

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「強相関電子系ペロブスカイト遷移金属酸化物による光エレクトロニクス」
2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

花村 榮一 (千歳科学技術大学光科学部 教授)

主たる共同研究者

山中 明生 (千歳科学技術大学光科学部 教授)

川辺 豊 (千歳科学技術大学光科学部 教授)

浜中 宏一 (千歳科学技術大学光科学部 教授)

田中 耕一郎 (京都大学大学院理学研究科 教授)

白井 正伸 (京都大学大学院理学研究科 助手)

安藤 昌儀 (産業技術総合研究所関西センター 主幹研究員)

寺嶋 孝仁 (京都大学低温物質科学研究センター 教授)

菅 博文 (浜松ホトニクス(株)中央研究所 研究主幹)

田中 和典 (浜松ホトニクス(株)中央研究所 研究員)

高柳 英明 (NTT物性科学基礎研究所 所長)

赤崎 達志 (NTT物性科学基礎研究所 主任研究員)

3. 研究内容及び成果

ペロブスカイト型および関連する構造を持つ遷移金属酸化物結晶に特有な強誘電体、反強磁性体、量子常誘電体で新規な非線形光学応答を発見し、理論的解析を加えた。ペロブスカイト型およびスピネル型絶縁体に遷移金属等をドーピングした系の発光特性を解明し、いくつかの結晶系ではレーザー発振、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスを確認した。超伝導・超放射の理論を提案し、その実証に向けた努力がなされた。

本チームにおける主たる研究内容及び研究成果を列挙すると下記の如くである。

①ペロブスカイト型および関連する構造を持つ遷移金属酸化物結晶においては遷移金属の(3d)軌道とそれを取り囲む酸素イオン O^{2-} の(2p)軌道間の重なり積分が大きいこと、電荷移動励起が可視域に大きな振動子強度を持つこと、(3d)電子系は強相関電子系として反強磁性、強誘電性や超伝導の秩序相を発現するという二つの特性を活かし、希土類金属マンガナイトの強誘電秩序 P_z に比例する2倍高調波(SHG)信号と磁気秩序 $\langle S_x \rangle$ (反強磁性副格子磁化)と P_z の積に比例するSHG信号の干渉効果より、両者の秩序パラメータの符号まで決めることに成功した。

②これらのドメイン構造をも決定し P_z のドメイン壁には $\langle S_x \rangle$ のドメイン壁がからみつくことを発見し、その理論的背景を解明し、今迄観測不可能であった反強磁性ドメイン構造を観測する方法を提示した。この研究成果を発展させて反強磁性弱強磁性体 $YCrO_3$ と焦電性フェリ磁性体 $GaFeO_3$ の磁性を伴うSHGのスペクトル偏光特性の測定を行ない、微視的・群論的解析が加えられた。

③ α -Fe₂O₃ の 2 マグノンと 3 マグノンの直接光励起を中赤外域に 100 cm⁻¹ の吸収係数で観測した。この 2 マグノン励起は空間的には最近接にある 2 つの Fe³⁺ イオンのスピンの同時に反転すること、 k 空間ではブリルアンゾーン (BZ) 端面の対称性の高い点にある二つのマグノンを同時に励起するもので、この現象は、かなり普遍的であることを見出した。

④ 量子常誘電体 KTaO₃ と SrTiO₃ 結晶は BZ 端の二つのフォノン対のみがラマン散乱にかかるが、その 2 フォノン対を ω_1 と ω_2 の超短光パルスで共鳴励起すると、BZ 端のこの単一フォノンによる多段のコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) が赤外域から可視域全体に等エネルギー (ω_{ph}) 間隔で観測されることを見出し、これは、BZ 端フォノンが定在波を作り、その定在波が存在し続ける間は、相隣する単位胞の位相が π だけ異なり、その方向の実空間での周期は倍になり逆格子空間の BZ 端が Γ 点に折り畳まれ、BZ 端フォノンがラマン活性になると理解できることを明らかにした。

⑤ これらの仕事の展開として、強誘電体 KNbO₃ と LiNbO₃ 結晶の Γ 点でラマン活性なフォノンモードを上記と同様に、コヒーレント共鳴励起すると基本波、倍高調波、3 倍高調波に伴った多段 CARS が $\omega_1 + m\omega_{ph}$, $2\omega_1 + n\omega_{ph}$, $3\omega_1 + l\omega_{ph}$ に観測されることを見出した。これを ω_1 と ω_2 を適切に選び、かつ同軸に入射させると、赤外、可視、紫外に亘る等間隔の光モードがコヒーレントな格子振動 ω_{ph} でモード同期し、それを時間領域で見るとサブヘムト秒光パルスを与えると期待できること、更に擬位相整合条件を満たすので、変換効率も極めて 1 に近づくことも明らかにした。

⑥ ペロブスカイト型 YAlO₃ や LaAlO₃ 単結晶に種々の金属をドーブし、金属準位と O²⁻(2p) 軌道間の電荷移動励起に伴う発光特性を解明した。これらの系の発光性能と導電性を組み合わせることで新しい発光素子の可能性を示唆するものである。これらの結晶を還元雰囲気中で Ca、Mg と Sr をドーブして結晶成長させ、また酸素中でアニールする等して透過、発光、励起スペクトルを測定することにより、ドーブイオンと酸素欠損よりできた色中心によって 490nm を中心とする強い青色発光がえられることを見出した。更に Tiドーブと Caドーブ YAlO₃ から可視域のエレクトロルミネッセンスも観測している。スピネル構造 MgAl₂O₄ と MgGa₂O₄ の B-site は上記ペロブスカイト構造と同じ配置 O_h を取り、A-site は T_d の配置を取るため Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn などをドーブして、赤、緑、青および白色の発光を得て、更に基底状態と光励起状態の ESR によりこれらの発光過程の微視的過程は解明した。さらに、Ti:MgAl₂O₄ の青色と Mn:MgAl₂O₄ の赤色は、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波によるバンド間励起下でレーザー発振に成功した。更に Mn:MgGa₂O₄ はバンド間励起で緑色の発光を示すので、3 原色レーザーに向けての努力が払われている。

⑦ 超伝導・超放射の理論に関しては詳細な研究が行なわれた。実験的研究としてはプロジェクトの前半では p 型超伝導体 Sr_xLa_{2-x}CuO₄ と n 型超伝導体 Ce_xNd_{2-x}CuO₄ 結晶でそれらの母結晶 Nd₂CuO₄ か La₂CuO₄ を挟み込んだ構造をレーザーアベレーションで作製して行なわれたが、この系は母結晶の絶縁性が悪く、所定の電圧がかからなかったため、後半は、まず n 型 InGaAs にも p 型 InGaAs にもクーパー対が注入できることを確認し、InGaAs の pn 結合に両面から金属超伝導体 Nb より電子と正孔のクーパー対を注入した。100 nm p -In_{0.53}Ga_{0.47}As と 100 nm n -In_{0.53}Ga_{0.47}As

の接合にクーパー対を注入した時に、1.4 K 以下で発光強度の増大が一度は観測されたが、再現性に乏しかった。より薄い 50 nm の厚さの *pn* 接合では整流特性と発光特性が不十分であった。更に温度サイクルのうちに整流特性と発光特性に劣化が見られた。50 nm 以下の厚さの InGaAs の *pn* 接合を、温度サイクルに対しても強靱な安定した構造で作製することが超伝導・超放射の実現には不可欠であることを示した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本チームはペロブスカイト遷移金属酸化物という魅力的な物質系をとりあげ、その光学特性、特に発光特性と非線形光学特性に焦点を絞り、光エレクトロニクスへの応用を目指し独創的・挑戦的研究を行なった。研究成果に係わる論文発表は英文64件、和文16件、そのうち招待されたものが夫々6件、4件、口頭発表(ポスター発表含む)は国際会議23件、国内会議100件、そのうち招待されたものが国際会議で7件、特許出願は国内13件、海外3件など国際的評価の高い学会誌や国際会議に多くの優れた研究成果が発表されている。

特にペロブスカイト遷移金属酸化物の基礎的物性、中でも反強磁性ドメインと強誘電性ドメインの絡み合いやスピネルにおける発光の高効率化などいずれも世界で初めて報告された独創的な成果である。また材料面では多種類のペロブスカイト型酸化物について種々のドーピング物質を含む結晶を作製し、その光学的性質について探索的研究を行ったこと、新しい蛍光体の探索においては高い発光効率、新しい機構による蓄光体を発見したことは優れた研究成果である。

なお工業所有権は積極的に出願されており、13件と他のチームに比較して多く、実施可能性の高いものを数多く出願されている。これはペロブスカイト型酸化物結晶技術に関する研究成果によるためと考えられるが、特に研究期間の終わり頃に得られた新規発光材料、蓄光材料は応用の可能性が高いことが期待される。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

ペロブスカイト遷移金属酸化物結晶における新しい光物性、強誘電体の domain wall に磁性体の Bloch wall が絡み合っている構造の発見と解明およびその評価方法、新しい蛍光材料の開発など、科学的インパクトが高い成果が得られている。

ペロブスカイト遷移金属酸化物に係わる探索的研究は光エレクトロニクス材料の観点から十分にアピールする価値を持っており、有望な数多くの材料を開発した。また超放射の問題については理論的、実験的両面での進展があり、今後への方針がやや明確になった。

これらは今後のこの分野の研究、実用化に大きなインパクトを与えたものと思われる。

4-3. その他の特記事項

超放射実現への期待が大きかったので、実現しなかったことは残念であるが、超放射は極めて挑戦的な難しい課題であって一朝一夕に実現可能なものではなく、本チームの多くの検討

により問題点が明らかになり、今後の方針が得られたことが評価されるべきである。

ペロブスカイト型酸化物結晶成長技術、及び光学的特性評価、その理論的検討はペロブスカイト型酸化物結晶を光学応用の見地から開発しようという試みは殆ど初めてのものであり、これらの成果の意味は大きく、優れた成果を挙げた。