

## 学位論文題名

## “Optical Response from Transition Metal Oxides.”

## 「遷移金属酸化物における光応答」

## 学位論文内容の要旨

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は遷移金属イオンの d 軌道と酸素イオンの p 軌道が互いに同方向に広がり、大きな重なりを有することで、 $10^5 \text{ cm}^{-1}$  のオーダーに及ぶ強い電荷移動吸収を持つ。この強い電荷移動吸収により光と物質の相互作用が共鳴的に大きくなることが期待できる。遷移金属酸化物の電気的および磁気的な性質は古くから詳細に検討され、今日では極めて広範囲の分野において様々な応用が報告されているが、他方、磁気光学を除いて光学的性質、特に非線形光学応答は必ずしも十分に検討されてきたとは言えない。本論文ではフェムト秒レーザーを用いた光混合分光において、新規な広帯域コヒーレント光発生が実現できたことを示す。更に、d 電子を有する遷移金属酸化物ならではの新規な光学応答として、ペロブスカイト類似 Mn 酸化物において、ラマンスペクトル及び赤外吸収分光から特異なマルチマグノン励起が観測されたこと示す。

(1)  $\text{YFeO}_3$  及び関連化合物における光応答

斜方晶構造を持つ遷移金属酸化物  $\text{YFeO}_3$  においてラマン散乱、及び再生増幅器を用いた高強度フェムト秒光パルス (パルス幅=約 150fs) を用いた非線形分光により数  $100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  における素励起を検討した。

$\text{YFeO}_3$  のラマン散乱スペクトルは  $1300 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域に鋭い 1 及び 2 フォノン線を有すると同時に広帯域の弱い発光を有する。広帯域の発光は偏光依存性から蛍光成分と考えられるが、CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) 分光によれば  $2700 \text{ cm}^{-1}$  に及ぶ領域において信号が観測され、なんらかの広帯域素励起の存在することが示された。結晶の欠陥ないし微量不純物によるキャリアに基づく電子的な散乱と考えているが、本研究では起源を明らかにするには至っていない。

他方、 $800 \text{ cm}^{-1}$  以下の低エネルギーには 1 フォノン励起に基づく鋭い吸収が存在する。異なるエネルギーを持つふたつの超短光パルスを用いて多光波混合分光を行ったところ、両者のエネルギー差が 1 フォノンのエネルギーに共鳴した場合には、高次の CARS 光 ( $\omega_n = \omega_1 + n(\omega_1 - \omega_2)$ ;  $\omega_1, \omega_2$  はそれぞれ入力光のエネルギーで  $\omega_1 > \omega_2$ ) が発生する。高次 CARS は赤外から  $\text{YFeO}_3$  の CT 吸収端約  $600 \text{ nm}$  に至るまで連続して観測される。なお高次 CSRS (Coherent Stokes Raman Scattering) 列は適切な測定器がないために本研究の対象からは除外している。n 次 CARS 光の発生は (n-1) 次の CARS 光と 2 つの入射光  $\omega_1, \omega_2$  との 4 波混合に基づく。また、高次 CARS 光と同時に試料背面より THG、THG に連続する CARSTH (CARS associated with Third Harmonic Generation:  $\omega_n = 3\omega_1 + n(\omega_1 - \omega_2)$ ;  $n > 0$ ) 及び CSRSTH 光 (CSRS associated with Third Harmonic Generation:  $\omega_n = 3\omega_2 + n(\omega_1 - \omega_2)$ ;  $n < 0$ ) が発生することが見出された。n 次の高次 CARSTH 光は n 次の高次 CARS 過程における仮想的な発光準位において、更に入射光から 2 つの光子を吸収し発

光したものと考えられる。これらの光混合は試料背面の薄い領域において発生し、ほぼ可視域全域に渡る広帯域の光パルス列となっている。高次 CARS 列及び高次 CARSTH 列は顕著な遅延時間依存性を示し、 $\omega_1$  光が  $\omega_2$  光に先行する場合には個々のピークのスペクトルの分離が不鮮明になる。スペクトルの遅延時間依存性は高次 CARS と高次 CARSTH とで完全に対応することから、両者は中間状態を共有していると考えられる。また顕著な遅延時間依存性は、 $\omega_1$  光が  $\omega_2$  光に先行する場合、誘導ラマン過程により低エネルギーフォノンが実励起されるのに対し、 $\omega_2$  光が  $\omega_1$  光に先行する場合には熱的に励起されたフォノンと結合しなければならず、低エネルギーフォノンの実励起が困難であるためと考えられる。

高次 CARSTH 及び高次 CSRSTH の発生はペロブスカイト型遷移金属酸化物  $\text{YFeO}_3$  に限らない。本研究ではガーネット構造を持つ  $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 、広いバンドギャップを持ち THG と非共鳴な  $\text{SrTiO}_3$ 、非遷移金属酸化物  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  においても発生することを示した。特に  $\text{SrTiO}_3$  は主に高次 CSRSTH のみが観測される。 $\text{SrTiO}_3$  は全てのフォノンがラマン禁制であり、高次 CSRSTH は 2 次のラマン過程により生成されている。

最後に高次 CARSTH 光パルス列を重畳した超短光パルスを作り出す可能性について述べた。発生する高次 CARSTH 列のスペクトル幅は  $5000\text{cm}^{-1}$  に達し、共軸で発生し、互いに位相をそろえて重畳することで、10fs 以下のパルス幅を有する超短光パルスを得ることが可能である。更に、高次 CARSTH は THG とバランスし、全体はなめらかな釣鐘状のスペクトルとなって、フーリエ変換された超短光パルスは寄生的なパルスの発生は抑制されることが期待される。

## (2) 六方晶 $\text{YMnO}_3$ における光協同励起

$\text{YMnO}_3$  は六方晶系を有する典型的なフラストレート系スピン化合物である。この物質は反強磁性秩序と強誘電性秩序が共存する数少ない系の一例として知られている。

$\text{YMnO}_3$  の磁気転移温度は 74K に存するが、面内スピン相互作用は面間スピン相互作用に比べ著しく大きいことにより、室温においても面内秩序が維持されている。そのため室温においてさえラマンスペクトルには明瞭なフォノン線とともにスピン揺動にもとづく広帯域のスペクトルが観測される。温度依存を検討したところ、前者の強度が温度に対し一意に決まるのに対して後者はランダムに変化することを見出した。それを利用して両者をスペクトル分離し、後者の形状を緩和を考慮した 2 層三角格子におけるスピン系の分散関係からみちびかれるラマンスペクトルでフィッティングを行った。得られた交換相互作用  $J$  は  $143\text{cm}^{-1}$ 、緩和半値幅は  $1100\text{cm}^{-1}$  と非常に大きい値を示した。スピン揺動の緩和が著しく大きいことは励起状態において電荷移動に伴う遷移行列要素がフォノンおよびエキシトンの存在により大きな摂動を受けたものとして理解される。同時に中赤外吸収分光を行い、フォノンアシスト  $m$ -マグノン吸収によるピークを観測した。 $m=2$  の場合、ピークの位置はラマン散乱スペクトルの解析から求めた  $J$  と良く整合する値を得た。更に  $m=3,4,5$  に対応するエネルギーにもピークが観測された。これらはフォノンアシスト  $m$ -マグノン吸収と同定される。同じ結晶構造で異なるスピン配置を持つ  $\text{ErMnO}_3$  においては Er の f-f 遷移に伴う吸収のみが観測されることから  $\text{YMnO}_3$  のハミルトニアンはスピンカイラリティ項  $S_i(S_j \times S_k)$  を持つことが示唆された。

以上

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	中原純一郎
副査	教授	花村榮一 (千歳科学技術大学)
副査	教授	徳永正晴
副査	教授	八木駿郎
副査	助教授	三品具文

## 学位論文題名

# “Optical Response from Transition Metal Oxides.”

## 「遷移金属酸化物における光応答」

遷移金属酸化物の電気的および磁気的な性質は古くから詳細に検討されてきたが、磁気光学を除いて光学的性質、特に非線形光学応答は必ずしも十分に検討されてきたとは言えない。本研究では、遷移金属酸化物の光応答の特徴を2つの観点、即ち遷移金属の3d軌道から酸素の2p軌道への電荷移動遷移に伴う大きな振動子強度を利用した強い光-物質相互作用、及びスピンに起因する光応答に注目し、線形及び非線形光学応答を検討したものである。結果は、以下の2点に集約される。

### (1) YFeO<sub>3</sub>及び関連化合物における非線形光応答

斜方晶構造を持つ遷移金属酸化物 YFeO<sub>3</sub>においてラマン散乱、及び高強度フェムト秒赤外光パルス (パルス幅=約 150fs) を用いて数 100~3000cm<sup>-1</sup>における素励起を検討した。

YFeO<sub>3</sub> のラマン散乱スペクトルにおいてフォノン励起に基づく鋭い線構造とその背景に微弱な広帯域発光を観測した。本研究では CARS(Coherent anti-Stokes Raman Scattering)分光により広帯域発光が 2700cm<sup>-1</sup>の広帯域に及ぶラマン成分であることを示した。欠陥ないし微量不純物によるキャリア生成に基づく電子的な散乱と考えているが、本研究では起源を明らかにするには至っていない。

他方、より低エネルギー域ではフォノンとの共鳴が明瞭になってくる。フォノンに共鳴した場合には、赤外から YFeO<sub>3</sub> の CT 吸収端約 600nm に至るまで連続した高次の CARS 光( $\omega_n = \omega_1 + n(\omega_1 - \omega_2)$ ;  $\omega_1, \omega_2$  はそれぞれ入力光のエネルギーで  $\omega_1 > \omega_2$ )、および可視域では THG、THG に連続する CARSTH(CARS associated with Third Harmonic Generation:  $\omega_n = 3\omega_1 + n(\omega_1 - \omega_2); n > 0$ ) 光、及び CSRSTH 光(Coherent Stokes Raman Scattering associated with Third Harmonic Generation:  $\omega_n = 3\omega_2 + n(\omega_1 - \omega_2); n < 0$ )が発生することを見出した。これらの信号が発生するメカニズムを説明するための半定量的なモデルを提案した。高次 CARS は既に気体においていくつかの報告例があるが、本研究では固体におけるフォノンを利用したこと、また、それらが THG と効率的に結合し、可視域に釣鐘状の広帯域スペクトルを成すことを見出した点に新規性がある。

更に高次 CARSTH 及び CSRSTH 光はペロブスカイト型遷移金属酸化物 YFeO<sub>3</sub>にとど

まらず、ガーネット構造を持つ  $\text{Y}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ 、広いバンドギャップを持ち THG と非共鳴な  $\text{SrTiO}_3$ 、非遷移金属酸化物  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  などにおいても観測される非常に一般的な非線形光学現象であることを示した。以上を通じて得られたスペクトルは多彩な構造を有し、非線形光学一般に新たな話題を提供するものである。

最後に高次 CARSTH 光パルス列の応用に触れている。発生する高次 CARSTH 列のスペクトル幅は  $5000\text{cm}^{-1}$  に達し、可視から紫外における 10fs 以下のパルス幅を有する超短光パルス発生という野心的な試みを提案している。

## (2) 六方晶 $\text{YMnO}_3$ における光協同励起

$\text{YMnO}_3$  は六方晶系を有する典型的なフラストレート系スピン化合物である。

本研究ではラマン散乱スペクトルに広帯域の発光成分を見出し、温度依存性を詳細に検討して、シミュレーションとの比較からその構造がスピン揺動に基づくものであると結論付けた。他方、中赤外吸収スペクトルには鋭い微細構造を持つフォノンアシスト 2-マグノン吸収を見出した。両者の形状の際立った違いから、ラマン散乱スペクトルから磁氣的励起を解釈する際には中間状態におけるマグノン-エキシトン及びマグノン-フォノン相互作用を適切に考慮することの重要であることを指摘している。

更に、広帯域の赤外吸収スペクトルに  $m=1,2,3,4,5$  に対応するフォノンアシスト  $m$ -マグノン吸収の構造を見出して、 $\text{YMnO}_3$  のスピンカイラリティ  $S_i(S_j \times S_k)$  を直接光学的に観測したものであると主張している。スピンカイラリティはフラストレートスピン系において大きな関心を呼んでいるテーマであり、本研究の知見は当該分野に重要な話題を提供するものである。

以上を要するに、著者は遷移金属酸化物における光応答に関し、線形および非線形光学を用いて光励起に伴う素過程からその応用に至るまで広範囲にわたる検討を行ったものであり、遷移金属酸化物における光応答の研究に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。

以 上