

「光と制御」研究領域 領域活動・評価報告書

- 平成 16 年度終了研究課題 -

研究総括 花村 榮一

1. 研究領域の概要

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

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

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「光と制御」領域に設けた選考委員 8 名と研究総括で行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっての評価基準は、以下の通りであり、年齢や肩書きにとらわれず、さきがけ研究らしい独創性に富んだ研究提案を重視して選考した。

研究課題が独創的、革新的であり、今後の科学技術に大きなインパクト(科学・学問上の新規性、新技術の創製、知的資産の形成など)を与える可能性を有すること。

研究者自身の研究構想であり、実現に必要な手掛かりが得られている事、適切な実施規模である事、実行力が期待できる事などから成果が期待できること。

4. 選考の経緯

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

選考	書類選考	面接選考	採用者
対象者数	71 名	18 名	8 名

5. 研究実施期間

平成 13 年 12 月～平成 17 年 3 月

6. 領域の活動状況

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

相互の研鑽を活発に行なった。

7. 評価の手続き

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

(評価の流れ)

平成 16 年 11 月	田中研究者研究期間終了 (SORSTに移行)
平成 17 年 1 月	研究報告会開催
平成 17 年 3 月	研究報告書及び研究課題別評価提出
平成 17 年 3 月	研究期間終了
平成 17 年 4 月	研究総括による評価

8. 評価項目

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

9. 研究結果

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

3 年に亘って実施した研究結果を点描する。

東正樹は(現京大化研助教授)は、強磁性、強誘電性、超伝導の相が微妙にせめぎ合う新奇な遷移金属酸化物結晶を、高压合成法を用いて作製することに成功した。中でも注目すべきは、理詰め設計のもとついでに強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の発見である。光学測定に着手し、その成果が楽しみである。採用時の助手から助教授に昇格するとともに、第一回文部科学大臣表彰、若手科学賞を受賞した。

近江谷克裕(産総研グループリーダー)は、発光性渦鞭毛藻の発光・受容・光スイッチングシステムを研究し、光スイッチに関与するコンポーネントの分離と特定に寄与した。第一期生では唯一のバイオ関連の研究者であったが、バイオの面白さと重要性を仲間とアドバイザーに周知させ、第二期生と第三期生にバイオ関係の研究者の増加に大いに寄与した。

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

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

表彰、若手科学賞を受賞している。

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

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

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

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

10. 評価者

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

領域アドバイザー氏名(五十音順)

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

*平成 14 年 12 月より参画

(参考)

(1) 外部発表件数

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

平成 17 年 3 月末現在

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
17	3	20

(3) 受賞等

・ 東 正樹

第 26 回粉体粉末冶金協会研究進歩賞 (H14.05)

平成 17 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞 (H17.04)

・ 孫 洪波

平成 13 年度光科学技術研究振興財団研究賞 (H14.03)

・ 竹内 繁樹

平成 17 年度文部科学大臣表彰若手科学者賞 (H17.04)

・ 田中 雅明

平成 13 年度丸文研究奨励賞 (H14.03)

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

(4) 招待講演

国際 57 件

国内 38 件

別紙

「光と制御」領域 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職 (応募時所属)	研究費 (百万円)
東 正樹 (兼任)	強相関遷移金属酸化物における 光機能の探索 (京都大学化学研究所)	京都大学化学研究所 助教授 (同上 助手)	82
近江谷 克裕 (兼任)	光制御可能な細胞発光素子の創製 (産業技術総合研究所関西センター)	産業技術総合研究所セルダイナミ クス研究グループ グループリーダー (産業技術総合研究所人間系・細 胞機能操作研究グループグルー プリーダー)	85
孫 洪波 (兼任)	2光子誘起高分子化に伴う フォトニック結晶の作製とその応用 (大阪大学大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科 助手 (日本学術振興会 リサーチアソシエイト)	90
竹内 繁樹 (兼任)	光子数状態の生成と制御 -光子数マニピュレーションの実現- (北海道大学電子科学研究所)	北海道大学電子科学研究所 助教授 (同上)	94
田中 雅明 (兼任)	半導体をベースとした磁気光学結晶の 開発とデバイス応用 (東京大学大学院工学系研究科)	東京大学大学院工学系研究科 教授 (同上 助教授)	79
鳥本 司 (兼任)	光化学的に構造制御したナノ複合機 能材料の創製 (北海道大学触媒化学研究センター)	北海道大学触媒化学研究センター 助教授 (同上)	88
溝川 貴司 (兼任)	強相関物質表面での光励起状態の光 電子分光 (東京大学大学院新領域創成科学研 究科)	東京大学大学院新領域創成科学 研究科 助教授 (同上)	77
守友 浩 (兼任)	放射光 X 線粉末構造解析による 光誘起相転移の研究 (名古屋大学大学院工学研究科)	名古屋大学大学院工学研究科 助教授 (名古屋大学理工科学総合研究セ ンター 助教授)	92

研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関遷移金属酸化物における光機能の探索

2 研究者氏名: 東 正樹

ポスドク研究員: 新高誠司 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 16 年 2 月)

ポスドク研究員: 市川能也 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 14 年 6 月)

ポスドク研究員: BELIK Alexei (研究期間 平成 16 年 2 月 ~ 16 年 6 月)

3 研究の狙い:

遷移金属酸化物は、磁性・電気伝導・超伝導など様々な物性を示す、機能性材料の宝庫である。また、磁気抵抗効果のように、二つの特性の相関によって現れる機能は、特に注目を集めている。本研究では、この遷移金属酸化物において、高压合成法、マイクロエマルジョン法による微粒子合成といった化学的手法を駆使して、磁性と光機能を併せ持つ材料を開発することを目標とした。具体的には、磁性と強誘電性・2次の非線形光学効果が共存する、ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイト、それを発展させた強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ 、透明一次元反強磁性体 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ の非線形光学効果、そして磁気光学効果を持つ、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の研究を行った。

4 研究成果:

(1) 磁性強誘電体 ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロブスカイトの研究

$\text{Bi}^{3+} \cdot \text{Pb}^{2+}$ の持つ $6s^2$ 孤立電子対のために反転対称性が破れ、強誘電性・2次の非線形光学効果と、3d 遷移金属の持つ磁性が共存すると期待される。しかしながら、 BiFeO_3 以外の合成には数 GPa の高压が必要なために研究が進んでおらず、また、光学測定に必要な単結晶も得られていなかった。これらについて良質の試料を合成、放射光X線と中性子粉末回折による構造解析と物性評価を行った。

(1-1) BiCrO_3 、 BiMnO_3

BiCrO_3 が、 BiMnO_3 と同じ単斜晶 (空間群 $C2$) の結晶構造を持つ、反強磁性強誘電体 (反強磁性転移温度: 116K、強誘電転移温度: 440K) であることを見いだした。 BiMnO_3 においては、 Mn^{3+} が $t_{2g}^3 e_g^1$ の電子配置を持ち、 e_g 軌道の秩序配列のために強磁性が生じているのに対し、 BiCrO_3 では、 Cr^{3+} が e_g 電子を持たず、そのような軌道秩序が生じないために反強磁性体である、として理解できる。また、放射光X線を用いた、圧力下での化学反応その場観察に基づき、 BiMnO_3 の 100 μm 角程度の単結晶試料を得ることに成功した。

(1-2) BiCoO_3 、 PbVO_3

これらの化合物が、正方晶の PbTiO_3 型構造を持つ事を見出した。 BiCoO_3 は半導体的な電気伝導を示すが、 PbVO_3 は良い絶縁体で、結晶構造からは 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ という、 PbTiO_3 を凌駕する飽和分極が期待される。

(1-3) BiNiO_3

BiNiO_3 は三斜晶に歪んだ結晶構造を持つ反強磁性絶縁体で、空間群が $P-1$ であることから常誘電体であった。ここではビスマスが Bi^{3+} と Bi^{5+} に不均化しており、そのため Ni が3価ではなく、2価になっていることを見いだした。ペロブスカイトの B サイトを占める Fe^{4+} や Ni^{3+} の金属絶縁体転移を伴う電荷不均化や、 BaBiO_3 におけるビスマスの3価と5価への不均化はよく知られているが、A サイトでの電荷不均化が見つかったのはこれが初めてである。また、圧力印可・昇温・Bi の La^{3+} での一部置換によって、この不均化が解け、絶縁体 金属転移が起こることもわかった。

(2) 強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の発見

e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを酸素を介して配置した場合、両者の間には強磁性的な相関が働くことに気づき、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の合成を行った。その結果、設計通り、 $\text{BiMnO}_3 \cdot \text{BiCrO}_3$ と同様の単斜晶の単位格子の中で、 $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^3 e_g^2)$ と $\text{Mn}^{4+}(t_{2g}^3)$ が岩塩型に配列した、強磁性 (転移温度 140K) 強誘電体 (転移温度 490K) を得ることができた。粉末焼結体の他、単結晶薄膜の育成にも成功している。

(3) 透明一次元反強磁性体 $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相の非線形光学効果

$(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 高压相は緑色に着色した透明の一次元反強磁性体である。バルク試料を用いて透過配置の実験ができる特長を生かし、Nd-YAG レーザーを用いた z-scan 法でこの物質の非線形光学効果を調べた。その結果、 $\lambda = 530\text{nm}$ において、 $1.7 \times 10^{-9}\text{esu}$ という AlGaAs 等の半導体と同等の非線形屈折率 (n_2) と、 $6.5 \times 10^{-12}\text{esu}$ という、 Sr_2CuO_3 や Ca_2CuO_3 と比べて遜色ない $\text{Im}(\chi^{(3)})$ ($\chi^{(3)}$ の虚部) を持つことが分かった。また、この物質に関連して、 PO_4 基を含む一次元反強磁性体の探索を行い、 $\text{SrCuP}_2\text{O}_7 \cdot \text{PbCuP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{SrFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ba}_2\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$ の磁性を明らかにした。

(4) ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット微粒子の作製

通信波長に吸収を持たず、大きなファラデー効果を示すことから光アイソレータなどに利用されるビスマス置換イットリウム鉄ガーネットを微粒子化し、屈折率の近い透明媒質中に分散させることで、安価に磁気光学デバイスを得ることを試みた。マイクロエマルジョン法によって 3nm 程度の前駆体粒子を作り、それを 700 °C で熱処理することで、 $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ として $x=2$ までの試料を得ることができた。これは、エピタキシャル薄膜以外では最大のビスマス置換量である。しかしながら、前駆体粒子を SiO_2 で被覆することで熱処理による凝集を防ぐ試みはうまくいかず、独立な微粒子を得ることはできていない。

5 自己評価:

ビスマス・鉛-3d 遷移金属ペロプスカイトについては、高压を用いて合成可能な全ての化合物の構造解析と基礎物性の評価を終え、結晶構造と磁性・誘電性の関連を明らかにすることが出来た。 BiNiO_3 におけるビスマスの電荷不均化と、加圧・昇温・元素置換で不均化を抑制した際の絶縁体-金属転移の発見、 BiCoO_3 、 PbVO_3 において示唆された、 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える誘電分極など、予期しなかった成果も多い。また、一連の研究で得た知見をもとに、強磁性強誘電体を得るための物質設計指針-ビスマス・鉛ペロプスカイトにおいて、 e_g 電子を持つ磁性イオンと持たない磁性イオンを岩塩型に配列する一を確認し、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ が強磁性 (転移温度 140K) 強誘電体 (転移温度 490K) であることを確認した。しかしながら、本来の目的である、これら高压安定相の単結晶試料を得て、光学測定によって磁性・強誘電ドメインの観測を行う、というところまでは到達することが出来なかった。これは、合成の際に用いる白金のカプセルとビスマスの反応を、最後まで抑えることが出来なかったためである。しかしながら、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ については、ここへ来て単結晶薄膜が得られるようになってきたので、今後この試料を用いたさらなる研究の展開を行いたい。また、 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ に続く新しい強磁性強誘電体 (例えば $\text{Pb}_2\text{M}^{\text{B}}\text{M}^{\text{C}}\text{O}_6$) についても、順次合成を行う予定である。

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

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

6 研究総括の見解:

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

このプロジェクトで特筆すべき成果の第一は、強磁性強誘電体 $\text{Bi}_2\text{NiMnO}_6$ の発見である。これは理詰めに設計し、強磁性(転移温度 140k)と強誘電性(転移温度 490k)を同時に示す稀有な結晶の作製に成功したもので、その光学測定の結果が楽しみである。

第二の成果は、 BiMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Co, Ni}\cdots$)そして PbVO_3 の物質群である。これらは数 GPa の高圧でのみ合成が可能となるのだが、東氏は良質の試料を合成して構造を決定、さらに BiMnO_3 については単結晶の作製に成功した。これらの物質の強誘電性に加えて多様な磁気特性の解明まで行った。第三には透明一次元反強磁性体 (VO_2) P_2O_7 結晶を作製し、同時に非線形光学測定し、AlGaAs 半導体系と同程度の非線形係数を得ている。

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

7 主な論文等:

主な論文

1. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, H. Yoshida, M. Takano, Y. Kohsaka, H. Takagi and W. Utsumi, Single-Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, (2002) 11321-11324.
2. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata and K. Kato, High Pressure Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of New Ni(II) Perovskite BiNiO_3 , *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 3733-3737.
3. A.A. Belik, M. Azuma, and M. Takano, Short-range and Long-range Magnetic Ordering in SrCuP_2O_7 and PbCuP_2O_7 , *Inorg. Chem.* **42** (2003) 8572-8578.
4. M. Azuma, T. Saito, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ and Related Compounds at High Pressures of Several GPa, *Journal of Low Temperature Physics*, **131**, (2003) 671-679.
5. T. Uchino, A. Sakoh, M. Azuma, S. Kohara, M. Takahashi, M. Takano and T. Yoko, Anelastic Compression of Nanometer-Sized Silica Particles under High Pressure: A High-Energy X-Ray Diffraction Measurement, *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 092202-1-092202-4.
6. T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano and Y. Tokura, Magnetocapacitance Effect in Multiferroic BiMnO_3 , *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 180401(R)-1-4.
7. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, Suppression of A Site Charge Disproportionation in $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{NiO}_3$, *Physica B*, **329-333**, Part II (2003) 813-814.
8. M. Azuma, T. Saito, S. Ishiwata, I. Yamada, Y. Kohsaka, H. Takagi and M. Takano, Single Crystal Growth of Transition Metal Oxides at High Pressures of Several GPa, *Physica C* **392-396** (2003) 22-28.
9. M. Azuma, H. Yoshida, T. Saito, T. Yamada and M. Takano, Pressure-Induced Buckling of Spin Ladder in SrCu_2O_3 , *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 8244-8246.
10. T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi & J. C. Davis, Discovery of a 'Checkerboard' Electronic Crystal State in Lightly Hole-Doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, *Nature*, **430** (2004) 1001-1004.

11. A.A. Belik, M. Azuma, M. Takano and B.I. Lazoryak, SrFe₂(PO₄)₂: Ab Initio Structure Determination with X-Ray Powder Diffraction Data and Unusual Magnetic Properties, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 4311-4318.
12. A.A. Belik, M. Azuma and M. Takano, Characterization of Quasi-One-Dimensional S=1/2 Heisenberg Antiferromagnets Sr₂Cu(PO₄)₂ and Ba₂Cu(PO₄)₂ with Magnetic Susceptibility, Specific Heat, and Thermal Analysis, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 883-888.
13. S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO₃ as a ferroelectromagnet, *Solid State Ionics*, **172** (2004) 557-559.
14. J. Kikuchi, K. Motoya, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, NMR Characterization of Spin-1/2 Alternating Antiferromagnetic Chains in the High-Pressure Phase of (VO)₂P₂O₇, *J. Phys.:Condens. Matter*, **16**, (2004) L167-L172.
15. A. A. Belik, M. Azuma, T. Saito, Y. Shimakawa and M. Takano, New Member of PbTiO₃ Family: Synthesis, Structure, and Properties of PbVO₃, *Chem. Mater.* **17** (2005) 296-273.
16. M. Azuma, K. Takata, T. Saito, S. Ishiwata, Y. Shimakawa and M. Takano, A Designed New Ferromagnetic Ferroelectric Bi₂NiMnO₆ 投稿中
17. S. Ishiwata, M. Azuma, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Ohishi, K. Kato, E Nishibori, M. Takata, M. Sakata, I. Terasaki, and M. Takano, Observation of melting of A-site charge disproportionation in BiNiO₃, 投稿中

総説

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

特許

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

受賞

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

招待講演、依頼講演

1. “Single Crystal Growth of Perovskites and Related Compounds at Several GPa”, MRS 2002 Spring Meeting, San Francisco, U.S.A., 2002 年 4 月 1 日-5 日
2. “Single Crystal Growth of $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$ and Related Compounds at High Pressure of Several GPa”, 2002 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors, Hsinch, Taiwan, 2002 年 8 月 13 日-18 日

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

研究課題別評価

1 研究課題名:光制御可能な細胞発光素子

2 研究者氏名:近江谷 克裕

ポスドク研究員:秋元秀俊(研究期間 平成 14 年 2 月~平成 17 年 3 月)

技術員:谷川尚美(研究期間 平成 14 年 4 月~平成 16 年 11 月)

3 研究のねらい:

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

4 研究結果:

(1)ルシフェリン合成系の探索

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

(2)光 ON/OFF に連動し発現が変動するタンパク群の解析

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

(3)光 OFF 前後に発現する遺伝子の網羅的解析

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

(4) 渦鞭毛藻由来発光酵素遺伝子導入細胞の構築と評価

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

5 自己評価:

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

6 研究総括の見解:

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

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

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

7 主な論文等:

論文

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

3. Otsuji T, Okuda-Ashitaka E, Kojima S, Akiyama H, Ito S, and Ohmiya Y: Monitoring for dynamic biological processing by intra-molecular bioluminescence resonance energy transfer system using secreted luciferase. *Anal. Biochemi.* 329, 230-237. 2004
4. Tanikawa N, Akimoto H, Ogoh K, Wu C, and Ohmiya Y: Expressed Sequence Tag Analysis of the Dinoflagellate *Lingulodinium polyedrum* During Dark Phase. *Photochem Photobiol.* 80, 31-35, 2004.
5. Suzuki C, Nakajima Y, A, Wu C and Ohmiya Y.: Dinoflagellate (*Pyrocystis lunula*) luciferase is a new additive reporter enzyme for monitoring multiple-gene expressions in mammalian cell *Gene* in press.
6. 近江谷克裕：光制御可能な細胞発光素子、応用物理 72、691-696、2003
7. 秋元秀俊、呉純、近江谷克裕：光に連動した海洋性発光鞭毛藻の生物発光システム、月刊海洋 390、652-658、2003
8. 近江谷克裕：発光甲虫の生物発光機構の基礎と応用-生物発光によって細胞情報を探る、生化学 76、5-15、2004
9. 近江谷克裕：ホタルの発光化学と分子進化 - 応用へのアプローチ、昆虫と自然 39、19-22、2004

学会（海外）

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

他 5件

依頼講演

1. 秋元秀俊，近江谷克裕：海洋性発光渦鞭毛藻の光に連動した生物発光システム．東京大学海洋研究所共同利用研究集会「海洋発光生物研究の現状と展望」，2003年1月，東京．
2. 近江谷克裕：生体情報を検出するための可視化法，光電相互変換第125委員会「本委員会第184回研究会」，2004年5月、東京
3. 近江谷克裕：生物発光・蛍光を利用した細胞内ダイナミズム解析の基礎と応用，第81回日本生理学会大会 教育講演，2004年6月，札幌

他 3件

国内一般講演 4件

国際学会の座長及びオーガナイズ 4件

研究課題別評価

1 研究課題名: 2光子誘起高分子化に伴うフォトニック結晶の作製とその応用

2 研究者氏名: 孫 洪波

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

3 研究の狙い:

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

4 研究成果:

(1) 2光子吸収光重合反応に関する基礎研究:

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

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

(2) 機能性材料の開発とレーザーナノ加工技術への応用

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

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

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

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

(3) 複雑格子フォトニック結晶のピンポイント描画形成

これまでフォトニックバンドギャップ特性を持つことを理論的に予言されている構造は3次元的な対称構造を持つものが多く、そのため既存の微細加工技術では作製が不可能なものが多い。本研究ではその中でも最も理想的な結晶構造とされるダイヤモンド結晶を2光子光重合加工法によって加工し、光学特性の評価を行った。ダイヤモンド型フォトニック結晶を光波長域で加工したのは本研究が世界で初めてである。また、結晶の隙間を様々な溶液で満たす、加熱する、光異性化材料をドーピングする、の3つの手法を検討しチューナブルなフォトニック結晶の開発を行った。

(3-5)フォトニック結晶ファイバー。わずかに集光したレーザー光を材料に入射すると強い自己収束効果によって細線が形成されることを見いだした。一カ所だけ抜けた状態で細線を六方格子上に配列させた構造を作製した。この構造はフォトニック結晶ファイバーとしての機能を持つ。

(4) 多光束干渉パターンニング

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

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

5 自己評価:

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

6 研究総括の見解:

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

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

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

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

7 主な論文等：

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

1. 主な論文

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

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

2. 受賞

平成 13 年度光科学技術研究振興財団研究賞

題目: レーザナノ加工

受賞日: 2002 年 3 月 6 日

3. 研究紹介

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

4. 国際会議招待講演

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

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

研究課題別評価

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

2 研究者氏名: 竹内 繁樹

ポスドク研究員: ホフマン ホルガ(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 16 年 4 月)

ポスドク研究員: 大橋 弘明(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 17 年 3 月)

ポスドク研究員: ソージャエフ アレキサンドル(研究期間 平成 15 年 10 月～平成 16 年 9 月)

3 研究の狙い:

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

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

4 研究成果:

(1) パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源

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

(2) 単一発光体を用いた単一光子源

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

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

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

(3) 光子数状態の量子状態制御についての理論研究1 量子位相ゲート

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

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

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

5 自己評価:

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

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

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

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

6 研究総括の見解:

光による量子情報通信・処理の研究が急速に進展しているが、竹内氏はその一翼を担っている。量子情報通信・処理には、パルス内に光子が一つだけ含む「単一光子状態」が必要不可欠である。竹内氏の研究目標の第一は、この単一光子状態を高い確率で生成することであった。そのため

の第一の方法は、パラメトリック蛍光対を用いた単一光子源の作製であった。ここでは、光子対をビーム状に発生させ、一方の光子を観測したときに、ゲートを開いて他方の光子を系に導入させ、さらにポンプ光強度を調整した。その結果、今まではパルス内の一光子の存在確率が 10%以下であったものが、40%までその確率を向上させた。単一光子を発生させる第二の方法として、単一の CdSe 量子ドットからの単一光子源の可能性を追求した。この場合には、光子のアンチバンチング、すなわち、同一時刻に 2 個の光子を観測する確率 $g^{(2)}(t=0)$ を 0.16 まで縮小した結果を得ている。このプロジェクトの第二の目標である光子数状態の制御は、理論的成果を挙げている。「2 光子状態間のもつれ合い状態」と「2 つの独立している、もつれ合い光子対」を見分ける方法などを提案している。

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

7 主な論文等:

論文

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

12. Hisaki Oka, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'Effects of Decoherence on the Nonlinear Optical Phase Shift Obtained from a One-Dimensional Atom' Japanese Journal of Applied Physics, to be published (2004)

13. Shigeki Takeuchi, Ryo Okamoto, and Keiji Sasaki 'High-yield single photon source using gated spontaneous parametric down conversion' Applied Optics, vol.43 5708-2711 (2004)

他に2本投稿準備中

総説・著書

1. 竹内 繁樹 '量子コンピューター研究の近況レポート' 応用物理 71, 1367-1371 (2002)

2. 竹内 繁樹 '量子計算と量子情報理論 量子計算の実験' 別冊・数理科学 量子情報科学とその展開 量子コンピューター・暗号・情報通信 57-63 (2003)

3. 竹内 繁樹 '量子情報通信 量子計算・量子情報通信の未来と展望' 別冊・数理科学 量子情報科学とその展開 量子コンピューター・暗号・情報通信 191-198 (2003)

4. Shigeki Takeuchi 'I wish to be a photon juggler' Japan Society of Applied Physics International no.7 25-26 (2003)

5. 竹内 繁樹 '量子コンピューター 光の量子的な性質の究極の応用- O plus E vol.26 53-57 (2004)

6. 竹内 繁樹 '線形光学素子を用いた量子コンピューティング' 光学 33巻 284-290

7. 竹内 繁樹 '量子コンピューター' 講談社ブルーバックス (2005)

国際会議招待講演

1. Shigeki Takeuchi 'Quantum mechanics and single photon technology' 10th Anniversary RIES-Hokudai International Symposium (2002 12/11)

2. Shigeki Takeuchi 'Quantum Computation using Photons' The 8th International Symposium on Advanced Physical Fields (2003 1/16)

3. Shigeki Takeuchi, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'Single photon source using parametric down conversion' SPIE Annual Meeting 2003 (2003 8/6)

4. Shigeki Takeuchi 'A high efficient single photon source and quantum phase gates for photonic qubits' ERATO Conference on Quantum Information Science 2003 (2003 9/6)

5. Shigeki Takeuchi 'Quantum information processing using Photons' 第6回日米先端科学技術-JAFoS (Japanese-American Frontiers of Science) シンポジウム (2003 12/8)

6. Shigeki Takeuchi 'Distinguishing genuine entangled two-photon-polarization states' Japan-Germany Colloquium 2004 on Quantum Optics (2004 2/12)

7. Shigeki Takeuchi 'Distinguishing entangled two-photon states and a highly efficient single photon source' The International Symposium on Quantum Info-Communications and Related Quantum Nanodevices 量子情報通信と量子ナノデバイスに関する国際シンポジウム (2004 3/12)

8. Shigeki Takeuchi, Kenji Tsujino, Holger F. Hofmann and Keiji Sasaki 'Distinguishing genuine entangled two-photon polarization states from independently generated pairs of entangled photons' SPIE Annual Meeting 2004 Optical Science and Technology (2004 8/5)

9. Shigeki Takeuchi 'Quantum information technologies using photons' KIAS-KAIST 2004 Workshop on Quantum Information Science (2004 8/30)

国際会議発表

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

- Foundations, Developments and Perspectives (2002 7/13)
- 2 . Holger F. Hofmann and Shigeki Takeuchi 'Quantum computation with photonic qubits using linear optics and single photon technologies' International Conference on Quantum Information: Conceptual Foundations, Developments and Perspectives (2002 7/17)
 - 3 . Shigeki Takeuchi, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' Erato Quantum Information Science symposium 2002 (2002 9/6)
 - 4 . Holger F. Hofmann 'Quantum teleportation: Information dynamics and non-local operations' Workshop on quantum information and quantum dynamics (2002 10/22)
 - 5 . Kunihiro Kojima, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'Nonlinear interaction in a two photon pulse at an atom-cavity system' 10th Anniversary RIES-Hokudai International Symposium (2002 12/10)
 - 6 . Kunihiro Kojima, Shigeki Takeuchi, Keiji Sasaki and Holger F. Hofmann 'A fully quantum mechanical approach to the nonlinear interaction in two photon pulses at an atom-cavity system' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/24)
 - 7 . Shigeki Takeuchi, Ryo Okamoto and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/25)
 - 8 . Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi, Kunihiro Kojima and Keiji Sasaki 'Generation of spatiotemporal two photon entanglement by an atom-cavity nonlinearity' CLEO EUROPE EQEC 2003 (2003 6/26)
 - 9 . Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi, Kunihiro Kojima and Keiji Sasaki 'Spatiotemporal coherence in the interaction of a two photon input pulse with an atom-cavity system' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/14)
 - 10 . Ryo Okamoto, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'A single photon source using parametric down conversion' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/14)
 - 11 . Kenji Tsujino, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'Generation of entanglement between a pair of two photon polarization states using TYPE-II parametric down-conversion' 16th International Conference on Laser Spectroscopy (2003 7/15)
 - 12 . Shigeki Takeuchi 'Quantum information processing using photons' CREST&QNN03 Joint International Workshop (2003 7/23)
 - 13 . Holger F. Hofmann and Shigeki Takeuchi 'Violation of local uncertainty relations by entangled N-level systems' Non-locality of Quantum Mechanics and Statistical Inference (A Satellite Workshop to EQIS'03) (2003 9/9)
 - 14 . Hisaki Oka, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'Nonlinear phase shift obtained from a single atom embedded in a one-sided solid-state microcavity' The 5th RIES-Hokkaido Symposium on Advanced Nanoscience 織 [shoku] (2003 12/1)
 - 15 . Hiroaki Ohashi, Jun-ichi Hotta, Shigeki Takeuchi, Keiji Sasaki, Shin-ya Murakami, Tsukasa Torimoto and Bunsho Ootani 'Photoluminescence measurement of single CdSe nanoparticles' The 5th RIES-Hokkaido Symposium on Advanced Nanoscience 織 [shoku] (2003 12/1)
 - 16 . Hisaki Oka, Holger F. Hofmann, Shigeki Takeuchi and Keiji Sasaki 'Effects of dephasing on the nonlinear phase shift obtained from a one-dimensional atom' Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications (NLO) (2004 8/4)

国内会議招待講演

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

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

国内会議発表

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

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

特許

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

国際特許:

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

研究課題別評価

1 研究課題名:半導体をベースとした磁気光学結晶の開発とデバイス応用

2 研究者氏名:田中 雅明

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

ポスドク研究員:小川 智之(研究期間 平成 14 年 4 月～平成 15 年 9 月)

3 研究のねらい

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

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

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

強磁性金属(MnAs) / III-V 族化合物半導体から成るハイブリッドヘテロ構造

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

4 研究成果:

要旨

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

以下、主な研究成果の要点を項目別に述べる。

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

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

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

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

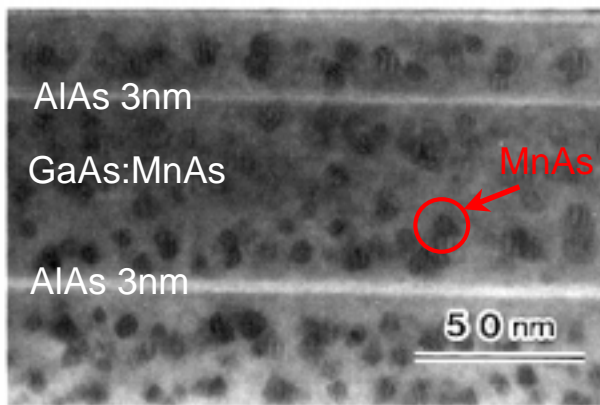


図1(a) GaAs 中に MnAs ナノクラスターを埋め込んだ GaAs:MnAs 薄膜と AlAs とのヘテロ構造の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した例。赤丸が強磁性 MnAs の微粒子で直径は数 ~ 10nm 程度。すべて単結晶でまったく転位は見られない。大きな磁気光学効果や異常ホール効果を示す。

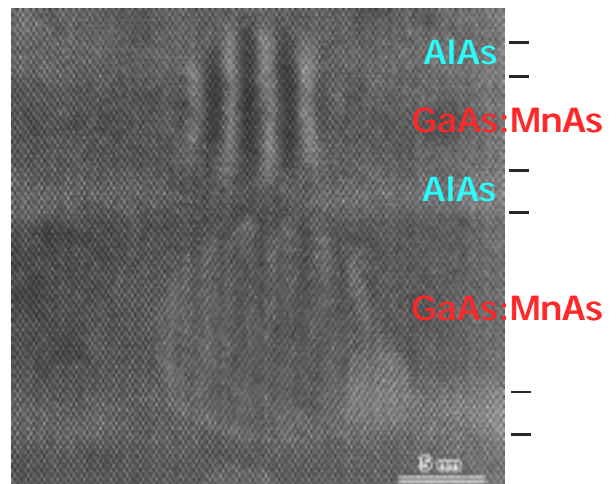


図1(b) GaAs:MnAs / AlAs ヘテロ構造の断面 TEM 格子像。MnAs ナノクラスター(直径 7nm, 10nm)が中央にある。GaAs, AlAs, MnAs のどの領域にも転位は見られず単結晶である。

4 - 2 GaAs:MnAsナノクラスターとGaAs/AlAs多層DBR反射膜を組み合わせた多層膜の形成、および室温における大きな磁気光学効果の実現

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

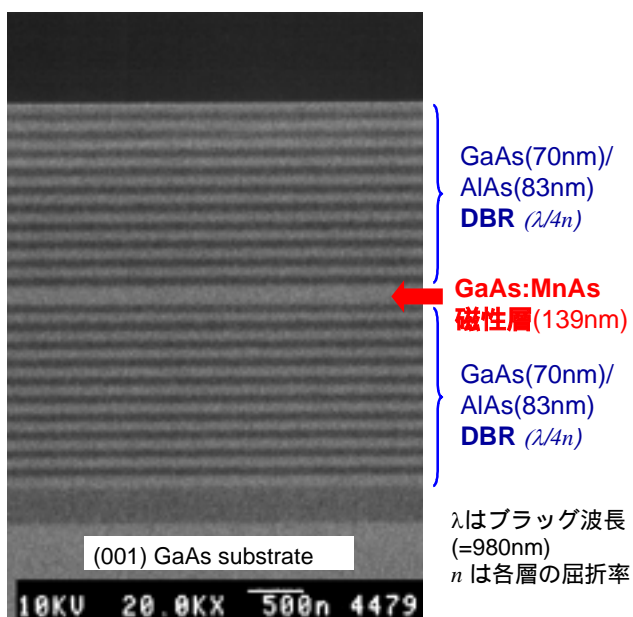


図2(a) (001) GaAs 基板上に成長した GaAs-AIAs DBR / GaAs:MnAs ナノクラスター / GaAs-AIAs DBR 多層膜構造の断面 SEM 像。磁性層にブラッグ波長の光を閉じこめ、室温で大きなファラデー効果が得られた。

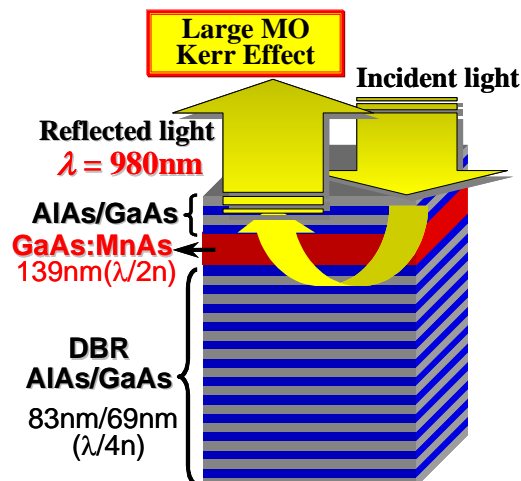


図2(b) GaAs:MnAs ナノクラスターと GaAs/AIAs 多層膜分布ブラッグ反射鏡(DBR)を組み合わせた多層膜。室温で 1500mdeg を越える非常に大きな磁気光学カー効果(Magneto-Optical Kerr Effect)を得た。

- 2) GaAs:MnAsナノクラスターとGaAs/AIAs多層膜分布ブラッグ反射鏡(DBR)を組み合わせた多層膜を形成し、上下のDBRの層数を変えることにより、反射配置でも室温できわめて大きな磁気光学効果(カー効果)が得られることを示した。室温で最大 1540mdegのカー回転角を得た(図2(b)の構造)。1)2)の結果はともに、半導体ベースの材料として室温で得られた磁気光学効果の値としては最高記録である。
- 3) トランスフォーマトリクス法を用いた理論計算により、1)および2)の半導体磁気光学結晶について、その磁気光学効果の大きさとスペクトルを求め、実験結果をよく再現した。これにより、適切な多層構造を設計することができるようになった。
- 4) 理論と実験との詳細な比較検討により、光アイソレータ等の磁気光学デバイスを作製し動作させるためには、GaAs:MnAsナノクラスター材料の光損失を低減させることが不可欠であることを明らかにした。

4-3 InP基板上にモノリシック集積化可能な半導体導波路型光アイソレータ

- 1) III-V:MnAsクラスターを用いた半導体導波路型光アイソレータの提案、解析を行った。図3にInP基板上的導波路型光アイソレータ(波長1.55 μm、TMモード光)の構造を示す。InAlAs:MnAs磁性層を含むプレーナ導波路にTMモード光が入射すると、伝搬方向(+z/-z)によって伝搬損失が異なるという現象(非相反損失/利得変化)を利用し、偏光子なしで導波路型の光アイソレータが実現できる。TMモードに対しては119dB/cm以上の消光比を理論計算により予測した。

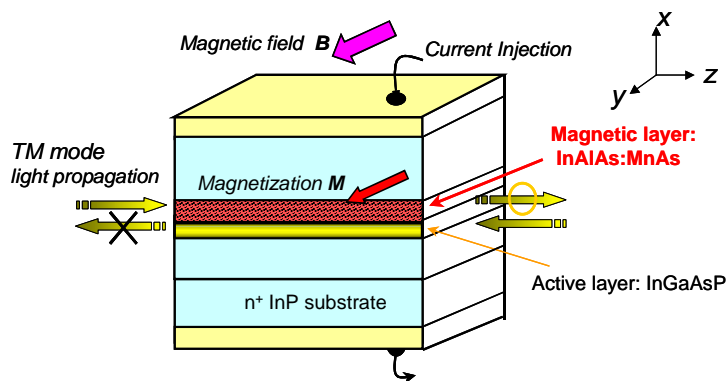


図3 InP 基板上的半導体導波路型光アイソレータ (波長 1.55 μm、TMモード光)

2) さらにTEモード対応の導波路型光アイソレータの提案解析を行った(図4)。磁性層であるInAlAs:MnAs層をリッジ導波路の側壁と上部に配置した構造となっている。また磁性層をリッジ導波路の上部に置くことによりTMモードに対しても光アイソレータ動作を実現することができ、偏波無依存型の光アイソレータを実現することができる。この導波路型光アイソレータの非相反損失/利得変化を、等価屈折率法による電磁界分布の計算と摂動法によって求めた。リッジ導波路の幅 d を小さくするにつれてTEモードに対するアイソレーションが大きくなることがわかった。InGaAsPコア層厚 a が $0.2\ \mu\text{m}$ 、ガイド層厚 h が $0.3\ \mu\text{m}$ 、導波路の幅 d が $1.1\ \mu\text{m}$ の時、波長 $1.55\ \mu\text{m}$ のTEモードに対する消光比は 36dB/cm となった。この時、前進波の損失を補償するのに必要な利得は 730cm^{-1} 、 30dB のアイソレーションを得るのに必要なデバイス長は 8.3mm と求められた。

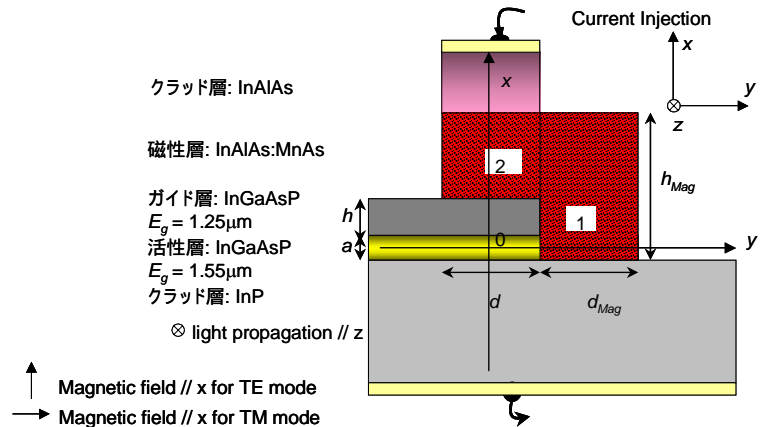


図4 InP 基板上の半導体導波路型光アイソレータ (波長 $1.55\ \mu\text{m}$, TE モード光)

4 - 4 新しいIII-V族ベース・四元混晶強磁性半導体(InGaMn)Asの成長、磁性、磁気光学効果

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

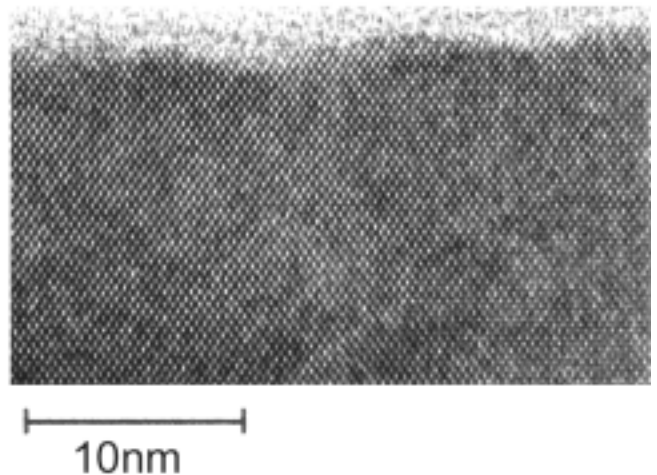


図5 InP 基板上にエピタキシャル成長した $[(\text{In}_{0.44}\text{Ga}_{0.56})_{1-x}\text{Mn}_x]\text{As}$ の断面 TEM 格子像。Mn 組成 x は 0.21 とした。転位やクラスターがない均一な混晶半導体が形成されている。強磁性と大きな磁気光学効果を示し、InPに格子整合し $1.5\ \mu\text{m}$ 帯の禁制帯幅をもつ新しい4元混晶の強磁性半導体を得られた。

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

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

- 1) 磁性元素(Mn)をデルタドーブしたGaAs(図6)のMBE成長と構造評価を行い、転位やクラスタの形成が起こらず閃亜鉛鉱型結晶構造を保ったまま、急峻なデルタドーピングが達成できる条件を見出した。これによってGaAs中に局所的に高い濃度の局在スピンを添加することができるようになった。
- 2) さらにMn-doped GaAs / Be-doped AlGaAsから成るp型選択ドーブヘテロ構造を形成し、その磁気輸送特性(異常ホール効果)によって磁性を調べた結果、2次元正孔ガス(2DHG)の波動関数とデルタドーブMn層が重なる時に明瞭な強磁性秩序が現れることを見出した(図7)。
- 3) 形成条件を改善することにより、上記ヘテロ構造の強磁性転移温度が 172 Kまで高くなることを示した。これまでIII-V族強磁性半導体で報告されたキュリー温度(従来は 110 K程度が最高)を大きく上回る値である。2003年8月以降、成長パラメータと構造パラメータを吟味することにより、さらに高い強磁性転移温度 192 K を観測した。この値は、III-V族強磁性半導体の転移温度としては最高記録である。
- 4) 正孔濃度(Mnデルタドーブチャンネル中の2DHG濃度)と強磁性転移温度の関係を明らかにし、正孔誘起の強磁性であることを明らかにした。
- 5) Mn-doped GaAs / Be-doped AlGaAsからなるヘテロ構造の表面にゲート電極を形成して、電界効果トランジスタを作製し、ゲート電圧によってMnをドーブした2次元正孔ガスチャンネルのキャリア濃度を変化させることにより、115 Kという高温領域において、強磁性 常磁性の相転移を起こさせることに成功した(図8)。GaAs系半導体において、温度一定のまま磁場を用いることなく電気的手法のみを用いて強磁性 常磁性の相転移を起こさせることに成功したのはこれが初めてである。

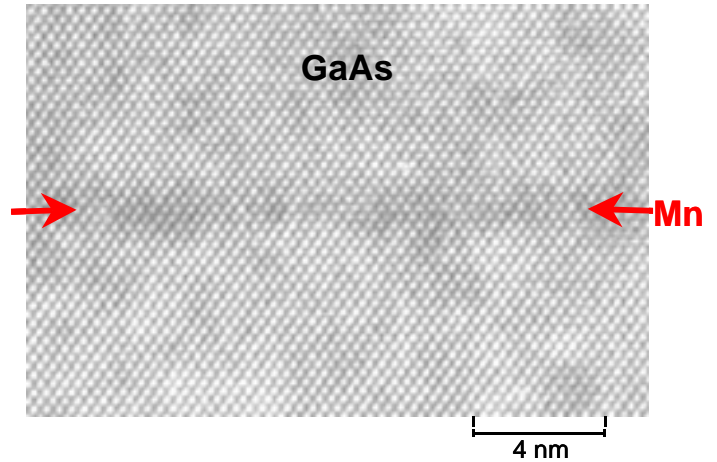


図6 GaAs 中に磁性元素 Mn を 0.4 原子層だけデルタドーピング(シートドーピングともいう)した構造の断面 TEM 格子像。

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

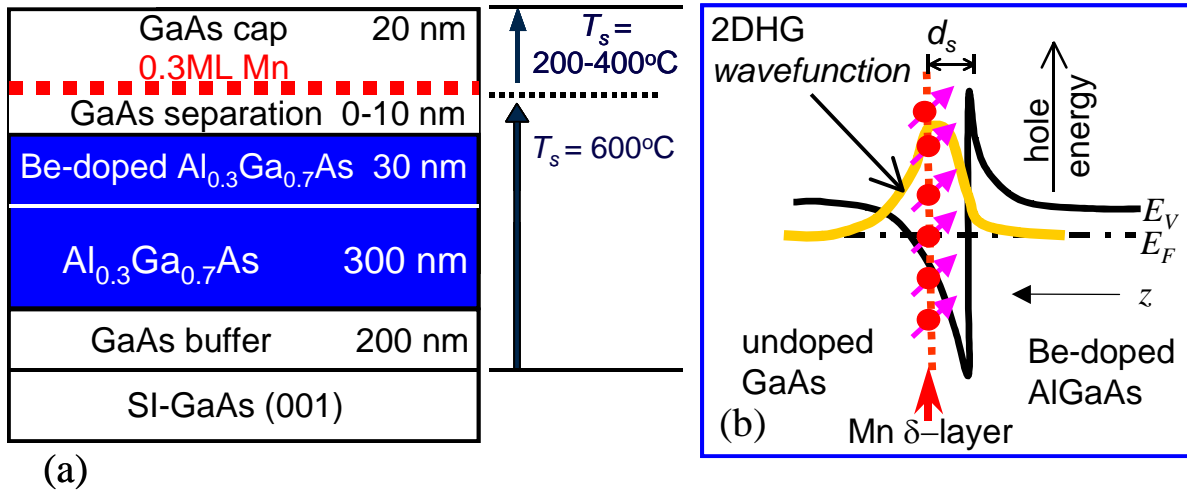


図7 (a) Mn デルタドーブ GaAs 層を2次元正孔ガスチャネル層に含む GaAs / Be-doped AlGaAs から成る p 型変調ドーブヘテロ構造。 T_s は MBE 成長温度。 (b) ヘテロ構造のバンドプロファイル。ここでは正孔のエネルギーを上向きにとった。 z は成長方向、 E_V は価電子帯の端、 E_F はフェルミエネルギーを表す。局所的に高い濃度をもつ Mn 局在スピント、選択ドーブヘテロ構造によって形成される2次元正孔ガスの波動関数が重なるときに、強磁性が安定化する。

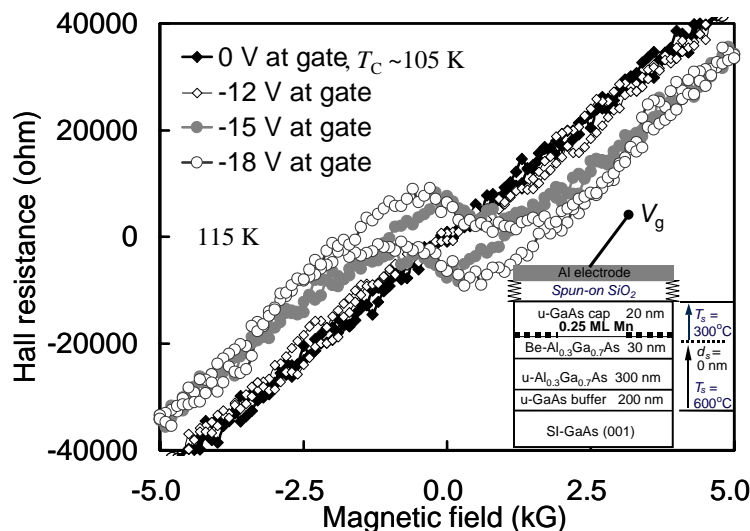


図8 挿入図のヘテロ構造試料 ($d_s=0$ nm) の表面に SiO₂ 絶縁層を介して Al ゲート電極を付けた電界効果トランジスタ(FET)におけるホール効果。ゲート電圧 V_g によって Mn デルタドーブ層をもつチャネルの正孔濃度を变化させ、磁性秩序を制御するためのデバイスである。115K において、ホール抵抗の磁場依存性をさまざまなゲート電圧 V_g でプロットした結果を示す。この温度領域では、異常ホール効果が支配的であるため、図の縦軸のホール抵抗は垂直方向の磁化に比例する。強磁性転移温度 T_C は $V_g = 0$ V において 105 K。ゲート電圧 V_g を 0 V か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

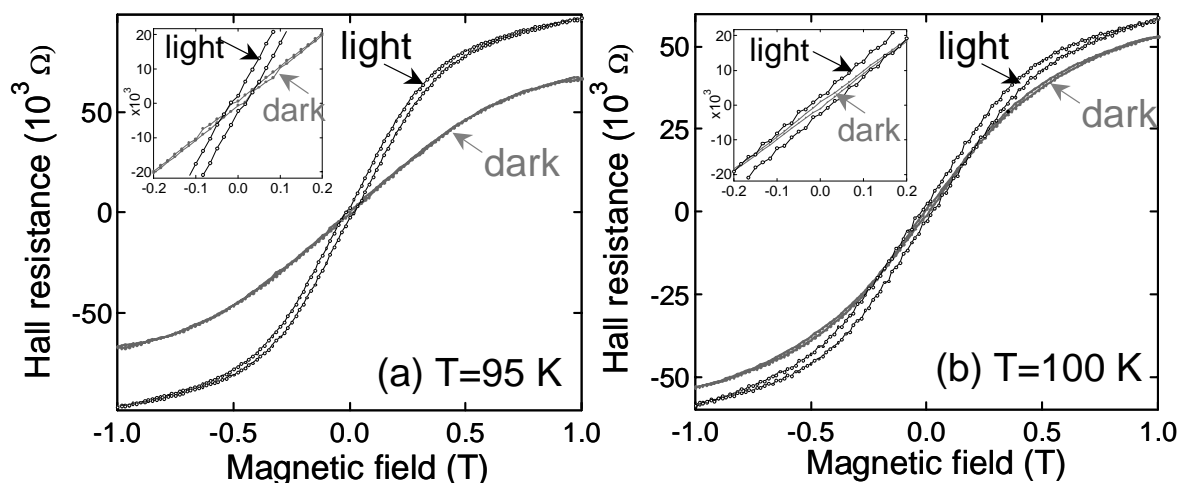


図9 同様のヘテロ構造試料 ($a_s=0\text{nm}$) に対する光照射の効果ホール効果で測定した結果。このヘテロ構造では、光照射によって生成された電子は内部電界によって表面側に逃げるが、正孔はヘテロ界面の三角ポテンシャル内にある Mn デルタドープチャンネル層に蓄積されるようになっており強磁性への寄与することができる。試料の T_c は、光照射なし(dark)において 105 K、測定温度は (a) 95 K および (b) 100 K、照射光の波長は 632.8 nm、強度は 8 mW/cm² である。測定温度は T_c 以下であるので、ホール抵抗は試料の磁化にほぼ比例する。従って図の縦軸は磁化に比例する。光を照射させるとホール抵抗(磁化)の絶対値が増大し、ヒステリシスループの保持力と残留ホール抵抗(残留磁化)もわずかではあるが増加していることから、強磁性秩序が強まったことがわかる。光照射なしの暗状態での正孔濃度 p は $1.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であるが、光照射によって 95K では $3.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ に増え、1 T の磁場において磁化が 45% 増えた。この変化もやはり可逆的であり、光照射を止めると元の暗状態に戻る。この実験により、GaAs 系磁性半導体材料においても、光によって磁化を制御する機能を実現できることがわかった。

4 - 6 エピタキシャル強磁性ヘテロ接合における大きなトンネル磁気抵抗効果の実現

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

5 自己評価:

前章で示した下線部分は特に重要な基礎研究成果であり、どれもさらに継続して研究を進めるべきであると考えている。本研究で特に成果として強調すべき点は、GaAs 等の化合物半導体中に MnAs 等の強磁性金属ナノ・クラスターが埋め込まれた半導体 / 磁性金属ナノ・クラスター材料およびそのヘテロ構造・多層膜を作製し、バンド/光波エンジニアリングを用いることによって、室温かつ所望の波長で大きな磁気光学効果(ファラデー効果およびカー効果)を実現し、その材料の形成法とデバイス設計論を示したこと、III-V 族化合物半導体中に磁性元素を添加し、デルタドーピング、変調ドーピング、量子ヘテロ構造エンジニアリングを駆使することによって、III-V 族

磁性半導体ではこれまでにない高い強磁性転移温度を実現したこと、また、キャリア誘起強磁性を利用して、電界および光照射によって100 K以上の高温領域で強磁性秩序が制御できることを示したことである。実用デバイスに至るには、 λ については光損失を減らすこと、 λ については強磁性転移温度をさらに上げ室温を越えること、が今後の課題である。幸い発展・継続研究(SORST)の機会をいただいたので、今後は次の課題について研究をさらに深め、発展させてゆく予定である。

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

本研究の将来展望としては次のようなことが考えられる。

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

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

6 研究総括の見解:

現代の光エレクトロニクスの主材料である III-V 族化合物半導体デバイスに馴染む磁性体を用いて、ファラデー効果や光カー効果などの光非相反性を示す「半導体磁気光学結晶系」の作製を目指した研究であった。田中氏が用いた物質系は、GaAs 半導体に強磁性 MnAs ナノクラスターを埋め込んだ薄膜を用いて、大きなファラデー回転や異常ホール効果など非相反効果を示すことを発見した。MnAs 薄膜を GaAs/AlAs 多層膜分布ブラッグ反射鏡で挟んで、磁気電気効果を強め

る研究を行った。更に、InP 基板上に上記のモノリシック集積化したアイソレーターの提案と設計を行いデバイス動作の指針を示した。

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

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

7 主な論文等:

< 論文 >

- 1) S. Ohya, H. Shimizu, Y. Higo, J. M. Sun and M. Tanaka, "Growth and properties of quaternary alloy magnetic semiconductor (InGaMn)As", Jpn. J. Appl. Phys. **41**, L24-L27 (2002).
- 2) A.M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Transport Properties of Mn delta-doped GaAs and the effect of selective doping", Appl. Phys. Lett. **80**, pp.3120-3122 (2002).
- 3) M. Tanaka, <Invited paper> "Semiconductor-Based Magnetic Heterostructures for Spin Electronics", *Proc. of the 2002 Asia-Pacific Workshop on Fundamental and Application of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2002)*, pp.271-276, paper **ED2002-172**, SDM2002-122, Sapporo, Japan, July 2002.
- 4) M. Tanaka <Invited paper>, "Ferromagnet (MnAs) / III-V Semiconductor Hybrid Structures", Special Issue on Semiconductor Spintronics, Semiconductor Science and Technology **17**, No.4, pp. 327-341 (2002).
- 5) H. Shimizu and M. Tanaka, "Quantum size effect and ferromagnetic ordering in ultrathin GaMnAs/AlAs heterostructures", J. Appl. Phys. **91**, pp.7487-7489 (2002).
- 6) M. Tanaka and Y. Higo <Invited paper>, "Tunneling magnetoresistance in GaMnAs/AlAs/GaMnAs ferromagnetic semiconductor heterostructures", Physica E **13**, pp.495-503 (2002).
- 7) H. Shimizu and M. Tanaka, "Magneto-optical properties of a Si-doped GaAs:MnAs based magneto-photonic crystal operating at 1.55 micron", Physica E **13**, pp.597-601 (2002).
- 8) H. Shimizu and M. Tanaka, "Design of semiconductor-waveguide-type optical isolators using the non-reciprocal loss/gain in the magneto-optical waveguides having MnAs nanoclusters", Appl. Phys. Lett. **81**, pp.5246-5248 (2002).
- 9) 清水大雅、田中雅明 "III-V族半導体中に形成されたMnAsナノクラスター構造の磁気光学効果と半導体導波路型光アイソレータへの応用"、電気学会マグネティックス研究会資料 **MAG-02-30**, pp.11-15, 東北大学電気通信研究所、2002年3月14日-15日。
- 10) アーサン M. ナズムル、菅原聡、田中雅明、"MnデルタドープGaAsをベースとした半導体ヘテロ構造の物性と高い強磁性転移温度(~ 170K)"、電気学会マグネティックス研究会資料 **MAG-02-31**, pp.17-21, 東北大学電気通信研究所、2002年3月14日-15日。
- 11) H. Shimizu and M. Tanaka, "Design of semiconductor-waveguide-type optical isolators using the non-reciprocal loss/gain in the magneto-optical waveguides having MnAs nanoclusters", Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, Volume **7**, Issue 1, January 6, 2003. <http://www.vjnano.org/>
- 12) G. Mahieu, P. Condette, B. Grandier, J.P. Nys, G. Allan, D. Stievenard, Ph. Evert, H. Shimizu and M. Tanaka, "Compensation Mechanisms in Low-temperature Grown GaMnAs Investigated by Scanning Tunneling Microscopy", Appl. Phys. Lett. **82**, pp.712-714 (2003).

- 13) S. Sugahara and M. Tanaka, "Epitaxial Growth and Magnetic Properties of MnAs/AlAs/MnAs Magnetic Tunnel Junctions on Exact (111)B GaAs Substrates: the Effect of a Ultrathin GaAs Buffer Layer", *J. Cryst. Growth* **251**, pp.317-322 (2003).
- 14) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Structural and Transport Properties of Mn-delta-doped GaAs", *J. Cryst. Growth* **251**, pp.303-310 (2003).
- 15) M. Tanaka <Invited paper> "Spin-polarized Tunneling in Fully Epitaxial Semiconductor-based Magnetic Tunnel Junctions", *Journal of Superconductivity; Incorporating Novel Magnetism* **16**, pp.241-248 (2003).
- 16) S. Ohya, H. Yamaguchi, and M. Tanaka, "Properties of Quaternary Alloy Magnetic Semiconductor (InGaMn)As Grown on InP", *Journal of Superconductivity; Incorporating Novel Magnetism* **16**, pp.139-142 (2003).
- 17) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Ferromagnetism and High Curie Temperature in Semiconductor Heterostructures with Mn-delta-doped GaAs and p-type Selective Doping", *Phys. Rev.* **B67**, pp.241308(R) 1-4 (2003).
- 18) A. M. Nazmul, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Transport Properties and High Curie Temperature (172 K) of Mn-delta-doped GaAs with Selective p-type Doping", *Physics of Semiconductors 2002, Proceedings of the 26th International Conference on The Physics of Semiconductors (ICPS26, Edinburgh, UK, July 29 - August 2, 2002)*, Institute of Physics Conference Series Number 171 (IoP, Bristol, UK), Edited by A. R. Long, J. H. Davies, paper E4.2.
- 19) K. Ueda, H. Shimizu, and M. Tanaka, "Magneto-Optical Kerr Effect of Semiconductor-based Multilayer Structures Containing a GaAs:MnAs Granular Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L914-L917 (2003).
- 20) S. Ohya, H. Kobayashi, and M. Tanaka, "Magnetic properties of heavily Mn-doped quaternary alloy magnetic semiconductor (InGaMn)As grown on InP", *Appl. Phys. Lett.* **83**, pp.2175-2177 (2003).
- 21) A. M. Nazmul, S. Kobayashi, S. Sugahara and M. Tanaka, "Electrical and optical control of ferromagnetism in III-V semiconductor heterostructures at high temperature (100 K)", *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, pp.L233 - L236 (2004).
- 22) A. M. Nazmul, S. Kobayashi, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Control of Ferromagnetism in Mn Delta-doped GaAs-based Heterostructures", *Physica E***21**, pp.937-942 (2004).
- 23) S. Ohya, H. Kobayashi, and M. Tanaka, "Magnetic Properties and Curie Temperature (130K) of Heavily Mn-doped Quaternary Alloy Ferromagnetic Semiconductor (InGaMn)As Grown on InP", *Physica E***21**, pp.975-977 (2004).
- 24) R. Nakane, S. Sugahara, and M. Tanaka, "Epitaxial growth and magnetic properties of MnAs/NiAs/MnAs spin-valve trilayers on GaAs(001) substrates", *Physica E***21**, pp.991-995 (2004).
- 25) T. Ogawa, Y. Shuto, K. Ueda, and M. Tanaka, "Photo-induced anomalous Hall effect in GaAs:MnAs granular films", *Physica E***21**, pp.1041-1045 (2004).
- 26) O. Rader, C. Pampuch, A. M. Shikin, W. Gudat, J. Okabayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, A. Tanaka, A. Kimura, "Resonant photoemission of Ga_{1-x}Mn_xAs at the Mn L edge", *Phys. Rev.* **B69**, pp. 075202/1-7 (2004).
- 27) R. Nakane, S. Sugahara and M. Tanaka, "Effect of post-growth annealing on the morphology and magnetic properties of MnAs thin films grown on GaAs(001) substrates", *J. Appl. Phys.* **95**, pp.6558-6561 (2004).
- 28) M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, and M. Tanaka, "Zinc-Blende -type MnAs nanoclusters embedded in GaAs", *J. Appl. Phys.*, to be published.

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

< 解説論文・解説記事、著書など >

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

< 新聞、雑誌、マスコミ記事など >

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

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

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

< 国際会議・国際シンポジウム 招待講演 >

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

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

- 29) M. Tanaka, "Ferromagnetic heterostructures for spintronics", 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures (ACSIN-8) and 13th International Conference on Thin Films (ICTF-13), Stockholm, Sweden, June 19-23, 2005.

< 国際会議発表 (招待講演以外) > 58件

< 国内学会・研究会等 招待講演 >

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

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

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

< 国内学会・研究会等 一般講演 > 75件

< 本研究期間中に受けた賞 >

- (1) 丸文研究奨励賞 (丸文研究交流財団) 2002年3月 受賞者 田中雅明
「半導体スピントロニクスに向けた複合エピタキシャルヘテロ構造の創製」に関する研究業績に対して。(http://www.marubun.co.jp/zaidan/h13_tanaka.jsp および http://www.marubun.co.jp/zaidan/pdf/h13_tanaka.pdf)
- (2) 応用物理学会講演奨励賞 2003年3月 受賞者 アーサン M. ナズムル(グループメンバー)
2002年秋季第63回応用物理学会(2002年9月)における発表:アーサン M. ナズムル, 田中雅明 "MnデルタドープGaAsをベースとしたヘテロ構造における高い強磁性転移温度(~172K)" に対して。
- (3) 日本IBM科学賞 <エレクトロニクス分野> 2003年11月 受賞者 田中雅明
『磁性体/半導体ヘテロ構造のエピタキシャル成長とスピントロニクスへの展開』に関する研究業績に対して。
(<http://www-6.ibm.com/jp/company/society/science/p17th/tanaka.shtml> および <http://www.ibm.com/news/jp/2003/11/11061.html>)

研究課題別評価

1 研究課題名: 光化学的に構造制御したナノ複合機能材料の創製

2 研究者氏名: 鳥本 司

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

ポスドク研究員: 村上 伸也(研究期間: 平成 14 年 4 月～平成 16 年 2 月)

3 研究の狙い:

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

4 研究成果:

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

(1) サイズ選択的光エッチング法を用いる新規ナノ複合材料の作製

コア・シェル構造をもつシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子(SiO_2/CdS)に、サイズ選択的光エッチング法を適用することにより、粒子のナノ構造制御を行った。光エッチング後の粒子では、照射光波長に依存してコアである CdS 粒子のサイズが減少した。一方、シェルサイズに変化はなく、 SiO_2 シェルと CdS 粒子との間に空隙が形成された。また、シェル内部の空隙サイズは光エッチングに用いた単色光波長が短くなるほど大きくなった。得られた複合体粒子は、“鈴”に類似した新規ナノ構造をもち、我々はその構造を“ジングルベル型構造”となづけた。

(2) シェルの機能化によるジングルベル型粒子の光化学特性制御

3-メルカプトプロピオン酸(MPA)を部分的に化学修飾した CdS 粒子をコアとして、ジングルベル型 SiO_2/CdS 粒子を作製した。この粒子を光エッチングすると、MPA が CdS 粒子から脱離し、 SiO_2 シェルに分子サイズの開口が形成されることがわかった。ジングルベル型構造粒子の発光強度は、メチルピオロゲン(MV^{2+})を溶液中に添加することにより消光されるが、その度合いはシェル開口をもつジングルベル型粒子で特に顕著となった。これは、添加した MV^{2+} が SiO_2 シェルに形成された開口を通してシェル内部に進入し、CdS コア粒子表面に直接吸着したためと説明できる。

(3) シェル内部空隙をナノフラスコとする半導体・金属ナノ接合形成

CdS ナノ粒子の光触媒反応を用いて、ジングルベル型 SiO_2/CdS 粒子の空隙内部に金(Au)ナノ粒子を光析出させた。Au の光析出に伴って CdS コア粒子の光化学特性が変化したことから、シェル内部に金属・半導体ナノ接合をもつ複合粒子が形成されたことが示唆された。また、析出した Au ナノ粒子サイズは、用いる構造体粒子の空隙サイズに依存して変化し、小さな空隙をもつ SiO_2/CdS 粒子を用いたほどより小さな Au ナノ粒子が光析出した。このことから、ジングルベル型構造体粒子内部の空隙がナノフラスコとして利用できることがわかった。

(4) ジングルベル型構造半導体ナノ粒子複合体の光触媒活性

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

(5) 光による発光波長制御

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

(6) 半導体ナノ粒子複合体の集積化とナノ構造制御

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

5 自己評価:

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

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

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

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

6 研究総括の見解:

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

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

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

7 主な論文等:

原著論文

- (1) "Preparation of Novel Silica-Cadmium Sulfide Composite Nanoparticles having Adjustable Void Space by Size-Selective Photoetching", T. Torimoto, J. P. Reyes, K. Iwasaki, B. Pal, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Am. Chem. Soc., 125, 316-317 (2003).
- (2) "Immobilization of Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles Having Adjustable Void Space Between Core and Shell", T. Torimoto, J. P. Reyes, S.-y. Murakami, B. Pal, B. Ohtani, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 160, 69-76 (2003).
- (3) "Preparation and Characterization of Water-Soluble Jingle-Bell-Shaped Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles", K. Iwasaki, T. Torimoto, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 11946-11952 (2004).
- (4) "Size and Structure-dependent Photocatalytic Activity of Jingle-Bell-Shaped Silica-coated Cadmium Sulfide Nanoparticles for Methanol Dehydrogenation", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 108, 18670-18674 (2004).
- (5) "Synthesis of Metal-Cadmium Sulfide Nanocomposites Using Jingle-Bell-Shaped Core-Shell Photocatalyst Particles", B. Pal, T. Torimoto, K. Iwasaki, T. Shibayama, H. Takahashi, and B. Ohtani, J. Appl. Electrochem., in press.
- (6) "Photocatalytic Preparation of Encapsulated Gold Nanoparticles by Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Silica Nanoparticles", B. Pal, T. Torimoto, S. Ikeda, T. Shibayama, K. Sugawara, H. Takahashi, and B. Ohtani, Top. Catal., in press.

総説・解説

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

著書

- (1) 「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と複合機能材料合成への応用」, 鳥本司, 大谷文章; 国武豊喜 監修, 図解 高分子素材のすべて, 工業調査会 (印刷中).
- (2) 「光化学的手法による半導体ナノ粒子の精密粒径制御」, 鳥本司, 大谷文章; 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦 監修, 光触媒, エヌ・ティー・エス (印刷中).
- (3) 「コア・シェル構造をもつ無機半導体ナノハイブリッド」, 鳥本司, 大谷文章; 国武豊喜 監修, ナノマテリアルハンドブック, エヌ・ティー・エス (印刷中).

特許

国内特許 (4件)

- (1) 「内部に制御された空隙を有するコア・シェル構造体及びそれを構成要素とする構造体並びにこれらの調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, 岩崎健太郎, 特願 2002-052395 号
- (2) 「ナノ粒子複合体をコアとしたコア・シェル複合体及びそれを構成要素とする構造体並びにそれらとそれらから調製される構造体の調製方法」, 鳥本 司, 大谷文章, ボナマリ・パル, 特願 2003-096796 号
- (3) 「コア・シェル構造体からなる発光体及びそれを用いた分子マーカー、光記録媒体、並びにそれらの調製方法」, 鳥本 司, 村上伸也, 岩崎健太郎, 大谷文章, 特願 2003- 307338 号
- (4) 「光触媒及び光触媒反応」, 鳥本 司, ボナマリ・パル, 大谷文章, 特願 2004-043185 号

外国特許 (1件)

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

招待講演

- (1) 「サイズ選択光エッチングによる半導体ナノ粒子の単分散化と複合材料合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, 第2回資源研フォーラム (東京) (平成 15 年 3 月 4 日)
- (2) 「サイズ選択光エッチングによるコア・シェル構造新規ナノ複合体の創製」, 鳥本 司, 新化学発展協会第 218 回先端科学技術部会講演会 (東京) (平成 15 年 3 月 5 日)
- (3) 「単分散半導体ナノ粒子の光化学的調製と新規コア・シェル構造体合成への応用」, 鳥本 司, 大谷文章, J. P. Reyes, B. Pal, 大谷文章, 第 92 回触媒討論会 (徳島) (平成 15 年 9 月 18-21 日)
- (4) “Photochemical Preparation of Jingle Bell-shaped Cadmium Selenide Core-Silica Shell Nanoparticles”, T. Torimoto, S. Murakami, K. Iwasaki, and B. Ohtani¹, 205th ECS Meeting (San Antonio, Texas) (平成 16 年 5 月 9-14 日)
- (5) “Preparation of Jingle-Bell-Shaped Cadmium Sulfide Core-Silica Shell Nanoparticles by Size-Selective Photoetching and Their Photocatalytic Activities”, T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Tokyo) (平成 17 年 2 月 23-24 日)
- (6) “Size- and Structure-Dependent Photocatalytic Activities of Silica-Coated Cadmium Sulfide Nanoparticles Having a Jingle Bell Structure”, T. Torimoto, B. Pal, K. Iwasaki, T. Shibayama, and B. Ohtani (Sapporo) (平成 17 年 3 月 9-10 日)

学会発表

国内学会 計19件

国際学会 計12件

研究課題別評価

1 研究課題名: 強相関物質表面での光励起状態の光電子分光

2 研究者氏名: 溝川貴司

ポスドク研究員: James Quilty (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 17 年 3 月)

ポスドク研究員: 孫 珍永 (研究期間 平成 15 年 9 月 ~ 平成 17 年 3 月)

リサーチスタッフ: 朝倉大輔 (研究期間 平成 16 年 2 月 ~ 平成 16 年 11 月)

3 研究の狙い:

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

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

4 研究成果:

赤外・可視・紫外領域の光源を真空紫外線・X線光電子分光装置に付設し、光励起下の強相関物質表面を光電子分光測定によって研究した。遷移金属酸化物、希薄磁性半導体を主な研究対象として実験データを蓄積し、以下の3点について新たな知見が得られた。(1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ / SrTiO_3 :Nb ヘテロ接合において、紫外線照射によって SrTiO_3 :Nb 側に光励起されたホールが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 側に注入される。Nd:YAG レーザーからの 355nm のパルス光励起下での X 線光電子分光実験を行い、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ / SrTiO_3 :Nb ヘテロ接合での光起電力を非接触で測定できることを示した。さらに、光起電力による光電子スペクトルのエネルギーシフトが励起光の周波数に依存することから、注入されたキャリアの寿命について情報が得られた。(2) 電荷・軌道秩序を持つ種々の遷移金属化合物を系統的に光電子分光測定することによって、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) など、8面体が頂点共有で繋がるペロブスカイト構造では、光励起によって電荷・軌道秩序状態が大きな影響を受ける一方で、 CuIr_2S_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の8面体が稜共有で繋がる遷移金属化合物では光励起の影響は小さいことがわかってきた。特に、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{I}_6$ において、 Au^+ と Au^{3+} への電荷不均化によって $\text{Au} 4f$ 内殻準位が分裂する様子を系統的に計測し、さらに $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Br}_6$ については、 Au^+ と Au^{3+} の2つの成分が光照射によって Au^{2+} に変化する様子を観測することに成功した。(3) 希薄磁性半導体 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 、 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ において、光励起による内殻準位シフトの系統性を調べた。酸化物をベースにした希薄磁性半導体では、光励起後でも内殻準位シフトが長時間生き残ることが確認され、III-V 族の希薄磁性半導体とは異なる

振る舞いを示した。

この3点について以下に成果を説明する。

(1) 遷移金属酸化物をベースにしたヘテロ接合 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ において、紫外線照射によって $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 側に光励起されたホールが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 側に注入される現象 (光キャリアー注入) が知られている。当研究において Nd:YAG レーザーからの 355nm のパルス光励起下での X 線光電子分光実験を行い、光電子スペクトルのエネルギーシフトからヘテロ接合 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ での光起電力を非接触で計測できることを示した。さらに、このエネルギーシフトが励起光の周波数に依存することから注入されたキャリアーの寿命について情報が得られることを明らかにした (東京大学物性研究所・廣井研究室との共同研究)。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 側を開放した条件で Cu 2p, Y 3d, Ba 3d, Ba 4d の電子スペクトルを測定すると、接合部で生じる光起電力に相当するエネルギーだけ光電子スペクトルがシフトする。このエネルギーシフトは 355nm の励起光の on-off に反応し、光起電力に相当することを確認した。光照射下での光電子分光測定を用いると、真空中において電極を使うことなく非接触で光起電力を評価することが可能となる。ヘテロ接合 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ での光起電力によるエネルギーシフトが紫外線の周波数に依存することから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 側に注入されたホールの寿命は 30 ms と見積もられた。高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ でのホールは電子相関効果によって Zhang-Rice singlet を形成し、さらに Zhang-Rice singlet が強い電子・格子相互作用によってポーラロンの状態になることを考慮すると、電子とホールの再結合による寿命が長くなると予想される。

(2) 強相関物質においては、電子間相互作用と電子・格子相互作用がもたらすスピン・電荷・軌道秩序や超伝導などの様々な秩序状態が競合し、これらの微妙なバランス上に形成された状態は、光照射などの外部からの摂動に劇的に応答すると期待される。これまでも光照射による低スピン-高スピン転移、原子価転移、強磁性転移、金属絶縁体転移などの光誘起相転移が報告されている。これらの光誘起相転移に伴って電子状態が大きく変化すると期待され、電子の占有状態を観測する光電子分光法によって強相関物質での光誘起相転移に伴う電子状態変化を観測することができれば非常に興味深い。当研究では、電荷・軌道秩序を持つ種々の遷移金属化合物における光照射の効果を、光照射下の光電子分光実験によって系統的に調べた。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{X}_6$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) など、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが成す 8 面体が頂点共有で繋がるペロブスカイト構造では、光励起によって電荷・軌道秩序状態が大きな影響を受けるが、 CuIr_2S_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の 8 面体が稜共有で繋がる遷移金属化合物では光励起の影響は小さいことがわかってきた。

層状ペロブスカイト $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ においては、強磁性金属相の $x=0.4$ では光照射の効果が小さいが、電荷秩序絶縁体相の $x=0.5$ では光照射の効果が大きい (東京大学工学系研究科・十倉研究室との共同研究)。 $x=0.4$ では 532nm の光照射によって O 1s 内殻光電子スペクトルが 0.2 eV 程度のエネルギーシフトを示す。一方、 $x=0.5$ では O 1s 内殻光電子スペクトルが 0.7 eV 程度の大きなエネルギーシフトを示し、スペクトルの形状も変化する。532nm の光照射によって Mn 2p 内殻および価電子帯の光電子スペクトルはほとんど変化しないことから、光照射によって試料の組成は変化していないと考えられる。O 1s 内殻光電子スペクトルのみが大きく変化することから、Mn-O 結合長が光照射によって変化し、O 2p 軌道に配分される電荷が変化したと解釈するのが自然である。 $x=0.5$ においては A 型反強磁性状態と CE 型反強磁性状態のエネルギーがほとんど縮退して、異なる Mn-O 結合長を持つ 2 相が競合することが知られている。O 1s 内殻光電子スペクトルの光照射による変化が $x=0.5$ で大きいという観測結果は、表面においても A 型反強磁性状態と CE 型反強磁性状態が競合していることを示唆している。

ペロブスカイト型の結晶構造を持つ CsAuCl_3 , CsAuBr_3 , CsAuI_3 は常温常圧において、格子歪

みを伴ってAu⁺, Au³⁺が交互に配列する電荷秩序を示し、Cs₂Au⁺Au³⁺Cl₆およびCs₂Au⁺Au³⁺Br₆となる。Au⁺, Au³⁺に電荷不均化することは、Au 4f 内殻光電子スペクトルがAu⁺, Au³⁺に対応する2つのピークに分裂することからわかる。この状態で532 nmのレーザー光を試料に照射すると、Cs₂Au⁺Au³⁺Cl₆ではAu⁺, Au³⁺の電荷秩序は影響を受けないのに対して、Cs₂Au⁺Au³⁺Br₆ではAu⁺, Au³⁺に対応する2つのピークがAu²⁺に対応する1つのピークに変化する。この光電子スペクトルの変化は、光照射によって原子価がAu⁺, Au³⁺からAu²⁺に転移したことを示しており、光誘起原子価転移による電子状態の変化を光電子分光によって見事に観測した最初の実験結果である。光誘起原子価転移に伴って価電子帯の光電子スペクトルも大きく変化しており、原子価転移によってバンド構造が大きく変化することを示唆している。

CuIr₂S₄はスピネル構造を持ち、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが成す8面体が稜共有で繋がっている。CuIr₂S₄は 226 K 付近で金属絶縁体転移を示すことが知られている。低温側の絶縁体相では Ir³⁺:Ir⁴⁺=1:1 の電荷秩序が生じ、さらにスピン1/2を持つIr⁴⁺が軌道秩序によって2量体を形成して spin singlet となり、軌道・電荷秩序を伴う非磁性絶縁体状態であるというモデルが提案されている。8面体が稜共有で繋がっているため、隣り合う Ir 5d 軌道同士が直接に混成して2量体を形成できるのである。CuIr₂S₄のIr 4f 内殻光電子スペクトルでは、高温側の金属相で Ir^{3.5+} に相当する成分のみ観測されるが、絶縁体相ではIr³⁺, Ir⁴⁺の電荷秩序に対応して2つの成分が現れる。この結果は、絶縁体相が CuIr³⁺Ir⁴⁺S₄ という電荷秩序状態にあることを示している。この電荷秩序状態に532 nm のレーザー光を照射したところ、Ir 4f 内殻光電子スペクトルの形状に変化は見られなかった。CuIr³⁺Ir⁴⁺S₄の電荷秩序状態は、軌道秩序によってIr⁴⁺が2量体を形成することによって安定化されているという点で、Cs₂Au⁺Au³⁺Br₆の電荷秩序状態とは状況が異なる。「2量体を形成するか否かによって、光照射への応答が分かれる」という仮説を検証するためには、さらに系統的な実験を行う必要がある。

(3)半導体表面においては、表面準位に電荷が蓄えられ、かつ、表面近傍に電荷欠乏層が形成されることによって、バンドベンディングが生じる。「光照射によって表面準位の電荷が電荷欠乏層へと移動してバンドベンディングが解消される」という表面光起電力が半導体表面で生じることが知られている。希薄磁性半導体表面での光照射効果を考える際には、この表面光起電力が重要となる。当研究では、希薄磁性半導体Ga_{1-x}Mn_xAs, Ga_{1-x}Mn_xN, Zn_{1-x}Mn_xO, Ti_{1-x}Co_xO₂の光励起による内殻準位のエネルギーシフトを系統的に測定した。酸化物希薄磁性半導体では、光励起後も内殻準位シフトが長時間生き残ることが確認されるが、III-V 族の希薄磁性半導体では光励起後に速やかに内殻準位シフトは消失する。室温で強磁性を示すことで知られる Ti_{1-x}Co_xO₂ では、強磁性を示さないx=0.0 ではシフトが小さく、強磁性を示すx=0.05, 0.10 で大きくシフトする様子が観測された。Ti_{1-x}Co_xO₂のO 1s 内殻光電子スペクトルは、Co のドーブによって光電子スペクトルが低結合エネルギー側にシフトしており、これは伝導帯の交換分裂によってフェルミ準位が下がる効果と表面近傍でのバンドベンディングの効果の両者によるエネルギーシフトと考えられる。x=0.0 とx=0.1 を比べると、0.7 eV 程度シフトしていることがわかる。x=0.0 においては、355 nm の紫外線を照射してもO 1s 内殻光電子スペクトルはシフトしない。一方、x=0.1 においては、355 nm の紫外線照射によってO 1s 内殻光電子スペクトルは0.2 eV 程度シフトする。このエネルギーシフトは表面光起電力によるものであり、バンドベンディングによるエネルギーシフトは0.2 eV 程度であることを示している。以上から、伝導帯の交換分裂によるエネルギーシフトが0.5 eV と見積もられる。Co 2p 内殻光電子スペクトルの解析からドーブされたCoは2+で高スピンの電子配置を取ることが示される。伝導帯の交換分裂は、伝導帯を形成するTi 3d 軌道とCo 3d 軌道との混成によってもたらされるものと考えられる。

5 自己評価:

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

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

6 研究総括の見解:

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

第一の成果は、光電子スペクトルのエネルギーシフトからヘテロ接合 YBa₂Cu₃O_y/SrTiO₃:Nb での光起電力を非接触で計測することを可能とした。このエネルギーシフトが、励起光の周波数に依存することから注入されたキャリアの寿命も測ることに成功している。

第二は、La_{2-x}Sr_{1+x}Mn₂O₇ と Cs₂A_{n2}X₆(X = Cl, Br, I) など、遷移金属イオンとそれに配位する陰イオンが形成する8面体が頂点共有でつながるペロブスカイト構造では、光励起による電荷・軌道秩序が大きく変化するのを見つけている。また、La_{2-x}Sr_{1+x}Mn₂O₇ では、 $x = 0.4$ では強磁性金属相、 $x = 0.5$ では電荷秩序絶縁体相であるが、後者で大きな光照射効果を観測している。

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

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

7 主な論文等:

発表論文:

1. D. I. Khomskii and T. Mizokawa,
Orbitally-driven Peierls state in spinels,
Physical Review Letters, in press.
2. D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Mizokawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi,
Photoemission study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films under light illumination,
Physical Review Letters **93**, 247006 (2004).
3. T. Mizokawa,
Orbital polarization in layered t_{2g} electron systems,
New Journal of Physics **6**, 16.9 (2004).
4. T. T. Tran, T. Mizokawa, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno,
Correlation effects in Sr_2RuO_4 and Ca_2RuO_4 : Valence-band photoemission spectra and
self-energy calculations,
Physical Review B **70**, 153106 (2004).
5. D. Asakura, J. W. Quilty, K. Takubo, T. Mizokawa, Y. Muraoka, and Z. Hiroi,
Photoemission study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films under light illumination,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
6. D. Asakura, Y. Fujii, and T. Mizokawa,
Development of high energy resolution inverse photoemission technique,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
7. J. W. Quilty, J.-Y. Son, T. Mizokawa, D. Asakura,
Photoemission measurements of transition-metal oxides under laser illumination,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, in press.
8. J.-Y. Son, T. Mizokawa, J. W. Quilty, S. Hirata, K. Takubo, T. Kimura, and Y. Tokura,
Electronic structure of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ studied by x-ray photoemission spectroscopy,
Physical Review B **70**, 012411 (2004).
9. T. Mizokawa,
Photoemission study of layered transition-metal oxides and oxide-based diluted magnetic
semiconductors,
Journal of Physics and Chemistry of Solids **65**, 1409-1415 (2004).
10. N. Ueda and T. Mizokawa,
Spin and charge ordering in hole-doped Cu-O single chain, double chain and ladder,
Physical Review B **69**, 224406 (2004).
11. T. Mizokawa, L. H. Tjeng, H.-J. Lin, C. T. Chen, S. Schuppler, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y.
Maeno,
Orbital state and metal-insulator transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ ($x=0.0$ and 0.09) studied by x-ray
absorption spectroscopy,
Physical Review B **69**, 132410 (2004).
12. D. Asakura and T. Mizokawa,
Doping dependence of Fermi surface in high- T_c cuprates studied by model Hartree-Fock
calculations,
Physical Review B **68**, 092508 (2003).
13. M. Kurokawa and T. Mizokawa,
Orbital state and metal-insulator transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ cuprates studied by model
Hartree-Fock calculations,
Physical Review B **66**, 024434 (2002).
14. T. Mizokawa, T. Nambu, A. Fujimori, T. Fukumura, and M. Kawasaki,

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

総説:

1. T. Mizokawa, A. Fujimori, J. Okabayashi, and O. Rader,
Photoemission spectroscopy of diluted Mn in and on solids,
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **136**, 21-30 (2004).
2. 溝川貴司,
「遷移金属酸化物のスピン・軌道秩序」,
固体物理 Vol. **37** No. 10, 733-743 (2002).

口頭発表(国際会議):

1. T. Mizokawa,
Electronic Structure of $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited), International Symposium on Spin-Triplet Superconductivity and Ruthenate Physics (STSR2004), Kyoto, October 25-28. 2004.
2. J.-Y. Son, T. Mizokawa, J. W. Quilty, K. Takubo, S. Hirata, T. Kimura, Y. Tokura, K. Ikeda, and N. Kojima, Electronic Structure Change Induced by Photoexcitation In Strongly Correlated Materials (Invited),
The 9th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, October 25-31 (2004).
3. T. T. Tran, T. Mizokawa, S. Nakatsuji, H. Fukazawa, and Y. Maeno,
Correlation effects in Sr_2RuO_4 and Ca_2RuO_4 : Valence-band photoemission spectra and self-energy calculations (Contributed),
The 9th Asia Pacific Physics Conference (9th APPC), Hanoi, October 25-31 (2004).
4. T. Mizokawa,
Electronic structure of some layered t_{2g} transition-metal oxides studied by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited),
International conference on FRONTIERS IN CONDENSED MATTER PHYSICS: electronic structure and properties (FESP02), Groningen, June 10- June 14 (2002).
5. T. Mizokawa,
Electron-lattice coupling in 3d transition-metal oxides probed by photoemission and x-ray absorption spectroscopy (Invited),
Local and Nanoscale Structure in Complex Systems 2002 (LNCS2002), Santa Fe, January 27- February 1 (2002).

口頭発表(国内学会):

1. 溝川貴司
光電子分光によるフェルミオロジー
物性研短期研究会「高輝度放射光を用いた先端科学研究と新たな展開」、2004年12月9日
~ 11日
2. 溝川貴司
強相関物質の光電子・逆光電子分光
第49回物性若手夏の学校、岩手県網張温泉、2004年7月29日~8月2日
3. 溝川貴司
Cu-O 鎖構造を持つ銅酸化物の角度分解光電子分光

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

4. 溝川貴司

光電子分光・X線吸収分光によるCo-O三角格子の電子状態

物性研短期研究会「高輝度放射光による物質科学」、2003年11月28日~29日

5. 溝川貴司

高分解能光電子分光とフェルミオロジ-

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

6. 溝川貴司

1次元および2次元構造を持つ遷移金属酸化物の角度分解光電子分光(SSRLの利用)

第9回UVSORワークショップ、2002年3月5日~6日

研究課題別評価

1 研究課題名:放射光 X 線粉末構造解析による光誘起相転移の研究

2 研究者名:守友 浩

ポスドク研究員:劉 暁峻 (研究期間 平成 13 年 4 月 ~ 平成 13 年 12 月)

ポスドク研究員:花輪雅史 (研究期間 平成 14 年 4 月 ~ 平成 16 年 5 月)

ポスドク研究員:磯辺義興 (研究期間 平成 15 年 4 月 ~ 平成 16 年 3 月)

ポスドク研究員:徐 勝 (研究期間 平成 16 年 6 月 ~ 平成 17 年 3 月)

3 研究の狙い:

これまで、多くの物質において、光励起を行うと物性が変化する現象が報告されている。これらは、光メモリーや光スイッチングとして応用できる重要な物理現象であるが、その機構に関しては不明な部分が多い。これは、一つには、光励起が格子構造に及ぼす効果が十分に調べられていないためであると思われる。

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

4 研究成果:

(1) 光誘起磁性を示すシアノ錯体 $K_xCo_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ の準安定相の構造

$K_xCo_y[Fe(CN)_6] \cdot zH_2O$ は 15K 以下の低温で、光励起を行うと強磁性を発現することが報告されている。光励起後の試料の放射光 X 線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結果、光励起により、高温相様の格子構造を有する準安定相へ相転移していることが明らかとなった。

(2) 光誘起消磁を示すシアノ錯体 $RbMn[Fe(CN)_6]$ の準安定相の構造

$RbMn[Fe(CN)_6]$ は 12K 以下の低温で、光励起を行うと強磁性が消失することが報告されている。光励起後の試料の放射光 X 線粉末回折パターンを測定し、その格子構造を調べた。その結果、光励起により準安定相へと構造相転移が誘起されていることが明らかとなった。この準安定相の空間群は、高温相のものとは異なっていた。さらに、この準安定相は、数 GPa の圧力下では安定相になることが分かった。また、中性子粉末回折により、準安定相の磁気構造が G 型反強磁性であることが分かった。

(3) スピントロソオーバー錯体 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ の光励起下での相転移挙動

スピントロソオーバー錯体 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ は二価の鉄から構成され、高スピン状態の鉄濃度 n_{HS} がこの系を記述する秩序変数である。連続光で光励起を行い n_{HS} の時間変化を測定したところ数十秒程度で一定値に達し、連続光励起をやめると n_{HS} は数秒で零に戻った。したがって、この一定値は、光励起下での定常状態における秩序変数に対応する。この秩序変数は、励起光強度が閾を越えると、 n_{HS} 0 から n_{HS} 1 へと急激に増加することが分かった。さらに、光励起後の n_{HS} の時間発展を調べたところ、 $n_{HS}=0.3$ 近傍で n_{HS} の増加率が增大することが分かった。測定温度は、77 K である。これらの実験結果より、光励起下での $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ の秩序変数の相転移挙動が明らかとなった。

(4) スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の光励起下構造解析

光励起下でのスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ の放射光 X 線粉末回折パターンを励起光強度の関数として測定した。温度は91 Kである。得られた回折パターンを Rietveld 解析することにより、原子座標を含めた格子構造を決定した。そして、励起光強度が閾値を超えると、光励起により誘起された第二相が出現することが明らかとなった。この光誘起相は、上記の n_{HS} 1 の相に対応する。

(5) スピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ に光誘起相の電子レベルの構造解析

光励起下でのスピנקロスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_2](\text{NCS})_2$ の放射光 X 線粉末回折パターンを、高い統計精度で測定した。温度は91 Kである。得られた回折パターンを MEM/Rietveld 法で詳細に解析することにより、光誘起相の電子レベルでの構造を決定した。また、この物質の低温相、高温相に対しても電子レベルでの構造解析を行い、それらの違いを明らかにした。

5 自己評価:

本研究では、高輝度である第三世代放射光 X 線による粉末回折法を利用して、光励起が格子構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とした。シアノ錯体 $\text{RbMn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ においては、光誘起相の空間群を決定し、これが高温相のものとは異なることを明らかにした。また、スピנקロスオーバー錯体においては、光励起下での秩序変数の相転移挙動を示すとともに、光誘起相の電子レベルでの構造解析に成功した。この意味で、当初の目的は十分に達成できたと考えている。また、光誘起現象の研究に対して、構造研究の重要性を示すことができたと思われる。

他方、これらの研究を通じて、光誘起現象に対する X 線回折法の問題点も明らかになった。それは、小さな試料を用いて高い統計精度のデータを得なければならないということである。この問題を解決するために、研究の後半における大部分の時間を費やさざるを得なかった。しかしながら、こうした経験は、光励起下での構造解析だけでなく、将来の時間分解 X 線回折の実験においても、十分に活かされるものと思われる。

6 研究総括の見解:

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

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

7 主な論文等

論文

1. Y. Moritomo, Y. Isobe, X. J. Liu, T. Kawamoto, A. Nakamoto, N. Kojim, K. Kato and M. Takata, "Dynamical phase transition under photo-excitation in a spin-crossover complex", *J. Lumin*, **108**, 229-232 (2004).
2. X. J. Liu and Y. Moritomo, "Photo-Excitation Effects of Perovskite-type Manganite Films", *Recent Res. Devel. Physics*, **5**, 159 -192 (2004).
3. M. Hanawa, Y. Moritomo, J. Tateishi, Y. Ohishi and K. Kato, "Pressure-induced Spin State

- Transition in Co-Fe Cyanide”, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2759-2762 (2004)
4. M. Kamiya, M. Hanawa, Y. Moritomo, Y. Isobe, J. Tateishi, K. Kato and A. Nakamura, “Time-resolved investigation of photoinduced structural change of Co-Fe cyanides”, Phys. Rev B **69**, 052102 (2004) (4 pages).
 5. Y. Moritomo M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, “Pressure- and photoinduced transformation into a metastable phase in RbMn[Fe(CN)₆]”, Phys. Rev B **68**, 144106 (2003). (7 pages)
 6. Y. Moritomo, A. Kuriki, K. Ohoyama, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto and N. Hamada, “Ferromagnetic Spin-Ordering in Photo-active RbMn[Fe(CN)₆]”, J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 456 - 457 (2003).
 7. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, “Dynamical phase transition in a spin-crossover complex”, J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 1615 - 1618 (2003).
 8. X. J. Liu, Y. Moritomo, T. Kawamoto, A. Nakamoto and N. Kojima, “Optical hysteresis in a spin-crossover complex”, Phys. Rev. B **67**, 012102 (2003) (3 pages).
 9. M. Hanawa, Y. Moritomo A. Kuriki, J. Tateishi, K. Kato, M. Takata and M. Sakata, “Coherent Domain Growth under Photo-Excitation in a Prussian Blue Analogue”, J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 987 - 990 (2003).
 10. K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro and K. Hashimoto, “Direct observation of charge-transfer in double-perovskite-like RbMn[Fe(CN)₆]”, Phys. Rev. Lett. **91** 255502 (2003).
 11. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S. Okoshi and K. Hashimoto, “Structural transition induced by charge-transfer in RbMn[Fe(CN)₆] - investigation by synchrotron-radiation X-ray powder analysis “, J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2078 - 2081 (2002).
 12. Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, A. Nakamoto, N. Kojima, M. Takata and M. Sakata, “Structural analysis of [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ under photo-excitation - condensation of photo-excited high-spin ions “, J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 2609 - 2612 (2002).
 13. Y. Moritomo, K. Kato, A. Nakamoto, N. Kojima, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata, “Low-temperature structure of [Fe(ptz)₆](BF₄)₂ - determination by synchrotron-radiation X-ray study “, J. Phys. Soc. Jpn., **71**, 1015 - 1018 (2002).

解説記事

1. 守友 浩 「放射光 X 線を使った鉄(II)錯塩の非平衡定常状態の研究」 放射光学会誌、**16**, 306 -311 (2003)
2. 守友 浩、小島憲道 「光・スピン・電荷の相乗効果による多重機能性金属錯体」 集積型金属錯体の科学(著書)、科学同人、203 - 210
3. 守友 浩 「粉末構造解析による遷移金属酸化物の研究」 固体物理、**37**, 643 - 652 (2002).

特許

1. 守友 浩、磯部義興 「シアノ錯体及びそれを用いた光スイッチ素子並びに光論理素子」 特願 2003-293255.
2. 守友 浩、花輪雅史、加藤健一 「光記録媒体及びその製造方法」 特願 2003-035781.
3. 守友 浩、花輪雅史 「分子磁性体及びその製造方法」 特願 2003-035780.
4. 守友 浩、劉曉俊 「光透過率制御方法及びその方法を用いた装置」 特願 2002-225420.
5. 守友 浩、劉曉俊 「光照射により物質相を変化させる方法及びその方法を用いたトンネル障壁型磁気抵抗素子の製造方法及びに金属配線の方法」 特願 2002-299632.

招待講演

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