

学 位 論 文 題 名

Femtosecond pump probe spectroscopy in CuIr_2S_4

(CuIr_2S_4 におけるフェムト秒ポンププローブ分光)

学位論文内容の要旨

近年のレーザー技術の進歩により、フェムト秒 ($1 \text{ フェムト秒} = 10^{-15} \text{ 秒}$) 時間幅のレーザーパルスが安定に発生されるようになり、これを用いることにより、固体中における様々な超高速現象の研究が可能となった。パルス幅、約 100 フェムト秒の超短時間レーザーパルスを用いたフェムト秒ポンプ・プローブ分光は固体中の格子振動や、光励起キャリアの緩和過程などの速い現象を時間領域で観測するための非常に有効な測定手段で、光検出器自身の時間分解能よりも遥かに速い時間領域の現象を測定することが可能である。フェムト秒ポンプ・プローブ分光法では、光励起されたキャリアのバンド内、バンド間の緩和過程ならびに、高密度励起されたキャリア間の多体相互作用についての知見が得られるとともに、ポンプパルスによって振動の位相をそろえたコヒーレントな格子振動が生成されるコヒーレントフォノンと呼ばれる現象も観測される。コヒーレントフォノンはラマン散乱測定と相補的な測定手法であり、レーザーのセントラルピークの影響で測定が困難な低波数振動領域の測定、またスペクトル分解能が分光器に制限されないので非常に狭い線幅のモードの測定、あるいは、強い発光を示すためラマン散乱では測定不可能なサンプルの測定において威力を発揮する。

AB_2X_4 スピネル型構造をもつ無機化合物は四面体位置 (A) と八面体位置 (B) を占めるカチオンの原子価が混じることにより特異な物理特性を示すことから長年にわたり研究が行われてきた。中でもチオスピネルの一つである CuIr_2S_4 は金属-絶縁体転移を示すことでよく知られている。 CuIr_2S_4 は冷却すると 230K で電気伝導率が急激に低下し、同時に構造相転移および常磁性反磁性転移が引き起こされる。相転移の原因については、電気伝導率測定、x 線による結晶構造解析、NMR、光学的反射率測定などさまざまな角度から調べられたが、2002 年 P. G. Radaelli らによって Ir^{3+} と Ir^{4+} の同形八量体の形成およびスピン二量体化として説明され一応の解決がつき、そのメカニズムは、以下のように説明される。まず、金属相では Ir の 5d 電子が配位子 Cu のヤーンテラー効果により、2 重縮退の e_g と 3 重縮退の t_{2g} に分かれている。低温の絶縁相になると、3 重縮退 t_{2g} はエネルギーの高い d_{xy} とエネルギーの低い 2 重縮退の d_{yz}, d_{zx} に分かれる。その後、電荷が移動しエネルギーの低い Ir^{3+} 、エネルギーの高い Ir^{4+} に分かれる。さらに Ir^{4+} の d_{xy} はスピン 2 量体を作りフェルミ面を挟んで結合、反結合軌道に分かれるため絶縁体になる。このように、電子状態の振る舞いが詳細に解き明かされているにもかかわらず、相転移前後における電子格子相互

作用のダイナミクスなどに関してはほとんど研究されていない。

本研究では、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法を CuIr_2S_4 に適用して、特に、その相転移付近における格子振動ならびに、電子応答の振る舞いの変化に関する研究を行った。

ポンプ・プローブ測定では、電子応答に対応する単調な緩和信号とこれに重畳した振動成分が観測された。フーリエ解析の結果、この振動成分は、 2.5THz と 4.2THz の振動数をもった極めて線幅の狭い格子振動モードであることがわかった。 CuIr_2S_4 においてラマン散乱などの結果はまだ発表されておらず、この結果は格子振動モードに関する初めての測定結果である。これらのモードの振動数に関して温度依存性を調べたところ、金属絶縁体転移の 230K 付近で不連続な変化を示すことがわかった。電子応答の振幅に関しても相転移付近で減少する振る舞いが観測されており Ir^{3+} と Ir^{4+} の同形八量体の形成により、電子格子相互作用ならびに電子応答の振る舞いが影響を受けることが明らかとなった。また、ポンプ・プローブ信号のレーザー波長依存性を調べたところ、格子振動と電子応答の振幅の変化に対して明らかな違いが観測され、これらの現象には異なった電子状態が関与していることが明らかとなった。

学位論文審査の要旨

主査	助教授	三品具文
副査	教授	中原純一郎
副査	教授	石橋晃
副査	助教授	辻見裕治

学位論文題名

Femtosecond pump probe spectroscopy in CuIr_2S_4

(CuIr_2S_4 におけるフェムト秒ポンププローブ分光)

CuIr_2S_4 は金属—絶縁体転移を示すチオスピネルで、冷却すると 230K で電気伝導が急激に低下し、同時に構造相転移、常磁性反磁性転移が引き起こされる。近年、 CuIr_2S_4 に関する相転移の研究が盛んに行われてきた。相転移の原因については電気伝導率測定、X 線による結晶構造解析、NMR、光学的反射測定などさまざまな角度から調べられ、2002 年 P. G. Radaelli らによって Ir^{3+} 、 Ir^{4+} の同形八量体の形成および Ir^{4+} のスピン二量体化として説明され一応の解決がつき、そのメカニズムは以下のように説明される。まず金属相では Ir の 5d 電子が S の配位子場により、2 重縮退の e_g と 3 重縮退の t_g に分かれている。温度を下げるとヤーンテラー効果により結晶の対称性の低下がおり、3 重縮退 t_g はエネルギーの高い d_{xy} とエネルギーの低い 2 重縮退の d_{yz}, d_{zx} に分かれる。その後、電荷が移動しエネルギーの低い Ir^{3+} 、エネルギーの高い Ir^{4+} に分かれる。さらに Ir^{4+} の d_{xy} はスピン 2 量体を作りフェルミ面を挟んで結合、反結合軌道に分かれるため絶縁体になる。このように、電子状態の振る舞いが詳細に明らかにされているにもかかわらず、ラマン散乱などの実験的研究は行われておらず、格子振動や電子格子相互作用に関しては未解明の状態である。

本研究では、このような現状にある CuIr_2S_4 の電子格子ダイナミクスを解明する目的で、フェムト秒ポンププローブ分光測定を行った。ポンププローブ測定では、電子応答に対応する単調な緩和信号と振動成分が観測された。

電子応答のレーザー波長依存性を調べた所、特定の波長において信号強度の増大が観測され、この波長が Ir イオン 5 d 電子の e_g と t_g 間の光学遷移に対応することから、これらの電子状態間の非線形光学応答が観測されていることが明らかとなった。振動成分に対するフーリエ解析の結果から、2.5THz、4.2THz の振動数をもつ極めて線幅の細い格子振動モードが確認された。この結果は CuIr_2S_4 において格子振動モードに関する初めての測定結果である。また、平均的なコヒーレントフォノンの寿命が 10ps 程度より短い中、両モードとも室温で 20ps に及ぶフォノン寿命を示すことがわかった。温度依存性を調べたところ、低温

ではコヒーレントフォノンの寿命が 70ps にまで延びる事も確認されるとともに、フォノンの振動数が 230K 付近で不連続な変化を示すことが明らかとなった。これは、これらの振動モードが金属―絶縁体転移と密接な関連を持つことを指し示している。さらに、励起波長依存性を調べた結果、両モードの相対強度が変化し、2.5THz のフォノンは励起波長を短くすると長寿命になるという特異な格子振動の振る舞いを発見した。これは、振動モードと電子状態の結合の仕方に特異性があることを示している。

著者は、CuIr₂S₄において、はじめてフェムト秒ポンプ・プローブ分光を行い、2つの格子振動モードを発見するとともに、金属―絶縁体転移に伴う電子・格子ダイナミクスの振る舞いを明らかにした。この結果は、スピネル系の超伝導や金属絶縁体転移の研究に大きく貢献するものである。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格のあるものと認める。