

「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 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

ペロブスカイト構造およびそれに関連する構造を取る遷移金属酸化物は、酸素イオン O^{2-} の2p軌道と遷移金属イオンの3d軌道との間の重なり積分は大きい。その第一の結果は、超交換相互作用が大きくなり、化学量論的（ストイキオメトリック）な組成では高いネール温度を持つ反強磁性絶縁体となるものが多い。第二に赤外から可視域に大きな振動子強度を持つ。これらの特性を活かして第一には可視域に大きな振動子強度をもつ電荷移動励起に共鳴増強する非線形光学応答の観測とその解析を進めている。更にペロブスカイト型結晶のあるものは強誘電性・量子常誘電性を示す様に格子振動の非線形性も強い。これを結合してフォノンにも多重共鳴する三波混合を重畳した非線形光学応答も観測でき、その解析も進めている。

第二には、可視域あるいは青色の広帯域に強い発光を示す結晶系の探索に成功し、その発光機構の解明に向け努力している。更に、機能性構造作製のために、これらの結晶の薄膜作製も進展している。

第三の究極の目標は、n型超伝導体—絶縁相—p型超伝導体の接合構造を作製し、電圧印加の下で超放射光を確認することである。いくつかの構造作製は行われたが、絶縁層に十分な電圧がかからない問題点があり、その絶縁性を高める努力が払われている。

2. 研究実施内容

高温超伝導体の母結晶である層状ペロブスカイト型銅酸化物結晶も、巨大磁気抵抗を示すペロブスカイト型マンガン酸化物結晶も、化学論的組成の時には反強磁性絶縁体である。ペロブスカイト構造および類似結晶構造を持つ結晶では、その構造を反映して、酸素イオンの2p軌道から遷移金属イオンの3d軌道への電荷移動励起が赤外から可視域に大きな振動子強度をもって観測される。これらの特性を活かしたpassiveおよびactiveな非線形光学応答を有効に引き出すのが、本研究テーマのねらいである。

(1) 第一に、passiveな非線形光学応答の研究は、昨年度の六方晶 $YMnO_3$ の2-マグノンと格子振動の同時励起による応答を発展させ、ペロブスカイト構造の $YFeO_3$ 結晶、 $SrTiO_3$ 結晶、および $KTaO_3$ 結晶における2-フォノンをポンプ(ω_1, \mathbf{k}_1)とプローブ(ω_2, \mathbf{k}_2)の2光源で

共鳴励起して、多段の非線形光学応答を測定する事に成功した。YFeO₃結晶では $\omega_1-\omega_2$ が格子振動モード ω_p に一致する時には、またSrTiO₃結晶とKTaO₃結晶では $2\omega_p$ に一致する時には、数次から十数次の Coherent Anti-Stokes Raman Scattering と Stimulated Raman Scatteringが高橋淳一と松原英一によって観測された。その物理的背景と特性の理解は花村榮一と井上久遠が担当している。新しく、重要な概念が明らかになりつつある。これは Coherent Phononによるモード同期であり、超短光パルスの発生につながるものと期待される。

(2) Activeな非線形光学材料に関連する材料として、青色領域で強い発光を示す物質系が2系列でみつかった。第一は、スピネルMgAl₂O₄結晶に遷移金属Ti、V、Mn、Feを添加してその光学特性を花村グループが観測してきた。特にTiを0.3%程度ドーピングしたMgAl₂O₄結晶は450 nm付近にピークを持つ広帯域の強い発光を示す事が分った。田中耕一郎グループがこれらの系の電子スピン共鳴スペクトルを観測する事によって、その電子構造と発光過程の解明が可能となってきた。Mnをドーピングした系は橙色の発光、Vドーピングでは超広帯域の白色の発光を示し、その微視的モデルが探索されつつある。更に、Ti: MgAl₂O₄結晶の薄膜は寺嶋孝仁等によってレーザーアベレーションでも作製し、やはり電子線励起下でも強い青色発光を示す事を確かめた。これは、発光ダイオードやレーザーダイオードに連なるものである。

第二の物質系としてAl₂O₃にCeなどの希土類金属をドーピングした系が山中グループで作製され、その発光特性が観測されている。またこれらの結晶の薄膜構造は、浜中グループでスパタリング法で作られ、同時に発光特性が測られている。これらの光学特性・ダイナミクスは川辺グループで行われている。

(3) Activeな非線形光学応答の第二として、究極の目標である超伝導p-n接合からの超伝導p-n接合からの超放射の研究が実験・理論の両面から行われている。理論は花村によって定式化され、そのデバイス構造と発光特性が明らかにされた。P-n接合の作製は浜松ホトニクスと京大化研の共同研究で進められてきた。“絶縁層”の絶縁性が十分得られず、十分な電場が印加できる絶縁性が実現できるp-n接合を作製する努力が払われている。平成14年には、浜松ホトニクスにもp-n接合作製専用のレーザーアベレーションの装置が入り、機能し始め抵抗を2桁上げる事に成功したので、理想のp-n接合の作製と、超放射の確認が行われる事を期待している。

3. 研究実施体制

花村グループ

- ① 研究分担グループ長：花村榮一（千歳科学技術大学、教授）
- ② 発光機構の解明（非線形光学応答の展開と光励起ESR）

山中グループ

- ① 研究分担グループ長：山中明生（千歳科学技術大学、助教授）
- ② 結晶成長（新型レーザー物質の探索とその単結晶化・制御）

浜中グループ

- ① 研究分担グループ長：浜中宏一（千歳科学技術大学、教授）
- ② 機能性構造（スパッタリング法とレーザーアブレーション法を用いて、機能性構造を創る）

川辺グループ

- ① 研究分担グループ長：川辺豊（千歳科学技術大学、助教授）
- ② 光学測定（光吸収・発光スペクトルの測定、光励起動特性とゲインの測定）

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- E. Hanamura and Y. Tanabe, “Nonlinear Optical Responses of Antiferromagnetic Insulators,” *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* 11, 99-123 (2002)
- E. Hanamura, “Superradiance from p-n junction of hole- and electron-superconductors,” *physica status solidi (b)* 234, 166-171 (2002)
- E. Hanamura, K. Hagita, Y. Tanabe, “Clamping of ferroelectric and antiferromagnetic order parameters of YMnO₃,” *J. Phys.: Condens. Matter*, 15, L103-L109 (2003)
- J. Takahashi, K. Kohn, E. Hanamura, “Luminescence Spectrum from hexagonal YMnO₃,” *Journal of Luminescence*, 100, 141-145 (2002)
- J. Takahashi, K. Hagita, K. Kohn, T. Tanabe, and E. Hanamura, “Anomalously Broad Raman Scattering Spectrum due to Two-Magnon Excitation in Hexagonal YMnO₃,” *Phys. Rev. Lett.* 89, 076404-1-4 (2002)
- J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Takeda and M. Takano, “Chemical Potential Shift in La_{1-x}Sr_xMnO₃: Photoemission Test of the Phase Separation Scenario,” *Europhys. Lett.*, 59, 2 (2002) 252-257.
- H. Ohta, K. Kawakami, S. Okubo, T. Kunimoto, Z. Hiroi, T. Yamada and M. Takano, “High Field ESR Measurements of Quantum Antiferromagnetic Chain Substances BaCu₂(Si_{1-x}Gex)_{2O₇},” *J. Phys. & Chem. Solids*, 63, 6-8 (2002) 1107-1110.
- T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, K. Kuzushita, S. Morimoto, S. Endo, T. Yamada, S. Kawasaki and M. Takano, “Pressure-Induced Transition from a Charge-Disproportionated Antiferromagnetic State to a Charge-Uniform Ferromagnetic State in Sr_{2/3}La_{1/3}FeO₃,” *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 3 (2002) 037602-1-037602-4.
- 吉田裕史、齊藤高志、山田高広、東正樹、高野幹夫、「スピン梯子化合物SrCu₂O₃およびSr₂Cu₃O₅の圧力誘起構造相転移」、*粉体および粉末冶金*、49, 5 (2002) 377-381

- 高野幹夫、林直顕、寺嶋孝仁、「ペロブスカイト型Fe⁴⁺-酸化物薄膜単結晶-真空チャンバー内で酸素欠損を消す-」、セラミックス、**37**, 6 (2002) 463-466
- 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**, 7 (2002) 492-499

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：4件（研究期間累積件数：5件）