

論文の内容の要旨

論文題目 新規強誘電・強磁性体の作製と
その磁気および非線形光学効果に関する研究

氏名 金井 俊光

1. 緒言

近年、高度情報化社会の実現をめざして、光通信、光コンピュータ、光記録など、光を用いた情報社会が構築されている。さらに高度な光情報化社会を実現するために、光を制御する新しい機能性材料の開発が重要となっている。光を制御する材料に強誘電体や強磁性体がある。強誘電体は光を照射すると第2高調波を発生し(Second Harmonic Generation: SHG)、光の波長を制御できる。また、強磁性体は磁気光学効果(Magneto Optical effect: MO 効果)を示し、光の偏光面を制御できる。これらが共存する強誘電・強磁性体では、磁化誘起第2高調波発生(Magnetization-induced Second Harmonic Generation: MSHG)、すなわちSHG偏光面を外部磁場により制御する非線形磁気光学効果を示すことが期待できる(Fig.1)。しかしながら、強誘電・強磁性体はこれまであまり知られておらず、新規化合物の設計・合成が切望されている。

本研究では、ペロブスカイト構造を持つBiFeO₃反強磁性体と透明強誘電体である(Pb_{0.9}La_{0.1})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ [PLZT(10/65/35)]の固溶体を作製し(Fig.2)、その磁気および非線形光学効果について検討を行った。まず固相反応法により焼結体の作製を行な

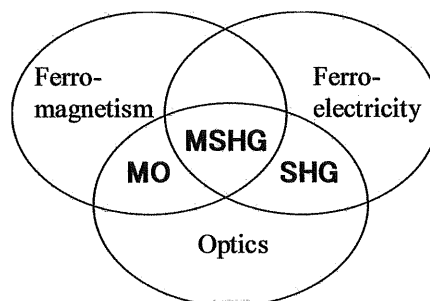


Fig.1 Phenomena caused by the interaction among magnetic, electric, and optical properties.

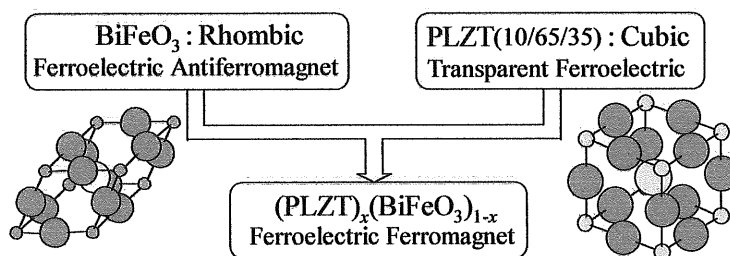


Fig.2 Ferroelectric ferromagnets composed (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} perovskites.

い、誘電性および磁性について検討した。次に、湿式法により光学測定が可能となる薄膜の作製を行ない、MO、SHG さらに MSHG の観測を試みた。

2. 固相反応法による焼結体の作製

2.1 実験

(PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} 焼結体は固相反応法で作製した。PLZT(10/65/35)粉末と BiFeO₃ 粉末を所定の比率で湿式混合し、一軸加圧してペレット状に成形した。成形体を Pb の揮発を防ぐため、PbO 雰囲気中で 950°C、5 時間の熱処理を行った。

得られた焼結体の結晶構造を XRD 装置(Rigaku RINT2100)および顕微ラマン測定装置(Renishaw RAMASCOPE)を用いて同定した。強誘電ヒステリシス測定はシリコンオイル中で強誘電ヒステリシス測定装置(Radiant Technologies RT6000HVS)を用いて行った。誘電率測定は電気炉内で温度を制御しながらインピーダンスアナライザー(HP 4194A)を用いて測定した。測定には焼結体ペレットの両面を#1000 のアルミナで約 200 μm まで研磨し、電極として Pt をスパッタしたものを用いた。磁気測定は SQUID(Quantum Design MPMS 5)を用い、300 K 以上の測定には高温オプション(Quantum Design Sample Space Oven Option)を使用した。

2.2 結果と考察

作製した焼結体の結晶構造を同定するため、XRD 測定を行った。Fig.3 に示すように、すべての組成範囲で不純物のピークはみられずペロブスカイト単相であった。 $x = 0$ の BiFeO₃ は菱面体晶であったが、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ では立方晶を形成した。XRD の各ピークは x の増加とともに一様に低角度側へシフトした。すなわち、格子定数が 0.400 \AA ($x = 0.1$) から 0.409 \AA ($x = 1.0$) へと一様に増加した。

室温での強誘電ヒステリシスループ測定を行った(Fig.4)。すべての組成範囲でヒステリシスループが得られ、強誘電体であった。印加電界 50 kV/cm での残留分極値は $x = 0.1$ で $1.0 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ であり、 x の増加とともに増加し、 $x = 0.7$ で最大の $9.6 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ であった。その後減少し、 $x = 1.0$ で $3.2 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ であった。また強誘電性転移温度を検討するため、誘電率の温度依存性を測定した。全ての組成範囲において誘電率は温度上昇とともに増加し、ブロードなピークを示した。ピーク温度は測定周波数 1 MHz において、 $x = 0.1$ で 596 K 、 $x = 0.2$ で最大の 672 K となり、その後は減少し、 $x = 1.0$ で 407 K となった。ブロードなピークに加えて、周波数変化にともなう誘電率のシフトがみられたことから、本固溶体がリラクサー強誘電体であることが示唆された。またラマンスペクトル測定より、菱面体晶の TO モードに帰属されるピークが確認され、微視的には菱面体晶を形成していることが示唆された。したがって本固溶体の強誘電性は、菱面体晶の極性クラスターに起因し、リラクサー特性はクラスター間の電気双極子—双極子相互作用によると考えられる。

次に室温での磁化の外部磁場依存性を測定した(Fig.5)。 $x = 0$ は反強磁性体であり、磁化は外部磁場に対して比例した。また $x = 1.0$ は反磁性体であり、磁化は傾きが負で小さな値を示した。一方、 $0.10 \leq x \leq 0.45$

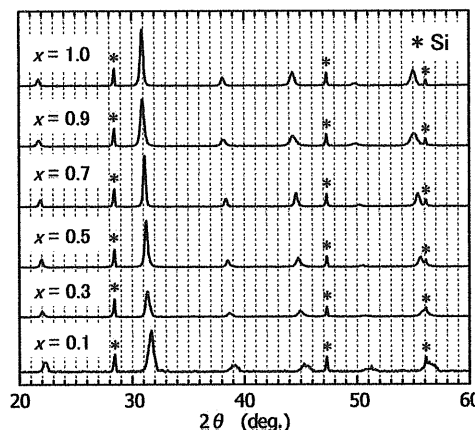


Fig.3 XRD patterns of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1-x} solid solutions.

ではヒステリシスループが現われ、強磁性を示した。以上より、 $0.10 \leq x \leq 0.45$ の組成範囲において室温強誘電・強磁性体となった。

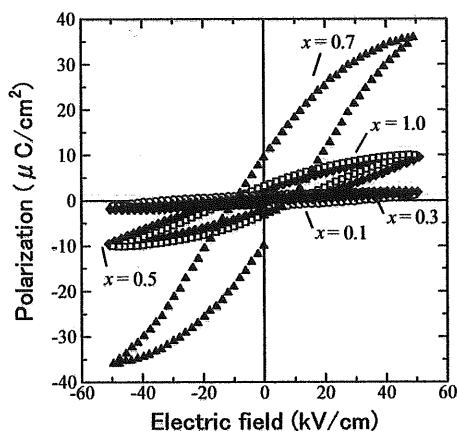


Fig.4 P-E hysteresis loops of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions.

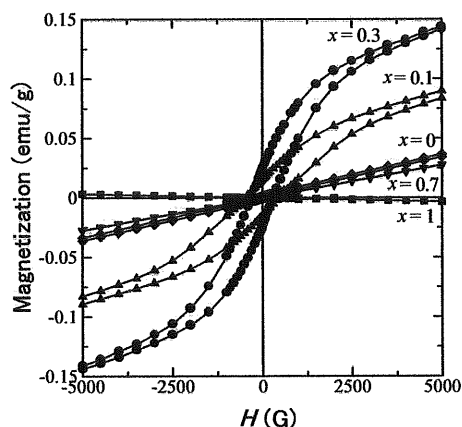


Fig.5 Dependence of magnetization of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ solid solutions on external magnetic field.

自発磁化をもつ試料においてさらに外部磁場を増加させて磁化測定を行ったところ、磁化は飽和せず直線的に増加した。このような磁化曲線は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などで見られる磁化曲線とよく似ており、発現した磁化は弱強磁性に起因すると考えられる。本固溶体の弱強磁性発現機構としては、(i) 金属置換の選択性、(ii) キャント磁性、(iii) 反強磁性体ドメインウォールのピニングなどの可能性が挙げられる。

3. 湿式法による薄膜の作製

3.1 実験

薄膜は構成金属の硝酸塩、アルコキシドを所定の比率 ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$) でアルコールに溶解することでコート液を作製し、サファイア単結晶 C 面基板の上にスピコートリング、熱処理することで作製した。

得られた薄膜について XRD 測定より結晶構造の同定、SEM (Hitachi S4200) により微構造の観察、SQUID により磁気測定、強誘電ヒステリシス測定装置により電気抵抗および強誘電測定を行った。また、透過モードでの磁気光学効果を磁気光学効果測定装置 (JASCO corporation E250) を用いて測定した。SHG は、フェムト秒パルスの Ti:Sapphire レーザー (Clark-MXR, Inc. CPA-2001) を用いて透過の光学配置で測定した。

3.2 結果と考察

XRD 測定から $x \leq 0.10$ においてペロブスカイト単相を得ることができた。また、 $x \leq 0.05$ では菱面体晶であったが、 $x = 0.10$ では立方晶に構造変化した。SEM 観察より薄膜は平滑であり、クラックはみられなかった。膜厚は約 300 nm であり、粒径は $x = 0, 0.02, 0.05, 0.10$ でそれぞれ 300、190、150、130 nm であり、 x の増加とともに減少した。

磁気測定では、 $x = 0$ は反強磁性体であり、磁化は外部磁場に対して比例したが、 $x = 0.02, 0.05, 0.10$ ではヒステリシスループがみられ、強磁性を示した。強誘電ヒステリシス測定では、 $x = 0.10$ においてのみヒステリシスル

ープが観測された。

次に磁気光学効果について検討を行った。入射光 470 nm でのファラデー回転角の外部磁場依存性を測定した。Fig.6 には $x = 0.10$ の測定結果を示すが、磁気測定と同様に $x = 0$ ではヒステリシスループはみられなかったが、 $x = 0.02, 0.05, 0.10$ ではヒステリシスループがみられ、強磁性体であることが確認できた。SHG 測定では、すべての薄膜において SHG が観測された。Fig.7 には $x = 0.10$ でのメーカーフリンジパターンを示す。このパターンは電気分極が薄膜面に垂直に配向していることを表しており、 $C_{\infty v}$ の対称性を有していることが示唆された。

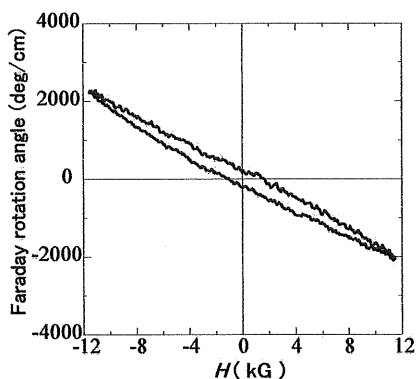


Fig.6 Dependence of Faraday rotation angle of the thin film for $x = 0.10$ on external magnetic field.

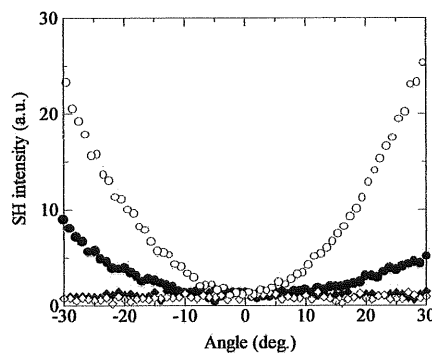


Fig.7 Maker fringe patterns of the thin film for $x = 0.10$. (○) $P_{IN}-P_{OUT}$, (◇) $P_{IN}-S_{OUT}$, (●) $S_{IN}-P_{OUT}$, and (◆) $S_{IN}-S_{OUT}$.

4. 薄膜における磁化誘起第 2 高調波発生

4.1 実験

Ti:Sapphire レーザーを用いた SHG 測定系の試料スペースに電磁石を配置し、光軸方向に磁場を印加できるようにした。薄膜試料を光軸に対して 45° 傾けて配置した。試料に S 偏光を照射し、出射される SHG の強度を、検光子を S 配置から $\pm 45^\circ$ 回転させながら測定した。

4.2 結果と考察

$x = 0.10$ における SH 強度の検光子回転角依存性を Fig.8 に示す。SH 強度は検光子の回転角度に対して、サイン 2 乗でフィッティングできる変化を示すが、外部磁場 ± 1 T の印加により、そのパターンは $\pm 1.0^\circ$ シフトした。これは、SHG の偏光面が磁場により回転したことに対応し、外部磁場で SHG の回転を制御することに成功した。

メーカーフリンジ測定から電気分極は薄膜面に垂直に配向しており、 $C_{\infty v}$ の対称性を有していた。今、分極方向を z 軸、薄膜面内方向を x 軸に座標変換すると、非線形感受率テンソルは以下のように書ける。

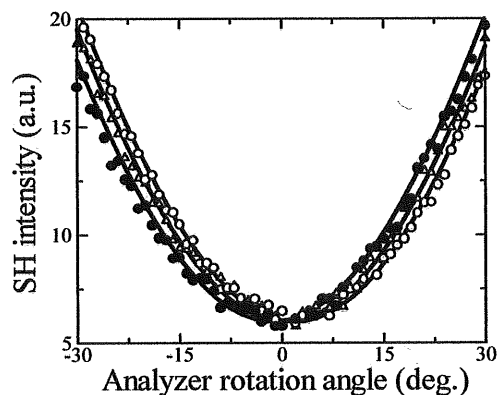


Fig.8 Dependence of SH intensities of the thin film for $x = 0.10$. (Δ) 0 T, (○) 1 T, and (●) -1 T.

$$\chi_{ijk} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{xzx} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{yyz} & \cdot & \cdot \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

このとき S 偏光を照射すると、 χ_{zyy} の項により P 偏光のみが出射される。ここで外部磁場を印加するとスピンの向きが揃うことで対称性が変化し、テンソルは以下のように変化する。

$$\chi_{ijk} = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \chi_{xyz}^{(c)} & \chi_{xzx} & \chi_{xyy}^{(c)} \\ \chi_{yxx}^{(c)} & \chi_{yyy}^{(c)} & \chi_{yzz}^{(c)} & \chi_{yyz} & \chi_{yzx}^{(c)} & \cdot \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zzy}^{(c)} & \cdot & \chi_{zxy}^{(c)} \end{pmatrix}$$

このとき S 偏光を照射すると、 χ_{yyy} の項が出現したことにより、S 偏光も出射され、 χ_{zyy} の項により出射される P 偏光との合成ベクトルとして SH が発生するため、偏光面が回転したと考えられる。

5. 結言

新規強誘電・強磁性体である $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ の作製に成功し、その光学的機能性について検討を行った。固相反応法により作製した焼結体では、 $0.10 \leq x \leq 0.45$ において室温強誘電・強磁性体となった。本固溶体の強誘電性は菱面体晶の極性クラスターに起因し、リラクサー特性を示した。また発現した磁化は弱強磁性に起因すると考えられる。薄膜では SHG と MO の両方が観測され、さらに SHG の偏光面を外部磁場で回転できる MSHG の観測に成功した。強誘電・強磁性体では電気分極や磁化の向きを電場や磁場で同時に制御することが可能なので、さらなる機能性の発現が期待できると考えられる。

発表状況

- 1) T. Kanai, S. Ohkoshi, N. Nakajima, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "A Ferroelectric Ferromagnet Composed of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ Solid Solution", *Adv. Mater.* 13, 487-490, (2001). (letter)
- 2) T. Kanai, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Ferroelectric and Magnetic Properties of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ Solid Solutions", *J. Magn. Soc. Jpn.*, (印刷中). (full)
- 3) T. Kanai, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, "Preparation and characterization of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ thin films", (投稿準備中). (full)
- 4) T. Kanai, S. Ohkoshi, K. Ikeda, and K. Hashimoto, "Magnetization-induced Second Harmonic Generation of $(\text{PLZT})_x(\text{BiFeO}_3)_{1-x}$ thin films", (投稿準備中). (letter)

©第 16 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会優秀賞、学生選出特別賞受賞 2000.7.26