

「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 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

ペロブスカイト遷移金属酸化物結晶では、酸素の(2p)軌道から遷移金属イオンの(3d)軌道へ電荷移動励起が可視域に大きな振動子強度を持つ。他方、非閉殻(3d)電子系はその強相関性を伴って、超伝導、強磁性、反強磁性に加えて強誘電性を示す場合が多い。これらを制御して、activeな発光デバイスの開発に向けた研究と、これら物質系が示すpassiveな非線形光学現象を解明することを目的とする。

本研究の究極のねらいは、超伝導p-n接合からコヒーレントな電子と正孔のクーパー対の対消滅によりコヒーレントな光源をうることである。この超放射過程の実証を得るために金属超伝導体で半導体p-n接合を挟み込み、金属超伝導体で発生したクーパー対を近接効果によって注入し超放射を発生させる研究を進めている。In_{0.53}Ga_{0.47}As (InGaAs)のp-n接合に金属超伝導体Nbより電子と正孔のクーパー対を注入し、整流特性が確認され、さらに発光(自然放出)も観測することができた。このデバイスを実際に極低温で評価した結果、Nbの超伝導温度は8.6Kを確認し、発光特性では1.4K以下で発光量の増加を観察した。今後の予定としては1.4K以下での発光量増加が超放射であるかを明らかにするために発光量と注入電流の関係を詳細に調べるとともに素子構造の最適化を進め超放射発生の実証に努める。この研究は、浜松ホトニクスとNTT物性基礎研究所の共同研究として進められている。

上記以外のActiveな発光デバイスを目ざした研究としては、まずTiおよびMnドープスピネルで赤色と青色のレーザー発振が測定された。しかし、結晶内の歪みにより短時間で劣化することも観測された。またMn:MgGa₂O₄結晶の作製に成功し、バンド間励起で緑色発光が観測され、これでバンド間励起下で三原色の発光を揃えることに成功した。今後は、より良質な、歪みのない結晶を用いて、安定なレーザー発振を持続させることを試みる。

Passiveな線形および非線形光学現象としては、2マグノンと3マグノンの光による直接励起をJST研究補助員・東修平が発見した。反強磁性ヘマタイトにおいて、2マグノンと3マグノンの直接光励起を観測し、ラマン散乱スペクトルともども、強い偏向依存性を測定した。これらの特性を、群論的および微視的機構の解析によって、理解することに成功した。これらの研究は、更に反強磁性Cr₂O₃の研究に発展している。

2. 研究実施内容

(1) 発光機構の解明、(2) 結晶成長（新型発光材料の探索と制御）、(3) 機能性構造、(4) 光学測定の研究グループは相互に協力しつつ、次の様な役割分担で研究を進めてきた。(1) 山中明生グループを中心に、結晶系を作製して、それを光学測定に使える様に加工する。(2) 川辺豊グループがその光吸収スペクトル、発光スペクトル、励起スペクトル、時間分解発光スペクトルと同時に非線形光学応答を測定する。(3) 花村榮一グループは川辺グループとは相補的なラマン非線形光学応答や中赤外分光スペクトルを測定しつつ、その発光メカニズムの解析を行った。(4) 浜中宏一グループは、上記の結晶系を材料に、機能性デバイスをスパリング法を用いて作製し、その発光特性を測定した。更に、京大化研のグループは、高温超伝導体とn型チタン酸ストロンチウムの系で、また浜松ホトニクスとNTTのグループはGaInAs p-n接合と超伝導Nbの系からの超伝導・超放射の実証に向け努力している。

研究実施の概要でのべた以外の研究実施内容を列挙する。Passiveな非線形現象として次の2つについてのべる。

- (1) JST技術員・松原英一は量子常誘電体KTaO₃結晶に2本のフェムト秒パルス照射して、ブリランゾーン端の2フォノン共鳴励起する時、結晶の対称性の低下を伴ってブリランゾーン端の1フォノンによる多段のコヒーレント・アンチストークスを観測した。これを、ブリランゾーン端のフォノンがコヒーレントに励起されて定在波が形成され、それがΓ点に折り重ねられてラマン活性化されるとして解析した。これにより東京大学工学博士号を授与された。
- (2) 川辺グループの江口薫は、焦電性フェリ磁性を示すGaFeO₃結晶およびYFeO₃とYCrO₃結晶からの、磁気的および電気的倍高調波発生スペクトルの偏向依存性と温度依存性を観測し、その解析を行った。また同時に、非線形光学定数の複素成分を分離するため水晶を参照試料とする干渉測定法を考案した。ピーク近傍におけるSHGに適応したところ現象論的な理論と極めてよく一致する結果が得られた。GaFeO₃についてはフラックス法で作製された試料の各面について詳細な測定を行った結果、軸性のc-テンソルに起因するSHGが初めて観測された。この手法では、強誘電性ドメインや磁気ドメインを観測できる可能性があり、我々が発見したYMnO₃における強誘電性ドメイン壁と反強磁性ドメイン壁のクランピングを他の物質系で探究する可能性を与える。更に、これは磁気メモリーを電場でスイッチする可能性をも示すものである。

(3) 新しい蓄光性材料の発見

遷移金属酸化物である酸化スカンジウム (Sc₂O₃) 単結晶が、紫外光励起のもと強い発光を示し、励起を止めても発光が続く蓄光性を持つことを見出した。さらにテルビウム (Tb) を添加した単結晶では強い黄緑色発光が2時間以上も続き、ユーロピウム (Eu) 添加の結晶では発光がオレンジ色となり、蓄光性も示すことを見出した。酸化スカンジウムの融点は2,000℃以上で、結晶構造は立方晶であることから、高温特性のよい光学的に等方的な蓄光材料として特許出願を準備している。

(4) Cr₂O₃-Ga₂O₃セラミックス発光材料の開発

酸化ガリウム (Ga₂O₃) にCrを添加した物質では、結晶状態よりもセラミックスの方が強い赤色発光を示すことを見出し、単結晶に比べ安価に発光材料を提供できる可能性が示された。Cr₂O₃とGa₂O₃の最適濃度比を決定すべく詳細な実験を行い、最適なCr濃度と焼成条件を決定した。この成果についても特許出願を予定している。

(5) Ceを添加したSrO発光材料の研究

カルシウムやストロンチウムのイオン半径は希土類イオンに近いので、SrAl₂O₄などの複合酸化物は発光材料の母材料としてよく研究されている。そこで最も簡単なストロンチウム酸化物であるSrOに、Ceを添加した試料を作成し、極めて強い青色発光性を見出した。現在、他の希土類元素や遷移金属の添加したSrOについて研究を実施している。

以上の3件は山中グループによる。

(6) 超伝導発光デバイス

n型超伝導体-絶縁体-p型超伝導体の構造を、SrTiO₃基板上にYBaCuO(1500 Å)-Al₂O₃(500 Å)-Nb(1000 Å)を試作した。スパッタリングで形成したYBaCuOの表面粗度が大きくて接合評価する接合に至らなかった。YBaCuO、Al₂O₃はスパッタリングで、Nbは蒸着で形成した。YBaCuOの超伝導転移温度は50Kであった。

(7) TiおよびMnを添加したMgAl₂O₄薄膜の形成

MgAl₂O₄-Ti (0.5wt%) およびMgAl₂O₄-Mn(0.5wt%)のターゲットを用いてRFマグネトロンスパッタリング法によって薄膜の作製を試した。RFマグネトロンスパッタ条件としてスパッタ圧力 (0.5Pa, 1Pa)、スパッタガス (Ar, Ar+O₂, O₂)、基板温度 (200~800 °C)を変えてMgOとMgAl₂O₄基板にTi、Mnを添加したMgAl₂O₄薄膜を形成した。MgAl₂O₄-Ti薄膜では、バルク結晶に比較して弱い発光であった青色のPLを観測した。MgAl₂O₄-Mn薄膜については発光が観測されなかった。

以上2件は浜中グループによる。

(8) Laを0.1モル%ドーピングしたチタン酸ストロンチウム (STO) 基板の上に、転移温度T_cがほぼ90KのYBa₂Cu₃O_{6+x}(YBCO)を500 Å蒸着することにより、YBCO (p型超伝導体) /La-STO (n型常伝導体) 接合を形成した。この接合に電流注入をしたところ100 K以下の低温で、YBCOのCTギャップに対応する1.7eVをピークとする発光を得た。今回観測された発光はn層が常伝導であり超放射ではないが、酸化物pn接合による発光としては新規なものであり、酸化物における超放射に向けた重要な成果である。この研究は、主に京大化研のグループで行われている。

(9) Mn:MgGa₂O₄結晶では、Mn:MgAl₂O₄と異なりバンド間遷移で緑色発光を示す。その違いはMnがB-site (Gaとの置換) に入るか、A-site (Mgとの置換) に入るかによることを京大理学部グループの電子スピン共鳴スペクトルの研究で解明され、光物性の研究とともに完結した。

(10) Ti:YAlO₃などのペロブスカイト結晶からのエレクトロルミネッセンスを産総研のグ

ループが発見し、そのデバイス化に向けた努力が払われている。

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、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、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

- A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka and E. Hanamura, “Luminescence channels of manganese-doped spinel,” Journal of Luminescence 106, 19-24 (2004)
- J. Takahashi, Y. Kawabe and E. Hanamura, “Generation of a broadband spectral comb with multiwave mixing by exchange of an impulsively stimulated phonon,” Optical Express 12, 1185-1191 (2004)
- K. Eguchi, Y. Tanabe, T. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, “Second-harmonic generation from pyroelectric and ferromagnetic GaFeO₃”, J. Opt. Soc. Am. B 22 (1), 128-137 (2005)
- S. Azuma, M. Sato, Y. Fujimaki, S. Uchida, Y. Tanabe and E. Hanamura, “Optical Response due to Many Magnons in α -Fe₂O₃”, Phys. Rev. B 71, 014429 (2005)
- Y. Tanabe and E. Hanamura, “Two and Three Magnon Excitation in α -Fe₂O₃”, J. Phys. Soc. Jpn 74(2), 670-678 (2005)
- K. Eguchi, Y. Kawabe, E. Hanamura “Second Harmonic Generation of Yttrium Orthochromite with Magnetic Origin”, J. Phys. Soc. Jpn 74(3), 1075-1076 (2005)

(2) 特許出願

H16年度出願件数：1件（CREST研究期間累積：10件）