

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870018

研究課題名(和文) 光学測定による強磁性と自発分極の評価手法の開発

研究課題名(英文) Development of optical measurement systems for the characterization of ferromagnetism and spontaneous polarization

研究代表者

飯森 俊文(IIMORI, Toshifumi)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60360947

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子をベースにした強磁性体や強誘電体の研究は、有機エレクトロニクスの観点から重要な研究テーマとなっている。本研究では、強磁性や自発分極を示す物質を対象として、光学的な測定手法を用いてこれらの物性を評価するシステムを開発することを目的とした。具体的には、紫外から近赤外領域で磁気光学スペクトルを測定するシステムの開発をおこなった。さらに、ナノ秒パルスレーザー光を光源として用い、SHG測定システムの開発をおこなった。

研究成果の概要(英文)：Investigation of ferromagnets and ferroelectric materials based on molecules has been one of the important issues in the field of organic electronics. In this work, we developed optical measurement systems for the characterization of materials showing ferromagnetism and spontaneous polarization. We could build a magneto-optical spectrometer working at wavelengths from ultraviolet to near-infrared. Moreover, a second-harmonic generation measurement system was also developed by using a nanosecond pulsed laser as a light source.

研究分野：光物性化学

キーワード：磁性体 紫外可視近赤外分光

1. 研究開始当初の背景

自発的な磁化をもち、磁場に対して大きな磁化応答を示す物質は強磁性体とよばれ、フェロ磁性 (Ferromagnetism) やフェリ磁性 (Ferrimagnetism) などがその起源として知られている。強磁性体は磁場強度に対してヒステリシスをともなった磁化を示す。また自発的な電気分極をもち、電場によって分極方向を反転できる物質は強誘電体 (Ferroelectric material) とよばれ、電場強度に対してヒステリシスをともなった電気分極を示す。強磁性体や強誘電体は、さまざまなデバイスへの応用が可能であり、分子をベースにした強磁性体や強誘電体の開発は、有機エレクトロニクスの観点から重要な研究テーマとなっている。

自発電気分極の計測法として、一般的には、試料をソーヤ・タワー回路に接続し、物質の電気分極 - 電場の関係におけるヒステリシス曲線を電氣的に測定する方法や、温度を変化させて試料の表面電荷 (焦電荷) により誘起される電流を測定し、自発分極を見積もる方法などが用いられる。これらの電氣的な計測においては、基本的には試料に電極をつける必要がある。いっぽう強磁性の測定には、いわゆる SQUID など磁化率の測定装置を用いて測定がなされる場合が多い。

自発分極をもち物質は、空間反転対称性が失われた構造を有することが知られている。そのような構造をもち物質においては、二次の非線形光学効果である第二次高調波発生 (SHG) が許容過程となることが知られている。一方、自発分極をもたない通常の物質は、一般的には空間反転対称性を有しており、このような物質中では表面・界面などの場を除けば第二次高調波発生は禁制になることが知られている。したがって、たとえば物質が自発分極をもち相と自発分極をもたない相のあいだで相転移を示すような場合において、相転移と自発分極を鋭敏に検出するうえで SHG 光の検出は有用な手法のひとつとなる。

磁化した物質が光の偏光状態などに影響をおよぼす現象は、磁気光学効果と呼ばれる。代表的な磁気光学効果として、ゼーマン効果をはじめ、磁気複屈折効果 (コットン・ムートン効果)、磁氣的カー効果などが挙げられる。強磁性体は非常に大きな磁気光学効果を示し、磁気光学効果の大きさは物質の磁化に対応することが知られている。したがって、磁気光学効果を利用して物質の磁化曲線を測ることができることから、強磁性の評価手法として用いることが可能である。

自発分極や強磁性を示す物質は、上記のような光学的な性質を有する。したがって光学的な手法によって物質の自発分極や強磁性を測定することが可能であり、これらの物性を示す物質の優れた評価手法となることが期待される。

2. 研究の目的

我々はこれまでに、有機導体の単結晶を対象に、レーザー光を結晶に照射したときの電気伝導度や磁化率の変化について研究をすすめてきた。本研究では、強磁性や自発分極を示す有機導体などを対象として、光学的な測定手法を用いて計測するシステムを開発することを目的とした。具体的には、以下の装置の開発と研究に取り組んだ。

(1) 磁気光学効果測定システムの開発

磁化した物質は、磁化に対応した磁気光学効果を示すことが知られている。そこで本研究では、紫外可視近赤外光の波長帯域において磁気光学効果の波長依存性 (スペクトル) を測定可能な装置を開発する。

(2) SHG 測定システムの開発

空間反転対称性をもたない物質から発生する SHG 光を測定するシステムを開発する。ナノ秒パルスレーザー光を光源として用い、s-, p-偏光状態などを変えた測定が可能な装置を開発する。

(3) 有機導体の光作用

有機導体の光との相互作用に関して、異なった角度から知見を得るために、光照射により生じる物性の変化について研究する。

3. 研究の方法

(1) 磁気光学効果スペクトル測定システム

標題のシステムの開発をおこなうことにより研究をすすめた。システムの概要を Fig. 1 に示す。キセノンランプを光源とし、分光器によって単色化した光を、偏光子を用いて直線偏光とし、さらに光弾性変調器を利用して偏光状態に変調をかけた。試料を透過した光について検光子を用いて特定の直線偏光方向の光のみを選択し、光検出器によって検出した。光強度の変調成分 (AC 成分) は、ロックインアンプを用いて測定した。また光強度の DC 成分は、アナログ - デジタル (A/D) 変換器を用いて測定した。Labview を用いて分光器の波長、電磁石の電流値などを PC から制御するとともに、AC・DC 電圧の測定値を PC に取り込んでスペクトルを測定するプログラムを開発した。

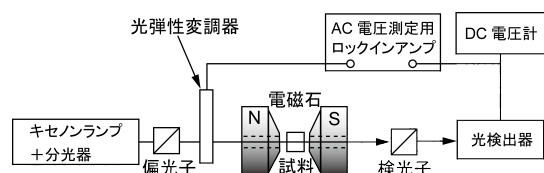


Fig. 1. 磁気光学効果スペクトル測定システム .

(2) SHG 測定システム

標題のシステムの開発をおこなうことにより研究をすすめた。今回開発したシステムの概要を Fig. 2 に示す。ナノ秒パルス Nd:YAG レーザーを光源として用い、偏光子を用いて直線偏光を得たのちに試料表面に p-偏光もしくは s-偏光を入射した。反射光には、試料で発生する SHG 光と基本波(波長 1064 nm)の両方が含まれる。そのため光学フィルターを用いて、波長 532 nm の SHG 光のみを透過させた。さらに検光子によって p-偏光もしくは s-偏光の SHG 光を光電子増倍管で検出した。また偏光子や検光子の軸を回転させることによって、p-偏光および s-偏光を自在に切り替えることが可能である。

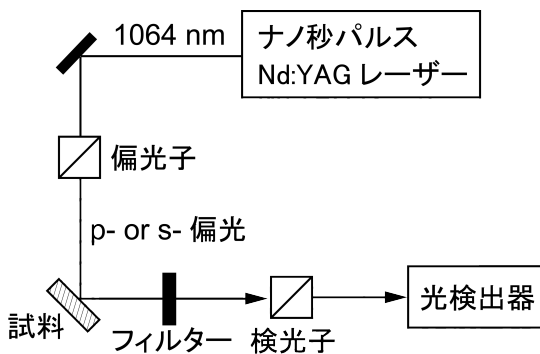


Fig. 2. SHG 測定システム .

(3) 電気伝導度の光照射による変化

λ -(BETS)₂FeCl₄ は、約 8 K において常磁性金属相から反強磁性絶縁相へ相転移を示す有機導体として知られている。相転移温度の近傍において、試料結晶にレーザー光を照射したときの電気伝導度の変化を測定した結果について考察をおこなった。

4 . 研究成果

(1) 磁気光学効果スペクトルの測定

磁気光学効果の文献値が知られている試料を用いて、今回開発した装置の性能の評価をおこなった。具体的には試料が磁化することによって生じる旋光分散について測定をおこなった。試料として純水を用い、光路長 1 cm のガラスセルを用いて測定をおこなった。

旋光角度の波長依存性(磁気光学スペクトル)を測定したところ、短波長側から長波長側にかけて単調に旋光角度が減少する変化がみられるが、このような波長依存性は一般的なものである。またガラスセルを用いて測定した旋光角度には、水による磁気光学効果に加えてガラスセルからの寄与も含まれている。そこでガラスセルからの寄与を差し引くことにより、水に由来する旋光角度の大きさを見積もった。その結果、波長 589 nm

における文献値 $1.3 \times 10^{-2} \text{ min G}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [1]と一致する値が得られた。したがって、今回開発した測定システムは問題なく動作しており、測定値が信頼できるものであることが確認された。

(2) SHG の測定

SHG 光を発生することが知られている試料を用いて、今回開発した装置の性能の評価をおこなった。試料として、半導体ヒ化ガリウム(GaAs)の単結晶を用いた。

GaAs の単結晶は、ゼロでない二次の非線形光学感受率 $\chi^{(2)}$ を有することが知られており、non-vanishing elements は

$$\chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{zyx}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = \frac{1}{2} \chi_{14}^{(2)} \quad (1)$$

で与えられる。ここで (x, y, z) は、結晶の principal axes であり、SHG 光の強度は、 $\chi^{(2)}$ の 2 乗に比例する。また結晶の [111] 面における SHG 測定を考え、表面法線を N とし、 $z-N$ 平面と光の入射面とのあいだの角度を φ と定義する。

入射光と SHG 光の偏光がともに p-偏光の場合、SHG 光の強度を理論的に計算すると、SHG 光強度は角度 φ に対して 3 回対称性を示すことが予想される。この振る舞いは、結晶の $\chi^{(2)}$ の空間対称性[式(1)]を考えることにより容易に理解することができる。

今回開発した装置を用いて、 φ を変化させたときの SHG 光強度を測定したところ Fig. 3 のような結果が得られた。なお入射光の入射角は 45° で測定をおこなった。 $\varphi = 0^\circ$ および 120° において最も強い SHG が観測され、 60° および 180° においても強度の増加が見られた。この結果は SHG が φ に対して 3 回対称性を有することを明確に示しており、理論的な予測と一致することを確認した。したがって今回開発したシステムが問題なく動作していることが確認された。

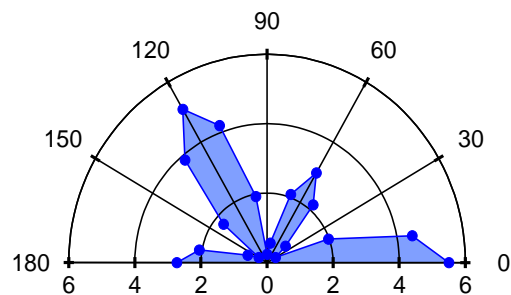


Fig. 3. SHG 光強度 vs φ .

(3) 有機導体の光照射による電気伝導度変化

λ -(BETS)₂FeCl₄ において、相転移温度の近傍においてパルスレーザー光を照射すると、過渡的に電気伝導度が増大し、時間の経過とともにレーザー光照射前の元の電気伝導度へ緩和するが、緩和速度は温度に依存して大きく変化した。臨界緩和現象の理論にもとづいて緩和速度の解析を試みたところ、電子間

の磁氣的相互作用が3次元であることを示唆する結果が得られ、BETS分子とFe原子のあいだの強い π -d相互作用が重要な役割を演じていることを明らかにした。またこれまでにおこなった他の有機導体についての研究結果に再度考察を加え、総説としてまとめた。これら一連の研究成果はオリジナリティが高く、国内外に高いインパクトを与えていると考えられる。

(4) まとめ

以上の結果から、磁気光学測定システムおよびSHG測定システムの開発を達成したと考えられる。今後、本システムを用いた様々な物質系への研究の展開が期待される。

<引用文献>

[1] 日本化学会編、丸善、化学便覧 基礎編(改訂5版)、2004、II-654。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

T. Imori, N. Ohta, Tuning of Electrical Conductivity by Photoirradiation and Electric Fields, The Journal of Physical Chemistry C, 査読有, 118, 2014, 7251-7260. DOI: /10.1021/jp4126123

T. Imori, M. Fujiwara, N. Ohta, Photoirradiation Effect on Magnetic Susceptibility in Organic Superconductors, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, 578, 2013, 44-49.
DOI: /10.1080/15421406.2013.803909

[学会発表](計2件)

飯森俊文・生沼要・太田信廣, 時間分解電気伝導度測定による磁性有機導体 λ -(BETS)₂FeCl₄の光励起ダイナミクスの研究, 第8回分子科学討論会, 2014年09月21日~09月24日, 広島大学(広島県・東広島市).

飯森俊文, 光と電場による分子結晶の電気物性の制御, 2013年光化学討論会(招待講演), 2013年09月11日~09月13日, 愛媛大学(愛媛県・松山市).

6. 研究組織

(1)研究代表者

飯森 俊文 (IIMORI, Toshifumi)
室蘭工業大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 60360947