

「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

ペロブスカイト構造を取る遷移金属酸化物は、酸素の 2p 軌道と遷移金属イオンの 3d 軌道の重なり積分が大きい。その結果、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であり、かつ酸素の 2p 電子の遷移金属の電荷移動励起は赤外から可視領域に大きな振動子強度を持つ。この特性を活かして、第一には大きな 3 次の非線形光学応答と強い反強磁性マグノンと電子励起との結合を組み合わせた光学応答を探索した。第二には、可視広帯域にわたる強い発光を示すペロブスカイト構造結晶を発見し、その機能性構造の作成にとりかかった。第三には究極の目標は、n 型超伝導体－絶縁相－p 型超伝導体の構造を作成し、電圧印加の下で、超放射発光の確認をすることである。部分的にはこれらの構造の作成に見直しができた。

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反強磁性絶縁体である。ペロブスカイト構造を反映して、酸素の 2p 軌道と遷移金属イオンの 3d 軌道間の重なり積分は大きく、この間の電荷移動励起は可視域から赤外域に大きな振動子強度を持つ。これらの結晶の示す 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) 第一の passive な非線形光学応答として、今年度においては高橋淳一等はまずヘキサゴナル構造の YMnO_3 においても格子振動と 2-マグノン励起による強いラマン散乱を Ar イオンレーザーと N イオンレーザー照射で観測した。格子振動によるラマン強度は結晶温度によって決まるが、2-マグノン励起によるラマン散乱は温度変化に対する履歴現象を示す事を観測し、その特性と原因を検討した。

第二にペロブスカイト構造の YFeO_3 結晶からの鋭いスペクトル構造の格子振動と 6000cm^{-1} まで続く幅広いスペクトル構造を持つ 2-マグノンラマン散乱を観測した。更にこれらの Coherent Anti-Stokes Raman Scattering (CARS) が (ω_1, \mathbf{k}_1) の pump 光と (ω_2, \mathbf{k}_2) の probe 光照射の下で測定された。特に、 $\omega_1 - \omega_2$ が 2-マグノン励起の幅広いスペクトル内に入る時には、単一の CARS 信号が $(2\omega_1 - \omega_2, 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \equiv (\omega_1 + \omega_p, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_p)$ に観測された。他方、 $\omega_1 - \omega_2$ が格子振動モード ω_p と一致する時には ω_p の波長と強度に依存して、数次から十数次の CARS が観測された。これらの理論的側

面は花村が担当している。

第三に、 ω_1 が赤外光の時には、 ω_1 と ω_2 の 4 光波混合と高次の CARS が観測された。

- (2) Active な非線形光学応答の第一として、山中グループはペロブスカイト構造の Ca:YAlO_3 や Mg:YAlO_3 の結晶から、 MgAl_2O_4 などのスピネル構造の結晶、更には $\text{R:Al}_2\text{O}_3$ (R は多様な希土類金属) の結晶を浮遊帯域熔融法にて作成した。川辺グループはこれらの光吸収スペクトル、発光スペクトルおよびその動特性を測定して、発光材料として最適な結晶を選定すると同時に、そのゲイン特性を測定中である。

浜中グループは、発光材料として有望視される結晶をスパッタリングで作成し、単結晶と同様な発光特性が得られる事まで確認した。

- (3) Active な非線形光学応答の第二には、究極の目標である n 型および p 型の超伝導体の結合構造を作成し、その系からの超放射光パルスを観測する事である。今年度は、京大化研と浜松ホトニクス共同研究の成果として、(100) 配向銅酸化物高温超伝導薄膜の作成に成功した。(100) 配向 LaSrAlO_4 単結晶基板の上に (100) 配向 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜をレーザーアブレーションにて作成した。30K 付近の臨界温度を持ち、しかも、常伝導状態では面方向 (100) の伝導度が (001) 方向のものに比して掛違いに大きくなる事を確認できた。目標に向かって第一歩が踏み出された。

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. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- A. Schuelzgen, Y. Kawabe, E. Hanamura, A. Yamanaka, P.-A. Blanche, J. Lee, H. Sato, M. Naito, N. T. Dan, S. Uchida, Y. Tanabe and N. Peyghambarian, Two-Photon Resonant Third-Harmonic Generation in La_2CuO_4 , Phys. Rev. Lett. **86** (14), 3164-3167 (2001)
- T. Iizuka-Sakano, E. Hanamura and Y. Tanabe, Second-harmonic-generation spectra of the

- hexagonal manganites RMnO_3 , *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3031–3355 (2001)
- E. Hanamura and Y. Tanabe, Nonlinear Optical Responses of Antiferromagnetic Insulators, *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **11**, 1–25 (2002)
 - J. Azuma, K. Tanaka and K. Kanno, Two Types of Self-Trapped Excitons in a Quasi-One-Dimensional Crystal, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1–7 (2002)
 - M. Shirai, N. Yonemura, T. Tayagaki, K. Kan'no and K. Tanaka, Electron spin resonance study of the photo-induced phasetransition in the spin-crossover complex, *J. Luminescence* **94–95**, 529–532 (2001)
 - T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa, T. Shimotori, S.R. Mukai, K. Hashimoto, M. Takano, S. Kawasaki and S. Yoshida, Recovery of Useful Hydrocarbons from Oil Palm Waste Using ZrO_2 Supporting FeOOH Catalyst, *Chem. Eng. Sci.* **56**, 897–904 (2001)
 - S. Ohsugi, Y. Kitaoka, M. Azuma, Y. Fujishiro, M. Takano, T. Nagata, H. Fujino and J. Akimitsu, Cu NMR/NQR Studies on Magnetism in Impurity/ Hole-Doped Spin-Ladder Compounds, *Hyperfine Interactions* **133**, 157–162 (2001)
 - N. Hayashi, T. Terashima and M. Takano, Oxygen-Holes Creating Different Electronic Phases in Fe^{4+} -Oxides: Successful Growth of Single Crystalline Films of SrFeO_3 and Related Perovskites at Low Oxygne Pressure, *J. Mater. Chem.* **11**, 2235–2237 (2001)
 - 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 Bi2201 , *J. Phys. & Chem. Solids* **62**, 157–161 (2001)
 - Saito, M. Azuma, M. Fujita and M. Takano, Observation of the Spin Gap in a $S=1/2$ Alternating Chain Compound, High Pressure Phase of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 183–185 (2001)
 - T. Kawakami, S. Nasu, T. Sasaki, S. Morimoto, S. Endo, S. Kawasaki and M. Takano, Charge Disproportionation and Magnetic Order of CaFeO_3 under High Pressure up to 65 Gpa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 6 1491–1494 (2001)
 - T. Yamada, Z. Hiroi and M. Takano, Spin-1/2 Quantum Antiferromagnetic Chains with Tunable Superexchange Interactions Found in $\text{BaCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2\text{O}_7$, *J. Solid State Chem.* **156**, 101–109 (2001)
 - D.C. Johnston, T. Saito, M. Azuma, M. Takano, T. Yamauchi and Y. Ueda, Modeling of the Magnetic Susceptibilities of the Ambient- and High-Pressure Phases of $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, *Phys. Rev. B* **64**, 134403–1–134403–23 (2001)
 - T. Sato, T. Kamiyama, Y. Naitoh, T. Takahashi, I. Chong, T. Terashima and M. Takano, Fermi Surface and Superconducting Gap in Superstructure-Free $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.38}\text{Sr}_{2.01}\text{CuO}_{6-\delta}$, *Phys. Rev. B* **63**, 132502–1–132502–4 (2001)

- T. Sato, T. Kamiyama, T. Takahashi, J. Mesot, A. Kaminski, J.C. Campuzano, H.M. Fretwell, T. Takeuchi, H. Ding, I. Chong, T. Terashima and M. Takano, Evidence for a Hole-Like Fermi Surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ from Temperature-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **64**, 054502-1-054502-5 (2001)
 - T. Koide, H. Miyauchi, J. Okamoto, T. Shidara, T. Sekine, T. Saitoh, A. Fujimori, H. Fukutani, M. Takano and Y. Takeda, Close Correlation between the Magnetic Moments, Lattice Distortions, and Hybridization in LaMnO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+x}$: Doping-Dependent Magnetic Circular X-Ray Dichroism Study, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 24, 246404-1-246404-4 (2001)
 - Y. Narumi, S. Kimura, S. Hirai, K. Kindo, H. Schwenk, S. Schmidt, B. Wolf, B. Lüthi, T. Saito, M. Azuma and M. Takano, High-Field Magnetization Measurements on Single Crystals, *Physica B* **294-295**, 71-74 (2001)
 - H. Ohta, S. Okubo, T. Sakurai, T. Goto, K. Kirita, K. Ueda, Y. Uwatoko, T. Saito, M. Azuma, M. Takano and J. Akimitsu, High-Frequency ESR Measurements Using Pulsed Magnetic Fields in Kobe, *Physica B* **294-295**, 624-629 (2001)
 - T. Sato, T. Kamiyama, S. Nishina, T. Takahashi, I. Chong, T. Terashima and M. Takano, Fermi Surface Topology of Bi2201 Studied by Temperature-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, *Physica C* **364-365**, 590-593 (2001)
 - 花村 榮一、田辺行人:新しい磁気と光の科学(菅野暁等編)、「反強磁性体の非線形光学応答」、講談社サイエンティフィク、第3章、69-98 (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**, 2 177-179 (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**, 2 180-183 (2001)
 - 石渡晋太郎、東正樹、齊藤高志、川崎修嗣、高野幹夫、「 CaFeO_3 の高圧下单結晶育成」、粉体および粉末冶金、**48**, 8 715-718 (2001)
 - 堀内健史、那須昭一、大橋憲太郎、林直顕、高野幹夫、杉俣悦郎、「 Bi-2212 相超伝導体へのヨウ化鉄インターカレーションの研究」、粉体および粉末冶金、**48**, 12 1152-1155 (2001)
- (2) 特許出願
国内2件、外国なし