「光と制御」研究領域 領域活動・評価報告書

- 平成 16 年度終了研究課題 -

研究総括 花村 榮一

1.研究領域の概要

この研究領域は、受光と発光、光の伝達制御、スイッチング等に用いられる光デバイス等の実現に向けて、光と物質の相互作用や光機能性材料創製に関する研究を対象とするものです。

具体的には、非線形光学材料、発光および光記録材料を初めとした光機能性材料実現のため、 半導体、酸化物結晶、分子複合体を用い、薄膜、超微粒子とナノクラスター、フォトニクス結晶、そ れらのハイブリッド化と微細加工など、さまざまな形態制御を受けた新規物質創製に関する研究 等が含まれます。

2. 研究課題·研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「光と制御」領域に設けた選考委員8名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっての評価基準は、以下の通りであり、年齢や肩書きにとらわれず、さきがけ 研究らしい独創性に富んだ研究提案を重視して選考した。 研究課題が独創的、革新的であり、今後の科学技術に大きなインパクト(科学・学問上の 新規性、新技術の創製、知的資産の形成など)を与える可能性を有すること。 研究者自身の研究構想であり、実現に必要な手掛かりが得られている事、適切な実施 規模である事、実行力が期待できる事などから成果が期待できること。
- 4. 選考の経緯

一応募課題につき研究総括と領域アドバイザーから2名が書類審査し、書類選考会議において 面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補者を選定し た。

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	71 名	18 名	8名

5. 研究実施期間

平成 13 年 12 月 ~ 平成 17 年 3 月

- 6. 領域の活動状況
 - ・ 領域会議:7回
 - 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:研究スタートに当たっては、研究総括と 技術参事で全研究者を訪問、上司にも協力をお願いした。その後、研究総括の訪問と、年 1回以上の技術参事、事務参事の訪問とで、研究進捗状況の把握と支援に努めた。
 - ・ 領域会議(7回)と研究報告会(1回)では、研究総括・アドバイザーの指導、助言や研究者

相互の研鑽を活発に行なった。

7.評価の手続き

研究総括が、研究者からの報告をもとに、必要に応じて領域アドバイザーの協力を得て行なった。

(評価の流れ)

平成 16 年 11 月 田中研究者研究期間終了(SOR ST に移行)

平成 17 年 1 月 研究報告会開催

平成 17 年 3月 研究報告書及び研究課題別評価提出

平成 17 年 3 月 研究期間終了

平成 17 年 4 月 研究総括による評価

8.評価項目

- (1) 研究開始時点の研究構想を基準として研究の達成度
- (2) 外部発表(学術論文、口頭発表等)、特許など研究成果の発信状況
- (3) 学術賞、学会招待講演等外部からの評価状況
- (4) 得られた研究成果の科学技術への貢献

9.研究結果

光科学・技術は極めて横断的・融合的学問であることを反映して、8人の第一期研究者の研究 環境や専門分野は多様であった。しかし、この研究者同士はもちろんのこと、第二期、第三期の 研究者たちを含めて、毎年開かれた年二回の合宿研究会やその他の交流の機会を通じて、きわ めて強い連帯意識が生じた。物理と電子工学を専門とする者と化学、材料、バイオを専門とする 者達が、"光"を共通の言語として夜を徹して行われた研究会で、専門家間ばかりでなく、異なる 専門の者の間でも盛んに議論が行われ、いくつかの共同研究が育くまれて、研究総括は胸をなで おろすと同時にうれしく思いました。更に、第一期と第二期生達は研究が進むとともに、ほとんど 全ての研究者が受賞、昇格か栄転され、領域事務所は喜びと誇りを感じました。

3年に亘って実施した研究結果を点描する。

東正樹は(現京大化研助教授)は、強磁性、強誘電性、超伝導の相が微妙にせめぎ合う新奇な 遷移金属酸化物結晶を、高圧合成法を用いて作製することに成功した。中でも注目すべきは、理 詰めの設計にもとづいての強磁性強誘電体 Bi₂NiMnO₆の発見である。光学測定に着手し、その成 果が楽しみである。採用時の助手から助教授に昇格するとともに、第一回文部科学大臣表彰、若 手科学賞を受賞した。

近江谷克裕(産総研グループリーダー)は、発光性渦鞭毛藻の発光・受容・光スイッチングシス テムを研究し、光スイッチに関与するコンポーネントの分離と特定に寄与した。第一期生では唯一 のバイオ関連の研究者であったが、バイオの面白さと重要性を仲間とアドバイザーに周知させ、 第二期生と第三期生にバイオ関係の研究者の増加に大いに寄与した。

孫洪波(現阪大工助手)は、2光子誘起高分子化によるサブミクロンの大きさの3次元構造を自 由自在に加工できる技術を開発していたが、多様なパラメーターの最適化に励み、50nmの加工 分離機能を達成した。採用時は、JST研究者であったが、現在は阪大工学部助手となり、更には 故郷中国での主任教授に着任の予定と聞いている。

竹内繁樹(北大電子研助教授)の最大の成果は、パルス内に光子を一つだけ含む「単一光子状態」を従来は 10%以下であった確率を 40%もの高い確率で発生することに成功したことである。 同時に、竹内氏は研究会では、活発な質疑応答で盛り上げてくれた。また第一回文部科学大臣 表彰、若手科学賞を受賞している。

田中雅明(現東大工学部教授)は、現代の光エレクトロニクスの主材料である - 族化合物 半導体デバイスに馴染む磁性体を多様に開発した。それらを用いてファラデー効果や光カー効果 などの光非相反性デバイスの作製を目指している。この研究は、発展研究に選ばれ、光非相反 性デバイスの開発が待たれる。田中氏は、2003年度IBM科学賞を受賞するとともに教授に昇格し ている。

鳥本司(現名大工学部教授)は、コアの半導体ナノ粒子をシリカ薄膜で被膜したコア・シェル構造 粒子系を光化学反応を用いて精密に制御することに成功した。新規光触媒および光機能性材料 としての応用を試みている。現在は重金属 Cd を用いているが、それを環境問題から安全な金属 で同様な機能を持つコア・シェル構造が待たれる。鳥本氏は北大触媒研助教授から、名大教授に 栄転された。

溝川貴司(東大新領域助教授)は、レーザー光励起装置を光電子分光装置に組み込み、光励 起に伴う電子状態の変化を時間の関数として測定することに成功した。これによる多様な遷移金 属酸化物の強相関電子系のダイナミックスを解明した。この開発により、100µm角程度の微小領 域での電子状態の変化の測定を可能にしている。

守友浩(名大工学部助教授)は、高輝度光科学研究センターにおいて放射光X線粉末回折法を 用いて、光誘起構造相転移を観測することに成功した。例えば鉄イオンの低スピン状態と高スピ ン状態間を光誘起で構造相転移することを観測している。

10.評価者

研究総括 花村 榮一 千歳科学技術大学 光科学部 教授 (東京大学 名誉教授)

領域アドバイザー氏名(五十音順)

阿部	修治	独立行政法人 産業技術総合研究所
		ナノテクノロジー研究部門 副研究部門長
石田	晶	住友電気工業㈱(フェロー・研究開発本部支配人
		兼 日本大学法科大学院 客員教授
井元	信之	大阪大学 大学院基礎工学研究科 教授
内田	慎一	東京大学 大学院理学系研究科 教授
北川	禎三*	大学共同利用機関法人 自然科学研究機構
		岡崎統合バイオサイエンスセンタ-教授・センタ-長
腰原	伸也	東京工業大学 大学院理工学研究科 教授
小林	功郎	東京工業大学 精密工学研究所 教授
野田	進	京都大学 大学院工学研究科 教授
覧具	博義	東京農工大学 工学部 教授

*平成 14 年 12 月より参画

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論 文	13	166	179
口頭	220	214	434
その他	41	4	45
合計	274	384	658

(2)特許出願件数

国内	国際	計	
17	3	20	

(3)受賞等

・東 正樹
 第 26 回粉体粉末冶金協会研究進歩賞(H14.05)
 平成 17 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞(H17.04)
 ・孫 洪波

平成 13 年度光科学技術研究振興財団研究賞(H14.03)

·竹内 繁樹

平成 17 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞(H17.04)

· 田中 雅明

平成 13 年度丸文研究奨励賞(H14.03)

平成 15 年度日本 BM科学者賞 (エレクトロニクス分野) (H15.11)

(4)招待講演

国際 57件 国内 38件 平成 17 年 3 月末現在

別紙

「光と制御」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名	研究課題名	現職	研究費
(参加形態)	(研究実施場所)	(応募時所属)	(百万円)
東 正樹	強相関遷移金属酸化物における	京都大学化学研究所	
	光機能の探索	助教授	82
(兼任)	(京都大学化学研究所)	(同上 助手)	
近江谷 克裕	光制御可能な細胞発光素子の創製	産業技術総合研究所セルダイナミ	
		クス研究グループ	
(兼任)		グループリーダー	05
	(産業技術総合研究所関西センター)	(産業技術総合研究所人間系·細	60
		胞機能操作研究グループグループ	
		リーダー)	
孫 洪波	2光子誘起高分子化に伴う	大阪大学大学院工学研究科	
	フォトニック結晶の作製とその応用	助手	00
(兼任)	(大阪大学大学院工学研究科)	(日本学術振興会	90
		リサーチアソシエイト)	
竹内 繁樹	光子数状態の生成と制御	北海道大学電子科学研究所	
	- 光子数マニピュレーションの実現 -	助教授	94
(兼任)	(北海道大学電子科学研究所)	(同上)	
田中 雅明	半導体をベースとした磁気光学結晶の	東京大学大学院工学系研究科	
	開発とデバイス応用	教授	79
(兼任)	(東京大学大学院工学系研究科)	(同上 助教授)	
自木 司	光化学的に構造制御したナノ複合機	北海道大学触媒化学研究センター	
	能材料の創製	助教授	88
((北海道大学触媒化学研究センター)	(同上)	00
溝川 貴司	強相関物質表面での光励起状態の光	東京大学大学院新領域創成科学	
	電子分光	研究科 助教授	77
(兼任)	(東京大学大学院新領域創成科学研	(同上)	
	究科)		
守友 浩	放射光X線粉末構造解析による	名古屋大学大学院工学研究科	
	光誘起相転移の研究	助教授	92
(兼任)	(名古屋大学大学院工学研究科)	(名古屋大学理工科学総合研究セ	52
		ンター 助教授)	

研究課題別評価

1 研究課題名:強相関遷移金属酸化物における光機能の探索

2 研究者氏名:東 正樹

ポスドク研究員:新高誠司 (研究期間 平成 14 年 4 月~16 年 2 月) ポスドク研究員:市川能也 (研究期間 平成 14 年 4 月~14 年 6 月) ポスドク研究員:BELIK Alexei (研究期間 平成 16 年 2 月~16 年 6 月)

3 研究の狙い:

遷移金属酸化物は、磁性・電気伝導・超伝導など様々な物性を示す、機能性材料の宝庫である。 また、磁気抵抗効果のように、二つの特性の相関によって現れる機能は、特に注目を集めている。 本研究では、この遷移金属酸化物において、高圧合成法、マイクロエマルジョン法による微粒子 合成といった化学的手法を駆使して、磁性と光機能を併せ持つ材料を開発することを目標とした。 具体的には、磁性と強誘電性・2次の非線形光学効果が共存する、ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペ ロブスカイト、それを発展させた強磁性強誘電体 Bi₂NiMnO₆、透明一次元反強磁性体(VO)₂P₂O₇の 非線形光学効果、そして磁気光学効果を持つ、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の研 究を行った。

4 研究成果:

(1) 磁性強誘電体 ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトの研究

Bi³⁺·Pb²⁺の持つ6s²孤立電子対のために反転対称性が破れ、強誘電性・2次の非線形光学効果 と、3d 遷移金属の持つ磁性が共存すると期待される。しかしながら、BiFeO₃以外の合成には数 GPa の高圧が必要なために研究が進んでおらず、また、光学測定に必要な単結晶も得られてい なかった。これらについて良質の試料を合成、放射光X線と中性子粉末回折による構造解析と物 性評価を行った。

(1 - 1) BiCrO₃, BiMnO₃

BiCrO₃が、BiMnO₃と同じ単斜晶(空間群 *C*2)の結晶構造を持つ、反強磁性強誘電体(反強磁性 転移温度:116K、強誘電転移温度:440K)であることを見いだした。BiMnO₃においては、Mn³⁺が $t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{1}$ の電子配置を持ち、 e_{g} 軌道の秩序配列のために強磁性が生じているのに対し、BiCrO₃では、 Cr³⁺が e_{g} 電子を持たず、そのような軌道秩序が生じないために反強磁性体である、として理解でき る。また、放射光X線を用いた、圧力下での化学反応その場観察に基づき、BiMnO₃の 100 µ m 角 程度の単結晶試料を得ることに成功した。

(1 - 2) BiCoO₃, PbVO₃

これらの化合物が、正方晶の PbTiO₃型構造を持つ事を見出した。BiCoO₃は半導体的な電気伝 導を示すが、PbVO₃は良い絶縁体で、結晶構造からは 100 µ C/cm² という、PbTiO₃を凌駕する飽 和分極が期待される。

(1 - 3) BiNiO₃

BiNiO₃ は三斜晶に歪んだ結晶構造を持つ反強磁性絶縁体で、空間群が P-1 であることから常 誘電体であった。ここではビスマスが Bi³⁺と Bi⁵⁺に不均化しており、そのため Ni が3価ではなく、2 価になっていることを見いだした。ペロブスカイトの B サイトを占める Fe⁴⁺や Ni³⁺の金属絶縁体転移 を伴う電荷不均化や、BaBiO₃ におけるビスマスの3価と5価への不均化はよく知られているが、A サイトでの電荷不均化が見つかったのはこれが始めてである。また、圧力印可・昇温・Bi の La³⁺で の一部置換によって、この不均化が解け、絶縁体 金属転移が起こることもわかった。

(2) 強磁性強誘電体 Bi₂NiMnO₆の発見

 e_{g} 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを酸素を介して配置した場合、両者の間には強磁性的な相関が働くことに気づき、 $Bi_{2}NiMnO_{6}$ の合成を行った。その結果、設計通り、 $BiMnO_{3}$ ・ $BiCrO_{3}$ と同様の単斜晶の単位格子の中で、 $Ni^{2+}(t_{2g}{}^{3}e_{g}{}^{2})$ と $Mn^{4+}(t_{2g}{}^{3})$ が岩塩型に配列した、強磁性(転移温度 140K)強誘電体(転移温度 490K)を得ることができた。粉末焼結体の他、単結晶薄膜の育成にも成功している。

(3) 透明一次元反強磁性体(VO)₂P₂O₇高圧相の非線形光学効果

(VO)₂P₂O₇高圧相は緑色に着色した透明の一次元反強磁性である。バルク試料を用いて透過配置の実験ができる特長を生かし、Nd-YAG レーザーを用いた z-scan 法でこの物質の非線形光学効果を調べた。その結果、 =530nm において、1.7×10⁻⁹esu という AlGaAs 等の半導体と同等の非線形屈折率(2)と、6.5×10⁻¹²esu という、Sr₂CuO₃やCa₂CuO₃と比べて遜色ない lm (3)(- ;-,,)を持つことが分かった。また、この物質に関連して、PO₄基含む一次元反強磁性体の探索を行い、SrCuP₂O₇ · PbCuP₂O₇、SrFe₂(PO₄)₂、Sr₂Cu(PO₄)₂ · Ba₂Cu(PO₄)₂の磁性を明らかにした。

(4) ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の作製

通信波長に吸収を持たず、大きなファラデー効果を示すことから光アイソレータなどに利用され るビスマス置換イットリウム鉄ガーネットを微粒子化し、屈折率の近い透明媒質中に分散させるこ とで、安価に磁気光学デバイスを得ることを試みた。マイクロエマルジョン法によって 3nm 程度の 前駆体粒子を作り、それを700 で熱処理することで、Y_{3-x}Bi_xFe₅O₁₂として x=2までの試料を得るこ とができた。これは、エピタキシャル薄膜以外では最大のビスマス置換量である。しかしながら、前 駆体粒子を SiO₂ で被覆することで熱処理による凝集を防ぐ試みはうまくいかず、独立な微粒子を 得ることはできていない。

5 自己評価:

ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトについては、高圧を用いて合成可能な全ての化合物の 構造解析と基礎物性の評価を終え、結晶構造と磁性・誘電性の関連を明らかにすることが出来た。 BiNiO₃におけるビスマスの電荷不均化と、加圧・昇温・元素置換で不均化を抑制した際の絶縁体 ー金属転移の発見、BiCoO₃、PbVO₃において示唆された、100 μ C/cm²を超える誘電分極など、 予期しなかった成果も多い。また、一連の研究で得た知見をもとに、強磁性強誘電体を得るため の物質設計指針ービスマス・鉛ペロブスカイトにおいて、 e_3 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性 イオンを岩塩型に配列するーを確立し、Bi₂NiMnO₆が強磁性(転移温度 140K)強誘電体(転移温 度 490K)であることを確認した。しかしながら、本来の目的である、これら高圧安定相の単結晶試 料を得て、光学測定によって磁性・強誘電ドメインの観測を行う、というところまでは到達すること が出来なかった。これは、合成の際に用いる白金のカプセルとビスマスの反応を、最後まで抑え ることが出来なかったためである。しかしながら、Bi₂NiMnO₆については、ここへ来て単結晶薄膜が 得られるようになってきたので、今後この試料を用いたさらなる研究の展開を行いたい。また、 Bi₂NiMnO₆に続く新しい強磁性強誘電体(例えば Pb₂M⁺⁺M⁻⁵⁺O₆)についても、順次合成を行う予定 である。

残念ながら、それ以外のテーマである、一次元反強磁性体の非線形光学効果、磁性微粒子ベ ースの磁気光学材料については中途半端で、目立った成果を挙げることが出来なかった。特に後 者にはかなりの労力を投入したのだが、肝心の単分散微粒子の合成で躓いてしまった。

当然ながらポスドクの参加は非常に有効であった。しかしながら、研究室内に他の予算で雇用されたポスドクが多数存在していたため、ポスドク間の待遇格差(金銭面だけでなく、テーマ選択の自由についても)に気を遣うことも多かった。

6 研究総括の見解:

強磁性、反強磁性、絶縁性、金属、更には超伝導を示す相が微妙にせめぎ合っている遷移金 属酸化物は、機能性材料としても大変注目されている。東氏は新奇な遷移金属酸化物を高圧合 成法を武器として、次々に作製することに成功してきた。

このプロジェクトで特筆すべき成果の第一は、強磁性強誘電体 Bi₂NiMnO₆の発見である。これは 理詰めに設計し、強磁性(転移温度 140k)と強誘電性(転移温度 490k)を同時に示す稀有な結晶 の作製に成功したもので、その光学測定の結果が楽しみである。

第二の成果は、Bi*M*O₃(*M*=Cr、Mn、Co、Ni····)そしてPbVO₃の物質群である。これらは数GPa の高圧でのみ合成が可能となるのだが、東氏は良質の試料を合成して構造を決定、さらに BiMnO₃については単結晶の作製に成功した。これらの物質の強誘電性に加えて多様な磁気特性 の解明まで行った。第三には透明一次元反強磁性体(VO₂)P₂O₇結晶を作製し、同時に非線形光 学測定し、AlGaAs 半導体系と同程度の非線形係数を得ている。

極めて稀にしか存在しない強誘電体・強磁性体の発見は、電場(磁場)で磁気(電気)分極を反転するメモリーの夢を抱かせる物質系であり、この光学特性を始めとする物性の解明が待たれる。 東氏においては、更に新しい強磁性・強誘電体の開発と、その物性測定が継続できる体制が組まれることを期待したい。

7 主な論文等:

主な論文

- 1. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, H. Yoshida, M. Takano, Y. Kohsaka, H. Takagi and W. Utsumi, Single-Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, (2002) 11321-11324.
- 2. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata and K. Kato, High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of New Ni(II) Perovskite BiNiO₃, *J. Mater. Chem*, **12** (2002) 3733-3737.
- A.A. Belik, M. Azuma, and M. Takano, Short-range and Long-range Magnetic Ordering in SrCuP₂O₇ and PbCuP₂O₇, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 8572-8578.
- M. Azuma, T. Saito, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂ and Related Compounds at High Pressures of Several GPa, *Journal of Low Temperature Physics*, **131**, (2003) 671-679.
- T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, S. Kohara, M. Takahashi, M. Takano and T. Yoko, Anelastic Compression of Nanometer-Sized Silica Particles under High Pressure: A High-Energy X-Ray Diffraction Measurement, *Phys. Rev. B*, 67, (2003) 092202-1-092202-4.
- 6. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura, Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO₃, *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 180401(R)-1-4.
- 7. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Suppression of A Site Charge Disproportionation in Bi_{1-x}La_xNiO₃, *Physica B*, **329-333**, Part II (2003) 813-814.
- 8. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *Physica C* **392-396** (2003) 22-28.
- 9. M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada and M. Takano, Pressure-Induced Buckling of Spin Ladder in SrCu₂O₃, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8244-8246.
- T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi & J. C. Davis, Discovery of a 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂, *Nature*, **430** (2004) 1001-1004.

- A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano and B.I. Lazoryak, SrFe₂(PO₄)₂: Ab Initio Structure Determination with X-Ray Powder Diffraction Data and Unusual Magnetic Properties, Chem. Mater., **16** (2004) 4311-4318.
- 12. A.A. Belik, M. Azuma and M. Takano, Characterization of Quasi-One-Dimensional S=1/2 Heisenberg Antiferromagnets $Sr_2Cu(PO_4)_2$ and $Ba_2Cu(PO_4)_2$ with Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and Thermal Analysis, J. Solid State Chem., **177** (2004) 883-888.
- S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO₃ as a ferroelectromagnet, Solid State Ionics, **172** (2004) 557-559.
- J. Kikuchi, K. Motoya, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, NMR Characterization of Spin-1/2 Alternating Antiferromagnetic Chains in the High-Pressure Phase of (VO)₂P₂O₇, J. Phys.:Condens. Matter, 16, (2004) L167-L172.
- 15. A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano, New Member of PbTiO₃ Family: Synthesis, Structure, and Properties of PbVO₃, *Chem. Mater.* **17** (2005) 296-273.
- 16. M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, A Designed New Ferromagnetic Ferroelectric Bi₂NiMnO₆ 投稿中
- 17. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, E Nishibori, M. Takata, M. Sakata, I. Terasaki, and M. Takano, Observation of melting of A-site charge disproportionation in BiNiO₃, 投稿中

総説

- 1. 東 正樹、高野幹夫、GPa 領域での遷移金属酸化物単結晶育成、日本物理学会誌、57 (2002) 492-799.
- 2. 東 正樹、齊藤高志、新高誠司、石渡晋太郎、神田浩周、山田幾也、高野幹夫、内海渉、放 射光X線回折を利用した高圧合成研究、固体物理、**38** (2003) 141-150.
- 3. 東 正樹、幸坂祐生、山田幾也、Belik Alexei、高木英典、高野幹夫、高圧下での酸化物単結 晶育成と新物質探索、応用物理、**74** (2005) 27-31.

特許

- 1. 東 正樹、山田幾也、BiMnO₃結晶およびその合成方法、科学技術振興事業団、特開2002 - 217230
- 東 正樹、新高誠司、正方晶 BiCoO₃ 及びその製造方法、科学技術振興機構、特願2003-336507
- 3. 東 正樹、寺嶋孝仁、高田和英、橋坂昌幸、石渡晋太郎、壬生 攻、島川祐一、高野幹夫、 強磁性強誘電体及びその製造方法、国立大学法人 京都大学、特願2004-261629

受賞

粉体粉末冶金協会研究進歩賞 「高圧合成法を用いた新しい遷移金属酸化物の探索と単結晶育 成」、平成14年5月

招待講演、依頼講演

- 1. "Single Crystal Growth of Perovskites and Related Compounds at Several GPa", MRS 2002 Spring Meeting, San Francisco, U.S.A., 2002 年 4 月 1 日 - 5 日
- "Single Crystal Growth of _{Ca2-x}Na_xCuO₂Cl₂ and Related Compounds at High Pressure of Several GPa", 2002 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors, Hsinch, Taiwan, 2002 年 8 月 13 日-18 日

- 3. "Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa", 15th International Symposium on Superconductivity (ISS2002), Yokohama, Japan, 2002 年 11 月 11 日-13 日
- 4. 「遷移金属酸化物の高圧合成-新物質の探索と単結晶の育成-」日本材料学会第 157 回高圧力部門委員会 平成 15 年 12 月 15 日
- 5. 「高温高圧その場観察の遷移金属酸化物単結晶育成への応用」 SPring-8 利用技術に関す る Workshop 15 年 12 月 19 日
- 6. 「放射光回折実験に基づ〈圧力下での酸化物単結晶育成」 日本高圧力学会 未来を拓〈高 圧力科学技術セミナーシリーズ(28) 「放射光と高圧科学」16年1月23日
- 7. 「Bi,Pb-3d 遷移金属ペロブスカイト」 分子研研究会 「Multiferroic/Chiral material の物性ー強 誘電磁性体と磁気光学効果の新展開-」16 年 7 月 17 日

研究課題別評価

1 研究課題名:光制御可能な細胞発光素子

2 研究者氏名:近江谷 克裕

ポスドク研究員:秋元秀俊(研究期間 平成 14 年 2 月~平成 17 年 3 月) 技術員:谷川尚美 (研究期間 平成 14 年 4 月~平成 16 年 11 月)

3 研究のねらい:

生物の中には光の ON/OFF によって細胞機能を制御するシステム"生体光スイッチ"が存在す る。一方、多彩な発光色を持つ生物発光システムが単離され、本システムを導入した発光細胞が センサー化されつつある。本研究では究極の光 光制御システムの構築を目標に、光存在下で は「光を受ける・光合成」を、光非存在下の夜間は「光を出す・生物発光」を活発に行い、そのシス テムの調節が「光が制御する・生体光スイッチ」によって厳密にコントロールされている発光性渦 鞭毛藻の発光・受容・光スイッチングシステムを研究し、生体光スイッチのコンポーネント化、さら には光制御可能な細胞発光素子を構成できる基盤技術の構築を目指す。

4 研究結果:

(1) ルシフェリン合成系の探索

ルシフェリンの生合成の初期段階を解明するために、始めに Lingulodinium polyedra(Lp)内で のクロロフィル量、ルシフェリン量及び比較として発光能を調べた結果、昼夜通してクロロフィル量 がほぼ一定であるのに対して、ルシフェリン量は夜間に急激に増加、それに伴って発光量も増加 することを明らかにした。次に、クロロフィル関連物質の in vivo でのトレーサー実験として¹⁵N でラ ベルしたグリシンやグルタミン酸を用い、質量分析法でルシフェリンがラベル化されるかどうかを 調べた。その結果、ルシフェリンとクロロフィル a のテトラピロール環すべての窒素部分にラベル体 が取り込まれること、さらにはラベル化アミノ酸の取りこみ率を比較し、間接的ではあるが、ルシフ ェリンがクロロフィル代謝産物であることを証明した。

(2)光 ON/OFF に連動し発現が変動するタンパク群の解析

Lp は 1950 年代より、光合成、運動性、生物発光、細胞分裂などの生理現象に関する数多くの 研究が行われてきた。そこで、我々は、表現型の実態を示すタンパク質の変化を網羅的に解析す る道、つまり Lp の時間軸プロテオーム解析を行った。その結果、約 900 種のタンパクスポットに分 離、24 時間周期で変動するタンパク群を 35 種単離、その変動パターンが大きく3 種に分類できる ことを明らかにした。特に注目すべき点はTCA 回路に関連するコハク酸デヒドロゲナーゼ及びイソ クエン酸デヒドロゲナーゼの変動が異なるパターンを示す点であり、生物の最も基本的な代謝経 の一つである TCA 回路が 2 つの異なるリズムで制御され、その制御には光 On/Off が関わる可 能性が高いことが明らかした点である。

(3) 光 OFF 前後に発現する遺伝子の網羅的解析

光 OFF 後発現する遺伝子群が Lp のルシフェリン生合成系に関与する可能性が高いことから、 光 OFF 後の発現したmRNA 遺伝子だけを解析する方法、EST(Expressed Sequence Tag)解析を 行った。我々が作成したライブラリーは重複クローンを除いて 2111 個の独立クローンが存在、こ れらは全て国立遺伝学研究所 DDBJ データベースに登録した(BP742156 - BP744266; <u>http://www.ddbj.nig.ac.jp/ddbjnew/hold_date-j.html</u> にて公開中)。我々が作成した EST ライブラ リーは、全発現遺伝子のおよそ 40%をカバーし、現時点で世界で最も充実したライブラリーであ る。

(4) 渦鞭毛藻由来発光酵素遺伝子導入細胞の構築と評価

ルシフェリン生合成コンポーネントが多くの生物種の細胞で作動するかを検証するため、既にク ローン化された渦鞭毛藻由来発光酵素遺伝子を哺乳類細胞への導入を試みた。その結果、代表 的なプロモータでタンパク発現は調節され、且つタンパクは生産され、発光活性を測定できた。従 来の発光酵素と大きく異なる点は、酸性pH でも発光活性が高いことである。酸性化で生息する酵 母においても発光細胞素子を構築できる可能性がある。

5 自己評価:

3年間の研究を終了するにあたり、生命科学分野全体の進展は目を見張るものがあった。その 一番の例は、当初、遺伝子からのアプローチはサプトラクション法などの特異的な遺伝子の特定 だけを考えていたが、一研究室1ゲノムプロジェクトや一研究室1EST ライブラリープロジェクトの ような網羅的な遺伝子解析が、小グループでも可能になった点である。この生命科学の研究手法 の発展を受けて、当初計画を変更しEST ライブラリーを構築できたことは、プロジェクトにおける最 も大きな財産の一つとなっている。併せて、プロテオーム解析による 1000 近くのタンパク種のマッ プデータ、さらに、代謝経路のマイルストーンの積み重ねは、確実に、光 On/Off 制御系の解明や 夜間の発光を支えるルシフェリン合成系の解明に向かいつつあるとの感触を得ている。今後の方 針として、現在、進行中のクロロフィルからルシフェリンが作られる代謝経路に関連する酵素群の 特定とコンポーネント化である。一方、光制御系に関しては TCA 回路に関わる酵素群と光との相 関がポイントと考えている。代謝酵素の制御系のコンポーネント化を目指す予定である。発光細 胞素子の開発には至っていないが、それを可能とする遺伝子等の"ものの財"や情報といった"知 の財"の蓄積が着実に進んだと考えている。

6 研究総括の見解:

近江谷氏は、発光性渦鞭毛藻の発光・受容・光スイッチングシステムを研究し、生体光スイッチ のコンポーネント化、さらには光制御可能な細胞発光素子を構成できる基盤技術の構築を目指し た。近江谷氏の研究成果は、生体光スイッチに関与するコンポーネントの分離と特定に寄与した。

第一の成果は、光 off 前後に発現する遺伝子の網羅的解析を行った。そこに現れる mRNA 遺伝 子のみを解析して、重複クローンを除く 2111 個の独立クローンの存在をライブラリーとして国立遺 伝学研究所 DDBJ データベースに登録した。第二には、ルシフェリンの生合成の初期段階に現れ るクロロフィル量、ルシフェリン量、及び発光能の相関を調べ、ルシフェリン量は夜間に急激に増 加し、それに伴って発光量が増加することを明らかにした。さらに ¹⁵N でラベルしたグリシンやグル タミン酸を用い、ラベル化アミノ酸の取り込み率を比較して、ルシフェリンがクロロフィル代謝物で あることも示した。第三に、光 on/off に連動して発現が変動するタンパク群の解析を行った。

第一期に選ばれた研究員とアドバイザーも、ほとんど無機の結晶を取り扱う物理屋と電子工学 関係者の中で、近江谷氏は異分野の最右翼であった。しかし、近江谷氏の話術の達人ぶりとオー プンな性格を発揮して、この輪の中に溶け込み、異分野交流に貢献した。更に、二期研究員に複 数の優秀なバイオの研究者の参入を呼び込み、活発な異分野の交流をもたらした。

7 主な論文等:

論文

- Wu C., Akimoto, H. and <u>Ohmiya Y</u>.; Tracer studies on dinoflagellate luciferin with [15N]-glycine and [15N]-L-glutamic acid in the dinoflagellate. *Pyrocystis lunula*; *Tetrahedron Letters* 44, 1263-1266, 2002
- 2. Akimoto H, Wu C, Kinumi T and Ohmiya Y: Biological rhythmicity in expressed proteins of the marine dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* demonstrated by chronological proteomics. *Biochem Biophys Res Commun* 315, 306-12, 2004

- Otsuji T, Okuda-Ashitaka E, Kojima S, Akiyama H, Ito S, and Ohmiya Y: Monitoring for dynamic biological processing by intra-molecular bioluminescence resonance energy transfer system using secreted luciferase. *Anal. Biochemi.* 329, 230-237. 2004
- 4. Tanikawa N, Akimoto H, Ogoh K, Wu C, and Ohmiya Y: Expressed Sequence Tag Analysis of the Dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* During Dark Phase. *Photochem Photobiol.* 80, 31 35, 2004.
- 5. Suzuki C, Nakajima Y, A, Wu C and Ohmiya Y.: Dinoflagellate (*Pyrocystis lunula*) luciferase is a new additive reporter enzyme for monitoring multiple-gene expressions in mammalian cell *Gene* in press.
- 6. 近江谷克裕:光制御可能な細胞発光素子、応用物理 72、691-696、2003
- 7. 秋元秀俊、呉純、近江谷克裕: 光に連動した海洋性発光鞭毛藻の生物発光システム、月刊海 洋 390、652-658、2003
- 8. 近江谷克裕:発光甲虫の生物発光機構の基礎と応用-生物発光によって細胞情報を探る、生 化学 76, 5-15, 2004

9. 近江谷克裕 :ホタルの発光化学と分子進化 - 応用へのアプローチ、昆虫と自然 39、19-22、 2004

学会(海外)

- 1) Hidetoshi Akimoto, Chun Wu, Naomi Tanikawa and Yoshihiro Ohmiya: Dark Induced Proteins from Marine Dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* detected by a 2D Gel Electrophoresis, 30th Annual Meeting of the American Society for Photobiology, Quebec City, Canada, July, 2002.
- 2) Hidetoshi Akimoto, Tomoya Kinumi, Chun Wu, Naomi Tanikawa and Yoshihiro Ohmiya, Comprehensive Analysis of biological clock Proteins in Dinoflagellate Lingulodinium polyedrum with the Use of Proteomic Technology, 31st annual meeting of the American Society for Photobiology, Baltimore, USA, July 2003.

他 5件

依頼講演

1. 秋元秀俊,近江谷克裕:海洋性発光渦鞭毛藻の光に連動した生物発光システム.東京大学海洋研究所共同利用研究集会「海洋発光生物研究の現状と展望」,2003年1月,東京.

2. 近江谷克裕:生体情報を検出するための可視化法,光電相互変換第125委員会「本委員会第184回研究会」,2004年5月、東京

3. 近江谷克裕:生物発光・蛍光を利用した細胞内ダイナミズム解析の基礎と応用,第81 回日本生理学会大会 教育講演,2004年6月,札幌

他 3件

国内一般講演 4件 国際学会の座長及びオーガナイズ 4件 研究課題別評価

1 研究課題名:2光子誘起高分子化に伴うフォトニック結晶の作製とその応用

2 研究者氏名:孫 洪波

ポスドク研究員 庄司 暁 (研究期間 平成 14 年 10 月~平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

2 光子誘起高分子化によって、世界に先駆けて有機材料のフォトニック結晶作製に成功した。 この技術によって、サブミクロンの 3 次元構造を自由自在に加工できる。これによって、多機能 性を備えた光制御特性を持つフォトニック結晶材料の設計と製造を行いさらに有機光デバイス への応用を試みる。

4 研究成果:

(1)2光子吸収光重合反応に関する基礎研究:

2光子吸収光重合加工法の基本原理は、フェムト秒レーザーを光硬化性樹脂中に回折限界で 収束させ、レーザーの集光スポットをあらかじめデザインしたCADデータに従って3次元的に走査 するものである。描画後、未反応の液体樹脂を洗浄し、固体の3次元構造を得る。本研究ではま ず、2光子吸収光重合反応の基本的な特性を深く理解し、2光子吸収光重合加工法の加工分解 能の限界を追求した。

回折限界で集光したレーザー光を光硬化性樹脂に入射するとき時間的・空間的にどのように光 重合反応が進行するのかを、ナノレベルでかつ3次元で評価した。光重合反応の3次元ダイナミク スをナノレベルで評価するためには既存の光学顕微技術では困難であるが、上昇走査法による 加工単位体積(voxel)の加工とその電子顕微鏡観察によって可能にした。レーザー光強度、レー ザー照射時間、温度、重合禁止剤・重合開始剤の添加濃度などのパラメーターを最適化すること により約50nmの加工分解能を達成することができた。また、3次元的に対称なvoxel形状が得られ る条件など、ナノレベルでの高精度な3次元加工を実現するための露光条件の最適化を行った。 加えて、レーザー光強度と光照射時間とではvoxelのスケール則がことなっていること、偏光によっ てわずかにvoxelの形状に異方性が生じることなど新たな非線形現象を見いだした。

(2)機能性材料の開発とレーザーナノ加工技術への応用

ポリマーに以下に示す数種の機能性材料をドープした新たな材料の開発を行い、機能性フォト ニック結晶への応用を検討した。

(2-1)光硬化性樹脂中に金属イオンをドープし、レーザー光照射によって光重合反応と共に光還元 反応が誘起される材料系を開発した。これによって、金属ナノ粒子を内包する3次元構造の作製 を可能とした。

(2-2)光硬化性樹脂中に有機チタン化合物を導入した光硬化性樹脂を作製した。これは、レーザ ー光で作製した3次元構造をその後熱処理すると、ポリマー内部で酸化チタンのナノ粒子が析出 する。酸化チタンは近赤外領域で高い屈折率を持っており、フォトニック結晶応用に注目される材 料であるが、ナノ粒子をポリマーに均一に分散することは非常に困難であった。本研究で開発した 手法では酸化チタンナノ粒子の理想的な分散導入が可能で、ポリマーフォトニック結晶の最大の 課題とされる屈折率の向上を解決する糸口を見いだした。(特許出願中)

(2-3) 蛍光色素と液晶分子による1次元フォトニック結晶を作製した。2光子励起によりフォトニック 結晶内部でレーザー発振させることに成功した。

(3) 複雑格子フォトニック結晶のピンポイント描画形成

これまでフォトニックバンドギャップ特性を持つことを理論的に予言されている構造は3次元的 な対称構造を持つものが多く、そのため既存の微細加工技術では作製が不可能なものが多い。 本研究ではその中でも最も理想的な結晶構造とされるダイアモンド結晶を2光子光重合加工法に よって加工し、光学特性の評価を行った。ダイアモンド型フォトニック結晶を光波長域で加工した のは本研究が世界で初めてである。また、結晶の隙間を様々な溶液で満たす、加熱する、光異性 化材料をドープする、の3つの手法を検討しチューナブルなフォトニック結晶の開発を行った。 (3-5)フォトニック結晶ファイバー。わずかに集光したレーザー光を材料に入射すると強い自己収 束効果によって細線が形成されることを見いだした。一カ所だけ抜けた状態で細線を六方格子上 に配列させた構造を作製した。この構造はフォトニック結晶ファイバーとしての機能を持つ。

(4)多光束干渉パターニング

集光スポットの3次元走査とは対照的に、光学系を走査することなく瞬時に3次元の周期構造 を作製する手法を提案した。提案した手法では、多光束のコヒーレントなレーザー光線によって光 硬化性樹脂中に干渉パターンを形成し、光強度分布に従った多数の格子による光重合フォトニッ ク結晶を数秒間の間に形成する。4光束の干渉パターンを用いてログパイル格子およびヤブロノ バイト格子を作製した。さらに、フェムト秒レーザーを用いたピンポイント描画とレーザーアブレー ションによって、フォトニック結晶内部にドナー / アクセプタタイプの格子欠陥を導入する手法を開 発した。

多光束干渉パターニングでは、プロセスの過程で50~80nmのポリマー細線によるネットワーク 構造の自己形成現象を見いだした。この現象は、光重合した部分のあいだの隙間に存在する未 硬化の樹脂が、溶媒による洗浄の際に表面張力によって残るために生じる。露光条件および洗 浄プロセスの条件を制御すると、ポリマーのナノ細線が3次元的に非常に均一に張り巡らされた 微細構造が自己形成される。フォトニック結晶のほか、生体分子フィルターなどへの応用も考えら れる。

5 自己評価:

現在、レーザーマイクロ/ナノ加工技術が唯一、任意の3次元加工を可能とする微細加工技術であり、マイクロ/ナノフォトニックデバイス、光エレクトロニックデバイス、メカニカルデバイスの作製とその集積化への応用に非常に魅力的な技術である。しかしまだ10年にも満たない新技術であり、加工法そのものを理解するために必要な課題が未だ数多くある。本研究では、フェムト秒レーザーによって誘起されるマイクロ/ナノスケールでの光化学反応のダイナミクスの広く深い理解を目指した。得られた知見を基礎として、任意の格子形状のフォトニック結晶を作製した。原子-光格子のコンセプトはフォトニック結晶デバイスの実際の設計や作製に重要となると考える。また、化学系の研究者との広い交流を通じて、材料の機能性付加とフォトニック結晶への応用を目指した様々な可能性を追求した。その中で、蛍光輻射、高屈折率化などに成功した。レーザー光干渉パターニング加工についても成果を上げた。多光束-多重照射のアプローチによって工業応用にさらに実用的な技術となった。以上の結果から、我々は当初の予定より以上の成果を上げることができたと考えている。もうしばらく研究期間がつづけば、光通信で用いられている近赤外波長で機能するフォトニック結晶デバイスを実現することができたと考えているが、これは今後の研究ターゲットとしたいと思う。

6 研究総括の見解:

2光子誘起高分子化によって、サブミクロンの大きさで3次元構造を自由自在に加工できる技術 を開発した。それによって、多機能性を備えた光制御特性を持つフォトニック結晶を作り、有機光 デバイスへの応用を試みた。

まず、2光子吸収光重合反応に関する基礎研究から入った。光重合反応の3次元ダイナミクスを

ナノレベルで評価する技術を開発し、レーザー光強度、レーザー照射時間、温度、重合禁止剤・重 合開始剤・添加濃度などのパラメーターを最適化し、約50nmの加工分解能を達成した。次に機 能性開発に向けて、金属ナノ粒子を内包したり、ポリマー内部で酸化チタンのナノ粒子を析出させ て、高屈折率化を行った。更に、多光束干渉パターニングを用いて、光学系を走査することなく瞬 時に3次元周期構造を作製する手法を提案している。

有機光デバイスの応用に向けての進歩は見られるが、まだ具体的機能のデモンストレーション には至っていない。今後は、河田プロジェクトの中で、具体的な機能性をもつデバイスが作製され ることを期待したい。

7 主な論文等:

"さきがけの成果を発表した論文、特許、受賞、招待講演等のうち主要なもののみをそれぞれ分けて(論文、特許、受賞、招待講演等に分類して)記載してください。"

1.主な論文

- 01. T. Tanaka, H.-B. Sun and S. Kawata, Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system, Appl. Phys. Lett. 80, 312, 2002.
- 02. H.-B. Sun, T. Tanaka and S. Kawata, Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation, Appl. Phys. Lett. 80, 3763, 2002.
- 03. (Invited) H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems, J. Lightwave Technol. 21, 624, 2003.
- 04. S. Shoji, H.-B. Sun and S. Kawata, Photofabrication of wood-pile three-dimensional photonic crystals using four-beam laser interference, Appl. Phys. Lett. 83, 608, 2003.
- 05. H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization, Appl. Phys. Lett. 83, 819, 2003.
- 06. H.-B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, and S. Kawata, Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, Appl. Phys. Lett. 83, 1104, 2003.
- 07. K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata, Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix, Appl. Phys. Lett. 83, 1426, 2003.
- 08. K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, and S. Kawata, Sub-micron diamond-lattice photonic crystals produced by two-photon laser nanofabrication, Appl. Phys. Lett. 83, 2091, 2003.
- 09. H.-B. Sun, A. Nakamura, S. Shoji, X.-M. Duan and S. Kawata, Three-Dimensional Nano-network assembled among photopolymerized rod array, Adv. Mater. 15, 2011, 2003.
- (Invited) S. Kawata, S. Shoji, H.-B. Sun, Pinpoint two-photon writing and multi-beam interferential patterning of three-dimensional polymer photonic crystals, IEICE Trans. Electron. E87C, 378, 2004.
- 11. K. Shirota, H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon lasing of photonic crystal lasers, Appl. Phys. Lett. 84, 1632, 2004.
- 12. (Invited) H.-B. Sun and S. Kawata, Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication, Adv. Polymer Sci. 170, 169, 2004
- H.-B. Sun, T. Suwa, K. Takada, Remo Proietti Zaccaria, M. S. Kim, K.-S. Lee and S. Kawata, Shape precompensation in two-photon laser nanowritting of photonic lattices, Appl. Phys. Lett. 85, 3708, 2004.
- 14. J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, Applied Physics Letters, 85, 044102, 2004.
- 15. K. Takada, H.-B. Sun and S. Kawata, Improved spatial resolution and surface roughness in

pinpoint laser written polymer micro-nanostructures, Applied Physics Letters, 86, 071122, 2005

2.受賞

平成 13 年度光科学技術研究振興財団研究賞 題 目∶レーザナノ加工 受賞日∶2002 年 3 月 6 日

3.研究紹介

- 閾値効果を有する材料における回折限界を超えたレーザーマイクロ・ナノ造形に関する 研究(T. Tanaka, H.-B. Sun, and S. Kawata, Rapid sub-diffraction-limit laser micro/nanoprocessing in a threshold material system, Appl. Phys. Lett. 80, 312, 2002)は、 表題「Two-Photon Absorption Enables Microfabrication」で、Photonics Spectra(Issue of May, 2002)に紹介されました。
- (a) 2光子光重合反応を用いた微細光造形のための実験的調査 (H.-B. Sun, M. Maeda, K. Takada, J. W. M. Chon, M. Gu, and S. Kawata, Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two- photon photopolymerization, Applied Physics Letters, 83, 819, 2003), (b) 2光子光重合反応を用いた微細光造形におけるシングルボクセルのスケーリング則(H.-B. Sun, K. Takada, M. S. Kim, K. S. Lee, and S. Kawata, Scaling laws of voxels in two-photon photopolymerization nanofabrication, Applied Physics Letters, 83, 1104, 2003), (c)ポリマー中での金属微粒子グレーティングの2光子光還元(K. Kaneko, H.-B. Sun, X. M. Duan, and S. Kawata, Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix, Applied Physics Letters, 83, 1426, 2003)に関する研究は、表題「Subtleties of Two-Photon Polymerization Emerge」で、Laser Focused World(Vol. 39, No.11, 2003)に紹介されました。
- 3. マイクロレンズアレイを用いたパラレルレーザーマイクロ加工技術 (J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, Applied Physics Letters, 86, 044102, 2004) に関する研究は Laser Focused World 4月号に紹介される予定です。
- 4. マイクロレンズアレイを用いたパラレルレーザーマイクロ加工技術 (J. Kato, N. Takeyasu, Y. Adachi, H.-B. Sun and S. Kawata, Multiple-spot parallel processing for laser micro-nanofabrication, Applied Physics Letters, 85, 044102, 2004) に関する研究は Photonic Spectrum の4月号に紹介される予定です。
- 5. 加工分解能のブレークスルーとレーザー走査表面の平滑度の向上 (K. Takada, H.-B. Sun and S. Kawata, Improved spatial resolution and surface roughness in pinpoint laser written polymer micro-nanostructures, Applied Physics Letters, 86, 071122, 2005)に関する研究は Laser Focused World の4月号に紹介される予定です。

4. 国際会議招待講演

- 01. H.-B. Sun, "Development of micro/nanofabrication technologies and their applications to photonic crystals," p.105. Proceeding of Focus on Microscopy 2002, Kaohsiung, April, 2002.
- 02. S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon absorption for three-dimensional micro-nanofabrication and data storage," SPIE's 47th Annual Meeting, Seattle, July, 2002.
- 03. H.-B. Sun and S. Kawata, "From electronic band engineering to photonic band engineering: development of photonic crystal fabrication technologies for three-dimensional micro-nano devices,", Asia-Pacific Optical and Wireless Communications, APOC 2002, Shanghai, October,

2002.

- 04. H.-B. Sun and S. Kawata, "Tailoring micro-nano structures using femtosecond laser from single voxels," pp.9-10. Japan-Taiwan Joint Symposium on Nanophotonics Technology, Osaka, November 5-6, 2002,
- S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon laser micro-nano fabrication, understanding from single-voxel level," 2002 Fall Meeting Material Research Society (MRS), Boston, December 2-6, 2002.
- 06. S. Kawata and H.-B. Sun, "Two-photon micromachining," SPIE's 48th Annual Meeting, San Diego, August 3 8, 2003.
- 07. H.-B. Sun, "Laser nanofabrication for functional photonic crystals," Asia-Pacific Optical and Wireless Communications (APOC 2003), Wuhan, November 2-6, 2003
- H.-B. Sun, "Nanostructing by self-organization, e-beam lithography, and laser atom cooling" The structure and Physical Properties of Nano-Materials Workshop 2003, Taipei, December 15-17, 2003.
- 09. H.-B. Sun, "Femtosecond laser nanofabrication" The structure and Physical Properties of Nano-Materials Workshop 2003, Taipei, December 15-17, 2003.
- H.-B. Sun and S. kawata, "Two-photon photopolymerization for functional micronanodevices" International Conference on Photonic Materials and Devices with 1St Korea-France Joint Symposium on Photonic Materials and Devices. Busan, Korea, February 16-21, 2004.
- H.-B. Sun and S. Kawata, "Laser nanofabrication for three-dimensional photonic crystals and micro-nanomachines" The 10th International Symposium on Advanced Physical Fields, March 7-10, 2005, Tsukuba.
- 12. H.-B. Sun, K. Kaneko, S. Kawata, Metal nano-shelled three-dimensional photonic lattices, 50th SPIE Annual Meeting, San Diego, July 31-August 4, 2005.
- 13. H.-B. Sun and S. Kawata, Laser micro-nanofabrication based on two-photon-induced photopolymerization, Progress in Electromagnetics Research Symposium, August 22-26, Hangzhou, China.
- 14. (Keynote Talk) H.-B. Sun, "Femtosecond laser prototyping and its applications to micro-nanodevices" 2nd International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, Leiria, Portugal, September 28-October 1, 2005.

研究課題別評価

1 研究課題名:光子数状態の生成と制御 - 光子数マニピュレーションの実現にむけて -

2 研究者氏名:竹内 繁樹

ポスドク研究員: ホフマン ホルガ(研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 16 年 4 月) ポスドク研究員: 大橋 弘明(研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月) ポスドク研究員: ソージャエフ アレキサンドル(研究期間 平成 15 年 10 月 ~ 平成 16 年 9月)

3 研究の狙い:

近年、量子力学の本質的な性質を直接に利用する量子情報通信・処理の分野が急速に発展している。これらの量子情報通信・処理では、「量子状態」を運び、保持してくれる担体を準備し、また自在に制御できなければならない。その担体として、光子は非常に優れた特性を持っている。 制御性がよく、単一量子の検出が可能であり、また長距離伝送技術が存在するなどである。しかし、担体として用いるためには、もう一つクリアしなければならない条件がある。それは、「パルス内に光子が一つだけの状態である。「単一光子状態」を、高い確率で生成する。」ことである。これまでの方法では、発生した光子を集光することが困難であり、パルス内の存在確率(出力部)は10%を上回るものは存在しなかった。

そこで我々は、「パルス内に光子が一つだけの状態である[「]単一光子状態」を、高い確率で生成 する装置」の実現にむけた実験研究と、光子数状態の量子制御に関する理論研究に取り組んだ。 光子数状態の生成方法としては、2つの方法について平行して研究を進めた。一つは、パラメトリ ック蛍光光子対を動的に制御する方法である。我々の開発した「高効率ビーム状光子対発生方 法」で発生した光子対の一方の光子を、光子検出器でモニターし、その検出結果に応じその場で もう一方の光子の射出を制御する方法を独自に提案し、パルス内の光子数制御を実現を目指し た。もう一つは、単一の量子ドットを光源として用いる方法である。この方法は近年急速に関心を 持たれ、様々な研究が存在するが、それらは一般にヘリウム温度程度の低温でしか動作しなかっ た。本研究では、カドミウムセレン量子ドットに着目、室温で動作する光子源を目ざし研究を行った。 さらに、発生した単一光子の量子状態を制御する方法について、主に理論的な研究を行った。特 に、「単一原子の非線形性を用いた、光子数状態に対する自己位相変調素子」「2(多)光子状態 間のもつれ合いの生成と検証」などに取り組んだ。

4 研究成果:

(1)パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源

光子対の動的制御法により、パルス内部に光子が1個存在する確率 P(1)が射出部で 40%の単 ー光子の生成に成功した。これは、これまでの報告に比べて4倍以上高い値である。光子対の発 生には、独自に開発した、ビーム状に発生させる方法を用いた。光子対は確率的に発生するため、 必ず最低1つのアイドラー光子が検出されるようにポンプ光強度を調整した。実験の結果、これま で報告されてきた値の4倍以上となる、P(1)=40%という高い単一光子発生確率が得られた。さらに、 ポンプ光強度を増大することで、繰り返し50kHzで同様の光子数分布(P(1)=0.39)を得ることにも成 功した。さらに現在、2光子源においてはシングルモードファイバからの出力においてP(1)=0.55(± 5)%を実現している。単一分子や単一量子ドットから蛍光を用いるなど、他の方法での単一光子源 の開発も進められているが、その集光の難しさから、集光された状況でのP(1)は8%程度が知る限 り世界最高値であった。

(2) 単一発光体を用いた単一光子源

我々は CdSe 量子ドットに着目し、室温で動作の光子源開発を目指して研究を行った。その結

果、単一 CdSe ドットからの発光の光子反群集(photon antibunching)を、室温において確認することに成功した g⁽²⁾(·=0.16)。これまでに単一量子ドットを用いた研究としては、GaAs, InAs, InP などを光源とした研究がなされてきた。しかし、これらの光源はすべて 10K 以下の低温でしか動作しなかった。

試料は、おなじく光と制御の研究者である北大鳥本助教授から提供を受け、PMMA/トルエン溶液に分散させ、カバーガラス上にスピンコートし作成した。今後は g⁽²⁾(・=0)の低減化を図ると共に、 共振器内に閉じ込めなどの方法により高効率化を図り、引き続き室温動作量子ドット単一光子源 の可能性を追求したい。(最近、CdSe/ZnS 量子ドットからの蛍光について g⁽²⁾(・=0)<0.1 の値を得た。)

(3) 光子数状態の量子状態制御についての理論研究1 量子位相ゲート

量子コンピュータや量子通信などで不可欠な、複数の光子の量子相関操作について、 我々は、単一原子の非線形性を用いた自己位相変調効果について理論的な研究を行った。 その結果、「片側キャビティと、共鳴条件を用いた自己位相変調素子」を新規に提案し、その 半古典的、ならびに全量子力学的な解析に成功した。特に、この種の光量子デバイスに対に おいて、入力光子波動関数が出力時にどのように変化するかは、しるかぎり今回の研究が初 めての物である。

(4) 光子数状態の量子状態制御についての理論研究2 光子数状態間の量子もつれ合い

我々は、「2光子状態間もつれ合い状態」と、「2つの独立している、もつれ合い光子対」を 見分ける方法を発案した。それは、(|HV>, |RL>、|PM>)という、さきほどのものとは 別の偏光基底の組の間の相関を見る方法である。R(L)は右回り(左回り)円偏光、P(M)は +45度(-45度)の斜め直線偏光である。さらに、この検証実験を行った結果、「2光子状態 間もつれ合い状態」の生成を検証することに初めて成功した。

5 自己評価:

本プロジェクトの目的である「光子数状態の生成と制御」のうち、「生成」に関しては、概ね満 足する結果が得られたと考えている。本プロジェクトの過程で、パラメトリック蛍光対の素性に ついての我々の理解が格段に進んだ。研究の中間点で P(1)=0.4 の光子源開発に成功、現在 では P(1)=0.55 と高い存在確率をもつパラメトリック蛍光対を利用した光子対源によって、線形 光学量子位相ゲートの動作確認を行えるところにまできた。また、本プロジェクトの知見を元 に、単一光子源を用いた長距離高安全性量子暗号実験のプロジェクトも進行中である。

また、「制御」に関しても概ね満足すべき物と考えている。光子の量子の位相ゲートに関する研究(半古典、全量子力学的解析)は、他の論文において pioneering work として参照されている。また、2光子状態間もつれ合いも、「光子数状態」が単に「光子が2つ」という状態ではない、一筋縄ではない概念であることを興味深く示せた物だと思っている。

一方、「単一発光体を用いた単一光子源」については反省すべき点がある。室温でのアンチ バンチングの確認は達成した物の、当初目的としていた光閉じこめよる P(1)の増大には至ら なかった。

今回、博士研究員を雇用し、そのみなさんと共同研究ができたことは、私にとって非常な喜びであり、大きな経験になった。彼らとの共同研究無くしてはこれだけ広範囲に研究の幹・枝を延ばすことは明らかに不可能であった。と同時に、もう少しうまく研究をドライブしてあげられなかったかと自分の経験不足を悔やむ部分もある。

6 研究総括の見解:

光による量子情報通信・処理の研究が急速に進展しているが、竹内氏はその一翼を担っている。 量子情報通信・処理には、パルス内に光子が一つだけ含む「単一光子状態」が必要不可欠である。 竹内氏の研究目標の第一は、この単一光子状態を高い確率で生成することであった。そのため の第一の方法は、パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源の作製であった。ここでは、光子対を ビーム状に発生させ、一方の光子を観測したときに、ゲートを開いて他方の光子を系に導入させ、 さらにポンプ光強度を調整した。その結果、今まではパルス内の一光子の存在確率が 10%以下 であったものが、40%までその確率を向上させた。単一光子を発生させる第二の方法として、単 一のCdSe量子ドットからの単一光子源の可能性を追求した。この場合には、光子のアンチバンチ ング、すなわち、同一時刻に 2 個の光子を観測する確率g⁽²⁾(*t*=0)を 0.16 まで縮小した結果を得 ている。このプロジェクトの第二の目標である光子数状態の制御は、理論的成果を挙げている。 「2 光子状態間のもつれ合い状態」と「2 つの独立している、もつれ合い光子対」を見分ける方法な どを提案している。

竹内氏の「光と制御」プロジェクトに対する貢献は、上記の研究成果に加えて2つの面で特筆に 値する。第一には、年2回企画した合宿研究会においては、リーダーシップを発揮して、質問とコ メントによって研究会を盛り上げ、有意義な会に仕立ててくれた。それによって、この様な有意義 で楽しい研究会という文化を創り出した。第二の貢献は、上記の単一光子源としての CdSe 量子ド ットは、同じ「光と制御」チームの鳥本氏との共同研究である。この様に、22名の「光と制御」の研 究チーム間に共同研究の輪を拡げて、有効な共同体にした功績は大きい。

7 主な論文等:

論文

- 1. <u>Holger F. Hofmann</u>, Kunihiro Kojima, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Optimized phase switching using a single atom nonlinearity' Journal of Optics B. vol.5, 218-221 (2003)
- 2. <u>Holger F. Hofmann</u> 'Uncertainty characteristics of generalized quantum measurements' Physical Review A, vol.67, 022106 (2003)
- 3. <u>Holger F. Hofmann</u>, Kunihiro Kojima, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Entanglement and four- wave mixing effects in the dissipation free nonlinear interaction of two photons at a single atom' Physical Review A. vol.68, 043813 (2003)
- 4. Kunihiro Kojima, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Nonlinear interaction of two photons at a one-dimensional atom: spatiotemporal quantum coherence in the emitted field' Physical Review A. vol.68, 013803 (2003)
- 5. <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Violation of local uncertainty relations as a signature of entanglement' Physical Review A, vol.68, 032103 (2003)
- 6. <u>Holger F. Hofmann</u> 'Bound entangled states violate a nonsymmetric local uncertainty relation' Physical Review A, vol.68, 034307 (2003)
- 7. Kenji Tsujino, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Distinguishing genuine entangled two-photon-polarization states from independently generated pairs of entangled photons' Physical Review Letters vol.92, 153602 (2004)
- 8. <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Quantum-state tomography for spin-I systems' Physical Review A, vol.69, 042108 (2004)
- 9 . Kunihiro Kojima, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u>, and Keiji Sasaki 'Efficiencies for the single-mode operation of a quantum optical nonlinear shift gate' Physical Review A, vol.70 013810 (2004)
- 10. <u>Holger F. Hofmann</u> 'Generation of highly nonclassical n-photon polarization states by superbunching at a photon bottleneck' Physical Review A, vol.70 023812 (2004)
- 1 1 . Kunihiro Kojima, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'A Study on the Shape of Two-Photon Wavefunctions after the Nonlinear Interaction with a One-Dimensional Atom' Nonlinear Optics, Quantum Optics, to be published (2004)

- 1 2 . Hisaki Oka, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Effects of Decoherence on the Nonlinear Optical Phase Shift Obtained from a One-Dimensional Atom' Japanese Journal of Applied Physics, to be published (2004)
- 1 3 . <u>Shigeki Takeuchi</u>, Ryo Okamoto, and Keiji Sasaki 'High-yield single photon source using gated spontaneous parametric down conversion' Applied Optics, vol.43 5708-2711 (2004)

他に2本投稿準備中

総説·著書

- 1. 竹内 繁樹 '量子コンピューター研究の近況レポート' 応用物理 71,1367-1371 (2002)
- 2. <u>竹内 繁樹</u> ' 量子計算と量子情報理論 量子計算の実験'別冊·数理科学 量子情報 科学とその展開 量子コンピューター·暗号·情報通信 57-63 (2003)
- 3. <u>竹内 繁樹</u> '量子情報通信 量子計算・量子情報通信の未来と展望'別冊・数理科学 量子情報科学とその展開 量子コンピューター・暗号・情報通信 191-198 (2003)
- 4. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'I wish to be a photon juggler' Japan Society of Applied Physics International no.7 25-26 (2003)
- 5. <u>竹内 繁樹</u> '量子コンピューター 光の量子的な性質の究極の応用-O plus E vol.26 53-57 (2004)
- 6. <u>竹内 繁樹</u> '線形光学素子を用いた量子コンピューティング' 光学 33巻 284-290
- 7. 竹内 繁樹 '量子コンピュータ' 講談社ブルーバックス (2005)

国際会議招待講演

- 1. <u>Shigeki Takeuchi</u> ' Quantum mechanics and single photon technology' 10th Anniversary RIES-Hokudai International Symposium (2002 12/11)
- 2. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Quantum Computation using Photons' The 8th International Symposium on Advanced Physical Fields (2003 1/16)
- 3. <u>Shigeki Takeuchi</u>, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'Single photon source using parametric down conversion' SPIE Annual Meeting 2003 (2003 8/6)
- 4. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'A high efficient single photon source and quantum phase gates for photonic qubits' ERATO Conference on Quantum Information Science 2003 (2003 9/6)
- 5. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Quantum information processing using Photons' 第6回日米先端科学技術-JAFoS (Japanese-American Frontiers of Science) シンポジウム (2003 12/8)
- 6. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Distinguishing genuine entangled two-photon-polarization states' Japan-Germany Colloquium 2004 on Quantum Optics (2004 2/12)
- <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Distinguishing entangled two-photon states and a highly efficient single photon source' The International Symposium on Quantum Info-Communications and Related Quantum Nanodevices 量子情報通信と量子ナノデバイスに関する国際シンポジウム (2004 3/12)
- 8. <u>Shigeki Takeuchi</u>, Kenji Tsujino, <u>Holger F. Hofmann</u> and Keiji Sasaki 'Distinguishing genuine entangled two-photon polarization states from independently generated pairs of entangled photons' SPIE Annual Meeting 2004 Optical Science and Technology (2004 8/5)
- 9. <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Quantum information technologies using photons' KIAS-KAIST 2004 Workshop on Quantum Information Science (2004 8/30)

国際会議発表

1. <u>Shigeki Takeuchi</u>, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'A Single photon source using parametric down conversion' International Conference on Quantum Information: Conceptual

Foundations, Developments and Perspectives (2002 7/13)

- Holger F. Hofmann and Shigeki Takeuchi 'Quantum computation with photonic qubits using linear optics and single photon technologies' International Conference on Quantum Information: Conceptual Foundations, Developments and Perspectives (2002 7/17)
- 3. <u>Shigeki Takeuchi</u>, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' Erato Quantum Information Science symposium 2002 (2002 9/6)
- 4. <u>Holger F. Hofmann</u> 'Quantum teleportation: Information dynamics and non-local operations' Workshop on quantum information and quantum dynamics (2002 10/22)
- 5. Kunihiro Kojima, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Nonlinear interaction in a two photon pulse at an atom-cavity system' 10th Anniversary RIES-Hokudai International Symposium (2002 12/10)
- Kunihiro Kojima, <u>Shigeki Takeuchi</u>, Keiji Sasaki and <u>Holger F. Hofmann</u> 'A fully quantum mechanical approach to the nonlinear interaction in two photon pulses at an atom-cavity system' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/24)
- 7. <u>Shigeki Takeuchi</u>, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/25)
- <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u>, Kunihiro Kojima and Keiji Sasaki 'Generation of spatiotemporal two photon entanglement by an atom-cavity nonlinearity' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/26)
- 9. <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u>, Kunihiro Kojima and Keiji Sasaki 'Spatiotemporal coherence in the interaction of a two photon input pulse with an atom-cavity system' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/14)
- 10. Ryo Okamoto, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/14)
- 1 1 . Kenji Tsujino, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Generation of entanglement between a pair of two photon polarization states using TYPE-II parametric down-conversion' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/15)
- 1 2 . <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Quantum information processing using photons' CREST&QNN03 Joint International Workshop (2003 7/23)
- 1 3 . <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Violation of local uncertainty relations by entangled N-level systems' Non-locality of Quantum Mechanics and Statistical Inference (A Satellite Workshop to EQIS'03) (2003 9/9)
- 14. Hisaki Oka, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Nonlinear phase shift obtained from a single atom embedded in a one-sided solid-state microcavity' The 5th RIES-Hokkaido Symposium on Advanced Nanoscience 織 [shoku] (2003 12/1)
- 15. <u>Hiroaki Ohashi</u>, Jun-ichi Hotta, <u>Shigeki Takeuchi</u>, Keiji Sasaki, Shin-ya Murakami, Tsukasa Torimoto and Bunsho Ootani 'Photoluminescence measurement of single CdSe nanoparticles' The 5th RIES-Hokkaido Symposium on Advanced Nanoscience 織 [shoku] (2003 12/1)
- 1 6 . Hisaki Oka, <u>Holger F. Hofmann</u>, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Effects of dephasing on the nonlinear phase shift obtained from a one-dimensional atom' Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications (NLO) (2004 8/4)

国内会議招待講演

1. <u>竹内 繁樹</u> '量子情報技術とナノサイエンス' 公開シンポジウム「光とナノサイエンス」 (2002 11/30)

- <u>竹内</u>繁樹 '光子を用いた量子情報通信処理'レーザー学会学術講演会第23回年次大 会(2003 1/31)
- 3. <u>竹内 繁樹</u> '光子数状態の生成制御' 計測自動制御学会第3回制御部門大会 (2003 5/29)
- 4. <u>竹内 繁樹</u> '光子を用いた量子計算' レーザー学会創立30周年記念レーザー学会学術 講演会第24回年次大会 (2004 1/30)
- 5. <u>竹内 繁樹</u> '光量子ビット' 第42回茅コンファレンス 「量子情報処理の物理と技術」 (2004 8/23)
- <u>竹内</u>繁樹 '光子を用いた量子計算' 電子情報通信学会2004ソサイエティ大会 (2004 9/23)
- 7. <u>竹内</u> 繁樹 'Experiments on quantum information processing using photons' 量子情報処 理シンポジウム (2004.12.21)
- 8. <u>竹内 繁樹</u> '単一光子源の研究現状-パラメトリック蛍光対利用を中心に'応用物理学 会シンポジウム (2005 3/29)

国内会議発表

- 1. <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Realization of quantum operations on photonic qubits by linear optics and post-selection'第6回量子情報技術研究会 (2002 5/27)
- 小島邦裕、<u>Holger F. Hofmann、竹内繁樹、</u>笹木敬司 'キャビティ-原子系に対する入出力関 係の定式化'第6回量子情報技術研究会 (2002 5/27)
- 3.小島邦裕、<u>Holger F. Hofmann、竹内繁樹</u>、笹木敬司 '2準位原子を介した2光子間非線形相 互作用'日本物理学会 2002年秋季大会 (2002 9/7)
- 4. <u>竹内繁樹</u>、<u>ホフマン・F・ホルガ</u> 'Single entangled-photon pair generation using parametric down conversion and linear optics'日本物理学会 2002年秋季大会 (2002 9/9)
- 5. <u>ホフマン·F·ホルガ</u>、竹内繁樹 'Nonlinear quantum optics with beam splitters, single photon sources, and precise detectors' 日本物理学会 2002年秋季大会 (2002 9/9)
- 6. 岡本亮、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司 'パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源' 日本物理学会 2002年秋季大会 (2002 9/9)
- 7. <u>Holger F. Hofmann</u>, Kunihiro Kojima, <u>Shigeki Takeuchi</u> and Keiji Sasaki 'Realization of a resonant non-linear phase flip in cavity quantum electrodynamics'第7回量子情報技術研究 会 (2002 11/11)
- 8. 岡本亮、<u>竹内繁樹、</u>笹木敬司 'パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源' 第7回量子情報 技術研究会 (2002 11/11)
- 9.小島邦裕、<u>Holger F. Hofmann、竹内繁樹</u>、笹木敬司 '単一2準位原子を用いた量子位相ゲートの効率'日本物理学会第58回年次大会 (2003 3/30)
- 10. <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Characterization of entanglement using sum uncertainty relations for N-level systems' 第8回量子情報技術研究会 (2003 6/30)
- 11. 辻野賢治、<u>Holger F. Hofmann、竹内繁樹</u>、笹木敬司 'パラメトリック下方変換を用いた2モー ド内4光子発生の検証実験' 第8回量子情報技術研究会 (2003 6/30)
- 12. 岡寿樹、<u>Holger F. Hofmann</u>、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司 '単一原子ドープ片側固体共振器を用い た非線形位相シフトの実現' 第8回量子情報技術研究会 (2003 7/1)
- 13.川瀬大輔、辻野賢治、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司、和田篤、大湊寛之、西原昇、宮本洋子 'ホログラムおよびファイバー干渉計を用いた光子の軌道角運動量重ね合わせ状態の観測' 第8回量子情報技術研究会 (2003 7/1)
- 14. <u>竹内繁樹</u> '光子量子ビットを用いた量子情報処理' 文部科学省科学研究費補助金企画調 査シンポジウム (2003 8/18)

- 15. 岡本亮、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司 (パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源の実現) 日本物 理学会2003年秋季大会 (2003 9/21)
- 16.川瀬大輔、辻野賢治、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司、和田篤、大湊寛之、西原昇、宮本洋子 'ホロ グラムとファイバー干渉計を用いた光子の軌道角運動量もつれ合い状態検証実験' 日本 物理学会2003年秋季大会 (2003 9/21)
- 17.千葉孝志、<u>大橋弘明</u>、藤原英樹、堀田純一、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司 '単一 Dil 分子の遷移ダ イナミクスの蛍光解析' 日本物理学会2003年秋季大会 (2003 9/22)
- 18. <u>Holger F. Hofmann</u> and <u>Shigeki Takeuchi</u> 'Uncertainty characteristics of entangled photons' 日本物理学会2003年秋季大会 (2003 9/23)
- 19. 岡寿樹、<u>Holger F. Hofmann</u>、竹内繁樹、笹木敬司 '単一原子ドープ固体共振器における入 出力微弱光の非線形位相シフト' 日本物理学会2003年秋季大会 (2003 9/23)
- 20.<u>大橋弘明</u>、堀田純一、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司、村上伸也、鳥本司、大谷文章 '単一 CdSe 量 子ドットの光学特性' 日本物理学会2003年秋季大会 (2003 9/23)
- 21.川瀬大輔、辻野賢治、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司、和田篤、大湊寛之、西原昇、宮本洋子 '光子 対における軌道角運動量もつれ合いのホログラム位置スキャンによる確認実験' 第10回 量子情報技術研究会 (2004 5/24)
- 22.<u>大橋弘明</u>、堀田純一、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司、村上伸也、鳥本司、大谷文章 '単一 CdSe 量 子ドットからの発光の光子統計' 日本物理学会2004年秋季大会 (2004 9/12)
- 23. 岡寿樹、<u>Holger F. Hofmann</u>、<u>竹内繁樹</u>、笹木敬司 1次元原子の非線形光学応答に対する デコヒーレンスの影響 1日本物理学会2004年秋季大会 (2004 9/13)
- 24.小島邦裕、<u>ホルガ・F・ホフマン、竹内繁樹</u>、笹木敬司 '一次元原子との非線形相互作用に よる2光子波束形状変化についての理論解析' 日本物理学会2004年秋季大会 (2004 9/13)

特許

- 特開 2002-228997(出願 2001-028533)、「低損失光スイッチング方法及び光スイッチ装置」、 平成 13 年 2 月 5 日出願、平成 14 年 8 月 14 日公開 竹内繁樹
- 2. 特開 2002-281029(出願 2001-081501)、「量子暗号通信システム」、
 平成 13 年 3 月 21 日出願、平成 14 年 9 月 27 日公開
 竹内繁樹
- 特開 2003-0228091(出願 2002-026085)、「もつれ合い光子対発生装置」、
 平成 14 年 2 月 1 日出願、平成 15 年 8 月 15 日公開
 竹内繁樹
- 4. 特開 2004-20970(出願 2002-176385)、「位相シフト光スイッチ」、
 平成 14 年 6 月 17 日出願、平成 16 年 1 月 22 日公開
 竹内繁樹、ホフマン・ホルガ(JST 研究員)

国際特許:

- 1. (特願 PCT/JP03/00762) ^{[Entangled Photon Pair Generator]、 平成 15 年 1 月 28 日 PCT 出願 竹内繁樹}
- (特願 PCT/JP02/02672) 「Quantum Cipher Communication System」、
 平成 14 年 3 月 20 日 PCT 出願
 竹内繁樹

研究課題別評価

1 研究課題名:半導体をベースとした磁気光学結晶の開発とデバイス応用

2 研究者氏名:田中 雅明

ポスドク研究員:アーサン M. ナズムル(研究期間 平成 14 年 4 月~平成 16 年 11 月) ポスドク研究員:小川 智之(研究期間 平成 14 年 4 月~平成 15 年 9 月)

3 研究のねらい

光エレクトロニクスや高速電子デバイスの主材料であるIII-V族化合物半導体をベースとした磁気光学結晶(半導体磁気光学結晶)を開発し、その作製技術を確立し、光物性・磁気光学物性を 制御することによって、未来の高度情報通信・光ネットワークシステムに役立つ新機能デバイスを 試作することを目的として研究を行った。研究対象とする物質系は、

GaAs 等の化合物半導体中に MnAs 等の強磁性金属ナノ・クラスターが埋め込まれた半導体 / 磁性金属ナノクラスター材料とそのヘテロ構造・多層膜

GaMnAs や InGaMnAs 等の III-V 族ベースの磁性混晶半導体、磁性元素のデルタドーピン グとその量子へテロ構造

強磁性金属(MnAs) / III-V 族化合物半導体から成るハイブリッドヘテロ構造 でいずれも本研究者らが分子線エピタキシー(MBE)を用いて作製し研究開発中の新物質である。 本研究では、の物質系を主に(は補足的に)用いて、従来の非磁性半導体では不可能で あった、ファラデー効果やカー効果など、光の非相反性がもたらす巨大な磁気光学効果をもつ 「半導体磁気光学結晶」を実現し、エピタキシャル成長とバンドエンジニアリング、光波エンジニア リングの手法をフルに活用することによってその物性機能を設計・制御することを目指した。

4 研究成果:

要旨

Ⅲ-V 族化合物半導体をベースとした半導体磁気光学結晶を作製し、その物性を制御すること により、従来の非磁性半導体が持ち得なかった大きな磁気光学効果をはじめとするスピン依存物 性を実現した。 GaAs 等の化合物半導体中に MnAs 等の強磁性金属ナノ・クラスターが埋め込 まれた半導体 / 磁性金属ナノクラスター材料およびそのヘテロ構造・多層膜をエピタキシャル成 長によって作製し、バンド/光波エンジニアリングを用いることによって、室温かつ所望の波長で大 きな磁気光学効果(ファラデー効果およびカー効果)を得た。III-V:MnAs ナノクラスター材料の磁気 光学物性に基づいた半導体導波路型光アイソレータを提案し、その動作を解析した。 Ⅲ−Ⅴ 族 化合物半導体中に磁性元素を添加し、デルタドーピング、変調ドーピング、量子へテロ構造エンジ ニアリングを駆使することによって、III-V 族磁性半導体ではこれまでにない高い強磁性転移温度 を実現した。また、キャリア誘起強磁性を利用して、電界および光照射によって 100 K 以上の高温 領域で強磁性秩序が制御できることを示した。 強磁性体 / 非磁性体から成るいくつかのエピタ キシャルヘテロ構造を形成し、スピンバルブ効果やトンネル磁気抵抗効果など大きなスピン依存 伝導特性を得た。またその光照射応答を観測した。上記 ~ のさまざまなスピン依存物性をも つ素子(プロトタイプデバイス)を試作し、その機能を実証した。

以下、主な研究成果の要点を項目別に述べる。

4 - 1 GaAs中にMnAsナノクラスターを埋め込んだGaAs:MnAsナノクラスター材料の形成技術の 確立、大きな室温磁気光学効果、異常ホール効果の評価とその光照射効果

1) GaAs中にMnAsナノクラスターを埋め込んだGaAs:MnAsナノクラスター材料をさまざまな条件

で形成し、MnAs微粒子のサイズ、密度、均一性などをある程度制御できることを示した。また III-V族半導体ヘテロ構造ともきわめて整合性が良いことを示した(図1参照)。

- 2) MnAs微粒子サイズが10nm以下では室温では超常磁性、10nm以上では強磁性的振る舞い を示すことを明らかにした。
- 3) 超常磁性を示す試料についてはそのブロッキング温度を約70K程度と見積もった。
- 4) <u>室温で大きな磁気光学効果(ファラデー回転角0.4 0.8 deg/µm)</u>を得た。
- 5) ドーピングによりp型伝導性を持たせると大きな異常ホール効果を示すことがわかった。
- <u>光照射により磁気光学効果(カー楕円率, MCD)および異常ホール効果が大きく変化</u>すること を見出した。
- 7) 光照射の効果はブロッキング温度以下で顕著に現れることを示した。



図1(a) GaAs 中に MnAs ナノクラスタを埋め込んだ GaAs:MnAs薄膜とAIAsとのヘテロ構造の断面を透過型 電子顕微鏡(TEM)で観察した例。赤丸が強磁性 MnAs の微粒子で直径は数~10nm 程度。すべて単結晶でま ったく転位は見られない。大きな磁気光学効果や異常 ホール効果を示す。



図 1(b) GaAs:MnAs / AIAs ヘテロ構造の断面 TEM 格子像。MnAs ナノクラスター(直径 7nm, 10nm)が 中央にある。GaAs, AIAs, MnAs のどの領域にも転位 は見られず単結晶である。

- 4 2 GaAs:MnAsナノクラスターとGaAs/AIAs多層DBR反射膜を組み合わせた多層膜の形成、 および室温における大きな磁気光学効果の実現
- GaAs:MnAsナノクラスターとGaAs/AIAs多層膜分布ブラッグ反射鏡(DBR)を組み合わせた多 層膜を形成し、上下のDBRの層数を等しくする(図2(a))と、<u>所望の波長(この場合0.98µm帯とした)の光がGaAs:MnAs磁性層に閉じこめられ(光の局在)、透過で磁気光学効果がきわめ て大きくなることを示した。室温でのファラデー回転角は、単位膜厚換算で4 deg/µmにも達 した。
 </u>



図 2 (a) (001) GaAs 基板上に成長した GaAs-AlAs DBR / GaAs:MnAs ナノクラスター / GaAs-AlAs DBR 多層膜構造 の断面 SEM 像。磁性層にブラッグ波長の光を閉じこめ、 室温で大きなファラデー効果が得られた。 図 2 (b) GaAs:MnAs ナノクラスターと GaAs/AlAs 多層膜分布ブラッグ反射鏡(DBR)を組み合わせた 多層膜。室温で 1500mdeg を越える非常に大きな 磁気光学カー効果(Magneto-Optical Kerr Effect) を得た。

- 2) GaAs:MnAsナノクラスターとGaAs/AlAs多層膜分布ブラッグ反射鏡(DBR)を組み合わせた多 層膜を形成し、上下のDBRの層数を変えることにより、反射配置でも室温できわめて大きな 磁気光学効果(カー効果)が得られることを示した。室温で最大 1540mdegのカー回転角を得た(図2(b)の構造)。1)2)の結果はともに、半導体ベースの材料として室温で得られた磁気光 学効果の値としては最高記録である。
- 3) トランスファーマトリクス法を用いた理論計算により、1)および2)の半導体磁気光学結晶について、その磁気光学効果の大きさとスペクトルを求め、実験結果をよく再現した。これにより、 適切な多層構造を設計することができるようになった。
- 4) 理論と実験との詳細な比較検討により、光アイソレータ等の磁気光学デバイスを作製し動作 させるためには、GaAs:MnAsナノクラスター材料の光損失を低減させることが不可欠であるこ とを明らかにした。
- 4-3 InP基板上にモノリシック集積化可能な半導体導波路型光アイソレータ
- III-V:MnAsクラスターを用いた半導体導波路型光アイソレータの提案、 解析を行った。図3にInP基板上の 導波路型光アイソレータ(波長1.55 µm、TMモード光)の構造を示す。 InAIAs:MnAs磁性層を含むプレーナ ー導波路にTMモード光が入射する と、伝搬方向(+z/-z)によって伝搬 損失が異なるという現象(非相反損 失/利得変化)を利用し、偏光子なし で導波路型の光アイソレータが実 現できる。TMモードに対しては 119dB/cm以上の消光比を理論計 算により予測した。





- **Current Injection** £ 2) さらにTEモード対応の導波路型光ア イソレータの提案解析を行った(図4)。 クラッド層: InAlAs 磁性層であるInAIAs:MnAs層をリッジ 磁性層: InAlAs:MnAs 導波路の側壁と上部に配置した構造 2 h_{Mag} となっている。また磁性層をリッジ導 ガイド層: InGaAsP 'n 1 $E_{a} = 1.25 \mu m$ 波路の上部に置くことによりTMモード 活性層: InGaAsP a $E_{a} = 1.55 \mu m$ に対しても光アイソレータ動作を実現 クラッド層: InP d_{Mag} することができ、偏波無依存型の光ア ⊗ light propagation // z イソレータを実現することができる。こ Magnetic field // x for TE mode の導波路型光アイソレータの非相反 Magnetic field // x for TM mode 損失/利得変化を、等価屈折率法によ る電磁界分布の計算と摂動法によっ 図4 InP 基板上の半導体導波路型光アイソレータ て求めた。リッジ導波路の幅のを小さく (波長 1.55 um、TE モード光) するにつれてTEモードに対するアイソレーションが大きくなることがわかった。InGaAsPコア層 厚*a*が0.2 µ m、ガイド層厚*h*が0.3 µ m、導波路の幅*d*が1.1 µ mの時、波長1.55 µ mのTEモード
- 4 4 新しいIII-V族ベース・四元混晶強磁性半導体(InGaMn)Asの成長、磁性、磁気光学効果

730cm⁻¹、30dBのアイソレーションを得るのに必要なデバイス長は8.3mmと求められた。

に対する消光比は36dB/cmとなった。この時、前進波の損失を補償するのに必要な利得は

- <u>光通信に使われる1.5µm帯の禁制帯幅を もち、光通信用半導体デバイスに使われるInP半導体基板に格子整合する</u>新しい磁 性半導体薄膜材料の創製と物性制御に 取り組み、<u>4元混晶のIII-V族ベース磁性</u> 半導体(InGaMn)Asを初めてMBE成長する ことに成功し、強磁性半導体であることを 見出した(図5)。
- 2) 磁気光学効果、磁気輸送、磁化特性などによって、強磁性を示すこと、その強磁性転移温度は成長条件に強く依存すること、系統的にInを変えることにより、禁制帯幅や格子定数を制御できることを示した。
- 3) 強磁性転移温度以下では、他のIII-V族磁 性半導体よりも大きな、非常に強い磁気光 学効果(反射カー楕円率が禁制帯幅付近 で400mdeg以上)を示した。
- 4) Mnの濃度を20%以上に高め、成長条件を 最適化することにより、<u>強磁性転移温度が</u> 130 Kに達することを示した。この値は、液 体窒素温度を優に越えており、InMnAsの 強磁性転移温度の最高値50 Kの2.6倍に 達している。



図 5 InP 基板上にエピタキシャル成長した [(In_{0.44}Ga_{0.56})_{1-x}Mn_x]As の断面 TEM 格子像。Mn 組成 x は 0.21 とした。転位やクラスターがない均一な混晶半導体 が形成されている。強磁性と大きな磁気光学効果を示 し、InPに格子整合し1.5µm帯の禁制帯幅をもつ新しい4 元混晶の強磁性半導体が得られた。

4-5 MnデルタドープGaAs/p型AlGaAs 選択ドープヘテロ構造における高い強磁性転移温度

(*T*c = 172 K および 192 K)、電界および光による強磁性秩序の制御

- 1) 磁性元素(Mn)をデルタドープしたGaAs(図6)のMBE成長と構造評価を行い、転位やクラスタ
- ーの形成が起こらず閃亜鉛鉱型結晶構造 を保ったまま、急峻なデルタドーピングが 達成できる条件を見出した。これによって GaAs中に局所的に高い濃度の局在スピン を添加することができるようになった。
- 2) さらにMn- -doped GaAs / Be-doped AlGaAsから成るp型選択ドープヘテロ構造 を形成し、その磁気輸送特性(異常ホール 効果)によって磁性を調べた結果、2次元 正孔ガス(2DHG)の波動関数とデルタドー プMn層が重なる時に明瞭な強磁性秩序 が現れることを見出した(図7)。
- 3) 形成条件を改善することにより、上記ヘテ 口構造の<u>強磁性転移温度が 172 Kまで高</u> <u>〈なることを示した。これまでIII-V族強磁性</u> <u>半導体で報告されたキュリー温度(従来は</u> 110 K程度が最高)を大きく上回る値である。



図6 GaAs 中に磁性元素 Mn を 0.4 原子層だけデルタ ドーピング(シートドーピングともいう)した構造の断面 TEM 格子像。

<u>110 K程度が最高)を大きく上回る値である。2003年8月以降、成長パラメータと構造パラメー タを吟味することにより、さらに高い強磁性転移温度 192 K を観測した。この値は、III-V族 強磁性半導体の転移温度としては最高記録である</u>。

- 4) 正孔濃度(Mnデルタドープチャネル中の2DHG濃度)と強磁性転移温度の関係を明らかにし、 正孔誘起の強磁性であることを明らかにした。
- 5) Mn- -doped GaAs / Be-doped AlGaAsからなるヘテロ構造の表面にゲート電極を形成して、 電界効果トランジスタを作製し、ゲート電圧によってMnをドープした2次元正孔ガスチャネル のキャリア濃度を変化させることにより、115 Kという高温領域において、強磁性 常磁性の 相転移を起こさせることに成功した(図8)。GaAs系半導体において、温度一定のまま磁場を 用いることなく電気的手法のみを用いて強磁性 常磁性の相転移を起こさせることに成功し たのはこれが初めてである。

6) さらに正孔誘起の強磁性という性質を用いて、<u>円偏光照射による磁性制御にも成功した。</u> GaAsの禁制帯幅以上の光子エネルギーをもつ円偏光を照射すると、フォトキャリアが生成され正孔濃度が増大するため、磁化が増大する現象を100K程度の温度領域で観測した(図9)。 これにより、光照射による磁性制御の可能性を示した。



(a)

図7 (a) Mn デルタドープ GaAs 層を2次元正孔ガスチャネル層に含む GaAs / Be-doped AlGaAs から成る p 型変調ドープヘテロ構造。75 は MBE 成長温度。 (b) ヘテロ構造のバンドプロファイル。ここでは正孔のエネ ルギーを上向きにとった。2 は成長方向、*E*, は価電子帯の端、*E*, はフェルミエネルギーを表す。局所的に高い 濃度をもつ Mn 局在スピンと、選択ドープヘテロ構造によって形成される2次元正孔ガスの波動関数が重なる ときに、強磁性が安定化する。



図8 挿入図のヘテロ構造試料($d_s=0nm$)の表面にSiO₂絶縁層を介してAIゲート電極を付けた電界効果トランジスタ(FET)におけるホール効果。ゲート電圧 V_g によって Mn デルタドープ層をもつチャネルの正孔濃度を変化させ、磁性秩序を制御するためのデバイスである。115K において、ホール抵抗の磁場依存性をさまざまなゲート電圧 V_g でプロットした結果を示す。この温度領域では、異常ホール効果が支配的であるため、図の縦軸のホール抵抗は垂直方向の磁化に比例する。強磁性転移温度 T_c は $V_g=0$ V において 105 K。ゲート電圧 V_g を0 V から-18 V まで変化させると、ホール抵抗ループは直線からヒステリシスへ変化した。 $V_g=0~-12$ V ではチャネル正孔濃度が低いため常磁性であるが、 $V_g=-15~-18$ V ではチャネル正孔濃度が増加するため強磁性となる。常磁性から強磁性への相転移は可逆的であり、温度を変えることなくゲート電圧の変化のみによって繰返し転移を起こさせることができる。



図9 同様のヘテロ構造試料(*d*_s=0nm)に対する光照射の効果をホール効果で測定した結果。このヘテロ構造 では、光照射によって生成された電子は内部電界によって表面側に逃げるが、正孔はヘテロ界面の三角ポテ ンシャル内にある Mn デルタドープチャネル層に蓄積されるようになっており強磁性への寄与することができ る。試料の T_cは、光照射なし(dark)において 105 K、測定温度は (a) 95 K および (b) 100 K、照射光の波長 は 632.8 nm、強度は 8 mW/cm²である。測定温度は T_c以下であるので、ホール抵抗は試料の磁化にほぼ比 例する。従って図の縦軸は磁化に比例する。光を照射させるとホール抵抗(磁化)の絶対値が増大し、ヒステ リシスループの保持力と残留ホール抵抗(残留磁化)もわずかではあるが増加していることから、強磁性秩序 が強まったことがわかる。光照射なしの暗状態での正孔濃度 *p*は 1.7×10¹² cm⁻²であるが、 光照射によって 95K では 3.0×10¹² cm⁻²に増え、1 T の磁場において磁化が 45%増えた。この変化もやはり可逆的であり、光照 射を止めると元の暗状態に戻る。この実験により、GaAs 系磁性半導体材料においても、光によって磁化を制 御する機能を実現できることがわかった。

- 4-6 エピタキシャル強磁性ヘテロ接合における大きなトンネル磁気抵抗効果の実現
- すべて半導体からなるGaMnAs/AIAs/GaMnAs単一障壁のヘテロ構造を用いて強磁性トン ネル接合を形成し、<u>低温(8 K)ではあるが最大 75 %の大きなトンネル磁気抵抗効果</u> (TMR)を観測した。これにより、<u>半導体のみで不揮発性磁気メモリの原理的動作を示した</u>。
- <u>GaMnAsのフェルミ面におけるスピン分極率が少なくとも50%以上と大きな値であることを示した。</u>
- TMRの障壁膜厚依存性により、スピン偏極したキャリアが半導体障壁をトンネルする際には、界面に平行方向の結晶運動量を保存することを明らかにした。
- 4) 強磁性金属(MnAs)とIII-V族半導体からなるエピタキシャルMnAs/AlAs/MnAs強磁性トンネ ル接合を形成し、最大36%のトンネル磁気抵抗効果を観測した。これにより、<u>半導体基板</u> 上にすべて単結晶から成るTMRデバイス、不揮発性メモリ実現の可能性が開けた。
- 5 自己評価:

前章で示した下線部分は特に重要な基礎研究成果であり、どれもさらに継続して研究を進める べきであると考えている。本研究で特に成果として強調すべき点は、 GaAs等の化合物半導体 中にMnAs等の強磁性金属ナノ・クラスターが埋め込まれた半導体/磁性金属ナノクラスター材 料およびそのヘテロ構造・多層膜を作製し、バンド/光波エンジニアリングを用いることによって、 室温かつ所望の波長で大きな磁気光学効果(ファラデー効果およびカー効果)を実現し、その材 料の形成法とデバイス設計論を示したこと、 III-V族化合物半導体中に磁性元素を添加し、デル タドーピング、変調ドーピング、量子ヘテロ構造エンジニアリングを駆使することによって、III-V族 磁性半導体ではこれまでにない高い強磁性転移温度を実現したこと、また、キャリア誘起強磁性 を利用して、電界および光照射によって100 K以上の高温領域で強磁性秩序が制御できることを 示したことである。実用デバイスに至るには、 については光損失を減らすこと、 については強 磁性転移温度をさらに上げ室温を越えること、が今後の課題である。幸い発展・継続研究 (SORST)の機会をいただいたので、今後は次の課題について研究をさらに深め、発展させてゆく 予定である。

- GaAs:MnAs系を始めさまざまなホスト半導体:MnAsナノクラスター材料およびその多層膜における大きな磁気光学効果の実現し、それらの半導体磁気光学結晶による波長範囲と設計自由度を大幅に拡大すること
- GaAs:MnAsナノクラスターにおける光物性・磁気光学現象の解明。特に大きな磁気光学効果と大きな光損失の起源の解明し、光損失低減方法を探索すること。
- 光損失があっても利用できる導波路型磁気光学デバイスの設計・解析・試作すること。
- 4元混晶強磁性半導体におけるさらなる転移温度 T_cの高温化、大きな磁気光学効果の高温 化を実現すること。
- 磁性元素のデルタドーピングとバンドエンジニアリングを駆使した強磁性半導体へテロ構造 におけるさらなる強磁性転移温度 T_cの高温化を実現すること。目標は室温(300K)以上。
- 「波動関数スピン工学」研究の開始。波動関数を制御することによりスピン秩序や磁性、磁気 輸送特性、磁気光学効果を変化させ、新デバイスの概念を創出すること。

本研究の将来展望としては次のようなことが考えられる。

半導体エレクトロニクスにおいては全く使われていないスピン自由度を、半導体ベースの材料に おいて積極的に活用できるようになれば、工学的応用と基礎科学両面にわたる広い範囲での成 果が期待される。将来の高速光ネットワーク・光通信システムに要求される集積化型磁気光学デ バイスの実現をはじめ、光アイソレータ、サーキュレータ、波長可変発光素子、光スイッチなどの 実現が期待できる。そうすれば、ギガビット級以上の通信速度をもつ高速インターネット回線を各 家庭にまで供給することが可能になる。また、超高密度・高速の不揮発性メモリ、再構成可能な 論理回路、作製した後で再設計可能な"やわらかいハードウェア"をもつリコンフィギュラブルコン ピュータなど、情報の記録や情報処理技術においても革新的な半導体デバイスやシステムが実 現でき、没落しつつある日本の半導体産業を再生させることができる可能性がある。ここ数年で 急速に勃興しつつある「スピンエレクトロニクス」分野における方向性を定め、半導体エレクトロニ クスや情報処理技術との融合という新しい分野を開拓することもできるであろう。

本研究はポスドク参加型として行ったものであるが、研究の遂行にあたり2人のポスドク(グルー プメンバー)が非常に大きな貢献をしてくれた。うち1人は研究期間の途中で他の国立大学助手と して採用され転出したが、これは本人にとっては栄転であり快く送り出したが、本研究にとっては 痛手となった。しかし、もう1人は最後まで本研究に貢献してくれた。2人のポスドク以外にも、博士 課程大学院生が毎年1 - 2名、研究補助者として加わってくれたことが大きな助けになった。やは り研究は発想やテーマの筋の良さとともに、若手の良質な人材が最も大切であることを実感した。 その意味で本研究のようにポスドクや博士課程の大学院生を雇用できる制度は、若手スタッフの 不足する大学にとってたいへんありがたいものであり大きな効果があった。

6 研究総括の見解:

現代の光エレクトロニクスの主材料である - 族化合物半導体デバイスに馴染む磁性体を 用いて、ファラデー効果や光カー効果などの光非相反性を示す「半導体磁気光学結晶系」の作製 を目指した研究であった。田中氏が用いた物質系は、GaAs 半導体に強磁性 MnAs ナノクラスター を埋め込んだ薄膜を用いて、大きなファラデー回転や異常ホール効果など非相反効果を示すこと を発見した。MnAs 薄膜を GaAs/AIAs 多層膜分布ブラッグ反射鏡で挟んで、磁気電気効果を強め る研究を行った。更に、InP 基板上に上記のモノリシック集積化したアイソレーターの提案と設計を 行いデバイス動作の指針を示した。

第二の物質系としていた四元混晶強磁性半導体(InGaMn)Asを成長させ、その磁性と磁気光学 効果を測定し、強い磁気光学効果を観測している。第三は、Mnをデルタドープした GaAs/p-AlGaAsへテロ構造を作製し、臨界温度172kや192kの強磁性を発現させてきた。

この様に田中氏は、着実な成果を挙げつつ室温で強磁性を示し、かつ光吸収係数の小ない磁 性半導体の探索を目指している。まだ実用に供する磁気光学材料の実現には至っていないが、 発展・継続研究(SORST)でその実現に肉迫することを願っている。

7 主な論文等:

<論文>

- 1) S. Ohya, H. Shimizu, Y. Higo, J. M. Sun and M. Tanaka, "Growth and properties of quaternary alloy magnetic semiconductor (InGaMn)As", Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L24-L27 (2002).
- 2) A.M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Transport Properties of Mn delta-doped GaAs and the effect of selective doping", Appl. Phys. Lett. **80**, pp.3120-3122 (2002).
- M. Tanaka, <Invited paper> "Semiconductor-Based Magnetic Heterostructures for Spin Electronics", Proc. of the 2002 Asia-Pacific Workshop on Fundamental and Application of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2002), pp.271-276, paper ED2002-172, SDM2002-122, Sapporo, Japan, July 2002.
- M. Tanaka <Invited paper>, "Ferromagnet (MnAs) / III-V Semiconductor Hybrid Structures", Special Issue on Semiconductor Spintronics, Semiconductor Science and Technology 17, No.4, pp. 327-341 (2002).
- 5) H. Shimizu and M. Tanaka, "Quantum size effect and ferromagnetic ordering in ultrathin GaMnAs/AIAs heterostructures", J. Appl. Phys. **91**, pp.7487-7489 (2002).
- M. Tanaka and Y. Higo <Invited paper>, "Tunneling magnetoresistance in GaMnAs/AIAs/GaMnAs ferromagnetic semiconductor heterostructures", Physica E13, pp.495-503 (2002).
- 7) H. Shimizu and M. Tanaka, "Magneto-optical properties of a Si-doped GaAs:MnAs based magneto-photonic crystal operating at 1.55 micron", Physica E13, pp.597-601 (2002).
- H. Shimizu and M. Tanaka, "Design of semiconductor-waveguide-type optical isolators using the non-reciprocal loss/gain in the magneto-optical waveguides having MnAs nanoclusters", Appl. Phys. Lett. 81, pp.5246-5248 (2002).
- 清水大雅、田中雅明 "III-V族半導体中に形成されたMnAsナノクラスター構造の磁気光学効果と半導体導波路型光アイソレータへの応用"、電気学会マグネティックス研究会資料 MAG-02-30, pp.11-15, 東北大学電気通信研究所、2002年3月14日-15日.
- 10) アーサン M. ナズムル、菅原聡、田中雅明、"MnデルタドープGaAsをベースとした半導体ヘテロ構造の物性と高い強磁性転移温度(~170K)"、電気学会マグネティックス研究会資料 MAG-02-31, pp.17-21, 東北大学電気通信研究所、2002年3月14日-15日.
- 11) H. Shimizu and M. Tanaka, "Design of semiconductor-waveguide-type optical isolators using the non-reciprocal loss/gain in the magneto-optical waveguides having MnAs nanoclusters", Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Volume 7, Issue 1, January 6, 2003. http://www.vjnano.org/
- 12) G. Mahieu, P. Condette, B. Grandidier, J.P. Nys, G. Allan, D. Stievenard, Ph. Evert, H. Shimizu and M. Tanaka, "Compensation Mechanisms in Low-temperature Grown GaMnAs Investigated by Scanning Tunneling Microscopy", Appl. Phys. Lett. **82**, pp.712-714 (2003).

- S. Sugahara and M. Tanaka, "Epitaxial Growth and Magnetic Properties of MnAs/AlAs/MnAs Magnetic Tunnel Junctions on Exact (111)B GaAs Substrates: the Effect of a Ultrathin GaAs Buffer Layer", J. Cryst. Growth 251, pp.317-322 (2003).
- 14) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Structural and Transport Properties of Mn-delta-doped GaAs", J. Cryst. Growth **251**, pp.303-310 (2003).
- M. Tanaka <Invited paper> "Spin-polarized Tunneling in Fully Epitaxial Semiconductor-based Magnetic Tunnel Junctions", Journal of Superconductivity; Incorporating Novel Magnetism 16, pp.241-248 (2003).
- S. Ohya, H. Yamaguchi, and M. Tanaka, "Properties of Quaternary Alloy Magnetic Semiconductor (InGaMn)As Grown on InP", Journal of Superconductivity; Incorporating Novel Magnetism 16, pp.139-142 (2003).
- A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Ferromagnetism and High Curie Temperature in Semiconductor Heterostructures with Mn-delta-doped GaAs and p-type Selective Doping", Phys. Rev. B67, pp.241308(R) 1-4 (2003).
- 18) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Transport Properties and High Curie Temperature (172 K) of Mn-delta-doped GaAs with Selective p-type Doping", *Physics of Semiconductors* 2002, Proceedings of the 26th International Conference on The Physics of Semiconductors (ICPS26, Edinburgh, UK, July 29 - August 2, 2002), Institute of Physics Conference Series Number 171 (IoP, Bristol, UK), Edited by A. R. Long, J. H. Davies, paper E4.2.
- K. Ueda, H. Shimizu, and M. Tanaka, "Magneto-Optical Kerr Effect of Semiconductor-based Multilayer Structures Containing a GaAs:MnAs Granular Thin Film", Jpn. J. Appl. Phys. 42, L914-L917 (2003).
- S. Ohya, H. Kobayashi, and M. Tanaka, "Magnetic properties of heavily Mn-doped quaternary alloy magnetic semiconductor (InGaMn)As grown on InP", Appl. Phys. Lett. 83, pp.2175-2177 (2003).
- A. M. Nazmul, S. Kobayashi, S. Sugahara and M. Tanaka, "Electrical and optical control of ferromagnetism in III-V semiconductor heterostructures at high temperature (100 K)", Jpn. J. Appl. Phys. 43, pp.L233 - L236 (2004).
- 22) A. M. Nazmul, S. Kobayashi, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Control of Ferromagnetism in Mn Delta-doped GaAs-based Heterostructures", Physica E21, pp.937-942 (2004).
- S. Ohya, H. Kobayashi, and M. Tanaka, "Magnetic Properties and Curie Temperature (130K) of Heavily Mn-doped Quaternary Alloy Ferromagnetic Semiconductor (InGaMn)As Grown on InP", Physica E21, pp.975-977 (2004).
- 24) R. Nakane, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Epitaxial growth and magnetic properties of MnAs/NiAs/MnAs spin-valve trilayers on GaAs(001) substrates", Physica E21, pp.991-995 (2004).
- 25) T. Ogawa, Y. Shuto, K. Ueda, and M. Tanaka, "Photo-induced anomalous Hall effect in GaAs:MnAs granular films", Physica E21, pp.1041-1045 (2004).
- 26) O. Rader, C. Pampuch, A. M. Shikin, W. Gudat, J. Okabayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, A. Tanaka, A. Kimura, "Resonant photoemission of Ga1-xMnxAs at the Mn L edge", Phys. Rev. B69, pp. 075202/1-7 (2004).
- 27) R. Nakane, S. Sugahara and M. Tanaka, "Effect of post-growth annealing on the morphology and magnetic properties of MnAs thin films grown on GaAs(001) substrates", J. Appl. Phys. **95**, pp.6558-6561 (2004).
- 28) M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, and M. Tanaka, "Zinc-Blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs", J. Appl. Phys., to be published.

- 29) M. Tanaka <Invited paper>, "Spintronics: Recent Progress and Tomorrow's Challenges", J. Crystal Growth, to be published.
- 30) R. Nakane, J. Kondo, M. W. Yuan, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Growth and magnetic properties of epitaxial metallic MnAs/NiAs/MnAs heterostructures grown on exact GaAs(111)B substrates", J. Crystal Growth, to be published.
- 31) A. M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, and M. Tanaka, "High Temperature Ferromagnetism in GaAs-based Heterostructures with Mn delta Doping", submitted.
- 32) S. Ohya, P-N. Hai, and M. Tanaka, "Tunneling magnetoresistance in GaMnAs / AIAs / InGaAs / AIAs / GaMnAs double-barrier magnetic tunnel junctions", submitted.

< 解説論文・解説記事、著書など>

- 1) 田中雅明「スピンエレクトロニクス 半導体と磁性体の一体化に挑む 原子レベルのものづ くりで新領域」、Science and Technology Journal, 2002年5月号, pp.22-23.
- 2) 田中雅明 「強磁性半導体ヘテロ接合におけるトンネル磁気抵抗」 固体物理 Vol.**37** (11), pp. 853-860 (2002).
- 3) M. Tanaka, "A New Spin on Semiconductors -New Technology-", Look Japan Vol.**48**, pp.28-29, December 2002. *University of Tokyo associate professor Tanaka Masaaki describes the revolutionary advances his lab has made in spin electronics research.*
- 田中雅明、アーサンナズムル、菅原聡、「磁性元素を含むIII-V族半導体ヘテロ接合:磁気輸送特性と強磁性制御」、マテリアルインテグレーション2003年9月号(特集:スピントロニクス) Vol. 16, No.9, pp.5-10 (2003).
- 5) 田中雅明 「半導体スピントロニクス」応用物理学会スピンエレクトロニクス研究会入門セミ ナーテキスト pp.51-58, 2003年12月19日.
- 6) 田中雅明 「MnデルタドープGaAsを含む強磁性半導体ヘテロ構造:Tcの上昇と磁性制御」日本応用磁気学会誌、Vol. **28** No.2, pp. 66-71 (2004).
- 7) 田中雅明「半導体スピンエレクトロニクス 現状と展望」 応用物理 73巻 第4号 基礎講座 <スピンエレクトロニクス> pp.508-517 (2004).
- 8) 田中雅明「第15章 半導体をベースとしたヘテロ構造 強磁性転移温度と磁性制御 」 『スピンエレクトロニクスの基礎と最前線』pp.184-198, シーエムシー出版 2004年6月発行.
- 9) 田中雅明「スピン機能半導体の開発」化学工業 56巻3号, pp.6-13[pp.174-181] (2005年3 月号).
- 10) 田中雅明 「半導体スピントロニクス」、『ナノマテリアルハンドブック』第5章第5節 エヌティー エス 2004年11月発行予定.
- 11) 田中雅明「磁性半導体材料」、『電子材料ハンドブック』5.6.4節 朝倉書店(印刷中).

<新聞、雑誌、マスコミ記事など>

- 1) 日本工業新聞 (2002年1月1日掲載) "創意の種子で、科学技術創造立国へ" 新春座談会 尾身大臣 vs. 先端技術大賞受賞者 尾身幸次、田中雅明、増田幸一郎、小西史一
- 2) "夢に向かって 'さきがけ研究21'研究者に聞く 半導体と磁性体を一体化 東京大学工学 系研究科 田中雅明助教授"、化学工業日報 20000号記念特集号 2002年11月18日掲載.
- 3) Scientific American, pp.30-31, March 2003, "Getting Warmer, MAGNETIC SEMICONDUCTORS REACH HIGHER TEMPERATURES". In late 2002 Masaaki Tanaka and his co-workers at the University of Tokyo reported that applying a relatively simple annealing process to manganese-doped gallium arsenide boosted its maximum working temperature (known as the Curie temperature) as high as 172 kelvins. That is still far below room temperature, but the result constitutes "a genuine milestone," according to spintronics

expert David D. Awschalom of the University of California at Santa Barbara.

- 4) ますますホット、磁性半導体:これまでは極低温でしか働かなかったが、日本の研究チームな どが目覚ましい改善を成し遂げた 日経サイエンス、2003年5月号 p16.
- 5) 日経サイエンス、2003年7月号 ひらめきの瞬間(21世紀の担い手たち) No.55 整列! スピントロニクス 田中雅明 東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻助教授 http://www.nitto.co.jp/company/culture/ad/science/science_55/
- 6) 172Kで強磁性示す 東大、半導体構造作製に成功 新たなデバイスへ道 日刊工業新聞 2003年10月16日 (33面)
- 7) 零下101度でも「強磁性」 東大、高速半導体使い実現 日経産業新聞 2003年10月24日 (6 面)

<国際会議・国際シンポジウム 招待講演>

- M. Tanaka , "Spin-dependent Transport and Tunneling in III-V Based Magnetic Heterostructures", The 8th IUMRS International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2002), Xi-an, China, June 10-14, 2002.
- M. Tanaka, "Semiconductor-Based Magnetic Heterostructures for Spin Electronics", 2002 Asia-Pacific Workshop on Fundamental and Application of Advanced Semiconductor Devices (AWAD-2002), July 1-3, 2002 Hokkaido University, Sapporo, Japan
- M. Tanaka, "Spin-polarized Tunneling in Fully Epitaxial Semiconductor-based Magnetic Tunnel Junctions", 2nd International Conference on the Physics and Application of Spin-related Phenomena in Semiconductors (PAPSPS 2002), paper L1, Wuerzburg, Germany, July 23-26, 2002.
- 4) M. Tanaka , "High Ferromagnetic Transition Temperature (172K) in Mn-delta-doped GaAs Heterostructures with p-type Selective Doping", 10th International Advanced Heterostructure Workshop, the Big Island of Hawaii, December 1-6, 2002.
- 5) M. Tanaka , "Spin tunneling and magnetotransport in GaMnAs-based heterostructures", Annual American Physical Society (APS) March Meeting 2003, paper S7.004, Austin, USA, March 3-7, 2003.
- 6) M. Tanaka , "Ferromagnetic heterostructures for spin-electronics", Sweden-Japan Nanotechnology Colloquium, Lund, Sweden, March 16-18, 2003.
- 7) M. Tanaka, "Nanotechnology research in Japan", After-session seminar, Sweden-Japan Nanotechnology Colloquium, Lund, Sweden, March 16-18, 2003.
- 8) M. Tanaka, "Spin tunneling and transport in ferromagnetic III-V heterostructures", 32nd International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Ustron-Jaszowiec, Poland, May 31-June 6, 2003.
- 9) M. Tanaka, S. Sugahara, and A.M. Nazmul, "Ferromagnetic Heterostructures based on Semiconductors", 2003 Summer Conference of the Korean Magnetics Society and Japan-Korea Symposium on Spintronics and its Applications, July 19-21, 2003, Hanwha Resort at Haewoondate Beach, Busan, Korea.
- M. Tanaka, "Ferromagnetic heterostructures for semiconductor spintronics", Japan-US Workshop on Frontiers of Nanoscale Science and Technology, Komaba, University of Tokyo, July 10-12, 2003.
- 11) M. Tanaka and A.M. Nazmul, "Control of ferromagnetic order and high Curie temperature in Mn-delta-doped i-HEMT structures", Spintech II, International Conference and School on Semiconductor Spintronics and Quantum Information Technology, Crowne Plaza Hotel, Brugge, Belgium August 4-8, 2003.

- 12) M. Tanaka, "Ferromagnetic heterostructures for semiconductor spintronics", International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS-2003), San Diego, August 25-27, 2003.
- 13) M. Tanaka , "Control of ferromagnetic order in selectively p-doped GaMnAs-based heterostructures", Int. Conf. on Solid State Devices and Materials (SSDM), 'Core area 8 Quantum Nanostructure Devices and Physics', Tokyo, September 16-18, 2003.
- 14) M. Tanaka, "Ferromagnetic Semiconductor Heterostructures for Spintronics", The Fourth Korea-Japan Workshop on Strongly Correlated Systems on Spectroscopy of Correlated Materials and their Nano-Structures, lizuna-Kogen, Nagano, Japan, September 24-26, 2003.
- 15) M. Tanaka <Plenary talk>, "Epitaxial ferromagnetic heterostructures based on semiconductors: growth, properties, and applications", Plenary sessions on 'The Future of Spintronics' in the 50th American Vacuum Society (AVS) Annual Symposium, Baltimore, November 2-7, 2003.
- 16) M. Tanaka, "Ferromagnetic semiconductor heterostructures", International Workshop on Nano-Scale Magnetoelectronics, Nagoya, 25-27 November, 2003
- 17) A. M. Nazmul, T. Amemiya, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Ferromagnetism in Semiconductor-based Heterostructures", International Conference on Physics for Understanding and Applications, Auditorium BUET, Dhaka, Bangladesh, 22 - 24 February, 2004.
- M. Tanaka , "Ferromagnetic heterostructures for spintronics", International Symposium on Mesoscopic Superconductivity and Spintronics 2004 (MS+S2004), NTT Basic Research Laboratories Atsugi, Kanagawa, March 1-4, 2004.
- 19) M. Tanaka, "Control of ferromagnetic order in semiconductor heterostructures with Mn delta doping", MRS Spring Meeting 2004, San Francisco, April 12-16, 2004.
- 20) M. Tanaka , "Nanospintronics Design and Realization", International Conference on Nanospintronics Design and Realization (ICNDR), 24-28 May, 2004.
- M. Tanaka < Plenary talk>, "Spintronics: Recent Progress and Tomorrow's Challenges", International Conference on Molecular Beam Epitaxy (MBE2004), Edinburgh, UK, August 22 -27, 2004.
- 22) M. Tanaka, M. Tanaka, S. Sugahara, and A. M. Nazmul, "Magnetic Semiconductors and Heterostructures for Spin Electronics", The First Asia Forum on Magnetics, Okinawa Convention Center, Ginowan, Okinawa, Japan, September 21-24, 2004.
- 23) M. Tanaka and S. Sugahara, "Spin-polarised metal-oxide-semiconductor field-effect transistor and reconfigurable logic design", 7th Oxford-Kobe Materials Seminar on Spintronic Materials and Technology, Kobe Institute, September 2-4, (2004).
- 24) M. Tanaka, "Spintronics Materials and Devices", International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM-2004), Rump Session B 'Challenges of Spintronics: from basic physics to nanoscale devices', Tokyo, September 15-17, 2004.
- 25) M. Tanaka, "Ferromagnetic Semiconductor Heterostructures for Spintronics", Advanced Heterostructure Workshop, the Big Island of Hawaii, December 5-10, 2004.
- 26) M. Tanaka, "Ferromagnetic Semiconductor Heterostructures and Devices for Spintronics", Spintronics tutorial session at the American Physical Society March Meeting, Los Angeles, March 20-25, 2005.
- 27) M. Tanaka, "Heterojunction Engineering of Semiconductor Ferromagnetism", American Physical Society March Meeting, Los Angeles, March 20-25, 2005.
- 28) M. Tanaka and S. Sugahara, "Spin devices for integrated circuits", International Magnetics Conference (Intermag 2005), Nagoya Congress Center, April 4-8, 2005.

- 29) M. Tanaka, "Ferromagnetic heterostructures for spintronics", 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN-8) and 13th International Conference on Thin Films (ICTF-13), Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.
- <国際会議発表(招待講演以外)> 58件

<国内学会・研究会等 招待講演>

- 1) 田中雅明、"半導体スピンエレクトロニクスの可能性"、日本学術振興会「物質科学とシステム デザイン」「量子スピンエレクトロニクス」「有機分子エレクトロニクス」分科会合同委員会、国 際高等研究所、京都府木津町、2002年6月21日-22日.
- 2) 田中雅明、"エピタキシャル強磁性半導体ヘテロ接合におけるスピン依存伝導とトンネル磁気 抵抗効果"、日本物理学会2002年秋季大会シンポジウム「強磁性体/半導体ヘテロ接合・界 面における電子輸送」、7pWA-4,中部大学、2002年9月6日-9日.
- 3) 田中雅明、肥後豊、菅原聡、"半導体をベースとしたエピタキシャル強磁性ヘテロ構造におけるトンネル磁気抵抗効果とその応用可能性"、第26回日本応用磁気学会学術講演会シンポジウムS2「超高密度磁気記録におけるヘッドの進展」、19pB-7,東京農工大学、2002年9月17日-20日.
- 4) 田中雅明、"強磁性半導体ヘテロ接合におけるスピン依存伝導"、日本学術振興会162委員 会第32回研究会「スピンエレクトロニクス材料の研究開発動向」、長岡技術科学大学、2002年 10月25日-26日.
- 5) 田中雅明、"スピン機能半導体材料とその応用 半導体スピントロニクスへの展開 "、レー ザーアライアンスシンポジウム、東京大学、2002年12月18日.
- 6) 田中雅明、"スピンエレクトロニクス研究の現状と展望"、第1回ナノテクノロジー総合シンポジ ウム、東京有明、2003年2月3日~2月4日.
- 7) 田中雅明、"半導体スピンエレクトロニクスの現状と展望"、日本学術振興会「未踏ナノデバイ ステクノロジー」第151委員会「シリコン超集積化システム」第165委員会合同研究会、伊東、 2003年2月28日-3月1日.
- 8) 田中雅明、"強磁性半導体ヘテロ構造"、電気学会ナノスケール磁性構造体調査専門委員会 「スピントロニクスの現状」、東京有楽町、2003年3月25日.
- 9) 田中雅明、アーサン・ナズムル、"MnデルタドープGaAsとそのヘテロ構造における強磁性"、 2003年春季第50回応用物理学関連連合講演会シンポジウム「スピン物性の制御はどこまで 可能になったか?」28p-ZH-6,神奈川大学、2003年3月27日-30日.
- M. Tanaka, "Spintronics, our research environment and future", Sweden-Japan Workshop on Research Environment and Career, Nikko, April 8-9, 2003.
- 11) 菅原聡、田中雅明、"半導体スピントロニクスの最前線"、日本学術振興会 薄膜第131委員 会研究会、東北大学、2003年6月20日.
- 12) 田中雅明、"強磁性半導体ヘテロ構造・複合構造の電気伝導とその応用"、応用物理学会ス ピンエレクトロニクス研究会入門セミナー、東京・機械振興会館、2003年12月19日.
- 13) 田中雅明「半導体スピントロニクス研究の現状と展望」大阪大学21世紀COE講演会、大阪 大学基礎工学研究科、2004年1月29日
- 14) 田中雅明「スピントロニクス研究の現状と展望」、名古屋大学大学院工学研究科特別セミナ - 「スピントロニクス」、2004年2月19-20日.
- 15) 田中雅明「ナノスピントロニクスの将来の一方向」ナノスピントロニクスのデザインと創製委員会、国際高等研究所、京都、2004年2月21日.
- 16) 田中雅明、"Ⅲ-V族半導体ヘテロ構造における磁性制御:Mnデルタドーピングとp型選択ドー ピング"、日本物理学会第59回年次大会 シンポジウム「ナノスケール構造を利用した物質創

製 - 材料種の枠を超えて」, 29pXH-4, 九州大学箱崎キャンパス、2004年3月29日午後.

- 17) 田中雅明、"半導体スピンエレクトロニクスの現状と将来展望"、2004年春季第51回応用物理 学関連連合講演会シンポジウム「飛躍する磁性体デバイスの作製プロセスの現状と課題」、
 30p-YA-3,東京工科大学、八王子、2004年3月30日午後.
- 18) 田中雅明、"半導体スピンエレクトロニクス材料とその応用"、金属学会セミナー、東京・商工 会館、2004年6月25日.
- 19) 田中雅明、"半導体スピントロニクス"、未踏科学技術協会主催サイエンスサマー道場「半導体ナノサイエンスとその応用」長野市飯綱高原ホテルアルカディア、2004年8月17-19日.
- 20) 田中雅明、"半導体スピントロニクス 材料物性からデバイス・回路設計へ"、日本学術振興 会第8回「物質科学とシステムデザイン - 次世代エレクトロニクスの構築に向けて -」に関す る研究開発専門委員会全体会議、国際高等研究所、2004年9月24日 - 25日.
- 21) 田中雅明、"スピンエレクトロニクスの現状と展望"、第2回東京大学レーザアライアンス・シン ポジウム、東京大学本郷キャンパス、2004年11月9日.

<国内学会・研究会等 一般講演> 75件

<本研究期間中に受けた賞>

- (1) 丸文研究奨励賞(丸文研究交流財団) 2002年3月 受賞者 田中雅明
 「半導体スピンエレクトロニクスに向けた複合エピタキシャルヘテロ構造の創製」に関する研究業績に対して。(http://www.marubun.co.jp/zaidan/h13_tanaka.jsp および http://www.marubun.co.jp/zaidan/pdf/h13_tanaka.pdf)
- (2) 応用物理学会講演奨励賞 2003年3月 受賞者 アーサン M. ナズムル(グループメンバー)
 2002年秋季第63回応用物理学会(2002年9月)における発表:アーサン M. ナズムル、田中 雅明 "MnデルタドープGaAsをベースとしたヘテロ構造における高い強磁性転移温度(~ 172K)" に対して。
- (3) 日本IBM科学賞 <エレクトロニクス分野 > 2003年11月 受賞者 田中雅明 『磁性体/半導体ヘテロ構造のエピタキシャル成長とスピンエレクトロニクスへの展開』に関す る研究業績に対して。

(http://www-6.ibm.com/jp/company/society/science/p17th/tanaka.shtml および http://www.ibm.com/news/jp/2003/11/11061.html) 研究課題別評価

1 研究課題名:光化学的に構造制御したナノ複合機能材料の創製

2 研究者氏名:鳥本 司

ポスドク研究員:ボナマリ パル(研究期間:平成 14 年 4 月~平成 17 年 3 月) ポスドク研究員:村上 伸也(研究期間:平成 14 年 4 月~平成 16 年 2 月)

3 研究の狙い:

金属や半導体などのナノ粒子をそれとは異なる材料で被覆したコア・シェル構造体は、シェルを 構成する材料を適切に選択することにより、コア粒子のサイズや形状を変化させることなく機能化 できる。また、コアとシェルのいずれの材料とも異なる特性の発現が期待できるために、高活性触 媒や新規光機能性材料として注目を集めている。本研究においては、半導体ナノ粒子をシリカ薄 膜で被覆したコア・シェル構造粒子を対象として、コアである半導体ナノ粒子の光化学反応を利用 することにより、複合体粒子のナノ構造を精密に制御する手法を開発するとともに、内部に空隙を 有する新規ナノ複合材料の開発を行った。また、得られた複合体粒子のナノ構造がその光化学特 性におよぼす影響を解明するとともに、自己組織化を利用して粒子を基板上に集積し、新規光触 媒および光機能性材料のとしての応用を試みた。

4 研究成果:

単分散半導体ナノ粒子作製法として、本報告者はサイズ選択的光エッチング法を独自に開発し、 さきがけ研究以前に報告している。本研究では、半導体ナノ粒子をコア、シリカ薄膜をシェルとす るコア・シェル構造粒子に、サイズ選択的光エッチングを適用することにより、そのナノ構造を制御 し、新規光機能性材料の開発を行った。以下にその概要を示す。

(1)サイズ選択的光エッチング法を用いる新規ナノ複合材料の作製

コア・シェル構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子(SiO₂/CdS)に、サイズ選択的光エッチ ング法を適用することにより、粒子のナノ構造制御を行った。光エッチング後の粒子では、照射光 波長に依存してコアである CdS 粒子のサイズが減少した。一方、シェルサイズに変化はなく、SiO₂ シェルと CdS 粒子との間に空隙が形成された。また、シェル内部の空隙サイズは光エッチングに 用いた単色光波長が短くなるほど大きくなった。得られた複合体粒子は、"鈴"に類似した新規ナノ 構造をもち、我々はその構造を"ジングルベル型構造"となづけた。

(2)シェルの機能化によるジングルベル型粒子の光化学特性制御

3-メルカプトプロピオン酸(MPA)を部分的に化学修飾した CdS 粒子をコアとして、ジングルベル型 SiO₂/CdS 粒子を作製した。この粒子を光エッチングすると、MPA が CdS 粒子から脱離し、SiO₂シ ェルに分子サイズの開口が形成されることがわかった。ジングルベル型構造粒子の発光強度は、 メチルビオロゲン(MV²⁺)を溶液中に添加することにより消光されるが、その度合いはシェル開口を

もつジングルベル型粒子で特に顕著となった。これは、添加した MV²⁺が SiO₂シェルに形成された 開口を通してシェル内部に進入し、CdS コア粒子表面に直接吸着したためと説明できる。

(3)シェル内部空隙をナノフラスコとする半導体 - 金属ナノ接合形成

CdS ナノ粒子の光触媒反応を用いて、ジングルベル型 SiO₂/CdS 粒子の空隙内部に金(Au)ナノ 粒子を光析出させた。Au の光析出に伴って CdS コア粒子の光化学特性が変化したことから、シェ ル内部に金属 - 半導体ナノ接合をもつ複合粒子が形成されたことが示唆された。また、析出した Au ナノ粒子サイズは、用いる構造体粒子の空隙サイズに依存して変化し、小さな空隙をもつ SiO₂/CdS 粒子を用いたほどより小さな Au ナノ粒子が光析出した。このことから、ジングルベル型 構造体粒子内部の空隙がナノフラスコとして利用できることがわかった。

(4)ジングルベル型構造半導体ナノ粒子複合体の光触媒活性

SiO₂/CdS 粒子を光触媒として用いてメタノール脱水素反応を行った。光照射時間とともに水素発 生量が直線的に増大し、SiO₂/CdS 粒子が失活することなく光触媒として働くことがわかった。この 挙動は、光触媒反応の進行とともに容易に凝集して失活する従来の半導体ナノ粒子とは、全く異 なったものであった。また、CdS サイズの減少とともに光触媒反応速度は大きく増大し、ジングル ベル型粒子の光触媒活性が CdS コア粒子サイズにより制御できることを明らかにした。

(5)光による発光波長制御

SiO₂シェルで被覆された CdSe ナノ粒子(SiO₂/CdSe)をサイズ選択的光エッチングすることが可能 であり、波長が短い単色光を照射するほど生成する CdSe ナノ粒子が小さくなることがわかった。 また、光エッチング前の SiO₂/CdSe はほとんど発光しなかったが、光エッチング後の CdSe ナノ粒 子は強いバンドギャップ発光を示した。さらにより短い波長の単色光で光エッチングを行ったもの ほど、発光のピーク波長が短波長側にシフトした。

(6)半導体ナノ粒子複合体の集積化とナノ構造制御

半導体ナノ粒子を光 - 電気エネルギー変換素子などの固体デバイスに応用するためには、基板 上への固定化が必要不可欠である。水酸基どうしの脱水縮合によりガラス基板と SiO₂/CdS 粒子 とを架橋させ、基板上にコア・シェル構造体粒子を自己組織化させた。さらに、この操作を繰り返 すことにより粒子を積層できることを明らかにした。得られた複合体薄膜にサイズ選択的光エッチ ングを適用することにより、ジングルベル型ナノ構造体を基板上に形成できることを見いだした。

5 自己評価:

本研究では、サイズ選択的光エッチング法を用いて内部に制御された空隙を有するコア・シェ ル構造体(ジングルベル型構造体)を作製することが、すべての研究のスタートであった。幸いに も、研究を開始してまもなくこのことに成功し、その作製法に関する特許を国内および外国出願す ることができた。また、得られた粒子の構造が"鈴"に似たナノ構造をとっていたことからジングル ベル型構造と名付け論文発表したが、その第1報では「非科学的な用語」として削除されたものの、 それ以後の論文では採用され、今後の研究における類似の構造体の総称として認知されていくも のと期待している。

ジングルベル型構造体の光化学特性が、シェル開口の有無や厚さなどのシェルのナノ構造を 変化させることにより制御できることを明らかにした。また、この構造体を光触媒として用いた場合、 従来法で作製した半導体ナノ粒子を用いた場合よりも、非常に高い活性を示し、この構造の有用 性を明らかにすることができた。当初の目標で予定していた、シェル開口サイズを決定しその大き さを自在に制御することは、残念ながら研究期間中に達成できなかった。しかし、ジングルベル型 構造体を利用する分子特異的光触媒反応および化学センサー開発のために、そのシェル開口サ イズを制御することは非常に重要であり、現在も研究を継続中である。

自己組織化を利用して、構造体粒子の基板上への集積化は、水酸基どうしの脱水縮合反応に よる基板と粒子との間の架橋により達成することができた。また、固定されたナノ粒子薄膜の光化 学特性は、光エッチング波長を変化させることにより制御でき、新規光機能性材料となる可能性を 見いだした。一方、粒子固定状態はランダムであり、当初の目標に掲げた規則的配列をもつナノ 粒子集積膜の作製は、未だ達成できていない。しかし、コア・シェル粒子のもつ単分散性および粒 子表面状態を改善することにより、固定化される粒子の配列規則性が制御できると期待される。 現在も、新規光機能デバイス作製を目指して研究を継続している。

以上まとめると、申請時に掲げた研究計画は、そのいくつかが現在も継続中であるものの、ほ ぼ達成できたといえる。さらに、申請時には、予定していなかった成果も見いだすことができた。こ のように効果的に研究が推進できたことは、参加した2名のポスドク研究員の寄与によるところが 非常に大きい。特に、ジングルベル構造体の光触媒活性の評価および光記録材料としての応用 に関しては、本報告者の得意とする分野ではなかったが、ポスドク研究員の持つ知識と努力によ って新しく切り開くことができたと感謝している。 6 研究総括の見解:

本研究においては、コアの半導体ナノ粒子をシェルのシリカ薄膜で被覆したコア・シェル構造粒 子を作製し、コアである半導体ナノ粒子の光化学反応を利用して、その構造を精密に制御した。 その手法を開発するとともに、内部に空隙を有する新規ナノ構造の特色を活かして新規光触媒お よび光機能性材料としての応用も試みている。

照射光の波長に強く依存して、コアである CdS 粒子のサイズが決まり、従って吸収の周波数端 が決まるのが特長である。更にこのコア半導体に金属や分子を化学修飾する事にも成功している。 また光触媒も、反応とともに失活することなく働き、CdSコア粒子サイズで光触媒性を制御できるこ とも可能にしている。

これらの発見の産業化には大変興味をひくが、重金属 Cd を使う点が難点となっている様である。 環境問題からも安全な金属を用いて同様な機能を持つ半導体ナノ粒子をシェル薄膜で被覆した 構造の作製が待たれる。

7 主な論文等:

原著論文

 "Preparation of Novel Silica-Cadmium Sulfide Composite Nanoparticles having Adjustable Void Space by Size-Selective Photoetching", T. Torimoto, J. P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc., 125, 316-317 (2003).

(2) "Immobilization of Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles Having Adjustable Void Space Between Core and Shell", T. Torimoto, J. P. Reyes, S.-y. Murakami, B. Pal, B. Ohtani, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 160, 69-76 (2003).

(3) "Preparation and Characterization of Water-Soluble Jingle-Bell-Shaped Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles", K. Iwasaki, T. Torimoto, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 11946-11952 (2004).

(4) "Size and Structure-dependent Photocatalytic Activity of Jingle-Bell-Shaped Silica-coated Cadmium Sulfide Nanoparticles for Methanol Dehydrogenation", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 18670-18674 (2004).

(5) "Synthesis of Metal-Cadmium Sulfide Nanocomposites Using Jingle-Bell-Shaped Core-Shell Photocatalyst Particles", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Appl. Electrochem., in press.

(6) "Photocatalytic Preparation of Encapsulated Gold Nanoparticles by Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Silica Nanoparticles", B. Pal, T. Torimoto, S. Ikeda, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, Top. Catal., in press.

総説·解説

(1)「サイズ選択光エッチングによる半導体ナノ粒子の単分散化と光電気化学特性制御」, 鳥本 司, 化学工業, 53, 522-527 (2002).

著書

(1)「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と複合機能材料合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文 章; 国武豊喜 監修, 図解 高分子素材のすべて,工業調査会 (印刷中).

(2)「光化学的手法による半導体ナノ粒子の精密粒径制御」, 鳥本 司, 大谷文章; 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, 光触媒, エヌ・ティー・エス (印刷中).

(3)「コア・シェル構造をもつ無機半導体ナノハイブリッド」, 鳥本 司, 大谷文章; 国武豊喜 監修, ナノマテリアルハンドブック, エヌ・ティー・エス (印刷中).

特許

国内特許(4件)

(1) 「内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体並びに これらの調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, 岩崎健太郎, 特願 2002-052395 号

(2)「ナノ粒子複合体をコアとしたコア・シェル複合体及びそれを構成要素とする構造体並びにそれらとそれらから調製される構造体の調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, ボナマリ・パル, 特願 2003-096796 号

(3)「コア・シェル構造体からなる発光体及びそれを用いた分子マーカー、光記録媒体、並びにそれらの調製方法」, 鳥本 司, 村上伸也, 岩崎健太郎, 大谷文章, 特願 2003- 307338 号

(4)「光触媒及び光触媒反応」, 鳥本 司, ボナマリ・パル, 大谷文章, 特願 2004-043185 号

外国特許(1件)

(1)「名称:内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体 並びにこれらの調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, 岩崎健太郎, PCT/JP03/01651

招待講演

(1)「サイズ選択光エッチングによる半導体ナノ粒子の単分散化と複合材料合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, 第2回資源研フォーラム(東京)(平成15年3月4日)

(2)「サイズ選択光エッチングによるコア・シェル構造新規ナノ複合体の創製」, 鳥本 司, 新化学 発展協会第 218 回先端科学技術部会講演会(東京)(平成15年3月5日)

(3)「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と新規コア・シェル構造体合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, J. P. Reyes, B. Pal, 大谷文章, 第92回触媒討論会(徳島)(平成15年9月18-21日)

(4) "Photochemical Preparation of Jingle Bell-shaped Cadmium Selenide Core-Silica Shell Nanoparticles", T. Torimoto, S. Murakami, K. Iwasaki, and B. Ohtani1, 205th ECS Meeting (San Antonio, Texas) (平成 16 年 5 月 9-14 日)

(5) "Preparation of Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles by Size-Selective Photoetching and Their Photocatalytic Activities", T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Tokyo) (平成 17 年 2 月 23-24 日)

(6) "Size- and Structure-Dependent Photocatalytic Activities of Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles Having a Jingle Bell Structure", T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Sapporo) (平成 17 年 3月 9-10 日)

学会発表 国内学会 計19件 国際学会 計12件 研究課題別評価

1 研究課題名:強相関物質表面での光励起状態の光電子分光

2 研究者氏名:溝川貴司

ポスドク研究員: James Quilty(研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月) ポスドク研究員:孫 珍永(研究期間 平成 15 年 9 月 ~ 平成 17 年 3 月) リサーチスタッフ: 朝倉大輔(研究期間 平成 16 年 2 月 ~ 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

本研究の目的は、電子の占有状態を観測する光電子分光法を用いて、光照射によって強相関 物質に誘起される電子状態変化を直接に観測し、電子状態の情報から強相関物質が示す巨大 光応答の機構を解明することによって、新しい光機能を持つ物質の探索に貢献することにある。 赤外・可視・紫外領域の光源を光電子分光装置に付設して、強相関物質表面での光励起による 電子状態変化を観測する。

超伝導・強磁性・金属絶縁体転移などの多様な物性を示す強相関物質での新規な電子状態の 探索が精力的に進められ、これらの物質をベースにして新しい材料を開発する試みが国内外で 展開している。強相関物質中の電子は、電子間クーロン相互作用や電子・格子相互作用によって 相関の強い複雑な多電子状態となる場合がある。そこでは、電子間相互作用と電子・格子相互作 用がもたらす電子のスピン・電荷・軌道秩序、さらには超伝導などの様々な秩序状態が競合し、こ れらの微妙なバランス上に形成された状態は、光照射などの外部からの摂動に劇的に応答する と期待される。また、複数の秩序が競合する微妙なバランスの上にある電子状態は、表面・界面 での境界条件に強く影響を受けると予想される。本研究では、遷移金属酸化物や希薄磁性半導 体の表面を研究対象として、複数の秩序状態が競合する系での光励起による電子状態変化を観 測し、試料作成と光電子分光による評価を効率的に行うことにより、従来の物質探索とは異なる 観点から新しい光機能を持つ物質を探索する。

4 研究成果:

赤外·可視·紫外領域の光源を真空紫外線·X線光電子分光装置に付設し、光励起下の強相関 物質表面を光電子分光測定によって研究した。遷移金属酸化物、希薄磁性半導体を主な研究対 象として実験データを蓄積し、以下の 3 点について新たな知見が得られた。(1) YBa,Cu,Q, /SrTiO₄:Nb ヘテロ接合において、紫外線照射によって SrTiO₄:Nb 側に光励起されたホールが YBa,Cu,Q, 側に注入される。Nd:YAG レーザーからの 355nm のパルス光励起下での X 線光電子 分光実験を行い、YBa₂Cu₃O₂ /SrTiO₃:Nb ヘテロ接合での光起電力を非接触で測定できることを示 した。さらに、光起電力による光電子スペクトルのエネルギーシフトが励起光の周波数に依存する ことから、注入されたキャリアーの寿命について情報が得られた。(2)電荷・軌道秩序を持つ種々 の遷移金属化合物を系統的に光電子分光測定することによって、La2-xSr1+xMn2O7, Cs2Au2X6(X=Cl, Br, I)など、8面体が頂点共有で繋がるペロブススカイト構造では、光励起によって電荷・軌道秩序 状態が大きな影響を受ける一方で、Culr₂S4、Ca₃Co₄O。等の8面体が稜共有で繋がる遷移金属化 合物では光励起の影響は小さいことがわかってきた。特に、Cs₂Au₂Cl₆, Cs₂Au₂Br₆, Cs₂Au₂leにおい て、Au⁺と Au³⁺への電荷不均化によって Au 4f 内殻準位が分裂する様子を系統的に計測し、さら にCs₂Au₂Br₆については、Au⁺とAu³⁺の2つの成分が光照射によってAu²⁺に変化する様子を観測す ることに成功した。(3)希薄磁性半導体 Ga1.xMnxAs, Ga1.xMnxN, Zn1.xMnxO, Ti1.xCoxO2において、光 励起による内殻準位シフトの系統性を調べた。酸化物をベースにした希薄磁性半導体では、光励 起後でも内殻準位シフトが長時間生き残ることが確認され、Ⅲ-V 族の希薄磁性半導体とは異なる

振る舞いを示した。

この3点について以下に成果を説明する。

(1) 遷移金属酸化物をベースにしたヘテロ接合 YBa₂Cu₃O₂ /SrTiO₃:Nb において、紫外線照射に よって SrTiO₃:Nb 側に光励起されたホールが YBa₂Cu₃O₂ 側に注入される現象(光キャリアー注 入)が知られている。当研究において Nd:YAG レーザーからの 355nm のパルス光励起下での X 線 光電子分光実験を行い、光電子スペクトルのエネルギーシフトからヘテロ接合 YBa₂Cu₃O₄ /SrTiOgNb での光起電力を非接触で計測できることを示した。さらに、このエネルギーシフトが励 起光の周波数に依存することから注入されたキャリアーの寿命について情報が得られることを明 らかにした(東京大学物性研究所・廣井研究室との共同研究)。YBa₂Cu₂O, 側を開放した条件で Cu 2p, Y 3d, Ba 3d, Ba 4d の電子スペクトルを測定すると、接合部で生じる光起電力に相当するエ ネルギーだけ光電子スペクトルがシフトする。このエネルギーシフトは 355nm の励起光の on-off に反応し、光起電力に相当することを確認した。光照射下での光電子分光測定を用いると、真空 中において電極を使うことなく非接触で光起電力を評価することが可能となる。ヘテロ接合 YBa2Cu3Ov /SrTiO3:Nb での光起電力によるエネルギーシフトが紫外線の周波数に依存することか ら、YBa₂Cu₂O、側に注入されたホールの寿命は 30 ms と見積もられた。高温超伝導体 YBa₂Cu₂O、 でのホールは電子相関効果によって Zhang-Rice singlet を形成し、さらに Zhang-Rice singlet が強 い電子・格子相互作用によってポーラロン的な状態になることを考慮すると、電子とホールの再結 合による寿命が長くなると予想される。

(2)強相関物質においては、電子間相互作用と電子・格子相互作用がもたらすスピン・電荷・軌道 秩序や超伝導などの様々な秩序状態が競合し、これらの微妙なバランス上に形成された状態は、 光照射などの外部からの摂動に劇的に応答すると期待される。これまでにも光照射による低スピ ン-高スピン転移、原子価転移、強磁性転移、金属絶縁体転移などの光誘起相転移が報告されて いる。これらの光誘起相転移に伴って電子状態が大きく変化すると期待され、電子の占有状態を 観測する光電子分光法によって強相関物質での光誘相転移に伴う電子状態変化を観測すること ができれば非常に興味深い。当研究では、電荷・軌道秩序を持つ種々の遷移金属化合物におけ る光照射の効果を、光照射下の光電子分光実験によって系統的に調べた。La_{2-x}Sr_{1+x}Mn₂O₇, Cs₂Au₂X₆(X=Cl, Br, l)など、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが成す8面体が頂点共有で 繋がるペロブススカイト構造では、光励起によって電荷・軌道秩序状態が大きな影響を受けるが、 Culr₂S₄, Ca₃Co₄O₉等の8面体が稜共有で繋がる遷移金属化合物では光励起の影響は小さいこと がわかってきた。

層状ペロブスカイトLa_{2-x}Sr_{1+x}Mn₂O₇においては、強磁性金属相の x=0.4 では光照射の効果が小 さいが、電荷秩序絶縁体相の x=0.5 では光照射の効果が大きい(東京大学工学系研究科・十倉 研究室との共同研究)。 x=0.4 では 532nm の光照射によって O 1s 内殻光電子スペクトルが 0.2 eV 程度のエネルギーシフトを示す。一方、 x=0.5 では O 1s 内殻光電子スペクトルが 0.7 eV 程度の大 きなエネルギーシフトを示し、スペクトルの形状も変化する。532nm の光照射によって Mn 2p 内殻 および価電子帯の光電子スペクトルはほとんど変化しないことから、光照射によって試料の組成 は変化していないと考えられる。O 1s 内殻光電子スペクトルのみが大きく変化することから、 Mn-O 結合長が光照射によって変化し、O 2p 軌道に配分される電荷が変化したと解釈するのが 自然である。 x=0.5 においては A 型反強磁性状態と CE 型反強磁性状態のエネルギーがほとんど 縮退して、異なる Mn-O 結合長を持つ2相が競合することが知られている。O 1s 内殻光電子スペ クトルの光照射による変化が x=0.5 で大きいという観測結果は、表面においても A 型反強磁性状 態と CE 型反強磁性状態が競合していることを示唆している。

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ CsAuCl₃、CsAuBr₃、CsAul₃は常温常圧において、格子歪

みを伴ってAu⁺, Au³⁺が交互に配列する電荷秩序を示し、Cs₂Au⁺Au³⁺Cl₆およびCs₂Au⁺Au³⁺Br₆となる。 Au⁺, Au³⁺に電荷不均化することは、Au 4f 内殻光電子スペクトルがAu⁺, Au³⁺に対応する2つのピ ークに分裂することからわかる。この状態で532 nmのレーザー光を試料に照射すると、

Cs₂Au⁺Au³⁺Cl₆ではAu⁺, Au³⁺の電荷秩序は影響を受けないのに対して、Cs₂Au⁺Au³⁺Br₆ではAu⁺, Au³⁺に対応する2つのピークがAu²⁺に対応する1つのピークに変化する。この光電子スペクトルの 変化は、光照射によって原子価がAu⁺, Au³⁺からAu²⁺に転移したことを示しており、光誘起原子価転 移による電子状態の変化を光電子分光によって見事に観測した最初の実験結果である。光誘起 原子価転移に伴って価電子帯の光電子スペクトルも大きく変化しており、原子価転移によってバ ンド構造が大きく変化することを示唆している。

Culr₂S₄はスピネル構造を持ち、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが成す8面体が稜共 有で繋がっている。Culr₂S₄は 226 K 付近で金属絶縁体転移を示すことが知られている。低温側 の絶縁体相では lr³⁺:lr⁴⁺=1:1 の電荷秩序が生じ、さらにスピン1/2を持つlr⁴⁺が軌道秩序によって 2量体を形成して spin singlet となり、軌道・電荷秩序を伴う非磁性絶縁体状態であるというモデ ルが提案されている。8面体が稜共有で繋がっているため、隣り合う lr 5d 軌道同士が直接に混 成して2量体を形成できるのである。Culr₂S₄のlr 4f 内殻光電子スペクトルでは、高温側の金属相 で lr³⁵⁺ に相当する成分のみ観測されるが、絶縁体相ではlr³⁺, lr⁴⁺の電荷秩序に対応して2つの成 分が現れる。この結果は、絶縁体相が Culr³⁺lr⁴⁺S₄ という電荷秩序状態にあることを示している。 この電荷秩序状態に532 nm のレーザー光を照射したところ、lr 4f 内殻光電子スペクトルの形状 に変化は見られなかった。Culr³⁺lr⁴⁺S₄の電荷秩序状態は、軌道秩序によってlr⁴⁺が2量体を形成す ることによって安定化されているという点で、Cs₂Au⁺Au³⁺Br₆の電荷秩序状態とは状況が異なる。 「2量体を形成するか否かによって、光照射への応答が分かれる」という仮説を検証するためには、 さらに系統的な実験を行う必要がある。

(3)半導体表面においては、表面準位に電荷が蓄えられ、かつ、表面近傍に電荷欠乏層が形成さ れることによって、バンドベンディングが生じる。「光照射によって表面準位の電荷が電荷欠乏層 へと移動してバンドベンディングが解消される」という表面光起電力が半導体表面で生じることが 知られている。希薄磁性半導体表面での光照射効果を考える際には、この表面光起電力が重要 となる。当研究では、希薄磁性半導体 Ga1.xMnxAs, Ga1.xMnxN, Zn1.xMnxO, Ti1.xCoxO2の光励起によ る内殻準位のエネルギーシフトを系統的に測定した。酸化物希薄磁性半導体では、光励起後でも 内殻準位シフトが長時間生き残ることが確認されるが、III-V 族の希薄磁性半導体では光励起後 に速やかに内殻準位シフトは消失する。室温で強磁性を示すことで知られる Ti1.,Co,O2 では、強 磁性を示さない x=0.0 ではシフトが小さく、強磁性を示す x=0.05, 0.10 で大きくシフトする様子が観 測された。Tit.、Co.O2の O 1s 内殻光電子スペクトルは、Co のドープによって光電子スペクトルが 低結合エネルギー側にシフトしており、これは伝導帯の交換分裂によってフェルミ準位が下がる効 果と表面近傍でのバンドベンディングの効果の両者によるエネルギーシフトと考えられる。 x=0.0 と x=0.1 を比べると、0.7 eV 程度シフトしていることがわかる。x=0.0 においては、355 nm の紫外線 を照射しても0 1s 内殻光電子スペクトルはシフトしない。一方、x=0.1 においては、355 nm の紫 外線照射によって O 1s 内殻光電子スペクトルは 0.2 eV 程度シフトする。このエネルギーシフト は表面光起電力によるものであり、バンドベンディングによるエネルギーシフトは 0.2 eV 程度であ ることを示している。以上から、伝導帯の交換分裂によるエネルギーシフトが 0.5 eV と見積もられ る。Co 2p 内殻光電子スペクトルの解析からドープされた Co は 2+で高スピンの電子配置を取るこ とが示される。伝導帯の交換分裂は、伝導帯を形成する Ti 3d 軌道と Co 3d 軌道との混成によ ってもたらされるものと考えられる。

5 自己評価:

3年間にわたり2名のポスドク、1名のリサーチスタッフと装置開発・実験を進めた結果、光励起 による電子状態変化の直接観測、ヘテロ接合や表面での光起電力の観測に成功し、光励起下で の光電子分光測定の威力を示すことができた。実験装置を立ち上げるにあたり、2名のポスドク の協力が不可欠であり、ポスドク参加型だからこそ当研究を推進することができたと考える。実験 装置の立ち上げに時間がかかり、最終年度になってようや〈研究成果を挙げることができた。この 研究推進の遅れの原因は、2名のポスドクを獲得するのに研究開始から4ヶ月~1年の時間を要 した点にあり、ポスドク獲得の難しさを痛感した。最終年度に入って2名のポスドク、1名のリサー チスタッフと精力的に実験を進め、インパクトのある成果を国際会議や学術誌で発表することがで きた。すでに当研究に追随する実験が国内外で開始されつつあり、光励起下での光電子分光測 定について、パイオニア的な役割を果たすことができたと考えている。角度分解光電子分光を用 いて、光励起に伴うフェルミ面の形状変化を直接観測することが今後の課題である。また、100・m 角程度の微小な試料でも測定することが可能となり、研究対象となる物質の幅が広がった。さら に空間分解能を改善して、1・m 程度のドメインを光電子分光で観測することが次の課題である。

今後、光励起下での光電子分光測定をさらに発展させて、パルス光やパルス磁場・電場を印加 した後に同期して時間分解光電子分光を行う光電子分光装置を開発することができれば、強相 関物質の光・磁場・電場励起への応答のダイナミクス(バンド分散やフェルミ面の変化)を観測す ることが可能となる。効率の高い真空紫外線領域での時間分解光電子分光の発展が期待される ため、真空紫外領域でより高い輝度を持つ放射光施設において時間分解光電子分光装置の開 発が望まれる。当研究課題は、このパルス励起と同期した時間分解型光電子分光への第一歩で あり、当研究課題で活躍してくれたポスドクやリサーチスタッフとともに、次の研究を拓いて行きた いと考えている。

6 研究総括の見解:

光電子分光を専門とした溝川氏は本プロジェクトでは、レーザー光励起装置を光電子分光装置 に組み込み、光励起に伴う電子状態の変化を時間の関数として測定することに成功した。更に、 両システムを組み合わせることで、100 µ m角程度の微小領域の測定を可能にした。

第一の成果は、光電子スペクトルのエネルギーシフトからヘテロ接合 YBa₂Cu₃Oy/SrTiO₃:Nb での光起電力を非接触で計測することを可能とした。このエネルギーシフトが、励起光の周波数に 依存することから注入されたキャリアーの寿命も測ることに成功している。

第二は、 $La_{2-x}Sr_{1+x}Mn_2O_7$ と $Cs_2A_{n2}X_6$ (X = Cl, Br, I)など、遷移金属イオンとそれに配位する陰 イオンが形成する8面体が頂点共有でつながるペロブスカイト構造では、光励起による電荷・軌道 秩序が大きく変化するのを見つけている。また、 $La_{2-x}Sr_{1+x}Mn_2O_7$ では、x = 0.4 では強磁性金属相、 x = 0.5 では電荷秩序絶縁体相であるが、後者で大きな光照射効果を観測している。

第三には、半導体表面においては、表面準位に電荷が蓄えられたり、表面近傍に電荷欠乏層が形成されるが、磁性イオンが内殻光電子スペクトルに与える影響まで観測できるまでになった。

実験装置の立ち上げと2名のポスドクの獲得に時間がかかったが、最終年度に入って注目すべ き成果が次々と出て、溝川氏の実験のレパートリーも広げることに成功した。それによって光励起 下での光電子分光測定の分野を切り拓き、パイオニア的役割を果たした。更に、角度分解光電子 分光を用いて、光励起に伴うフェルミ面の形状変化を直接観測したり、空間分解能を改善し、1 µ m程度のドメインを光電子分光で観測する次の課題がスムーズに継続できることを願うばかりで ある。

7 主な論文等: 発表論文:

- D. I. Khomskii and <u>T. Mizokawa</u>, Orbitally-driven Peielrs state in spinels, Physical Review Letters, in press.
- D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, <u>T. Mizokawa</u>, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, Photoemission study of YBa₂Cu₃O_y thin films under light illumination, Physical Review Letters **93**, 247006 (2004).
- 3. <u>T. Mizokawa</u>,

Orbital polarization in layered t_{2g} electron systems, New Journal of Physics **6**, 16.9 (2004).

 4. T. T. Tran, <u>T. Mizokawa</u>, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno, Correlation effects in Sr₂RuO₄ and Ca₂RuO₄:Valence-band photoemission spectra and self-energy calculations,

Physical Review B 70, 153106 (2004).

- D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, <u>T. Mizokawa</u>, Y. Muraoka, and Z. Hiroi, Photoemission study of YBa₂Cu₃O_y thin films under light illumination, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
- D. Asakura, Y. Fujii, and <u>T. Mizokawa</u>, Development of high energy resolution inverse photoemission technique, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
- J. W. Quily, J.-Y. Son, <u>T. Mizokawa</u>, D. Asakura, Photoemission measurements of transition-metal oxides under laser illumination, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
- J.-Y. Son, <u>T. Mizokawa</u>, J. W. Quilty, S. Hirata, K. Takubo, T. Kimura, and Y. Tokura, Electronic structure of La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn₂O₇ studied by x-ray photoemission spectroscopy, Physical Review B **70**, 012411 (2004).
- 9. <u>T. Mizokawa</u>,

Photoemission study of layered transition-metal oxides and oxide-based diluted magnetic semiconductors,

Journal of Physics and Chemistry of Solids 65, 1409-1415 (2004).

10. N. Ueda and <u>T. Mizokawa</u>,

Spin and charge ordering in hole-doped Cu-O single chain, double chain and ladder, Physical Review B **69**, 224406 (2004).

11. <u>T. Mizokawa</u>, L. H. Tjeng, H.-J.Lin, C. T. Chen, S. Schuppler, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno,

Orbital state and metal-insulator transition in $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ (x=0.0 and 0.09) studied by x-ray absorption spectroscopy,

Physical Review B 69, 132410 (2004).

12. D. Asakura and <u>T. Mizokawa</u>,

Doping dependence of Fermi surface in high- T_c cuprates studied by model Hartree-Fock calculations,

Physical Review B 68, 092508 (2003).

13. M. Kurokawa and T. Mizokawa,

Orbital state and metal-insulator transition in $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ cuprates studied by model Hartree-Fock calculations,

Physical Review B 66, 024434 (2002).

14. T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, and M. Kawasaki,

Electronic structure of the oxide-diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xO$, Physical Review B **65**, 085209 (2002).

総説:

- <u>T. Mizokawa</u>, A. Fujimori, J. Okabayashi, and O. Rader, Photoemission spectroscopy of diluted Mn in and on solids, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **136**, 21-30 (2004).
- 2. <u>溝川貴司</u>,

「遷移金属酸化物のスピン・軌道秩序」, 固体物理 Vol. 37 No. 10, 733-743 (2002).

口頭発表(国際会議):

1. T. Mizokawa,

Electronic Structure of $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited), International Symposium on Spin-Triplet Superconductivity and Ruthenate Physics (STSR2004), Kyoto, October 25-28. 2004.

J.-Y. Son, <u>T. Mizokawa</u>, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Kimura, Y. Tokura, K. Ikeda, and N. Kojima, Electronic Structure Change Induced by Photoexcitation In Strongly Correlated Materials (Invited),

The 9th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, October 25-31 (2004).

3. T. T. Tran, T. Mizokawa, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno,

Correlation effects in Sr_2RuO_4 and Ca_2RuO_4 : Valence-band photoemission spectra and self-energy calculations (Contributed),

The 9th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, October 25-31 (2004).

4. T. Mizokawa,

Electronic structure of some layered t2g transition-metal oxides studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited),

International conference on FRONTIERS IN CONDENSED MATTER PHYSICS: electronic structure and properties (FESP02), Groningen, June 10- June 14 (2002).

5. T. Mizokawa,

Electron-lattice coupling in 3d transition-metal oxides probed by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited),

Local and Nanoscale Structure in Complex Systems 2002 (LNSCS2002), Santa Fe, January 27- February 1 (2002).

口頭発表(国内学会):

1. <u>溝川貴司</u>

光電子分光によるフェルミオロジー

物性研短期研究会「高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開」、2004 年 12 月 9 日

- ~ 11 日
- 2. <u>溝川貴司</u>

強相関物質の光電子・逆光電子分光

第49回物性若手夏の学校、岩手県網張温泉、2004年7月29日~8月2日

3. <u>溝川貴司</u>

Cu-O 鎖構造を持つ銅酸化物の角度分解光電子分光

物性研短期研究会「表面分光の最前線とナノサイエンスへの展開」(第22回吸着分子の分 光学セミナー)、2003 年 12 月 4 日 ~ 5 日

4. <u>溝川貴司</u>

光電子分光・X 線吸収分光による Co-O 三角格子の電子状態 物性研短期研究会「高輝度放射光による物質科学」、2003 年 11 月 28 日 ~ 29 日

5. <u>溝川貴司</u>

高分解能光電子分光とフェルミオロジ -

PF研究会「VUV 領域放射光を用いた物性基礎研究の最前線」、2002年5月1日

6. 溝川貴司

1次元および2次元構造を持つ遷移金属酸化物の角度分解光電子分光(SSRLの利用) 第9回 UVSOR ワークショップ、2002年3月5日~6日 研究課題別評価

1 研究課題名:放射光 X 線粉末構造解析による光誘起相転移の研究

2 研究者名:守友 浩

ポスドク研究員:劉 暁峻(研究期間 平成13年4月~平成13年12月) ポスドク研究員:花輪雅史(研究期間 平成14年4月~平成16年5月) ポスドク研究員:磯辺義興(研究期間 平成15年4月~平成16年3月) ポスドク研究員:徐 勝 (研究期間 平成16年6月~平成17年3月)

3 研究の狙い:

これまで、多くの物質において、光励起を行うと物性が変化する現象が報告されている。これら は、光メモリーや光スイッチングとして応用できる重要な物理現象であるが、その機構に関しては 不明な部分が多い。これは、一つには、光励起が格子構造に及ぼす効果が充分に調べられてい ないためであると思われる。

本研究では、高輝度である第三世代放射光 X 線による粉末回折法を利用して、光励起が格子 構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。さらに、秩序変数の励起光強度依存性やそ の時間発展を調べ、光励起下における相転移挙動を明らかすることを目指した。研究対象として 選んだ物質は、光誘起磁性を示すシアノ錯体化合物と光励起により抵スピンー高スピン転移を示 すスピンクロスオーバー錯体である。

4 研究成果:

(1) 光誘起磁性を示すシアノ錯体 K_xCo_v[Fe(CN)₆]·zH₂O の準安定相の構造

K_xCo_y[Fe(CN)₆]・2H₂Oは15K以下の低温で、光励起を行うと強磁性を発現することが報告されて いる。光励起後の試料の放射光X線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結 果、光励起により、高温相様の格子構造を有する準安定相へ相転移していることが明らかとなっ た。

(2) 光誘起消滋を示すシアノ錯体 RbMn[Fe(CN)₆]の準安定相の構造

RbMn[Fe(CN)₆]は 12K 以下の低温で、光励起を行うと強磁性が消失することが報告されている。 光励起後の試料の放射光 X 線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結果、 光励起により準安定相へと構造相転移が誘起されていることが明らかとなった。この準安定相の 空間群は、高温相のものと異なっていた。さらに、この準安定相は、数 GPa の圧力下では安定相 になることが分かった。また、中性子粉末回折により、準安定相の磁気構造が G 型反強磁性であ ることが分かった。

(3)スピンクロスオーバー錯体[Fe(ptz)₆](BF₄)₂の光励起下での相転移挙動

スピンクロスオーバー錯体[Fe(ptz)₆](BF₄)₂ は二価の鉄から構成され、高スピン状態の鉄濃度 n_{HS}がこの系を記述する秩序変数である。連続光で光励起を行い n_{HS} の時間変化を測定したところ 数十秒程度で一定値に達し、連続光励起をやめると n_{HS} は数秒で零に戻った。したがって、この一 定値は、光励起下での定常状態における秩序変数に対応する。この秩序変数は、励起光強度が 閾を越えると、 n_{HS} 0から n_{HS} 1へと急激に増加することが分かった。さらに、光励起後の n_{HS} の時 間発展を調べたところ、 n_{HS} =0.3 近傍で n_{HS} の増加率が増大することが分かった。測定温度は、77 K である。これらの実験結果より、光励起下での[Fe(ptz)₆](BF₄)₂の秩序変数の相転移挙動が明ら かとなった。 (4)スピンクロスオーバー錯体[Fe(ptz)₆](BF₄)₂の光励起下構造解析

光励起下でのスピンクロスオーバー錯体[Fe(ptz)₆](BF₄)₂の放射光 X 線粉末回折パターンを励 起光強度の関数として測定した。温度は91Kである。得られた回折パターンを Rietveld 解析する ことにより、原子座標を含めた格子構造を決定した。そして、励起光強度が閾値を超えると、光励 起により誘起された第二相が出現することが明らかとなった。この光誘起相は、上記の n_{HS} 1 の 相に対応する。

(5)スピンクロスオーバー錯体[Fe(phen)₂](NCS)₂に光誘起相の電子レベルの構造解析

光励起下でのスピンクロスオーバー錯体[Fe(phen)₂](NCS)₂の放射光X線粉末回折パターンを、 高い統計精度で測定した。温度は91Kである。得られた回折パターンを MEM/Rietveld 法で詳細 に解析することにより、光誘起相の電子レベルでの構造を決定した。また、この物質の低温相、高 温相に対しても電子レベルでの構造解析を行い、それらの違いを明らかにした。

5 自己評価:

本研究では、高輝度である第三世代放射光 X 線による粉末回折法を利用して、光励起が格子 構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。シアノ錯体 RbMn[Fe(CN)₆]においては、光誘 起相の空間群を決定し、これが高温相のものと異なることを明らかにした。また、スピンクロスオ ーバー錯体においては、光励起下での秩序変数の相転移挙動を示すとともに、光誘起相の電子 レベルでの構造解析に成功した。この意味で、当初の目的は充分に達成できたと考えている。ま た、光誘起現象の研究に対して、構造研究の重要性を示すことができたと思われる。

他方、これらの研究を通じて、光誘起現象に対する X 線回折法の問題点も明らかになった。それは、小さな試料を用いて高い統計精度のデーターを得なければならないということである。この 問題を解決するために、研究の後半における大部分の時間を費やさざるを得なかった。しかしな がら、こうした経験は、光励起下での構造解析だけでなく、将来の時間分解 X 線回折の実験にお いても、充分に活かされるものと思われる。

6 研究総括の見解:

本研究の目的は、高輝度光科学研究センターにおいて放射光X線粉末回折法を用いて、光誘 起相転移を観測することであった。守友氏の成果の第一は、強磁性シアノ錯体の光誘起消磁およ び常磁性シアノ錯体の光誘起磁性が、光誘起の構造変化に起因することを明らかにしたことであ る。第二の成果は、スピンクロスオーバーを示す鉄イオンを含む錯体で、低スピン状態にある系に 光励起下で高スピン状態に相転移を示すことを明らかにしたことである。同時に、X線回折パター ンの解析から、高スピン状態の格子構造も決めている。さらに、スピンや結晶格子の相転移に加 えて、電子レベルでの構造解析にも成功している。従って、初期の目標は達成した。

次の目標は、相転移のダイナミックスを追う時間分解X線回折の実験である。このプロジェクトの 後半からこの問題に取り組んでいるが、この研究が継続でき、この目標が達成されることを期待し たい。

7 主な論文等

論文

1. Y. Moritomo, Y. Isobe, X. J. Liu, T. Kawamoto, A. Nakamoto, N. Kojim, K. Kato and M. Takata, "Dynamical phase transition under photo-excitation in a spin-crossover complex", J. Lumin, **108**, 229-232 (2004).

2. X. J. Liu and Y. Moritomo, "Photo-Excitation Effects of Perovskite-type Manganite Films", Recent Res. Devel. Physics, 5, 159 -192 (2004).

3. M. Hanawa, Y. Moritomo, J. Tateishi, Y. Ohishi and K. Kato, "Pressure-induced Spin State

Transition in Co-Fe Cyanide", J. Phys. Soc. Jpn.73, 2759-2762 (2004)

4. M. Kamiya, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Isobe, J. Tateishi, K. Kato and A. Nakamura, "Time-resolved investigation of photoinduced structural change of Co-Fe cyanides", Phys. Rev B **69**, 052102 (2004) (4 pages).

5. Y. Moritomo M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, "Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in $RbMn[Fe(CN)_6]$ ", Phys. Rev B**68**, 144106 (2003). (7 pages)

6. Y. Moritomo, A. Kuriki, K. Ohoyama, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto and N. Hamada, "Ferromagnetic Spin-Ordering in Photo-active RbMn[Fe(CN)₆]", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 456 - 457 (2003).

7. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, "Dynamical phase transition in a spin-crossover complex", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 1615 - 1618 (2003).

8. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, "Optical hysteresis in a spin-crossover complex", Phys. Rev. B 67, 012102 (2003) (3 pages).

9. M. Hanawa, Y. Moritomo A. Kuriki, J. Tateishi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, "Coherent Domain Growth under Photo-Excitation in a Prussian Blue Analogue", J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 987 - 990 (2003).

10. K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, "Direct observation of charge-transfer in double-perovskite-like RbMn[Fe(CN)₆]", Phys. Rev. Lett. **91** 255502 (2003).

11. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S. Okoshi and K. Hashimoto, "Structural transition induced by charge-transfer in $RbMn[Fe(CN)_6]$ - investigation by synchrotron-radiation X-ray powder analysis ", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2078 - 2081 (2002).

12. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata and M. Sakata, "Structural analysis of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ under photo-excitation - condensation of photo-excited high-spin ions ", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2609 - 2612 (2002).

13. Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, "Low-temperature structure of $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ - determination by synchrotron-radiation X-ray study ", J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 1015 - 1018 (2002).

解説記事

1. 守友 浩 「放射光 X 線を使った鉄(II)錯塩の非平衡定常状態の研究」 放射光学会誌、16, 306-311 (2003)

2. 守友 浩、小島憲道 「光·スピン·電荷の相乗効果による多重機能性金属錯体」 集積型金属 錯体の科学(著書)、科学同人、203 - 210

3. 守友 浩 「粉末構造解析による遷移金属酸化物の研究」 固体物理, 37, 643 - 652 (2002).

特許

1. 守友 浩、磯部義興 「シアノ錯体及びそれを用いた光スイッチ素子並びに光論理素子」 特願 2003-293255.

2. 守友 浩、花輪雅史、加藤健一 「光記録媒体及びその製造方法」 特願 2003-035781.

3. 守友 浩、花輪雅史 「分子磁性体及びその製造方法」 特願 2003-035780.

4. 守友 浩、劉暁俊 「光透過率制御方法及びその方法を用いた装置」 特願 2002-225420.

5. 守友 浩、劉暁俊 「光照射により物質相を変化させる方法及びその方法を用いたトンネル障 壁型磁気抵抗素子の製造方法並びに金属配線の方法」 特願 2002-299632.

招待講演

- 1. Y. Moritomo, "Photo-induced structural change and dynamical phase transition", TITECH International Symposium, Tokyo, 2003/11/10-11
- 2. 守友 浩 「光で創る物質相とその精密構造解析」 第18回放射光学会年会、鳥栖、 2005/1/7-9
- 3. 守友 浩 「光誘起相転移の構造研究-スピンクロスオーバー錯体を例とて」 第4回中性子科 学会、札幌, 2004/12/16-17