

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740196

研究課題名(和文)チタン酸化物とのヘテロ接合を用いた銅酸化物の光キャリア注入電子相制御の研究

研究課題名(英文)Control of the electronic phase of cuprate by photocarrier injection using heterostructure of cuprate and titanium oxide

研究代表者

矢田 祐之(YADA, Hiroyuki)

東京大学・新領域創成科学研究科・助教

研究者番号：60573144

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：銅酸化物単膜試料(La_{1-x}Sr_xCuO₄)、チタン酸化物単膜試料(TiO₂)、その二つのヘテロ接合試料において光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を行った。銅酸化物単膜試料においては光照射によって過渡的に超電導状態が壊れ、その回復に数十ピコ秒かかることを見出した。TiO₂単膜試料においては光照射によってDrude応答が現れることを見出した。ヘテロ接合試料においては光キャリア注入による超電導状態の出現は観測されなかった。これを観測するためにはドーピング濃度が極力制御されたヘテロ接合試料を用いて、4 Kまで冷却可能なオプティスタットを用いて実験を行う必要があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Photocarrier dynamics in La_{1-x}Sr_xCuO₄ (x< 0.01, x=0.05, 0.08, 0.125) single-layer films, an anatase TiO₂ single layers film, and heterostructure of them are investigated by optical-pump terahertz-probe measurements. In a La_{0.875}Sr_{0.125}CuO₄ single layer film, optical excitation caused immediate destruction of the superconducting state and the recovery of the superconducting state took several tens of picoseconds. In an anatase TiO₂ single layer film, Drude response was observed. In heterostructures, the emergence of the superconducting layer due to the photocarrier injections from TiO₂ layer to cuprate layer was not observed. For the observation of the phenomena, fine control of the doping amount of the strontium in La_{1-x}Sr_xCuO₄ layer and an optistat which enables the measurement at 4K are probably necessary.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物性I

キーワード：光誘起相転移 テラヘルツ分光 銅酸化物 ヘテロ接合

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物を代表とする強相関電子系は、元素置換による化学的キャリアドーピングによって電子相を制御し、伝導性や磁性などの物性を劇的に変化させることができる系である。一方、最近、強相関電子系に光を照射してキャリアを生成し、化学ドーピングと同様な電子相制御を実現しようという試みが盛んに行われている。この現象は、光誘起相転移と呼ばれている。例えば、モット絶縁体である銅酸化物 (La_2CuO_4) や電荷秩序絶縁体であるマンガン酸化物 ($\text{Gd}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$) に 100 フェムト秒程度の時間幅のパルス光を照射すると、光キャリア生成をきっかけとして瞬時に絶縁体から金属への転移が生じることが報告されている。また、その場合、光キャリアの寿命は極めて短く、光誘起金属相の寿命も 1 ピコ秒あるいはそれ以下であることが明らかとなっている。このような短い寿命は、光誘起相転移のスイッチング素子への応用を考えた場合は貴重な特性である。一方、光励起による新物質相の創成を目指す場合、研究の中心となるのは光誘起相の性質の解明となるが、光誘起相の寿命が短いことは、その解明に大きな制約を与える。未知の電子相を調べるための物性測定において、1 ピコ秒以内で緩和する電子相を検出することはほとんどの場合不可能だからである。このように、強相関電子系における“光キャリアドーピングによる新物質相の創出とその電子構造の解明”という観点からは、光キャリアの寿命を延ばし、光誘起相をサブナノ秒程度の時間維持することが重要である。

2. 研究の目的

強相関電子系では、光照射によって絶縁体金属転移をはじめとする劇的な光誘起相転移が生じる。しかし、多くの場合光キャリアの寿命は極めて短く、光誘起相の寿命もピコ秒あるいはそれ以下であるため、光誘起相の電子構造や物性を精査することは難しい。申請者は、最近、マンガン酸化物とチタン酸化物のヘテロ接合において、後者を光励起することにより、マンガン酸化物への正孔注入が可能であること、マンガン酸化物の相変化の寿命がサブナノ秒まで増加することを実証した。本研究では、この方法を銅酸化物に適用し、チタン酸化物とのヘテロ接合を用いた光誘起絶縁体金属転移、金属超伝導転移の実現と光誘起相の電子構造の解明を目指す。

3. 研究の方法

(1) まず試料作製を行う。モット絶縁体である銅酸化物 La_2CuO_4 (以下 LCO) あるいは正孔を化学的にドーピングした $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (以下 LSCO) のエピタキシャル薄膜(銅酸化物単膜)と、さらにその上にアナターゼ TiO_2 をエピタキシャル成長させたヘテロ接合を対象とする。基板には LaSrAlO_3 を用いる。これらの試

料を、産総研澤彰仁博士の協力のもと、産総研のパルスレーザー堆積装置を用いて作製する。試料の評価を、X線回折、原子間力顕微鏡観察、電気伝導度測定により行う。また、可視・赤外領域における吸収スペクトル測定による評価も行う。LSCO 薄膜と TiO_2 薄膜のヘテロ接合の試料の作製は、超伝導が発現する正孔ドーピング量が 6% 前後の試料を中心に進める。銅酸化物の作製条件を統一するため、ヘテロ接合作製のときに、銅酸化物単膜の作製も同時に行い、それらの単膜を参照試料として利用する。

(2) テラヘルツ (THz) 時間領域分光による LSCO 薄膜、ヘテロ接合試料の超伝導相の確認を行う。光照射による超伝導相の発現は、ピコ秒からナノ秒の時間領域の過渡的な応答になることが予想される。そのため、通常の定常的な電氣的測定や磁氣的測定は利用できない。そこで、0.5~3 THz 域の THz 時間領域分光による超伝導相の検出を行う。LSCO の光学伝導度の虚部は T_c 以下において急激に変化し、低周波数に向かって周波数の逆数に比例する超伝導相に固有な応答を示す。

(3) LSCO 単膜のポンプ・プローブ分光を行う。また超伝導状態の変化をポンプ・プローブ型のテラヘルツ分光測定により明らかにする。光励起すると、光キャリアの高速緩和と温度上昇によって超伝導相は破壊されることが予想されるが、そのダイナミクスを明らかにする。

(4) TiO_2 単膜のポンプ・プローブ分光を行う。本研究では、ヘテロ接合を使った光キャリア注入では、アナターゼ TiO_2 を励起して LSCO への正孔注入を LSCO の赤外・THz 応答によって検出する。そこで、 TiO_2 の光応答を独立に測定し、ヘテロ接合での光誘起絶縁体金属転移、金属超伝導転移の検出に備える。

4. 研究成果

本研究では、チタン酸化物と銅酸化物のヘテロ接合を利用した光キャリア注入によって、新規な光誘起絶縁体金属転移、金属超伝導転移の実現と光誘起相の電子構造の解明を目指している。まず実験に用いる 4 種の試料をパルスレーザー堆積法によって作成した。それぞれ、銅酸化物単膜試料 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO): $x < 0.01$ (ノンドーピング濃度)、 $x=0.055, 0.08, 0.125$ の 4 種のドーピング濃度)、銅酸化物とチタン酸化物 (TiO_2) とのヘテロ接合試料(単膜の場合と対応した 4 種のドーピング濃度)、チタン酸化物単膜試料である。此等を可視・赤外領域における吸収スペクトル測定によって評価し、試料が正しく作成されていることを確認した。さらに銅酸化物単膜試料についてはテラヘルツ時間領域分光を行い、テラヘルツ領域の複素光

学伝導度を評価した。

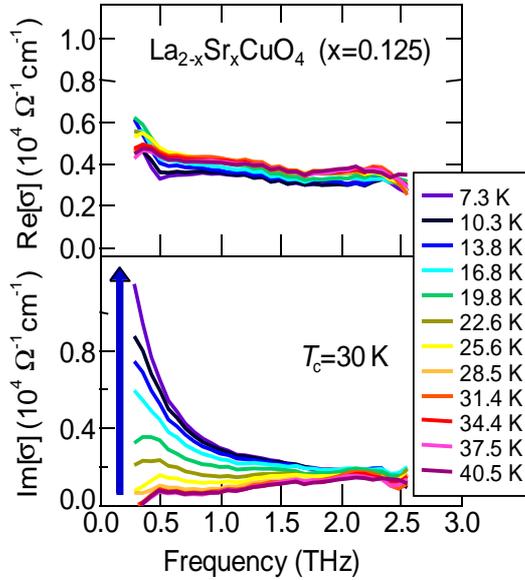


図1 銅酸化物単膜 LSCO(x=0.125)におけるテラヘルツ領域の複素光学伝導度の温度依存性

図1に銅酸化物単膜 LSCO(x=0.125)におけるテラヘルツ領域の複素光学伝導度スペクトルを示す。転移温度 $T_c=30$ K 以下で、光学伝導度の虚部スペクトルが青矢印で示したように増大することを確認した。これは超電導相の出現を意味している。

ただし、 $x=0.08$ の試料は極低温において超電導を示す濃度であるが、熱伝導型のクライオスタットを用いる範囲(7K 以上)では、テラヘルツ分光においては超電導相の確認が困難であることが判明した。

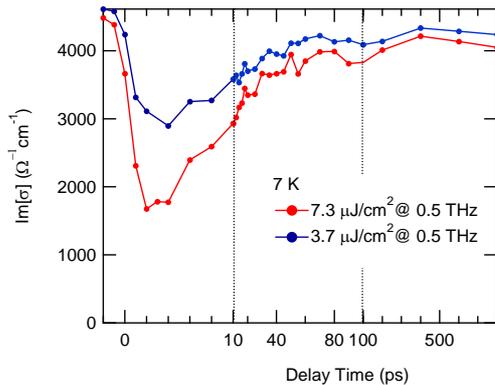


図2 LSCO(x=0.125)単膜試料における光励起による光学伝導度虚部(0.5 THz)のダイナミクス

さらに銅酸化物単膜試料において光ポンプ・テラヘルツプローブ分光を適用した。図2に示すように、銅酸化物においては、光励起によって瞬時に超電導相が破壊されることを確認し、その回復に数十 ps 要することが分かった。

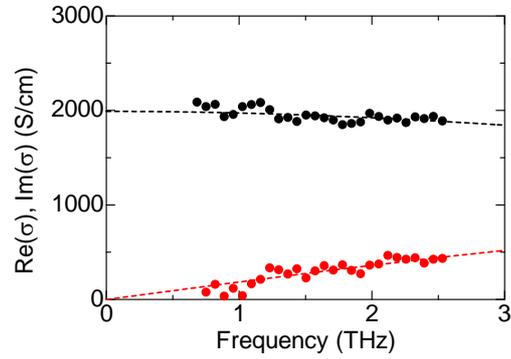


図3 アナターゼ TiO_2 単膜のテラヘルツ領域の光励起金属応答。黒丸が複素光学伝導度の実部を示しており、赤線が複素光学伝導度の虚部を示している。光励起密度は $x_{ph}=0.012$ photon/Ti である。点線は Drude モデルによるフィッティング曲線である。

チタン酸化物単膜においては光キャリアによる過渡的な Drude 的な応答がテラヘルツ領域において検出された(図3)。この結果を研究代表者の所属する研究室で既に行われていた光ポンプ・外プローブ分光の結果と比較することで、 TiO_2 における Drude 的な応答は、フォノン散乱の影響を強く受けていることを見出した。この結果は学会で発表[学会発表]し、論文を執筆中である。

続いてパルスレーザー堆積法によって作成した4種のヘテロ接合試料に対して光キャリア注入の実験を行った。試料は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO): $x < 0.01$ (ノンドープ試料), $x=0.055$, 0.08 , 0.125 の4種のドーピング濃度とチタン酸化物(TiO_2)とのヘテロ接合試料である。試料 $x=0.08$ のヘテロ試料においては、20 K 付近において、ヘテロ接合を利用したホールのみ注入によって、ホールドーピング濃度を上昇させ、光キャリア由来の超電導が発現することが期待された。しかしながら、光キャリア注入による金属超電導転移は観測されなかった。光キャリアドーピングで変調できる濃度 x は 0.01 に満たないことがおもな原因であると考えられる。 0.01 程度のドーピング濃度の変調で金属超電導転移を起こさせるためには、相図上で、ちょうど金属相と超電導相の際にあるサンプルを用意する必要があるが、これはサンプル作成上非常に困難であることが推察される。また光キャリアの注入と同時に一部の電子とホールが再結合することによって温度上昇が生じることも光キャリア注入による超電導相の発現を妨げる一つの原因であると考えられる。以上より、光キャリア注入による超電導状態の発現を目指すには、ドーピング濃度が極力制御されたヘテロ接合試料を用いて、4 K まで冷却可能なオプティスタットを用いて検証を行う必要があることがわかった。これは今後の課題である。

さらに本予算で整備した測定系の一部を用いた結果も論文[雑誌論文,]に発表し学会発表[学会発表,]も行った。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2件)

— Hiroyuki Yada, Tatsuya Miyamoto, Hiroshi Okamoto, “Terahertz-field-driven sub-picosecond optical switching enabled by third-order optical nonlinearity in a one-dimensional Mott insulator” Applied Physics Letters 査読有 vol. 102, 2013, 091104-1 - 091104-4, DOI 10.1063/1.4794413

— R. Uchida, H. Yada, M. Makino, Y. Matsui, K. Miwa, T. Uemura, J. Takeya, H. Okamoto “Charge modulation infrared spectroscopy of rubrene single-crystal field-effect transistors” Applied Physics Letters 査読有 Vol. 102, 2013, 093301-1 - 093301-5, DOI 10.1063/1.4794055

[学会発表](計 4件)

宮本辰也, 寺重翼, 山川大路, 秦大樹, 森本剛史, 浜口透子, 矢田祐之, 高橋幸裕, 長谷川達生, 岡本博, “テラヘルツ励起による一次元モット絶縁体の超高速非線形光学応答の研究II”, 日本物理学会 2014年 3月 27日, 東海大学湘南キャンパス

Hiroyuki Yada, Tatsuya Miyamoto, Hiromichi Yamakawa, and Hiroshi Okamoto “Sub-picosecond Optical Switching by a Terahertz Pulse in One-dimensional Mott Insulators via Third-order Optical Nonlinearity” International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST2013) 2013年 4月 3日, 京都テルサ(京都府)

松井裕太, 内田隆介, 矢田祐之, 松崎弘幸, Li Bingsheng, 澤彰仁, 岡本博 “紫外ポンプ-THzプローブ分光によるアナターゼ TiO₂ の光キャリアダイナミクスの研究” 日本物理学会(秋季大会) 2012年 9月 21日, 横浜国立大学

H. Yada, R. Uchida, Y. Matsui, T. Terashige, K. Miwa, T. Uemura, J. Takeya, and H. Okamoto, “Optical pump-broadband terahertz probe spectroscopy on rubrene single

crystals” Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts (IMPACT2012) (招待講演) 2012年 9月 10日, パリ第11大学, Orsay, France

[図書](計 0件)

[産業財産権]

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://pete.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢田 祐之(YADA, Hiroyuki)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教

研究者番号: 60573144

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし