

# 強相関オプトエレクトロニクス

## Correlated electron optoelectronics

強相関電子技術研究センター

Correlated Electron Research Center (CERC)

東京大学

University of Tokyo

### Abstract

Strongly correlated electron materials, which show interesting transport and magnetic properties such as high- $T_c$  superconductivity or colossal magnetoresistance, are also promising for optoelectronics materials. Large third order optical nonlinearity ( $\chi^{(3)} \sim 10^{-5}$ - $10^{-8}$  esu) and ultrafast ground state recovery ( $\sim 2$  ps) are observed in one-dimensional copper oxides and halogen-bridged nickel compounds. In these materials, existence of nearly degenerate and spatially overlapped excited states enhances optical nonlinearity. In a layered manganite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ , on the other hand, optical anisotropy, which is induced by orbital ordering, is drastically changed upon photo-irradiation. Photo-irradiation melts the orbital ordering within 200 fs. The phenomenon may also be applied to ultrafast optical memory and switching.

### 1. はじめに

強相関系とは、電子間に強いクーロン反発が働いている物質の総称であり、多くの遷移金属化合物がこれに属する。この強相関系は、興味深い伝導性や磁性を示すことから、近年精力的な研究がなされてきた。その代表例が、銅酸化物の高温超伝導やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗であろう。最近、強相関系が、光物性や光機能性という関点からも非常に面白い現象を発現することが明らかとなってきた。本稿では、強相関系のオプトエレクトロニクス材料としての新しい側面を、我々の最新の研究結果をもとに紹介したい。

これまでオプトエレクトロニクス材料の主役であったのは、GaAsなどの半導体と有機物質である。これらはバンド絶縁体と呼ばれる電子構造をとっており、電子で満たされた価電子帯と電子のいない伝導帯の間にエネルギーギャップが存在する。これらの物質では、基底状態は「何もない」状態(真空)と考えることができる。興味深い性質のほとんどは、電流注入や光励起などによってそこに作られた比較的少数のキャリアーによって担われている。

一方、銅酸化物やマンガン酸化物など多くの遷移金属化合物では、電子は各遷移金属サイト上で非常に強いクーロン相互作用を受けるため、互いに避けあって異なる原子サイトに局在するようになる。電

子がとなりのサイトに動こうとするとそのクーロン相互作用と同程度のエネルギーが必要となるため、系は絶縁体化する。このような系は、そのエネルギーギャップの要因が上述したバンド絶縁体とは本質的に異なっており、モット絶縁体と呼ばれている。電子が局在化すると、スピンや軌道などバンド絶縁体ではみられない多くの自由度が現れてくる。スピンの自由度とは、「電子がスピンをどちらに向けるか」ということであり、軌道の自由度とは、「電子がどの軌道を占有するか」ということに対応する。個々の電子の自由度は独立ではなく、スピンや軌道の自由度はしばしば秩序化する。スピンの秩序化するのは良く知られた強磁性転移や反強磁性転移であるし、軌道が秩序化するのは軌道整列相転移と呼ばれている。強相関系におけるこれらの自由度を利用すると、バンド絶縁体では得られない多彩な光機能性を引き出すことができる。

### 2. 一次元モット絶縁体の巨大非線形光学応答

最初に、一次元モット絶縁体の非線形光学応答について紹介しよう。物質に光をあてると、物質中には光の電場に比例した分極が生じる。光の強度が強くなると、電場の二乗や三乗に比例した分極が生じる場合があり、これは非線形光学応答とよばれる。中心対称性のある構造では、最低次の非線形光学応答は

三次となる。この三次の非線形光学応答は光双安定性や光スイッチング、第三高調波発生など多彩な非線形光学現象を支配するものであり、幅広い応用が期待されている。この非線形光学応答の性能指数は三次の非線形感受率  $\chi^{(3)}$  で表される。実用化の観点からは、まず大きな  $\chi^{(3)}$  をもつ物質を見出すことが不可欠である。一般に、一次元系では、電子が一方に閉じ込められているために大きな  $\chi^{(3)}$  が観測されると期待される。実際に、バンド絶縁体であるポリシランや  $\pi$  共役ポリマーなどの一次元系において、三次の非線形光学応答の研究が活発に行われてきた。最近になって、モット絶縁体である一次元遷移金属化合物において光学非線形性の研究が行われるようになり、従来の一次元系に比べて著しく大きな  $\chi^{(3)}$  が観測されることが明らかとなってきた。

対象となるのは、銅酸化物 ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ) およびハロゲン架橋ニッケル錯体とよばれる物質である。これらの結晶構造を図 1 (a,b) に示す。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  および  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  は、 $\text{CuO}_4$  クラスタが頂点酸素を共有して  $b$  軸方向につながった一次元鎖を有している。ハロゲン架橋ニッケル錯体は、Ni とハロゲンが交互に並んだ一次元鎖を有しており、その物性はもっぱらこの一次元鎖に支配される。これらの銅酸化物や Ni

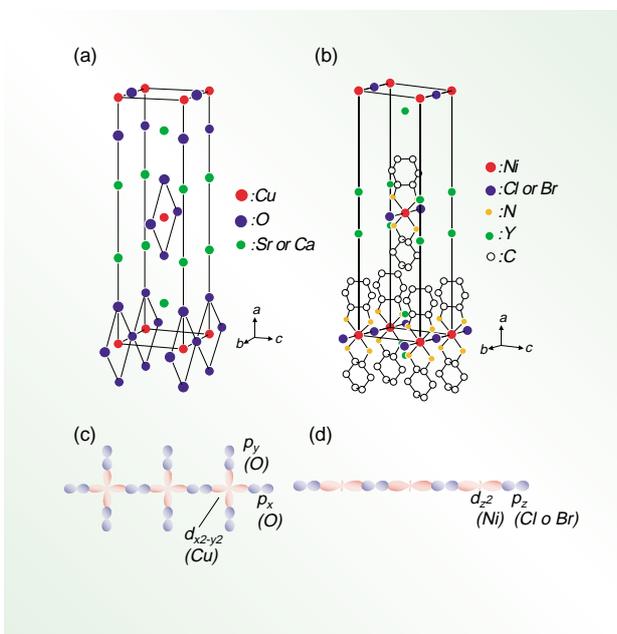


図 1 一次元銅酸化物 ( $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ) (a)、および一次元ニッケルハロゲン化物 ( $[\text{Ni}(\text{chxn})_2\text{X}]\text{Y}_2$ :  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ,  $\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ ) (b) の結晶構造。(c,d) は、一次元電子系を形成する軌道の模式図である。

錯体では、図 1 (c,d) に示すように遷移金属の  $d$  軌道と酸素あるいはハロゲンの  $p$  軌道から一次元電子系が作られている。これらの系は、一次元電子系を構成する遷移金属の  $d$  軌道に不対電子 (スピン  $S=1/2$ ) を有しているが、 $d$  電子間の大きなクーロン反発のために上述したモット絶縁体となっている。

いろいろな物質に対して  $\chi^{(3)}$  を比較するには、電場変調分光 (外部電場の印加による吸収係数や反射率の変化を測定する手法) を用いるのが最も簡便で有効な方法である。図 2 は、電場変調分光により求められた  $\chi^{(3)}$  の最大値 ( $\max |\text{Im} \chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)|$ ) を光学ギャップの関数としていろいろな一次元系について比較したものである<sup>1)</sup>。図中の  $\circ$  は、バンド絶縁体であるポリシラン (シリコンのポリマー)、ポリアセチレンやポリジアセチレンなどの  $\pi$  共役ポリマーおよびハロゲン架橋白金錯体の結果を示している。一方、図中黒丸は、モット絶縁体であるニッケル錯体および一次元銅酸化物の結果である。図からわかるように、一次元モット絶縁体の  $\chi^{(3)}$  は、他の一次元系のそれに比べてけた違いに大きい。一次元モット絶縁体においてこのように  $\chi^{(3)}$  が増大する主たる要因は、対称性の異なる奇と偶の二つの光励起状態のエネルギーが近接することによって、それらの状態間の遷移双極子モーメントが増大することにあることが明らかとなっている。

三次の非線形光学応答を使った最も重要な応用は、光だけを使ったスイッチング素子や論理演算デバイスを実現することにある。その際、非線形光学材

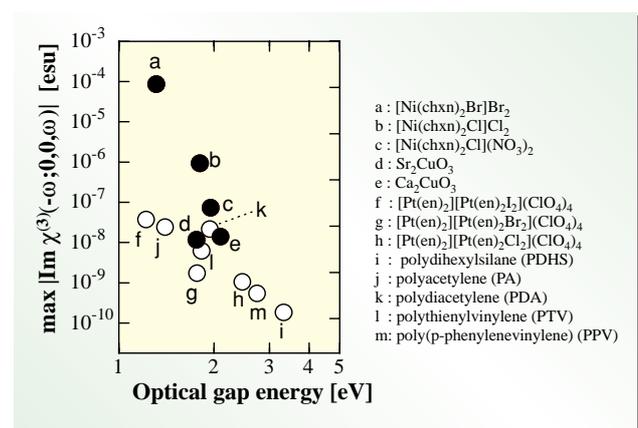


図 2 様々な一次元物質における三次の非線形感受率  $\chi^{(3)}$  の最大値。横軸は、光学ギャップである。黒丸は、モット絶縁体の結果であり、白丸は、バンド絶縁体であるポリシラン、 $\pi$  共役ポリマーおよび白金錯体の結果である。

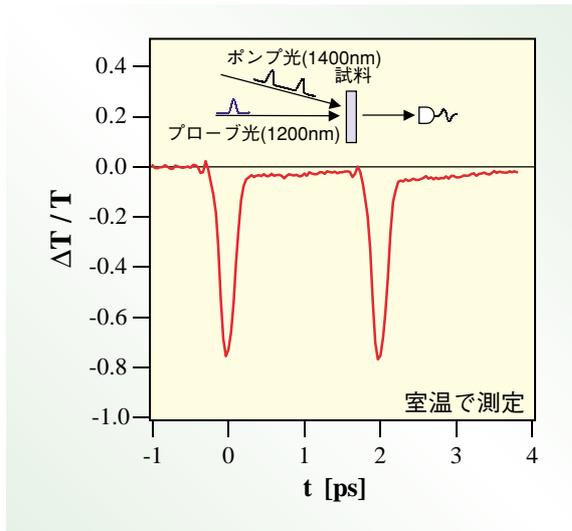


図3 Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> における光照射による透過率の変化。二光子吸収効果によって 80% 近い変化が 200 fs 以下の超高速で起こる。

料に求められる条件が何かと言えば、高速で応答することにつきます。これは、言い換えると、光学応答が早く起こりかつ元の状態にも早く戻ることである。後者は励起状態の寿命が短い必要があることを意味するが、これは半導体をはじめとして非線形光学材料の応用上の最大の問題点と考えられてきた。一次元モット絶縁体についてこのような応用への条件を吟味するために、Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>単結晶において超短パルスレーザーを用いたポンプ-プローブ測定系による二光子吸収と過渡光学応答の実験が行われた<sup>2)</sup>。図3は、挿入図にあるように時間差(2ps)をつけたポンプ光(1400nm、パルス幅~200fs)を試料に入射し、プローブ光(1200nm)の透過率変化を測定した結果である。これらの波長はいずれも光ファイバーの通信波長帯にある。t=0psと2psにみられる80%近くもの透過率の急激な減少は、二光子吸収によるものである。この二光子吸収も、三次の非線形光学応答の一つの現れである。ポンプ光により、プローブ光がピコ秒のオーダーで制御(on-off)されていることがわかる。この急激な透過率の減少の後に続くわずかな透過率変化は実励起が生じていることによるものである。これは時定数1.2psで緩和しているが、この時定数が光励起状態の寿命と考えてよい。このような光励起状態の速い緩和には、スピン励起が関与しているのではないかと考えられている。前述したようにSr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>では、Cuのd軌道にスピンが存在し、一次元量子スピン系が作られている。この物質では1.5 eV

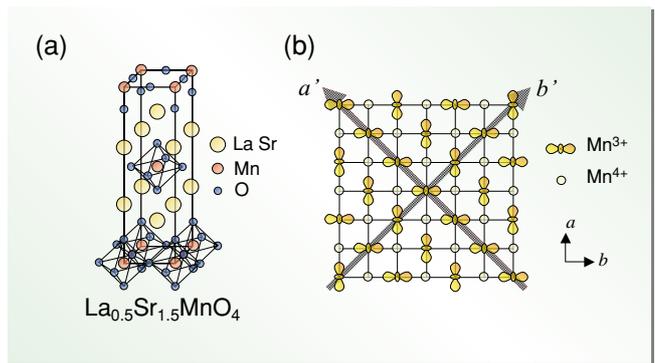


図4 (a) La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> の結晶構造。(b) La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> の Mn-O 平面における e<sub>g</sub> 電子の軌道整列。矢印の a' 方向と b' 方向で軌道の並び方が異なるため光学異方性が生ずる。

付近から始まる電荷励起よりも低エネルギー側に、一次元量子スピン系に特有な、非常に広いスピン励起バンドが存在する。光励起状態は、高いエネルギーのスピン励起を放出して非常に高速に基底状態へ緩和しているのではないかと推測される。このような電荷ギャップ内のスピン励起状態は通常の半導体には存在せず、強相関効果が非常に有利に作用したものとと言えるだろう。図3の結果から、最大の繰り返し周波数は10<sup>13</sup>s<sup>-1</sup>と見積もられており、この物質が数テラビット/秒の通信を実現する可能性のある材料であることが示唆されている。

### 3. マンガン酸化物における軌道整列の光制御

次に、軌道の自由度が主役となる例を紹介する。遷移金属化合物では、遷移金属サイトの d 軌道や f 軌道を電子が占有していくが、この時に電子がどの軌道を選ぶかというのが軌道の自由度である。La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub> は、図4(a)に示すように MnO<sub>2</sub> 面を持った層状物質である。この物質では、マンガンの平均価数は +3.5 となっており、Mn<sup>3+</sup> と Mn<sup>4+</sup> が同数だけ生成されている。Mn<sup>3+</sup> は d 電子を 4 個持っているが、この内の一個が e<sub>g</sub> 軌道とよばれる二重縮退した軌道に入るため軌道の自由度が現れる。この Mn<sup>3+</sup> の電子の軌道は、温度を 220 K 以下に下げると Mn-O 面で図4(b)に示すように規則的に整列するようになる。これは、軌道整列相転移とよばれている。図4(b)を良く見ると、矢印の a' の方向と b' の方向とでは軌道の並び方が異なっていることがわかる。この結果、a' 方向に偏光した光と b' 方向に偏光した光とでは光学的性質が異なるという光学異方性を生じ

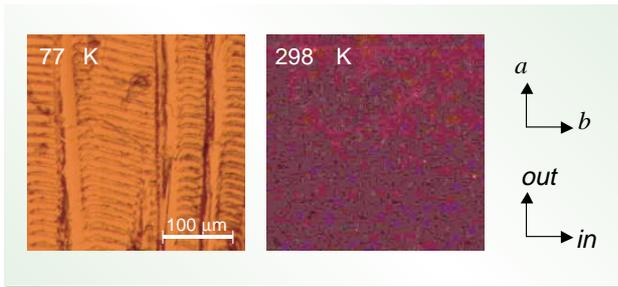


図5  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  の偏光顕微鏡写真。低温(77K)では、軌道整列による光学異方性によって明るい像が見られる。

る。このため、この物質から反射された光は入射時とは偏光状態が変化することになる。この効果は、偏光顕微鏡を使うと容易に肉眼で観察できる。図5に、軌道整列相転移前後での偏光顕微鏡写真を示した<sup>3)</sup>。低温(77 K)では軌道整列によって光学異方性が生じ、偏光が変化するため明るい像が見えている。一方、高温(295 K)では軌道がランダムな方向を向いてしまうため、等方的になり、像は暗くなっている。この様子は、ちょうど液晶で異方性のある分子が分子間相互作用によって向きをそろえて光学異方性を生ずるのに似ている。

この軌道整列状態に対して光励起を行うとどうなるだろうか。光励起は整列している電子を直接動かすこと ( $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$ ) ができる。その結果、光励起の直後から光学異方性の急激な減少が見られる。この様子を示したのが図6である<sup>3)</sup>。これは時間分解分光法によって撮影した光励起後の偏光顕微鏡写真である。写真は光励起をしていないときの画像との差分画像となっており、暗くなっている部分が光照射によって軌道整列が融解し異方性の減少した部分である。光励起の直後から励起光の照射されている中央の円形の部分の異方性が減少して像が暗くなり、時間がたつにつれて徐々に元に戻っていくのがわかる。この軌道整列の融解は、200 fs 程度のパルス幅を持つレーザー照射によれば、ほぼレーザーパルス幅の時間内で超高速に起こすことができる。軌道整列の融解を光で高速に制御することが可



図6 時間分解分光法によって観測した光照射による軌道整列の融解。光照射の直後約 200 fs 程度で軌道整列の融解が起こり異方性の減少がみられる。

能になれば、「軌道整列記録媒体」のようなものが実現できるのではないかと期待される。軌道整列による異方性は磁気光学効果よりもずっと強い効果なので、実現すれば現在の光磁気記録よりもメリットが大きいだらう。

以上述べてきたように、強相関系に特有の電子励起状態、また、スピンや軌道の自由度を利用することによって、従来の系では見られない巨大かつ高速の光学応答を引き出せることがわかってきた。オプトエレクトロニクス材料としての強相関系の研究はまだその端緒についたばかりである。本強相関電子技術研究センター(CERC)では、各チームが密接に連携し、新しい強相関オプトエレクトロニクス材料の開発から、新機能の探索、さらにはデバイスモデルの作製まで一貫した研究を行っていきたいと考えている。

#### <参考文献>

- 1) H. Kishida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Nature* 405, 929 (2000).
- 2) T. Ogasawara, M. Ashida, N. Motoyama, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Tokura, H. Ghosh, A. Shukla, S. Mazumdar, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2204 (2000).
- 3) T. Ogasawara, T. Kimura, T. Ishikawa, M. Kuwata-Gonokami, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 63, 113105 (2001).

小笠原 剛 (Takeshi Ogasawara)

e-mail: t-ogasawara@aist.go.jp

岡本 博 (Hiroshi Okamoto)

e-mail: h.okamoto@aist.go.jp

強相関電子技術研究センター

(Correlated Electron Research Center (CERC))

強相関電子技術研究センター、東京大学

(Correlated Electron Research Center (CERC), University of Tokyo)