



Title	超巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物のテラヘルツ波物性
Author(s)	貴田, 徳明; 斗内, 政吉
Citation	大阪大学低温センターだより. 2002, 119, p. 21-27
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/9636">https://hdl.handle.net/11094/9636</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 超巨大磁気抵抗効果を示すマンガン 酸化物のテラヘルツ波物性

超伝導フォトニクス研究センター 貴田 徳明、斗内 政吉 (内線7983、7981)

E-mail: kida@rcsuper.osaka-u.ac.jp, tonouchi@rcsuper.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

表題のテラヘルツ (THz) とは、光と電磁波の境界領域である、およそ波長  $3\text{ mm} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ 、周波数にして  $100\text{ GHz} \sim 10\text{ THz}$ 、光子エネルギーにして  $0.4\text{ meV} \sim 40\text{ meV}$  までを包括的に含んだ領域をさし、次世代のマイクロ波フォトニクスの基盤をなすと考えられている領域である<sup>[1]</sup>。THz 領域は、トランジスタ等を用いて電氣的に、レーザー等を用いて光学的に利用できる電磁波の「はざま」に位置しており、研究開発が切望されている「未開拓」領域にあたる。最近の Nature 誌の news and views 欄において紹介されたように、この帯域 (THz 電磁波は灰色をしているらしい) における電子材料の光学的性質や基本物性を明らかにする事は、応用上の観点から重要で、基礎的観点からも未発見の現象が存在すると考えられており、残された数少ないフロンティアとして近年研究が活発化してきている<sup>[2]</sup>。

この研究ノートでは、我々のグループが数年前から精力的に行ってきている超巨大磁気抵抗効果 (Colossal Magnetoresistance, CMR) を示すペロブスカイト型マンガン酸化物の THz 波物性について、最近のデータもふまえて紹介する<sup>[3,4,5,6]</sup>。マンガン酸化物、高温超伝導体や強誘電体を含む強相関電子材料の THz 波物性についての Review は、次の文献を参照していただきたい<sup>[7]</sup>。

マンガン酸化物は、既に实用段階に入った金属多層膜において発現する巨大磁気抵抗効果 (Giant Magnetoresistance, GMR) を軽く凌駕する「超巨大な」抵抗の減少 (CMR 効果) を示す事から、その発見直後から一大ブームを引き起こした<sup>[8]</sup>。その後の物質探索によって磁場誘起構造相転移、電荷整列の融解による絶縁体・金属転移、磁気リラクサー、軌道整列やその集団励起状態である軌道波の発見等、従来の物質群では見出されなかった新しい現象が相次いで発見され、現在に至るまで基礎・応用両分野で数多くの研究が進んでいる<sup>[8]</sup>。特に、本研究の対象物質である  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  においては、磁場<sup>[9]</sup>のみだけでなく電場<sup>[10]</sup>、圧力<sup>[11]</sup>、X線照射<sup>[12]</sup>、Mn サイトへの異種遷移金属ドーブ<sup>[13]</sup>、電子線照射<sup>[14]</sup>、さらには、電場下<sup>[15]</sup>及び磁場下<sup>[16]</sup>における可視光照射によっても絶縁体・金属転移 (光誘起相転移) が誘起出来る事が明らかとなっている。  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  は  $x=0.3\sim 0.5$  の間では全温度領域において絶縁体であり、  $\text{Mn}^{3+} : \text{Mn}^{4+} = 1 : 1$  の電荷・軌道整列が  $T_{\text{CO},00}$  で起こり<sup>[17]</sup>、より低温側の  $T_N$  で反強磁性転移する。  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  のように、過度の電子を  $\text{Mn}^{4+}$  の  $e_g$  軌道にドーブすると、基底状態は  $T_{\text{CA}}$  においてスピנקヤント反強磁性電荷・軌道整列絶縁体となる<sup>[18]</sup>。この状態に磁場を印加すると10桁にも及ぶ電気抵抗の減少が起き、強磁性金属に転移する (CMR 効果)<sup>[9]</sup>。

## 2. Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>からのテラヘルツ電磁波発生<sup>[3]</sup>

電磁気学によれば、次式に示すように、キャリアを瞬時に生成すれば、電磁波が発生する事がよく知られている（双極子放射）。

$$E \propto \frac{\partial J}{\partial t}. \quad (1)$$

ここで  $E$  は放射電場、 $J$  は瞬時電流である。 $J$  が、サブピコ秒のオーダーで生成されれば、およそ、その時間の逆数の周波数成分をもつ電磁波すなわち THz 電磁波が空中に放射される。この発生方法は、1984年、D. H. Auston らによって半導体をベースにした光伝導素子を用いた実験によって報告され<sup>[19]</sup>、それ以来、半導体、超伝導体、超格子等、数多くの物質から THz 電磁波が放射される事が明らかとなってきている<sup>[1]</sup>。

さきに述べたように、多種多様な物性を示す Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> は、外場（フェムト秒レーザー、印加電圧）の応答に対して電荷・スピン・軌道状態が複雑に絡み合った、新しい放射メカニズムによる THz 電磁波の発生が期待出来る。このような考えに基づき、我々は、磁性体（Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>）からの THz 電磁波発生に初めて成功した<sup>[3]</sup>。この章では、その結果について紹介する。

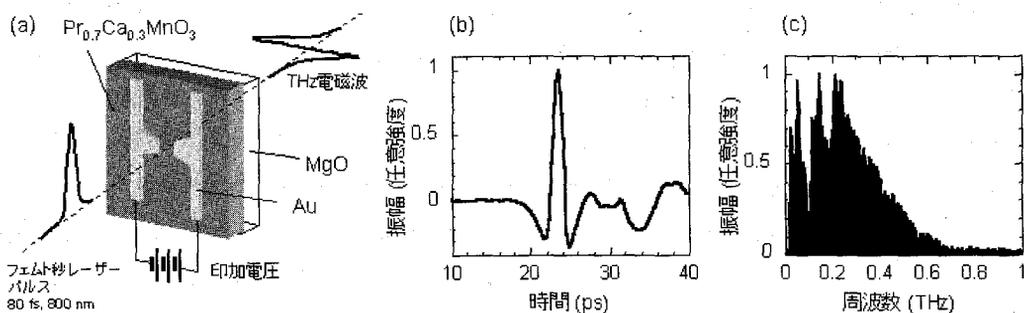


図1 Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>からのテラヘルツ (THz) 電磁波発生。(a)光伝導素子からの THz 電磁波発生法。Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>上に金のアンテナをパターンニングし、電圧を印加しながら間隙にレーザーパルスを照射する事で、THz 電磁波が低誘電率の MgO 基板側から空中に放射される。23.3K、印加電圧32V、ポンパルスエネルギー184mW において発生した THz 電磁波の (b)時間領域波形。(c) (b)の波形をフーリエ変換して得た周波数スペクトル。

Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜はレーザーアブレーション法によって MgO (100) 基板上に作製し、室温での X 線回折パターンより、単相である事を確認した。光リソグラフィー及び湿式法により、Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>薄膜上にボウタイ型のアンテナ構造をパターンニングした。ボウタイ型アンテナは0.2×3mm（間隙：5 μm、角度：60°）の金のラインからなる [図1(a)]。

パルス幅80fs、中心波長800nm、繰り返し周波数82MHz のモードロック Ti:Sapphire レーザーを用いて、THz 電磁波の発生・受光を行った。用いた波長は、Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>の電荷ギャップ (~0.5eV) より短く、O の 2p バンドから Mn の 3d バンドへの遷移(電荷移動遷移)に対応している<sup>[20]</sup>。レーザーをポンプ光とプローブ光に分け、ポンプ光は 2 kHz でチョップしてある。ポンプ光をレンズで集光し(~30 μm)、ボウタイ型アンテナの間隙に照射し、THz 電磁波を発生させた。発生効率を上げる為に MgO 基板の裏側に MgO レンズを装着してある。発生した THz 電磁波は軸はずし放物面鏡で、コリメートされ、受光素子である低温成長 GaAs 光伝導素子で受光した。低温成長 GaAs 光伝導素子は THz 電磁波

とプローブ光が入射した時のみ瞬時電流が流れるので、時間遅延の関数としてそれをロックイン検出し、時間領域波形を得た。

図1(b)は、23.3K、印加電圧32V、ポンプパルスエネルギー188mWにおいて発生したTHz電磁波の時間領域波形である。24ps付近(時間遅延は任意)に最大振幅をもつパルスが現れるのがわかる。このパルスの半値幅はガウシアンでフィットすると1psであった。印加電圧の極性を変化させると、波形が反転する。また印加電圧及びレーザー照射のみではTHz電磁波は発生しない。図1(b)の時間領域波形をフーリエ変換する事で得られた周波数スペクトルを図1(c)に示す。スペクトルは中心周波数0.2THzを持ち最大1THzにまで及んでいる。0.1THz及び0.18THzに吸収に起因すると思われるディップが見られるが、その起源は不明である。

図2(a)は印加電圧15V、ポンプパルスエネルギー100mWにおけるTHz電磁波発生効率( $\eta$ )の温度依存性である。23.3Kでの最大振幅を $\eta = 1$ として定義した。測定は昇温過程で行った。昇温過程においてクライオポンプの振動や物質の熱膨張により、レーザー照射位置が変化する為、各温度において時間遅延をフィックスし、試料上を2次元に変化させ、レーザーを間隙の中心に移動させてから測定を行った。図より明らかのように、 $\eta$ は複雑な温度依存性を示す。低温より温度を上昇させると $\eta$ は減少し、120K付近で増大し始め、さらに230K付近で再び減少し、室温においてもTHz電磁波は発生する。励起に用いたレーザー波長における $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の吸収係数の温度依存性はほとんどない<sup>[20]</sup>。 $\eta(T)$ に変化が見られる温度は、報告されている $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の $T_{CA}$ 、 $T_N$ 、 $T_{CO/00}$ に一致しており<sup>[17,18]</sup>、なおかつ各温度において $\eta(T)$ の傾きも逆転している[図2(b)]。

GaAsのような半導体では、THz電磁波の温度依存性が移動度 $\mu$ の温度依存性と比例関係にある事が報告されている<sup>[21]</sup>。すなわち半導体からのTHz電磁波発生の描像では(キャリア密度に温度依存性がないと考えて)、 $\eta$ の変化とともに直流電気伝導度 $\sigma$ が変化するはずである。室温から温度を下げると、 $\sigma$ は $T_{CO/00}$ でわずかに変化が現れるが、指数関数的に減少し、低温では10桁程度減少する典型的な電荷・軌道整列絶縁体となり、 $T_{CA}$ 、 $T_N$ では明確な変化は示さない<sup>[9]</sup>。この事は(1)式に従い、瞬時電流が流れる事でTHz電磁波が発生するという描像のみだけでなく、THz電磁波発生が光誘起による絶縁体マトリックス中の過渡的金属相の生成や光によるスピン変調等と関係している事を期待させる。

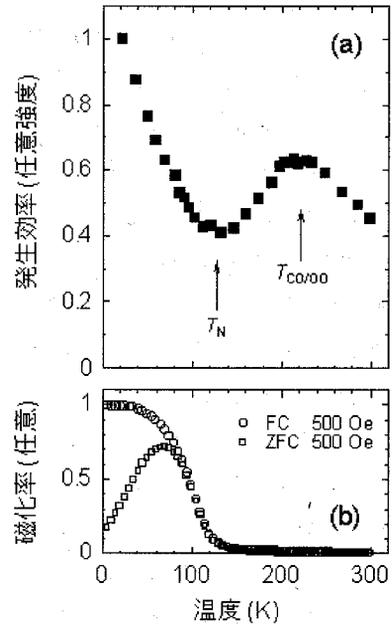


図2 (a) 印加電圧15V、ポンプパルスエネルギー100mWでの、テラヘルツ電磁波発生効率( $\eta$ )の温度依存性。23.3Kの最大振幅の値を $\eta = 1$ として定義した。 $T_{CO/00}$ は電荷整列温度、 $T_N$ はネール温度を示している[8,9,17]。(b) 同一サンプルの磁化率の温度依存性。MgO基板の反磁性成分は除してある。FC(○)、ZFC(□)はそれぞれ磁場中冷却過程、ゼロ磁場冷却後昇温過程で測定した結果。

### 3. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ におけるテラヘルツ電磁波時間領域分光<sup>[6]</sup>

THz 領域は、さきに述べたように、従来より適切な光源が少なかったため、分光研究が最も立ち遅れている領域である。しかしながら、1984年の D. H. Auston らによる光伝導素子 (Auston スイッチ) を用いた、フェムト秒レーザーパルス励起によるテラヘルツ電磁波の発生<sup>[19]</sup>を契機に、この事を分光応用に利用しようという試みが、米国を中心に始められ、物質の低エネルギー励起状態を研究する分光法の一つとして、地位を確立するまでに至っている<sup>[22]</sup>。現在においては、固体のみでなく液体や脂肪組織の分光にも適用されはじめ、THz 電磁波をプローブに用いたポンプ・プローブ分光も行われてきている。特に Huber らは、10fs のフェムト秒レーザーパルスを用いて GaAs を光励起して、電子-ホールプラズマが生成されていく過程を、27fs のパルス幅 (周波数成分にして 35THz 程度まで) を持つ THz 電磁波をプローブとして、光励起後の各時間におけるスペクトルのスナップショットを写す事に成功した<sup>[23]</sup>。Nature 誌の表紙を飾ったこの実験は、多体効果によってドレスアップしていく準粒子の姿が、まさに目で見えるかのように捕らえられている<sup>[23,24]</sup>。

際立った THz 電磁波時間領域分光 (THz-TDS) の特徴として、低エネルギーの光源としての有用性のみでなく、THz 電磁波の発生にフェムト秒レーザーを用いた事で、以下に述べるように、他の分光法にない利点を利用する事ができる。通常分光法では、クラマース・クロニヒ (KK) 変換を用いて、複素光学スペクトルを導出する為、直流電気伝導度への外挿等によって、低エネルギーのスペクトルを仮定する必要がある。一方、THz-TDS は、時間領域において、伝播した THz 電磁波の波形を時間の関数として測定し、それをフーリエ変換して周波数スペクトルを導出する為、振幅のみでなく位相情報も同時に得る事が出来る。すなわち KK 変換なしに複素光学スペクトルを導出する事が出来る利点も合わせ持っている<sup>[22]</sup>。強相関電子系においては、近似によって得られた複素光学スペクトルの誤差が無視できない事が報告されており<sup>[25]</sup>、KK 変換を用いず低エネルギー光学スペクトルを測定する事は大きな利点となる。

この章では、THz-TDS を用いて、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ の複素光学スペクトルを測定し、電荷密度波に起因すると思われる集団励起モードを初めて観測した結果について紹介する<sup>[6]</sup>。THz-TDS の実験配置や解析方法については、次の文献を参照されたい<sup>[4,5,6]</sup>。

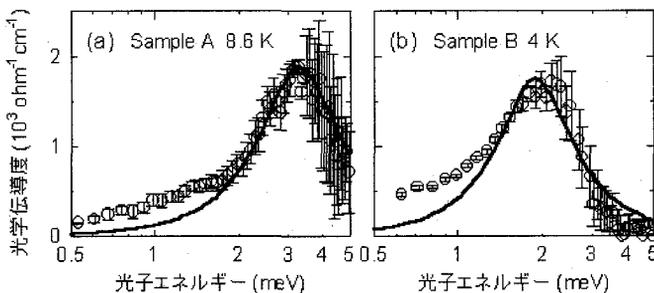


図3 低温における(a) Sample A (8.6 K)、(b) Sample B (4 K) の複素光学伝導度スペクトルの実部。横軸は対数表示してある。実線は実験データ (○) に対して、(2)式でフィッティングした結果。

図3はそれぞれ8.6 K、4 Kにおいて測定した (a) Sample A 及び(b) Sample B の0.5-5 meV における、複素光学伝導度スペクトルの実部 (○) である。Sample A と B の作製条件は同一で、MgO 基板上にレーザーアブレーション法で成膜した単相薄膜である。図より明らかなように Sample A では3.3 meV、Sample B では1.9 meV にピークをもつ吸収帯が現れているのがわかる。この吸

収帯の特徴は (i)電荷ギャップ  $2\Delta \sim 0.3\text{eV}$ 、光学フォノンのエネルギー位置  $\sim 20\text{meV}$  より<sup>[20]</sup>、低い位置にピークを持つ。ここには示していないがピーク位置を中心に複素光学伝導度の虚部に分散構造が現れ、複素誘電率の実部がピーク位置で0をきる。(ii)この吸収帯の Spectral Weight (SW) は、 $2\Delta$  で形成される SW にくらべ1%程度である。(iii)各サンプルのピーク位置での光学伝導度は変化しないが、ピーク位置がずれ、半値幅も変化する。すなわち顕著なサンプル作製依存性がある。(iv) 吸収帯の低エネルギー側に、ただらとした裾が観測される。

THz 領域では、 $k_B T$  (10K において  $\sim 1\text{meV}$  :  $k_B$ 、ボルツマン定数;  $T$ 、温度) 程度の熱揺らぎや不純物によって、熱励起された電子が有限のピークを持つ可能性がある。その可能性を吟味する為、この吸収帯に対して、以下に示す単純な調和振動子型モデルを用いてフィッティングを行った。

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\sigma_0 \omega^2 / \tau^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 / \tau^2} \quad (2)$$

ここで  $\sigma_1(\omega)$  は光学伝導度、 $\omega_0$  はピーク周波数、 $\tau$  は緩和時間、 $\sigma_0$  は  $\omega_0$  での光学伝導度である。実線が(2)式を用いてフィッティングを行った結果であり、 $1.5\text{meV}$  以上で実験結果を比較的再現している。散乱確率  $\Gamma = 1/\tau$  の  $T$  依存性は、温度上昇に従い、熱励起やホッピング伝導にみられる指数関数型ではなく、 $T$  の2乗に比例して増大する事がわかった。さらに  $\sigma_1(\omega)$  は、 $T_{\text{CoO}}$  以上では温度依存性をほとんど示さないが、温度を低下させると、 $\sigma_0$  は  $T_{\text{CoO}}$  における  $\sigma_0$  に比べ1.5倍程度増大する。一方、 $0.7\text{meV}$  における  $\sigma_1(\omega)$  は  $T_{\text{CoO}}$  以下で徐々に減少する。以上述べた吸収帯の特徴は、これまで数多くの研究がなされている低次元物質の電荷密度波に起因する集団励起モードの特徴によく一致しており<sup>[26]</sup>、このモードが電荷整列に起因する集団励起モードである事を示唆している。

#### 4. まとめと今後の課題

CMR 効果を示す、ペロブスカイト型マンガン酸化物の一つである  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  で光伝導素子を作製し、フェムト秒レーザーパルス照射する事で、磁性体からの THz 電磁波の発生に初めて成功した。 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  は、励起に使用した波長  $800\text{nm}$  付近における反射率が20%程度であり<sup>[20]</sup>、大部分の光が効率良く吸収され、またキャリア密度も低く、発生した THz 電磁波が比較的、透過してくる為、高出力の THz 電磁波が発生している可能性がある。さらに THz 電磁波発生時の磁場効果、またダイポール型アンテナを用いて、光誘起による過渡的金属相生成の有無についても、詳細な実験を行う必要がある。

更に、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  の低エネルギー電荷ダイナミクスを明らかにする為に、THz-TDS を適用した結果、数 meV に電荷密度波に起因する集団励起モードと思われる吸収帯を初めて見出した。

以上、マンガン酸化物の THz 波物性について、我々の研究結果を簡単に紹介した。詳しい実験結果については、原著論文を参照していただきたい。最近の THz 領域の研究はめまぐるしく進展しており、GaAs/AlGaAs 超格子への電流注入による中心周波数  $4.4\text{THz}$  の THz レーザーの成功はその一例といえよう[27]。超高周波電子デバイスへの展開を念頭においた、THz 波とマンガン酸化物に代表される強相関電子材料との融合が、新しい物性開拓に必要なキーワードとして、今後重要になってくる事を期待して.....。

## 5. 謝 辞

本研究で使用いたしました SQUID 装置を快く使用させて頂いた産業科学研究所 川合 知二教授に感謝致します。また SQUID 測定におきまして御助力いただいた産業科学研究所・川合研究室 田中 秀和助手、神吉 輝夫氏に感謝致します。実験で必要不可欠な寒剤を提供していただくにあたりお世話になりました、低温センターの牧山 博美氏に感謝致します。

## 参考文献

- [1] A. Bonvalet and M. Joffre, in *Femtosecond Laser Pulses, Principles and Experiments*, edited by C. Rullière (Springer-Verlag, Heidelberg, 1998), pp285-305.
- [2] C. Sirtori, *Nature (London)* **417**, 132 (2002).
- [3] N. Kida and M. Tonouchi, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4115 (2001).
- [4] N. Kida, M. Hangyo, and M. Tonouchi, *Phys. Rev. B* **62**, R11 965 (2000); *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 818 (2001).
- [5] N. Kida and M. Tonouchi, in *Physics in Local Lattice Distortions*, edited by H. Oyanagi and A. Bianconi (American Institute of Physics, New York, 2001), pp366-370.
- [6] N. Kida and M. Tonouchi, *Phys. Rev. B* **66**, 024401, (2002).
- [7] 斗内 政吉 他, レーザー研究 **30**, No. 7 (2002) 印刷中.
- [8] *Colossal Magnetoresistive Oxides*, edited by Y. Tokura (Gordon and Breach Science, New York, 2000) ; Y. Tokura, *JSAP International No. 2*, 12 (2000) ; Y. Tokura and N. Nagaosa, *Science* **288**, 462 (2000).
- [9] Y. Tomioka *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 3626 (1995); *Phys. Rev. B* **53**, R1689 (1996).
- [10] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature (London)* **388**, 50 (1997).
- [11] Y. Moritomo, H. Kuwahara, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **55**, 7549 (1997).
- [12] V. Kiryukhin *et al.*, *Nature (London)* **386**, 813 (1997).
- [13] B. Raveau, A. Maignan, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **130**, 162 (1997) ; T. Kimura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3940 (1999).
- [14] M. Hervieu *et al.*, *Phys. Rev. B* **60**, R726 (1999).
- [15] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4257 (1997); M. Fiebig, K. Miyano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Science* **280**, 1925 (1998).
- [16] Y. Okimoto *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **315**, 257 (1998).
- [17] Z. Jirák *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **53**, 153 (1985).
- [18] H. Yoshizawa, H. Kawano, Y. Tomioka, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **52**, R13 145 (1995).
- [19] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [20] Y. Okimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, R9377 (1998); *Phys. Rev. B* **59**, 7401 (1999).

- [21] X-C. Zhang and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.* **71**, 326 (1992).
- [22] M. C. Nuss and J. Orenstein, in *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids*, edited by G. Grüner (Springer-Verlag, Berlin, 1998), pp7-50.
- [23] R. Huber *et al.*, *Nature (London)* **414**, 286 (2001).
- [24] H. Haug, *Nature (London)* **414**, 261 (2001).
- [25] S. Kimura *et al.*, *UVSOR Activity Rep.* **2000**, 128 (2001).
- [26] G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
- [27] R. Köhler *et al.*, *Nature (London)* **417**, 156 (2002).