

論文の内容の要旨

論文題目 Second harmonic generation and magnetization-induced second harmonic generation in Prussian blue analogs

(プルシアンブルー誘導体における第2高調波および磁化誘起第2高調波発生)

氏名 池田 勝佳

光と磁性体との相互作用による磁気光学効果は、ファラデーによって発見されて以来100年以上にわたって研究が行われており、既に光通信や光磁気記録において実用的に使用されてきた。しかし、これらの研究はほとんどが線形の光学現象に関するものであり、非線形光学現象における磁気光学効果の研究はこれまでほとんど行われてこなかった。ところが、近年になって金属強磁性体表面の第2高調波発生(SHG)において巨大な偏光面の回転が報告されてから、いわゆる非線形磁気光学効果に対する注目が高まってきている。このような高次の光学現象も含めた広義の磁気光学効果の研究は、今後ますます重要になってくると考えられる。

最低次の非線形光学現象であるSHGは、電気双極子近似においては反転対称の破れた系でのみ生じることが良く知られている。ところがほとんどの強磁性体は対称心を持つ結晶構造でありSHG禁制である。なぜなら一般に、伝導電子を媒介とする強磁性発現においては軌道の縮重度が高いことが不可欠であり、また超交換相互作用が支配的な系では軌道の対称性から磁気分極と電気分極が相反する傾向にあるためである。しかも、ほとんどの強磁性体では可視光領域に金属的な反射や強い吸収を示すことから、磁性体における非線形光学効果の研究は磁性金属の表面SHGか反強磁性体のバルクSHGに限られていた。そこで、まず磁気分極(強磁性)と電気分極(SHG活性)の共存する可能性が興味深い検討課題となり、次に両者の共存効果としての非線形磁気光学効果が興味を引く対象となる。前者においては、近年研究の進展している分子性の磁性体が非常に有利である可能性が考えられる。なぜなら、分子性の磁性材料は、様々な形状の分子骨格を構成単位として構築することができるため、従来の酸化物や金属の磁性材料に比べて格段に多様性に富んだ結晶構造をとる可能性があるからである。そこで本研究では、分子性磁性体の一種であるプルシアンブルー類似体について強磁性とバルクSHG活性の共存について検討を行い、さらに磁化誘起の第2高調波発生(MSHG)に関する検討を行った。

まず、磁気分極(強磁性)と電気分極(SHG活性)の共存する材料について説明する。プルシアンブルー類似体は分子性磁性体の中では比較的磁気相転移温度が高く、また光誘起磁化などが報告されており興味を引いている。本研究では、特に透明強磁性体として知られている $\text{Cr}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ をベースに、 Cr^{2+} イオンの一部を Fe^{2+} で置き換えた

($\text{Fe}^{\text{II}}_x\text{Cr}^{\text{II}}_{1-x}$) $_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ について検討を行った。通常、これらの化合物の合成では 2 価イオンと 3 価のヘキサシアノイオンを共沈させることにより試料を得るが、本論文では 3 価イオンを電気化学的に還元することで電極近傍に 2 価イオンを発生させる手法を用い、 SnO_2 透明電極上に可視光透過性のある磁性薄膜を得た。この電解合成薄膜は全ての組成で強磁性を示し、光学測定に十分耐える光透過性を持っていた。

これらの電解合成磁性薄膜について、室温常磁性領域で SHG 測定を行ったところ、2 元系の膜では全く SHG は観測されなかったのに対して、3 元系の膜においては明確な SHG が観測された (Fig. 1)。一方、共沈法により得た同じ組成の粉末試料では、全ての組成について SHG は観測されなかった。電解合成膜で観測された SHG は、試料の膜厚変化に対してフリンジパターンを示すことから、バルク結晶由来の SHG であることが確認された。また、その SH 光強度の入射角依存性から膜厚方向への電気分極が確認され、光学的な膜の異方性は $C_{\infty v}$ であった (Fig. 2)。一方、X 線回折による構造解析を行ったところ、2 元金属系の $\text{Cr}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ($x=0$) と $\text{Fe}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ($x=1$) の構造はプルシアブルー本来の立方晶であったのに対して、3 元金属系の ($\text{Fe}^{\text{II}}_{0.33}\text{Cr}^{\text{II}}_{0.67}$) $_{1.5}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.33$) 薄膜ではわずかに歪んで対称心を失った単斜晶系を示した。この結果は 3 元系の薄膜のみで SHG が観測されたこととよく対応する。また 3 元系の膜では膜厚方向への強い結晶配向が見られ、結晶の対称性と優先配向面を考慮すると膜全体として面外方向への電気双極子を持つことが推察され、光学測定の結果と一致した。

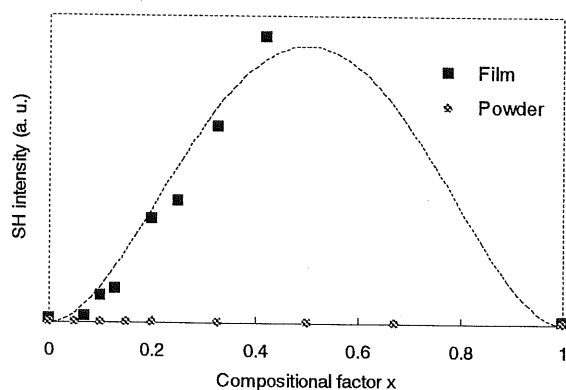


Fig. 1 SH intensity vs. x plots of films and powders at SH wavelength of 388 nm ($P_{\text{IN}} \cdot P_{\text{OUT}}$).

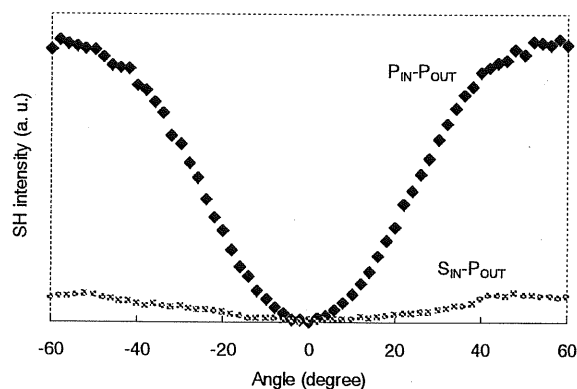


Fig. 2 Maker's fringe pattern of the film for $x=0.33$ at the SH wavelength of 388 nm.

X 線構造解析と光学測定の結果から、SHG 活性導入の機構については以下のように考えられる。まず、 Fe^{2+} イオンによる置換で $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-CN}\text{-Cr}^{\text{II}}$ 結晶格子に歪みが生じる。電荷補償のための $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ サイトの 1/3 が欠陥であるため、歪んだ Fe サイトに欠陥を生じやすく Fe イオンが立方晶の中心からずれた永久双極子を生じる。共沈法による試料ではこの永久双極子がランダムに向いているためにバルクとしての分極は見られないが、優先配向を伴う電気化学的な成膜では電気双極子の向きが膜の成長方向に揃うことが期待される。こ

の結果、膜厚方向への一軸異方性のある SHG 活性が導入されたと考えられる。このような SHG 活性導入の機構は、置換した Fe イオンの量と SH 光強度の関係からも支持された ($I_{SH} \propto |x(1-x)|^2$)。以上の結果、SHG 活性な強磁性体を得ることに成功した。

次に磁性薄膜の SHG に対する磁化の影響について調べた。磁気相転移温度(約 220K)以上では、温度による SH 光強度の変化はほとんど見られなかったが、磁気相転移温度以下では自発磁化の絶対値の温度依存性とよく対応する SH 光強度の温度依存性を示した(Fig. 3)。特に $x = 0.13$ の組成を持つ試料では Fe^{II}, Cr^{II}, Cr^{III} の各副格子磁化が打ち消しあう補償点を示すが、SH 光強度は補償点近傍で極小値を示した。この SH 光強度の温度変化は、磁歪を通じて非線形感受率に変化することによると考えられる。磁歪による感受率の変化分は、

$$\chi_{ijk}^{(\text{strain})} = p_{ijklm} u_m \quad (p: \text{非線形光弾性テンソル、} u: \text{歪みテンソル}) \quad (1)$$

と記述できる。プルシアンブルー類似体では金属イオン間の磁氣的相互作用は等方的であるので、歪みテンソル u が対角項だけを持つ体積磁歪となり、SH 光の強度だけが自発磁化

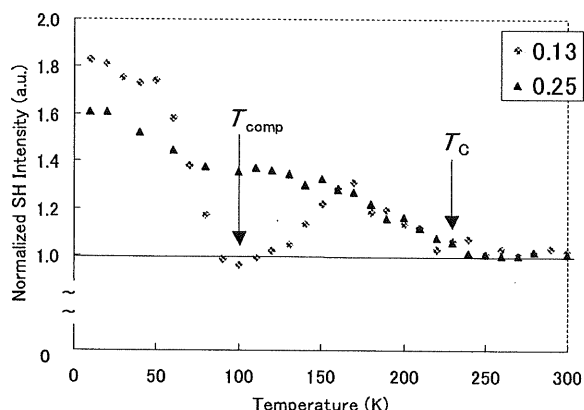


Fig. 3 Temperature dependences of SH intensity in films for $x = 0.13$ and 0.25 in the absence of magnetic field.

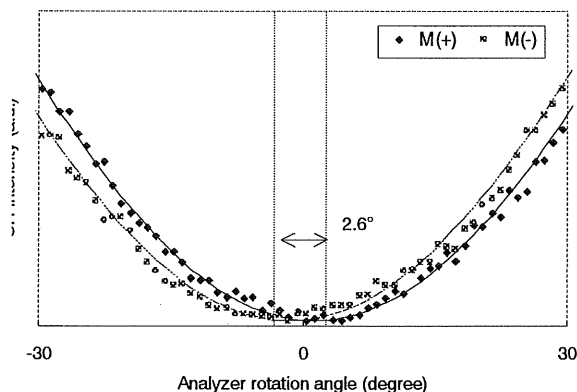


Fig. 4 The rotation of the plane of SH radiation in film for $x = 0.33$ in the applied magnetic field of ± 10 kOe at 50 K.

に依存した変化を示すと考えられる。つぎに、磁気相転移温度以下で、外部磁場の印加による影響を調べた。SH 光の偏光面は外部磁場の印加によって回転し、その偏光面の回転の向きは外部磁場の向きによって変わる、いわゆる非相反性を示した(Fig. 4)。非相反性はスピンの時間反転対称性に由来する性質であるため、この偏光面の回転が試料の磁化による影響であることが確認できた。しかもその回転角度が同じ試料における線形ファラデー回転の角度よりも明らかに大きいことから、非線形光学過程に起因する磁気光学効果であることが明瞭に示された。これらの SHG に対する磁化の影響は、磁気点群を利用したマクロな対称性の考察により説明することができた。すなわち、2次の非線形感受率テンソルに対する磁場の摂動項を考えると、

$$\chi_{ijk}(\mathbf{M}) = \chi_{ijk}^{(0)} + \chi_{ijkL}^{(1)} M_L + \chi_{ijkLM}^{(2)} M_L M_M \quad (2)$$

のように書くことができ、各テンソルの要素は空間-時間対称性から導出される。外部磁

場による非相反的な SH 光偏光面の回転は、結晶由来の高調波 (M0 次) に加えて、新たに M1 次の磁化誘起の高調波が発生すると考えることで説明できる。M の摂動項の存在は、磁気分極と電気分極の微視的な共存による共存効果を意味している。共存効果は、主にスピン軌道相互作用と 2 次の非線形電気双極子遷移とのカップリングによるものであると考えられる。磁性項の大きさは結晶項の約 2 % 程度の大きさであった。

強磁性体における SHG 活性の導入はこれまでほとんど例が無く、バルク強磁性体としては YIG ベースの材料に続き 2 例目である。また分子磁性体においてコヒーレントな SHG と更に MSHG が観察されたのは本研究が初めての例である。分子性磁性体は構造制御の容易さに特徴があると考えられ、このような強磁性と電気分極が共存するような系の設計において有利であると期待される。非線形光学効果へのスピンによる非相反性の導入は、新たな偏光制御の可能性や電荷とスピンの絡み合った強相関電子系の光学的研究手法を提供する可能性があり、今後の発展が期待される。