

透明・カラー磁性薄膜の非線形磁気光学効果

池田 勝佳

1. はじめに

分子性の磁性材料は、従来の金属・金属酸化物磁性体にはない新しい特性を持たせることが可能であると期待されている。特に光機能性に我々は着目しており、これまでに光誘起磁化や光磁極反転などの光機能性を持った磁性材料の開発を行ってきた。また、これらの材料の薄膜化にも取り組んでおり、プルシアンブルー系の材料では電気化学的な合成によって薄膜を作成することができる。これらの磁性膜は光学測定に有利であり、また可視光領域で透光性を持つ点に従来の強磁性体にはない大きな特徴がある。これまで可視域で透明な強磁性体はなかったことから、透明性に着目した新たな磁性材料の利用法が期待できると考えている。

1.1 カラー磁性薄膜の非線形磁気光学効果

光学現象においては、様々な非線形現象が基礎と応用の両面から注目されている。一方、磁気光学効果は近年研究が盛んなスピントロニクスとの関連で興味を持たれる。しかし、これまでの磁気光学現象の研究においては、線形現象の取り扱いがほとんどで非線形光学効果との関連は最近になって基礎的な研究が始められたばかりである。我々はカラー磁性膜において、線形の磁気光学現象であるファラデー効果と非線形磁気光学効果の両方について検討を行ってきた。特に、非線形磁気光学効果においては、非線形光学効果の多様性と磁気光学効果の非相反性を組み合わせた新規の磁気光学効果の発現が期待できると考えられる。

1.1.1 基礎光学物性の評価

これまで、プルシアンブルー類似の磁性薄膜に2次の非線形光学活性 (SHG) を導入する手法と、非線形光学活性磁性膜における非線形磁気光学効果 (MSHG) の観察を行ってきた。しかし、プルシアンブルー薄膜の基礎光学物性について十分な情報を持っていなかったことから、定量的な議論が行えていなかった。そこで、エリプソメトリーにより、プルシアンブルー膜の屈折率 n と消光係数 k の評価を行った。

1.1.2 SHGとMSHGの定量的な解析

実測した屈折率 n と消光係数 k を利用して、既に報告してきたプルシアンブルー薄膜の第2高調波発生 (SHG) と磁気誘起の第2高調波発生 (MSHG) について、定量的な解析を試みた。

1.1.3 非線形磁気光学効果による偏光面回転の波長依存性

これまでのMSHG観察では、入射波長固定(775 nm)で観測を行ってきた。しかし、現象の微視的なメカニズムについて十分な理解を得るには波長依存性のデータを得る必要がある。そこで今回、非線形磁気光学効果による偏向面の回転現象に関して回転角度の波長依存性の測定を行った。

1.1.4 円偏光励起による非線形磁気光学効果

これまでの実験では直線偏光励起による第2高調波に対する磁化の影響(偏向面の巨大回転)について研究を行ってきた。今回、円偏光励起についても非線形磁気光学効果の検討を行った。円偏光と直線偏光の性質の違いから、直線偏光の場合とは異なる特異な挙動が観察された。

2. 実験と結果

2.1 カラー磁性薄膜の非線形磁気光学効果

実験は以下のような手順ですすめられた。

エリプソメータを用いて、350~1700 nm の範囲で楕円率と位相差を測定した。試料は SnO_2 基板上に成膜されているため、ガラス基板、 SnO_2 コートガラス基板、試料の3種類について同様の測定を行った。これらのデータを Lorentz モデルを適用して解析することで、試料の屈折率 n と消光係数 k を求めた。

波長依存性の測定は、Ti:Sapphire レーザーのパルス光(775 nm, 150 fs)を Optoparametric Amplifier (OPA)を通すことで波長変換することで行った。OPAのアイドラー光が赤外領域の光を発生するので、測定にはアイドラー光を用いた。試料温度はクライオスタットで制御し、外部磁場の印加は電磁石を用いてファラデー配置で行った。

円偏光励起による非線形磁気光学効果は、Ti:Sapphire レーザーのパルス光(775 nm, 150 fs)をパピネソレイユ補償板により円偏光にして照射した。右円偏光と左円偏光および磁場の向きによる4つの組み合わせについて SHG 強度を比較した。

2.1.1 基礎光学物性の評価

図1と図2に試料($x = 0.33$)に対するエリプソメトリーのデータと Lorentz モデルによるフィッティングの結果を示す。 SnO_2 基板の光学物性が膜厚方向に対して均一でなかったことから試料の解析精度は若干低い信頼できる解析が行えたと考えている。図3に屈折率 n と消光係数 k

に変換したデータを示す。消光係数 k のピークは IT バンドの吸収によく対応していた。

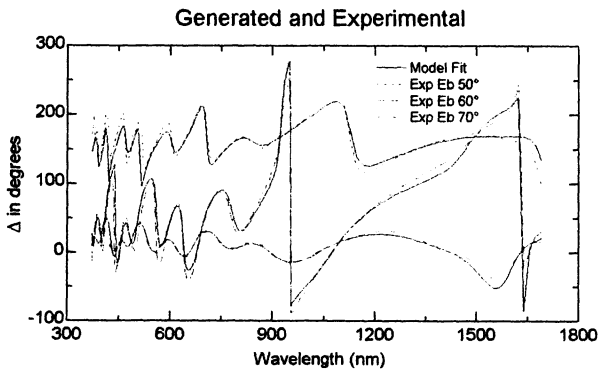


図 1 : SHG 活性磁性膜 ($x = 0.33$) における楕円率

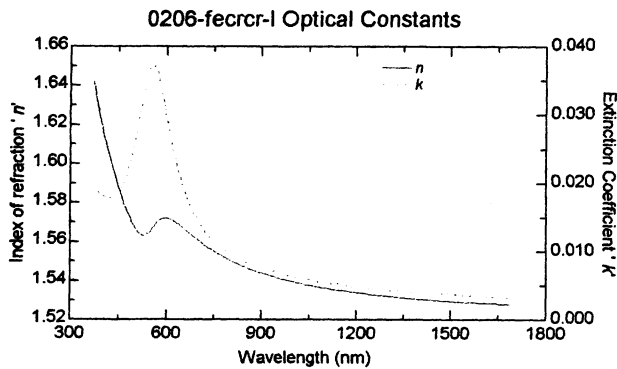


図 2 : SHG 活性磁性膜 ($x = 0.33$) における位相差

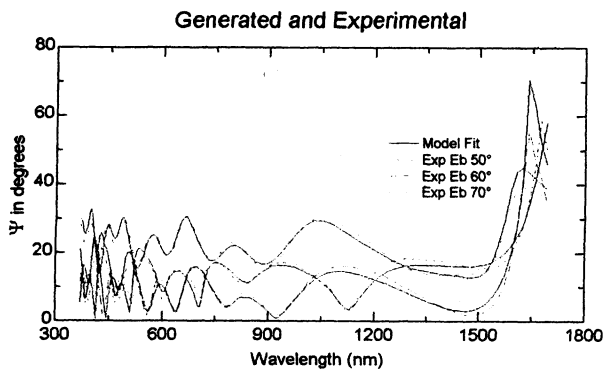


図 3 : SHG 活性磁性膜 ($x = 0.33$) における
屈折率 n と消光係数 k

2. 1. 2 SHG と MSHG の定量的な解析

常磁性領域での第 2 高調波発生に関して、実験的にコヒーレンス長が $2 \mu\text{m}$ 程度であることが分かっている。今回、屈折率 n の分散関係が分かったことで、理論式 $l_c = n / |4(n^{2\omega} - n^\omega)|$ からコヒーレンス長を見積もったところ、

$2.3 \mu\text{m}$ であった。 n の見積もりの精度を考慮すると、これは十分良い一致である。SHG 活性な強磁性体は稀な材料であることから、これまで各種の方法で確認を行っているが、有力なデータの一つであった SHG 強度の膜厚依存性に関して、これを支持する証拠が得られたといえる。

また、屈折率 n と消光係数 k はクラマース・クローニツヒの関係にあり、さらにファラデー効果との相関では n が回転角度、 k が楕円率と相関があることが知られている。ファラデー効果の測定は既に報告しており、両者は非常に良い一致を示した。そこで、 $\epsilon_{xy} = -2nc / \omega \phi_F$ の関係式を用いて誘電率の非対角項の大きさを求め、磁性項と非磁性項の比 $\epsilon_{xy} / \epsilon_{xx} = 0.003$ を得た。一方、非線形磁気光学効果については、回転角度より直接に磁性項と非磁性項の非を得ることができ、すでに報告している実験データから $\chi_{yyy} / \chi_{zyy} = 0.02$ を得た。ただし、ファラデー効果・非線形磁気光学効果共に 50 K 、 10 KOe の外部磁場下での測定である。この結果、非線形磁気光学効果については磁性項と非磁性項ともに非対角項同士を使用することが出来ることから磁性項を相対的に大きく取ることが可能であることが分かった。

2. 1. 3 非線形磁気光学効果による偏光面回転の波長依存性

図 4 に SHG 回転角度とファラデー回転の波長依存性を示す。両者とも 10 KOe の外部磁場を印加した後に外部磁場を切り、試料の残留磁化で測定した結果である。SHG の回転はすべての波長にわたってファラデー回転よりも

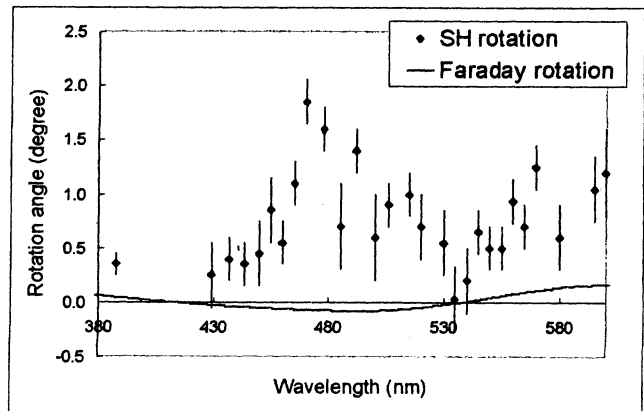


図 4 : 直線偏光励起による
MSHG 偏光面回転の波長依存性
($x = 0.33$, 50 K , 残留磁化測定)

大きな値を示した。また、両者が極小値および極大値を示す波長はよく一致していることがわかる。その一方で、ファラデー回転では符号の反転が生じるのに SHG 回転では符号が反転しないという大きな違いも観察された。ファラデー回転については、屈折率と消光係数の測定結果との対応から 550 nm 付近にある電荷移動吸収帯に起因する屈折率分散と良い相関があることが分かっている。高調波についても同様な分散と深く関連していると考えられるが、今のところ十分な理解は得られていない。ただし、ファラ

デー回転と SHG 回転との違いは、ファラデー回転が入射波長と双極子放射の波長が同じであるのに対して、SHG では異なっている点で、このことが重要な役割を果たしていることが予想される。

2. 1. 4 円偏光励起による非線形磁気光学効果

図 5 に円偏光励起における MSHG 測定の結果を示す。

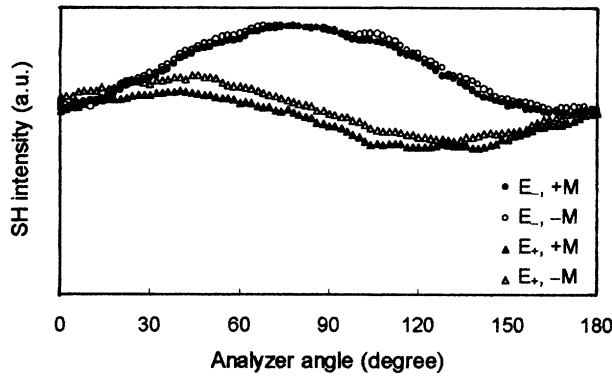


図 5 : 円偏光励起における MSHG

($x = 0.33, 50 \text{ K}, 10 \text{ kOe}$)

左右円偏光励起と外部磁場の向きに対する 4 通りの組み合わせすべてについて高調波強度が異なっていることが明らかになった(強度の検光子角度依存性は、薄膜の異方性を反映して高調波が楕円偏光である事を示す)。これはファラデー効果の場合と著しく異なっている。ファラデー効果の場合、(電気双極子近似では)Onsager の関係式から円偏光の向きと外部磁場の向きを同時に変えると元の状態と厳密に等価になるため、4 通りの組み合わせに対して 2 通りの透過光強度を示す。つまり、MSHG では、円偏光の反転と磁化の反転の等価性が破れていることを意味する。この様な等価性の破れの原因は、結晶の反転対称性の破れが本質であり、非磁性項由来の高調波の円偏光依存性と磁性項由来の高調波の非相反性に起因する。円偏光励起の場合、両者の干渉効果が生じることから、4 通り全てが異なった挙動となる。以上の説明は群論による取り扱いに

よって数学的に説明可能である。

3. 考察及び今後の展望

以上、3 元金属系のプルシアンブルー類似磁性薄膜においてこれまで測定を行っていなかった基礎的光学物性について確認を取り、これまで報告してきた実験結果に定量的な検討を加えた。その結果、第 2 高調波発生が強磁性体のバルク結晶由来であることが改めて明確に示された。さらに、線形と非線形の磁気光学効果について定量的な比較を行うことで、磁場による偏光面回転が MSHG の場合に特に大きい原因について考察を行った。さらに、この偏向面の回転について波長依存性の測定も試みた。また、円偏光励起による MSHG 測定の結果、非磁性項と磁性項の干渉効果による特異な現象を観察することに成功した。干渉効果は、電気双極子近似の線形光学現象で保証されていた円偏光の反転と外部磁場の反転の等価性を破ることが示された。

今後、波長依存性に関して、高調波干渉法と併用することで位相測定の高調波分散についても情報を得る予定である。この結果、非磁性項と磁性項の位相について波長分散がそろうため、これまで以上に踏み込んだ解釈を行えるようになることが期待される。また、これまで 2 次の現象について蓄積してきたノウハウを元にして、3 次の非線形磁気光学効果への展開を図る準備を現在行っている。応用上も 3 次への展開は重要であると考えられ、今後の展開が期待される。

【参考文献】

1. S. Ohkoshi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 5349 (1998).
2. K. Ikeda, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* 349, 371 (2001).
3. K. Ikeda, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* 149, E445 (2002).
4. K. Ikeda, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* in press.