

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	非線形光学効果から見た鉄複電荷酸化物の電子強誘電性の研究
Title(English)	
著者(和文)	于洪武
Author(English)	Hongwu Yu
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12668号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:沖本 洋一,腰原 伸也,谷口 耕治,植草 秀裕,西野 智昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12668号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文

非線形光学効果から見た鉄複電荷酸化物
の電子強誘電性の研究

東京工業大学
理学院 化学系 エネルギーコース

于 洪武

指導教員：沖本洋一准教授、腰原伸也教授

目次

第1章：緒言.....	2
1.1 強誘電体と高速電子デバイス.....	4
1.1.2 <i>d</i> 電子ゆらぎ.....	9
1.2 フェムト秒パルスレーザ.....	12
1.3 本論文の研究目的と各章の概要.....	13
第2章 実験手法.....	14
2.1 試料合成.....	14
2.1.1 FZ 法による単結晶試料の合成.....	14
2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング.....	16
2.2 X 線測定.....	18
2.2.1 エネルギー分散型蛍光 X 線分析.....	18
2.2.2 X 線振動写真.....	19
2.3 定常反射率スペクトル測定.....	21
2.4 第二次高調波発生.....	22
2.5 ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光測定.....	26
2.6 テラヘルツ発生.....	28
2.6.1 非線形結晶を用いるパルスレーザの差周波によるテラヘルツ波発生：.....	28
2.6.2 電気光学サンプリング法によりテラヘルツ電場検出：.....	30
第3章：電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の特性評価と機能開拓.....	32
3.1 電子強誘電体薄膜.....	32
3.2 合成方法.....	35
3.3 研究目的.....	37
3.4 実験結果.....	38
3.4.1 吸収スペクトル測定.....	38
3.4.2 第二次高調波発生の観測.....	39
3.4.3 SHG 入射光アジマス角依存性の観測.....	41
3.4.5 フェムト秒レーザパルスによるテラヘルツ電場発生.....	44
3.5 まとめ.....	45
第4章：電子強誘電体 LuFe_2O_4 における時間分解分光測定.....	48
第5章： YFe_2O_4 の逐次相転移と磁場効果.....	49
参考文献.....	50
研究発表リスト.....	53
謝辞.....	58

第1章：緒言

物質は、ミクロな電子や原子がマクロな数にわたって結合することで結晶となり、そこで初めて「材料」と呼ばれる。そのマクロの分子が示す物性によって、材料は分類される。代表的な固体物理学の教科書にのっている材料は、金属、半導体、誘電体、磁性体、超伝導体などがある。これらの材料は、人類の需要に応じて、それぞれの分野で応用されている。古くは電力輸送に金属が使われており、また 20 世紀においては、トランジスタやメモリに代表される半導体をベースにしたエレクトロニクスが産業の基盤となった。

現在、第四次産業革命とともに、情報量や省エネなどの課題が提唱されている。このような時代で中心になる材料は何だろうか。その例としては、量子コンピュータへの応用が期待される超伝導体、エネルギー消費なしに情報伝達できるスピントロニクス材料（磁性体）などが挙げられ、現在その研究が盛んに行われている。そのような新物質、新概念に加えて、注目を集めている新材料が、電子強誘電体と呼ばれる物質群である。

一般に強誘電体は、自発的に極性を持ち、さらに外部電場を印加することで分極を反転して保持することができる物質群のことを指し、その存在は古くから知られている。応用面では、外場によって情報を書き込み、記憶できる重要なエレクトロニクス材料やメモリ材料となっている。更に、圧電性、光学非線形性、といった多様な性質を示すことから、太陽電池、光変調器や波長変換素子などとして広く応用されている。このように強誘電体は、今日の情報通信社会には不可欠な材料となっているが、本論文では強誘電体の中でも特に近年その性質が明らかになりつつある「電子強誘電体」と呼ばれる新規強誘電体に注目し、非線形光学的手法からその性質と新機能を明らかにしていく。

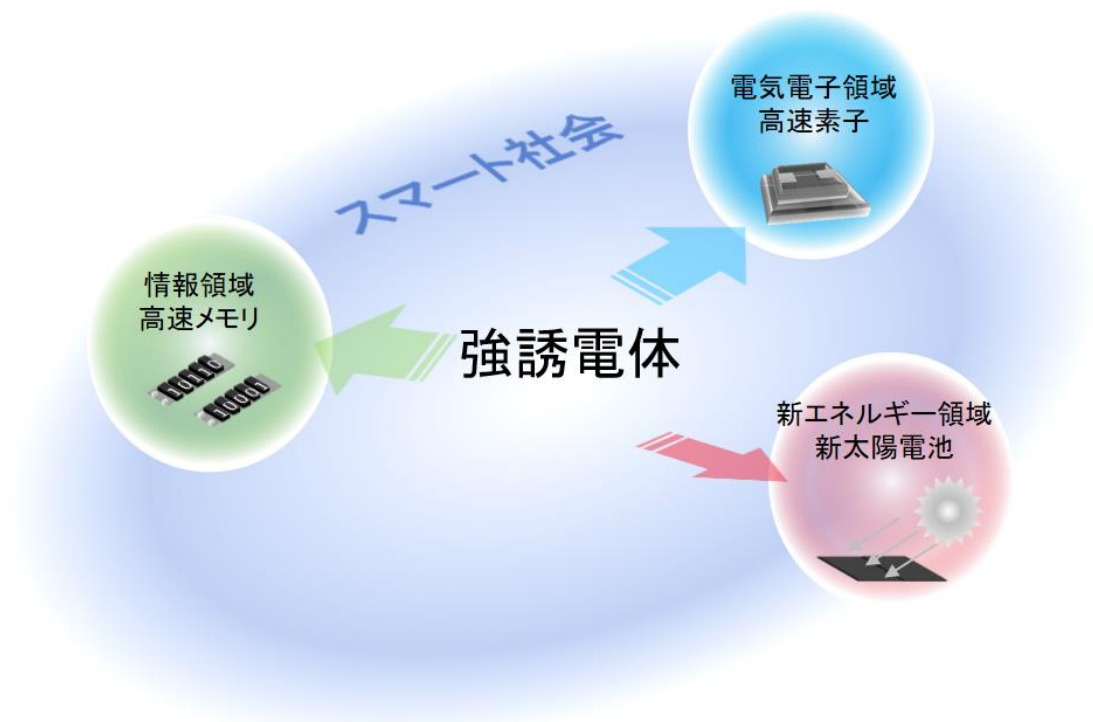


図 1.1 強誘電体の応用。

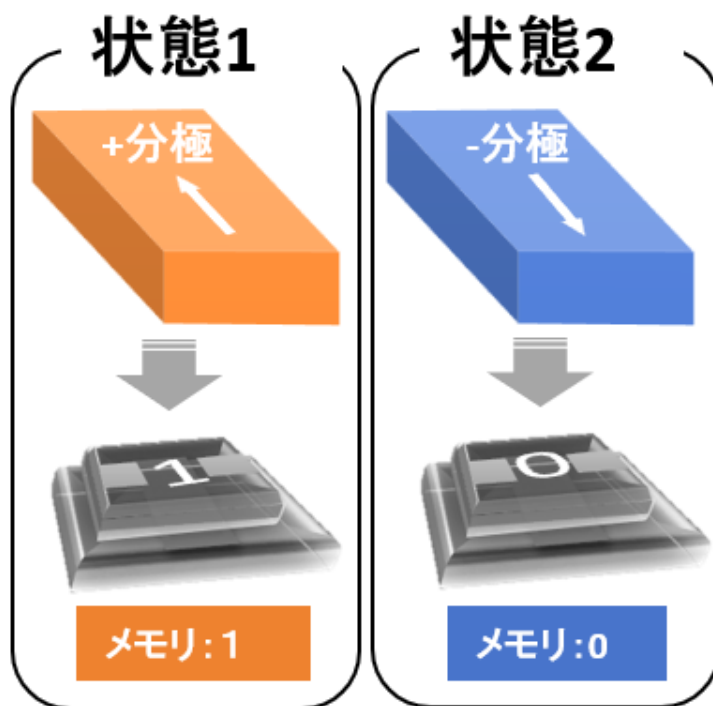


図 1.2 強誘電体メモリの模式図。

1.1 強誘電体と高速電子デバイス

強誘電物質が初めて発見されたのは1920年代のことで、それはロッシェル塩という有機無機複合化合物であった [Valasek1921、Sawyer1930]。その後、典型的な強誘電体ペロブスカイト型化合物 BaTiO_3 が1940年代に発見された [Wul1946]。さらに近年では、環境に優しい炭素・水素・窒素を主成分とする有機材料の強誘電体の開発も盛んに進められている [Tayi2015、Horiuchi2008、Owczarek2016、Qiu2010、Horiuchi2014]。

結晶格子は、原子が対称に配置されるときに最も安定となるのが普通である。格子内に極性を持ち、双極子モーメントが一方向に並ぶことで安定化される材料は焦電体と呼ばれるが、そのうち外場で分極方向を反転できるのは、強誘電体と呼ばれる。このような強誘電体の起源として有名なものに、イオン変位型(図1.3)と秩序-無秩序型(図1.4)がある。

変位型の典型例は BaTiO_3 などが挙げられる。真ん中の Ti^{4+} が対称位置からずれることで格子全体が極性を持つようになる。 BaTiO_3 はペロブスカイト型構造を持ち、その対称性からTiイオンの安定位置は二つあり、鉄イオンの移動で、分極を反転させることも可能である。秩序-無秩序型の典型例は食品添加剤 NaNO_2 などが挙げられる。ランダムな方向に向いている双極子が、温度が下がるとともに、274K以下ではエントロピーが小さいような配置を取り、すべての双極子が特定な方向に向くようになる。このようなメカニズムで結晶全体がマクロ的分極を持つようになる。

図1.5で示したのは、強誘電体に電場を印加するときの、物質中の分極変化の様子である。分極の反転に必要な電場は抗電場と呼ばれる。これは強誘電体の自発分極を反転させるときに必要な電場の大きさを表す。抗電場が大きいほど分極の反転が難しくなり、反転に必要なエネルギーが多く必要なだけでなく、応答速度も遅くなると考えられる。この省エネルギー駆動(低い抗電場)と高速応答(速い反転)が今後の強誘電体に求められる機能であると考えられ、このような需要から「電子強誘電体」の概念が提唱され始めた。

電子強誘電体はイオン変位型及び秩序-無秩序型強誘電体とは異なり、電子の整列と移動によって分極が発生する強誘電体である(図1.6) [Guo2000、Hashimoto2015]。質量が原子やイオンに比べてはるかに軽い電子の配置変化によって分極が形成されれば、通常の強誘電体に見られる分極反転と比べて、より低い抗電場とより速い応答速度が期待されよう。

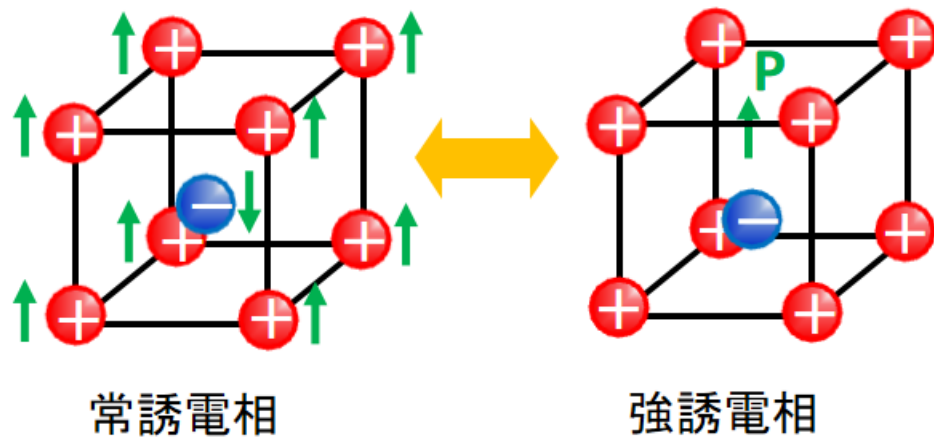


図 1.3 変位型強誘電体の模式図。

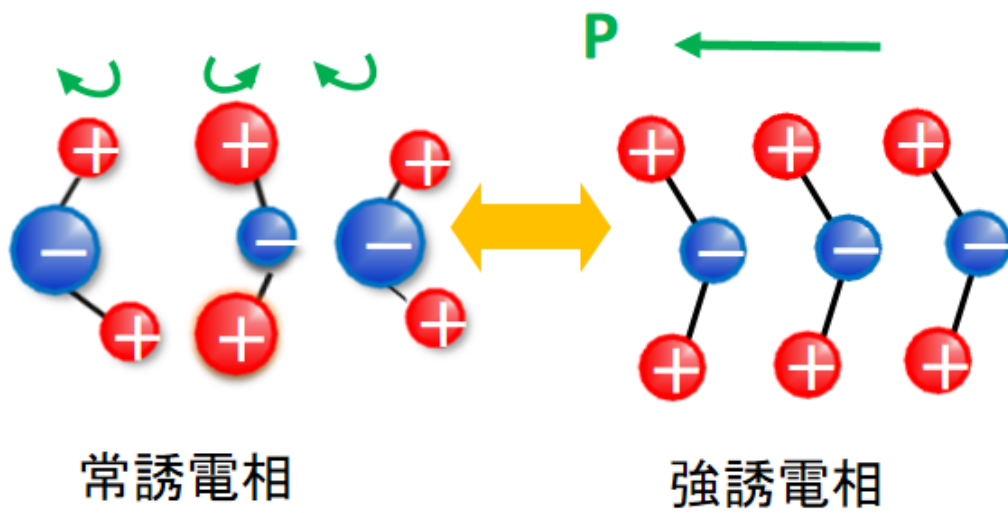


図 1.4 秩序-無秩序型強誘電体の模式図。

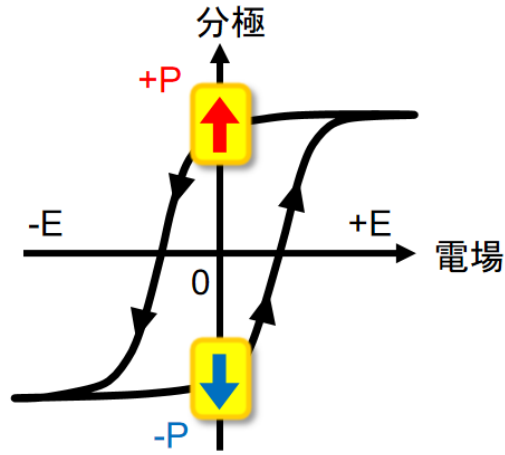


図 1.5 強誘電体の P - E 履歴曲線。

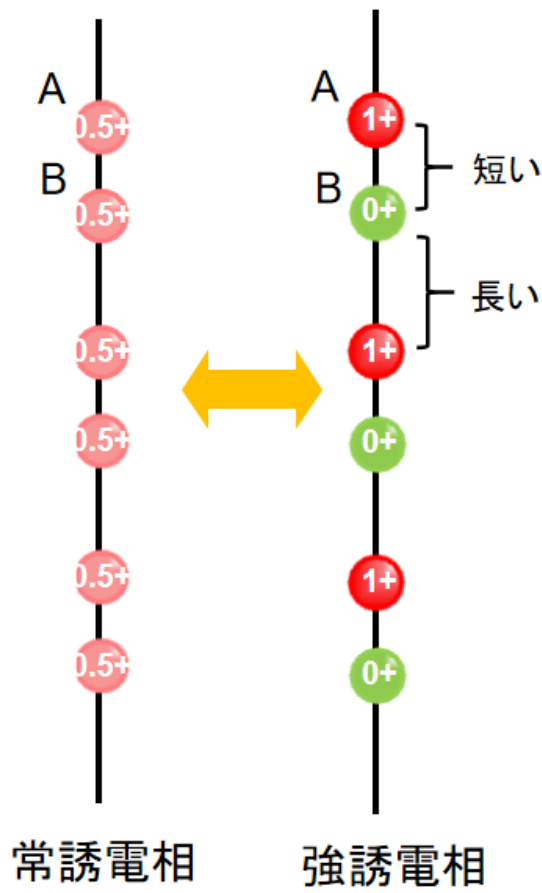


図 1.6 電子強誘電体の模式図。

1.1.1 電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$

電子強誘電体の候補の 1 つとして注目されているのが希土類-鉄酸化物の一種である $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R =希土類) である[Ikeda2005]。この系の結晶構造は図 1.7 に示す R -layer と W -layer と呼ばれる希土類イオンの層と Fe の二重層が c 軸方向に交互に積層した構造をとっている。 W -layer 中には Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンが同数存在し、その価数は平均して 2.5 価であるが、上の層と下の層での占める割合が異なるので、主に c 軸方向に自発分極が生じると考えられる[Ikeda2005]。

このような強誘電分極の起源を持つので、分極反転させるときにイオンの移動と伴わず、図 1.8 で示すように電子の移動だけで実現する。故に、現在の強誘電体と比べてはるかに低い抗電場及び早い応答速度を有することが期待されている。

しかし、この系が報告された当初は、中性子構造解析から分極をもたない電荷秩序モデルも提唱されており[Angst2013]、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が強誘電体であることに疑念を示す報告もみられた。さらに、本系は高い電導度[Lafuer2013]を示すことから、報告されていた強誘電体の根拠となる P - E 履歴曲線の測定は極めて困難であり[Nagata2017]、この系が本当に強誘電性を示すのかどうかは議論の分かれる所となっていた。また、磁性や転移温度などが試料によって異なるという報告もされており[Fujiwara2016]、実験的にこの系の物性を正しく評価することが難しく、さらにこの磁気強相関のために DFT 計算からの理論的なアプローチも難しい状態であった[Xiang2007, Xiang2009]。これらのような問題点は、本系の結晶合成の過程で鉄が欠損しやすく、組成比通りの結晶を合成することが難しいことにあると考えられる。最近になって、岡山大学の藤原らは、 $R=\text{Yb}$ の系で、化学当量性の高い結晶を作ることに成功した。彼らはこの結晶において、X 線構造解析を行い、その結果から YbFe_2O_4 結晶の属するラウエ群が単斜晶の m , 2 , $2/m$ の 3 つに限られることを明らかにした[Fujiwara2017]。しかし、これらのうち m , 2 は極性、 $2/m$ は非極性であり、この系が極性を持つか否かは依然不明であった。

そこで我々は、 $R=\text{Yb}$ の系の ab 面の試料において SHG 測定を行い、有意のシグナルを観測することに成功し、本系の構造を極性を持つ C_m か C_2 に絞ることができた。さらに SHG 角度依存性の測定結果により、 $R=\text{Yb}$ の系は C_m の対称性をとり、極性構造であることを明らかにすることができた[Fujiwara2021]。

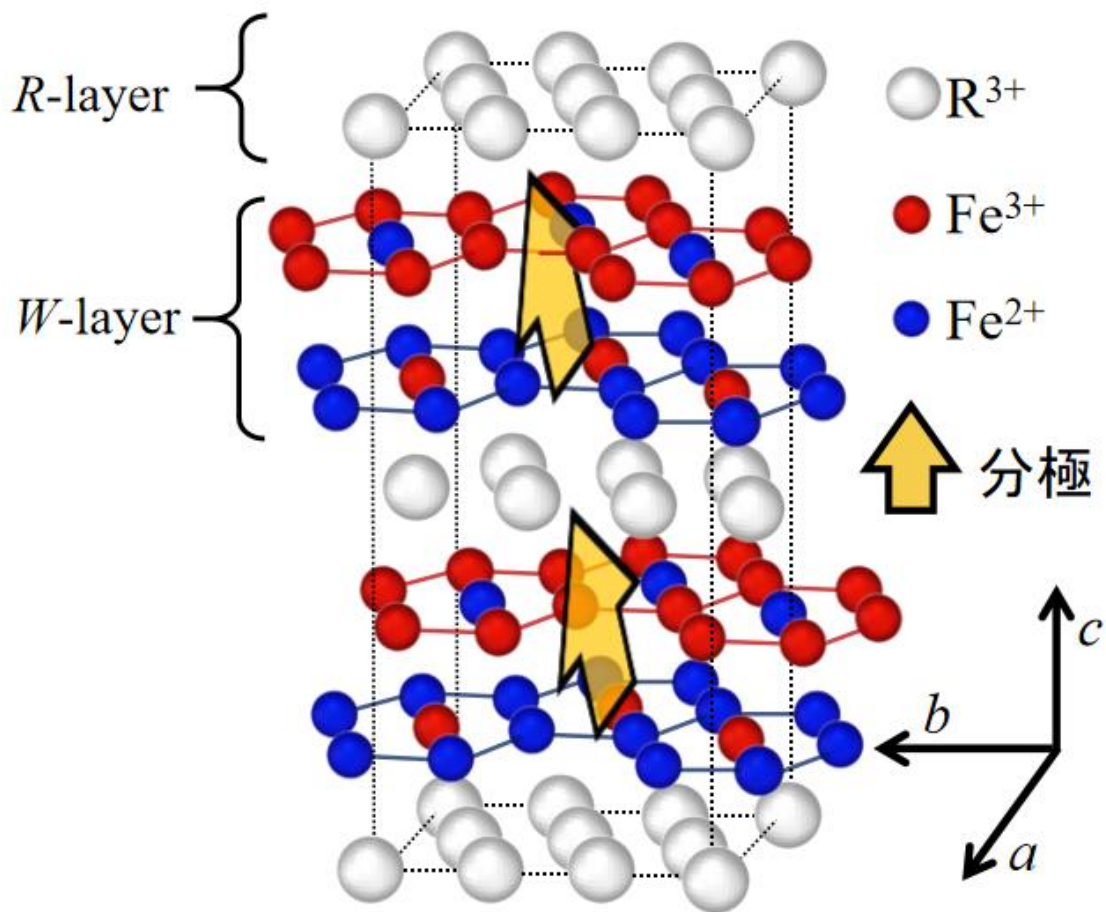


図 1.7 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の結晶構造。

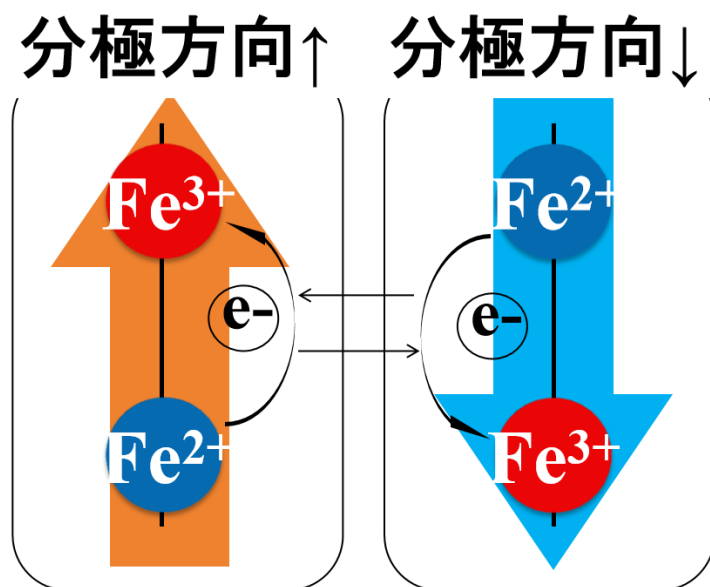


図 1.8 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の分極反転の模式図。

1.1.2 *d* 電子ゆらぎ

RFe_2O_4 の強誘電性の起源である *W*-layer 内では、 Fe^{2+} イオンと Fe^{3+} イオンの数分布が不均一である。*W*-layer の電荷秩序は図 1.9 で示したような「3 倍周期」と呼ばれる電荷配置を取る。しかし、クーロン力だけで考えると、隣り合う同価数のイオンが多いほど反発力が強いと考えられる。このような発想では、3 倍周期電荷秩序では Fe^{2+} が多い層や Fe^{3+} が多い層などが存在すると、層内のイオン間の反発が大きいため不安定になる。そこで、クーロン相互作用だけで見ると不安定にも関わらずこのような電荷秩序が安定になる理由は、東北大学の石原によって「*d* 電子揺らぎ」というメカニズムから説明された[Ishihara2010]。

この揺らぎは電荷揺らぎとスピン揺らぎの 2 つに分けて考える：電荷揺らぎは図 1.10 で示したように、隣り合う Fe^{3+} 電荷は完全に同じ状態にあるので、 N 個のイオンがあるときに配座の取り方 (エントロピー) は $\binom{2N}{N}$ 通りだけ増える。故にこの配置は、温度上昇とともにこのエントロピー項に由来する自由エネルギーを得るので安定化する。

スピン揺らぎは図 1.11 で示したようになる。*W*-layer の各六角形の頂点にあるスピンがお互い反平行に向いている。故に、真ん中にある鉄イオン(図 1.11 のオレンジ線で囲んでいる)のスピンの向きは up-down のどちらでも同数の同じ向きのスピンをもつ鉄イオンが隣り合っているのでエネルギー的には同じになる。故に、*W*-layer の三分の一の鉄イオン(六角形の頂点に 2 個と真ん中が 1 個なので数的には 2:1)のスピンは 2 つの自由度が得られるので、スピンの場合も高温では配置のエントロピーに由来する自由エネルギーを得ることでこのような配置が取りやすくなる。

以上のようなシナリオに基づいて計算から得られた本系の電荷秩序の相図は図 1.12 になる[Ishihara2010]。横軸は第三隣接イオン間($V_{c\text{NNN}}$)と第二隣接イオン間のクーロンエネルギー($V_{ab\text{NN}}$)の比(r)を表す。*d* 電子揺らぎは温度が高くなるとともに大きくなり、「3 倍周期」の電荷配置が広い範囲にわたり安定になる。強誘電性がこのような起源をもつ場合、通常の低温で秩序化する強誘電体とは異なり、温度が高くなるとともに強誘電相になりやすいと考えられる。

また X 線構造解析によると、R サイトのイオン半径が大きくなると、*ab* 面内の鉄イオン間の距離が増大するが、面間の距離は小さくなる。これは、面内の相互作用は弱く、面間の相互作用が強くなることを示唆される。つまり、希土類イオン半径が大きくなるとともに $V_{c\text{NNN}}/V_{ab\text{NN}}$ の比が大きくなり、相図で見ると系は図 1.12 の右方向に行きやすくなると考えられる。ゆえに、異なる R イオンを用いて合成した単結晶は異なる電気・磁気特性を持つだけでなく、三倍周期から無極性の相の発見にもつながると考えられる。

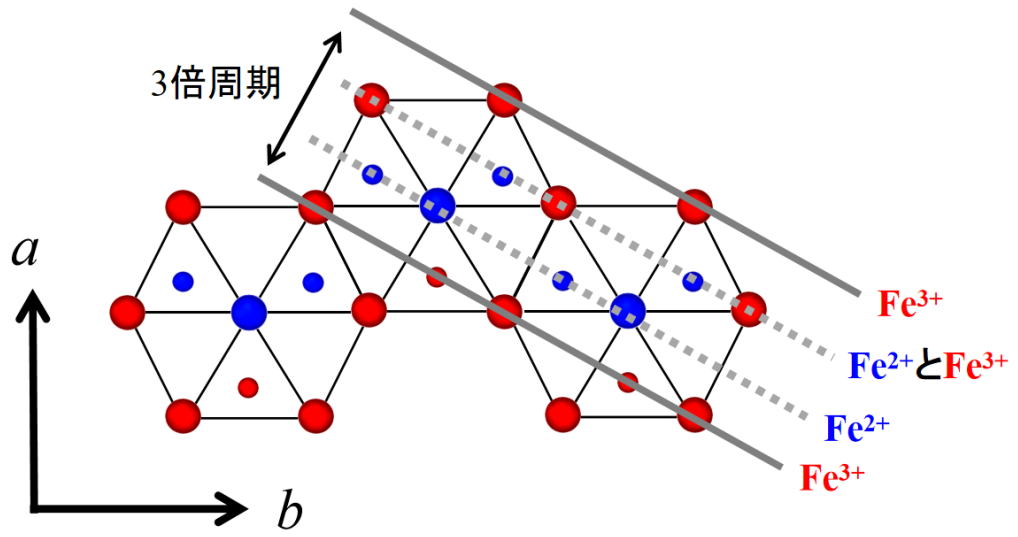


図 1.9 3 倍周期の模式図。

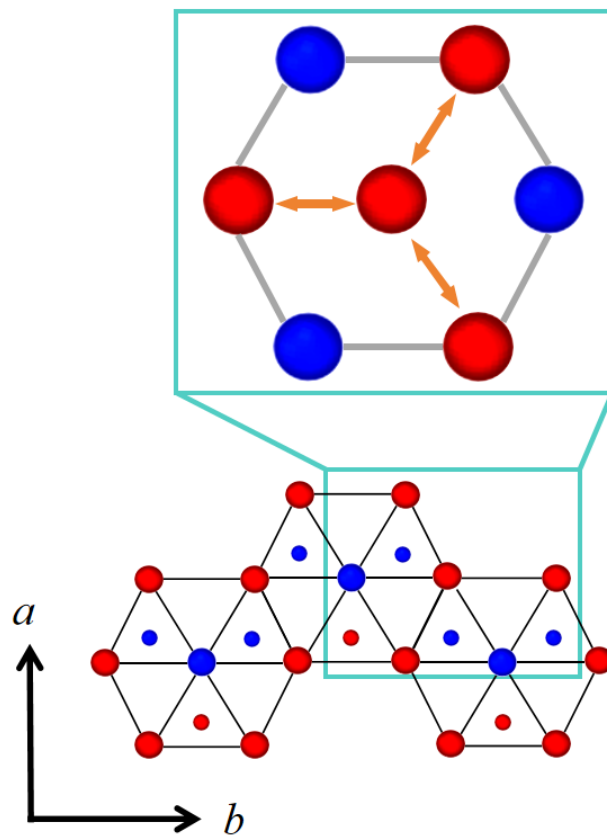


図 1.10 3 倍周期における d 電子電荷揺らぎ。

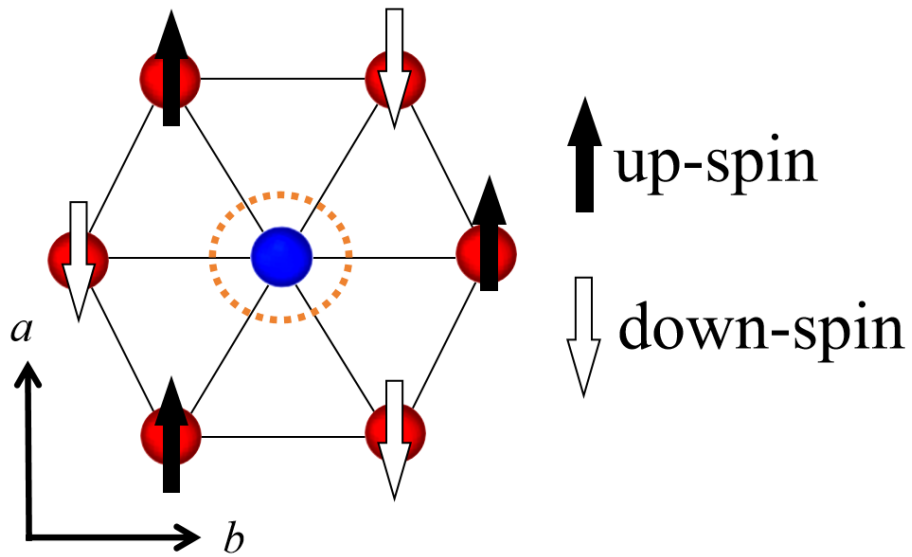


図 1.11 3 倍周期における d 電子スピン揺らぎ。

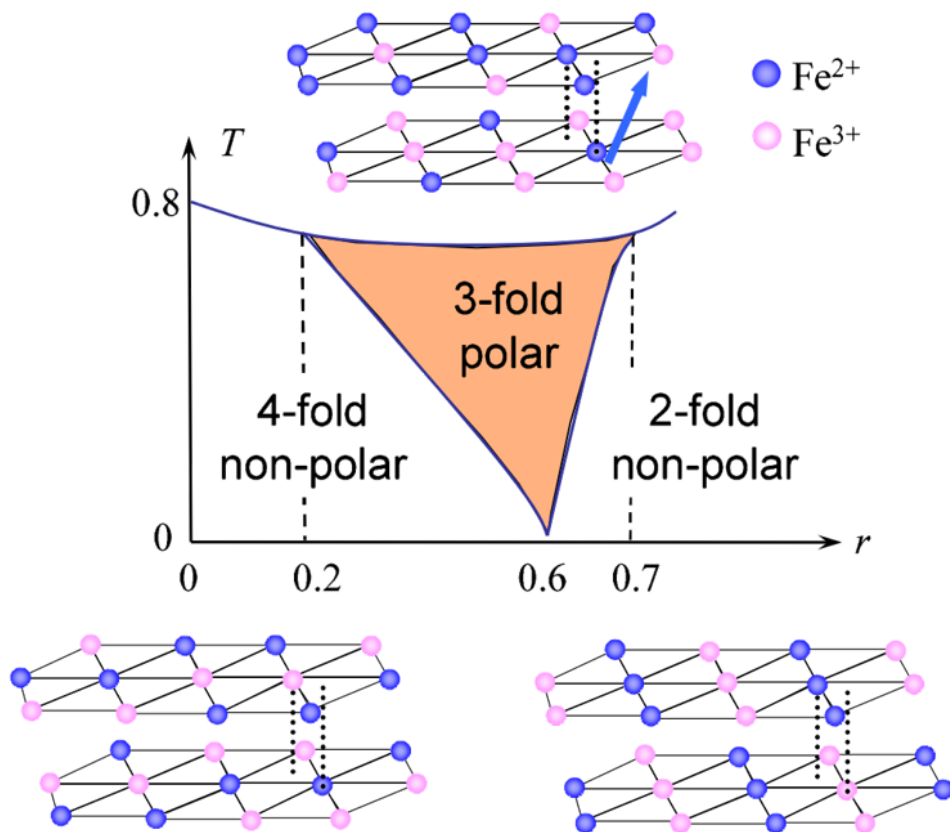


図 1.12 RFe_2O_4 の電荷秩序の相図[Ishihara2010]。

1.2 フェムト秒パルスレーザー

レーザー光は従来の自然放出による光とは異なり、単色性や指向性、集光性がよいことから、様々な利点を持つ。例えば、その単色性を利用して、特定の電子遷移を正確に励起したり、レンズなどで集光して高強度にすることで、反射や屈折、吸収などの線形光学効果以外に、第二次高調波発生(SHG)、差周波発生などの非線形光学効果も引き起こせる。この非線形光学効果は材料科学にとって極めて重要であり、例えば SHG は物質の反転対称性の有無を判定できるなど、X 線構造解析よりも高感度で結晶構造の情報を得ることができる。ゆえに、高強度なレーザー光源は物性研究においては広く利用されている。

さらに近年では、フェムト秒 ($10^{-15}\text{s} = 1\text{fs}$) の時間幅をもつ超短レーザーパルス光の生成が可能となった。これは、いくつかの異なる波長のレーザーをうまく足し合わせることで、光の干渉を利用して超短パルスを作るというもので、つい最近では、きわめて高強度の超短パルスレーザー光の発生方法を確立した Ashikin, Mourou, Strickland らに 2018 年ノーベル物理学賞が授与された。

そのような高強度レーザー光源の開発により、今まで観測できなかった様々なフェムト秒領域での現象が実測できるようになってきた。例えば化学反応の初期過程や、反応後の緩和過程はフェムト～ピコ秒 ($10^{-12}\text{s} = 1\text{ps}$) 領域に起きると考えられ、それらはフェムト秒レーザーを用いて直接観測できる。高速化が強調される現在、物質の応答速度やその過程を観測するために、フェムト秒レーザーが不可欠の手段となりつつある。

また、一つの短いパルスに光子のエネルギーが集中しているので、時間平均的に弱いパワーでも、高いエネルギーが必要な非線形光学効果を引き起こせる。一般に非線形光学効果は線形効果にくらべきわめて小さいが、この高強度パルスを用いることで物質の非線形特性やそのダイナミクスを見ることが可能である。[Koshihara2022、Miyamoto2013、Mankowsky2017、Okimoto2022、Itoh2013、Okimoto2017、Sono2021]。総ずるに、高い単色性と極めて短い時間幅を持つ超短パルスレーザーは、固体中の電子状態とダイナミクスを調べるために極めて重要な手段となっている。

1.3 本論文の研究目的と各章の概要

この第1章では、新型電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ およびその強誘電性の起源について紹介した。また、超短パルスレーザーが現代物性研究にもたらす有用性も述べた。イオン半径の異なる希土類イオンで R サイトを変更することで、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の格子定数が変化し、 ab 面内及び面間の相互作用が変化し、その結果新しい電荷秩序相の出現の可能性がある。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 電子強誘電体を理解するために、 R イオンの異なる系において、物性解明を行う必要がある。

本研究では、電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の強誘電性が証明されつつある現在、電子強誘電体に当初から期待されていたオリジナルな機能物性について、主に高強度レーザーパルスを用いた非線形光学の手法を用いて開拓と研究を行った。

具体的には、非線形光学現象、主に第二次高調波発生(SHG)を用いて $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系に属する三つの物質： YbFe_2O_4 、 LuFe_2O_4 、 YFe_2O_4 に関して実験を行い、それぞれの物質の電子強誘電性の調査とそれに付随する新機能の探索を行った。

第2章：実験手法

本研究で用いた結晶の合成手法、時間分解非線形光学分光の動作原理と装置構成について述べる。また共同研究で行った時間分解分光の測定手法と装置概要についても述べる。

第3章：電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の特性評価と機能開拓

3章では、RF マグネトンスパッタリング技術を使用して YSZ(111)基板上に調製された YbFe_2O_4 薄膜に対し、2種類の2次非線形効果（SHG、テラヘルツ発生）を調査し、薄膜の極性の存在とその分極構造、そしてテラヘルツ発生源としての可能性を調査した。

第4章：電子強誘電体 LuFe_2O_4 における時間分解分光測定

4章では、電子強誘電体 LuFe_2O_4 単結晶に対し、光学伝導度、SHG のアジマス角依存性測定、およびフェムト秒時間分解ポンプ・プローブ SHG 変化測定を行った。それにより、 LuFe_2O_4 の c 軸方向を含む分極構造を明らかにした上で、この系が光励起後の分極状態の異方的なダイナミクスをフェムト秒スケールで明らかにする。

第5章： YFe_2O_4 の逐次相転移と磁場効果

5章では、 YFe_2O_4 単結晶において、FZ 法を用いた単結晶の合成方法を初めて確立したのでその詳細について述べた後、合成した単結晶を用いて、低温になると発生する逐次相転移を SHG 及び X 線の観点から考察した。さらに、磁場下での SHG 測定も行い、磁場による分極反転の観測に成功した。

第6章：総括

最後に本論文全体の総括を述べる。

第2章 実験手法

2.1 試料合成

2.1.1 FZ 法による単結晶試料の合成

酸化物系の結晶の合成は、原料が高い融点を持つものが多いため、集光式 FZ 法がよく使われている。FZ 法の模式図は図 2.1 のようになる。集光加熱により試料が溶けて溶融帯ができる。溶融帯の上部と下部は、それぞれ原料棒と呼ばれる多結晶棒と、育成された単結晶棒となる。溶融部の中は、液体の表面張力により棒状の形が保たれる。ランプとミラーを同時に上に平行移動することで、上の原料棒が溶けていき、焦点から外れた中央の溶融部が徐々に冷却し、下の単結晶棒の先端から結晶成長していく。加熱源としては、ハロゲンランプ及びキセノンランプが使われている。回転楕円面鏡を二個または四個を組み合わせて、すべての楕円面鏡の第二焦点を共有した形式で、正確に原料棒の先端を加熱する。結晶は石英管中で集光され加熱されるので、結晶の周囲に伝熱部分はない。

坩堝式と比べて、集光式 FZ 法は精密な温度制御ができるだけでなく、集光により部分的に 3000°C 以上の高温が得られる。本研究は使われている合成原料の融点は高い(例えば Yb_2O_3)ので、すべての単結晶試料の合成が岡山大学池田研究室の四極楕円面鏡集光式 FZ 法で合成した。

集光式 FZ 合成法を使うもう一つの理由は、雰囲気制御ができることである。 RF_2O_4 合成研究の初期では、単結晶に酸素欠損などの試料の化学当量性が問題となっていた。化学当量の結晶を合成させるには、合成時の酸素分圧を精密に制御する必要がある。石英管の中に特定の分圧比の気体を封入することで、結晶周りの雰囲気を精密に変えることができる。

本研究で用いた YbFe_2O_4 , LuFe_2O_4 結晶は、池田研究室の深田らにより合成された。しかし、 YFe_2O_4 結晶の合成条件は明らかになっておらず、自ら池田研究室において合成に取り組んだ。

本研究の先行研究に用いた YbFe_2O_4 単結晶の合成を例にして、結晶ができるまでの流れを図 2.2 に示す。前処理では、原料の Yb_2O_3 (日本イットリウム社純度: 99.99%) と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (レアメタリック社純度: 99.999%) をそれぞれ大気中で 1000 °C, 600 °C で 12 時間以上アニールする。これを炉から取り出し急冷する。 Yb_2O_3 , Fe_2O_3 のモル比を計算し、正確に秤量した。 Fe_2O_3 の融点は Yb_2O_3 と比べて低く、 Yb_2O_3 が溶ける溶融温度で Fe イオンが蒸発することが指摘されているので、原料棒の中で Yb_2O_3 , Fe_2O_3 のモル比は 1:2 にすると鉄不足になる。藤原らの研究により、 $\text{Fe} : \text{Yb} = 2.2 : 1$ のときに化学当量の単結晶が合成できると指摘されている[Fujiwara2017,Fujiwara2019]。秤量した粉末を乳鉢で混合し、静水圧加圧によって 300 MPa まで加圧した状態で 30 秒以上保持して原料棒の成形を行う。原料棒を 5 時間かけて、室温から 1500°C に加熱し、10 時間を保持し、原料棒が硬化する。鉄クロム線を用いて硬化した原料棒を吊るし、一酸化炭素(CO)と二酸化炭素(CO₂)の混合ガスによる還元雰囲気下で合成を行った。成長速度は、5 mm/h にし、合成時の温度は赤外線輻射温度計によって測定した。

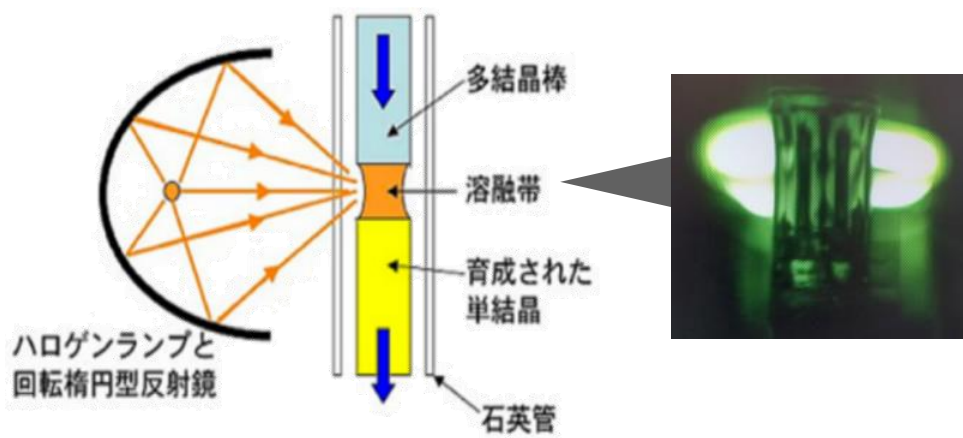


図 2.1 集光式 FZ 装置の模試図及び熔融部の写真[Seimiya2022]。

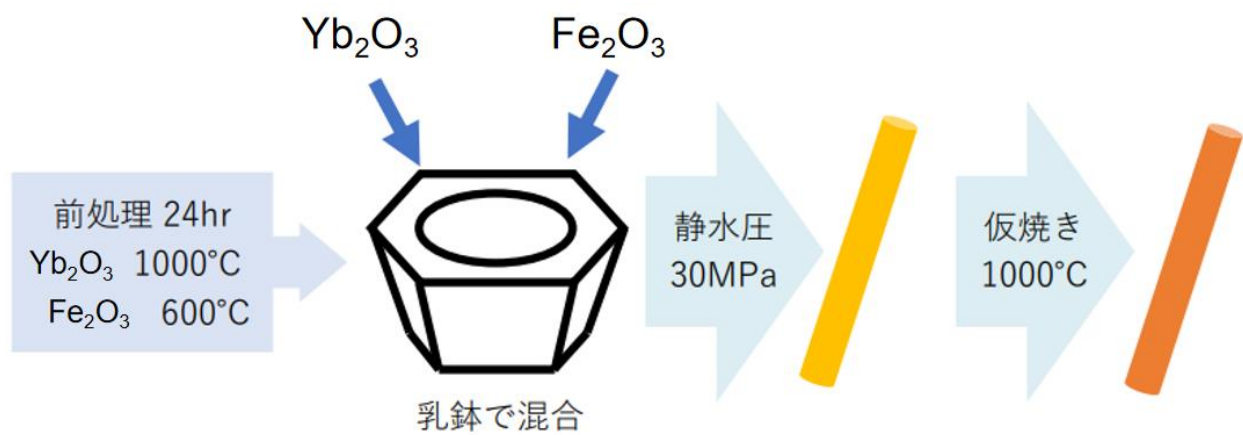


図 2.2 YbFe_2O_4 単結晶の合成手順[Seimiya2022]。

2.1.2 RF マグネトロンスパッタリング

基板に薄膜試料を蒸着する方法として、真空蒸着法がある。しかし、 YbFe_2O_4 を合成するための Yb_2O_3 (b.p.3793K) のような高沸点を有する物質には不適切である。故に、今回研究に用いた試料は、スパッタリング法で合成されたもので、岡山大藤井研究室によって世界で初めて合成された。

図 2.3 はマグネトロンスパッタリングの概念図[Nozaki2022]を示す。スパッタリングとは、陽イオンを衝突させ、そのターゲット金属の粒子を飛び散らせて対象物に堆積させることである。真空中で Ar ガスのような不活性ガスを導入し、Ar 原子をイオン化することで、ターゲット金属に衝突させる陽イオンとして用いるので、真空蒸着法では困難な高融点金属や合金などでも、成膜が可能であり広範囲な成膜材料に対応できるという利点がある。

成膜室の模式図を図 2.4 に示す。具体的には、高周波マグネトロンスパッタ装置(エィコーエンジニアリング)を使用し、成膜中に酸素を流入する反応性スパッタ法により成膜を行った。マグネトロンスパッタ法では、マグネットを用いて磁場の中に電子を囲い込むことで濃いプラズマ領域を作り、アルゴン原子がターゲットに衝突する確率を高め、基板に付着するスピードを上げることができる。本研究で用いたスパッタ装置は準備室と成膜室からなり、成膜室は大気にさらすことなく試料の交換が可能である。本装置では、2種のターゲットを同時に成膜可能であり、それぞれのターゲットの出力を調節することで、異なるスパッタ率で成膜することができる[Sakagami2021]。

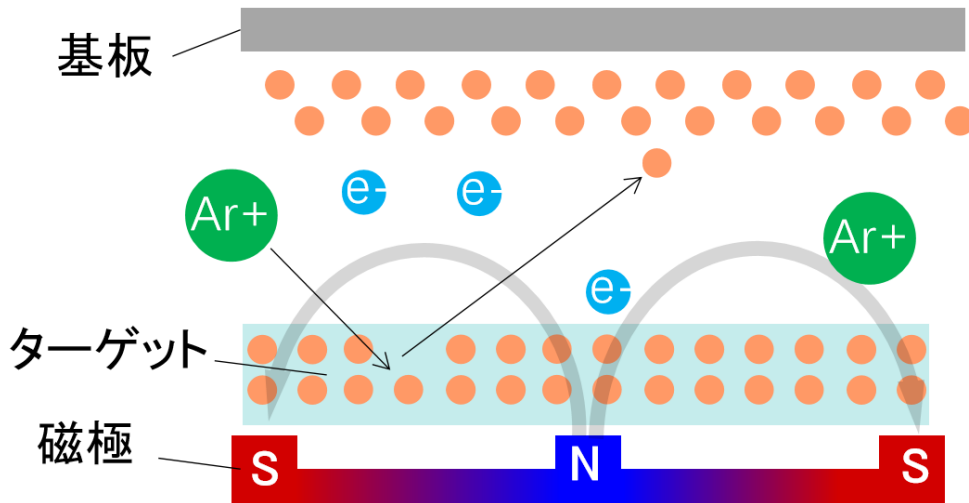


図 2.3 RF マグネトロンスパッタリングの概念図[Nozaki2022]。

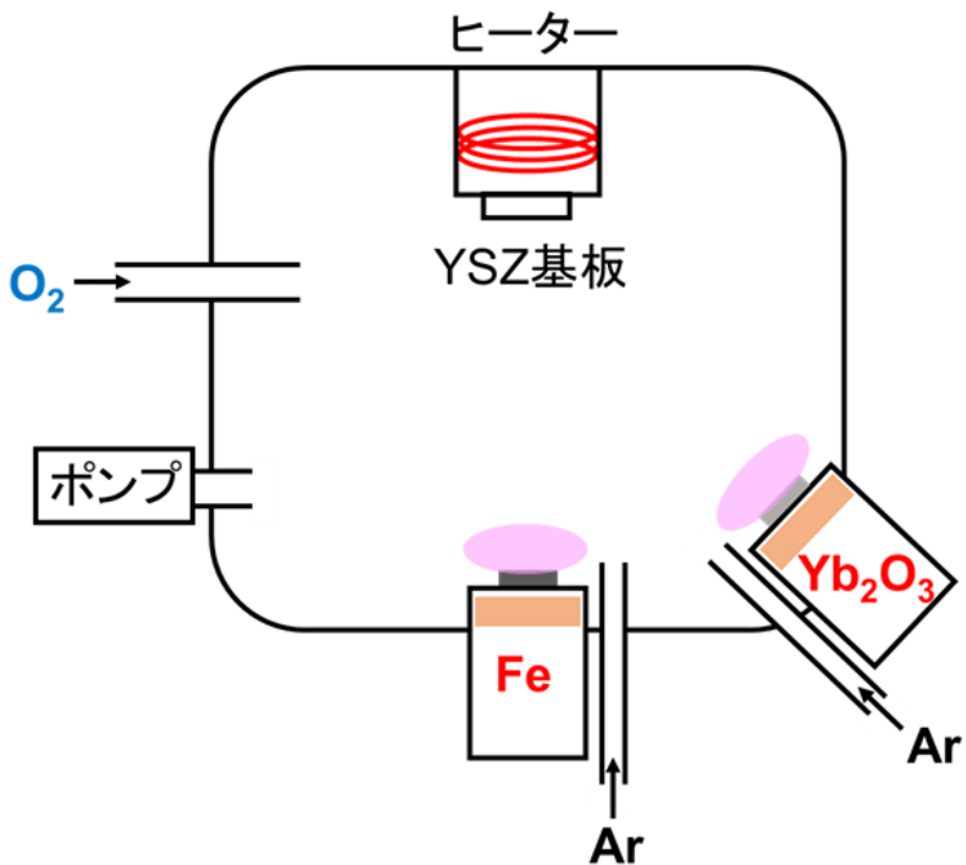


図 2.4 RF マグネトロンスパッタリングの装置図[Nozaki2022]。

2.2 X線測定

2.2.1 エネルギー分散型蛍光 X線分析

RFe_2O_4 系の試料は鉄欠損が存在しやすいため、化学当量の試料を作成する条件を確立するために、作成した試料で蛍光 X線分析測定を行い、希土類イオンと Fe イオンの組成比を調べた。

エネルギー分散型蛍光 X線分析 (XRF)により Fe/Yb 比を測定した。この XRFは、X線照射によって発生する蛍光 X線を検出し、エネルギーで分光することにより、元素分析や組成分析を行う手法である。蛍光 X線発生過程としては、基底状態の原子に X線を照射すると、ある確率で、光電子を原子外に励起し、内殻に空孔が生じる。内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定なため、外殻電子が内殻に遷移し、その際、遷移前の状態と遷移後の状態のエネルギー差に相当する蛍光 X線を放出するというものである(図 2.5)。蛍光 X線のエネルギーは元素固有のため、試料を構成する元素の同定を行うことができ、強度から組成に関する情報を得ることが可能である。

そのため Fe_2O_3 と Y_2O_3 の混合モル比を正確に 2:1 な組成比の標準試料を作製し、蛍光 X線強度と元素含有量の関係をあらかじめ求めておくことによって検量線を作成し、実測されたデータと比較することにより組成比を見積もった。

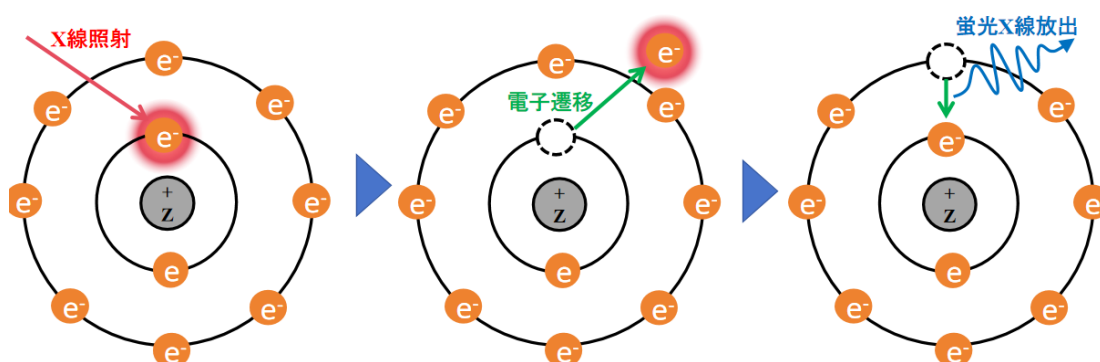


図 2.5 蛍光 X線発生過程

2.2.2 X 線振動写真

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 単結晶試料の超格子反射が逆格子空間でどのように分布しているのかを調べるためにイメージングプレート (IP) を用いた単結晶の X 線回折測定を行い振動写真の撮影をした。

X 線振動写真法は結晶回転法とも呼ばれる。振動写真法では単結晶に X 線結晶学的に重要な軸を X 線ビームに垂直になるように置く。円筒状のフィルムやイメージングプレートがその周囲に置かれ、結晶はその選ばれた軸だけ回転させる。結晶が回転すると格子面が単色入射ビームに対し、正しいブラッグ角を作り、その瞬間反射ビームが出る。試料を中心としたイメージングプレート(IP)検出器でその位置を検出する。結晶回転法の主な用途は未知の物質の結晶構造の決定であり、構造解析を行うための強力なツールである。

今回の $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 試料の場合、特徴的な軸を[001]として測定を行った。この様子を図 2.6 に示す。さらにこの第二特徴軸を[110]に選ぶように調整した。 ω を回転しながら回折 X 線強度を測定した。その結果の模式図は図 2.7 のようになる。3つの回折点からなる線から試料の三倍周期電荷秩序を反映する。単結晶の結晶性を評価するために単結晶 X 線振動写真法による回折図形を測定した。装置は RIGAKU 製 VariMaxII with-Cu を用いた。X 線は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いている。X 線発生のための電圧-電流は 40 kV-30 mA とした。振動角は 30° で積算は $3 \text{ sec}/^\circ$ として測定を行った。

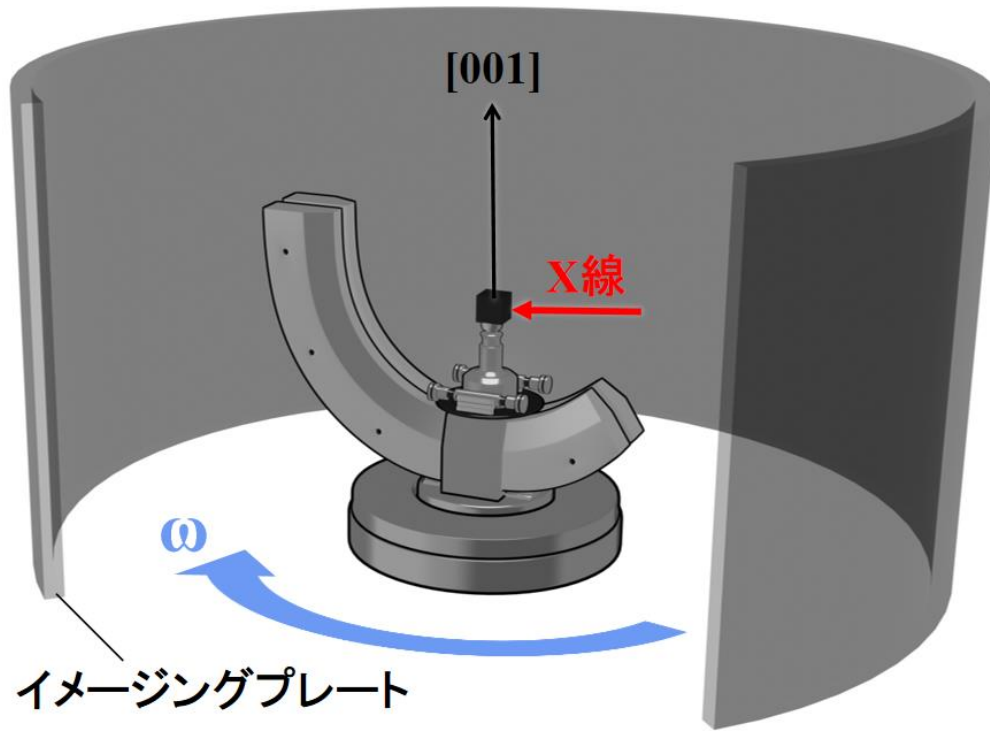


図 2.6: X 線振動写真の装置図。

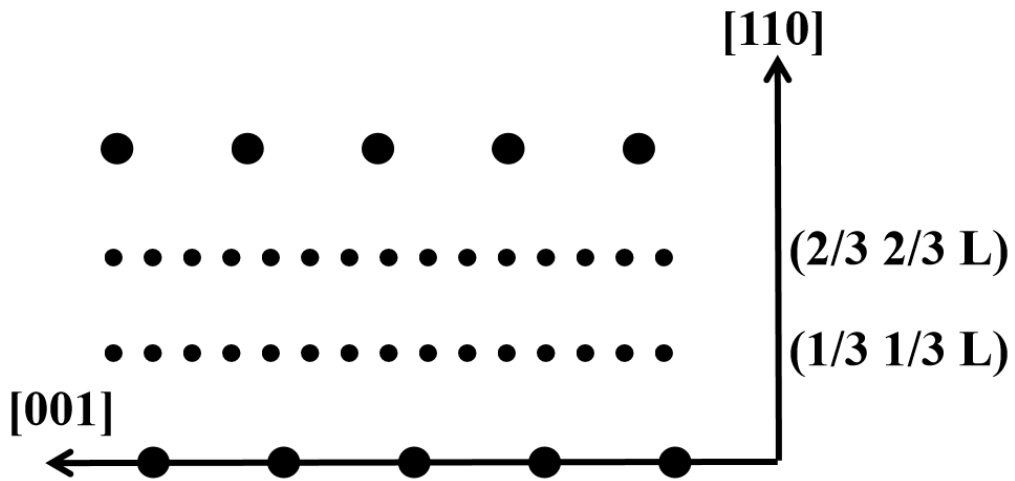


図 2.7: X 線から見たときの三倍周期電荷秩序。

2.3 定常反射率スペクトル測定

後述のポンプ・プローブ型時間分解分光法において、試料の状態変化を観測する際にどの波長域のパルスレーザ光を用いるが重要となるため、試料の定常状態の光学特性を知ることは不可欠である。また、本研究で対象とした電子誘電体試料は、固体でありかつ異方性有するため、光学特性はその異方性が反映されたものとなる。そこで、各種分光装置を用いて定常状態における光学スペクトルの測定を行った。

対象試料はバルク結晶のため、反射率スペクトルを測定し、これをクラマース・クローニッヒ (K-K) 変換することにより、試料の屈折率や減衰係数などの光学定数を得た。K-K 変換では、全ての振動数領域にわたる反射率スペクトルが厳密には必要となるが、実際には全領域を測定することはできない。しかし、測定可能領域よりも十分離れている振動数の反射率は、適当に補完することで実用上十分な光学定数を得ることが可能である。本研究では、0.08–5.0 eV 程度の振動数領域における反射率スペクトルを測定し、光学定数を求めた。詳細な測定波長領域と用いた分光装置は、それぞれ表 2.1 に示した。

Photon energy (eV)	Spectrometer	Light source	Detector
0.08-0.5	FT-IR (KBr)	Heated nichrome	HgCdTe
0.35-1.2	FT-IR (CaF ₂)	Tungsten lamp	HgCdTe
0.7-1.4	grating	Tungsten lamp	InGaAs
1.2-3.1	grating	Tungsten lamp	Si
2.5-5	grating	Xe lamp	GaP

表 2.1 各測定波長領域に用いた分光装置。

2.4 第二次高調波発生

第二次高調波発生は二次の非線形光学効果の1つである。いま、角周波数 ω の光

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{A} \cos \omega t \quad (2.1)$$

が非線形媒質に入射したとすると、結晶に発生する二次の非線形分極は以下のようになる。

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{A}^2 \cos^2 \omega t \\ &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{A}^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{A}^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

(2.2)式の第一項は入射波の2倍の周波数で振動する分極を表し、この分極成分の双極子放射により入射波の2倍の周波数の光が放出される。これを第二次高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) と呼ぶ。

図.8 に示したように、非線形媒質に 800 nm を入射したとすると、反射光の 800nm の光と第二次高調波 400nm の光が同時に出てくる。適切な光学素子を用いれば、第二次高調波のみを検波することができる。

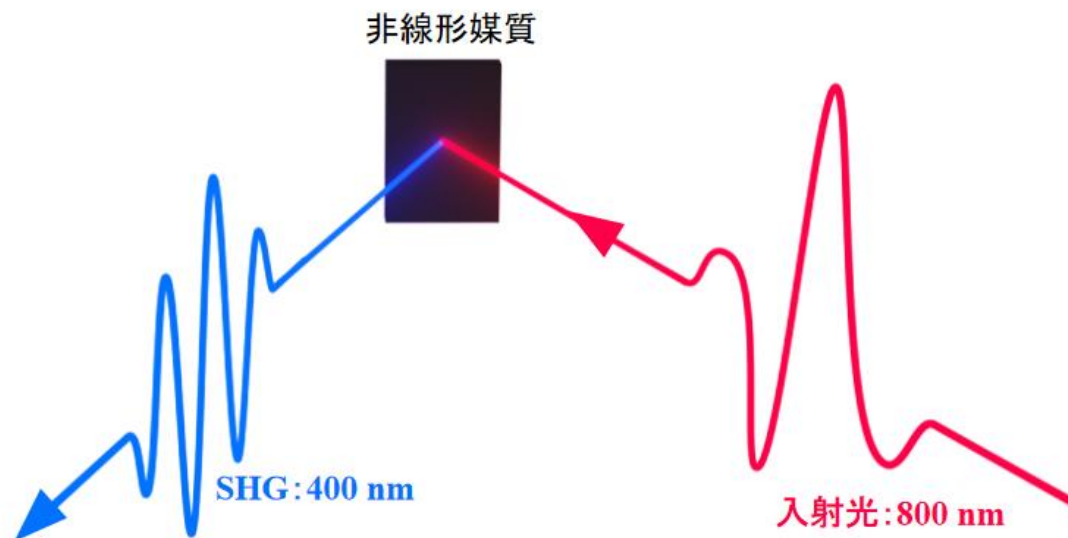


図 2.8 第二次高調波発生 (SHG) の概念図

SHG は、あらゆる物質でも観測できるわけではなく、観測できるのは反転対称性を持たない物質のみである。反転対称性を持っていれば、図 2.9 で示したように、+方向に電場を当てることにより+方向に第二次非線形分極が誘起され第二次高調波が発生したとしても、-方向の電場がかかると、全く同じ大きさの反対方向の非線形分極が誘起される。その双極子放射は+方向の SHG と逆位相なので、打ち消されて、結局 SHG は相殺して観測できなくなる。ゆえに、反転対称性が破れた物質のみ (その相殺が不完全になるため) SHG を観測できる。またこのことは以下の考えによっても説明できる。

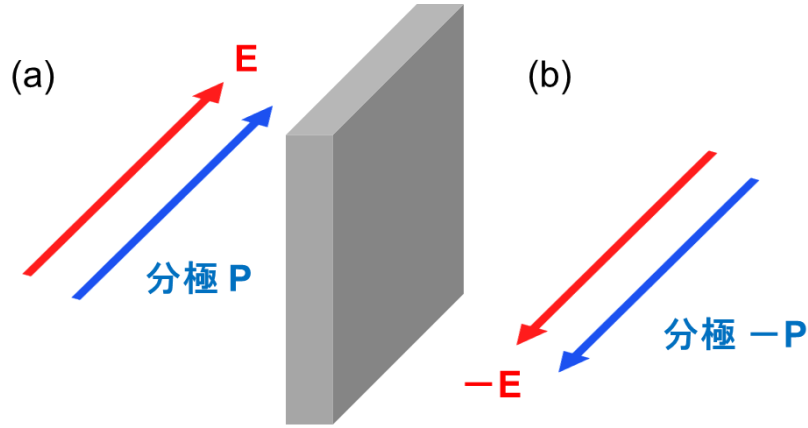


図 2.9 結晶の分極と引加電場の方向

二次の非線形分極は(2.2)式のように書けるから、(a)の場合は

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) \quad (2.3)$$

と表せる。次に(b)の場合を考えると、反転対称性のある系であるならば、電場を逆向きにかければ分極も逆向きになるはずだから、分極は $-\mathbf{P}$ と表せ

$$-\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \{-\mathbf{E}(t)\}^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) \quad (2.4)$$

となる。(2.3)式および(2.4)式から、

$$\varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) = -\varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) \quad (2.5)$$

となる。(2.5)式を満たすには、

$$\chi^{(2)} = 0 \quad (2.6)$$

となるしかなく、二次の非線形感受率が0となる。そのため、反転対称性のある系では二次の非線形光学現象は観測できない。一方でこれを逆手にとって利用すれば、二次の非線形光学現象の一種であるSHGは反転対称性の破れをプローブするのに適した手法であるといえる。一般に、強誘電体は反転対称性が破れているので、SHGが発生するかどうかことも強誘電性を持つかどうかの有力な証拠となる。

次に、二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ について考える。空間自由度を考えると3次元ベクトルであり、 ε_0 は定数であるから、 $\chi^{(2)}$ は $3 \times 3 \times 3$ 行列で表される3階のテンソルとなる。そのため、二次の非線形感受率は添字をつけて $\chi_{jki}^{(2)}$ (jki は結晶軸)と表せる。そのため、(2.2)式に添字をつけて表すと、

$$P_j^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \sum_{k,l} \chi_{jki}^{(2)} E_k(t) E_l(t) \quad (2.7)$$

となる。(2.7)式を周波数に分解すると、

$$\mathbf{P}_j^{(2)}(2\omega) = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{k,l} \chi_{jkl}^{(2)} E_k(\omega) E_l(\omega) \quad (2.8)$$

となる。ここで、第二次高調波において電場の入射する順番は関係がないため、 $\chi_{jkl}^{(2)}$ の第2と第3の添字を交換しても値は変わらず、

$$\chi_{jkl}^{(2)} = \chi_{jlk}^{(2)} \quad (2.9)$$

が成り立つ。このとき、添字(k, l)の組を2.2の順に並べて番号付けすると、k, lをp=1~6の1つの添字で表すことができる。ただし、k, lの1~3の数字はそれぞれ結晶のいずれかの結晶軸に対応している。

表 2.2 対称テンソルの添字の縮約[Authier2013]

p	1	2	3	4	5	6
(k, l)	(1, 1)	(2, 2)	(3, 3)	(2, 3)	(3, 1)	(1, 2)
				(3, 2)	(1, 3)	(2, 1)

この表現を用い、

$$d_{jp} = \frac{1}{2} \chi_{jkl}^{(2)} \quad (2.10)$$

とおくと、(2.8)式から SHG における非線形分極は 3×6 行列を用いて下記のように書ける。なお、(2.10)式中の 1/2 は慣習によるものである。

$$\mathbf{P}_j^{(2)}(2\omega) = \begin{pmatrix} P_1(2\omega) \\ P_2(2\omega) \\ P_3(2\omega) \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

ここで、(2.11)式中の 3×6 行列は $\chi^{(2)}$ テンソル縮約された $\chi^{(2)}$ テンソルと呼ばれる。 $\chi^{(2)}$ テンソルの成分が有限の値をもつかどうかは結晶構造の対称性、つまり空間群によっ

てのみ決定される。発生する第二次高調波（SH）光強度 I_{SH} は分極の二乗に比例するから、(2.11)式より

$$I_{SH} = \begin{pmatrix} I_{SH_1}(2\omega) \\ I_{SH_2}(2\omega) \\ I_{SH_3}(2\omega) \end{pmatrix} \propto \{P_j^{(2)}(2\omega)\}^2 = \begin{pmatrix} P_1^2(2\omega) \\ P_2^2(2\omega) \\ P_3^2(2\omega) \end{pmatrix}$$

$$= \left\{ \varepsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_3E_1 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix} \right\}^2 \quad (2.12)$$

と表せる。 E_1 、 E_2 及び E_3 は入射光の偏光成分であるので、入射光の偏光方向を変え、SHG 強度の入射光偏光依存性を測ることによって、 $\chi^{(2)}$ テンソル成分の比が得られる。これも結晶の構造や電子状態を解明するには強力な手法となる。

2.5 ポンプ・プローブ型時間分解 SHG 分光測定

ここでは、第4章で用いた本研究室の時間分解第二次高調波発生 (SHG) 分光装置の構成と測定の概要について述べる。装置系の光路図は図 2.10 に示した。

(1) フェムト秒パルスレーザー光源

光源には、再生増幅 Ti: Sapphire レーザ光源 (中心波長 : 792 nm (1.55 eV)、時間幅 : ≈ 35 fs、繰り返し周波数 : 1 kHz) を用いた。光源からの出射光 (基本波) をハーフミラーで分け、それぞれをポンプ光およびプローブ光として使用した。

(2) プローブ光

対象試料の吸収なく電子状態を検出するため、基本波を波長変換する必要がある。まずハーフミラーで分けられた片方のパルス光を、光パラメトリック増幅器 (Optical Parametric Amplifier, OPA) に入射し、シグナル光とアイドラー光の2種類の異なる波長のパルス光に変換した。そのうち、中心波長 1300 nm のパルス光をプローブ光として使う。反射配置で試料に照射し、試料から発生する反射 SHG をアナライザで特定の偏光方向に取り出し、モノクロメータで SHG が対応する波長のみを抽出する。高電子倍増管より SH 光強度を検出した。偏光はサンプルに証左する前に半波長板を用いて回転させた。

(3) ポンプ光

ポンプ光には、基本波である 800 nm のパルス光をそのまま用いた。この光を可動ステージに通過させた後、レンズで集光し試料へと照射した。可動ステージを前後移動することで、プローブ光パルスとの相対到着時間を前後でき、励起前や励起直後の電子状態を調べることができる。試料に照射したポンプ光のビーム径は直径 300 μm 程度とした。偏光は試料の結晶軸に合わせ、半波長板を用いて適宜回転させた。

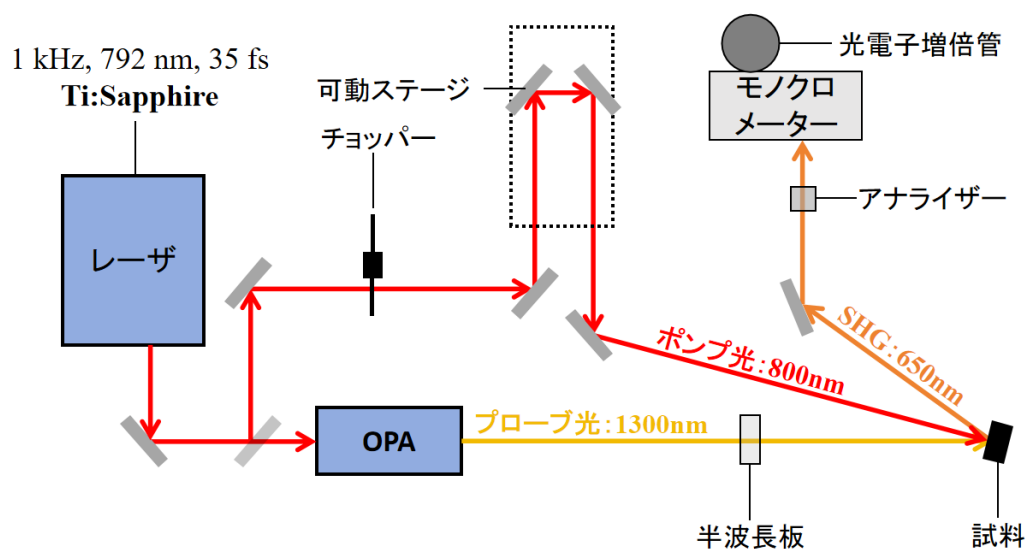


図 2.10 SHG 時間分解分光測定装置の概略図

(4) SH 光強度の検出法

SH 光強度の検出方法を図 2.10 に示した。瞬間的な強度が非常に強いフェムト秒光パルスを空間反転対称性が破れている強誘電体試料に入射すると、反射光 (1300 nm) に加えて、第二次高調波発生 (SHG) で生じる入射光の半波長 (650 nm) の光パルスが出現する。この SH 光は反射光と同軸光路で放射されるため、ハイパスフィルターで反射光を除去し、アナライザーで特定の偏光方向の SH 光を取り出す。さらにモノクロメータで分光することで、SH 光のみを選択的に検出することができる。検出には光電子増倍管 (電圧印加: 700 V) を用いた。プローブ光の偏光は、光励起による強誘電性の変化を観測するために、半波長板を使って偏光を回し、各遅延時刻における SHG 入射光アジマス角依存性を見ることができる。

ポンプ光の光路に導入した光学チョッパー (図 2.10, チョッパー) を基本波の発振と同期して回転させることで、ポンプ光の繰り返し周波数を 1 kHz から半分の 500 Hz に間引いた。さらに、光学チョッパーと検出器の検出タイミングを同期することで、ポンプ光が試料に入射した際の SHG 強度 (I_{on}) と、ポンプ光がチョッパーで遮断された際のプローブ光強度 (I_{off}) をそれぞれパルスごとに得ることができる (図 2.11)。これらの差分を検出することで、光励起による SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{\text{SH}}/I_{\text{SH}}$) は、次のように求めることができる。

$$\frac{\Delta I_{\text{SH}}}{I_{\text{SH}}} = \frac{I_{\text{on}} - I_{\text{off}}}{I_{\text{off}}} \quad (1.13)$$

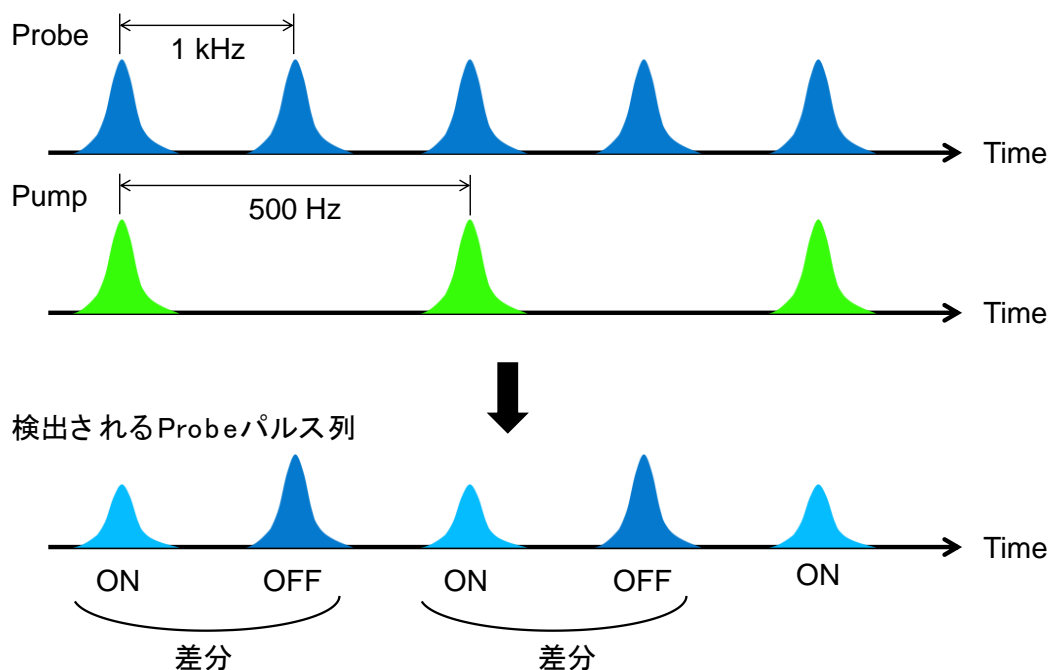


図 2.11 ポンプ光とプローブ光のパルス列の概念図[Umanodan2019]。

2.6 テラヘルツ発生

2.6.1 非線形結晶を用いるパルスレーザーの差周波によるテラヘルツ波発生:

非線形光学結晶によるテラヘルツ光発生の原理を述べる [Yajima1971, Yang1971, Shen1984, Mittleman2002]。この方法は、図 2.12 に示すように、反転対称性の無い結晶にフェムト秒パルス照射することで生じる、二次の非線形光学効果を利用したものである。(2.2)式について、 \mathbf{E} は異なる周波数の成分を含む場合を考える。入射光が ω_1 と ω_2 の2つの周波数の光の和、すなわち

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$$

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i^{(\omega_i)} e^{-i(\omega_i t - \mathbf{k}_i r)} + \mathbf{E}_i^{(-\omega_i)} e^{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i r)}$$

で表されるとき、二次の分極は (2.14) と書き下せる。

$$P^{(2)}(r, t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^{\omega_1} E_1^{\omega_1} e^{-2i(\omega_1 t - k_1 r)} + E_2^{\omega_2} E_2^{\omega_2} e^{-2i(\omega_2 t - k_2 r)} + E_1^{\omega_1} E_2^{\omega_2} e^{-i\{(\omega_1 + \omega_2)t - (k_1 + k_2)r\}} + E_1^{\omega_1} E_2^{-\omega_2} e^{-i\{(\omega_1 - \omega_2)t - (k_1 - k_2)r\}} + \dots] \quad (2.14)$$

フェムト秒パルスは広いスペクトル帯域をもつため、これを非線形光学結晶上に集光すると、図 2.13 のようにパルススペクトル内に含まれる異なる周波数の光によって (2.14)式で表される非線形光学分極が生じる。ここで、 $\omega_1 - \omega_2$ の周波数をもつ分極(差周波)に注目すると、中心波長 800 nm のフェムト秒パルスレーザーは~10 THz のスペクトル幅をもつため、DC ($\omega_1 = 0$) からテラヘルツ領域にわたる周波数成分が生じる。

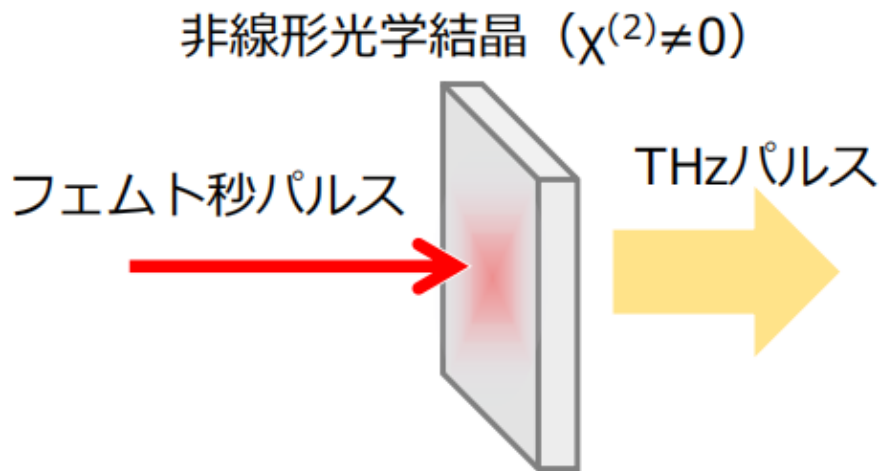


図 2.12 テラヘルツ発生の様式図[Ito2013]。

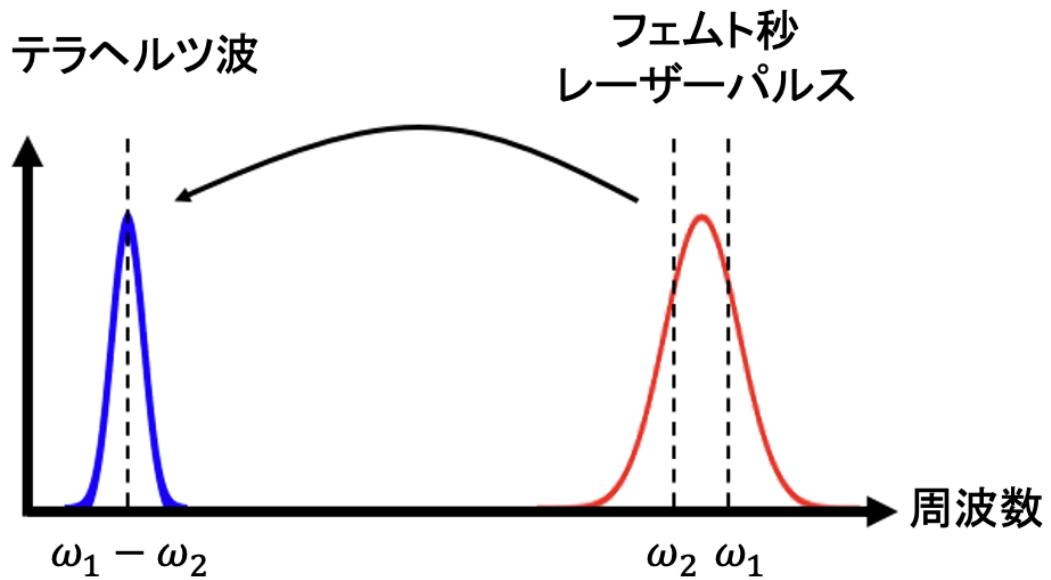


図 2.13 差周波によりテラヘルツ発生概念図[Ito2013],[Amano2021]。

2.6.2 電気光学サンプリング法によりテラヘルツ電場検出：

電気光学サンプリング法 (Electro-Optic Sampling, EOS) は、一次の電気光学効果であるポッケルス効果を利用したテラヘルツ波の検出手法である [Wu1996]。このような原理を持つことで、EO サンプリングは一般に、電場を非接触・非破壊に測定する手法として用いられ、特にその高速応答性により光電場検出で有力な手段となっている。

電気光学効果は、物質に電場を印加すると物質の光学定数が増加する現象のことであり、特に物質の屈折率が電場振幅に比例するものをポッケルス効果という。このポッケルス効果は2次の非線形光学効果の1つであり、電場印加によりEO結晶に異方性をもった屈折率変化（複屈折）を誘起できる。例えば直線偏光をEO結晶に入射すると、結晶を通過して出た光はEO結晶の複素屈折率の変化により、位相ズレが生じて楕円偏光となる。この効果の大きさは印加したテラヘルツ電場の大きさに比例するので、楕円偏光の曲率からEO結晶に入射にしたTHz電場の大きさを見積もることができる。

図 2.14 に、電気光学サンプリング検出系の模式図を示す。テラヘルツ波とプローブパルス（フェムト秒パルス）を、非線形光学結晶に空間的に重ねて入射する。シリコンの板を使って、800nmのレーザを反射し、THz電場を透過させることで2つの電磁波を同軸にさせて、EO結晶に集光させる。THz照射で複屈折を誘起されたEO結晶に、直線偏光のプローブ光を入射すると、プローブ光の偏光状態が変化し楕円偏光化する。得られた楕円偏光を1/4波長板に通し、これを偏光子（アナライザー、検光子）に通すことで、P偏光成分とS偏光成分に分離する。P偏光とS偏光の光をそれぞれ別の検出器に入れて、2つの強度差信号を検出することで、楕円偏光の曲率からテラヘルツパルスの光電場の強度を検出できる。

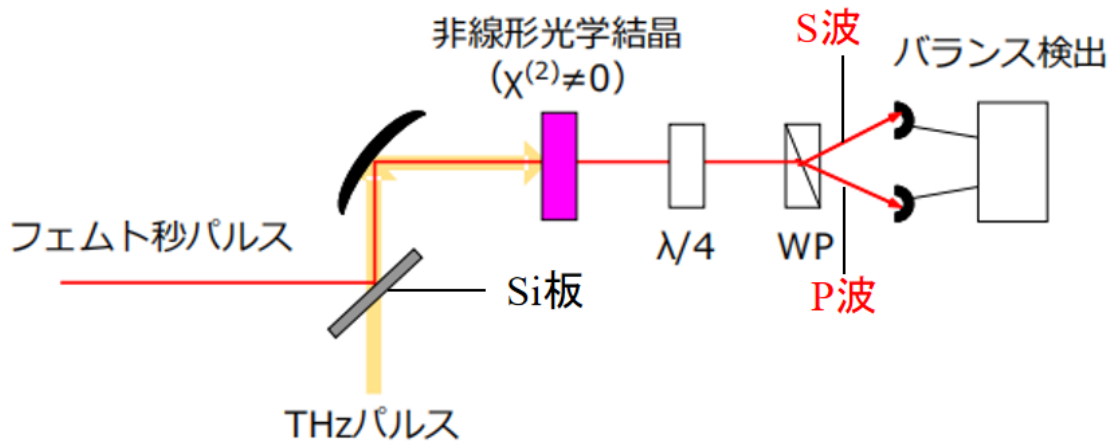
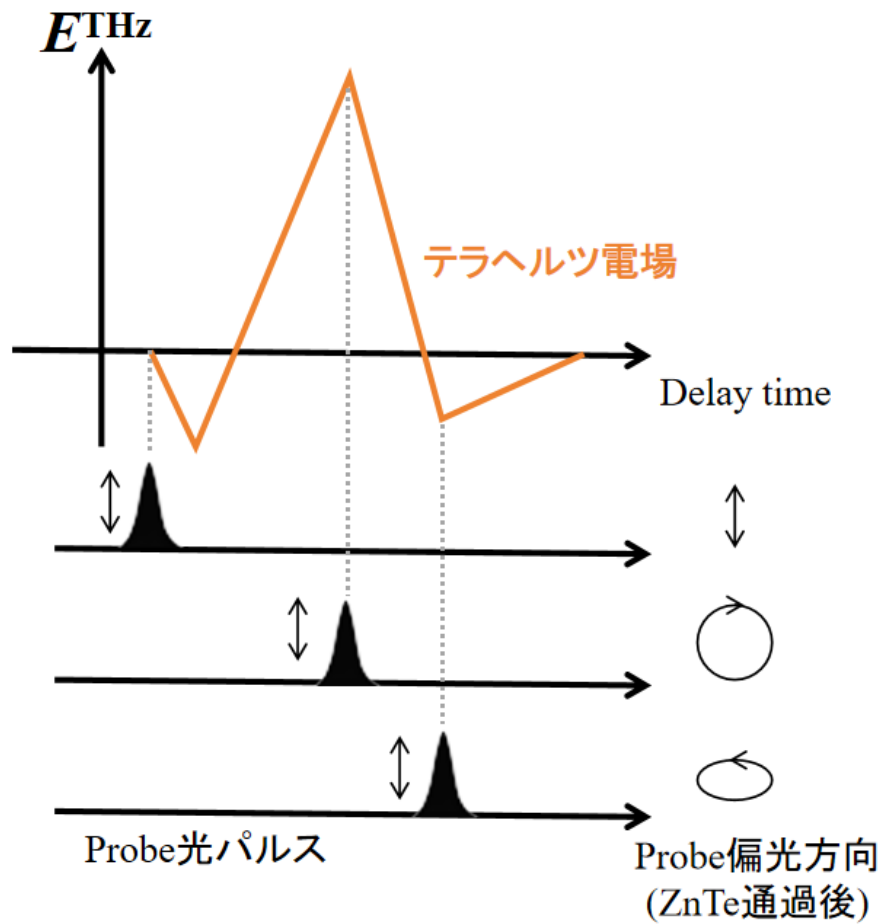


図 2.14 電気光学サンプリング検出系の模式図[Itou2013]。

第 3 章: 電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜の特性評価と機能開拓

電子強誘電体を産業応用するにあたって重要なことは薄膜化である。緒言でも述べたように、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($R=3$ 価の希土類イオン)の単結晶試料においては、その電子状態と極性構造が調べられてきた。本章では、近年合成が進められているイットリウム安定化ジルコニア (YSZ) 基板上に成膜した電子強誘電体 YbFe_2O_4 を研究対象とし、線形、非線形光学、とくに SHG の手法を駆使してその強誘電性について調べる。さらに、SHG と同じ二次の非線形光学過程を利用したテラヘルツ発生実験を行い、テラヘルツ電場発生と入射光偏光依存性を調べ、本系のテラヘルツ発生素子としての応用可能を調査する。

3.1 電子強誘電体薄膜

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ においては、これまでに良質な単結晶合成研究とともに、薄膜結晶の合成のための努力もなされてきた。まず、結晶性の高い良質な薄膜合成において鍵となるものは基板の選択である。 YbFe_2O_4 の結晶は基本的に六方晶の構造を有するので、 MgO [Wang2012]、 ZnO [Seki2010]、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Fujii2018]、YSZ (イットリウム安定化ジルコニア) [Kim2020, Shimamoto2020, Sakagami2021] といったある特定軸周りに六回回転対称性を有するさまざまな基板上での $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 薄膜のエピタキシャル成長が試されてきた。

薄膜結晶の基板と結晶の格子定数の違い、つまりミスフィット:

$$\delta = \frac{a_{\text{film}} - a_{\text{sub}}}{a_{\text{sub}}}$$

は、結晶の品質に大きく影響する。ここで、 a_{film} と a_{sub} はそれぞれ薄膜結晶と基板の格子定数を表す。藤井らは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と YbFe_2O_4 結晶格子のミスフィットが-27.5%と極めて大きいことに注目し、まず $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上にバッファ層として Fe_3O_4 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 YbFe_2O_4 とのミスフィットはそれぞれおよそ 8%および 7%) を敷いた後に、 YbFe_2O_4 を成長させる方法を提案した [Fujii2018]。注目すべきは、この手法で合成された薄膜は、図 1.9 で述べたような Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の 3 倍周期の電荷秩序に起因する超格子反射が観測されることである。図 3.1 は、 YbFe_2O_4 における透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定した 3 倍周期構造で、薄膜結晶が単結晶と同じ電荷秩序を持つことが世界で初めて明らかになった [Fujii2018]。

この薄膜合成法におけるもう一つ重要な点は、薄膜の 60%ドメインという双晶ドメイン生成の問題である (図 3.2)。基板は 6 回対称なので、格子全体を 60° 回転させて乗せるときに形成する双晶は 60° ドメインと呼ばれる。図 3.3 は、藤井らによって測定された YSZ 基板と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板、及びそれらの基板上に作製された YbFe_2O_4 膜の (001) ブラッグ反射のアジマス角依存性である。 YbFe_2O_4 膜の XRD チャートで見られる ▼ で示すピークは 60° ドメインの反射ピークである。たとえ三倍周期の電荷秩序が確認できた薄膜試料であっても、このような細かい 60° ドメインが多数存在すると、トータルで相殺してマクロな分極を示さない恐れがある。X 線の解析によると、 α -

Al_2O_3 上の YbFe_2O_4 は、 60° ドメインの双晶がおよそ1:1の割合できている [Fujii2018]。

一方 YSZ 基板の上に堆積された薄膜では、 60° ドメインに由来するピーク強度は α - Al_2O_3 基板の場合に比べて極めて小さく、 60° ドメインの存在がはるかに抑えられたことがわかった。これは、YSZ と YbFe_2O_4 のミスフィットがおよそ-4.8%と小さいだけでなく、基板表面付近に存在する Zr イオンが薄膜を安定化させる効果がある [Ballanio2004]ためと考えられる。

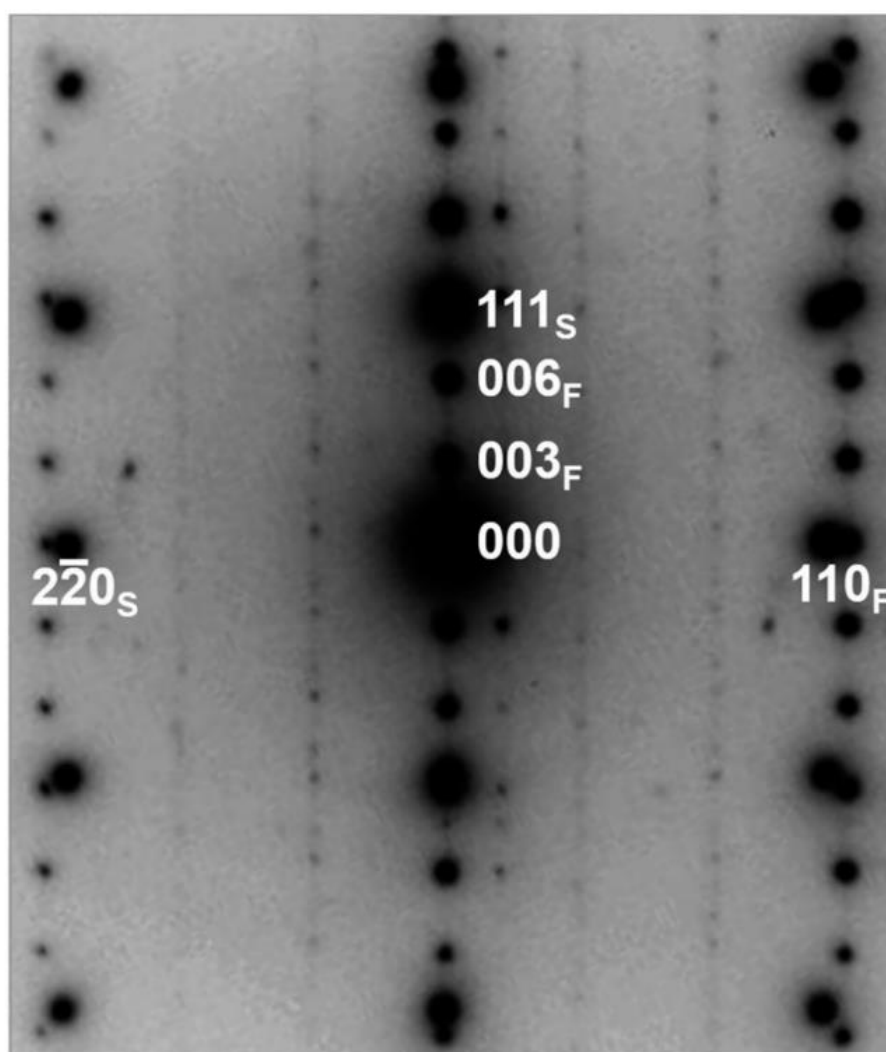


図 3.1 室温での電子線回折パターン。3倍周期構造が確認できる[Fujii2018]。

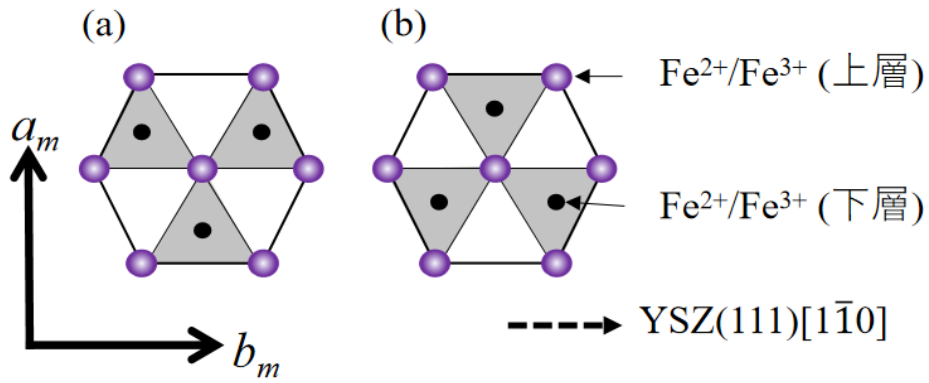


図 3.2 60°ドメインの概念図

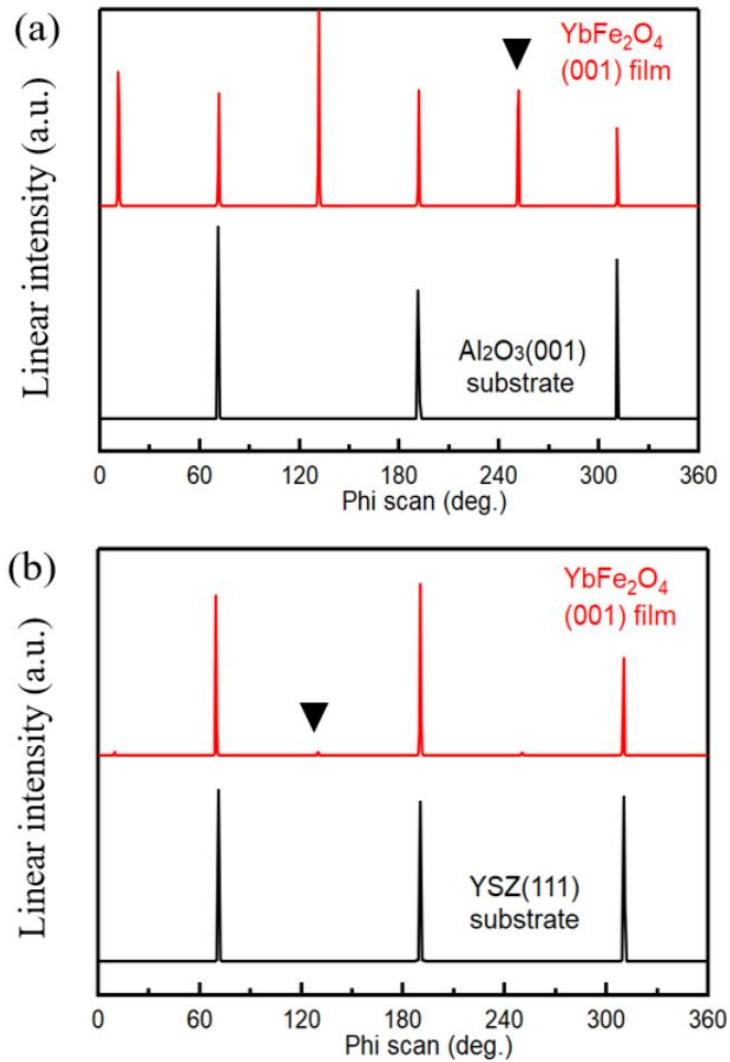


図 3.3 (a) : Al₂O₃(001)面と YbFe₂O₄ 薄膜の(001) の X 線回折パターン。
 (b) : YSZ(111)面と YbFe₂O₄ 薄膜の(001) の X 線回折パターン。

3.2 合成方法

基板に薄膜試料を蒸着する方法として、真空蒸着法や PLD 法、スパッタリング法などがある。しかし、蒸着法は YbFe_2O_4 を合成するための Yb_2O_3 (沸点は 3793K) のような高沸点を有する物質には不適切であり、PLD やスパッタがよいと考えられる。今回の研究に用いた試料は、スパッタリング法で合成したものであり、岡山大学藤井研究室で作製された。

図 2.3 は今回用いられたマグネトンスパッタリングの模式図を示す。スパッタリングとは、陽イオンを衝突させ、そのターゲット材料の原子 (分子) を飛散させて基板上に堆積させる方法である。真空中で Ar ガスのような不活性ガスを導入し、Ar 原子をイオン化することで、ターゲット金属に衝突させる陽イオンとして用いるので、真空蒸着法では困難な高融点金属や合金などでも、成膜が可能であり広範囲な成膜材料に対応できるという利点がある。

成膜室の模式図を図 2.4 に示す。具体的には、高周波マグネトロンスパッタ装置(エイコーエンジニアリング)を使用し、成膜中に酸素を流入する反応性スパッタ法により成膜を行った。マグネトロンスパッタ法では、マグネットを用いて磁場の中に電子を囲い込むことで濃いプラズマ領域を作り、アルゴン原子がターゲットに衝突する確率を高め、基板に付着するスピードを上げることができる。本研究で用いたスパッタ装置は準備室と成膜室からなり、成膜室は大気にさらすことなく試料の交換が可能である。本装置では、2 種のターゲットを用いて成膜可能であり、それぞれのターゲットの出力を調節することで、異なるスパッタ率で成膜することができる。高周波数の RF 電圧をかけることで、基板の電位は正負で交互になり、陽イオンと陰イオン両方吸着させられる。

マグネトロンスパッタリングにおいて使用したターゲットは 2 種の原料で構成され、一つは純粋な Fe (99.99%)、もう一つは Yb_2O_3 (99.9%) となる。スパッタリングチャンバー内に設置された基板は、 5×10^{-6} Pa 未満のベース圧力まで排気され、真空中で高温アニールしてきれいな表面が得られた。

続いて基板温度を 1423 K まで上昇させ、Ar (99.999%) および O_2 の高純度ガス (99.995%) をチャンバーに導入する。Fe ターゲットと Yb_2O_3 ターゲットに加えた RF パワーはそれぞれ 30 W、35 W とした。プラズマの点火と維持のために導入された酸素ガスの流量は 0.120~0.134 ccm の間で固定された。その後、スパッタリングチャンバー内の酸素分圧 p_{O_2} と、基板温度が安定したあとにおよそ 90 分間の蒸着を行った。

これまでの研究で、薄膜のアニール時間が 60° ドメインの形成に重要な役割を果たすことが指摘されている[Sakagami2021]。そこで、この段階の 1423 K での保持時間を 15 分、および 8 分として 2 枚の薄膜 (film A, film B) を得た。このときのチャンバー内の酸素分圧比は表 3.1 になる。また、表面 X 線回折法で膜厚を確認したところ、いずれの膜でもおよそ 50nm であることがわかった。

	$p_{\text{O}_2}/p_{\text{Ar}}$ 分圧比 (10^{-3})	アニール時間 (min)
film A	1.09	15
film B	1.36	8

表 3.1 薄膜 A,B の合成条件

図 3.4(b),(c)は、合成された薄膜結晶 (film A, film B) の $(10\bar{1}4)_h$ ブラッグ反射のアジマス角 (ϕ) 依存性である。比較のため、図 3.4(a)に成膜基板である YSZ 結晶の方位角依存性を示している。YSZ 基板では、結晶を 120° 回転するごとにピークが現れることから、結晶が 3 回対称構造であることがわかる。しかしながら、film A は、図 3.4 の ▼ に示すように、2 種類の 60° ドメインが存在する (図 3.4 の ▼) ため、6 回対称成分を有する。一方で Film B は、film A よりも基板のアニール時間が長く 60° ドメインの割合は減少し、YSZ 基板と同様に方位角依存性は 3 回対称に近づいていることがわかる。

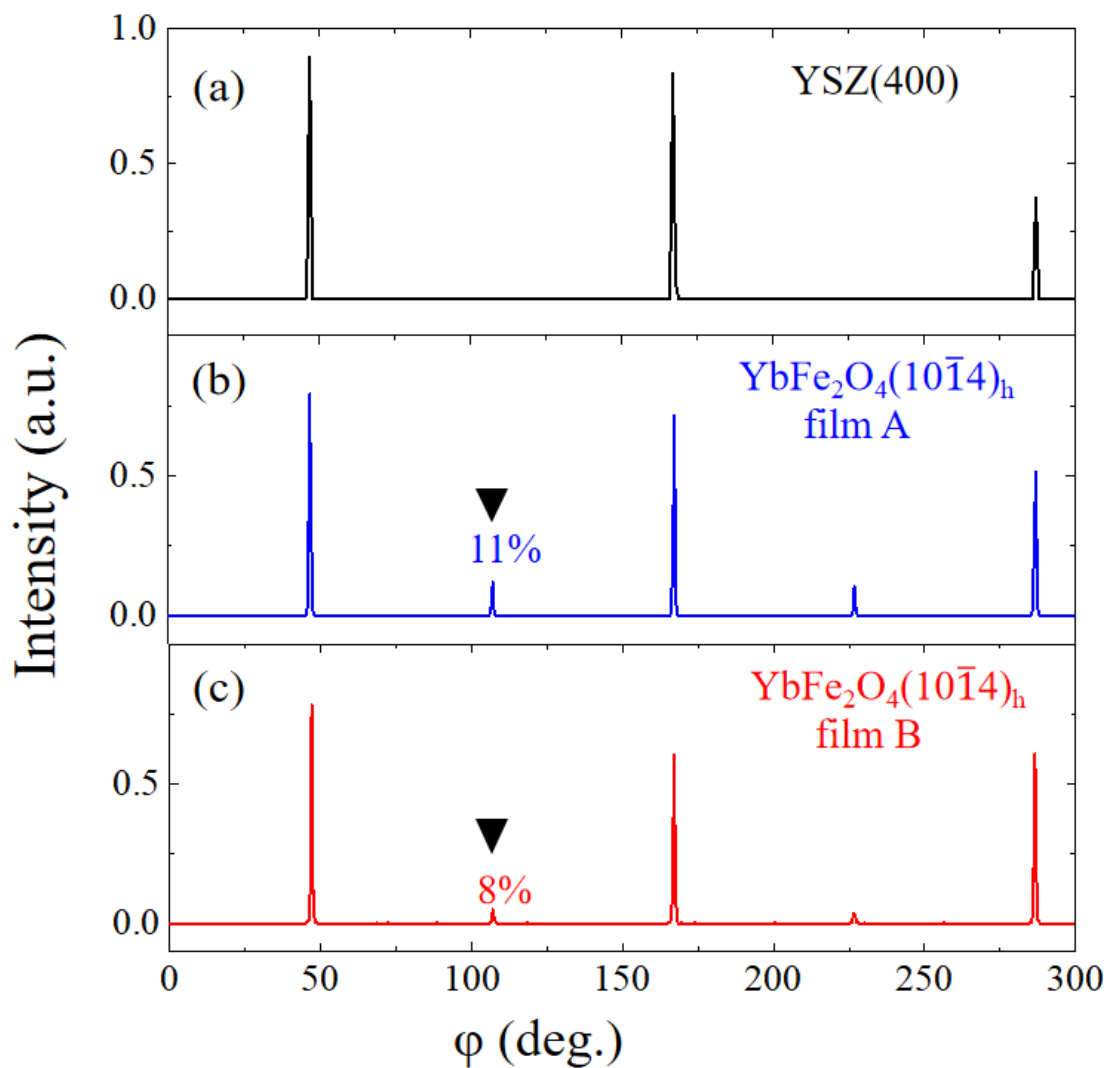


図 3.4 : (a) : YSZ(400)面の X 線回折パターン。 (b) : Film A の $(10\bar{1}4)_h$ X 線回折パターン。 (c) : Film B の $(10\bar{1}4)_h$ X 線回折パターン。

3.3 研究目的

前述したように、これまでに様々な YbFe_2O_4 薄膜の合成への試みが行われている。その結果、現段階までに YSZ 基板と RF マグネタイトスパッタリング法を用いることにより、結晶性の良い（双晶構造の少ない）薄膜ができることがわかってきた。さらに YbFe_2O_4 薄膜において、単結晶において報告されている鉄イオンの三倍周期の電荷秩序に由来する超格子回折点の存在も TEM により確認されており、 YbFe_2O_4 薄膜が単結晶に近い性質を示すことが明らかになってきている。

しかし、これまでに得られた薄膜試料は「マクロな極性構造」を示すかどうかはまだ分かってない。 YbFe_2O_4 薄膜が電子強誘電体であることを示すためには、その分極状態の存在を示し、基板の方位と結晶の分極方向の関係を明らかにする必要がある。本研究では、YSZ 基板上に堆積した二種類の YbFe_2O_4 薄膜（前節で定義した film A と film B）について室温での SHG の観測を行い、その入射偏光角依存性から薄膜結晶のもつ分極構造と基板の軸方向の関係を解明する。さらに、同じく二次の非線形光学効果であるテラヘルツ発生の観測にも挑戦し、低エネルギー域でのこの系の分極構造の解明と、電子強誘電体のもつ新機能探索を行う。

3.4 実験結果

3.4.1 吸収スペクトル測定

YbFe₂O₄ 薄膜の電子構造を明らかにするために、*ab* 面内の吸収スペクトルを測定した。図 3.5 に YbFe₂O₄ における *ab* 面内の吸収係数 $\alpha(\omega)$ を示す。およそ 1.5 eV にピークを持つブロードな吸収と、3 eV 付近から立ち上がる吸収が観測された。これまでの報告[Xu2008]によると、前者は Fe²⁺→Fe³⁺ の *d-d* 遷移に、後者は O2*p*→Fe3*d* の電荷移動遷移にアサインされる。

注目すべきは、観測された $\alpha(\omega)$ の *d-d* 遷移の吸収が、単結晶において観測した最低エネルギーである 0.08 eV 以下から立ち上がっていることである。すなわち、この系のバンドギャップ (モットギャップ) の大きさは 0.08 eV 以下と見積もられ、文献[Xu2008]にある単結晶の LuFe₂O₄ の *ab* 面における結果と異なっている。この薄膜と単結晶の電子構造の違いの理由について考える。遷移の振動子強度及びそのピーク位置は結晶の格子定数に大きく影響される[Kobayasi2017]。YSZ 基板が YbFe₂O₄ 結晶とのミスフィットとの影響で、YbFe₂O₄ の面内の格子定数が変化する。それにより結晶 *ab* 面内の遷移エネルギーが減少し、モットギャップの大きさが減少すると考えられる。

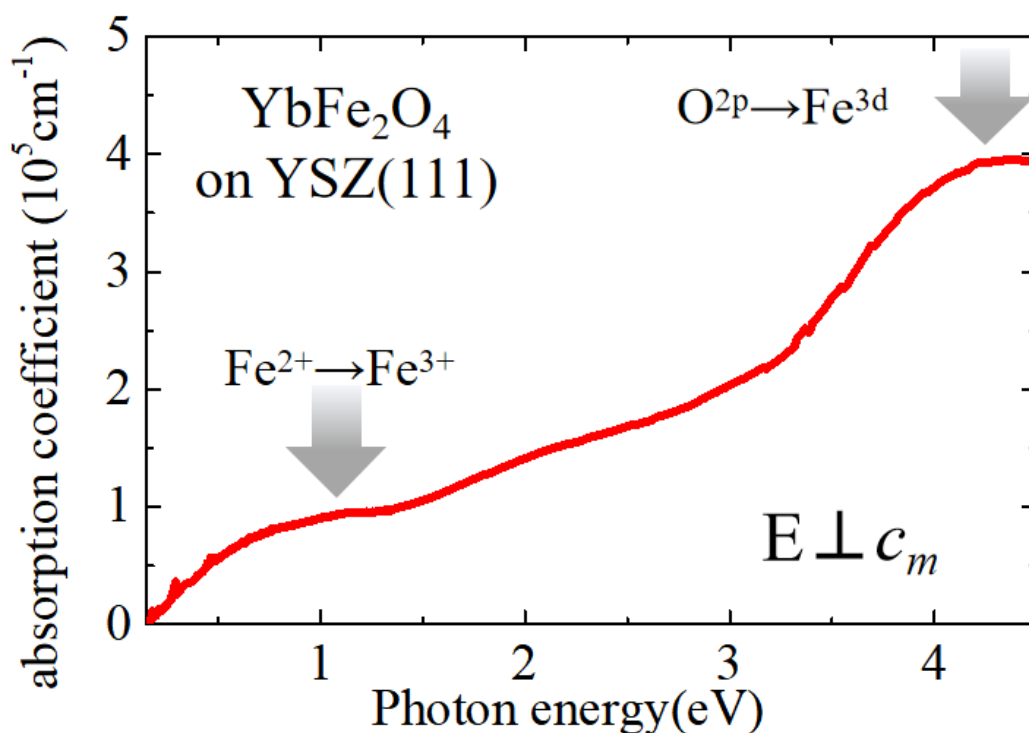


図 3.5 : YbFe₂O₄ 薄膜の吸収スペクトル。

3.4.2 第二次高調波発生の観測

実験で用いた薄膜のマクロな極性構造を確認するために、2つの薄膜について SHG 測定を実施した。合成した Film A と Film B に対し、800nm のレーザパルスを入射したとき、に発生する SHG 信号(400nm)の観測を試みた。まず初めに、薄膜の堆積していない YSZ の単基板において SHG は観測できないことを確認した。

図 3.6 に、観測に用いた 800nm のフェムト秒レーザパルス(赤丸)と、それにより FilmB から発生した光パルス(青丸)のスペクトルを示す。横軸は回折格子型分光装置で分解した波長(nm)で、縦軸は光電子増倍管(電圧 700 V)で得られる光の強度(任意単位)である。明らかに 400nm 付近に新しいピークが観測されており、入射光の波長が半分である SHG 光が観測されていることを示している。

次に、回折格子の波長を 400 nm に固定し、図 3.6 の青いピークの強度(I_{SH})のみに注目する。Film A と Film B において、可変 ND フィルタを用いて入射光の強度(I_{in})を変化させながら I_{SH} を測定することにより、 I_{in} と I_{SH} の関係を調べた。その結果は図 3.7 の(a)、(b)になる。(横軸、縦軸ともに、両対数プロットで表示されている。) Film A の実験結果は青丸で、filmB の結果は赤丸で示している。二次の非線形過程で発生する SHG の強度 I_{SH} は式 I_{in} の二乗に比例するので、両辺の対数を取ると

$$\log(I_{SH}) = 2 \times \log(I_{in}) + C \quad (3.1)$$

になる。ただし、 C は ϵ_0 及び $\chi^{(2)}$ の対数に依存する定数である。図 3.7 を見れば明らかな通り、2つの薄膜の I_{SH} はいずれも傾きが 2 の直線でフィットできた。これらの結果から、今回 YSZ 薄膜上に合成した $YbFe_2O_4$ 薄膜はいずれも SHG 活性であり、レーザスポット内(直径 100-200 μ m)のスケールでの極性構造を持っていることを初めて確認できた。

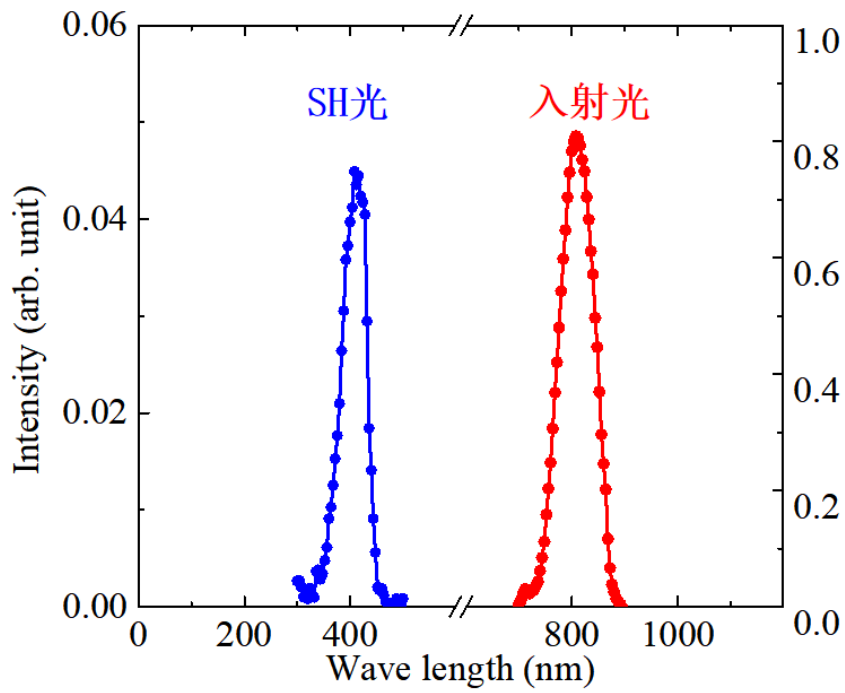


図 3.6 : YbFe₂O₄ 薄膜の SH スペクトル。赤いピークは入射する基本波で、青いピークは発生する SHG のピークとなる。

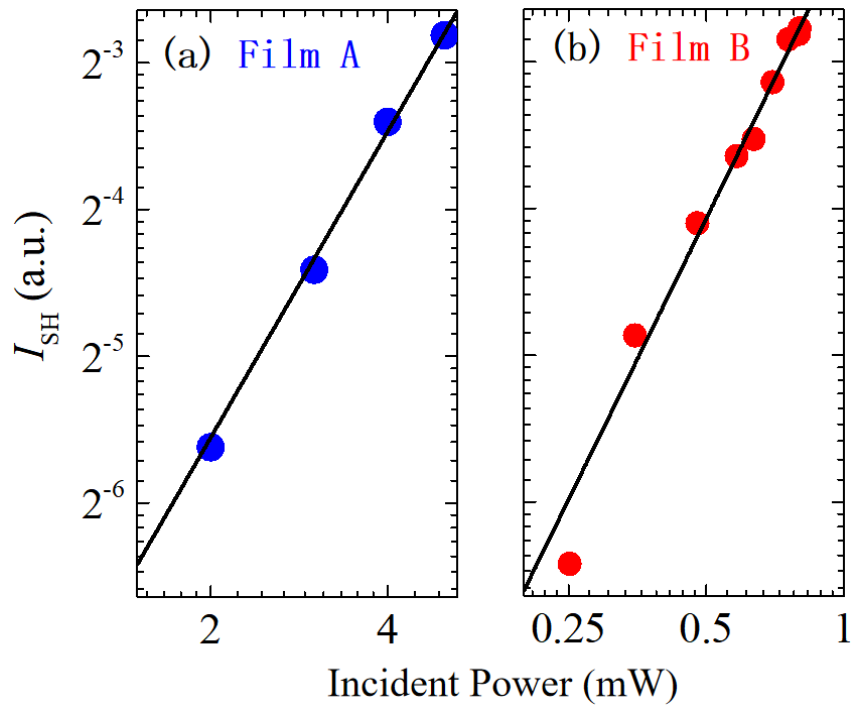


図 3.7 : (a)、(b): Film A と B の SHG 入射光強度依存性の対数プロットである。実線は傾き 2 の 1 次関数でフィットした結果となる。

3.4.3 SHG 入射光アジマス角依存性の観測

図 3.8 で示したように、YSZ 基板は 3 回回転対称性を持つ。しかし単結晶においては、 YbFe_2O_4 は、単斜晶の C_m の構造 (2 回対称) をもち、分極は ac 面内に存在することが知られている。そのため、薄膜が YSZ 基板上に成長するとき、その配向性はどうかは、薄膜が単結晶と同じ構造を持つかどうかも含めてまだ明らかになっていない。また考えられる分極方向にも図 3.8 (b)-(d)で示した 3 つの自由度があり、これら 3 つの区別は、X 線からは判定が困難である。そのために、SHG 入射光アジマス角依存性実験を行い、非線形光学応答の見地から分極構造を調査した(図 3.9)。

図 3.10 の(a)、(b)は、Film A に 800nm の光を照射したときに得られた、YSZ $[11\bar{2}]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に発生する 400nm の SH 光強度のアジマス角依存性である。赤丸と青丸は実験データで、極座標円周上の数値は入射光の偏光方向と YSZ $[11\bar{2}]$ のなす角度を示す。Film A のプロファイルの形が基板の結晶軸から傾いたクローバー型をしていることがわかり、バルク単結晶のプロファイルに近づいている形[Fujihara2021]を示すが対称性は乱れていることがわかった。この複雑なプロファイルの解析の詳細に関しては、Appendix で議論する。

一方、図 3.10 の(c)、(d)は Film B の SH 光強度の入射光偏光角度依存性である。得られた角度プロファイルは、四つ葉型の二回対称の形をしており、YSZ 基板の $[11\bar{2}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ をそれぞれ 0° と 90° とみなすことにより、単結晶の場合と同じ形を示すことがわかった。以下、この SHG プロファイルを解析する。

一般に、SHG の強度 I_{SH} は入射光電場 E と式(3.1)で関係付けられている。この薄膜結晶が、単結晶と同じ単斜晶の C_m の対称性を持つと仮定し、かつ基板の $[11\bar{2}]$ 方向を 0° 方向、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向を 90° 方向に設定すると、SHG 強度と入射角 θ との関係は C_m のときに(2.12)式により、

$$I_{SH(0)} \propto \varepsilon_0^2 E^4 (d_{11} \cos^2 \theta + d_{12} \sin^2 \theta)^2 \quad (3.2)$$

$$I_{SH(90)} \propto \varepsilon_0^2 E^4 (d_{26} \sin 2\theta)^2 \quad (3.3)$$

のような式で与えられることがわかる。図 3.10 (c)と(d)の実線は、式(3.2)、(3.3)にもとづいて SHG 角度プロファイルをフィッティングした結果であり、実験結果をうまく再現している。縮約されたテンソル成分の比は $d_{11} : d_{12} : d_{26} = 1 : -1.1 : 1.5$ となっており、これは単結晶の場合とほとんど同じであることがわかった[Fujiwara2021]。

ここで注目すべきは、式(3.2)、(3.3)中の 0° と 90° は、それぞれ単斜晶の b 軸と a 軸方向に相当することである。SHG 角度プロファイルの解析から、YSZ 基板上に堆積する YbFe_2O_4 薄膜は、基板の $[11\bar{2}]$ 方向を a 方向、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向を b 方向にして成長すること結論づけられる。この結果は、 YbFe_2O_4 結晶の W -layer の 6 角形が YSZ 基板の原子配列と整合して成長しており、分極は単結晶と同じく ac 面内に存在することを示している。

以上を模式図としてまとめたものが図 3.11 であり、薄膜の結晶構造を分極の方向も含めて明らかにすることに成功した。

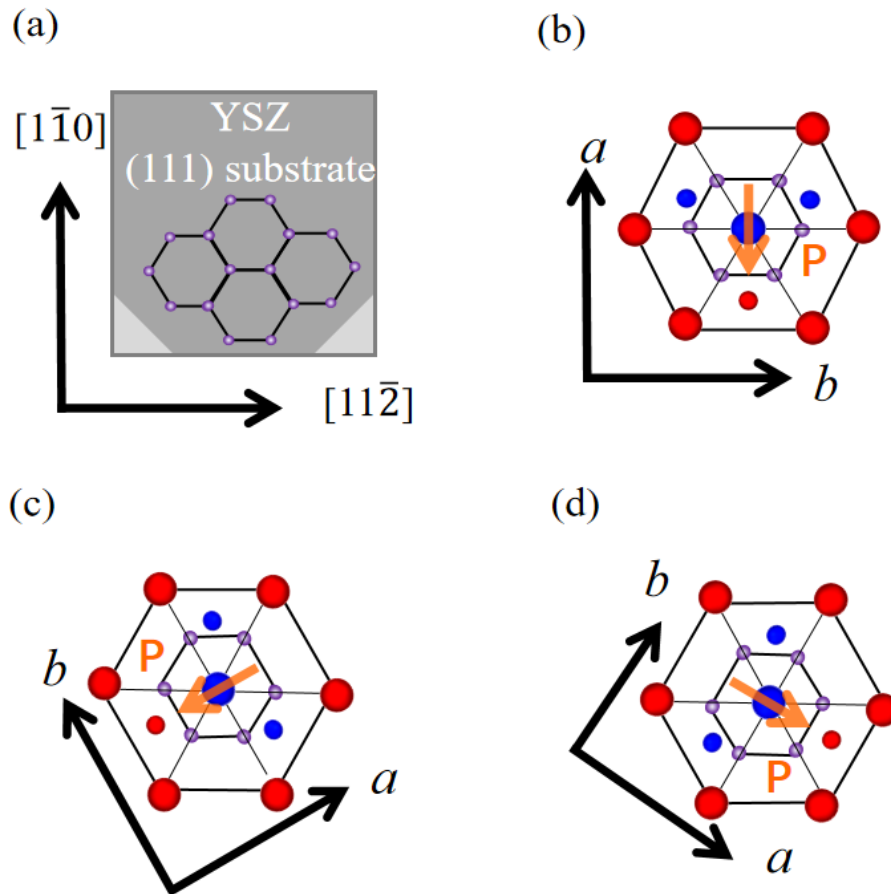


図 3.8 : (a) : YSZ(111)基板の面内の配向性。(b)-(d):基板上の YbFe_2O_4 結晶軸の自由度。小さい紫の丸は基板のイオンで、青丸と赤丸はそれぞれ Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンである。

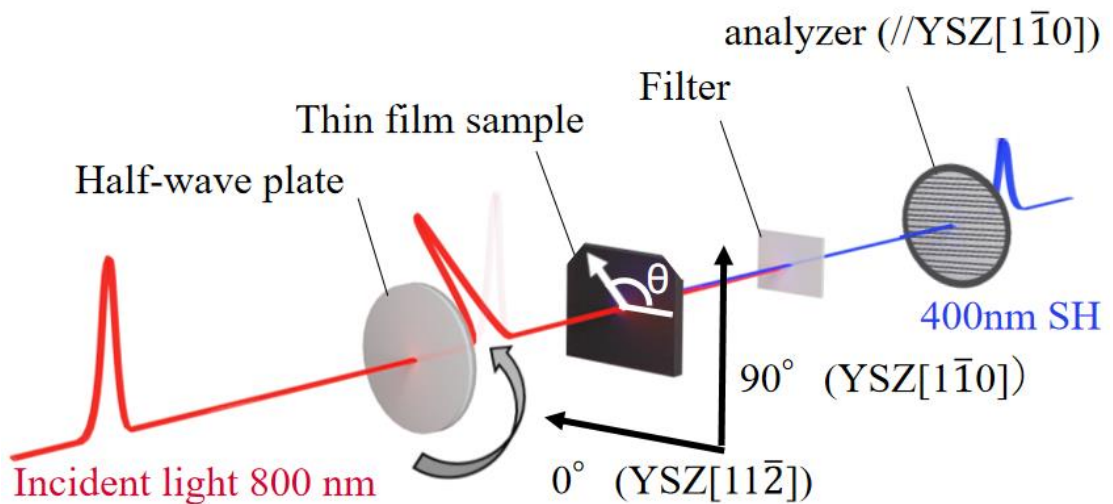


図 3.9: SHG アジマス角依存性測定の実験配置。

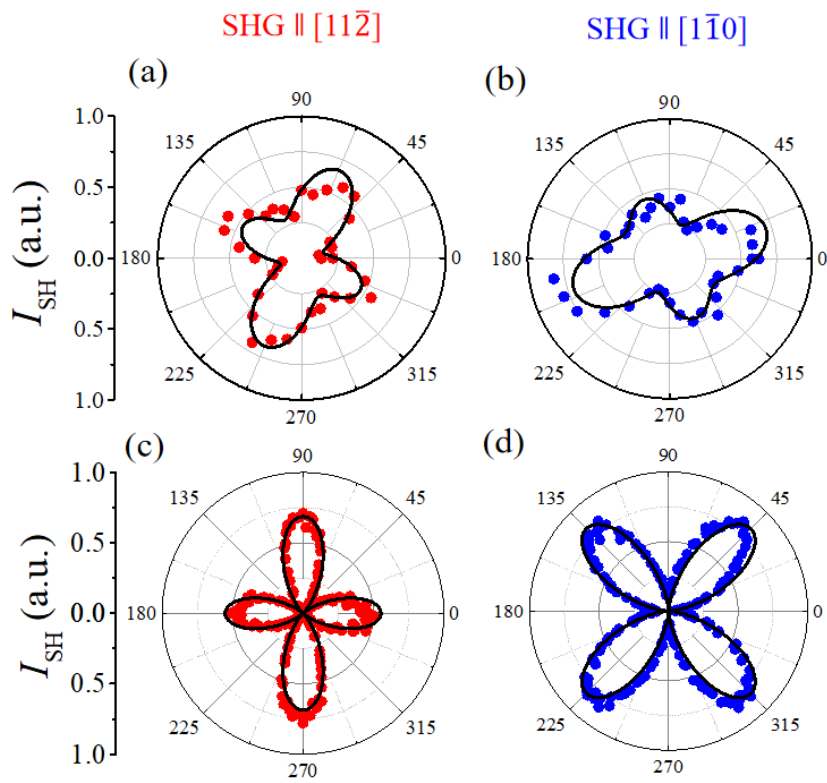


図 3.10 : (a), (b) : Film A の SHG アジマス角依存性。
(c),(d) : Film B の SHG アジマス角依存性。

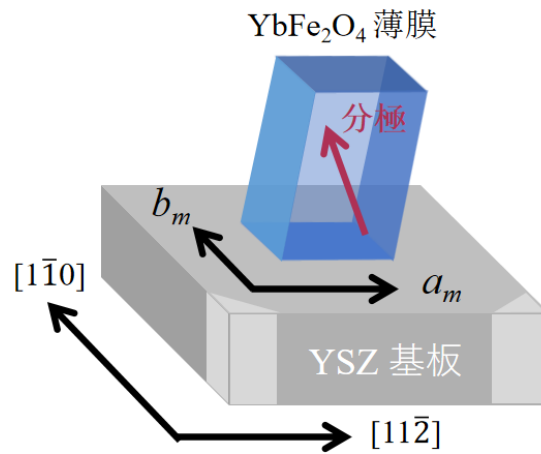


図 3.11 : YbFe₂O₄ 薄膜と YSZ 基板の軸方向の関係をまとめた図。

3.4.5 フェムト秒レーザーパルスによるテラヘルツ電場発生

強誘電体の重要な役割の一つは、レーザー光の波長を変換する非線形光学素子への応用である。結晶の反転対称性が破れていれば、SHGに加えて、差周波発生 (DFG) のような非線形光学効果が観察できる。時間分解能が 100fs フェムト秒のパルスレーザーは、およそ 50 nm の半値全幅のパルス幅を持っている。このようなパルスレーザーを YbFe₂O₄ 膜に入射させると、およそ 1THz の差周波が発生できると予想される。

YbFe₂O₄ 膜からのテラヘルツ放射を調査した。実験は、東北大学岩井研究室にて行った。光源は図 3.12 示したように、再生増幅モード ロック Ti: サファイアレーザー源 (パルス幅: 25 fs, 繰り返し周波数: 1 kHz, 中心波長: 800nm) を使用して測定した。測定システムを図 3.13 (a), (b) に示す。発生するテラヘルツ波の基板による吸収を防ぐため、薄膜には 800nm パルスを薄膜の基板側から照射した。発生したテラヘルツパルスの検出には、通常の電気光学サンプリング法を用いており、特定の方向 (ここでは薄膜の *a* 軸方向) に放射されるパルス成分のみを検出した。また、YSZ 基板に 800nm パルスをいくら照射しても、テラヘルツ信号は観測されないことを確認した。

図 3.14 の赤丸 (青丸) は、薄膜結晶の *a* 軸方向 (*b* 軸方向) に偏光した 800nm フェムト秒レーザーパルスを薄膜に入射したときに発生するテラヘルツ波の時間領域波形を示す。横軸は遅延時間、縦軸はテラヘルツ電場強度を表している。また、破線の時間波形は、全く同じ測定・検出システムを用いて観測した、典型的なテラヘルツ発生素子として用いられる ZnTe 結晶から放射されたテラヘルツ時間波形である。テラヘルツ波放射が観測されたことで、薄膜 YbFe₂O₄ が極性構造を持つことを、SHG に続いて検証することができた。

注目すべきは、入射光の偏光方向によって発生するテラヘルツパルスの位相が反転している (全ての遅延時間において符号が逆になっている) ことである。*a* 偏光と *b* 偏光のパルスレーザーを入射したときに発生するテラヘルツ電場強度をそれぞれ $E_{\text{THz}}^{(a)}$ と $E_{\text{THz}}^{(b)}$ とおくと、それらの強度は 2 次の非線形感受率テンソルによって決められる。

テラヘルツ波長領域の C_m のテンソル成分を $\{d_{ij}^{\text{THz}}\}$ と書くと、 $E_{\text{THz}}^{(a)}$ と $E_{\text{THz}}^{(b)}$ は、

$$E_{\text{THz}}^{(a)} \propto d_{11}^{\text{THz}} \times \epsilon_0 E^2 \quad (3.4)$$

$$E_{\text{THz}}^{(b)} \propto d_{12}^{\text{THz}} \times \epsilon_0 E^2 \quad (3.5)$$

と表すことができる。全ての遅延時間において両者の符号が逆になっていることから、

YbFe₂O₄ は d_{11}^{THz} と d_{12}^{THz} の絶対値がほぼ同じで、符号が逆であることがわかった。この結果は SHG の結論と一致していることは興味深い。SHG の場合、波長 800 nm では $d_{12}/d_{11} \approx -1.1$ となりテラヘルツの場合とほぼ一致する。故に、この反転したテラヘルツ電場を発生する理由は、本系の非線形感受率テンソルの絶対値と符号関係が起因していると考えられる。

一般にテラヘルツ波を振動電場とみなすとき、その電場の方向を反転させることが必要となるが、その波形反転は容易には行えない。(例えば、自立した金属細線からなるワイヤグリッド偏光子を二枚組み合わせ、テラヘルツ電場を通過させることで電場振動の反転を起こすことができる。そのときに反転した波形は入射電場の 1/4 のエネルギーしか持たなくなる。) 一方、電子強誘電体 YbFe₂O₄ では、入射する 800nm のレーザーの偏光を 90 度回転させるだけで、反転したテラヘルツ電場を手軽に得られることがわかった。その様子を図 3.14 に示した。

図 3.15 の赤丸と青丸は、 a 偏光と b 偏光のパルスレーザを入射したときに発生するテラヘルツ波形からフーリエ変換によって計算されたフーリエスペクトルで、発生したパルス光の電場強度のスペクトルを示している。両偏光ともに、元の電場波形が対称的な形をしていたことを反映して、電場強度スペクトルはほぼ一致しており、約 1 THz のブロードなピークと 1 THz 程度のエネルギー幅を持つことがわかった。灰丸は ZnTe 結晶から放出された電場強度スペクトルで、 YbFe_2O_4 から放出されるテラヘルツ電場よりもやや高エネルギー側にピークを持つスペクトルとなっている。これは、 YbFe_2O_4 のこの波長領域の吸収スペクトルの形状に起因するものと考えられる。

最後に、本実験で得られた YbFe_2O_4 から放出されるテラヘルツ電場の発生効率を推定する。そのために、同じシステムで得られた ZnTe からのテラヘルツ強度と比較を行った。ZnTe が発生したテラヘルツ電場のピーク値は約 YbFe_2O_4 薄膜のおよそ 625 倍の大きさであった (図 3.14) が、これを補正することにより効率を計算した。その比較のために必要なパラメータを表 3.2 に示す。いまテラヘルツ波の波長は長く位相整合条件を考慮しないとし、かつ発生効率はサンプルの厚み及び入射強度に線形的な関係にあるとすれば、発生効率の評価は

$$\frac{E}{I \times d \times (1-R)} \quad (3.6)$$

となる。

	YbFe_2O_4	ZnTe
放射テラヘルツ電場振幅 $E(\text{a.u.})$	1.12×10^{-3}	7.11×10^{-1}
入射レーザー光強度 $I(\text{mW})$	19.2	0.06
反射率 $R(\%)$	16.4	24.1
試料厚さ $d(\text{nm})$	50	1.0×10^6

表 3.2 テラヘルツ発生に用いた YbFe_2O_4 薄膜と ZnTe 結晶のパラメータ

この計算によると、 YbFe_2O_4 薄膜のテラヘルツ発生効率は、ZnTe の約 9.2% に達することがわかった。

3.5 まとめ

本章では、磁気スパッタリング技術を使用して YSZ(111)基板上に YbFe_2O_4 薄膜を作製し、2 種類の 2 次非線形効果、SHG、そしてテラヘルツ発生現象を調査した。 YbFe_2O_4 薄膜において、SHG の角度依存性とテラヘルツ時間波形が明瞭に観測され、本薄膜が極性を持つことを明らかにした。さらに、SHG アジマス角依存性の解析により、 YbFe_2O_4 薄膜結晶の点群が単結晶と同じ単斜晶 C_m に属することを明らかにし、結晶軸の方向と YSZ 基板の軸方向の関係を明らかにすることができた。

テラヘルツ発生実験では、発生したテラヘルツ電場の大きさを評価するときに、代表的な非線形光学素子である ZnTe の 9.2% におよぶ発生効率をもつことがわかった。これは as grown の薄膜での結果であり、薄膜の品質アップやポーリングなどでまだ増大が見込める値であると考えられる。更に、入射光偏光の方向を回転させたときに、電場方向がきれいに反転したテラヘルツ電場を得られることがわかった。これらの結果は、電子強誘電材料が室温で高い非線形性を持つことを示すとともに、将来的な非線形光

学デバイスへの応用が可能であることを示している。

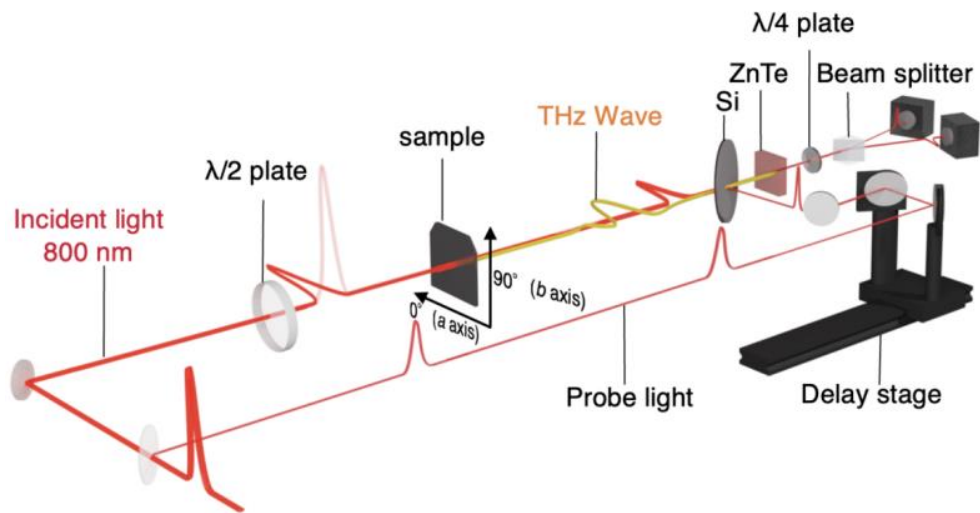


図 3.12 : テラヘルツ発生の実験配置図。

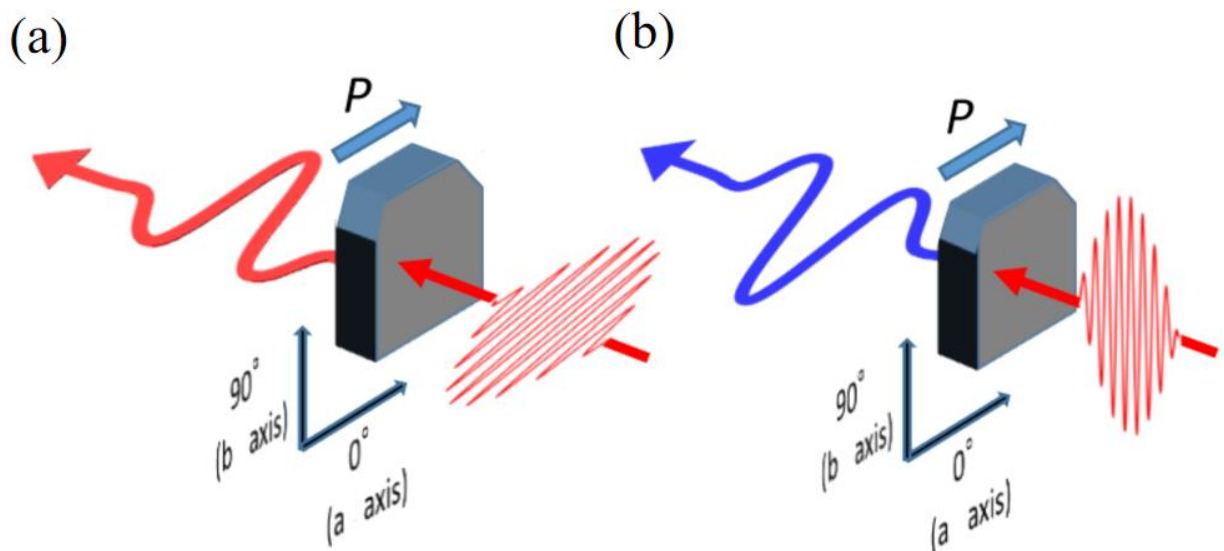


図 3.13 : テラヘルツ電場波形を反転する実験の実験配置。(a)は a 軸方向に偏光するレーザーを入射し、 a 軸方向に発生するテラヘルツを検出。(b)は b 軸方向に偏光するレーザーを入射し、 a 軸方向に発生するテラヘルツを検出。

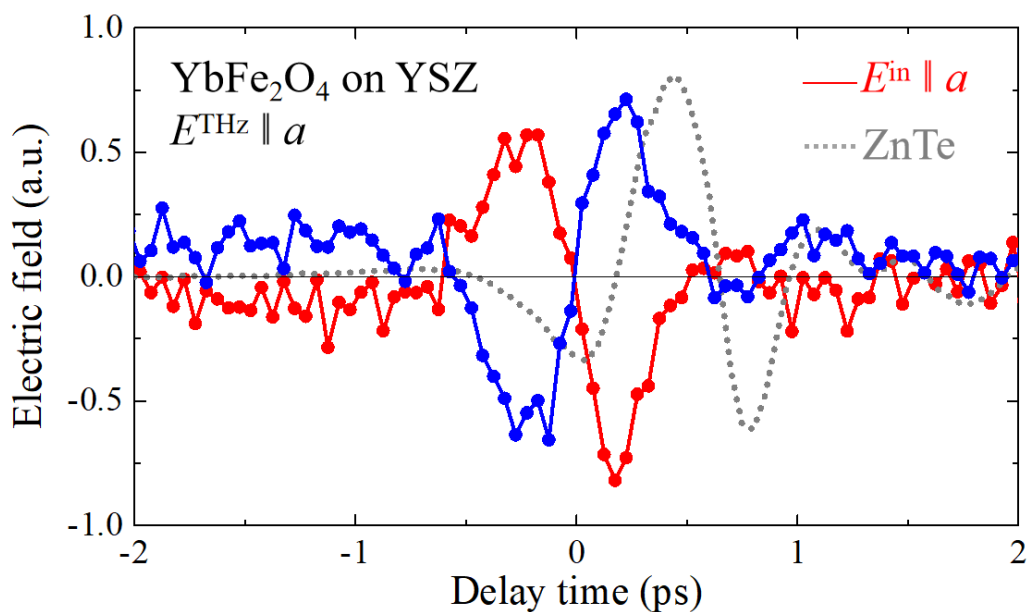


図 3.14 : a 軸(赤丸)と b 軸(青丸)方向に偏光するレーザーパルスを入射したときに得られたテラヘルツ電場波形。破線は同じ実験配置で発生した ZnTe の電場波形(≈ 625)である。

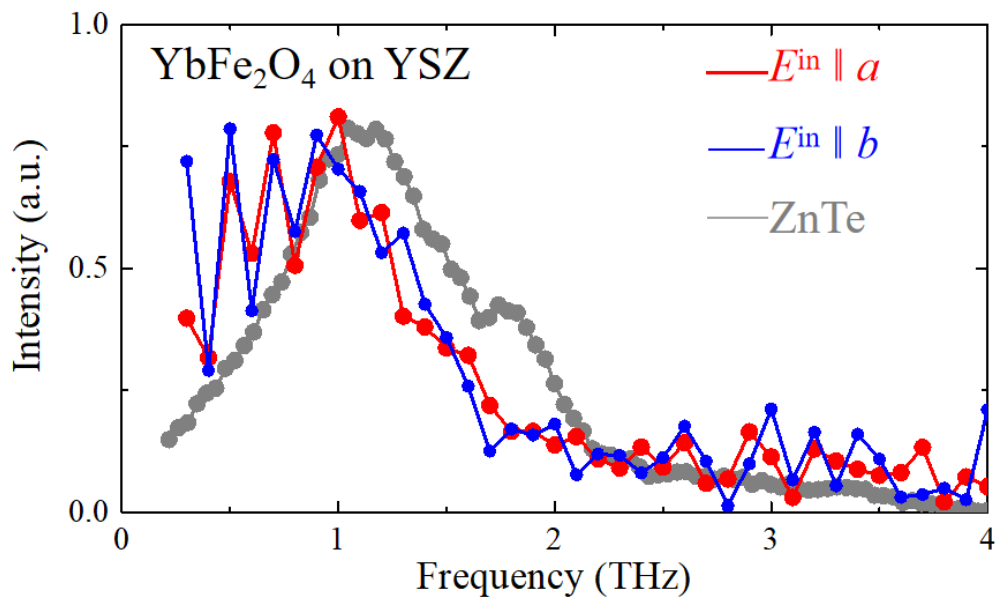


図 3.15 : フーリエ解析で得られた a 軸(赤丸)と b 軸(青丸)方向に偏光するレーザーパルスを入射したときに得られたテラヘルツ電場のエネルギースペクトルである。灰丸は ZnTe の結果を示す。

第4章: 電子強誘電体 LuFe_2O_4 における時間分解分光測定

(まだ非公開)

第 5 章: YFe_2O_4 の逐次相転移と磁場効果

(まだ非公開)

参考文献

- [Amano2021] 天野 辰哉 博士論文 (2021).
- [Angst2013] M. Angst, *Phys. Status Solidi RRL* **7**, 383 (2013)
- [Arima2004] T. Arima, D. Higashiyama, Y. Kaneko, J. P. He, T. Goto, S. Miyasaka, T. Kimura, K. Oikawa, T. Kamiyama, R. Kumai and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **70**, 064426 (2004).
- [Authier2013] A. Authier, International Tables for Crystallography D: Physical Properties of Crystals Ch. 1.7 (International Union of Crystallography, Chester, 2013).
- [Ballabio2004] G. Ballabio, M. Bernasconi, F. Pietrucci and S. Serra, *Phys. Rev. B* **70**, 075417.(2004).
- [Bourgeois2012] J. Bourgeois, M. Hervieu, M. Poienar, A. M. Abakumov, E. Elkaim, M. T. Sougrati, F. Porcher, F. Damay, J. Rouquette, G. Van Tendeloo, A. Maignan, J. Haines, and C. Martin, *Phys. Rev. B* **85**, 064102 (2012).
- [Brook2012] C. M. Brooks, R. Misra, J. A. Mundy, L. A. Zhang, B. S. Holinsworth, K. R. O'Neal, T. Heeg, W. Zander, J. Schubert, J. L. Musfeldt, Z-K. Liu, D. A. Muller, P. Schiffer, and D. G. Schlom, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132907 (2012).
- [Dragoman2004] D. Dragoman and M. Dragoman: *Progress in Quantum Electronics* **28**, 1 (2004)
- [Fujii2018] T. Fujii, T. Numata, H. Nakahata, M. Nakanishi, J. Kano and N. Ikeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 010305 (2018).
- [Fujiwara2016] K. Fujiwara, M. Miyajima, M. Fukunaga, J. Kano, H. Kobayashi and N. Ikeda, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* **41**, 139 (2016).
- [Fujiwara2017] K. Fujiwara, T. Karasudani, M. Fukunaga, H. Kobayashi, J. Kano, P. E. Janolin, J. M. Kiat, Y. Nogami, R. Kondo, N. Ikeda, *Ferroelectrics* **512**, 85 (2017)
- [Fujiwara2019] K. Fujiwara, T. Karasudani, K. Kakurai, W. T. Lee, K. C. Rule, A. J. Studer and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 044701 (2019).
- [Fujiwara2021] K. Fujiwara, Y. Fukada, Y. Okuda, R. Seimiya, N. Ikeda, K. Yokoyama, H. Yu, S. Koshihara and Y. Okimoto, *Sci. Rep.*, **11**, 4277 (2021).
- [Funahashi1984] S. Funahashi, J. Akimitsu and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **8**, 2688 (1984).
- [Hogen2018] A. V. Hoegen, R. Mankowsky, M. Fechner, M. Först and A. Cavalleri, *Nature* **555**, 79 (2018).
- [Iida1993] J. Iida and M. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1723 (1993).
- [Ikeda1994] N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu, and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 4556 (1994).
- [Ikeda2000] N. Ikeda, K. Kohn, N. Myouga, E. Takahashi, H. Kitoh and S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1526 (2000).
- [Ikeda2003] N. Ikeda, R. Mori, S. Mori and K. Kohn, *Ferroelectrics* **286**, 175 (2003).
- [Ikeda2005] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe and H. Kito, *Nature* **436**, 1136 (2005).
- [Ikeda2005(2)] N. Ikeda, S. Mori and K. Kohn, *Ferroelectrics* **314**, 41 (2005).
- [Inazumi1981] M. Inazumi, Y. Nakagawa, M. Tanaka, N. Kimizuka and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 438 (1981).
- [Ishihara2010] S. Ishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 011010 (2010).

- [Itoh2013] H. Itoh, K. Itoh, K. Anjyo, H. Nakaya, H. Akahama, D. Ohishi, S. Saito, T. Kambe, S. Ishihara, N. Ikeda and S. Iwaia, *J. Lum.* **133**, 149 (2013).
- [Itou2013] 伊藤桂介 博士論文 (2013).
- [Katsura2005] H. Katsura, N. Nagaosa and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [Kim2020] Y. J. Kim, S. Konishi, Y. Hayasaka, R. Ota, I. Kakeya and K. Tanaka, *Cryst. Eng. Comm.* **22**, 1096 (2020).
- [Kimizuka1990] N. Kimizuka, E. Muromachi and K. Siratori: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **13**, 283 (1990).
- [Kimura2003] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura *Nature* **426**, 55 (2003).
- [Kimura2024] 木村杜彰 修士論文 (2024).
- [Kobayashi2017] H. Kobayashi, K. Fujiwara, N. Kobayashi, T. Karasudani, M. Sakai, N. Ikeda, S. Mori and O. Seri, *Ferroelectrics* **512**, 77 (2017).
- [Konishi2023] S. Konishi, D. Urushihara, T. Hayakawa, K. Fukuda, T. Asaka, K. Ishii, N. Naoda, M. Okada, H. Akamatsu, H. Hojo, M. Azuma and K. Tanaka, *Phys. Rev. B* **108**, 014105 (2023).
- [Koshihara2022] S. Koshihara, T. Ishikawa, Y. Okimoto, K. Onda, R. Fukaya, M. Hada, Y. Hayashi, S. Ishihara and T. Luty, *Phys. Rep.* **942**, 1 (2022).
- [Lafuerza2013] S. Lafuerza, J. Garcia, G. Subias, J. Blasco, K. Conder, E. Pomjakushina, *Phys. Rev. B* **88**, 085130 (2013).
- [Lee2013] J. Lee, S. A. Trugman, C. D. Batista, C. L. Zhang, D. Talbayev, X. S. Xu, S-W. Cheong, D. A. Yarotski, A. J. Taylor and R. P. Prasankumar, *Sci. Rep.* **3**, 2654 (2013).
- [Mankowsky2017] R. Mankowsky, A. von Hoegen, M. Först and A. Cavalleri, *Phys. Rev. Lett.* **118**, 197601 (2017).
- [Mittleman2002] D. Mittleman: *Sensing with Terahertz Radiation* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
- [Miyamoto2013] T. Miyamoto, H. Yada, H. Yamakawa and H. Okamoto, *Nat. Comm.* **4**, 2586 (2013).
- [Nagata2013] T. Nagata, Y. Fukada, M. Kawai, J. Kano, T. Kambe, E. Dudzik, R. Feyerherm, P. E. Janolin, J. M. Kiat and N. Ikeda, *Ferroelectrics* **442**, 45 (2013).
- [Nagata2017] T. Nagata, P.-E. Janolin, M. Fukunaga, B. Roman, K. Fujiwara, H. Kimura, J.-M. Kiat and N. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 052901 (2017).
- [Nasu2004] K. Nasu: *Photoinduced Phase Transition* (World Scientific, Singapore, 2004).
- [Nozaki2023] 野崎真由 修士論文 (2023).
- [Okimoto2013] Y. Okimoto, P. Xia, J. Itatani, H. Matsushima, T. Ishikawa, S. Koshihara and S. Horiuchi, *APL Mat.* **10**, 090702 (2022).
- [Okimoto2017] Y. Okimoto, S. Naruse, R. Fukaya, T. Ishikawa, S. Koshihara, K. Oka, M. Azuma, K. Tanaka, and H. Hirori, *Phys. Rev. Appl.* **7**, 064016 (2017).
- [Okimoto2022] Y. Okimoto, P. Xia, J. Itatani, H. Matsushima, T. Ishikawa, S. Koshihara, and S. Horiuchi, *APL Mat.* **10**, 090702 (2022).
- [Okuyama2011] D. Okuyama, S. Ishiwata, Y. Takahashi, K. Yamauchi, S. Picozzi, K. Sugimoto, H. Sakai, M. Takata, R. Shimano, Y. Taguchi, T. Arima and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **84**, 054440 (2011).

- [Portengen1996] T. Portengen, T. Östreich and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **54**, 17452 (1996).
- [Rai2012] R. C. Rai, A. Delmont, A. Sprow, B. Cai and M. L. Nakarmi, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 212904 (2012).
- [Sakagami2021] T. Sakagami, R. Ota, J. Kano, N. Ikeda and T. Fujii, *Cryst. Eng. Comm.* **23**, 6163 (2021).
- [Seimiya2022] 清宮僚人 修士論文 (2022).
- [Seki2010] M. Seki, T. Konya, K. Inaba and H. Tabata, *Appl. Phys. Express* **3**, 105801 (2010).
- [Shen1984] Y. R. Shen: *Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [Shimamoto2020] K. Shimamoto, J. Tanaka, K. Miura, D. Kiriya, T. Yoshimura and N. Fujimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SPPB07 (2020).
- [Shiratori1992] K. Shiratori, S. Funahashi, J. Iida and M. Tanaka, *Proceedings of ICF6* (1992).
- [Sono2021] N. Sono, Y. Kinoshita, N. Kida, T. Itoh, H. Okamoto, and T. Miyamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033703 (2021).
- [Sugisawa2023] A. Sugisawa, T. Umanodan, H. Yu, T. Ishikawa, S. Koshihara, S. Horiuchi and Y. Okimoto, *Mater. Adv.* **4**, 5126 (2023).
- [Takubo2022] K. Takubo, S. Banu, S. Jin, M. Kaneko, W. Yajima, M. Kuwahara, Y. Hayashi, T. Ishikawa, Y. Okimoto, M. Hada and S. Koshihara, *Rev. Sci. Instrum.* **93**, 053005 (2022).
- [Umanodan2018] 馬ノ段月果 博士論文 (2018).
- [Umanodan2019] T. Umanodan, K. Kaneshima, K. Takeuchi, N. Ishii, J. Itatani, H. Hirori, Y. Sanari, K. Tanaka, Y. Kanemitsu, T. Ishikawa, S. Koshihara, S. Horiuchi and Y. Okimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 013705 (2019).
- [Wang2012] W. Wang, Z. Gai, M. Chi, J. D. Foelkes, J. Yi, X. Cheng, D. J. Keavney, P. C. Snijders, T. Z. Ward, J. Shen and X. Xu, *Phys. Rev. B* **85**, 155411.(2012).
- [Williamson2017] H. L. Williamson, T. Mueller, M. Angst and G. Balakrishnan, *J. Cryst. Growth* **475**, 44 (2017).
- [Wu1996] C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 150 (1996);
- [Xiang2007] H. J. Xiang and M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 246403 (2007).
- [Xiang2009] H. J. Xiang, E. J. Kan, Su-Huai Wei, M.-H. Whangbo and J. Yang, *Phys. Rev. B* **80**, 132408 (2009).
- [Xu2008] X. S. Xu, M. Angst, T. V. Brinzari, R. P. Hermann, J. L. Musfeldt, A. D. Christianson, D. Mandrus, B. C. Sales, S. McGill, J-W. Kim and Z. Islam, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227602 (2008).
- [Yahuna1971] T. Yajima and N. Takeguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, 1361 (1971).
- [Yamamoto2008] K. Yamamoto, S. Iwai, S. Bokyo, A. Kashiwazaki, F. Hiramatsu, C. Okabe, N. Nishi and K. Yakushi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (2008).
- [Yang1971] K. H. Yang, P. L. Richards and Y. R. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 320 (1971).
- [Yu2020] H. Yu, K. Takubo, T. Ishikawa, S. Koshihara, M. Hada, T. Asaka, K. Ozawa, K. Shigematsu, M. Azuma and Y. Okimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 063401 (2020).
- [Yu2023] H. Yu, Y. Okimoto, A. Morita, S. Shimanuki, K. Takubo, T. Ishikawa, S. Koshihara, R. Minakami, H. Itoh, S. Iwai, N. Ikeda, T. Sakagami, M. Nozaki and T. Fujii, *Materials* **16**, 1989 (2023).

研究発表リスト

投稿論文

[1] “Nonlinear Optical Properties in an Epitaxial YbFe_2O_4 Film Probed by Second Harmonic and Terahertz Generation”

Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Atsuya Morita, Shuhei Shimanuki, Kou Takubo, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Ryusei Minakami, Hirotake Itoh, Shinichiro Iwai, Naoshi Ikeda, Takumi Sakagami, Mayu Nozaki and Tatsuo Fujii, *Materials* **16**, 1989 (2023).

[2] “電子強誘電体の非線形光学分光”

Hongwu Yu and Yoichi Okimoto, *MRS-J NEWS* **33**, 4 (2021).

[3] “Ultrafast Nonlinear Spectroscopy in (111) Oriented Bismuth Ferrite Oxide”

Hongwu Yu, Kou Takubo, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Masaki Hada, Toru Asaka, Keita Ozawa, Kei Shigematsu, Masaki Azuma and Yoichi Okimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 063401 (2020).

[4] “Direct evidence of electronic ferroelectricity in YbFe_2O_4 using neutron diffraction and nonlinear spectroscopy”

Kousuke Fujiwara, Yukimasa Fukada, Youhei Okuda, Ryouto Seimiya, Naoshi Ikeda, Keiyu Yokoyama, Hongwu Yu, Shin-ya Koshihara and Yoichi Okimoto, *Sci. Rep.* **11**, 4277 (2021).

[5] “Enhanced Spontaneous Polarization by V^{4+} Substitution in a Lead-Free Perovskite $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ ”

Masayuki Fukuda, Takumi Nishikubo, Zhao Pan, Yuki Sakai, Mao-Hua Zhang, Shogo Kawaguchi, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Mitsuru Itoh, Jürgen Rödel and Masaki Azuma, *Inorg. Chem.* **59**, 11749 (2020).

[6] “Polarization- and Strain-Mediated Control of Negative Thermal Expansion and Ferroelasticity in $\text{BiInO}_3\text{-BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ”

Takumi Nishikubo, Takahiro Ogata, Lalitha Kodumudi Venkataraman, Daniel Isaia, Zhao Pan, Yuki Sakai, Lei Hu, Shogo Kawaguchi, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara, Shigeo Mori, Jürgen Rödel and Masaki Azuma, *Chem. Mater.* **33**, 1498 (2021).

[7] “ $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{FeO}_3$ with Unusual Pb Charge Disproportionation: Indication of a Systematic Charge Distribution Change in $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MO}_3$ (M: 3d Transition Metal)”

Shiori Kihara, Yuki Sakai, Shogo Wakazaki, Takumi Nishikubo, Takehiro Koike, Ko

Mibu, Hongwu Yu, Yoichi Okimoto, Shin-ya Koshihara and Masaki Azuma,
Inorg. Chem. **61**, 12822 (2022).

[8] “Ultrafast variation of the polarized state in proton- π electron coupled ferroelectric cocrystal Phz-H₂ca”

Akihiro Sugisawa, Tsugumi Umanodan, Hongwu Yu, Tadahiko Ishikawa, Shin-ya Koshihara, Sachio Horiuchi and Yoichi Okimoto,
Mater. Adv. **4**, 5126 (2023).

国際学会発表

[1] (Oral) “Time-resolved Nonlinear Spectroscopy in Electronic Ferroelectric Oxides”
MRM2021 (横浜万国会議センター, December 14, 2021).

[2] (Poster) “Ultrafast Nonlinear Spectroscopy in Electronic Ferroelectric LuFe_2O_4 ”
Optical to terahertz control of materials Faraday Discussion 2022 (London (England), May 23, 2022)

国内学会発表

- [1] (口頭) SHG 測定から見た電子強誘電体 YFe_2O_4 における室温電気磁気効果
日本物理学会 2024 年次大会 (オンライン開催, 2024 年 3 月 18-21 日)。
- [2] (口頭) Nonlinear Optical Properties in an Epitaxial YbFe_2O_4 Film Probed by Second Harmonic and Terahertz Generation
第 33 回日本 MRS 年次大会 (横浜貿易センター, 2023 年 11 月 15 日)。
- [3] (口頭) 非線形光学応答から見た YFe_2O_4 の電荷整列と分極状態 II
日本物理学会 2023 秋季大会 (東北大学川内キャンパス, 2023 年 9 月 18 日)。
- [4] (口頭) 非線形光学的手法から見た電子強誘電体 LuFe_2O_4 の分極反転
日本物理学会 2023 年次大会 (オンライン開催, 2023 年 3 月 22 日)。
- [5] (口頭) 非線形光学効果から見る電子強誘電体の分極状態
日本分光学会先端レーザー分光部会若手シンポジウム (東工大すずかけ台キャンパス, 2022 年 12 月 16 日)。
招待講演
- [6] (ポスター) 電子強誘電体 LuFe_2O_4 結晶の時間分解 SHG 測定
第 33 回光物性研究会 (大阪大豊中キャンパス, 2022 年 12 月 10 日)。
Award for Encouragement 受賞
- [7] (口頭) 第二次高調波発生から見た YbFe_2O_4 薄膜の電子強誘電性
日本物理学会 2022 秋季大会 (東工大大岡山キャンパス, 2022 年 9 月 20 日)。
- [8] (口頭) 非線形光学応答から見た YFe_2O_4 の電荷整列と分極状態
日本物理学会 2022 年次大会 (オンライン開催, 2022 年 3 月 14 日)。
- [9] (口頭) 電子強誘電体 YbFe_2O_4 薄膜結晶の非線形光学測定
日本物理学会 2021 秋季大会 (オンライン開催, 2021 年 9 月 21 日)。
- [10] (口頭) 電子強誘電体 LuFe_2O_4 結晶の時間分解 SHG 測定
日本物理学会 2021 秋季大会 (オンライン開催, 2021 年 9 月 20 日)。
- [11] (口頭) 第二次高調波発生から見た LuFe_2O_4 結晶の電子強誘電性
日本物理学会 2021 年次大会 (オンライン開催, 2021 年 3 月 14 日)。
- [12] (口頭) 電子強誘電体 LuFe_2O_4 の時間分解非線形分光光学測定
日本物理学会 2020 年次大会, 公開 URL : <https://onsite.gakkai-web.net/jps/jps75lec/index.html>

[13] (ポスター) Nonlinear Optical Measurements of Ferroelectric $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ Thin Film
第 29 回日本 MRS 年次大会 (横浜万国会議センター, 2019 年 11 月 28 日)。
Award for Encouragement 受賞

[14] (口頭) 電子強誘電体 LuFe_2O_4 の非線形光学測定と励起状態
日本物理学会 2019 年秋季大会 (岐阜大学, 2019 年 9 月 12 日)。

謝辞

本博士論文は、東京工業大学理学院化学系沖本洋一准教授のもとに行われました。先生には研究のあらゆる面において親身の指導をいただきました。深く感謝いたします。

また、以下の方々に支えていただき、本論文を完成させることができました。この場を借りて感謝の意を述べたいと思います。

・東京工業大学理学院化学系 腰原伸也先生（議論、研究指導）、石川忠彦先生（議論、実験指導）、田久保耕博士（議論、実験指導）、桜井春奈氏（事務代理）、島貫周平氏（議論、実験）、杉澤彰宏氏（議論、実験）、王笑朴氏（議論、実験）、川崎翔海氏（議論）、佐分祐介氏（議論）、上野俊輔氏（議論）、青柳晃平氏（議論）、小池竜矢氏（議論）。

・岡山大学 池田直先生（議論、試料提供）、藤井達生先生（議論、試料提供）、井上直希氏（議論、試料提供）、西田銀一氏（議論、試料提供）、木村彰杜氏（議論、試料提供）、阪上拓巳氏（議論、試料提供）、野崎真由氏（議論、試料提供）、那須美沙都氏（議論、試料提供）。

・東北大学 岩井伸一郎先生（議論）、伊藤弘毅先生（議論、実験指導）。水上龍星氏（議論、実験）。

また、谷口耕治先生、植草秀裕准先生、西野智昭先生には、お忙しい中本論文の審査をお引き受けいただき、深く感謝致します。