

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	于 洪武	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	沖本 洋一	准教授	西野 智昭	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授		
		谷口 耕治	教授		
植草 秀裕		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「非線形光学効果からみた鉄複電荷酸化物の電子強誘電性の研究」と題して、近年進展の著しい電子強誘電体材料の性質を非線形光学応答の立場から調査したものであり、全体で6章から構成されている。

第1章では、緒言として本論文の背景の説明と研究目的が述べられている。研究対象である鉄複電荷酸化物 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ (R : 3 価の希土類イオン) は、結晶中に Fe^{2+} と Fe^{3+} が同数存在しており、異なる電荷を持つ鉄イオンが鉄酸素二重層 (W-Layer) 中で不均化することで電気分極が発生する「電子強誘電体」と呼ばれる新規材料として知られている。この章では、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ のこれまでの実験的・理論的研究の経緯、および電子強誘電体の産業応用への重要性について述べつつ、本論文の研究目的について述べている。

第2章では、本論文で用いた実験手法について説明している。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 結晶の合成と評価法について概観した後に、本論文で中心となる測定手法である「第二次高調波発生 (SHG)」の原理とその測定法について述べている。さらに、その偏光角依存性測定によっていかに強誘電体の分極構造が決定できるかを群論に基づき紹介している。SHG 測定法に加えて、その励起状態とダイナミクスを調べるための時間分解 SHG 測定と、共同研究で行った同じく2次の非線形光学現象であるテラヘルツ発生の測定手法と測定装置の詳細についても詳述している。

第3章では、磁気スパッタリング技術を用いて合成された YbFe_2O_4 薄膜に対して行われた SHG およびテラヘルツ発生測定の結果について述べている。実験の結果、 YbFe_2O_4 薄膜において SHG が明瞭に観測され、本薄膜が極性を持つことを初めて明らかにした。更に SHG の入射偏光角依存性の解析により、 YbFe_2O_4 薄膜結晶の点群が (単結晶の場合と同じく) 単斜晶 Cm に属することを示し、薄膜結晶の持つ分極構造を解明している。また、 YbFe_2O_4 薄膜にフェムト秒レーザ光を入射することでテラヘルツ波が発生することの確認にも世界で初めて成功している。発生したテラヘルツ電場の大きさを評価すると、代表的な非線形光学素子である ZnTe のおよそ 10% におよぶ発生効率をもつことがわかった。以上の結果は、電子強誘電薄膜結晶の分極の状態を初めて明らかにするとともに、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。

第4章では、電子強誘電体材料の典型例である LuFe_2O_4 単結晶に対し、フェムト秒時間分解ポンププローブ SHG 変化とその異方性測定の結果について述べている。これは、 LuFe_2O_4 に対し波長 800nm のフェムト秒レーザーパルス照射して $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の $d-d$ 遷移を発生させ、それに伴う系の分極の変化とダイナミクスを、SHG 変化をプローブとして観測した実験である。光照射によって Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序が乱されることによって、 W -Layer 面内の SHG 強度は減少したままなのに対し、 W -Layer に垂直 (c 軸) 方向の SHG 強度は励起前よりも瞬間的に増大した後にゆっくり回復するという極めて異方的なダイナミクスが観測された。この現象の起源について、 W -Layer 内の電荷整列状態および分極ドメインの c 軸方向の相関長の変化という視点から議論し、この系の分極変化の空間ダイナミクスをフェムト秒スケールで明らかにすることに成功している。

第5章では、新電子強誘電体材料である YFe_2O_4 の単結晶合成とその新電子相の発見について述べている。 YFe_2O_4 の物性は、これまで多結晶においてのみ観測されていたが、本論文では、FZ 法を用いて YFe_2O_4 の単結晶合成に世界で初めて成功し、その合成条件を明らかにしている。さらに合成した単結晶を用いて、X 線構造解析と SHG の温度依存性を観測し、室温-210K の領域は鉄イオンの 3 倍周期電荷秩序を有する極性相 (相 I)、210K-130K の温度領域で鉄イオンの 7 倍周期の秩序を持つ無極性相 (相 II)、更に低温にすると 130 K 以下で 3 倍周期+4 倍周期を示す新しい極性相 (相 III) が出現することを世界で初めて発見している。これら低温 X 線回折実験と SHG 測定結果をもとに、逐次的相転移にともなう鉄イオンの整列の状態の分布モデルと分極構造を提案している。

以上のように本論文では、非線形光学分光を主たる測定手段とし、電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系に属する三つの物質 YbFe_2O_4 、 LuFe_2O_4 、 YFe_2O_4 について系統的に研究し、各物質において電子強誘電性に密接に関連する新現象と新機能の発見を報告している。これらの結果は電子強誘電体という新しい材料物性の分野を切り開くものであり、本論文内容は博士の学位に十分値するものとなっている。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。