

研究課題別評価

1 研究課題名: 光による強相関電子系の秩序制御と高次物性応答

2 研究者氏名: 長田 実

3 研究のねらい:

光のペンで望みの秩序構造や特性を物質に書き込んだり、望みの特性を材料の書き込むことで望みの回路や新たな機能特性を創り出せないか、このようなアイデアが本研究の原点である。この鍵となる技術として注目したのが、光による電子励起が引き金となって秩序構造や諸物性が変化する『光誘起構造変化(光誘起相転移)』である。

本研究では、光による秩序制御を考える『場』として、多彩な物性を演出する遷移金属酸化物に注目した。特に、「Y系高温超伝導体で確認している可視光誘起構造変化」に焦点をあて、銅系高温超伝導体およびその関連酸化物に対し微視的レベルでの構造と電磁気物性の評価を行い、光誘起構造変化を示す新規物質の探索と共に、光による特性制御技術の確立を目指した。さらに、光誘起構造変化により実現する光特性制御技術を巧みに利用し、近接場光学顕微鏡によりナノ細線やナドメインなどの微細素子作製を試み、光を利用した微細素子作製技術の確立と高次機能の開拓を目指した。

4 研究成果:

(1) Y系高温超伝導体における光による特性制御技術の確立:

YBa₂Cu₃O_{7-d}(Y123)で確認している光誘起構造変化をモデルケースとして取り上げ、微視的レベルでの構造と超伝導特性の評価を行い、秩序構造と超伝導特性(ホール量、 T_c)の相関を検討した。酸素量(欠陥構造)の異なるY123無双晶単結晶($d=0-1$)を作製し、温度、励起波長、光強度、照射時間を変化させたその場ラマン実験と共に、放射光X線構造解析に基づくモンテカルロシミュレーションにより、酸素秩序構造の系統的な評価を行った。その結果、Y123では広い酸素欠損領域($0.7 < d < 0.2$)において、室温下、可視光励起により酸素欠陥を介したCuO鎖の酸素オーダリング(欠陥で分断されていた-Cu-O-Cu-O鎖の断片的な成長)が起こり、超伝導特性向上を伴う秩序構造の光誘起相転移が生じることを確認した。併せて、この系の光誘起構造変化では、遮光・低温保持でのメモリー効果、可視光-赤外光スイッチング、短距離酸素拡散から大局的な相転移への時間発展、偏光依存性など、ユニークな特徴を有することを明らかにした。

さらに、ラマン測定下での伝導度の同時その場観察を可能とする独自のシステムを開発し、光誘起構造変化と関係する電子遷移とキャリア生成効率等に関する包括的な評価を進めた。その結果、可視光励起(>1.6 eV)はCuO鎖と関係した欠陥準位と対応しており、この可視光による光誘起相転移に伴い電荷貯蔵層CuO鎖での電子捕獲と共に超伝導層CuO₂面へのホール注入が実現し、伝導度と T_c の高い新しい状態が実現すること明らかにした。また初期状態の酸素量を制御することにより、絶縁体相から超伝導相まで超伝導特性の精密制御が可能となることを示した。以上より、Y123系では室温以下の温度で可視光-赤外光、さらには異なる偏光の光を交互に照射することによりCuO鎖面の酸素配列の異なる双安定状態間の記録、光スイッチングが実現し、光による可逆的な相制御と伝導度(低温下では超伝導特性)の制御が可能であることが分かった。また、同様の光誘起構造変化および光スイッチング現象は、CuO鎖の一部をFe, Coで置換し人工的に欠陥構造を制御したYBa₂Cu_{3-y}M_yO₇(M=Fe, Co)単結晶においても確認した。

(2) 光誘起構造変化を示す物質系の探索:

Y123系で確立した知見および評価技術を手がかりに、物質系を高温超伝導体全般および関連酸化物系へ拡張し、光誘起構造変化を示す新しい物質の探索を進めた。高温超伝導体では、可視光照射後、高伝導状態が維持される「永続的光伝導」の存在が示唆されているBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}

(Bi2212)に着目し、光照射下での電子・構造変化の評価と共に、光スイッチングの可能性を検討した。Ca²⁺サイトへの Y³⁺置換により初期状態のホール濃度を变化させた Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+d} 単結晶を育成し、光照射下でのラマン・伝導度同時評価を行った。その結果、Bi2212 においても、Y123 系同様、電荷貯蔵層である(Bi₂O₂)層の光誘起構造変化が生じること、さらには光照射前状態の Y 置換(ドーピング)レベルの違いにより、無置換(x=0)の超伝導組成では不可逆、Y 置換(x=0.5)の絶縁体組成では可逆の特性変化を示すことを明らかにした。特に、Y 置換試料では Y123 系と同様の光誘起超伝導現象が観測され、光により絶縁体状態と超伝導状態のスイッチングが可能となることを確認した。同様の現象は薄膜試料、さらには(Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d}、Tl₂Ba₂CuO_{6+d}、Tl₂Ba₂CaCu₂O_{8+d} においても確認し、本研究を通し、広く高温超伝導体に対し光誘起構造変化が実現し、超伝導特性の光制御が可能であることを示した。

また、本研究では、上記の高温超伝導体のアナロジーにより、同様の結晶構造を有する Bi 層状構造強誘電体、Ru 系層状構造強磁性超伝導体に対し、光秩序制御による複合機能の光制御の可能性を検討した。特に、磁性元素を置換した Bi 層状構造強誘電体、(Eu,Ce)₂RuSr₂Cu₂O₁₀ 強磁性超伝導体においては、磁気双極子モーメントと光の与える電気双極子モーメントとの相互作用を介した秩序構造と複合物性の制御の検討も進めたが、前駆現象は観測するものの、系統的にまとめる段階には至らなかった。その一方で、この研究過程でいくつかの展開があり、酸素欠損を有する Bi₄Ti₃O_{12-d} 単結晶では、バンド内励起と対応する可視光励起により TiO₆ ペロフスカイトブロック内で酸素空孔電子捕獲に伴う構造変化が生じ、これにより強誘電体への永続的光キャリア注入と強誘電特性(ドメイン構造)の光制御の可能となることを明らかにした。

(3) 光相制御技術を利用した微細素子作製技術の確立と高次機能の創製:

上記(1),(2)の光誘起構造変化の発展的応用として、近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて局所的に光誘起構造変化を引き起こすことでナノスケールでの相制御を実現し、ナノ細線やナノドメインなどの微細構造を作製した。その素子の特性評価を行い、ナノドメイン制御による特性向上やナノスケールの相制御で実現する新しい応用の可能性を探求した。

(a) 高温超伝導体におけるナノスケールの相制御と微細素子の作製

本さきがけ研究にて購入した SNOM の立ち上げを行い、Y123、Bi2212 に対し、ナノスケールでの相制御によるナノ細線、ナノ接合、ナノドットの作製を試みた。c 軸配向 Y123 絶縁性薄膜では、SNOM プローブ(開口径 50nm)により可視光照射(514.5 nm, ~10²¹ photons/cm² s)を行い、局所的に金属状態を誘起することで 100nm 幅のナノ細線の作製に成功した。反射測定、抵抗測定の結果、このナノ細線構造では光ドーピングにより T_c=10 K の超伝導特性を示し、SNOM を利用した光相制御技術により Y123 絶縁体の望みの領域に、望みの超伝導細線を作製できることを明らかにした。さらに、上記の微細書き込みの技術により作製したナノ間隔のギャップを有する接合構造ではジョセフソン効果を確認した。以上、SNOM を利用したナノスケールの光相制御は、従来作製が困難であった高温超伝導体の微細素子・接合の作製の有効な手法になるものと期待している。

他方、c 軸配向 Bi2212 薄膜(T_c=80 K)においては、SNOM プローブ(開口径~30 nm)を用いた光相制御により、低 T_c のナノドットが高密度に分布した微細構造を作製に成功した。特徴的な変化は、臨界電流密度 J_c 特性で観測され、30-50 nm サイズのナノドットが約 50 nm の間隔で高密度配列した試料では、J_c がナノドット生成前に対し 5 倍程度向上し、近接場書き込みしたナノドットが磁気不純物としてピン止め中心として機能していることが明らかとなった。

以上の研究を通し、光誘起構造変化あるいは光ドーピングにより、ナノスケールの相制御と超伝導素子を構築する本研究の提案の有用性が確認できたものと考えている。

(b) Bi₄Ti₃O₁₂ 強誘電体のナノスケールドメイン観察と制御

高温超伝導体と同様のナノスケールの光相制御は、近年メモリー材料として注目を集めている Bi 層状構造強誘電体 Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) においても確認した。本研究では、BIT 単結晶においてナノスケールでの分極ドメインの観察を行い、ドメイン制御機構について検討した。この課題に際し、SNOM と原子力間顕微鏡を組み合わせ、材料の微小領域での光学特性(反射, PL, ラマン)と電磁気特性の複合評価を可能とするシステムを開発した。この技術を BIT 単結晶におけるドメイン構造評価に応用した結果、従来の偏光顕微鏡では為し得なかった約 30 nm ナノメートルの空間分解能で各ドメインのラマ

ンスペクトルを得ることに成功し、非破壊・非接触でナノ領域でのドメイン構造の評価が可能となった。併せて、電場印加下で分極特性と関係する原子変位と対応したラマンモードをイメージングすることにより、ナノ領域でのドメイン構造や分極特性のその場観察が可能となることも確認した。

このシステムを利用し、異なる酸素量の BIT 単結晶に対して外場印加下でのドメイン構造のその場観察を行い、分極ドメイン制御機構について検討を行った。特徴的な変化は、酸素欠陥を有する BIT 単結晶で観測され、内在する酸素欠陥がドメイン壁に蓄積されピン止めとして働いており、この系においては酸素欠陥が分極ドメインの制御機構の重要な役割を果たしていることを明らかにした。上記の知見を元に、酸素欠陥を有する BIT 単結晶に対して、基礎吸収と対応する紫外線照射下で電界印加を行ったところ、光生成した電子を介して分極ドメインの制御が実現し、光の波長程度の2次元周期をもつ迷路状のナノパターンドメインを作製することが可能となった。同時に測定した圧電測定の結果、このナノパターンドメインでは自発分極が直行した 90°ドメイン構造が支配的であり、個々ナノドメインでは強誘電特性を維持していることを確認した。さらに、このナノパターンドメインの光学特性について検討した結果、弱電界印加下での液晶的挙動と共に、ドメイン壁が光導波路として機能することを見出した。

5 自己評価:

本研究では、光誘起構造変化を利用した光相制御、さらには近接場書き込みを応用し、強相関材料の高機能化や新機能創製を目指した。

さきがけ研究をまとめてみて思うことは、研究計画のやり残しも多いが、さきがけのお陰で今までの自分の研究にない新しい展開を手にしたことである。特に、自分の中で大きかったのが、近接場光学顕微鏡を利用した新展開「光誘起構造変化の発展的応用によるナノスケールの相制御と微細素子作製技術」である。この課題については、新たに装置を立ち上げ、実際に書き込み条件を確立するには、プローブ、検出システムの改良に加え、書き込み側の薄膜の最適化など多くの困難があったが、ナノ細線・接合、ナノドットの実現など、光誘起構造変化および高温超伝導体の研究における新しい方向性を示すことができた。少し残念であるのが、ちょうどこの研究が軌道に乗ったところで、所属機関異動とそれに伴う装置再立ち上げがあったことである。しかし、これを機に装置を改良し、強誘電体の光素子作製、近接場分光等への展開を導いたのは、今後の中長期的な研究課題を考える上で大きな収穫となった。

他方、当初計画による、光誘起構造変化を示す物質探索については、前駆現象を観測するものの、系統的にまとめる段階には至らなかった。特に、強磁性超伝導体系、ヘテロ接合などにおける複合機能の光制御の研究については手つかずの部分も多く、これらは継続的課題としたい。その一方で、その研究過程でいくつかの展開があり、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 強誘電体における永続的光キャリア注入と強誘電特性(ドメイン構造)の光制御は、強誘電体の光機能を考える一つのモデルケースとなった。

今後は、さきがけ研究で残された課題を解決すると共に、この3年間で蓄積した知見・技術を手手に、広く機能性酸化物材料を題材に、「光の創る機能、光で描く回路」という夢に向けた研究を進めたい。

6 研究総括の見解:

銅系高温超伝導体およびその関連酸化物を対象に微視的レベルでの構造と電磁気物性の評価を行って光誘起構造変化を示す物質を探索すると共に、近接場書き込みを応用して強相関材料の高機能化や新機能創製を目指す極めて挑戦的な研究であった。可視光励起により酸素欠陥を介した CuO 鎖の酸素オーダリングが起こり秩序構造の光誘起相転移が生じ、可視光-赤外光スイッチングや偏光依存性などの特性を示すことなどを見出した。光誘起構造変化機構を明らかにするため、ラマン測定下での伝導度の同時その場観察システムを独自に開発し、高温超伝導体全般および関連酸化物系の中から光誘起構造変化を示す新物質を見出したことは特筆できる。また、近接場光学顕微鏡を用いて局所的に光誘起構造変化を引き起こし、ナノ細線やナノドメインなどの微細構造を作製して特性評価も行っており、所属機関異動という障害を乗り越えて初期の目標をある程度達成したこ

とは高く評価できる。今後、探索した物質を系統的にまとめることで複合機能の光制御の研究にチャレンジしていくことに期待したい。

7 主な論文等:

論文

- 1) M. Osada, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Terabe, K. Kitamura, "Photoinduced effects and self-organized domain patterns in bismuth-structured ferroelectrics", *Advanced Materials, Submitted* (2005).
- 2) M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Observation of ferroelectric domains in bismuth-structured ferroelectrics using Raman spectroscopy", *Materials Science & Engineering B, in press* (2005).
- 3) M. Tada, M. Osada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Persistent photoconductivity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-d}$ ", *Key Engineering Materials, in press* (2005).
- 4) M. Osada, M. Käll, J. Bäckström, M. Kakihana, N-H. Andersen, L. Börjesson, "In-situ resonant Raman scattering and reversible photoinduced structural changes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ", *Phys. Rev. B, in press* (2005).
- 5) M. Osada, M. Tada, M. Kakihana, Y. Noguchi, M. Miyayama, "Oxygen vacancy migration and dispersive photoconductivity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12-d}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (9B): 6649-6652 (2004).
- 6) M. Osada, M. Kakihana, M. Käll, J. Bäckström, L. Börjesson, "Phase control in high-temperature superconductors and novel fabrication procedure for superconducting components", *Key Engineering Materials* 269: 91-94 (2004).
- 7) Y. Sato, M. Valkeapaa, V. Petrykin, M. Osada, S. Eriksson, M. Kakihana, H. Rundlof, "The structure of high-Tc superconductor $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ studied by neutron powder diffraction", *Materials Science Forum* 443-4: 361-364 (2004).
- 8) V. V. Petrykin, M. Osada, M. Kakihana, Y. Tanaka, H. Yasuoka, Y. Ueki and M. Abe, "Observation of the epitaxial satellite phase in the superconducting $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ceramic samples", *Chemistry of Materials* 15 (23): 4417-4423 (2003).
- 9) M. Osada, M. Kakihana, M. Käll and L. Börjesson, "Charge redistribution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ probed by Raman spectroscopy: CuO_2 -plane phonon as a probe of carrier dynamics in the CuO_2 plane", *Appl. Phys. Lett.* 81 (26): 4988-4990 (2002).
- 10) H. Yasuoka, A. Yamaguchi, Y. Tanaka, Y. Sato, V. Petrykin, M. Osada, M. Kakihana, "Superconducting condensate density of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$ ", *Physica C* 378, 311-315 (2002).

総説・解説

- 1) 長田実: 近接場光学顕微鏡によるナノ材料評価, セラミックデータブック **32**, pp.97-99 (2004).
- 2) 長田実, 垣花真人: ラマン分光法による機能性セラミックスの評価, 機能材料 **23**, pp.38-48 (2003).
- 3) 長田実: Japan Nanonet Bulletin, 研究者通信 **30** (2003).
- 4) 垣花真人, 長田実, 藤森宏高, 貝沼数敏, 清水良祐, 吉村昌弘: 364 nm Ar レーザを用いた近紫外ラマン分光の無機材料研究への応用, 分光研究 **51**, pp.214-221 (2002).
- 5) 長田実, 垣花真人: 光でつくる酸化物の新機能酸化物高温超伝導体の光誘起構造変化と光誘起超伝導, セラミックデータブック **30**, pp. 53-55 (2002).

招待・依頼・トピックス講演

- 1) 日本セラミックス協会 2005 年年会:「(進歩賞記念講演) 電子セラミックスの分光学的評価と新規光機能」, 岡山大学, 2005.03.22-2005.03.24, 日本セラミックス協会
- 2) Indo-Japan Workshop on Crystal Growth and Applications of Advanced Materials for

- Optoelectronics, “Raman spectroscopy as a unique tool for characterization of ferroelectric materials”, 2004/12/07–2004/12/10, Crystal Growth Center, Anna University, Chennai, India.
- 3) 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム:「高温超伝導体における局所構造変化と光特性制御」, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004.09.17–2004.09.19, 日本セラミックス協会
 - 4) 日本セラミックス協会第 17 回秋季シンポジウム:「(トピックス講演)強誘電体におけるナノスケールの分極制御と新規物性」, 北陸先端科学技術大学院大学, 2004.09.17–2004.09.19, 日本セラミックス協会
 - 5) 8th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, “Nanoscale observation and control of domain structures in bismuth-layer-structured ferroelectrics”, 2004.08.24–2004.08.27, NIMS, Tsukuba, Japan.
 - 6) 第 3 回セラミック外部場多次元化プロセス研究討論会:「酸化物の外場効果およびラマン分光法によるその場観察技術」, 湘南工科大学(日本セラミックス協会 2004 年年会会期中), 2004.03.22, 日本セラミックス協会セラミック外部場多次元化プロセス研究会
 - 7) The 4th International Symposium on the 21st century COE program, “Photoinduced Phase Transition and Cooperative Phenomena in High-Tc Superconductors”, 長岡グランドホテル, 2004.01.20–2004.01.21, Nagaoka, Japan.
 - 8) 極限エネルギー密度工学研究センター講演会:「ラマン分光法による材料評価」, 長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター, 2004.01.21, 長岡技術科学大学極限エネルギー密度工学研究センター
 - 9) 2003 Materials Research Society – Fall Meeting, “Observation of Ferroelectric Domain behavior in Bismuth Layer Structured Ferroelectrics”, 2003.11.30–2003.12.05, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, USA.
 - 10) 東大生産研評価技術研究委員会: “ラマン分光法による強誘電体材料の評価-材料評価と特性設計-”, 東京大学生産研究所, 2003.03.17 (東京大学生産研究所).
 - 11) 電気学会薄膜材料調査専門委員会: “顕微ラマン分光法による強誘電体の評価 “, 東京工業大学, 2002.06.19 (東京工業大学百年記念館).

特許

- 1) 高臨界電流特性を有する超伝導材料及びその製造方法【特願】2005-000903
- 2) 酸化物高温超伝導体の超伝導特性の評価手法【特開】2003-289092
- 3) 強誘電体材料の特性評価手法及び検査方法【特開】2003-289092

受賞

- 1) 第 58 回日本セラミックス協会賞進歩賞、平成 16 年 5 月 29 日
- 2) 日本セラミックス協会第 23 回電子材料研究討論会研究奨励賞、平成 15 年 10 月 24 日
- 3) 平成 14 年度日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞、平成 14 年 12 月 21 日