

称号及び氏名 博士（工学） 三浦 光平

学位授与の日付 2021年3月31日

論文名 Study on Photo-induced Phenomena in Strongly Correlated  
Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> Thin Films

論文審査委員 主査 藤村 紀文

副査 岡本 晃一

副査 戸川 欣彦

## 論文要旨

遷移金属化合物である強相関電子系物質は、スピン-電子-軌道が強く相互作用するため、超伝導、トポロジカル物性、量子液体などの単純なバンド理論で説明できない新現象・新機能を示す。その中でも、磁気秩序、強誘電秩序などの複数の秩序相が同一結晶内に共存するマルチフェロイック物質の物質探索やその新規物性に関する研究が盛んに行われている。この物質系において、電場・磁場・応力・電磁波などの外場の印加に対する多重強的応答や複数の自由度における交差相関物性が報告されている。特に、近年、光照射によるスピンの制御やバンドギャップ以上の光起電力、従来のボルツマン輸送とは異なる量子力学的な光誘起電流（シフト電流）など、新規な光誘起物性が注目を集めている。遷移金属に由来した電子準位、空間反転対称性が破れた物質における強誘電性分極ダイナミクスは、上述のようにスピンドイナミクスと相互作用している。そのため、光照射によって生じる起電圧や電流、コヒーレントフォノンやマグノンなどは、外部電界で制御できる強誘電性分極と相互作用することが期待されるものの、電界印加が可能となる薄膜試料を用いた光誘起物性変化に関する評価はほとんどない。

本研究では、強相関強誘電体薄膜を用いた光誘起物性の研究対象として六方晶系 YMnO<sub>3</sub>に着目した。この物質では結晶中の Mn<sup>3+</sup>が三量体 ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  超構造) を形成することにより c 軸方向にのみ自発分極が発現する、一軸性の強誘電体である。多くのペロブスカイト型

強誘電体とは異なり、分極構造が  $180^\circ$  ドメインのみであり、強誘電性分極の光誘起物性におよぼす影響に関する議論が容易となる。また、強誘電性秩序のキュリー点が約  $1000\text{ K}$  に、磁気秩序のネール点が約  $80\text{ K}$  に存在し、強誘電性秩序のみ存在する温度範囲とマルチフェロイック状態を明確に区別できる。強誘電反強磁性相である  $80\text{ K}$  以下では  $\text{Mn}^{3+}$  のスピンの三角格子状に配列し、フラストレーション状態にある。電子構造において、 $\text{Mn}^{3+}$  の  $3d$  軌道はバイピラミッド構造の 5 つの酸素とクーロン反発することによって、 $e_{1g}(xz,yz)$ ,  $e_{2g}(xy,z^2-y^2)$ ,  $a_{1g}(3z^2-r^2)$  へ結晶場分裂を引き起こす。 $\text{Mn}^{3+}$  の 4 つの  $d$  電子は  $e_{1g}(xz,yz)$  と  $e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  に入り、酸素の  $2p$  軌道と混成し、価電子帯を形成する。非占有である  $a_{1g}(3z^2-r^2)$  は、バンド内準位となる。一般的な強相関強誘電体の多くが複雑な電子構造に起因した広い波長域での光吸収を持つのにに対し、 $O2p$  と  $\text{Mn}3d e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  の混成軌道から  $\text{Mn}3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移に起因した大きな光吸収のピークのみが  $1.8\text{ eV}$  近傍に存在し、光誘起物性の議論をする上で大きな利点となる。

このような背景から、本研究ではマルチフェロイック物質である強相関強誘電体  $\text{YMnO}_3$  の光誘起物性に着目し、その電子励起や電子遷移と強誘電性分極、磁気分極、格子振動が及ぼす影響を検討した。

強誘電性分極を外部電場でスイッチングするためには、分極反転に必要な十分な電界を印加することが可能である薄膜構造が必要となる。この研究では、パルスレーザー堆積法を用い、 $\text{YMnO}_3$  薄膜を製膜した。

また、強相関強誘電体材料は、 $d$  軌道に起因する電子遷移、高い磁気共鳴周波数や無散逸な光誘起電流などの特性から、IR から THz という極めて小さなエネルギーの電磁波をセンシングするデバイスとして期待されている。シフト電流を利用すれば無散逸の電流を直接センシングでき、FET 構造を用いることによって光起電圧を用いたセンシングも有用である。また、近年、強誘電体をゲートに用いた電界効果型トランジスタはリザバーコンピューティング用のデバイスとして期待されており、AI エッジ素子として検討が始まっている。そこで本研究は、強相関強誘電体をゲートとしたトランジスタ構造を提案し、高移動度酸化物半導体である  $\text{BaSnO}_3$  薄膜の作製とその電気特性の評価も行った。

本論文は全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、 $\text{YMnO}_3$  薄膜の光誘起電流の起源について、電界印加によって生じる強誘電性分極の変化が与える影響について調べ、強誘電性分極のスイッチングに対応して光誘起電流の正負が反転することを明らかにした。電界印加に伴う分極スイッチングと光誘起電流との関係は、適応学習型応答であり、光センシングと学習機能を併せ持つエッジデバイスへの展開の可能性を示唆している。また、光誘起電流の励起光エネルギー依存性を測定し、 $\text{YMnO}_3$  の吸収・反射・発光などの特性と比較することで、光励起キャリアの起源について議論した。これまでに、 $\text{YMnO}_3$  エピタキシャル薄膜を用いたフォトルミネッセンス測定か

ら、1.7 eV に  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  から  $Mn3d e_{1g}(xz,yz)$  への電子遷移に由来する  $Mn^{3+}$  のシャープな原子内発光を確認しており、1.7 eV を検出エネルギーとしたフォトルミネッセンス励起スペクトル測定によって、2.5 eV に吸収測定では認められない  $O2p$  から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移に起因する隠れた電子チャンネルが存在することを報告している。光誘起電流の励起光エネルギー依存性から、光誘起電流の値が 1.8 eV と 2.5 eV で極大値を示し、これらは、 $YMnO_3$  の光吸収とフォトルミネッセンス励起スペクトルに対応する。そのため、光誘起電流で見られる光励起キャリアの起源は、光吸収の  $O2p$  と  $Mn3d e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  の混成軌道から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移とフォトルミネッセンス励起スペクトルで見られた  $O2p$  から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移に起因すると結論した。

第 3 章では、 $YMnO_3$  薄膜の光照射に伴う電子遷移が格子振動や磁気秩序に与える影響について議論した。第 2 章で述べた  $YMnO_3$  の特徴的な光吸収である  $O2p$  と  $Mn3d e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  の混成軌道から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移 (約 1.8 eV) について、詳細に議論するために、フォトルミネッセンスの励起光エネルギー依存性を測定した。励起光エネルギーによって発光スペクトルが大きく変化し、励起光エネルギーが  $O2p$  と  $Mn3d e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  の混成軌道から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移に対応したエネルギーに近づくにつれて、1.25-1.52 eV にみられるブロードな発光の強度が増加することが明らかになった。励起光 1.88 eV で測定したフォトルミネッセンスの温度依存性から、反強磁性相転移点であるネール点以下で、1.25-1.52 eV の発光強度が、劇的に増加することが明らかになった。この発光が、スピンの反転・緩和過程に起因していると結論した。さらに、 $YMnO_3$  薄膜の  $O2p$  と  $Mn3d e_{2g}(xy,z^2-y^2)$  の混成軌道から  $Mn3d a_{1g}(3z^2-r^2)$  への電子遷移で励起した際の超高速電子応答ならびにフォノンの影響について、反射型ポンプ-プローブ法を用いて検討し、時間領域信号において、 $A_1$  コヒーレント光学フォノン由来の Y の原子振動である 5.1 THz の振動を観測した。この振動強度は、ネール点以下において急激に増加することが明らかとなり、反強磁性磁気秩序によって生じるスピン-フォノンカップリングが、このコヒーレント光学フォノンに大きな影響をおよぼすことが示唆された。この様に、コヒーレント光学フォノンのダイナミクスは、原子変位に伴うスピン-フォノンカップリングと強く相関しており、反強磁性転移と結びついた等構造相転移に支配されていることを明らかにした。

第 4 章では、IR ~ THz 領域という微小エネルギーの電磁波をセンシングするデバイスとして、強相関強誘電体をゲートに用いたトランジスタ構造を提案した。シフト電流を用いた検出の場合は、無散逸であるため高感度なセンシング方法として期待できる。一方で、広い受光面積を得るために上部電極直下に強相関係物質を積層した場合、バルク効果であるシフト電流よりも界面のショットキー効果の影響がより顕著になる。したがって、本研究では FET 構造を提案した。この構造では、リザーブコンピューティングなどの AI エッジデバイスとしての応用も期待できる。そのトランジスタの実現に向けては、酸化物である強相関係物質と誘電的に良好な酸化物半導体チャンネル層が必要となる。本研究では、最も高移動度である酸化物半導体と考えられ、 $YMnO_3$  との格子ミスマッチが他の半導体と比較して小さい

(111)  $\text{BaSnO}_3$  薄膜の作製とその電気特性の評価を行った。パルスレーザー堆積法を用い、高い結晶性・移動度を有する薄膜の作製に向けた成膜条件の検討を行い、(111)と(001)  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル薄膜の作製に成功した。電気特性評価から  $\text{BaSnO}_3$  が、薄膜化することで単結晶と比較して移動度が大きく低減することが明らかになった。その原因を成長モードの観点から考察し、薄膜中にはダブルショットキー障壁のような周期的な障壁が存在すること、そのダブルショットキー障壁の生成起源を、X線逆格子マッピング測定ならびに AFM による薄膜表面像から検討した。(001)  $\text{BaSnO}_3$  薄膜においては、2次元成長し、主にミスフィット転位に起因したキャリア散乱が生じることを明らかにした。一方、(111)  $\text{BaSnO}_3$  薄膜においては、成長薄膜の表面エネルギーを低減するために3次元核形成が生じ、基板からの歪の影響を受けず、島状成長した結果、その粒界におけるダブルショットキーバリアによってキャリア散乱が発生することが明らかにした。

第5章では、本研究で得られた研究成果を総括した。

本研究は、マルチフェロイック物質である強相関強誘電体  $\text{YMnO}_3$  薄膜の光誘起物性における電子励起や電子遷移と強誘電性分極、磁気分極、格子振動が及ぼす影響を明らかにし、強相関強誘電体を用いた高感度な光センシングかつ AI エッジ素子応用・発展への一翼を担うものである。

## 審査結果の要旨

本論文は、強相関強誘電体  $\text{YMnO}_3$  薄膜の光誘起物性に関する研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1)  $\text{YMnO}_3$  薄膜の光誘起電流の起源について、電界印加によって生じる強誘電性分極の変化が与える影響について調べ、強誘電性分極のスイッチングに対応して光誘起電流の正負が反転することを明らかにした。この光応答は、適応学習型応答であり、学習機能を併せ持つ光センシングエッジデバイスへの展開を示唆した。また、光誘起電流の励起光エネルギー依存性と吸収・発光特性とを比較することで、光励起キャリアの起源を明らかにした。
- (2)  $\text{YMnO}_3$  薄膜の光照射に伴う電子遷移と磁気秩序の相関について、フォトルミネッセンス(PL)測定を用いて検討を行った。PL の励起光エネルギー依存性から、励起光エネルギーが、 $\text{YMnO}_3$  のオンサイトクーロンエネルギーに対応したエネルギーに近づくにつれて、1.25-1.50 eV に見られる発光バンドの発光強度が増加することを明らかにした。また、PL の温度依存性から、ネール点以下で、発光強度が劇的に増加することを明らかにし、この発光がスピン反転・緩和過程を介していることを提案した。
- (3)  $\text{YMnO}_3$  薄膜のオンサイトクーロンエネルギーに対応したエネルギーで励起した際の超高速電子応答ならびにフォノンの影響について、反射型ポンププローブ法を用いて検討した。時間領域信号において、5.1 THz に  $A_1$  コヒーレント光学フォノンを観測した。この振動強度は、ネール点以下において急激に増加することが明らかとなり、スピン-フォノンカップリングが、このコヒーレント光学フォノンに大きな影響をおよぼすことが示唆された。
- (4) IR~THz 領域の電磁波をセンシングするデバイスとして、強相関強誘電体をゲートに用いたトランジスタ構造を提案した。そのトランジスタの実現に向けて、高移動度かつ、 $\text{YMnO}_3$  との格子ミスマッチが比較的小さい(111)  $\text{BaSnO}_3$  薄膜の作製とその電気特性の評価を行った。パルスレーザー堆積法を用いて、(111)  $\text{SrTiO}_3$  基板上にエピタキシャル薄膜の作製に成功した。一方で、 $\text{BaSnO}_3$  が、薄膜化することで単結晶と比較して移動度が大きく低減することが明らかになり、成長モードの観点からその原因について明らかにした。

以上の成果は、強相関強誘電体  $\text{YMnO}_3$  の光誘起物性の理解を深め、かつ、強相関強誘電体を用いたデバイス応用の発展に貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。