

|           |                                                     |
|-----------|-----------------------------------------------------|
| 氏 名       | かん だい すけ<br>菅 大 介                                   |
| 学位(専攻分野)  | 博 士 (理 学)                                           |
| 学 位 記 番 号 | 理 博 第 3020 号                                        |
| 学位授与の日付   | 平 成 18 年 3 月 23 日                                   |
| 学位授与の要件   | 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当                             |
| 研究科・専攻    | 理 学 研 究 科 化 学 専 攻                                   |
| 学位論文題目    | 不定比性を有する SrTiO <sub>3</sub> の青色発光とそれを用いたデバイス素子構造の作製 |

論文調査委員 (主 査) 教授 高 野 幹 夫 教授 島 川 祐 一 教授 吉 村 一 良

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は基礎固体物性、応用の面から多くの注目を集めている。その中でも特に SrTiO<sub>3</sub> では量子常誘電性、光誘起巨大誘電率変化、等の興味深い物性を示すだけでなく、巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>、銅酸化物高温超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 等の遷移金属酸化物薄膜を作製する際の基板として広く使用されており非常に重要な物質である。

本論文はこの SrTiO<sub>3</sub> において Ar<sup>+</sup>照射により室温で青色発光をするという全く新しい性質を発見したことを報告したものである。

まず Ar<sup>+</sup> 照射した SrTiO<sub>3</sub> について以下のことを見いだした。

- ① Ar<sup>+</sup> 照射した SrTiO<sub>3</sub> は金属伝導を示し、室温での抵抗値は照射時間が長くなるにつれ減少すること。
- ② TEM 及び電子線回折像からは、最表面のアモルファス層を除いて、ペロブスカイト構造のみが Ar<sup>+</sup>照射後も観測されたこと。また照射時間を長くしてもアモルファス層の厚さは一定であったこと。
- ③ Ar<sup>+</sup>照射した SrTiO<sub>3</sub> からは、He-Cd レーザー (325 nm) の励起によって 430 nm を中心とする青色の発光が観測された。さらに発光強度は Ar<sup>+</sup> 照射時間が長くなるにつれて増加したこと。またこの発光は Ar<sup>+</sup> 照射しない場合には観測されず、Ar<sup>+</sup> 照射によりできた表面層からの発光であること。

これらの実験結果から Ar<sup>+</sup> 照射後には SrTiO<sub>3</sub> に酸素欠損が導入され、その結果金属伝導、並びに室温青色発光が観測されたと推測できる。さらに酸素欠損を導入し、金属伝導を示す SrTiO<sub>3</sub> 薄膜からも Ar<sup>+</sup> 照射した場合と同様の 430 nm を中心とする青色発光が観測された。よって室温青色発光は酸素欠損した SrTiO<sub>3</sub> からの発光であると結論付けた。

この室温青色発光のメカニズムに SrTiO<sub>3</sub> にドーピングされた伝導電子が関与しているのであれば、酸素欠損ではなく、La<sup>3+</sup> を Sr<sup>2+</sup> イオンと置換することで電子ドーピングした (Sr,La)TiO<sub>3</sub> においても室温青色発光が観測されるはずである。実際発光スペクトルを調べたところ、430 nm の青色発光は観測された。また La 濃度の増加に従い、発光強度も増加した。これらの結果から青色発光が電子ドーピングした SrTiO<sub>3</sub> の有する性質であり、ドーピング元素の種類に依存しないことがわかる。これらの実験結果は酸素欠損及び La 置換により導入された伝導電子が室温青色発光に重要な役割を果たしていることを示している。酸素欠損及び La 置換により導入された伝導電子と励起されたホールとの再結合によって 430 nm の発光が観測されたと結論した。

これらの実験結果に基づき、フォトリソグラフィと Ar<sup>+</sup> 照射 (イオンミリング) を組み合わせることで、絶縁体である SrTiO<sub>3</sub> 中に局所的に酸素欠損を導入し、発光領域を任意の大きさ、形に加工することも実証した。

さらに電子ドーピングした SrTiO<sub>3</sub> を使用したデバイス素子を作製する目的で、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YBCO) と La ドープした SrTiO<sub>3</sub> (La:0.075 wt%) からなるヘテロ接合を作製した。特に YBCO は異方的な電子状態を有することから、(001) 及び (110) 配向を有する YBCO とのヘテロ接合を作製し、配向方向の違いによる *I*-*V* 特性の変化に注目した。作製したヘテロ接合は配向方向によらず整流特性を示したが、(001) 配向したヘテロ接合は (110) 配向したものに比べ高い threshold voltage (*V*<sub>th</sub>) を示した。5 K において、(001) 配向では *V*<sub>th</sub>=2.03 V、(110) 配向では 1.90 V であった。これは YBCO の

異方的な電子状態に起因するものと考えられる。

以上のような  $\text{SrTiO}_3$  の発光特性の発見やそれを利用したデバイスは今後大きく発展すると期待されている酸化物エレクトロニクスに新たな可能性を付け加えるものであると考えている。

## 論文審査の結果の要旨

ペロブスカイト型  $\text{SrTiO}_3$  は古くから知られた酸化物の一つであり、3.2 eV の間接型のバンドギャップを有する透明絶縁体である。その単純な構造から物性物理の研究の上でモデル物質として扱われている。また酸化物薄膜作製の基板としても広く使用されており、今後大きく発展すると期待されている酸化物エレクトロニクスを考える上で非常に重要な物質である。銅酸化物高温超伝導体やマンガ酸化物などの超巨大応答が注目され研究されている中で、この古くから知られる  $\text{SrTiO}_3$  において室温青色発光という新しい物性（機能）が発見されたことは非常に驚きであるとともに物性物理の上でも意義深い。

絶縁体である  $\text{SrTiO}_3$  に  $\text{Ar}^+$  照射を行うと金属伝導だけでなく室温で青色発光を示した。また  $\text{Ar}^+$  照射した  $\text{SrTiO}_3$  の断面 TEM 像と電子線回折像から  $\text{Ar}^+$  照射後もペロブスカイト構造は保たれていることが判明した。このことから観測された金属伝導と青色発光は  $\text{Ar}^+$  照射によって酸素欠損が導入されたために発現したと結論している。

これまで絶縁体である  $\text{SrTiO}_3$  において、酸素欠損や La 置換によって金属伝導が生じることは古くから知られていたものの、その方法は高温還元雰囲気下でのアニールや元素置換といった化学的手法を用いたもののみであった。本研究で示された  $\text{Ar}^+$  照射による還元は簡便でありかつ室温で実行可能な非常にユニークな手法である。さらに  $\text{Ar}^+$  照射は微細加工手段の一つであり、フォトリソグラフィと組み合わせることで局所的に還元ができる（酸素欠損を導入できる）ことも大きな特徴であり、このことを利用して青色発光領域を任意の大きさ・パターンに加工できることが本研究で実証された。これらのことは酸化物デバイスを設計する上でも新しい可能性を付け加えるものと期待できる。

今回発見された室温青色発光のもう一つの特徴は、発光プロセスに伝導電子が関与するということである。 $\text{Ar}^+$  照射した  $\text{SrTiO}_3$  は低温まで金属伝導を示し、室温のシート抵抗は照射時間を長くすると減少した。さらに発光強度はシート抵抗が減少するにつれて増加する傾向が認められた。さらに酸素欠損ではなく La 置換した  $\text{SrTiO}_3$  についても La 濃度の増加とともに発光強度の増加が認められた。このことより伝導電子が青色発光プロセスにおいて重要な役割を果たしていることは明らかである。さらに発光スペクトルの温度依存性に基づいて発光モデルを構築し、伝導電子と励起された正孔の再結合過程による青色発光というモデルを提案している。一般に酸化物における発光体は絶縁体に不純物をドーピングした系で実現されており電気伝導性は示さないのに対し、今回の金属伝導と青色発光の共存は極めて特異であると言える。

また電流注入による青色発光デバイスを視野に入れた研究として銅酸化物高温超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO) と室温青色発光を示す La ドープした  $\text{SrTiO}_3$  からなるヘテロ接合の作製を行い、YBCO の異方的な電子状態を反映した  $I$ - $V$  曲線が観測できたことは非常に興味深い。電流注入による青色発光の実現を含め今後の展開を期待させるものである。

以上のように本論文は  $\text{SrTiO}_3$  の基礎物性として新たな側面を切り開いただけでなく、デバイス応用への新たな可能性を提示しており、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認め、論文内容とそれに関連した事項について試問の結果、合格と認めた。