

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14235

研究課題名(和文) 強誘電分極を用いたコヒーレント光学フォノンからのテラヘルツ電磁波発生と電場増強

研究課題名(英文) Oscillatory structure with a frequency of THz range using ferroelectric polarization and the enhancement by electric field

研究代表者

藤村 紀文(Norifumi, Fujimura)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50199361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：成長中のプラズマ発光を評価することによってYbFe₂O₄薄膜、YMnO₃薄膜、BiFeO₃薄膜の高品質エピタキシャル成長に成功した。YbFe₂O₄薄膜では、赤外～紫外域の広い波長範囲で吸収が確認され、光誘起電流・スピン変調などの新規な物性を明らかにした。YMnO₃強誘電体薄膜を用いて、強誘電性分極反転と光誘起電流との相関を詳細に評価した。照射光の波長と光誘起電流との相関をバンド内のd軌道の状態から議論した。さらに光学フォノン、マグノン由来と思われるフェムト秒光励起反射率の振動構造(それぞれ5.1、0.58THz)を観測した。BiFeO₃薄膜においても同様の振動構造を2.5THzに観測した。

研究成果の概要(英文)：By monitoring the optical emission from the plasma during deposition, excellent epitaxial films of YbFe₂O₄, YMnO₃, BiFeO₃ were successfully obtained. Novel phenomena such as photo-induced current and spin modulation were clearly recognized in YbFe₂O₄ films. For the YMnO₃ films, the relationship between photo-induced current and polarization switching and an oscillatory structure with a frequency of 5.1 THz, which is assigned to the coherent optical phonon with A₁ symmetry. The oscillatory structure with a frequency 0.58 originated from magnon was observed as well. In the case of BiFeO₃ epitaxial films, the oscillatory structure with a frequency of 2.5 THz by coherent optical phonon was recognized.

研究分野：固体物性、酸化物エレクトロニクス

キーワード：THz発振 強相関係物質 強誘電体 光誘起電流

1. 研究開始当初の背景

1984年に光伝導アンテナにフェムト秒パルスレーザーを照射することでTHz電磁波が放射されることがAustonらによって報告されて以降、THz電磁波放射に関する研究が広く展開され、非線形光学結晶、光パラメトリック発生、半導体表面、及び光混合法による連続波発生など様々なTHz電磁波発生手法が確立してきた。また、THz電磁波放射デバイスとして量子カスケードレーザーによるTHz電磁波放射の研究も進められている。フェムト秒パルスレーザーの出現は、瞬時に図1のように時間・空間で位相の揃ったフォノン集団(コヒーレントフォノン)の生成を可能とし、1995年にDekorsyらによりはじめてコヒーレントL0フォノンからのテラヘルツ電磁波が確認された。また、1999年にははじめてGaAsのコヒーレントL0フォノンからのテラヘルツ電磁波放射が報告された。このように、フォノンの振動周期よりも短い時間幅を有するパルスレーザーを照射することによって生じたコヒーレントL0フォノンの場合、分極の時間の二回微分に比例する振幅を持ちL0フォノン周波数で振動するTHz電磁波が放射される。したがって、THz電磁波強度は、物質中の分極によって増大できる。中山(大阪市大)は、半導体エピタキシャル構造を設計し、内部電場を構造的に制御することによるTHz電磁波の増強を目指し、(11n)面GaAs/InAlAs歪み量子井戸構造やGaAsダイオード構造を用いて、内蔵電場がコヒーレントL0フォノン分極を増大させ、そのTHz電磁波強度を増強させることを明らかにした。(Appl. Phys. Lett. 100(2012)242107)

申請者の強誘電体研究の経験から、GaAsなどの極性半導体の内部電場と比較して1000倍程度大きい自発分極と10倍程度大きい圧電効果を有する強誘電体では、高強度のTHz電磁波の発生とその電場による増強が期待できるのではないかと、という発想に至った。

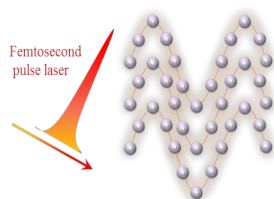


図1.フェムト秒パルスレーザー照射によるコヒーレントフォノン生成

2. 研究の目的

図2のように可視光～赤外に極めて大きな吸収を示すYbFe₂O₄, BiFeO₃, YMnO₃薄膜の3つの特徴的なマルチフェロイック強誘

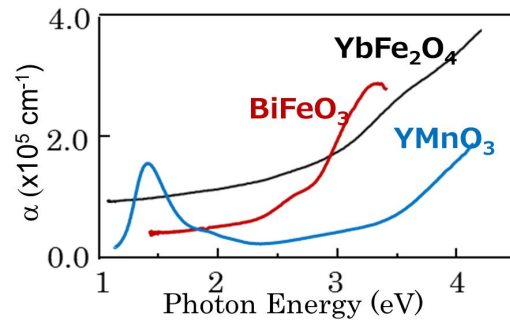


図2強相関強誘電体の光吸収

電体を用いて、その電子系・格子系物性とTHz放射との相関を明らかにする。高強度THz電磁波放射とその制御方法に関する指導原理を構築し、「マルチフェロイック強誘電体THzフォトンクス」の礎を築くことを最終目的とする。

3. 研究の方法

世界で申請者のみが単結晶薄膜化に成功しているRFe₂O₄(R:希土類イオン)とYMnO₃、そして巨大分極を有するBiFeO₃の3種類の代表的なマルチフェロイック強誘電体物質を用いて以下の項目の研究を推進し、マルチフェロイック物質の電子・格子そして磁気秩序や電気分極などとTHz放射とのダイナミカルな相関を明らかにする。

- 1) 電子揺らぎを有する電子強誘電体YbFe₂O₄薄膜の低温成長と光誘起物性
- 2) 100μC/cm²にも及ぶ巨大な自発分極を示すBiFeO₃薄膜の作成と物性評価
- 3) 1.7eV近傍に特徴的な大きな吸収を示すYMnO₃薄膜の作成と物性評価
- 4) コヒーレントL0フォノンからのTHz電磁波放射と強誘電性自発分極および圧電分極の相関

4. 研究成果

・超高密度のターゲットの作製、2元ターゲットをプラズマの発光分析を用いて制御する等の方法で化学量組成の薄膜形成が困難であるYbFe₂O₄薄膜の低温エピタキシャル成長を可能にした。また、同様の手法で、BiFeO₃エピタキシャル薄膜とYMnO₃エピタキシャル薄膜の高品質化にも成功した。
 ・得られたそれぞれの高品質薄膜を用いて、電気伝導特性とその温度依存性、光吸収および光伝導の波長・光照射時間・温度依存性に関して詳細な検討を行った。
 ・特にYbFe₂O₄薄膜においては、赤外～紫外域の広い波長範囲で吸収が確認され、電気伝導特性は単結晶と同程度であり、非化学両論組成の薄膜の物性との比較が可能になった。組成の異なる薄膜試料のI-V特性を評価によって、Fe組成の増加に伴って非線形応答を示す閾値電界強度E_{th}が減少することを明らかにした。また、比抵抗の温度依

存性から、ネール点を示すと考えられる変曲点はFe組成の増加に伴って線形的に上昇することを明らかにした。MR測定から、正のMRから負のMRに変化する温度もFe組成の増加に伴って、上昇することを明らかにした。MR測定結果はスピン散乱モデルで説明が可能であった。このようなMRの起源からMRが正から負へ変化する温度は、スピン秩序形成の前駆的現象であると示唆される。

・上記と同様の手法を用いて作製された高品質なY₂MnO₅強誘電体薄膜を用いて、強誘電性分極反転と光誘起電流との相関を詳細に評価した。複雑なドメイン構造を有する強誘電体とは異なり、一軸性強誘電体の利点を生かして様々な評価が可能になり、強誘電体の自発分極の存在によって電界を印可せず光誘起電流が生じることを明らかにした。さらに、照射光の波長と光誘起電流との相関をバンド内のd軌道の状態から議論した。さらに光学フォノン由来と思われるフェムト秒光励起反射率の振動構造(5.1THz)の観測に初めて成功した。(図3)フェムト秒光励起は強い温度依存性があり、特にネール点以上で大きく減少することも

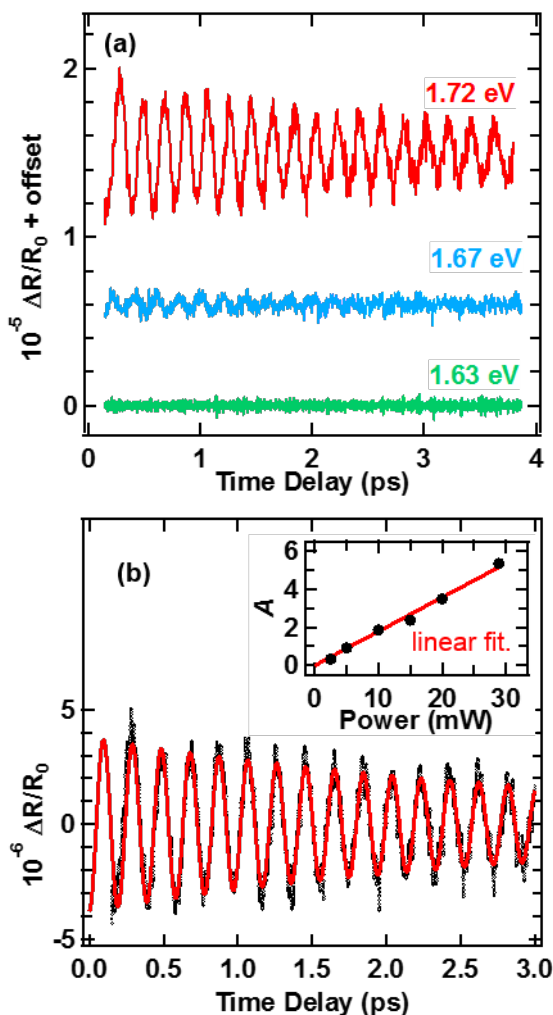


図3 規格化した反射率シグナルの時間領域振動シグナルのポンプ光エネルギー依存性 (a)とその周期のフィッティング結果(b)

明らかになった。さらに、マグノンに由来すると思われる0.58THzの振動も観測することができた。

・BiFeO₃エピタキシャル薄膜では、P-P法で室温において2.5THzにコヒーレント・フォノンの振動を確認することができた。ポンプ光波長は650nmで、ポンプ光偏光依存性からコヒーレント・フォノンの励起メカニズムは impulsive stimulated Raman (Brillouin) scattering であると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計15件)

1・Novel chemical vapor deposition process of ZnO films using nonequilibrium N₂ plasma generated near atmospheric pressure with small amount of O₂, Y. Nose, T. Yoshimura, A. Ashida, T. Uehara and N. Fujimura Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.119,2016, 175302 1-6

2・Lowering the growth temperature of strongly-correlated YbFe₂O₄ thin films prepared by pulsed laser deposition R. Kashimoto, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 614, 44-46(2016)

3・(111)SrTiO₃基板上への(Ba,L a)SnO₃薄膜の結晶成長 Fabrication of (Ba,L a)SnO₃ films on (111)SrTiO₃ substrate 三浦 光平, 櫻本 涼, 吉村 武, 芦田 淳, 藤村 紀文, 材料, 査読有, Vol. 65,2016, 638-641(2016)

4・Thickness dependence of piezoelectric properties of BiFeO₃ films fabricated using rf magnetron sputtering system, M. Aramaki, K. Kariya, T. Yoshimura, S. Murakami, and N. Fujimura, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.55,2016, 10TA16 1-5

5・Effects of (Bi_{1/2},Na_{1/2})TiO₃ on the electrical properties of BiFeO₃-based thin films. Jin Hong Choi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.55,2016, 10TA17 1-4

6・Direct measurements of electrocaloric effect in ferroelectrics using thin-film thermocouples, Y. Matsushita, A. Nochida, T. Yoshimura, and N. Fujimura, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.55,2016, 10TB04 1-4

7・Low temperature formation of highly resistive ZnO films using nonequilibrium N₂/O₂ plasma generated near atmospheric pressure, Y. Nose, T. Yoshimura, A. Ashida,

T. Uehara, N. Fujimura, Thin Solid Films, 査読有, Vol. 616, 2016, 415-418

8・photoelectron spectroscopic study on monolayer pentacene thin film/ polar ZnO single crystal hybrid interface, T. Nagata, T. Nakamura, R. Hayakawa, T. Yoshimura, S. Oh, N. Hiroshiba, T. Chikyow, N. Fujimura, and Y. Wakayama, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 10, 2017, 025702 1-4

9・Strain dependent electronic structure and band offset tuning at heterointerfaces of ASnO_3 (A=Ca, Sr, and Ba) and SrTiO_3 John D. Baniecki, T. Yamazaki, D. Ricinski, Q. Van Overmeere, H. Aso, Y. Miyata, H. Amada, N. Fujimura, R. Maran, T. Anazawa, N. Valanoor, and Y. Imanaka Scientific Reports, 査読有, Vol. 7, 2017, 41725 1-12

10・Crystallographic Polarity Effect of ZnO on Thin Film Growth of Pentacene, T. Nakamura, T. Nagata, R. Hayakawa, T. Yoshimura, S. Oh, N. Hiroshiba, T. Chikyow, N. Fujimura and Y. Wakayama, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, 04CJ03 1-6

11・Growth and ferroelectric properties of La and Al codoped BiFeO_3 epitaxial films H. Izumi, T. Yoshimura, N. Fujimura, Journal of Applied Physics, 査読有 Vol. 12, 2017, 174102-174102

12・Development of piezoelectric bistable energy harvester based on buckled beam with axially constrained end condition for human motion. Ali M. Eltanany, T. Yoshimura, N. Fujimura, M. R. Ebied, and M. G. S. Ali, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, 10PD02 1-6

13・Origin of the photo-induced current of strongly correlated YMnO_3 ferroelectric epitaxial films K. Miura, L. Zhang, D. Kiriya, A. Ashida, T. Yoshimura and N. Fujimura, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, 10PB08 1-5

14・Ultrafast dynamics of coherent optical phonon correlated with the antiferromagnetic transition in a hexagonal YMnO_3 epitaxial film T. Hasegawa, N. Fujimura, and M. Nakayama Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 111, 2017, 92901-192901

15・非鉛強誘電体薄膜を用いた圧電MEMS振動発電, ケミカルエンジニアリング, 査読有,

Vol. 63, 2017, 20-24 吉村武, 藤村紀文

[学会発表](計70件のうちページ制限のため一部を掲載)

1・Norifumi Fujimura
Novel chemical vapor deposition process of oxide thin films using nonequilibrium plasma generated near atmospheric pressure (**Invited talk**)
The 2016 E-MRS Spring Meeting (招待講演), May, 5, 2016, (フランス)

2・Jin Hong Choi, Takeshi Yoshimura, and Norifumi Fujimura
Influence of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ in the electrical properties of BiFeO_3 -based thin films

3・M. Aramaki, K. Kariya, T. Yoshimura, S. Murakami and N. Fujimura
Design and analysis of piezoelectric MEMS vibration energy harvesters
第35回電子材料シンポジウム, 2016年07月06日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県)

4・K. Miura, D. Kiriya, T. Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura
Fabrication of $(\text{Ba}, \text{La})\text{SnO}_3$ semiconductor films on $(111)\text{SrTiO}_3$ substrate by PLD method
第35回電子材料シンポジウム, 2016年07月08日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県)

5・Yuji Matsushita, Daisuke Kiriya, Takeshi Yoshimura, and Norifumi Fujimura
Investigation of the Electrocaloric Effect in BaTiO_3 Ceramics
第35回電子材料シンポジウム, 2016年07月08日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県)

6・高田 賢志, 張 子洋, 桐谷 乃輔, 吉村武, 藤村 紀文
1T型FeRAMを旨指したSi(100)基板上への $\text{Y}_{0.07}\text{Hf}_{0.93}\text{O}_2$ 薄膜の成長
平成28年度 第2回半導体エレクトロニクス部門委員会 第1回研究会, 2016年07月30日, 大阪府立大学(大阪府)

7・R. Kakihara, K. Kariya, Y. Matsushita, D. Kiriya, T. Yoshimura, A. Ashida and N. Fujimura
Dynamic analysis of piezoelectric energy harvesting from human Gate
11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, August, 2016, Seoul, Korea

8・Y. Matsushita, T. Yoshimura, and N. Fujimura
Direct measurements of electrocaloric effect in ferroelectrics in AC electric

field
11th Korea-Japan Conference on
Ferroelectrics, August,2016, Seoul, Korea

9・Jin Hong Choi, Takeshi Yoshimura, and
Norifumi Fujimura
Synthesis and piezoelectric properties of
BiFeO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ thin films
11th Korea-Japan Conference on
Ferroelectrics, August,2016,Seoul, Korea

10・Kento Kariya, Katsuya Ujimoto, Takeshi
Yoshimura, and Norifumi
Fujimura
Novel Measurement method for
ferroelectric domain structure using
direct piezoelectric effect
11th Korea-Japan Conference on
Ferroelectrics, August,2016,Seoul, Korea

11・K. Miura, T. Yoshimura, A. Ashida, N.
Fujimura
Fabrication and characterization of
(Ba,La)SnO₃ semiconductor films on
(111)SrTiO₃ substrate
The 18th International Conference on
Crystal Growth and Epitaxy,
August,11,2016,名古屋国際会議場(愛知県)

12・Yusuke Miyata, Yoshimura Takeshi,
Ashida Atsushi, Fujimura Norifumi
Spin-related magneto-transport in
semiconducting Ce doped p-type Si
epitaxial Films
第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年
09月14日、朱鷺メッセ(新潟県)

13・Kenshi Takada, Daisuke Kiriya, Takeshi
Yoshimura, Atsushi Ashida, Norifumi
Fujimura
Growth of HfO₂-based thin films directly on
(100)Si substrate
26th Annual Meeting of MRS-J, 2016年12月
20日, 横浜市開港記念会館(神奈川県)

14・M. Aramaki, K. Izumi, T. Yoshimura, S.
Murakami, and N.Fujimura
High efficiency piezoelectric MEMS
vibration energy harvesters using (100)
oriented BiFeO₃ films
The 30th IEEE International Conference on
Micro Electro
Mechanical Systems (MEMS2017),
January,25,2017, Las Vegas, USA

15・Y. Miyata, H. Nonami, D. Kiriya, T.
Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura
Field effect control of magneto-transport
in Si epitaxial films doped with Ce by
novel doping method using surface
reconstruction

第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年
03月14日, パシフィコ横浜(神奈川県)

16・苅谷 健人, 吉村 武, 藤村 紀文
走査型プローブ顕微鏡によるBiFeO₃薄膜の
正圧電応答の定量的解析 (**招待講演**)
第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年
03月16日, パシフィコ横浜(神奈川県)

17・吉村 武, 村上 修一, 藤村 紀文
非鉛強誘電体薄膜を用いたMEMS振動発電
(**招待講演**)
第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年
03月16日, パシフィコ横浜(神奈川県)

18・D.Kamada, H.Nonami, Y.Miyata,
T.Yoshimura and N.Fujimura
Surface structure control in Si-based
Diluted Magnetic Semiconductor (DMS) and
application to MOS structure
第8回U3-マテリアルデザインフォーラム,
2017年03月29日, 名古屋工業大学(愛知県)

19・T. Yoshimura, K. Kariya, and N.
Fujimura
Observation of Ferroelectric Domain
Structure by Direct Piezoelectric Effect
2017 Joint ISAF-IWATMD-PFM
Conference,May,9,2017,Atlanta, GA, U.S.A

20・藤村 紀文
ナノ高度学際教育研究訓練プログラム平成
29年度「社会人教育プログラム」
,2017年5月23日, 大阪大学 中之島センタ
ー(大阪府)

21・Ali M. Eltanany,T. Yoshimura, N.
Fujimura
Development of Piezoelectric Bistable
Energy Harvester Using Axially Constraint
Buckled Beam
第34回強誘電体応用会議,2017年6月3日, コ
ーブイン京都(京都府)

22・K. Miura, T. Yoshimura, A. Ashida, N.
Fujimura
Fabrication and characterization of
(Ba,La)SnO₃ semiconducting epitaxial
films on (111) and (001) SrTiO₃ substrates
TOE010(International Symposium on
Transparent Oxide Thin Films for
Electronics and Optics),July,4,2017,早稲
田大学(東京都)

23・N. Fujimura, Y. Nose, T. Kiguchi, and
T. Uehara and T. Yoshimura
Novel chemical vapor deposition process of
oxide thin films using nonequilibrium
plasma generated near atmospheric
pressure (**Invited**)

IUMRS-ICAM2017(The 15th International conference of advanced materials), August,31,2017,京都大学(京都府)

24・Norifumi Fujimura, Takeshi Yoshimura
Recent Progress of Vibration Energy Harvesters and Development of Piezoelectric Thin Films (**Plenary talk**)
International Workshop on Piezoelectric Materials and Applications (IWPMA), 12th Energy Harvesting Workshop (EHW), 1st Annual Energy Harvesting Soc. Meeting, September,13,2017, VA, USA.

25・Y.Matsushita, T. Yoshimura and N. Fujimura
Direct measurement of electrocaloric temperature change in ferroelectric films
18th US-Japan conference, November,7,2017, Santa Fe, New Mexico, USA.

26・H. Ichimiya, K. Miura, M. Takinoue, T. Yoshimura, A. Ashida, N. Fujimura
Molecular-doping in 2D materials toward local carrier control, IUMRS ICA 2017(IUMRS International Conference in Asia 2017), Nov., 2017, Taipei, Taiwan

27・T. Yoshimura, K. Kariya, N. Okamoto, M. Aramaki and N. Fujimura
Direct Piezoelectric Properties of BiFeO₃ Epitaxial Films Grown by Combinatorial Sputtering
Power MEMS 2017(The 17th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications), November, 15, 2017, 金沢文化ホール(石川県)

28・R. Kakihara, K. Kariya, Y. Matsushita, T. Yoshimura, and N. Fujimura
Investigation of piezoelectric energy harvesting from human walking
Power MEMS 2017(The 17th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications), November 16, 2017, 金沢文化ホール(石川県)

29・N. Fujimura, K. Miura, T. Yoshimura, D. Kiriya, A. Ashida
Origin of the photo-induced current of strongly correlated YMnO₃ ferroelectric epitaxial films
Material Research Soc. Fall Meeting, November, 27, 2017, Boston MA, USA.

30・N. Fujimura
Photo-induced Phenomena of Strongly Correlated YMnO₃ Ferroelectric Epitaxial

Films (**Invited**)

Processing and Characterization of Advanced Multi-Functional Oxides, 2017
Material Research Soc. Japan

31・M. Aramaki, K. Izumi, T. Yoshimura, S. Murakami, K. Satoh, and N. Fujimura
Nonlinear Effect in Piezoelectric MEMS Vibration Energy Harvesters at Large Amplitude
2018 Piezo MEMS, 6th International Workshop on Piezoelectric MEMS, January, 16, 2018, Orlando, Florida, USA.

32・K. Takada, D. Kiriya, T. Yoshimura, A. Ashida, and N. Fujimura
Emergence of the Negative Capacitance in Ferroelectric-gate FETs
第9回U3-マテリアルデザインフォーラム、2018年3月21日、彦根びわこホテル(滋賀県)

33・N. Okamoto, K. Kariya, T. Yoshimura, and N. Fujimura
The effect of crystal and domain structure on piezoelectric properties of BiFeO₃ thin films
第9回U3-マテリアルデザインフォーラム、2018年3月21日、彦根びわこホテル(滋賀県)

34・I. Kanagawa, T. Yoshimura, and N. Fujimura
The growth of ASnO₃ (A = Sr, Ba) epitaxial films by rf magnetron sputtering and the electrical properties
第9回U3-マテリアルデザインフォーラム、2018年3月21日、彦根びわこホテル(滋賀県)

35・J. Tanaka, K. Miura, D. Kiriya, T. Yoshimura, A. Ashida and N. Fujimura
Effect of the chemical composition on the electrical and magnetic properties of YbFe₂O₄ thin films
第9回U3-マテリアルデザインフォーラム、2018年3月21日、彦根びわこホテル(滋賀県)

〔図書〕(計1件)

1・Norifumi Fujimura, Takeshi Yoshimura
Springer, Ferroelectric-Gate Field Effect Transistor Memories; Device Physics and Applications
347 (111-138) (2017)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.pe.osakafu-u.ac.jp/device7/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者 藤村 紀文 (Norifumi Fujimura)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 50199361