「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」

平成12年11月~平成18年3月

研究代表者:花村 榮一 (千歳科学技術大学光科学部、教授)

1 研究実施の概要

ペロブスカイト型および関連する結晶構造を持つ遷移金属酸化物結晶は、可視域 に大きな振動子強度を分布させる。同時に遷移金属に属する電子が強い相関を持つ ことを反映して、高い転移温度を持つ反強磁性や強誘電性を示す。更にドーピングす ることによってこれらの秩序相の変化を引き起こすとともにドーピング金属の種類と濃 度を適当に選ぶと超伝導をも示す。これら二つの特徴を活かした非線形光学応答を 探索すると同時に、これらの結晶系の光エレクトロニクスの可能性を探ることを目標とし た。

これらの研究を遂行するにあたって、第一のグループは、これらの結晶系の発光機構を実験・理論の両面から解明することを目的として、花村が担当した。多様な遷移金属酸化物結晶を作製し、かついろいろの金属をドーピング濃度を変えて作製する必要があるので、第二のグループとして、結晶作製グループを組織し、山中が担当した。フラックス法と、ハロゲンランプ光源とキセノンランプ光源を用いた浮遊帯域溶融法でこれらを作製した。出来上がった結晶をX線粉末法で所期の結晶が作製されたことを確認し、ラウエ法で結晶の軸出しをしてから光学測定ができる様に適切な厚さに切断・研磨した。

簡便な光学装置は第一グループにも用意され、透過スペクトル(反射スペクトル)、 発光スペクトル、励起スペクトルは測定できたが、より高度な光学測定のために、第三 のグループが川辺を主体に形成された。Nd:YAG のナノ秒レーザーの 4 倍高調波及 び3倍高調波でパンプされたOPOによる周波数可変レーザーでの分光と時間分解発 光スペクトルの測定が行われた。Ti:Sappire レーザーを再生増幅した 150 fs パルスを OPA で 2 本に赤外光に分割して、結晶のフォノン系を励起する実験も多くの成果を挙 げた。これらの過程で有望と思われる結晶系を第四のグループが機能性デバイスに、 スパッタリングやレーザーアブレーションで薄膜を積み重ねて試作した。これを浜中が 統括して、千歳科学技術大学、京大化研、浜松ホトニクス中研の3拠点で遂行した。こ れらの研究実施の概要を列挙していく。

(I)希土類金属マンガナイト RMnO₃では R=Y, Er, Tm, Yb などでは六方晶を形成す るが、1000 K 近いキュリー温度を持つ強誘電体 (FEL) であると同時に反強磁性体 (AFM) である。この結晶構造はペロブスカイト型構造をその〈111〉方向に引き伸ばす ことで得られるものである。Mn³⁺イオンのスピン S = 2 では六方晶特有の三角格子を組 むのでフラストレーションが働くため、ネール温度は 100 K のオーダーと低くなる。我々 は FEL と AFM の両秩序パラメーターの符号をこの系からの倍高調波 (SHG) の干渉効 果で決めることを理論的に示した。実験でも確認でき、更に、FEL のドメイン壁には AFM のドメイン壁がクランプすることも確かめられた。このクランピングの微視的・群論 的理解も行われた。そのインパクトは物理と工学の両面にあった。これは第一グルー プの研究成果で詳述する。これを引き継いで、第三グループの「研究成果」に説明が ある様に SHG を記述する 3 階のテンソルには時間反転に対して不変な $\chi^{(0)}$ _{$\alpha\beta\gamma}(2<math>\omega$)とそ の符号を変える $\chi^{(0)}_{\alpha\beta\gamma}(2\omega)$ があり、基本波の分極βと γ 、SH の分極 α を適当に選ぶと $\chi^{(0)}$ と $\chi^{(e)}$ によるスペクトルを分離できる。これらの測定から、電子的・磁気的情報を引き出せ ることを焦電性・フェリ磁性体 GaFeO₃と反強磁性・弱強磁性 YCrO₃に対して示した。こ の応用面としては、ナノ構造の磁気的メモリーを印加電場で反転することを可能にす</sub> るものである。

(II) 第二グループの電気炉を用いて Flux 法で量子常誘電体 KTaO₃(ペロブスカイト 型)の単結晶を作製した。X線パウダー法の解析によると市販の結晶より信頼係数の 高い単結晶が得られた。技術員松原英一は、モード同期した Ti:Sapphire レーザーを 再生増幅して OPA から取り出した Signal 光ω,とIdler 光ω,を用いて、KTaO,結晶のブ リルアンゾーン(BZ)端の 2 つのフォノンを共鳴励起した。その結果、BZ端の単一フォ 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)が観測され、BZ端の フォノン凝縮によるΓ点への折り畳みモデルで、全ての特性を理解することができた。こ こではフォノンの凝縮体の寿命の中で起る「Dynamical Symmetry Breaking」のモデル を導入した。この成果は、2005 年末と 2006 年 2 月に公表された。それと前後して CREST 研究員高橋淳一とメンバーの井上久遠によって量子常誘電体 SrTiO。(ペロブ スカイト型)とTiO。(ルチル型)でも同様な実験が行なわれた。その結果、このモデルは かなり普遍的概念であることが分った。更に、この多段の CARS 信号は、室温で強誘 電体である KNbO₃や LiNbO₃単結晶でラマン活性フォノン ω_{nb} を共鳴励起($\omega_1 - \omega_2 =$ ω_n)するように照射するときには、上記 OPA から取り出した信号光ω₁、その倍高調波 $2\omega_1$ 、その3倍高調波 $3\omega_1$ に付随した $\omega_1 + m\omega_{pb}$ 、 $2\omega_1 + n\omega_{pb}$ 、 $3\omega_1 + l\omega_{pb}$ の振動子数を 有する多段 CARS 信号が赤外から、可視域そして紫外域までを覆うことを発見した。ω とω。は 150 fs の短パルスであるので 200 cm⁻¹のスペクトル幅を持つ。この範囲で上記 $omega_1 + m\omega_{ph}, 2\omega_1 + n\omega_{ph} \ge 3\omega_1 + h\omega_{ph}$ がモード同期する様に選ぶことも可能である。更 に、 $\omega_1 \ge \omega_2$ を同軸に入射する時には、 $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|$ の波数を持つフォノンの定在波が形成さ れる。この時には、可視域全域の信号は擬似位相整合し、その時間フーリエ成分はサ ブ fs 光パルスとなると期待できる。これは将来の問題である。

(III) スピネル MgAl₂O₄と MgGa₂O₄結晶に遷移金属をドープした系は、ペロブスカイト型と同様に、金属イオンに O_bまたは T_dの結晶場を作り、酸素イオンの 2p 軌道との間の電荷移動励起は可視域に大きな振動子強度を持つ。それを用いて三原色レーザーを可能にするものである。その発光の微視的過程は第一グループと京大田中耕一郎グループとの協力で解明できた。またドープ金属の選択と最適ドープ濃度の選択には多数の結晶作製が必要となるが第二グループとの協力で可能となり、また光学測定には第三グループとの協力が不可欠であった。

YAIO₃とLaAIO₃のペロブスカイト型結晶に Ti, Sr, Ca 金属をドープした系も強い発 光を示し、川辺らがその発光特性の測定と解析を行った。更に、産総研安藤らはこれ らの結晶のエレクトロルミネッセンスの測定に成功した。また第四グループ(浜中ら)は これらの結晶系をスパッタリングで作製し、同様の発光特性を得ている。

(IV)予期せぬ成果として、Ce:Al₂O₃において光励起下で(4*ħ* - (5*d*)間遷移による強い 青色発光を第二グループで観測した。Ce のイオン半径は置換するにも、間隔に入る にも大き過ぎ、多結晶界面に入るものと思われる。また、第二グループは蓄光性発光 体 Sc₂O₃を見つけた。第四グループの京大化研のグループと浜松ホトニクスはレーザ ーアブレーションで作製した SrTiO₃薄膜に、Ar イオンを照射することによって、青色の カソードルミネッセンスを観測することに成功している。

(V) 浜松ホトニクス(菅、田中)と京大化研(高野、寺嶋)のグループは、p型超伝導体 ー絶縁体-n型超伝導体の接合をレーザーアブレーションによる作製を試みた。 La₂CuO₄とNd₂CuO₄のn型、p型では絶縁体の界面で整流特性が取れないので、後 半はNTT物性基礎研の高柳英明と赤崎達志の協力の下で、InGaAsのpn接合にNb から電子と正孔のクーパー対を注入して、超放射の観測を試みた。p型とn型の薄さを 50 nm にした pn 接合では整流特性と発光は得られないが、100 nm と 500 nm の pn 接 合では整流特性と発光を観測でき、特に 100 nm の系では低温で発光強度の倍以上 の急激な増大が観測されたが、再現性に乏しく、1.4 K 以下の低温と室温の間の温度 サイクルで系が劣化することが観測された。n型 InGas と p型 InGaAs の 75 nm の厚さ の系ではジョセフソン電流が観測され、n型とp型のクーパー対の注入は観測されてい る。以上の事により、超伝導・超放射の確証には 50 nm の InGaAs の pn 接合を温度サ イクルにもロバストな安定な構造の設計と製作が不可欠である。

(1) 研究構想

ペロブスカイト型遷移金属酸化物結晶に異種金属をドープした系は高温超伝導体 や巨大磁気抵抗など、伝導現象では華々しい成果が1990年代に挙げられてきた。こ れらの現象の背影には(3d電子系の強相関効果が主要な役割を担っていることは分 ったが、この2つの現象の理論的解決にはいまだに至っていない。他方、光学的性質 の実験的及び理論的研究もほんの僅かしか行なわれてこなかった。更に電子系の相 関エネルギーは eV のオーダーであるので、可視域で遷移金属酸化物結晶の光学特 性を多面的に測定し、理論的考察を加えることは、伝導現象も含めて強相関電子の 全体像を理解するには不可欠である。他方、オプトエレクトロニクス材料として半導体

は実用に耐えうる高機能を発 揮してきたが、強相関電子系 は半導体電子系にはない強烈 な特性を多々発揮しているの で、その潜在能力を解明する ことは応用面からも意義あるも のと考えた。

これらの結晶の光学特性で

らす。更に O²⁻(2*p*)軌道と遷移金属(3*d*)軌道間の混

成が大きくなり、やはり遷移金属酸化物結晶の多く

を強い強誘電体にさせる。従って、この2つの特徴



図1 ペロブスカイト型と関連結晶



図2 ペロブスカイト型構造と電荷移動励起(可視域に大きな振動子強度の分布)

を十二分に発揮して、磁気的・誘電的秩序と可視域の光学応答の絡み合いをデモン ストレーションして、その現象を解明することがこのプロジェクトの第一の目的である。

第三の特徴として、多くの結晶は透明であるが遷移金属等をドーピングすることによって可視域に強い発光を示す。これらの特徴を活かした新しい発光材料・光学材料を開発することが第二の目的である。更に、ドーピングによって高温超伝導を示す結晶系も見つかっている。この n型と p型の超伝導体における電子・正孔系のコヒーレンスを光のコヒーレンスに転化する超伝導・超放射を検証することがこのプロジェクトのもう一つのターゲットとなる。

(2) 実施体制



機能性構造の作製を担当

3 研究成果

3.1 チーム全体の成果

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は二つの特性を 備えている。第一は遷移金属の(3d軌道とそれを取り囲む酸素イオン O²の(2p)軌道 間の重なり積分が大きく、その結果として電荷移動励起が可視域に大きな振動子強度 を持つことである。第二の特性としては、(3d電子系は強相関電子系として反強磁性 や強誘電性の秩序相を発現する。これらの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パラメーラー P_2 に比例する倍高調波 SHG 信号 $\chi^{(0)}$ (α_{BY} (2 ω)と磁気秩 序 $\langle S_x \rangle$ (反強磁性副格子磁化) P_2 の積に比例する $\chi^{(e)}$ (α_{BY} (2 ω)の SHG の信号の干渉効 果で、その秩序パラメーターの符号まで決めることができた。またこれらのドメイン構造 を決めることも可能となった。 P_2 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できた。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でき、更に YMnO₃ では電気的ドメイン壁と磁気的ドメイン壁が からみあっている事を発見したインパクトは大きい。この仕事に端を発して、反強磁性・ 弱強磁性体 YCrO₃と焦電性・フェリ磁性体 GaFeO₃の磁性を伴う SHG のスペクトル偏 光特性の測定が行なわれ、微視的・群論的解析が行なわれた。

遷移金属(3d軌道とO²(2p)軌道の重なり積分が大きいことは、多くの遷移金属酸化物が反強磁性となり、しかもその Néel 温度が高いことにもその特長が現われている。 我々のもう一つの発見は、 α -Fe₂O₃の2マグノンと3マグノン励起による光吸収が中赤外に100 nm⁻¹もの吸収係数で観測された。我々の予測が線形応答でも実証されたことである。しかもこの2マグノン励起は空間的には最近接にある2つのFe³⁺イオンのスピンが同時に反転することであり、k空間ではBZの端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ことにあたる。結晶で初めて起こるこの現象は高次の非線形現象でも観測され、かなり普遍的な現象であることが分った。量子常誘電体 KTaO₃とSrTiO₃結晶は BZ 端の二つのフォノンの対のみがラマン散乱にかかるが、その2フォノン対を $\omega_1 \ge \omega_2$ 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ラマン散乱が赤外域から可視域全体に等エネルギー(ω_{pl})間隔で観測される。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る。この事より、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 オ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 ω_1 、倍高調波 2 ω_1 、3 倍高調波 3 ω_1 に伴った多段 CARS が $\omega_1 + m\omega_{ph}$ 、2 $\omega_1 + n\omega_{ph}$ 、3 $\omega_1 + h\omega_{ph}$ に観測された。 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(光 Comb)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 域で見るとサブフェムト秒光パルスを与えると期待できる。このプロジェクトの成果は、 繰り返しも遅く、しかも可視域のサブフェムト秒の超短パルスを発生できる可能性を示 すものである。更に擬似位相整合条件を満たすので、変換効率も1 に極めて近づくと 期待できる。

ペロブスカイト型 YAIO₃ や LaAIO₃ 単結晶にいろいろの金属をドープし、金属準位と O²⁻(2*p*)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検討した。これらの結晶を還 元雰囲気中で Ca、MgとSr をドープして結晶成長させ、また酸素中でアニールするな どして透過、発光、励起スペクトルを測定することにより、ドープ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が分った。更 に Ti ドープと Ca ドープ YAIO₃から可視域のエレクトロルミネッセンスも観測されてい る。

スピネル構造の $MgAl_2O_4 \ge MgGa_2O_4$ 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。Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zn などをドープして、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 によりこれらのうち Ti:MgAl_2O_4、Mn:MgGa_2O_4 とMn:MgAl_2O_4 での発光の微視的過程を解明できた。さらに、 Ti:MgAl_2O_4 と Mn:MgAl_2O_4 は、Nd:YAG レーザーの4 倍高調波でバンド間励起すると 短時間ではあるが、それぞれ青色と赤色のレーザー発振が見られた。更に Mn:MgGa_2O_4 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。

究極の目標である超伝導・超放射に関してはその理論は公表された。まずプロジェクトの前半ではp型超伝導体 Sr,La_{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ブレーションで作製した。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。そこで、後半はInGaAs の pn 結合に両面から金属超伝導体 Nb よりクーパー対を注入した。実施するに当ってまず、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観測されたが、再現性に乏しかった。ここで問題となるのは、クーパー対のコヒーレント長は 100 nm 以下であるので、上記のものより薄い pn 接合で超放射の実験を行うのが筋であるが、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。更に上記の発光実験では室温から低温、更に室温から低温の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。以上から、この構造には無理があるので、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靭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。

予期せぬ成果が三つ得られた。第一は、バンドギャップ 3.2 eVを持つ SrTiO₃(STO) 結晶に室温でアルゴン(Ar⁺)イオンを照射して酸素欠損を導入すると、イオン照射ととも に電子がドープされ抵抗値が下がった。He-Cd レーザー(325 nm、 3.8 eV)でこの系を 照射すると 430 nm (2.9 eV)をピークとするブロードな発光が観測された。発光強度は Ar⁺照射とともに増大した。この Ar⁺照射した STO はカソードルミネッセンスを安定に示 すので、Ar⁺照射とフォトリソグラフィーの技術を併用して、STO 結晶上に任意の display を作製することが可能である。第二には、Ce:Al₂O₃ 結晶とその薄膜は、強い青色強度 を持つ蛍光体であることが示された。Ce イオンの Al₂O₃ 多結晶の界面に Ce イオンが局 在していると思われるが、安定に存在しうる。第三は Sc₂O₃ の蓄光性の発光体の発見 である。これらの研究も類似研究はない。

3.2 "発光機構解明グループ"

(1)研究成果の内容

このグループは、まず結晶成長グループの協力の下でペロブスカイト型遷移金属酸 化物結晶およびその関連結晶をフラックス法と浮遊帯域溶融法で作製し、光学測定グ ループの協力の下で光学特性を観測して、その発光機構を解明してきた。また微視 的モデルを設定するにあたっては、基底状態と光励起状態での電子スピン共鳴スペク トル(京大理学部)が有用であった。

ペロブスカイト型遷移金属酸化物結晶およびその関連結晶の第一の特徴は遷移金属(M)の(3d軌道とそれを取り囲む酸素イオン(O²⁻)の(2p)軌道の重なり積分が大きく、 その間の電荷移動励起が大きな振動子強度を持って、可視域に分布することであった。第二の特徴は、強相関電子系を含むことである。第一の特徴とも関連してHund結合で(3d)電子のスピンを揃えた遷移金属イオンのスピンが反強磁性などの磁気秩序を示す。更にこの(3d)電子準位と酸素イオン O²⁻の(2p)軌道が混成する結果、強誘電性や量子常誘電性をも示す。これらの特徴を活かしたこの結晶系の線形および非線形光学応答からその発光機構を解明してきた。

1) 磁気的・誘電的秩序が関わる光学現象

上記の二つの特徴を有効に示す線形および 非線形光学応答をこの小節で説明する。

1.1) 反強磁性体における多マグノン直接 光励起の発見

この現象には、上記の重なり積分が大きい事 が有効に働いている。ヘマタイト(α-Fe₂O₃)結 晶は、ペロブスカイトを(111)方向にやや引き伸 ばしたコランダム構造を持つ。この方向を c 軸と 呼ぶ。 Fe^{3+} の(3) 軌道と O^{2-} の(2) 軌道の重なり 積分γが大きく、その結果 γの 4 乗に比例する ネール温度 T.は 950 Kと大きく、マグノンの励 起エネルギーも100 meV と極めて大きい。中赤 外光吸収スペクトルは図1に示す様に、1500 cm⁻¹付近に強い偏光特性を持つ 100 cm⁻¹もの 強い吸収係数を持つピークが観測された。こ れは、ブリルアン域(BZ)端面 D 点上の二つの マグノンの同時直接光励起として群論的およ び微視的に理解できた。すなわち、Fe³⁺イオン の電子双極子遷移と超交換相互作用によって 最近接 Fe³⁺イオンの二つのスピンが同時に反 転する電子双極子遷移として理解できた。更 にΓ点の光学型マグノンがスピン軌道相互作用 によって加わると3マグノン励起として、2200



cm⁻¹付近の光吸収スペクトルとして観測される。この信号は、入射光が c 軸偏光でも、 それに垂直な ab 面内の偏光でも図 1(a)と(b)の様に観測される[1]。

この実験でさらにもう一つの驚きは、Morin 温度 261 K 以下ではスピンが c 軸方向を 向く反強磁性が、261 K と 950 K の間ではスピンがほぼ 90°回転して ab 面内を向く。 しかし、図 2 に示す様に、Morin 温度の上下で、光吸収スペクトルとその偏光特性には 変化はみられなかった。その理由は、この結晶のスピン系は Heisenberg 模型で記述さ れており、最近接のスピン間の相対角度のみに依存し、結晶軸とのなす角にはほとん ど依存しないためである[2,3]。

1.2) 強誘電性・反強磁性体*R*MnO₃の強誘電性ドメインと磁気的ドメインを倍高 調波の干渉効果で見る。更に両秩序パラメーターのからみ合いの発見。

希土類金属 *R*としては、Y、Er、Hoを選んだ。これらの結晶は全て、ペロブスカイト型結晶の(111)軸方向にやや伸ばした六方晶で、YMnO₃では Curie 温度 *T*_c = 914 K 以下で、強誘電体となる。Mn³⁺イオンが 5 つの酸素イオン O²⁻に囲まれた珍しい trigonal bipyramid の配位子場の下にある。*T* < *T*_cでは、その trigonal bipyramid が歪ん で、*z*方向に電気分極を発生する(図 3 を参照)。更に、ネール温度 *T*_N = 74 K 以下で 反強磁性を示す。単位胞は図 4 に示す様に 6 個の Mn⁶⁺イオンを含み、*z* = 0 層の 3 つのイオンは *S* = 2 のスピンを外に向け、*z* = *c*/2 の層の 3 つのイオンの *S* = 2 は内側 に向いた反強磁性構造を取る。この系も Mn³⁺(3*d*軌道と O²⁻(2*p*)軌道の重なり積分は 大きく、二つの Mn³⁺イオン間の超交換相互作用は大きいが、図 4 のスピン構造はフラ ストレーションが強く、ネール温度は 74 K と比較的低い値となっている。

YMnO₃結晶では、弱強磁性が *T_M* < *T* < *T_N*の間で *z* 方向に発生している。これは、 後述するように強誘電性と反強磁性の両秩序パラメーターのからみ合いにある役割を 担っていることが分る。

これらの結晶系の倍高調波発生スペクトルを計算した。基本波 ω の分極 β と γ に対して、 α 方向の倍高調波分極 $P_{\alpha}(2\omega)$ は、3 階のテンソル $\chi_{\alpha\beta\gamma}(2\omega)$ で記述される:



図3 YMnO3結晶の単位胞



図4 YMnO₃単位胞中のMn³⁺イオンの配置とその座標

$$P_{a}(2\omega) = \varepsilon_{0}\chi_{\alpha\beta\gamma}(2\omega)E_{\gamma}(\omega)E_{\gamma}(\omega)$$
(1)

分光グループの報告にも詳述されている様に、極性テンソルにも時間反転操作に対して不変な $\chi^{(i)}_{2yy}(2\omega)$ とその符号を変える $\chi^{(c)}_{yyy}(2\omega)$ の二種類があり、前者は強誘電分極 P_z に比例し、後者は P_z と副格子1の磁化 $\langle S_x \rangle$ の積に比例して次の様に求められた[4]:

$$\varepsilon_0 \chi_{zyy}^{(i)} \left(2\omega \right) \infty P_z \frac{1}{E_1 - 2\hbar\omega}, \qquad (2)$$

$$\varepsilon_0 \chi_{yyy}^{(c)} \left(2\omega \right) \infty \left\langle S_z \right\rangle P_z \left(\frac{1}{E_2 - 2\hbar\omega} + \frac{\gamma'}{E_1 - 2\hbar\omega} \right). \tag{3}$$

ここで、 $E_1 = E(E_1a) = 2.7 \text{ eV}$ 、 $E_2 = E(E_1b) = 2.45 \text{ eV}$ 、 $\gamma' \Box 1.0$ である。この倍高調波 発生が強いのは、 $E_2a \ge E_2b$ に一光子共鳴増強し、かつ E_1a または E_1b に二光子共鳴 増強するためである[5]。倍高調波スペクトルは、図 5 に示す様に観測された。まず、 $\chi^{(i)}_{xyy}$ の倍高調波とSiO₂結晶からの参照光とを干渉させると図 6(a)に示す様に、強誘電 秩序パラメーター P_z の符号を決めることができた。次に、図 6(b)に示す様に参照光と $\chi^{(e)}_{yyy}(2\omega)$ の信号を干渉させると、両秩序パラメーターの積の符号を決めることができた。 最後に、 $\chi^{(i)}_{zyy}(2\omega)$ と $\chi^{(e)}_{yyy}(2\omega)$ の信号光を干渉させると、図 6(c)に示す様に、秩序パラメ ーター(S_x)の符号を決めることができる[4,6]。

更に、強誘電ドメイン壁は、反強磁性ドメイン壁を常に伴っていることと、逆に反強磁 性ドメイン壁は独立に存在できることが分った。これらの事実を理解するために、両ドメ イン壁の形成を Ginzburg-Landau の方程式に従って記述するとともに両者の相互作 用を次の微視的ハミルトニアンで記述した:



図5 YMnO₃の倍高調波発生スペクトル (a) $\chi^{(i)}_{zyy}$ によりxy平面上で2回対照性を 示すが、(b) $\chi^{(c)}_{yyy}$ は6回対照性を示し、 しかも挿図に示すように $T < T_N$ で、その 強度は $\langle S_Y \rangle^2$ に比例する。



図6 (a) $\chi^{(i)}_{zyy}(2\omega)$ と外部参照光との干渉効 果で強誘電性秩序パラメーターPzの符号が 分る。(b) $\chi^{(c)}_{yyy}(2\omega)$ と外部参照光との干渉効 果で P_z と副格子磁化 $\langle S_x \rangle$ の積の符号が分る。 (c) $\chi^{(i)}_{zyy}(2\omega)$ と $\chi^{(c)}_{yyy}(2\omega)$ との内部干渉効果 で $\langle S_x \rangle$ の符号を知ることができる。

$$H = -2\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \Box S_j + \sum_{\langle ij \rangle} d_{ij} \left(S_i \times S_j \right)_z, \qquad (4)$$

$$H_{anis} = -\sum_{i} \left\{ D_{\xi\xi} S_{i\xi}^{2} + D_{\eta\eta} S_{i\eta}^{2} + D_{z\xi} \left(S_{i\xi} S_{iz} + S_{iz} S_{i\xi} \right) \right\}$$
(5)

おのおのの第一項が Heisenberg の相互作用とスピン異方性エネルギーで、これを 連続体モデルを用いて対角化すると二つのオーダーパラメーターP_zと〈S_x〉のドメイン 壁はキンクソリトンとして記述できる[7,8]。(4,5)式の第二項は、おのおのジャロチンスキ ー・守谷の相互作用と、高次の異方性エネルギーで二つのドメイン壁の引力をもたら す。特に(5)式の第二項は、巨視的秩序パラメーターP_z、S_x、S_zを用いて、

$$E'_{anis} = -V_0 P_z \left(S_x S_z + S_z S_x \right) \tag{6}$$

と書けて、図7に示す様に、強誘電性ドメイン壁では P_z と $\langle S_x \rangle$ の符号が同時に反転し、 磁気ドメイン壁では、強誘電分極 P_z は反転せず、 $\langle S_x \rangle$ と弱強磁性オーダーパラメータ ー $\langle S_x \rangle$ が反転して、単独磁気ドメインを安定化していることが理解できた[9,10]。

1.3) 量子常誘電体KTaO₃における動的対称性の破れ

典型的なペロブスカイト型結晶 KTaO₃はほとんど強誘電体に近い誘電特性をもって いるがイオンの量子効果が誘電性相転移を抑えている。更に、この結晶は結晶として 最も高い点対称性 O_a を持ち、かつΓ点のフォノンモードは全て奇のモードで、ラマン不 活性である。しかし、**1.1**)のα-Fe₂O₃の 2 マグノン励起と同様に、ブリルアン帯(BZ)の端 面上の 2 フォノン対は鋭いラマン線として観測されている。モード同期した Ti:Sapphire レーザー光励起 OPA で発光させた信号光ω₁とアイドラー光ω₂で、この結晶の 2 フォノ ン対を共鳴励起させた。ここで、二つの入射光パルスが時間的・空間的に結晶中で重 なる様に照射した。その時、普通のコヒーレントアンチストークスラマン散乱 (CARS) 信 号に加えて、図 8 に示す様に、BZ 端の TO₄の単一フォノン 527 cm⁻¹のエネルギー間 隔を持つ信号が多段に亘って観測された。 $ω_1-ω_2$ をBZ 端の 2 フォノンエネルギー間 隔を持つ信号が多段に亘って観測された。 $ω_1-ω_2$ をBZ 端の 2 フォノンエネルギーの和 2LO₂、TO₄+ TA、TO₄+ TO₂に選ぶと、BZ 端の LO₂(443 cm⁻¹)、TO₂(211 cm⁻¹)と TA (62 cm⁻¹)もおのおのが BZ 端の TO₄とともに観測された[11,12]。この実験では、信号 光 ($ω_1$ **k**₁)とアイドラー光 ($ω_2$ **k**₂)がΔ**k** \equiv **k**₁ -**k**₂の角度をもって、結晶中で交わる様に 入射させるので普通の CARS の n次の信号[$ω_1 + n(ω_1 - ω_2)$]は **k**₁ + $n(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ の方向

FEL DB		AFM DW	
P_z, S_x, S_z	operates σ_h - P_z , - S_x , S_z	P_z, S_x, S_z	operates σ_v P_z , $-S_x$, $-S_z$
At FEL DB, both (P_z, S_x) change sign simultaneously.		Only S_x and S_z changes sign. S_z is a hidden order-parameter.	
The clamping of (P_z, S_x) at FEL DB is stabilized by E'_{anis} .		The AFM DV independently	W can exist y of FEL DB.

図7 強誘電性ドメイン壁 と反強磁性ドメイン壁の 構造



に観測される。 $\hbar(\omega_1 - \omega_2)$ はほぼ 2phonon complex の励起エネルギーであり、図9の の様に、計算値口とほぼ一致して n=5まで観測されている。他方、図8のBZ 端の単 一 TO₄フォノンによる多段の CARS の信号は $\Delta k/2$ の回折格子に多段にわたって散乱 されつつ TO₄フォノンのエネルギーを得ながら伝播するものとして理解できる。

次に、一次の CARS 信号は、入射光ω₁とω₂が十分弱いときには入射光強度 (ω₁)の 2 乗に比例して、図 10 の様に観測される。しかし、単一の BZ 端のフォノンによる多段 の CARS 信号は (ω₁)の閾値 5.0 μJ/pulse 以上でのみ観測される。これらの実験事実 から、我々は次の様なモデルを提案した。BZ 端の 2 フォノン対をコヒーレントに共鳴励 起するとき、例えば X 点のフォノンをコヒーレントに共鳴励起するとき、X 点のフォノン対 がコヒーレントに定在波を形成する、すなわち、+X 点と-X 点のフォノンが凝縮したこと になり、X 点方向の相隣る単位胞のサイズがこの方向で倍となるので、第一 BZ の X 点 は Γ 点に折り畳まれて、BZ は半分となる。しかも、フォノン対は Δk の波数ベクトルとなるので、単一のフォノンあたり $\Delta k/2$ の modulation を伴う定在波を形成する。その定在波によって入射光 $\omega_1 \ge \omega_2$ が多重散乱された信号光 $\omega_1 + m\omega_{ph}$ が $m'\Delta k/2$ 方向に散乱されて観測される。 $m \ge m'$ ($m \ge m'$)は一致する必要はなく、図9の多段 CARS の周波数・角度依存性も説明できる。

この BZ 折り畳みモデルは、TiO。(ルチル)とSrTiO。でも観測されている。

1.4) 高調波発生とそれに伴う多段CARS-超短光パルス発生に向けて

KNbO₃やLiNbO₃結晶は室温でも強誘電体であり、倍高調波と3倍高調波が容易に 観測される。ここで、ラマン活性のフォノンを前項目 **1.3**)と同様に 2 本の赤外光パルス $\omega_1 \ge \omega_2$ で共鳴励起する。結晶中でこれらの 150 fsパルスを空間的・時間的に重ね合わ せると多段の CARS 信号が可視域全体を覆う。Orthorhombic KNbO₃では z' 軸を z 軸 から y 軸方向に θ = 32.8°傾けた方向に選び、その z' 面に垂直入射でそのラマン散乱 スペクトルを反射型で測定した。z' (xx) z' 軸の散乱配置で最も強くラマン散乱信号 A₁(TO₄) = 610 cm⁻¹ (= $\omega_{ph} \square \omega_1 - \omega_2$)のモードを $\omega_1 \ge \omega_2$ で共鳴励起する。更に、 ω_1 = 6561 cm⁻¹ $\ge \omega_2$ = 5945 cm⁻¹のおのの倍高調波が位相整合して発生できる方向を 探った。その結果、 $\theta_1(\omega_1)$ = 11.5° $\ge \theta_2(\omega_2)$ = 7.3° だけ z' 軸から z 軸方向に傾けて選 んだ。その結果、 $2\omega_2$ の倍高調波から始まって、 ω_1 + ω_2 の和周波、 $2\omega_1$ の倍調波、 $2\omega_1$



の倍高調波、 $2\omega_1 + n\omega_{ph}$ (n = 1, ..., 10)まで等エネルギー間隔の多段 CARS 信号が図 11の様に観測された。このピーク値の周波数を観測角度の関数として図 12 に示す。こ こで注目すべきは13本の信号が 610 cm⁻¹の等エネルギー間隔で、可視域全体を覆っ ていることである。更に、 $2\omega_2$ から始まって、8本まではほぼ同じ強度の信号を示してい る[13]。

 $(\omega_1, k_1) \geq (\omega_2, k_2)$ を同軸に入れると、全ての光モードは、共通のコヒーレントフォノン ω_{ph} (= 610 cm⁻¹)でモード同期しているので、これを時間軸で見れば、フェムト秒パルス 列を発生できることになる。更に、LiNbO₃では、 $\omega_1 \geq \omega_2$ を適切に選べば赤外の基本波 の多段 CARS $\omega_1 + m\omega_{ph}$ 、可視の $2\omega_1 + n\omega_{ph}$ 、紫外の $3\omega_1 + h\omega_{ph}$ を共通のフォノン ω_{ph} で モード同期できることとなり、可視全体を覆うサブフェムト秒パルス列の発生を将来可 能にするものと期待できる[14]。

YFeO₃においては、3 倍高調波 3 ω_2 と3 ω_1 、和周波 2 ω_2 + ω_1 と ω_2 + 2 ω_1 に加えて、そ の上下に3 ω_1 + $m(\omega_1 - \omega_2)$ の多段の CARSと3 ω_2 - $n(\omega_1 - \omega_2)$ の多段のコヒーレントスト ークスラマン散乱 CSRS が観測された[15,16]。同時に赤外域においては、 ω_1 と ω_2 の直 線偏光を x軸と y軸に選び、しかも $\omega_1 - \omega_2$ が 500 cm⁻¹の B₁モードのフォノンを共鳴す る様に選んだ。その時には、CARS 信号 ω_1 + $m(\omega_1 - \omega_2)$ は奇数の mに対しては y軸偏 光、偶数の mに対しては x軸偏光が強く観測される事が確認でき、理論的に期待する 結果がえられた[17]。

2) 遷移金属ドープスピネルの発光過程-3原色レーザーに向けて-

スピネル型結晶 MgAl₂O₄とMgGa₂O₄結晶は図 13に示すように、Mg²⁺イオンは酸素イオンO²⁻が作る正四面体の中心である *T_d*の対称点に位置する。他方、Al³⁺とGa³⁺イオンは最近接の 6 個の酸素イオンが作る *O_h*に対称点に位置する。しかし、第二近接の Mg²⁺イオンの効果を考慮すると *D_{3d}*の対称点となり、対称性が下る。この系に遷移金属 をドープすると、赤色、緑色と青色の発光体が得られる。序論にも述べた様に遷移金 属イオンの(3*d*)軌道と酸素イオンの(2*p*)軌道間の電荷移動励起は、可視域に強い振



図14 Ti:MgAl₂O₄結晶の透過スペクトル(a)と吸収スペクトル(b)。

動子強度を持つので、期待通りの現象であるが、その発光機構を順次解明してきた。

2.1) Ti:MgAl₂O₄の強い青色発光[18]

スピネル MgAl₂O₄に Ti をドープすると、図 14 に示す様に、吸収端が 220 nm から 280 nm と赤色側にシフトし、500 nm より長波の領域の透過率が上昇する。価電子帯は O²⁻の(2p)⁶電子状態からできているが、伝導帯は Mg²⁺と Al³⁺の(4*s*)、(4*p*)の空の軌道か らできている。Ti イオンをドープした系は、基底状態と光励起状態の ESR の実験から Ti⁴⁺イオンとして Al³⁺に置換して B サイトに入っていると結論できる。その結果、空の Ti(3*d*)軌道は伝導帯と混成して、赤色シフトして光吸収に寄与すると思われる。透過率 の向上は Ti をドープすることで Mg²⁺イオンの欠損が減少して、この結晶の光学特性が 向上したものと思われる。ノンドープの MgAl₂O₄ は Mg²⁺欠損に伴う色中心の赤色発光 を伴うが Ti をドープすることでこの赤色発光が消えていくと推察した。

図15に、強い青色発光のスペクトルを示す。この発光過程は、バンド間励起に伴ってTi⁴⁺イオンが電子を1個トラップしてTi³⁺(3d)となり、格子変形を伴ってストークスシフトした電子が、価電子帯の正孔と結合して発光すると理解できる。発光寿命は 6.6 µs と 測定されるが、電荷移動励起が 1.9 eV のストークスシフトを伴う格子振動の影響を受けるため 6.6 µs の長寿命となると思われる。これはレーザー発振には有利に働くものである。

2.2) Mn:MgAl₂O₄の緑色と赤色発光[19]

Mnドープスピネルでは、その透過スペクトルは図 16 で示す様に Mnドープに伴って吸収端は Tiドープ系同様に赤色シフトとともに 500 nm より長波側の光学特性が向上する。しかし、Mnドープとともに 450 nm 付近に吸収が観測される。これは、Mn²⁺(3*d*)⁵

4000-

の基底状態⁶A₁から⁴T₁への遷移にあた る。緑色の 530 nm の発光は最低励起 状態 ⁴T₁から ⁶A₁への遷移と同定できる。 この 530 nm の発光でモニターした励起 スペクトル(図 17)は図 17(b)の様に ⁶A₁ から ⁴T₂(⁴G)、⁴T₁/⁴E(⁴G)、⁴T₂(⁴D)、 ⁴T₁(⁴P)/⁴E(⁴D)への励起が ⁴T₁に緩和し て、基底状態⁶A₁に発光遷移するものと 理解できた。





図16 Mn:MgAl₂O₄結晶の透過スペクトル。

図15 Ti:MgAl₂O₄結晶の280 nm励起下での 発光スペクトル。



図17 Mn:MgAl₂O₄結晶の520 nmでの発光 強度でモニターした励起スペクトル。

他方赤色(650 nm)の発光はバンド間励起し たときのみ観測され、これは価電子帯にできた 正孔と Mn²⁺(3d)⁵の電子の発光結合として理解 できた。以上の光学特性から図 18(b)に示すエ ネルギーダイヤグラムが描ける。

2.3) Mn:MgGa₂O₄の緑色発光[20]

前項の Mn:MgGa₂O₄は同じ緑色の発光を示 すが、発光過程は全く異なることがわかった。 すなわち、Mn:MgGa₂O₄での 508 nm にピーク を持つ緑色発光はバンド間励起の時に見られ、 また同時に赤色発光も観測された。ノンドープ



図 18 (a) $Mn:MgGa_2O_4$ と (b) $Mn:MgAl_2O_4$ 結晶のエネルギーダイ ヤグラム。

の MgGa₂O₄結晶のバンドギャップが MgAl₂O₄と比して小さいため、Mn²⁺(3*d*⁵の多重項 励起状態は伝導帯とオーバーラップしており、図 18(a)のエネルギーダイヤグラムが描 ける。以上よりバンド間励起の下で青色、赤色と緑色の 3 原色の発光が得られた。青 色と赤色のレーザー発振は観測されたが、パンプ光強度に対する閾値が大きく、たち まち劣化する。これは、結晶に歪みが残っているためと思われ、歪みを取り除いたり、 研磨とコーティングを工夫する努力が払われている。また、Mn:MgGa₂O₄ はより良質な 結晶の作製とレーザー発振に向け、努力中である。

他に、V:MgAl₂O₄は白色発光[21]が、また Cr、Fe、Co、Ni をドープした MgAl₂O₄や MgGa₂O₄の結晶作製とその光学特性を探り、その系統的な光学特性の観測と、その 系統的理解を進めている。

3) 超伝導超放射の理論的研究

序論で述べたペロブスカイト型遷移金属酸化物の 2 つの特長のうち強相関電子系 を反映して、適当なドープ濃度 xで Sr_xLa_{2-x}CuO₄ (LSCO)や Ce_xNd_{2-x}CuO₄ (NCCO)は 低温で超伝導現象を示す。前者は p型、後者は n型超伝導体と考えられている。これ らの母結晶 Nd₂CuO₄ (NCO)または La₂CuO₄ (LCO)を上記の LSCO と NCCO で挟み 込んだ構造を作り、p型とn型の超伝導体から母結晶の価電子帯に正孔のクーパー対 を、伝導帯には電子のクーパー対を近接効果で注入する。空間的に両者の波動関数 が重なり合うときには、両クーパー対の 2 組の電子・正孔対が電気双極子遷移で光子 対を $k \ge -k$ 方向に放射する。巨視的な数の電子クーパー対 $N_e = N \ge 1$ 名のが見ついの 、 レスティングの電子による超放射として、 N に比例するピーク値と τ/N のパルス幅をもつパルス対の放射が期待できる[22]。ここ に、 τ は一対の電子と正孔対の発光寿命であり、放射方向は光の共振器方向である。 LCO (NCO) \ge NCCO (LSCO) との間では理想の界面が作製し難く、十分な電圧を印加 することが難しかった。

超伝導超放射を実現する第二の候補として、InGaAsの pn 接合に、金属超伝導体 Nb から p型半導体には正孔のクーパー対を、n型半導体には電子クーパー対を注入 するときその超放射による光パルス対の発生が期待できる。上述の二つの系に共通の 近接効果によって N_e対の電子クーパー対とN_b対の正孔クーパー対が空間的に重なる ときの発光過程を計算した。これらのクーパー対の波動関数は、伝導帯と価電子帯の ワニエ関数を用いて N_e (N_b)対の電子(正孔)クーパー対状態の重ね合わせして、次の コヒーレント状態として表される:

$$\left|\alpha\right\rangle_{e} = \exp\left(-\frac{1}{2}\left|\alpha\right|^{2}\right)\sum_{N}\frac{1}{N!}\alpha^{N}\left|N\right\rangle_{e},\tag{7}$$

$$\left|\beta\right\rangle_{h} = \exp\left(-\frac{1}{2}\left|\beta\right|^{2}\right)\sum_{N}\frac{1}{N!}\beta^{N}\left|N\right\rangle_{h}.$$
(8)

ここで、コヒーレントパラメーターαとβは $|\alpha|^2 = N = |\beta|^2 = N$ を満たす複素数である。電子クーパー対と正孔クーパー対の発光過程では、(1)一対の電子と正孔が発光して、他の電子は伝導帯に反跳し、正孔は価電子帯に反跳する1光子過程と、(2)二対の電子と正孔が同時に2光子として発光する過程がある。後者で放出される光子は $\hbar\omega = \mu_e - \mu_h$ の単一周波数に2N個の光子が放射されるのに対し、前者は幅広いスペクトル上に分布する。ここに $\mu_e \ge \mu_h$ は電子と正孔の化学ポテンシャルである。更に、共振器のサイズが波長程度の時には発光の行列要素は同じ程度となるので、後者の双子の超放射パルスが逆方向に放射できると期待できる。

ここで問題は、発光層にいかに電子のクーパー対と正孔クーパー対を近接効果で 伝播できるかにかかっている。

(2) 得られた研究成果の評価及び今後期待される効果

ペロブスカイト型遷移金属酸化物結晶における強相関電子系が持つ光学的特徴を、いくつかの実験と理論で示すことができた。

- (1)理論の仕事としては、文献[4]で強誘電性電気分極 *P_z*に比例する倍高調波 χ⁽ⁱ⁾(2ω)と反強磁性磁気的秩序(副格子磁化)〈*S_x*〉と*P_zとの*積に比例するχ^(c)(2ω) の測定によって、二つの秩序パラメーターの符号を決めることができることを初 めて示した。文献[6]の実験では強誘電・反強磁性体のドメイン構造を決めると 同時に、強誘電ドメイン壁には反強磁性ドメインがからみついていることを示し た。また、今迄は観測する方法がなかった反強磁性のドメイン構造を決める方 法を発見した意義は大きい。同時にこのからみつきの起源も明らかにした[7,8]。 これを端緒に、川辺グループによって、焦電性・フェリ磁性体 GaFeO₃や弱強磁 性・反強磁性体 YCrO₃の磁性と倍高調波発生とのかかわりが研究される様に なった[23,24,25]。
- (2)2005年に発表された反強磁性α-Fe₂O₃における2マグノンと3マグノンを電子 双極子相互作用によって光で直接励起できることを実験と理論で示すことがで きた。しかも100cm⁻¹もの吸収係数はFe³⁺(3*d*⁵とO²⁻(2*p*)⁶の重なり積分が大きい という特徴を発揮するものである[1,2,3]。すなわち、Fe³⁺(3*d*⁵電子が電気双極 子遷移をしながら、重なり積分の4乗に比例する超交換相互作用で相隣する 二つのFe³⁺のスピンを反転させることが可能となる。更に結晶の素励起の特徴 として、ブリルアン帯(BZ)端の二つの素励起(今の場合は2マグノン)状態は、 BZ端の対称性の高い点付近で状態密度が発散しているので、光吸収やラマ ン散乱で2素励起の対励起は鋭いスペクトル信号を与えることを実証した。
- (3)上述の発見と相前後して、BZ 端の対称性の高い点の二つのフォノンを共鳴的

に励起する実験に成功した。ここでは、量子常誘電体 KTaO₃におけるこのフォ ノン対をコヒーレントに共鳴励起するときの動的対称性の破れを多段のコヒーレ ントアンチストークスラマン散乱(CARS)のスペクトルで実証した[11,12]。この現 象は、BZ 端の高い対称性を持つ点でのフォノンがコヒーレント励起された時、 その方向の単位胞の大きさが 2 倍になる。すなはち、BZ 端がΓ点に折り畳まれ るというモデルで全ての現象を説明できることを示した。これも 2005 年[11]と 2006 年[12]の発表であるが、TiO₂とSrTiO₃の結晶でも実証され、論文を準備し ている段階である。結晶の強励起下におけるかなり普遍的な現象と思われる。

- (4)この(3)の実験結果の実験結果の波及効果として、強誘電体 LiNbO₃や KNbO₃ 結晶Γ点で最も強いラマン散乱を示すフォノンモードω_{ph}を、Ti:Sapphire レーザ ー励起の OPO で発生した二つの赤外光ω₁とω₂で共鳴励起すると基本波ω₁、 倍高調波ω₂と3倍高調波 3ω₁とその多段のω_{ph}の CARS 信号が赤外から紫外ま で覆うことを発見した[16]。同一フォノン ω_{ph} でモード同期し、更にω₁ とω₂ を同 軸に入れる時には、位相整合できることが予想される。この時間フーリエ成分を 取ればサブフェムト秒パルスレーザーが得られると期待できる。
- (5) 超伝導・超放射の理論論文は発表されたが、その実験的検証が待たれる[22]。
- S. Azuma, M. Sato, Y. Fujimaki, S. Uchida, Y. Tanabe, and E. Hanamura, "Optical Response due to Many Magnons in α-Fe₂O₃", Phys. Rev. <u>B71</u>, 014429 (2005)
- [2] Y. Tanabe, Y. Fujimaki, K. Kojima, S. Uchida, S. Onari, T. Matsuo, S. Azuma, and E. Hanamura, "Direct optical excitation of two and three magnons in α-Fe₂O₃", Fizika Nizkikh Temperatur <u>31</u>, 1024 (2005)
- [3] Y. Tanabe and E. Hanamura, "Two and Three Magnon Excitation in α-Fe₂O₃", J. Phys. Soc. Jpn <u>74</u>, 670 (2005)
- [4] T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura, and Y. Tanabe, "Second-harmonic-generation spectra of the hexagonal manganites RMnO₃", J. Phys.: Condens. Matter <u>13</u>, 3031 (2001)
- [5] J. Takahashi, K. Kohn, and E. Hanamura, "Luminescence Spectrum from Hexagonal YMnO₃", J. Luminescence <u>100</u>, 141 (2002)
- [6] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev, and R. V. Pisarev,
 "Observation of ferroelectromagnetic domains", Nature <u>419</u>, 818 (2002)
- [7] E. Hanamura, K. Hagita, and Y. Tanabe, "Clamping of Ferroelectric and Antiferromagnetic Order Parameters in YMnO₃", J. Phys.: Condens. Matter <u>15</u>, L103 (2003)
- [8] E. Hanamura and Y. Tanabe, "Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall," J. Phys. Soc. Jpn. <u>72</u>, 2959 (2003)
- [9] E. Hanamura and Y. Tanabe, "Nonlinear-optical and Magneto-electric Responses of Transition Metal Oxides", Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 2004), pp. 151–161
- [10] E. Hanamura and Y. Tanabe, "Clamped Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall" (invited), Recent Res. Devel. Physics 4, 191–204 (2003)
- [11] E. Matsubara, K. Inoue, and E. Hanamura, "Dynamical Symmetry Breaking

Induced by Ultrashort Laser Pulses in KTaO₃", J. Phys. Soc. Jpn <u>75</u>, *** (2006)

- [12] E. Matsubara, K. Inoue, and E. Hanamura, "Violation of Raman selection rules induced by two femtosecond laser pulses in KTaO₃", Phys. Rev. <u>B72</u>, 134101 (2005)
- [13] 松木隼人、斉藤健太郎、松原英一、花村榮一、「強誘電性 KNbO₃結晶における 第2高調波位相整合下での多段コヒーレントラマン分光」日本物理学会 2005 年 秋季大会(京田辺市)、2005 年 9 月 19 日[~]22 日
- [14] 斉藤健太郎、松木隼人、井上久遠、花村榮一「強誘電体結晶における位相整合 条件下での多段コヒーレントラマン分光」第41回応用物理学会北海道支部学術 講演会(札幌市)、2006年1月12日
- [15] J. Takahashi, E. Matsubara, T. Arima, and E. Hanamura, "Coherent multistep anti-Stokes and stimulated Raman scattering associated with third harmonics in YFeO₃ crystals," Phys. Rev. <u>B68</u>, 155102 (2003)
- [16] J. Takahashi, Y. Kawabe and E. Hanamura, "Generation of a broadband spectral comb with multiwave mixing by exchange of an impulsively stimulated phonon," Optical Express <u>12</u>, 1185 (2004)
- [17] 加藤隼、東修平、松原英一、花村榮一、「YFeO₃における線形および非線形ラマン分光の結晶方位依存性」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19日²2日
- [18] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe and E. Hanamura,"Strong blue emission from Ti-doped MgAl₂O₄ crystals", J. Lumin. <u>114</u>, 155 (2005)
- [19] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka and E. Hanamura, "Luminescence channels of manganese-doped spinel", J. Lumin. <u>106</u>, 19 (2004)
- [20] H. Kudo, M. Kitaya, H. Kobayashi, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Luminescence channels of manganese-doped MgGa₂O₄", J. Phys. Soc. Jpn. <u>75</u>, 014708 (2006)
- [21] 藤本裕、丹野宏昭、山中明生、川辺豊、花村榮一、「Vドープの MgAl₂O₄スピネ ル型結晶の作製及びその光学特性」第41回応用物理学会北海道支部学術講 演会(札幌市)、2006年1月12日
- [22] E. Hanamura, "Superrasiance from n-type and p-type Superconductor Junction" (invited), physica status solidi <u>b234</u>, 166 (2002)
- [23] K. Eguchi, Y. Kawabe, and E. Hanamura "Second Harmonic Generation of Yttrium Orthochromite with Magnetic Origin", J. Phys. Soc. Jpn <u>74</u>, 1075 (2005)
- [24] K. Eguchi, Y. Katayama, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Nonlinear magneto-optical spectroscopy of YCrO₃ and GaFeO₃", Proc. SPIE <u>5924</u>, 59240X-1 (2005)
- [25] K. Eguchi, Y. Tanabe, T. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura,
 "Second-harmonic generation from pyroelectric and ferromagnetic GaFeO₃", J. Opt. Soc. Am. <u>B22</u>, 128 (2005)

3.3 "分光グループ"

研究成果の内容

1) 遷移金属酸化物の磁気非線形光学分光

ペロブスカイト型遷移金属酸化物のある種のものは反転対称性の破れた結晶構造 を有し、強い二次の光学的非線形性を発現する。代表例として、LiNbO₃ や KNbO₃ な どがあり、レーザー光の波長変換等に広く応用されている。一方、反転対称性を有す る結晶の一群は当然のことながらこのような非線形性は示さない。しかしながら、このような結晶でも反強磁性的なスピン秩序を有する化合物においては、スピンを含めた厳 密な意味での反転対称を有しない場合があり、微弱ながら第二高調波(SHG)が観測 される。このように従来の非線形光学においては対象とならなかった磁性および磁場 に起因する一連の非線形光学現象を扱う磁気非線形光学と呼ばれる分野に対する関 心が近年高まっている。反強磁性体以外では強磁性体表面における磁場誘起 SHG や、通常の物質の磁気双極子遷移に共鳴した SHG などが知られている。

通常、非線形光学現象を記述するに当たっては、光電場のべき乗で分極を展開し、 その各項がさまざまな非線形光学現象に対応するとされる。現象の強弱を示す比例 係数として現れる非線形光学テンソルはn次の非線形光学効果についてはn+1階の、 極性かつ時間反転操作に対して不変なiテンソルである。しかしながら、磁性の関与し た非線形光学現象においては事情が異なり、通常の非線形光学テンソルによっては 記述することが出来ない。

反強磁性体、強磁性体におけるスピンを含んだ構造は通常の230種類の空間群で 記述するには不十分であり、時間反転(スピン反転)操作まで考慮した1651種の磁気 空間群(Shubnikov 群)を考えなければならない。また物質のマクロな現象の対称性を 決定する点群も常磁性体を記述する32点群に加え、いわゆる色つき群(黒白群)を含 んだ122種に分類される。これらにおいては時間反転を対称操作として厳密に考慮し た結果、一般にテンソルの対称性が低下する。このようにして決定されるテンソル成分 は c テンソルと呼ばれ、スピン秩序下でのみ観測しうるものである。また、磁化によって 誘起される SHG 現象は MSHG と呼ばれ、これは非線形光学定数の磁化 M に比例す る展開成分を考えることで現象論的に扱うことが可能である。すなわち4階軸性テンソ ルで記述されることから、反転対称性を有する結晶では存在し得ない。これに関する 多くの実験結果は局所的に反転対称が破れる界面においてのみ観測されている。

また、通常の非線形光学の微視的理論においては、非線形光学現象は準位間の 仮想的な一連の遷移によって記述される。その際、摂動項として働くのは電気双極子 であり極性ベクトルとしての性質を有している。しかしながら、光物性理論においてよく 知られているように、電気双極子遷移が軌道の対称性から禁制となっている場合、磁 気双極子遷移および電気四重極子遷移が支配的となることがある。このうち磁気双極 子を表すベクトルは軸性である。したがって、もし非線形光学プロセスに奇数個の磁気 双極子遷移が含まれていれば、記述するテンソルは必然的に軸性となり寄与する成 分が異なってくる。特に著しいのは、一般に反転対称性を有する結晶でも有限の値を 持ちうることである。

すなわち、これらの磁気非線形光学現象は従来の非線形光学効果に対して相補的 であり、特に磁気秩序に関する情報を得る手段として有効である。特に、今後の応用 可能性が期待されている強誘電性・強磁性等を同時に発現するマルチフェロイック材 料の研究手段としても有効であると考えられる。

さてわれわれは光学的、磁気的性質から光エレクトロニクスへの応用が注目されて いるペロブスカイト型遷移金属酸化物に着目して研究を進めている。以下では主とし て検討を行ったYCrO₃とGaFeO₃について述べる。YCrO₃は歪んだペロブスカイト構造 を有する斜方晶 Pbnm に属する結晶であり、141 K で反強磁性体に転移する。常温で は点群は mmm に属し反転対称性を持つため、極性 i テンソルによる第二高調波 (SHG) は発生しないはずであるが、軸性テンソルについては次式に示す成分が有限 である。

(•	•	•	d_{14}	•	•)
•	•	•	•	d_{25}	•
(•	•	•	•	•	d_{36}

また、Neel 点以下では磁気点群 <u>mm</u>m に属し、この場合極性 c テンソルはやはり 0 であるが、軸性 c テンソルには

 $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d_{24} & \cdot & \cdot \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$

の成分が存在する[1]。

本研究では、フラックス法によって作製した試料を研磨によって 100 µm 程度の厚さに加工して光学測定を行った。図 1 に示すように、この結晶は可視領域にいくつかの吸収ピークを持つ。600 nm と 450 nm 付近の吸収は三価の Cr イオンの基底準位 ${}^{4}A_{2g}$ からの d-d 遷移によるもので、いずれもスピン許容かつ双極子禁制であり、600 nm の吸収の終状態が磁気双極子許容の ${}^{4}T_{2g}$ 、450 nm のものは四重極子許容 ${}^{4}T_{1g}$ の対称性を持つことが配位子場理論から分かっている。この結晶に対しナノ秒パルス幅の波長可変赤外レーザー光を照射したところ SHG が観測され、図 1 に示すスペクトルを示した。SHG 強度は α -SiO₂を参照用試料として規格化している。明らかに 600 nm の準位にのみ共鳴し、短波長側のピークについては増強が観測されなかった。



図1 YCrO3の吸収スペクトル (実線) とSHGスペクトル (◆)

以上より、観測された SHG は 2 光子で ${}^{4}T_{2g}$ 準位に共鳴し、磁気双極子遷移によって発 生するプロセスであることがわかる。このような過程は先に示した軸性の 3 階テンソルで 記述され、3 つの独立な成分を持つ。詳細は略すが、SHG の偏光が基本波と一致して いること、結晶の回転に対して 2 回対称を示していることもこの解釈を支持している。非 線形光学定数については YCrO₃ の屈折率分散が不明なため精密な評価はできない が、似た構造の材料との比較から $\Delta n = 0.1$ 程度を仮定すると、共鳴のピークにおいて $\chi^{(2)} = 1.0 \times 10^{-10}$ (esu) 程度、すなわち α -SiO₂の1/10 であることがわかる。これは磁気 双極子遷移の振動子強度が、電気双極子に比べ 3 桁ほど小さいことを考えると理解で きる大きさである。

次に、この SHG の温度依存性を図 2 に示す。測定は数百ガウスの弱磁場下で行った。明らかにネール温度近辺で異常が見られ、これが c テンソルの効果によるものと考えられるが詳細は現在検討中である。



2 Temperature dependence of SHG intensity measured at 600 nm and under magnetic field during cooling and heating processes.



3 Schematic diagram of experimental set-up for the phase measurement of nonlinear optical coefficient.

これらの高調波強度はいずれも微弱であるため共鳴領域においてのみ観測される。 したがって、非線形光学定数は一般に複素数であると考えられるが、通常の測定法で は絶対値の自乗が強度として観測されるため位相の情報を得ることができない。今の ように非線形性の起源が磁気双極子遷移であり、軸性iテンソルによって記述される場 合、散逸がなければ非線形光学定数は純虚数であると考えられるが、それが共鳴領 域においてどのような挙動を示すかは興味のあるところである。そこで、われわれは参 照試料からの SHG と重ね合わせることによって、試料の非線形光学定数について位 相を含めて測定する方法を考案し適用した[2]。

図 3 に実験系の概略図を示す。ここで試料 S は焦点位置に置かれている。YCrO₃ はここで入射光と同じ偏光方向の SHGを発生する。R は参照試料でありここでは z-cut の水晶薄板を用いた。この結晶の y 軸方向を入射偏光方向に合わせると垂直方向の SHG が発生し、試料からの信号と重ねあわされる。その結果、試料からの SHG の位相 (すなわち非線形光学定数の位相)によって、トータルの信号は直線偏光や楕円偏光 を示す。これを A の偏光子で解析することにより位相が求められる。ここで、両者の間 に距離 L をとっているのは、両者からの SHG 強度を同程度にするためである。また空 気の分散による影響を排除するため全体を真空容器中に収めている。

このようにして得られた信号の偏光特性を図 4 に示す。図の下方のプロットは見や すくするため縮小しているが、水晶及び YCrO₃のみを配置した場合の SHG であり、互 いに直交する直線偏光であることがわかる。一方、重ね合わさった場合については 3 波長の場合について記している。特に 604 nm はスペクトルのピークであり、この場合 円偏光になっていることがわかる。すなわち、試料からの SHG は丁度 90 度の位相を 持っており、これは非線形光学定数が純虚数であることを意味する。ピークから外れた 場合は、長短の軸が±45°方向の楕円偏光であり、波長の detuning の方向に応じて、 逆方向に長軸をもつ楕円偏光になっていることがわかる。この偏光特性から楕円率が 求まり、非線形光学定数の位相が求まる。このあたりの詳細についてはここでは省略 する。



Fig. 4 Polarization characteristics of the SHG from quartz and YCrO₃ crystals and superposed signals at several wavelengths. Scales of the signals from single plates are reduced.

いくつかの波長において求められた SHG 強度とその位相をプロットしたものを図 5 に示す。実線は実験的に求められた吸収スペクトルを示している。破線・点線は 600 nm における単一の準位に共鳴したと仮定した場合のシミュレーション結果である。現 象論的には説明できていると考えられるが、今後ミクロな見地からの理論的な検討が 望まれる。



Fig. 5 SHG intensity and phase of nonlinear susceptibility of YCrO₃. Solid curve indicates absorption spectrum; the SHG intensities are expressed by open squares (experimental) and dashed curve (simulated), and phase values are given by solid circles (experimental) and dotted curve (simulated)

次に GaFeO₃ についての結果を概説する。本物質は焦電性を有するとともに、300 K 近辺でフェリ磁性を示すことが知られており、これまでも電気磁気効果を有する材料と して注目されてきた。このような特徴は電気的応答を磁場で引き起こすことが出来るな ど、デバイスへの応用が考えられる。一方、磁気非線形光学応答は電気磁気効果の 高次の過程として捉えることも可能である。この結晶はネール温度以上では mm2 点群 に属し、以下ではスピンオーダーによって mm2 に変化する。4 種類のテンソル成分は 以下のようになることが対称性から示される[3]。

	$\left(\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
極性iテンソル	baa bbb bcc
	$\left(\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	$\left(\ldots abc \ldots \right)$
軸性iテンソル	bca .
	$\left(\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots cab \right)$
	(aaa abb acc)
極性 c テンソル	bab
	$\left(\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
	$(\ldots \ldots \ldots aca \ldots)$
軸性 c テンソル	<i>bbc</i>
	(caa cbb ccc)

すべてのテンソルが異なった有限の成分を有するため、ある程度実験的に分離可能である。図6に吸収スペクトルとSHGスペクトルを示す。弱い吸収が800 nmに存在するがこれはFe イオンの d-d 遷移に相当するもので、SHGもほぼその位置に共鳴しているのが見て取れる。ここで示す2例は上図が極性 c テンソルの $\chi^{(2)}_{acc}$ または軸性 c テンソルの $\chi^{(2)}_{acc}$ からの寄与であり、下図が極性 c テンソルの $\chi^{(2)}_{acc}$ または軸性 c テンソルの $\chi^{(2)}_{acc}$ の寄与が重畳している。いずれもネール温度近辺で異常が生じており、磁気転移に何らかの関連を有することが示唆される。このスペクトルの微視的起源については結晶場による準位間の遷移として理論的に解明されている。



Fig. 6 (top) Absorption spectrum and SHG spectra of a GaFeO₃ crystal when light incident on ac plane has polarization parallel to *a*-axis. (bottom) Absorption spectrum and SHG spectra of a GaFeO₃ crystal when light incident on ac plane has polarization parallel to *c*-axis.

2) ゾルゲル法による新規発光材料の探索

酸化アルミニウムは堅牢かつ透明性が高くレーザーをはじめとする発光素子の母体 として優れた特性を持つにもかかわらず、希土類をドープすることはイオン半径の違い から困難であった。しかしながら、発光性を有する希土類と酸化アルミニウムの複合体 がある条件のもとでは作製可能であることが近年明らかになったため、本研究ではゾ ルゲル法による本物質の作製を行い発光性と透明性の向上を目指した。

ドープする希土類としては Ce, Tb, Euを用い、基本的には既知のゾルゲル法のプロ セスに則って試料作製を行った。すなわち、アルミニウムのアルコキシド錯体を加熱水 中で十分に加水分解させ、酸を投入してゾルを形成した。この段階で希土類錯体を混 合し、静置後 40℃で水分を徐々に蒸発させ、得られた湿潤ゲルを150℃まで昇温させ ることによって透明な乾燥ゲルが得られた。さらにそれを大気中または真空中で 1300℃まで昇温することによって試料が得られた。Ce をドープした試料は真空中で焼 結したもののみが紫外光励起での発光を示したが、いずれの試料においてもα-アルミ ナ粒子の成長によって透明性は失われた。なお、同様にゾルゲル法を用いて作製し た Ce ドープ・シリカガラスも最終プロセスの焼結を真空中で行うことにより強い青色の 発光を得ることができた。ドーパント濃度はいずれも1 mol%である。Eu, Tb をドープした 試料からはそれぞれ赤色、緑色の発光が得られている。



Fig. 7 Photoluminescence spectra for Ce-doped Al_2O_3 and SiO_2 prepared by sol-gel method

得られた Ceドープ試料の発光スペクトルを図 8 に示す。励起波長は 355 nm である。 両者とも青色の発光を示し、特に SiO₂についてはかなり短波長側に発光が存在するこ とがわかった。この両者について発光寿命を測定したところそれぞれ 25 ns (Al₂O₃)、 22 ns (SiO₂)であった。発光強度、寿命、発光波長から考えると、発光起源は Ce³⁺にお ける d-f 遷移であることは明らかである。通常 Ce イオンは 4 価をとりやすいが、本試料 では真空中で焼結することにより酸化が抑制され Ce³⁺として存在している。この遷移は 広帯域かつ双極子許容で大きな振動子強度を有するため、レーザー発振が可能であ れば可視域の波長可変コヒーレント光源として有望であろう。

3) ペロブスカイト型酸化物のカラーセンターによる高輝度発光

ペロブスカイト化合物は光学材料としても古くから用いられている。例として、LiNbO3 などの非線形光学材料や、レーザーホスト及びシンチレータ材料としての YAIO3 が挙 げられる。本研究ではペロブスカイト化合物の発光性能と導電性を組み合わせること による新しい発光素子の可能性を検討しており、まず還元雰囲気中で作製した LaAIO3や YAIO3が紫外光励起によって強い発光を生ずることが示された。ここでは発 光特性を制御するために行った価数の異なるアルカリ土類金属原子による Y 原子置 換の効果と、紫外線照射による効果等によって示された発光中心の特性やそのメカニ ズムについて記す。

図8に Ca:YAlO₃の透過スペクトルと発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す。母体の Ca による吸収バンド(250 nm)中に新たな吸収(300 nm 近辺の吸収)が生じ、そこを励起することによって 490 nm を中心としたブロードな発光が得られることがわかった。

これらの吸収や発光は酸素中でのアニールによって消失することから、酸素欠損によるものであることがわかる。また非ドープの YAIO₃と Ca:YAIO₃ (Ca; 0.1%) の発光を比較すると、YAIO₃に存在した複数の発光ピークが Ca をドープすることによって 490 nm の発光のみが選択的に現れ、発光強度自体も 1 桁以上増大することがわかった。Mg や Sr をドープした場合も同様の効果が得られている[4-6]。

この発光の寿命は 16 ns である。また高効率の試料については、量子効率は 40~ 60 %程度であることが示された。このことから、発光に寄与する準位の振動子強度は 0.06 と推定され、許容遷移であることがわかる。すなわち、Ca などアルカリ土類金属を ドープすることにより、発光中心(カラーセンター)を安定化し高輝度の発光を得られる ことがわかった。この発光は大きな振動子強度を有することから、誘導放出が可能であ れば広帯域の波長可変レーザーへの応用が可能である。本物質に限らず、同様なメ カニズムによる発光は他の酸化物においても発現可能と考えられ、今後の重要な検討 課題である。



Fig. 1 Y.Kawabe et al

図8 Ca (0.1%):YAIO3の透過スペクトル(上段)と、発光および励起スペクトル。

さて、この結晶に紫外線を照射すると、吸収スペクトルと発光強度が変化することが わかった。図9にその実験結果を示す。まず結晶を100℃程度でアニールして初期状 態にしたものを用意する。その結晶に365 nm の水銀ランプを照射しその際の発光強 度を測定すると、強度が徐々に増加した。次に照射を一旦中断し、254 nm のより短波 長の紫外光を照射する。この照射自体による発光は微弱であるが、一定時間の照射 後再び365 nm 光を照射すると一旦大きく減少した発光強度が、再び時間とともに増大 する。到達する発光強度自体も、このサイクルを繰り返すことによって増大することがわ かった。



図9 Ca:YAlO₃結晶の発光強度に対する紫外線照射の効果

以上の結果と吸収スペクトルの変化などから、本物質には発光するカラーセンター と非発光のセンターが存在し、両者は二種の紫外線の照射によって変換可能であるこ とが推察される。すなわち、深い基底準位を有する発光性のセンターと、浅い非発光 性のセンターである。浅いセンターは励起準位が伝導帯の上に来るために非発光性 となるが、365 nmの照射で電子を放出することが可能であり、深いセンターは 365 nm の照射では局在した励起状態からの強い発光を示す。しかし 254 nm を照射すると電 子がたたき出され発光強度は減少する。吸収スペクトルもそれにしたがって変化する。



図10 YAIO3のカラーセンターのモデル

以上の結果をまとめると図 10 のようなダイアグラムが構成される。二種のセンターが 何に対応するかは不明であるが、他の酸化物に関して理論的に推定されているように、 現在のところ発光性のものは2電子を有するFセンター、非発光性のものは1電子を 有するF⁺センターであると考えている。

4) 発光性酸化物の時間分解分光

そのほか各種の物質に関してパルスレーザー励起による発光スペクトルの観測とその時間分解分光による発光起源の研究を行った。材料の多くは山中グループで作製されたものである。ここでは詳細は省略しリストを示すにとどめる。

- ・ YAIO₃と組成比の異なる YAG および YAM
- YAlO₃に Ti, Ce などをドープした単結晶
- ・ Euや Ceをドープした YAG 結晶
- Al₂O₃と希土類(Ce, Tb, Eu)などの複合体。
- ・ Ga₂O₃とそれに遷移金属(Cr, Cu など)をドープしたもの。
- ・ Sr と Al からなる 複合酸化物(蓄光材料)
- Eu をドープした YVO₄
- Eu をドープした CaYAlO₄ および LaSrAlO₄
- ・ Eu をトープした $Sr_2Ta_2O_7$

(2) 得られた研究成果の評価及び今後期待される効果

磁気非線形光学分光については、先行するドイツの Fiebig らの研究をさらに発展さ せる形で新規な材料への展開を行った。論文の数からすると必ずしも満足する結果と はいえないが、国内の主要な学会において節目ごとに成果を公開してきた。本研究で は、YCrO₃ と GaFeO₃ を用い、磁気双極子遷移に基づく非線形光学効果と反強磁性 (弱強磁性)秩序による非線形光学効果を対象とした。特に、共鳴領域における通常 の非線形光学において用いられてきた理論および解析手法を磁気非線形効果に適 用することにより、非線形光学定数の位相を含めた評価法を確立し、新規材料探索へ の足がかりが得られたものと考える。今後は本材料を含むマルチフェロイックな材料へ の展開が期待できるが、磁性材料、また磁気光学材料の研究は元来わが国が得意と した分野であり、今後応用面での発展はまずます重要になってくるものと考えられる。

また、発光材料としては酸化物のカラーセンター発光のメカニズムの詳細の検討を 行った。その結果、酸化物のカラーセンターが高い発光効率、および大きな振動子強 度とブロードな発光特性を有し、同様の手法が多くの酸化物に適用可能であることを 示した。さらにゾルゲル法を、アルミナを主成分とする発光材料に適用することにより、 アルミナー希土類という特異な系における発光特性についても一定の知見を得ること ができた。これらはかつ材料として安定であることから、レーザーや蛍光体に用いるた めの発光材料として有望であり今後の応用が期待される。

- K. Eguchi, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Second Harmonic Generation of Yttrium Orthochromite with Magnetic Origin", J. Phys. Soc. Jpn <u>74</u>, 1075 (2005)
- K. Eguchi, Y. Katayama, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Nonlinear magneto-optical spectroscopy of YCrO₃ and GaFeO₃", Proc. SPIE <u>5924</u>, 59240X-1 (2005)
- K. Eguchi, Y. Tanabe, T. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura,
 "Second-harmonic generation from pyroelectric and ferromagnetic GaFeO₃", J. Opt. Soc. Am. <u>B22</u>, 128 (2005)
- Y. Kawabe, Y. Yamanaka, E. Hanamura, T. Kimura, Y. Takiguchi, H. Kan, and Y. Tokura, "Photoluminescence of perovskite lanthanum aluminate single crystals", J. Appl. Phys. <u>87</u>, 7594 (2000)
- [5] Y. Kawabe, A. Yamanaka, E. Hanamura, T. Kimura, Y. Tokura, Y. Takiguchi, and H. Kan, "Ultraviolet and visible photoluminescence from aluminate crystals with perovskite structure", Proc. SPIE <u>4102</u>, 144 (2000)
- [6] Y. Kawabe, A. Yamanaka, H. Horiuchi, H. Takashima, and E. Hanamura, "Luminescence of color centers fromed in alkali-earth-doped yttorium orthoaluminate crystals", to be published in J. Lumin.

3.4 "結晶成長グループ"

(1) 研究成果の内容

1)希土類を添加した酸化アルミニウム蛍光体の開発

酸化アルミニウム中のAl³⁺サイトは、例えばルビー(Al₂O₃:Cr)のように3d遷移金属イ オンとは容易に置換する。しかしAl³⁺サイトに希土類イオンを置換させることは、希土類 イオンのイオン半径がアルミニウムに比べ約2倍と大きく異なるため、これまでの熱平 衡状態から結晶を成長させる手法では困難であり、ゾルーゲル法、イオン打ち込み法 などの方法が試みられていた。我々は、酸化アルミニウム(Al₂O₃)と酸化セリウム(CeO₂) の混合融液を還元雰囲気中で急冷固化した固溶体試料が、紫外光励起のもと極めて 強い青色発光を示すことを偶然に見出し、希土類を添加した酸化アルミニウム蛍光体 の研究を開始した。

Tab	le	1
-----	----	---

原料	純 度
La ₂ 0 ₃	99.999%
CeO ₂	99.99%
Pr ₆ 0 ₁₁	99.99%
Nd_2O_3	99.99%
Sm_2O_3	99.99%
Eu ₂ O ₃	99.99%
Gd_2O_3	99.99%

原料	純度
$Tb(CH_3COO) \cdot 4H_2O$	99.9%
Dy_2O_3	99.99%
Ho ₂ O ₃	99.99%
Er ₂ O ₃	99.99%
$Tm(CH_3COO) \cdot 4H_2O$	99.9%
Yb ₂ O ₃	99.99%
$Lu(CH_3COO) \cdot 4H_2O$	99.9%

本研究では La から Lu まで全てのランタノイドについて探索をした。純度 99.999 % の Al₂O₃粉末に希土類酸化物を適量混合し、これを棒状に加圧整形し、大気中 800℃ で焼成し原料棒を得た。Tb、Tm、Lu については酢酸塩を Al₂O₃と混合し、高温で酢酸 塩を分解し後、原料棒を焼成した。Table 1 には用いた希土類原料と純度を示す。試 料作成は FZ 炉 (ニチデン機械製 SC-M50XS 型)を用いて行った。Al₂O₃ の融点は 2046 ℃と高く、さらに Al₂O₃ は透明で光を吸収しづらいため、2800 ℃まで加熱可能な キセノンランプ加熱型を用いた。FZ 法による単結晶作製では、原料棒のフィード速度 を 20 mm/h 以下とし、ゆっくりと良質な単結晶を成長させる。本研究では逆にフィード 速度を 100 mm/h 以上の高速度にし、均一な多結晶試料を得ることに成功した。また 試料作製中の還元雰囲気ガスは Ar-H₂(8%)の還元ガスを用い、ガスの圧力は大気圧 とした。14 種類のランタノイドを試した結果、セリウム(Ce)、ユーロピウム(Eu)、テルビ ウム(Tb)を添加した Al₂O₃ 多結晶体試料について顕著な発光性を確認した。以下で はそれぞれについて研究成果を記す。 (a) Ce- Al_2O_3



Fig. 1 Ce(1%)-Al₂O₃



Fig. 2 Ce(1%)-Al₂O₃:254nm光照射

Fig. 1 は Ce(1%)-Al₂O₃多結晶体試料の写真で、均一な試料である。この試料に波 長 254nm の紫外線を照射すると、Fig. 2 のように青色発光を示す。Fig. 3 に Ce(1%)-Al₂O₃試料の発光・励起スペクトルを示す。波長 360 nm の紫外光で励起すると、 中心波長 470 nm、波長領域 400^{~600} nm にブロードな発光が観測される。励起スペク トルでは 310 nm、370 nm に大きなピークが、290 nm にショルダーが確認できる。酸化 物中の Ce³⁺イオンの *f*-*d*遷移による吸収は 330 nm 付近に現れることが知られており、 励起スペクトルの結果は概ね一致する。試料作製時の雰囲気ガスの還元性を強める と発光強度が増加する事実(Fig. 4)、また大気中 1,000 °Cで酸化させると発光性が消 失する事実は、Ce³⁺が起源であることを強く示唆する。





Fig.4 作製雰囲気の異なる試料での青色発光

Ce³⁺の5d準位は結晶場により大きく2つに分裂することが知られており、330 nm 中心の吸収が4f準位から5d準位上部への遷移に伴うものであるならば、470 nm 中心のブロードな青色発光は5d準位下部から4f準位への遷移と考えられる。このとき遷移は電気双極子許容であることが期待されるので、我々は分光グループの協力を得て、発光の時間分解測定を行った。Fig. 5 に Ce(1%)-Al₂O₃ 試料の時間分解発光スペクトルを示す。励起光はNd:YAGレーザーの3倍高調波である波長355 nm の紫外光を用いた。Fig. 6 はピーク強度を時間に対してプロットしたもので、強度は指数関数的減衰を示している。解析から発光寿命は37 ns と見積もられた。また発光寿命のCe 濃度依存性はほとんどなかった。Ce³⁺イオンの励起状態の寿命は ns オーダーと見積もられており、実験結果はよく一致する。したがって発光はCe³⁺の *f*-*d*電気双極子許容であることが確認された。



Fig. 5 Ce(1%)-Al₂O₃の時間分解発光スペクトル



Fig. 6 Ce(1%)-Al₂O₃の発光強度の時間変化



光学測定の結果から Ce-Al₂O₃では Ce³⁺イオンの存在が確認された。そこで我々は、 Ce³⁺が多結晶試料中どのように存在するのかを調べるために、X 線回折による構造解 析を行った。Fig. 7 は Ce(1%)-Al₂O₃の粉末 X 線回折パターンで、回折パターンは JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)の α -Al₂O₃回折パターンとよ く一致する。ここで★印は、CeAl₁₁O₁₈ と推定される回折線である。Ce 濃度を増加させ ると CeAl₁₁O₁₈ 相が多くなることがわかった。光学測定からは青色発光強度は Ce 濃度 とともに増加するので、CeAl₁₁O₁₈ 相が青色蛍光体である可能性が示唆された。そこで 我々は Ce1 %、10 %試料の粉末を大気中 1000 °Cで 10 時間酸化処理し、X 線測定を 行った。Fig. 8 は Ce(1%)-Al₂O₃ 試料のアニール前後での回折パターンで、回折角 20 = 20[~]50°の範囲で示してある。 α -Al₂O₃のパターンも CeAl₁₁O₁₈のパターンも大きな変 化を示していないことがわかる。一方光学測定からは、酸化処理により青色発光が消 失するので、CeAl₁₁O₁₈ は発光起源ではないと考えられる。

注目すべき点は、Fig. 8 で矢印で示される CeO₂の回折線が酸化処理により出現す ることである。この事実から、CeAl₁₁O₁₈以外の状態でも Ce が試料中に広く分散してい ることを表している。そこで我々は、Ce(1%)-Al₂O₃ 焼結体を還元ガス中で作成し、発光 測定、X 線回折、SEM 測定、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を行った。それらの結 果から総合的に判断して、青色発光試料中では α -Al₂O₃ の粒界に、Ce を含む Al₂O₃ がアモルファス状態で存在する、あるいは CeO_{2-x} 微粒子が存在すると推定している。 特に前者の可能性は、機能性構造グループによるCe-Al₂O₃薄膜の結果から支持される。



Fig. 11 Eu(1%)-Al2O3の発光・励起スペクトル



(b) Eu-, Tb- Al_2O_3

我々はEuおよびTbを添加したAl₂O₃多結晶試料から、強い緑色発光(Fig. 9)と黄 色発光(Fig. 10)をそれぞれ見出した。粉末X線回折パターンはどちらも α -Al₂O₃回 折パターンとよく一致した。Fig. 11にEu(1%)-doped Al₂O₃の発光・励起スペクトルを示 す。青線は波長360 nm で励起したスペクトルである。波長520 nmにブロードなスペク トルをもつ緑色発光が表れている。300 nm 励起では発光(図中緑線)は2つの成分か らなり、それぞれ中心は400 nmおよび520 nmにもつ。中心波長400 nmの紫色発光 をモニターすると、励起スペクトルのピークは赤線で示すように300 nm付近にある。こ のようにEu-Al₂O₃では中心波長400 nmの紫色発光と、520 nmの緑色発光を示し、 少なくとも2種類の発光体が存在すると考えられる。なお時間分解発光測定の結果か ら、どちらの発光もEu²⁺イオンの*f*-*d* 遷移であると考えられる。なお Eu-Al₂O₃ 試料を強 く酸化すると、Eu³⁺の*f*-*f* 遷移特有のシャープな線状スペクトルをもつ赤色発光が出現 し、その発光寿命もmsオーダーである。これらの事実からこともEu-Al₂O₃の紫色発光 と緑色発光がEu²⁺の*f*-*d* 遷移であることを支持している。

Fig. 12 に Tb(1%)-doped Al₂O₃の発光・励起スペクトルを示した。発光は希土類イオン特有の線状スペクトルで、Tb³⁺イオンの *F-f*遷移によるものでる。一番強い 544 nm のピークは $^{5}D_{4}$ ・ $^{7}F_{5}$ 遷移と同定される (Tb³⁺の *F-f*遷移については後述)。励起スペクトルも複数のピークをもち、どのピークで励起しても発光スペクトルに大きな変化はない。もっとも強い励起ピークは 290 nm と 330 nm にあり、Ce³⁺のときと同様に 4*f*準位から 5*d*準
位への電気双極子許容遷移による吸収と同定される。

以上のように本研究により酸化アルミニウムに希土類を添加した新しいタイプの発光体の開発が可能であることがわかった。また本研究の成果を踏まえ、機能性構造グループによりスパッタリング法により Ce-, Eu-Al₂O₃ 薄膜の作製に成功している。詳細は機能性構造グループの研究成果を参照されたい。

2) 酸化スカンジウム 蓄光体の 開発

酸化スカンジウム Sc₂O₃は化学的に安定でな物質である。光学的に等方的で、バンドギャップが 6.3 eV とかなり大きいため、極めて高価な物質ではあるが光学材料として注目されている。実際に Yb を添加した Yb:Sc₂O₃では赤外域でのレーザ発振が報告されている。我々は、酸化スカンジウムをベースとしてペロブスカイト型複合酸化物の光学特性を研究する過程で、原料に残留する Tb³⁺からの発光が顕著な残光性を示すことを偶然見出し、Tb-Sc₂O₃の良質単結晶の育成とその蓄光特性の研究を開始した。

Sc₂O₃の融点は約 2,400 ℃と極めて高いため、単結晶育成にはキセノンランプ加熱型 FZ 炉を用いた。Al₂O₃の融点は 2046℃と高く、さらに Al₂O₃は透明で光を吸収しづらいため、2800 ℃まで加熱可能なキセノンランプ加熱型を用いた。原料は純度 99.9% あるいは 99.99 %の Sc₂O₃ 粉末に Tb(CH₃COO)・4H₂O を適量混合し、酢酸塩を熱分解した後、大気中 800℃で焼成し原料棒を得た。試料作製中の雰囲気ガスは大気圧のAr または O₂とした。

Fig. 13 は Tb を 0.1 %添加した Sc₂O₃単結晶である。Fig. 14 のように試料は 254 nm 光を照射により黄緑色の強い発光を示す。Fig. 15 は発光・励起スペクトルである。発 光スペクトルは Fig. 12 に示した Tb-Al₂O₃とよく似ており、Tb³⁺イオンの *f-f*遷移によるも のと結論できる。対応する *f-f*遷移は図に示すように同定された。励起スペクトルには、 4*f*準位から 5*d*準位 (正確には 4*f*[®]状態から 4*f*⁷5*d*¹状態) への電気双極子許容遷移に よる大きな吸収ピークが 300 nm 付近に表れる。Tb-Sc₂O₃の特徴は、紫外光照射を停 止した後も黄緑発光が長時間続く、即ち蓄光性を持つことである。Fig. 16 は Tb(0.3 %)-Sc₂O₃の⁵D₄•⁷F₅遷移(545 nm)でモニターした発光時間変化で、発光は1時 間以上持続することがわかる。



Fig. 13 Tb(0.1%)-Sc₂O₃



Fig. 14 Tb(0.1%)-Sc₂O₃:254nm光照射



Fig. 15 Tb(0.1%)-Sc₂O₃の発光・励起スペクトル

Fig. 16 Tb(0.3%)-Sc₂O₃の発光時間変化



Fig. 17 Tb-Sc₂O₃の蓄光メカニズム

Sc₂O₃の価電子帯は酸素の 2p 状態、伝導帯は Sc の 3d 状態であるが、d-2 混成により 電子-格子相互作用が大きくい。励起電子および励起ホールはポーラロン効果により自 己束縛状態をとり、エネルギーを大きく低下させると期待される。実際に Sc₂O₃ では、バン ドギャップ(6.3 eV: 198 nm)を越す光励起により、大きくストークスシフトした発光(3.6 eV: 344nm)が観測されている。この自己束縛状態は蓄光性でも重要な役割を演ずる。Fig. 17 に Tb-Sc₂O₃ の蓄光メカニズムを示す。(i) Tb³⁺の⁷F₆準位にある f電子を 4f⁷5d¹状態へ光 励起する。(ii) ⁷F₆のホールは価電子帯の O-2p 状態を経て、エネルギーの低い束縛状態 S.H.へ無輻射遷移する。一方、励起電子は ⁵D₄ 準位へ緩和する。(iii) S.H.のホールが O-2p へ熱励起され、⁷F₆を経て ⁷F₅に遷移する。(iv) ⁵D₄の電子が ⁷F₅のホールと再結合し 発光する。

*S.H.*から⁷*F*₅へのホールの移動は、大きな活性化エネルギーが必要であるため、極めてゆっくりと進行し蓄光性が発現する。Eu,Dy-SrAl₂O₄のような蓄光材料では、発光中心である Eu に加え、ホールのトラップ中心として Dy の添加が必要であった。一方、Tb-Sc₂O₃ではホールの束縛状態がホールトラップとして働くので、他元素の添加が不要である。即ち本研究は、新しい蓄光体の発見に留まらず、蓄光体探索の新たな指針を与える極めて重要な成果と考える。なおジルコニウム酸化物やハフニウム酸化物などでも蓄光性を見出しているが詳細は省略する。

3) アルカリ土類金属および Ti をドープした RAIO3 単結晶の EL 特性

LaAlO₃のようなペロブスカイト型 RAlO₃(R:希土類元素)では、価電子帯は主に酸素の 2p 状態、伝導帯は主に Rの d 状態である。しかし d-p 混成により価電子帯から伝 導帯への光学遷移は大きな振動子強度が期待される。我々はペロブスカイト型 RAlO₃(R=Y, La, Nd, Sm, Gd)の良質単結晶を作製し、酸素欠損による色中心の形成と、それによる極めて強い発光を見出した。酸素欠損を安定に導入し制御をするため、3 価の希土類イオンの一部を2 価のアルカリ土塁金属(Ca, Sr, Ba)で置換した良質単結晶の作製を試みた。



Fig. 18 Ca, Sr, BaをドープしたYAlO3単結晶:254nm光照射

Fig. 18 はアルカリ土塁金属(Ca, Sr, Ba)をドープした YAIO₃ 単結晶で、254nm 光照 射により強い発光が観測される。詳細な研究により、発光は Fセンターによると同定さ れた(光学測定グループの成果を参照)。この PL 特性と、ペロブスカイト酸化物におけ る光励起された電子と正孔の高い移動度から、高電界を印加した際に電界発光(EL) が生じることが期待される。無機 EL は有機 EL と比較すると熱的安定性・耐久性等で 優れており、新しい材料とデバイスへの要望が高まっている。しかし、商品化・実用化 された無機 EL 材料は、ZnS:Mn や Zn_{1-x}Mg_xS:Mn 等、少数である。結晶成長グループ では、Ti、Ca および Sr をドープした YAIO₃の単結晶薄板が可視波長域において示す 新しい EL 発光について調べた。



試料は、FZ 法で成長させた単結晶を成長方向に垂直に切断し、円盤状結晶の両 面を研磨して作製した。Au 電極(厚さ 75 nm)および Al 電極(厚さ 150 nm)は、それぞ れ DC スパッタリング法および真空蒸着法により、単結晶薄板の表面および裏面に形 成した。これらの電極を、波形発生器(Agilent Technologies 33220A)を取り付けたバイ ポーラー高電圧電源(Kepco BOP-1000M)に接続した(Fig. 19)。印加電場の波形とし て、バイポーラー対称駆動波形(図 1)、矩形波、三角波およびサイン波を試みた。印 加電場強度および駆動周波数は、±10⁶-10⁷ V/m および 0.2 Hz-1 kHz(高電界強度・ 低周波数条件)あるいは±10-10⁵ V/m および1 kHz-5 MHz(低電界強度・高周波数 条件)とした。 可視波長域(波長 400-700 nm 付近)における単結晶薄板の EL スペクト ルは、光検出器として CCD イメージセンサ(512 チャンネル)をもつ大塚電子 MCPD-7000 マルチチャンネル光検出システムを用いて室温で測定した。 高電界強度・低周波数条件においては、Ti(0.1 %)-YAlO₃、Ti(1 %)-YAlO₃、 Ca(0.1 %)-YAIO₃、Sr(0.1 %)-YAIO₃の薄板が、明確な可視 EL 発光を示した。 3 %Ti(3 %)-YAlO₃薄板においては、電気伝導性が比較的高いため、±10⁵ V/m 以上 の電圧を印加することが困難であり、可視EL発光を観測できなかった。また、ドーパン トを加えない YAIO。においては、酸素欠損サイトの不安定性によるためか、可視 EL 発 光が見られなかった。Ti(0.1 %)-YAlO₃、Ti(1 %)-YAlO₃、Ca(0.1 %)-YAlO₃薄板は、± 1x10⁶ V/m 程度以上の電界強度で、非常に似通った発光スペクトルをもつ緑色の EL を示した(表 1)。これら3種類の薄板試料が発する緑色の EL 発光強度は、駆動周波 数が 1-10 Hz 付近で最大となったが、発光強度はあまり安定ではなく経時的に変動し た。いずれの場合においても、電圧印加のない緩和時間を加えた対称的な波形(図 1)を用いると、最も明確な EL 発光が得られた。このような緩和時間のない単純な矩形 波を用いると、EL 発光強度は、より弱くあるいは不安定になった。 サイン波および三角 波の波形を用いた場合には EL は見られなかった。このような波形依存性の理由はま だ明らかではないが、電場の急激な変化あるいは比較的長時間の連続的な高電界の 印加、および、電荷分布を平衡にさせるための緩和時間が、これらの酸化物において EL 発光を生じさせるために有効であることを示唆している。



Fig. 20、Fig. 21 は、それぞれ Ti(0.1 %)-YAlO₃、Ca(0.1 %)-YAlO₃薄板の典型的な EL 発光スペクトルを示す。Ti(1%)-YAlO₃薄板もほぼ同様のスペクトルを示した。緑色 の 2 本の EL 発光帯、ピーク波長 546 nm の最も強い発光帯と、520-521 nm の 2 番目 に強い発光帯が強く現れたが、緑色以外の波長にも弱い EL が見られた。緑色の EL 発光帯の幅は狭く、半値幅(FWHM)は 3-4 nm であり、この EL の新しい単色光源とし ての可能性が示唆された。イットリウムおよびドーパントが 546 nm および 520-521 nm に発光線を示さないことより、EL 発光はドーパントイオンから生じているのではなく、

YAIO₃中の酸素欠損に基づく発光中心から生じているのではないかと推測した。 Sr(0.1 %)-YAIO₃薄板は、 $\pm 2x10^5$ V/m 以上の電界強度において、幅の狭い (FWHM=3-4 nm)EL スペクトルを示したが、発光強度は、上記の Ti-YAIO₃や Ca-YAIO₃薄板よりも弱く不安定であった。

一方、低電界強度・高周波数条件においては、Ti(0.1, 1, 3 %)-YAlO₃、 Ca(0.1 %)-YAlO₃、Sr(0.1 %)-YAlO₃の薄板は、電界強度 $\pm 10^2$ - 10^4 V/m 付近において、 幅の狭い(FWHM=約 2 nm)EL 発光を示した。このことは、ドープした YAlO₃結晶による、 非常に低い電界強度での EL 発光の可能性を示している。駆動周波数が高い場合に は発光強度は弱く、発光波長は不安定であったが、可視域の比較的長波長域で EL 発光が生じる場合が多く見られた(Fig. 22)。これまでに、駆動周波数による EL 発光波 長の変化としては、周波数増大に伴って ZnS:ErF₃, YbF₃膜の EL 発光色が緑から赤へ 変化するという中野らの報告があり、Yb³⁺イオンから Er³⁺イオンへのエネルギー移動と 赤色発光遷移の増大が関連すると考えられている。一方、本研究における、ドープし た YAlO₃の EL の機構はまだ良くわかっていないが、例えば、高電界によって加速され た電子が、YAlO₃中の酸素欠損に基づく発光中心に衝突して励起された後、基底状 態へ遷移する際に EL 発光が生じる過程が考えられる。

以上のように、ドープした YAIO₃単結晶、特に Ti-YAIO₃および Ca-YAIO₃が、発光 スペクトル幅の狭い明確な緑色の EL 発光を示すことを明らかにした。また、非常に低 い電界強度での EL 発光や駆動条件による発光波長制御の可能性も見出した。これら の結果は、Ti、Ca 等をドープ YAIO₃が、新規な無機 EL 材料としてポテンシャルを有し、 新しいタイプの単色光源として利用可能であることを示唆するものであり、機構の解明 を通じて今後の発展が期待される。

4)酸化物による新規蛍光体の開発

結晶成長グループでは、上記の蛍光体・蓄光体に加え、多くの新規蛍光材料の探索研究を実施した。具体的には酸化ガリウム Ga₂O₃をベースとする蛍光体、酸化イットリウム Y₂O₃をベースとする蓄光体、酸化ストロンチウム SrO をベースとする蛍光体・蓄 光体、酸化ジルコニウム ZrO₂や酸化ハフニウム HfO₂をベースとする蓄光体、酸化タン グステン WO₃や酸化モリブデン MoO₃をベースとする蛍光体の研究を行った。その中 には新規材料として有望な物質も見出したが、詳細は省力する。

5) 電子ラマン分光による超伝導体の研究

結晶成長グループでは、新規蛍光体の探索研究に加え、電子ラマン散乱分光による高温超伝導体の超伝導電子状態に関する研究を実施した。以下では、その成果について簡単に記す。

(a) 銅酸化物高温超伝導体における共鳴電子ラマン散乱

銅酸化物高温超伝導体では、単位胞当たりの CuO₂ 面の枚数が増加とともに、より高 温で超伝導転移が起きることが知られている。しかし CuO₂ 面の枚数と超伝導電子状 態との関係は明らかではなかった。研究では電子ラマン散乱の入射光光子エネルギ 一依存性を測定し、異なるバンド間の電子ラマン散乱を始めて観測した。 Fig. 23 は CuO₂ 面を 3 枚もつ Bi-2223 超伝導体の電子ラマンスペクトルである。 A_{1g} 散乱配置では、光子エネルギー2.54 eV の励起においてブロードな超伝導応答ピーク が、光子エネルギーの低下とともにシャープなピークと変化し、2.18 eV の励起では B_{1g} 散乱でのピークと一致する。この電子ラマン散乱の共鳴効果より、Bi-2223 超伝導体で は外側 CuO₂ 面と内側の CuO₂ 面との間でバンド間の共鳴電子遷移が起きていること が分かった。その結果より、外側 CuO₂ 面と内側の CuO₂ 面では電子状態が異なること が結論された。



Fig. 23 Bi-2223超伝導体の電子ラマン散乱

(b) MgB2の超伝導状態の異方性

2ホウ化マグネシウム(MgB₂)は、金属間化合物としては最高の超伝導転移温度を持つ超伝導体である。MgB₂の超伝導は、フォノンを媒介とした BCS 弱結合理論の範囲で理解される。MgB₂のフェルミ面は、ホウ素の p軌道に起因するπ-バンドとσ-バンドの2種類あり、バンド構造と超伝導との関係は未解明であった。研究では超伝導状態の異方性を明らかにするために、電子ラマン散乱の入射光・散乱光の偏向依存性を詳細に測定した。

Fig. 24 は超伝導相と常伝道相での MgB_2 の電子ラマン散乱スペクトルである。・・バンド上に励起を作る zz 偏向と xz 偏向では、汚れた超伝導特有のブロードな超伝導応 答が観測された。一方、 π -バンドと σ -バンドの両方に励起を作る xx 偏向配置では、汚れた超伝導応答に加え、きれいな極限で期待されるシャープな超伝導応答が見られる。詳細な理論解析から、BCS 理論で予測する超伝導ギャップが σ -バンドで開き、その電子散乱率はギャップ 2 Δ に比べて小さく、 σ -バンドの超伝導はきれいな極限である ことが分かった。一方、 π -バンドの開く超伝導ギャップは小さく、また電子散乱率の大きく、 π -バンドの汚れた超伝導であることが分かった。以上のことから MgB_2 は、きれいな極限の超伝導と、汚れた超伝導とが共存する系であることが分かった。

(c) 超伝導電子ラマン散乱の量子干渉効果

銅酸化物では、超伝導転移が最も高温で生じる最適ホールドープ域は2次元的な 異常な金属状態であり、ホールドープ量の増大とともに3次元フェルミ流体と記述でき る正常金属に移行する。我々は、代表的高温超伝導体であるYBa₂Cu₃O₇...のYの一 部を Ca で置換して過剰ドープとした試料において、電子ラマン散乱実験を行い、ab 面内において顕著な異方性を見出した。Fig. 25 は電子ラマンスペクトルの温度変化 である。(a) CuO₂面の電子応答を抽出する XX 散乱では、温度降下とともに超伝導ギャップ励起の成長が見られる。一方、(b) CuO₂面とCuO 鎖の両方を検知する YY 散乱 では、ギャップピークの発達は不十分である。(c) CuO 鎖の応答を得るために両者の 差を取ると、ギャップ励起の領域で負の応答となり、CuO₂面内の電子応答とCuO 鎖内 の電子応答と量子干渉の存在が確認できた。このような量子干渉は過剰ドープ領域で のみ現われることから、ドーピングとともに 3 次元フェルミ流体への移行が比較的高い エネルギー域においても確認された。



(2) 得られた研究成果の評価及び今後期待される効果

結晶成長グループではペロブスカイト型酸化物をターゲットに選び、発光材料の探索研究を行った。その結果、酸化アルミニウムをベースとした新規蛍光体の開発に成功した。本発明材料は高量子効率で廉価であるので、十分に実用化の可能性を持つ。 実際に企業からの問い合わせもある。また本研究の成果を踏まえて、単結晶形態にと どまらずセラミックス形態も探索し、ペロブスカイト型関連の遷移金属酸化物で顕著な 発光性を有する物質を見出した。未だ具体的な化合物は特定できてはいないが、極 めて廉価でかつ簡単に合成できることから、実用化を目指した研究が急務と考えられ る。

酸化スカンジウムにおいては新規の蓄光性を発見した。酸化スカンジウム自体は高価であるので、実用化の観点からは障害が多い。しかしその蓄光起源は新しいタイプであり、新規材料探索に対して重要な指針を与えるものである。実際に酸化スカンジウムと同様の蓄光起源を持つ系が、他の酸化物でも見つかりつつある。

ペロブスカイト型アルミニウム複合酸化物に関しては電流注入素子化を目指した研

究を行い、ブロードな PL 特性を持つ系において、極めて得意な EL 特性が得られた。 その起源については今後の研究が必要であるが、実用化を目指した研究も必須であ る。即ち、紫外から可視において線状のスペクトルを持つので、ガス放電型に代わる 紫外域光源の可能性がある。また光学評価グループと協力して、ペロブスカイト型ア ルミニウム複合酸化物でのブロードな PL 特性の起源を解明した。この成果を踏まえ、 ペロブスカイト型複合酸化物及び関連する酸化物の探索研究を行い、新規発光材料 を見出した。本研究の成果を踏まえ、新規材料の実用化を目指した研究を、企業と共 同して行うべく準備中である。

3.5 "機能構造グループ"

(1) 研究成果の内容

本グループの最大の目標は、チームの究極の目標である電子クーパー対と正孔ク ーパー対の超放射対消滅の実証である。本目標に対して、最初にペロブスカイト型超 伝導体を用いた超伝導p-i-n接合により超放射過程の実証を試みた。具体的には、p 型超伝導体 La_{2-x}Sr_xCuO₄(LSCO)と n 型超伝導体 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄(NCCO)により、その 母材料である Nd₂CuO₄(NCO)または La₂CuO₄(LCO)を挟み込んだ構造である。p-i-n を構成する各々の層が形成できるレーザアブレーションの成膜条件を蓄積し、銅酸化 物超伝導体による p-i-n 接合を作製した。ただし、NCCOの超伝導性の再現性が悪い ためn層に NCCO(110)基板を使用して作製した。しかしながら積層構造にすると LSCO/NCO または NCO/NCCO の界面での酸化還元反応により、NCO が本来の絶 縁層ではなくなり、電流注入による発光を確認することができなかった。次に、金属超 伝導体で半導体 p-n 接合を挟み込んだ構造で超放射発光の可能性を検討した。 Nb-InGaAs p-n 接合構造の作製法を開発し、このデバイス構造で近接効果によるクー パー対の注入が可能であることを示すことができた。まだ、超放射発光の確認までに はいたっていないが、InGaAs p-n の全体の厚みを 200nm 以下でデバイスが実現でで きれば、究極の目標である超放射過程の実証ができると期待できるまでになった。

ペロブスカイト遷移金属酸化物による新しい機能デバイスにとして、絶縁物である SrTiO₃ 基板にアルゴンイオンを照射することにより酸素欠陥を導入したn型 SrTiO₃に おける新しい発光と酸化物 p-n 接合による超放射素子に繋がる SrTiO₃(n)/YBa₂Cu₃O_{7-δ}(p)接合による電界発光について発表した。また、結晶成長グ ループが、新型レーザ物質を探索する中で派生した新しい発光材料についてマグネ トロンスパッタリング法を用いて、新しい蛍光体薄膜の探索を進めると同時に電界発光 素子の可能性について検討した。

以下に研究内容の詳細について記述する。

1) 超放射過程の実証

①銅酸化物超伝導体 p-i-n 接合

銅酸化物超伝導体 p-i-n 接合による超放射デバイスは図1のような構造をプロジェク



トリーダーの花村によって提案されている。p 型超伝導体 La_{2-x}Sr_xCuO₄と n 型超伝導体 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄により、その母材料である Nd₂CuO₄または La₂CuO₄を挟み込んだ構造である。電圧を印加することで図2のように電子クーパー対と正孔クーパー対が絶縁層に導入され空間的に重なり合うことで対消滅し超放射が発生する。このようなデバイスを作製するためにはコヒーレント長を考慮すると電流が流れる方向を ab 面内とする必要があり、a-軸配向もしくは[110]配向で作製する必要がある。

我々は各層単膜で特性を評価し、最終的にデバイス構造の作製を行った。図 3 は LaSrAlO₄(LSAO)(100)基板上に成膜した p 型超伝導体 La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄(LSCO)の転 移温度と転移幅の温度依存性を示したものである。成膜はレーザアブレーションを用 いた。転移温度は成膜温度に敏感であり 800℃から 860℃の範囲で 15K 以上変化し ている。

結晶性のパラメータである転移幅は 840℃で最小となっており、転移温度も 840℃ 以上では安定していることから 840℃が成膜の最適温度と考えられる。図4は 840℃で の抵抗率温度依存性を示しており室温から超伝導オンセットまで金属特性を示し、転 移温度は 25 K を確認した。

n 型超伝導体 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄(NCCO)の a-軸配向膜を LSCO と同様に LSAO(100)基板を使用して成膜を試みたが超伝導オンセットは確認できるものの残留 抵抗があり、抵抗がゼロにはならなかった。そこで、表1から分かるようにNCCOに対す る a-軸方向の格子不整合が LSAO よりも小さい LaSrGaO₄(LSGO)(100)基板を用いて NCCO の成膜を行った。

図5は成膜温度900℃、成膜中の酸素圧力100mTorrで作製したNCCOの抵抗温度依存性を示している。室温から超伝導オンセットまで金属特性を示しており、転移温度は10.7Kを確認することができた。しかし、再現性に問題があり同条件で成膜しても



表1 NCCO	と各基板の格	\$子不整合
---------	--------	--------

	格子不整合(%)		_
	a - 軸	<i>c</i> -軸	配向性
NCCO/LSAO(100)	-4.96	+4.52	a - 軸配向
NCCO/LSGO(100)	-2.67	+4.87	a - 軸配向
NCCO/STO(100)	-1.07	• • •	<i>c</i> - 軸配向
注:マイナスは圧縮歪み、	プラスは引	っ張り歪み	▶を示す

必ずしも超伝導が確認できるわけではない。

次に絶縁層の候補である Nd₂CuO₄(NCO)と La₂CuO₄(LCO)の抵抗率の比較を行った。図6は LSAO(100)基板上に成膜した a-軸配向の NCO と LCO の抵抗率温度依存性を示している。図から分かるように NCO 膜が LCO 膜よりも抵抗率が高い。測定装

1200

置の測定限界のため 10⁵(Ω・cm)程度ま でしか測定できてないが、NCO は 5 K 程度で 10⁷(Ω・cm)程度の値が得られる ことが予想される。更にバンドギャップ を比較するとNCO は 1.5 eV、LCO は 2 eV と NCO が小さい。以上のことから NCO を絶縁層とすることでデバイスの 印加電圧を低くでき、さらに絶縁性の 良い構造を作製できると期待される。 (超伝導デバイスは絶縁層のバンドギャ ップ程度の印加電圧を必要とする)

デバイス構造として、当初はp、i、nの 各層を薄膜で作製することを考 えていたがn層のNCCOが超伝 導特性の再現性に問題があるこ とを考慮してNCCO(110)基板を 用いてi層とp層の2層を薄膜で 成膜する構造を採用した。

図7にデバイス構造を示す。 NCOのi層は300~2500Åと膜 厚を変化させ、p層のLSCOは 1000Åで固定した。LSCO表面と NCO(110)基板の裏面に金電極 を形成し、V-I特性の評価を行っ た。図8はNCO膜厚2500Åの試 料のV-I温度依存性を示してい る。温度の低下に従い抵抗が増 大しているが30Kから15Kの間 で急激に減少している。これは 温度がLSCOとNCCOの超伝導 オンセット以下となったためと考 えられる。

ここで注目したいのは耐電圧 特性で、デバイスとしては絶縁層 のバンドギャップ程度の耐圧を 必要とするが5 K において0.2 V 程度で急激に電流が流れてい る。デバイスの抵抗は1 mA 時で



図7 銅酸化物超伝導体p-i-n接合デバイス構造

100 Ω であるのに対して NCO 単膜の評価結果から抵 抗を求めると8kΩ程度とな る。

これはデバイスで LSCO/NCO または NCO/NCCOの界面での酸 化還元反応がNCOの抵抗を 下げる方向に働いているもの と考えられる。このため銅酸化 物超伝導体p-i-n接合を用い たデバイスでは電流注入によ る発光を確認するには至らなかった。



②金属超伝導体/InGaAs p-n 接合/金属超伝導体

金属超伝導体で半導体 p-n 接合を挟み込んだ構造のデバイスは金属超伝導体 (Nb を使用)で形成されたクーパー対を近接効果により半導体 p-n 接合に導入し、半 導体のバンドギャップを利用して超放射発光を発生させるものである。このデバイスで は半導体 p-n 接合をコヒーレンス長程度にする必要があり、図9のような構造を採用し た。半絶縁性 InP 基板上に格子整合する InGaAs の p-n 接合を成膜し、表面に Nb を 蒸着した。また InP 基板を選択的にエッチングすることで取り除き、その部分に Nb を蒸 着した。これにより InGaAs p-n 接合を直接 Nb で挟み込んだ構造を作製した。ただし、 発光は端面から取り出す構造となっている。

実際のデバイスを評価する前に p-InGaAs と n-InGaAs のそれぞれで近接効果が確認できるか確かめておく必要がある。そこで 100 nm 程度の膜厚の p-InGaAs と n-InGaAs を Nb で挟み込んだ試料を用意し V-I 特性の評価を行った。図10に測定結果を示す。











図11 (a)フォトン対の同時性



図12 発光特性評価試料



図 10(a)は Nb/p-InGaAs /Nbの測定結果で数µAのジ ョセフソン電流が確認できる。 また、図 10 (b)は Nb/n-InGaAs/Nbの測定結 果で120µA程度のジョセフソ ン電流が確認できる。これに よりp-InGaAs及びn-InGaAs への近接効果によるクーパ 一対の注入が可能であるこ とを示すことができた。ただし 測定温度はいずれも 0.7 K である。

超放射の実証方法としては図 11 に示してあるようにフォトン対の相関関係の確認や フォトン対の可干渉性の確認が挙げられるが、前段階として超放射発生時に期待され る発光量増加の確認実験を行った。

図 12 に示すように測定に用いた試料はコヒーレンス長をできるだけ大きくするため にキャリア濃度を高くしてあり、膜厚は p-InGaAs、n-InGaAs はそれぞれ 100 nm とした。 試料表面の Nb の抵抗温度依存性を測定したところ 9 K 以下で急激に抵抗が減少し 転移温度は 8.6 K であった。Nb の転移温度以下では超放射発生の可能性が考えられる。

コヒーレンス長ξ_nは温度 T とξ_n∝T^{-1/2}の関係にあるため温度の低下により、超放射発 光の可能性が高まる。そこで希釈冷凍機を用いて 300 mK から 12 K の温度範囲でフ オトンカウンティングによる注入電流と発光量の関係を測定した。図 13 に測定結果を 示す。最低温度である 300 mK においても発光量は Nb の転移温度以上である 12 K と大差はなく、超放射の兆候となるような発光量の増加を観測することはできなかった。 原因は明確になっていないが、発光を測定した試料は InGaAs の p-n 接合膜厚が 200

nm であるのに対し、 ジョセフソン電流を 確認した試料は約 100 nm であるため、 p-n 接合の膜厚が 厚く p-n 接合部へ のクーパー対の注 入が十分行われて ない可能性がある。 InGaAs p-n 接合を Nb で挟み込んだ 構造では InGaAs p-n 全体膜厚を 200 nm よりも薄くし た試料も作製し評









図14 Ar⁺イオンビーム照射過程の 模式図

図15 Ar⁺イオンビーム照射したSTOのシート抵 抗ー温度依存性 (挿入図はシート抵抗のAr+照射時間依存性)



図16 Ar⁺イオン照射したSTOのPLスペクトル のAr⁺照射時間依存性(室温)

図17 Ar⁺イオン照射したSTOのPLスペクトルの温度変化

価はおこなったが、膜厚が 200 nm 以下では電流注入による発光(自然放出)が確認 できておらず 200 nm 以下の試料で超放射確認実験は行えていない。200 nm 以下の 膜厚で発光が確認できない原因は明らかになっていないが、デバイスの構造上、基板 を取り除いて非常に薄い状態で保持しなければならないため p-n 接合部に損傷を与 えやすくなっていることは明らかであり、その影響により膜厚が薄い試料において発光 が確認できないのではないかと思われる。

2) 新しい光機能デバイス

①n型 SrTiO₃における発光

SrTiO₃(STO)はペロブスカイト型構造を持つバンドギャップが〜3.2 eV の絶縁体である。ここでは、室温でアルゴンイオン照射することにより酸素欠損を導入し、電子ドープした STO について、新しい発光を観測した結果について報告する。

今回使用した STO は 0.5 mm の厚さの薄膜成長用の基板単結晶で、図 14 のように表面に Ar⁺イオンビームの照射を行った。照射は室温で行い、加速電圧は 300V とした。図 2 は照射時間を変えた試料について 4 端子法で測定されたシート抵抗の温度依存性である。

図 16 に Ar⁺照射された STO 結晶の室温でのフォトルミネセンス(PL)スペクトルを示 す(励起光は He-Cd レーザー(325 nm、3.8 eV))。430 nm(2.9 eV)をピークとするブロ ードな発光が観測されている。Ar⁺を照射していない STO は全く発光を示しておらず、 発光ピーク位置は照射時間には依存しないことがわかる。発光強度は Ar⁺照射時間の 増加に従い増加したが、図 16 の挿入図に示したように照射時間 10 分程度で飽和した。 このふるまいはシート抵抗と同様であり、酸素欠損の導入による電子ドープが飽和して いることと対応している。

図 17 に Ar⁺照射した STO の室温から 20 K までの PL スペクトルの温度変化を示す。 430nm 付近の青色発光(図中 c)の強度は 160 K で最大となり、それ以下の温度では 消失していき、異なる 2 つの波長を持つ発光 (a) が生じてくる。550 nm(2.4 eV)をピークとする ブロードな発光(図中 a)は酸素欠損のない化 学量論組成の STO で観測される緑色発光に 対応するものである。この発光は酸素欠損層 の下にある、酸素欠損のない STO から生じる ものと考えられる。緑色発光は 100 K 以下で (b) 顕著になってくる。これは光励起された電子 (正孔)が局所的に格子を歪ませ、自己束縛状 態を作って、その束縛状態にある電子、正孔 がゆっくりと最結合することにより起こる寿命が 数十 μ 秒オーダーの発光である。

Ar⁺照射した STO は陰極ルミネッセンス (CL)を示す。Ar⁺照射とフォトリソグラフィー の技術を併用すると STO 結晶上に任意の形 状で微小な発光領域を形成することが可能 になる。図 18 のようにフォトリソグラフィーで



図18 フォトリングラフィーにより形成した青 色発光領域 (a)はKYOTOの文字部分に Ar⁺を照射 (b)はKYOTOの文字の外側に Ar⁺を照射

「KYOTO」のパターンをポジ、ネガ両方で形成し、「KYOTO」の文字の領域と、その外側のそれぞれにAr*を照射した試料を作製した。図18はこれらの試料について電子線をあてて観測した CL 像である。Ar*が照射された箇所だけ発光が起こっており、発光領域をミクロンサイズで制御することが可能であることがわかる。

② n-STO/YBCO 接合における発光

酸化物 p-n 接合超放射素子の実現を目的として、n型 STOとp型銅酸化物高温超 伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)からなる接合の形成を行った。図 19 に示すように n-STO/YBCO 接合界面では空乏層が生じ、そこは STO、YBCO ともに理想的なノンド ープ層となる。この空乏層領域にドープ領域から電子、ホールが注入されると電子、ホ ールが結合することになる。実際に電子ドープされた STO 単結晶(La 置換量:0.1 mol%)を基板とし、その上に YBCO を形成した酸化物 p-n 接合構造で図 20 に示すよ



特性

うな良好な整流特性を得た。この p-n 接合に順方向に電流を流すことで、低温において 800 nm(1.7 eV)をピークとする発光と思われる微弱信号を観測した。この発光は YBCO 側に生じる空乏層において電子 - ホール結合が起こり、YBCO の電荷移動ギャップに相当するエネルギーを持つフォトンが放出されたものと考えられるが、さらに 詳細な検討をしないと断定できない。

3) 新しい蛍光体薄膜の探索

結晶成長グループの材料探索研究の中で新奇な新しい発光材料が発掘されたな かで薄膜形成に適した材料についてマグネトロンスパッタリング法を用いて、新しい蛍 光体薄膜の形成と同時に電界発光素子の可能性について検討した。

まず、Ceを添加したAl₂O₃が強い青色発光することを、山中グループで見出されたこ とを機にマグネトロンスッパタリング法により Al₂O₃:Ce 蛍光体薄膜形成に着手した。 Al₂O₃とCeO₂の2つのターゲットを使用してAl₂O₃薄膜とCeO₂薄膜を交互に積層する 方法でサファイアあるいは溶融石英基板上に Ce 濃度、基板温度、スパッタガス雰囲 気(Ar,Ar+O₂,Ar+H₂)等のスパッタリング条件を変えてAl₂O₃:Ce 薄膜を作製し、ホトルミ ネッセンス(PL)により発光強度、発光スペクトルを調べた。Al₂O₃:Ce 膜が、紫外光励起 により Ce³⁺の d-f 遷移による 450 nm の青色発光を中心としたブロードな発光スペクト ルを示すことを確認した。また Al₂O₃:Ce 薄膜でカソードルミネッセンス(CL)も観測した。



図21 Al₂O₃:Ce薄膜のPL



(a) Al₂O₃:Eu



(c) Ga₂0₃



図22 Al₂O₃:Ce薄膜のCL



(b) MgAl₂O₄;Ti





図23 各種蛍光体薄膜のPL

図 21 は PL、図 22 は CL の様子を示す。

この Al_2O_3 :Ce(青色発光)に続いて、結晶グループとの連携の下に酸化物蛍光体 薄膜の探索を行い Al_2O_3 :Eu(赤色、青緑色発光)、MgAl_2O_4:Ti(青色発光)、Ga_2O_3 (白色発光)、Ga_2O_3:Cr(赤色発光)薄膜をマグネトロンスパッタリングにより形成し。評 価した。各々の uv 光照射下のPLを図 23 に示す。

Al₂O₃:Ce 薄膜は、より純度が高く、強い青色強度をもつ青色蛍光体薄膜の探索が進められている中で、有望と考え Si-Al₂O₃-Al₂O₃-Ce-Al₂O₃-ITO の二重障壁型EL素子と強誘電体基板としてチタン酸バリウム基板を使用して Al-BaTiO₃-Al₂O₃:Ce-ITO 構造の EL 素子を作製したが、電界発光は確認できなかった。

(2) 得られた研究成果の評価及び今後期待される効果

超放射の実証が研究目標であったのに対して超放射を確認するに至らなかったこと は悔やまれる。研究目標達成するための個々の技術については、酸化物超伝導体に よるトンネルバリアの形成あるいは半導体の p-n 接合等過去に多くの類似研究がなさ れており、究極の目標の達成ができないため外部発表等が難しく、他の研究者の本研 究への参入を誘発することができなかった。超放射の実証が得られてないので研究成 果を評価するのは難しいが、前段階の実験として取り組んだ Nb/p-InGaAs の近接効 果の確認は、これが初めての発表であり、正孔クーパー対の注入の可能性を示すもの であり技術的には興味がもてる結果が得られたと考えている。超伝導と光を融合した 研究自体に取り組んでいるグループは皆無であり、比較評価することは難しいが、超 伝導体 Nb と半導体との接合での近接効果の確認は、高度な表面処理、成膜技術等 も必要とするため、現段階の技術レベルは比較的高いと思われる。今後の超放射デ バイスの作製に取り組んで実証を目指すことを前提にして、超放射が確認できれば全 く新しい光源としてインパクトは大きく、超伝導とフォトニクスの融合をいち早く示したこ とになり科学的な意義は大きいと思われる。

新しい光機能デバイスについては、発表等を通じて興味を与えることはできたと思う が、今後、多くの同じような着眼の研究が展開されることに期待したい。蛍光体薄膜に ついては、新しさを強調できたが、発光強度そのものが従来の発光体を凌駕するもの でなく、必ずしも魅力的ではなかった。発光特性の向上と発光素子の実証に注力する 必要がある。

4 研究参加者

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
花村榮一	千歳科学技術大学	教授	理論解析	H12.11~H18.3
萩田克美	同上	CREST 研究員	発光機構解明	H13.4~H13.11
松原英一	同上	CREST 技術員	同上	H14.4~H17.7
小田久哉	同上	研究補助員	同上	H13.6~H14.3
東 修平	同上	大学院生	同上	H14.10~H17.3
佐藤篤志	同上	学部学生	スピネルの光学測	H15.4~H16.3
			定	
富田文菜	同上	学部学生	結晶成長と光学測	同上
			定	
井上久遠	同上	研究補助員		H13.6~H18.3
金井彩香	同上	同上		H12.11~H18.3
北谷雅人	同上	大学院生	スピネルのレーザ	H17.4~H18.3
			発振	
小林創	同上	学部学生	結晶成長と光学測	H17.4~H18.3
			定	
松木隼人	同上	大学院生	強誘電体の非線形	同上
			光学応答	
加藤隼	同上	学部学生	反強磁性体の非線	同上
			形光学応答	
藤本裕	同上	学部学生	スピネルの結晶作	H17.10~H18.3
			製と光学測定	
斉藤健太郎	同上	学部学生	多段 CARS の実験	同上
田中耕一郎	京都大学大学院理学研	教授	発光機構解明	H12.11~H18.3
	究科		光励起 ESR	
白井正伸	同上	助手	同上	同上
高柳英明	NTT 物性科学基礎研	所長	超伝導-超放射用	H16.4~H18.3
	究所		接合作製	
赤崎達志	同上	主任研究員	同上	同上

① 花村グループ(発光機構の解明)

② 山中グループ(結晶成長)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
山中明生	千歳科学技術大学	教授	結晶成長	H12.11~H18.3
堀内大嗣	同上	研究補助員	同上	H14~H16.3
安藤昌儀	産業技術総合研究所関	主幹研究員	同上	H12.11~H18.3
	西センター			
阪口亨	同上	研究補助員	同上	H15.8~H18.3

③ 川辺グループ(光学測定)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
川辺 豊	千歳科学技術大学	教授	光学測定	H12.11~H18.3
高橋淳一	同上	CREST 研究員	同上	H13.1~H16.4
中西 健	同上	大学院生	同上	H14~H16.3
江口薫	同上	同上	同上	H14.10~H17.3
高嶋秀聡	北海道大学電子科学研	同上	結晶成長とゲイン	H15.4~H15.8
	究所		の測定	
大池 昇	北海道大学大学院工学	同上	量子効率の測定	同上
	研究科			

④ 浜中グループ(機能性構造の作製)

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
浜中宏一	千歳科学技術大学	教授	機能性構造	H12.11~H18.3
高野幹夫	京都大学化学研究所	教授	同上	同上
寺嶋孝仁	同上	助教授	同上	同上
斉藤高志	同上	研究補助員	同上	H13.4.~H14.3.
山田和芳	東北大学金属材料研究	教授	同上	H12.11~H18.3
	所			
菅 博文	浜松ホトニクス㈱中央研	研究主幹	同上	同上
	究所			
田中和典	同上	研究員	同上	同上
楚 樹成	同上	研究員	同上	同上

5 成果発表等

(1) 論文発表 (和文16件[内 招待4件]、英文64件[内 招待6件])

(和文)

- 花村榮一、「光量子と光物性―光学からフォトサイエンスへ」(招待)、日本物理学会誌第60 巻第9号(2005)
- 花村榮一、田辺行人、「強誘電性と反強磁性の共存とその二つの秩序の絡み合い─YMnO₃ を例に一」(招待)、固体物理、38 巻 4 号, 345-351 (2003)
- 3) 山中明生、田島節子、「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その1):講義概要」、固体 物理、38 巻 4 号、39-45 (2003)
- 4) 山中明生、田島節子:「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その2):電子ラマン散乱の
 機構」、固体物理、38巻5号、13-17 (2003).
- 5) 山中明生、田島節子:「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その3):超伝導ギャップのラ マン散乱」、固体物理、38 巻 6 号、9-15 (2003).
- 6) 山中明生、田島節子:「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その4):フォノンの異常と電子ラマン散乱」、固体物理、38巻7号、13-20 (2003).
- 7) 山中明生、田島節子:「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その5):汚れた金属の電子 ラマン散乱」、固体物理、38 巻 8 号、15-21 (2003).
- 8) 田島節子、山中明生:「初等固体物理学講座、電子ラマン散乱(その6):強相関電子系の電子ラマン散乱」、固体物理、38 巻 10 号、15-22 (2003).
- 東正樹、高野幹夫、「GPa 領域での遷移金属酸化物単結晶育成」(招待)、日本物理学会誌、 57 (7) 492-499 (2002)
- 10) 高野幹夫、林直顕、寺嶋孝仁、「ペロブスカイト型 Fe⁴⁺-酸化物薄膜単結晶-真空チャンバー 内で酸素欠損を消す-」、セラミックス、<u>37</u>(6)463-466(2002)
- 吉田裕史、齊藤高志、山田高広、東正樹、高野幹夫、「スピン梯子化合物 SrCu₂O₃ および Sr₂Cu₃O₅の圧力誘起構造相転移」、粉体および粉末冶金、<u>49</u>(5)377-381 (2002)
- 12) 花村榮一、田辺行人、「反強磁性体の非線形光学応答」新しい磁気と光の科学(菅野暁等 編)(招待)、講談社サイエンティフィク、第3章、69-98(2001)
- 13) 堀内健史、那須昭一、大橋憲太郎、林直顕、高野幹夫、杉俣悦郎、「Bi-2212 相超伝導体へのヨウ化鉄インターカレーションの研究」、粉体および粉末冶金、48(12)1152-1155(2001)
- 14) 石渡晋太郎、東正樹、齊藤高志、川崎修嗣、高野幹夫、「CaFeO₃の高圧下単結晶育成」、
 粉体および粉末冶金、48 (8) 715-718 (2001)
- 15) 増野敦信、寺嶋孝仁、高野幹夫、「微細加工を施したペロフスカイト型マンガン酸化物薄膜 の作製と物性」、粉体および粉末冶金、48(2)180-183(2001)
- 16) 林直顕、寺嶋孝仁、高野幹夫、「SrFeO₃エピタキシャル薄膜の作製と物性」、粉体および粉 末冶金、<u>48</u>(2)177-179(2001)

(英文)

- E. Matsubara, K. Inoue, and E. Hanamura, "Dynamical Symmetry Breaking Induced by Ultrashort Laser Pulses in KTaO₃", J. Phys. Soc. Jpn, in press.
- M. Ando, T. Sakaguchi, A. Yamanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Electroluminescence of oxygen deficient YAIO₃ crystals with dopants, Jpn. J. Appl. Phys., in press.
- 19) Y. Kawabe, A. Yamanaka, H. Horiuchi, H. Takashima and E. Hanamura "Luminescence of

color centers formed in alkali-earth-doped yttrium orthoaluminate crystals", Journal of Luminescence, in press.

- 20) H. Kudo, M. Kitaya, H. Kobayashi, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura,
 "Luminescence channels of manganese-doped MgGa₂O₄", J. Phys. Soc. Jpn. <u>75</u> (1), 014708;
 1-5 (2006)
- E. Matsubara, K. Inoue, and E. Hanamura, "Violation of Raman selection rules induced by two femtosecond laser pulses in KTaO₃", Phys. Rev. <u>B72</u>, 134101; 1–5 (2005)
- 22) T.Masui, M. Limonov, H. Uchiyama, S. Tajim, and A. Yamanaka, "Negative Quantum Interference between the electronic Raman scattering processes of CuO chain and CuO2 planes of heavly overdoped (Y,Ca)Ba2Cu3O7-d," Physical Rev. Lett. <u>95</u> 207000;1-4 (2005)
- 23) D. Kan, T. Terashima, Y. Shimakawa, and M. Takano, "Fabrication and *FV* Characteristics of *p-n* Junctions Composed of High-*T_c* Superconductors and La-Doped SrTiO₃", Thin Solid Films <u>486</u> (1-2), 71-74 (2005)
- 24) N. Sato, Y. Harada, T. Terashima, R. Kanda, and M. Takano, "Study of Thin Films of Carrier–Doped Strontium Titanate with Emphasis on their Interfaces with Organic Thin Films", Applied Surface Science <u>244</u> (1–4), 588–592 (2005)
- 25) T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Tanabe, and E. Hanamura, "Strong blue emission from Ti-doped MgAl₂O₄ crystals", Journal of Luminescence <u>114</u> (2), 155-161 (2005)
- 26) Y. Tanabe, Y. Fujimaki, K. Kojima, S. Uchida, S. Onari, T. Matsuo, S. Azuma, and E. Hanamura, "Direct optical excitation of two and three magnons in α-Fe₂O₃" (invited), Fizika Nizkikh Temperatur <u>31</u>, 1024-1031 (2005)
- M. Ando, T. Sakaguchi, A. Yamanaka, Y. Kawabe and E. Hanamura, "Electroluminescence of Ti- and Ca-doped YAlO₃ crystals in the visible region," Materials Letters <u>59</u>, 3941 (2005)
- 28) Kan D, Terashima T, Kanda R, Masuno A, Tanaka K, Chu S, Kan H, Ishizumi A, Kanemitsu Y, Shimakawa Y, Takano M: "Blue-Light Emission at Room Temperature from Ar+-Irradiated SrTiO₃", Nature Materials 4, 816-819 (2005)
- 29) E. Matsubara, J. Takahashi, K. Inoue, and E. Hanamura, "Dynamical Symmetry Breaking induced by Ultrashort Laser Pulses in KTaO₃", Ultrafast Phenomena XIV, Proceedings of the 14th International Conference, Niigata, Japan, July 25–30, 2004 (Springer, Berlin 2005), pp357–359
- K. Eguchi, Y. Tanabe, T. Ogawa, M. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura,
 "Second-harmonic generation from pyroelectric and ferromagnetic GaFeO₃" (invited), J. Opt. Soc. Am. <u>B22</u> (1), 128-137 (2005)
- S. Azuma, M. Sato, Y. Fujimaki, S. Uchida, Y. Tanabe, and E. Hanamura, "Optical Response due to Many Magnons in α-Fe₂O₃", Phys. Rev. <u>B71</u> (1), 014429 (2005)
- K. Eguchi, Y. Kawabe, E. Hanamura "Second Harmonic Generation of Yttrium Orthochromite with Magnetic Origin", J. Phys. Soc. Jpn <u>74</u> (3), 1075–1076 (2005)
- Y. Tanabe and E. Hanamura, "Two and Three Magnon Excitation in a-Fe₂O₃", J. Phys. Soc. Jpn <u>74</u> (2), 670–678 (2005)
- 34) E. Hanamura and Y. Tanabe, "Nonlinear-optical and Magneto-electric Responses of Transition Metal Oxides", Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (invited) (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht 2004), pp. 151–161
- 35) S. Azuma, Y. Fujimaki, Y. Tanabe, S. Onari, and E. Hanamura, "Direct Optical of Two- and Three-Magnons in α-Fe₂O₃", Novel Photonics and Media Technologies (PWC Publishing, Chitose 2005), pp. 141-151

- 36) H. Kudo, M. Kitaya, K. Kato, and E. Hanamura, "Three Primary Color Emission from Ti-doped Mg-Aluminate and -Mg-Gallate", (PWC Publishing, Chitose 2005), pp. 152-158
- 37) A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y.Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka and E. Hanamura,
 "Luminescence channels of manganese-doped spinel," Journal of Luminescence <u>106</u> (1), 19-24 (2004)
- 38) J. Takahashi, Y. Kawabe and E. Hanamura, "Generation of a broadband spectral comb with multiwave mixing by exchange of an impulsively stimulated phonon," Optical Express <u>12</u> (7), 1185-1191 (2004)
- 39) E. Hanamura, Y. Kawabe, H. Takashima, T. Sato and A. Tomita, "Optical Properties of Transition-Metal Doped Spinels" (invited), Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials <u>12</u>, 467-473 (2003)
- 40) J. Takahashi, E. Matsubara, T. Arima, and E. Hanamura, "Coherent multistep anti-Stokes and stimulated Raman scattering associated with third harmonics in YFeO₃ crystals," Phys. Rev. <u>B68</u> (15), 155102; 1-5 (2003)
- E. Hanamura, K. Hagita and Y. Tanabe, "Clamping of ferroelectric and antiferromagnetic order parameters of YMnO₃," J. Phys.: Condens. Matter <u>15</u>, L103–L109 (2003)
- 42) I. Katayama, M. Shirai and K. Tanaka, "High-frequency nonlinear microwave response in quantum paraelectric potassium tantalite," J. Luminescence <u>102-103C</u>, 54-59 (2003)
- E. Hanamura and Y. Tanabe, "Clamped Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall" (invited), Recent Res. Devel. Physics <u>4</u>, 191–204 (2003)
- E. Hanamura and Y. Tanabe, "Ferroelectric and Antiferromagnetic Domain Wall," J. Phys. Soc. Jpn <u>72</u>, 2959-2966 (2003)
- S. Tajima, T. Masui, J. Quilty, S. Lee, A. Yamamoto, and A. Yamanaka, "Experimental study of electron-phonon interaction in MgB₂", Physica <u>C388-389</u>, 103-104 (2003)
- 46) M. Limonov, T. Masui, H. Uchiyama, S. Lee, S. Tajima, and A. Yamanaka, "Electronic Raman scattering in heavily overdoped (Y,Ca)Ba₂Cu₃O₇₋. crystals", Physica <u>C392-396</u>, 53-56 (2003)
- T. Masui, M. Limonov, H. Uchiyama, S. Lee, S.Tajima, and A. Yamanaka, "Raman study of carrier-overdoping effects on the gap in high-T_c superconducting cuprates", Phys. Rev. <u>B68</u>, 060506(R); 1–4 (2003)
- 48) J. W. Quilty, S. Lee, S. Tajima, A. Yamanaka, "A Raman Scattering Study of Superconductivity in MgB₂", Physica <u>C388-389</u>, 131-132 (2003)
- J. W. Quilty, S. Lee, S. Tajima, and A. Yamanaka, "c-axis Raman scattering spectra of MgB₂: Observation of a Dirty-limit Gap in the π-band", Phys. Rev. Lett. <u>90</u>, 207006; 1-4 (2003)
- 50) E. Hanamura and Y. Tanabe, "Nonlinear Optical Responses of Antiferromagnetic Insulators" (invited), Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials <u>11</u>, 99–123 (2002)
- 51) E. Hanamura, "Superrasiance from n-type and p-type Superconductor Junction", physica status solidi <u>b234</u>, 166 (2002)
- J. Azuma, K. Tanaka and K. Kanno, "Two Types of Self-Trapped Excitons in a Quasi-One-Dimensional Crystal", J. Phys. Soc. Jpn. <u>71</u>, 1-7 (2002)
- J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Takeda and M. Takano, "Chemical Potential Shift in La_{1-x}Sr_xMnO₃: Photoemission Test of the Phase Separation Scenario", Europhys. Lett. <u>59</u> (2) 252-257 (2002)

- 54) H. Ohta, K. Kawakami, S. Okubo, T. Kunimoto, Z. Hiroi, T. Yamada and M. Takano, "High Field ESR Measurements of Quantum Antiferromagnetic Chain Substances BaCu₂(Si_{1-x}Ge_x)₂O₇", J. Phys. & Chem. Solids <u>63</u> (6-8) 1107-1110 (2002)
- 55) T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Endo, T. Yamada, S. Kawasaki and M. Takano, "Pressure-Induced Transition from a Charge-Disproportionated Antiferromagnetic State to a Charge-Uniform Ferromagnetic State in Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃", Phys. Rev. Lett. <u>88</u> (3) 037602; 1-4 (2002)
- J. Takahashi, K. Kohn, E. Hanamura, "Luminescence Spectrum from hexagonal YMnO₃," Journal of Luminescence 100, 141–145 (2002)
- 57) J. Takahashi, K. Hagita, K. Kohn, T. Tanabe, and E. Hanamura, "Anomalously Broad Raman Scattering Spectrum due to Two-Magnon Excitation in Hexagonal YMnO₃", Phys. Rev. Lett. <u>89</u>, 076404; 1-4 (2002)
- 58) M. F. Limonov, D. Shantsev, S. Tajima, A. Yamanaka, "Zn doped effect on the superconducting gap in YBa₂Cu₃O₇₋₈: Raman study", Phys. Rev. <u>B65</u>, 024515 (2002).
- 59) J. W. Quilty, S. Tajima, S. Adachi, A. Yamanaka, "Evidence of a pseudogap in the ab-plane electronic Raman continuum of YBa₂Cu₄O₈", Phys. Rev. <u>B65</u>, 094513 (2002).
- 60) M. F. Limonov, S. Lee, S. Tajima, A. Yamanaka, "Superconductivity-induced resonant Raman scattering in multi-layer high-Tc Superconductors", Phys. Rev. <u>B66</u>, 054509 (2002).
- 61) A. Schülzgen, Y. Kawabe, E. Hanamura, A. Yamanaka, P.-A. Blanche, J. Lee, H. Sato, M. Naito, N. T. Dan, S. Uchida, Y. Tanabe and N. Peyghambarian, "Two-Photon Resonant Third-Harmonic Generation in La₂CuO₄", Phys. Rev. Lett. <u>86</u> (14) (2001) 3164-3167
- 62) T. lizuka-Sakano, E. Hanamura and Y. Tanabe, "Second-harmonic-generation spectra of the hexagonal manganites RMnO₃", J. Phys.: Condens. Matter <u>13</u> (2001) 3031-3055
- 63) M. Shirai, N. Yonemura, T. Tayagaki, K. Kan'no and K. Tanaka, "Electron spin resonance study of the photo-induced phasetransition in the spin-crossover complex", J. Luminescence <u>94-95</u>, 529-532 (2001)
- 54) J.W. Quilty, S. Tajima, S. Adachi, and A. Yamanaka, "Observations of a pseudogap in the c-axis electronic Raman continuum of YBa₂Cu₄O₈ single crystals", Phys. Rev. <u>B63</u>, 100508 (2001).
- 65) J.W. Quilty, S. Tajima, S. Adachi, and A. Yamanaka, "The effect of the pseudogap on the Raman spectra of YBa₂Cu₄O₈", Physica C: Superconductivity <u>357-360</u>, 177-180 (2001)
- 66) M. Limonov, D. Shantsev, S. Tajima, A. Yamanaka, "Separation of electronic and phononic components in Raman spectra of YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O₇", Physica C: Superconductivity, <u>357–360</u>, 265–268 (2001)
- 67) T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa, T. Shimotori, S.R. Mukai, K. Hashimoto, M. Takano, S. Kawasaki and S. Yoshida, "Recovery of Useful Hydrocarbons from Oil Palm Waste Using ZrO₂ Supporting FeOOH Catalyst", Chem. Eng. Sci. <u>56</u>, 897–904 (2001)
- 68) S. Ohsugi, Y. Kitaoka, M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, T. Nagata, H. Fujino and J. Akimitsu, "Cu NMR/NQR Studies on Magnetism in Impurity/ Hole-Doped Spin-Ladder Compounds", Hyperfine Interactions <u>133</u>, 157-162 (2001)
- 69) N. Hayashi, T. Terashima and M. Takano, "Oxygen-Holes Creating Different Electronic Phases in Fe⁴⁺-Oxides: Successful Growth of Single Crystalline Films of SrFeO₃ and Related Perovskites at Low Oxygne Pressure", J. Mater. Chem. <u>11</u>, 2235-2237 (2001)
- 70) T. Sato, Y. Naitoh, T. Kamiyama, T. Takahashi, T. Yokoya, J. Mesot, A. Kaminski, H.

Fretwell, J.C. Campuzano, H. Ding, I. Chong, T. Terashima, M. Takano and K. Kadowaki, "High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Study of Pb-Substituted Bi2201", J. Phys. & Chem. Solids <u>62</u>, 157-161 (2001)

- 71) T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, S. Morimoto, S. Endo, S. Kawasaki and M. Takano,
 "Charge Disproportionation and Magnetic Order of CaFeO₃ under High Pressure up to 65 Gpa", J. Phys. Soc. Jpn. <u>70</u> (6) 1491–1494 (2001)
- Saito, M. Azuma, M. Fujita and M. Takano, "Observation of the Spin Gap in a S=1/2 Alternating Chain Compound, High Pressure Phase of (VO)₂P₂O₇", J. Phys. Soc. Jpn. <u>70</u>, 183–185 (2001)
- 73) T. Yamada, Z. Hiroi and M. Takano, "Spin-1/2 Quantum Antiferromagnetic Chains with Tunable Superexchange Interactions Found in BaCu₂(Si_{1-x}Ge_x)2O7", J. Solid State Chem. <u>156</u>, 101-109 (2001)
- D.C. Johnston, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, T. Yamauchi, and Y. Ueda, "Modeling of the Magnetic Susceptibilities of the Ambient- and High-Pressure Phases of (VO)₂P₂O₇", Phys. Rev. B64, 134403; 1-23 (2001)
- 75) T. Sato, T. Kamiyama, T. Takahashi, J. Mesot, A. Kaminski, J.C. Campuzano, H.M. Fretwell, T. Takeuchi, H. Ding, I. Chong, T. Terashima and M. Takano, "Evidence for a Hole-Like Fermi Surface of Bi₂Sr₂CuO₆ from Temperature-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy", Phys. Rev. B64, 054502-1-054502-5 (2001)
- T. Sato, T. Kamiyama, Y. Naitoh, T. Takahashi, I. Chong, T. Terashima and M. Takano,
 "Fermi Surface and Superconducting Gap in Superstructure-Free Bi_{1.80}Pb_{0.38}Sr_{2.01}CuO₆-.",
 Phys. Rev. <u>B63</u>, 132502-1-132502-4 (2001)
- 77) T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano and Y. Takeda, "Close Correlation between the Magnetic Moments, Lattice Distortions, and Hybridization in LaMnO₃ and La1-_xSr_xMnO₃₊.: Doping-Dependent Magnetic Circular X-Ray Dichroism Study", Phys. Rev. Lett. <u>87</u> (24), 246404; 1-4 (2001)
- 78) H. Ohta, S. Okubo, T. Sakurai, T. Goto, K. Kirita, K. Ueda, Y. Uwatoko, T. Saito, M. Azuma, M. Takano and J. Akimitsu, "High-Frequency ESR Measurements Using Pulsed Magnetic Fields in Kobe", Physica <u>B294-295</u>, 624-629 (2001)
- 79) Y. Narumi, S. Kimura, S. Hirai, K. Kindo, H. Schwenk, S. Schmidt, B. Wolf, B. Lüthi, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, "High-Field Magnetization Measurements on Single Crystals", Physica <u>B294-295</u>, 71-74 (2001)
- 80) T. Sato, T. Kamiyama, S. Nishina, T. Takahashi, I. Chong, T. Terashima and M. Takano, "Fermi Surface Topology of Bi2201 Studied by Temperature-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy", Physica <u>C364-365</u>, 590-593 (2001)
- (2) 口頭発表(国際学会発表及び主要な国内学会発表)

1招待及び口頭講演

(国内学会 100 件[内 招待 0 件]、国際学会 23 件[内 招待 7 件])

(国内学会)

 川辺豊、小倉啓太、高橋和也、花村榮一、「YCrO₃の磁気非線形光学効果一磁場依存性と 温度依存性」日本物理学会 2006 年 年次大会(松山市)、2006 年 3 月 27 日~30 日

- 本田昌也,川辺豊,山中明生,浜中宏一「Ga₂O₃ 蛍光体薄膜の熱処理効果」第53回応用 物理関係連合講演会(東京)、2006 年3月22日~26日
- 3) 本田昌也,川辺豊,山中明生,浜中宏一「Ga₂O₃:Cr 蛍光体薄膜」第53回応用物理関係 連合講演会(東京)、2006年3月22日~26日
- 4) 本田昌也、山中明生、浜中宏一「Ga₂O₃蛍光体薄膜」第46回真空に関する連合講演会(東京)、2005 年 11 月 9 日~11 日
- 5) 松木隼人、斉藤健太郎、松原英一、花村榮一、「強誘電性 KNbO₃結晶における第2高調波 位相整合下での多段コヒーレントラマン分光」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、 2005 年9月19日~22日
- 6) 斉藤健太郎、松木隼人、井上久遠、花村榮一「強誘電体結晶における位相整合条件下での多段コヒーレントラマン分光」第41回応用物理学会北海道支部学術講演会(札幌市)、2006年1月12日
- 7) 藤本裕、丹野宏昭、山中明生、川辺豊、花村榮一、「Vドープの MgAl₂O₄スピネル型結晶の 作製及びその光学特性」第41回応用物理学会北海道支部学術講演会(札幌市)、2006年 1月12日
- 8) 北川広野、赤崎達志、丸山達朗、田中和典、管博文、花村榮一、高柳英明、 「Nb/p-InGaAs/Nbジョセフソン接合の超伝導特性」2005 年秋季 第 66 回応用物理学会学 術講演会(徳島市)、2005 年 9 月 7 日~11 日
- 9) 松木隼人、斉藤健太郎、松原英一、花村榮一、「強誘電性 KNbO₃結晶における第2高調波 位相整合下での多段コヒーレントラマン分光」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、 2005 年9月19日~22日
- 北谷雅人、小林創、工藤裕貴、白井正伸、田中耕一郎、川辺豊、花村榮一、「Mn: MgGa₂O₄4 結晶の光学特性」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19 日~22 日
- 11) 加藤隼、東修平、松原英一、花村榮一、「YFeO₃における線形および非線形ラマン分光の結 晶方位依存性」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19日~22日
- 12) 松原英一、井上久遠、花村榮一、「立方晶酸化物におけるフェムト秒近赤外四光波混合」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19日~22日
- 13) 白井正伸、北谷雅人、小林創、工藤裕貴、花村榮一、田中耕一郎、「Mn:MgGa₂O₄結晶の ESR」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19日~22日
- 14) 佐藤篤志、野澤俊介、富田文菜、北谷雅人、高橋淳一、足立伸一、花村榮一、腰原伸也、 「X線吸収測定によるMn-doped および Ti-doped MgAl₂O₄結晶でのMnとTiの価数とサイトの決定」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年9月19日~22日
- 15) 川辺豊、「新規なペロブスカイト型酸化物発光材料とそのカラーセンターによる発光」新技術 説明会(東京)、2005 年 7 月 28 日
- 16) 白井正伸、北谷雅人、小林創、工藤裕貴、花村榮一、田中耕一郎、「Mn:MgGa₂O₄結晶の ESR」日本物理学会 2005 年秋季大会(京田辺市)、2005年 9 月 19 日~22 日
- 17) 江口薫、川辺豊、花村榮一、「遷移金属酸化物における第二高調波の分散と位相」日本物 理学会 2005 年 年次大会(野田市)、2005 年 3 月 24 日~27 日
- 18) 赤﨑達志、新田淳作、高柳英明、「高耐圧ゲート絶縁膜を用いたジョセフソン電界効果トランジスタの作製」2005 年春季 第52 回応用物理学関係連合講演会(さいたま市)、2005 年3月29 日~4月1日
- 19) 佐藤純也、高群輝彦、工藤裕貴、浜中宏一、花村榮一、「Ti, Mn を添加した MgAl₂O₄薄膜」
 2005 年春季 第 52 回応用物理学関係連合講演会、2005 年 3 月 29 日~4 月 1 日

- 20) 東修平、田辺行人、花村榮一、「ヘマタイトの 2-マグノンと 3-マグノンの直接光励起」第40 回応用物理学会北海道支部/第1回日本光学会北海道支部合同学術講演会(旭川市)、 2004年10月16日
- 21) 松木隼人、松原英一、窪田有紀、井上久遠、花村榮一、「量子常誘電体・強誘電体結晶に おける光誘起動的対称性の破れ」第40回応用物理学会北海道支部/第1回日本光学会北 海道支部合同学術講演会(旭川市)、2004年10月16日
- 22) 高木真、兒玉貴史、中村真努、東修平、花村榮一、「Y_{1-x}Tb_xMnO₃(x=1、2/3、1/2、1/3)における中赤外分光」第40回応用物理学会北海道支部/第1回日本光学会北海道支部合同学術 講演会(旭川市)、2004年10月16日
- 23) 武田尚之、小柳憲司、堀内大嗣、山中明生、浜中宏一「Al₂O₃:Ce 蛍光体薄膜」春季第51回 応用物理学関係連合講演会(八王子市)、2004年3月28日~3月31日
- 24) 古河裕範、白井正伸、齋藤将史、前野<u>悦輝</u>、田中耕一郎、「SrTi¹⁸O₃における酸素八面体の 回転と強誘電性」日本物理学会第59回年次大会(福岡市)、2004年3月27日~30日
- 25) 山田泰裕、渡辺雅之、林哲介、田中耕一郎、「強誘電体 Sr_{1-x}Ca_xTiO₃における発光の Ca 濃度依存性」日本物理学会第59回年次大会(福岡市)、2004年3月27日~30日
- 26) 松原 英一、高橋 淳一、井上 久遠、花村 榮一、「KTaO₃におけるフェムト秒近赤外四光波 混合」日本物理学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 27) 増井孝彦、ミハイルリモノフ、内山裕士、田島節子、山中明生、「超伝導状態における YBCO の CuO 鎖と CuO₂ 面電子状態の相互作用」日本物理学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 28) 藤巻洋介、小嶋健児、内田慎一、東修平、花村榮一「ヘマタイトの多マグノン励起I. 赤外吸 収スペクトル」日本物理学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 29) 東修平、大成誠之助、松尾拓、花村榮一、「ヘマタイトの多マグノン励起Ⅲ. ラマン分光」日本物理学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 30) 花村榮一、田辺行人、「ヘマタイトの多マグノン励起 II. 理論的考察」日本物理学会 2004 年 秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 31) 花村榮一、田辺行人、「強誘電体―反強磁性ドメイン壁の束縛と制御」日本物理学会 2004 年秋季大会・Multiferroic シンポジウム招待講演(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 32) 江口薫、川辺豊、近桂一郎、花村榮一、「GaFeO3の第2高調波発生と磁気構造Ⅱ」日本物 理学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 33) 江口薫、川辺豊、玉城孝彦、花村榮一、「YCrO₃第2高調波発生Ⅱ-温度依存性」日本物理 学会 2004 年秋季大会(青森市)、2004 年 9 月 12 日~15 日
- 34) 川辺豊、「磁気と非線形光学」日本光学会(応用物理学会)情報フォトニクス研究グループ第2回情報フォトニクス研究会(札幌市)、2003年9月26日
- 35) 白井正伸、田中耕一郎、佐藤篤志、村岡利晴、川辺豊、花村栄一、「Tiドープスピネルの ESR」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 36) 市川雄貴、永井正也、田中耕一郎、「テラヘルツ時間領域分光による量子常誘電体の遠赤 外域誘電分散測定」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 37) 山田泰裕、田中耕一郎、「Sr_{1-x}Ca_xTiO₃の光誘起誘電効果Ⅱ」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 38) 松原英一、高橋淳一、花村榮一、「KaTaO₃および SrTiO₃におけるフェムト秒中赤外四光波 混合」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 39) 東修平、江口薫、川辺豊、高橋淳一、東正樹、神田浩周、高野幹夫、花村榮一、「強誘電 性・磁性体 BiFeO₃の第二高調波特性」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年9

月 20 日~23 日

- 40) 富田文菜、田中謙介、川辺豊、白井正伸、田中耕一郎、花村榮一、「Mnドープスピネルの 光学特性」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 41) 佐藤篤志、村岡利晴、川辺豊、白井正伸、田中耕一郎、花村榮一、「Tiドープスピネルの青 色発光」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 42) 江口薫、東修平、川辺豊、高橋淳一、花村榮一、何金萍、金子良夫、十倉好紀、「GaFeO₃の第2高調波発生と磁気構造」日本物理学会2003年秋季大会(岡山市)、2003年9月20日~23日
- 43) 高橋淳一、松原英一、花村榮一、「Coherent anti-Stokes Raman Scatteringを用いたパラメト リックフォノン増幅」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9 月 20 日~23 日
- 44) 高橋淳一、有馬孝尚、松原英一、花村榮一、「ペロブスカイト型反強磁性体 YFeO₃における Coherent anti-Stokes Raman Scattering」日本物理学会 2003 年秋季大会(岡山市)、2003 年 9月20日~23日
- 45) 小嶋健児、高橋淳一、近桂一郎、花村榮一、「三角格子反強磁性 YMnO₃のフォノンアシスト マグノン吸収」日本物理学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 46) 高橋淳一、有馬孝尚、松原英一、花村榮一、「ペロブスカイト型反強磁性体 YFeO₃における マルチステップ CARS」日本物理学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月 31日
- 47) 東修平、小西伸弥、川辺豊、高橋淳一、有馬孝尚、花村榮一、「オルソフェライトYFeO₃の第 3高調波発生」日本物理学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 48) 江口薫、川辺豊、高橋淳一、玉城孝彦、花村榮一、「YCrO₃の第2及び第3高調波発生」日本物理学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 49) 松原英一、高橋淳一、花村榮一、「SrTiO₃におけるフェムト秒中赤外四光波混合」日本物理 学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 50) 市川雄貴、田中耕一郎、「KTaO₃の THZ 時間領域分光」日本物理学会第 58 回年次大会 (仙台市)、2003 年 3 月 28 日~3 月 31 日
- 51) 田廣恭幸、田中耕一郎、「InP におけるコヒーレントフォノン生成過程の解明」日本物理学会 第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 52) 山田泰裕、田中耕一郎、「Sr1-xCaxTiO3の光誘起誘電効果」日本物理学会第58回年次大会(仙台市)、2003年3月28日~3月31日
- 53) 増井孝彦、ミハイルリモノフ、内山裕士、田島節子、山中明生、「ラマンスペクトルで見た過剰 ドープ Ca 置換 YBa₂Cu₃O₇-.の電子状態」日本物理学会第 58 回年次大会(仙台市)、2003 年 3 月 28 日~3 月 31 日
- 54) 中西健、川辺豊、山中明生、「イットリア安定化ジルコニア(YSZ)の紫外励起蛍光」第38回応 用物理学会北海道支部、第8回レーザー学会東北・北海道支部合同学術講演会(釧路市)、 2002年10月24日
- 55) 堀内大嗣、山中明生、「希土類を添加した Al₂O₃のフォトルミネッセンス(I)Al₂O₃:Ce」平成15 年春季第50回応用物理学関係連合講演会(横浜市)、2003年3月27日~3月30日
- 56) 堀内大嗣、山中明生、「希土類を添加した Al₂O₃のフォトルミネッセンス(II)Al₂O₃:Eu,Tb」平 成 15 年春季第 50 回応用物理学関係連合講演会(横浜市)、2003 年 3 月 27 日~3 月 30 日
- 57) 上野恭嗣、宮崎直樹、堀内大嗣、山中明生、浜中宏一、「Al₂O₃:Eu 蛍光体薄膜」平成 15 年 春季第 50 回応用物理学関係連合講演会(横浜市)、2003 年 3 月 27 日~3 月 30 日
- 58) 橋本敬介,寺島慶,堀内大嗣,山中明生,浜中宏一、「Y2O3,Eu2O3ターゲットにより作製した

Y₂O₃:Eu 蛍光体薄膜」平成 15 年春季第 50 回応用物理学関係連合講演会(横浜市)、2003 年 3 月 27 日~3 月 30 日

- 59) 堀内大嗣、川辺豊、山中明生、浜中宏一、「Al₂O₃:Ce 蛍光体薄膜」平成 15 年春季第 50 回 応用物理学関係連合講演会(横浜市)、2003 年 3 月 27 日~3 月 30 日
- 60) 花村榮一、萩田克美、田辺行人、「強誘電性・反強磁性体 YMnO₃ におけるドメイン構造」日本物理学会 2002 年秋季大会(春日井市)、2002 年 9 月 6 日-9 日
- 61) 高橋淳一、有馬孝尚、花村榮一、「ペロブスカイト型反強磁性体 YFeO₃ における Coherent anti-Stokes Raman Scattering」日本物理学会 2002 年秋季大会(春日井市)、2002 年 9 月 6 日-9 日
- 62) 松原英一、高橋淳一、花村榮一、「ペロブスカイト型酸化物におけるフェムト秒中赤外四光 波混合」日本物理学会 2002 年秋季大会(春日井市)、2002 年 9 月 6 日-9 日
- 63) 片山郁文、田中耕一郎、「量子常誘電体タンタル酸カリウムにおける光誘起相転移」日本物 理学会第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 64) 三澤智也、鎌田雅夫、守友浩、田中耕一郎、「Nd0.5Sr0.5MnO3の多光子光電子分光」日本 物理学会第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 65) 菅大介、寺嶋孝仁、高野幹夫、山中明生、「(Ca、Sr)CuO₂薄膜の光学的性質」日本物理学 会第第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 66) 増野敦信、市川能也、寺嶋孝仁、高野幹夫、小楠敦、小野輝男、那須三郎、「微細加工を 施したペロブスカイト型マンガン酸化物薄膜における高電場印加効果」日本物理学会第57 回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 67) 山田幾也、東正樹、高野幹夫、木村剛、十倉好紀、「BiMnO₃の高圧下単結晶育成」日本物 理学会第第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 68) 林直顕、寺嶋孝仁、高野幹夫、「異常高原子価遷移金属イオン(Fe⁴⁺, Co⁴⁺)を含むペロブス カイト型酸化物薄膜の物性」日本物理学会第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日 -27日
- 70) 石渡晋太郎、東正樹、高野幹夫、西堀英治、高田昌樹、坂田誠、「BiNiO₃の構造と物性」日本物理学会第57回年次大会、2002年3月24日-27日
- 71) 齊藤高志、東正樹、高野幹夫、西堀英治、高田昌樹、坂田誠、「PrNiO₃の構造と物性」日本 物理学会第57回年次大会(草津市)、2002年3月24日-27日
- 72) 田中和典、楚樹成、寺嶋孝仁、菅博文、高野幹夫、「LASrAlO₄(100)基板を用いた a-軸配向 La_{2-x}Sr_xCuO₄膜の作製と評価」応用物理学関係連合講演会(平塚市)、2002年3月27日-30 日
- 73) 高島秀聡、堀内大嗣、川辺豊、山中明生、花村榮一、「Mgをドープした YAIO₃の発光特性」
 第 37 回応用物理学会北海道支部 / 第 7 回レーザー学会東北・北海道支部 合同学術講 演会(札幌市)、2002 年 1 月 10 日~11 日
- 74) 東正樹、齊藤高志、石渡晋太郎、吉田裕史、山田幾也、高野幹夫、内海渉、「遷移金属酸 化物の高圧下単結晶育成」第42回高圧討論会(神戸市)、2001年11月20日-11月22日
- 75) 齊藤高志、東正樹、高野幹夫、J. Rijssenbeek、K. Poeppelmeier、「Ba₃MRu₂O₉ (M=Cu, Ca, Mn)の高圧合成とその構造・物性」第42回高圧討論会(神戸市)、2001年11月20日-11月22日
- 76) 吉田裕史、齊藤高志、東正樹、高野幹夫、山田高広、「スピン梯子化合物 SrCu₂O₃及び Sr₂Cu₃O₅の圧力誘起構造相転移」第42回高圧討論会(神戸市)、2001年11月20日-11

月 22 日

- 77) 石渡晋太郎、東正樹、高野幹夫、「CaFeO₃、SrFeO₃の高圧下単結晶育成と物性測定」第42 回高圧討論会(神戸市)、2001年11月20日-11月22日
- 78) 林直顕、寺嶋孝仁、高野幹夫、「CaFeO_{2.5}薄膜の作製と物性」粉体粉末冶金平成13年度秋 季大会(第88回講演大会)(名古屋市)、2001年10月30日-11月1日
- 79) 川辺豊、山中明生、高島秀聡、花村榮一、「Ca, Mg をドープした YAIO₃の発光特性」第62 回応用物理学会学術講演会(豊田市)、2001 年9月11 日~14 日
- 80) 高橋淳一、花村榮一、近桂一郎、「Hexagonal-YMnO₃におけるラマン散乱」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17 日~21 日
- 81) 三澤智也、鎌田雅夫、田広恭幸、田中耕一郎「多光子光電子分光によるキャリアダイナミクスの解明」日本物理学会2001年秋季大会(徳島市)、2001年9月17日-20日
- 82) 片山郁文、白井正伸、田中耕一郎、「量子常誘電体の電子スピン共鳴」日本物理学会 2001
 年秋季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17 日-20 日
- 83) 齊藤高志、J. Rijssenbeek、K. Poeppelmeier、東正樹、高野幹夫、「Ru/Cu を含む新規遷移 金属酸化物 Ba₃CuRu₂O₉高圧相の構造と磁性」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳島市)、 2001 年 9 月 17 日-20 日
- 84) 市川能也、山本正道、寺嶋孝仁、高野幹夫、「遷移金属酸化物における電気抵抗率の高電 圧印加効果-II」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17 日-20 日
- 85) 山田幾也、東正樹、高野幹夫、「アンダードープ Ca_{2-x}Na_xCuO₂Cl₂」日本物理学会 2001 年秋 季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17 日-20 日
- 86) 東正樹、齊藤高志、石渡晋太郎、吉田裕史、山田幾也、高野幹夫、浦野千春、「金属絶縁 体転移を示す高圧相遷移金属酸化物の単結晶育成」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳 島市)、2001 年 9 月 17 日-20 日
- 87) 吉田裕史、齊藤高志、東正樹、高野幹夫、山田高広、「スピン梯子化合物 SrCu₂O₃及び Sr₂Cu₃O₅の圧力誘起構造相転移」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17 日-20 日
- 88) 高橋淳一、花村榮一、近桂一郎、「Hexagonal-YMnO₃におけるラマン散乱」日本物理学会 2001 年秋季大会(徳島市)、2001 年 9 月 17-21 日
- 89) 川辺豊、山中明生、高島秀聡、花村榮一、「Ca、Mgをドープした YAIO₃の発光特性」第62
 回応用物理学会学術講演会(豊田市)、2001年9月11-14日
- 90) 石渡晋太郎、東正樹、高野幹夫、「BiNiO₃の高圧合成と物性測定」日本物理学会2001年秋 季大会(徳島市)、2001年9月17日-20日
- 91) 川辺豊、山中明生、堀内大嗣、花村榮一、「YAlO₃の酸素欠損による発光とその制御」平成 13年度(第34回)照明学会全国大会、宇部市、2001年9月6日~7日
- 92) 石渡晋太郎、東正樹、川崎修嗣、高野幹夫、「CaFeO₃、SrFeO₃の高圧下における単結晶育 成と物性」粉体粉末冶金協会平成13年度春季大会(東京都)、2001年5月22日-24日
- 93) 吉田裕史、齊藤高志、東正樹、高野幹夫、山田高広、「スピン梯子化合物 SrCu₂O₃及び Sr₂Cu₃O₅の圧力誘起構造相転移」粉体粉末冶金協会平成13年度春季大会(東京都)、 2001年5月22日-24日
- 94) 齊藤高志、東正樹、高野幹夫、「複合ペロブスカイト型化合物 A₃MRu₂O₉ (A=Sr,Ba / M=Cu,Ca)の構造と物性」粉体粉末冶金協会平成 13 年度春季大会(東京都)、2001 年 5 月 22 日-24 日
- 95) 林直顕、寺嶋孝仁、高野幹夫、「Fe⁴⁺および Co⁴⁺を含むペロブスカイト型酸化物薄膜の作製 と物性」粉体粉末冶金協会平成 13 年度春季大会(東京都)、2001 年 5 月 22 日-24 日

- 96) 増野敦信、寺嶋孝仁、高野幹夫、「FIB で微細加工したペロブスカイト型マンガン酸化物薄 膜」粉体粉末冶金協会平成 13 年度春季大会(東京都)、2001 年 5 月 22 日-24 日
- 97) M.L. Limonov、S. Lee、田島節子、山中明生、「Resonant Raman scattering below Tc Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_x superconductor with n=2, 3」、日本物理学会第48回年次大会(東京)、200 1年3月27日~30日
- 98) J.W. Quilty、M.L. Limonov、田島節子、山中明生、"An Analysis of the YBa₂Cu₃O_{7-d}, c-axis Raman Spectrum"、日本物理学会第 48 回年次大会(東京)、2001年 3 月 27 日~30 日
- 99) 川辺豊、山中明生、大池昇、花村榮一、「Caをドープした YAIO₃のフォトルミネッサンス II 発 光特性」第48回応用物理学関係連合講演会(千代田区)、2001年3月28-31日
- 100) 山中明生、川辺豊、堀内大嗣、花村榮一、「Caをドープした YAlO₃のフォトルミネッサンス I 結晶成長」第48回応用物理学関係連合講演会(千代田区)、2001 年3月28-31日

(国際学会)

- 101) M. Ando, T. Sakaguchi, A. Yamanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Electroluminescence of Oxygen Deficient YAlO₃ Crystals", Solid State Devices and Materials 2005, Sept. 12–15, 2005, Kobe, Japan
- 102) Y. Kawabe, K. Eguchi, and E. Hanamura, "Nonlinear magneto-optical spectroscopy of YCrO₃ and GaFeO₃", Optics and Photonics, SPIE 50th annual meeting, 5924-37, July 31-Aug .4, 2005, San Diego, USA
- 103) E. Matsubara, K. Inoue, and E. Hanamura, "Observation of Ultra-short Laser Pulse-induced Violation of Raman Selection Rules in KTaO₃ and SrTiO₃", International Quantum Electronics Conference 2005, July 11–July 15, 2005, Tokyo, Japan
- 104) Y. Yamada and K. Tanaka, "Photo-Controlled Ferroelectric Transition in Sr_{1-x}Ca_xTiO₃", International Quantum Electronics Conference 2005, July 11–15, 2005, Tokyo, Japan
- 105) Y. Ichikawa and K. Tanaka, "Time-Domain Terahertz Spectroscopy on Quantum", International Quantum Electronics Conference 2005, July 11-15, 2005, Tokyo, Japan
- 106) Y. Yamada and K. Tanaka, "Photo-Controlled Ferroelectric Transition in Sr_{1-x}Ca_xTiO₃", Second International Conference on 'Photo-Induced Phase Transitions; cooperative, non-linear and functional properties', May 24-28, 2005, Rennes, France
- 107) E. Hanamura and Y. Tanabe, "Clamped Ferroelectric and Magnetic Domain Walls and their Application to Memory Engineering", Material Research Society Meeting, Nov. 30-Dec. 3, 2004, Boston, USA
- 108) H. Takayanagi, M. Yamaguchi, S. Nomura, T. Akazaki, and H. Tamura, "Control and Detection of Electron and Hole States in Double–Gated Quantum Wells", 11th Advanced Heterostructure Workshop, Dec. 5–10, 2004, Hawaii, USA
- 109) E. Matsubara, J. Takahashi, K. Inoue, and E. Hanamura, "Dynamical Symmetry Breaking induced by Ultrashort Laser Pulses in KTaO₃", 14th International Conference on Ultrafast Phenomena, July 27, 2004, Niigata, Japan
- 110) D. Kan, T. Terashima, M. Takano, and A. Yamanaka, "Preparation and Optical Properties of CaCuO₂ Thin Film with Infinite Layer Structure", The 3rd International Workshop on "Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides and The 1st Asia-Pacific Workshop on "Strongly Correlated Electron Systems", November 5-8, 2003, Sendai
- 111) E. Hanamura, "Coupling between Ferroelectric and Magnetic Order-Parameter in Transition Metal Oxides" (invited), Japan-France Symposium on "Nano and Microscale Photonics," Oct.

26–29, 2003, Yumebutai, Japan

- 112) E. Hanamura, "Coupling between Ferroelectric and Magnetic Order-Parameter in Transition Metal Oxides" (invited), 2003 International Workshop on "Phase control of Correlated Electron Systems," Oct. 1-4, 2003, Lahaina, Hawaii
- 113) D. Kan, T. Terashima, M. Takano, and A. Yamanaka, "Preparation and Optical Properties of CaCuO₂ Thin Film with Infinite Layer Structure", 16th International Symposium on Superconductivity (ISS2003), October 27–29, 2003, Tsukuba
- 114) E. Hanamura, "Nonlinear and Magnetic Optical Phenomena in ortho-Ferrites and -Chromites" (invited), International Conference on Magneto-electronic Phenomena, Sep. 21-25, 2003, Crimea, Ukraine
- 115) E. Hanamura, "Multi-Step Coherent Anti-Stokes Raman Scattering due to Coherently Driven Phonons" (invited), US-Japan Seminar on Quantum Correlation and Coherence, Sep. 17-19, 2003, Yatsugatake, Japan
- 116) E. Hanamura, "Optical Responses of Transition-Metal doped MgAl₂O₄ Crystals" (invited), 6th Mediterranean Workshop and Topical Meeting "Novel Optical Materials and Applications", June 8–13, 2003, Cetraro, Italy
- 117) E. Hanamura, "Novel Nonlinear Optical Responses of Transition-Metal Oxides—Application to Short Pulse Generation and Large Frequency Conversion over Wide Regions—"(invited), 2003 Photonics Initiative Workshop, Jan. 22–23, 2003, Tucson AZ, U.S.A.
- 118) S. Tajima, T. Masui, H. Uchiyama, M. Limonov, and A. Yamanaka, "Superconducting gap in the overdoped state", Gordon Research Conference on Superconductivity, January 13, 2003, Ventura, California, USA
- 119) 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, 18th International Conference on High Pressure Science and Technology, July 23-27, 2001, Beijing, China
- 120) M. Takano, M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito and T. Yamada, "Pressure Induced Structural Transition of Spin Ladder Compound SrCu₂O₃ - Powder X-Ray Diffraction Study in a Diamond Anvil Cell", 18th International Conference on High Pressure Science and Technology, July 23-27, 2001, Beijing, China
- 121) K. Yanagi and K. Tanaka, "Cohrern-phonon generation with chirp-controlled pulses", Thirteenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, July 1-4, 2001, Villeurbanne, France
- 122) T. Terashima, N. Hayashi and M. Takano, "Epitaxial Films of Perovskite-type Oxides Containing 3d Transition Metal Ions in unusually High Valence States", the 2nd International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides, Aug. 23-25, 2001, Sendai, Japan,
- 123) E. Hanamura, "Nonlinear Optical Responses of Antiferromagnetic Insulators" (Invited), 5th Mediterranean Workshop and Topical Meeting on "Novel Optical Materials and Applications", May 20-26, 2001 Cetraro, Italy

②ポスター発表 (国内学会0件、国際学会7件)

(国際学会)

- M. Ando, T. Sakaguchi, A. Yamanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Visible electroluminescence of doped YAlO₃ single crystals", Material Research Society Meeting, Nov. 30-Dec. 3, 2004, Boston, USA
- E. Matsubara, H. Matsuki, Y. Kubota, K. Inoue, and E. Hanamura, "Dynamical Symmetry Breaking induced by Ultrashort Laser Pulses", 5th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Oct. 19–20, 2004, Chitose, Japan
- S. Azuma, Y. Fujimaki, Y. Tanabe, S. Onari, and E. Hanamura, "Direct Optical Excitation of Two- and Three-Magnons in •-Fe₂O₃", 5th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Oct. 19-20, 2004, Chitose, Japan
- H. Kudo, M. Kitaya, K. Kato, and E. Hanamura, "Three Primary Color Emission from Ti/Mn-doped Mg-Aluminate and -Gallate", 5th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Oct. 19-20, 2004, Chitose, Japan
- 5) K. Eguchi, Y. Kawabe, and E. Hanamura, "Second Harmonic Generation and Magnetic Structure of GaFeO₃ - Temperature dependence", 5th Chitose International Forum on Photonics Science & Technology, Oct. 19–20, 2004, Chitose, Japan
- K. Eguchi, Y. Kawabe and E. Hanamura, "Second Harmonic Generation spectroscopy of YCrO₃," 4th Chitose International Forum (CIF4) on Photonics Science & Technology, Dec. 3-4, 2003, Chitose, Japan
- 7) T. Nakanishi, Y. Kawabe and A. Yamanaka, "Luminescence Characteristics of Rare-Earth Ion Doped SiO₂ Glass Prepared by Sol-Gel Method," 4th Chitose International Forum (CIF4) on Photonics Science & Technology, Dec. 3-4, 2003, Chitose, Japan

(3) 特許出願

- 田中和典, 楚樹成, 寺嶋孝仁, 菅博文, 高野幹夫,「(100)配向銅酸化物高温超伝導薄膜及び その製造方法」, 科学技術振興機構, 浜松ホトニクス(株), 特願 2002-73126 (2002.3.15, A111P38), 特開 2003-273417(03.9.26)
- 2)高橋淳一,花村榮一,「広帯域光周波数変換方法及び広帯域光周波数変換素子」,科学技術振興機構,特願 2003-78264(2003.3.20, A111P79),特開 2003-344885(2003.12.3),
 (優先権主張基礎出願:特願 2002-79616(2002.3.20, A111P39),

日本国特許第 3736538 号(05.11.04)

- 3) 高橋淳一,花村榮一,「多色モードロック光パルス発生方法及びその装置」,科学技術振興機構,特願 2002-303572 (2002.10.17, A11145),特開 2004-138829(04.5.13)
- 4) 山中明生, 堀内大嗣, 川崎悠紀, 「バルク発光体及びその製造方法」, 科学技術振興機構,
 特願 2002-337308 (2002.11.20, A111P68), 特開 2004-172421 (2004.6.17)
- 5) 浜中宏一,山中明生,堀内大嗣,「蛍光体薄膜と蛍光体薄膜の作製方法」,科学技術振興機構,特願 2003-72759(2003.3.17, A111P76),特開 2004-277612(04.10.7)

- 6) 花村榮一,寺嶋崇仁,高野幹夫,村岡利晴,山中明生,川辺豊,「発光体及びその製造方法」, 科学技術振興機構,2003.5.14,特願2003-136537(A111P84),
 PCT 出願 (PCT/JP2004/006852,2004.5.14,A111-38PCT),自国指定有り:
 A111P93,花村榮一,加藤洌,寺嶋孝仁,高野幹夫,村岡利晴,山中明生,川辺豊,佐藤篤志, 富田文菜,「遷移金属ドープ・スピネル型 MgAl₂O₄蛍光体とこれを用いたレーザー装置並びにこ の蛍光体の製造方法」
- 7)川辺豊,中西健,山中明生,「発光体の製造方法及び発光体」,科学技術振興機構,
 特願 2003-367198(2003.10.28, A111P89),特開 2005-132861(05.5.26)
- 8) 川辺豊,中西健,山中明生,「発光体の製造方法及び発光体」,科学技術振興機構, 特願 2003-367226(2003.10.28, A111P90),特開 2005-132640(05.5.26)
- 9) 安藤昌儀,山中明生,川辺豊,花村榮一,「電界発光材料及びそれを用いた電界発光素子」, 科学技術振興機構,産業技術総合研究所,特願 2003-370984(2003.10.30,A112P91),
 PCT 出願 (PCT/JP2004/016359, 2004.10.28, A112-42PCT),自国指定有り:A112P95。
- 10) 安藤昌儀, 阪口亨, 山中明生, 川辺豊, 花村榮一, 「酸化物電界発光材料及びそれを用いた 電界発光素子」, 科学技術振興機構, 産総研, 2004.3.31, 特願 2004-103561(A112P92)
- 11) 安藤昌儀, 阪口享, 山中明生、川辺豊、花村榮一,「電界発光素子」, 科学技術振興機構, 産総研, 特願 2005-094283(2005.3.29, A112P96), 30 条適用出願
- 12) 山中明生, 岡憲志, 吉田典史, 堀内大嗣,「蓄光材料及びそれを用いた蓄光表示素子」,科学技術振興機構, 特願 2005-193188(2005.6.30, A111P97)
- 13) 花村榮一,工藤裕樹,北谷雅人,川辺豊,小林創,「遷移金属ドープ・スピネル型 MgGa₂O₄ 蛍 光体およびその製造方法」,科学技術振興機構,特願 2005-221074(2005.7.29, A111P98)
- (4) 受賞等

 ①受賞 	なし
②新聞報道	なし
③その他	なし

(5) その他特記事項 なし

6 研究期間中の主な活動

年月日	名称	場所	参加 人数	概要
H15. 3.1~ 3.2	ペロブスカイト勉強会I	千歳アルカ ディア・プラ ザ	20 名	本研究チームで注力中の 材料、RFe0 ₃ 、RMn0 ₃ 、RCr0 ₃ で興味ある非線形光学応 答が観測されて来ている。 しかし、試料依存性が観測 されたり、いま一つ理解が 不十分であるので、この分 野のベテランを招聘して 講義を受けると同時に、新 人を含むCREST メンバーと で2日間討論しあい研究成 果を確実にすると同時に 研究ポテンシャルの向上
H15. 7.28~ 7.29	ペロブスカイト研究の中 間検討会	千歳科学技 術大学研究 棟	23 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の 研究も、中間評価の時期を 迎え、研究の成果を総点検 して、後半に向けて研究体 制を整える事を目的とす る。特に、究極の目標であ る超伝導p-n接合からの超 放射の実現と検証を推進 する方策を探求するとと もに、全体の研究を収束さ せる方向を探る。

(1)ワークショップ・シンポジウム等

(2)招聘した研究者等

なし

本研究は、科学技術大学の4教授が4つのサブチームを編成して遂行してきた。超 伝導 pn 接合からの超放射では浜松ホトニクスと京大化研の協力により、またその後半 は浜松ホトニクス中央研究所と NTT 基礎物性研の協力を得て研究を行ってきた。千 歳科学技術大は余りにも小さな大学であるために、花村以外の3教授が大学内の重 責ある仕事の合間を抜って、このプロジェクトの遂行に協力して戴いた。また、浜松ホト ニクス中央研究所と NTT 基礎物性研でも、企業の本務のかたわらで協力いただいて きた。少なくとも代表が目論んでいた遷移金属酸化物結晶に特有な高い臨界温度を 持つ強誘電体と反強磁性(弱強磁性)、また量子常誘電体の特異な非線形光学応答 を発見し解析できたこと、また新しい発光材料を精力的に開発し、一部は解析できた ことは共同研究者の協力のお陰と感謝しています。最後になりましたが、随時適切な アドバイスを下さった研究総括とアドバイザーの先生方、また事務能力皆無の代表を 支えて下さった渋谷と千歳の方々に心から感謝しております。