

論文の内容の要旨

論文題目 **Optical properties in oxide thin films controlled by substrate orientations**
(基板面方位を用いた酸化物薄膜における光物性制御)

氏名 玉置 亮

1. 研究背景と目的

本論文の研究対象は電荷、スピン、軌道、格子の自由度が競合する強相関電子系である。なかでもマンガン(Mn)酸化物と銅(Cu)酸化物の薄膜に着目し、「基板面方位」と「光励起」を用いて、バルク試料や他の外場では容易には達成できない状態の実現と制御を目指した。

Mn 酸化物は巨大磁気抵抗(CMR)やマルチフェロイクス、Cu 酸化物は高温超伝導など多彩な物性を示すが、これらを薄膜にすることにより格子歪による相制御、ヘテロ界面固有の電子状態、(100)基板上薄膜における一次転移の抑制など薄膜特有の性質を示すことが知られている。また、光励起は他の外場より大きなエネルギー量子を持ち、性質の大きく異なる相が接する相境界近傍において劇的な光誘起現象が起こる場合がある。本研究では、ペロブスカイト型酸化物単結晶の(100), (110), (210)面方位 (図 1) を使い分け、それぞれの特徴を有する薄膜試料を作製し、光学的手法を用いて半定量的な解析を行うことを目的として研究を行った。

ペロブスカイト構造は、(100)基板上に作られた薄膜では異なる価数の B サイトが単一の酸素原子層を介して接するため、このヘテロ界面を介した光キャリア注入の対象として好適である。また、(110)表面に作製した薄膜はわずら变形が可能であり、一次転移を伴う相の競合が生じるため光誘起相転移に適している。これまで報告例のない(210)表面上の薄膜においては、面内異方性により軌道面が一方向に整列することや、面内反転対称性の破れが期待される。

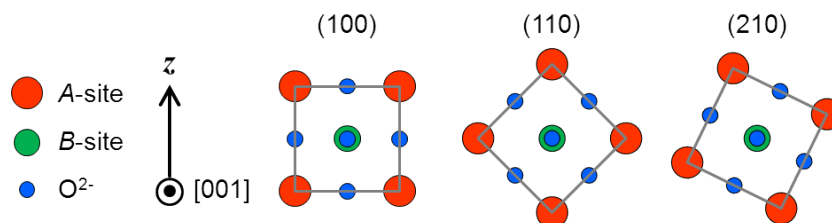


図 1 (100), (110), (210)配向したペロブスカイト単位格子の模式図

2. 薄膜作製と光学測定

薄膜試料はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。反射高速電子線回折(RHEED), 4軸 X 線回折, 原子間力顕微鏡(AFM)により薄膜試料の構造評価を行い、電気抵抗率, 磁化率測定により DC 電気・磁気特性を評価した。

透過と反射を同時測定した線形分光の結果から、Kramers-Kronig 変換なしに薄膜試料の複素光学定数スペクトルを得た。また、第 2 高調波発生(SHG)の偏光測定 (入射偏光 ϕ , 出射偏光 θ の配置を (ϕ, θ) と略記) から、SHG の非線形感受率テンソルに対応する d マトリックスを求めて対称性や分極を議論した。光励起後のダイナミクスは、近赤外パルス光(~ 1.5 eV)をポンプ光とするポンププローブ分光法を用いて測定した。

3. (100)基板上，無限層 Cu 酸化物ヘテロ界面

無限層銅酸化物 $ACuO_2$ (A :アルカリ土類金属)は高温超伝導体の母相である。この無限層構造はバルクでは不安定だが、薄膜では(100)基板からの正方晶的な歪により安定化される。また、 $BaCuO_2$ を用いることで、無限層ヘテロ界面において余剰頂点酸素からのホールドープにより高温超伝導が発現することが報告されている。本研究では、余剰酸素を減らした構造歪の少ないアンダードープの界面における光励起効果に着目した。

3.1 ヘテロ界面における光キャリア注入

無限層ヘテロ界面 $SrCuO_2(2 \text{ u.c.})/BaCuO_2(2 \text{ u.c.})$ をLSAT(100)基板上に作製し、保護膜としてアモルファス $LaAlO_3$ を約6 nm 堆積した。図2(a)に示した室温でのSHG 偏光測定は図2(b)の配置で行った。これらは図2(c)の d マトリックスによって記述され、対称性は(100)表面と同じ $4mm$ である。光励起による変化は0.3 ps で超高速緩和した。様々なヘテロ構造に対する解析から、電荷移動励起後、界面における面直方向の非対称性が増大しており、 $SrCuO_2$ への光ホールドープが実現された。励起前のキャリア密度 0.1 hole/Cu から見積もると、光励起により Cu サイトあたり 0.01 個の光キャリア注入が実現し、吸収光子数に対する効率は11%だった。超伝導の最適ドープにはさらに10倍のキャリア注入が必要である。

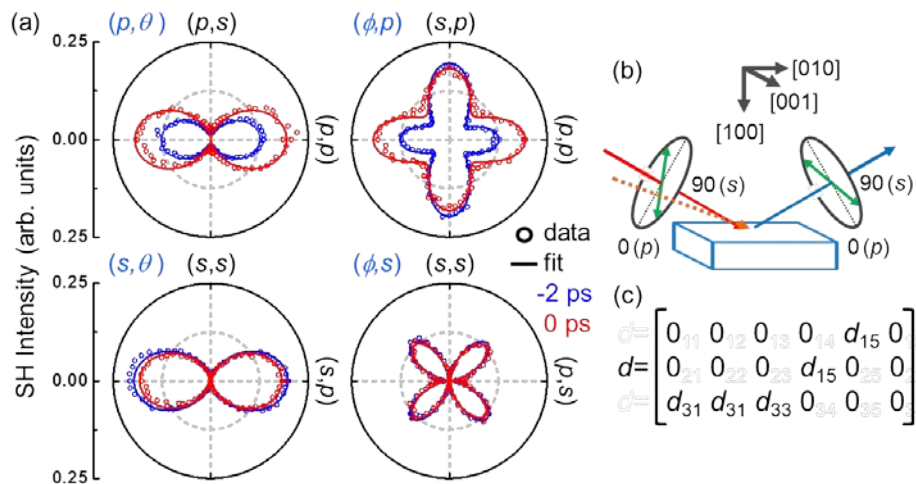


図2(a) 無限層ヘテロ界面におけるSHG 偏光測定 (b) 測定配置 (c) d マトリックス (点群 $4mm$)

4. (110)基板上，電荷軌道秩序絶縁体 Mn 酸化物薄膜

$Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ (NSMO)はバルク単結晶において、強磁性金属相 ($T_c=255 \text{ K}$)と反強磁性電荷軌道秩序絶縁体相 (AFM-COOI 相, $T_{COO}=158 \text{ K}$)間の一次相転移を示す。 $SrTiO_3$ (STO)基板上に作製した薄膜試料において、(110)面方位を用いることでバルクと同様な一次転移が報告されている。本研究ではNSMO/STO(110)薄膜のCOOI相における光誘起相転移について調べた。

4.1 「隠れた」電荷軌道秩序相

温度 100 K ($<T_{COO}=160 \text{ K}$)，励起密度 0.8 mJ/cm^2 においてポンププローブ分光と時分割 X 線回折を行った。後者は東京工業大学の腰原伸也教授のグループにより行われた。過渡光学伝導度スペクトルにおいて、 $0.5\sim 1.0 \text{ eV}$ に立ち上がり 100 ps で 1 ns 後でも安定な赤外吸収が現れ、電荷不

均化の弱まりが示唆された。また時分割 X 線回折から、光励起によりヤーンテラー歪が弱まっていることが示された。これらの結果は温度上昇の効果では解釈できず、熱平衡状態では到達することのできない言わば「隠れた」相が発現していることが明らかになった。また、強励起下においては、COO 融解が起きた後ナノ秒以上かけて「隠れた」相に転移した。さらに、長時間ダイナミクスの実時間観測から緩和時間は数 100 ns であり、準安定状態であることが示された。

4.2 電荷軌道秩序相における分極とダイナミクス

定常状態において COOI 相への転移に伴い面内分極が観測された。他の Mn 酸化物薄膜に対する第一原理計算から、軌道秩序相においてカチオンが変位して反転対称性が破れることが示されており、NSMO 薄膜の場合も同様のカチオン変位により分極が発生したと考えられる。

そこで温度 100 K, 励起密度 4.0 mJ/cm^2 において時間分解 SHG 分光 (s 偏光/[1-10]) を行った。図 3(a) の 150 ps 後の偏光パターンは $T > T_{\text{COO}}$ に近く、3 ns 以降は図 3(b), (c) に示すように SH 強度が増大に転じた。光誘起相においては、 GdFeO_3 型の歪に由来する構造の不均一性がわずかに解消され、カチオンがより変位しやすくなることでマクロな分極が増大したと考えられる。

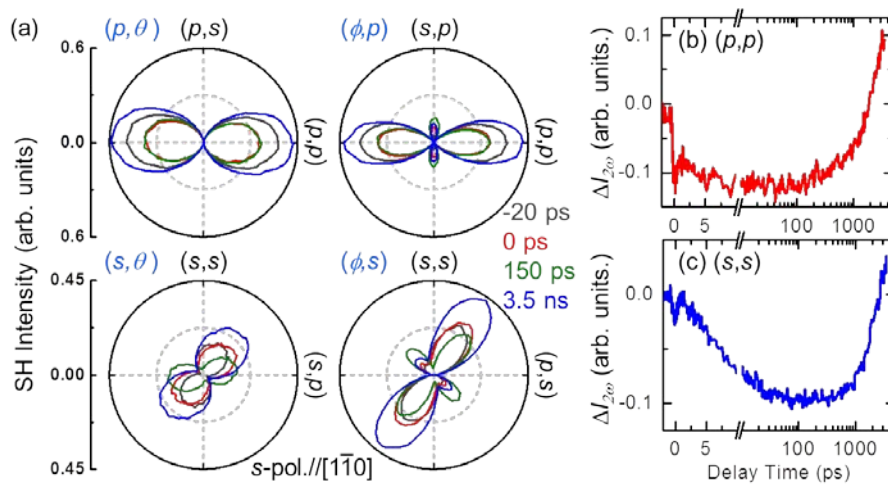


図 3(a) NSMO/STO(110)薄膜における時間分解 SHG 偏光測定 (b), (c) 時分割ダイナミクス

4.3 永続的な光誘起相転移

さらに、温度を下げ 10 K においてポンプ光 ($>1.5 \text{ mJ/cm}^2$) を 1 パルス照射すると、定常光学伝導度スペクトルの強度が 1.25 eV を等吸収点として可視から赤外へシフトした。これはポーラロンに由来する Mn^{3+} から Mn^{4+} への e_g 軌道間の遷移確率の増大を示している。さらに SHG の面内分極成分は増大し、ヤーンテラー及びブリージングモードのラマン散乱強度は減少し、極 Kerr 回転には変化がなかった。これらの結果は、100 K における時間分解測定で観測された過渡光誘起相と同様に格子歪及び電荷不均化の弱まりによって理解され、温度変化による転移では避けられない GdFeO_3 型の歪に由来する構造の不均一性が光励起によって一部解消したと考えられる。

5. (210)基板上、強磁性金属 Mn 酸化物薄膜

対称性のより低い(210)基板を用いることで、(110)基板上の薄膜のようにバルクの軌道整列が無くとも薄膜の反転対称性が破れる可能性がある。すなわち室温で既に分極が発生していることも

十分予想され、さらに大胆にこの予想を進めれば、金属相において反転対称性の破れた状態”polar metal”が実現する可能性もある。”polar metal”状態は単純な電気測定では検出困難だが、SHG 測定ではその有無を明快に示すことが可能であり、さらに強磁性秩序も併せ持つことを期待し、典型的な強磁性金属 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO)を対象物質として選択した。

5.1 反転対称性の破れ, ”ferromagnetic polar metal”

LSAT(210)基板上に作製した LSMO 薄膜は、バルク($T_C=370$ K)と同様の相転移点($T_C=365$ K)を持つ強磁性・金属であった。図 4(a)に示した室温における(p,p)配置での SHG のアジマス依存性に明瞭な異方性が生じ、 y 軸正方向が $[1-20]$, $[-120]$ の場合にバルクや他の面方位では不活性な(s,s)成分が観測された。膜厚依存性が図 4(b)のように非単調な振る舞いを示し、表面分極に加え、バルクに分極も存在していることが分かった。この起源は(110)基板上と同様にカチオン変位によるものと考えられ、室温において(210)基板の異方性に由来する”ferromagnetic polar metal”な薄膜が得られた。また、 $[001]$ 軸方向に磁場を印可することで $[1-20]$ 軸方向に ferro-toroidal な秩序が現れた。一方、光励起によって約 50%の SH 強度減少が観測され、3~5 ns の異方的な緩和が確認された。

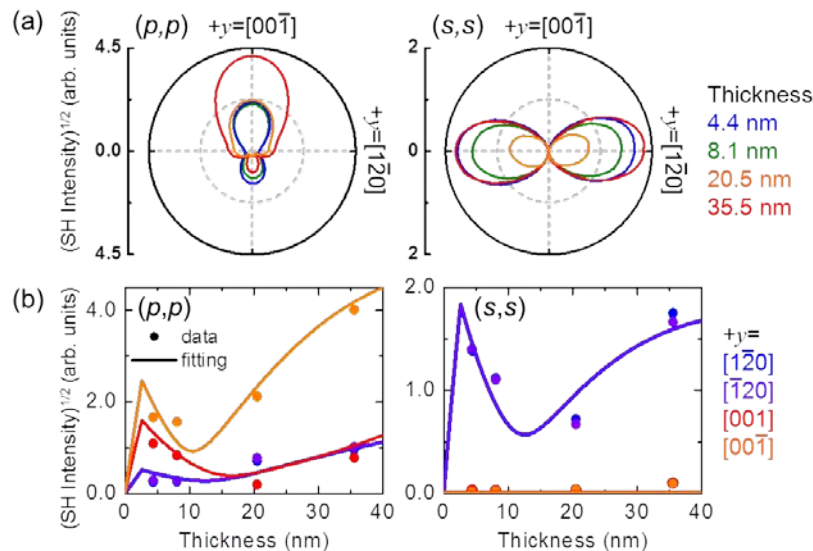


図 4(a) LSMO/LSAT(210)薄膜における SHG のアジマス依存性 (b) 膜厚依存性

6. まとめと課題

本論文では強相関電子系である Mn 及び Cu 酸化物薄膜において、(100), (110), (210)面方位各々の特徴を利用し光励起効果を含む光物性制御を試み、線形及び SHG 分光により線形複素光学定数、非線形感受率テンソルを求めた。その結果、無限層ヘテロ界面での光誘起キャリア注入、「隠れた」過渡/永続光誘起相転移、逆ファラデー効果や非線形磁気光学カー効果発現の舞台としても期待される”ferromagnetic polar metal”状態を実現した。

(100)表面上の無限層ヘテロ界面において光誘起超伝導などの実現には、界面の電子状態を考慮した相境界に位置する試料作製が必要である。また、(110), (210)基板の薄膜試料における非自明な面内分極の起源を明らかにするためには、カチオン変位の直接観測が必須であり、X 線吸収微細構造(XFAS)測定等による今後の研究が期待される。