

「電子・光子等の機能制御」
平成12年度採択研究代表者

花村 榮一

(千歳科学技術大学光科学部 教授)

「強相関電子系ペロブスカイト遷移金属酸化物による 光エレクトロニクス」

1. 研究実施の概要

ペロブスカイト型遷移金属酸化物では、電子系の強い相関を反映して、微量のドーピングにより反強磁性絶縁体(AFI)から金属相への相転移を起こし、銅酸化物においては高温超伝導まで示している。AFIにおいては酸素の2p軌道と遷移金属の3d軌道間の重なり積分が、ペロブスカイト構造を反映して大きくなり、電荷移動(CT)遷移に大きな振動子強度をもたらす。

第一に我々はこれらの励起状態を記述できる励起子クラスターモデルを導入し、これらの結晶の非線形光学応答を定量的に記述することに成功した。第二に、高温超伝導体の母結晶である La_2CuO_4 への赤外光照射により、可視領域全体に広がる3倍高調波の発生を観測し、上記励起子クラスターモデルで解析することができた。第三に LaAlO_3 や YAlO_3 にCaをドーピングした系では可視域に広帯域にわたる強い発光スペクトルを観測し、その発光中心の同定に努めている。

究極の目標は、電子クーパー対と正孔クーパー対の超放射対消滅によるコヒーレント光パルス対の発生である。そのために、スパッタリング装置とレーザーアブレーション装置の導入を進めており、これらにより上記機能特性を示す構造の作成と超放射の観測を試みる。

2. 研究実施内容

シリコンや化合物半導体を利用した光エレクトロニクスは、その潜在能力を十分に活かしきった実用化がすでに実現されている。一方、固体レーザー分野ではコランダム型結晶中の遷移金属イオンの発光を用いたチタンサファイアレーザーなどが実現されているが、高価であるばかりでなく、弱い振動子強度と限られた発光波長による性能の限界がある。これらの結果として、これ以上の新しいカテゴリーの光エレクトロニクスの展開が望めないでいる。ペロブスカイト型遷移金属酸化物では、電子系の強い相関を反映して微量のドーピングにより反強磁性絶縁体(AFI)から金属相への相転移を起こし、さらには高温超伝導まで示す。AFIにおいては、ペロブスカイト特有の酸素の2p軌道と遷移金属の3d軌道間の重なり積分が大きい

め、電荷移動(CT)遷移に大きな振動子強度をもたらす。さらに、n - 型およびp - 型の超伝導と高い光伝導性が示すように、光励起された電子と正孔の伝導度も高い。すなわちペロブスカイト型遷移金属酸化物は、光エレクトロニクス材料として最も望ましい特性をそなえている。

ペロブスカイト型結晶 LaAlO_3 や YAlO_3 等が室温で紫外光励起下で、緑色域から赤外域の広帯域での発光を観測した。

- (1) まず第一に、可視部で広帯域のゲインを示すレーザー物質の探索を行う。ペロブスカイト型結晶 ABO_3 を中心とする化合物をAとBの金属原子の種類を変えつつ人海戦術で作成し、発光・レーザー特性を測定する。
- (2) これらの結晶系を用いて、(a)スパッタリング、(b)レーザーアブレーション、(c)分子線エピタクシーでp - n接合を作成する。この系からの発光スペクトルと特性を測定する。
- (3) これらの結晶系は可視域における大きな振動子強度を反映して、大きな非線形光学応答を示す事が期待できる。事実、高温超伝導対の母結晶であるペロブスカイト型結晶 La_2CuO_4 の薄膜に、赤外域の基本波照射により可視域全体に亘る3倍高調波の発生(THG)を観測した。これを図1(b)に示す。図1(a)の線形の光吸収スペクトルに比して、鋭い構造を持つ事も驚きであった(Phys. Rev. Lett. 86, 3164 (2001))。エネルギー準位と固有関数は励起子クラスターモデル(J. Phys. : Condensed Matter 12, L345(2000)Phys. Rev. B62, 7033(2000))によって求めた。これらのTHGのスペクトルを計算したものが図1(c)である。例えば0.76eVのTHG信号の深い溝は、 $E_{\downarrow}(\text{Eu})$ 順位の3光子共鳴する頃と E_{\uparrow} 準位に2光子共鳴する頃の量子干渉効果として理解できる。

RMnO_3 結晶は、希土類金属Rのイオン半径の大小によってペロブスカイト、あるいは、ヘキサゴナル構造をとる。R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dyはペロブスカイトである。他方、R=Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu、ではヘキサゴナル構造であるが、 Mn^{3+} イオンの3d軌道はO 2p軌道とよく混成して1.6eV以上で強い光吸収を伴う。 YMnO_3 と ErMnO_3 の倍高調波発生(SHG)スペクトルとその特性は図2(a)と2(b)の様に観測された。即ち、(a)2.45eVに2準位が存在し、 YMnO_3 のSHGでは2準位の寄与は加えあい、 ErMnO_3 では打ち消し合うように寄与している事が分る。更に、(b) YMnO_3 でスピンの副格子磁化はx軸方向を向き、基本波と倍高調波の偏光はy軸方向の時のみ観測される。即ち、 χ_{yyy} 。逆に ErMnO_3 では副格子磁化はy軸方向を向き、光の偏光はx軸方向、即ち χ_{xxx} のみ有限となる。(c) HoMnO_3 の副格子磁化は42K以下では90°回転する。それに伴う倍高調波も χ_{yyy} が42K以上の χ_{xxx} と偏光を変える。我々はスピン軌道相互作用と結晶場を摂動で取り込み、(a)、(b)、(c)の現象をも理解する事に成功した(J. Phys. :

Condensed Matter 13, 3031(2001))。

これらの結果を含めた非線形光学特性は、2001年5月発行の講談社「新しい磁性と光の科学」第3章に紹介されている。

- (4) このプロジェクトの最終目標は、p-型超伝導体とn-型超伝導体のp-n接合を作り、電流注入に伴う超放射光パルス対の発生を実証することである。そのために、主にレーザーアブレーションによってこれらの構造を作る事に努力を払っている。

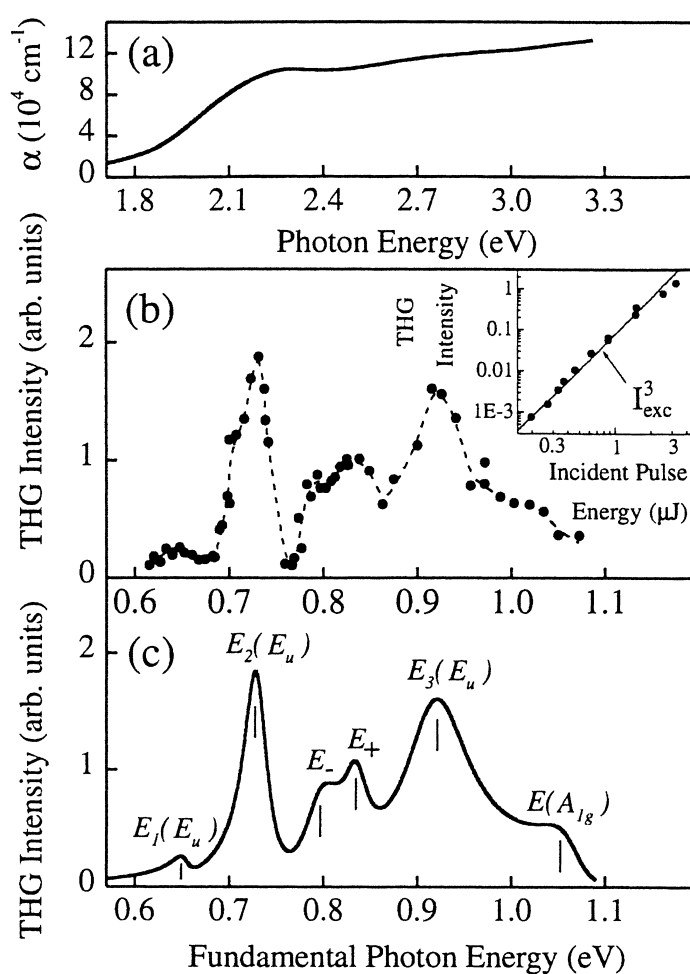


図1 (a) La_2CuO_4 単結晶の光吸収スペクトル ($E \parallel a$)、(b) 入射強度 0.3 J/cm^2 の3倍高調波発生強度を基本波光子エネルギーの関数として示す。挿入図は基本波 0.72 eV における3倍高調波強度の入射強度依存性。直線は3次の依存性を示す。(c) 励起子クラスターモデルで求めた3倍高調波発生スペクトルと共鳴増強ピークのアサインメント。

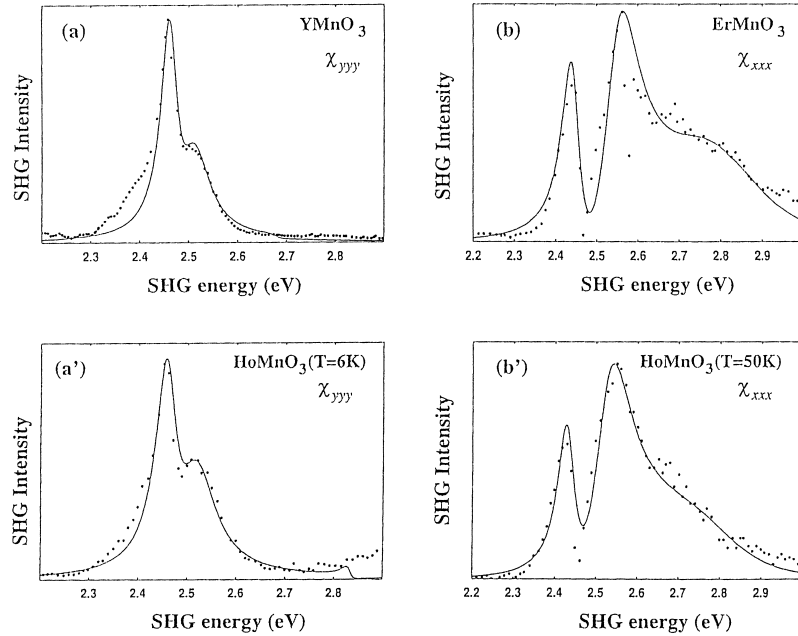


図2 非線形磁気的倍高調波発生強度スペクトルを基本波光子エネルギーの関数として示す。(a) YMnO_3 、(b) ErMnO_3 、(a') HoMnO_3 ($T = 6 \text{ K}$)、と (b') HoMnO_3 ($T = 50 \text{ K}$)。点は実験結果で、線は計算結果を示す。用いた物質定数は *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3031 (2001) の Tables 2、3 に示す。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

- E. Hanamura, N. T. Dan, and Y. Tanabe, "Excitonic cluster model of strongly correlated electronic systems", *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L345 (2000).
- E. Hanamura, N. T. Dan, and Y. Tanabe, "Excitons and two-magnon Raman scattering of the strongly correlated systems La_2CuO_4 and YBaCu_3O_6 ", *Phys. Rev. B.* **62**, 7033 (2000).
- E. Hanamura, N. T. Dan, and Y. Tanabe, "Optical excitations with even symmetry in insulation cuprates", *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 8847 (2000).
- A. Schulzgen, Y. Kawabe, E. Hanamura, A. Yamanaka, P.-A. Blanche, J. Lee, H. Sato, M. Naito, S. Uchida, Y. Tanabe, and N. Peyghambarian, "Two-Photon Resonant Third-Harmonic Generation in La_2CuO_4 ", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3164 (2001).

- T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura, and Y. Tanabe, "Second-harmonic-generation spectra of the hexagonal manganites $R\text{MnO}_3$ ", *J. Phys : Condens Matter* 13, 3031 (2001).
- Y. Kawabe, A. Yamanaka, E. Hanamura, T. Kimura, Y. Takiguchi, H. Kan, and Y. Tokura, "Photoluminescence of perovskite lanthanum aluminate single crystals", *J. Phys.* 87, 7594(2000). corrected version, *J. Appl. Phys.* 88, 1175(2000).
- Y. Kawabe, A. Yamanaka, E. Hanamura, T. Kimura, Y. Tokura, Y. Takiguchi, and H. Kan, "Ultraviolet and visible photoluminescence from aluminate crystals with perovskite structure", *Proc. SPIE* 4102, 144(2000).
- 花村榮一、田辺行人、"反強磁性体の非線形光学応答"、新しい磁気と光の科学(菅野 暁等編)、講談社サイエンティフィク、第3章 69頁~98頁、2001年5月発行。
- T. Hasegawa, M. Shirai, and K. Tanaka, "Localizing nature of photo-excited states in SrTiO_3 ", *Journal of Luminescence* 87-89, 1217(2000).
- Y. Furubayashi, T. Terashima, M. Takano, K. Yagi, S. Shima, and H. Terauchi, "Epitaxial Growth of Single-Crystalline Thin Film of Two-Legged Spin Ladder Compound $\text{Ca}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Advances in Superconductivity", *Proceedings of the 12th International Symposium on Superconductivity (ISS'99)*, Oct. 17-19, 1999, Morioka, Japan (ed. T. Yamashita and K. Tanabe), Springer-Verlag, Tokyo 104-106(2000).
- K. M. Kojima, M. Someya, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Furubayashi, T. Terashima, and M. Takano, "Charge Dynamics of $\text{A}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ Ladder Compounds in Two Ends : Sr_{14} and Ca_{14} , Advances in Superconductivity", *Proceedings of the 12th International Symposium on Superconductivity (ISS'99)*, Oct. 17-19, 1999, Morioka, Japan (ed. T. Yamashita and K. Tanabe), Springer-Verlag, Tokyo 179-181(2000).
- T. Sato, Y. Naitoh, T. Kamiyama, T. Takahashi, T. Yokoya, J. Mesot, A. Kaminski, H. Fretwell, J. C. Campuzano, H. Ding, I. Chong, T. Terashima, M. Takano, and K. Kadowaki, "Superconducting Gap, Pseudogap, and Fermi Surface of Bi_{2201} : High Energy- and Momentum-Resolution Photoemission Study", *Physica C*, 341-348, 2091(2000).
- T. Sato, Y. Naitoh, T. Kamiyama, T. Takahashi, T. Yokoya, J. Mesot, A. Kaminski, H. Fretwell, J. C. Campuzano, H. Ding, I. Chong, T. Terashima, M. Takano, and K. Kadowaki, "High-Resolution Angle-Resolved Photoemission Study of Pb-Substituted Bi_{2201} ", *J. Phys. & Chem. Solids*, 62, 157(2001).
- T. Sato, T. Kamiyama, Y. Naitoh, T. Takahashi, I. Chong, T. Terashima, and M.

Takano, "Fermi Surface and Superconducting Gap in Superstructure-Free $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.38}\text{Sr}_{2.01}\text{CuO}_{6-d}$ ", Phys. Rev. B, 63, 132502-1 (2001).

○林直顕、寺嶋孝仁、高野幹夫、“ SrFeO_3 エピタキシャル薄膜の作製と物性”、粉体および粉末冶金、48, 177-179, 2(2001)。

増野敦信、寺嶋孝仁、高野幹夫、“微細加工を施したペロフスカイト型マンガン酸化物薄膜の作製と物性”、粉体および粉末冶金、48, 180-183, 2(2001)。