

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 11 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22246043

研究課題名（和文） 強相関電子材料における光テラヘルツ波機能の創製

研究課題名（英文） Construction of Optical-Terahertz Function in Strong Correlated Materials

研究代表者

斗内 政吉（TONOUCHI MASAYOSHI）

大阪大学・レーザーエネルギー学研究センター・教授

研究者番号：40207593

研究成果の概要（和文）：

強相関電子材料をはじめとする次世代電子デバイス材料中のキャリアの超高速時空間評価を可能とするため、ダイナミックレーザーテラヘルツ放射顕微鏡の構築を行った。また高強度テラヘルツ分光装置の開発を行い、ペロブスカイト型酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における超伝導キャリアの抑制、および強誘電体 SrTiO_3 におけるスレーターモードのシフトなど、テラヘルツ非線形光学効果の観察に成功した。

研究成果の概要（英文）：

We have developed a dynamic laser terahertz emission microscope to observe ultrafast carrier dynamics at a high-spatial resolution in next generation electronic materials including strong correlated materials. On the other hand, we have developed an intense terahertz spectroscopy system using pulse-front tilting method and succeeded in the observation of terahertz non-linear effect in an oxide high T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and a ferroelectric material SrTiO_3 .

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|------------|------------|------------|
| 22 年度 | 25,600,000 | 7,680,000 | 33,280,000 |
| 23 年度 | 6,400,000 | 1,920,000 | 8,320,000 |
| 24 年度 | 6,100,000 | 1,830,000 | 7,930,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 38,100,000 | 11,430,000 | 49,530,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子材料・電子・電気材料工学

キーワード：テラヘルツ，強相関電子材料，非線形光学効果，酸化物高温超伝導体，強誘電体

1. 研究開始当初の背景

強相関電子材料では、物質内で異なる自由度（スピン、電荷、磁気秩序等）が強く相互作用することにより生じる、巨大磁気抵抗効果、金属・絶縁体転移やマルチフェロイック効果などの特異な量子物性を発現することから、

次世代の新機能デバイス材料として大いに期待されている[1]。研究対象は幅広く、精神的に研究されている。しかしながら、その複雑さゆえ、いまだ不明な点も多く、特に、光機能に関する研究は少ない。申請者は、早くから、フェムト秒レーザー励起によるテラヘ

ルツ発生など、強相関物質の光・テラヘルツ科学に取り組み、マンガン酸化物における電荷密度波励起・光誘起絶縁体金属相転移の観測、強誘電体の光アシスト自発分極反転スイッチング効果の発見など、世界に先駆けた成果を挙げてきた[2,3]。

一方、テラヘルツ分野は、新しい重要分野として注目を集めている [4]。その重要な課題として、高強度コヒーレントテラヘルツ光源・検出器の開発などがある。これまでに対象とされてきた物質は限定的で、様々な探索的アプローチが必要とされている。

[1] Y. Tokura, Science 312 (2006) 1481

[2] N. Kida et al., in Terahertz Optoelectronics (Springer-Verlag, Berlin, 2005) pp275-334.

[3] D. Rana, et al., Advanced Materials, 21 (2009) 2881.

[4] M. Tonouchi, Nature Photonics, 1 (2007) 97.

2. 研究の目的

本研究は、次世代電子材料・デバイス開発に資する強相関電子材料の新規な光・テラヘルツ波機能を探索・創製すること、並びに、そのために新しい研究手法を開拓し、大きな波及効果を生み出すことがねらいである。

具体的には、高強度テラヘルツ波分光装置を構築し、強相関電子材料、特にペロブスカイト型強誘電体および高温超伝導体におけるテラヘルツ非線形効果などの物性探索を行い、新規材料のテラヘルツ・光機能の創製とデバイスへの応用の可能性を探る。また、強相関物質の局所場科学からドメイン制御や光機能の創製の実現を目指すため、これまでにないダイナミックレーザーテラヘルツエミッション顕微鏡の開発を行い、その高空間分解能化に取り組む。

3. 研究の方法

本研究では、

(1) 強相関物質などからの局所的なテラヘルツ波発生を観測し、強相関電子材料の新しい機能の探索と解明を行うため、新規レーザーテラヘルツ放射顕微鏡 (LTEM) として、局所場光励起が可能であり、ポンプ・プローブ計測可能なダイナミック LTEM を開発し、高機能電子材料開発のための基盤を築く。

(2) 従来の時間領域テラヘルツ分光法により、強相関電子材料、特にペロブスカイト型強誘電体薄膜のテラヘルツ周波数領域での物性を明らかにする。

(3) これまでテラヘルツ波による非線形効果は未知の研究領域であったが、高強度テラヘルツ波を発生可能な分光装置を開発し、強相関電子材料や超伝導体における非線形効果の観測を行い、光テラヘルツ波物性を明らかにする。

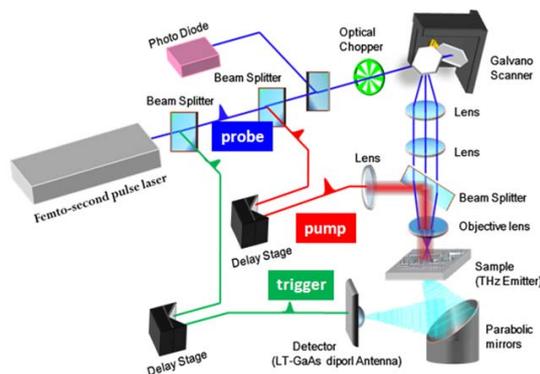


図1. ダイナミックレーザーテラヘルツエミッション顕微鏡の概略図。

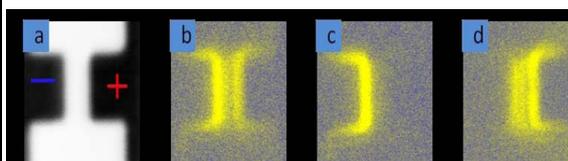


図2. 低温成長ガリウム砒素 (LT-GaAs) 基板上のダイポール型光伝導スイッチから放射されたテラヘルツ電磁波の様子。

(a) 試料電極形状 (黒い領域が金電極) (b) ポンプ光を電極間中央部に照射 (c) ポンプ光を+電極付近に照射 (d) ポンプ光を-電極付近に照射。

かにする。

4. 研究成果

(1) ダイナミックテラヘルツ放射顕微鏡の構築および半導体光スイッチのキャリアダイナミクスの評価

電子材料における超高速電荷ダイナミクスを観測し評価するため図1に示すようなダイナミックテラヘルツ放射顕微鏡を構築した。このシステムを用いて、低温成長ガリウム砒素 (LT-GaAs) 基板および半絶縁性ガリウム砒素 (SI-GaAs) 基板上のダイポール型光伝導スイッチの測定を行った。図2に LT-GaAs 基板上に作製した光スイッチを用いて観測した結果を示す。用いた光伝導スイッチの形状を図2aに、またポンプ光照射位置を電極中央、+電極側、および-電極側としたときのテラヘルツ放射の様子をそれぞれ図2b、2cおよび2dに示す。測定では、光伝導スイッチの電極間距離が $5\mu\text{m}$ のものを用い、ポンプ光とプローブ光のパワーおよびビーム径は、それぞれ $30\text{mW} \cdot 8\mu\text{m}\phi$ 、 $1\text{mW} \cdot 1\mu\text{m}\phi$ とし、電極へのバイアス電圧を 10V としている。ポンプ光を+または-電極付近に照射した場合、ポンプ光照射と反対側の電極付近で

強いテラヘルツ放射が見られた、これは従来のポンププローブ時間領域評価法では観測することができなかった現象である。また、ポンプ光とプローブ光の時間差を変化させてイメージをとることにより、ポンプ光励起キャリアが緩和されていく様子も連続的に観測できた。このシステムを用いることにより、空間分解能で $1\ \mu\text{m}$ 程度、時間分解能で $0.1\ \text{ps}$ でのキャリアのダイナミックな挙動について観察することに成功しており、今後現在開発を進めている近接場光を使ったレーザーテラヘルツ放射顕微鏡にこの手法を適用して、マルチフェロイック材料からの強誘電ドメイン構造など、よりマイクロ領域からのテラヘルツ放射機構の解明を行う予定である。

(2) ペロブスカイト型強誘電体薄膜のテラヘルツ物性に関する研究

ペロブスカイト型強誘電酸化物 SrTiO_3 (STO) や SrRuO_3 (SRO) 等は、その興味深い物性とデバイス応用の可能性から広く研究されている。これら強誘電体薄膜を作製し、テラヘルツ時間領域分光法によるテラヘルツ物性の評価を行った。その一例として、SRO に関する結果を以下に示す。

SRO は他の酸化物と比較して高い電気伝導性を持ち、約 160K 以下で強磁性を示す。またペロブスカイト関連構造を持つ遷移金属酸化物との格子整合が良いために、酸化物を用いたデバイスの下部電極やスピントロニク

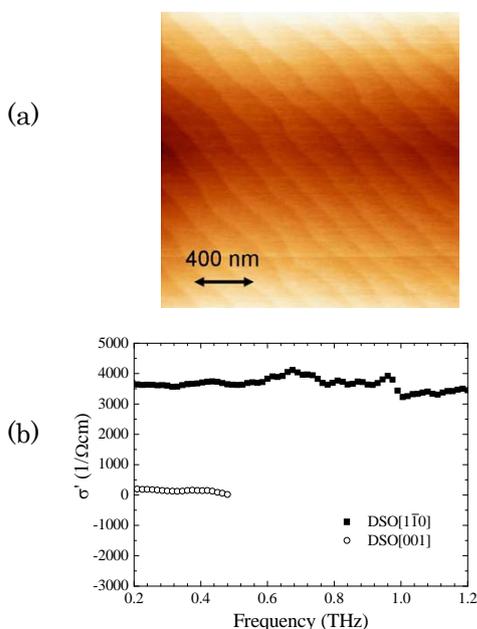


図 3. $\text{DyScO}_3(110)$ 基板上に作成した SrRuO_3 薄膜の (a) AFM 像 と (b) 光学伝導度の周波数依存性

スへの応用が期待されている。

本研究では SRO 薄膜を様々な基板の上に作成し、SRO 薄膜と基板の格子ミスマッチによる歪みもたらす電氣的・磁氣的・光学的特性の変化を観察した。その一例として、テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) により測定した光学伝導度の結果を示す。

図 3 (a) は $\text{DyScO}_3(110)$ 基板上に成膜した SRO 薄膜の AFM 像および、(b) テラヘルツ時間領域分光で測定した、室温における光学伝導度の周波数依存性である。これより SRO 薄膜の表面は一様な分子層ステップが見られ、非常に高い平坦性を持っていることが分かる。また、 $0.2\ \text{THz}$ における SRO 薄膜の光学伝導度の値は $\text{DSO}[1\bar{1}0]$ 方向、 $\text{DSO}[001]$ 方向についてそれぞれ $3600\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 、 $200\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と大きな異方性が見られた。一方、立方晶である MgO 基板などに作成した SRO 薄膜では異方性は観測されなかった。このことから、SRO/ $\text{DSO}(110)$ 薄膜に見られる光学伝導度の異方性は $\text{DSO}(110)$ の面内異方性にともなう格子歪みによるものと考えている。

(3) 高強度テラヘルツ分光装置の構築とテラヘルツ非線形光学効果に関する研究

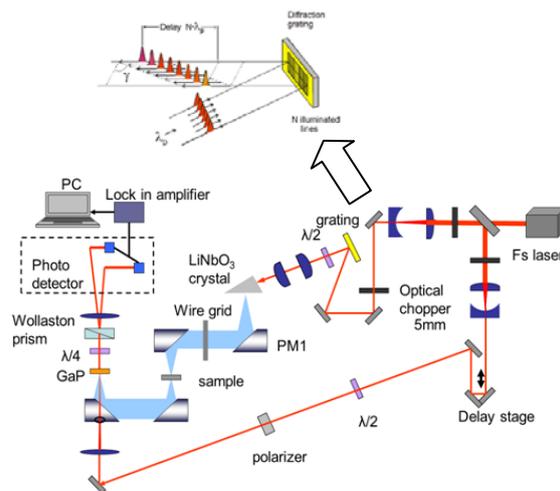


図 4. パルス面傾斜法を利用した高強度テラヘルツ分光装置の概略。

テラヘルツ波は新しい光源として脚光をあび、様々な発生方法やその物理、また発生したテラヘルツ波の応用研究が進展している。特に、高強度化の流れは著しく、ハイパワーレーザーを利用したパルス面傾斜法によるテラヘルツ波発生法では従来の手法の 4 桁以上もの高強度テラヘルツ波の発生が可能となり始めている。高強度テラヘルツ波発生は光物性研究のブレークスルーになると期待されており、高強度テラヘルツ波パルスを用

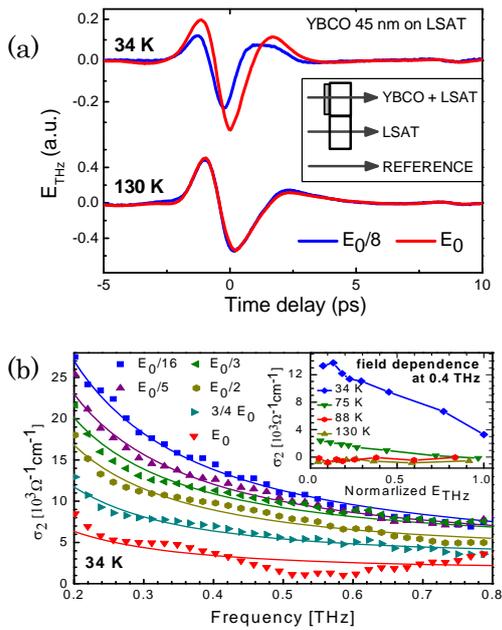


図 5. 高強度テラヘルツパルスを使った YBCO の時間領域テラヘルツ分光。(a)時間領域透過波形の電界強度依存性。(b)複素光学伝導度の周波数および電界強度依存性。

いることでテラヘルツ帯非線形光学効果のような未開拓物理現象の研究が可能になる。本研究においても、図 4 に示すようなパルス面傾斜法によるテラヘルツ放射・分光装置を構築し、強相関電子材料である酸化物高温超伝導体および強誘電体におけるテラヘルツ帯の非線形光学効果に関する研究を行った。図 5 に酸化物高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) における測定結果を示す。図 5 (a) はテラヘルツ電界強度 E_0 および $E_0/8$ (ただし、 $E_0=30\text{kV/cm}$) のテラヘルツの時間領域透過スペクトルを、図 5 (b) は複素光学伝導率の周波数および電界強度依存性を示している。図 5 (a) において、超伝導転移温度 T_c において時間領域波形の大きな違いは見れないものの、 T_c 以下の 34K においては電界強度の違いによる明らかな位相シフト、および振幅の変化が観測された。また、この時間領域波形を元に分光解析した結果の図 5 (b) においては、超伝導電子対密度とともに増加する複素伝導率の値が、1THz 以下の周波数帯域にも関わらず、電荷強度を増すにしたがって減少していく様子が観測された。一般に酸化物高温超伝導体 YBCO のエネルギーギャップの大きさは 40–50meV 程度とされており、今回照射したテラヘルツのエネルギー (<3meV 程度) に比べて十分大きく、この観測された結果はテラヘルツ電磁波の電界強度による非線形光学効果と考えられる。

またペロブスカイト型強誘電体薄膜 SrTiO_3

においても、テラヘルツ非線形光学効果によるソフトモード振動(スレーターモード)のシフトの観測に成功した。

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 36 件)

- ① Ryuhei Kinjo, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami and Masayoshi Tonouchi, Strain-Induced Ferroelectricity of a SrTiO₃ Thin Film on a MgAl₂O₄ Substrate Observed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy, *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 査読有、33 巻、(2012)、67–73
- ② I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, K. Tanaka, Ferroelectric Soft Mode in a SrTiO₃ Thin Film Impulsively Driven to the Anharmonic Regime Using Intense Picosecond Terahertz Pulses, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 査読有、108 巻、(2012)、097401
- ③ Caihong Zhang, Yuri Avestisyan, Andreas Glosser, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, and Masayoshi Tonouchi, Bandwidth tunable THz wave generation in large-area periodically poled lithium niobat, *Optics Express*, 査読有、20 巻、(2012)、8784–8790
- ④ Christophe Fumeaux, Hungyen Lin, Kazunori Serita, Withawat Withayachumnankul, Thomas Kaufmann, Masayoshi Tonouchi, and Derek Abbott, Distributed source model for the full-wave electromagnetic simulation of nonlinear terahertz generation, *Optics Express*, 査読有、20 巻、(2012)、18397–18414
- ⑤ Yuri Avestisyan, Caihong Zhang, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, Toshihiro Somekawa, Haik Chosrowjan, Masayuki Fujita, and Masayoshi Tonouchi, Terahertz generation by optical rectification in lithium niobate crystal using a shadow mask, *Optics Express*, 査読有、20 巻、(2012)、25752–25757
- ⑥ Caihong Zhang, Biaobing Jin, Andreas Glossner, Lin Kang, Jian Chen, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, Paul Müller, Peiheng Wu, and Masayoshi Tonouchi, Pair-breaking in superconducting NbN films induced by intense THz field, *J Infrared Milli Terahz Waves*, 査読有、33 巻、(2012)、1071–1075

- ⑦ Caihong Zhang, Biaobing Jin, Jianguang Han, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, Jingbo Wu, Lin Kang, Jian Chen, Peiheng Wu, and Masayoshi Tonouchi, Terahertz nonlinear superconducting metamaterials, Applied Physics Letter, 査読有、102 巻、(2013)、081121
- ⑧ Caihong Zhang, Yuri Avetisyan, Gevorg Abgaryan, Iwao Kawayama, Hironaru Murakami, and Masayoshi Tonouchi, Tunable narrowband terahertz generation in lithium niobate crystal using a binary phase mask, Optics Letter, 査読有、38 巻、(2013)、953-955
- ⑨ I. Katayama, H. Aoki, J. Takeda, H. Shimosato, M. Ashida, R. Kinjo, I. Kawayama, M. Tonouchi, M. Nagai, and K. Tanaka, Ferroelectric soft mode in a SrTiO₃ thin-film impulsively driven to the an-harmonic regime using intense picosecond terahertz pulses, Phys. Rev. Lett, 査読有、108 巻、(2012)、097401-1-5
- ⑩ Rakesh Rana, D. S. Rana, K. R. Mavani, I. Kawayama, H. Murakami, and M. Tonouchi, Charge density wave excitations in stripe-type charge ordered Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ manganite, Applied Physics Letter, 査読有、101 巻、(2012)、252401-1-4
- ⑥ 藤原 昌悟, 斗内 政吉, テラヘルツエミッターのダイナミック光応答観測、集積光デバイスと応用技術時限研究専門委員会 (IPDA)、2011.11.16、芝浦工業大学 豊洲キャンパス 交流棟 4 階 401 教室
- ⑦ Masayoshi Tonouchi, Cutting-edge terahertz technology and prospect of its application, SPIE Photonics West 2012、2012.1.24、Moscone Center, San Francisco, California, USA
- ⑧ Caihong Zhang, Yuri Avetisyan, and Masayoshi Tonouchi, Band-tunable THz time domain source for device evaluation, Semiconductor Sources and Detectors of THz radiation, 2012.4.25、Hotel Montana in Tignes, France
- ⑨ Caihong Zhang, Andreas Glossner, Paul Müller and Masayoshi Tonouchi, Intense-THz-Field Response of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films, 11th International Symposium on High Temperature Superconductors, 2012.5.30、Miyagi, Japan
- ⑩ Masayoshi Tonouchi, Understanding the Nature of Ultrafast Polarization Dynamics of Ferroelectric Memory in the Multiferroic BiFeO₃, 4th International Conference on Smart Materials, Structures and Systems, 2012.6.14、Luft Montecatini Terme

[学会発表] (計 28 件)

- ① Masayoshi Tonouchi, Terahertz Emission from BiFeO₃, The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, 2010.8.4、Egret Himeji
- ② Masayoshi Tonouchi, THz Radiation by Optically Controlled Depolarization in BiFeO₃, The 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2010.9.6、Angelicum, Pontificia Università San Tommaso d' Aquino, Largo Angelicum 1, Roma
- ③ 斗内政吉, Laser terahertz emission microscope, 日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 2011.5.17、福岡国際会議場
- ④ M. Tonouchi, Scanning Laser Terahertz Emission Imaging System, Microwave/Terahertz Science and Applications 2011, 2011.6.21、中国 南京 大学
- ⑤ Masayoshi Tonouchi, Pulsed THz wave generation and detection with high-Tc Josephson junction, The 6th East Asia Symposium on Superconductor Electronics, 2011.10.28、Yamagata University

[その他]

ホームページ等

<http://www.ile.osaka-u.ac.jp/research/thp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斗内 政吉 (TONOUCHI MASAYOSHI)
大阪大学・レーザーエネルギー学研究中心・教授
研究者番号：40207593

(2) 連携研究者

田中 耕一郎 (TANAKA KOICHIRO)
京都大学・物質-細胞統合システム拠点・教授
研究者番号：90212034

森 茂夫 (MORI SHIGEO)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：20251613

片山 郁文 (KATAYAMA IKUHUMI)
横浜国立大学・学際プロジェクト研究センター・教授
研究者番号：80432532

藤村 紀文 (FUJIMURA NORIHUMI)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：50199361

芦田 昌明 (ASHIDA MASAACKI)
大阪大学・基礎工学研究科・教授
研究者番号：60240818