

「電子・光子等の機能制御」
平成12年度採択研究代表者

花村 榮一

(千歳科学技術大学光科学部 教授)

「強相関電子系ペロブスカイト遷移金属酸化物による光エレクトロニクス」

1. 研究実施の概要

研究のねらいは、ペロブスカイト遷移金属酸化物の特徴を活かしたPassiveとActiveな非線形光学応答を解明し、光エレクトロニクスへの応用を探索することである。ペロブスカイトおよび関連構造（スピネル）の遷移金属酸化物の特徴は、遷移金属イオンの(3d)軌道と、それを取り囲む酸素イオンの O^{2-} の(2p)軌道は重なり積分が大きく、その電荷移動励起は赤外から可視域に大きな振動子強度を持つことである。同時に、この事は化学量論的（ストイキオメトリック）な組成では高いネール温度を持つ反強磁性絶縁体となるものが多い。

第一の結果は、2つのビームの周波数差が格子振動数に共鳴する時には、十数段に及ぶ多段のCoherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS)の信号を量子常誘電体 $KTaO_3$ や $SrTiO_3$ などで観測し、その機構を微視的に理解した。これはPassiveな非線形光学の一例である。Activeな非線形光学応答では、2つの成果が挙げられた。すなわち、まずMnおよびTiを添加したスピネル $MgAl_2O_4$ 結晶をプリズムと広帯域反射鏡より成る共振器中に入れ、YAGレーザーの4倍高調波で励起するとき、赤、緑、青の3原色のレーザー発振に成功した。これが第二の成果である。第三の成果は、究極の目標として「超伝導体pn接合に電場印加の下で超放射を観測する」事に対して2つの進歩が観測された事である。まず、十分に薄い半導体 $InGaAs$ pn接合に電子と正孔のクーペー対を注入する試みを進めた。また、 $YBCO$ の高温超伝導体と $SrTiO_3$ 結晶とNbの超伝導体の構造を作製し、究極の目標に向けて歩を進める。

超伝導臨界温度以下を得るクライオスタットとその発光特性を観測する装置が整い、上記超伝導pn接合で、整流特性と一部発光スペクトルの測定まで進み、臨界温度上下での発光特性の観測を試みるところまで進んでいる。

2. 研究実施内容

花村グループで主に行われてきた仕事から紹介する。

- (1) 第一に、遷移金属酸化物のPassiveな非線形光学応答の研究では、(a) 量子常誘電体 $KTaO_3$ と $SrTiO_3$ 結晶の多段CARSの実験が挙げられる。対称性の高いBrillouin Zone

Edgeの2つの対のフォノンを2つのパンプ光(ω_1, \mathbf{k}_1)と(ω_2, \mathbf{k}_2)の誘導ラマン散乱で共鳴励起するときには、十数次のCARSとStimulated Raman散乱の信号が観測された。ここで面白い実験事実はラマン禁制のBrillouin Zone Edgeの単一のフォノンの間隔の信号が多段にわたって観測される事であった。その現われる条件を絞り込み、これらの特性からこのフォノンモードのgratingが形成されて、低次の信号光がこのgratingによって散乱される結果として一段高次の光信号に変換されると理解できた。この夏のアメリカ光学会主催のTopical Meeting on Ultrafast Optical Phenomenaで発表する。

(b) 次に、弱強磁性 α - Fe_2O_3 結晶では、やはりBrillouin Zone Edgeの2対のマグノンと3つのマグノンが中赤外吸収とラマン散乱で観測され、その偏向・温度特性とその相対強度を説明できる微視的モデルを提出でき、Phys. Rev. Bに投稿中である。三方晶ではあるが、ペロブスカイト構造に近く、酸素(2p)軌道と Fe^{3+} イオンの(3d)軌道との重なり積分が大きく、1000 Kもの高いネール温度を持つ。この大きな電荷移動励起は大きな振動子強度を持つばかりか、マグノン励起を常に伴い、2つのマグノン励起が電子双極子で可能となる。この2マグノンは、反強磁性の逆方向の磁化を持つ副格子でのスピン反転で生じている。更にその一方で、スピン-軌道相互作用が働くとその非対角成分でもう一つのスピンの反転して、3マグノン励起が可能となる。この2と3マグノン励起の光吸収係数と、偏向特性も説明できた。

(c) YFeO_3 結晶に、(a)と同様に2本のレーザー光(ω_1, \mathbf{k}_1)と(ω_2, \mathbf{k}_2)を $\omega_1 - \omega_2$ がラマン活性のフォノン ω_p に共鳴する様に、照射すると $\omega_1 + n\omega_p$ と $3\omega_1 + m\omega_p$ のCARS信号が十数本観測された。逆に、 $\omega_1 - \omega_2 = l\omega_p$ ($l = 2, 3$)の時には、 $\omega_1 + n\omega_p$ が十数本観測される。この微視的理解を試みた。[Phys. Rev. BとOptics Expressに公表]。

- (2) Active Nonlinear Opticsとしては (a) まず新規レーザー媒質やレーザー結晶の探索が行われた。Journal of Luminescence に公表したMn-ドーパの MgAl_2O_4 スピネル結晶には、520 nmの緑色と650 nmの赤色の発光が観測され、その微視的機構が解明された。他方、Ti-ドーパ MgAl_2O_4 結晶からは490 nmの青色の強い発光が観測され、その励起と発光過程は光学特性と光励起ESRにより解明できた。Journal of Luminescenceに投稿中である。この3原色で、特製のプリズムと広帯域反射鏡で共振器を組み、レーザー発振に成功した。更にレーザー発振の改善を試みている発光過程の微視的理解には、京大田中耕一郎研究室の協力が不可欠であった。

(b) 超伝導・超放射の実験においては、高温超伝導体だけを用いたpn接合には問題があり、より堅実な方向に転向した。この研究は、京大寺嶋・高野研と浜松ホトニクス(株)の菅・田中両氏の協力の下で行なわれてきたが、更にNTT基礎研の高柳・赤塚両氏に参画してもらっている。InAsとNb、n-SrTiO₃とYBCOでは、良質な常伝導-超伝導接合が形成される事が分っているので、これを利用して、第一ではInGaAsのpn接合に、Nb超伝導体から、電子と正孔のクーパ対を電場印加の下で注入し、超

放射観測を試みている。良質な整流特性と1.6 μm での発光を観測できるところまで到達した。

一方、Nb-SrTiO₃-YBCOの超伝導—半導体—高温超伝導のpn接合の作製も緒についた。

山中グループでは、遷移金属酸化物の光学材料としての可能性を探るため、ペロブスカイト型に囚われず、広く探索を行った。その結果2つの重要な成果を得た。

(1) 蓄光性材料の発見

①ペロブスカイト型遷移金属酸化物の母材料の1つである酸化スカンジウム (Sc₂O₃) にテルビウム (Tb) を添加した単結晶が強い緑色発光を示し、この発光は2時間以上もつづく長残光性を示すこと、即ち蓄光性を見出した。さらにユーロピウム (Eu) 添加の結晶からのオレンジ色発光も同様の蓄光性を示すことも見出した。今後は他の希土類や遷移金属酸化物の添加を試み、より発光色の異なる蓄光材料を探索する。また安藤と協力して、この蓄光性の電流・電圧励起を試みる。また浜中Gと協力して薄膜化を行う。

②酸化ハフニウム (HfO₂) においても極めて強い発光性と蓄光性を見出した。Sc₂O₃とは異なりその発光はスペクトル幅の広い白色であり、実用上有望な材料である。今後はHfO₂の良質単結晶化を試みるとともに、ペロブスカイト型酸化ハフニウムの単結晶を作製し、より高効率の蓄光材料を探索する。

(2) セラミックス発光材料の探索

希土類添加のAl₂O₃が多結晶・セラミックス状態で極めて強い発光性を示す事実より、セラミックス発光体の探索を開始した。

①Cr₂O₃-Ga₂O₃セラミックス

酸化ガリウム (Ga₂O₃) 単結晶にCrを添加することは容易であるが、発光性はほとんど示さない。しかしCr₂O₃-Ga₂O₃セラミックスでは強い赤色発光を示すことを見出した。この事実は、単結晶作製に比べ安価に発光材料を作製できる可能性を示しており、現在Cr₂O₃とGa₂O₃の最適濃度比を決定すべく実験を行っている。またGa₂O₃はペロブスカイト型やスピネル型をとるので、これらの系の探索も進める予定である。

②Ce-Y₂O₃セラミックス

Ce³⁺は青色発光を示す希土類として有名であるが、酸化イットリウムに添加した単結晶は発光性を示さないことで有名である。山中Gでは還元雰囲気下で作製したCeO₂-Y₂O₃セラミックスが青色発光を示すことを見出した。この事実は単結晶状態では発光性を賦活不能な組合せであっても、セラミックス状態では発光性が発現する場合があることを示している。現在は色々な遷移金属酸化物のセラミックスを対象に探索を行っている。

川辺グループでは、遷移金属酸化物における電子的・磁氣的構造を解明するため、磁気に関与した特異な非線形光学応答の測定をYCrO₃とGaFeO₃を用いて行った。YCrO₃について

はその偏光対称性から考察される非線形光学テンソルの属性によって、磁気双極子モードが関与していることを明らかにした。GaFeO₃は焦電性と弱強磁性を併せもつ特異な材料であり、その電気分極に基づく非線形光学応答スペクトルを測定した。これについては結晶の対称性と矛盾のない結果が得られているが、現在低温域での磁性の関与する成分の検討を行っている。

発光材料においては、山中グループで検討されたアルミナ希土類複合体をさらに発展させるべく、ゾルゲル法を用いた検討を行った。シリカおよびアルミナをベースとする発光性ガラス、およびセラミックスの作製と光学特性の評価をおこない、Ce, Tb, Euを発光中心とする材料の作製に成功した。特にCeを用いた場合は真空中で焼結を行うことによりd-f遷移に起源する振動子強度の大きい青色発光を得ることができた。

一方、結晶材料については白色蛍光材料として有用なCe:YAGの改良を試みた。この材料にさらにEuを添加することにより蛍光量子収率の向上が見られた。

浜中グループでは、

- (1) 超放射発生デバイス実現の為に進めてきた銅酸化物超伝導体p-i-n接合の代わりに、半導体p-n接合の近接効果を用いる方法に着手した。具体的には、InGaAs薄膜のp-n接合を金属超伝導体Nbで挟み込みNbの超伝導状態を半導体p-n接合に導くことでクーパ対の対消滅による超放射発生を実現するものである。InP基板に形成したInGaAs p-n接合 (p, n各層5000 Å) に対して、InPを選択的にエッチングして、InGaAs薄膜に直接金属電極を成膜する素子構造を作製するための基本的なプロセス条件を確立した。既に、Au電極を用いたInGaAs p-n接合デバイス (p, n各層5000 Å) で整流特性及び注入電流100mAでピーク波長1.6μm、半値全幅48nmの発光を確認している。また、InGaAs p-n接合 (p, n各層5000 Å) の両面にNbをスパッタ法で成膜したデバイスにおいて整流特性も確認している。今後は、p, n各層が500 Å程度の薄膜InGaAsのp-n接合をNbで挟み込んだデバイスの作製技術を確立することにより、超放射を検証できるものと期待している。(浜松ホトニクス・田中、京大化研・寺嶋)
- (2) p型超伝導体-酸化物-n型超伝導体構造 (Nb) による超放射発生デバイス作製の基礎検討を行った。Si基板上に作製した200~1000 ÅのAl₂O₃薄膜と蒸着Nb膜によるコンデンサ構造で、スパッタリング条件と絶縁耐圧の関連について調べた。その結果、バラツキは大きいですが、1×10⁶ v/cm程度の耐圧を持つことが確認されたので、今後、YBCuO等 p型超伝導薄膜上での絶縁耐圧を確認して、超放射発生デバイスの可能性を検討する。
- (3) 昨年は、Al₂O₃とCeO₂の二つのターゲットを用いて作製したAl₂O₃:Ce蛍光体薄膜を報告した。数%のCe濃度が最適だった結果から、Al₂O₃:Ce (1%, 3%) のシングルターゲットを用い作製条件による発光特性を調べ、昨年と同様に青色発光のAl₂O₃:Ce薄膜を得た。この薄膜を用いて種々の受EL素子構造を試作したが、動作

確認できなかった。

3. 研究実施体制

花村グループ

- ① 研究分担グループ長：花村榮一（千歳科学技術大学、教授）
- ② 発光機構の解明（非線形光学応答の展開と光励起ESR）

山中グループ

- ① 研究分担グループ長：山中明生（千歳科学技術大学、助教授）
- ② 結晶成長（新型レーザー物質の探索とその単結晶化・制御）

浜中グループ

- ① 研究分担グループ長：浜中宏一（千歳科学技術大学、教授）
- ② 機能性構造（スパッタリング法とレーザーアブレーション法を用いて、機能性構造を創る）

川辺グループ

- ① 研究分担グループ長：川辺豊（千歳科学技術大学、助教授）
- ② 光学測定（光吸収・発光スペクトルの測定、光励起動特性とゲインの測定）

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- I. Katayama, M. Shirai and K. Tanaka, “High-frequency nonlinear microwave response in quantum paraelectric potassium tantalite,” J. Luminescence, 102-103C, 54-59 (2003)
- E. Hanamura, K. Hagita and Yukito Tanabe, “Clamping of ferroelectric and antiferromagnetic order parameters of YMnO_3 ,” Journal of Physics: Condens. Matter 15, L103-L109 (2003)
- E. Hanamura and Y. Tanabe, “Clamped Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall” (invited), Recent Res. Devel. Physics 4, 191-204 (2003)
- E. Hanamura and Y. Tanabe, “Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall,” J. Phys. Soc. Japan, 72, 2959-2966 (2003)
- Ayana Tomita, Tokushi Sato, Kensuke Tanaka, Yutaka Kawabe, Masanobu Shirai Kouihirou Tanaka and Eiichi Hanamura, “Luminescence channels of manganese-doped spinel,” Journal of Luminescence 106, 19-24 (2004)
- Eiichi Hanamura, Yutaka Kawabe, Hideaki Takashima, Tokushi Sato and Ayana Tomita, “Optical Properties of Transition-Metal Doped Spinel,” Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials 12, 467-473 (2003)
- Jun-ichi Takahashi, Eiichi Matsubara, Takahisa Arima, and Eiichi Hanamura, “Coherent multistep anti-Stokes and stimulated Raman scattering associated

with third harmonics in YFeO_3 crystals,” Phys. Rev. B68, 155102-1-5 (2003)

- Jun-ichi Takahashi, Yutaka Kawabe and Eiichi Hanamura, “Generation of a broadband spectral comb with multiwave mixing by exchange of an impulsively stimulated phonon,” Optical Express 12, 1185-1191 (2004)

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：1件（CREST研究期間累積件数：6件）