

高い時間・空間・エネルギー分解能が比較的容易に得られる光学的測定法は、物質科学において最も汎用性のある研究手法の一つとして定着している。この汎用性は、光が物質内に遍在する外殻電子と強く相互作用することに起因するが、この強い相互作用は逆に強いバックグラウンドとなって、全体の中で希にしか起こらない過程を覆い隠してしまう働きもする。このような状況下で、非線形光学現象は特定の対称性やエネルギーレベルを選択的に強調する有力な手法である。本論文は、非線形光学過程の中でも最も次数が低く従って効率も高い二次の非線形性に注目し、これを遷移金属酸化物に応用してその有用性を示したものである。

本論文は全4章よりなる。

第1章は序章であって、二次の非線形光学効果に着目する理由が簡潔に述べられている。

第2章は、Mn酸化物薄膜における界面第二高調波発生と題して、価数の異なるMnイオンからなる酸化物の界面を第二高調波発生(SHG)法によって調べた結果が記されている。LaMnO<sub>3</sub> (LMO)とSrMnO<sub>3</sub> (SMO)はバルク結晶中では反転対称性を持ち、電気双極子近似ではSHG効率は厳密にゼロになる。一方、これら結晶でもその表面では反転対称性が破れているためSHG活性であるが、この両者の接合界面においては、接合面の両側においてMnの形式価数が異なるため、表面とは異なる効果が期待される。そこで、透明ペロフスカイト基板にレーザーアブレーション法で作製したLMO、SMOおよびその組み合わせの薄膜について、第二高調波発生効率を測定したところ、酸化物と基板の界面からの寄与は殆ど無く、また接合面からの信号は酸化物表面からの信号に比べて数倍大きい事が観測された。また、接合面からの信号は、LMO/空気/SMO構造の空気層をゼロにした極限として期待されるものよりも桁違いに大きいことが分った。このことは、接合界面に特有の非対称な電子状態が存在することを示唆し、SHGによって物質内部の界面を選択的に検出することが可能であることが示された。

第3章では、NiOのスピンのダイナミクスをSHG法によって検出した結果が述べられている。NiOは523Kという高いネール温度を持つ反強磁性体であり、交換バイアスによって強磁性体素子の磁化方向を規制するための有効な物質であると期待されている。ところが、反強磁性体のスピンの運動については、巨視的な磁化や線形の磁気光学効果で検出することが出来ないため、未知の部分が多い。ところで、NiOではSHGが反強磁性秩序を反映することが知られている。NiOを光励起し、そのSHG効率を時間遅れのついた第二の光パルスで検出するポンプ・プローブ法を用いたところ、100ピコ秒を優に越える長いコヒーレンス時間を持った振動現象が観測された。その基本周波数(約28GHz)は、反強磁性共鳴周波数よりも桁違いに小さく、磁気異方性に由来する反強磁性スピン全体の振動現象であると推測された。この現象はポンプ光強度について明確な閾値が存在し、磁気異方性の不安定な極値が瞬間的に安定化する一種の「光誘起相転移」であると解釈された。また、このコヒーレント振動はポンプ光に対して位相も含めた重ね合わせの原理が成り立つ事も示された。このことは、光によるスピン操作の可能性を与え、今後のスピントロニクスへ向けた重要な可能性を提供するものである。

第4章では、NiOとKNiF<sub>3</sub>を使って、和周波発生(SFG)法の長所が示されている。SFGでは波長の異なる二つの光子が関与するため、中間状態、終状態のそれぞれに共鳴するような光子のエネルギーの組み合わせが可能である。このような二重の共鳴によって、磁気双極子遷移のような遷移強度の弱い

過程を含む非線形光学過程が容易に測定可能なレベルまで増強される。通常の SHG では検出できないような微弱な遷移と付随するフォノンサイドバンド、吸収スペクトルを避ける光子エネルギーの組み合わせによってバルクの非線形光学効果を容易に検出可能にする試みなどが示されている。

以上を要するに本論文では、非線形光学効果を用いて、通常であれば大きなバックグラウンドの中に埋もれてしまう微弱な信号を選択的に取り出し、これが酸化物エレクトロニクスやスピントロニクスなど将来の工学の重要分野において汎用性のあるプローブとして有用であることをデモンストレートした。

この点で、本研究は物性物理学、物理工学の進展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。