる。これらの物理量を同時に求め得る汎用粉末回折データ解析技術が Rietveld 法である。

Rietveld 解析では、全粉末回折パターンに含まれている情報を最大限に抽出するために、実測パターンと出来るだけよく一致するよう近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめる。すなわち、 $i$  番目の測定点(回折角  $2\theta_i$ )に対する観測強度を  $y_i$ 、計算強度を  $f(2\theta_i; x_1, x_2, x_3, \dots) \equiv f_i(x)$ 、統計的重みを  $w_i (= 1/y_i)$  としたとき、残差 2 乗和

$$S(x) = \sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}^2 \quad (4.2)$$

を最小とする 1 組の変パラメータ  $x$  を非線形最小 2 乗法により精密化する。

回折角  $2\theta_i$  における理論回折強度  $f_i(x)$  は Bragg 反射の強度とバックグラウンド関数  $y_B(2\theta_i)$  の和

$$f_i(x) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_B(2\theta_i) \quad (4.3)$$

に等しい。ここで  $s$  は回折装置や測定条件に依存する種々の定数を全て吸収させた尺度因子、 $S_R(\theta_i)$  は Bragg - Brentano 光学系における平板試料表面の粗さの補正因子、 $A(\theta_i)$  は吸収因子、 $K$  は Bragg 反射強度に実質的に寄与する反射の番号、 $m_K$  は Bragg 反射の多重度、 $F_K$  は結晶構造因子、 $P_K$  は試料の選択配向を補正するための選択配向関数、 $L(\theta_K)$  は Lorentz 偏光因子、 $\theta_K$  は Bragg 角、 $\phi(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv \phi(2\theta_i - 2\theta_K)$  は回折プロファイル形を近似するためのプロファイル関数を示す。Rietveld 解析における観測強度と計算強度との一致の程度を見積もるための尺度 [35] として重要な因子を以下に示す。

$$R_{WP} = \left[ \frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_e} = \left[ \frac{\sum w_i \{y_i - f_i(x)\}^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

$N$  は測定データの数、 $P$  は精密化するパラメータの数である。ここで最も重要な因子は、分子が残差 2 乗和  $S(x)$  に等しい  $R_{WP}$  である。ただし  $R_{WP}$  の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の  $R_{WP}$  に等しい  $R_e$  と  $R_{WP}$  とを比較するための指標  $S$  がフィットの良さを示す実質的な尺度として役立つ。 $S = 1$  は精密化が完璧であることを示し、 $S$  が 1.3 より小さければ、満足すべき解析結果とって差し支えない。

実際の解析にはプログラム RIETAN-2000 を使用した。RIETAN-2000 は角度分散型解析法によるデータから Rietveld 解析を行うプログラムで、泉らによって開発された [36]。

## 4.2.2 Laue 法による結晶面の決定

光学測定に用いる単結晶試料の劈開面内における結晶軸決定のため、背面式 Laue 法を用いた。X 線発生には粉末 X 線測定と同様リガク株式会社製の RINT2100 を用いた。測定条件は管電圧 30kV、管電流 30mA で管球にはタングステン (W) を用いた。

### <背面式 Laue 法の原理>

コリメーターでしぼられた白色 X 線が単結晶試料に入射すると、散乱された X 線のうち波長および回折角が Bragg の回折条件を満たすものが、フィルム上に Laue スポットと呼ばれる斑点群を形成する (図 4.5)。斑点群は結晶の対称性を反映している。またゴニオメーターにより試料の方位を自由に変えることができる。図 4.6 に実際に反射率変化測定用の試料の結晶面を決定する際に撮った Laue 写真を示す。 $I4/mmm$  の対称性を持つ結晶の  $ab$  面からの反射 (4 回対称) を表している。

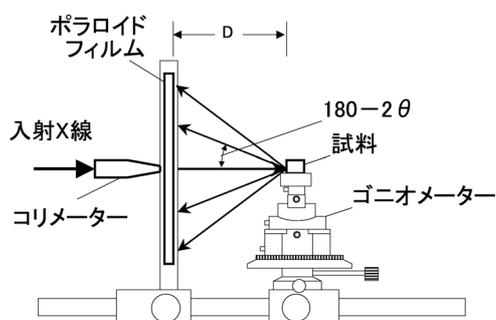


図 4.5: Laue 写真の測定配置。

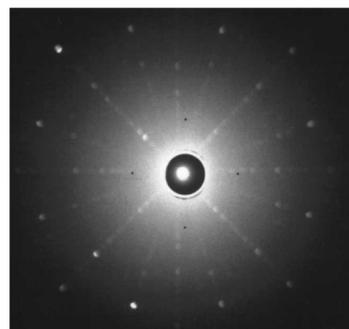


図 4.6: Laue 写真測定例。

### 4.3 電気抵抗率の測定

ここでは電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性の測定方法について説明する。

#### <測定試料の準備>

作製した結晶をダイヤモンドカッターを用いて  $4\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  程度の大きさに切り出し、側面に電流を流すための電極を、表面に電圧測定用の電極を付けた (図 4.7)。なお電極として、試料に焼き付け銀ペーストを塗り、焼結 ( $550^\circ\text{C}$  30 分) 後に銅線をハンダ付けしたものをを用いた。電気抵抗率  $\rho$  は

$$\rho = \frac{V}{I} \times \frac{T \cdot W}{L} \quad (4.7)$$

で与えられる。(記号の意味は図 4.7 参照)

#### <電気抵抗率の測定>

測定系の概念図を図 4.8 に示す。電気抵抗率測定は 4 端子法 (図 4.7) を用いて行った。プログラマブル電流源 (KEITHLEY220) から一定電流を試料に流し、電圧端子間の電圧をナノボルトメーター (KEITHLEY2182) で検出する方法を用いた。電流を反転させることで熱起電力をキャンセルし、スキャナー (Hewlett Packard 34970A) を用いることで同時に 4 個の試料を測定した。また、測定は LabVIEW® でプログラムを組むことで全自動測定で行った (図 4.8)。GM 冷凍機を用いた液体ヘリウム・フリー・クライオスタット中にインサートを入れることで  $4\text{K}$  から  $300\text{K}$  の範囲で測定を行った。サンプルの温度調節はクライオスタットおよびインサートに付いているヒーターを温度コントローラー (LakeShore340) を用いて PID 制御することで行った。温度計測には磁場中でも温度誤差の少ない抵抗温度計 (CERNOX®) を用いた。

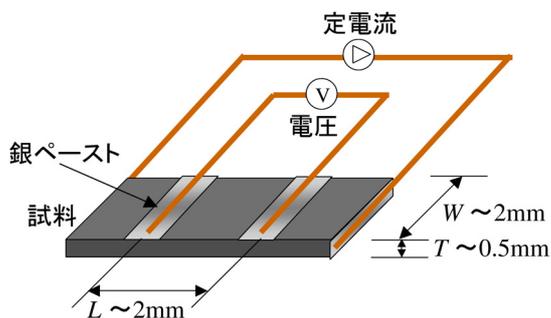


図 4.7: 四端子法概念図。

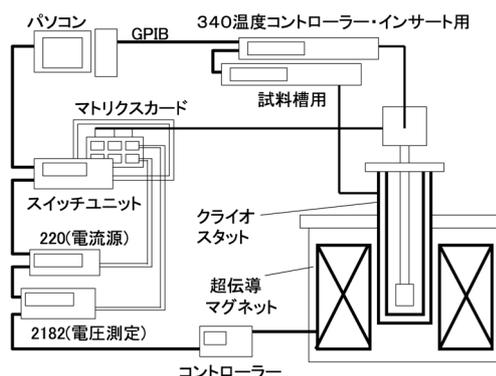


図 4.8: 電気抵抗率測定系概念図。

## 4.4 磁化測定

試料の磁化測定にはお茶の水女子大学古川研究室の SQUID 帯磁率測定装置 (Quantum Design MPMS-1S) を用いた。MPMS は SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) 検出システムおよび超伝導マグネットが組み込まれており、磁場下での高精度の磁化測定を行うことができる。この装置では磁場は  $\pm 1\text{T}$  まで印加でき、 $1.8\text{K}$  から  $400\text{K}$  までの範囲で温調が可能である。磁化の温度依存性は通常ゼロ磁場で冷却 (Zero Field Cooling, ZFC) した後、磁場 ( $5000\text{Oe}$ ) を印加し、昇温過程で測定を行った。スピンのグラスの試料においては、ゼロ磁場で冷却 (ZFC) し、弱磁場 ( $10\text{Oe}$ ) を印加し、昇温過程で測定を行った後、磁場を印加したまま再び冷却し (FC) 昇温過程で測定を行った。

### <測定試料の準備>

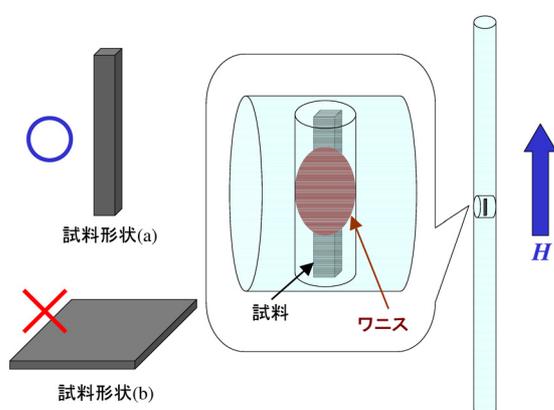


図 4.9: 磁化測定用試料。

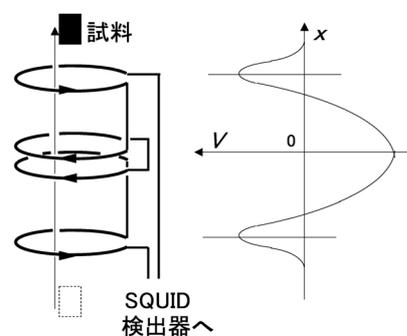


図 4.10: 磁化測定の原理。

作製した結晶をダイヤモンドカッターを用いて  $4\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$  程度の大きさに切り出す。SQUID 用のストローに入れワニスで固定する。切り出す試料は、反磁界係数を少なくするために、磁場と平行方向に長い針状の形状 (図 4.9 試料形状 (a)) にする。電気抵抗率測定で用いたような試料形状 (b) では反磁界係数が大きいので生データを反磁界係数を用いて補正しなければならない。

### <SQUID による磁化測定の原理>

SQUID 検出システムとはコイルの中で磁性体が動くときコイルを貫く磁束  $\Phi$  の変化によってコイルに発生する誘導起電力  $V$  が変化すること ( $V = -d\Phi/dt$ ) を利用し試料の磁化を高感度で測定するものである。図 4.10 に磁化測定の原理図を示す。いま磁場  $H$  中に置かれた試料 (磁化  $M$ ) を考える。試料を SQUID 検出ループの中で走査軸  $x$  にそって動かすとコイルに誘導される電圧が変化し、システムに流れる電流は変化する。この時の微弱な電圧を増幅し SQUID により検出し試料の位置の関数として求めることによって、 $M$  の値を計算することができる [37]。

## 4.5 Pump-probe 法による反射率変化 $\Delta R/R$ 測定

### 4.5.1 光学測定用試料の準備

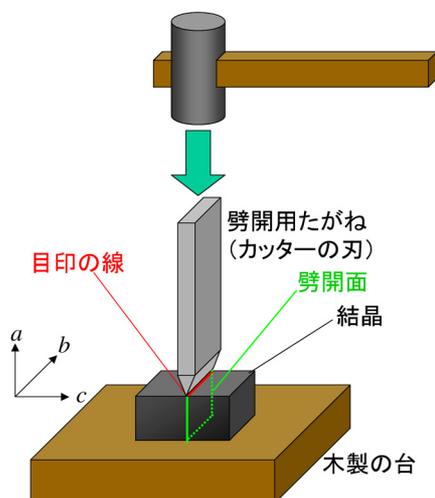


図 4.11: 単結晶試料の劈開。

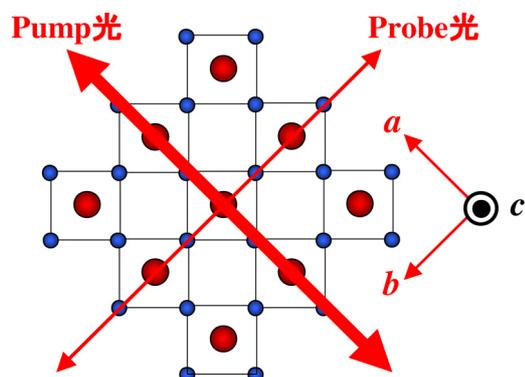


図 4.12: 試料の結晶軸と偏光の関係。

単結晶試料で反射や発光を測定するには、表面層の影響を避けるためにできれば劈開面を用いるのがよい。自然成長面や研磨面に比べて、新鮮な劈開面は表面の汚染が少なく、良好な分光データが得られる場合が多い。

擬二次元構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x = 0.38$  は  $ab$  面で層と層が綺麗に劈開する。まずは自然成長面を背面式ラウエ法により結晶方位を決定し、劈開に都合のよい形に整形しておく。劈開面にそって剃刀などでなるべく正確に目印の線を引き、劈開用のたがねの刃をこの線に当てて、小型の槌で軽い衝撃を与える(図4.11)。その際、劈開の衝撃で結晶片が飛び散りやすいので、サランラップなどで覆っておくとよい。たがねとしてはカッターの刃やマイナスドライバーなどが適している。

劈開面が鏡面でなく貝殻状になったり不規則に割れたりするときには、結晶を低温にして劈開するとうまくいく場合がある。結晶片をしばらく液体窒素に浸してからピンセットでつまみ出して手早く劈開する。割った試料を放置しておくとも霜がついてせっかくの劈開面を損なうおそれがあるから、無水アルコール(エタノール)を入れたビーカーを傍らに用意しておいて劈開した試料を放り込み、常温に戻るのを待って、ドライヤーの熱風で乾燥する。

この劈開した  $ab$  面を試料として光学測定を行った。劈開した  $ab$  面の軸を Laue 写真により決定した。結果が図 4.6 で、綺麗に四回対称が出ていることがわかる。

### 4.5.2 Pump-probe 法

Pump-probe 法では、Pump パルス、Probe パルスと呼ばれる 2 つのレーザーパルスを用いる。まずパワーの強い Pump パルスによって sample を瞬時に励起状態に移し、もう一方の Probe パルスを励起直後のサンプル表面に当て、その反射率変化  $\Delta R/R$  から sample の励起緩和過程の様子を観測する方法である。

Pump パルスの sample までの光路長に対する Probe パルスの光路長を変化させることで、二つのパルスが試料に到達する時間に差をつけることができ、つまりは遅延時間を調整することができる (図 4.13)。遅延時間を徐々に変えながら測定を繰り返し、得られた値を遅延時間に対してプロットすると、緩和過程を実時間でみることができる。

Pump-probe 法の一歩の利点は、励起してから測定するまでの時間は 2 つのパルス間の光路差で決定されるため、精密に遅延時間を制御することが可能であり、超高速な時間応答が予想される系でも、パルス幅程度の時間分解能で緩和過程を時間軸でみることができることである。

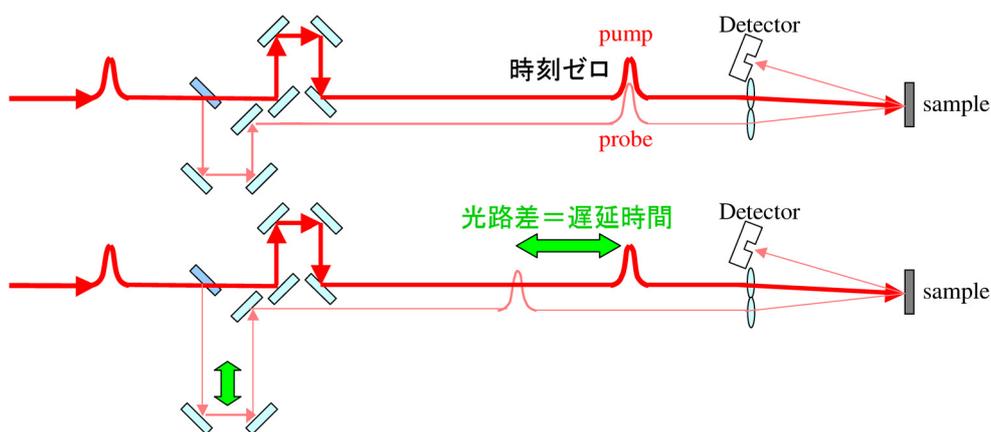


図 4.13: Pump-probe 法の遅延時間生成の概念図。

図 4.14 に、Pump-probe 法により過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  を測定する場合の測定原理を示す。試料に入射する光は Pump 光 ( $I_p$ ) と Probe 光 ( $I_0$ ) の 2 本である。Pump 入射光  $I_p$  はチョッパー (回転数  $f=340\text{Hz}\sim 390\text{Hz}$  に設定すると低周期で回転させた場合と比べ、試料の痛みも、データノイズも少ない) により周期的に遮られ、その回転数  $f$  と同周期の  $\sin$  成分を持った光  $I_p \sin(2\pi ft)$  となる。この  $I_p \sin(2\pi ft)$  が試料に入射すると同時、または時間をずらして Probe 入射光  $I_0$  をあてる。すると Probe 光のみを入射した場合に予想される反射光  $I$  に加え Pump 光の影響を受けたことによる反射光の変化分  $\Delta I \sin(2\pi ft)$  も現れる。この  $(I + \Delta I \sin(2\pi ft))$  の光をディテクターに集光し、チョッパーの回転数  $f$  を入力しているロックインアンプに送ることで反射光の変化  $\Delta I$  を取り出すことができる。また、同時にデジタルマルチメーターを介して、 $(I + \Delta I \sin(2\pi ft))$  を PC へ 50 回送り、それを平均化 (50 回積算) することで  $\Delta I \sin(2\pi ft) \cong 0$  となり  $I$  を求めることができる。Probe 光だけの反射率  $R$  で規格化された反射率変化  $\Delta R/R$  は

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\frac{\Delta I}{I_0}}{\frac{I}{I_0}} = \frac{\Delta I}{I} \tag{4.8}$$

で与えられる。

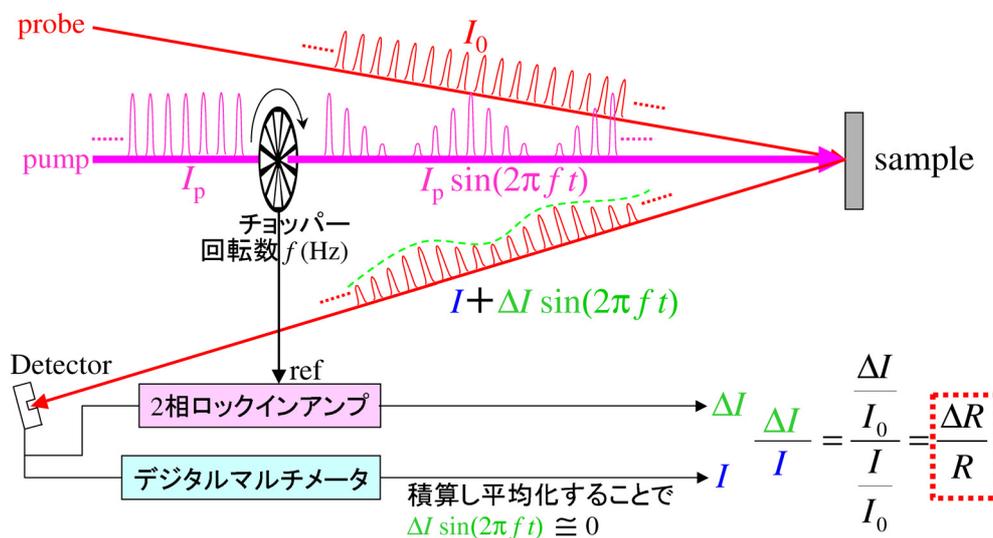


図 4.14: Pump-probe 法の測定原理。

### 4.5.3 過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定系

反射率変化測定には以下の言語及び装置を用いた。

- 測定プログラム言語 : G(LabVIEW)
  - …… 各装置を GPIB ケーブルを介してコントロールし、測定系を自動化するためのプログラム言語。
- PCI ボード① : NATIONAL INSTRUMENTS 社製 PCI-GPIB
  - …… LabVIEW から GPIB ケーブルを使用するために用いる。
- パルス発生ドライバ : SIGMA 光機社製 SG-55M
  - …… 精密自動ステージをパルス駆動させるためのパルス発生装置。
- 精密自動ステージ : SIGMA 光機社製 SGSP26-200X
  - …… 光路長を精密に調整するための移動ステージ。
- PCI ボード② : NATIONAL INSTRUMENTS 社製 PCI-6024E
  - …… PC からパルス発生ドライバをコントロールするために用いる。
- ヒーター : SCIENTIFIC INSTRUMENTS 社製 9650 MICROPROCESSOR-BASED DIGITAL TEMPERATURE INDICATORS/CONTROLLERS
  - …… クライオスタットの試料室の温度を精密にコントロールする。

- 2相ロックインアンプ：NF ELECTRONIC INSTRUMENTS 社製 LI 5604 多機能デジタルロックインアンプ  
…… チョッパーの回転数  $f$  をもとにして、入力信号  $(I + \Delta I \sin(2\pi ft))$  から  $\Delta I$  を求める。
- デジタルマルチメーター①：Keithley 社製 2000 型 Desital Multimeter  
…… 入力信号  $(I + \Delta I \sin(2\pi ft))$  を 50 回、PC に送る。この生データ 50 個の平均により  $I$  が求まる。
- デジタルマルチメーター②：ADVANTEST 社製 TR6845 シリーズ Desital Multimeter  
…… 光源のパルスレーザーのパワー揺らぎをモニターし、補正するためのもの。

#### <自動制御測定プログラム>

G 言語は LabVIEW(Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) 用に特化した言語である。これは C や BASIC 等の一般的なテキストベースのプログラミング言語とは異なり、グラフィカルなプログラミング言語となっている。LabVIEW はフロントパネルとブロックダイアグラムから構成され、フロントパネルは数値やグラフ等の結果を表示する部分であり、ブロックダイアグラムが G 言語を書く部分となる。ただし、グラフィカル言語である G 言語は書くというより描くという形式となっている。それぞれの変数や演算を線で結び、目的に合わせて組み合わせることでプログラムが出来ていく。テキストベースではどこのプログラムを実行しているのかを把握しにくいのに対して、グラフィカルなため実行箇所がわかり易いなどの特徴を持つ。

PCI-GPIB は LabVIEW から GPIB ケーブルを使用するために用いる。GPIB ケーブルを用いる利点は各機器のアドレスを設定するだけで通信や処理が行えるということである。ヒーター、2相ロックインアンプ、デジタルマルチメーター①、デジタルマルチメーター②はこの GPIB ケーブルを介して制御した。

プログラムの作成にはプログラムスタイルの基本的概念である「Keep it simple, stupid」を心がけた。そこでメインプログラムを一つ作り、そこにサブプログラム（以下サブ vi と呼ぶ）を組み込む形式を採用した。こうすることで、同じ処理は全て同じサブ vi で行うことができ何度も同じプログラムを書く手間が省けると共に、バグ取り（エラーの修正）もそのサブ vi を修正するだけとなり一箇所ですむ。また、C 言語的構成を用い変数も解りやすく左に集めるという形式をとった。

#### <光学測定系>

測定系の概念図を図 4.15 に示す。光源として Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 再生増幅光 (Clark CPA2001)(波長 775nm、パルス幅 200fs、繰り返しレート 1kHz) を用いた。光源から来た光を Half mirror で Pump パルスと Probe パルスに分け、 $\lambda/2$  板と偏光版により Pump パワーと Probe パワーをそれぞれ  $50\mu\text{J}/\text{cm}^2, 1\mu\text{J}/\text{cm}^2$  (50:1) に調整した。Pump パルスと Probe パルスの偏光を直交させ、図 4.12 のように劈開面の  $a$  軸、 $b$  軸にそれぞれ平行にあてた。

遅延時間の調整には、 $4\mu\text{m}$  の精度で移動できる最大可動距離 20cm の精密自動ステージを用いた [図 4.16(b)]。パルス制御型ステップモーターでステージを駆動させることにより光路差を正確につくり、制御した。測定する遅延時間が長ければ長いほど、精密自動ステージの移動距離が増し、それゆえ光路の平行性を保つことが難しくなり試料表面に

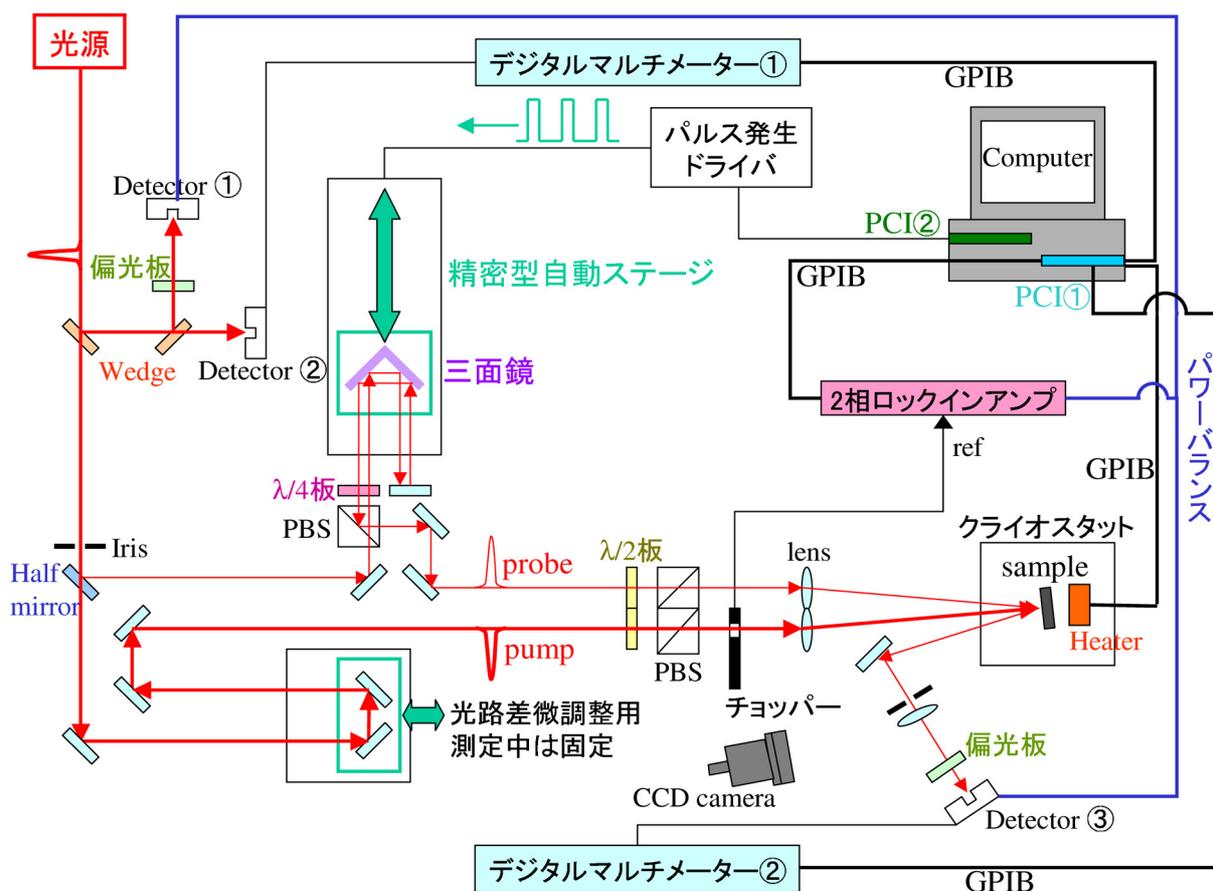


図 4.15: 反射率変化  $\Delta R/R$  測定系概念図。

おけるレーザーの光軸がずれてくる。そこで三面鏡を精密自動ステージに組み込んで [図 4.16(a)]、光路の完全な平行性を確保し、長い遅延時間に耐えられるように系を工夫した (図 4.15)。

パワーバランス法を用いて、図 4.15 の Detector ① (フォトダイオード) と Detector ③ を繋ぎ、その差分の電流信号を 2 相ロックインアンプで処理し、データを取った。この時、2 相ロックインアンプと精密自動ステージは PC で同時に制御し、ステージが静止した直後にデータ 50 回 (2 相ロックインアンプの time constant: 30ms) 取り、その平均をデータとした。そのステージの動きは三段階のレンジにわけ (0ps~1.28ps では約 0.0533ps 刻み、1.28ps~107.94ps では約 5.33ps 刻み、107.94ps~2454.61ps では約 53.33ps 刻み)、励起直後の数 ps オーダーの超高速成分から、数 ns オーダーのゆっくりな成分まで観測できるようにした (図 4.16(b))。Detector ②は、光源のレーザーパワーの揺らぎをモニターし補正するためのものである。

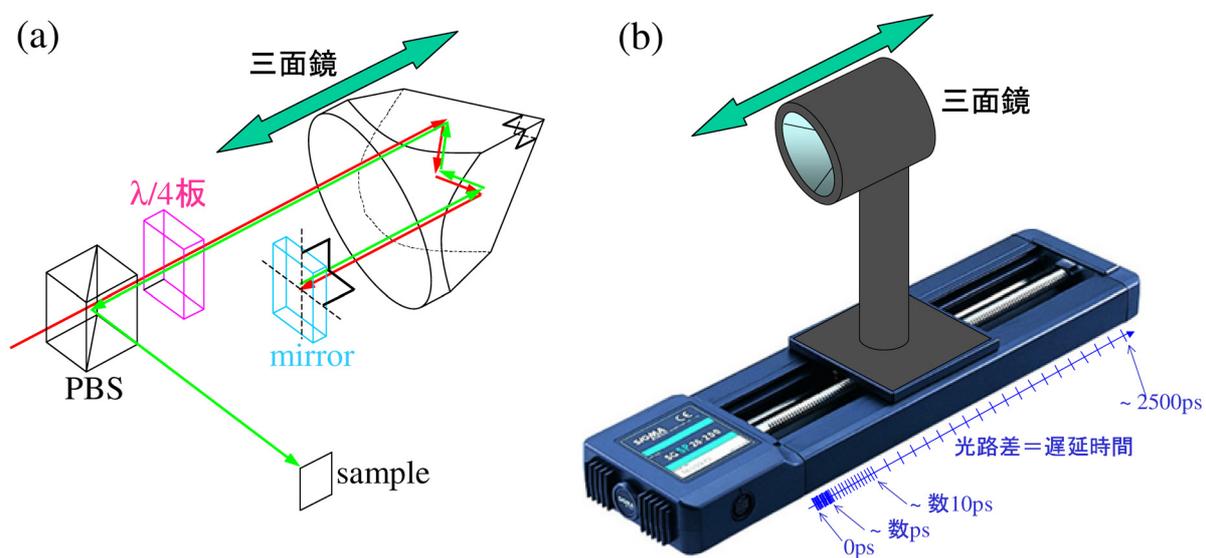


図 4.16: (a) 三面鏡による系の工夫。(b) 三面鏡を乗せた SIGMA 光機社製 精密自動ステージ SGSP26-200X。

## 4.6 反射率 $R$ 測定

パルスレーザー（Probe 光）を光源とした反射率  $R$  測定と、ハロゲンランプを光源とした反射率測定を行った。

### 4.6.1 パルスレーザーを光源とした反射率 $R$ 測定

パルスレーザー（Probe 光）を光源とした場合の測定系は、図 4.15 の Pump 光を遮り Probe 光のみを入射し、当然精密自動ステージは固定し、チョッパーを Probe 光に対して入れた状態（図 4.17）である。

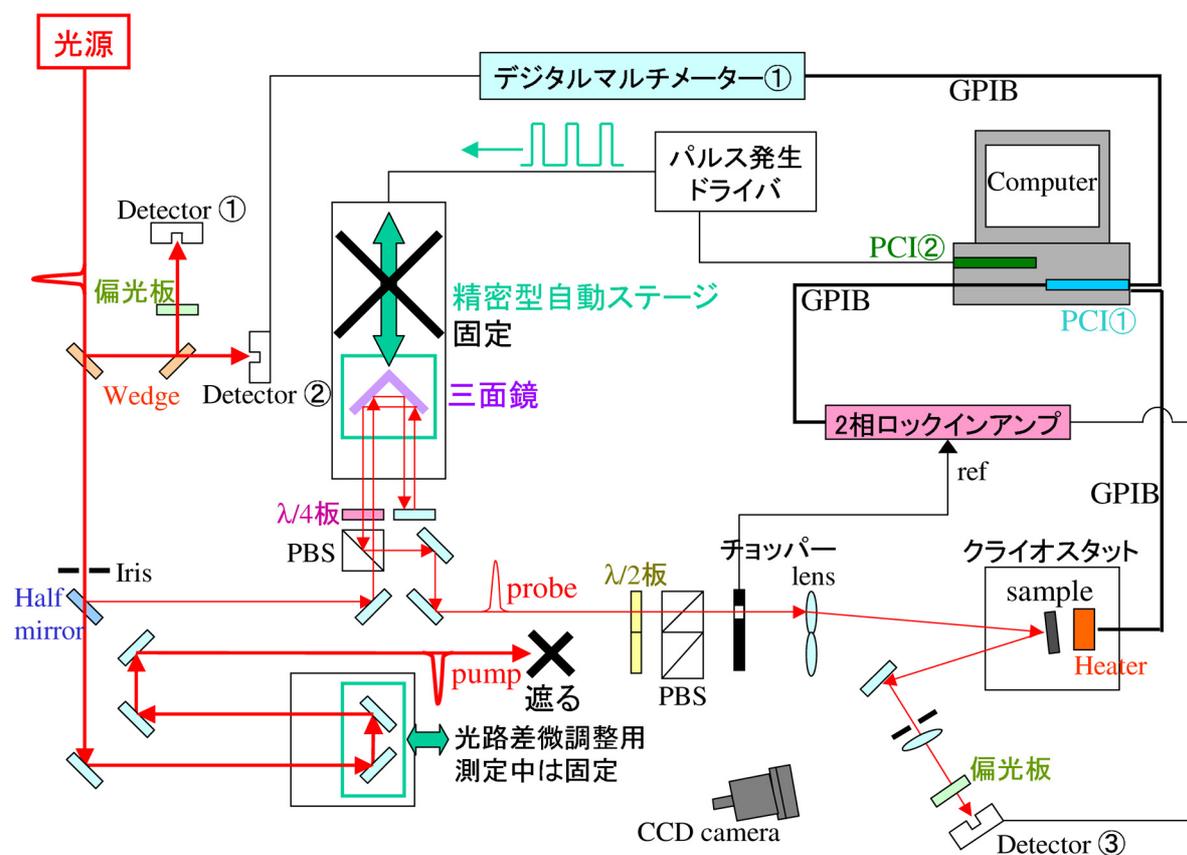


図 4.17: パルスレーザーを光源とした反射率  $R$  の測定系概念図。

### 4.6.2 ハロゲンランプ (CW) を光源とした反射率 $R$ 測定

ハロゲンランプを光源とした場合の反射率  $R$  測定の測定系概念図を図 4.18 に示す。

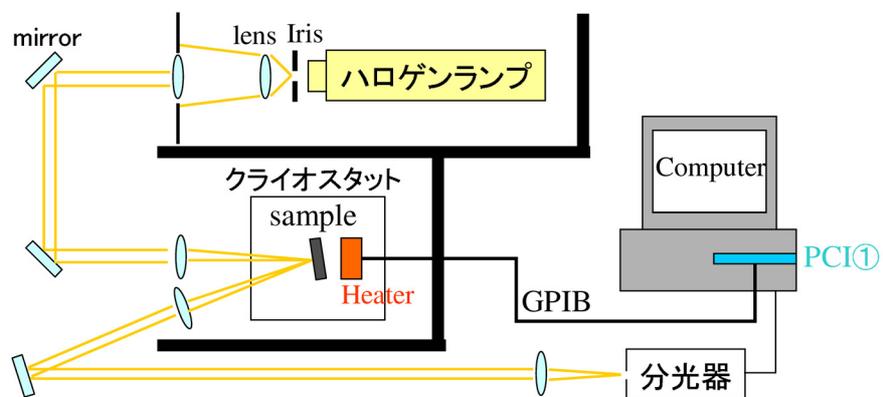


図 4.18: ハロゲンランプを光源とした反射率  $R$  の測定系概念図。

## 第5章 実験結果と考察

### 5.1 電気抵抗率測定及び磁化測定

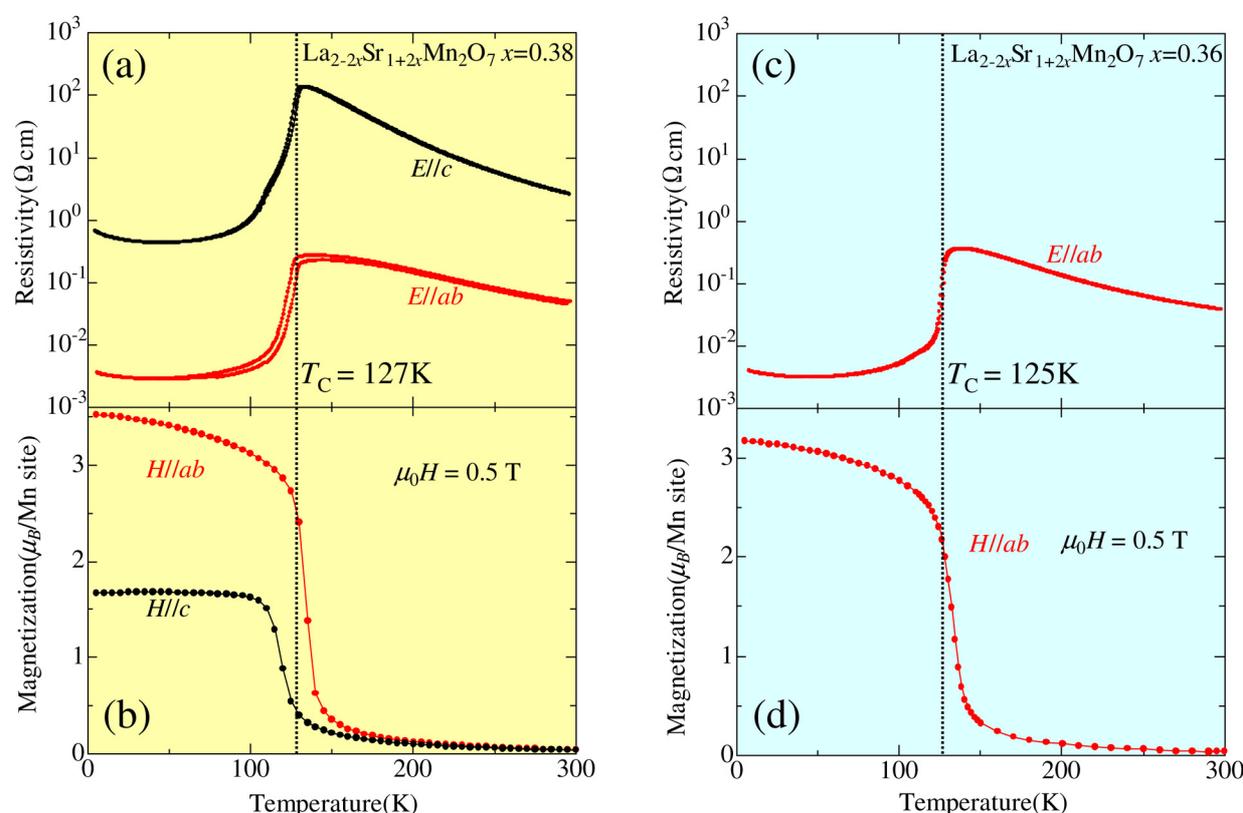


図 5.1:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38, 0.36$  における電気抵抗率測定 (a),(c) と磁化測定 (b),(d) の結果。点線は強磁性転移温度  $T_C$  を示し、 $x=0.38$  においては  $T_C=127\text{K}$ 、 $x=0.36$  においては  $T_C=125\text{K}$  である。

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.38$ ) 結晶の電気抵抗率と磁化測定の結果を図 5.1(a),(b) に示す。127K( $=T_C$ ) で常磁性非金属相から強磁性金属相に相転移していることがわかる。また、層状の構造を持っているため、 $c$  軸に平行方向に電場をかけて測定した電気抵抗率よりも  $ab$  面に平行方向に電場をかけて測定した電気抵抗率の方が小さい値を示している (図 5.1(a))。これは  $\text{MnO}_2$  層が伝導に寄与しているためと考えられる。図 5.1(b) では、 $c$  軸に平行方向に磁場をかけて測定した磁化よりも  $ab$  面に平行方向に磁場をかけて測定した磁化の方が大きい値を示している。 $c$  軸に平行に磁場をかけた時の値は、反磁界係数を考慮にいれても、 $ab$  面に平行に磁場をかけたものを越えない。よって磁化容易軸が  $ab$  面内に

平行に向いていると考えられる。

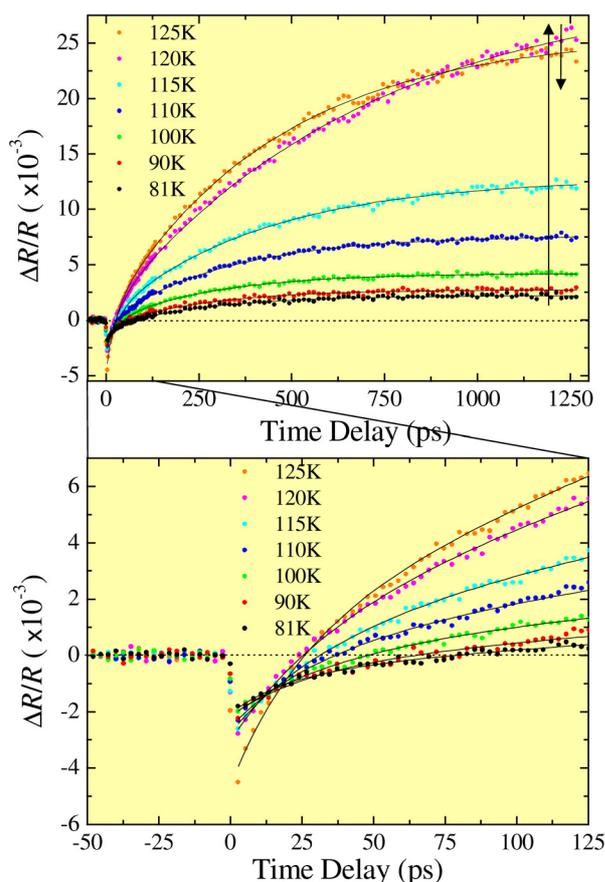
$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.36$ ) 結晶の電気抵抗率と磁化率の測定結果を図 5.1(c),(d) に示す。 $x=0.36$  では  $125\text{K}(=T_C)$  で常磁性非金属相から強磁性金属相に相転移していることがわかる。

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36,0.38$  の両試料とも、過去に報告されている磁気相図 [20] と矛盾しない物性を示している。

## 5.2 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36,0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 (DelayTime1250ps)

### 5.2.1 実験結果

(a)  $T < T_C (=127\text{K})$



(b)  $T > T_C (=127\text{K})$

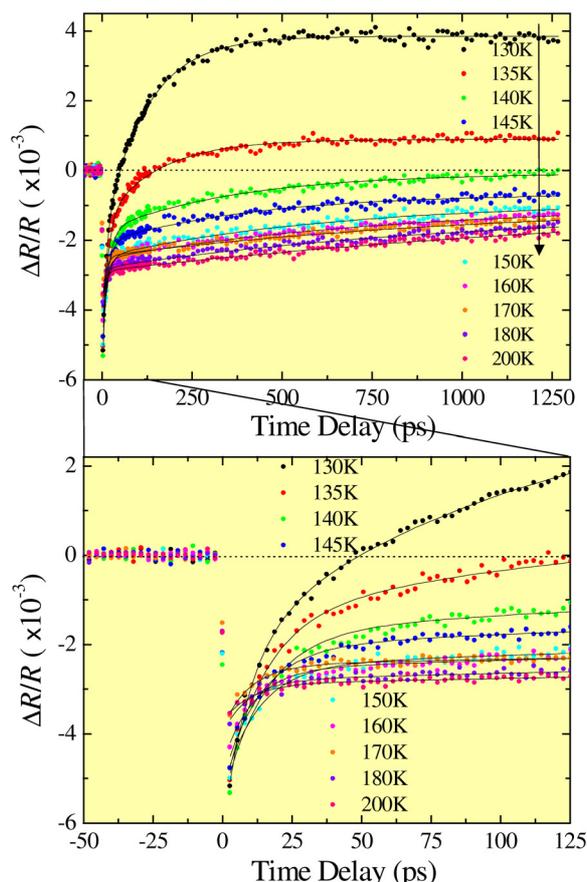


図 5.2:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定結果。  
(a)  $T < T_C (=125\text{K})$  (b)  $T > T_C (=125\text{K})$

遅延時間の測定刻み間隔を二段階に設定し (0ps~136ps では約 2.66ps 刻み、136ps~1269.33ps では約 13.33ps 刻み) 1269.33ps まで時間分解測定した場合の  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の温度依存性を図 5.2 に示す。全温度領域における結果を、(a)  $T_C (=127\text{K})$  以下と (b)  $T_C (=127\text{K})$  以上の二つに分けた。緩和過程は全温度領域において、主に二つの時間スケール成分に区別できることがわかる。一つ目は、Pump 光励起により 0ps 付近で急激に落ちた直後に、それが数 10ps オーダーで高速に緩和する成分 (fast 成分と呼ぶ) である。図 5.2(a),(b) の下図は数 10ps 秒オーダーの fast 成分を示すために拡大したものである。図 5.3 はその fast 成分が  $T_C$  に向かうにつれ鋭くなり、 $T_C$  を超えると温度上昇と共に押しつぶされていく様子を示している。

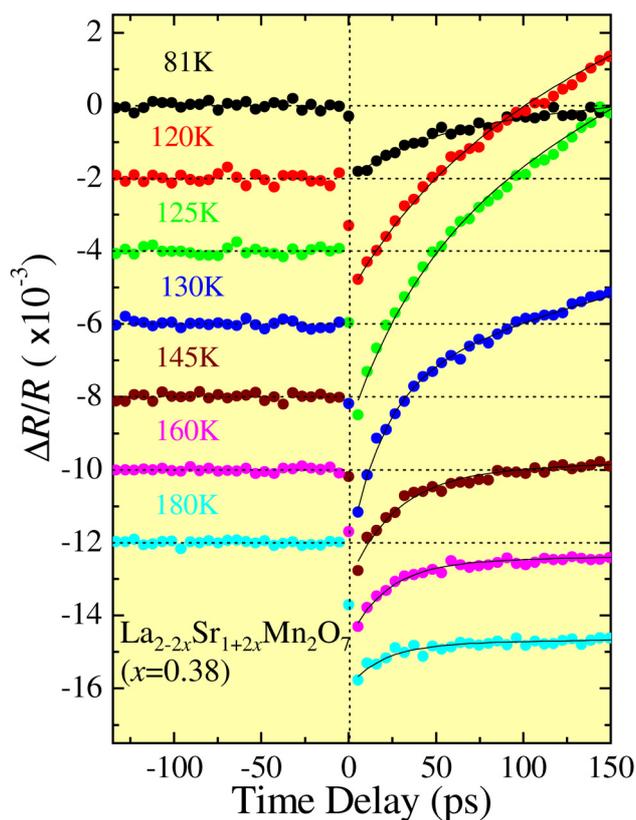
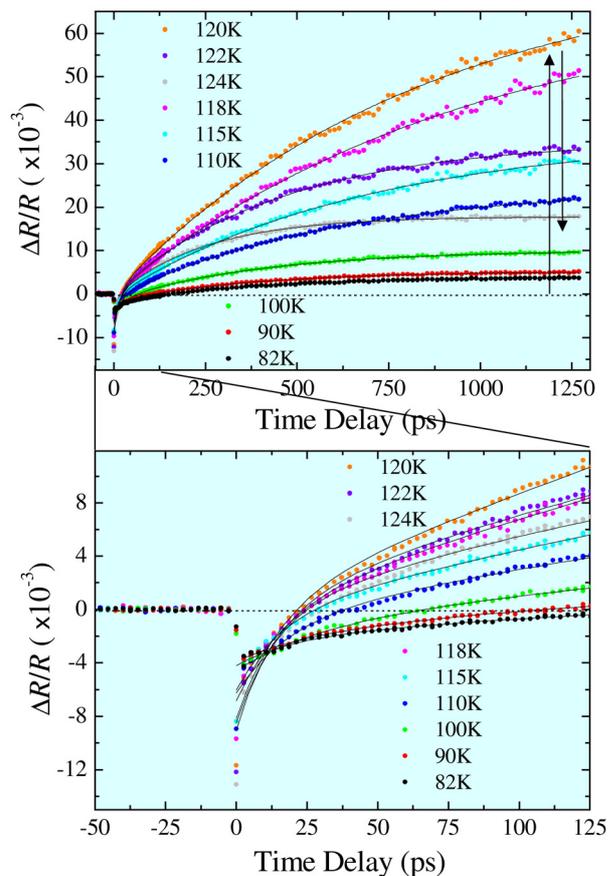


図 5.3:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定結果の fast 成分の温度依存性の様子。縦軸は見やすくするために、 $2 \times 10^{-3}$  ずつずらしている。

二つ目は fast 成分後に数 100ps から数 ns の時間スケールで温度に大きく依存しゆっくりと立ち上がる成分 (slow 成分と呼ぶ) である。この slow 成分は、120K までは温度上昇とともに大きくなるが、その後  $T_c$  近傍の 120K~125K をピークに弱まっていき、140K 以上では全体が負の領域にまで移る。

(a)  $T < T_C (=125\text{K})$



(b)  $T > T_C (=125\text{K})$

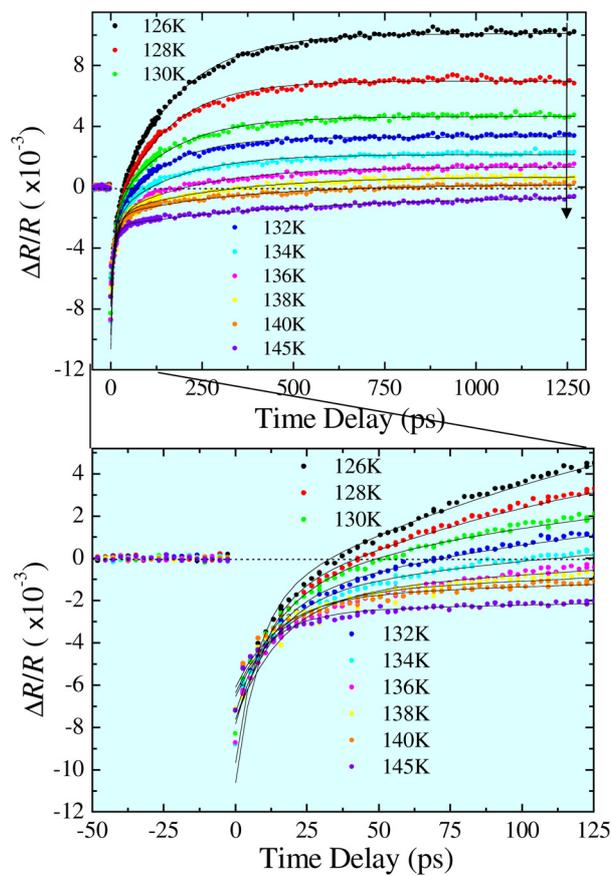


図 5.4:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定結果。  
 (a)  $T < T_C (=125\text{K})$  (b)  $T > T_C (=125\text{K})$

図 5.4 に図 5.2 と同じ条件で、試料を  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.36$ ) に換えて測定した場合の過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の温度依存性を示す。(a)  $T_C (=125\text{K})$  以下と (b)  $T_C (=125\text{K})$  以上でグラフを分けた。全体の振る舞いは  $x=0.38$  と同じである。slow 成分は、120K までは温度の上昇とともに大きくなるが、その後  $T_C$  近傍の 120K をピークに弱まっていき、しまいには全体が負の領域にまで移る。図 5.4(a),(b) の下図は数 10ps 秒オーダーの fast 成分を示すために拡大したものである。

## Fit 関数

数 10ps オーダーの **fast 成分** と数 100ps から数 ns の時間スケールで温度に大きく依存した **slow 成分** を考慮し、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.38, 0.36$ ) 両試料の全温度の測定結果を式 (5.1) でフィットした [各 Fit 成分の様子は図 5.5]。

$$\frac{\Delta R}{R}(t) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}}) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{slow}} \exp(-t/\tau_{\text{slow}}) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\infty} \quad (5.1)$$

$$\tau_{\text{fast}} (\sim 10\text{ps}) < \tau_{\text{slow}} (\sim 1\text{ns})$$

$(\Delta R/R)_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}})$  は数 10ps オーダーの **fast 成分**、 $(\Delta R/R)_{\text{slow}} \exp(-t/\tau_{\text{slow}})$  は数 ns オーダーの **slow 成分**、 $(\Delta R/R)_{\infty}$  は **slow 成分が準安定状態に到達しきった時の時間によらない成分** である。 $\Delta R/R = 0$  からの offset 値を意味する  $(\Delta R/R)_{\infty}$  は、今観測している ns スケールでは基底状態である  $\Delta R/R = 0$  に戻らないが、パルスレーザーの繰り返し周期 1ms 以内では  $\Delta R/R = 0$  に戻る。

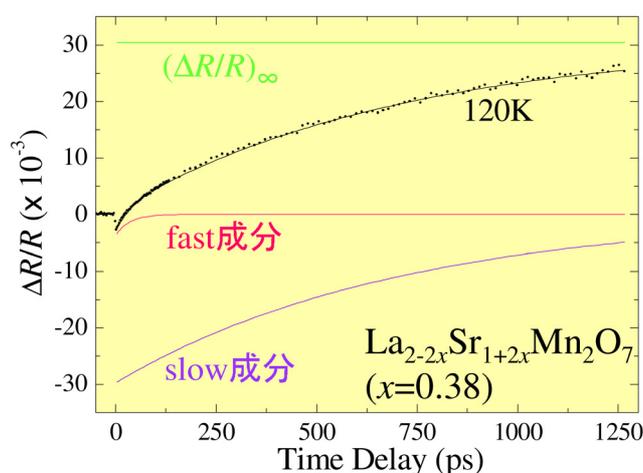


図 5.5:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の 120K の測定データを式 (5.1) で Fit した結果の各成分の様子。式 (5.1) の各成分を同色線が表している。データプロット上の黒線が Fit 結果。

## 5.2.2 Fit 結果

ここからは Fit 結果の各パラメータについて説明する。

### < offset 成分 >

まず slow 成分が準安定状態に到達しきった時の時間によらない成分  $(\Delta R/R)_\infty$  について説明する。

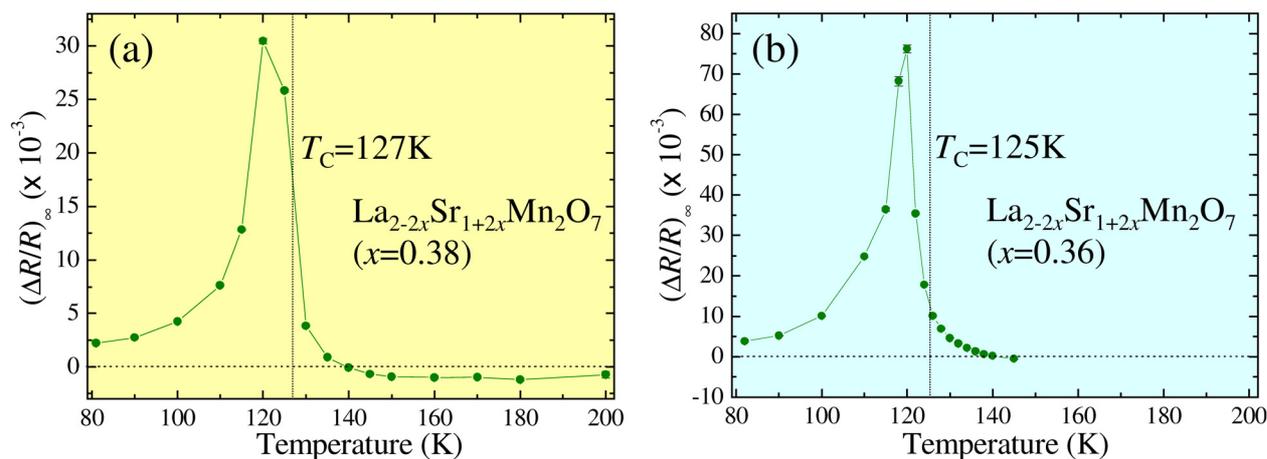


図 5.6:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$ (a),  $0.36$ (b) における  $(\Delta R/R)_\infty$  の温度依存性。

図 5.6(a) は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における  $(\Delta R/R)_\infty$  の温度依存性を示している。低温から徐々に増加し  $T_C$  直下のピークを目指して鋭く立ち上がっているのがわかる。その後  $T_C$  付近で急激にたち下がり 140K を境にして負に転じている。

図 5.6(b) は  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における  $(\Delta R/R)_\infty$  の温度依存性を示している。 $x=0.38$  の場合と同様に、低温から徐々に増加し  $T_C$  直下まで鋭く立ち上がっているのがわかる。その後すぐに急激なたち下がりを見せ 140K では負に転じている。150K 以上のデータはないものの、 $x=0.36$  と  $x=0.38$  は同様の振る舞いを示していると言える。

図 5.6(a),(b) とともに、エラーバーは一見確認できないほど小さい。

< slow 成分 >

次に slow 成分について説明する。

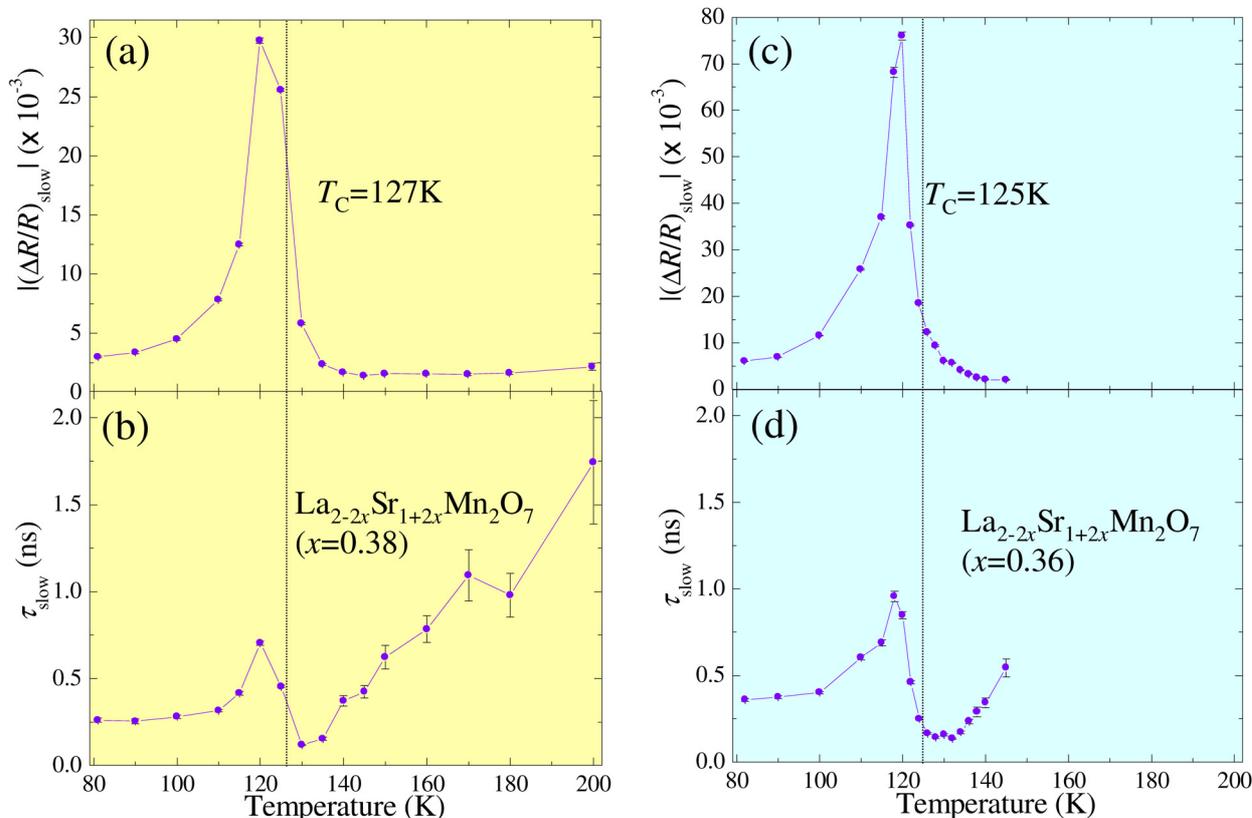


図 5.7:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における (a)  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と (b)  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性。  
 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (c)  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と (d)  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性。

図 5.7(a),(b) はそれぞれ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における slow 成分の振幅の絶対値  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と緩和時間  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性を示している。  $T_c$  以下における  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  の温度に対する振る舞いは  $(\Delta R/R)_{\infty}$  と同様に  $T_c$  直下 120K で急激に立ち上がり、その後  $T_c$  付近で急激に立ち下がり、135K 以上からは大きな変化は見られない。図 5.6(a) と同様、図 5.7(a) もエラーバーは一見確認できないほど小さい。  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と同様  $\tau_{\text{slow}}$  も  $T_c$  直下 120K で 750ps の局所的ピークを持つが、120K から 130K までは 125ps まで一度下がり、再びそこからは温度上昇とともに増加している (図 5.7(b))。

Cu や Ag や Au のような通常の金属においては、光励起後の電子-格子相互作用を介した電子系と格子系との熱化時間は 0.5ps から 2ps であり、熱拡散過程や基底状態 ( $\Delta R/R = 0$ ) に戻るバンド間遷移 (図 5.8) の再結合過程の時間は数 100ps である [38-41]。今回の我々の結果は図 5.6(a) が示すように  $(\Delta R/R)_{\infty} \neq 0$  (つまり正に大きくでている) であり、このことは slow 成分の緩和過程が、基底状態へではなく準安定状態への緩和過程であることを示唆している。同様に、ここで slow 成分と呼んでいる成分に対応する準安定状態への緩和過程が他の Mn 酸化物の強磁性相においても報告されている [7, 9, 10]。

図 5.7(c),(d) は、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  についての slow 成分の振幅の絶対値  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と緩和時間  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性のグラフである。150K 以上のデータはないものの、 $x=0.38$

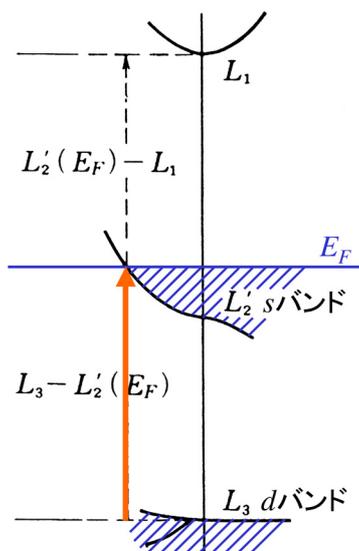


図 5.8: Cu や Ag や Au のような通常の金属におけるバンド構造。[41]

と同様の振る舞いを示したと言える。

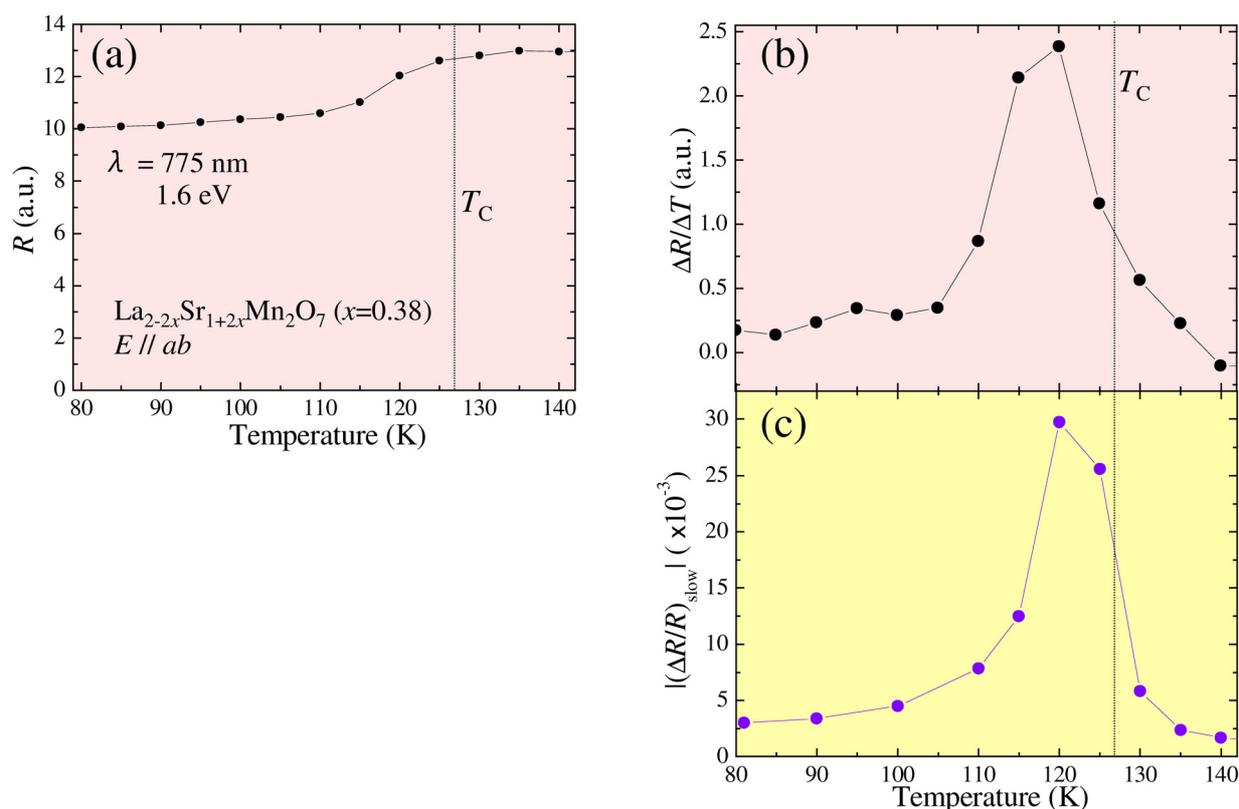


図 5.9: (a) ハロゲンランプ (CW) を光源として測定した  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における反射スペクトル温度依存性から、775nm のところを抜き出したもの。(b) は (a) を温度微分 ( $\Delta R/\Delta T$ ) したもの。(c) は図 5.7(a) の 140K までを比較のため置いた。

図 5.9(a) は、ハロゲンランプ (CW) を光源として分光器で測定した反射率  $R$  の温度依存性から、時間分解測定で使用したレーザー波長 775nm のところを抜き出したものである。それを温度微分 ( $\Delta R/\Delta T$ ) したものが図 5.9(b) である。図 5.9(c) は図 5.7(a) の 140K までのものを比較のために置いた。 $\Delta R/\Delta T$  の  $T_C$  直下で急激に立ち上がった後に  $T_C$  付近で立ち下がる振る舞いは、図 5.9(c)  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  の温度に対する振る舞いとよく一致する。このことから  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  は微小な温度上昇による反射率変化  $\Delta R/\Delta T$  に強く影響されていると考えられる。つまりは Pump 光のエネルギーが数 100ps の時間スケールで試料を暖めたことを意味する。言い換えると、slow 成分は、光照射したエネルギーが試料を暖める効果を見積もるのに適したパラメータであると言える。

先ほど図 5.7(b) で示した  $\tau_{\text{slow}}$  が  $T_C$  直下で局所的ピーク (750ps) を持つ振る舞いは、Mn 酸化物の特徴である。これは [10] で報告されている critical slowing down (臨界緩和) を反映し、スピン - 格子相互作用によって消磁効果を引き起こすスピン系と格子系の準安定状態への緩和過程を示すものと考えられる。図 5.10 に [10] の実験結果を引用した。図 5.10(d) に示されている緩和時間  $\tau_{\text{demag}}$  ( $\sim 1.4\text{ns}$ ) よりも  $\tau_{\text{slow}}$  (750ps) が短い理由は、 $\tau_{\text{slow}}$  は熱効果を主に反映する結果から導き出された数値であり、[10] で報告されている緩和時間  $\tau_{\text{demag}}$  は磁気光学 Kerr 効果から導き出された消磁時間であるからである。磁気 Kerr 効果とは、直線偏光した光を磁性体に入射させたとき、磁性体中に生じた磁化の影響によって反射光の偏光状態が変化を受け、偏光の向きが入射時の向きから傾いた楕円偏光が反射してくる

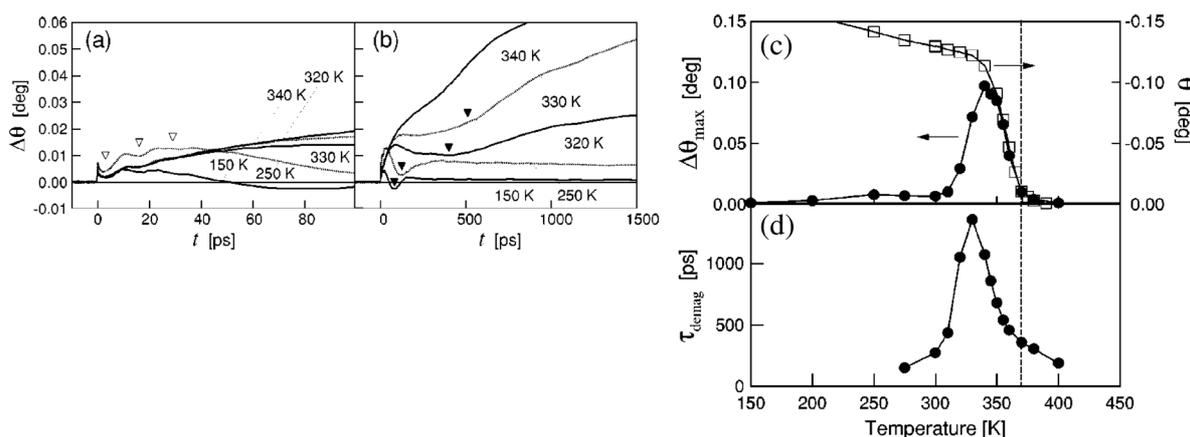


図 5.10: (a),(b)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$   $x=0.40$  における過渡的な Kerr 回転角変化  $\Delta\theta$  の温度依存性 [10]。(a) と (b) では時間スケールが異なる。(c) ● は (b) から求めた  $\Delta\theta$  の最大値  $\Delta\theta_{\max}$  の温度依存性。(d)  $\Delta\theta$  の緩和時間  $\tau_{\text{demag}}$  の温度依存性。点線は  $T_c = 370\text{K}$  を示す。

現象のことである (図 5.11)。

今回の我々の測定結果ではスピン-格子相互作用と格子系の熱緩和過程が区別できず、スピン系と格子系を区別して消磁時間温度依存性についての正確な議論はできなかった。そのような議論をするためには時間分解磁気光学 Kerr 分光測定が必要である。

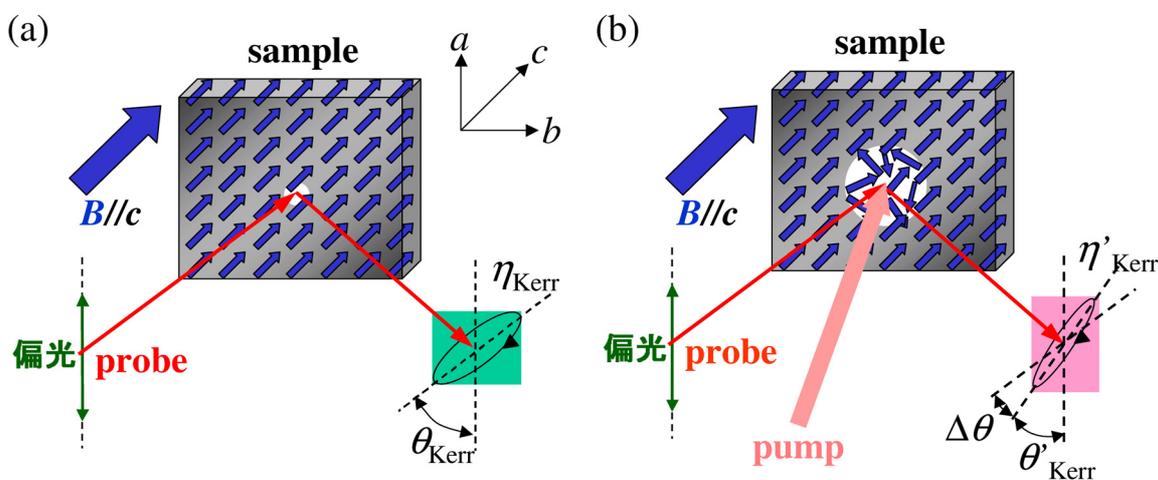


図 5.11: (a) 磁性体中に生じた磁化の影響によって反射光の偏光状態が変化を受け、偏光の向きが入射時の向きから  $\theta_{\text{Kerr}}$  傾いた楕円偏光が反射してくる。(b) Pump 光を入射することにより、(a) に比べて磁気秩序が乱れ、その結果  $\theta'_{\text{Kerr}}$  だけ傾いた楕円偏光が反射してくる。Pump 光入射による主軸の回転角の変化量を  $\Delta\theta = \theta_{\text{Kerr}} - \theta'_{\text{Kerr}}$  とする。

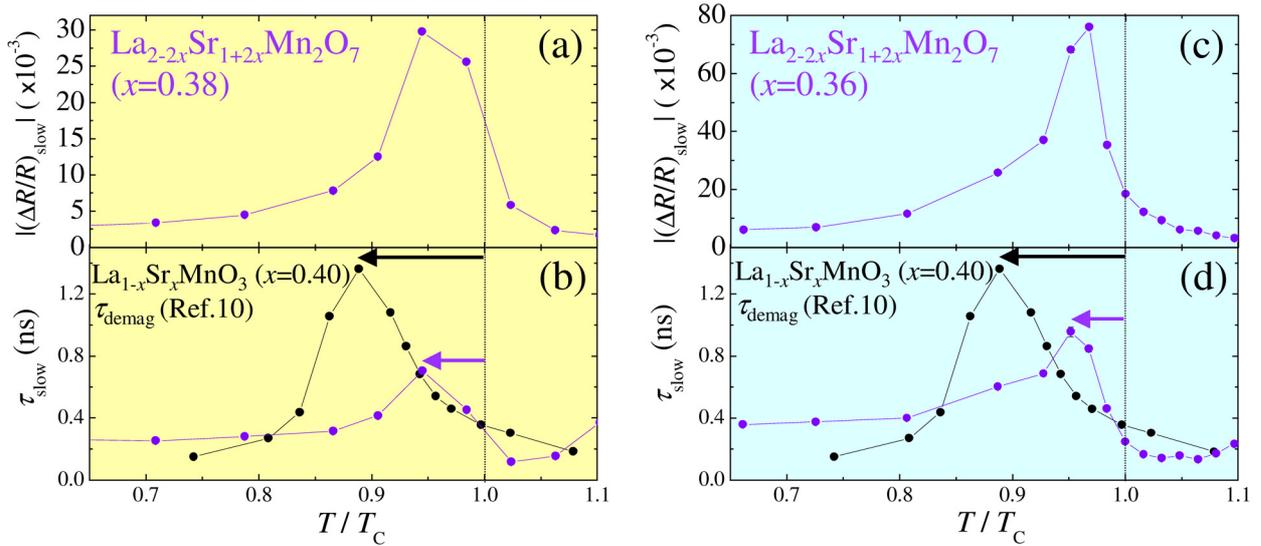


図 5.12:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$ (b),  $0.36$ (d) における  $\tau_{\text{slow}}$  と [10] の  $\tau_{\text{demag}}$  の比較。比較のため温度は  $T_C$  で規格化してある。

また図 5.10(c) の過渡的 Kerr 回転角変化  $\Delta\theta$  の最大値  $\Delta\theta_{\text{max}}$  の温度依存性が  $T_C=370\text{K}$  以下の  $340\text{K}$  でピークを持つ理由は、Pump 光 ( $\sim 500\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) によってスピン系が  $30\text{K}$  分熱を与えられることによるものと述べられている。今回の我々の実験では Pump 光パワーが  $\sim 50\mu\text{J}/\text{cm}^2$  であり、[10] の Pump 光パワー  $\sim 500\mu\text{J}/\text{cm}^2$  と比べて  $1/10$  と小さく、それゆえ slow 成分の各パラメータ ( $|\Delta R/R|_{\text{slow}}$ ,  $\tau_{\text{slow}}$ ) の転移点  $T_C$  からのピークシフトが小さいと考えられる (図 5.12(b) 中の  $\leftarrow$ , (d) 中の  $\leftarrow$ )。

図 5.6(a) の  $(\Delta R/R)_{\infty}$  は  $140\text{K}$  以上で負に転じ、 $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  (図 5.7(a) では  $-(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  を  $|\Delta R/R|_{\text{slow}}$  として示してあることに注意。) も  $140\text{K}$  以上で負の小さい値を示し、温度上昇とともに少しずつ下がっていく。低温での振る舞いとは対照的なこの  $140\text{K}$  以上で見られる  $|\Delta R/R|_{\text{slow}}$  の単調で微小な減少は、 $T_C$  以下で観測された準安定状態への緩和過程とは明らかに異なり、ns スケールの基底状態 ( $\Delta R/R = 0$ ) への緩和過程であると思われる。この  $T_C$  以上で観測される基底状態への緩和過程は、スピンの自由度ではなく主に格子の自由度を反映した熱過程を表していると考えられる。図 5.7(b) の  $\tau_{\text{slow}}$  は  $T_C$  以上の温度領域では温度上昇に伴い上昇し続けていく。通常ならば、基底状態に戻る緩和時間は温度上昇に伴い熱活性で早まるはずだが、観測結果はその逆である。

この異常を説明する理由の一つとして、準安定状態に向かう数  $100\text{ps}$  スケールの緩和時間から、基底状態に向かう数 ns スケールのより長い緩和時間へと過渡的に移っていくことがあげられる。基底状態への緩和をより正確に議論するために、 $(\Delta R/R)_{\infty}$  を考慮に入れなければならない。 $(\Delta R/R)_{\infty}$  は  $140\text{K}$  でその符号を+から-に変え、その後  $150\text{K}$  以上では特に温度依存性はみられないが、 $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  に対する相対比  $|(\Delta R/R)_{\infty}/(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  は  $0.3$  から  $0.7$  と決して小さくはないので、 $(\Delta R/R)_{\infty}$  は無視できない。もしも  $\tau_{\text{slow}}$  の  $T_C$  以上での温度依存性が、準安定状態に向かう数  $100\text{ps}$  スケールの緩和時間から、基底状態に向かう数 ns スケールのより長い緩和時間へと過渡的に移っていくことによるものであるなら、最終的にはある温度で  $\tau_{\text{slow}}$  は純粋に基底状態へ向かう緩和時間だけを示し、 $(\Delta R/R)_{\infty}$  はゼロになるであろう。しかし基底状態への緩和時間は非常に長く (図 5.7(b))

の1.8nsよりも長い)、我々の DelayTime( $\sim 1269.33\text{ps}$ ) では短すぎて、それを確かめることはできない。図 5.7(b) の  $T_c$  以上の温度領域で温度上昇とともに大きくなる  $\tau_{\text{slow}}$  のエラーバーは、Fit 式 (5.1) では  $T_c$  以上の観測値をうまく Fit できなくなることを示しており、つまりは slow 成分の振る舞いが、準安定状態への緩和から基底状態への緩和へと変わっていくことを示唆している。

< fast 成分 >

最後に fast 成分について説明する。

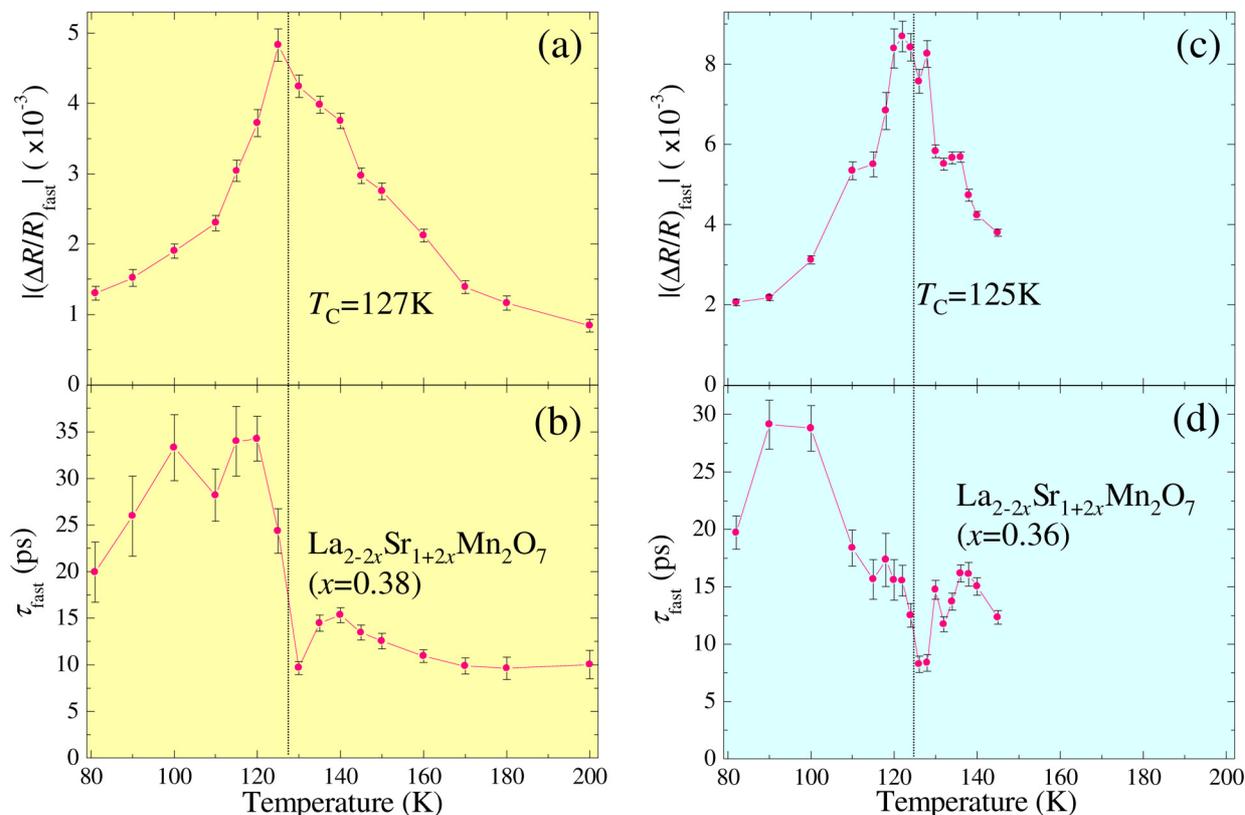


図 5.13:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における (a)  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と (b)  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性。  
 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (c)  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と (d)  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性。

図 5.13(a),(b) は、それぞれ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  についての fast 成分の振幅の絶対値  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と緩和時間  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性である。

図 5.13(a) の  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  は  $T_C$  をピークにして非対称な形をしている (つまり  $T_C$  以下では  $T_C$  に向かい急激な立ち上がりを見せ、 $T_C$  以上では温度上昇に伴い緩やかに減少している)。図 5.13(b) の  $\tau_{\text{fast}}$  は  $T_C$  以下の温度領域では 20ps から 35ps 程度であり、 $T_C$  以上の温度領域では 10ps から 15ps 程度である。 $T_C$  直下でピークを示す  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  とは異なり、 $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  は数 10ps スケールの緩和時間で  $T_C$  でピークを持つ。

図 5.13(c),(d) は、それぞれ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  についての fast 成分の振幅の絶対値  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と緩和時間  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性である。 $x=0.36$  における 150K 以上のデータはないものの、 $x=0.38$  と同様の振る舞いを示したと言える。

Mn 酸化物の強磁性金属相における他の時間分解測定の結果 [9, 42] では、電子-格子相互作用を介した緩和過程だと解釈されている数 ps スケールの成分 (今回の我々の測定系における時間分解能は約 2.66ps なので、この成分は捉えられなかった。) と、熱緩和過程だと解釈されている数 100ps 以上のスケールの成分 (ここでいう図 5.7 の slow 成分) との、二つの時間成分で解析されており、それが一般的である。我々の実験で捉えた図 5.13 の数 10ps スケールの fast 成分は、上に述べた二つのどちらの時間スケールにもあてはま

らず、擬二次元層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物特有の複雑な物性からくる新たな緩和メカニズム成分の存在の可能性がある。

fast 成分に対する緩和メカニズムの可能性の一つとして考えられるのが、準静的な局在キャリアに伴う局所的 Jahn-Teller (JT) 歪み [4, 46, 47] を、光励起によって崩すような効果が考えられる。我々の実験で使用したレーザー波長 1.6eV に近い 1.5eV の光エネルギーは、光学スペクトル研究で  $d-d$  遷移に相当すると言われている [43–45]。  $d-d$  遷移が原子内遷移なのか原子間遷移なのかについての議論は決着がつかないが、どちらの解釈にしろ JT 分裂バンドモデル (図 5.14 右) において 1.5eV における光学遷移を説明することができる。  $T_c$  以上で準静的な局所的 JT 歪みの短距離秩序が、1ps スケールの X 線散漫散乱による実験において報告されており [4, 46, 47] (図 5.14)、これは我々の実験で用いたレーザーパルス幅 (0.2ps) と比べると長い時間スケールである。すなわち、我々の用いたレーザーパルスは、JT 分裂バンド間の遷移を光励起して、JT 歪みを崩す効果を観測することが可能なのである。そのレーザービーム径 (350 $\mu$ m) 内の空間的に平均化された効果すなわち、局所的 JT 歪みの容積分率を反映した信号を捉えたと思われる。  $|(\Delta R/R)_{fast}|$  が 200K から  $T_c$  に向かって上がるのは、局所的 JT 歪みが動的なものから準静的なものに変わっていくことにより短距離秩序が強まっていき、局所的 JT 歪みの容積分率が上昇することを反映すると考えられる (図 5.14)。一方、  $|(\Delta R/R)_{fast}|$  が  $T_c$  から低温に向かって下がるのは、  $T_c$  以下での電荷キャリアの非局在に伴って局所的 JT 歪みの容積分率が急激に低下することを反映すると考えられる。

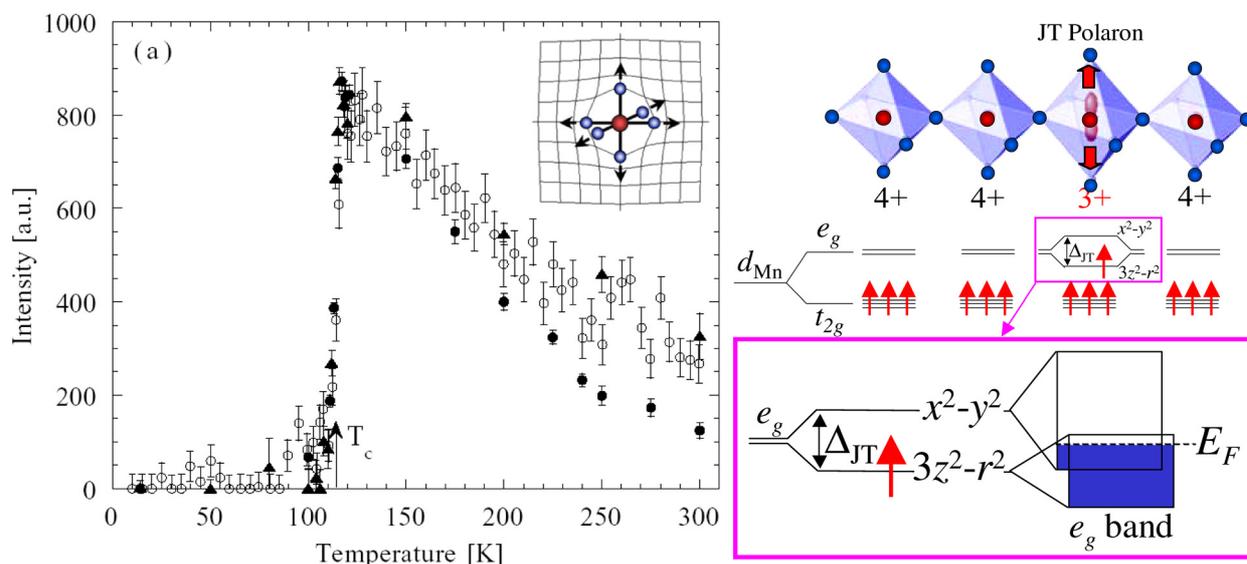


図 5.14:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.40$  の電荷・軌道整列を反映する (2,3,0,1) における X 線散漫散乱強度の温度依存性 ( $\blacktriangle$ )。ポーラロンは局在した電荷とそれに伴う格子歪みから構成され、その格子歪みは Bragg ピークの周りで、Huang 散乱として知られる散漫散乱を起こす。局所的 JT ポーラロンは室温 (300K) から温度低下に伴って短距離的の相関を強めていくが、強磁性転移温度  $T_c$  で電荷の突然の非局在化により局所的 JT ポーラロンの崩壊が起こる。 [4]

### 5.2.3 本節のまとめ

1. ホールドープ量の違う  $x=0.36$  と  $x=0.38$  両試料の光学応答に大きな違いは見られなかったため、以下に記す「まとめ2~7」は強磁性金属相を持つ擬二次元  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶に共通する振る舞いだと考えられる。
2.  $x=0.38$  の反射スペクトルの  $1.6\text{eV}$  における温度微分  $\Delta R/\Delta T$  (図5.9) の振る舞いと、 $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  の振る舞いはよく一致していたことから、 $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  が明らかに熱効果に影響されていることを意味し、つまりは Pump 光が数  $100\text{ps}$  の時間スケールで試料を暖めることを意味する。これによって加熱された格子系がスピン-格子相互作用を介して消磁を起こすのである。
3. **slow 成分**の緩和時間  $\tau_{\text{slow}}$  の  $T_c$  直下における急激な増大は、critical slowing down (臨界緩和) を反映し、スピン-格子相互作用によって消磁効果を引き起こすスピン系と格子系の準安定状態への緩和過程を示すものと考えられる。
4.  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と  $\tau_{\text{slow}}$  の転移点  $T_c$  からのピークシフトが起こる原因は、Pump 光 ( $\sim 50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) によってスピン系に熱が与えられることによると考えられる。
5. 常磁性相領域で温度上昇にともなう  $\tau_{\text{slow}}$  の増大の原因は現在のところ不明である。しかし原因のひとつとして、温度上昇とともに準安定状態に向かう数  $100\text{ps}$  スケールの緩和時間から、基底状態に向かう数  $\text{ns}$  スケールのより長い緩和時間へと過渡的に移っていくことが考えられる。
6. Mn 酸化物の強磁性金属相における研究報告 [7-10] でみられる、電子-格子相互作用を介した緩和過程だと解釈されている数  $\text{ps}$  スケールの成分 (**ultrafast 成分**と呼ぶ) は、今回の我々の測定系における最小の測定間隔が約  $2.66\text{ps}$  だったため捉えられなかったと思われる。
7. **fast 成分**に対する緩和メカニズムは現在のところ不明である。しかし可能性の一つとして、準静的な局在キャリアに伴う局所的 Jahn-Teller (JT) 歪み [4,46,47] を、光励起によって崩すような効果が考えられる。 $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  が  $200\text{K}$  から  $T_c$  に向かって上がるのは、局所的 JT 歪みが動的なものから準静的なものに変わっていき、短距離秩序が強まっていくことを反映すると考えられる (図5.14)。一方、 $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  が  $T_c$  から低温に向かって下がるのは、 $T_c$  以下での電荷キャリアの非局在に伴って局所的 JT 歪みの容積分率が急激に低下することを反映すると考えられる。

### 5.3 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 (DelayTime2500ps)

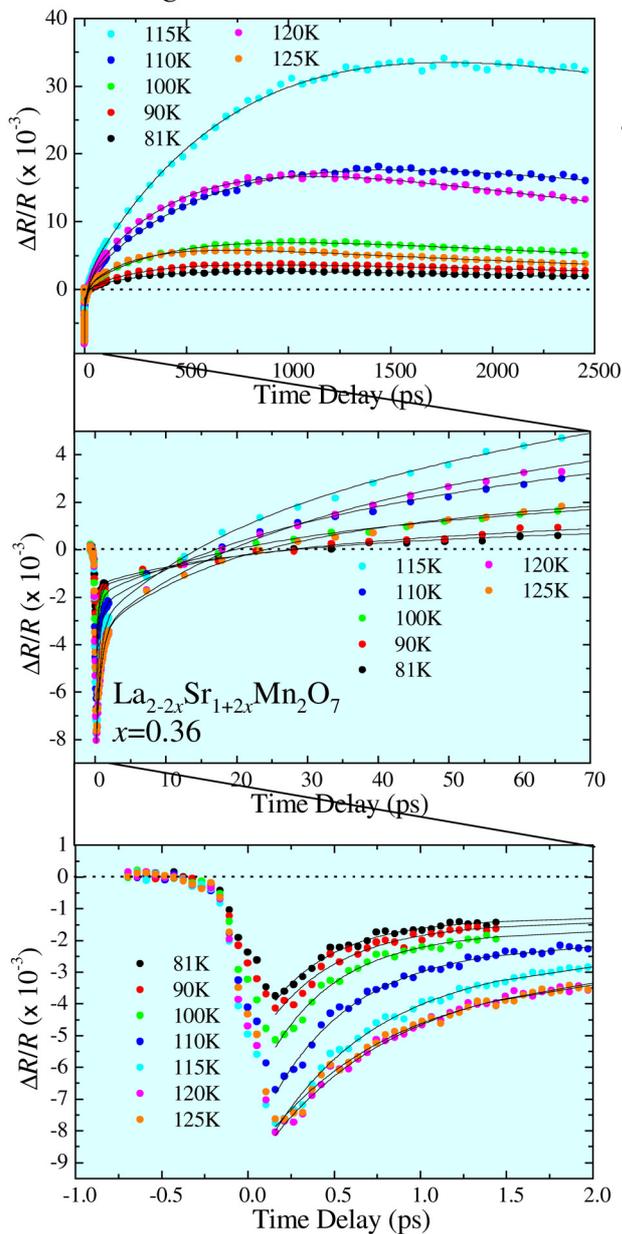
下記の改良を施し、再度、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  を測定した。

1. Mn 酸化物の強磁性金属相における研究報告 [7-10] でみられる、電子-格子相互作用を介した緩和過程だと解釈されている数 ps スケールの成分 (ultrafast 成分と呼ぶ) を捉えるために、最小の測定間隔を約 2.66ps → 約 0.0533ps に設定した。
2. また slow 成分をより長く正確に追うことを目的として DelayTime を 2 倍に伸ばした (1269.33ps → 2454.61ps)。
3. 測定する際に長時間の Pump 光照射によって試料の光学面が傷んでしまうおそれがあるため、測定時間を少しでも短くしようとデータプロット数を極力抑えた。その限られたプロット数で数 ps スケールの ultrafast 成分から数 ns スケールの slow 成分にまで対応できるように、遅延時間の間隔 (つまりデータの時間間隔) を三段階に設定した (0ps ~ 1.28ps では約 0.0533ps 刻み、1.28ps ~ 107.94ps では約 5.33ps 刻み、107.94ps ~ 2454.61ps では約 53.33ps 刻み)。

#### 5.3.1 実験結果

遅延時間の測定刻み間隔を三段階に設定し、2454.61ps までの時間分解測定を行った場合の  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の温度依存性を図 5.15 に示す。全温度領域における結果を、(a)  $T_c (=125\text{K})$  以下と (b)  $T_c (=125\text{K})$  以上の二つに分けた。全温度領域で  $\Delta R/R$  は Pump 光励起により 0.1ps オーダーで急激に反射率が減少し、その後 1ps 以内に緩和する様子が観測された。これに対し ns 領域の応答は強い温度依存性を示した。図 5.15(a) において強磁性転移温度  $T_c$  以下の  $\Delta R/R$  は 81K から 115K まで数 ns スケールの緩やかに立ち上がる正の応答が観測された。この緩やかに立ち上がる正の成分は 115K をピークにして減少していく。図 5.15(b) を見ると  $T_c$  以上でもこの ns スケールの正の成分は徐々に減少していき、ついには 150K 以上で全体が負に移っている。81K ~ 145K の結果を式 (5.2) で [各 Fit 成分の様子は図 5.16(a)]、150K 以上の結果を式 (5.3) でフィットを行った [各 Fit 成分の様子は図 5.16(b)]。

(a)  $T \leq T_C (=125\text{K})$



(b)  $T \geq T_C (=125\text{K})$

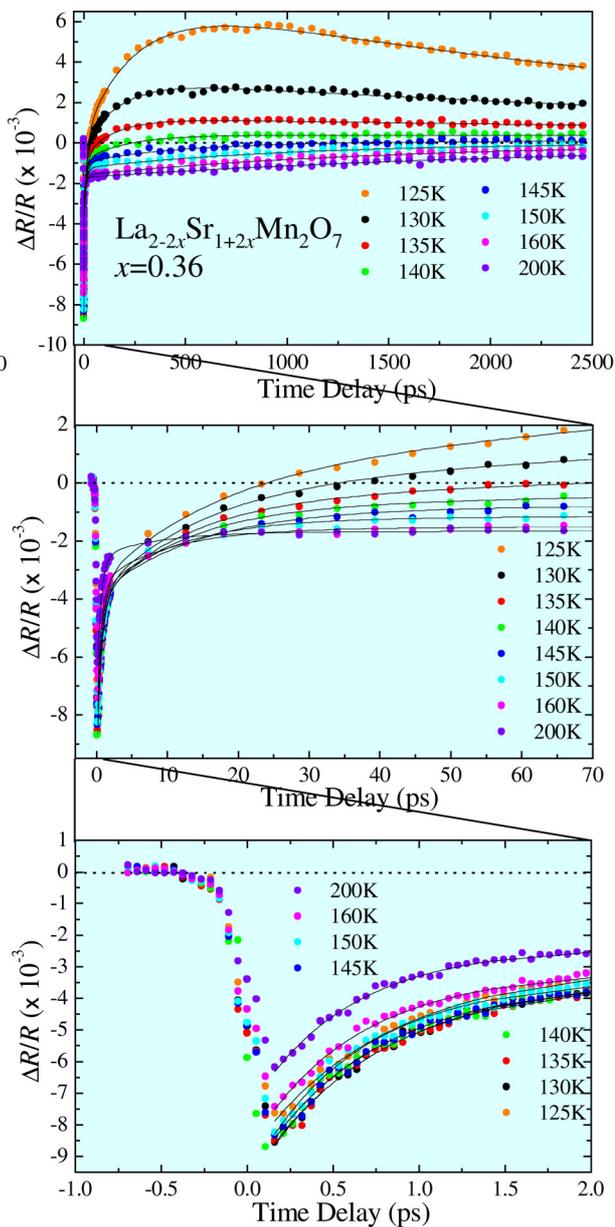


図 5.15:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定結果。  
 (a)  $T \leq T_C (=125\text{K})$     (b)  $T \geq T_C (=125\text{K})$

Fit 式 (81K~145K)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R}(t) = & \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{ultrafast}} \exp(-t/\tau_{\text{ultrafast}}) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}}) \\ & + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{slow1}} \exp(-t/\tau_{\text{slow1}}) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{slow2}} \exp(-t/\tau_{\text{slow2}}) \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\tau_{\text{ultrafast}} (< 1\text{ps}) < \tau_{\text{fast}} (\sim 10\text{ps}) < \tau_{\text{slow1}} (< 1\text{ns}) < \tau_{\text{slow2}} (> 1\text{ns})$$

Fit 式 (150K ~)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R}(t) = & \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{ultrafast}} \exp(-t/\tau_{\text{ultrafast}}) + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}}) \\ & + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{slow}} \exp(-t/\tau_{\text{slow}}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\tau_{\text{ultrafast}} (< 1\text{ps}) < \tau_{\text{fast}} (\sim 10\text{ps}) < \tau_{\text{slow}} (\sim 1\text{ns})$$

$(\Delta R/R)_{\text{ultrafast}} \exp(-t/\tau_{\text{ultrafast}})$  と  $(\Delta R/R)_{\text{fast}} \exp(-t/\tau_{\text{fast}})$  はそれぞれ、全温度領域で共通する 1ps 以下の超高速な緩和成分 (**ultrafast 成分** と呼ぶ) と数 10ps オーダーの緩和成分 (**fast 成分** と呼ぶ) に対応する。 $(\Delta R/R)_{\text{slow1}} \exp(-t/\tau_{\text{slow1}})$  と  $(\Delta R/R)_{\text{slow2}} \exp(-t/\tau_{\text{slow2}})$  は 145K 以下の温度領域における数 100ps~ns オーダーの遅い緩和成分に対応するのだが、 $(\Delta R/R)_{\text{slow1}} \exp(-t/\tau_{\text{slow1}})$  は数 10ps 以降の準安定状態に向かって上昇していく成分、 $(\Delta R/R)_{\text{slow2}} \exp(-t/\tau_{\text{slow2}})$  はさらにそれ以降の基底状態 ( $\Delta R/R = 0$ ) に再び戻っていく減少成分に対応する ( $\tau_{\text{slow1}} < \tau_{\text{slow2}}$ )。  $(\Delta R/R)_{\text{slow}} \exp(-t/\tau_{\text{slow}})$  は 150K 以上の温度領域における数 ns オーダーの遅い緩和成分 (**slow 成分** と呼ぶ) に対応する。

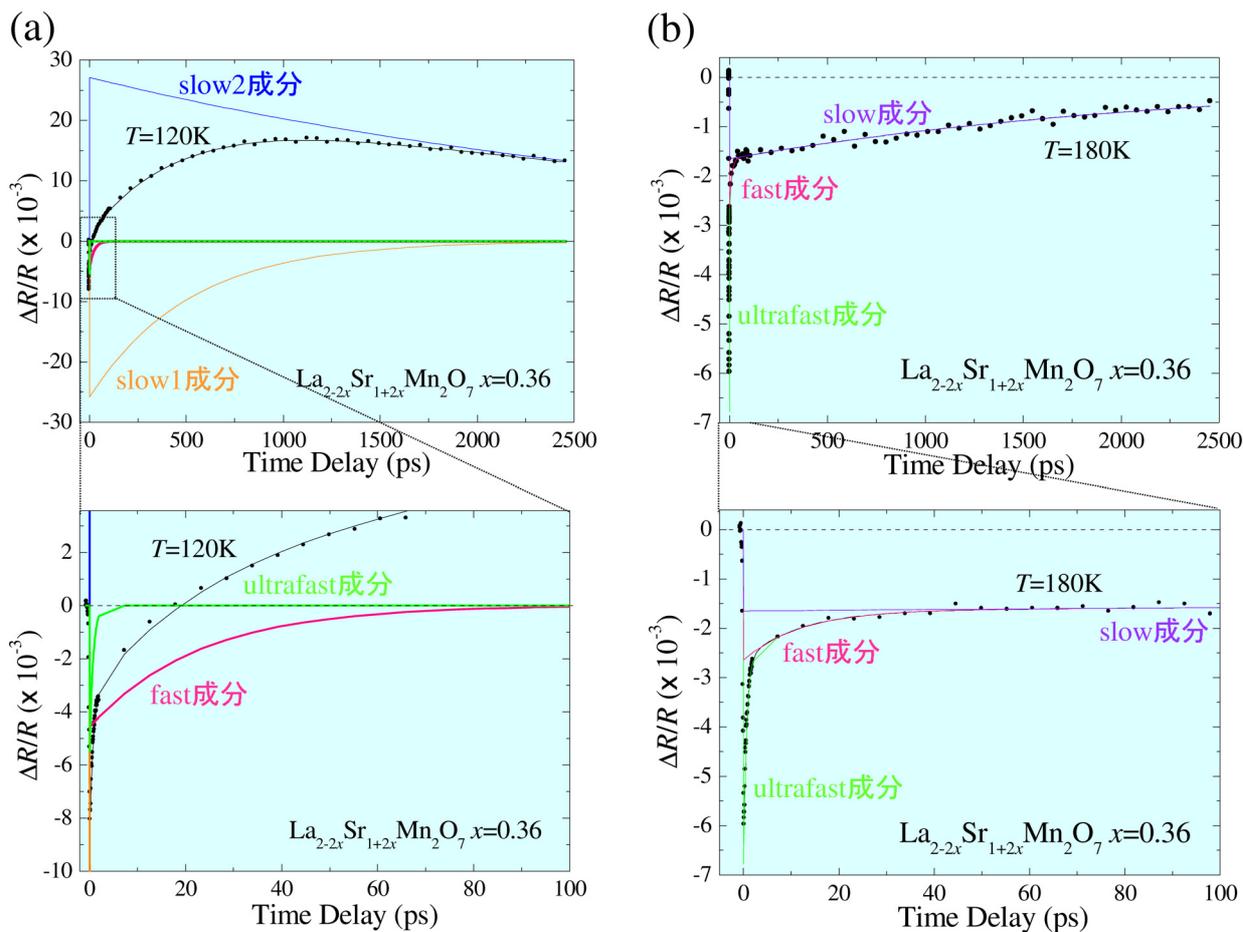


図 5.16:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定結果の Fit 成分の様子。(a)4 成分の式 (5.2) で Fit した、 $120\text{K} < T_c (=125\text{K})$  における各 Fit 成分の様子。(b)3 成分の式 (5.3) で Fit した、 $180\text{K} > T_c$  における Fit 成分の様子。式 (5.2), 式 (5.3) の各成分を同色線が表している。データプロット上の黒線が Fit 結果。

前節での Fit 式 (5.1) の各成分と、ここでの Fit 式 (5.2), Fit 式 (5.3) の各成分との対応関係を表 5.17 に示しておく。

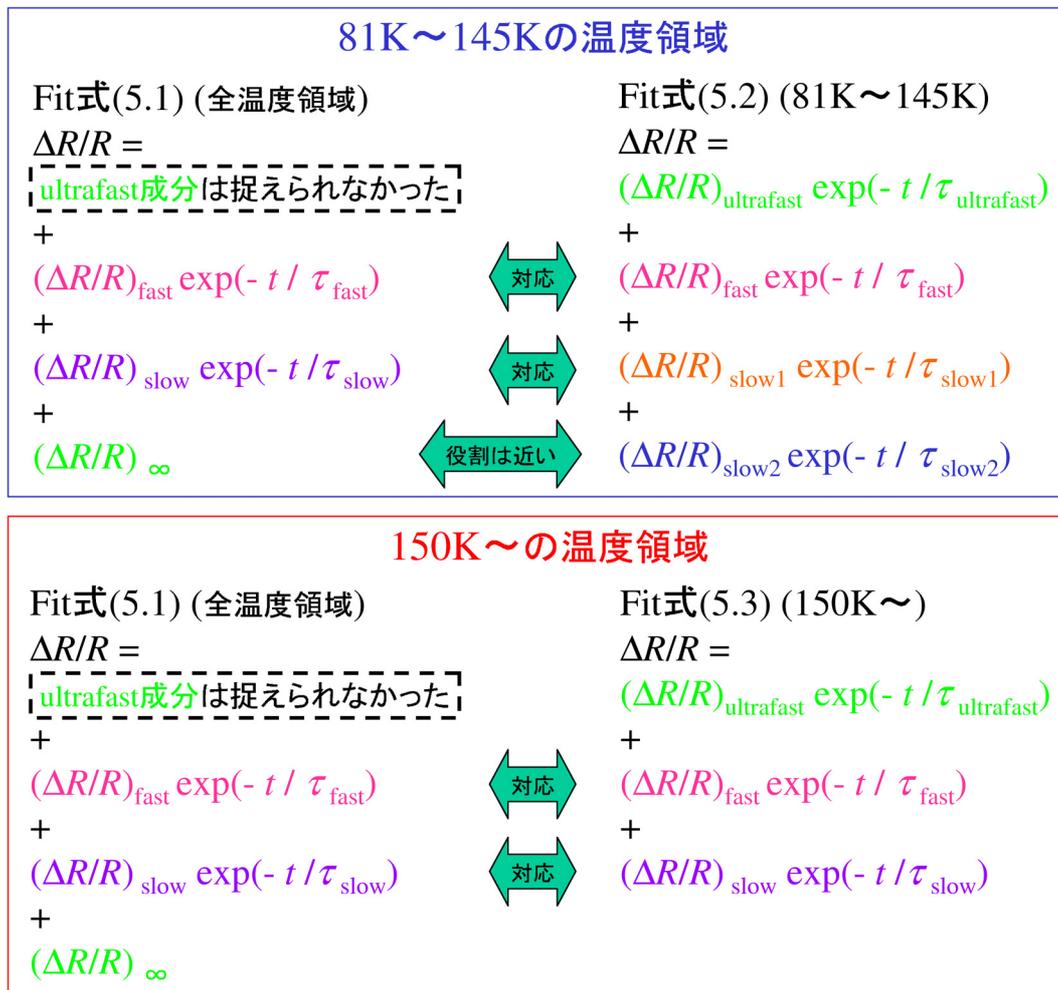


図 5.17: 前節での Fit 式 (5.1) の各成分と、Fit 式 (5.2), Fit 式 (5.3) の各成分との対応関係。

### 5.3.2 Fit 結果

ここからはFit結果の各パラメータについて説明する。

#### < ultrafast 成分 >

まず ultrafast 成分について説明する。

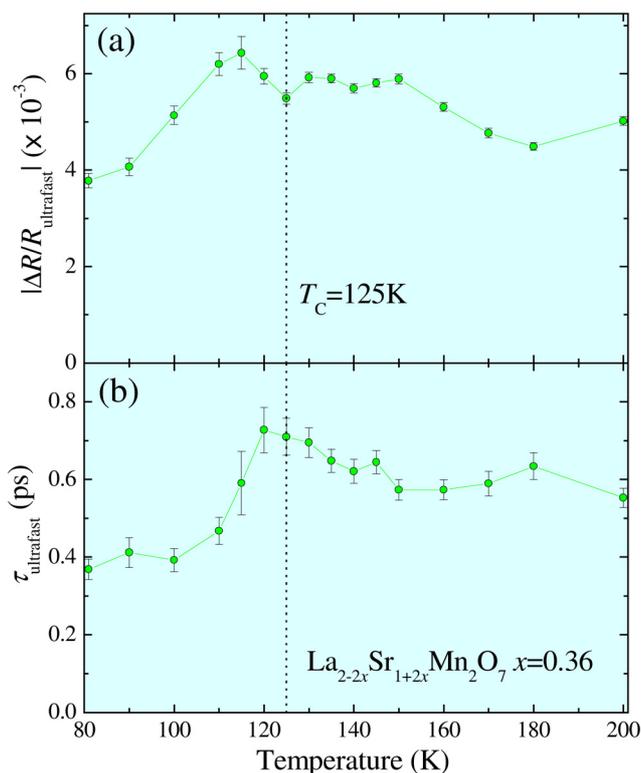


図 5.18:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (a)  $|\Delta R/R|_{\text{ultrafast}}$  と (b)  $\tau_{\text{ultrafast}}$  の温度依存性。

図 5.18(a),(b) はそれぞれ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における ultrafast 成分の振幅の絶対値  $|\Delta R/R|_{\text{ultrafast}}$  と緩和時間  $\tau_{\text{ultrafast}}$  の温度依存性を示している。 $\tau_{\text{ultrafast}}$  の時間スケールから判断すると、ultrafast 成分は電子-格子相互作用を介した緩和過程だと考えられる。 $|\Delta R/R|_{\text{ultrafast}}$  については明確な温度依存性の特徴は確認できなかったが、 $\tau_{\text{ultrafast}}$  については温度を下げていくと  $T_c$  直下で約 0.7ps から約 0.4ps に落ちていることがわかる。これは  $T_c$  以上と  $T_c$  以下でのフォノンモードの違いによって、緩和に時間差がでた可能性が考えられる。

< fast 成分 >

次に fast 成分について説明する。

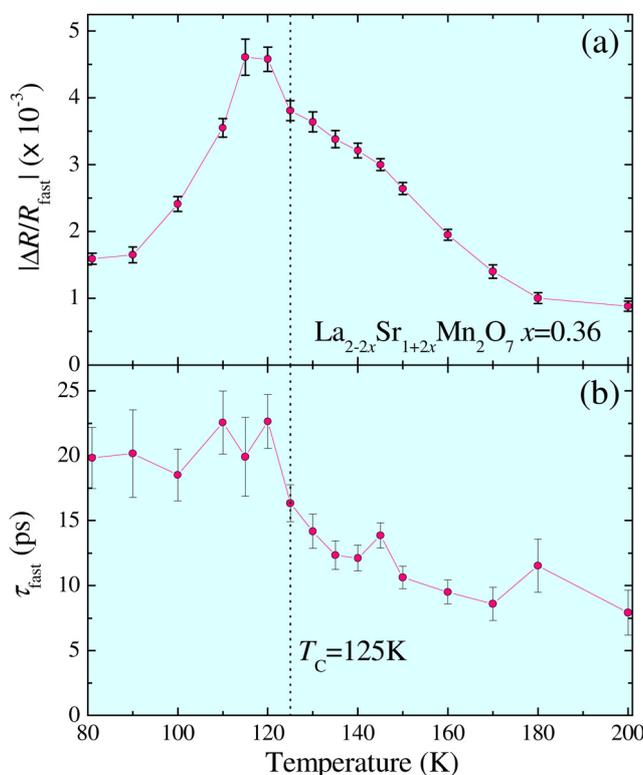


図 5.19:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (a)  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と (b)  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性。

fast 成分について説明する。図 5.19(a),(b) は、それぞれ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  についての fast 成分の振幅の絶対値  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  と緩和時間  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性である。

図 5.19(a) の  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  は  $T_c$  付近をピークにして非対称な形をしている（つまり  $T_c$  以下では  $T_c$  に向かい急激な立ち上がりを見せ、 $T_c$  以上では温度上昇に伴い緩やかに減少している）。図 5.19(b) の  $\tau_{\text{fast}}$  は  $T_c$  以下の温度領域では 20ps 程度であり、 $T_c$  以上の温度領域では 10ps 程度までの減少がみられる。図 5.19(a)  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  ,(b)  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性は、図 5.13(a)  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  ,(b)  $\tau_{\text{fast}}$  の温度依存性とよく似た振る舞いと言え、起源も同じものだと考えられる。つまり、室温 (300K) から温度低下に伴って強まる短距離的相関を示す準静的な局所的 JT 歪みが、強磁性転移温度  $T_c$  での電荷の突然の非局在化により急激に消滅（短距離的軌道秩序が融解）することを反映するものを捉えたと考えられる。

< slow 成分 >

最後に slow 成分について説明する。

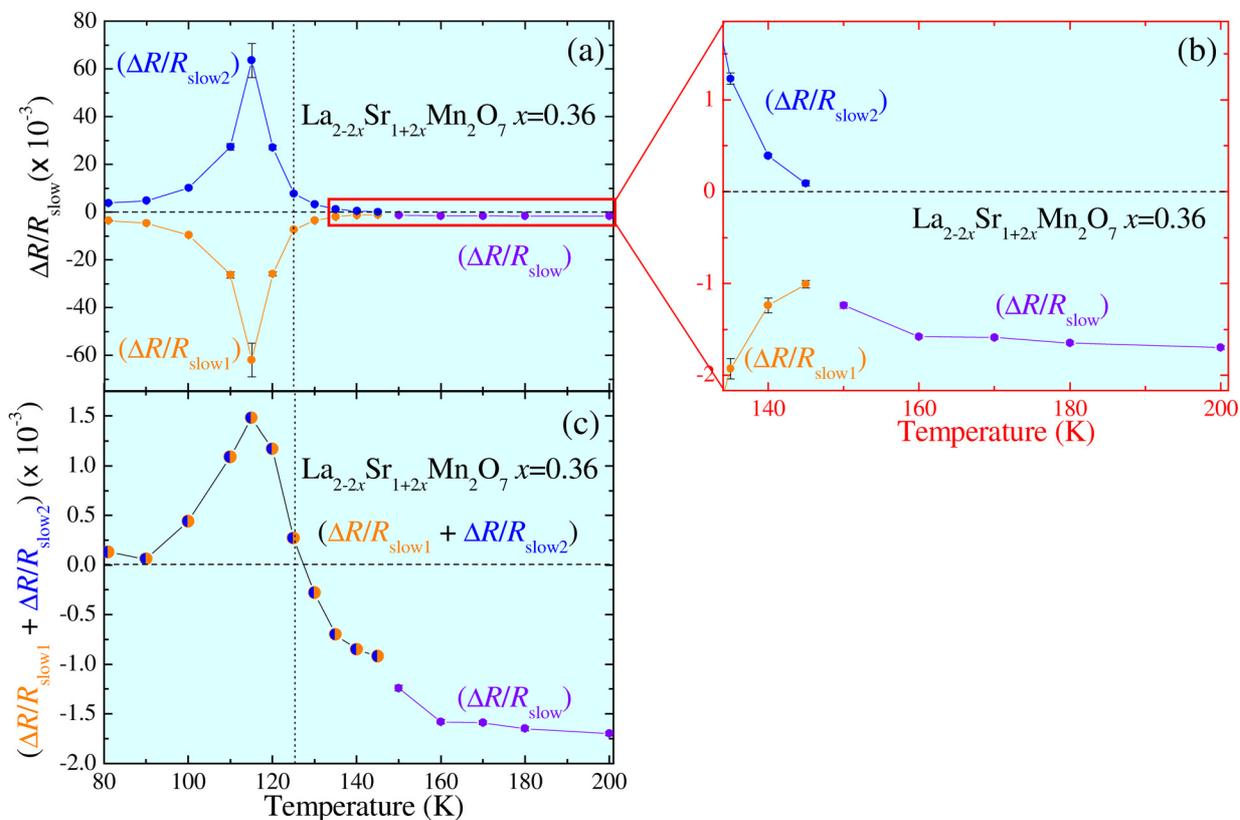


図 5.20:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (a)slow 成分の振幅  $(\Delta R/R)_{\text{slow1}}$ ,  $(\Delta R/R)_{\text{slow2}}$ ,  $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  の温度依存性。 (b) は (a) の  $T_c$  以上の温度領域を見やすくするために拡大したもの。 (c) は  $(\Delta R/R)_{\text{slow1}} + (\Delta R/R)_{\text{slow2}}$  と  $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  の温度依存性の様子。

図5.20(a)は $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$ についてのslow成分の振幅  $(\Delta R/R)_{\text{slow1}}$ ,  $(\Delta R/R)_{\text{slow2}}$ ,  $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  の温度依存性を示している。 $(\Delta R/R)_{\text{slow1}}$  も  $(\Delta R/R)_{\text{slow2}}$  も共に115Kでピークを持ち(図5.20(a))、その振る舞いは図5.7(a),(c)によく似ており、起源も同じものと考えられる。つまりPump光のエネルギーが試料を暖める効果を反映している。 $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  は温度上昇と共にわずかながら減少している(図5.20(b))。

図5.20(c)に注目すると、 $\Delta R/R_{\text{slow1}}$  と  $\Delta R/R_{\text{slow2}}$  の足し算(つまり、両者の絶対値の引き算)は  $(\Delta R/R)_{\text{slow}}$  とスムーズに繋がっている。このことは、今回はslow成分に対応するFit関数を便宜上二つの独立なパラメータ(slow1, slow2)に分けたが、代わりに何か別の一つのパラメータだけで記述できるFit関数を導入する必要があることを示唆している。

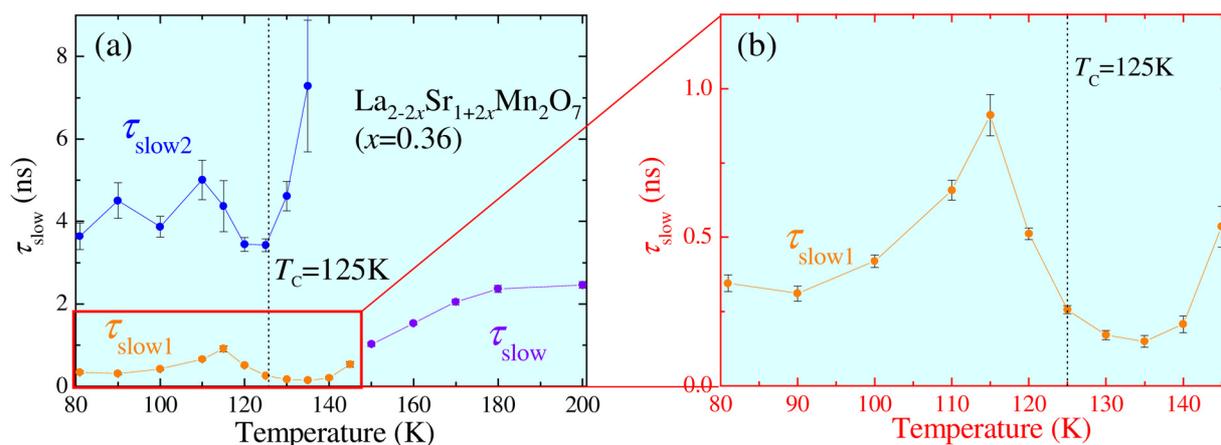


図 5.21:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.36$  における (a)slow 成分の緩和時間  $\tau_{\text{slow1}}$ ,  $\tau_{\text{slow2}}$ ,  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性。(b) は  $\tau_{\text{slow1}}$  のピークを見やすくするために拡大したもの。

図 5.21(a) は緩和時間  $\tau_{\text{slow1}}$ ,  $\tau_{\text{slow2}}$ ,  $\tau_{\text{slow}}$  の温度依存性を示している。 $\tau_{\text{slow1}}$  は 115K でピークを持ち (図 5.21(b))、その振る舞いは図 5.7(b),(d) によく似ており、**slow1 成分**は critical slowing down を反映し、スピン - 格子相互作用によって消磁効果を引起こすスピン系と格子系の準安定状態への緩和過程を示すものと考えられる。 $\tau_{\text{slow}}$  は数 100ps スケールで徐々に増加し、180K 付近で数 ns スケールに飽和する (図 5.21(a))。このことは前節の図 5.7(b) のところでも議論したが、 $T_c$  をはるかに超えた 180K 付近の温度領域まで、温度上昇とともに**準安定状態**に向かって上昇していく **slow1 成分の緩和時間**から**基底状態**に向かう **slow 成分のより長い緩和時間**へと過渡的に移っていくことを反映していると考えられる。前節の図 5.7(b) から予想したことを検証するために DelayTime を 2 倍にして測定した結果、最終的に 180K 付近で数 ns スケールに飽和した。このことは 180K 付近で**準安定状態**に向かって上昇していく **slow1 成分の緩和時間**の影響がなくなり、そこからは純粋に基底状態へ向かう slow 成分の緩和時間だけを示すようになったと考えられる。

### 5.3.3 本節のまとめ

1. 最小の測定間隔をさらに縮めた（約 2.66ps→約 0.0533ps）ことにより、1ps 以内に緩和する超高速な **ultrafast 成分** を捉えることができた。時間スケールから判断すると電子-格子相互作用による緩和過程だと考えられる。
2. **fast 成分** は図 5.13 と同じものを捉えたと考えられる。つまり、室温 (300K) から温度低下に伴って強まる短距離的相関を示す準静的な局所的 JT 歪みが、強磁性転移温度  $T_C$  での電荷の突然の非局在化により急激に消滅することを反映するものを捉えたと考えられる。
3. 前節と同様に、**slow1 成分** の緩和時間  $\tau_{\text{slow1}}$  の  $T_C$  直下における急激な増大は、critical slowing down（臨界緩和）を反映し、スピン-格子相互作用によって消磁効果を引き起こすスピン系と格子系の準安定状態への緩和過程を示すものと考えられる。
4. 前節の図 5.7(b) から予想したことを検証するために DelayTime を 2 倍にして（1269.33ps→2454.61ps）測定した結果、 $\tau_{\text{slow}}$  の常磁性相領域での温度上昇にともなう大きな伸びは 180K 付近で飽和した。このことは  $T_C$  をはるかに超えた 180K 付近の温度領域まで準安定状態に向かって上昇していく **slow1 成分** の影響が残っていて、それが 180K 付近でなくなり、純粹に基底状態への緩和時間だけを示すようになったためだと考えられる。

## 第6章 低温で減衰振動する反射率 $R$ の超長時間変化

過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の測定試料である  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $x=0.38$ ) の強磁性転移温度以下の低温領域において、反射率  $R$  が超長時間スケールで振動的に変化するという不思議な現象が観測された。これについて現在までに解明したことについて述べる。

### 6.1 反射率 $R$ の超長時間変化の発見

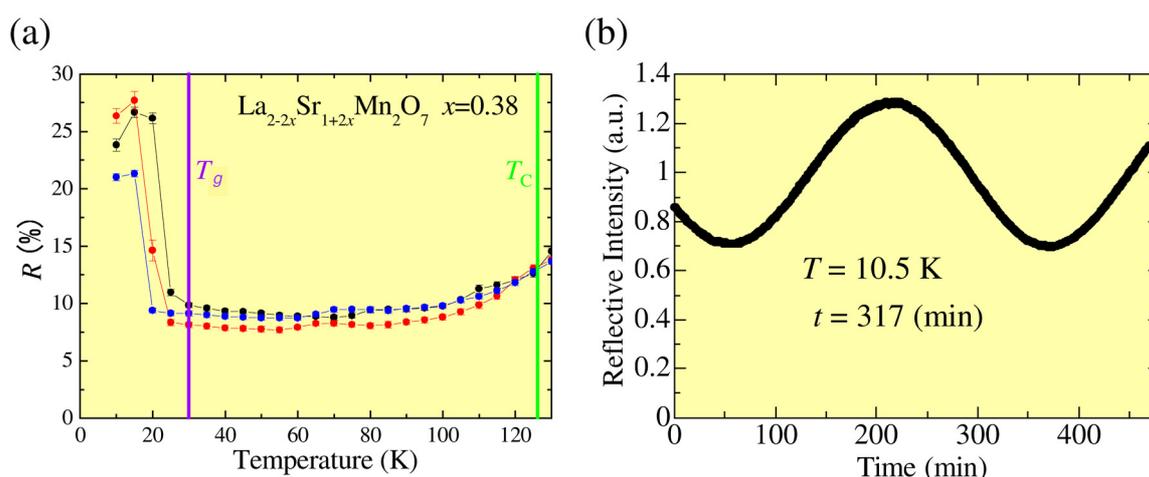


図 6.1: (a)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における反射率  $R$  の温度依存性。(b)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における反射光強度の超長時間変化の様子。

図 6.1(a) はパルスレーザーを光源とした場合（測定系は図 4.17）の  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  の反射率  $R$  の温度依存性を 3 度測定したデータのそれぞれを一つのグラフに重ねたものである。 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  のスピングラス転移温度  $T_g$  ( $=30\text{K}$ ) より低温部分に着目すると著しい変化が生じており、その温度領域では反射率  $R$  の再現性が得られていないことがわかる。そこで、試しに  $10.5\text{K}$  でクライオスタット温度を固定し、反射光強度の時間依存性を測定してみた。

その結果は驚くべきもので、図 6.1(b) の様に反射光強度が超長時間の周期（317 分、約 5 時間）で振動的に変化したのである。この振動的変化が原因で図 6.1(a) のスピングラス転移温度  $T_g$  以下での反射率  $R$  の再現性が得られなかったと考えられる。

## 6.2 反射率 $R$ の超長時間変化の様々な温度における時間依存性

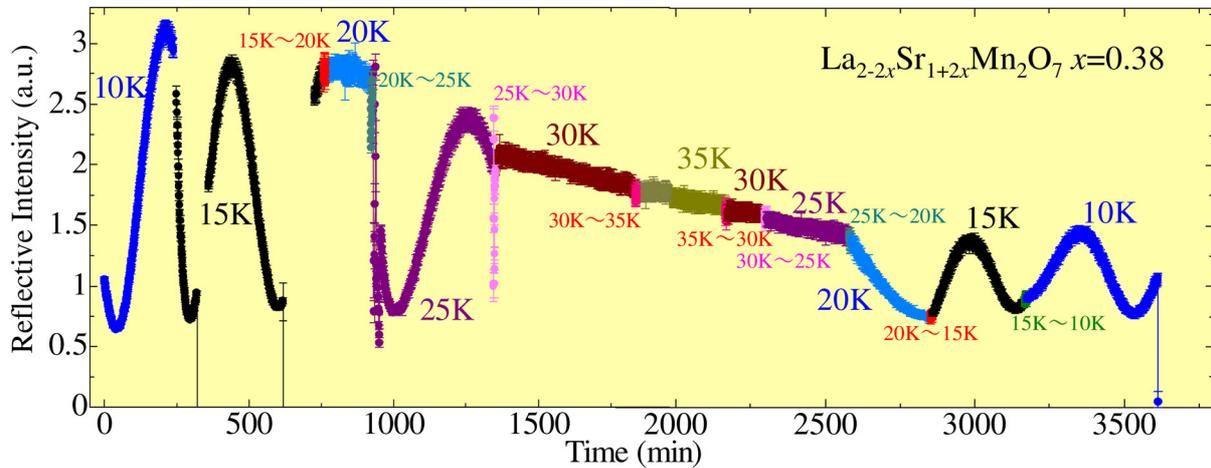


図 6.2: スピングラス転移温度  $T_g (=30\text{K})$  付近で様々な温度に固定して測定した、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  の反射光強度の時間依存性。

その振動的变化が、スピングラス相と何か関係があり、スピングラス相温度領域だけで起こるのものなのかどうかを確かめようと、反射光強度を超長時間様々な温度で測定した。図 6.2 は 10K~35K まで温度を上げていき、その後 35K で折り返して 10K までもどした時の、パルスレーザーを光源とした  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における反射光強度の時間依存性である。見てわかるようにスピングラス相転移温度  $T_g (=30\text{K})$  以下で反射光強度の振動的超長時間変化が明確に観測された。

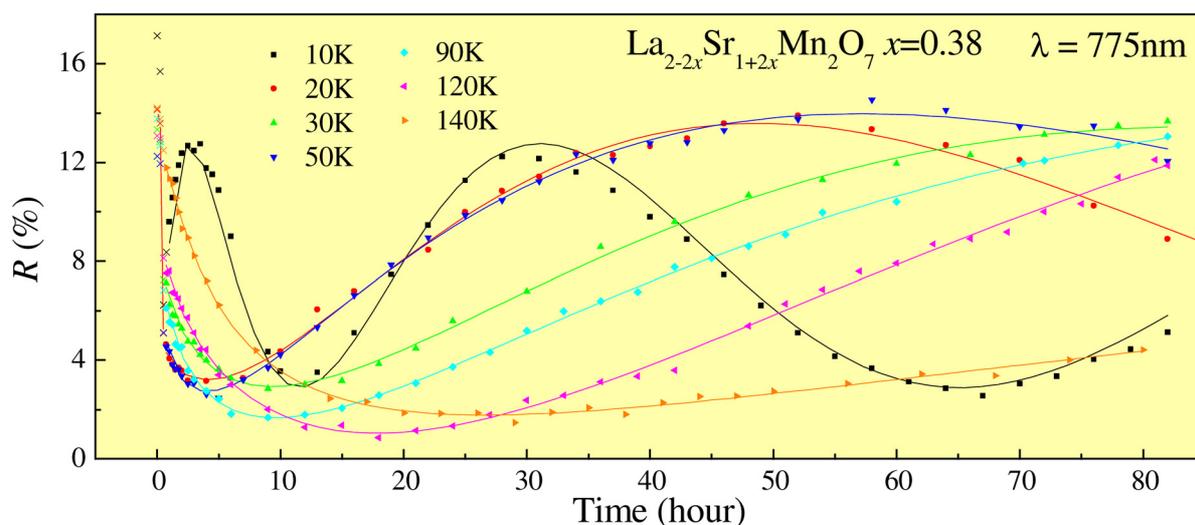


図 6.3: ハロゲンランプ (CW) を光源とした  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  の様々な温度に固定し測定した、反射光強度の時間依存性。

さらにこの  $R$  の超長時間変化が強磁性相と何か関連性があるかを確認するために、スピングラス相温度領域の 10K から強磁性相温度領域の 140K までの広い温度範囲で、反射光強度変化の超長時間測定を行った。測定時間はさらに長く約 80 時間とした。各温度で超長時間測定を終えるたびに、試料を室温 300K まで上げ、再び次の目標温度へ下げて測定した。

図 6.3 は  $R$  の時間変化測定結果の温度依存性である。10K の結果をみると、振動周期が時間と共に伸びていくような振る舞いをしている。スピングラス相領域の 30K 以下でのみ、反射率  $R$  の超長時間変化の振動が明確に観測され、その振動は 30K 以上においては温度上昇と共に、ゆっくりとした鈍いものになっていき、さらには強磁性転移温度以上の 140K においてはほとんど振動が見られないほど伸びきっている。

またこの測定はハロゲンランプ (CW) を光源として用いており (測定系は図 4.18)、クライオスタット以外は、図 4.17 の測定系とは独立である。このことから反射光強度の超長時間変化の原因は測定系の問題ではないと考えられる。

## 6.3 様々な試料における反射光強度の長時間測定

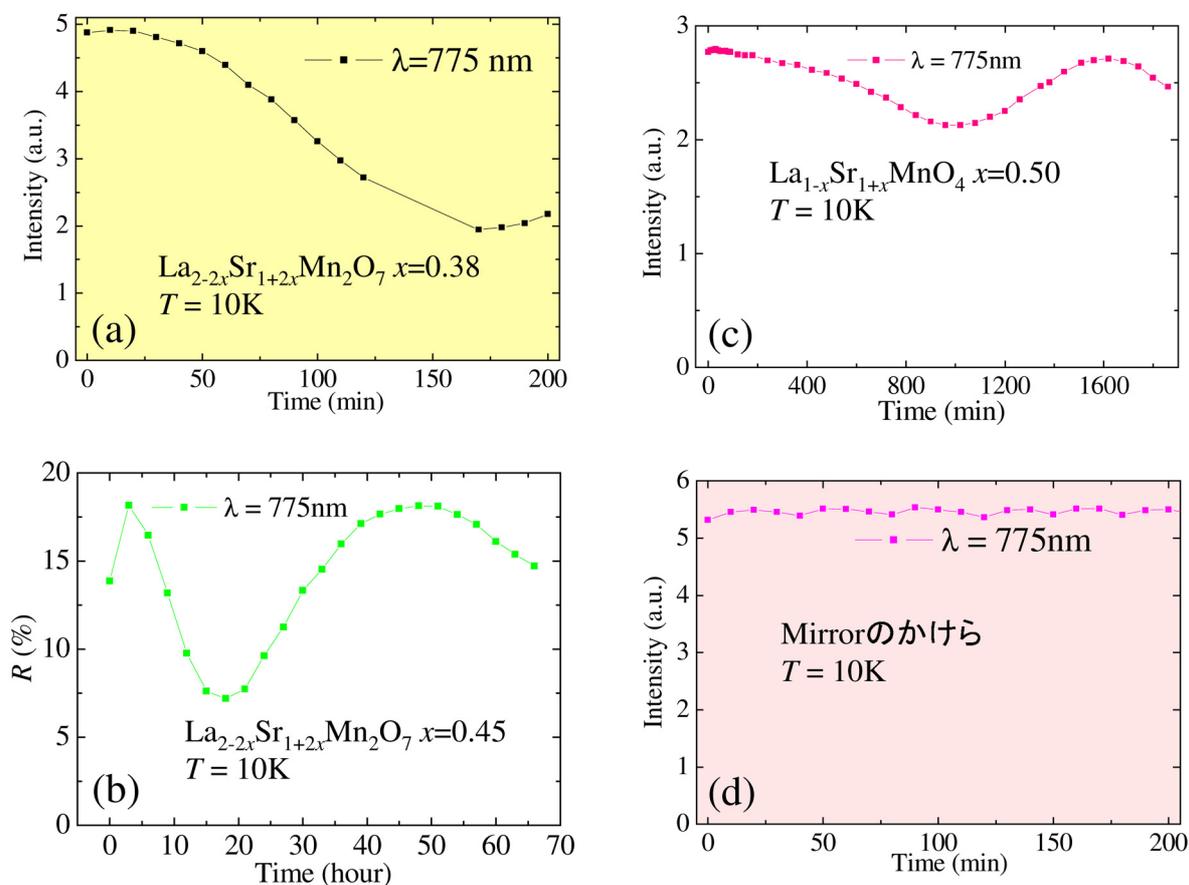


図 6.4: (a)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$ 、(b)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.45$ 、(c)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$   $x=0.50$ 、(d) Mirror のかけらにおける反射率  $R$  における長時間反射光強度測定。

反射光強度の超長時間変化が、Mn 酸化物ゆえのものなのかどうかを確かめるために、試料を貼ったサンプルホルダーの同じ位置に、試料の代わりに Mirror のかけらを貼り付け、まったく同じ条件で反射光強度の長時間測定を行った。その結果が図 6.4(d) である。みてわかるように Mirror をはった場合の反射率  $R$  はほぼ一定といえるが、擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  を貼った場合の反射率  $R$  は大きく振動している。また同じく擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.45$  及び二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$   $x=0.50$  においても長時間の振動は観測された。さらに様々な種類の試料で同じ測定を行う必要はあるが、現在のところ反射光強度の超長時間変化は、層状ペロブスカイト型構造を持つ Mn 酸化物特有の現象であると考えられる。

## 6.4 反射率 $R$ の長時間変化と超高速過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ との関係

### 6.4.1 温度を 10K に固定した場合の、反射率 $R$ の長時間変化と超高速過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ との関係

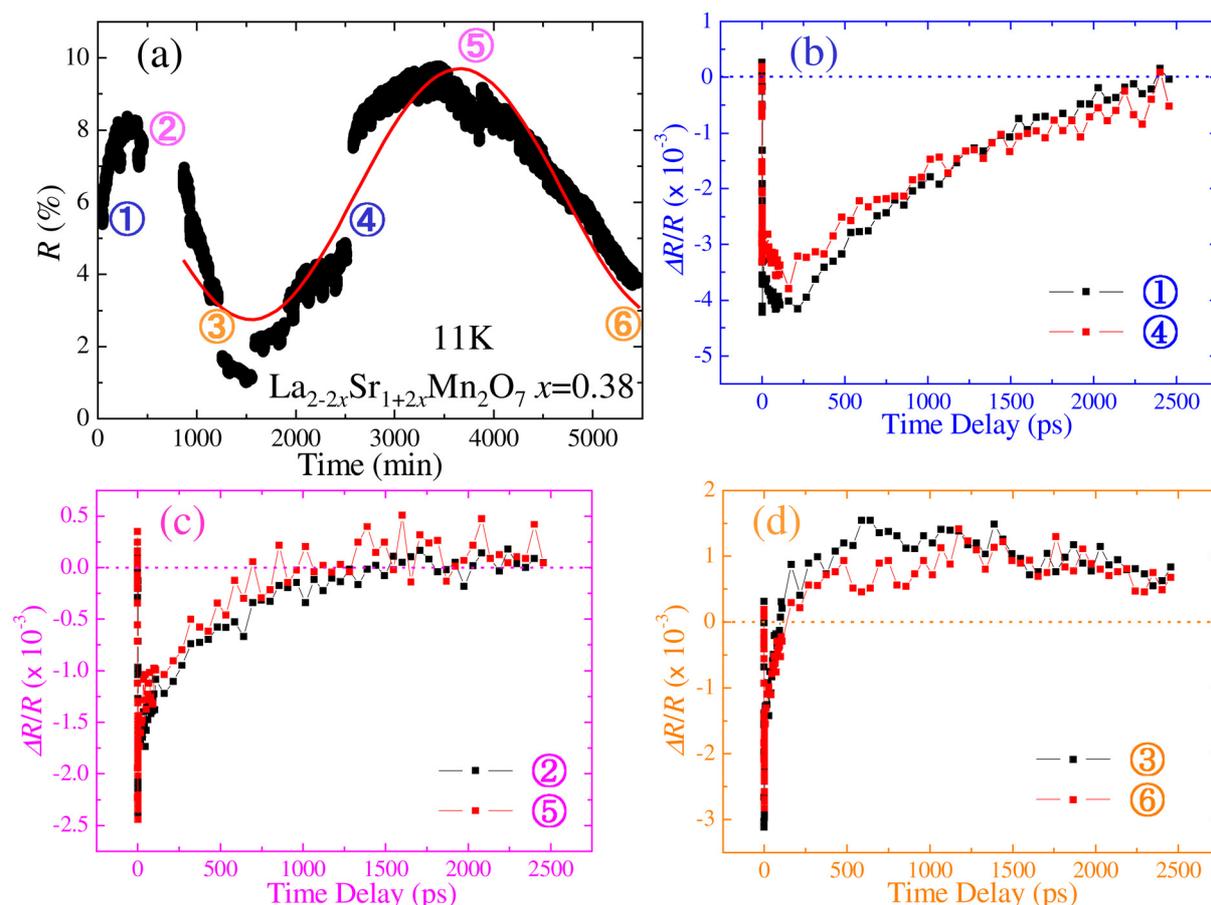


図 6.5:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における反射率  $R$  の超長時間変化と、その各位相 (①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥) における Pump-probe 法による過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定。

測定系図 4.17 において反射率  $R$  の超長時間変化 [図 6.5(a)] を観測しながら、番号 (①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥) のついたそれぞれの位相で Pump-probe 法による過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定を行った。図 6.5 (b), (c), (d) がその結果である。反射率  $R$  の超長時間変化測定の値が上昇しているときの①と④では、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  が負の応答をしていることがわかる。また、反射率  $R$  超長時間変化測定の値の上のピークである②と⑤では、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  が負の傾向が薄れ緩和が速くなって正に上りかけているように思われる。しかし、反射率  $R$  超長時間変化測定の値が下降しているときの③と⑥では、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  が正の変化を示している。このように反射率  $R$  超長時間変化の位相ごとに過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いが異なり、同位相での過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いは一致し、再現する。つまり、数 ns から数十時間という 14 桁も時

間スケールの異なる現象が同じ機構に関連して生じていると考えられる。

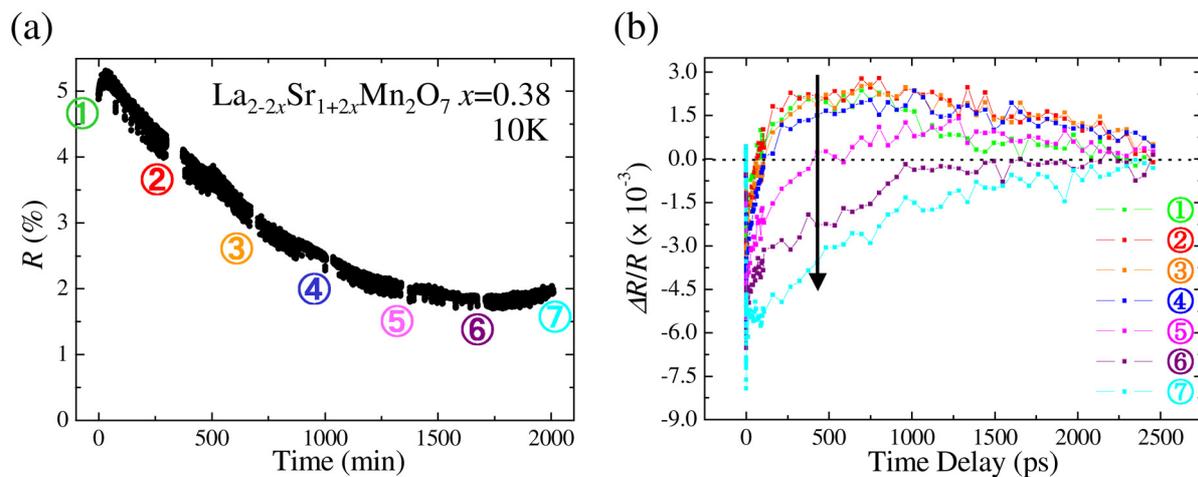


図 6.6: (a)  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における超長時間反射率変化  $R$  と、(b) その各位相 (①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦) における Pump-probe 測定。

さらに、図 6.6(a) のような反射率  $R$  超長時間変化の最小値付近に注目し、番号 (①, ②, ③, ④, ⑤, ⑥, ⑦) のタイミングでの過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  測定を行った (図 6.6(b))。①から④では目立った変化が見られないが、④から⑦にかけて大きく変化が生じていることがわかる。このことから、反射率  $R$  の超長時間変化の極値で物質内に何か大きな変化が起こっていると考えられる。

### 6.4.2 反射率 $R$ の温度依存性と超高速過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ の温度依存性との関係

次に、前節で指摘したような  $R$  の長時間変化の位相によって様々に変化する過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の結果が、約 10K で図 6.7(a) のような三パターンの振る舞いを示した場合に、それぞれを温度を上昇させ、その時の過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  と反射率  $R$  の温度依存性を測定した。識別のため、色ごとにパターン A, B, C と名づけた。パターン A の応答 [図 6.7(b)] では温度が  $T_c$  に近づくにつれて正の slow 成分が増加し、120K でピークを迎え、 $T_c$  以上である 140K では負に転じていることがわかる。パターン B [図 6.7(c)] は最初に全体が負の応答であること以外はパターン A と同じ傾向なのだが、全体的に変化量が少なくなっている。一方、パターン C [図 6.7(d)] では 11K において全体が負の応答で、温度を上昇させていくと負の slow 成分がさらに大きく減少していき、 $T_c$  以上 140K では急に A, B と同じ振る舞いのとなる。三パターン (A, B, C) の過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の温度依存性は  $T_c$  以下ではそれぞれ異なるが、電子-格子相互作用を反映すると思われる数 ps オーダーの鋭い緩和 (ultrafast 成分) と、 $T_c$  を超えた 140K 以上での振る舞いは共通する。この傾向は、反射率  $R$  (図 6.7(e)) にも見られる、反射率  $R$  (図 6.7(e)) の三パターンは  $T_c$  以下での振る舞いは異なるが (パターン A [図 6.7(f)] では  $R$  が増加しながら  $T_c$  を迎え、パターン B [図 6.7(g)] では  $R$  がほぼ一定で  $T_c$  を迎え、パターン C [図 6.7(h)] では  $R$  が減少しながら  $T_c$  を迎える。)、 $T_c$  以上での振る舞いは共通する。

つまり、 $T_c$  以下では反射率  $R$ 、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  とともに、反射率  $R$  の超長時間変化 (10K) の影響が持続し異なる振る舞いをするが、 $T_c$  以上ではその影響が消え一つの共通した振る舞いに収束する。このことは反射率  $R$  の超長時間変化 (10K) の振動が  $T_c$  へ向かって温度上昇とともに消えていくという事実 (図 6.3) と一致する。

$T_c$  以下で、反射率  $R$ 、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の再現性が得られないという事実は研究初期から観測されており、その原因を、レーザー照射位置に対する試料表面のドメインの影響と考えていた。また、5章で報告した測定結果の様な振る舞い (ここでいう図 6.7(b) パターン A の  $\Delta R/R$  の温度依存性) は他の研究報告 [7-9] と一致しており、パターン A の応答が出るまで、試行錯誤を繰り返していた。しかし現状では、 $T_c$  以下においては、反射率  $R$  の超長時間変化の影響で  $\Delta R/R$  の再現が得られず、たまたまパターン A の  $\Delta R/R$  の温度依存性が観測される確率が高かったと考えられる。

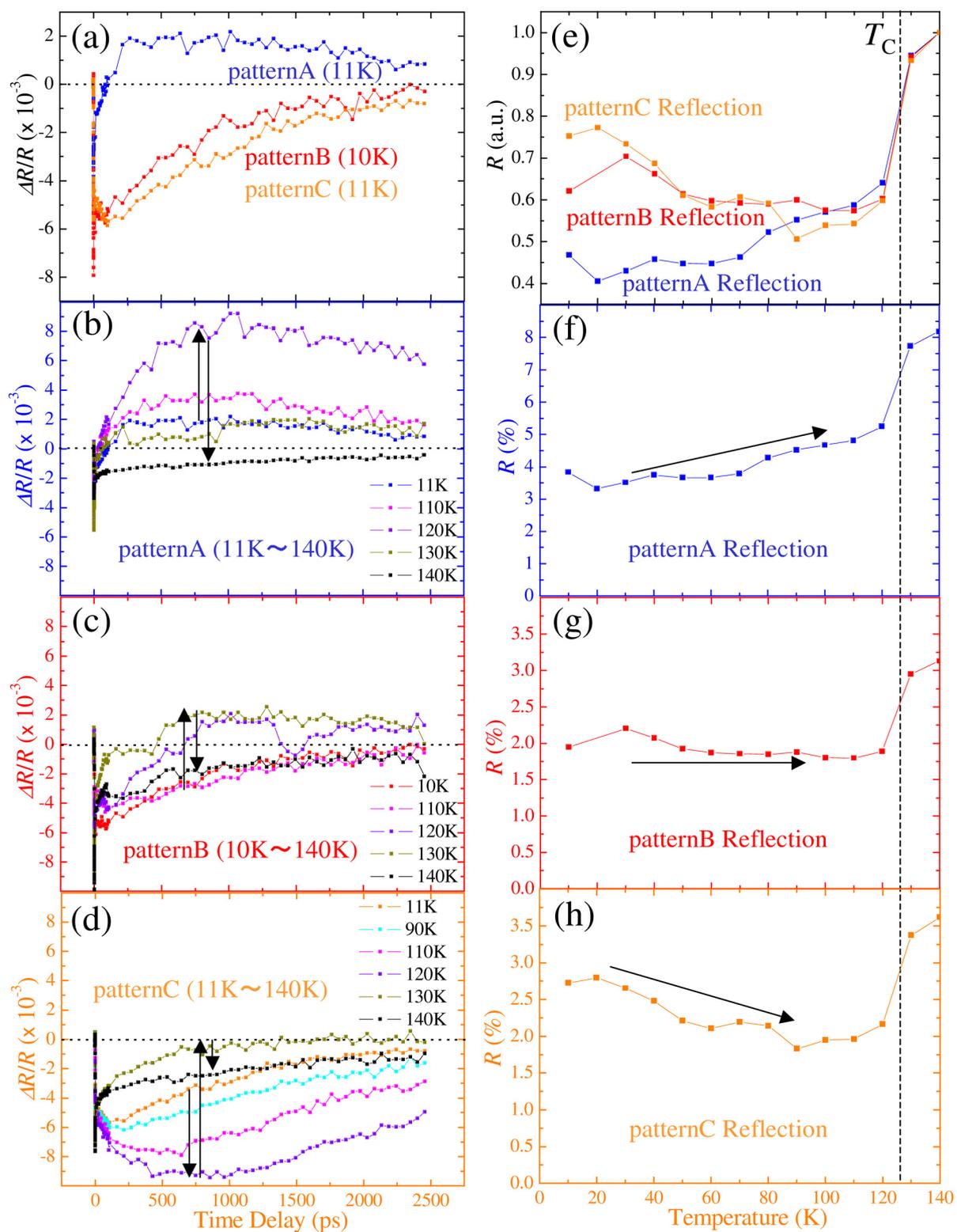


図 6.7:  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  における低温 10K における過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の結果三パターン (a) と、それらを 140K まで温度を上昇させていった時の過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  温度依存性 (b),(c),(d)。三パターンそれぞれにおける反射率  $R$  の温度依存性 (f),(g),(h)。(e) は  $R$  の振る舞いの比較のため 140K で規格化した  $R$ 。

## 6.5 本章まとめ

1. 低温（スピニングラス相転移温度領域）で観測された活発な反射光強度の超長時間変化は、振動しながら、時間と共にその周期を伸ばしてゆく様な振る舞いをした。
2. 低温（スピニングラス相転移温度）で観測された活発な反射光強度の超長時間変化は、温度上昇とともに鈍くゆっくりとしたものになっていき、強磁性転移温度  $T_c$  (=127K) 付近ではほとんど変化しなくなる。
3. ハロゲンランプ (CW) を光源とした測定系 (図 4.18)、及びパルスレーザー (775nm) を光源とした測定系 (図 4.17) の二種類の測定系により反射光強度の超長時間変化は観測された。このことから反射光強度の超長時間変化の原因は測定系の問題ではないと考えられる。
4. 反射光強度の超長時間変化は擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38, 0.45$  と二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$   $x=0.50$  において観測されたが、鏡のかけらでは観測されなかった。現在のところ反射光強度の超長時間変化が層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物特有の現象であると思われる。
5. 反射率  $R$  超長時間変化の位相ごとに過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いが異なり、同位相での過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振舞いは一致し、再現する。つまり、数 ns から数十時間という 14 桁も時間スケールの異なる現象が同じ機構に関連して生じていると考えられる。
6. 反射光強度超長時間変化の振動の極値で過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いが大きく変化することから、この時に物質内に何か大きな変化が起こっていると考えられる。
7.  $T_c$  以下では反射率  $R$ 、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  とともに、反射率  $R$  の超長時間変化 (10K) の影響によって異なる振る舞いをする (つまり  $T_c$  以下では再現性が得られない) が、 $T_c$  以上ではその影響が消え一つの共通した振る舞いに収束する。このことは反射率  $R$  の超長時間変化 (10K) の振動が  $T_c$  へ向かって温度上昇とともに消えていくという事実 (図 6.3) と一致する。

## 第7章 まとめと今後の課題

### 7.1 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36,0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 まとめ

強磁性金属相を持つ擬二次元  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  結晶に共通すると考えられる振る舞いについて、以下に述べる。

1. 最短の時間分解能を約 0.0533ps に設定することにより、1ps 以内に緩和する超高速な **ultrafast 成分** を捉えることができた。時間スケールから判断すると電子-格子相互作用による緩和過程だと考えられる。
2. 数 10ps スケールの緩和を示す **fast 成分** を捉えることができた。この成分に対する緩和メカニズムの可能性の一つとして、準静的な局在キャリアに伴う局所的 Jahn-Teller (JT) 歪み [4,46,47] を、光励起によって崩すような効果が考えられる。つまり  $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  が 200K から  $T_c$  に向かって上がるのは、局所的 JT 歪みが動的なものから準静的なものに変わっていくことにより短距離秩序が強まっていき、局所的 JT 歪みの容積分率が上昇することを反映すると考えられる。一方、 $|(\Delta R/R)_{\text{fast}}|$  が  $T_c$  から低温に向かって下がるのは、 $T_c$  以下での電荷キャリアの非局在に伴って局所的 JT 歪みの容積分率が低下することを反映すると考えられる。
3. 温度に強く依存する数 100ps~数 ns スケールの緩和を示す **slow 成分** を捉えることができた。
  - (i)  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  が熱効果に対して敏感なパラメータであり、このことは Pump 光 ( $\sim 50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) が数 100ps の時間スケールで試料を暖めることを意味している。これによって加熱された格子系がスピン-格子相互作用を介して消磁を起こすのである。
  - (ii) **slow 成分** の緩和時間  $\tau_{\text{slow}}$  の  $T_c$  直下における急激な増大は、critical slowing down (臨界緩和) を反映し、スピン-格子相互作用によって消磁効果を引き起こすスピン系と格子系の準安定状態への緩和過程を示すものと考えられる。
  - (iii)  $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と  $\tau_{\text{slow}}$  の転移点  $T_c$  からのピークシフトが起こる原因は、Pump 光 ( $\sim 50\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) によってスピン系に熱が与えられることによって起こると考えられ、またそのシフト量は Pump 光パワーに依存すると考えられる。
  - (iv) DelayTime を長くする (1269.33ps $\rightarrow$ 2454.61ps) ことにより  $\tau_{\text{slow}}$  の常磁性相領域

での温度上昇にともなう大きな伸びは180K付近で飽和した。このことは $T_c$ をはるかに超えた180K付近の温度領域まで準安定状態に向かって上昇していく **slow1 成分**の影響が残っていて、それが180K付近でなくなり、純粹に基底状態への緩和時間だけを示すようになったためだと考えられる。

## 7.2 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ $x=0.36, 0.38$ における過渡的反射率変化 $\Delta R/R$ 測定 今後の課題

1. 正確な消磁効果の時間スケールを決定するために、磁気光学 Kerr 効果時間分解測定系を確立する。
2. まとめ3.(iii)をふまえて $\Delta R/R$ の Pump 光パワー依存性を調べることで、 $|(\Delta R/R)_{\text{slow}}|$  と  $\tau_{\text{slow}}$  の  $T_c$  からのピークシフト量の Pump パワー依存性を調べる。
3. 各緩和過程の振る舞いのドーピング量依存性を探ることを目的として、試料のホールドーピング量を大きく変えて  $\Delta R/R$  の温度依存性を測定する。

### 7.3 低温における反射率 $R$ の超長時間変化の測定 まとめ

1. 低温（スピングラス相転移温度領域）で観測された活発な反射光強度の超長時間変化は、振動しながら、時間と共にその周期を伸ばしてゆく様な振る舞いをした。これは温度上昇とともに鈍くゆっくりとしたものになっていき、強磁性転移温度  $T_c (=127\text{K})$  付近ではほとんど変化しなくなる。
2. ハロゲンランプ (CW) を光源とした測定系 (図 4.18)、及びパルスレーザー (775nm) を光源とした測定系 (図 4.17) の二種類の測定系により反射光強度の超長時間変化は観測された。このことから反射光強度の超長時間変化の原因は測定系の問題ではないと考えられる。
3. 反射光強度の超長時間変化は擬二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38, 0.45$  と二次元層状ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$   $x=0.50$  において観測されたが、鏡のかけらでは観測されなかった。現在のところ反射光強度の超長時間変化が層状ペロブスカイト型 Mn 酸化物特有の現象であると思われる。
4. 反射率  $R$  超長時間変化の位相ごとに過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いが異なり、同位相での過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振舞いは一致し、再現する。つまり、数 ns から数十時間という 14 桁も時間スケールの異なる現象が同じ機構に関連して生じていると考えられる。
5. 反射光強度超長時間変化の振動の極値で過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の振る舞いが大きく変化することから、この時に物質内に何か大きな変化が起こっていると考えられる。
6.  $T_c$  以下では反射率  $R$ 、過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  ともに、反射率  $R$  超長時間変化 (10K) の振動の影響が持続し異なる振る舞いをするが (つまり  $T_c$  以下では再現性が得られない)、 $T_c$  以上ではその影響が消え一つの共通した振る舞いに収束する。このことは上記「まとめ 1」の事実と矛盾しない。

これらの結果は、第5章で述べた過渡的反射率変化  $\Delta R/R$  の slow 成分の振幅が  $T_c$  以下において、正に振舞うか負に振舞うかもしくはその中間の様な振る舞いになるかは、時間に依存する (反射率  $R$  の超長時間変化に依存する) ことを示唆している。

## 7.4 反射率 $R$ の超長時間変化の測定 今後の課題

1. 反射率  $R$  の超長時間変化がスピングラス相によるものなのか、強磁性相によるものなのかを確かめることを目的として、図 7.1 の様にクライオスタットの中に Nd-Fe-B 系磁石（ネオマックス）を置き、試料に磁場を印加し反射率  $R$  の超長時間変化を測定し、磁場による影響を調べてみる。現在までに、磁石ホルダーの設計及び製作は完了した。

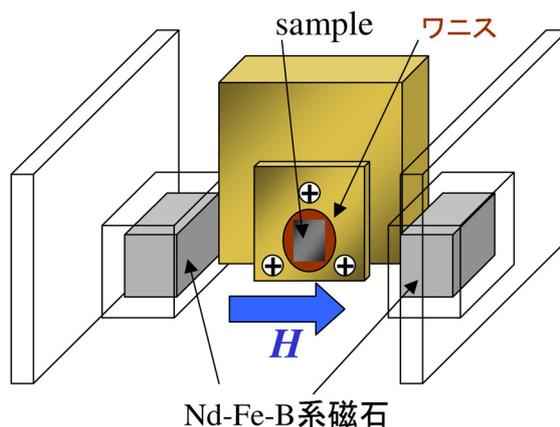


図 7.1: Nd-Fe-B 系磁石をクライオスタットの sample ホルダーの真横に配置した様子。

2. 反射率  $R$  の超長時間変化が層状ペロブスカイト型構造を持つ Mn 酸化物特有の現象なのかどうかを確かめることを目的として、またスピングラス相が存在しない試料における応答を観測するため、三次元ペロブスカイト型 Mn 酸化物試料において反射率  $R$  の長時間変化を測定する。
3. 反射率  $R$  の超長時間変化がスピン系の影響によるものなのかを確かめることを目的として、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $x=0.38$  において、低温 5K、ゼロ磁場に固定した状態で、磁化  $M$  の超長時間測定を行う。

## 参考文献

- [1] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 14103 (1995).
- [2] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature(London)* **380**, 141 (1996).
- [3] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4389 (1999).
- [4] L. Vasiliu-Doloc, S. Rosenkranz, R. Osborn, S. K. Sinha, J. W. Lynn, J. Mesot, O. H. Seeck, G. Preosti, A. J. Fedro, and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4393 (1999).
- [5] T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2204 (2000).
- [6] T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **63**, 113105 (2001).
- [7] Y. H. Ren, X. H. Zhang, G. Lüpke, M. Schneider, M. Onellion, I. E. Perakis, Y. F. Hu, and Q. Li, *Phys. Rev. B* **64**, 144401 (2001).
- [8] A. I. Lobad, R. D. Averitt, Chuhee. Kwon, and A. J. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4025 (2000).
- [9] A. I. Lobad, R. D. Averitt, and A. J. Taylor, *Phys. Rev. B* **63**, 060410 (2001).
- [10] T. Ogasawara, M. Matsubara, Y. Tomioka, M. Kuwata-Gonokami, H. Okamoto, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **68**, 180407 (2003).
- [11] 十倉好紀, さまざまな物質系 1 強相関電子と酸化物 (岩波書店) p8, p17, p19.
- [12] J. B. Torrance, P. Lacorre, and A. I. Nazzari, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [13] Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitsu, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **51**, 3297 (1995).
- [14] T. Kimura and Y. Tokura, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 451 (2000).

- [15] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [16] H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, A. Asamitu, M. Kasai, and R. Kumai, Phys. Rev. **B 56**, 9386 (1997).
- [17] 安達健五, 化合物磁性 局在スピン系 (裳華房) p236.
- [18] J. B. Goodenough, Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [19] J. Kanamori, J. Phys. Chem. Solids. **10**, 87 (1959).
- [20] M. Kubota, H. Fujioka, K. Hirota, K. Ohoyama, Y. Moritomo, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn **69**, 1606 (2000).
- [21] T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitu, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **81**, 5920 (1998).
- [22] T. Ishikawa, K. Tobe, T. Kimura, T. Katsufuji, and Y. Tokura, Phys. Rev. **B 62**, R12 354 (2000).
- [23] 石川 忠彦, 博士論文, 東京大学 (1999).
- [24] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, Phys. Rev. **B 48**, 17006 (1993).
- [25] N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn. **64**, 3164 (1995).
- [26] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitu, M. Tamura, and Y. Tokura, Science **274**, 1698 (1996).
- [27] T. G. Perring, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, and M. A. Adams, Phys. Rev. **B 58**, R14 693 (1998).
- [28] R. Osborn, S. Rosenkranz, D. N. Argyriou, L. Vasiliu-Doloc, J. W. Lynn, S. K. Sinha, J. F. Mitchell, K. E. Gray, and S. D. Bader, Phys. Rev. Lett. **81**, 3964 (1998).
- [29] K. Hirota, Y. Moritomo, H. Fujioka, M. Kubota, H. Yoshizawa, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3380 (1998).
- [30] 高山 一, 「パリティ物理コース スピングラス」 丸善株式会社 (1991).
- [31] 芦川 靖洋 他 日本物理学会 2001 年秋季大会 18pPSB-38.
- [32] 芦川 靖洋, 修士論文, 上智大学 (2001).
- [33] 泉富士夫, Rietveld 解析システム RIETAN 使用手引書, 説明書番号 MJ201UR1.
- [34] 「X 線回折ハンドブック」 リガク株式会社 (1998).
- [35] R. A. Young, The Rietveld Method, Oxford Univ. Press, Oxford Chap.1 (1993).

- [36] 泉富士夫, 多目的パターン・フィッティングシステム RIETAN2000 ユーザーガイド.
- [37] 小林 俊一, 「物性測定の進歩 II」 丸善株式会社 (1996).
- [38] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, and J. Bokor, Phys. Rev. **B 46**, 13592 (1992).
- [39] C. K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, Phys. Rev. **B 48**, 12365 (1993).
- [40] C. K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, Phys. Rev. **B 50**, 15337 (1994).
- [41] 工藤 恵栄, 「光物性基礎」 オーム社 (1999).
- [42] R. D. Averitt, A. I. Lobad, C. Kwon, S. A. Trugman, V. K. Thorsmolle, and A. J. Taylor, Phys. Rev. Lett. **87**, 17401 (2001).
- [43] J. H. Jung, K. H. Kim, T. W. Noh, E. J. Choi, and J. Yu, Phys. Rev. **B 57**, 11043 (1998).
- [44] P. B. Allen, and V. Perebeions, Phys. Rev. **B 83**, 4828 (1999).
- [45] M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, and T. Venkatesan, Phys. Rev. **B 58**, 16093 (1998).
- [46] D. N. Argyriou, J. W. Lynn, R. Osborn, B. Campbell, J. F. Mitchell, U. Ruett, H. N. Bordallo, A. Wildes, and C. D. Ling, Phys. Rev. Lett. **89**, 36401 (2002).
- [47] M. Kubota, Y. Oohara, H. Yoshizawa, H. Fujioka, K. Shimizu, K. Hirota, Y. Moritomo, and Y. Endoh, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1986 (2000).
- [48] M. Matsuda, A. Machida, Y. Moritomo, and A. Nakamura, Phy. Rev. **B 58**, 4203 (1998).

この修士論文の研究内容についての発表論文として「Y. Hirobe, Y. Kubo, K. Kouyama, H. Kunugita, K. Ema and H. Kuwahara, Solid State Communications. **133**, 449 (2005).」がある。

## 謝辞

指導教官である桑原英樹助教授には学部生から3年間、物理学、実験技術、研究姿勢、だけでなく様々なことについて御指導、ご鞭撻をいただきましたことを深く御礼申し上げます。

本研究は共同研究ということで光物理研究室で実験をさせていただきました。その際、江馬教授に様々な助言、指導をいただき大変お世話になりました。樺田助手には実験装置の使い方や器具の発注など多岐にわたりお世話になりました。また光物理研究室の大久保君や藪本君にも様々な実験の局面で助言、協力いただきました。江馬研究室の皆様、誠にありがとうございました。

固体物理研究室の関根教授、黒江助手、八木君には磁場クライオスタットのマシンタイムを調整していただき、また実験に関するご指導、ご鞭撻をいただき誠にありがとうございました。

実験を一緒にさせていただいた研究室の先輩である廣部さんと光物理研究室の幸山君にも本当にお世話になりました。実験技術や解析方法、適切なアドバイス、さらには論文のわからないところまで多岐にわたり教えてくださった廣部さんには非常に感謝しております。実験の苦しい局面では、幸山君の決して諦めることのない意志の強さにとても勇気づけられました。多くの泊り込みの実験期間を共にし、公私に渡り仲良くしていただきました。幸山君がいたから辛い実験も乗り越えることができたのだと思います。

研究室の先輩である、野田さん、芦川さん、柿島さん、長山さん、小玉さんには数多くのご指導、助言をいただきました。大変感謝しています。

研究室の同輩である中村君、藤波君、宮下君とは多くの苦楽を共にしました。とくに、一緒に修士課程に進学した中村君の明るさのおかげで、三年間とても楽しい雰囲気の中で研究に取り組むことができました。物性夏の学校で京都に行ったこと、日本物理学会で青森に行ったことはとてもいい思い出です。一緒に卒業出来ることを本当に嬉しく思います。

研究室の後輩である、中原君、井川君、平川君、小山君、山内君、橋浦君、佐藤君、赤木君、大久保君にもお世話になりました。皆のがんばりには本当に励まされました。

お茶の水女子大学の古川はづき先生、永田貴志様、梶本亮一様(現、高エネルギー加速器研究機構)にはSQUIDのマシンタイムを調整していただき、また実験に関するご指導、ご鞭撻をいただき誠にありがとうございました。

最後に、研究生活を支えて下さった家族、多くの友人に感謝します。この三年間の研究生活で培った経験をこれからの人生の糧にして生きていきたいと思えます。

