

## チタン酸化物とのヘテロ接合を用いた銅酸化物への光キャリア注入の研究

物質系専攻 106037 松井 裕太

指導教員：岡本 博（教授）

キーワード：ヘテロ接合、光誘起相転移、フェムト秒レーザー分光、二次元電子系

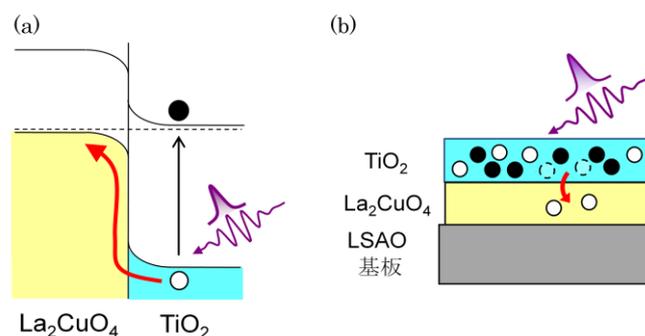
## 【背景】

強い電子間クーロン反発が物性を支配する強相関電子系は、電子相関に基づく特徴的な物性が注目され、盛んに研究されている。その最も典型的な現象は、電子相関によって絶縁体化した物質（モット絶縁体）が、キャリアドーピングによって金属化する“フィリング制御モット転移”と呼ばれる現象である。キャリアドーピングの方法としては元素置換が有力であるが、この方法では試料作成後に自由にキャリア量を変化させることが難しいという問題がある。

この問題を解決するひとつの方法として、光励起によって物質中に電子とホールを作り出すことでキャリアをドーピングする方法がある。この方法では、照射する光の強度によって、キャリアのドーピング量を制御できるものと期待される。実際に、高温超伝導体の母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  や  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  において、光誘起モット絶縁体—金属転移が報告されている<sup>[1]</sup>。し

かし、強相関電子系では、100 フェムト秒以内で高速に電子とホールが再結合することが障害となって、多くの場合、物性を制御するために必要な量のキャリアを一定時間に渡ってドーピングするには至っていなかった。

光によって生成したキャリアの再結合を抑制するには、ヘテロ接合を利用することが有効であると考えられる。この原理を、本研究で対象とした  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合を例にとって説明する。図 1(a)に、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  からなるヘテロ接合のバンド構造を示す。二種類の半導体からヘテロ接合を作製すると、物質間のフェルミ準位を合わせるために界面近傍にポテンシャル勾配が生じる。これは、界面に強い電場が存在するということである。この状況下でヘテロ接合の  $\text{TiO}_2$  側に電子とホールを光生成すると、ホールは電場によって  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  に注入されるが、電子は  $\text{TiO}_2$  層に留まる。その結果、電子とホールが空間的に分離され、再結合が抑制されることになる。ヘテロ接合を用いた強相関電子系への光キャリアドーピングについては、 $\text{VO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nb}$ <sup>[2]</sup> や  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{STO}$ <sup>[3]</sup> を対象とした研究が報告されているが、キャリアの移動や再結合といったダイナミクスの研究は行われていなかった。そこで、本研究では、 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合を対象としてポンプ・プローブ分光測定を行い、ヘテロ界面における光キャリアのダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

図 1 (a)  $\text{TiO}_2$  層から  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層への光キャリア注入(b)  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合試料の模式図

## 【実験】

測定対象として LSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 基板上に作製したアナターゼ  $\text{TiO}_2$  薄膜と、 $\text{LaSrAlO}_4$  基板上に二層の薄膜を積んだ  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合試料[図 1(b)]を用いた。 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合試料としては、 $\text{TiO}_2$  膜厚がそれぞれ 50 nm, 95 nm, 145 nm, 185 nm の 4 つの試料を用意した。これらの試料は、共同研究者である産業総合技術研究所の Li Bingsheng 博士並びに澤彰仁博士に作製していただいたものである。光キャリアのダイナミクスの測定には、透過型のポンプ・プローブ分光を用いた。光源には、Ti:sapphire レーザー (波長 785 nm, パルス幅 130 fs, 繰り返し周波数 1 kHz)を用いた。プローブ光は、オプティカルパラメトリックアンプ(OPA)を用いて 0.16 eV ~ 1.23 eV の範囲で変化させた。ポンプ光については、OPA から出力された光の第二高調波を用いることにより、光子エネルギーを 5.0 eV に設定した。

## 【実験結果と考察】

$\text{TiO}_2$  単膜と  $\text{TiO}_2$  (95 nm) /  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合の過渡吸収スペクトルの時間変化を図 2 に示す。図 2 (a) の  $\text{TiO}_2$  単膜の過渡吸収スペクトルは、低エネルギー側で吸収が大きくなるという典型的な Drude 応答を示している。これに対して、図 2(a)の  $\text{TiO}_2$  (95 nm) /  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合の過渡吸収スペクトルは、特に励起直後 (0.2 ps) において顕著なピークを持つ。そこで、 $\text{TiO}_2$  (95 nm) /  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合の過渡吸収スペクトルから  $\text{TiO}_2$  層内に存在するキャリアに起因する吸収を差し引くことにより、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層の過渡吸収スペクトルを得た。得られた  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層の過渡吸収スペクトルと、元素置換によりホールをドーピングした  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 0.002$ ) の吸収スペクトルが似た形状を有することから、 $\text{TiO}_2$  層から  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層へのホールの移動が生じていると結論した。このような  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層の吸収スペクトルの形状は励起直後から得られており、ホールの移動が測定の時間分解能である 0.2 ps 以内に生じていることが分かる。さらに、元素置換によりキャリアをドーピングした試料の吸収量と比較することで、 $\text{TiO}_2$  層と  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層のそれぞれに存在するキャリアの量を評価した。その結果、光によって  $\text{TiO}_2$  層に生成されたホールの約 50 %が  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層に移動していることが明らかになった。

次に、同様の評価を時間経過後の過渡吸収スペクトルに対して行い、 $\text{TiO}_2$  層と  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層それぞれのキャリア量の時間的な変化を調べた。

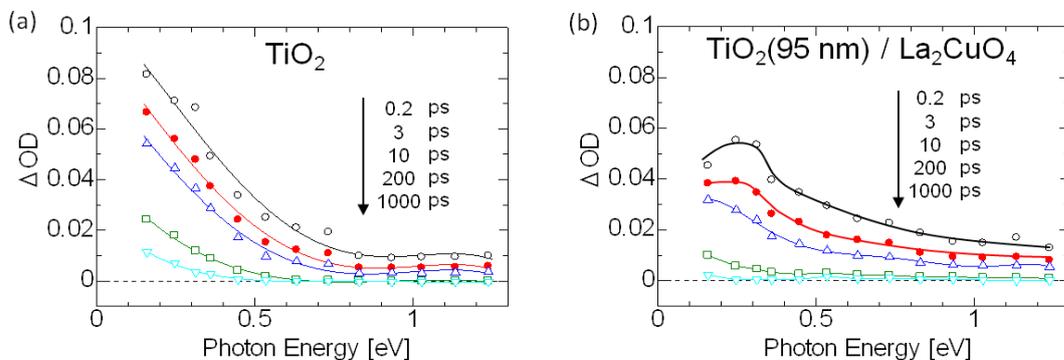


図 2 (a)  $\text{TiO}_2$  単膜 (b)  $\text{TiO}_2$  (95 nm) /  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合 の過渡吸収スペクトル

図 3 にヘテロ接合における  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層の吸収の時間変化を示す。同図に実線で示した  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  単膜を光励起した場合の吸収変化の時間変化と比較すると、ヘテロ接合では吸収変化の減衰が遅いことが分かる。この結果から、ヘテロ接合を用いることにより、光生成した電子とホールとの再結合を抑制することに成功したと結論できる。さらに、 $\text{TiO}_2$  層の膜厚が異なる  $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合において同様の実験を行い、各試料でのホールの移動割合を評価した。その結果を、図 4 に示す。 $\text{TiO}_2$  膜厚が増加するにつれて、ホールの移動割合が小さくなるという傾向が得られた。注目すべきことは、 $\text{TiO}_2$  膜厚が 185 nm のヘテロ接合試料でも、 $\text{TiO}_2$  層内に光生成したホールの 4 割近くが  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層に移動していることである。このことは、 $\text{TiO}_2$  層内のポテンシャル勾配が 100 nm 以上に広がっていることを示唆している。

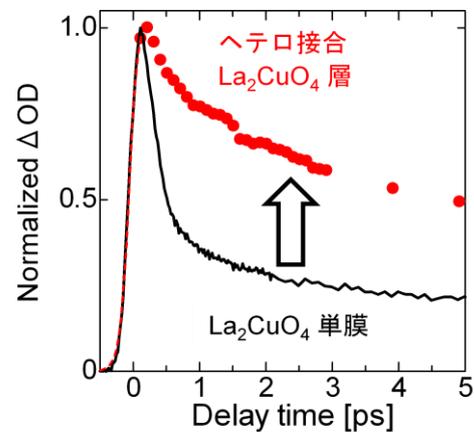


図 3 ヘテロ接合における  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層と  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  単膜の  $\Delta\text{OD}$  の時間変化 (規格化して比較)

#### 【まとめ】

$\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合においてポンプ・プローブ分光測定を行い、ヘテロ接合内部のキャリアダイナミクスを調べた。その結果、光によって生成されたホールが  $\text{TiO}_2$  層から  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層に 50% という高い効率で移動することが分かった。この移動は非常に速く、励起後 0.2 ps 以内に生じる。また、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  単膜と比較して、 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{CuO}_4$  ヘテロ接合では電子とホールの再結合が抑制されることが実証された。

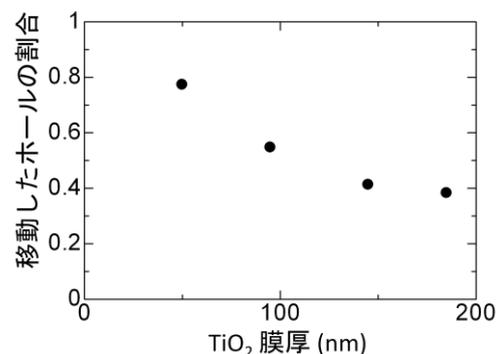


図 4  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  層に移動したホールの割合の  $\text{TiO}_2$  膜厚依存性 (励起後 0.2 ps)

#### 【参考文献】

- [1]H. Okamoto *et al.*, Phys. Rev. B, **83** (2011) 125102
- [2]Z. Hiroi *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn, **72** (2003) 3049-3052
- [3]H. Yada *et al.*, Phys. Rev. B, **83** (2011) 165408

#### 【学会発表】

物理学会 2010 秋季大会 「 $\text{TiO}_2$ -二次元銅酸化物ヘテロ接合における光キャリア注入と過渡スペクトル」 他 4 件