



Title	テラヘルツ領域における反強磁性体の高速スピンドライナミクスの検出とその制御
Author(s)	西谷, 純一
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27538">https://hdl.handle.net/11094/27538</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

工年 16384

## 博士学位論文

# テラヘルツ領域における反強磁性体の 高速スピンドライナミクスの検出とその制御

大阪大学大学院工学研究科  
精密科学・応用物理学専攻

西谷 純一

2013年2月

博士学位論文

テラヘルツ領域における反強磁性体の  
高速スピンドライナミクスの検出とその制御

Detection and control of ultrafast spin dynamics of  
antiferromagnetic materials in the terahertz region

大阪大学大学院工学研究科  
精密科学・応用物理学専攻

西谷 純一

Junichi Nishitani

2013年2月

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 テラヘルツ分光	
1.2 電子スピンを利用した新たな工学分野	
1.3 本研究の目的と概要	
1.4 本論文の構成	
参考文献	
第2章 磁性に関する基礎的理論 .....	9
2.1 磁気モーメント	
2.2 磁気モーメントの歳差運動	
2.3 電子スピンの共鳴と緩和の現象論	
2.4 Weiss の分子場理論	
2.5 スピン波とマグノン	
2.6 反強磁性体	
2.6.1 反強磁性体の磁気的性質	
2.6.2 反強磁性共鳴	
2.6.3 反強磁性マグノンの分散関係	
2.6.4 反強磁性マグノンの緩和現象と現象論的な取り扱い	
2.7 磁気双極子放射	
2.7.1 Hertz ベクトル	
2.7.2 線型磁気双極子による場	
2.8 磁気に関するラマン分光	
2.8.1 磁気ラマン散乱	
2.8.2 マグノンラマン散乱の観測	
参考文献	
第3章 テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS) .....	45
3.1 テラヘルツ波の発生と検出	
3.1.1 半導体表面からのテラヘルツ波放射	
3.1.2 EO サンプリング (Electro-Optic sampling)	

- 3.2 透過型 THz-TDS
- 3.3 テラヘルツ波の偏光解析
- 3.4 テラヘルツ波放射分光法
  - 3.4.1 強磁性体 Ni からのテラヘルツ波放射
  - 3.4.2 強磁性体 Fe からのテラヘルツ波放射
  - 3.4.3 強磁性半導体 GaMnAs からのテラヘルツ波放射
- 3.5 光ポンプーテラヘルツプローブ分光

参考文献

第 4 章 実験装置と試料 .....	63
4.1 実験光学系	
4.2 NiO の各種物性	
4.3 MnO の各種物性	
参考文献	
第 5 章 反強磁性体におけるテラヘルツ波放射分光 .....	77
5.1 NiO におけるテラヘルツ波透過測定	
5.2 直線偏光フェムト秒光パルス励起 NiO(110)からのテラヘルツ波放射	
5.2.1 放射波形	
5.2.2 温度依存性	
5.2.3 励起光強度依存性	
5.2.4 偏光特性	
5.2.5 瞬間的誘導ラマン散乱によるマグノン励起	
5.2.6 光パルス列によるマグノンのコヒーレント制御	
5.3 円偏光フェムト秒光パルス励起 NiO(110)からのテラヘルツ波放射	
5.3.1 放射波形	
5.3.2 温度依存性	
5.3.3 励起光強度依存性	
5.3.4 逆ファラデー効果によるマグノン励起	
5.4 NiO(110)における光励起マグノンからのテラヘルツ波放射波形の計算	
5.5 フェムト秒光パルス励起 NiO(111)からのテラヘルツ波放射	
5.6 MnO におけるテラヘルツ波透過測定	

5.7 フェムト秒光パルス励起 MnO からのテラヘルツ波放射	
5.7.1 放射波形	
5.7.2 温度依存性	
5.7.3 励起光強度依存性及び直線偏光回転角依存性	
5.7.4 パルス放射成分の放射機構	

#### 参考文献

第 6 章 反強磁性体における光ポンプーテラヘルツプローブ分光 .....	123
---------------------------------------	-----

6.1 励起光パルス照射によるテラヘルツ波の透過率変化	
6.2 MnO における光電流測定	
6.3 d-d 遷移による光励起キャリア生成	
6.4 光励起キャリア緩和時間の温度依存性	

#### 参考文献

第 7 章 総括 .....	133
----------------	-----

謝辞 .....	137
----------	-----

研究業績 .....	139
------------	-----



# 第1章 序論

本章では本論文の主題であるテラヘルツ分光法を用いた高速スピンドイナミクスの検出とその制御に関する研究背景について述べる。その後、本研究の目的と概要を述べる。

## 1.1 テラヘルツ分光

テラヘルツ波とは周波数が  $0.1 \sim 10 \text{ THz}$  程度、波長にして  $3 \text{ mm} \sim 30 \mu\text{m}$  程度の領域にある電磁波のことをいい、遠赤外領域の電磁波に相当する（図 1-1）。テラヘルツ波は電波と光の中間領域に位置し、電波のような高い透過性と、光のようにミラー等で取り回すことが容易という性質を持つ。このテラヘルツ帯の周波数領域は、プラズマ振動、フォノン、分子の回転遷移、磁性体の電子スピントルビック共鳴や反強磁性共鳴等、物質の多様な素励起の周波数に対応しており、物性研究において重要な役割を果たす。また、分光特性を利用したイメージング、バイオ・医薬品研究、危険物検知等さまざまな分野への応用が期待されている。しかし、テラヘルツ領域では、これまで輝度が高く、扱いやすい放射源が存在しなかった。また、従来は十分な感度で検出するには液体ヘリウム冷却ボロメーターが必要で扱いが難しかったこともあり、産業的な応用が少なく、テラヘルツ波は未開拓周波数領域とされてきた。ところが、フェムト秒レーザーが誕生したことによってテラヘルツ波の発生・検出方法は大きく改善された。超短光パルスを非線形光学結晶に照射してピコ秒、あるいはサブピコ秒のオーダーで変化する電気分極を発生させることでテラヘルツ波が放射される[1]。また、電極（アンテナ）を表面に形成した半導体素子（光伝導アンテナ）に超短光パルスを照射したときに生じる過渡的電流からもテラヘルツ波が放射される。はじめに D. H. Auston らによって 1983 年、光伝導アンテナにフェムト秒レーザーを照射することによりテラヘルツ波が放射されることが発見された[2]。光伝導アンテナ以外にも、半導体表面[3]や半導体量子井戸[4]、高温超伝導体薄膜[5]等へのフェムト秒レーザーの照射によるテラヘルツ波の発生が報告されている。

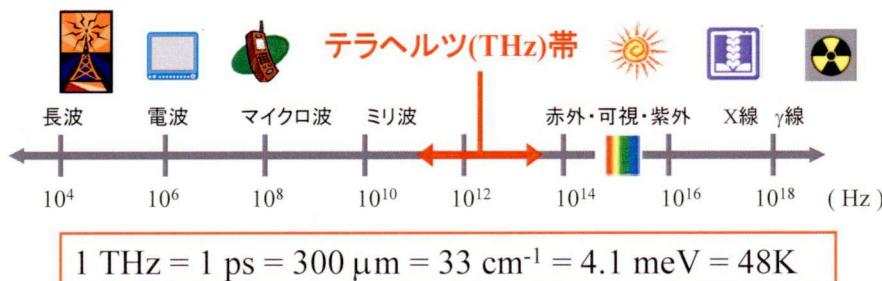


図 1-1 電磁波の分類。

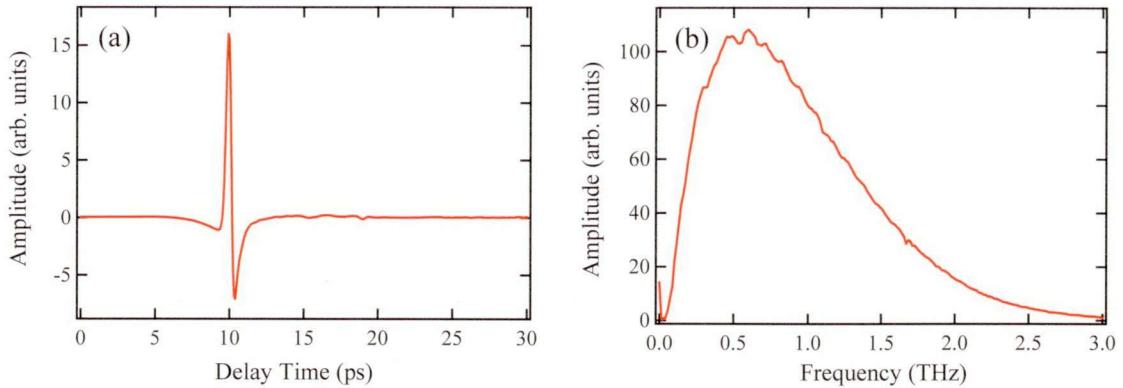


図 1-2 典型的なテラヘルツ波. (a) 時間波形 (b) 周波数スペクトル

ルツ波放射が次々と報告されている。図 1-2 に典型的なテラヘルツ波の時間波形及びその周波数スペクトルを示す。このテラヘルツ波の特徴を端的に述べるならば、電場の振幅成分を時間領域で直接観測できることであり、また、パルス波であることは高い尖頭値、広帯域スペクトル、コヒーレンス性が得られることを意味する。また、時間波形をフーリエ変換することで、テラヘルツ波の振幅スペクトルだけではなく位相スペクトルも直接得ることができる。さらに、超短光パルス技術によって、光伝導アンテナを用いた時間分解波形測定[6]、非線形光学結晶（ZnTe 等）を用いた EO サンプリング（Electro-Optic sampling）[7]等によるテラヘルツ波の電場波形の高 S/N 比での測定を室温で行うことが可能になった。テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS : THz time domain spectroscopy）では試料を透過あるいは反射したテラヘルツ波パルスの電場波形、すなわち振幅と位相を同時に測定できるので、複素光学定数の実部と虚部を Kramers-Kronig 変換によらず直接的に決定でき、豊富な物性情報が得られる。この手法は、従来、半導体等におけるキャリアダイナミクス[3,8]や、コヒーレントフォノンの検出[9]に用いられてきたが、最近では、テラヘルツ領域のスピンドイナミクスの検出やその制御の研究のために利用されるようになってきた[10-17]。テラヘルツ分光によって高速スピンドイナミクスに関する知見を得ることは、電子の電荷とスピンドの両方を制御し利用するスピントロニクスという新たな工学分野等の発展を導く基礎研究として非常に重要である。次節では、スピントロニクスをはじめとする電子スピンドの性質を利用した新たな工学分野に関する概要を述べる。

## 1.2 電子スピンドを利用した新たな工学分野 [18]

電子は電荷とスピンドという 2 つの性質を持っており、また、スピンドには上向きと下向きの 2 種類がある。従来の半導体電子デバイスでは電荷の性質を利用し、電子の運動、いわゆる電流を取り扱うことで情報伝達や演算処理等を行ったり、あるいは発光・受光素子が開発してきた。一方、磁気デバイスではスピンドの性質を利用し、スピンドを起源とする磁

化の大きさや向きを制御することで磁気記録を行い、ハードディスク等へ応用されてきた。電荷とスピンはそれぞれ半導体工学と磁気工学において利用され、今日のエレクトロニクス産業を支えてきたが、これまでほとんど接点がなかった。1960年代頃から金属磁性体における伝導現象や強磁性半導体に関する研究が続けられてはいたが、学術的な基礎研究が中心で、磁性体における電気伝導が大きく注目されることはない[19,20]。また、電子が伝導する間にスピンが緩和してしまい、上向きスピンを持つ電子と下向きスピンを持つ電子を区別して制御することが難しいため、半導体に電子スピンが利用されることもなかった。しかし、ナノスケールの薄膜・微細加工技術が発達し、素子サイズが電子のスピン拡散長よりも十分小さな系になると伝導中のスピンが保存され、電子伝導現象にスピンの寄与が反映されるようになった。その先駆的な研究例が1988年、金属人工格子において発見された巨大磁気抵抗 (GMR: Giant Magneto-Resistance) 効果である[21,22]。GMR効果とは、電子スピンの向きに依存して電気伝導すなわち電気抵抗が変化することである。このGMRの発見以降、磁性体における電気伝導に注目が集まり始めた。また、このスピン依存伝導は電荷しか利用してこなかった半導体分野においても注目されるようになった。

半導体工学と磁気工学を融合し、電子の電荷とスピンの両方の制御を利用した新たな工学分野は「スピントロニクス」と呼ばれ、過去約20年間にわたり活発な研究が行われてきた。スピントロニクスの原点は、GMRの発見であると一般的には考えられており、トンネル磁気抵抗 (TMR: Tunnel Magneto-Resistance) を含むスピン依存伝導に関する研究が進められてきた[23,24]。GMR効果やTMR効果は基礎的な研究の対象だけにとどまらず、磁気ハードディスク用の再生磁気ヘッドや不揮発性メモリ MRAM (Magnetic Random Access Memory) としてすでに実用化されている。このような実績を背景として、さまざまな物理系における多くの物理現象を通じたスピンの生成、注入、蓄積、輸送、操作、検出に関する基礎物理的な研究が進められている[19]。特に、最近ではスピン流（上向きスピンと下向きスピンの電子の流れの差）に関わる原理的な研究が著しく進展しており、スピン起電力の予言と実証[25,26]、巨大スピンホール効果や逆スピンホール効果の発見[27]、絶縁体中ににおけるスピン流（スピン波、マグノン）の伝播[28]等が注目されている。また、スピンゼーベック効果の発見により、スピン流と熱流の相関についても興味が持たれている。以上のような基礎研究を応用した革新的スピントロニクスデバイスの創成が期待されており、例えば、スピントルク磁化反転と呼ばれる情報書き込み技術を用いたMRAM(スピンRAM)、スピントランジスタ、スピントルク高周波素子を用いた高感度磁場センサーによる単一スピン検出、光アイソレータに向けた非相反性光素子、熱電変換を目指したスピン熱デバイス等の開発に向けた幅広い研究が行われている[20,45-47]。

一方、スピントロニクスとの関連分野として、光と電子スピンの相互作用を利用した磁性の検出及び高速制御あるいは光の高速制御に関する研究を行うスピノオプティクスと呼ばれる新分野も確立してきた。磁性体の高速スピンダイナミクスについてはこれまでに磁気第2高調波のような非線形光学効果、ファラデー回転や磁気カーポ効果のような磁気光

学効果を利用した光ポンプープローブ法により調べられている[29-38]。超短光パルスを用いた光ポンプープローブ法は、高時間分解能を持ち、実時間軸での観測が可能な測定法で、電荷やフォノン、マグノン等のダイナミクスを調べるのに有効な実験方法である。この手法を用いて、円偏光のフェムト秒光パルスによって誘起した逆ファラデー効果（瞬間にパルス磁場を生じさせる現象）を利用してすることで磁性体  $DyFeO_3$  のスピントを非熱的かつコヒーレントに制御できること[34-36]やフェムト秒光パルスによる反強磁性体  $NiO$  におけるマグノンの励起[38]等が報告されている。また、磁気カーボード効果を利用することにより半導体  $GaAs$  におけるスピントホール効果の観測及び2次元イメージングも達成されている[39]。また、テラヘルツ領域における電子スピント共鳴（THz-ESR）に関する研究[40]や高強度テラヘルツ波照射による反強磁性体  $NiO$  のマグノンの直接励起及び制御[16]、あるいは、反強磁性体  $YFeO_3$  の磁気歳差運動における自由誘導減衰の観測[13]についての報告もある。さらに、光励起磁性体からのテラヘルツ波放射を観測することによって、磁気秩序やマグノン励起・制御に関する知見を得る試みも行われている[12,14,15,17]。

最近では、スピントロニクス、スピントオプティクスに加えて、マグノニクスと呼ばれる新規研究分野も開拓されつつある[41-44]。マグノニクスとは、主に磁性体において生じる

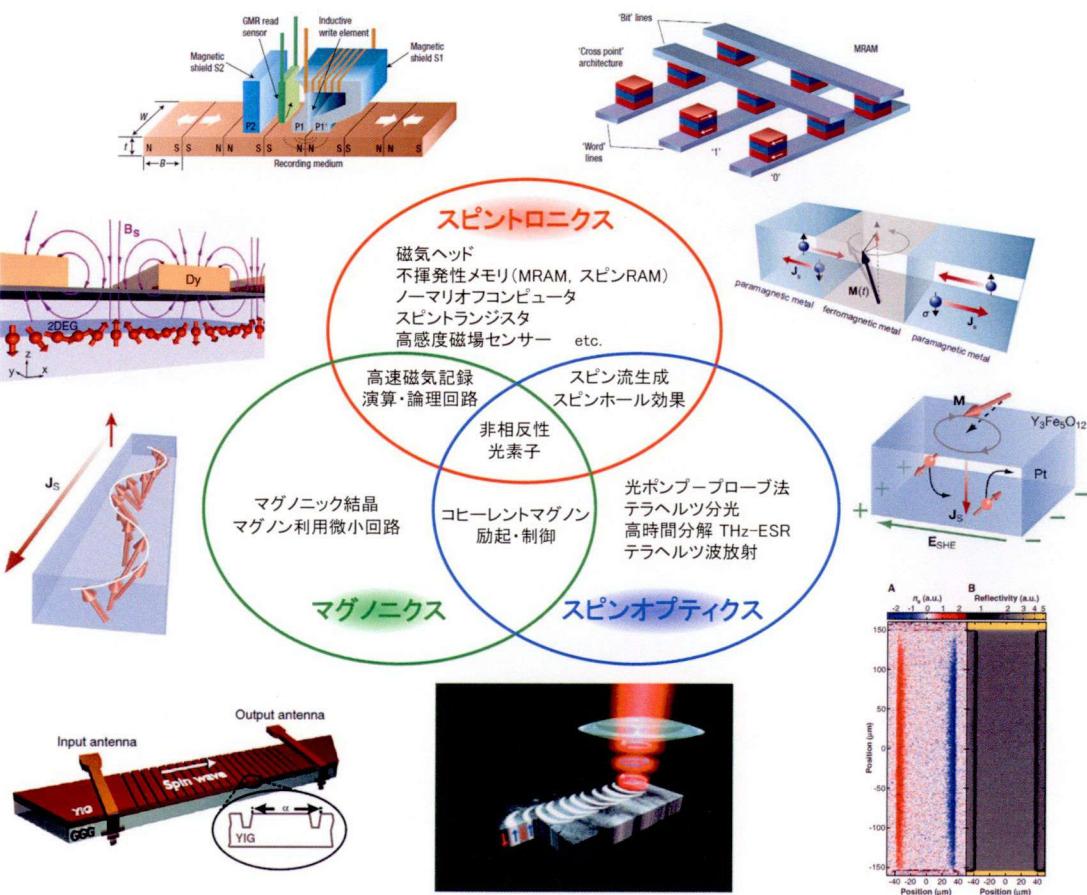


図 1-3 電子スピントを利用した工学分野 [28,35,39,43,45-47] .

マグノン（スピニン波）を利用したデバイス開発を目指した研究分野のことをいう。特に、高精度微細加工技術を利用して周期配列した微小磁性体構造体（マグノニック結晶）を設計・作製し、その固有振動数を人工的に制御することで新しい高周波発生源やマイクロ波・テラヘルツ波デバイス、次世代の磁気記録媒体や演算素子等を創出することが期待されている。マグノニック結晶は、フォトニック結晶が光に対して機能するのと同様に、マグノンの情報を操ることができると予想されている。さらに、マグノンはフォトニック結晶における同じ周波数の電磁波より波長が短いので、マグノニック結晶を用いたマグノニックナノデバイスはフォトニック結晶を用いる場合より小型化できることが期待されている。これまでに、磁性体 YIG に周期的なグレーティングやホールを作製することによって生じるマグノン伝播の変化の観測やスピニン波を用いた論理回路の実証実験[43]、また、磁性体  $Gd_{4/3}Yb_{2/3}BiFe_5O_{12}$  におけるスピニン波伝播の空間分布の観測及びその制御[44]が報告されている。

### 1.3 本研究の目的と概要

前節で述べたように、スピントロニクス、スピニオプティクス、マグノニクスといった近年、注目を浴びている電子スピニンを利用した新たな工学分野の発展のために、電子スピニンの高速応答の検出やその制御に関する研究というのは非常に重要である。とりわけ、「光・電磁波」と「電子スピニン」の超高速相互作用に関する詳細な知見を得ることは、物理的な興味だけでなく、次世代の高速スピニンデバイスの開発に向けた基礎研究として工学的にも非常に意義がある。近年、テラヘルツ領域における電子スピニンの高速応答について調べるために、テラヘルツ分光を用いた手法が提案・開発されている。本研究では、磁性体における高速スピニンダイナミクスを観測する強力な実験手法として、主にテラヘルツ波放射分光法を利用している。光パルスを試料に照射して放射されるテラヘルツ波波形を時間領域分光で観測し、その放射機構を解明することで試料のミクロな物性を調べることができる。テラヘルツ波放射分光法は、これまで主として半導体中の光励起キャリアの高速応答やコヒーレントフォノンの検出に適用してきた[8,9]。最近、強磁性体についてテラヘルツ波放射分光を適用すると、電荷の挙動だけでなく電子スピニンの高速応答を反映したテラヘルツ波放射が得られる可能性が報告されているが[11]、磁性体に対してテラヘルツ分光を適用し、テラヘルツ領域におけるその磁気秩序すなわち電子スピニンの高速応答を報告した例はまだ数少ない。本研究では、反強磁性体にテラヘルツ波放射分光法を適用し、そのテラヘルツ領域における高速スピニンダイナミクスに関する知見を深めることを主な目的としている。反強磁性体はマクロな磁化を持たないため、そのスピニンダイナミクスを調べるのは非常に難しいと考えられてきたが[30-32]、一方では、磁性体の中でも反強磁性体は強磁性体よりも桁違いに速い数ピコ秒という高速なスピニン応答を持っており、今後の高速スピニンデバイスの発展を導き得る物質であると期待されている。したがって、デバイス高速化のためには反強磁性体の高速スピニンダイナミクス、特にマグノン（スピニン波）の励起や

その緩和過程の解明、さらにはそのスピン制御に関する研究は欠かせないと考えられる。本論文は、反強磁性体単結晶 NiO 及び MnO に関してテラヘルツ波透過測定やフェムト秒光パルス照射時に放射されるテラヘルツ波の観測を行い、さらに温度依存性、励起光強度依存性、偏光特性等を調べた結果をまとめ、光パルスによるマグノン励起機構やマグノンからのテラヘルツ波放射機構等について考察したものである。また、高速スピンダイナミクスに関する研究に加え、磁性体内における伝導電子の磁気的散乱に関する詳細な知見を得ることもスピントロニクスデバイス等を開発する上で非常に重要な要素である。本研究では、反強磁性体 MnO における光励起キャリアの生成及びその緩和について調べるために光ポンプーテラヘルツプローブ分光を行った。この測定では、テラヘルツ波応答を通して光励起前後の物質の電気伝導度の時間変化について調べることができる。本論文では、MnO に対して行った光ポンプーテラヘルツプローブ測定の実験結果を示し、2 光子吸収を介した d-d 遷移による光励起キャリア生成過程及びマグノンやフォノンによる光励起キャリアの散乱機構等について解説する。

#### 1.4 本論文の構成

以下に本論文の構成を述べる。

- 第1章 テラヘルツ波の有用性とその発生・検出法及び近年注目されている電子スピンを利用した新たな工学分野について述べ、本研究の目的とその概要について述べる。
- 第2章 電子スピンや磁性に関する物理の基礎を解説する。磁気共鳴現象とその緩和、スピノ波あるいはマグノン、反強磁性体の磁気的性質、磁気双極子放射や磁気ラマン散乱について説明する。
- 第3章 テラヘルツ波の発生と検出について述べ、テラヘルツ時間領域分光法、テラヘルツ波放射分光法、光ポンプーテラヘルツプローブ分光について解説する。
- 第4章 本研究で使用した実験光学系、試料の各種物性について説明する。
- 第5章 フェムト秒光パルスにより励起された反強磁性体からのテラヘルツ波放射について本研究で得られた実験結果について述べ、主に、光パルスによるマグノン励起機構とそこからのテラヘルツ波放射機構について解説する。
- 第6章 反強磁性体における光ポンプーテラヘルツプローブ測定によって得られた励起光照射前後のテラヘルツ波透過率の変化等に関する実験結果について述べ、光励起キャリアの生成過程及びその散乱過程について考察する。
- 第7章 本論文を総括し、今後の展望を述べる。

## 参考文献

- [1] 大津元一 他, 量子工学ハンドブック, 朝倉書店 (1999).
- [2] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 284 (1984).
- [3] X. C. Zhang, and D. H. Auston, *J. Appl. Phys.* **71**, 326 (1992).
- [4] H. G. Roskos, M. C. Nuss, J. Shah, K. Leo, D. A. B. Miller, A. M. Fox, S. Schmitt-Rink, and K. Kohler, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2216 (1992).
- [5] M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2122 (1996).
- [6] M. Hangyo, T. Nagashima, and S. Nashima, *Meas. Sci. Technol.* **13**, 1727 (2002).
- [7] Q. Chen, M. Tani, Z. Jiang, and X. C. Zhang, *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 823 (2001).
- [8] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000).
- [9] M. Tani, R. Fukasawa, H. Abe, S. Matsuura, K. Sakai, and S. Nakashima, *J. Appl. Phys.* **83**, 2473 (1998).
- [10] E. Beaurepaire, G. M. Turner, S. M. Harrel, M. C. Beard, J. Bigot, and C. A. Schmuttenmaer, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3465 (2004).
- [11] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. A. Trugman, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 011006 (2006).
- [12] J. Nishitani, K. Kozuki, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 221906 (2010).
- [13] K. Yamaguchi, M. Nakajima, and T. Suemoto, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 237201 (2010).
- [14] T. Higuchi, N. Kanda, H. Tamaru, and M. Kuwata-Gonokami, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 047401 (2011).
- [15] N. Kanda, T. Higuchi, H. Shimizu, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami, *Nat. Commun.* **2**, 362 (2011).
- [16] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mahrlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer and R. Huber, *Nat. Photon.* **5**, 31 (2011).
- [17] J. Nishitani, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Phys. Rev. B* **85**, 174439 (2012).
- [18] 猪俣浩一郎, スピンエレクトロニクスの基礎と応用, シーエムシー出版 (2004).
- [19] 田中雅明, 応用物理 **78**, 205 (2009).
- [20] 安藤功兒, 応用物理 **81**, 239 (2012).
- [21] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [22] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1989).
- [23] T. Miyazaki, and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 231 (1995).
- [24] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [25] S. E. Barnes, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 246601 (2007).

- [26] P. N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S. E. Barnes, and S. Maekawa, *Nature* **458**, 489 (2009).
- [27] T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta and K. Takanashi, *Nat. Mater.* **7**, 125 (2008).
- [28] Y. Kajiwara, K. Harii, S. Takahashi, J. Ohe, K. Uchida, M. Mizuguchi, H. Umezawa, H. Kawai, K. Ando, K. Takanashi, S. Maekawa, and E. Saitoh , *Nature* **464**, 262 (2010).
- [29] 菅野 晓, 小島憲道, 佐藤勝昭, 対馬国郎, 新しい磁気と光の科学, 講談社 (2001).
- [30] M. Fiebig, D. Frohlich, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137202 (2001).
- [31] N. P. Duong, T. Satoh, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117402 (2004).
- [32] T. Satoh, N. P. Duong, and M. Fiebig, *Phys. Rev. B* **74**, 012404 (2006).
- [33] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2731 (2010).
- [34] A.V. Kimel, A. Kirilyuk, P.A. Usachev, R.V. Pisarev, A.M. Balbashov, and T. Rasing, *Nature* **435**, 655 (2005).
- [35] A.V. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing, *Laser & Photonics Rev.* **1**, 275 (2007).
- [36] A.V. Kimel, A. Kirilyuk, F. Hansteen, R.V. Pisarev, and T. Rasing, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 043201 (2007).
- [37] A. M. Kalashnikova, A. V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, P. A. Usachev, A. Kirilyuk, and T. Rasing, *Phys. Rev. B* **78**, 104301 (2008).
- [38] T. Satoh, S. J. Cho, R. Iida, T. Shimura, K. Kuroda, H. Ueda, Y. Ueda, B. A. Ivanov, F. Nori, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 077402 (2010).
- [39] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, D. D. Awschalom, *Science* **306**, 1910 (2004).
- [40] K. Kozuki, T. Nagashima, and M. Hangyo, *Opt. Express* **19**, 24950 (2011).
- [41] S. O. Demokritov, and A. N. Slavin, *Magnonics*, Springer (2013).
- [42] V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 264001 (2010).
- [43] A. A. Serga, A. V. Chumak, and B. Hillebrands, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 264002 (2010).
- [44] T. Satoh, Y. Terui, R. Moriya, B. A. Ivanov, K. Ando, E. Saitoh, T. Shimura, and K. Kuroda, *Nat. Photon.* **6**, 662 (2012).
- [45] C. Chappert, A. Fert, and F. N. Van Dau, *Nat. Mater.* **6**, 813 (2007).
- [46] K. Ando, T. Yoshino, and E. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 152509 (2009).
- [47] C. Betthausen, T. Dollinger, H. Saarikoski, V. Kolkovsky, G. Karczewski, T. Wojtowicz, K. Richter, and D. Weiss , *Science* **337**, 324 (2012).

## 第2章 磁性に関する基礎的理論

本章では、本論文での実験結果を考察する上で非常に重要な理論的背景である電子スピノンや磁性に関する物理の基礎を解説する。

### 2.1 磁気モーメント [1-3]

電子は質量  $m$ 、電荷  $-e$ 、空間を運動することによる軌道角運動量  $\mathbf{L}$  の他に、スピン  $\mathbf{S}$  と呼ばれる自転運動による角運動量を持っており、それは、 $\hbar$ （プランク定数  $h$  を  $2\pi$ で割ったもの）の単位で測って、 $\pm 1/2$  の固有値をとるような量子状態が許される。また、このスピン  $\mathbf{S}$  は磁気モーメント  $\mu$  の起源であり、

$$\mu = -g\mu_B S = \gamma \hbar S \quad (2-1)$$

で表される。ここで、 $g$  は  $g$  値と呼ばれる量で電子の場合は 2.0023、 $\mu_B = e\hbar / 2mc$  は Bohr 磁子である ( $c$  は光速度)。また、 $\gamma$  は磁気モーメントと角運動量の比すなわち磁回転比であり、電子スピンについて

$$\gamma_e = \frac{-g\mu_B S}{\hbar S} = \frac{-ge}{2mc} \quad (2-2)$$

と定義される。 $S (=|\mathbf{S}|)$  は 1 個の電子では  $1/2$  であるが、原子内で複数個の不対電子があれば、 $1/2$  の整数倍になる。原子、イオン、分子等が持つ磁気モーメントはそれに含まれる全電子の軌道角運動量及びスピンによる磁気モーメントを足し上げたものとなる。自由原子にはいくつかの電子が含まれるが第 1 近似では全軌道角運動量  $\mathbf{L}$ 、全スピン  $\mathbf{S}$  は保存量と考えることができる。したがって、状態は  $\mathbf{L}$  と  $\mathbf{S}$  を指定した  $(2L+1)(2S+1)$  重縮退の状態 (LS 多重項) で表される。しかし、軌道角運動量とスピンの間にはスピン軌道相互作用  $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  が働いており、LS 多重項はエネルギー的に分裂する。この場合も全角運動量  $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  は保存するので、この分裂した状態は  $\mathbf{J}$  により分類される。つまり、エネルギー準位は  $\mathbf{L}$ 、 $\mathbf{S}$ 、 $\mathbf{J}$  によって指定される。

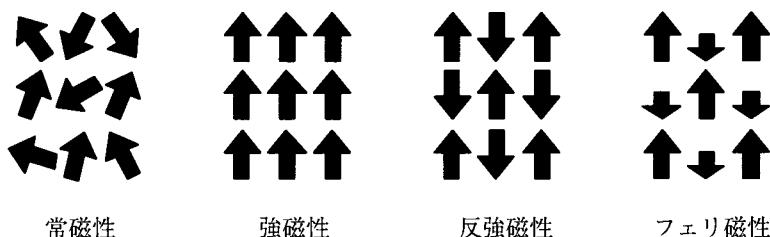


図 2-1 磁気秩序の概念図。

電子の持つスピンは物質の磁性を論じる上で非常に大きな役割を果たす。磁性の発現の基本単位として原子の磁気モーメントを考えるとき、その磁気モーメントの集団である磁性体においてどのような磁気秩序が形成されるか、つまりどのように電子スピンが整列しているかによって、常磁性、反磁性、強磁性、反強磁性、フェリ磁性といった種類の磁性体に分類される（図2-1）。不完全なd殻を持つ遷移金属元素や不完全なf殻を持つ希土類元素を含む物質は、その不对電子のために強磁性などの特徴的な磁性を有するものが多い。

## 2.2 磁気モーメントの歳差運動 [1,2]

電子の持つスピンは磁場の周りで歳差運動をする。ここでは、自由電子1個が磁場  $\mathbf{H}_0$  の中にあるときの運動方程式について考える。このような場合の量子力学的取り扱いは Heisenberg の運動方程式が基礎となる。任意の物理量の時間変化は一般にハミルトニアンとの交換関係で表されるので、スピンに関して、

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [-\gamma_e \hbar \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S}, \mathbf{S}] \quad (2-3)$$

と書ける。 (2-3)式で、例えば、z成分を見ると、 $\mathbf{H}_0 = (H_x, H_y, H_z)$ として、

$$\begin{aligned} \frac{dS_z}{dt} &= -i\gamma_e [H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z, S] \\ &= -i\gamma_e [H_x (S_x S_z - S_z S_x) + H_y (S_y S_z - S_z S_y)] \end{aligned} \quad (2-4)$$

であるから、 $\mathbf{S}$  が  $\hbar$  の単位で表されていることに注意して次の交換関係

$$S_y S_z - S_z S_y = iS_x, \quad S_z S_x - S_x S_z = iS_y, \quad S_x S_y - S_y S_x = iS_z \quad (2-5)$$

を用いれば、(2-4)式は

$$\frac{dS_z}{dt} = \gamma_e (-H_x S_y + H_y S_x) = \gamma_e [\mathbf{S} \times \mathbf{H}_0]_z \quad (2-6)$$

となり、x及びy成分も同様にして求まるので、結局、

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \gamma_e [\mathbf{S} \times \mathbf{H}_0] \quad (2-7)$$

となる。これを磁気モーメントで表すと、両辺に  $\gamma_e \hbar$  を掛けて、

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma_e [\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_0] \quad (2-8)$$

と表すこともできる。(2-8)式は、古典的な運動方程式と同じものである。つまり、古典的な磁気モーメント  $\mathbf{M}$  が磁気回転比  $\gamma$  を持つとき、この古典力学による運動方程式はトルク方程式とも呼ばれ、一般に

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0] \quad (2-9)$$

と書くことができる。この解は  $\mathbf{H}_0$  が z成分のみのときは成分で書いて

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma M_y H_0, \quad \frac{dM_y}{dt} = -\gamma M_x H_0, \quad \frac{dM_z}{dt} = 0 \quad (2-10)$$

となるから、初めの式を時間で微分し、2番目の式を代入することにより

$$\frac{d^2}{dt^2} M_x = -\gamma^2 H_0^2 M_x \quad (2-11)$$

となり、 $M_y$ についても同形の単振動の式となる。その固有振動数 $\omega_0$ は

$$\omega_0 = |\gamma| H_0 \quad (2-12)$$

と求められる。また、式(2-10)より $M_z$ は定数で $M_x, M_y$ は振幅が等しく、かつ位相差が $\pi/2$ であることがわかる。したがって、静磁場 $H_0$ の下で、磁気モーメント $\mathbf{M}$ は、図2-2のように $z$ 成分を一定に保ったまま $xy$ 平面において角周波数 $\omega_0$ で回転する。この回転運動をLarmor回転という。

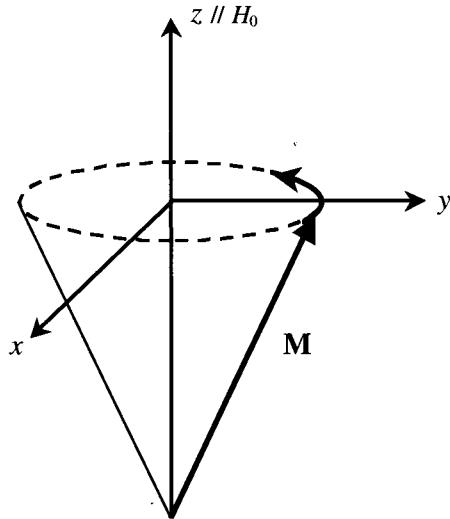


図2-2 Larmor回転。

### 2.3 電子スピンの共鳴と緩和の現象論 [1-4]

電子スピンと磁場との相互作用による電磁波の共鳴吸収、すなわち磁気共鳴現象において、エネルギーを受けとったスピンがそれをどのような形でどこに渡すかという、スピンの緩和現象に関する記述は非常に重要である。スピン系を励起する電磁波エネルギーを吸収したスピン系は、系のZeemanエネルギーを増加する形でエネルギーを保有するが、このエネルギーはやがて交換相互作用あるいは双極子相互作用といった、スピン系内のエネルギーに変換されることもある。また、直接結晶格子の熱エネルギーに変わるものもある。金属では伝導電子が介在する場合もあり、また周波数が高くなるとスピン系はエネルギーを磁気双極子の形で系外に電磁波として出す場合もある。これらの緩和過程のために鋭い共鳴はぼやけ、吸収線が広がりを持つようになる。

Landau と Lifshitz は、強磁性における磁気モーメント  $\mathbf{M}$  の運動方程式のひとつとして、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}] - \lambda_L [\mathbf{M} \times [\mathbf{M} \times \mathbf{H}]] \quad (\lambda_L > 0) \quad (2-13)$$

を提案した。ここで  $\mathbf{H}$  は  $\mathbf{M}$  に作用する有効磁場を表しており、外部磁場、交換磁場、異方性磁場あるいは反磁場の和として与えられる。右辺第1項は(2-9)式と同じ Larmor 回転の項であるが、第2項が Landau - Lifshitz の減衰項と呼ばれるもので、 $[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$  が  $\mathbf{M}$  と  $\mathbf{H}$  を含む面に垂直であり、さらにそれに  $\mathbf{M}$  を掛けて  $-\lambda_L$  の係数をつけることにより、この力は  $\mathbf{M}$  と  $\mathbf{H}$  を含む面内にあって  $\mathbf{M}$  に垂直であり、常に磁気モーメントを  $\mathbf{H}$  の方向つまりエネルギー最小の方向に持っていくとする。したがって、図 2-3 のようなモーメントの動きが期待される。これが強磁性体における一般的な減衰振動である。ところで、(2-13)式の減衰項が第1項に比べて十分に小さい場合には、この項中の  $[\mathbf{M} \times \mathbf{H}]$  を  $(1/\gamma) d\mathbf{M}/dt$  でおきかえてもよい。そうすると、(2-13)式は、

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \left[ \mathbf{M} \times \left( \mathbf{H} - \frac{\lambda_L}{\gamma^2} \frac{d\mathbf{M}}{dt} \right) \right] \quad (2-14)$$

となる。この(2-14)式は Landau - Lifshitz - Gilbert (LLG) 方程式と呼ばれる。(2-14)式において、磁気モーメントの減衰を表す項 (Gilbert 減衰項) は磁場  $\mathbf{H}$  の補正項として繰り込まれ、減衰自体は時間的に変動する有効磁場として考えてもよいことになる。(2-13), (2-14)式はどちらも、磁気モーメントは、もしそれが励起状態にあるとしても指数関数的に基底状態に落ちるであろうとして、それを一つのパラメータに託しているという形をしている。

また、LLG 方程式だけが磁気モーメントの共鳴と緩和現象を取り扱うための唯一の方程式ではない。その他の代表的なものに Bloch 方程式がある。一般に LLG 方程式が強磁性共鳴においてよく用いられるのに対し、Bloch 方程式は常磁性共鳴においてもっぱら使われる。Bloch 方程式では、緩和時間のパラメータとして縦緩和時間  $T_1$  及び横緩和時間  $T_2$  の二つを用いて、 $z$  方向の静磁場  $\mathbf{H}_0$  があるときに、横成分  $M_{x,y}$  と縦成分  $M_z$  の従う式が、

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \gamma[\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0]_{x,y} - \frac{M_{x,y}}{T_2} \quad (2-15)$$

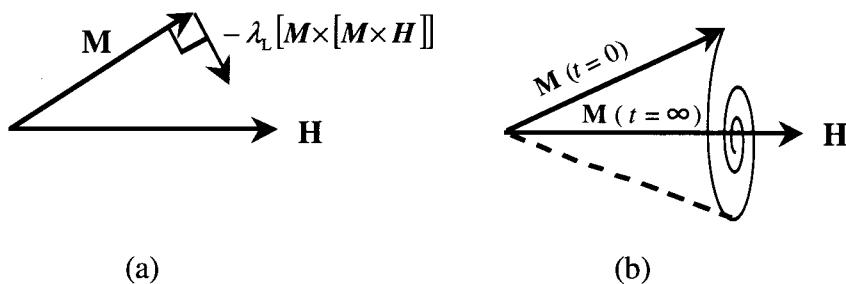


図 2-3 磁気モーメントの減衰振動。

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma [M \times H_0]_z - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (2-16)$$

の形で表される。ここで、 $M_0$ は、磁気モーメントが熱平衡状態にあるときのモーメントの長さ、つまり  $t \rightarrow \infty$  での  $M_z$  である。 $T_1$  は  $M_z - M_0$  が有限である限り働き、 $M_z$  が熱平衡値  $M_0$  に達して止むということからも明らかのように、スピン系とエネルギーのやりとりをする外界（ふつうは格子振動）との熱平衡に関する時間を表すので、スピン-格子緩和時間とも呼ばれる。スピンが異方性磁場などの影響により場所ごとに不均一な磁場の下にある場合には、スピンが同位相で共鳴を起こしても時間とともに位相がずれてくる。 $T_2$  は、それぞれのスピンの Larmor 回転の位相が乱れ、磁気モーメント  $M$  の横成分  $M_{x,y}$  が減衰する時間に対応しており、スピニースピン緩和時間、または位相記憶時間と呼ばれる。

さて、 $z$  方向に静磁場、 $x$  軸に沿って高周波磁場を作用させる場合の Bloch の式を解いてみる。外部磁場が  $(H_1 e^{i\omega t}, 0, H_0)$  と表されるとき、(2-15)式で  $M_x, M_y$  の時間変化が  $e^{i\omega t}$  になるとして解くと、

$$i\omega M_x = \gamma H_0 M_y - M_x / T_2 \quad (2-17)$$

$$i\omega M_y = \gamma (H_1 e^{i\omega t} M_z - H_0 M_x) - M_y / T_2 \quad (2-18)$$

となる。 $M_x, M_y$  について解くと、

$$M_x = \frac{\gamma^2 H_1 H_0 M_z e^{i\omega t}}{\gamma^2 H_0^2 + (i\omega + 1/T_2)^2} \quad (2-19)$$

$$M_y = \frac{\gamma H_1 H_0 M_z (i\omega + 1/T_2) e^{i\omega t}}{\gamma^2 H_0^2 + (i\omega + 1/T_2)^2} \quad (2-20)$$

となる。共鳴を起こしている状態では、初めに  $z$  軸に平行だった  $M$  は  $z$  軸より少し立ち上がるが、 $T_1$  及び  $T_2$  の作るトルクがこれを押さえ、結果として  $M_z$  の平均値が一定であるような定常状態を作る。このような場合には、(2-16)式の平均値をとって

$$\frac{d\langle M_z \rangle}{dt} = -\gamma H_1 \langle M_y e^{i\omega t} \rangle - \frac{\langle M_z - M_0 \rangle}{T_1} \quad (2-21)$$

とおき、左辺を 0 とできるから、正の量  $\langle M_0 - M_z \rangle$  は (2-20), (2-21) 式より

$$\begin{aligned} \langle M_0 - M_z \rangle &= M_0 - \langle M_z \rangle = \gamma T_1 H_1 \langle M_y e^{i\omega t} \rangle = \gamma T_1 H_1 \frac{1}{2} \operatorname{Re}[M_y^* e^{i\omega t}] \\ &= \frac{\gamma^2 H_1^2 T_1 \{(1/2T_2)(\gamma^2 H_0^2 + \omega^2 + 1/T_2^2)\} \langle M_z \rangle}{(\gamma^2 H_0^2 - \omega^2 + 1/T_2^2)^2 + 4\omega^2/T_2^2} \end{aligned} \quad (2-22)$$

となる。ただし  $\operatorname{Re}[M_y^* e^{i\omega t}]$  は、 $M_y$  の複素共役を  $M_y^*$  とし、 $e^{i\omega t}$  を掛けてその実数部をとることを表す。 $M_y^*$  中の  $M_z$  は  $\langle M_z \rangle$  としておく。(2-22)式を  $\langle M_z \rangle$  について解くと

$$\langle M_z \rangle = \frac{\{4\omega^2 + T_2^2(\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 - \omega^2)^2\} M_0}{4\omega^2 + T_2^2(\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 + \omega^2)/2} \quad (2-23)$$

となる。共鳴条件は、 $T_2$ があまり小さくないとして $\langle M_z \rangle$ が最小となる所

$$\omega^2 = \gamma^2 H_0^2 + \frac{1}{T_2^2} \quad (2-24)$$

となり、緩和を考慮しないとき ( $T_2 \rightarrow \infty$ ) に比べて  $\omega$  が少し大きくなる。

このとき、 $\langle M_z \rangle$  は、

$$\langle M_z \rangle \approx \frac{M_0}{1 + (1/4)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (2-25)$$

となり、 $\langle M_0 - M_z \rangle$  は、

$$\langle M_0 - M_z \rangle = \frac{(1/4)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}{1 + (1/4)\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} M_0 \quad (2-26)$$

となる。(2-26)式は  $H_1$  が小さいときは、 $M_0$  からの  $z$  成分のずれは  $H_1^2$  に比例して大きくなるが、 $H_1$  が大きくなるとその比例関係が崩れていき、 $H_1 \rightarrow \infty$  で  $\langle M_z \rangle$  が 0 になることを示している。通常の実験、特に電子スピン共鳴に関する実験では

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1 \quad (2-27)$$

であることが多い。この場合、磁気ベクトルは熱平衡点近傍で振動しており、いろいろな解析も容易である。 $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$  を飽和係数と呼ぶ。

次に、スピン系の磁化率として通常の複素数表示

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (2-28)$$

を用いる。電磁波の吸収は  $\chi''(\omega)$  に比例する。(2-19)式において  $M_z$  に(2-23)式を代入すると、 $x$  成分の磁化率  $\chi_x(\omega)$  として、

$$M_x / H_x = \chi'_x(\omega) - i\chi''_x(\omega) \quad (2-29)$$

$$\chi'_x(\omega) = \frac{\chi_0 \gamma^2 H_0^2 T_2^2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 - \omega^2)}{4\omega^2 + T_2^2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 + \omega^2)/2} \quad (2-30)$$

$$\chi''_x(\omega) = \frac{2\chi_0 \gamma^2 H_0^2 T_2 \omega}{4\omega^2 + T_2^2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 (\gamma^2 H_0^2 + 1/T_2^2 + \omega^2)/2} \quad (2-31)$$

となる。ただし、静磁場磁化率  $\chi_0 = M_0 / H_0$  として  $M_0$  を書き直した。(2-27)式が成り立ち、かつ  $T_1$  に比べて  $T_2$  が十分に長く、共鳴点のずれは無視できるとすると、(2-29)、(2-30)式は

$$\chi'_x(\omega) = \frac{\chi_0 \gamma^2 H_0^2 (\gamma^2 H_0^2 - \omega^2)}{(\gamma^2 H_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 / T_2^2} \quad (2-32)$$

$$\chi''_x(\omega) = \frac{2\chi_0 \gamma^2 H_0^2 (\omega / T_2)}{(\gamma^2 H_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 / T_2^2} \quad (2-33)$$

となる。共鳴上の近傍で、これらを  $\omega$  の関数として図示すると、図 2-4 のようになる。 $\chi'(\omega)$

を分散曲線,  $\chi''(\omega)$ を吸収曲線ということもある。また, (2-33)式は Lorentz 型と呼ばれ, 吸収曲線の一つの代表的な線型を示す。 $\chi''(\omega)$ の最高値の半分となる所を求めるとき,

$$\omega = |\gamma| H_0 \pm 1/T_2 \quad (2-34)$$

となる。吸収線の広がりを示すメドとして半値幅 (half width)  $\Delta\omega$  が用いられるが、これは  $1/T_2$  のことである。また、全体の線幅のことを全半値幅 (full half width) と呼び、 $2/T_2$  で表す。

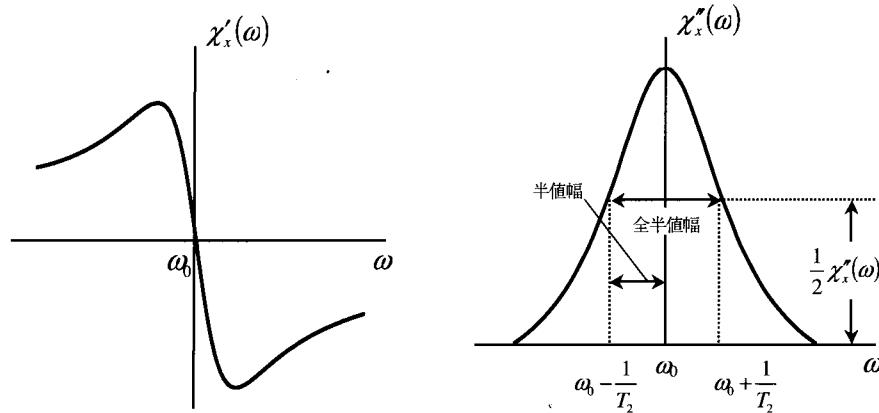


図 2-4  $\chi'_x(\omega)$ ,  $\chi''_x(\omega)$  の概略図.

## 2.4 Weiss の分子場理論 [2,5]

強磁性体 (Fe, Co, Ni など) の各原子は大きさ  $S$  のスピンを持ち、これにともなって磁気モーメントを持つ。隣り合うスピン  $S_j$ ,  $S_l$  ( $j, l$  は格子点の位置を示す番号) の間には、 $J$  を交換エネルギーとして  $-2JS_j \cdot S_l$  ( $J > 0$ ) なるいわゆる交換相互作用が働き、そのためスピンは互いに平行になろうとする。これを強磁性体の Heisenberg モデルという。 $J$  が負の場合には互いに逆を向いた配列をとろうとして反強磁性体 (Cr, FeF<sub>2</sub>, NiO 等) となる。さらに、異なる 2 種類の磁気モーメントを持つ原子がある場合には、磁気モーメントの配列は反強磁性体と同じく互い違いであるが、その大きさが異なるために 1 方向に磁化が残り、一見、強磁性体と同じように自発磁化を持つフェリ磁性体 (フェライト, マグネタイトなど) となる。この Heisenberg モデルに関連して、分子場の近似により強磁性が発現する機構を現象論的に説明するのが Weiss 理論である。この考え方の根本は、「外部から磁場を加えると磁気モーメントの配列が磁場方向にそろえられ、全体の磁化が発生するのであれば、物質自体の内部で各磁気モーメントに『ある磁場』が発生していると考えることで、強磁性が発現することを説明できる」というものである。したがって、この理論では、磁気モーメントをそろえる力として分子場  $H_E$  を考え、それが磁化  $M$  に比例すると考える。すなわち、

$$H_E = qM \quad (2-35)$$

とする。 $q$ は分子場係数と呼ばれ

$$q = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \quad (2-36)$$

のように与えられる。ここで、 $n$ は単位体積中の原子数、 $z$ は1つの（磁気モーメントを持つ）原子に隣接する原子の数とする。この分子場により各原子の磁気モーメントはその方向にそろえられ、自発磁化を生ずる。 $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_E$ であるとき、自発磁化 $M$ は

$$M = M_0 \cdot B_S \left( q \cdot \frac{g\mu_B S M}{k_B T} \right) \quad (2-37)$$

で定められる。 $M_0 = ng\mu_B S$ は飽和磁化、 $k_B$ はボルツマン定数である。また、 $B_S(x)$ は、Brillouin関数と呼ばれ、

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \coth \left( \frac{2S+1}{2S} x \right) - \frac{1}{2S} \coth \left( \frac{x}{2S} \right) \quad (2-38)$$

と表される。 $S=1/2$ 、 $S \rightarrow \infty$ で $B_S(x)$ はそれぞれ

$$B_{1/2}(x) = \tanh x \quad (2-39)$$

$$B_\infty(x) = \coth x - 1/x = L(x) \quad (2-40)$$

となる。 $L(x)$ はLangevin関数と呼ばれる。また、 $x \ll 1$ では

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S} x - \frac{1}{45} \frac{(S+1)\{(S+1)^2 + S^2\}}{2S^3} x^3 + \dots \quad (2-41)$$

と近似できる。

さて、(2-37)式において $x = qg\mu_B S M / k_B T$ とすると $M$ は次の2式で表すことができる。

$$M = M_0 \cdot B_S(x) \quad (2-42)$$

$$M = M_0 \cdot \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{T}{T_c} \cdot x \quad (2-43)$$

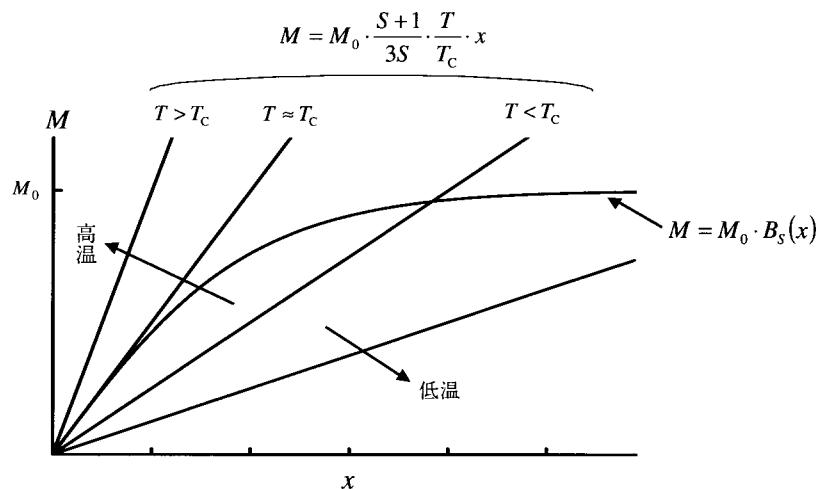


図2-5 (2-42), (2-43)式をプロットしたグラフ。

ここで、 $T_C$ は強磁性体が常磁性体に変化する転移温度、Curie 温度で

$$T_C = \frac{2}{3} \frac{zJS(S+1)}{k_B} \quad (2-44)$$

と表される。 (2-42), (2-43)式を  $x$  の関数としてグラフにすると図 2-5 のようになる。 (2-43) 式は温度が高くなると傾きが急になる。そして、(2-42)式との交点が自発磁化を与える。低温では、交点は  $x$  の大きいところにあり、飽和磁化  $M_0$ 、すなわち、すべての磁気モーメントが 1 つの方向にそろった状態に近くなる。温度上昇に伴い交点は  $x$  の小さい方向に向かい、 $M$  は減少する。そして、 $T \geq T_C$  のとき、2 つの線の交点は原点以外にはなくなる。すなわち、Curie 温度以上では自発磁化はなくなる。

以上のようにして求められる磁化  $M$  の温度依存性の曲線は、実測値をほぼ再現することができる。温度が高くなると、自発磁化は滑らかに減少し、 $T = T_C$  で 0 となる。図 2-6 に  $S = 1/2$ ,  $S = 1$ ,  $S \rightarrow \infty$  の場合の  $M/M_0$  と  $T/T_C$  の関係を示す。Ni, Fe 関する実測値の大体の傾向は  $S = 1/2$  の曲線に近い。しかし、低温では理論曲線とあまり合っておらず

$$M = M_0 \left\{ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right\} \quad (2-45)$$

が成り立つことが知られている。これは、スピノ波の理論から導かれるものである。

Weiss 理論は自発磁化のない場合、すなわち、外部磁場  $\mathbf{H}_0$  で誘起された磁気モーメントによる分子場が磁気モーメントをそろえる力として働く場合の常磁性磁化率の計算にも適用できる。この場合、個々の磁気モーメントに働くみかけの磁場は、

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}_0 + q\mathbf{M} \quad (2-46)$$

となる。 $\mathbf{H}_0$ ,  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_E$  であるときの磁化は

$$M = n g \mu_B S \cdot B_S \left( \frac{g \mu_B S (H_0 + qM)}{k_B T} \right) \quad (2-47)$$

と書ける。 $g \mu_B S (H_0 + qM) / (k_B T) \ll 1$  では、(2-41)式の近似式の第 1 項まで用いて、

$$M = n \frac{S(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T} (H_0 + qM) \quad (2-48)$$

とでき、(2-36), (2-44)式を用いて整理すると

$$M = \frac{n}{3} \frac{S(S+1)g^2 \mu_B^2}{k_B(T-T_C)} H_0 \equiv \chi \cdot H_0 \quad (2-49)$$

となる。(2-49)式より  $T > T_C$  での磁化率は

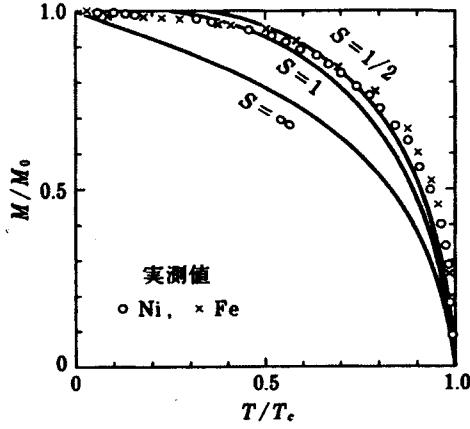


図 2-6 自発磁化の温度依存性。

$$\chi = \frac{S(S+1)ng^2\mu_B^2}{3k_B(T-T_C)} \quad (2-50)$$

となる。強磁性体の  $T_C$  以上での磁化率が  $T - T_C$  に逆比例するということは、実験事実とも良く一致しており、Curie - Weiss の法則と呼ばれる。

## 2.5 スピン波とマグノン [1-3]

スピン波とは強磁性体や反強磁性体などにおける素励起のひとつである。また、量子化されたスピン波のことをマグノンという。このスピン波（マグノン）は共鳴の緩和現象に大きな役割を果たすばかりでなく、磁気共鳴モードそれ自体が素励起のひとつである。ここでは主に強磁性マグノンに関して説明する。

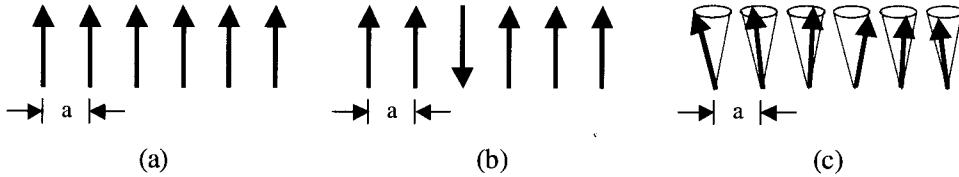


図 2-7 (a) 基底状態 (b) 1 個のスピンが反転している一つの可能な励起状態  
(c) スピン波によるエネルギーの低い素励起状態。

単純な強磁性体の基底状態では、図 2-7(a)に示すように、すべてのスピンは平行である。N 個のスピンが直線上あるいは円環上にあり、その最隣接スピンはハイゼンベルグ相互作用

$$U = -2J \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} \quad (2-51)$$

で結合しているとする。 $\hbar \mathbf{S}_p$  は  $p$  番目におけるスピンの角運動量を表す。ここで、スピン  $\mathbf{S}_p$  を古典的なベクトルと考えると、基底状態では、 $\mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} = S^2$  であるので、系の交換エネルギー  $U_0 = -2NJS^2$  である。

さて、この系の第 1 励起状態がどのようになるか考える。図 2-7(b)のように任意のスピン 1 個を反転させた状態を考えると(2-51)式より、 $8JS^2$  だけエネルギーが高くなるので、 $U_1 = U_0 + 8JS^2$  となる。しかしながら、左記の状態は第 1 励起状態ではない。図 2-7(c)のように、スピン 1 個の反転をすべてのスピンに分配して受けもたせるようにすると、はるかに低いエネルギーの励起を得ることができる。図 2-7(c)におけるスピンの動きは各スピンから見れば、平衡点近傍での微小 Larmor 振動であるが、次々のスピンの位相が一定の角度だけ進んでおり、全体としてみるとある波長  $\lambda$  を持ったスピン系の波となる。このようにスピン系の素励起状態は波動状でありスピン波と呼ばれる（図 2-8）。ところで、このスピン波はスピンが関与している現象であるから、系は角運動量に関する量子条件を満たさなければ

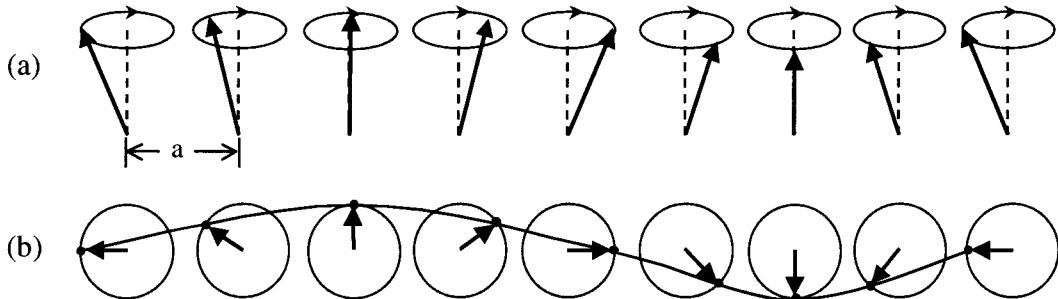


図 2-8 スピン波の概念図 (a) スピンを斜めから見た図 (b) スpinを上から見た図。

ばならない。それは波が立つことによって系全体の角運動量の  $z$  成分が減少するが、それが  $\hbar$  の単位で変わる必要がある。磁気モーメントでいえばこれは  $\gamma\hbar$  の単位で変化することであり、スピン波は連続的に振幅を変えることは許されず、量子化されることになる。このような量子化されたスピン波をマグノン(magnon) または磁気量子という。スピン波の波動ベクトル  $k$  の大きさは  $2\pi/\lambda$  である。強磁性共鳴などの磁気共鳴現象は、波長無限大、すなわち  $k=0$  のスピン波の共鳴と同じ現象と考えることができる。これは通常の磁気共鳴では、マイクロ波などの共鳴を誘起する電磁波の波長がスピン間の距離  $a$  に比べて十分大きく、 $k=0$  とみることができるためである。

任意の  $k$  を持つマグノンのエネルギーを計算する。

図 2-9 のようにして  $p$  番目と  $p+1$  番目のスピン相対角度を考えると、それは  $z$  軸からの傾き  $\theta$  と、 $z$  面における開き角  $\phi$  に依存する。 $\theta$  は励起マグノン数によって決まり、 $\phi$  はスピン間距離を  $a$  として、

$$\phi = \frac{2\pi}{(\lambda/a)} = ak \quad (2-52)$$

で定められる。図 2-9 での幾何学的考察により、 $p$  と  $p+1$  スpin間の角度  $\delta$  は

$$\cos\delta = 1 - 2\sin^2\theta \sin^2(\phi/2) \quad (2-53)$$

となる。このときの交換相互作用  $U_M$  は、スピン間の角度が  $\delta$  だけ開いたことにより、エネルギーが大きくなる。そのエネルギー増加分  $\Delta U_M$  は(2-45)式を用いて

$$\Delta U_M = 2NJS^2(1 - \cos\delta) = 4NJS^2\sin^2\theta \sin^2(\phi/2) \quad (2-54)$$

で表される。初めに  $\theta=0$  とし、ついでマグノン 1 個が励起されたとすると、量子化条件から  $\theta$  がとるべき値は

$$Ng\mu_B S(1 - \cos\theta) = |\gamma|\hbar \quad \text{または} \quad NS(1 - \cos\theta) = 1 \quad (2-55)$$

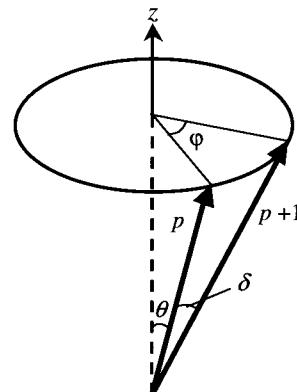


図 2-9 隣接スピンの相対角度。

で決められる。 $\theta$ が十分小さいとして展開すると

$$\theta^2 = \frac{2|\gamma|\hbar}{Ng\mu_B S} = \frac{2}{NS} \quad (2-56)$$

となる。(2-52)式を用い、(2-56)式を(2-54)式に入れると、

$$\Delta U_M = 8JS \sin^2(ka/2) \quad (2-57)$$

を得る。したがって磁場  $H_0$  が  $z$  方向にあるとき、マグノン励起エネルギーは

$$\hbar\omega = g\mu_B H_0 + 8JS \sin^2(ka/2) \quad (2-58)$$

となる。図 2-10 に  $H_0 = 0$  のときのマグノンの分散関係を示す。

長波長のマグノンについては(2-58)式を展開して

$$\omega = |\gamma|H_0 + \frac{2JSa^2}{\hbar}k^2 \quad (2-59)$$

あるいは

$$\frac{\omega}{|\gamma|} = H_0 + \frac{2JSa^2}{g\mu_B}k^2 \quad (2-60)$$

が得られる。すなわち、マグノンは波数  $k$  の 2 乗に比例してエネルギーが高くなる。

また、スピン波が試料中を走るとき、波長に応じて局所磁化が層状に動的磁区をつくり、これによる反磁場がスピン波のエネルギーに影響を与える。この反磁場効果を考慮したときの有限の  $k$  を持つ波の共鳴条件は次のように表せる。

$$\frac{\omega}{|\gamma|} = \sqrt{\left(H_0 - N_z M_z + \frac{2JS}{g\mu_B}a^2 k^2\right)\left(H_0 - N_z M_z + 4\pi M_z \sin^2\phi + \frac{2JS}{g\mu_B}a^2 k^2\right)} \quad (2-61)$$

$N_z$  は  $z$  方向の反磁場係数、 $M_z$  は誘起された磁化の  $z$  成分で、 $-N_z M_z$  が  $z$  方向の反磁場を表す。また、 $\phi$  は  $k$  と  $H_0$  のなす角である。球状試料についての(2-61)式を示すと図 2-11 のようになり、図 2-10 で示したシャープな分散関係を持つマグノンは、反磁場効果を考慮することにより、バンド構造を持つようになる。反磁場以外にも磁気異方性があればバンド幅に影響を与え、また多結晶のときはバンド幅が広くなる。続いて、強磁性マグノンの緩和現象につ

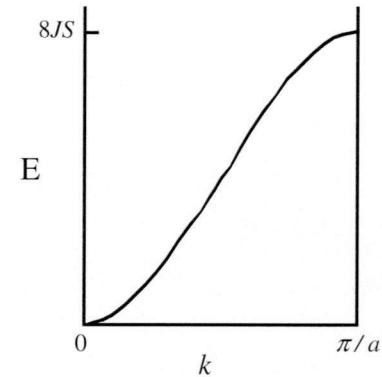


図 2-10  $H_0 = 0$  のときのマグノンの分散関係。

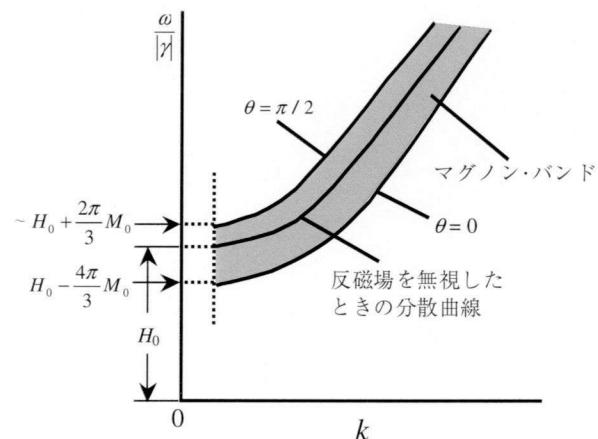


図 2-11 球状試料の強磁性マグノンにおけるエネルギー・バンド構造 ( $H_0 \gg M_0$ )。

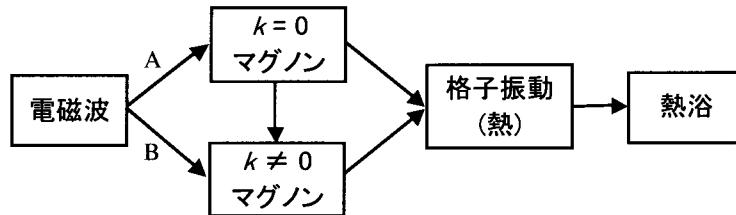


図 2-12 マグノンの励起・緩和におけるエネルギーの流れ。

いて説明する。図 2-12 には、電磁波によって強磁性マグノンを励起した後のエネルギーの流れを示している。電磁波によるマグノン励起は A, B の二つがある。A のプロセスは一般的な強磁性共鳴によって  $k=0$  のマグノンがつくられる。それは、やがて  $k \neq 0$  のマグノンになったり、直接、熱振動であるフォノン系のエネルギーへと変換される。そして、そのエネルギーは結晶外の熱浴へと抜けていく。一方、平行励起法を用いると、直接  $k \neq 0$  のマグノンが励起される。平行励起法とは、反磁場や磁気異方性のある場合における Larmor 回転では磁気モーメントの縦方向 (z 成分) 成分が変動することを利用し、強制的に縦方向成分を励起し、直接  $k \neq 0$  のマグノンを発生させる手法である。

ところで、このようなエネルギーの移行においては、エネルギーと運動量が保存される必要がある。これを図で示したのが図 2-13 である。励起されたマグノンが他のマグノンに緩和するとき、全エネルギーと運動量が保存されるための最も簡単なプロセスはマグノンの分裂過程である。図 2-13(a)のように、まず  $k=0$  のマグノンがつくられた場合には、それはエネルギーが半分の  $\pm k_0$  マグノンに分裂する。図 2-13(b)に示した平行励起で直接  $k \neq 0$  のマグノンをつくるときにも、入射電磁波の  $1/2$  のエネルギーで  $\pm k_0$  の二つのマグノンをつくるプロセスを考えれば、すべての保存則を満たす。また、図 2-13(b)の場合、入射電磁波のエネルギーを変えるか、外部磁場  $H_0$  を変えることで様々な  $k$  を持ったマグノンをつくることができる。例えば、 $H_0$  を小にするとマグノン・バンドは下がるから、生成した  $\omega_0/2$  のマグノンは  $k$  の大きいものとなる。

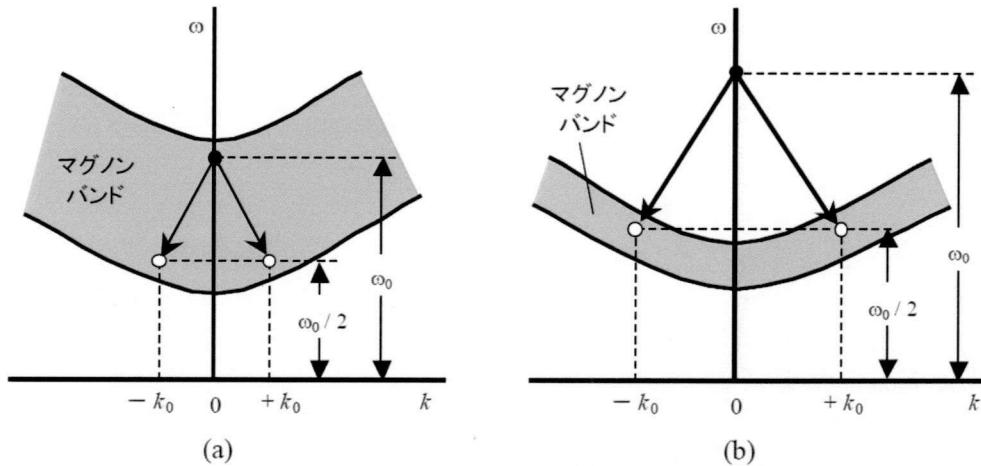
以下に実際の結晶で見られる代表的なマグノン緩和に関して項目を分けて説明する。

#### (a) 分裂過程と合流過程（3マグノン過程）

図 2-13(a)に示した分裂過程は YIG (イットリウム鉄ガーネット) などで詳しく調べられており、代表的な緩和過程の一つであるが、この逆過程として合流過程と呼ばれるものもある。つまり、

$$k + k' \rightarrow k'' \quad (2-62)$$

となるプロセスで、 $k$  は平行励起でつくった  $k \neq 0$  マグノンとすると、 $k'$  はすでに熱的に励起されているマグノンで、これがエネルギー運動量をそろえて  $k''$  という別のマグノンをつ

図 2-13  $k \neq 0$  マグノン励起.

くる。このプロセスの緩和時間は温度  $T$  と波数  $k$  に比例する。分裂過程、合流過程は二つとも 3 個のマグノンに関するプロセスであるので 3 マグノン過程ともいわれる。

#### (b) 4 マグノン過程

4 個のマグノンが関与するマグノン緩和過程のことを 4 マグノン過程という。その中で代表的なものは、二つの  $k=0$  マグノンを消して  $+k$  及び  $-k$  のマグノンをつくる過程である。このときはつくられた二つのマグノンとも  $k=0$  のマグノン・エネルギーに等しくなる。

#### (c) 不完全結晶における 2 マグノン過程

結晶欠陥や試料表面の不完全さがあるような場合、運動量はこの不規則領域で処理することにより、エネルギーのみが保存するような緩和がある。代表的なものは、 $k=0$  マグノンが同じエネルギーを持った  $k \neq 0$  の 1 個のマグノンに移行するもので、2 マグノン過程である。フェライトや YIG で表面状態を変えることにより、この過程も詳しく調べられている。

#### (d) マグノン-フォノン緩和

マグノンエネルギーは、最終的には格子振動、すなわちフォノンに転化する。しかし、場合によってはコヒーレントなフォノン、すなわち測定可能な音波を発生させることもできる。フォノンとの相互作用に関する過程の中で代表的なのは、マグノン-フォノン交差による緩和の増大である。マグノン・バンドが  $k^2$  に比例するのに対し、フォノン・エネルギーは  $k$  に比例するので、これらはある波数において重なる領域を持つ。そして、磁場を変えることにより、いろいろな波数での重なりをつくることができる。そのような交差が起きると、そこではフォノン、マグノンとともにエネルギーと運動量が等しいから、他の場所よりもお互いの移行が容易になる。したがって、交差する領域では異常な緩和増大が見られる。マグノンとフォノンの相互作用は金属強磁性体でも調べられている。特に Ni では磁気

弾性共鳴と呼ばれる、薄膜のスピン波と弾性波との定在波間相互作用による混成波が見られる。

#### (e) 不純物スピンを含む系のマグノン緩和

強磁性やフェリ磁性体に不純物スピンが入ると、マグノンの緩和現象はさらに複雑になってくる。そのため、純粋な物質の場合に比べて、詳細が明らかになっていない。このような系の代表的現象は、大きく分けて二つある。一つは、不純物スピン緩和時間がZeeman振動数と同程度のときに起きるもので、FeとNiのフェライト混晶、あるいは $\text{Fe}^{2+}$ を含むYIG等で見られる。もう一つは不純物スピン緩和時間が系の交換相互作用振動数と同程度のときに生じ、YIGにTbなどのような非常に速い緩和時間を持つスピンを入れた場合に見られる。前者の方が不純物スピン緩和時間が長く、後者の方が短いときに問題となるので、便宜上、前者を遅い緩和、後者を速い緩和と呼んで区別したりする。

## 2.6 反強磁性体

### 2.6.1 反強磁性体の磁気的性質 [2,6]

図2-1のモデル図でも示したように、反強磁性体では、隣り合うスピンがそれぞれ反平行に並び、一般には磁気秩序温度、すなわちNeel温度以下でも、合成された磁気モーメントはゼロである。反強磁性体の中でもスピンの整列の仕方によって、easy-axis型、easy-plane型、らせん型などに分けられる。代表的な物質としては、絶縁体では酸化ニッケル(NiO)や酸化マンガン(MnO)などがあげられる。なお、これらの酸化物における相互作用の起源は超交換相互作用である。この反強磁性における超交換相互作用の考え方は、格子状に整列する多数のスピンの向きによって磁気特性が説明される点では、強磁性での交換相互作用と同じであるが、反強磁性体では1種類のイオンが半数ずつの副格子に分かれて、それらが互いにほぼ反対方向のスピンを持つ点で異なる。MnOを例に説明する。図2-14にあるように、一方の $\text{Mn(A)}$ 原子の半分の3d軌道に「フントの規則」を満たし、同じ方向を向いたスピンが配列されている。中央で二つのMn原子を結合させる役割を果たす酸素原子の2p軌道の一つが、それらの3d電子と化学結合を形成するためには、逆方向を向くスピンとして存在する必要がある。また、この酸素の2p軌道にはもう一つの電子が存在し、それは図2-14に示したように「パウリの禁制律」を守って、一方の2p電子と逆向きのスpinとなる。その逆向きスピン(2p電子)が、もう一方の $\text{Mn(B)}$ 原子と化学結合を形成するために

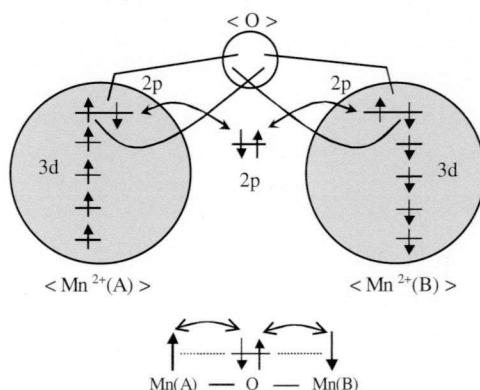


図2-14 超交換相互作用の概念図。

は、Mn(B)原子の5個の3d電子は、その2p電子と逆向きとなる必要がある。このようにして、酸素原子をはさんで隣接するMn原子どうしのスピン方向が逆方向を向くことにより、反強磁性の磁気秩序が構成される。

図2-15には一般的な反強磁性体における磁化率の温度依存性を示す。磁化率はNeel温度 $T_N$ で極大となる。常磁性領域 $T > T_N$ における磁化率はキュリー定数を $C$ として

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad (2-63)$$

と表すことができる。 $\theta/T_N$ の実験値は、第2隣接の相互作用を考え、副格子の一般的な配列を考慮することによって、説明することができる。副格子自身内の相互作用を記述する分子場係数 $-\varepsilon$ を導入することにより、

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{\mu + \varepsilon}{\mu - \varepsilon} \quad (2-64)$$

となる。 $\mu$ は他方の副格子磁化との交換相互作用磁場における分子場係数である。

印加磁場には、スピン軸と平行な場合と垂直な場合があるので、Neel温度以下における磁化率はスピン軸と磁場の方向との相対関係により、平行磁化率 $\chi_{//}$ と垂直磁化率 $\chi_{\perp}$ に分けられる。 $\chi_{\perp}$ は温度によらず一定である。 $\chi_{//}$ の意味は磁場と平行な磁気モーメントが外部磁場 $H_0$ と交換相互作用磁場 $H_E$ の和 $H_E + H_0$ のために外部磁場とともに伸びるのに反し、反平行なモーメントは $H_E - H_0$ を感じ

てモーメントが短くなる効果で、 $T=0$ では $\chi_{//}$ は0であり、有限温度では温度が $T_N$ に上昇するにしたがって滑らかに増加する。また、強磁場のもとでは、スピン系は磁場に平行な配置から垂直の配置に不連続的に変わる。これは、垂直配置の方がスピン系のエネルギーが低くなるために生じる現象で、スピンフロップ転移と呼ばれる。

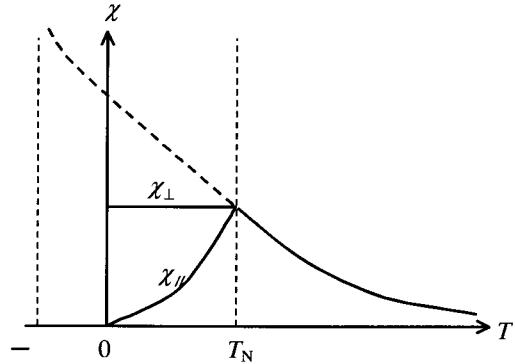


図2-15 反強磁性体の磁化率の温度依存性。

## 2.6.2 反強磁性共鳴 [1,7-9]

初めに一軸性反強磁性体における磁気共鳴現象を古典論により記述する。二つの副格子 $M_1, M_2$ についての運動方程式は $\gamma_1 = \gamma_2 \equiv \gamma$ として

$$\frac{dM_1}{dt} = \gamma[M_1 \times H_1], \quad \frac{dM_2}{dt} = \gamma[M_2 \times H_2] \quad (2-65)$$

と書ける。 $H_1, H_2$ はそれぞれの副格子に対する有効磁場であり、 $z$ 方向の外部磁場 $H_0$ 、異方性磁場 $H_A$ 及び分子場係数 $q$ を用いて、

$$H_1 = H_0 + H_A - qM_2 \quad (2-66)$$

$$\mathbf{H}_2 = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_A - q\mathbf{M}_1 \quad (2-67)$$

と表せる。 $\mathbf{M}_2$ に対し、 $\mathbf{H}_A$ は $-z$ 方向である。これを(2-65)式に代入すると $z$ 成分の変化は無視できて、

$$\frac{i\omega}{\gamma} M_{1x} = (H_0 + H_A - qM_{2z})M_{1y} + qM_{1z}M_{2y} \quad (2-68)$$

$$\frac{i\omega}{\gamma} M_{1y} = -(H_0 + H_A - qM_{2z})M_{1x} - qM_{1z}M_{2x} \quad (2-69)$$

$$\frac{i\omega}{\gamma} M_{2x} = (H_0 - H_A - qM_{1z})M_{2y} + qM_{2z}M_{1y} \quad (2-70)$$

$$\frac{i\omega}{\gamma} M_{2y} = -(H_0 - H_A - qM_{1z})M_{2x} - qM_{2z}M_{1x} \quad (2-71)$$

となる。ここで時間変化を $e^{i\omega t}$ とし、平衡点近傍の微小振動、すなわち、 $M_x, M_y \ll M_z$ を仮定する。そして、(2-68)~(2-71)式の変分をとると、

$$\frac{-i\omega}{\gamma} \delta M_{1x} + (H_0 + H_A - qM_{2z})\delta M_{1y} + qM_{1z}\delta M_{2y} = 0 \quad (2-72)$$

$$-(H_0 + H_A - qM_{2z})\delta M_{1x} - \frac{i\omega}{\gamma} \delta M_{1y} - qM_{1z}\delta M_{2x} = 0 \quad (2-73)$$

$$qM_{2z}\delta M_{1y} - \frac{i\omega}{\gamma} \delta M_{2x} + (H_0 - H_A - qM_{1z})\delta M_{2y} = 0 \quad (2-74)$$

$$-qM_{2z}\delta M_{1x} - (H_0 - H_A - qM_{1z})\delta M_{2x} - \frac{i\omega}{\gamma} \delta M_{2y} = 0 \quad (2-75)$$

とできる。式中の $M_{1z}$ 及び $M_{2z}$ は、外部磁場が0のときの副格子磁化 $M_0$ から、 $\chi_{\parallel}H_0/2$ だけ増減しているから、

$$M_{1z} = M_0 + \frac{\chi_{\parallel}H_0}{2}, \quad M_{2z} = M_0 - \frac{\chi_{\parallel}H_0}{2} \quad (2-76)$$

である。したがって、 $H_E = qM_0$ とすると、

$$qM_{1z} = H_E + \frac{1}{2} \left( \frac{\chi_{\perp}}{\chi_{\parallel}} \right) H_0 \quad (2-77)$$

$$qM_{2z} = - \left\{ H_E - \frac{1}{2} \left( \frac{\chi_{\perp}}{\chi_{\parallel}} \right) H_0 \right\} \quad (2-78)$$

となる。ここで、 $\chi_{\perp} = 1/q$ を用いている。(2-72)~(2-75)式から固有振動をきめる行列式をつくると、

$$\begin{vmatrix} -\frac{i\omega}{\gamma} & H^* + H_A + H_E & 0 & H_E + \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} H_0 \\ -(H^* + H_A + H_E) & -\frac{i\omega}{\gamma} & -\left(H_E + \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} H_0\right) & 0 \\ 0 & -\left(H_E + \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} H_0\right) & -\frac{i\omega}{\gamma} & \\ H_E + \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} H_0 & 0 & -\left(H^* + H_A + H_E\right) & -\frac{i\omega}{\gamma} \end{vmatrix} = 0 \quad (2-79)$$

となる。ただし、

$$H^* = H_0 \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} \right) \quad (2-80)$$

である。これを解くと、

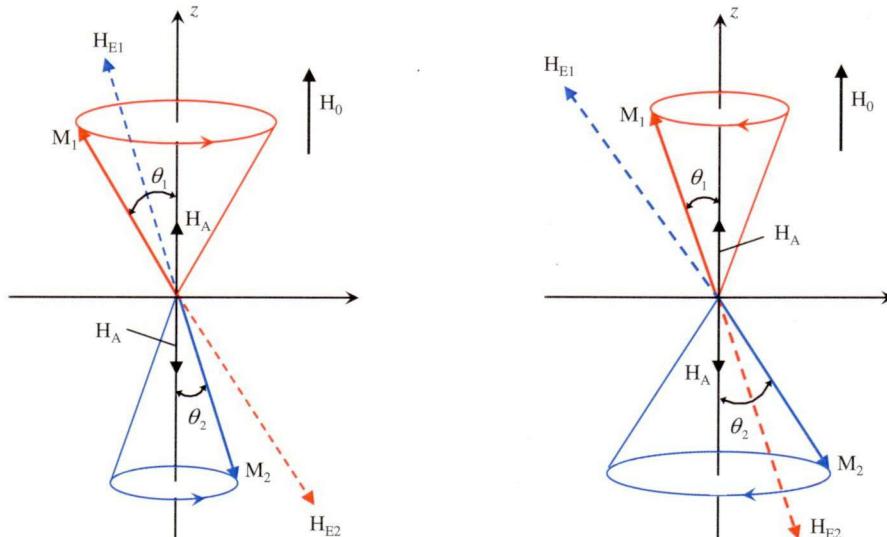
$$\frac{\omega}{|\gamma|} = \sqrt{2H_E H_A + H_A^2 + \left( \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} H_0 \right)^2} \pm H_0 \left( 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{2\chi_{\perp}} \right) \quad (2-81)$$

となり、絶対零度ではふつうは  $\chi_{\parallel}$  が 0 となるから、

$$\omega/|\gamma| = \sqrt{2H_E H_A + H_A^2} \pm H_0 \quad (2-82)$$

もし、多くの場合そうであるように、 $H_A \ll H_E$  であれば、

$$\omega/|\gamma| = \sqrt{2H_E H_A} \pm H_0 \quad (2-83)$$



$$\frac{\omega_+}{\gamma} = \sqrt{2H_A H_E} + H_0$$

$$\frac{\omega_-}{\gamma} = \sqrt{2H_A H_E} - H_0$$

図 2-16 一軸性反強磁性体における共鳴モード。

と書ける。 $H_0 = 0$ では縮退した二つのモードがある。また、磁化の横成分の比は運動の恒量であり、 $H_A$ が無視できるときは $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ は反平行であるが、 $H_A$ が有限であると $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ は互いに少し傾く。これらのモードの様子は図2-16のようになる。 $\omega_+$ が $\omega_-$ より高い周波数を持つのは、Larmor回転によって合成された有効磁気モーメントが前者では磁場と反対方向にでき、Zeemanエネルギーを損するからである。 $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ の横成分、つまり、xy面内での振動が差し引き有限に残ることから、 $\omega_+$ 及び $\omega_-$ モードとも $H_0$ に垂直な高周波磁場で励起することができる。

続いて、2軸性磁気異方性を持つ系の反強磁性共鳴について説明する。最初の実験が行われた $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ をはじめとして、2軸性（斜方対称）の磁気異方性を持つ反強磁性体はかなり多く、また、このような系を調べることによって、1軸性でははっきりしなかったいくつかの性質も現れる。この場合、 $\mathbf{M}_1$ と $\mathbf{M}_2$ を直接扱うよりも、その和と差の式

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2, \quad \mathbf{M}' = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 \quad (2-84)$$

に書き直した方が解きやすい。(2-65)式を、 $\mathbf{M}$ 及び $\mathbf{M}'$ で表す式にすると、

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}}{dt} = [\mathbf{M} \times \mathbf{H}_0] + \frac{1}{2} [\mathbf{M} \times (H_{A1} + H_{A2})] + \frac{1}{2} [\mathbf{M}' \times (H_{A1} - H_{A2})] \quad (2-85)$$

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\mathbf{M}'}{dt} = [\mathbf{M}' \times (\mathbf{H}_0 - q\mathbf{M})] + \frac{1}{2} [\mathbf{M} \times (H_{A1} - H_{A2})] + \frac{1}{2} [\mathbf{M}' \times (H_{A1} + H_{A2})] \quad (2-86)$$

を得る。そして、異方性項が $\mathbf{M}$ 及び $\mathbf{M}'$ にどのように効くかを考慮し、系が微小振動するとして変分をとると、

$$\frac{i\omega}{\gamma} \delta\mathbf{M} = -[\mathbf{H}_0 \times \delta\mathbf{M}] + \begin{cases} -\frac{K_2 - K_1}{2M_0^2} (\mathbf{M}'_z \delta\mathbf{M}'_y + \mathbf{M}'_y \delta\mathbf{M}'_z) \\ + \frac{K_2}{2M_0^2} (\mathbf{M}'_x \delta\mathbf{M}'_z + \mathbf{M}'_z \delta\mathbf{M}'_x) \\ - \frac{K_1}{2M_0^2} (\mathbf{M}'_y \delta\mathbf{M}'_x + \mathbf{M}'_x \delta\mathbf{M}'_y) \end{cases} \quad (2-87)$$

$$\frac{i\omega}{\gamma} \delta\mathbf{M}' = -\frac{\alpha(\mathbf{M}' \cdot \mathbf{H}_0)}{4M_0^2} [\mathbf{M}' \times \delta\mathbf{M}] - q[\mathbf{M}' \times \delta\mathbf{M}] \quad (2-88)$$

とできる。ただし、 $M_0$ は各副格子の磁化、 $K_j$ ( $j=1, 2$ )は異方性定数、 $\alpha = 1 - \chi_{\parallel} / \chi_{\perp}$ である。この式をもとにして、いくつかの場合を考える。スピンフロップ転移が生じるときの磁場、すなわち臨界磁場を $H_c$ とする。

(a)  $H_0 < H_c$ ,  $H_0 \parallel x$ 軸の場合

$\mathbf{M}$ と $\mathbf{M}'$ いずれも磁化容易軸である $x$ 軸を向いており、微小振動は $yz$ 面内にあることは明らかである。また $\mathbf{M}'_x \approx 2M$ ,  $\mathbf{M}'_y = \mathbf{M}'_z = 0$ などを考慮して(2-87), (2-88)式を用いて固有振動を求めると、

$$\left(\frac{\omega}{|\gamma|}\right)^2 = \frac{1}{2} \left\{ (1+\alpha^2) H_0^2 + C_1 + C_2 \pm \sqrt{(1-\alpha^2)^2 H_0^4 + 2(1+\alpha)^2 H_0^2 (C_1 + C_2) + (C_1 - C_2)^2} \right\} \quad (2-89)$$

となる。ここで  $C_1 = 2qK_1$ ,  $C_2 = 2qK_2$  である。絶対零度では、 $\alpha = 1$  であり、また、 $C_1 = C_2$  とすると、(2-89)式は

$$\omega/|\gamma| = \sqrt{2qK} \pm H_0 \quad , \quad K_1 = K_2 = K \quad (2-90)$$

となる。異方性磁場を  $K/M_0 = H_A$ 、交換相互作用磁場を  $H_E = qM_0$  とすると、(2-90)式は(2-83)式と一致していることがわかる。ただし、(2-90)式は  $H_A \ll H_E$  として導出されており、異方性の効果を考慮すると、(2-89)式における  $\alpha$  に二種あつて、

$$\alpha_1 = 1 - \left( q - \frac{K_1}{2M_0^2} \right) \chi_{//} \quad , \quad \alpha_2 = 1 - \left( q - \frac{K_2}{2M_0^2} \right) \chi_{//} \quad (2-91)$$

である。一方、 $C_1$  と  $C_2$  は、

$$C_1 = 2qK_1 + \left( \frac{K_1}{M_0} \right)^2 \quad , \quad C_2 = 2qK_2 + \left( \frac{K_2}{M_0} \right)^2 \quad (2-92)$$

となり、(2-90)式にあたる式は(2-82)式となることがわかる。

### (b) $H_0 > H_C$ , $H_0 \parallel x$ 軸の場合

この場合は、スピントップ転移によって  $M$  は  $x$  軸を向いているが、 $M'$  は  $y$  軸を向くこと、及び  $H_0$  を大きくするにつれて  $M'$  すなわち  $2M_0 \cos \theta$  ( $\theta$  は  $M_0$  と  $y$  軸のなす角) が減少していく。このことを考慮して変分の式をつくり、その固有振動を求めと、

$$\left(\frac{\omega_1}{\gamma}\right)^2 = (C_2 - C_1) \cos^2 \theta \approx (C_2 - C_1) \quad (H_0 \ll H_E) \quad (2-93)$$

$$\left(\frac{\omega_2}{\gamma}\right)^2 = H_0^2 - C_1 \cos^2 \theta \approx H_0^2 - C_1 \quad (2-94)$$

となる。 $\omega_1$  モード及び  $\omega_2$  モードの様子を図 2-17 に示す。 $\omega_1$  モードは  $x$  方向の成分が振動すると同時に、 $yz$  面内で  $M_1$ ,  $M_2$  がお互いにほぼ固定されたまま  $x$  軸を中心とした回転振

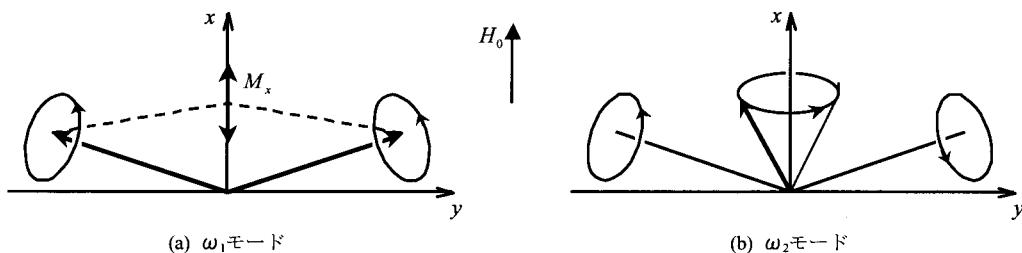


図 2-17 反強磁性スピンにおける二つの固有モード。

動をするのに対し、 $\omega_2$ モードは $M_1+M_2$ 成分があたかも強磁性共鳴のように $x$ 軸のまわりを回転するモードである。 $\omega_1$ は(2-93)式で明らかのように、 $H_0 \ll H_E$ の場合には磁場によらず一定であるが、強磁場下では振動数が減少していく。なお、1軸性異方性の場合には $\omega_1$ は0となる。

### (c) $H_0 \parallel y, H_0 \parallel z$ 軸の場合

同様な取り扱いによって、 $H_0 \ll H_E$ の場合の解は次のようになる。

$$H_0 \parallel y : \left(\frac{\omega_1}{\gamma}\right)^2 = C_2, \quad \left(\frac{\omega_2}{\gamma}\right)^2 = H_0^2 + C_1 \quad (2-95)$$

$$H_0 \parallel z : \left(\frac{\omega_1}{\gamma}\right)^2 = C_1, \quad \left(\frac{\omega_2}{\gamma}\right)^2 = H_0^2 + C_2 \quad (2-96)$$

反強磁性共鳴は、常・強磁性共鳴に比べると少し複雑であるが、 $H_0=0$ の場合は(2-92)式の $C_1$ と $C_2$ できる二つのエネルギー $\hbar\omega_1 = |\gamma|\sqrt{C_1}$ ,  $\hbar\omega_2 = |\gamma|\sqrt{C_2}$ であって、この二つに注目すれば全体の様子をおよそ見当つけることができる。 $\omega_1 = \omega_2$ なら1軸性で軸方向が磁化容易であり、 $\omega_1 \approx 0$ ,  $\omega_2 \gg \omega_1$ ならばいわゆる easy-plane 型の反強磁性である。

### 2.6.3 反強磁性マグノンの分散関係 [1]

ここでは、反強磁性マグノンの分散関係、及び反磁場効果について述べる。代表的な反強磁性モード(2-82)式に対する反磁場効果として、容易磁化方向に対する反磁場係数 $N_z$ 、それと垂直な方向に $N_\perp$ を仮定する。有効磁場における $\mathbf{H}_0$ を $\mathbf{H}_0 - \tilde{N}(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)$ に置換し、(2-65)式の $\mathbf{H}_1$ ,  $\mathbf{H}_2$ にそれぞれ代入すると、絶対零度での共鳴式として、

$$\omega/|\gamma| = \sqrt{2H_A(H_E + N_\perp M_0) + H_A^2} \pm H_0 \quad (2-97)$$

が得られる。これは反磁場効果があたかも $H_E$ を $N_\perp M_0$ だけ増加させたような形で入ることを示している。 $N_z$ は入らない。マグノンが $k \neq 0$ の場合については Loudon たちが同じモードについて計算している。波数ベクトル $\mathbf{k}$ に垂直な平面波  $M_\perp = M_\perp(0) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ 型の解があるとして運動方程式を書くと、

$$\frac{d\mathbf{M}_1}{dt} = \gamma \left[ \mathbf{M}_1 \times \left\{ \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{A1} - \left( \frac{H_E}{M_0} \right) (1 + b^2 \nabla^2) \mathbf{M}_2 - \frac{4\pi}{k^2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}_\perp) \mathbf{k} \right\} \right] \quad (2-98)$$

$$\frac{d\mathbf{M}_2}{dt} = \gamma \left[ \mathbf{M}_2 \times \left\{ \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{A2} - \left( \frac{H_E}{M_0} \right) (1 + b^2 \nabla^2) \mathbf{M}_1 - \frac{4\pi}{k^2} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{M}_\perp) \mathbf{k} \right\} \right] \quad (2-99)$$

となる。ここで  $b = a/\sqrt{Z}$  ( $a$ はスピン間距離,  $Z$ は最近接スピン数) であり、 $(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2)$ の

垂直成分  $\mathbf{M}_\perp$  からくる反磁場は、有効磁場の最後の項のように表される。この解は複雑になるが、次のようになる。ただし、 $\theta$  はスピン容易軸と  $\mathbf{k}$  のなす角である

$$\begin{aligned} (\omega/\gamma)^2 &= H_0^2 + H_A^2 + 2H_E H_A + 2H_E^2 b^2 k^2 + 4\pi M_0 \sin^2 \theta (H_A + H_E b^2 k^2) \\ &\pm \left[ 4H_0^2 \left\{ 2H_E^2 b^2 k^2 + H_A^2 + 2H_E H_A + 4\pi M_0 \sin^2 \theta (H_A + H_E b^2 k^2) \right\} \right]^{1/2} \\ &+ 16\pi^2 M_0^2 H_A \sin^4 \theta (H_A + 2H_E b^2 k^2) \end{aligned} \quad (2-100)$$

$H_0 = 0$  のときには、もう少し簡単になり、

$$(\omega_n/\gamma)^2 = H_A^2 + 2H_E H_A + 2H_E^2 b^2 k^2 \quad (2-101)$$

$$(\omega_d/\gamma)^2 = H_A^2 + 2(H_A + H_E b^2 k^2)(H_E + 4\pi M_0 \sin^2 \theta) \quad (2-102)$$

で与えられる。 $\omega_n$  には反磁場からくる項が入らない。これは、図 2-16 に示した二つのモードは双極子場が入ると互いに結合し、 $\omega_n$  モードでは常に  $\mathbf{k}$  と  $\mathbf{M}_\perp$  が直交するようになることを意味している。逆にいえば、反磁場の効果を  $\omega_d$  モードが皆背負っていることになる。 $\theta$  も考慮すると、 $\omega_d$  モードはマグノン・バンドを形成する。その様子を 図 2-18 (a) に示す。また、この系に  $H_0$  をかけたときのものを図 2-18 (b) に示している。

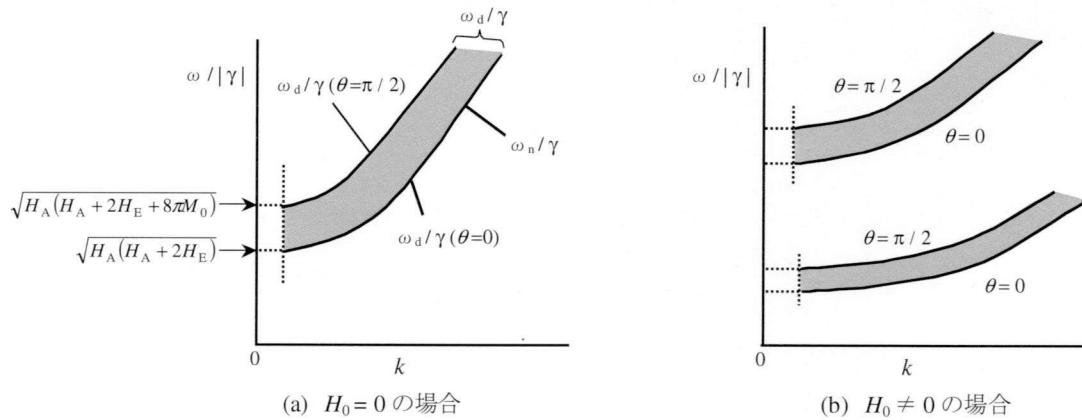


図 2-18 反強磁性マグノンのバンドと分散関係。

#### 2.6.4 反強磁性マグノンの緩和現象と現象論的な取り扱い [1,9,10]

反強磁性マグノンは、強磁性マグノンよりも理論的取り扱いが難しく、その緩和現象に関する研究も強磁性体に比べて遅れているが、基本的な考え方は類似している。磁場中の反強磁性マグノンのブランチが 図 2-18 (b) のように二つ存在することから、系の平行励起法による  $k \neq 0$  マグノンの直接励起、及びその緩和が多彩な変化をし得る。図 2-19 に示すように  $k=0$  線上□で描いたエネルギーの電磁波を当て、マグノン対をつくるが、いずれの過程もエネルギーと運動量は保存される。強磁性体の場合と異なり、二つのマグノンブランチを用いるため多様な遷移が期待される。反強磁性マグノンの緩和現象を記述する理論として、H. J. Gerristen と M. Garber が Bloch 方程式を用いた理論を提案している[11]。本研究

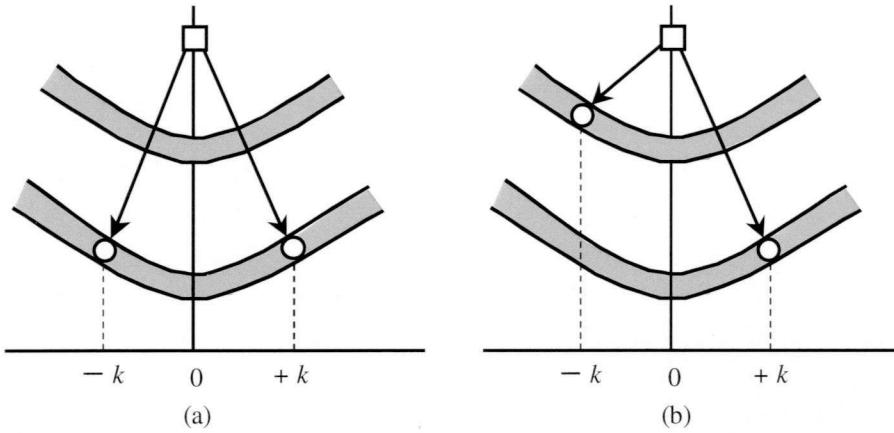


図 2-19 反強磁性マグノンの平行励起によるマグノン対生成の例。

では反強磁性マグノンの緩和を時間領域で直接観測できるが、参考文献[11]の理論の結果は磁化率の周波数依存性として与えられているため本研究の実験結果の解析には適さない。そこで LLG 方程式を用いて反強磁性マグノンの磁気モーメントの時間変化を記述する方程式を独自に導出した。詳細を以下に示す。図 2-16 に示した反強磁性共鳴モードを持つ 2 つの副格子モデルに LLG 方程式を適用し、 $k=0$  の反強磁性マグノンの緩和時間を導出する。このとき各副格子におけるそれぞれの磁化  $\mathbf{M}_1$  及び  $\mathbf{M}_2$  の時間変化は(2-14)式を用いて表現できる。

例えば、 $\mathbf{M}_1$  の  $x$  成分の時間変化は、

$$\frac{dM_{1x}}{dt} = \gamma(M_{1y}H_{1z} - M_{1z}H_{1y}) - \frac{\lambda_L}{\gamma} \left( M_{1y} \frac{dM_{1z}}{dt} - M_{1z} \frac{dM_{1y}}{dt} \right) \quad (2-103)$$

となる。歳差運動の角度が小さいと仮定すると、ギルバート減衰項中の  $z$  方向磁気モーメント  $M_z$  の時間変化がほとんどなく ( $dM_z/dt \approx 0$ )、 $M_z$  がほぼ定数 ( $M_z \approx \text{const.}$ ) とでき、

$$\frac{dM_{1x}}{dt} = \gamma(M_{1y}H_{1z} - M_{1z}H_{1y}) + \frac{\lambda_L}{\gamma} M_{1z} \frac{dM_{1y}}{dt} \quad (2-104)$$

と書ける。ただし、 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_E = (H_x, H_y, H_z)$  である。

以上のような近似のもと、副格子 1 の磁気モーメントを  $\mathbf{M}_1 = (M_{1x}, M_{1y}, M_{1z})$ 、副格子 2 の磁気モーメントを  $\mathbf{M}_2 = (M_{2x}, M_{2y}, M_{2z})$  としたとき、 $M_{1x}, M_{1y}, M_{2x}, M_{2y}$  についての LLG 方程式は次のように書ける。

$$\frac{dM_{1x}}{dt} = \gamma(h_z + H_0 + H_A - qM_{2z})M_{1y} - \gamma(h_y - qM_{2y})M_{1z} + \beta M_{1z} \frac{dM_{1y}}{dt} \quad (2-105)$$

$$\frac{dM_{2x}}{dt} = \gamma(h_z + H_0 - H_A - qM_{1z})M_{2y} - \gamma(h_y - qM_{1y})M_{2z} + \beta M_{2z} \frac{dM_{2y}}{dt} \quad (2-106)$$

$$\frac{dM_{1y}}{dt} = -\gamma(h_z + H_0 + H_A - qM_{2z})M_{1x} + \gamma(h_x - qM_{2x})M_{1z} - \beta M_{1z} \frac{dM_{1x}}{dt} \quad (2-107)$$

$$\frac{dM_{2y}}{dt} = -\gamma(h_z + H_0 - H_A - qM_{1z})M_{2x} + \gamma(h_x - qM_{1x})M_{2z} - \beta M_{2z} \frac{dM_{2x}}{dt} \quad (2-108)$$

ここで  $\beta \equiv \lambda_L / \gamma$ ,  $\mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z)$  は電磁波の交流磁場。また,  $H_E = qM_{1z} = -qM_{2z}$  と書くことにする。また、磁気モーメントの時間変化を  $e^{i\omega t}$  として左辺の時間微分を実行し、さらに印加磁場  $\mathbf{H}_0$  及び交流磁場  $\mathbf{h}$  を 0 として(2-105)~(2-108)式を整理する。

$$[i\omega(1 + \beta^2 M_{1z}^2) + \beta\gamma M_{1z}(H_A + H_E)]M_{1x} = \gamma(H_A + H_E)M_{1y} + \gamma H_E M_{2y} - \beta\gamma H_E M_{1z} M_{2x} \quad (2-109)$$

$$[i\omega(1 + \beta^2 M_{2z}^2) - \beta\gamma M_{2z}(H_A + H_E)]M_{2x} = -\gamma(H_A + H_E)M_{2y} - \gamma H_E M_{1y} + \beta\gamma H_E M_{2z} M_{1x} \quad (2-110)$$

$$[i\omega(1 + \beta^2 M_{1z}^2) + \beta\gamma M_{1z}(H_A + H_E)]M_{1y} = -\gamma(H_A + H_E)M_{1x} - \gamma H_E M_{2x} - \beta\gamma H_E M_{1z} M_{2y} \quad (2-111)$$

$$[i\omega(1 + \beta^2 M_{2z}^2) - \beta\gamma M_{2z}(H_A + H_E)]M_{2y} = \gamma(H_A + H_E)M_{2x} + \gamma H_E M_{1x} + \beta\gamma H_E M_{2z} M_{1y} \quad (2-112)$$

$M \equiv M_{1z} = -M_{2z}$ ,  $A = i\omega(1 + \beta^2 M^2) + \beta\gamma M(H_A + H_E)$  として係数行列を使った表現にすると以下のようになる。

$$\begin{pmatrix} A & \beta\gamma M H_E & -\gamma(H_A + H_E) & -\gamma H_E \\ \beta\gamma M H_E & A & \gamma H_E & \gamma(H_A + H_E) \\ \gamma(H_A + H_E) & \gamma H_E & A & \beta\gamma M H_E \\ \gamma H_E & -\gamma(H_A + H_E) & \beta\gamma M H_E & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_{1x} \\ M_{2x} \\ M_{1y} \\ M_{2y} \end{pmatrix} = 0 \quad (2-113)$$

この方程式がゼロ以外の解を持つのは(2-113)式の係数による行列式がゼロとなるときだけである。

$$\begin{vmatrix} A & \beta\gamma M H_E & -\gamma(H_A + H_E) & -\gamma H_E \\ \beta\gamma M H_E & A & \gamma H_E & \gamma(H_A + H_E) \\ \gamma(H_A + H_E) & \gamma H_E & A & \beta\gamma M H_E \\ \gamma H_E & -\gamma(H_A + H_E) & \beta\gamma M H_E & A \end{vmatrix} = 0 \quad (2-114)$$

(2-114)式より、磁気モーメントの時間変化の周波数  $\omega$  は、

$$\omega = \frac{iM\beta\gamma(H_A + H_E) + \sqrt{\gamma^2(H_A^2 + 2H_A H_E - M^2\beta^2 H_E^2)}}{1 + M^2\beta^2} \quad (2-115)$$

となる。ただし、 $\beta \rightarrow 0$ 、すなわち、減衰項がない場合に正となる解だけを採用している。また、 $\beta \neq 0$ においても  $\omega$  は縮退している。

ここで、 $\omega$  は一般に複素数なので、共鳴周波数  $\omega_0$ 、減衰定数  $\Gamma$  として、

$$\omega = \omega_0 + i\Gamma \quad (2-116)$$

とできる。このとき磁気モーメントの時間変化は  $e^{i\omega t} = e^{i(\omega_0 + i\Gamma)t} = e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-\Gamma t}$  に比例するとおいでいるので、磁気モーメントは  $\exp(-\Gamma t) = \exp(-t/\tau)$  で減衰する。 $\tau$  はこの現象の緩和時間を表す。以上より、(2-115)式で与えられる  $\omega$  の実部と虚部をそれぞれ取り出すと、磁気モ

ーメントの共鳴周波数  $\omega_0$  と緩和時間  $\tau$  を求めることができる。

$$\tau = \frac{1 + M^2 \beta^2}{M\beta\gamma(H_A + H_E)} \quad (2-117)$$

$$\omega_0 = \frac{|\gamma| \sqrt{H_A^2 + 2H_A H_E - M^2 \beta^2 H_E^2}}{1 + M^2 \beta^2} \quad (2-118)$$

電子の場合  $\gamma$  及び  $\beta$  は、ともに負であるので、(2-117), (2-118)式は正の値をとり、矛盾はない。したがって、この緩和時間  $\tau$  を反強磁性体における  $k=0$  の反強磁性マグノンの緩和時間とみなすことができる。

次に Jaccarino らが示した反強磁性共鳴の際に生じる共鳴の自然幅ともいるべき放射減衰 (radiation damping) について説明する[10]。一般に共鳴条件下では磁気モーメントが振動しているから、古典的な磁気双極子放射による電磁波の放出（詳細は次節で説明する）が起ることになる。反強磁性体 (easy-axis 型) におけるエネルギー  $U^{\text{AFMR}}$  (stored energy) は、

$$U^{\text{AFMR}} = \theta_2^2 \cdot M_s \cdot V (\pm H_0 + H_E) (H_C / H_E) \quad (2-119)$$

と書ける。ここで、 $V$  は試料体積、 $H_0$  は外部磁場、 $H_E$  は交換磁場、 $H_C$  は臨界磁場（スピルロップ転移が起こる磁場）、 $M_s$  は副格子磁化（各副格子で等しいとする。）、 $\theta_1$  ( $\theta_2$ ) は上向き（下向き）副格子磁化と磁化容易軸がなす角である。

また、自由空間における磁気双極子放射によるエネルギー損失  $dU/dt$  は、単位時間あたり  $P$  として

$$\frac{dU}{dt} = P = -\frac{2}{3} ck^4 M_{\perp}^2 \quad (2-120)$$

で表される。ここで、 $c$  は光速であり、 $k$  は波数、 $M_{\perp}$  は振動している磁気モーメントの（試料全体としての）横成分である。

反強磁性体の場合、 $\sin \theta_1 \approx \theta_1$ 、 $\sin \theta_2 \approx \theta_2$ 、 $\theta_1 / \theta_2 \approx 1 + H_C / H_E$  を用いると、(2-120)式は、

$$\frac{dU^{\text{AFMR}}}{dt} = -\frac{2}{3} ck^4 V^2 M_s^2 (\sin \theta_1 - \sin \theta_2)^2 \approx -\frac{2}{3} ck^4 V^2 \theta_2^2 (H_C / H_E)^2 \quad (2-121)$$

となる。(2-119)式を  $\theta_2^2$  について整理し、(2-121)式に代入すると、

$$\frac{dU^{\text{AFMR}}}{dt} = -\frac{2ck^4 VM_s}{3(\pm H_0 + H_C)} \cdot \left( \frac{H_C}{H_E} \right) \cdot U^{\text{AFMR}} \quad (2-122)$$

と表せる。反強磁性体のエネルギーを

$$U^{\text{AFMR}} = U_0 \exp \left( -\frac{t}{\tau_E} \right) \quad (2-123)$$

とすると、エネルギー緩和時間  $\tau_E$ （放射減衰時間とみることができる）は、

$$\tau_E = \frac{3(\pm H_0 + H_C)}{2ck^4 VM_s} \cdot \left( \frac{H_E}{H_C} \right) \quad (2-124)$$

と書ける。外部磁場がゼロ ( $H_0 = 0$ ) のときを考え、さらに、角周波数  $\omega = ck$ 、 $H_E = qM_s$  ( $q$  は分子場係数) を用いると、(2-124)式は、

$$\tau_E = \frac{3qc^3}{2V\omega^4} \quad (2-125)$$

となる。

## 2.7 磁気双極子放射 [12]

### 2.7.1 Hertz ベクトル

ここでは、磁気モーメントの振動による電磁波の輻射、すなわち磁気双極子放射に関する基礎的理論について説明する。そのために、簡単な形で電気分極  $\mathbf{P}$ 、磁気分極  $\mathbf{M}$  に結びつく1組のポテンシャル関数  $\Pi_e$ 、 $\Pi_m$  を用いて場を記述する。これらは Hertz ベクトルまたは、分極ポテンシャル (polarization potential) といわれるもので、次の関係によって導入される。

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \dot{\Pi}_e + \text{rot} \Pi_m \quad (2-126)$$

$$\phi = -\text{div} \Pi_e \quad (2-127)$$

$\mathbf{A}$  はベクトルポテンシャルといい、場所と時間についての任意のベクトル関数である。 $\phi$  はスカラーポテンシャルといい、任意のスカラー関数である。 $\Pi_e$  と  $\Pi_m$  が  $\mathbf{A}$  と  $\phi$  に対して持つ数学的な関係は、分極  $\mathbf{P}$  と  $\mathbf{M}$  が  $\tilde{j}/c$  と  $\tilde{\rho}$  に対して持つ関係と同じである。

このようにすると、Lorentz 条件

$$\text{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \dot{\phi} = 0 \quad (2-128)$$

は自動的に満足され、また、 $\mathbf{A}$  と  $\phi$  に対する方程式

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{A}} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (2-129)$$

$$\nabla^2 \phi - \frac{1}{c^2} \ddot{\phi} = -4\pi \rho \quad (2-130)$$

は、 $\Pi_e$  と  $\Pi_m$  が

$$\nabla^2 \Pi_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e = -4\pi \mathbf{P} \quad (2-131)$$

$$\nabla^2 \Pi_m - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_m = -4\pi \mathbf{M} \quad (2-132)$$

なる非齊次方程式を満たしあれば満足する。これらの方程式の特解は、

$$\Pi_e = \int \frac{[\mathbf{P}]}{R} dV' \quad (2-133)$$

$$\Pi_m = \int \frac{[\mathbf{M}]}{R} dV' \quad (2-134)$$

と表示できる。

場を表すベクトルは、 $\Pi_e$ と $\Pi_m$ の微分形により直接表現できる。

$$\mathbf{B} = \text{rot} \left( \frac{1}{c} \dot{\Pi}_e + \text{rot} \Pi_m \right) \quad (2-135)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{c} \dot{\Pi}_e + \text{rot} \Pi_m \right) + \text{grad div} \Pi_e \\ &= \text{rot} \left( -\frac{1}{c} \dot{\Pi}_m + \text{rot} \Pi_e \right) + \left( \nabla^2 \Pi_e - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_e \right) \end{aligned} \quad (2-136)$$

が得られる。ただし、恒等式  $\text{grad div} \equiv \text{rot rot} + \nabla^2$  を用いている。(2-131)式より(2-136)式の2番目の括弧の中は、 $-4\pi\mathbf{P}$  に等しく、 $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}$  より

$$\mathbf{D} = \text{rot} \left( -\frac{1}{c} \dot{\Pi}_m + \text{rot} \Pi_e \right) \quad (2-137)$$

を得る。また、(2-132), (2-135)式、さらに  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$  の関係より、

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \text{rot} \left( \frac{1}{c} \dot{\Pi}_e + \text{rot} \Pi_m \right) + \left( \nabla^2 \Pi_m - \frac{1}{c^2} \ddot{\Pi}_m \right) \\ &= \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left( -\frac{1}{c} \dot{\Pi}_m + \text{rot} \Pi_e \right) + \text{grad div} \Pi_m \end{aligned} \quad (2-138)$$

が得られる。このような与えられた場を記述する  $\Pi_e$  と  $\Pi_m$  は一義的ではなく、

$$\Pi'_e = \Pi_e + \text{rot} \mathbf{F} - \text{grad G} \quad (2-139)$$

$$\Pi'_m = \Pi_m + \frac{1}{c} \dot{\mathbf{F}} \quad (2-140)$$

なる変換を行っても、場を記述するベクトルは不变に保たれる。ただし、ベクトル関数  $\mathbf{F}$  とスカラー関数  $G$  は、

$$\nabla^2 \mathbf{F} - \frac{1}{c^2} \ddot{\mathbf{F}} = 0 \quad (2-141)$$

$$\nabla^2 G - \frac{1}{c^2} \ddot{G} = 0 \quad (2-142)$$

を満たすものとする。変換による不变性は、(2-139), (2-140)式を(2-126), (2-127)式に代入すると直ちに証明することができる。さらに、(2-139), (2-140)式を(2-131), (2-132)式に代入すると、 $\Pi'_e$  と  $\Pi'_m$  は Hertz ベクトルに対する非齊次方程式を満たすことも証明できる。

## 2.7.2 線型磁気双極子による場

磁気双極子が点  $\mathbf{r}_0$  において単位ベクトル  $\mathbf{n}$  で指定される一定方向に振動しているとする。このような双極子の磁気分極は、

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = m(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \mathbf{n} \quad (2-143)$$

と表現できる。ただし、 $m(t)$  は時間の関数であり、 $\delta$  は Dirac のデルタ関数を意味する。振動方向  $\mathbf{n}$  もまた時間の関数であるような一般的な双極子は、モーメントベクトルが互いに直

交する3方向を向いた線型双極子と等価である。

(2-143)式による磁気的Hertzベクトルは、(2-134)式を用いて、

$$\boldsymbol{\Pi}_m = \frac{m(t - R/c)}{R} \mathbf{n} = \frac{[m(t)]}{R} \mathbf{n} \quad (2-144)$$

になる。ただし、 $R$ は $r_0$ から $r$ までの距離である。大括弧は遅延値(retarded value)を意味する。 $\boldsymbol{\Pi}_e \approx 0$ と $\boldsymbol{\Pi}_m$ が(原点以外で)真空中における齊次方程式を満たすことにより、(2-135)~(2-138)式は、

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \operatorname{rot} \dot{\boldsymbol{\Pi}}_m \quad (2-145)$$

$$\mathbf{B} = \operatorname{rot} \operatorname{rot} \boldsymbol{\Pi}_m \quad (2-146)$$

となる。恒等式 $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \equiv \operatorname{grad} \operatorname{div} - \nabla^2$ と $\nabla^2 \boldsymbol{\Pi}_m = \frac{1}{c^2} \ddot{\boldsymbol{\Pi}}_m$ なる関係より、(2-146)式は、

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \boldsymbol{\Pi}_m - \frac{1}{c^2} \ddot{\boldsymbol{\Pi}}_m \quad (2-147)$$

と変換される。さらに簡単な計算を行うと(2-144)式より、

$$\operatorname{div} \boldsymbol{\Pi}_m = -\left\{ \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} \right\} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}) \quad (2-148)$$

$$\operatorname{rot} \boldsymbol{\Pi}_m = \left\{ \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} \right\} (\mathbf{n} \times \mathbf{R}) \quad (2-149)$$

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \boldsymbol{\Pi}_m = \left\{ \frac{3[m(t)]}{R^5} + \frac{3[\dot{m}(t)]}{cR^4} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2 R^3} \right\} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}) \mathbf{R} - \left\{ \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} \right\} \mathbf{n} \quad (2-150)$$

を得る。これらを、(2-145)式と(2-147)式に代入すると、場を記述するベクトルの公式

$$\mathbf{E} = \mathbf{D} = \operatorname{rot} \boldsymbol{\Pi}_m = -\left\{ \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^3} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2 R^2} \right\} (\mathbf{n} \times \mathbf{R}) \quad (2-151)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} = \left\{ \frac{3[m(t)]}{R^5} + \frac{3[\dot{m}(t)]}{cR^4} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2 R^3} \right\} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}) \mathbf{R} - \left\{ \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2 R} \right\} \mathbf{n} \quad (2-152)$$

を得る。双極子から十分離れ、(2-151)式、(2-152)式で $1/R$ を含む項以外を無視すると

$$\mathbf{E} \approx -\frac{1}{c^2 R} \left\{ \left[ \frac{\partial^2 m(t)}{\partial t^2} \right] (\mathbf{n} \times \mathbf{e}_R) \right\} \quad (2-153)$$

$$\mathbf{B} \approx \frac{1}{c^2 R} \left[ \frac{\partial^2 m(t)}{\partial t^2} \right] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_R) \mathbf{e}_R - \frac{1}{c^2 R} \left[ \frac{\partial^2 m(t)}{\partial t^2} \right] \mathbf{n} \quad (2-154)$$

と近似できる。ここで $\mathbf{e}_R$ はベクトル $\mathbf{R}$ の単位ベクトルを意味する。このような近似ができるような領域を波動領域という。(2-153)、(2-154)式よりこのときの電磁波放射は磁気モーメント $m(t)$ の時間の2階微分に比例することがわかる。

次に、 $\mathbf{E}$ と $\mathbf{H}$ を極座標で表示する。 $\mathbf{n}$ の方向に $z$ 軸をとり、 $i_R$ 、 $i_\theta$ 及び $i_\psi$ を $R$ 、 $\theta$ 及び、 $\psi$ が増加する方向の単位ベクトルとすると、

$$\mathbf{R} = R\mathbf{i}_r, \quad \mathbf{n} = (\cos\theta)\mathbf{i}_r - (\sin\theta)\mathbf{i}_\theta, \quad (\mathbf{n} \cdot \mathbf{R}) = R\cos\theta, \quad (\mathbf{n} \times \mathbf{R}) = (R\sin\theta)\mathbf{i}_\psi \quad (2-155)$$

が成立し、(2-151), (2-152)式より、

$$\mathbf{E} = E_\psi \mathbf{i}_\psi, \quad \mathbf{H} = H_r \mathbf{i}_r + H_\theta \mathbf{i}_\theta \quad (2-156)$$

を得る。ただし、

$$\left. \begin{aligned} E_\psi &= \left( \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2R} \right) \sin\theta \\ H_r &= 2 \left( \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} \right) \cos\theta \\ H_\theta &= \left( \frac{[m(t)]}{R^3} + \frac{[\dot{m}(t)]}{cR^2} + \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2R} \right) \sin\theta \end{aligned} \right\} \quad (2-157)$$

である。この場合にも、波動領域、つまり、双極子から十分離れ、前式で  $1/R$  を含む項以外が無視できるときを考えると、(2-157)式は

$$E_\psi \approx H_\theta \approx \frac{[\ddot{m}(t)]}{c^2R} \sin\theta \quad (2-158)$$

となる。波動領域においては  $\mathbf{E}$  と  $\mathbf{H}$  は大きさが等しく、互いに直交し、さらに動径ベクトル  $\mathbf{R}$  とも直交する。また、動径ベクトルの方向と Poynting ベクトルの方向とは一致する。そのため、このような領域では、双極子の作る場の構造は平面波の場と類似していることがいえる。しかしながら、ある「波面 (wave surface)」( $\mathbf{r}_0$ を中心とする球) の上では、場所が異なれば、場を記述するベクトルの大きさは異なる。その大きさは、赤道上の最大値から振動子の軸を含む極の零へと減少している。すなわち、双極子はその軸方向へはエネルギーを放射しない。

球状の波面を通じて 1 秒あたりに放射されるエネルギーは Poynting ベクトルの絶対値  $S$  を表面全体で積分したものによって与えられる。波動領域では、

$$S = \frac{c}{4\pi} |\mathbf{E} \times \mathbf{H}| = \frac{c}{4\pi} |E_\psi H_\theta| = \frac{[\ddot{m}]^2}{4\pi c^3 R^2} \sin^2\theta \quad (2-159)$$

であるので、1 秒間に球面を通過する全放射エネルギーは微小面積を  $d\sigma$  とすると、

$$\int S d\sigma = \frac{[\ddot{m}(t)]^2}{4\pi c^3 R^2} \int_0^\pi \sin^2\theta \cdot 2\pi R^2 \sin\theta d\theta = \frac{2[\ddot{m}(t)]^2}{3c^3} \quad (2-160)$$

となる。

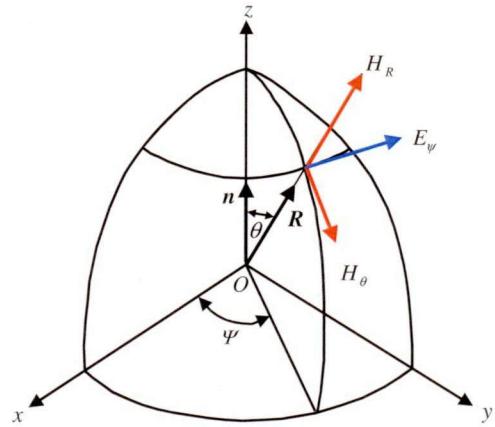


図 2-20  $z$  軸方向にモーメントベクトルを持つ線型磁気双極子による電磁波。

$m(t)$ が角周波数  $\omega$  で周期的であるような特別な場合を考える。この場合、

$$m(t) = m_0 \exp(-i\alpha t) \quad (2-161)$$

と書ける。ただし、 $m_0$  は複素定数で、(2-161)式の実数部分が  $m$  を表すと解釈しなければならない。このとき、(2-158)式より、波動領域において有限な値を持つ成分は、

$$E_\psi = H_\theta \approx -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 m_0 \sin\theta \frac{e^{-i\omega(t-R/c)}}{R} \quad (2-162)$$

となる。もちろん、(2-162)式の右辺の実数部分が実際の場を表すと解釈しなければならない。波動領域において、1秒当たりに球面の単位面積を通過するエネルギーは、

$$S = \frac{c}{4\pi} \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{|m_0|^2}{R^2} \sin^2\theta \cos^2 \left[ \omega \left( t - \frac{R}{c} \right) - \alpha \right] \quad (2-163)$$

になる。ただし、 $\alpha$  は  $m_0$  の位相である。

周期  $T = 2\pi/\omega$  に比べて十分大きな時間間隔における時間平均をとると、(2-163)式は、

$$\langle S \rangle = \frac{|m_0|^2}{8\pi R^2} \cdot \frac{\omega^4}{c^3} \sin^2\theta \quad (2-164)$$

となる。それゆえ、1秒当たり全表面を通過する（時間平均された）エネルギーは、

$$\int \langle S \rangle d\sigma = \frac{1}{3} \cdot \frac{|m_0|^2 \omega^4}{c^3} \quad (2-165)$$

である。

## 2.8 磁気に関するラマン分光

結晶中のイオン、電子、スピンなどの運動に関する知見を得ることは、誘電性、構造転移、半導体物性、磁性など結晶の示す巨視的物性を微視的観点に立って解明するうえで重要である。このような運動が量子化されたものであるフォノン、エキシトン、プラズモン、マグノンなど、物質中にはさまざまな素励起が存在している。それらは、固有の振動数をもち、その振動数に応じた光を散乱する（ラマン散乱）。ラマン散乱で観測できるのは  $k=0$ 、すなわち空間的に一様な素励起のみであるが、偏光に関する選択測を利用すれば対称性に関する豊富な情報が得られるなど優れた特性があるため、素励起の有力な観測手段となっている。ここでは、磁化を持つ物質におけるラマン散乱（磁気ラマン散乱）の理論及び実際にマグノンの励起をラマン散乱により観測した例について述べる。

### 2.8.1 磁気ラマン散乱 [13]

一般に、ラマン散乱は固体の光学フォノンあるいは分子振動によって分極率テンソル（非対角項）が変調されることによる散乱として理解することができる。磁気励起に関するラマン散乱もフォノンの場合と同様に取り扱うことができるが、磁場や磁化  $M$  の存在のためにその選択則が異なる。物質が磁化を有する場合、電気感受率  $\chi$  は磁化の関数として考えることができ、分極  $P$  は

$$\mathbf{P} = \chi(\mathbf{M}) \cdot \mathbf{E}_L \quad (2-166)$$

と表せる。 $\mathbf{E}_L$ は入射光電場である。(2-166)式は磁化 $\mathbf{M}$ が変化するのに伴って分極も変化することを示しており、磁化に依存する微視的物性に関する知見を得ることができる。また、入射光エネルギー $\hbar\omega_L$ 近傍に対応する電子状態が存在する場合、この磁気ラマン散乱は共鳴増強される。これを共鳴磁気ラマン散乱と呼び、電子状態による共鳴効果を利用して非常に弱いラマン散乱の信号を検出可能にする手法としても用いられる。

磁気励起により生じる $\mathbf{P}$ の変調は $\chi(\mathbf{M})$ のテイラー展開により表される。 $\mathbf{P}$ を

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} \dots \quad (2-167)$$

と書くとき、第1項は磁化 $\mathbf{M}$ に依存せず、第2項は $\mathbf{M}$ に比例、第3項は $\mathbf{M}$ の2乗に比例することを意味する。磁気ラマン散乱において、注目している周波数領域で物質の吸収がないことや結晶構造の対称性、Onsagerの相反定理などを考慮すると次のような条件を満たす必要がある。

$$\mathbf{P}^{(1)} = iG \mathbf{M} \times \mathbf{E}_L \quad (2-168)$$

$G$ は定数である。このラマン過程に対する散乱断面積は、散乱光の偏光方向を $\hat{\epsilon}_s$ とすると $|\hat{\epsilon}_s \cdot \hat{\mathbf{P}}|^2$ に比例するので、第1近似での磁気励起を考慮した散乱断面積は、(2-168)式を用いて、

$$\sigma = C |(\hat{\epsilon}_s \times \hat{\epsilon}_L) \cdot \mathbf{M}|^2 \quad (2-169)$$

とできる。 $\hat{\epsilon}_L$ は入射光の偏光方向で、 $C$ は $\omega_L$ と $\omega_s$ の関数である。(2-169)式より、入射光と散乱光の偏光が完全に平行であるような磁気ラマン散乱は起こらないことがわかる。

外部磁場 $\mathbf{H}_0$ があるときには磁化 $\mathbf{M}$ は(2-9)式にしたがって歳差運動する。 $\mathbf{H}_0$ が $z$ 軸に平行であるとき、 $M_z$ は定数で、 $M_x$ ,  $M_y$ は振幅が等しく、かつ位相差が $\pi/2$ で固有周波数 $\omega_0 (= |\gamma| H_0)$ で変化するので、磁化 $\mathbf{M}$ は

$$\mathbf{M} = (M \sin \theta \cos \omega_0 t, M \sin \theta \sin \omega_0 t, M \cos \theta) \quad (2-170)$$

と書くことができる。 $\theta$ は磁化 $\mathbf{M}$ と外部磁場 $\mathbf{H}_0$ がなす角である。今、 $z$ 軸に平行に進む入射光を考える。 $\hat{\sigma}_+$ ,  $\hat{\sigma}_-$ で表される正負のヘリシティを持った円偏光の入射光は、

$$\mathbf{E}_L = (\hat{x} \pm i\hat{y}) E \exp[-i\omega_L t] \quad (2-171)$$

と表せる。(2-168)式を用いると、

$$\mathbf{P}^{(1)} = \mp \hat{z} G M E \sin \theta \exp[-i(\omega_L \mp \omega_0)t] \quad (2-172)$$

が得られる。(2-172)式は、 $\hat{\sigma}_+$ の円偏光により直線偏光ストークス光が、また、 $\hat{\sigma}_-$ の円偏光により直線偏光アンチストークス光が得られることを示している。つまり、円偏光入射光に対しては、直線偏光散乱光が生じる。一方、直線偏光、

$$\mathbf{E}_L = E \hat{z} \exp[-i\omega_L t] \quad (2-173)$$

を入射する場合には、同様に(2-168)式を用いて、

$$\mathbf{P}^{(1)} = \frac{1}{2} G M E \sin \theta \{ (\hat{x} - i\hat{y}) \exp[-i(\omega_L - \omega_0)t] - (\hat{x} + i\hat{y}) \exp[-i(\omega_L + \omega_0)t] \} \quad (2-174)$$

が得られる。この式は、 $\hat{\sigma}_-$ の円偏光ストークス光、 $\hat{\sigma}_+$ の円偏光アンチストークス光がそれ

ぞれ得られることを示している。つまり、直線偏光入射光に対しては、円偏光散乱光が生じることになる。

### 2.8.2 マグノンラマン散乱の観測 [14]

磁性イオン間に磁気相互作用があると、1つの光子を吸収して2つの磁性イオンが同時に励起されたり、逆に2つの磁性イオンが同時にエネルギーの低い状態に遷移して1つの光子が放出されたりする現象が起こる。このような遷移は共同光遷移と呼ばれる。磁性イオンが規則的に配列した遷移金属化合物におけるd-d遷移やf-f遷移は、フレンケル励起子として結晶中を伝搬し、また、磁気整列状態にある基底状態においては、スピンの反転はスピン波（マグノン）として結晶中を伝搬する。マグノンとd-d遷移に基づく励起子が結合した励起子・マグノン共同励起（マグノンサイドバンド）は、1965年に反強磁性体MnF<sub>2</sub>における励起子・マグノン吸収として初めて観測された。図2-21にマグノンサイドバンドの遷移機構について示す。反強磁性的に整列した隣接する2つのサイトをA, Bとする。Aサイトでd-d遷移、Bサイトでスピン反転（マグノン）が同時に起こる電気双極子遷移は次式で表される。

$$\begin{aligned} \langle \psi_{b\downarrow} \psi_{k\uparrow} | P_{\text{eff}} | \psi_{a\downarrow} \psi_{b\uparrow} \rangle &= \sum_v \frac{\langle \psi_{b\downarrow} \psi_{k\uparrow} | V | \psi_{a\downarrow} \psi_{v\uparrow} \rangle \langle \psi_{a\downarrow} \psi_{v\uparrow} | P | \psi_{a\downarrow} \psi_{b\uparrow} \rangle}{\Delta E(\psi_v - \psi_k)} \\ &\quad + \sum_u \frac{\langle \psi_{b\downarrow} \psi_{k\uparrow} | P | \psi_{b\downarrow} \psi_{u\uparrow} \rangle \langle \psi_{b\downarrow} \psi_{u\uparrow} | V | \psi_{a\downarrow} \psi_{b\uparrow} \rangle}{\Delta E(\psi_u - \psi_b)} \end{aligned} \quad (2-175)$$

ここで、Pは電気双極子モーメント、Vは非対角型交換相互作用、 $\Delta E(\psi_u - \psi_b)$ は $\psi_u$ と $\psi_b$ のエネルギー差を表す。図2-21は、(2-175)式の第1項の遷移機構を表したものである。光の電場ベクトルにより誘起された電気双極子モーメントにより $\psi_{b\uparrow}$ から奇 parity の $\psi_{v\uparrow}$ に励

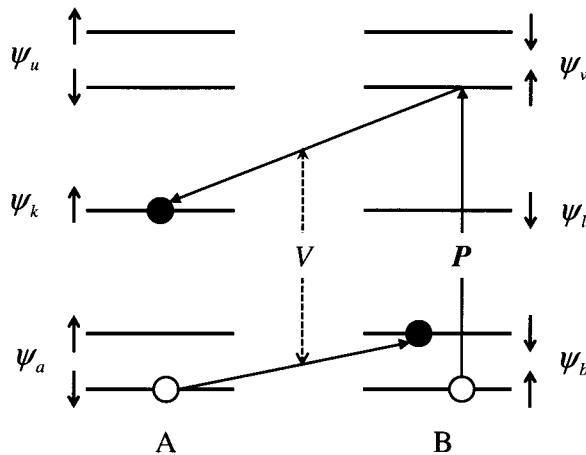


図2-21 マグノンサイドバンドの遷移機構。

起された状態を中間状態として、 $\psi_{v\uparrow}$ の電子は $\psi_{k\uparrow}$ に、 $\psi_{a\downarrow}$ の電子は $\psi_{b\downarrow}$ に非対角型の交換相互作用を媒介として移る。このようにして、反強磁性相の隣接サイトでd-d遷移とスピン反転が電気双極子遷移によって同時に誘起され、しかも始状態と終状態でスピンの角運動量が保存されていることが説明できる。(2-175)式で、終状態の軌道が $\psi_{b\downarrow}\psi_{a\uparrow}$ であれば2マグノン吸収となり、 $\psi_{b\downarrow}\psi_{k\uparrow}$ であれば2励起子吸収となる。

反強磁性相における共同励起の典型例として2マグノン励起がある。遠赤外領域に現れる2マグノン吸収は1965年に $\text{FeF}_2$ で初めて観測された。 $\text{FeF}_2$ の1マグノン吸収は、磁気双極子遷移による反強磁性共鳴として $53\text{ cm}^{-1}$ のエネルギーに観測されるが、2マグノン吸収は、 $154\text{ cm}^{-1}$ のエネルギー位置に電気双極子遷移として観測された。また、この2マグノンの励起は、光吸収のみならずラマン散乱でも観測される。2マグノンラマン散乱は1966年に $\text{FeF}_2$ で初めて観測され、その後 $\text{MnF}_2$ 、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ など多くの磁性化合物で観測されている。2マグノンラマン散乱の場合は、対イオン間に反転対称性があっても観測される。ラマン散乱は非線形光学効果のひとつであり、2マグノンラマン散乱の行列要素は次式で表される。

$$M_{AB} = \left\{ \sum_{u,v} \frac{\langle \psi_{b\downarrow}\psi_{a\uparrow} | -eE_2 r_1 | \psi_{b\downarrow}\psi_{u\uparrow} \rangle \langle \psi_{b\downarrow}\psi_{u\uparrow} | V | \psi_{a\downarrow}\psi_{v\uparrow} \rangle \langle \psi_{a\downarrow}\psi_{v\uparrow} | -eE_1 r_1 | \psi_{a\downarrow}\psi_{b\uparrow} \rangle}{(E_u + E_{mag} - E_1)(E_v - E_1)} \right\} S_A^+ S_B^- \quad (2-176)$$

ここで、 $\psi_a$ 、 $\psi_b$ 、 $\psi_u$ 、 $\psi_v$ は、図2-21の軌道を表し、 $E_u$ 、 $E_v$ は軌道 $\psi_u$ 、 $\psi_v$ のエネルギーを表す。また、 $E_{mag}$ はマグノンのエネルギー、 $E_1$ は入射光のエネルギーを表す。

図2-22に $\text{MnF}_2$ の2マグノンラマン散乱のスペクトル（温度：10 K）を示す。実線が観測された2マグノンラマン散乱スペクトルであり、点線が最近接相互作用を考慮した理論計算によるスペクトル、破線がさらに拡張した範囲の相互作用を考慮した理論計算によるスペクトルである。

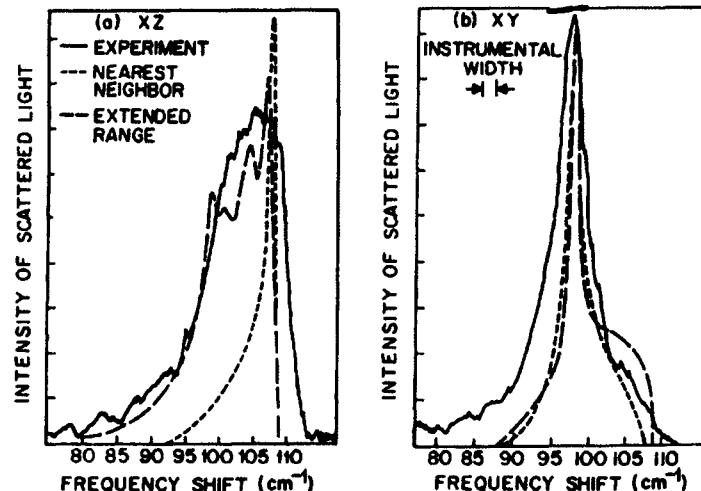


図2-22  $\text{MnF}_2$ の2マグノンラマン散乱 [15].

図2-23はNiF<sub>2</sub>におけるマグノン散乱のスペクトルである。31 cm<sup>-1</sup>にあるピークは1マグノンラマン散乱であり、203 cm<sup>-1</sup>にあるピークは2マグノンラマン散乱である。この1マグノンラマン散乱はスピン-軌道相互作用を摂動として誘起される。1マグノンモードはブリルアンゾーンの中心のマグノンであり、その挙動は反強磁性共鳴吸収スペクトルと同じである。実際、1マグノンモードのエネルギー温度依存性は、反強磁性共鳴吸収のものと類似しており、Neel温度T<sub>N</sub>=73 Kでスペクトルは消滅する。これは、長波長の極限であるブリルアンゾーンの中心のマグノンモードは、長距離秩序のないT<sub>N</sub>以上では有限のエネルギーを持つことができなくなるからである。これに対し、ラマン散乱によって励起される2マグノンモードはブリルアンゾーンの境界付近の2マグノンである。ラマン散乱によって励起される2マグノンのようにマグノンの波長がスピン整列のコヒーレンス長よりも十分短い場合には、T<sub>N</sub>以上でも有限の値を持つ。このことはT<sub>N</sub>以上でもスピンの短距離秩序が存在し、その長さよりも短い波長のマグノンモードには復元力が働くため、有限のエネルギーを持つ振動型のモードになっていることを示している。

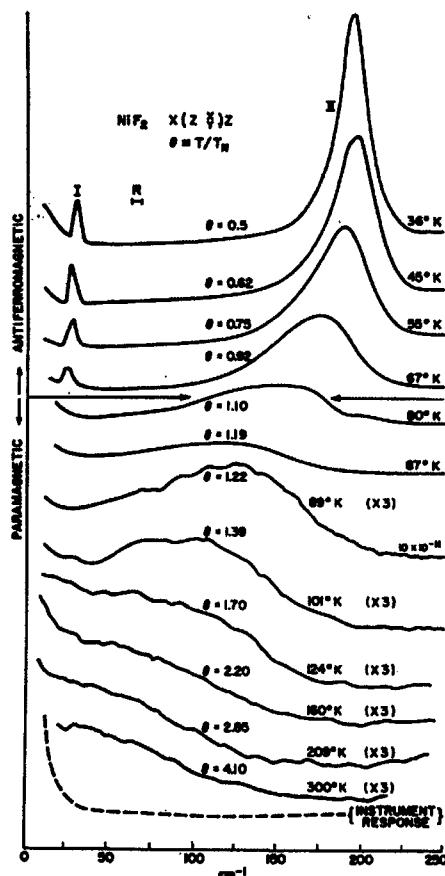


図2-23 NiF<sub>2</sub>のマグノンラマン散乱の温度変化 [16].  
I : 1マグノンモード, II : 2マグノンモード

## 参考文献

- [1] 伊達宗行, 電子スピン共鳴, 培風館 (1978).
- [2] Charles Kittel 原著 ; 宇野良清 他 訳, キッテル固体物理学入門, 丸善出版 (2005).
- [3] 太田恵造, 磁気工学の基礎, 共立出版 (1973).
- [4] R. F. Soohoo 原著 ; 岡田文明 訳, マイクロ波磁気工学, 森北出版 (1987).
- [5] 久保亮五, 大学演習熱学・統計力学, 裳華房 (1998).
- [6] 小林久理眞, したしむ磁性, 朝倉書店 (1999).
- [7] T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. **6**, 342 (1951).
- [8] T. Nagamiya, Prog. Theor. Phys. **6**, 350 (1951).
- [9] F. Keffer, and C. Kittel, Phys. Rev. **85**, 329 (1952).
- [10] R. W. Sanders, D. Paquette, V. Jaccarino, and S. M. Rezende, Phys. Rev. B **10**, 132 (1974).
- [11] H. J. Gerristen, and M. Garber, Physica **12**, 481 (1956).
- [12] M. Born, and E. Wolf 原著 ; 草川徹 訳, 光学の原理, 東海大学出版会 (2005).
- [13] M. Cardona, and G. Güntherodt, *Light scattering in solids VI*, Springer (1991).
- [14] 蒼野 晓, 小島憲道, 佐藤勝昭, 対馬国郎, 新しい磁気と光の科学, 講談社 (2001).
- [15] P. A. Fleury, and R. Loudon, Phys. Rev. **166**, 514 (1968).
- [16] P. A. Fleury, Phys. Rev. **180**, 591 (1969).



## 第3章 テラヘルツ時間領域分光法 (THz-TDS)

本章では、これまでに開発してきたテラヘルツ時間領域分光法の基本技術や典型的な実験装置について述べる。まず、テラヘルツ波の発生と検出について述べ、その後、透過型 THz-TDS の概要と解析手法について説明する。さらに、本論文で主に用いた実験手法であるテラヘルツ波放射分光法や光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の概要と先行研究例について解説する。

### 3.1 テラヘルツ波の発生と検出

#### 3.1.1 半導体表面からのテラヘルツ波放射 [1, 2]

フェムト秒レーザーパルス照射によるテラヘルツ波の発生法としては、光伝導アンテナ素子、半導体表面、非線形光学結晶からの発生等がある。その中で本研究では、半導体表面からのテラヘルツ波放射を用いているので、その放射に関して説明する。

半導体表面にフェムト秒レーザーパルスを照射することで、その表面からテラヘルツ波が放射されることが知られている。この手法は市販の半導体バルクを用いるので安定性やコスト、扱いやすさが利点として挙げられる。半導体表面からのテラヘルツ波放射のメカニズムは大きく分けて、表面での超高速過渡電流と光整流効果と呼ばれる 2 次の非線形光学効果の 2 つが考えられている。光整流効果は入射レーザーの偏光方向に対する結晶方位の角度に依存するので、超高速過渡電流による放射と容易に区別がつく。半導体表面の超高速過渡電流の発生メカニズムは、さらに表面空乏層電界による光励起キャリアの加速と

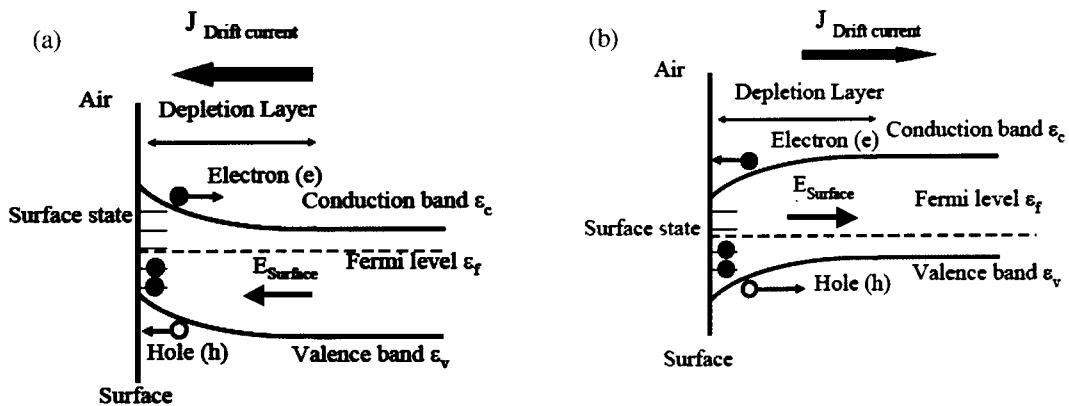


図 3-1 (a) n 型半導体表面におけるバンド状態と表面過渡電流及び (b) p 型半導体表面におけるバンド状態と表面過渡電流の模式図。

光デンバー効果と呼ばれる電子と正孔の拡散速度の違いによる2つのメカニズムに分けられる。

図3-1(a)と(b)にそれぞれn型及びp型半導体の表面付近のエネルギー-bandの折れ曲がり構造と、空乏層電界によるキャリアの加速の様子を模式的に表したものを見せる。半導体表面は、理想的な完全格子とは異なり、結晶構造の不連続性や格子欠陥、大気中のガス分子の吸着等により多くの表面準位が存在している。表面準位は、バルクキャリア（電子やホール）による空間電荷によって補償され、電荷中性条件が保たれる。n型（p型）半導体の場合は伝導帯（価電子帯）中の電子（正孔）を捕獲し、表面のフェルミ準位は表面準位にピン止めされることになる。このため、エネルギー-bandは表面近傍で曲げられ、空乏層を形成し、表面電場が発生する。表面電場の強さ $E_d$ は、表面からの距離を $x$ とすると、

$$E_d = \frac{eN_i}{\epsilon_d \epsilon_0} (W - x), \quad W = \sqrt{\frac{2\epsilon_d \epsilon_0}{eN_i} \left( V - \frac{kT}{e} \right)} \quad (3-1)$$

で与えられる。ここで、 $N_i$ はドナーまたはアクセプターとなる不純物濃度、 $\epsilon_d$ は半導体の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $W$ は表面空乏層の幅、 $V$ はポテンシャル障壁、 $kT$ は熱エネルギーである。

図3-1のような表面電場を有する半導体表面にフェムト秒レーザーパルスを照射すると光励起キャリア（電子と正孔）が生成される。そして励起された電子及び正孔は、表面電場によって逆方向に加速され、ドリフト電流が発生する。このドリフト電流によりテラヘルツ波が放射される[3,4]。n型、p型半導体表面ではフェルミエネルギーレベルの違いから、エネルギー-bandの曲がる方向は互いに逆であり、そのため表面空乏層電界は互いに逆になる。したがって、表面空乏層電界による光励起キャリアの加速による電磁波放射の極性もn型とp型とでは互いに逆になる。このモデルで放射されるテラヘルツ波の電場( $E_{THz}$ )は、以下のように表される[3]。

$$E_{THz}(t) \propto \frac{dJ}{dt} = \frac{d}{dt} \int_0^W E_d(z) e^{-\alpha z} dz \int_{-\infty}^t \mu(t-t') \int_{-\infty}^{t'} e^{-(t'-t'')/\tau_0} I_{op}(t'') dt' dt'' \quad (3-2)$$

ここで $z$ は表面からの距離、 $\alpha$ は光の吸収係数、 $E_d(z)$ は表面電場の空間分布、 $\mu$ は光励起キャリア（電子及び正孔）の移動度に対応する応答関数、 $I_{op}(t'')$ は光パルスの波形、 $\tau_0$ は光キャリアの緩和時間、 $t'$ は光パルスが照射された時間を表す。

一般にGaAsやInP等の比較的バンドギャップの大きな半導体の場合は表面空乏層電界による放射が支配的になるが、InSbやInAs等のバンドギャップの狭い半導体の場合は、特定の光に対する侵入長が短く、光励起キャリアの空間分布の勾配が急峻になるため、光デンバー効果による放射が支配的となる。光デンバー効果とは半導体中に励起された電子と正孔の拡散速度の違いにより、電荷分布に勾配ができ、起電力あるいは電界が発生する現象である。図3-2(a)のようにInAs等の半導体では光励起された電子は高い移動度をもつため、瞬時電流が生じる。この数ピコ秒程度の瞬時電流から電気双極子放射としてテラヘルツ波が放射される。この放射メカニズムでは過渡電流の向きはp型半導体でもn型半導体でも

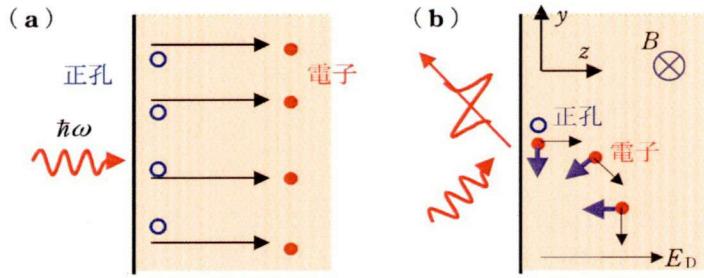


図 3-2 光デンバー効果 [2].

奥から表面に向かう方向であるため、表面電場による過渡電流効果の場合のような半導体の型によるテラヘルツ波の極性の反転は起こらないのが特徴である。

図 3-2(a)の場合、電気双極子は鉛直方向に向いているため、発生する電磁波の多くの成分が半導体表面で全反射されるため半導体外部に取り出しが容易。この問題は半導体に磁場を印加することで改善できる。実際磁場下では発生するテラヘルツ電磁波の強度が強くなることが知られている[5,6]。図 3-2 (b) に示すように、磁場を印加すると、光励起で生じた瞬時電流はローレンツ力によって  $y$  方向にも生じる。このとき双極子近似のもとで発生するテラヘルツ波の電場の、 $y$ ,  $z$  成分は、磁場が小さい場合には次のように近似できる。

$$E_y \propto \frac{E_D}{B} \sin(\omega_C t) \approx \frac{E_D}{B} \omega_C^2 t = \left( \frac{e}{m^*} \right)^2 E_D B t \quad (3-3)$$

$$E_z \propto \frac{E_D}{B} \cos(\omega_C t) \approx \frac{E_D}{B} \omega_C = \frac{e}{m^*} E_D \quad (3-4)$$

ここで、 $\omega_C = eB/m^*$  はサイクロトロン周波数、 $m^*$  は有効質量である。 $E_y$  は磁場強度に比例するので、テラヘルツ波の強度  $I \propto |E|^2$  は磁場の 2 乗に比例して強くなる。実際、伝導電子の質量が小さな InAs ( $m^* = 0.027m_0$  ただし  $m_0$  は電子の静止質量) 等を用いた系統的な研究で確かめられている[6]。

次に、非線形光学効果の一つである光整流効果によってテラヘルツ波が放射されることを示す。この現象は、光パルス電場  $\mathbf{E}$  によって誘起される非線形分極に起因する効果であり、2 次の非線形光学効果である。そのため、過渡電流効果と異なり、実励起を必要とせず、その応答は実励起と伴うものに比べて速い。この整流効果によるテラヘルツ波放射は、1992 年に Chuang によって報告され高強度励起下での主要なテラヘルツ波放射機構として知られている[7,8]。励起強度を強くするにつれて、光整流効果の影響が過渡電流効果に比べて大きくなり支配的になることが知られている[9]。

この光整流効果によるテラヘルツ波の放射はいわゆる差周波発生に対応する。入射光の振動数 ( $\omega_1, \omega_2$ ) と生成されるテラヘルツ波 ( $\omega_{\text{THz}}$ ) の間には以下の関係が成り立つ。

$$\omega_{\text{THz}} = \omega_1 - \omega_2 \quad (3-5)$$

この生成される  $\omega_{\text{THz}}$  が入射する  $\omega_1, \omega_2$  に比べて極端に小さいために、この過程は光整流効

果と呼ばれる。光整流効果で誘起される非線形分極  $P_i^{\text{NL}}$  は以下の式で記述される。

$$P_i(\omega_{\text{THz}} = \omega_1 - \omega_2) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) d\omega_1 \quad (\omega_2 = \omega_1 \pm \omega_{\text{THz}}) \quad (3-6)$$

$$P_i^{\text{NL}}(t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} P_i^{\text{NL}}(\omega_{\text{THz}}) \cdot \exp(i\omega t) d\omega \quad (3-7)$$

ここで  $\chi^{(2)}$  は 2 次の非線形感受率である。放射されるテラヘルツ波は、この分極の時間の 2 階微分として与えられる。

$$E_i^{\text{THz}}(t) \propto \frac{\partial^2 P_i(t)}{\partial t^2} \quad (3-8)$$

励起光源に用いられるフェムト秒レーザーパルスは広がったスペクトル幅  $\Delta\omega$  を持つ。光整流効果によってテラヘルツ波が放射されるためには、 $\Delta\omega > \omega_{\text{THz}}$  の関係が必要であり、励起光のスペクトル幅  $\Delta\omega$  が広いほど、より高周波までテラヘルツ波の発生が可能になる。また、この光整流効果によるテラヘルツ波放射の効率は、テンソルである  $\chi^{(2)}$  で決まるため、偏光方向に依存することが知られている。以下に報告されている結晶方位角依存性の例を示す[10]。

$$\begin{aligned} E_{\text{THz}} &\propto (0.773 \cos 3\theta - 0.153) d_{14} && (\text{InAs}(111)) \\ E_{\text{THz}} &\propto 0.182 \sin(2\theta) d_{14} && (\text{InAs}(100)) \\ E_{\text{THz}} &\propto -0.069 \sin(2\theta) d_{14} && (\text{InSb}(100)) \\ E_{\text{THz}} &\propto 0.199 \sin(2\theta) d_{14} && (\text{InSb}(100)) \end{aligned} \quad (3-9)$$

ここで、 $\theta$  は結晶方位角、 $d_{14}$  は非線形感受率である。(3-9)式から InAs(111)では放射テラヘルツ波がわずかなオフセット (dc 成分) をもつ  $120^\circ$  周期の依存性を示し、他の(100)配向をもつ結晶では  $180^\circ$  周期の依存性を示すことがわかる。したがって、半導体を適切な角度回転させることで、非線形光学効果による放射成分を無くすことが可能である。

### 3.1.2 EO サンプリング (Electro-Optic sampling) [1, 2]

時間領域分光でのテラヘルツ波検出法としては、光伝導アンテナや電気光学 (EO) 効果サンプリング法があげられる。前者はある遅延時間で入射される光パルスをゲート光として動作する光伝導アンテナスイッチによりテラヘルツ電場を検出するものである。後者はテラヘルツ波パルスによって誘起される EO 効果を用いたサンプリング測定法である。どちらも遅延時間をスキャンすることで電場の実時間波形を測定する手法である。時間領域分光で用いるテラヘルツ波の電場振幅の尖頭値は熱雑音に比べて非常に大きいため、常温動作でも高 S/N 比を得ることができる。ここでは、本研究で用いている EO サンプリングについて説明する。

EO サンプリングにおいて生じる EO 効果はテラヘルツ電場と光電場による 2 次の非線形光学過程である[11]。テラヘルツ電場  $E_{\text{THz}}$  を EO 結晶に照射することにより光学屈折率に異方性が生じ、その異方性がプローブ光の偏光回転によって検出される。この偏光成分の変

化量がテラヘルツ電場の大きさに、楕円偏光の向きが電場の向きに対応している。この偏光変調信号はバランス検出を利用した偏光解析装置（ポラリメーター）によって検出される。

電気光学効果を効率よく発生させるためには、プローブ光と位相整合条件のあった、すなわちコヒーレンス長の長い非線形結晶を用いる必要がある。そのためにはフェムト秒光パルスの群速度とテラヘルツ波の位相速度を一致させねばよい[12]。図3-3にさまざまな閃亜鉛鉱型立方晶結晶の電気光学効果におけるコヒーレンス長の波長依存性を示す[13]。800nm近傍のフェムト秒レーザーを用いる場合には、位相整合条件からZnTeがよいことがわかる。また、EO検出に用いる結晶が薄いほど分散が小さくなり、検出帯域幅は広くなる。一方、結晶が薄いと検出効率は下がるので、帯域幅に応じた厚みのものを使う必要がある。

EO結晶としてZnTeを用いているEOサンプリングの概念図を図3-4に示す。プローブ光パルスとテラヘルツ波は同軸上でZnTe内を伝播する。ZnTeのすぐ後に $\lambda/4$ 波長板を置き、直線偏光を円偏光にする。テラヘルツ波がZnTeに入射していない場合には $\lambda/4$ 波長板によって円偏光となったプローブ光のP偏光とS偏光の各成分が等しくなるようにしておく。

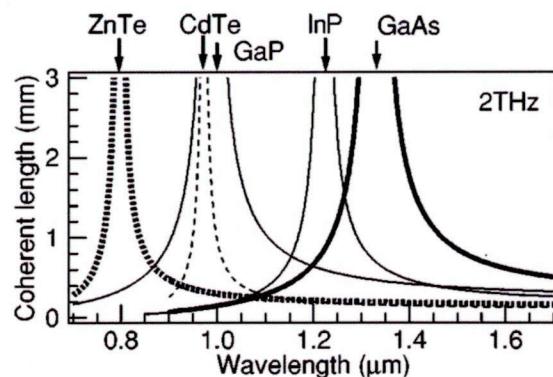


図3-3 EO結晶のコヒーレンス長の波長依存性 [13].

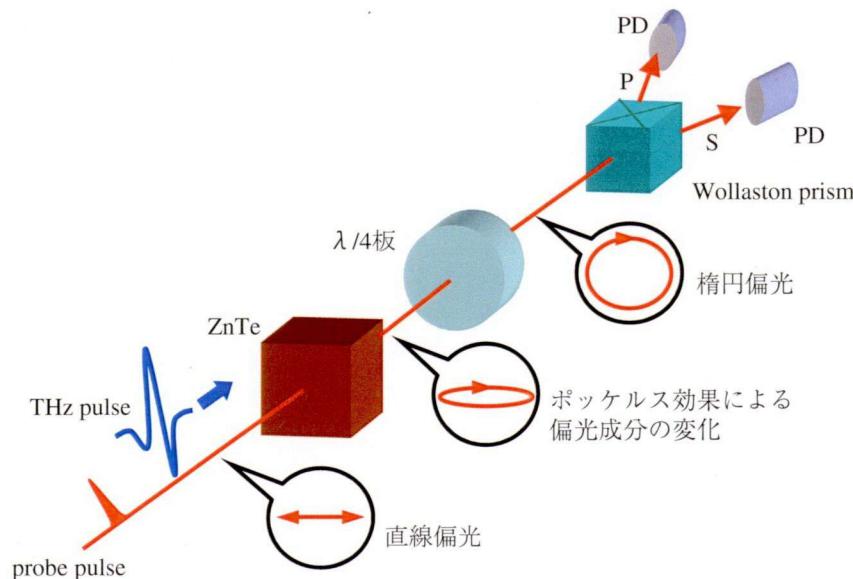


図3-4 ZnTeを用いたEOサンプリング.

このとき、ウォラストンプリズムによって分けられる P 偏光と S 偏光の光量も等しくなるので、2つのフォトダイオードを差動接続しておくと、その差分信号はゼロとなる。しかし、テラヘルツ波が ZnTe に照射されると、ポッケルス効果により光学屈折率に異方性が生じ、その異方性がプローブ光パルスの偏光回転によって検出される。つまり、ポッケルス効果によってプローブ光パルスの偏光状態が円偏光から楕円偏光になることで P 偏光と S 偏光の光量バランスが崩れることを利用して高感度検出する。

本研究で用いている ZnTe(110) (厚さ 1 mm もしくは 2.5 mm) を例にして、EO サンプリングを定量的に記述する。テラヘルツ波が(110)面に入射する場合、座標系( $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$ )への主軸変換後の屈折率楕円体は、

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - \gamma_{41} E_{\text{THz}}\right)x'^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + \gamma_{41} E_{\text{THz}}\right)y'^2 + \frac{1}{n_0^2} z'^2 = 1 \quad (3-10)$$

と書ける。ここで、 $\gamma_{41}$  電気光学定数、 $n_0$  は媒質の屈折率である。

$1/n_x'^2 = 1/n_0^2 - \gamma_{41} E_{\text{THz}}$ ,  $1/n_y'^2 = 1/n_0^2 + \gamma_{41} E_{\text{THz}}$ ,  $1/n_z'^2 = 1/n_0^2$  と書き換えて、 $\gamma_{41} E_{\text{THz}} \ll 1/n_0^2$  と近似すると、主軸の屈折率は、

$$n_x'^2 \approx n_0 + \Delta n, \quad n_y'^2 \approx n_0 - \Delta n, \quad n_z'^2 \approx n_0 \quad (3-11)$$

となる。ここで、 $\Delta n = n_0^3 \gamma_{41} E_{\text{THz}} / 2$  である。プローブ光は  $x'$ ,  $y'$  と偏光成分を等しくもつて、その間の遅延位相差  $\Gamma$  が偏光回転をもたらす。具体的には、

$$\Gamma = \phi_{y'} - \phi_{x'} = \frac{2\alpha\Delta n}{c} \cdot l = \frac{2\pi}{\lambda} n_0^3 \gamma_{41} l E_{\text{THz}} \quad (3-12)$$

となる。ただし、 $\lambda$  はプローブ光の波長であり、結晶の長さ  $l$  はコヒーレンス長より短いものとする。(3-12)式は、直線偏光のレーザー光が電場  $E_{\text{THz}}$  のかかった EO 結晶を透過すると、 $x'$ ,  $y'$  方向の位相差  $\Gamma$  の楕円偏光となって出てくることを意味している。その結果 EO 結晶を通過後の縦偏光と横偏光の強度差  $\Delta I$  は

$$\frac{\Delta I}{I} \equiv \Gamma \quad (3-13)$$

と書き表せる。 $\Gamma$  はテラヘルツ電場に比例していることから、 $\Delta I$  の測定により、向きも含めて電場強度が測定できる。ここで強度が 1  $\mu\text{W}$  のテラヘルツ波を約 1 mm のスポットに集光すると、電場の大きさは  $E_{\text{THz}} = 100 \text{ V/m}$  となる。ZnTe のパラメーター  $n_0 = 3.2$ ,  $\gamma_{41} \approx 4.0 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ ,  $l = 1 \text{ mm}$  を使うと、 $\Delta n / n \approx (1/2)n_0^2 \gamma_{41} E_{\text{THz}} \approx 2 \times 10^{-9}$  となり、遅延位相差は  $\Gamma \approx 1 \times 10^{-4}$  となる。4 けた以下の信号強度の変化を検出するためにはバランス検出が必要となる。

## 3.2 透過型 THz-TDS [1, 2, 14]

3.1 で述べたテラヘルツ波の発生・検出システムは時間領域分光システムとして応用できる。フーリエ分光で用いられるポロメーター等の赤外受光素子では熱励起による信号も検知してしまう。しかし、時間領域分光で用いるテラヘルツ波のピーク値は熱励起によるノイズに比べて非常に大きいため、常温動作でも高い S/N 比を得ることができる。図 3-5 に本研究で用いている透過型 THz-TDS の概略図を示す。THz ビームの伝播経路に測定したい試料を挿入し、試料を透過したときのテラヘルツ波の波形と試料なしの場合のテラヘルツ波の波形を測定し、両者のフーリエ変換スペクトルの比から、THz 帯の透過スペクトルを得ることができる。これまでに、気体分子の吸収、誘電体あるいは半導体基板の複素屈折率、超伝導薄膜の複素伝導率等が THz-TDS によって測定されている。

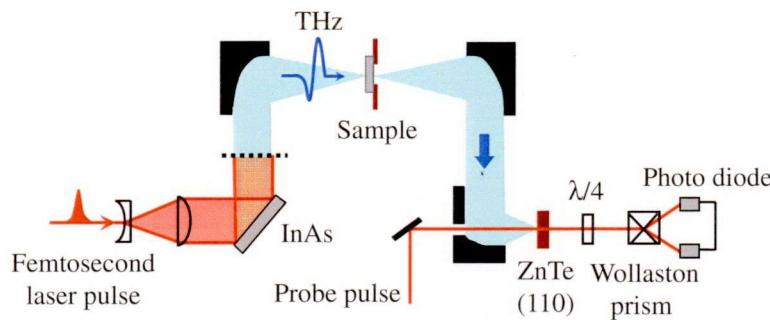


図 3-5 透過型 THz-TDS.

テラヘルツ波の時間波形を  $E(t)$  とすると、そのフーリエ変換から周波数スペクトル  $E(\omega)$  及び位相スペクトル  $\phi(\omega)$  が得られる。

$$\tilde{E}(\omega) = E(\omega) e^{i\phi(\omega)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3-14)$$

試料がない場合とある場合の光電場をそれぞれ  $E_{\text{ref}}(\omega)$ ,  $E_s(\omega)$ , 位相をそれぞれ,  $\phi_{\text{ref}}(\omega)$ ,  $\phi_s(\omega)$

とおくと、強度透過率  $T = |E_s(\omega)/E_{\text{ref}}(\omega)|^2$  及び

位相差  $\Delta\phi = \phi_s(\omega) - \phi_{\text{ref}}(\omega)$  を求めることができる。これらの値は試料の複素屈折率  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$  を用いることで、次のように記述される。

$$\tilde{t} \equiv \sqrt{T(\omega)} \exp(-i\Delta\phi) = t_{as} \cdot t_{sa} \cdot \exp\left\{-\frac{id\omega(\tilde{n}(\omega)-1)}{c}\right\} \quad (3-15)$$

ここで、 $\tilde{t}$  は振幅透過率,  $t_{as} = 2/(\tilde{n}+1)$ ,  $t_{sa} = 2\tilde{n}/(\tilde{n}+1)$  はそれぞれ空気（真空）から試料

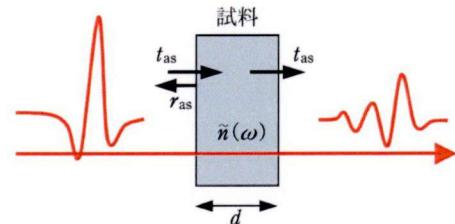


図 3-6 透過テラヘルツ波 [2].

へ、試料から空気側への振幅透過率である。これより複素屈折率は、

$$n(\omega) = \frac{c}{d\omega} \left\{ A\phi(\omega) + \frac{d\omega}{c} + \arg(t_{as} \cdot t_{sa}) \right\} \quad (3-16)$$

$$\kappa(\omega) = -\frac{c}{2d\omega} \ln \left[ \frac{T(\omega)}{|t_{as} \cdot t_{sa}|^2} \right] \quad (3-17)$$

から求められる。ただし、 $t_{as}$ ,  $t_{sa}$ の中にも  $n(\omega)$ ,  $\kappa(\omega)$  が含まれているので、(3-16), (3-17) 式を連立させて解くことで、実験値  $T(\omega)$ ,  $A\phi(\omega)$  から  $n(\omega)$ ,  $\kappa(\omega)$  が求められる。さらに複素誘電率  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega)$  は  $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$  より

$$\epsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2, \quad \epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega) \quad (3-18)$$

と求まる。

通常の分光器による透過測定では吸収に対応する  $\kappa(\omega)$  を直接求めることはできないが、時間領域分光法では Kramers-Kronig の関係式を使わずに複素誘電率を導出することが可能である。

### 3.3 テラヘルツ波の偏光解析 [15]

本研究では、反強磁性体にフェムト秒レーザーを照射したときに放射されるテラヘルツ波を調べることで電子スピンの高速応答に関する知見を得ることを目的のひとつとしている。このとき放射テラヘルツ波の偏光特性を知ることは、励起光偏光依存性、すなわち反強磁性体における電子スピンと光パルスの相互作用を解明するうえで非常に重要となる。ここでは、テラヘルツ波の一般的な偏光状態の測定法 ( $\pm 45^\circ$  偏光測定法) について述べる。

テラヘルツ帯の偏光子としては、電磁波の波長よりも細かい周期で金属線を一方向に並べたワイヤーグリッド (WG) と呼ばれる素子が用いられる。ワイヤーグリッドは、金属線に直交する偏光方向の電磁波を透過させる。

図 3-7 に 2 つのワイヤーグリッドを用いた偏光解析法の概略を示す。ここでテラヘルツ電磁波の進行方向を  $z$  軸正方向、 $z$  軸正方向から見て水平右向きを  $x$  軸正方向、垂直上向きを  $y$  軸正方向とする。電場ベクトルと  $x$  軸正方向とのなす角度  $\Psi$  をとり、電場ベクトルの  $y$  軸方向成分が正の方向のときを正の角度 ( $\Psi > 0$ ) として、このときのテラヘルツ波の偏光方向を、 $\Psi$  方向と表す。偏光方向の対称性から、 $\Psi$  方向と  $\Psi \pm 180^\circ$  方向は同じ偏光方向を示す。

まず WG2 を  $0^\circ$  透過に固定した状態で、WG1 を  $+45^\circ$  透過に固定してテラヘルツ電磁波波形を測定し、次に WG2 を  $-45^\circ$  透過に固定してテラヘルツ波波形を測定する。得られた 2 つのデータからテラヘルツ電磁波の偏光状態を計算する。検出波形をそれぞれ  $E_{45}(t)$ ,  $E_{-45}(t)$  とすると、WG1 を透過した直後のテラヘルツ波の  $\pm 45^\circ$  方向成分は、それぞれ  $\sqrt{2}E_{45}(t)$ ,  $\sqrt{2}E_{-45}(t)$  となる。これらは、入射テラヘルツ波の振幅成分  $E_x(t)$ ,  $E_y(t)$  を用いてそ

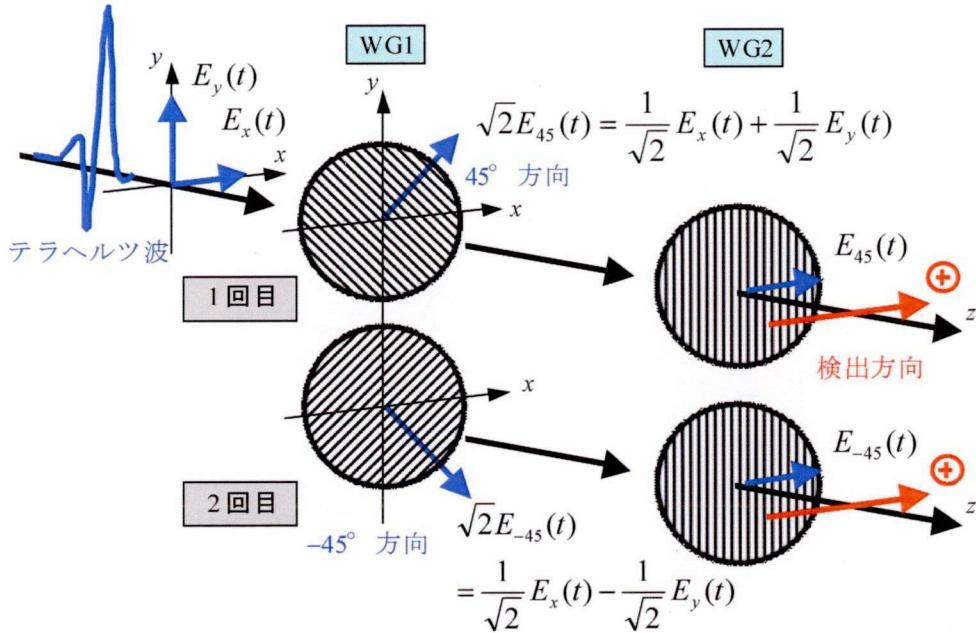


図 3-7 テラヘルツ波の偏光解析法.

それぞれ  $\frac{1}{\sqrt{2}}E_x(t) + \frac{1}{\sqrt{2}}E_y(t)$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}}E_x(t) - \frac{1}{\sqrt{2}}E_y(t)$  と表されるので、これらを連立させて解くと次式のように、入射テラヘルツ波の振幅成分  $E_x(t)$ ,  $E_y(t)$ を得る。

$$\begin{aligned} E_x(t) &= E_{45}(t) + E_{-45}(t) \\ E_y(t) &= E_{45}(t) - E_{-45}(t) \end{aligned} \quad (3-19)$$

さらに  $E_x(t)$ ,  $E_y(t)$ をフーリエ変換することによりテラヘルツ波の複素振幅スペクトル  $\tilde{E}_x(\nu)$ ,  $\tilde{E}_y(\nu)$ を得る。

$$\begin{aligned} \tilde{E}_x(\nu) &= \int_{-\infty}^{\infty} E_x(t) e^{-2\pi i \nu t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} (E_{45}(t) + E_{-45}(t)) e^{-2\pi i \nu t} dt \\ \tilde{E}_y(\nu) &= \int_{-\infty}^{\infty} E_y(t) e^{-2\pi i \nu t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} (E_{45}(t) - E_{-45}(t)) e^{-2\pi i \nu t} dt \end{aligned} \quad (3-20)$$

ここで  $\tilde{E}_x(\nu)$ ,  $\tilde{E}_y(\nu)$ は複素数のため、チルダ (~) をつけている。以降、複素数にはチルダをつけて表すものとし、ついていないものは実数であるとする。

$\tilde{E}_x(\nu)$ ,  $\tilde{E}_y(\nu)$ によって作られるテラヘルツ波の偏光状態が橢円偏光のとき、電場ベクトルの橢円振動は模式的に図 3-8 のように表される。

ここで、 $x$  及び  $y$  方向はそれぞれ水平及び鉛直方向、 $\xi$  及び  $\eta$  方向はそれぞれ橢円の長軸及び短軸方向である。この橢円偏光状態の特性を表す量として、回転角 (Rotation angle)  $\Psi(\nu)$  及び橢円率 (Ellipticity)  $\chi(\nu)$  が(3-21)式により与えられる。

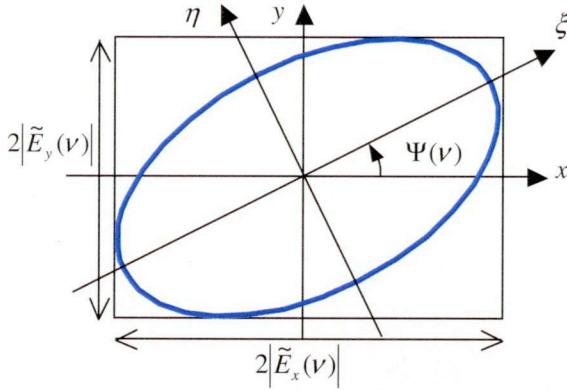


図 3-8 電場ベクトルの橙円振動の模式図。

$$\begin{aligned}\Psi(\nu) &= \frac{1}{2} \arg\left(\frac{\tilde{E}_R(\nu)}{\tilde{E}_L(\nu)}\right) & \text{ただし, } \tilde{E}_L(\nu) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{E}_x(\nu) - i\tilde{E}_y(\nu)) \\ \chi(\nu) &= \frac{|\tilde{E}_L(\nu)| - |\tilde{E}_R(\nu)|}{|\tilde{E}_L(\nu)| + |\tilde{E}_R(\nu)|} & \tilde{E}_R(\nu) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\tilde{E}_x(\nu) + i\tilde{E}_y(\nu))\end{aligned}\quad (3-21)$$

ここで  $\tilde{E}_L(\nu)$ ,  $\tilde{E}_R(\nu)$  はそれぞれテラヘルツ波の左回り円偏光, 右回り円偏光としての複素振幅スペクトルである。

旋光角  $\Psi(\nu)$  は  $\xi$  軸の  $x$  軸からの回転角を表し,  $-\frac{\pi}{2} < \Psi(\nu) \leq \frac{\pi}{2}$  とする。橙円率  $\chi(\nu)$  は,

橙円の形状と回転方向を表し,  $-1 \leq \chi(\nu) \leq 1$  である。 $\chi(\nu)$  の値によって、橙円偏光の状態は次のようになる。

$\chi(\nu) = 1$	左回り円偏光
$0 < \chi(\nu) < 1$	左回り橙円偏光
$\chi(\nu) = 0$	直線偏光
$-1 < \chi(\nu) < 0$	右回り橙円偏光
$\chi(\nu) = -1$	右回り円偏光

以上より, テラヘルツ波の偏光成分  $E_{45}(t)$ ,  $E_{-45}(t)$  を測定することで, 旋光角  $\Psi(\nu)$  と橙円率  $\chi(\nu)$  のスペクトルが得られ, テラヘルツ波の特定の周波数  $\nu$  における偏光状態を解析することができる。

### 3.4 テラヘルツ波放射分光法

フェムト秒レーザーのような超短光パルスを試料に照射した際に放射されるテラヘルツ波波形を時間領域分光で観測し(図3-9)，その放射機構等を明らかにすることで試料のミクロな物性に関する情報を得ることができる。このような手法は「テラヘルツ波放射分光法」と呼ばれ，テラヘルツ領域における物質のミクロな物性を調べるのに非常に有用な実験手法である。このテラヘルツ波放射分光法は，これまで主として半導体デバイスに適用され，励起された光キャリアの高速応答や試料のバンド構造について調べられてきた[4]。そのほかにも，超伝導体[16,17]や有機半導体[18]等からのテラヘルツ波放射が観測されており，これらのテラヘルツ波放射は光パルスによって励起される電子のダイナミクスに関する知見を与える。近年，強磁性体についてテラヘルツ波放射分光を適用すると，電荷の挙動だけでなく電子スピンの高速応答を反映したテラヘルツ波放射が得られる可能性が報告されている[19-21]。さらに，強磁性半導体から放射されるテラヘルツ波についても強磁性秩序に依存した放射であることが示唆されている[22-24]。本節では，本研究と関連性の高い，強磁性体Ni, Feからのテラヘルツ波放射と強磁性半導体GaMnAsからの放射について紹介する。

#### 3.4.1 強磁性体Niからのテラヘルツ波放射 [19]

強磁性体Ni薄膜(厚さ~4 nm)にフェムト秒光パルス(Ti:Sapphireレーザー，波長：800 nm，パルス幅：100 fs)を照射するとテラヘルツ波が放射されることがE. Beaurepaireらに

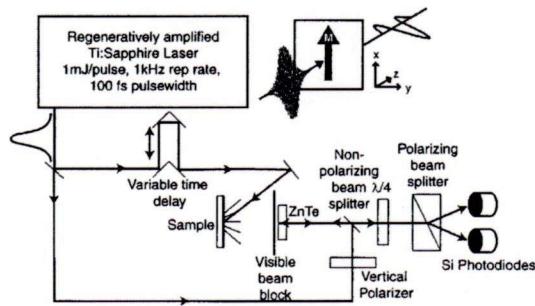


図3-10 実験配置。

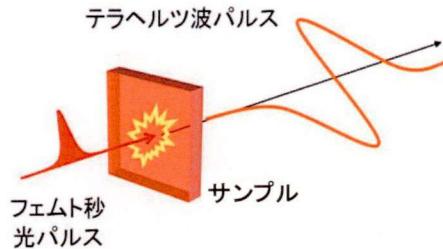


図3-9 テラヘルツ波放射分光の概念図。

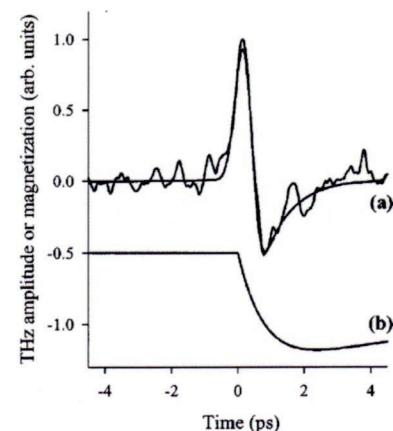


図3-11 (a) Niから放射されたテラヘルツ波。  
(b) 磁化の時間変化。

よって報告されている。図3-10にその実験光学系を示す。Ni薄膜に光パルスを照射すると、照射領域ではスピントン温度が急激に上昇して強磁性スピントン配列が乱され磁化が減少する。この現象を減磁効果(demagnetization)という。フェムト秒光パルス照射による減磁効果は非常に高速なため、スピントン格子緩和時間(磁化成分が平衡状態に至るまでの時間、Niで100ps～1ns)よりNi薄膜における磁化成分の変化の方が早い(サブピコ秒程度)。強磁性体Niでのテラヘルツ波放射は、このサブピコ秒での減磁効果に起因する現象であると考えられる。図3-11(a)にNiから放射されたテラヘルツ波を示す。滑らかな実線は図3-11(b)に示すNi薄膜での磁化の時間変化をもとに放射波形をシミュレーションした結果となっている。図3-11(b)はフェムト秒光パルスがNi薄膜における磁気双極子を励起していると想定した時の磁化の時間変化となっており、このとき放射されるテラヘルツ波は磁化Mの時間の2階微分 $\partial^2 M / \partial t^2$ に比例する磁気双極子放射となる(第2章2.7参照)。

### 3.4.2 強磁性体Feからのテラヘルツ波放射 [20, 21]

強磁性体Feの薄膜(厚さ:12nm)にフェムト秒光パルス(Ti:Sapphireレーザー、波長:800nm、パルス幅:50fs)を照射するとテラヘルツ波が放射されることがD.J.Hiltonらによって報告されている。図3-12にその実験配置を、図3-13に観測されたテラヘルツ波の(a)時間波形及び(b)周波数スペクトルを示す。図3-13(c)に示した励起光強度依存性をみると放射テラヘルツ波の振幅ピーク値は励起光強度に比例していることから、この放射が2次の非線形光学効果に起因する現象であることが予想される。しかしながら、Fe結晶は体心立方構造で、反転対称性を持つので、電気双極子による2次の非線形感受率はゼロであり、半導体や非線形光学結晶の場合に見られるような一般的な光整流効果による放射とは考えられない。そこで当初は、このFe薄膜におけるテラヘルツ波放射のメカニズムとして、磁化によって誘起された2次の非線形感受率による光整流効果が考えられていた[20]。

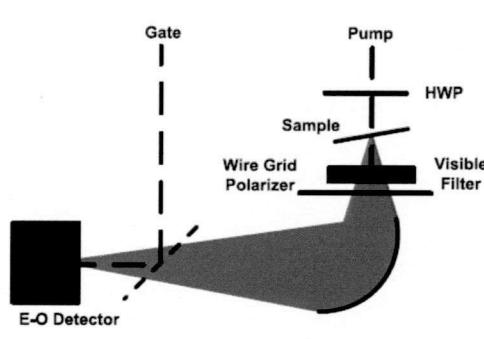
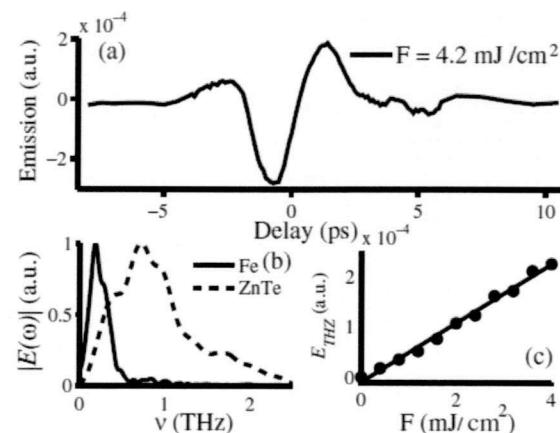


図3-12 実験配置。

図3-13 (a) 時間波形 (b) 周波数スペクトル  
(c) 励起光強度依存性。

しかし、この磁化が誘起する光整流効果のモデルでは、一般的な光整流効果により放射される ZnTe からのテラヘルツ波の周波数スペクトルに比べて、Fe 薄膜からの放射スペクトルの周波数帯域が非常に狭いことが説明できない（図 3-13(b)）。そこで D. J. Hilton らは、フェムト秒光パルス照射によって生じる電気的応答ではなく、磁気的応答によりこの放射を説明した[21]。つまり、Ni からのテラヘルツ波放射の場合と同様に、フェムト秒光パルス照射により誘起される減磁効果に注目している。Fe 薄膜にフェムト秒光パルスが照射されることによって、磁化は高速に時間変化する。このとき、この磁化の時間変化に起因した磁気双極子放射によりテラヘルツ波が放射されると考えられる。磁化  $M$  の時間の 2 階微分  $\partial^2 M / \partial t^2$  に比例する磁気双極子モデル（第2章 2.7 参照）によるフィッティング結果を図 3-14 に示す。実線が実験データ、破線がフィッティングにより求められたものである。時間波形、周波数スペクトルとも

に実験データとよく合っており、狭い周波数帯域もこのモデルによって説明できる。また、このフィッティングによりフェムト秒光パルス照射が誘起する Fe 薄膜における磁化の高速変化の時間  $\tau_M$  (demagnetization time) を求めることができ、約 2 ps であると見積もられている。

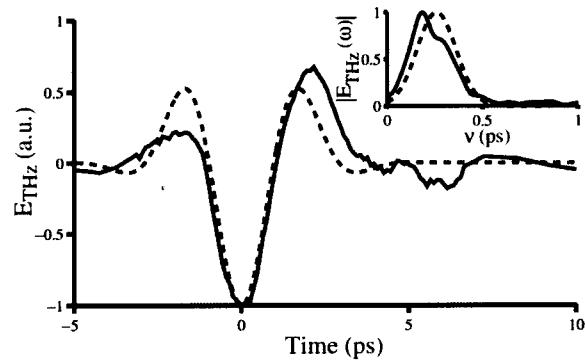


図 3-14 磁気双極子放射モデルによるフィッティング。

### 3.4.3 強磁性半導体 GaMnAs からのテラヘルツ波放射 [22, 23]

強磁性半導体とは GaAs や ZnTe 等の半導体中に磁性を持つ不純物原子 (Fe, Co, Mn 等) を混入させることにより作製される。例えば、GaMnAs の場合は GaAs のⅢ族サイトである Ga を Mn で置換することで得られる。強磁性半導体は、半導体と磁性体の両方の特性を持っているので、スピントロニクスへの応用等、新機能材料として期待されている。

フェムト秒光パルス (Ti:Sapphire レーザー、波長: 800 nm, パルス幅: 130 fs) を非線形光学結晶である BBO 結晶に照射したときに生じる 2 倍波 (波長: 400 nm) を強磁性半導体 GaMnAs (厚さ: 1.05 μm, Mn: 6 %, Curie 温度:  $T_c = 110$  K) に弱磁場下 (10 mT) で照射するとテラヘルツ波が放射されることが J. B. Heroux らによって報告されている。図 3-15 に GaMnAs から放射されるテラヘルツ波の(a) 時間波形、(b) 周波数スペクトルの温度依存性、(c) ピーク値の温度依存性を示す。図 3-15 (b), (c)を見ればわかるように、GaMnAs からの放射テラヘルツ波は温度上昇とともに減少し、Curie 温度以上で消滅する。このことは、強磁性秩序に依存するテラヘルツ波放射であることを示唆している。また、印加磁場方向によって放射波形の極性が反転し、さらに放射テラヘルツ波の記憶効果 (ヒステリシス)

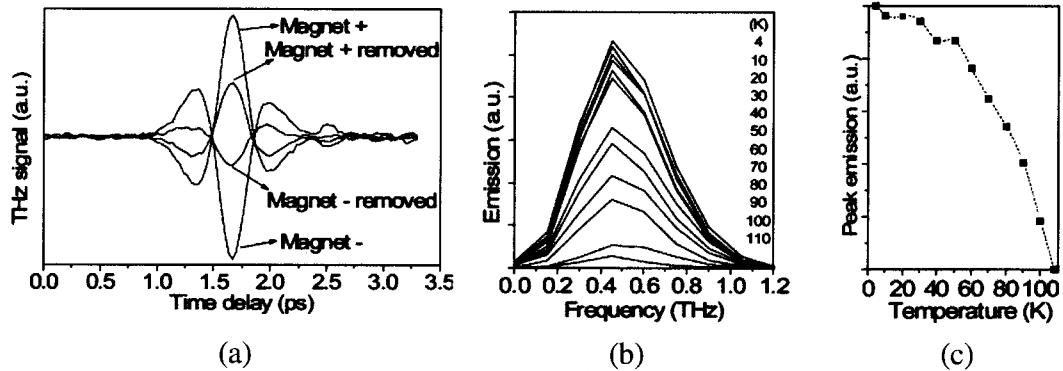


図 3-15 GaMnAs からのテラヘルツ波放射。

も見られる（図 3-15 (a)）。この放射テラヘルツ波の電場成分は、GaMnAs の磁化に対して垂直であり、励起光パルスの偏光状態に依存しないことが知られている。励起光パルスによって生成されるキャリアは次に示す Drude-Lorentz 方程式に従い、放射テラヘルツ波は、 $d\nu/dt$  に比例する。

$$\frac{d\nu}{dt} = \frac{e}{m^*} \left[ \mathbf{E} + \frac{R_s}{R_0} (\nu \times \mathbf{M}) \right] - \frac{\nu}{\tau} \quad (3-22)$$

ここで、 $\nu$  はキャリア速度、 $e$  は電子、 $m^*$  は有効質量、 $\mathbf{E}$  は電場、 $\mathbf{M}$  は磁化、 $\tau$  はキャリアの緩和時間である。さらに  $R_0$  は一般的なホール係数、 $R_s$  は磁化に起因するホール効果である異常ホール効果における係数、異常ホール係数である。磁性体の性質を有する GaMnAs では、この異常ホール効果のために  $R_s/R_0$  が(3-22)式における増強因子として効いてくる。 $R_s$ 、 $R_0$  は dc 測定で得ることができ、 $R_s/R_0 \approx 10^3$  である。この増強因子のために、もし磁化が数 mT であったとしても、数 T の磁場下における半導体からのテラヘルツ波放射と同等の放射が期待できる。さらに、キャリア濃度勾配、光デンバー効果を導入し、電流密度  $j$  に関する 2 次元方程式に拡張すると、

$$\frac{d j(x, z, t)}{dt} = \frac{e}{m^*} \left[ e n(x, z, t) \nabla \psi(x, z, t) + \frac{R_s}{R_0} j(x, z, t) \times \mathbf{M} + \frac{e D}{\mu} \nabla n(x, z, t) \right] - \frac{j(x, z, t)}{\tau} \quad (3-23)$$

のように表せる。 $n$  はキャリア密度、 $\psi$  は電気ポテンシャル、 $D$  は拡散係数、 $\mu$  は移動度である。GaMnAs からのテラヘルツ波放射は(3-23)式の括弧内の第 2 項（ローレンツ力）と第 3 項（光デンバー効果）の寄与によるものである。第 1 項の表面電場によるドリフト電流による寄与は、GaMnAs における表面空乏層が非常に薄いため無視される。

### 3.5 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光

フェムト秒光パルスを用いたテラヘルツ分光で特徴的な分光法のひとつに光ポンプ-テラヘルツプローブ分光がある。従来の遠赤外領域の分光法に対し、現在のテラヘルツ分光法の大きな利点のひとつは、発生させたテラヘルツ波がパルス幅数 100 fs 程度のパルスであることである。光ポンプ-テラヘルツプローブ測定は、テラヘルツ波パルスの時間分解能を十分に利用した分光法であり、この手法により、ピコ秒程度の時間分解能でさまざまな素励起のダイナミクス（光励起キャリアの生成・減衰等）[25]や光誘起絶縁体金属転移[26,27]を直接測定することが可能である。また、パルス幅が 10 fs 程度のフェムト秒レーザーを用いて 30 fs 程度のテラヘルツ波パルスを発生させ、フェムト秒時間スケールで光励起キャリアダイナミクスを追跡した報告もある[28,29]。物性研究においてキャリアや格子振動、スピノン等の素励起の高速ダイナミクスを解明することは極めて重要であり、この分光法により新しい現象の発見や物性発現機構の解明が期待される。

図 3-16 に光ポンプ-テラヘルツプローブ測定の概念図を示す。まず、試料へ励起光パルスを照射し、試料内に光励起キャリアや格子振動等を励起する。そこへ励起光パルスに対して  $\Delta t$  の遅延時間を伴ってテラヘルツ波パルスを入射する。テラヘルツ波パルスは試料に入射した瞬間の自由キャリアの応答、格子振動あるいは電子スピノン配向等を感じ、吸収や分散等による波形変化を受けながら透過する。このテラヘルツ波パルスを、励起光パルスとテラヘルツ波パルス間の遅延時間  $\Delta t$  を変化させながら測定し、解析することで、励起光パルス照射前後の試料内部における過渡現象の時間変化を観測することができる。この分光法では、励起光パルスとテラヘルツ波パルスのパルス幅がそのまま時間分解能となるため、ピコ秒以下の短時間に変化する過渡現象を精度よく測定するためには、短いパルスの電磁波を用いる必要がある。

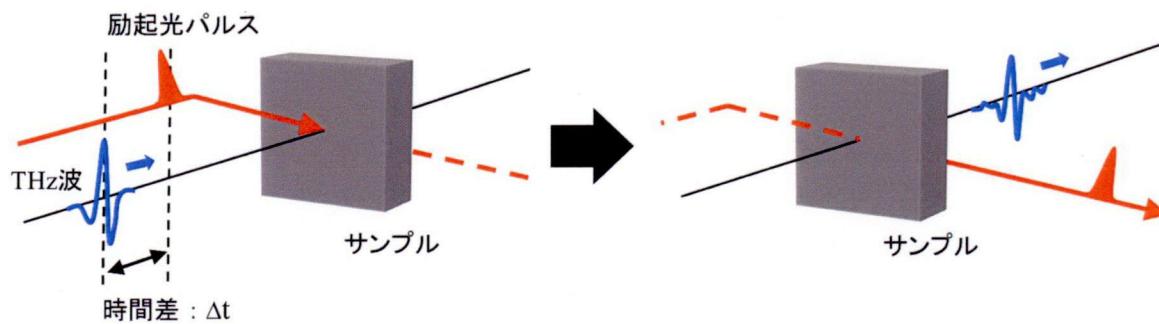


図 3-16 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の概念図。

例として、図3-17にR. Huberらによって報告されたGaAsにおける光ポンプーテラヘルツプロープ分光の実験結果を示す[28]。この実験では、励起光パルスでGaAs中に光励起キャリアを生成し、プラズマ形成過程の時間発展をテラヘルツ波パルスによって調べている。光励起後、誘電率の実部、虚部とともに時間経過に伴いドルーデモデルにより記述される自由電子的なプラズマ振動を開始している様子が捉えられている。図3-17の右側にはその様子の概念図を示している。

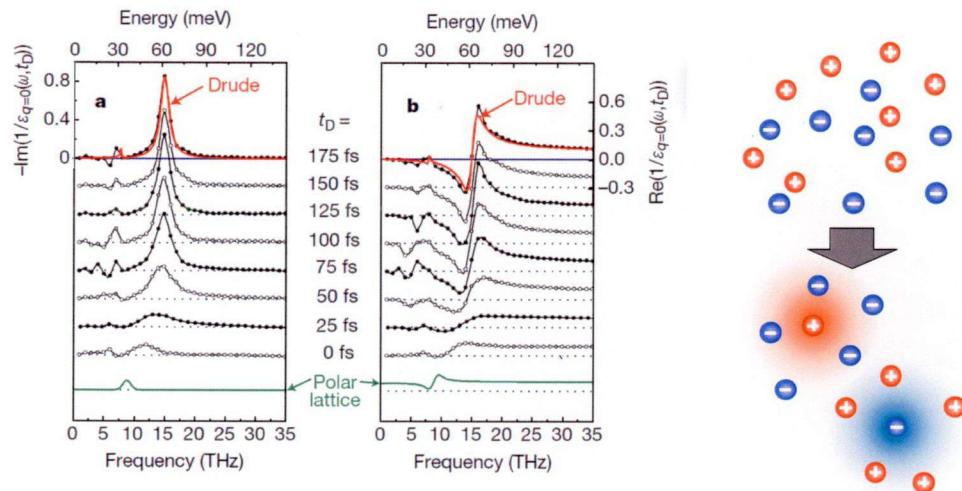


図3-17 光励起キャリアを励起してからプラズマ振動が開始するまでの誘電率の変化。

## 参考文献

- [1] テラヘルツテクノロジーフォーラム編, テラヘルツ技術総覧, NGT, (2007).
- [2] 斗内政吉, 応用物理, **75**, 2 (2006).
- [3] X. C. Zhang, B. B. Hu, J. T. Darrow, and D. H. Auston, Appl. Phys. Lett. **56**, 1011 (1990).
- [4] X. C. Zhang, and D. H. Auston, J. Appl. Phys. **71**, 326 (1992).
- [5] X. C. Zhang, Y. Jin, T. D. Hewitt, T. Sangsiri, L. E. Kingsley, and M. Weiner, Appl. Phys. Lett. **62**, 2003 (1993).
- [6] N. Sarukura, H. Otake, S. Izumida, and Z. Liu, J. Appl. Phys. **84**, 654 (1998).
- [7] S. L. Chuang, S. Schmitt-Rink, B. I. Greene, P. N. Saeta, and A. F. J. Levi, Phys. Rev. Lett. **68**, 102 (1992).
- [8] P. N. Saeta, B. I. Greene, and S. L. Chuang, Appl. Phys. Lett. **63**, 3482 (1993).
- [9] D. You, and P. H. Bucksbaum, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 1651 (1997).
- [10] P. Gu, M. Tani, S. Kono, K. Sakai, and X. C. Zhang, J. Appl. Phys. **91**, 5533 (2002).
- [11] Q. Wu, and X. C. Zhang, Appl. Phys. Lett. **67**, 3523 (1995).
- [12] A. Nahata, A. S. Weling, and T. F. Heinz, Appl. Phys. Lett. **69**, 2321 (1996).
- [13] M. Nagai, K. Tanaka, H. Otake, T. Bessho, T. Sugiura, T. Hirosumi, and M. Yoshida, Appl. Phys. Lett. **85**, 3974 (2004).
- [14] 西澤潤一, テラヘルツ波の基礎と応用, 工業調査会 (2005).
- [15] M. Born, E. Wolf 原著 ; 草川徹 訳, 光学の原理, 東海大学出版会 (2005).
- [16] M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, Appl. Phys. Lett. **69**, 2122 (1996).
- [17] J. L. W. Siders, S. A. Trugman, F. H. Garzon, R. J. Houlton, and A. J. Taylor, Phys. Rev. B **61**, 13633 (2000).
- [18] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, and M. Bonn, Phys. Rev. B **70**, 033202 (2004).
- [19] E. Beaurepaire, G. M. Turner, S. M. Harrel, and M. C. Beard, J. Y. Bigot, and C. A. Schmuttenmaer, Appl. Phys. Lett. **84**, 3465 (2004).
- [20] D. J. Hilton, R. D. Averitt, C. A. Meserole, G. L. Fisher, D. J. Funk, J. D. Thompson, and A. J. Taylor, Opt. Lett. **29**, 1805 (2004).
- [21] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. A. Trugman, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011006 (2006).
- [22] J. B. Heroux, Y. Ino, M. Kuwata-Gonokami, Y. Hashimoto, and S. Katsumoto, Appl. Phys. Lett. **88**, 221110 (2006).
- [23] J. B. Heroux, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and M. Kuwata-Gonokami, Phys. Stat. Sol. **3**, 4271 (2006).

- [24] H. Zhan, J. Deibel, J. Laib, C. Sun, J. Kono, D. M. Mittleman, and H. Munekata, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).
- [25] M. C. Beard, G. M. Turner, and C. A. Schmuttenmaer, *Phys. Rev. B* **62**, 15764 (2000).
- [26] R. D. Averitt, A. I. Lobad, C. Kwon, S. A. Trugman, V. K. Thorsmolle, and A. J. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017401 (2001).
- [27] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. Fourmaux, A. Cavalleri, D. Brassard, M. A. El Khakani, J. C. Kieffer, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 226401 (2007).
- [28] R. Huber, F. Tause, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, and A. Leitenstorfer, *Nature* **414**, 286 (2001).
- [29] R. Huber, C. Kubler, S. Tubel, A. Leitenstorfer, Q. T. Vu, H. Haug, F. Kohler, and M. C. Amann, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027401 (2005).

## 第4章 実験装置と試料

本章では、本研究で実際に構築した実験光学系について説明し、その後、試料として用いた反強磁性体 NiO 及び MnO の各種物性について述べる。

### 4.1 実験光学系

本節では、本研究で使用した実験光学系について説明する。図 4-1 に光ポンプーテラヘルツプローブ測定を行うときの実験配置を示すが、その他の多様な測定もできる光学系となっている。励起光パルス (Pump pulse) を遮光すれば、一般的な透過型 THz-TDS として利用でき、また、放射光パルス (Radiation pulse) を遮光し、チョッパーを励起光パルス側に移動させればテラヘルツ波放射分光ができる。以下に図 4-1 に示す光学系の詳細について述べる。再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spectra Physics 製 Hurricane, 中心波長 800 nm, パルス幅約 120 fs, 繰り返し周波数 1 kHz あるいは, Spectra Physics 製 Spitfire, 中心波長 800 nm, パルス幅約 35 fs, 繰り返し周波数 1 kHz) により発生した光パルスは  $\lambda/2$  波長板で偏光を制御され、偏光ビームスプリッター (Edmund 社製 47047-H) によって試料の励起に用いる励起光パルス (反射) と透過光パルスに分けられる。透過光パルスはさらにビームサンプラー ( $R \sim 5\%$ ) でテラヘルツ波パルス発生に用いる放射光パルスと、EO 検出に用いる検出用光パルス (Probe pulse) に分けられる。ただし、光源として Spitfire を用いる場合は、ビームスプリッター通過によるパルス幅の広がりを避けるため金ミラーのエッジ部分を利用して光パルスを分割した。放射光パルスはロックイン検出のためチョッパー (NEW FOCUS 製 MODEL 3501, 変調周波数 500 Hz, Ti:Sapphire レーザーの発振と同期) で変調され、ビームエキスパンダー (平凹レンズ  $f = -25$ , 平凸レンズ  $f = 120$ ) によりビーム径を 30 mm 程度に広げられた後、p-InAs (Zn-doped,  $n_{hole} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , (111)配向) に照射される。平均パワーはチョッパー後で約 15 mW である。p-InAs により反射した放射光パルスはブラックポリプロピレンフィルムにより遮光されるが、p-InAs 表面から発生したテラヘルツ波パルスはフィルムを透過し、非軸放物面鏡 ( $f = 101.6 \text{ mm}$ ) によって試料へ集光される。試料を透過したテラヘルツ波パルスは 2 つ目の非軸放物面鏡 ( $f = 101.6 \text{ mm}$ ) で再び平行化され、3 つ目の非軸放物面鏡 ( $f = 50.8 \text{ mm}$ ) で検出素子である ZnTe (厚さ 1 mm, もしくは 2.5 mm, (110)配向) へと集光される。テラヘルツ波はバランス型 EO 検出によって検出する。検出用光パルスはディレイステージ (シグマ光機製, SGSP26-150) により遅延時間を制御され、 $\lambda/2$  波長板と偏光板で偏光・パワーを調節される。その後、平凸レンズ ( $f = 150 \text{ mm}$ ) とテラヘルツ波パルス集光用の非軸放物面鏡に空けられた穴を通り、ZnTe へとテラヘルツ波パルスと同軸に集光される。そして、ZnTe を透過した検出用光パルスは両凸レンズ ( $f = 75 \text{ mm}$ )

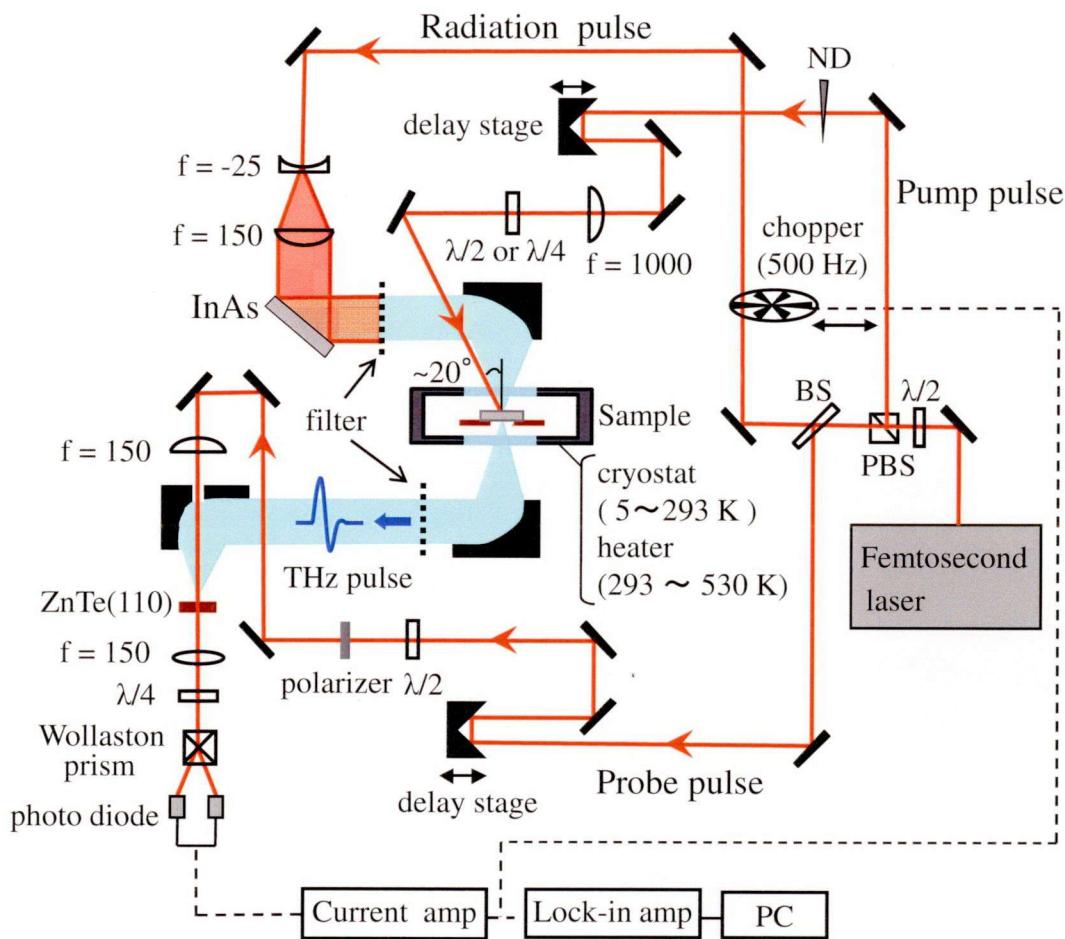


図4-1 本研究で使用した実験光学系。

により再度集光されながら  $\lambda/4$  波長板を通過し、ウォラストンプリズムにより S 偏光と P 偏光に分けられ、それぞれフォトダイオード（浜松ホトニクス製、Si PIN フォトダイオード S3883）に入射される。2 つのフォトダイオードは差動接続して、その差分信号を得る。得られた信号はカレントアンプ(STANFORD RESEARCH 製 MODEL SR570, 増幅率 100  $\mu\text{A}/\text{V}$ )で増幅された後、ロックインアンプ (STANFORD RESEARCH 製 MODEL SR830) によりロックイン検出された。なお、測定中はテラヘルツ波光学系内を乾燥空気で置換した。

励起光パルスは ND フィルターで強度を調節され、遅延ステージ（シグマ光機製、SGSP(MS)26-200）により遅延時間を制御された後、入射角約 20°で試料へと照射される。なお、試料に対して励起光パルスを垂直入射してテラヘルツ波放射分光を行う場合には、試料手前の放物面鏡を取り外す必要がある。試料を透過する励起光パルスはブラックポリプロピレンフィルムにより遮光される。また、励起光パルスの偏光は  $\lambda/2$  波長板、もしくは  $\lambda/4$  波長板によって直線偏光や円偏光に制御される。平凸レンズ ( $f = 1000 \text{ mm}$ ) のある

場合には、励起光パルスは集光されながら試料に照射される。このとき、試料上でのビーム径をナイフエッジ法[1]で調べたところ、縦 ~ 1.2 mm、横 ~ 0.7 mm の楕円形であった。なお、平凸レンズのない場合には、そのビーム径は 5 ~ 10 mm 程度であった。

試料の温度は、クライオスタットを用いて 5 ~ 293 K、ヒーターを用いて 293 K ~ 530 K まで変化させることができるため、幅広い温度変化測定が可能である。クライオスタットを用いた低温測定用の真空チャンバーにおける窓材としては主に、励起光パルス入射側に合成石英（厚さ : 3 mm）、反対側に Si（厚さ : 6 mm）を使用した。しかし、合成石英は Si に比べてテラヘルツ波の高周波成分の透過率が悪いため、励起光パルスを必要としないテラヘルツ波透過測定のような実験の場合には、両側に Si 窓を用いた。ヒーターを用いた高温測定時に使用する高温セルの窓材としては、励起光パルス入射側には同じく合成石英（厚さ : 3 mm）を用い、反対側には結晶石英（z-cut）（厚さ : 3 mm）を用いた。

## 4.2 NiO の各種物性

NiO は一般的には各種磁性材料の原料、触媒、磁気着色剤等として用いられている[2]。硝酸塩、水酸化物、炭酸塩等の熱分解によって得られるが、空气中で分解した場合、NiO に相当するより過剰の酸素を含む不定比化合物となる。過剰酸素量の増大とともに格子定数は増大する。この酸素量は分解時の酸素分圧、分解温度、出発原料により異なるが、1000°C 程度で分解したものは純 NiO に近くなることが知られている[3]。純 NiO は淡緑色であるが、過剰酸素を含むものは灰色または黒色である。また、酸に可溶であるが、強熱すると灰黒色になり、酸に溶けにくくなる等の性質を持つ。高純度 NiO は室温で  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  以上の良い絶縁性を示し、定比性からのずれが大きい  $\text{Ni}_{0.995}\text{O}$  では  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 、Li を 10 % 添加すると  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  程度の p 型半導体となる[4]。この半導体性との関連で触媒作用に対する効果の研究が多い[5]。一方で、NiO は反強磁性体結晶であり、その高い Neel 温度（523 K）と反強磁性共鳴周波数（2 K 及び 300 Kにおいてそれぞれ 1.09 THz 及び 1.02 THz [6]）からスピントロニクス等への応用が期待されている。しかし、強磁性体が広く応用されている一方

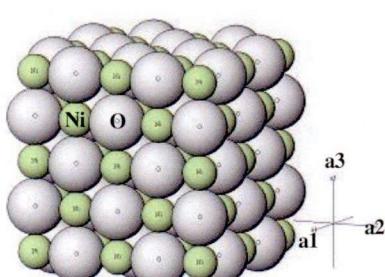


図 4-2 NiO の結晶構造。

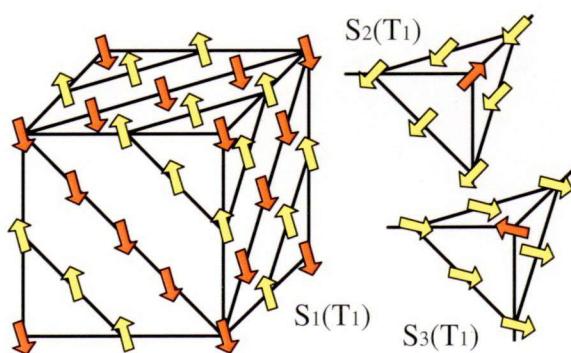


図 4-3 NiO のスピン構造(配向面は(111) ( $T_1$ ))。

で、反強磁性体は数ピコ秒（強磁性体の約 1 / 100）という高速なスピン応答を持ちながら、その研究は学術的なものに限られてきた[7]。図 4-2 に NiO の結晶構造、図 4-3 にスピン構造を示す。NiO は{111}面内でスピンが反平行に整列している反強磁性体であり、磁化容易方向は $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向である。 $(1\bar{1}\bar{1})$ （以下では  $T_2$  で表す。）、 $(1\bar{1}1)$  ( $T_3$ )、 $(\bar{1}11)$  ( $T_4$ ) も  $(111)$  ( $T_1$ ) と等価であり、さらに磁化容易方向も $\langle 11\bar{2} \rangle$ （以下では  $S_1$  とする。）のほかに $\langle \bar{2}11 \rangle$  ( $S_2$ )、 $\langle 1\bar{2}1 \rangle$  ( $S_3$ ) をとることができる。S は T の中に点在しており、成長後に処理を施していない NiO は黒っぽい色で、S、T 共に断面積が  $1 \mu\text{m}^2$  程度のドメインであるが、熱処理（アルゴン 90 %、酸素 10 %、流量 10 l/min の中で 1400 K まで熱し、2 K/min で除冷）を施すことで緑色を帯びるようになり、T は  $100 \mu\text{m}$  程度の大きさになる[10]。また、結晶構造は Neel 温度以上では NaCl 型であるため、反転対称性を持つ。それに対し、Neel 温度以下ではスピン整列の影響で $\langle 111 \rangle$ 方向（磁化容易面と垂直。 $T_2 \sim T_4$  でも同様に磁化容易面と垂直）に少し縮む。さらにスピン配列方向 $\langle 11\bar{2} \rangle$ にも歪みを持ち ( $S_2$ 、 $S_3$  についてもスピン配列方向に歪む)、三方晶（菱面体晶）のような結晶構造となるが、これらを考慮しても反転対称性は保たれている[11-13]。

本研究では、ベルヌーイ法で作製された 3 種類の配向面(111), (100), (110)を持つ単結晶試料を用意した。ベルヌーイ法は融液成長による単結晶合成法のひとつで、装置上部の容器に入れた微粉末原料をバイブレーターで振動させて、ふるい落とし酸水素炎で加熱して溶融させ、その溶融体を炉内配置した種結晶の上端に付着させた後、種結晶を回転させながら一定速度で下方に移動させることで溶融体を冷却して結晶化させる[14]。この方法は、他の結晶合成法に比べて安価であり、短時間に低コストで大型結晶が得られる。本研究で用いた試料は、熱処理等の特別な処理はしていないが、表面は鏡面研磨している。また、図 4-4 に本研究で使用した NiO ((110)配向、厚さ : 300  $\mu\text{m}$ ) の基板全体、図 4-5 に偏光顕微鏡を透過配置で用いて NiO(110) (厚さ : 100  $\mu\text{m}$ ) を観察した様子を示す。偏光顕微鏡は、

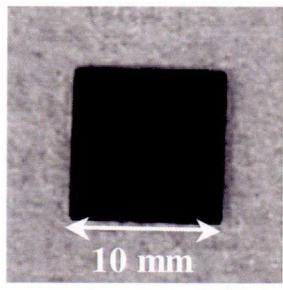


図 4-4 NiO(110).

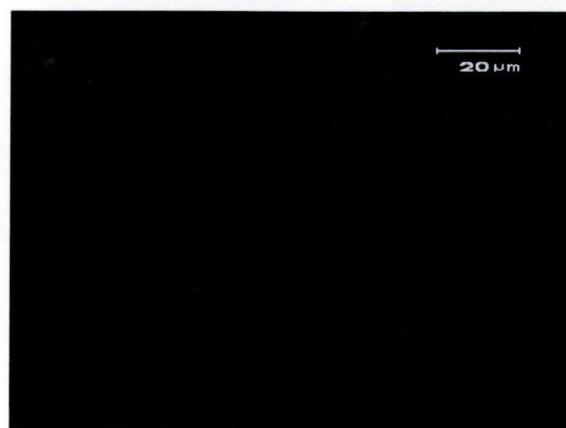


図 4-5 NiO(110)の偏光顕微鏡による観察。

偏光子と検光子の偏光方向が互いに垂直になるような配置（クロスニコル条件）にしておくことで試料の複屈折分布を測定できる。つまり、偏光顕微鏡で NiO の T ドメインを観察することができる[11]。図 4-5 をみると、少しあわづらが、緑色の明るさの違いが確認でき、これが T ドメインに対応すると考えられる。この T ドメインは縦方向に細長い形状のものが多いように見受けられ、その大きさは大きく見積もっても 5~10 μm 程度であると考えられる。

また、試料の X 線回折法（XRD : X-ray diffraction）による結晶構造解析も行った。使用した X 線は Cu における  $K\alpha_1$  線（波長：1.5404 Å）である。X 線は原子と同じオーダーの波長を持っており、これを結晶に入射すると、Bragg の条件 ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ,  $d$  : 面間隔,  $\theta$  : 結晶面と X 線がなす角,  $\lambda$  : 波長,  $n$  : 整数) を満たすときに回折強度が最大になり、回折曲線にピークが現れる[15,16]。この回折曲線からは、面間隔（格子定数）や面配向を知ることができ、そのピークの半値幅は結晶性を、回折強度は原子の種類や結晶の厚さを反映する。図 4-6 に  $\theta$ - $2\theta$  法によって結晶配向軸を定性的に調べた結果を示す。 $\theta$ - $2\theta$  法は、X 線の入射方向に対し試料台を  $\theta$ だけ回転させ、検出器を  $2\theta$  の範囲で動かしながらスキャンする方法である。この  $\theta$ - $2\theta$  法における回折ピーク位置は、Bragg の条件に従うので、回折面の面指数及び結晶の格子定数に関する情報が得られる。

さらに主配向軸に対する配向性を評価するため、高分解 X 線回折（HR-XRD）によるロッキングカーブ測定も行った。ロッキングカーブ測定は、検出器を Bragg 条件に固定し、入射角  $\theta$  を Bragg 角度のまわりでスキャンさせる測定方法である。この測定のピーク半値幅から結晶のモザイク状態（回折結晶面の歪みの分布）について知ることができ、また双晶の有無についての評価もできる。本研究で使用した試料に関してロッキングカーブ測定を行った結果を図 4-7 に示す。 $\theta$  スキャンのステップ幅は、図 4-7(a), (b) で  $0.004^\circ$ 、図 4-7(c) では  $0.002^\circ$  であった。単結晶の T ドメインが存在している場合には、ロッキングカーブ測定で半値幅の非常に狭いピークが分かれていると予想されたが、図 4-7(a), (b) では、ピークの分裂は確認できず、半値幅も一般的な単結晶のものと比べると非常に広い。半値幅が広くなる原因としては、結晶成長の段階において結晶軸にゆらぎが生じ、歪みや結晶欠陥

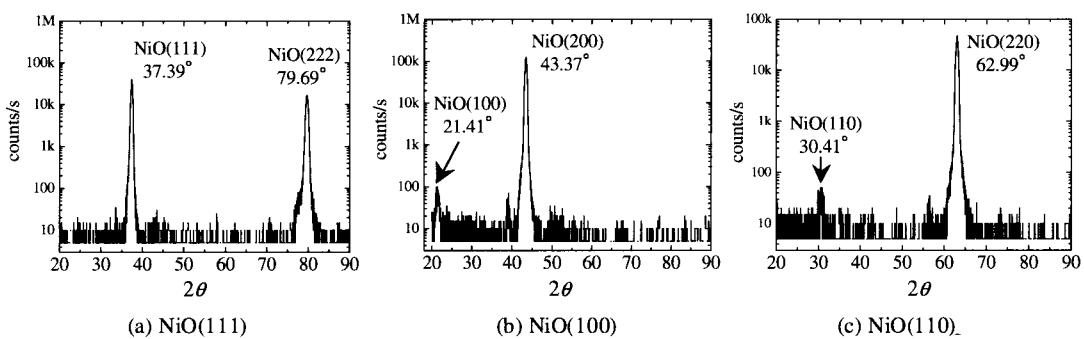


図 4-6  $\theta$ - $2\theta$  法による結晶配向軸の同定。

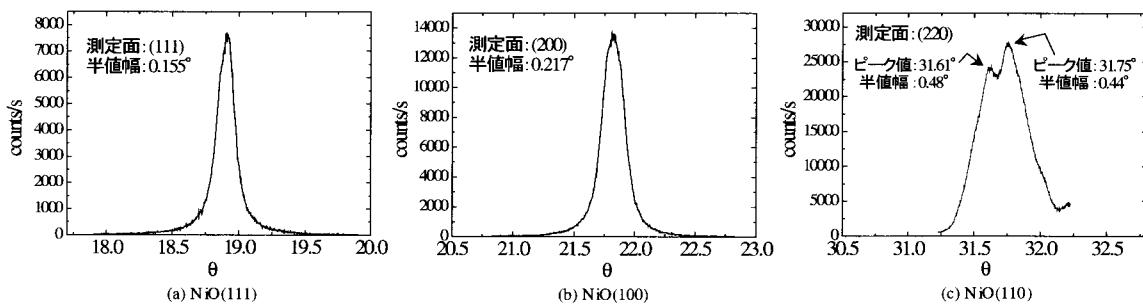


図 4-7 NiO のロッキングカーブ測定結果。

(特に酸素欠損)ができたこと等が考えられる。一方、図 4-7(c)ではピークが 2 つ確認でき、そのピーク間値は約  $0.14^\circ$  であった。NiO における X 線回折による構造解析についてはすでにいくつか報告されており、297 K における三方晶の格子定数が  $a_0 = 4.1758 \text{ \AA}$ 、結晶軸角が  $90.0583^\circ$  であると求められている[12,13]。これをもとに、異なる T ドメイン間では面間隔が異なることを考慮し、(110)面に関してその Bragg 角度の差を見積もると  $0.0357^\circ$  となる。これは、図 4-7(d)で得られたピーク間値に比べて非常に小さい。また、図 4-7(c)では半値幅も非常に大きいことから、このピーク分裂は単結晶 T ドメインによるものではなく、図 4-7(a)、(b)の場合と同様にさまざまな歪み、欠陥によるものである可能性がある。以上の X 線回折の結果より、今回用意した NiO 单結晶は完全な单結晶 T ドメインのみで構成されているわけではなく、特に、NiO(110)では、結晶方位が若干異なるドメインも存在している可能性があり、非常に複雑な結晶構造となっていると考えられた。

次に、NiO のバンドギャップの起源や電子構造に関して説明する[17]。NiO における  $\text{Ni}^{2+}$  イオンは 3d 軌道に 8 個の電子、全スピン量子数  $S = 1$  を持つ。通常の一電子近似のバンド理論では、NiO のような遷移金属酸化物の 3d 軌道からなるバンドは完全には詰まっておらず金属的な伝導を示すはずであるが、3d 遷移金属の酸化物は典型的な絶縁体であるものが多い。これに関して、電子間のクーロン相互作用を考慮した理論的研究が Mott や Hubbard によって行われ、電子相関効果による d 電子の局在、d バンドの分裂によって生じるモット・ハバード型絶縁体という概念が確立してきた。さらに最近、光吸収測定[18-20]や光電子分光[21]の研究により酸素の p バンドの重要性が指摘され、NiO のバンドギャップは正確には p バンドと分裂した d バンドの上方バンドとの間に生じる p-d 電荷移動型ギャップであることが明らかになった。また、モット絶縁体で破綻していると考えられていたバンド理論でバンドギャップを説明する試みも続けられ、電子相関に関する理解が深まってきたが、いまだに不明な部分もある。光吸収スペクトルや光電子分光から化学量論的な NiO 中の  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの 3d 電子は、酸素 p 軌道との混成はあるものの、本質的には局在していると考えられる。d 電子の局在する条件は、酸素の p バンドの存在を無視した場合、 $\text{Ni}^{2+}$  イオン間の電

子の移動  $d^8 + d^8 \rightarrow d^7 + d^9$  に要するクーロンエネルギー  $U$ , すなわち, 強い電子相関のため分裂している 3d 軌道の下部ハバードバンドから上部ハバードバンドへの遷移に要するエネルギーが d バンド幅  $W$  より大きいことである。d-d 遷移に対応する光吸收スペクトルが  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの局在  $d^8$  電子配置多重項内の遷移で説明がつくことから, 光電子スペクトルの解析も, まず配位子場理論により試みられた[22]。これにより, 光電子スペクトルにおいて価電子帯の頂上から約 4 eV 以内の構造を  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの d-d 遷移の多重項と同定されたが, 酸素 p バンドより深いところ, 8 eV を中心にサテライト構造が見られ, これは配位子場理論による解析では説明がつかない。そこで, Fujimori らは酸素の p 軌道が果たす役割も取り入れるために,  $\text{Ni}^{2+}$  イオンとそれを取り囲む 6 個の  $\text{O}^{2-}$  イオンからなるクラスターを用いた電子構造の解析を行った[19]。このクラスターモデルでは  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの 3d 電子間の相互作用と  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの 3d 軌道と  $\text{O}^{2-}$  イオンの 2p 軌道との軌道混成を電子間配置相互作用(CI:configuration interaction) の描像によって取り入れる。イオン結合的な電子配置 ( $\text{Ni}^{2+}(\text{O}^{2-})_6$ ) を出発点として, 3d と 2p の混成の効果は, Ni へ電子が 1 個移った電子配置  $d^9\text{L}$  ( $\text{L}$ : 酸素 p 軌道の正孔), 2 個移った  $d^{10}\text{L}^2$  が混成してくると考える。電荷移動  $d^8 \rightarrow d^9\text{L}$  に要するエネルギー  $\Delta$  を電荷移動エネルギーと定義すると, 光電子放出の終状態での電荷移動  $d^7 \rightarrow d^8\text{L}$  には  $\Delta - U$  を要する。バンドギャップの大きさは, 十分離れた電子と正孔を 1 個ずつ励起するのに要する最小のエネルギーと定義され,  $\text{NiO}$  では軌道混成を無視すれば, クラスター間の電荷移動  $d^8 + d^8 \rightarrow d^9 + d^8\text{L}$  に対応し, これに要するエネルギー  $\sim \Delta$  で与えられる。クラスターモデルによる光電子スペクトルの解析結果によれば, 最適なパラメーターは,  $\Delta \sim 4$  eV,  $U \sim 7$  eV で主構造が  $d^8 \rightarrow d^9\text{L}$  の遷移, サテライト構造が  $d^8 \rightarrow d^7$  遷移によるとしてスペクトル形状が説明できることがわかっている。したがって,  $U > \Delta$  であるので  $\text{NiO}$  は電荷移動型バンドギャップを持つ電荷移動型絶縁体に属すと考えることができる。一方,  $U < \Delta$  の場合は, モット・ハバード型絶縁体となり, そのバンドギャップは  $U - W$  で与えられる。

続いて, 図 4-8 に  $\text{NiO}$  における  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの 3d 軌道のエネルギー準位図を示す[11]。 $\text{NiO}$  における 3d 軌道は, 結晶場, スピン-軌道相互作用, 交換場によって分裂する。

本研究で用いているフェムト秒光パルスの中心波長 800 nm (1.55 eV) に相当するエネルギーも示したが, そのエネルギーに対応する準位は存在せず, 1 光子の共鳴励起は存在しないと考えられる。しかし, 3d バンドの広がりや酸素欠損等による不純物準位が存在していると考えられるため, ある程度の吸収が生じる。800 nm の光に対する吸収係数は  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度, 侵入長は  $100 \mu\text{m}$  程度である[18]。

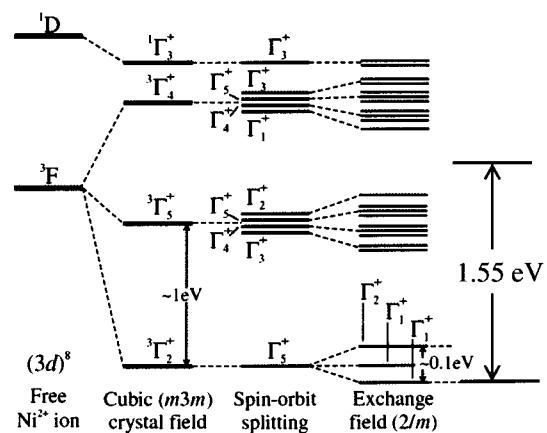


図 4-8  $\text{NiO}$  の 3d 軌道のエネルギー準位図 [11]。

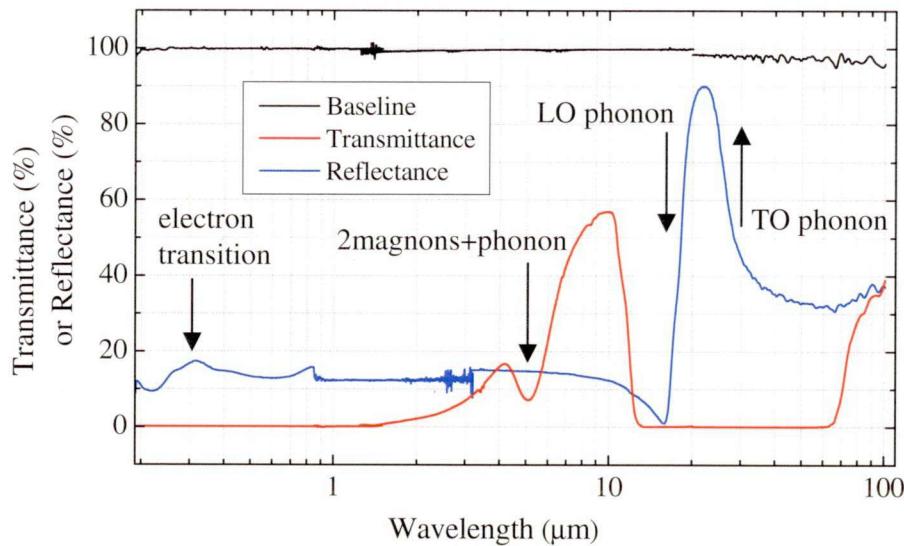


図 4-9 NiO の UV-vis-IR 領域における透過率及び反射率.

次に、図 4-9 に NiO の紫外-可視-赤外領域における透過率と反射率を示す。赤外スペクトルの測定には FT/IR-665V (JASCO 製), 紫外-可視-近赤外 (0.19 ~ 3.2 μm) のスペクトル測定には UV-3100PC (SHIMADZU 製) を使用した。FT/IR-665V を用いた測定ではさらに波長範囲 2 ~ 20 μm (ビームスプリッター: KBr, 光学窓: KRS5, 検出器: TGS) と 16 ~ 100 μm (ビームスプリッター: Maylar (5 μm), 光学窓: ポリエチレン, 検出器: PE-TGS) に分けて測定を行った。スペクトルの個々の吸収等に対する帰属は参考文献[18]で詳しく説明している。反射率では、波長 20 ~ 25 μm 付近で大きな反射率を示しているが、これは TO フォノン (0.044 eV, 電磁波の波長に変換すると 28 μm) と LO フォノン (0.076 eV, 電磁波の波長に変換すると 16 μm) に囲まれた reststrahlen band である。反射スペクトル中の 0.3 μm (4.1 eV) 付近に見られるわずかなピークは先に述べたように Ni<sup>2+</sup>イオンの d 軌道と O<sup>2-</sup>イオンの 2p 軌道間の電荷移動遷移に対応すると考えられる[19]。一方、透過率を見ると、短波長側ではほとんど透過していない。これは、d-d 遷移や酸素欠損等による不純物準位への遷移といった様々な吸収がこの領域に混在していることに加え、測定試料が 500 μm と比較的厚かつたことに起因すると考えられる。ちなみに、酸素の 2p バンドから自由電子的な伝導帯 (Ni の 4s, 4p 軌道) への遷移は約 12 eV (103 nm) より高いエネルギーの構造において同定され、すべての酸化物に共通にみられることが知られている[20]。また、5 μm 付近の吸収は NiO の反強磁性秩序に関係するもので、2マグノン・1フォノン吸収であると考えられている[18]。また、12 μm 以上の波長の光に対して透過しなくなるのは光学フォノンによる吸収のためである。

次に、X線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy) [23]によるNiO(110)の試料表面の構成元素分析の評価結果を図4-10に示す。測定は本研究で実施されたテラヘルツ波放射分光の実験において、高強度でフェムト秒光パルスを照射した際に焼けたダメージ部分とそうでない鏡面部分について行った。測定試料に軟X線(AlのK $\alpha$ 線(波長:8.34Å))を照射すると、光電効果によって、励起された電子が真空中に放出される。この電子のエネルギーを測定して得たエネルギースペクトルを解析することで、表面近傍(深さ数nm程度)に存在する原子の種類・量・化学状態等について分析するのがXPSである。光による励起なので、電子やイオンで測定を行う場合よりも、測定時における試料損傷の程度は少ない。内殻電子を励起した場合には、そこにできた空孔へ高いエネルギー準位にある電子が落ちてくる。この緩和過程において特性X線やオージェ電子が発生する。図4-10における「O KLL」は酸素原子のK-L殻間遷移による信号、また、「Ni LMM」はニッケル原子のL-M殻間遷移による信号を表す。原子から放出される電子は、固体中から真空中へと放出される過程の間に色々なエネルギー損失過程を経るため、検出される電子の大部分はエネルギーを失った後のものであるが、広いエネルギー範囲に分布している。これに対し、エネルギーを失わずに真空中へと放出された電子は、その量こそ少なもののが鋭いピークを形成する。スペクトル上にはこれらの電子がすべて現れる。図4-10を見ると、ダメージのない鏡面部分のXPSスペクトルでは、Ni, O原子に対応するピークと少量のC原子のピークが検出されている。一方で、ダメージ部分のXPSスペクトルではNi, O原子ピークが著しく減少し、C原子のピークが増大しているのがわかる。これは、高強度でフェムト秒光パルスを照射したことにより試料の表面が焼け、炭化していることを示唆している。しかしながら、XPSでは試料表面の深さ数nmまでの情報しか与えないのに、一概にダメージ部分がバルクとしてNiOの反強磁性秩序等の特性を失っているとは考えにくい。

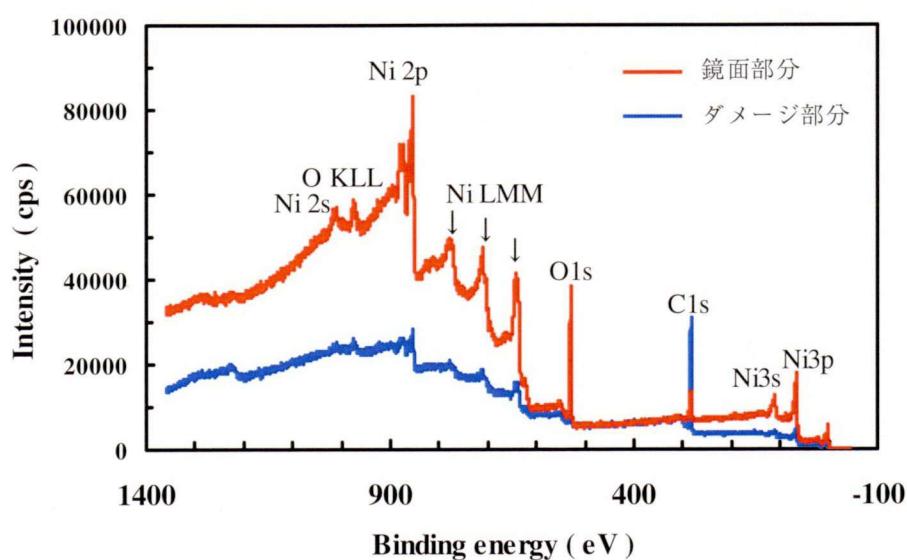


図4-10 NiO(110)におけるXPSスペクトル [24,25].

### 4.3 MnO の各種物性

MnO は基本的には NiO と同じ結晶構造、スピノル構造を持つ遷移金属酸化物である。easy-plane 型の反強磁性体結晶であり、Neel 温度が 118 K [26]、反強磁性共鳴周波数が 2 Kにおいて 0.83 THz [6]であることが知られている。ただし、反強磁性秩序を構成するスピノルの長さが異なり、MnO における  $Mn^{2+}$  イオンは 3d 軌道に 5 個の電子、全スピノル量子数  $S = 5/2$  を持つ。MnO は、 $MnO_2$  や  $Mn_2O_3$  といったその他の適当な酸化マンガンあるいは炭酸マンガン ( $MnCO_3 \cdot nH_2O$ ) 等を水素気流中で加熱することで得られる[14]。また、NiO 同様、過剰の酸素を含む不定比化合物となることが多い。

図 4-11 に本研究で使用した MnO ((111)配向、厚さ : 100  $\mu m$ ) の基板全体図を示す。Neel 温度以下の偏光顕微鏡によるドメイン観察等は行っていないが、アニール処理のような特別な処理を行っていないため、ドメインの大きさは NiO と同じく数  $\mu m$  ~ 数十  $\mu m$  程度と予想される。

本研究で用いた MnO(111)の試料は、XRD の  $\theta$ - $2\theta$  法によって結晶配向面が(111)であることを確認した。さらに、主配向軸に対する配向性を評価するため、(111)面において HR-XRD によるロッキングカーブ測定を行った。その結果を図 4-12 に示す。 $\theta$ スキャンのステップ幅は、0.002° であった。単結晶の T ドメインが存在していることを示唆するピーク分裂は確認できず、半値幅も一般的な単結晶のものと比べると非常に広かった。これは、結晶成長の段階における結晶軸のゆらぎのために、歪みや結晶欠陥（特に酸素欠損）ができていることを意味する。したがって、今回用いた試料が質の良い単結晶 T ドメインのみで構成されているのではなく、多結晶のようなドメイン配向を有している可能性が考えられる。

MnO のバンドギャップの起源や電子構造に関するもの、光吸収測定[27-29]や光電子分光法[30]、さらには電子エネルギー損失分光法（EELS : electron energy-loss spectroscopy）[31] によって調べられており、クーロンエネルギー  $U$ 、電荷移動エネルギー  $\Delta$  を考慮することによって、各遷移過程やバンドギャップ、その絶縁体型について議論してきた。当初、MnO のバンドギャップは実験手法によってさまざまな値（3.6 ~ 4.3 eV）[32] をとり、この遷移

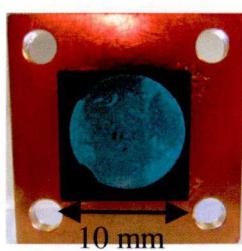


図 4-11 MnO(111).

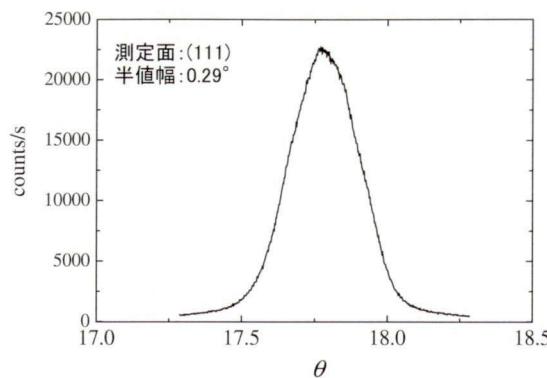


図 4-12 MnO のロッキングカーブ測定結果。

の起源についても  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道間の遷移や  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道から 4s 軌道への遷移等、意見がわかれることろであった。その後、NiO の場合と同様に、イオン結合的な電子配置 ( $Mn^{2+}(O^{2-})_6$ ) を出発点としたクラスターモデルを用いた電子構造の解析が行われた [30]。その結果、 $Mn^{2+}$  イオン間の電子の移動  $d^5 + d^5 \rightarrow d^4 + d^6$  に要するクーロンエネルギーとクラスター間の電荷移動  $d^5 + d^5 \rightarrow d^6 + d^5L$  に要するエネルギーがほぼ同じであることが示された ( $\Delta \sim 7 \text{ eV}, U \sim 7.5 \text{ eV}$ )。また、Zaanen, Sawatzky, Allen によって提唱された遷移金属化合物における絶縁体型の相図 (ZSA 相図) [33] においても MnO はモット・ハバード型と電荷移動型の相境界に近いところに位置する。したがって、MnO におけるクラスター内では  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道と  $O^{2-}$  イオンの 2p 軌道の重なりが非常に強く混成バンドのようなものを形成していると考えられている。それゆえ、d-d 遷移を通じた遷移時に  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道の下部ハバードバンドバンドにできる正孔は  $O^{2-}$  イオンの 2p 軌道バンドからの電荷移動により補償される[31]。つまり、 $O^{2-}$  イオンの 2p 軌道バンドに正孔が生成される。あるいは、クラスター内の  $O^{2-}$  イオンの 2p 軌道バンドから  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道の上部ハバードバンドへの遷移が直接生じている可能性もある。

続いて、図 4-13 に NiO における  $Ni^{2+}$  イオン及び MnO における  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道のエネルギー準位を比較した図を示している[34]。NiO における 3d 軌道は 8 個の電子を持ち、結晶場による分裂が生じることが知られている。一方で、MnO では  $Mn^{2+}$  イオンの 3d 軌道において、スピンの向きも考慮した 10 個の電子状態のうち、5 個の電子状態が満たされており、基底状態ではこれらのすべてが高スピン状態を持っている。逆に、残りの低スピン状態はすべて空いた状態となっている。

この対称性のために、MnO の 3d 軌道における基底状態の結晶場による分裂は生じない[31]。

また、本研究で用いているフェムト秒光パルスの中心波長 800 nm (1.55 eV) に相当するエネルギーも図 4-13 中に示したが、そのエネルギーに対応する準位は存在せず、1 光子の共鳴励起は存在しないと考えられる。しかし、3d バンドの広がりや酸素欠損等による不純物準位が存在していたりすると考えられるため、NiO 同様、ある程度の吸収が生じると考えられる。

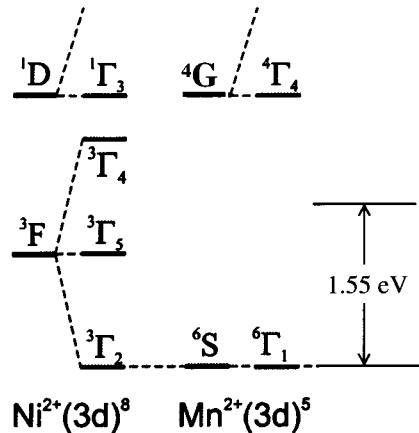


図 4-13 NiO 及び MnO の 3d 軌道のエネルギー準位図 [34]。

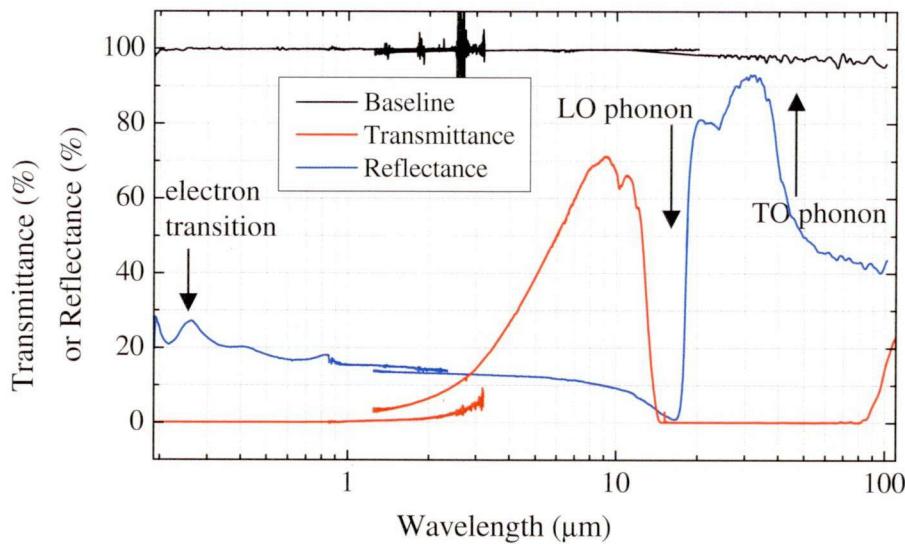


図 4-14 MnO の UV-vis-IR 領域における透過率及び反射率。

次に、図 4-14 に本研究で用いた MnO(111)の紫外-可視-赤外領域における透過率と反射率を示す。反射率では、波長 20 ~ 40 μm 付近で大きな反射率を示しているが、これは TO フォノン (0.034 eV, 電磁波の波長に変換すると 36 μm) [35] と LO フォノン (0.069 eV, 電磁波の波長に変換すると 18 μm) [36] に囲まれた reststrahlen band である。反射スペクトル中の 0.26 μm (4.7 eV) のピークは、MnO におけるバンドギャップに対応すると考えられ、Mn<sup>2+</sup>イオンにおける d-d 遷移のひとつ、あるいは、Mn<sup>2+</sup>イオンの 3d 軌道から 4s 軌道への遷移等に対応すると考えられる[31]。一方、透過率を見ると、15 μm 以上で透過していないのは光学フォノンによる吸収のためである。また、数 μm 以下の短波長側ではほとんど透過していない。これは、d-d 遷移や酸素欠損等による不純物準位への遷移といった様々な吸収がこの領域に混在していることに加え、測定試料が 500 μm と比較的厚かったことに起因すると考えられる。図 4-15 に示した透過率の拡大図を見ると、610 nm (2.03 eV) や 480 nm (2.58 eV) 付近で観測されるべき d-d 遷移の構造がわずかに確認できた[27-29]。

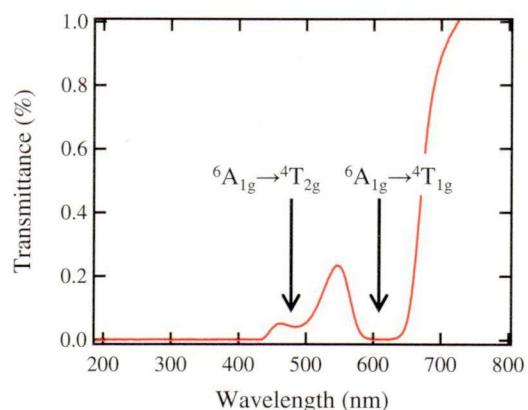


図 4-15 MnO の透過率の拡大図。

## 参考文献

- [1] レーザー学会編, レーザーハンドブック (第2版) p.487, オーム社 (2005).
- [2] 高本進, 稲本直樹, 中原勝嚴, 山崎昶, 化合物の辞典, 朝倉書店 (1997).
- [3] 田部浩三, 清山哲郎, 笹木和雄, 金属酸化物と複合酸化物, 講談社 (1978).
- [4] E. J. W. Verwey, Chem. Weekblad **44**, 705 (1948).
- [5] F. S. Stone, Adv. Catal. **13**, 35 (1962).
- [6] A. J. Sievers, III, and M. Tinkham, Phys. Rev. **129**, 1566 (1963).
- [7] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, A. Tsvetkov, R. V. Pisarev, and Th. Rasing, Nature **429**, 850 (2004).
- [8] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R.V. Pisarev, A.M. Balbashov, and T. Rasing, Nature **435**, 655 (2005).
- [9] T. Satoh, N.P. Duong, and M. Fiebig, Phys. Rev. B **74**, 012404 (2006).
- [10] I. Sanger, V. V. Pavlov, M. Bayer, and M. Fiebig, Phys. Rev. B **74**, 144401 (2006).
- [11] M. Fiebig, D. Frohlich, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R.V. Pisarev, and H. Weber, Phys. Rev. Lett. **87**, 137202 (2001).
- [12] M. T. Hutchings, and E. J. Samuelsen, Phys. Rev. B **6**, 3447 (1972).
- [13] G. A. Slack, J. Appl. Phys. **31**, 1571 (1960).
- [14] 日本化学会編, 第5版 実験化学講座 23 無機化合物, 丸善出版 (2005).
- [15] 仁田勇, X線結晶学, 丸善 (1961).
- [16] L. V. Azároff 原著; 平林真, 岩崎博 訳, X線結晶学の基礎, 丸善出版 (1973).
- [17] 津田惟雄, 那須奎一郎, 藤森淳, 白鳥紀一, 電気伝導性酸化物(改訂版), 裳華房 (1993).
- [18] R. Newman, and R. M. Chrenko, Phys. Rev. **114**, 1507 (1959).
- [19] A. Fujimori, and F. Minami, Phys. Rev. B **30**, 957 (1984).
- [20] R. J. Powell, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [21] G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **53**, 2339 (1984).
- [22] D. E. Eastman, and J. L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. **34**, 395 (1975).
- [23] 日本表面科学会編, X線光電子分光法, 丸善出版 (1998).
- [24] G. H. Yu, L. R. Zeng, F. W. Zhu, C. L. Chai, and W. Y. Lai, J. Appl. Phys. **90**, 4039 (2001).
- [25] G. H. Yu, and C. L. Chai, Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc. **76**, 45 (2003).
- [26] B. Morosin, Phys. Rev. B **1**, 236 (1970).
- [27] G. W. Pratt, and R. Coelho, Phys. Rev. **116**, 281 (1959).
- [28] R. N. Iskenderov, I. A. Drabkin, L. T. Emel'yanova, and Y. M. Ksendzov, Sov. Phys. Solid State **10**, 2031 (1969).
- [29] D. R. Huffman, R. L. Wild, and M. Shinmei, J. Chem. Phys. **50**, 4092 (1969).
- [30] A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, S. Kimura, F. Minami, K. Siratori, M. Taniguchi, S. Ogawa, and S. Suga, Phys. Rev. B **42**, 7580 (1990).

- [31] B. Fromme, U. Brunokowski, and E. Kisker, Phys. Rev. B **58**, 9783 (1998).
- [32] J. B. Goodenough, A. Hamnett, G. Huber, F. Hullinger, M. Leiß, S.K. Ramasesha, and H. Werheit, *Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III*, Springer (1984).
- [33] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. **55**, 418 (1985).
- [34] M. Fiebig, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, J. Opt. Soc. Am. B **22**, 96 (2005).
- [35] E. M. L. Chung, D. M. Paul, G. Balakrishnan, M. R. Lees, A. Ivanov, and M. Yethiraj, Phys. Rev. B **68**, 140406 (2003).
- [36] T. Rudolf, Ch. Kant, F. Mayr, and A. Loidl, Phys. Rev. B **77**, 024421 (2008).

## 第5章 反強磁性体におけるテラヘルツ波放射分光

電子の持つスピニあるいは物質中の磁気モーメントを制御し、電荷の自由度に加えてスピニの自由度も利用した新たな工学分野であるスピントロニクスが脚光を浴びて久しい[1]。それに加えて、近年、マグノン（スピニ波）を制御し、磁気記録や論理回路といったデバイスへの応用を目指したマグノニクスと呼ばれる新規研究分野も開拓されようとしている[2-4]。これらの関連分野として、光と電子スピニの相互作用を利用した磁性の検出及び高速制御あるいは光の高速制御に関する研究を行うスピノオプティクスと呼ばれる新分野も確立されてきた[5]。以上のようなスピントロニクス、マグノニクス、スピノオプティクスといった工学分野の発展のために、電子スピニの高速応答の検出やその制御に関する研究というのは非常に重要である。とりわけ、「光・電磁波」と「電子スピニ」の超高速相互作用に関する詳細な知見を得ることは、物理的な興味だけでなく、次世代の高速スピンドバイスの開発に向けた基礎研究として工学的にも非常に意義がある。磁性体のスピンドイナミクスについてはこれまでに磁気第2高調波のような非線形光学効果、ファラデー回転や磁気カーポローブ法による観測が可能である。この手法を用いて、円偏光のフェムト秒光パルスによって誘起される逆ファラデー効果（瞬間にパルス磁場を生じさせる現象）を利用して磁性体 DyFeO<sub>3</sub> のスピニを非熱的かつコヒーレントに制御できること[9-11]や直線偏光フェムト秒光パルスによって励起した磁性体 FeBO<sub>3</sub> におけるコヒーレントマグノン生成の観測が報告されている[12]。その他、光ポンププローブ法等を用いて様々な強磁性体におけるスピニ応答に関する知見を得るための実験が数多く行われているが、そのほとんどが GHz オーダーのスピンドイナミクスに関するものであった。最近になって、反強磁性体 NiO における 1 THz のマグノン励起の観測が報告されたが[13]、テラヘルツ領域にいたる高速スピニ応答の検出やその励起機構の解明につながるような研究はまだ十分ではなく未解明な部分が多い。

テラヘルツ領域における電子スピニの高速応答について調べるために、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）を用いた実験手法が提案・開発されている。例としては、テラヘルツ領域における電子スピニ共鳴（THz-ESR）に関する研究[14]や高強度テラヘルツ波照射による反強磁性体 NiO のマグノンの直接励起及び制御[15]、あるいは、反強磁性体 YFeO<sub>3</sub> の磁気歳差運動における自由誘導減衰の観測[16]についての研究が挙げられる。本研究では、磁性体における高速スピンドイナミクスを観測するための強力な実験手法として、テラヘルツ波放射分光法を主に用いている。最近、強磁性体についてテラヘルツ波放射分光法を適用すると、電荷の挙動だけでなく電子スピニの高速応答を反映したテラヘルツ波放射が

得られることが報告されている[17-19]。このような磁性体から放射されるテラヘルツ波の放射機構を解明することは物質中の磁気秩序すなわち電子スピニの高速応答を知るのに重要な役割を果たす。磁性体の中でも特に反強磁性体は強磁性体よりも桁違いに速い数ピコ秒という高速スピニ応答を示し、スピニを利用した高速デバイスの発展を導き得る物質であると期待されている。その反面、反強磁性体はマクロな磁化を持たないため、そのスピニダイナミクスを調べるのは容易でなく報告例も少ない[13, 20-22]。そこで本研究では、反強磁性体へテラヘルツ波放射分光法を適用し、光パルスによって誘起される高速スピニダイナミクスや電子スピニと電磁波の相互作用がもたらす現象についての知見を深めることを目的としている。

本章では、反強磁性体 NiO, MnO の透過型 THz-TDS によるテラヘルツ分光、フェムト秒光パルスを用いたテラヘルツ波放射分光に関して本研究で得られた実験結果について述べる。また、反強磁性体から放射されるテラヘルツ波の温度依存性、励起光パルス強度依存性等について調べた実験結果を示し、そのテラヘルツ波放射機構、さらには反強磁性体におけるスピニ系の励起機構、すなわちマグノン励起機構について考察する。

### 5.1 NiO におけるテラヘルツ波透過測定

本節では、図 3-5 で示した透過型 THz-TDS を用いて、NiO(110)のテラヘルツ波透過測定を行った結果を示す。図 5-1 に室温において得られる試料のない場合の参考テラヘルツ波と NiO を透過したテラヘルツ波の時間波形、及びそのフーリエ変換によって得られた周波数スペクトルを示す。周波数スペクトルをみると 1 THz 付近にわずかにスペクトルのディップが存在するのがわかる。さらに、図 5-1 の 2 つの時間波形から算出した複素屈折率を図 5-2 に示す。1 THz 付近に消衰係数  $\kappa$  のピークが生じており、このピークは反強磁性共鳴に由来する吸収であると考えられる。

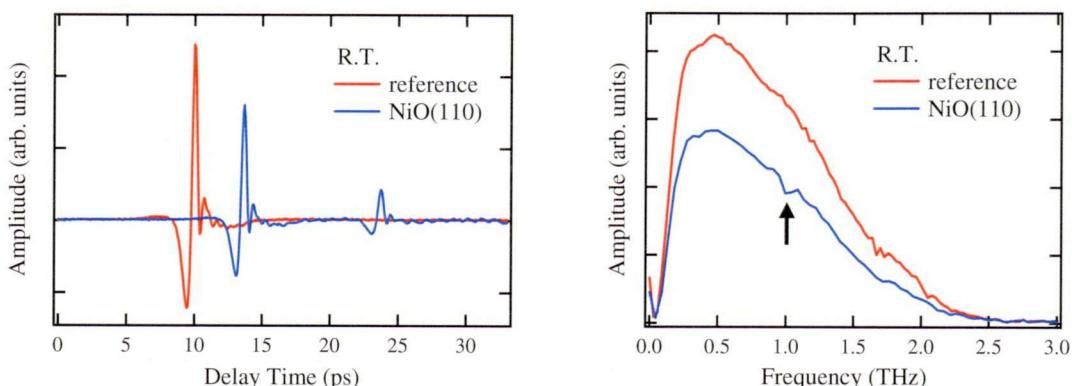


図 5-1 NiO における透過テラヘルツ波の時間波形と周波数スペクトル（室温）。

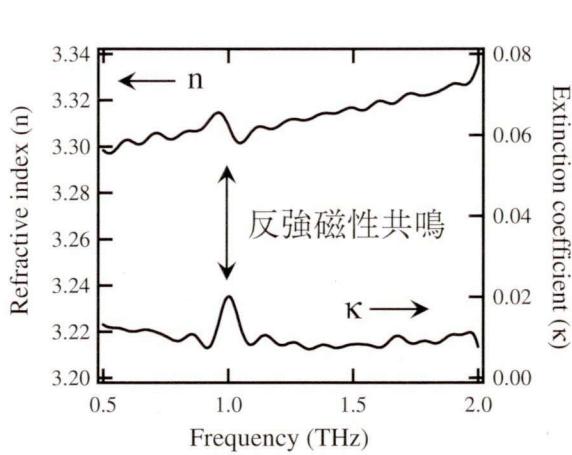


図 5-2 NiO の複素屈折率.

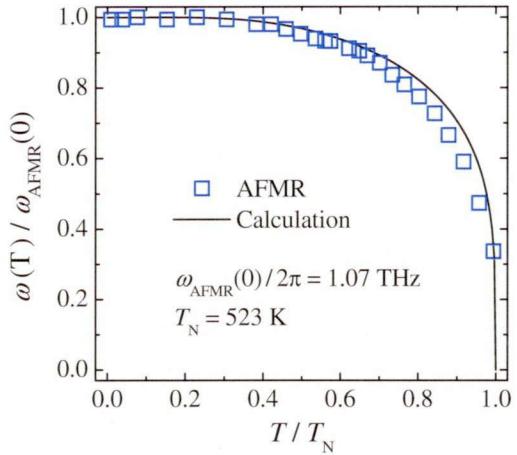


図 5-3 NiO における反強磁性共鳴吸収の温度依存性.

図 5-3 に NiO における反強磁性共鳴吸収の温度依存性 (5 K ~ 520 K) を示す。縦軸、横軸はそれぞれ、5 K における共鳴周波数  $\omega_{\text{AFMR}}(0)/2\pi = 1.07 \text{ THz}$ , Neel 温度  $T_N = 523 \text{ K}$  で規格化している。温度上昇とともに、反強磁性共鳴周波数が低くなっているのがわかる。無磁場下での反強磁性共鳴周波数  $\omega_{\text{AFMR}}$  は、(2-83)式より

$$\omega_{\text{AFMR}} = |\gamma| \sqrt{2H_E H_A} \quad (5-1)$$

とできる。さらに、異方性磁場  $H_A = K/M$ , 交換磁場  $H_E = qM$  を用いると、

$$\omega_{\text{AFMR}} = |\gamma| \sqrt{2qK} \quad (5-2)$$

となる。今、分子場係数  $q$  は温度に依存しないものとすると、 $\omega_{\text{AFMR}}$  の温度依存性は、異方性定数  $K$  の温度依存性の平方根に比例する。異方性定数は副格子磁化の大きさに関連して変化するので、結局のところ、 $\omega_{\text{AFMR}}$  の温度依存性は「2.4 Weiss の分子場理論」で述べた分子場近似における磁化の温度変化の平方根で表現できる。図 5-3 における曲線は  $\text{Ni}^{2+}$  イオン (電子配置 :  $3d^8$ ) における全スピン  $S = 1$  を用いた Brillouin 関数から導出した反強磁性共鳴周波数の温度依存性である。この曲線は、実験で得られた温度依存性とほとんど一致しているが、温度が上昇するにつれてわずかに異なってくる。これは温度上昇に伴ってスピノン間相互作用が減少し、NiO における副格子磁化が単純な Brillouin 関数に従わずに異常な温度変化をするためであると考えられている[23]。この高温領域における違いを補正するためには、磁気異方性の温度変化を詳細に考慮した Zener 近似を用いる必要がある[24,25]。

次に、NiO(110)を透過したテラヘルツ波の偏光解析を行った結果を図 5-4 に示す。図 5-4(a)のような水平方向( $x$  軸方向)に偏光を制御したテラヘルツ波を NiO へ入射すると、図 5-4(b)，

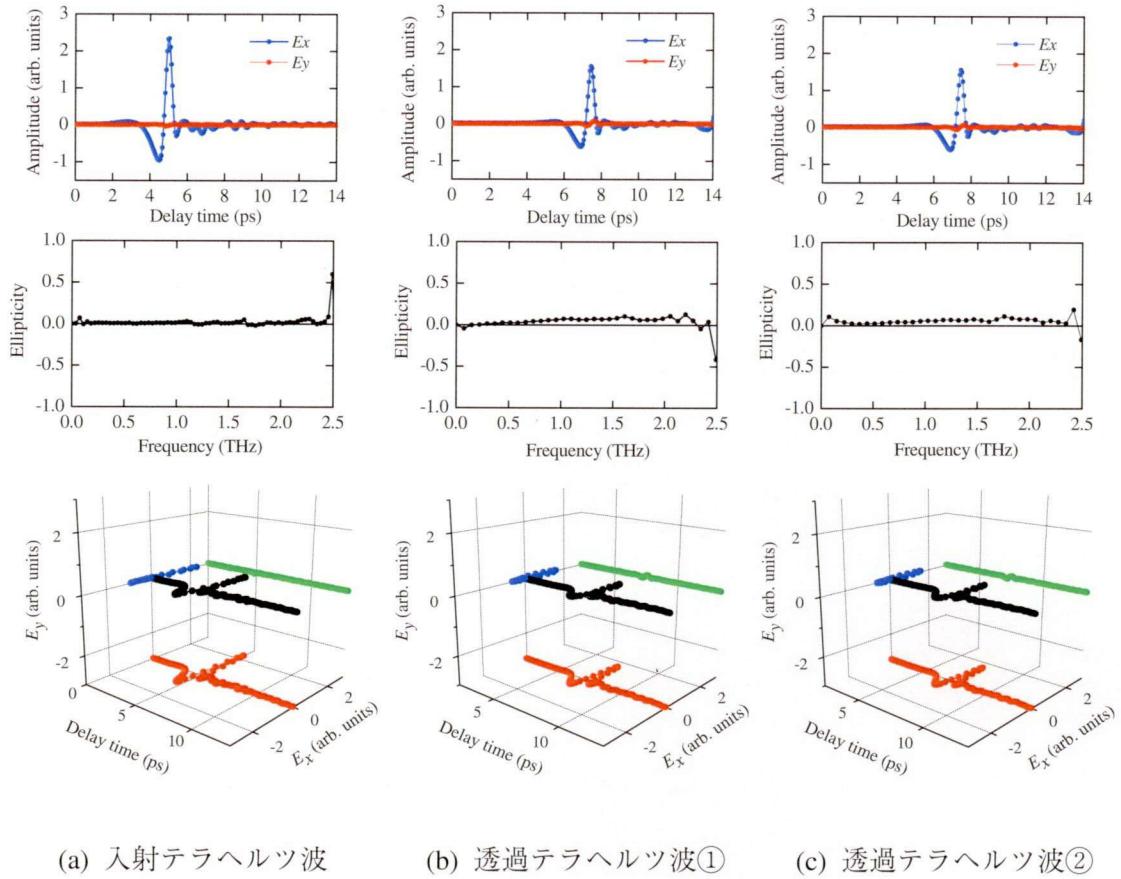


図 5-4 NiO における透過テラヘルツ波の偏光解析.

(c)に示した透過テラヘルツ波において、わずかに垂直方向成分( $y$ 方向成分)が生じていた。しかし、透過テラヘルツ波の楕円率変化、時間波形の3次元プロット図を総合的に考慮すると、テラヘルツ波の偏光状態はほとんど変化していないと考えられる。なお、図 5-4(c)は図 5-4(b)の場合に対して試料を  $45^\circ$  回転させて測定した結果となっているが、どちらの場合でもほぼ同じ透過テラヘルツ波が観測されており、結晶方位による異方性は見られなかった。これらの実験結果は、NiO における反強磁性共鳴では直線的な磁気モーメントによる吸収が生じていることを示唆している。A. J. Sievers らによれば、反強磁性体 NiO では、その磁気異方性のために 2 つの副格子の電子スピンが完全には打ち消しあわず、直線的に振動する有効磁気モーメントを持つことが指摘されており、本研究でも、それを反映した結果が得られていると考えられる[23]。

## 5.2 直線偏光フェムト秒光パルス励起 NiO(110)からのテラヘルツ波放射 [26]

本節では、図 5-5 に示すように直線偏光フェムト秒光パルスを入射角  $20^\circ$  で照射した際に NiO(110)から放射されるテラヘルツ波を観測した結果について述べる。光パルスはレンズによって集光されており、試料上におけるスポット径は縦  $\sim 1.2\text{ mm}$ 、横  $\sim 0.7\text{ mm}$  の楕円形となっていた。また、放射機構に関する知見を得るために、温度依存性、励起光強度依存性等について調べた結果についても述べる。

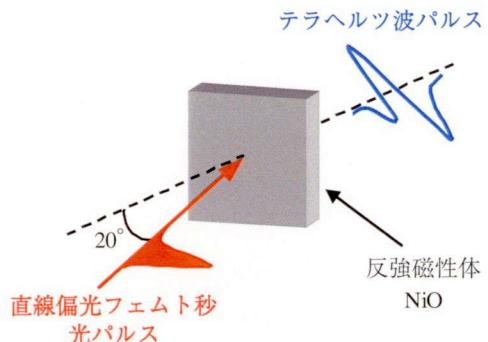


図 5-5 NiO(110)の直線偏光  
フェムト秒光パルス励起。

### 5.2.1 放射波形

図 5-6 に室温において、NiO(110)への直線偏光励起光パルス照射により放射されるテラヘルツ波の典型的な時間波形とそのフーリエ変換によって得られる周波数スペクトルを示す。この NiO からの放射テラヘルツ波は、5 ps 付近のパルス放射後に周期約 1 ps（周波数：約 1 THz）の振動成分を持った非常に特徴的な放射波形となっている。パルス放射成分の放射機構としては、磁気双極子遷移を伴う光整流効果[27,28]、または、反強磁性秩序のある表面において誘起される 2 次の非線形光学効果[29,30]が寄与している可能性が考えられている。このパルス放射成分については、「5.7 フェムト秒光パルス励起 MnO からのテラヘルツ波放射」において詳細に述べる。NiO からのテラヘルツ波放射に関しては、パルス放射後に見られる振動成分に注目し、その起源について考察する。図 5-6 に示した周波数スペクトル

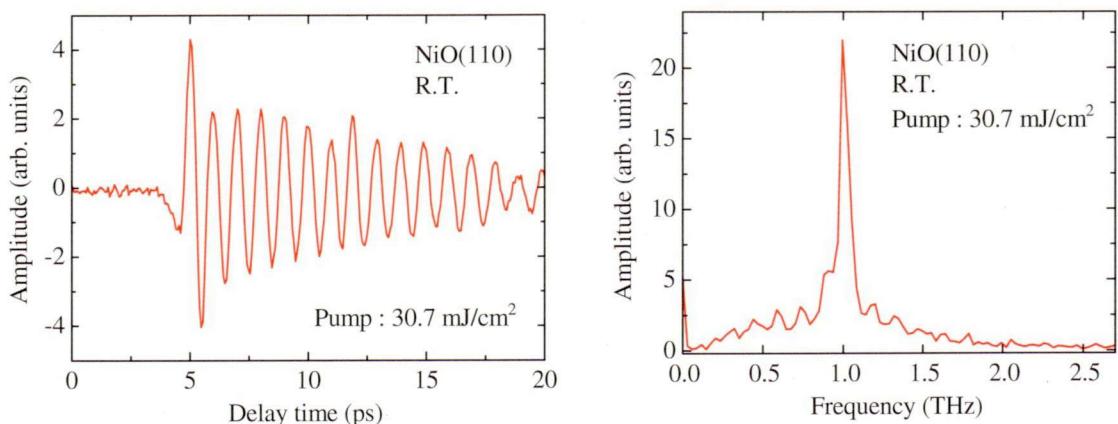


図 5-6 直線偏光励起 NiO(110)から放射されたテラヘルツ波。

から、時間波形における周波数 1 THz の振動成分は、明らかに放射成分であることがわかる。また、振動放射成分の周波数 (1 THz) が室温における反強磁性共鳴周波数、すなわち波数がほぼゼロの反強磁性マグノンの周波数に一致していることから、この放射成分がフェムト秒光パルスによってコヒーレントに励起された反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射であることが示唆される。

### 5.2.2 溫度依存性

直線偏光励起 NiO から放射される振動成分の周波数の温度依存性 (5 K ~ 400 K) について測定した結果を図 5-7 に示す。励起光パルスの強度は、5 K ~ 280 K では  $21.5 \text{ mJ/cm}^2$ , 293 K ~ 400 K では  $30.7 \text{ mJ/cm}^2$  であった。また、図 5-7 には、図 5-3 に示した反強磁性共鳴吸収の温度変化とその理論曲線も一緒に示している。図 5-7 より、温度上昇とともに振動成分の周波数が低くなっているのがわかる。さらに、この温度依存性が反強磁性共鳴吸収の温度変化とほぼ一致していることから、図 5-6 の時間波形におけるパルス放射に続く振動放射成分が、光パルスにより励起された波数がほぼゼロのコヒーレント反強磁性マグノンからの電磁波放射成分であると考えられた。また、この振動放射成分の電場振幅は温度上昇とともに減少し、試料温度が 400 K 以上となると振動放射成分はノイズに埋もれ、観測できなかった。この反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射では、光パルスによってコヒーレントに、かつ、同時にマグノンを半ば強制的に励起していると考えられる。したがって、試料が高温になるにつれて磁気秩序が乱れ、さらに、レーザー照射による温度上昇等に起因する磁気秩序の擾乱の影響が大きくなることによってコヒーレント反強磁性マグノンからの電磁波放射効率が著しく減少すると考えられた。

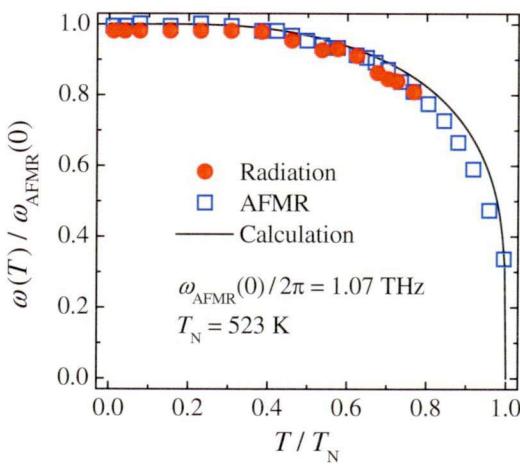


図 5-7 振動成分の周波数の温度依存性。

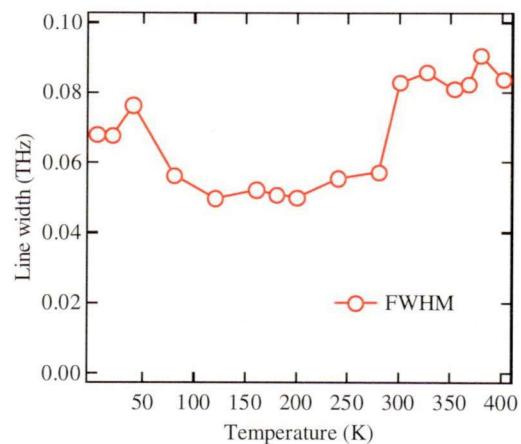


図 5-8 周波数スペクトルの線幅の温度依存性。

図5-8には、反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波の周波数スペクトルにおける線幅の温度依存性を示した。パルス放射よりも後ろの振動放射成分のみをフーリエ変換した周波数スペクトルにおけるピーク近傍をローレンツ型関数でフィッティングし、その半値全幅（FWHM：full width at half maximum）を線幅として評価した。この線幅の温度依存性を見ると、50 K以下の低温領域と300 K以上の高温領域で線幅が広くなっている。高温領域で線幅が広がるのは、温度が上がるにつれて反強磁性秩序が乱れ、緩和が早くなるためであると理解できる。一方、低温領域でも線幅が広がる原因是不明であるが、この緩和が試料の結晶品質によって決まっている場合、線幅は温度に依存しないと考えられる。したがって、図5-8の結果は、総じて系統的な温度変化を示していないと考えることができる。

### 5.2.3 励起光強度依存性

図5-9に反強磁性マグノンから放射される振動放射成分の室温における励起光パルス強度依存性を示す。これによると、反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波は励起光強度に比例して強くなると考えられる。また、励起光パルスの強度を増大していくと、振動放射成分の振幅が若干飽和する傾向があった。

また、図5-10に示すように、励起光パルスの強度を上げていくにつれて、振動放射成分の周波数が低周波側にシフトすることがわかった。この低周波数側へのシフトはレーザー照射による温度上昇等に起因するNiOの磁気秩序の擾乱を反映していると考えられる。励起光パルス強度が9.2 mJ/cm<sup>2</sup>と弱いときの振動放射成分の周波数は、室温における反強磁性共鳴周波数とほぼ一致していたので、レーザー照射による試料温度の上昇は熱拡散等の効果のためにほとんど影響ないと考えられる。しかしながら、励起光強度を増大させると、熱が拡散するよりも蓄積するようになり、熱による試料の温度上昇が無視できなくなると考えられる。例として、励起光強度が88.6 mJ/cm<sup>2</sup>の場合のNiOにおける温度上昇について

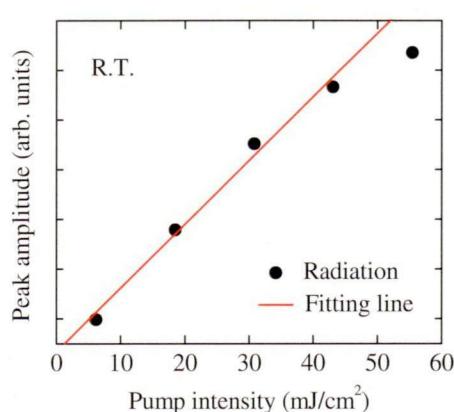


図5-9 振動成分の振幅の  
励起光強度依存性。

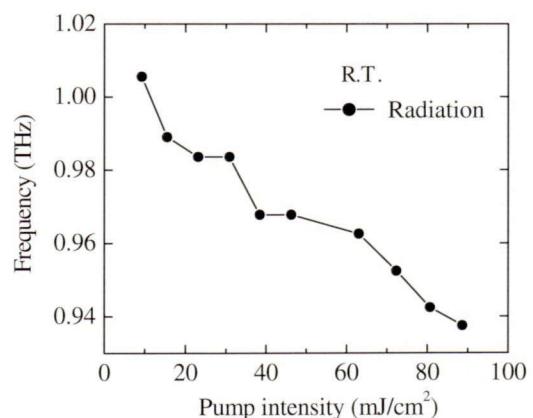


図5-10 振動成分の周波数の  
励起光強度依存性。

考える。このときの振動放射周波数は 0.94 THz であり、これは約 365 K における反強磁性共鳴周波数に匹敵する。すなわち、室温 (293 K) よりも 72 K 程度、温度が上昇していることに相当する。レーザー照射による試料の上昇温度は、NiO の比熱 44 J/mol · K、密度  $6.7 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ 、分子量 74.7 g/mol、800 nm の光に対する侵入長 100 μm、レーザー照射断面積  $6.50 \times 10^{-7} \text{ m}^2$  と試料に与えられるエネルギーから推測することができる。NiO へのレーザー照射によって 1 秒間に与えられるエネルギーすべてが温度上昇に使われたとすると、励起光強度が  $88.6 \text{ mJ/cm}^2$  の場合、その上昇温度は 395 K と見積もられる。熱拡散の効果等もあり、実際には、72 K 程度の温度上昇であるので、1 秒間のレーザー照射によって与えられるエネルギーのうちの約 18 % のエネルギーが温度上昇に使われたと見積もることができる。その他の励起光強度の場合でも同じような見積りを行うと、1 秒間に与えられるエネルギーのうち 15 ~ 20 % のエネルギーが温度上昇に寄与すると推測された。したがって、レーザー照射による試料上での熱の影響というの無視できず、照射領域において局所的に試料温度が上昇しており、その結果、放射周波数の低周波数側へのシフトが観測されたと考えられる。実際、高強度でレーザー照射したときに、試料が焼け、ダメージを受けている様子が確認できた (図 5-11)。

#### 5.2.4 偏光特性

図 5-12 に P 偏光及び S 偏光のフェムト秒光パルスで励起した NiO(110)から放射されるテラヘルツ波の偏光解析を行った結果を示す。なお、励起光強度は  $43.1 \text{ mJ/cm}^2$  であった。ここでは振動放射成分の偏光特性について述べる。図 5-12 をみると P 偏光励起、S 偏光励起どちらの場合でも、反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波の  $E_x$  成分 (水平方向) と  $E_y$  成分 (垂直方向) の間における位相差はほとんど見られない。すなわち、直線偏光で励起した反強磁性マグノンから放射される振動放射成分は直線偏光となる。これは、光パルスによって励起される NiO における有効磁気モーメントが直線的に振動することからも予想される偏光状態である[23]。さらに、S 偏光励起ではメインパルスと振動成分間で旋光角が大きく異なっている。これは、パルス放射成分と振動放射成分の放射機構が異なることを意味しており、振動放射成分がパルス放射成分によって誘起された自由誘導減衰ではなく、独立した光パルス励起マグノンからの放射成分であることを示唆する。

さらに図 5-12 のデータを  $E_x$  成分と  $E_y$  成分それぞれについての励起光偏光依存性にまとめ直したものを図 5-13 に示す。P 偏光励起によって放射される振動放射成分と S 偏光励起によって放射される振動放射成分を比較すると、振幅の励起光偏光依存性はないが、位相がほぼ反転した振動となっていることがわかる。「5.3 円偏光フェムト秒光パルス励起



図 5-11 レーザー照射によるダメージ。

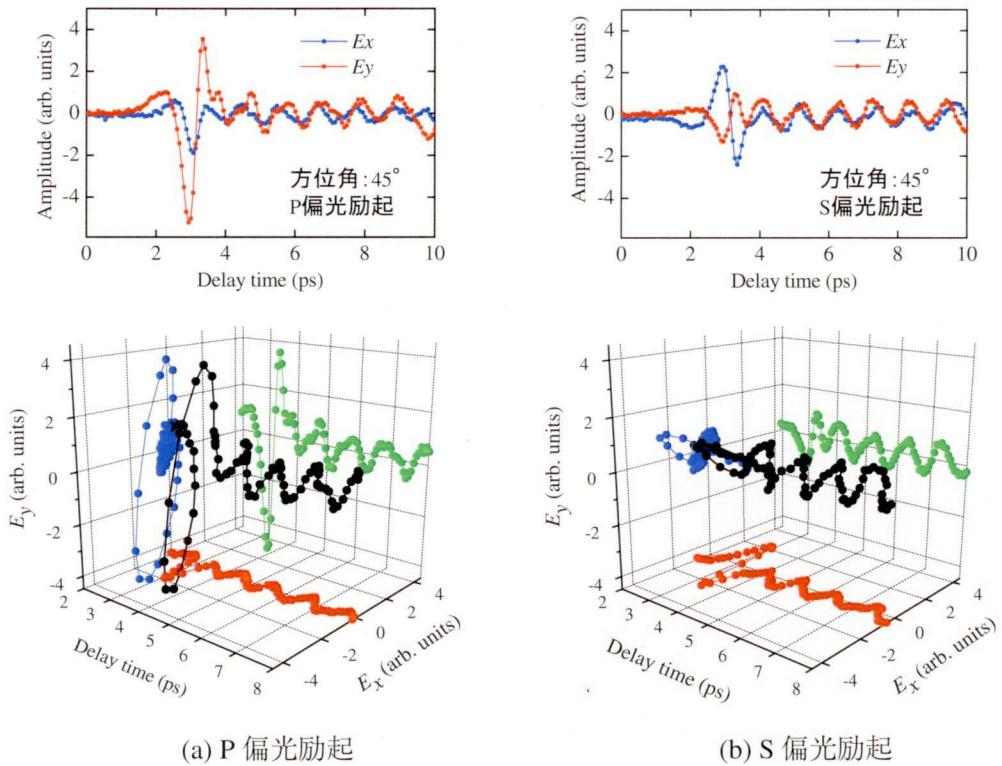


図 5-12 直線偏光励起 NiO からの放射テラヘルツ波の偏光解析.

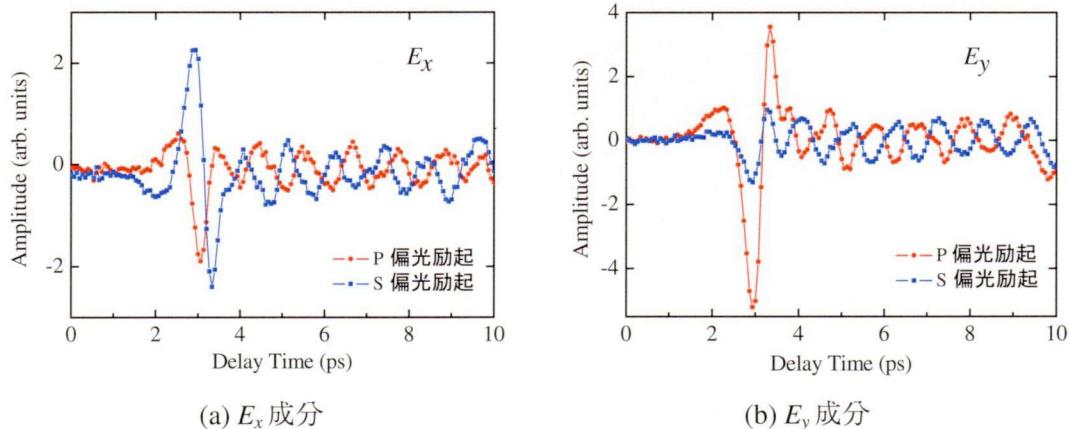


図 5-13 励起光偏光依存性.

NiO(110)からのテラヘルツ波放射」で詳しく述べるが、円偏光励起光パルスを用いた場合、振動放射成分の位相は円偏光のヘリシティの切り替えによって反転する。また、NiOにおいて磁気複屈折の存在が報告されていることから、入射した光パルスの直線偏光が試料内部で円偏光化することが予想される[31]。したがって、入射時にP偏光やS偏光であった偏光

状態が磁気複屈折により NiO 内部でヘリシティが異なる円偏光に変化するために、位相が反転した振動放射が生じた可能性がある。この位相反転については、「5.4 NiO(110)における光励起マグノンからのテラヘルツ波放射波形の計算」において、理論モデルを用いた解析により詳しく考察している。

### 5.2.5 瞬間的誘導ラマン散乱によるマグノン励起

ここまで、反強磁性体 NiO においてテラヘルツ波放射分光法を適用し、直線偏光フェムト秒光パルスを照射した NiO(110) からのテラヘルツ波放射を観測した実験結果を示してきた。NiO(110) からの放射テラヘルツ波の時間波形は、パルス放射とそれに続く振動成分から構成される特徴的なテラヘルツ波波形であることを見出した。また、その周波数スペクトルから振動成分は放射成分であると考えられた。さらに、図 5-7 に示したように、振動放射成分の温度依存性が反強磁性共鳴吸収の温度変化とほぼ一致していたことから、振動放射成分は光パルスにより励起されたコヒーレント反強磁性マグノンからの電磁波放射成分であると考えられた。これにより、テラヘルツ時間領域分光法を利用して反強磁性体の電子スピンの高速応答が追跡可能であることを実証できた。この光励起コヒーレントマグノンからのテラヘルツ波放射は、これまでに報告例がなく、本研究で初めて見出された。光パルスを用いた新しい物理現象であるコヒーレントマグノンの励起機構の解明は物理学的にも、光パルスによる電子スピンの制御という工学的な観点においても非常に重要である。ここでは、光パルスによるマグノン励起機構及びマグノンからの電磁波放射の放射機構やその緩和過程について説明する。

光パルスによるコヒーレント反強磁性マグノンの励起機構のひとつとしては、瞬間的誘導ラマン散乱 (ISRS : impulsive stimulated Raman scattering) 機構が考えられる。ISRS 機構とは、誘導ラマン散乱のなかで、特に励起光として超短パルスレーザーを用いたときの非線形光学過程のことをいう。Y. Yan らは、フォノンやマグノン等の素励起の周波数よりも大きなスペクトル幅を持つ超短光パルスが誘起する誘導ラマン散乱によって、様々な素励起が励起されることを指摘した [32,33]。図 5-16 に示したように、スペクトル幅  $\Delta\omega$  を持つ励起光パルス内に  $\hbar\omega_1$  と  $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_M$  ( $\omega_M$  はマグノン角周波数) のエネルギーを持つ光が含まれるとき、ISRS 過程が生じうる。この ISRS 機構はコヒーレントフォノンの生成機構のひとつとしてよく知られているが、スピン-軌道相互作用を考慮すれば、スピンの場合もフォノンの場合と同様に扱えると考えられており [34]、コヒーレントマグノンの励起機構としても適用できる [12]。また、1 つの超短光パルスを用いて ISRS を誘起する場合は、通常、波数がほぼゼロのマグノンが励起される。

NiO におけるラマン散乱に関する研究としては、D. J. Lockwood らが、一般的な磁気ラマン散乱測定による 1 マグノンラマン散乱の観測について報告している [35]。したがって、NiO の波数がほぼゼロの反強磁性マグノン（室温で約 1 THz）はラマン活性である。

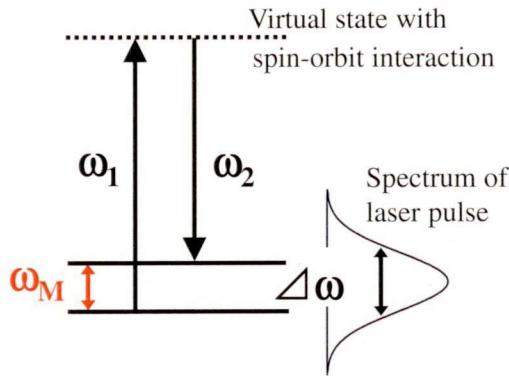


図 5-16 ISRS 機構によるマグノン励起.

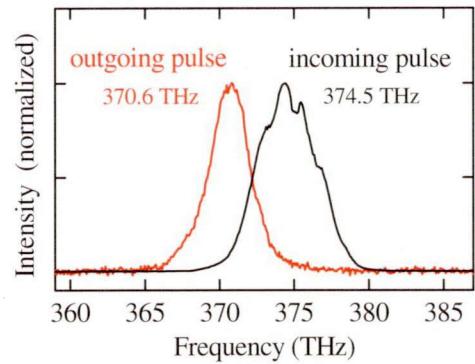


図 5-17 NiO 透過励起光パルス.

また、一般的に誘導ラマン過程によって生じるコヒーレントな振動の振幅は、光強度に比例するので、図 5-9 のように振動放射成分の振幅が励起光強度に比例していたことは、1 マグノン ISRS 機構を介したマグノン励起が生じていることを示唆する。図 5-17 に本研究で利用した励起光パルスの周波数スペクトル及び NiO を透過した励起光パルスの周波数スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは各ピーク値で規格化されている。NiO を透過した励起光パルスの中心周波数が 4 THz 程度、低周波数側にシフトしているのが観測されている。これは、誘導ラマン損失を反映していると考えられ、励起光パルスのうち高周波数成分が減衰し、低周波数成分が增幅を受けた結果、励起光パルスの周波数スペクトルが全体として低周波数側にシフトしていると考えられる。誘導ラマン損失は、量子力学的に考えると、次のように理解することができる。誘導ラマン過程で反強磁性マグノンが励起される時、高周波数側の光の光子がひとつ消滅し、その代わりに低周波数側の光の光子とマグノンの量子がひとつずつ生成される。その結果、高周波数側の光は損失を受け、低周波数側の光は増幅されることになる。ただし、NiO の反強磁性マグノンが 1 THz であるのに対して低周波シフトは 4 THz 程度であった。これは、誘導ラマン散乱が多段的に生じている可能性を示唆している。あるいは、光子エネルギーが大きい（高周波数の光）ほど、NiO における光の吸収が大きくなる効果が影響しているかもしれない。一方、NiO では、図 5-2 に示したような反強磁性共鳴によるテラヘルツ波の吸収も観測されているので、この反強磁性マグノンは赤外活性でもある[23]。NiO の結晶構造は反転対称性を持っているので、電気双極子近似の範囲では、通常、ラマン活性かつ赤外活性となるモードは存在しない[36]。しかしながら、マグノンを構成するスピン構造等まで考慮すれば両方の活性を有することが可能である。以上のことから、直線偏光励起 NiO(110)では、主に ISRS 機構によってコヒーレント反強磁性マグノンが励起され、その後、反強磁性共鳴吸収の逆過程として、光パルス励起反強磁性マグノンからテラヘルツ波が放射されると考えられる。

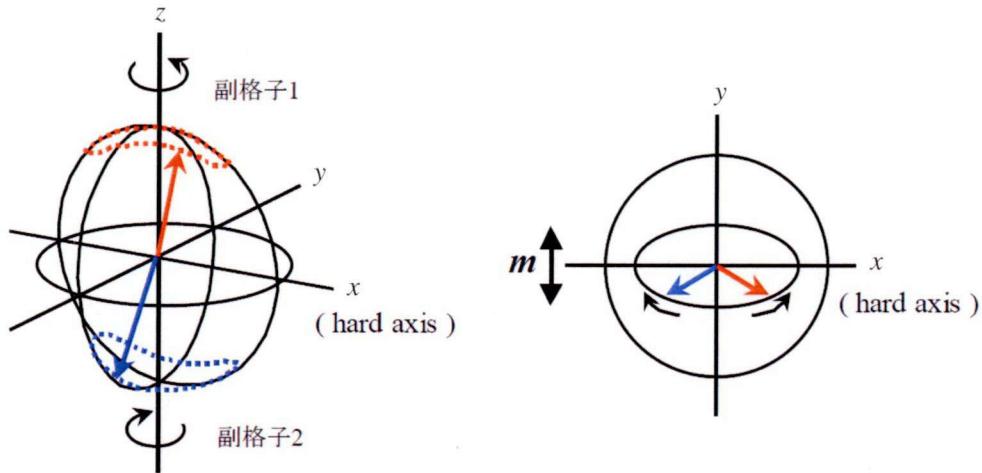


図 5-18 NiO におけるスピンの歳差運動.

次に、ISRS 機構によってコヒーレントに励起された反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射機構について解説する。一般的に反強磁性体は隣り合うスピンが互いに反対方向を向いているため、マクロな磁化を持たないとされている。しかし、NiO の場合は磁気双極子相互作用及び磁気異方性のためにスピンの歳差運動が図 5-18 に示したように橢円軌道となり、2つの副格子間のスピンが完全に反平行とはならない。そのために、直線的に振動する有効磁気モーメントが生じると考えられている[23]。したがって、反強磁性マグノンが ISRS 機構によって励起されたとき、反強磁性共鳴周波数で振動する有効磁気モーメント  $m(t)$  からの磁気双極子放射によってテラヘルツ波が放射される。この磁気双極子放射は、反強磁性共鳴吸収の逆過程と理解することができる。磁気双極子放射モデルでは、磁気双極子  $m(t)$  が生成する放射電場は、 $m(t)$  の時間の2階微分に比例し、(2-153)式で表すことができる。

今、減衰項 (damping factor) を考慮した磁気双極子  $m(t)$  を

$$m(t) = m_0 \sin(\omega_M t + \varphi) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-3)$$

とおく。ここで  $m_0$  は磁気モーメントの大きさ、 $\varphi$  は位相、 $\tau$  は減衰時間である。このとき、(2-153)、(5-3)式を用いるとコヒーレント反強磁性マグノンから放射される電場  $E_{\text{THz}}$  は、次のように  $\omega_M^2$  に比例した形で表せる。

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{\partial^2 m(t)}{\partial t^2} = m_0 \cdot \left[ (\omega_M)^2 + \frac{1}{\tau^2} \right] \cdot \sin[(\omega_M) \cdot t + \Phi] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5-4)$$

ここで、 $\Phi$  は  $\varphi$  とは異なる位相である。(5-4)式を用いて、NiO(110)からの放射テラヘルツ波の時間波形における振動成分のフィッティングを行った結果を図 5-19(a) に示す。フィッティングは、遅延時間 5.6 ps 以降の振動成分について行った。また、フィッティング曲線をフーリエ変換した周波数スペクトルと実際に観測されたテラヘルツ波の遅延時間 5.6 ps 以降

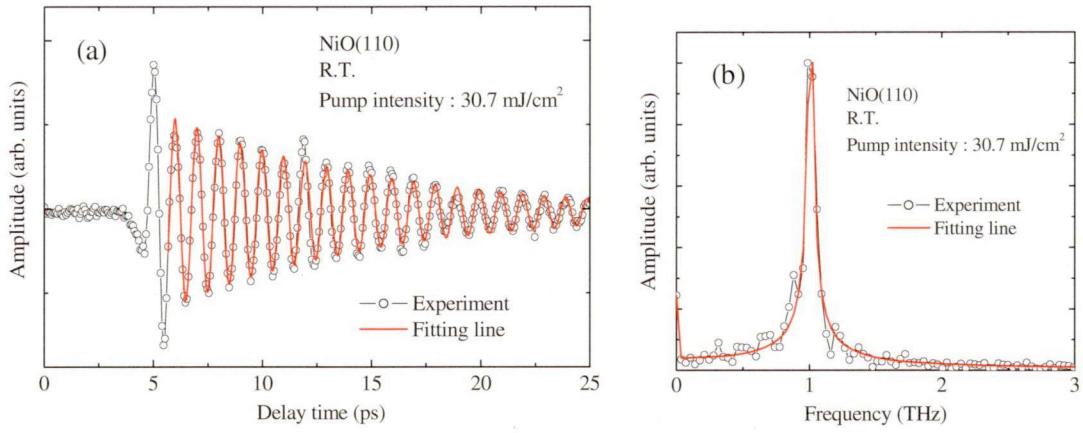


図 5-19 直線偏光励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射のフィッティング解析.

の時間波形をフーリエ変換した周波数スペクトルを比較したものを図 5-19(b)に示す。なお、これらのスペクトルは、それぞれのピーク値で規格化している。このフィッティング解析の結果、コヒーレント反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波電場の減衰時間  $\tau$  が 9.66 ps であると求められた。

パルス磁場を用いた平行励起法等によるマグノン緩和に関する実験では、反強磁性体において励起されたマグノンが 2 マグノン過程や 3 マグノン過程により緩和するのにかかる時間は、一般的に  $\mu\text{s}$  オーダーであると考えられている[37,38]。この緩和時間は、本研究における振動成分の減衰に比べて非常に長い。そこで、次に「2.6.4 反強磁性マグノンの緩和現象と現象論的な取り扱い」で述べた放射減衰をもとに緩和時間について考察する。無磁場下での放射減衰時間、すなわちエネルギー緩和時間  $\tau_E$  は(2-125)式で表される。NiO における反強磁性共鳴周波数を 1 THz、分子場係数を参考文献[23]で与えられている帶磁率  $\chi_{\perp} = 0.715 \times 10^{-4}$  (emu/cm<sup>3</sup>) の逆数とし、体積  $V$  についてはレーザー照射領域とその侵入長から算出した値  $4.55 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup> を用いると、 $\tau_E = 7.98$  ps と求められた。ここで、放射テラヘルツ波のパワー  $P_{\text{THz}}$  は(5-4)式より

$$P_{\text{THz}} \propto \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}^2 = \left\{ \exp\left(-\frac{t}{\tau/2}\right) \right\} \quad (5-5)$$

と表せるので、放射テラヘルツ波の電場の減衰時間  $\tau$  とエネルギー緩和時間  $\tau_E$  の関係は

$$\tau = 2\tau_E \quad (5-6)$$

となることに注意する必要がある。したがって、放射減衰に伴う放射テラヘルツ波の電場の減衰時間  $\tau$  は  $\sim 16.0$  ps と見積もることができる。この減衰時間は、室温における時間波形のフィッティング解析によって求められた減衰時間に近い。ここで、放射減衰時間の温度依存性について算出した結果と各温度における時間波形のフィッティング解析で求められた減衰時間の温度変化を図 5-20 に示す。(2-125)式によれば、反強磁性マグノンからのテ

ラヘルツ波放射における放射減衰時間は、分子場係数及び反強磁性共鳴周波数に依存する。分子場係数は、 $\chi_{\perp}$ の逆数で与えられるが、参考文献[23]によると $\chi_{\perp}$ の温度変化はそれほど大きくなないので、放射減衰時間の温度依存性への寄与は小さいと考えられる。一方で、放射減衰時間は、反強磁性共鳴周波数の4乗に反比例するため、その周波数の温度変化は計算結果に大きな影響を与える。図5-20に示した放射減衰時間の温度依存性は、分子場係数を定数とし、反強磁性共鳴周波数の温度変化を考慮して算出した結果である。

放射減衰時間は、反強磁性共鳴周波数が温度上昇とともに低周波数側へシフトするのを反映し、温度が高くなるにつれて長くなる。特に、室温以上で急激に変化する。それに対し、フィッティング解析で求められた減衰時間の温度変化は、図5-8に示した周波数スペクトルの線幅の温度依存性の逆数にはほぼ対応しており、高温で減衰時間が短くなる傾向がある。したがって、低温～室温では反強磁性マグノンからの放射テラヘルツ波の電場振幅の減衰時間は、放射減衰機構から見積もられる減衰時間とおおよそ一致していたが、高温での温度依存性が大きく異なるため、別の減衰機構が支配的であると考えられた。そこで、本研究で得られた減衰時間は、結晶品質に依存している可能性が挙げられる。この場合、結晶におけるドメイン境界や結晶欠陥におけるマグノン緩和を反映した減衰時間が得られるので試料温度にあまり依存しない。結局のところ、光励起反強磁性マグノンの緩和過程としては、いくつかの過程が混在していると考えられ、減衰時間はそれらの逆数の足し合わせに比例した形  $1/\tau \propto 1/\tau_M(T) + 1/\tau_R(T) + 1/\tau_D$  で表現できる。 $\tau_M(T)$ 、 $\tau_R(T)$ 、 $\tau_D$  はそれぞれマグノン分裂、放射減衰、結晶性に起因する減衰時間を表す。これらのうち、マグノン分裂と放射減衰による減衰時間は温度に依存する。図5-20に示した減衰時間の温度依存性において、特に目立った系統的な温度変化が見られていないため、本研究で用いた NiO(110)の試料では $\tau_D$  の寄与が大きいと考えられる。実際、図4-7で示した高分解X線回折装置によるロッキングカーブ測定でも、ピークが分裂し、半値幅も一般的な単結晶に比べて大きくなっている。結晶性はあまり良くないと考えられた。したがって、結晶欠陥等によって反強磁性マグノンが減衰していると考えられた。さらに詳細な光励起反強磁性マグノンの緩和過程に関する知見を得るために、試料のドメイン拡大及び結晶欠陥の減少のためにアニーリング処理を施す必要がある。

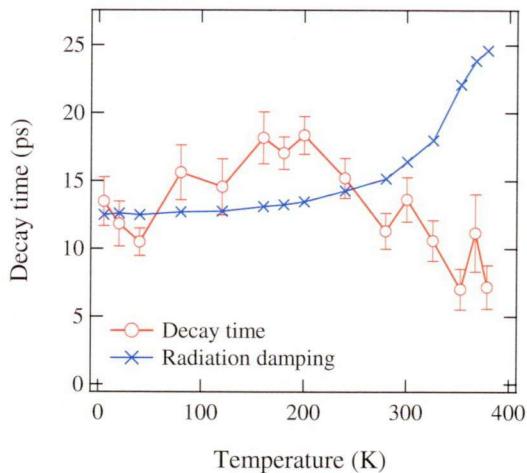


図5-20 減衰時間の温度依存性。

## 5.2.6 光パルス列によるマグノンのコヒーレント制御 [40]

5.2.1 ~ 5.2.5 では、単一光パルス照射の場合に NiO(110)で励起されるコヒーレント反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射に関する実験結果を示し、その考察を述べた。ここでは、その応用に向けたコヒーレント反強磁性マグノンの振幅・周波数・位相等の高速制御を目指した実証実験について述べる。具体的には適当な時間間隔でダブル光パルスあるいは光パルス列を反強磁性体に照射し、放射されるテラヘルツ波波形を検出する。図 5-21 に光パルス列生成のための光学系の例、図 5-22 に光パルスによる反強磁性マグノンのコヒーレント制御の模式図を示す。図 5-21 に示すような光学系によって時間差  $\Delta t$  を持つダブル光パルスや光パルス列を生成し、コヒーレントマグノンからの放射の制御を試みる。1 つ目の光パルスでマグノンを励起し、2 つ目の光パルスをマグノンの振動周期の整数倍から半周期だけずらして照射すると、位相が反転したマグノンが励起され、1 つ目の光パルスによるマ

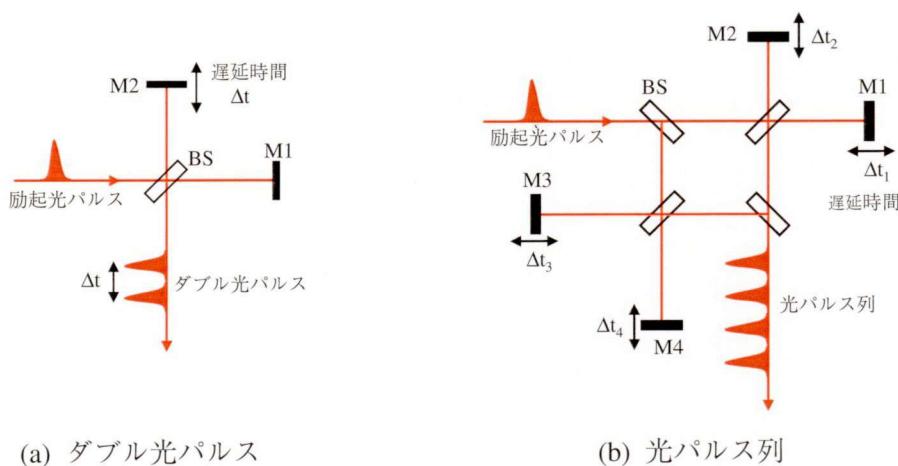


図 5-21 光パルス列生成のための光学系。

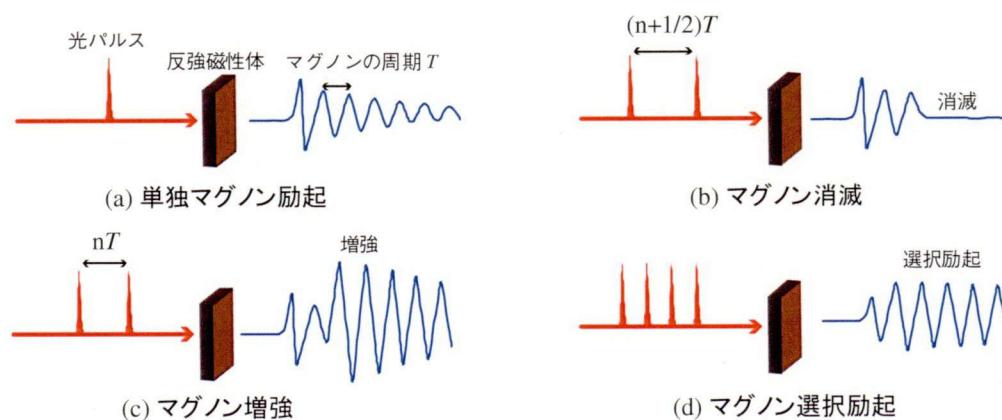


図 5-22 光パルス励起反強磁性マグノンのコヒーレント制御。

グノンをうち消し、コヒーレントマグノンを消滅させることができる（図5-22(b)）。一方で、光パルスの間隔を振動周期の整数倍にすれば2つ目の光パルスによってマグノンを増強させることができる（図5-22(c)）。ダブル光パルスの場合を拡張したのが光パルス列による実験であり、光パルス列を適切に調節することでコヒーレントマグノンを選択励起することができ、その放射の大増幅や段階的増幅、選択励起等、幅広い制御ができる可能性がある（図5-22(d)）。以上のような実験によって反強磁性体の磁性の精密な高速制御が実証できれば、光パルスを用いた電子スピニのコヒーレント制御手法の確立につながり、将来的には、テラヘルツ帯の超高速変調器や新奇な超高速スピントロニクスデバイス等への工学的応用も期待できる。

図5-23に本研究で構築したダブル光パルス生成用の光学系を示す。励起光パルスはビームスプリッターによりP1及びP2の2つに分けられ、その後、両光パルスともにNDフィルターによる強度調節、レンズによる集光、波長板による偏光制御を経て、ほぼ同軸で試料に照射される。このとき、P2光路側にあるディレイステージによって光パルス間の遅延時間 $\Delta t$ が制御される。このダブル光パルスを用いてNiO(110)におけるマグノン制御を試みた結果を図5-24に示す。なお、励起光パルスの強度及び偏光状態はP1、P2とともに、それぞれ $30.8\text{ mJ/cm}^2$ 、P偏光を用いた。まず、1つめの光パルス（P1）によって励起されるコヒーレント反強磁性マグノンは、周期 $1\text{ ps}$ （周波数 $1\text{ THz}$ ）の典型的な振動放射成分を発生させる。2つめの光パルス（P2）によって励起されるコヒーレント反強磁性マグノンの位相は、 $\Delta t$ に依存し、その遅延時間を調整することにより振動放射成分の減衰や増強が生じる。図5-24(a)に示すように、 $\Delta t = 4.5\text{ ps}$ 、すなわちマグノン振動の半周期の奇数倍の遅延時間で照

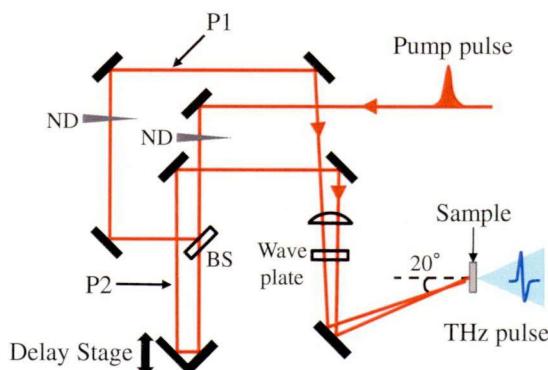


図5-23 ダブル光パルス生成用の光学系

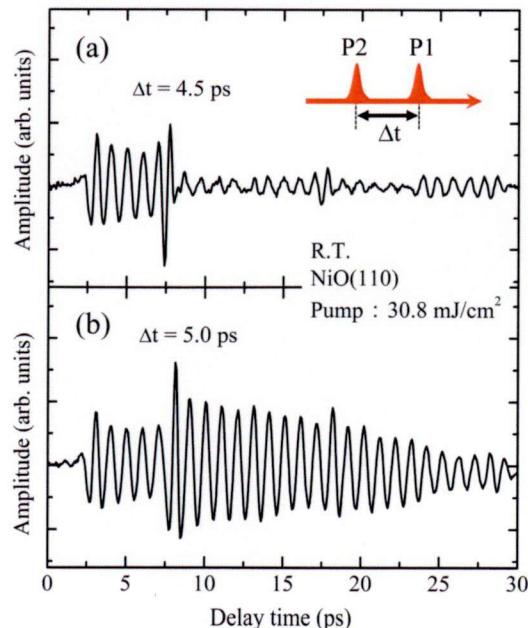


図5-24 NiO(110)におけるマグノン制御。

射した場合、振動放射成分の減衰が確認できた。しかし、この振動放射成分は完全に消滅していなかった。これは、光励起反強磁性マグノンの減衰（約 10 ps）に起因しており、同時刻において、P1 により生成される振動振幅の方が P2 により生成される振動振幅よりも小さくなってしまうためである。同様に、図 5-24(b)に示すように、 $\Delta t = 5.0 \text{ ps}$ 、すなわちマグノン振動の半周期の偶数倍の遅延時間で照射した場合、振動放射成分の増強が確認できた。この振動振幅の増幅は、それぞれの励起光パルスによって生成される振動振幅の足し合わせで説明できる。

図 5-24 に示したように、本研究では、光パルスによる反強磁性マグノンの減衰や増強といった基本的なコヒーレント制御を達成することができた。さらに発展させたコヒーレント制御の例として、N. Kanda らは、偏光のねじれたダブル光パルスを用いることで、NiO(111)におけるマグノン振動を二次元的に操作できることを実証している[41]。偏光方向が時間的に変化する光パルスを照射すると、マグノン振動の方向、振幅、位相を独立に制御することができるので、そこから放射されるテラヘルツ波の楕円率を自在に操作することに成功している。

### 5.3 円偏光フェムト秒光パルス励起 NiO(110)からのテラヘルツ波放射 [40]

5.2 では、直線偏光励起光パルスを用いた場合の NiO(110)からのテラヘルツ波放射に関して述べた。本節では、励起光パルスの偏光状態を円偏光にして NiO(110)に照射した際に放射されるテラヘルツ波を観測した結果を示す。また、温度依存性、励起光強度依存性等について調べた結果についても述べ、円偏光を用いた場合の反強磁性マグノン励起機構及びテラヘルツ波放射機構について考察する。

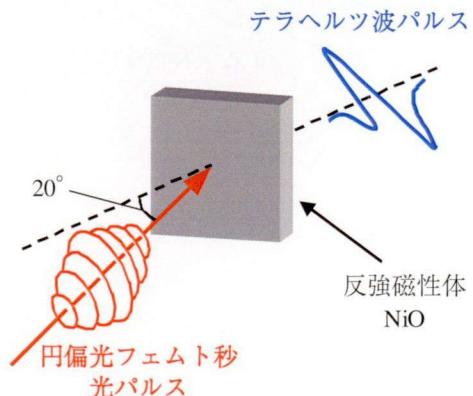


図 5-25 NiO(110)の円偏光  
フェムト秒光パルス励起。

#### 5.3.1 放射波形

図 5-26 に室温において、NiO(110)への円偏光励起光パルス照射により放射されるテラヘルツ波パルスの典型的な時間波形とそのフーリエ変換によって得られる周波数スペクトルを示す。円偏光励起 NiO(110)からの放射テラヘルツ波も 1 ps (周波数：約 1 THz) の振動放射成分を持ち、直線偏光を用いた場合よりも、その振動成分の振幅は大きかった。この振動放射成分の周波数は、波数がほぼゼロの反強磁性マグノンの周波数に一致しており、

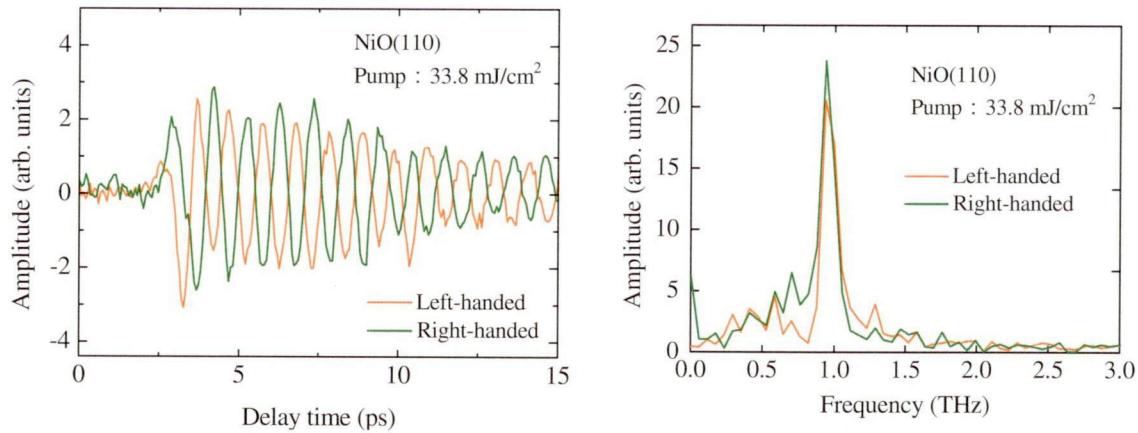


図 5-26 円偏光励起 NiO(110)から放射されたテラヘルツ波。

円偏光励起光パルスを用いた場合でも反強磁性マグノンが励起されていると考えられる。また、図 5-26 の時間波形に示したように、振動放射成分の位相は、円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替え（左右円偏光の切り替え）により反転している。これは、光励起反強磁性マグノンの位相もヘリシティの切り替えにより反転していることを意味する。この結果は、円偏光励起光パルスに誘起される逆ファラデー効果[9-11,13,42,43]によって反強磁性マグノンが励起されていることを示唆する。そして、その励起されたコヒーレント反強磁性マグノンからの磁気双極子放射によってテラヘルツ波が放射されていると解釈することができる。

### 5.3.2 温度依存性

左右円偏光励起 NiO から放射される振動放射成分の周波数の温度依存性 (5 K ~ 430 K) について測定した実験結果を図 5-27 に示す。励起光パルスの強度は、全温度領域にわたって 30.7 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、図 5-27 には、図 5-3 に示した反強磁性共鳴吸収の温度変化とその理論曲線も一緒に示している。図 5-27 より、温度上昇とともに振動放射成分の周波数が低くなっているのがわかる。さらに、直線偏光励起の場合と同様に、この温度依存性が反強磁性共鳴吸収の温度変化とほぼ一致していることから、図 5-26 の時間波形における振動放射成分が、光パルスにより励起された波数がほぼゼロのコヒーレント反強磁性マグノンからの電磁波放射成分であることが確認できた。反強磁性共鳴周波数に比べて反強磁性マグノンからの放射周波数の方が全体的に低周波数シフトしているのは、レーザー照射による試料の温度上昇等に伴う磁気秩序の擾乱によるものであると考えられる。

図 5-28 には、反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波の周波数スペクトルにおける線幅の温度依存性を示した。振動放射成分のみをフーリエ変換した周波数スペクトルにおけるピーク近傍をローレンツ型関数でフィッティングし、その半値全幅 (FWHM) を線

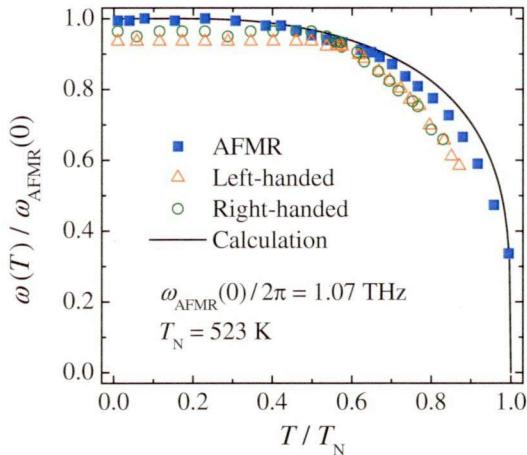


図 5-27 振動成分の周波数の温度依存性.

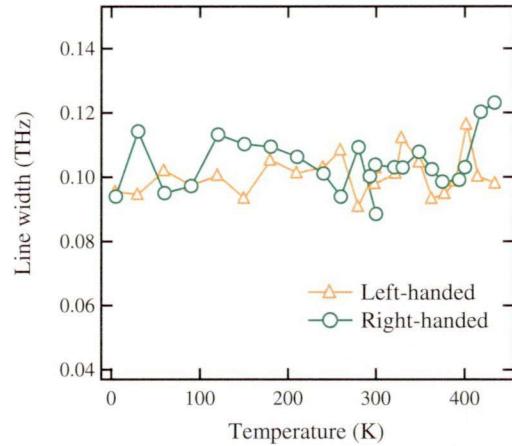


図 5-28 周波数スペクトルの線幅の温度依存性.

幅として評価した。この線幅の温度依存性を見ると、図 5-8 に示した直線偏光励起の場合と比べて、さらに温度依存が見られず、ほぼ一定値をとっている。これは、反強磁性マグノンの緩和がやはり試料の結晶品質に依存していることを示唆している。

### 5.3.3 励起光強度依存性

図 5-29 に室温において放射される振動放射成分の振幅の励起光パルス強度依存性を示す。なお、励起光パルスの偏光状態が、直線偏光（P 偏光, S 偏光）のとき、円偏光（左回り、右回り）のときの 4 種類の場合について比較している。これによると、NiO(110)における反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ波は励起光強度にはほぼ比例して強くなると考えられるが、強度が増大していくにつれて、放射振幅が飽和する傾向があった。また、振動放射成分の振幅は、円偏光励起の場合の方が大きく、励起光強度が増大するにつれて放射振幅の差が広がっていた。励起光強度が  $43.1 \text{ mJ/cm}^2$  のときで 2 倍程度の違いがあった。したがって、NiO(110)では円偏光励起光パルスを用いた方が効率よくコヒーレント反強磁性マグノンが励起できると考えられる。

図 5-30 に、左右円偏光励起時における室温での振動放射成分の周波数の励起光パルス強度依存性を示す。円偏光励起光のヘリシティによる大きな違いはない。図 5-30 によると、直線偏光励起の場合と同じく励起光強度が増大すると振動成分の周波数が低周波側にシフトしているのがわかる。したがって、この場合も励起光パルス照射によって NiO の磁気秩序が擾乱されていると考えられる。円偏光によって誘起される逆ファラデー効果自体は非熱的に生じる現象であることが知られているが[9-11]、振動放射成分の周波数の低周波数側へのシフトが観測されていることから、この放射過程において熱の効果を無視することはできないと考えられる。直線偏光励起の場合と同様にして、レーザー照射による NiO の温

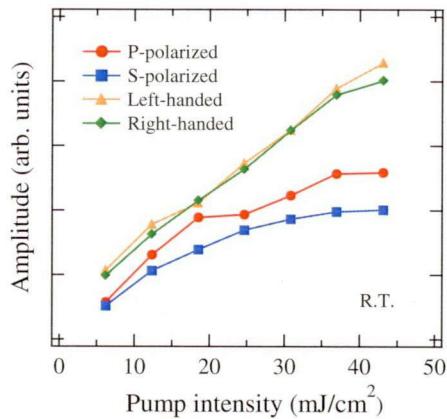


図 5-29 振動成分の振幅の励起光強度依存性.

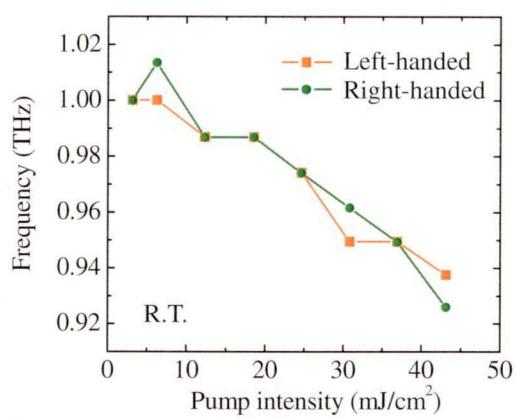


図 5-30 振動成分の周波数の励起光強度依存性.

度上昇について考える。励起光強度が  $6.2 \text{ mJ/cm}^2$  以下の場合の放射周波数は、室温における反強磁性共鳴周波数とほぼ一致しているので、熱の効果は無視できる。一方、励起光強度が  $18.5 \text{ mJ/cm}^2$  以上の場合は、1秒間のレーザー照射によって与えられるエネルギーのうちの 30 ~ 35 % のエネルギーが温度上昇に使われたと見積もることができ、円偏光励起のときには、直線偏光励起のときの倍近くのエネルギーが温度上昇に寄与していると考えられる。これは、図 5-29 に示したように円偏光励起の場合の方が、反強磁性マグノンの励起効率が良く、振動放射成分の振幅が大きいことに起因している可能性がある。

#### 5.3.4 逆ファラデー効果によるマグノン励起

ここまでに、円偏光励起光パルスを用いた場合でも、NiO(110)における波数がほぼゼロの反強磁性マグノンの周波数（室温で約 1 THz）に対応する周波数成分を持つ振動成分が放射されることを示してきた。また、その振動放射成分の振幅は、励起光パルス強度にほぼ比例し、直線偏光で励起した場合よりも倍近く大きいことがわかった。つまり、円偏光を用いた場合の方が、NiO(110)における反強磁性マグノンを効率良く励起できると考えられた。さらに、振動放射成分の位相は、円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えにより反転するということを見出した。この特性は、反強磁性体における基礎的なスピンドイナミクスに関する知見を与えるだけでなく、その磁性のコヒーレント制御の自由度を増やし、多様なマグノン制御を達成するのに非常に重要な役割を果たす。ここでは、円偏光励起光パルスを用いた反強磁性マグノンの励起機構及び反強磁性マグノンからの電磁波放射の放射機構やその緩和過程について解説する。

これまでの実験結果、特に円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えによる振動放射成分の反転を考慮すると、振動放射成分は、円偏光励起光パルスに誘起される逆ファラデ

ー効果 (IFE : Inverse Faraday effect) により励起されるコヒーレント反強磁性マグノンからの放射であると考えられる。逆ファラデー効果は、円偏光励起光パルスにより結晶内で入射ベクトル方向に磁場が発生する効果であり、これによって物質内に磁化を誘起できる。この逆ファラデー効果は、50年ほど前に L. P. Pitaevskii [44,45] によって提案され、すぐさま常磁性体においてその効果が観測された[42,43]。これらの実験によって逆ファラデー効果は実証され、パルス幅が 30 ns の円偏光励起光パルスを用いて、 $10^{-6}$  T 程度の磁場が誘起されることを見出した。また、近年の超短光パルスレーザー技術の発展に伴い、パルス幅が 100 fs 以下の励起光パルスを用いることで逆ファラデー効果をより瞬間的かつ強力に発生させれるようになり、1 T 程度のパルス磁場を誘起できることも報告されている[46]。

光ポンプーープローブ法を用いて、円偏光フェムト秒光パルスで誘起した逆ファラデー効果により磁性体  $\text{DyFeO}_3$  のスピンドイナミクスを非熱的かつコヒーレントに制御できることを実証した例を図 5-31 に示す[9]。この実験では、波長 800 nm、パルス幅 200 fs、励起強度  $10 \text{ mJ/cm}^2$  程度の円偏光励起光パルスによって生じるスピンドイナミクスをプローブ光のファラデー回転として検出している。 $\text{DyFeO}_3$  は弱強磁性を有するオルソフェライトの結晶であり、逆ファラデー効果が起こると、誘起されたパルス磁場によってスピンドル運動が生じる。その共鳴周波数は 95 K において約 200 GHz である。また、図 5-31 のように円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えによって信号の位相を制御できるので、この効果を用いて、極めて高速な非熱的スピンドル制御が可能になると考えられている。このような光磁気相互作用は瞬間に起こり、その時間はパルス幅（この実験では約 200 fs）に制限される。

次に、逆ファラデー効果が生じる原理の概要を説明する。入射光電場を  $\mathbf{E}(\omega)$  とし、静的磁化  $\mathbf{M}(0)$  で等方性を持つ吸収のない磁性体の熱力学的ポテンシャル  $\Gamma$  には次のような項が含まれる[47]。

$$F = \alpha_{ijk} E_i(\omega) E_j(\omega)^* M_k(0) \quad (5-7)$$

ここで、 $\alpha_{ijk}$  は磁気光学感受率である[42,43]。電気双極子近似において、物質の電場  $\mathbf{E}(\omega)$  に対する線形光学応答は、電気分極  $\mathbf{P}(\omega)$  で定義される。

$$\mathbf{P}(\omega) = \frac{\partial \Gamma}{\partial \mathbf{E}(\omega)^*} \quad (5-8)$$

また、(5-7)式より、 $\mathbf{P}(\omega)$  は磁化  $\mathbf{M}$  に比例した項  $\mathbf{P}_i^{(m)}(\omega)$  を持っていると考えられる。

$$P_i^{(m)}(\omega) = \alpha_{ijk} E_j(\omega) M_k(0) \quad (5-9)$$

(5-9)式より、直線偏光の光が磁性体を透過するときに磁気光学効果によって誘起されるファラデー回転角  $\theta_F$  は

$$\theta_F = \frac{\alpha_{ijk} M_k(0) \cdot \omega L}{cn} \quad (5-10)$$

と表される。 $c$  は光速、 $n$  は屈折率、 $L$  は光が物質内を伝搬する距離である。この磁気光学ファラデー効果では、磁性体が光と相互作用することによって光の偏光状態を変化させている。では逆に、光の偏光状態が磁化に与える影響について考える。

(5-7)式を用いると、光電場  $E(\omega)$  は磁化  $M$  に対して波数ベクトル方向の有効磁場  $H^F$  として影響を及ぼすことがわかる。

$$H_k^F = -\frac{\partial F}{\partial M_k} = \alpha_{ijk} E_i(\omega) E_j(\omega)^* \quad (5-11)$$

さらに等方性物質では  $\alpha_{ijk}$  を一定値  $\alpha$  とすることができるので、(5-11)式は

$$H^F = \alpha [E(\omega) \times E(\omega)^*] \quad (5-12)$$

と書ける。(5-12)式で表現できる有効磁場  $H^F$  が光電場によって誘起される磁気光学現象が逆ファラデー効果である。なお、この効果は強いスピン-軌道相互作用がある場合に生じる現象であり、光の吸収に依存しないとされている。

また、(5-12)式から予想されるように、円偏光のヘリシティの切り替えによって誘起される  $H^F$  の方向は反転する(図 5-32)。そのため、逆ファラデー効果で誘起される磁場によって引き起こされるスピンの歳差運動の初期位相もそのヘリシティによって  $\pi$  異なる。この位相差のために図 5-31 の信号の符号が反転したと考えられる。本研究でも図 5-26 のように

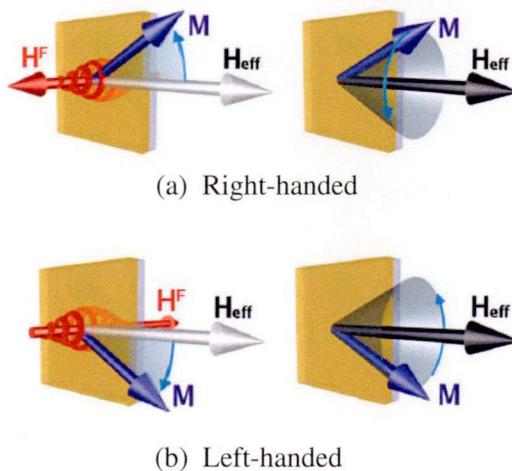


図 5-32 逆ファラデー効果 [11].

振動放射成分の位相が、円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えによって反転していたのは、励起される反強磁性マグノンの初期位相の違いによるものであると考えられる。

一方、最近、A. H. M. Reid らは、サブピコ秒以下の光パルスを用いた場合の光磁気相互作用は、逆ファラデー効果を用いた現象論的な理論モデルでは十分な説明ができないと主張している[48]。実際、常磁性体  $Dy_3Al_5O_{12}$ において、ファラデー効果の性能を示すヴエルデ定数の温度変化が光ポンププローブ法で得られる振動の振幅値のものと一致しないことを示している。それゆえ、パルス幅が短い光パルスを用いた場合の光誘起スピンドイナミクスは、誘導ラマン散乱等のもっとミクロな機構で議論されるべきだとして、その詳細な機構を解明するための研究が進められている。ここでは、逆ファラデー効果のミクロな機構として、図 5-33 に示すような誘導ラマン散乱過程を通じたスピントルバート過程について説明する[11]。なお、超短光パルス励起する場合は、図 5-16 で示した ISRS 過程が生じることになる。まず、励起光パルスには、 $\omega_1$ ,  $\omega_2 = \omega_1 - \Omega_m$  の周波数成分が含まれるとする。このとき、周波数  $\omega_1$  の光によって基底準位からスピナー軌道相互作用を持つ仮想準位への光学遷移が引き起こされる。このスピナー軌道相互作用によってスピントルバートが生じると考えられる。その後、周波数  $\omega_2$  の光がスピントルバート状態の基底準位への緩和を引き起こすが、同時に  $\hbar(\omega_1 - \Omega_m)$  のエネルギーをもつ光の誘導コヒーレント放射が起こり、周波数  $\Omega_m$  のマグノンが生成される。なお、この誘導ラマン散乱に関わる光の偏光はすべて同じである。また、このスピントルバート過程にかかる時間  $\tau_{sf}$  はスピントルバート状態の基底準位のエネルギー  $E_{SO}$  におけるスピナー軌道相互作用のエネルギーによって与えられる。磁気光学感受率の大きな物質でのスピナー軌道結合エネルギーは 50 meV 程度であり[49]、このときのスピントルバート過程にかかる時間は  $\tau_{sf} \approx \hbar / E_{SO} \approx 20$  fs と見積もられる。したがって、このスピントルバートは非常に高速な現象であると考えられる。また、この誘導ラマン散乱過程は電気双極子近似の範囲で起こりうる現象で、磁気双極子遷移を伴う現象と比べると効率がよく、光子の消滅（吸収）も必要ない。つまり、これは、非弾性散乱過程によって、光子からスピントルバート系（マグノン）へエネルギーが輸送されていることを意味する。誘導ラマン散乱過程のように、光によっ

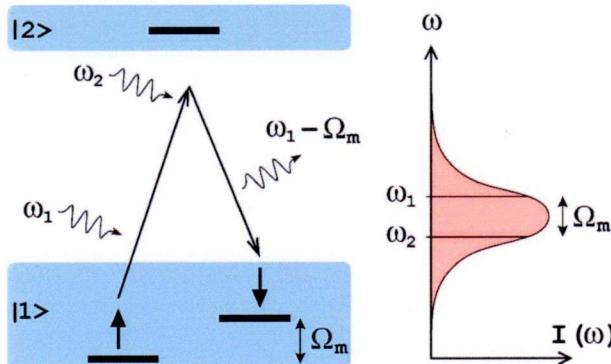


図 5-33 誘導ラマン散乱によるスピントルバート過程 [11]。

て引き起こされるスピン反転は、光の角運動量の損失を伴わない非熱的な励起過程であると考えられている。

ここで、NiOにおけるスピン-軌道相互作用を介した誘導ラマン散乱によるマグノン励起に関して考える。まず、光励起パルス照射によって  $\text{Ni}^{2+}$  イオンにおける電子スピンのひとつが上記のラマン過程を介して反転される。これにより、励起された  $\text{Ni}^{2+}$  イオンの全スピン量子数 ( $S = \sum S_z$ ) は瞬間に  $S=1$  から  $S=0$  に変化する。この部分的なスピン変化は、 $\text{Ni}^{2+}$  イオンの磁気モーメントの光パルスによる擾乱とみなすことができる。そして、光励起された  $\text{Ni}^{2+}$  イオンにおける磁気モーメントの瞬間的な変化がトリガーとなり、全体としてマグノン励起につながると考えられる。なお、光パルス照射によって生じるスピン反転励起状態は、スピン系の固有モードである様々なマグノンの重ね合わせで記述できるが[50]、本研究では、誘起されるマグノンのうち、波数がほぼゼロのマグノン（2 K で 1.09 THz）が観測されている。

続いて、直線偏光励起の場合と同様に、(5-4)式を用いて円偏光励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射のフィッティング解析を行った結果を図 5-34 に示す。フィッティングは、遅延時間 4 ps 以降の振動放射成分について行った。このフィッティング解析の結果、コヒーレント反強磁性マグノンから放射されるテラヘルツ電場の減衰時間  $\tau$  は、左円偏光励起で 11.63 ps、右円偏光励起で 8.22 ps と求められた。これらの値は、直線偏光励起のときの減衰時間 9.66 ps と大きな違いはなく、 $\tau$  は励起光偏光状態に依存しないと考えている。また、位相  $\Phi$  については、左円偏光励起で  $185^\circ$ 、右円偏光励起で  $-2^\circ$  と求められ、円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えによる振動放射成分の位相差が  $\pi$  程度であることが確認できた。直線偏光励起の場合と同様に、円偏光励起された反強磁性マグノンの緩和過程においてもいくつかの過程が混在していると考えられ、その減衰時間は、マグノン分裂、放射減衰、結晶性による減衰時間の逆数の足し合わせに比例した形  $1/\tau \propto 1/\tau_M(T) + 1/\tau_R(T) + 1/\tau_D$  で記述される。これらのうち、マグノン分裂と放射減衰に

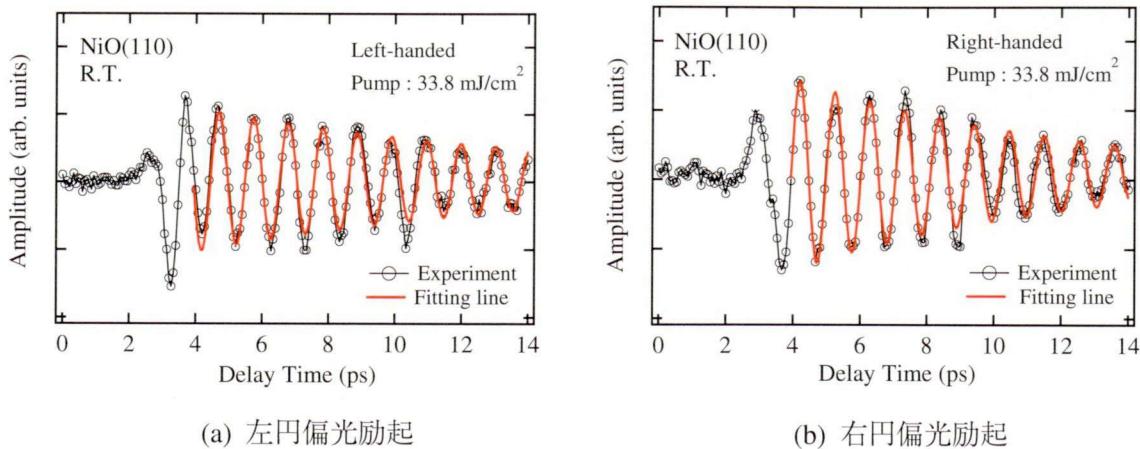


図 5-34 円偏光励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射のフィッティング解析。

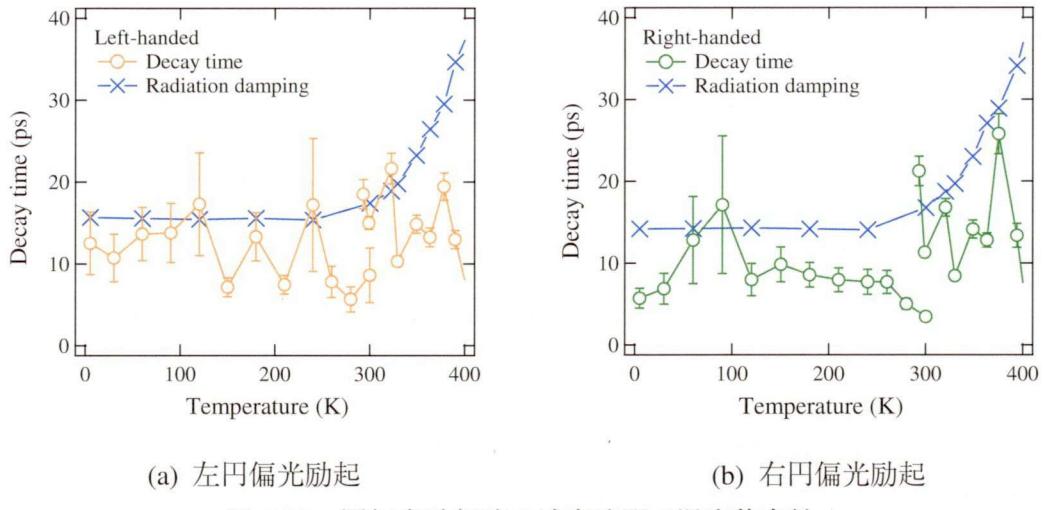


図 5-35 円偏光励起時の減衰時間の温度依存性。

よる減衰時間は温度に依存するが、マグノン分裂過程に関しては、一般的に  $\mu\text{s}$  オーダーであると考えられているため[37,38]、ここでは考慮しない。ここで、光励起反強磁性マグノンの詳細な緩和過程に関する考察を行うために、放射減衰時間の温度依存性について算出した結果と各温度における円偏光励起時の放射時間波形のフィッティング解析で求められた減衰時間の温度変化を図 5-35 に示す。(2-125)式より放射減衰時間は、反強磁性共鳴周波数の 4 乗に反比例するので、温度上昇に伴い反強磁性共鳴周波数が低周波数側へシフトするにつれて、その減衰時間は長くなる。一方で、円偏光励起反強磁性マグノンからの放射波形の減衰時間の温度変化に明確な系統的变化は見られない。したがって、円偏光励起の場合においても、光励起反強磁性マグノンの緩和過程は、試料温度とはあまり関係のないドメイン境界や結晶欠陥によるマグノン緩和が支配的であり、それを反映した減衰時間が得られていると考えられる。

#### 5.4 NiO(110)における光励起マグノンからのテラヘルツ波放射波形の計算 [40]

光励起 NiO(110)からのテラヘルツ波放射には、光パルスによって励起されたコヒーレント反強磁性マグノンからの電磁波放射成分が含まれることを前節までに示した。また、反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射の位相は、励起光パルスの偏光状態に依存する。図 5-36 に示すように、円偏光励起光パルスのヘリシティを切り替えたり、直線偏光励起光パルスの電場偏光面を  $90^\circ$  回転させたりすることによって、テラヘルツ波放射の位相を反転させることができる。これらの実験結果は、図 5-24 に示したような光パルス列照射によるマグノン制御に加え、励起光パルスの偏光状態の切り替えによってマグノンの位相を制御できることを意味し、光パルスによるマグノンのコヒーレント制御の自由度を増やし、多様なマグノン制御が可能であることを示唆する。

本節では、マグノンからのテラヘルツ波放射の励起光偏光状態の切り替えによる位相反

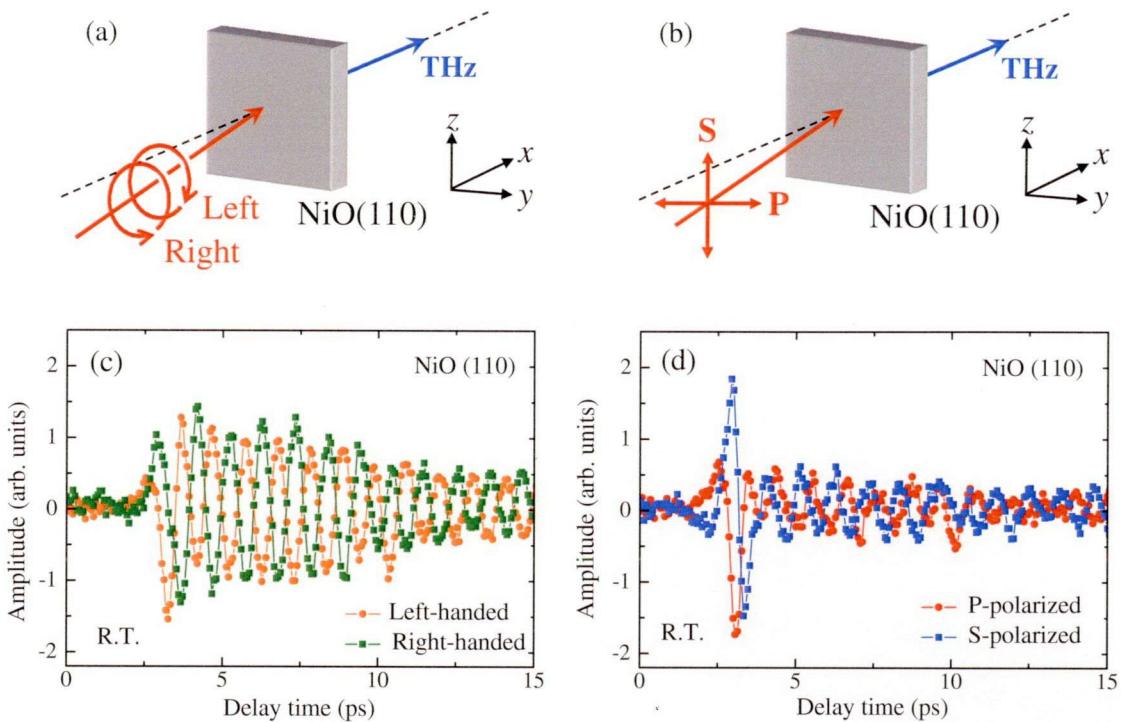


図 5-36 光励起 NiO(110) からのテラヘルツ波放射の励起光偏光依存性。

(a), (b) 実験配置 (c) 円偏光励起 (d) 直線偏光励起

転を再現するために行った理論的な考察について述べる。具体的には、磁気複屈折（ここでは結晶における磁気秩序によって誘起される複屈折のこと）を有するマルチドメイン NiO(110) における光励起コヒーレント反強磁性マグノンからの磁気双極子放射モデルによる計算シミュレーションを行った。円偏光励起光パルスのヘリシティの切り替えによるテラヘルツ波の極性反転は、マグノン励起機構として逆ファラデー効果が有力であることを示唆していたので、このモデルにおいてマグノンは励起光パルスが誘起する逆ファラデー効果によって励起されると仮定した。励起光パルスによって  $\mathbf{H} \propto \mathbf{E} \times \mathbf{E}^*$  のパルス磁場が発生し、これが磁気モーメントの振動を誘起すると考える。そして、誘起された振動磁気モーメントからの磁気双極子放射によってテラヘルツ波が放射されるという放射モデルである。また、本研究で使用している単結晶試料 NiO(110) はマルチドメインを持っており、ドメインの平均サイズは  $5 \mu\text{m}$  角程度である。波長  $1 \mu\text{m}$  の光に対する屈折率は 2.45 であるので[51]、試料内での励起光  $800 \text{ nm}$  に対する実効波長はドメインサイズよりも十分に小さいと考えられる。したがって、各ドメインで生じる磁気複屈折は無視できない。そこで、以下に述べるような各ドメイン内の線形磁気複屈折（LMB : linear magnetic birefringence）による励起光偏光状態の変化を考慮し、逆ファラデー効果によるパルス磁場によって誘起されるマグノンからのテラヘルツ波放射を理論的に記述する。

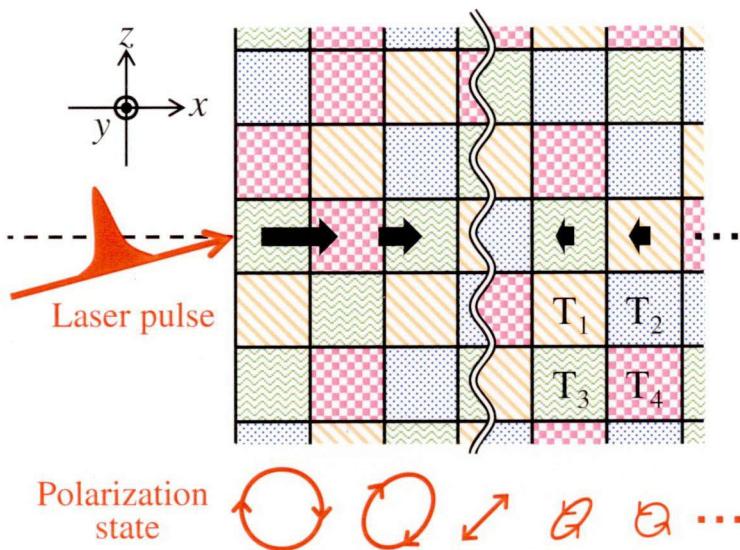


図 5-37 計算モデルにおけるドメイン配向及び励起偏光状態の変化の模式図。黒矢印は IFE により誘起されるパルス磁場の向きと大きさを表す。

まず、4種類のTドメインがランダムに配向した厚さ 300 micron の試料 NiO(110)を考える（図 5-37）。NiO は磁気複屈折を持っているため、励起光パルスは各 T ドメインにおいて偏光状態が変化する。また、T ドメイン断面の平均サイズは  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  程度であるのでレーザースポット径（約 1 mm）よりも十分に小さい。なお、レーザーの入射角は  $20^\circ$  である。このモデルでは、簡単のために T ドメインの大きさは全て  $5 \times 5 \times 5 \mu\text{m}^3$  と仮定した。試料面上に垂直な方向を  $x$  とする実験座標系を  $(x, y, z)$  とし、試料表面は  $yz$  平面内、励起光パルスは  $x$  軸正方向に伝播するものとする。次に、試料内を励起光パルスが伝播するときの磁気複屈折による励起光偏光状態の変化について説明する。NiO は 1 軸性磁気複屈折を持っており、磁気複屈折の大きさ、すなわち常光線と異常光線に対する屈折率の差は 4 種の  $T_j$  ドメイン ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) の光学軸と励起光伝播方向のなす角を  $\theta_j$  とすると、

$$\text{dn}_e(\theta_j) = \left[ \frac{n_0 n_e}{\sqrt{n_0^2 \sin^2 \theta_j + n_e^2 \cos^2 \theta_j}} - n_0 \right] \quad (5-13)$$

と書ける。 $\text{dn}_e(\theta_j)$  は複屈折、 $n_0$  と  $n_e$  はそれぞれ、常光線と異常光線を表す。なお  $T_1$  ドメインの場合の光学軸は  $<111>$  方向である。また、本実験で用いたレーザーの波長 800 nm の光に対する磁気複屈折値が不明であったため、NiO における磁気複屈折値としては、波長 633 nm の光に対する値  $\Delta n_{\text{LMB}} = n_0 - n_e \approx 3.47 \times 10^{-3}$  を用いた。この磁気複屈折値が計算結果に多大な影響を与えないことは確認済みである。まず  $x$  方向の 1 列のドメイン配列を考えると、

$i$ 番目のドメインに入射する励起光パルスの複素振幅  $\mathbf{E}(x = x_{Bi})$  が既知であるならば、上式の複屈折を考慮してドメイン端面  $x_{Bi}$  からある位置  $x_d$  での偏光状態を計算することができる。さらに励起光の吸収による減衰を考慮すると、 $x = x_{Bi} + x_d$  での光パルス複素振幅は、

$$\mathbf{E}(x, t) \propto \mathbf{E}_j(x) G(t - \frac{n_0}{c} x) \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_p}\right) \quad (5-14)$$

と表せる。 $\lambda_p$  は 800 nm の光の侵入長で、100 μm 程度と仮定した。 $\mathbf{E}_j(x)$  は偏光状態を表すジョーンズベクトル、 $G(t)$  は励起光パルスのエンベロープを表すガウス型関数である。ドメイン間の屈折率差は無視できるとし、 $x = x_{Bi}$  で複素振幅が連続であると仮定する。試料表面での電場の複素振幅は、入射光の複素振幅と等しい。上記の境界条件を適用することで任意の場所での光パルス複素振幅  $\mathbf{E}(x)$  が得られる。

逆ファラデー効果により誘起されるパルス磁場  $\mathbf{H}(x, t)$  は、

$$\mathbf{H}(x, t) \propto \mathbf{E}(x, t) \times \mathbf{E}^*(x, t) \equiv \mathbf{H}_p(x) G^2(t - \frac{n_0}{c} x) \quad (5-15)$$

のように表すことができる。 $\mathbf{H}_p(x) = H_p \exp(-2x/\lambda_p)$  は  $x$  における大きさが最大のパルス磁場ベクトルである。したがって、励起光の偏光状態の計算に続いて、その励起光パルスの電場の外積を計算することでパルス磁場の大きさと向きを決めることができる。また、励起光パルスの NiO に対する侵入長 100 μm における偏光状態の寄与が大きく、パルス磁場の方向を決めると考えられる。試料内での光強度の変化と円偏光及び直線偏光励起光パルスによって誘起されるパルス磁場のピーク値に関する計算結果例を図 5-38 に示す。試料表面からの深さに対するパルス磁場のピーク値をプロットしている。この計算結果は、ドメインがランダムに配向している試料において磁気複屈折によって生じる励起光パルスの偏光状態の変化、つまり、円偏光化がパルス磁場を誘起し得ることを意味し、直線偏光を入射

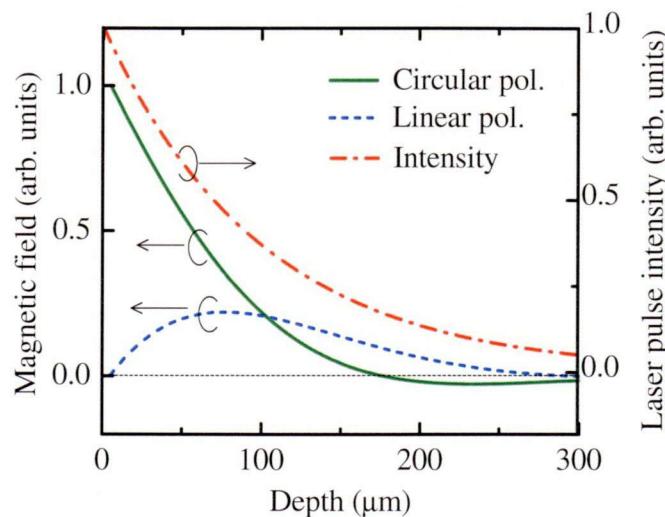


図 5-38 試料内で誘起されるパルス磁場の大きさ及び光強度変化。

したときでも逆ファラデー効果が誘起されることを示している。

続いて、逆ファラデー効果により励起される磁気モーメント及びそこからのテラヘルツ波放射について述べる。逆ファラデー効果が誘起するパルス磁場によって NiO の各副格子の磁化  $\mathbf{M}_l$  ( $l = 1, 2$ )は、励起光パルスの時間幅で  $\mathbf{M}_l \times \mathbf{H}$  に比例するトルクを受ける。この瞬間的トルクによって電子スピノンの歳差運動が誘起され、NiO 全体として波数がほぼゼロのマグノンが励起される。このとき、NiO の 2 つの副格子磁気モーメントはその磁気異方性のために完全には打ち消しあわず、結果的に、スピノン配列面内で副格子磁気モーメントに対して垂直方向に、直線的に振動する有効磁気モーメントが生成される[23]。例えば、T<sub>1</sub> ドメインに含まれる 3 種の S ドメイン中に励起された反強磁性共鳴の高周波数モード（角周波数  $\omega_M$ ）によって誘起される有効磁気モーメントの方向  $\mathbf{m}_{11}, \mathbf{m}_{12}, \mathbf{m}_{13}$  は [0,1,0], [-1/2,-1/2,1/ $\sqrt{2}$ ], [1/2,-1/2,-1/ $\sqrt{2}$ ] である。この磁気モーメントの直線的な振動に関しては、テラヘルツ波透過測定を用いて、反強磁性共鳴周波数（マグノン周波数）において直線偏光電磁波が吸収されることを確認している。各 T ドメインには、3 種類の S ドメインが均等に存在すると仮定し、有効磁気モーメントの大きさは、各 S ドメインにおける  $\mathbf{M}_l \times \mathbf{H}_p$  に比例することを考慮すれば、T<sub>i</sub> ドメインの有効磁気モーメントの時間変化は、

$$\mathbf{m}_i(x, t) \propto \sum_{j=1}^3 |\mathbf{H}_p(x)| \mathbf{m}_j \exp[-(i\omega_M + 1/\tau)t] \equiv \mathbf{m}_{0i}(x) \exp[-(i\omega_M + 1/\tau)t] \quad (5-16)$$

と書ける。ここで  $\tau$  は有効磁気モーメントの緩和時間である。 $\mathbf{m}_i(x, t)$  の振幅は、励起光パルスの偏光状態に依存するので、試料内における偏光状態が円偏光であるときに最も効率よく励起される。逆ファラデー効果により励起される  $\mathbf{m}_i(x, t)$  からの磁気双極子放射によってテラヘルツ波が放射される。したがって、T<sub>i</sub> ドメインから放射されるテラヘルツ波の観測点における電場は次のように表せる。

$$E_i^{\text{THz}}(t) \propto \int_{x_{B_i}}^{x_{B_i} + d_i} |m_{i0}(x)| \exp\left[-\left(t + \frac{x}{c}\Delta n\right)/\tau\right] \cdot \exp(-k_M \kappa \cdot x) \cdot \exp[-i(k_M \Delta n x + \omega_M t)] dx \quad (5-17)$$

$d_i$  は T<sub>i</sub> ドメインの厚さ、 $\kappa$  は放射 THz 波に対する NiO の消衰係数、 $\Delta n$  は THz 領域と光領域における屈折率の差である。ドメインの 1 column から放射される THz 波波形  $\sum E_i^{\text{THz}}(t)$  を励起光パルスのビーム径に渡って加え合わせた波形  $E_{\text{total}}^{\text{THz}}(t)$  の  $E_y$  成分及び  $E_z$  成分を図 5-39 に示している。励起光パルスの NiO に対する侵入長は 100 μm 程度であるので、テラヘルツ波放射特性は、表面から 100 μm 以内に存在するドメインからの放射成分でほぼ決定される。実際には、体積の大きなドメインがあると主としてそのドメインからのテラヘルツ波放射が支配的になると考えられる。円偏光励起光パルスを用いた場合の計算結果を図 5-39(a), (b) に示す。 $E_y$  成分、 $E_z$  成分とともにマグノンからのテラヘルツ波放射に相当する振動放射成分の位相反転が再現されている。すなわち、本理論モデルを用いた計算から予想される放射時間波形と実験結果が定性的に一致している。また、直線偏光励起光パルスの電場偏光面を 90° 回転させた場合の計算結果を図 5-39(c), (d) に示す。この場合でも、 $E_y$  成分、 $E_z$  成分

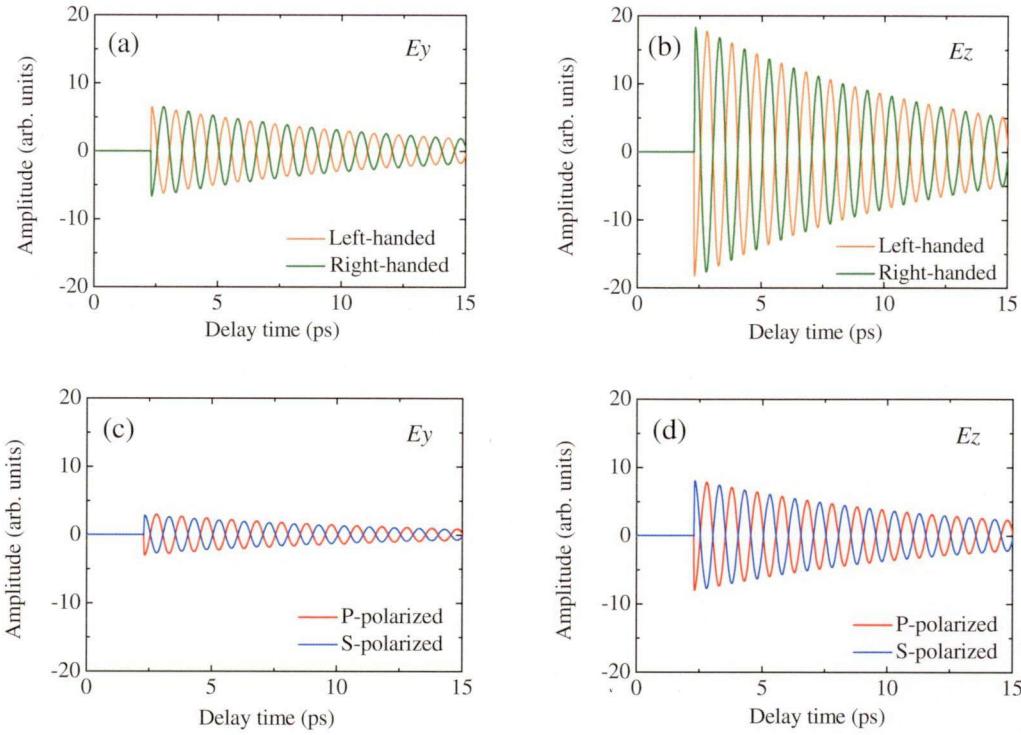


図 5-39 理論モデルにより計算されたマグノンからのテラヘルツ波放射時間波形.  
(a), (b) は円偏光励起時に放射される  $E_y$  成分及び  $E_z$  成分。  
(c), (d) は直線偏光励起時に放射される  $E_y$  及び  $E_z$  成分。

ともに振動放射成分の位相反転が再現されているのが確認できた。したがって、直線偏光励起においても NiO 内における磁気複屈折により円偏光化することで誘起される逆ファラデー効果がマグノンを励起していると考えられる。また、振動放射成分の振幅の大きさに注目すると、円偏光励起時の振幅値は、直線偏光励起時の振幅値の 2 倍程度となっているのがわかる。これは、図 5-38 に示した試料内で誘起されるパルス磁場の大きさの比較からも予想できるように、円偏光励起の方がマグノンの励起効率が高いことを反映した計算結果となっていると考えられる。

次に、理論モデルから求められたマグノンからのテラヘルツ波放射の時間波形を 3 次元プロットしたもの図 5-40 に示す。円偏光励起と直線偏光励起、どちらの場合であっても直線偏光テラヘルツ波が放射されていることがわかる。これは、先にも述べたように、入射光パルスの偏光状態に関わらず、励起されるマグノンは NiO におけるスピニ配列面内に対して垂直方向に、直線的に振動する有効磁気モーメントから構成されるためである。また、円偏光励起光パルスのヘリシティを切り替えたり、直線偏光励起光パルスの電場偏光面を  $90^\circ$  回転させたりすることによる放射テラヘルツ波の電場偏光面の変化は見られないが、円偏光励起と直線偏光励起の場合では電場偏光面が異なる。基本的に、この理論モ

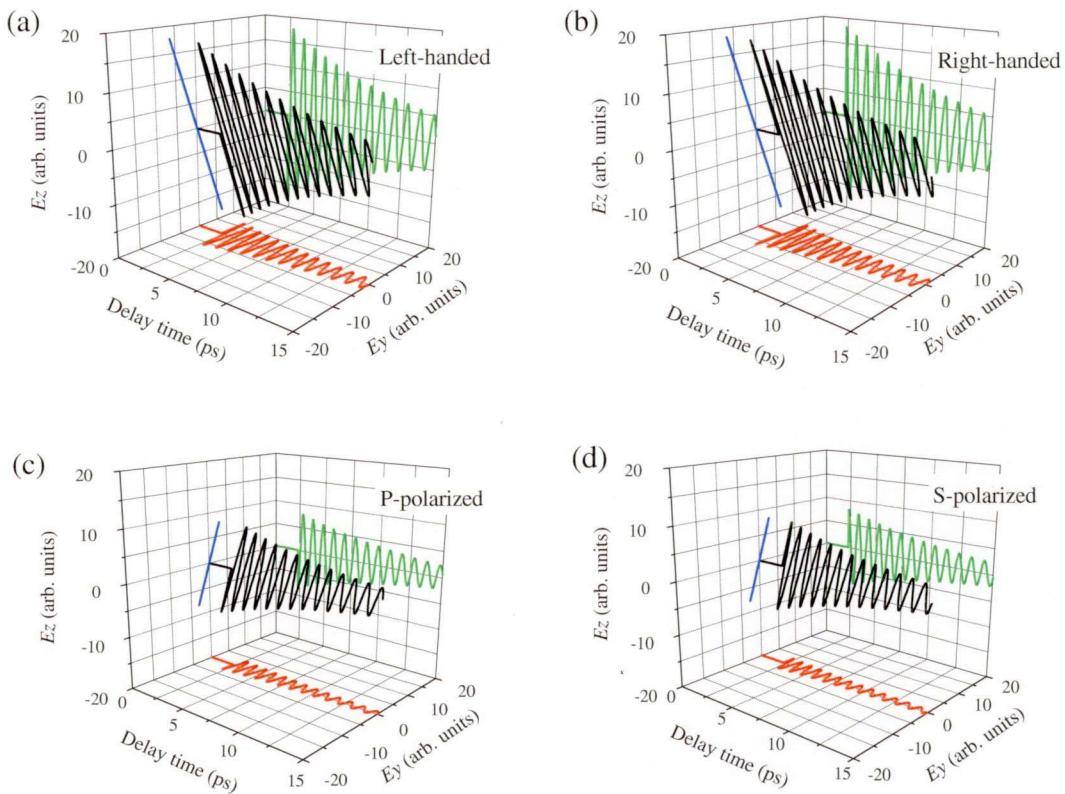


図 5-40 理論モデルにより計算されたマグノンからの放射時間波形の 3 次元プロット。

(a), (b) 左右円偏光励起時に放射されるテラヘルツ波。

(c), (d) P 偏光, S 偏光の直線偏光励起時に放射されるテラヘルツ波。

ルでは逆ファラデー効果によるマグノン励起を想定しており、円偏光状態であるときにマグノン励起効率が高くなる。そのため、図 5-38 からもわかるように、試料内において逆ファラデー効果により誘起されるパルス磁場が最大になる位置が円偏光励起と直線偏光励起では異なる。したがって、図 5-40 で見られる電場偏光面の違いは、それぞれの偏光状態が励起するマグノンのうち、テラヘルツ波放射に大きく寄与している磁気モーメントの振動方向が異なるためであると考えられる。また、この電場偏光面の向きは試料内のドメイン配向に依存するようで、本理論モデルではランダムなドメイン配向を用いたため計算ごとに異なる電場偏光面が得られた。一方で、振動放射成分の位相反転や円偏光励起時と直線偏光励起時の振幅値の相対的な大きさや電場偏光面の違いに関して再現性があることは確認できている。

### 5.5 フェムト秒光パルス励起 NiO(111)からのテラヘルツ波放射

前節までに示した実験結果は、主に NiO(110) に光パルスを照射した際に放射されるテラヘルツ波を観測した結果であった。本研究では、NiO(111), NiO(100), NiO(110)と面方位の異なる単結晶試料を用意し、それぞれのテラヘルツ波放射分光を行った。いずれの面方位を有する試料を用いた場合でも、NiO(110)で得られたようなパルス放射と光励起マグノンからの振動放射成分で構成される放射波形が同様に観測された。本節では、そのひとつの例として、光パルスを垂直入射した場合の NiO(111)におけるテラヘルツ波放射分光に関する実験結果について示す。図 5-41 に、直線偏光 (P 偏光, S 偏光) 及び、円偏光 (左回り, 右回り) の光パルスを照射した NiO(111)から放射されるテラヘルツ波の時間波形とそのフーリエ変換によって得られる周波数スペクトルを示す。励起光強度は  $38.5 \text{ mJ/cm}^2$  であった。いずれの偏光状態の光パルスによる励起でも反強磁性マグノンからの振動放射成分が観測できた。また、円偏光励起光パルスのヘリシティを切り替えたり、直線偏光励起光パルスの電場偏光面を  $90^\circ$  回転させたりすることによるテラヘルツ波放射の極性反転も確認された。しかしながら、NiO(110)の場合には、円偏光励起時の方が反強磁性マグノンの励起効率が高く、振動放射成分の振幅が大きかったのに対し、NiO(111)の場合には、その逆で、直線偏光励起時の方が放射振幅が大きく、円偏光励起ではかなり微弱な放射となっている。これは、光パルスによる NiO(111) の反強磁性マグノンの励起機構として、逆ファラデー効果とは異なる機構が寄与していることを示唆する。T. Higuchi らは、光パルス励起 NiO(111) における反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射の放射機構として、磁気差周波発生 (MDFG : Magnetic difference frequency generation) による放射モデルを考案している [52]。このモデルでは、NiO(111) の 3 回対称軸にそって直線偏光の励起光パルスを照射した場合 (NiO(111)への垂直入射) を考えている。このとき、磁気差周波発生による放射モデルでは、電磁波、素励起、結晶、それぞれの角運動量  $\mathbf{J}^{\text{EM}}$ ,  $\mathbf{J}^{\text{ex}}$ ,  $\mathbf{J}^c$  を考慮した角運動量保存

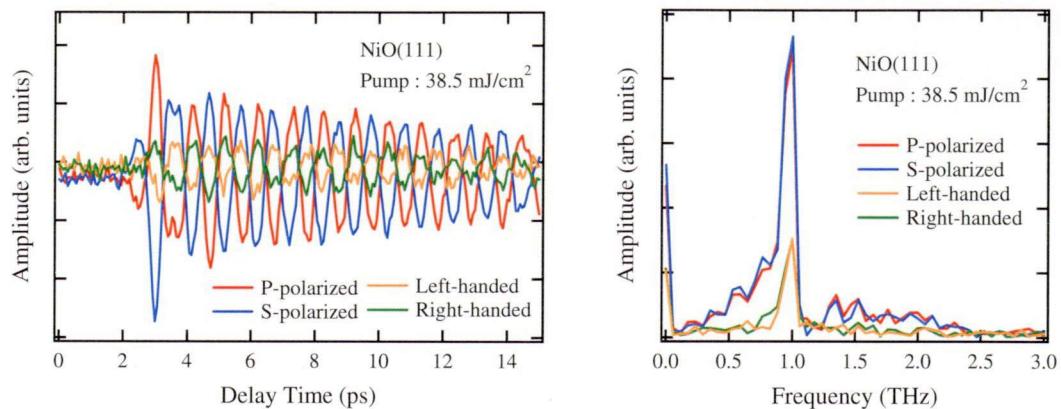


図 5-41 光パルス励起 NiO(111)から放射されたテラヘルツ波。

$\Delta\mathbf{J}^{\text{EM}} + \Delta\mathbf{J}^{\text{ex}} + \Delta\mathbf{J}^c = 0$  を満たす必要がある。したがって、NiO(111)では、(111)面での3回対称性のために生じる結晶角運動量 $\pm 3\hbar$ の変化を伴い角運動量が保存される。そして、図5-42に示すような誘導ラマン型非線形光学効果によりマグノンが励起され、磁気差周波発生としてテラヘルツ波が放射されると考えられている。このとき、励起されるマグノンによる交流磁化 $M_i^{(2)}(\Omega)$ は、次のように表せる。

$$M_i^{(2)}(\Omega) = \chi_{ijk}^{(2)\text{MEE}}(\Omega; -\omega_1, \omega_2) E_j^*(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (5-18)$$

$\chi_{ijk}^{(2)\text{MEE}}$ は非線形光学感受率、 $\omega_1$ 及び $\omega_2$ は励起光パルスに含まれる周波数成分、 $\Omega = \omega_1 - \omega_2$ はマグノンの周波数である。この誘導ラマン過程により励起された交流磁化 $M_i^{(2)}(\Omega)$ から電磁波が放射される。ただし、角運動量保存を満たす図5-42のような磁気差周波発生を起こすためには、ヘリシティの異なる左右円偏光成分が必要であるため、左右円偏光の足し合わせで記述できる直線偏光による励起が求められる。したがって、この放射モデルでは、円偏光励起では角運動量保存を満たすことができないため、磁気差周波発生は起こらないと考えられている。誘導ラマン過程によるマグノン励起機構として記述されている共通点はあるものの、この励起光の偏光の選択則が逆ファラデー効果によるマグノン励起機構と大きく異なる部分である。

図5-43及び図5-44に本研究で得られたNiO(111)からのテラヘルツ波放射における振動放射成分の振幅値の結晶方位角依存性及び直線偏光励起光パルス回転角依存性を示す。これらの測定時の励起光強度は46.2 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また放射テラヘルツ波のP偏光成分を検出している。図5-43に示す結晶方位角依存性は、P偏光励起光パルスを用いた場合の実験結果である。本研究における結晶方位角とは、P偏光励起でパルス放射が最大となる角を0°

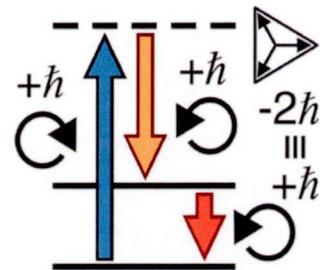


図5-42 磁気差周波発生 [54].

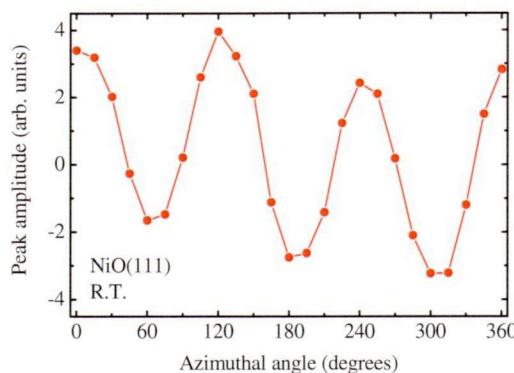


図5-43 結晶方位角依存性。

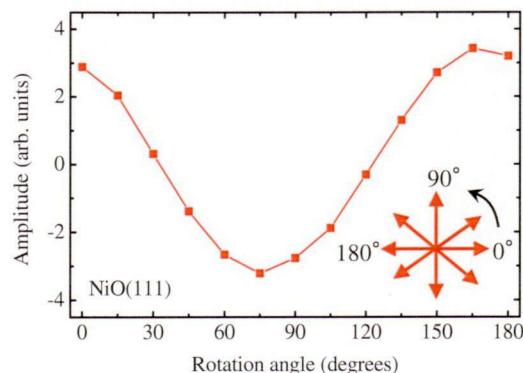


図5-44 直線偏光回転角依存性。

と定義したときの試料回転角のことをいう。図5-43において、方位角 $\theta$ とするとその放射振幅はおよそ $3\theta$ に依存した変化となっているのがわかる。また、図5-44に示した直線偏光励起光パルス回転角依存性では、P(S)偏光を回転角 $0^\circ(90^\circ)$ と定義しており、回転角 $\phi$ とするとその放射振幅はおよそ $2\phi$ に依存した変化となっているのがわかる。これらの依存性は、T. Higuchi や N. Kanda らによって報告されている実験結果及び磁気差周波発生モデルから予想されるものと一致している[41,52]。

以上のことから、図5-41に示した本研究で観測されたNiO(111)からのテラヘルツ波放射の振動放射成分における主たる放射機構としては磁気差周波発生が有力である。しかし、円偏光励起の場合にも、直線偏光励起時の $1/3$ 程度の振幅を持った振動放射成分が確認されていることから、瞬間的誘導ラマン散乱過程を介した磁気差周波発生や逆ファラデー効果、あるいは、図2-21で示したマグノンサイドバンドの遷移機構等の複数のマグノン励起機構が存在していると考えられる。そして、支配的な励起機構は試料の面方位や物性、励起光パルスの偏光状態や入射角等の実験条件に依存して変化すると考えられた。

## 5.6 MnOにおけるテラヘルツ波透過測定

本節では、図3-5で示した透過型THz-TDSを用いて、MnO(111)のテラヘルツ波透過測定を行った結果を示す。図5-45にMnO(111)の通過前後のテラヘルツ波パルスとそのフーリエ変換によって得られる周波数スペクトルを示す。時間波形の右上に一部を拡大しているが、MnOを通過したテラヘルツ波パルスにおいて、メインパルスのあとに振動する成分を確認することができる。この振動周期は、温度上昇とともに長くなった。また、5Kにおける周波数スペクトルでは0.83THz付近に吸収ディップが存在し、温度上昇に伴って低周波数側へシフトしていた。図5-46には参照・透過テラヘルツ波の2つの時間波形から算出した複素屈折率を示す。5Kにおいて0.83THz付近に消衰係数 $\kappa$ のピークが生じている。

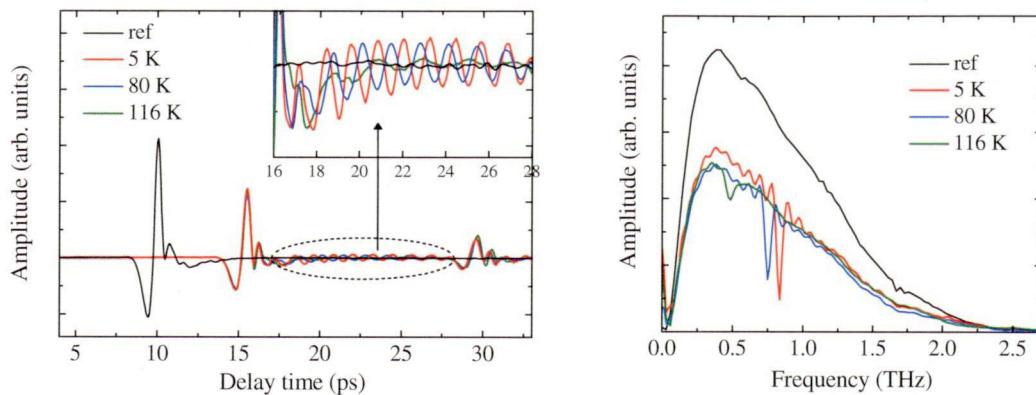


図5-45 MnOにおける透過テラヘルツ波の時間波形と周波数スペクトル。

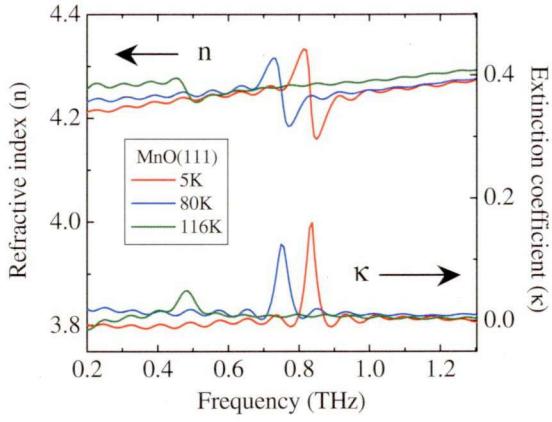


図 5-46 MnO の複素屈折率.

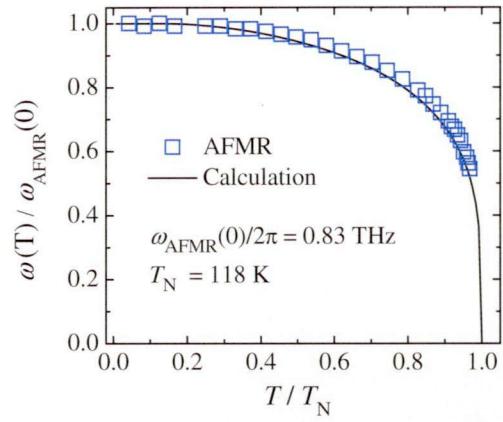


図 5-47 MnO における反強磁性共鳴吸収の温度依存性.

このピークは反強磁性共鳴に由来する吸収であると考えられる。図 5-2 に示した NiO における消衰係数と比べると、MnO における消衰係数のピーク値の方が 1 枠近く大きくなっている。一般的に MnO の方が、反強磁性共鳴吸収が大きいと言える。これは、MnO の方が反強磁性電子スピンの長さや格子ひずみが大きいため[53-56]、磁気異方性が大きくなり、結果として、吸収に寄与する有効磁気モーメントが大きくなることに起因している。また、透過テラヘルツ波の偏光解析を行ったところ、その偏光状態の変化はほとんどなく、NiO の場合と同様に、MnO における反強磁性共鳴吸収でも直線的な有効磁気モーメントによる吸収が生じていることが確認できた[23]。続いて、図 5-47 に MnO における反強磁性共鳴吸収の温度依存性 (5 K ~ 117 K) を示す。縦軸、横軸はそれぞれ、5 K における共鳴周波数  $\omega(0) = 0.83$  THz、Neel 温度  $T_N = 118$  K で規格化している。温度上昇とともに、反強磁性共鳴周波数が低くなっているのがわかる。また、図 5-47 における曲線は、分子場近似において  $S = 5/2$  とした Brillouin 関数から導出される反強磁性共鳴周波数の温度依存性である。この曲線は、NiO の場合と同様に、実験で得られた温度依存性とほとんど一致しているが、温度が上昇するにつれてわずかに異なる。この高温領域における違いを補正するためには、磁気異方性の温度変化を詳細に考慮した Zener 近似を用いる必要がある[24,25]。

## 5.7 フェムト秒光パルス励起 MnO からのテラヘルツ波放射

本節では、NiO ( $\text{Ni}^{2+}$ の全スピン量子数  $S = 1$ ) と同様な結晶構造及び磁気構造を持つが、反強磁性電子スピンの長さが異なる MnO ( $\text{Mn}^{2+}$ の全スピン量子数  $S = 5/2$ ) についてテラヘルツ波放射分光を行った結果について示す。MnO の Neel 温度は 118 K と NiO の 523 K に比べて低温であるため、NiO では困難であった Neel 温度を含む温度領域での連続的な測定が可能であり、テラヘルツ波放射機構を調べるのに適していると考えられる。MnO からのテラヘルツ波放射についてもパルス放射成分と光パルス励起反強磁性マグノンからの振動放射成分で構成される。本節では、光パルスによるマグノン励起機構の考察に加えて、パルス放射の起源にも注目し、温度依存性や励起光強度依存性、試料厚さ依存性について調べた結果を示し、パルス放射の放射機構について解説する。

### 5.7.1 放射波形

図 5-48 に直線偏光励起光パルスを垂直入射した MnO(111)から放射されるテラヘルツ波の時間波形とそのフーリエ変換によって得られる周波数スペクトルを示す。この MnO からのテラヘルツ波放射は NiO の場合と同様に、パルス放射成分とそれに続く振動放射成分で構成されている。振動放射成分の周波数 0.83 THz が 10 K における MnO の反強磁性共鳴周波数と一致していることから、この放射がやはり光パルス励起コヒーレント反強磁性マグノンからの磁気双極子放射であると考えられる。なお、試料の厚さが 500  $\mu\text{m}$  や 300  $\mu\text{m}$  であっても振動放射成分が観測できた NiO とは異なり、MnO の場合は、試料の厚さが 100  $\mu\text{m}$  程度でなければマグノンからの振動放射成分が観測できなかった。これは、NiO に比べて MnO における反強磁性共鳴吸収が大きいことに起因しており、試料が厚い場合、光パルス励起した試料表面においてマグノンからのテラヘルツ波放射が生じていたとしても、試料内部を伝播する際に再び吸収されてしまい、自由空間にほとんど放射されないためであると考えられる。また、光励起マグノンからの放射が(5-4)式のようにマグノン周波数の 2 乗

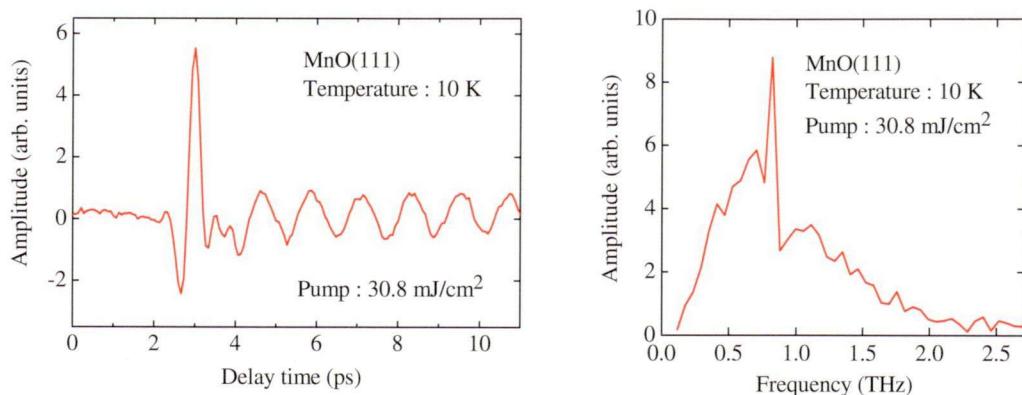


図 5-48 直線偏光励起 MnO(111)から放射されたテラヘルツ波。

に比例した電場放射となることを考慮すると、NiO の場合（室温で約 1 THz）に比べて MnO から放射される振動放射成分の電場振幅は 30 %程度弱くなると推測される。

光パルスによる MnO(111)のマグノン励起を実証した図 5-48 の実験結果は、全スピン量子数が異なっていても光パルスによるマグノン励起が可能であり、様々なマグノンを励起するのに光パルスが有用であることを示唆している。NiO(110)での光パルスによるマグノン励起機構としては、NiO の磁気複屈折による励起光パルスの偏光状態の変化を考慮し、逆ファラデー効果の寄与が大きいと結論づけた。しかし、MnO(111)への円偏光励起光パルスの垂直入射時には振動放射成分がほとんど観測されなかつたことや MnO の磁気複屈折が NiO の場合と比べると 1/10 程度[57]であることを考慮すると、MnO(111)のマグノン励起機構として逆ファラデー効果の寄与はほとんどないと考えられる。したがって、NiO(111)におけるマグノン励起機構と同じく、3 回対称性を有する MnO の結晶角運動量を考慮した角運動量保存則を満たす磁気差周波発生の寄与が考えられるが、その詳細は未解明な部分が多い。いずれにしても、ミクロな観点でのマグノン励起機構として、スピン軌道相互作用を介した誘導ラマン過程が関与していると考えられる。光パルスが誘起する誘導ラマン過程により、瞬間に  $Mn^{2+}$  イオンの全スピン量子数が部分的に変化し、その変化がトリガーとなって、全体として、波数がほぼゼロの反強磁性マグノンの励起につながると考えられる。一方、図 2-21 で示したマグノンサイドバンドの遷移機構によるマグノン励起の可能性も残っており、結局のところ、様々な励起機構が寄与していると考えられる。

以下では、主にパルス放射成分について調査した結果について述べ、その放射機構について議論する。

### 5.7.2 温度依存性

直線偏光励起 MnO(111)から放射される振動成分の周波数の温度依存性 (5 K ~ 70 K) について測定した結果を図 5-7 に示す。励起光パルスの強度は、30.7 mJ/cm<sup>2</sup> であった。また、図 5-49 には、図 5-47 に示した反強磁性共鳴吸収の温度変化とその理論曲線も一緒に示している。図 5-49 より、温度上昇に伴い振動成分の周波数が低くなっているのがわかる。さらに、この温度依存性が反強磁性共鳴吸収の温度変化とほぼ一致していることから、パルス放射に続く振動放射成分が、光パルスにより励起された波数がほぼゼロのコヒーレント反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射であることが確認できた。反強磁性共鳴周波数に比べて振動放射の周波数の方が低周波数側へシフトしているのは、レーザー照射による試料の温

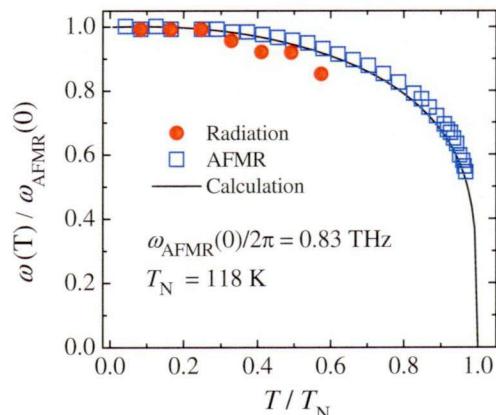


図 5-49 振動成分の周波数の温度依存性。

度上昇のためであると考えられる。また、この振動放射成分の電場振幅は温度上昇とともに減少し、試料温度が 70 K 以上では観測できなかった。これは、レーザー照射による温度上昇等に起因する磁気秩序の擾乱の影響が大きくなる高温となるにつれて、マグノンからの電磁波放射効率が著しく減少するためと考えられる。加えて、MnO の場合は、試料内部における再吸収の影響を受けやすいので、NiO よりも早い段階で放射が観測できなくなつたと考えられる。

次に、光励起 MnO(111)から放射されるテラヘルツ波のパルス放射成分の振幅ピーク値の温度依存性を図 5-50 に示す。励起光パルスの強度は、 $24.6 \text{ mJ/cm}^2$  であった。図 5-50 より、試料温度が高くなるにつれて、パルス放射の振幅ピーク値が減少し、Neel 温度付近より高温において、ほぼ一定値となっているのがわかる。このパルス放射ピーク値の温度依存性は、明らかに MnO における反強磁性秩序がパルス放射機構に関与していることを示唆している。

また、Neel 温度以上でもわずかながらパルス放射が確認されたので、光励起 MnO(111)からのテラヘルツ波放射のパルス放射成分は、反強磁性秩序に依存した放射とその他の放射成分で構成されると考えられる。

### 5.7.3 励起光強度依存性及び直線偏光回転角依存性

光励起 MnO(111)からの放射テラヘルツ波のパルス放射における反強磁性秩序に依存した放射成分の放射機構に関する知見を得るために、10 K における励起光強度依存性及び直線偏光励起光パルス回転角依存性を調べた。

図 5-51 に示したパルス放射成分の振幅ピーク値の励起光強度依存性より、電場振幅が励起光強度に比例しているのがわかる。この励起光強度依存性は、パルス放射成分の放射機構が 2 次非線形光学効果であることを示唆する。しかしながら、MnO の結晶構造は NaCl 型であり、反転対称性を持つので、電気双極子近似の範囲において、バルクでの電気双極子遷移のみの 2 次非線形光学効果によるテラヘルツ波放射は通常生じないと考えられる。一方、試料表面では結晶構造の対称性の有無

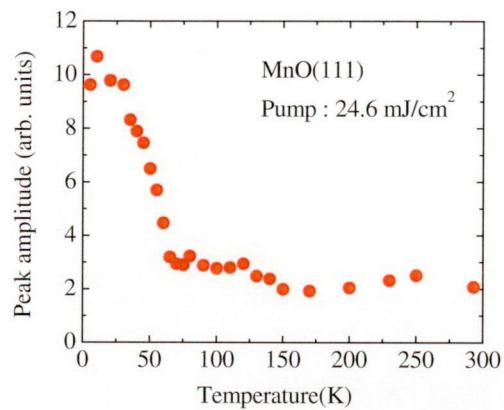


図 5-50 パルス放射ピーク値の温度依存性。

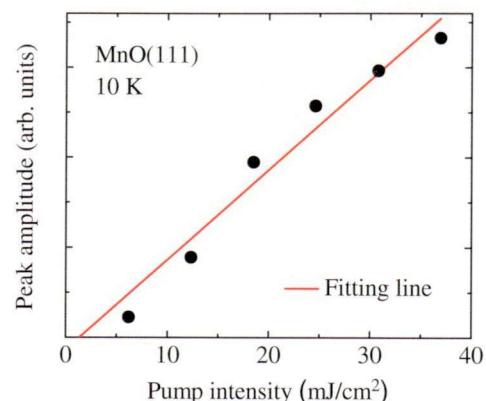


図 5-51 励起光強度依存性。

にかかわらず対称性の破れが生じることが知られているので[58], 2次非線形光学効果によるテラヘルツ波放射成分が生じている可能性がある。しかし、図5-50に見られるように、このパルス放射成分は、反強磁性秩序に依存した放射であるので、Neel温度以下における放射機構に関しては、さらに、磁気秩序に依存した2次非線形光学効果について考える必要がある。この放射機構に関しては、「5.7.4 パルス放射成分の放射機構」にて詳しく説明する。

図5-52にパルス放射成分の振幅ピーク値の直線偏光励起光パルス回転角依存性を示す。P(S)偏光を回転角 $0^\circ(90^\circ)$ と定義し、回転角 $\phi$ とすると、その振幅ピーク値はおよそ $2\phi$ に依存して変化しているのがわかる。この直線偏光回転角依存性は、非線形光学効果の対称性を解析する上で非常に重要な知見を与える実験結果である。

#### 5.7.4 パルス放射成分の放射機構

図5-50より、光励起MnO(111)からのテラヘルツ波放射のパルス放射は、反強磁性秩序に依存した放射成分とその他の放射成分で構成されると考えられた。また、図5-51に示したパルス放射成分の光励起強度依存性及び図5-52に示したパルス放射成分の振幅ピーク値の直線偏光励起光パルス回転角依存性の実験結果は、Neel温度以下のパルス放射の放射機構として図5-53に示すような2次非線形光学効果が寄与していることを示唆していた。しかしながら、MnOの結晶構造はNaCl型であり、反転対称性を持つので、電気双極子近似の範囲において、バルクに対する2次非線形感受率 $\chi_{\text{bulk}}^{(2)\text{EEE}}$ はその対称性からゼロとなる。したがって、通常の電場のみに誘起される2次非線形分極 $P \propto \chi_{\text{bulk}}^{(2)\text{EEE}} EE$ は生じない。そこで、図5-50に見られるように、このパルス放射成分が反強磁性秩序に依存した放射であることから、Neel温度以下のパルス放射成分は、磁気秩序に依存した光整流効果(差周波発生)によって生じていると考えることができる。その放射機構としては、磁気双極子遷移を伴う光整流効果[27,28]、または、反強磁性秩序のある試料表面において誘起される2次の非線形光学効果[29,30]が寄与している可能性が考えられる。

磁気双極子遷移を伴う光整流効果は、図5-53に示した周波数 $\omega_1$ ,  $\omega_2$ の光学遷移のうち、どちらかが磁場による遷移となるような機構のことで、2次非線形感受率 $\chi_{\text{bulk}}^{(2)\text{EEH}}$ により誘

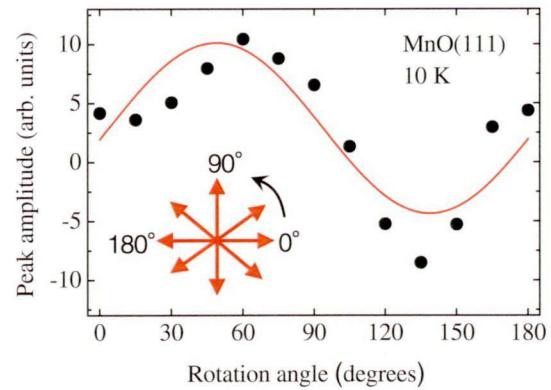


図5-52 直線偏光回転角依存性。

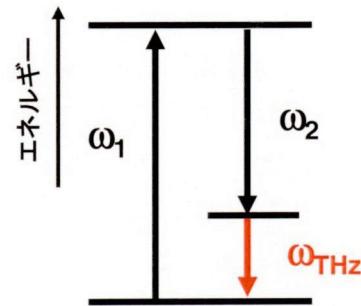


図5-53 光整流効果。

起される非線形分極  $\mathbf{P} \propto \chi_{\text{bulk}}^{(2)\text{EEH}} \mathbf{E}\mathbf{H}$  からテラヘルツ波放射が生じる。しかし、磁気双極子遷移の遷移確率は非常に低いため、十分な放射を得るために、共鳴準位が必要であると考えられている[27]。本研究で用いた波長 800 nm の励起光パルスのエネルギー（約 1.55 eV）に対応する準位が MnO では存在しないので、共鳴準位への 1 光子遷移は生じないと考えられる。したがって、磁気双極子遷移を伴う光整流効果の寄与はそれほど大きくないと考えられる。

一方、結晶構造の対称性の有無にかかわらず、試料表面では対称性の破れが生じて 2 次非線形感受率が存在することが知られている[58]。また、同じ面方位の試料表面であっても、磁気秩序（常磁性、強磁性、反強磁性）やそのスピン配列（磁気対称性あるいは磁気点群）まで考慮すると、それらに依存した異なる対称性を示す。そこから、試料表面の磁気対称性に応じた対称変換を行うことによって、それぞれの磁気秩序に対する独立した 2 次非線形感受率テンソルを決めることができる[29,30]。したがって、反強磁性秩序のある試料表面で誘起される 2 次非線形感受率  $\chi_{\text{AFM surface}}^{(2)\text{EEE}}$  により非線形分極  $\mathbf{P} \propto \chi_{\text{AFM surface}}^{(2)\text{EEE}} \mathbf{E}\mathbf{E}$  が生じ、光整流効果でテラヘルツ波が放射されると考えることができる。反強磁性秩序を有する(111)面に誘起される 10 個の独立した 2 次非線形感受率テンソルは、A. Dähn らの解析によって示されている[29,30]。これらのテンソル項を用いて、R. P. Pan らが行った非線形光学効果の対称性の解析と同様の計算をすると、2 次非線形感受率  $\chi_{\text{AFM surface}}^{(2)\text{EEE}}$  の直線偏光回転角依存性は以下のように書ける[59]。

$$\chi_{\text{AFM surface}}^{(2)\text{EEE}} \propto C_1 \cos(2\phi) + C_2 \sin(2\phi) \quad (5-19)$$

ここで、 $\phi$  は直線偏光回転角、 $C_1, C_2$  は定数であり、 $C_1$  は 2 次非線形感受率テンソル  $\chi_{xxx}^{(2)}$  と  $\chi_{xyy}^{(2)}$  の線形結合、 $C_2$  は 2 次非線形感受率テンソル  $\chi_{yyx}^{(2)}$  に比例する項である。したがって、

$C_1, C_2$  の大きさは不明であるが、このとき放射されるテラヘルツ波は  $2\phi$  に依存することになり、図 5-52 で示したパルス放射成分の振幅ピーク値の直線偏光励起光パルス回転角依存性はこれを反映している。また、図 5-54 に、高強度レーザー照射（励起光強度  $36.9 \text{ mJ/cm}^2$  以上）によって試料がダメージを受ける前後でのパルス放射成分の振幅ピーク値の違いに関して調べた結果を示す。ダメージを受ける前後で、光励起反強磁性マグノンからの振動放射成分の振幅に大きな違いが見られないのに対して、パルス放射成分の振幅ピーク値は  $2/3$  程度まで減少していた。これは、高強度励起したときにできた試料表面のダメージの影響であり、

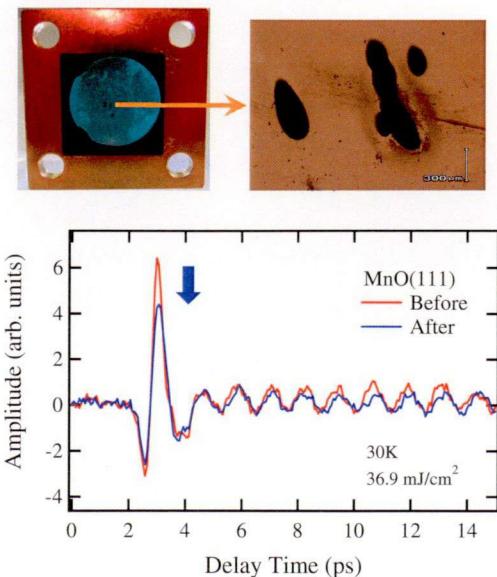


図 5-54 ダメージ前後の放射波形。

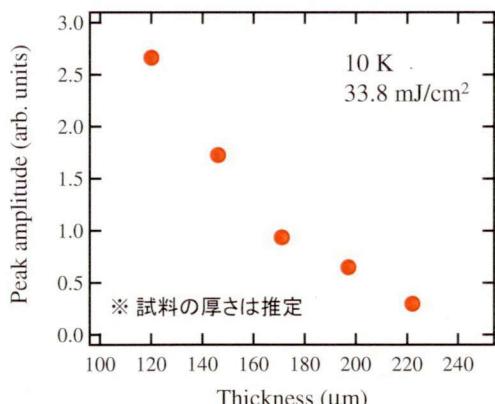
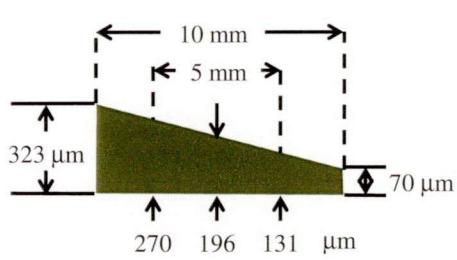


図 5-55 試料厚さ依存性。

図 5-56 MnO(111)のくさび形試料。  
(厚さ : 70 μm ~ 323 μm)

パルス放射成分が試料の表面状態に敏感な放射であることを意味している。したがって、パルス放射の放射機構として、磁性秩序のある試料表面において誘起される光整流効果が寄与していると考えられる。

次に、10Kにおけるパルス放射の振幅ピーク値の試料厚さ依存性を図5-55に示す。励起光強度は33.8 mJ/cm<sup>2</sup>であった。試料の厚さは、図5-56に示すようなくさび形の試料(10mm四方、厚さ70 μm~323 μm)を用意し、試料ホルダーを自動ステージで平行移動させることによって連続的に変化させた。図5-55より、パルス放射の振幅ピーク値は試料の厚さが厚くなるにつれて減少しているのがわかる。試料の厚さ約120 μmから50 μm程度厚くなると振幅ピーク値は半分以下となり、100 μm程度厚くなるとほとんどパルス放射は観測できなかった。

光整流効果によるテラヘルツ波発生効率にとって重要なのは、励起光パルスと発するテラヘルツ波の位相整合である。2次非線形光学効果での光整流効果のように3つの波が相互作用する場合、それぞれの波数ベクトルを $k_1, k_2, k_{\text{THz}}$ とし、周波数をそれぞれ $\omega_1, \omega_2, \omega_{\text{THz}} = \omega_1 - \omega_2$ とすると、位相不整合因子は、

$$\frac{\sin^2(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2} = \text{sinc}^2(\Delta k L / 2\pi) = \text{sinc}^2(L / 2L_c) \quad (5-20)$$

で与えられる。ここで $L$ は試料の厚さ、 $\Delta k = |k_1 - k_2 - k_{\text{THz}}|$ は3つの光の位相のずれである。

また、 $L_c$ はコヒーレンス長(位相整合が保たれ、効率よくエネルギー変換を行うことできる試料の厚さの上限)で次のように定義される。

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} \quad (5-21)$$

また、 $\omega_1, \omega_2 \gg \omega_{\text{THz}}$ とすると、

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_{\text{THz}}}{2|n_g - n_{\text{THz}}|} \quad (5-22)$$

とできる。ここで、 $n_{\text{THz}}$  は周波数  $\omega_{\text{THz}}$  における屈折率、 $\lambda_{\text{THz}}$  は真空中の周波数のテラヘルツ波の波長、 $n_g$  は励起光パルスの群屈折率である。一般に、光整流効果により発生するテラヘルツ波の放射強度  $I_{\text{THz}}$  は、位相不整合因子に  $L^2$  を乗じたものに比例するので、次のように書ける。

$$I_{\text{THz}} \propto L^2 \operatorname{sinc}^2(L/2L_c) \quad (5-23)$$

さらに、光パルス及びテラヘルツ波の吸収を考慮した場合、 $I_{\text{THz}}$  は次項に比例する形で書ける[60]。

$$I_{\text{THz}} \propto \omega_{\text{THz}}^2 \cdot L^2 \cdot e^{-\alpha_{\text{THz}} L} \cdot \frac{1 + e^{-\Delta\alpha L} - 2e^{-\frac{1}{2}\Delta\alpha L} \cos(\Delta k L)}{(\Delta k L)^2 + \left(\frac{1}{2}\Delta\alpha L\right)^2} \quad (5-24)$$

ここで、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_{\text{THz}}$  はそれぞれ  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_{\text{THz}}$  に対する吸収係数、 $\Delta\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_{\text{THz}}$  である。

図 5-57において、実験で得られた放射強度の試料厚さ依存性と(5-23)式及び(5-24)式を用いてそれぞれ算出された各試料厚さにおける放射強度を示している。試料の厚さが 120 μm の時の放射強度を基準値として、それぞれ規格化し、比較している。実験値としては、観測した時間波形をフーリエ変換して得られるパワースペクトルの 0.1 ~ 2.5 THz までの積算値を放射強度としている。一方、計算についても、各試料厚さに対して 0.1 ~ 2.5 THz までの放射効率について、吸収を考慮しない場合と考慮する場合について計算し、それぞれの積算値を放射強度としている。なお、MnO における可視光領域の屈折率を 2.11 [61]、吸収係数を 100 cm<sup>-1</sup> と仮定し、テラヘルツ領域の屈折率、消衰係数としては、図 5-46 での 10 K 下における各値を用いた。図 5-57 に示した計算結果より、吸収を考慮していない場合の 2 次非線形光学効果による放射では、試料の厚さが厚くなるにつれて放射強度が強くなることが予想された。一方、吸収を考慮した場合の放射強度の計算結果では、試料の厚さが厚くなるにつれて、わずかに減少する傾向が見られた。しかしながら、2 次非線形光学効果による放射効率に関する理論的な計算結果

からは、実際の実験結果で見られたような大きな放射減少は見込めなかった。計算する際に検出感度の周波数依存性や装置関数は考慮していないものの、計算により導出された試料厚さ依存性と実験値との間には大きな差があり、実験結果を説明できなかった。図 5-46 より、反強磁性共鳴周波数以外のテラヘルツ領域での MnO における消衰係数はほぼゼロであるので、広帯域な周波数スペクトルを有するパルス放射成分

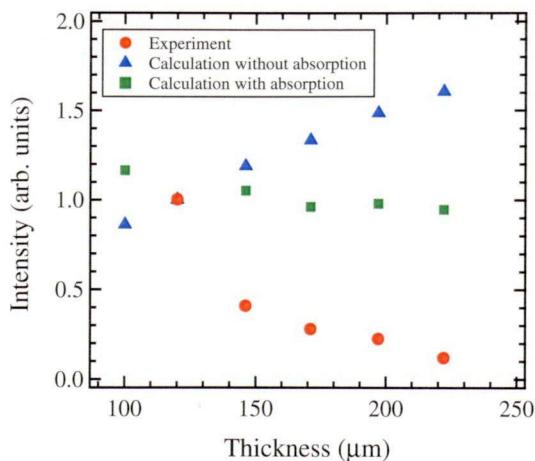


図 5-57 放射強度の比較。

の試料内部での吸収はほとんどないと考えられる。その他の放射減少の原因としては、ドメイン境界における不連続性や結晶ひずみに起因するテラヘルツ波の散乱による減衰が考えられる。

ここまでに、Neel 温度以下における反強磁性秩序に依存した放射成分の放射機構について述べてきたが、次に Neel 温度以上でも観測されたわずかなパルス放射成分の放射機構について説明する。Neel 温度以上におけるパルス放射成分の放射機構としては、試料表面における結晶対称性の破れが誘起する 2 次非線形感受率による光整流効果、あるいは、光励起キャリアによる過渡的電流からの放射が考えられる。Neel 温度以上で観測されたパルス放射の振幅ピーク値に対する明確な直線偏光励起光パルス回転角依存性は確認できなかつたことから、非線形光学効果の寄与はないと考えられた。したがって、Neel 温度以上におけるパルス放射は、光励起キャリアによる過渡的電流から生じる電磁波放射成分であると考えられた。実際、MnO における光电流測定や光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の実験によって、MnO における光励起キャリアの存在が確認できている。この光励起キャリアは、2 光子吸収を介した d-d 遷移により生成されると考えられた。詳細な光励起キャリアの生成機構等に関しては次章で説明する。

## 参考文献

- [1] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004).
- [2] S. O. Demokritov, and A. N. Slavin, *Magnonics*, Springer (2013).
- [3] V. V. Kruglyak, S. O. Demokritov, and D. Grundler, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 264001 (2010).
- [4] A. A. Serga, A. V. Chumak, and B. Hillebrands, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 264002 (2010).
- [5] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, Science **306**, 1910 (2004).
- [6] 菅野 晃, 小島憲道, 佐藤勝昭, 対馬国郎, 新しい磁気と光の科学, 講談社 (2001).
- [7] E. Beaurepaire, J. Merle, A. Daunois, and J. Bigot, Phys. Rev. Lett. **76**, 4250 (1996).
- [8] H.B. Zhao, D. Talbayev, Q. G. Yang, G. Lupke, A. T. Hanbicki, C. H. Li, O. M. J. van 't Erve, G. Kioseoglou, and B.T. Jonker, Appl. Phy. Lett. **86**, 152512 (2005).
- [9] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, P. A. Usachev, R.V. Pisarev, A. M. Balbashov, and T. Rasing, Nature **435**, 655 (2005).
- [10] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Laser & Photonics Rev. **1**, 275 (2007).
- [11] A. V. Kimel, A. Kirilyuk, F. Hansteen, R. V. Pisarev, and T. Rasing, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 043201 (2007).
- [12] A. M. Kalashnikova, A.V. Kimel, R. V. Pisarev, V. N. Gridnev, P. A. Usachev, A. Kirilyuk, and T. Rasing, Phys. Rev. B **78**, 104301 (2008).
- [13] T. Satoh, S. J. Cho, R. Iida, T. Shimura, K. Kuroda, H. Ueda, Y. Ueda, B. A. Ivanov, F. Nori, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **105**, 077402 (2010).
- [14] K. Kozuki, T. Nagashima, and M. Hangyo, Optics Express **19**, 24950 (2011).
- [15] T. Kampfrath, A. Sell, G. Klatt, A. Pashkin, S. Mahrlein, T. Dekorsy, M. Wolf, M. Fiebig, A. Leitenstorfer, and R. Huber, Nat. Photon. **5**, 31 (2011).
- [16] K. Yamaguchi, M. Nakajima, and T. Suemoto, Phys. Rev. Lett. **105**, 237201 (2010).
- [17] E. Beaurepaire, G. M. Turner, S. M. Harrel, and M. C. Beard, J. Y. Bigot, and C. A. Schmuttenmaer, Appl. Phys. Lett. **84**, 3465 (2004).
- [18] D. J. Hilton, R. D. Averitt, C. A. Meserole, G. L. Fisher, D. J. Funk, J. D. Thompson, and A. J. Taylor, Opt. Lett. **29**, 1805 (2004).
- [19] D. J. Hilton, R. P. Prasankumar, S. A. Trugman, A. J. Taylor, and R. D. Averitt, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 011006 (2006).
- [20] M. Fiebig, D. Frohlich, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev, and H. Weber, Phys. Rev. Lett. **87**, 137202 (2001).
- [21] N. P. Duong, T. Satoh, and M. Fiebig, Phys. Rev. Lett. **93**, 117402 (2004).
- [22] T. Satoh, B. B. van Aken, N. P. Duong, T. Lottermoser, and M. Fiebig, Phys. Rev. B **75**, 155406 (2007).
- [23] A. J. Sievers, III, and M. Tinkham, Phys. Rev. **129**, 1566 (1963).

- [24] C. Zener, Phys. Rev. **96**, 1335 (1954).
- [25] W. J. Carr, Phys. Rev. **109**, 1971 (1958).
- [26] J. Nishitani, K. Kozuki, T. Nagashima, and M. Hangyo, Appl. Phys. Lett. **96**, 221906 (2010).
- [27] M. Fiebig, D. Frohlich, T. Lottermoser, V. V. Pavlov, R.V. Pisarev, and H. Weber, Phys. Rev. Lett. **87**, 137202 (2001).
- [28] I. Sanger, V. V. Pavlov, M. Bayer, and M. Fiebig, Phys. Rev. B **74**, 144401 (2006).
- [29] A. Dähn, W. Hübner, and K. H. Bennemann, Phys. Rev. Lett. **77**, 3929 (1996).
- [30] M. Trzeciecki, A. Dähn, and W. Hubner, Phys. Rev. B **60**, 1144 (1999).
- [31] K. H. Germann, K. Maier, and E. Strauss, Sol. Stat. Commun. **14**, 1309 (1974).
- [32] Y. Yan, J. Gamble, and K. A. Nelson, J. Chem. Phys. **83**, 5391 (1985).
- [33] Y. Yan, and K. A. Nelson, J. Chem. Phys. **83**, 6240 (1987).
- [34] Y. R. Shen, and N. Bloembergen, Phys. Rev. **143**, 372 (1966).
- [35] D. J. Lockwood, M. Cottam, and J. Baskey, J. Magn. Magn. Mater. **104**, 1053 (1992).
- [36] P. Y. Yu, and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer (1996).
- [37] R. B. Woolsey, and R. M. White, Phys. Rev. **188**, 813 (1969).
- [38] L. D. Rotter, W. M. Dennis, and W. M. Yen, Phys. Rev. B **42**, 720 (1990).
- [39] G. Srinivasan, and M. S. Seehra, Phys. Rev. B **29**, 6295 (1984).
- [40] J. Nishitani, T. Nagashima, and M. Hangyo, Phys. Rev. B **85**, 174439 (2012).
- [41] N. Kanda, T. Higuchi, H. Shimizu, K. Konishi, and M. Kuwata-Gonokami, Nat. Commun. **2**, 362 (2011).
- [42] J. P. van der Ziel, P. S. Pershan, and L. D. Malmstrom, Phys. Rev. Lett. **15**, 190 (1965).
- [43] P. S. Pershan, J. P. van der Ziel, and L. D. Malmstrom, Phys. Rev. **143**, 574 (1966).
- [44] L. P. Pitaevskii, Sov. Phys. JETP **12**, 1008 (1961).
- [45] A. Kirilyuk, A. V. Kimel, and T. Rasing, Rev. Mod. Phys. **82**, 2731 (2010).
- [46] Y. Horovitz, S. Eliezer, A. Ludmirsky, Z. Henis, E. Moshe, R. Shpitalnik, and B. Arad, Phys. Rev. Lett. **78**, 190 (1997).
- [47] P. S. Pershan, Phys. Rev. **130**, 919 (1963).
- [48] A. H. M. Reid, A. V. Kimel, A. Kirilyuk, J. F. Gregg, and T. Rasing, Phys. Rev. B **81**, 104404 (2010).
- [49] F. J. Kahn, P. S. Pershan, and J. P. Remeika, Phys. Rev. **186**, 891 (1969).
- [50] P. A. Fleury, and R. Loudon, Phys. Rev. **166**, 514 (1968).
- [51] R. J. Powell, and W. E. Spicer, Phys. Rev. B **2**, 2182 (1970).
- [52] T. Higuchi, N. Kanda, H. Tamaru, and M. Kuwata-Gonokami, Phys. Rev. Lett. **106**, 047401 (2011).
- [53] J. B. Goodenough, A. Hamnett, G. Huber, F. Hullinger, M. Leiß, S. K. Ramasesha, and H. Werheit, *Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III*, Springer (1984).

- [54] W. L. Roth, Phys. Rev. **110**, 1333 (1958).
- [55] M. T. Hutchings, and E. J. Samuels, Phys. Rev. B **6**, 3447 (1972).
- [56] D. S. Rodbell and J. Owen, J. Appl. Phys. **35**, 1002 (1964).
- [57] A. Treindl and K. H. Germann, physica status solidi (b) **80**, 159 (1977).
- [58] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press (2003).
- [59] R. P. Pan, H. D. Wei, and Y. R. Shen, Phys. Rev. B **39**, 1229 (1989).
- [60] Y. R. Shen, *Nonlinear infrared generation*, Springer (1977).
- [61] T. B. Kinney, and M. O'Keeffe, Sol. Stat. Commun. **7**, 977 (1969).

## 第6章 反強磁性体における 光ポンプ-テラヘルツプローブ分光

フェムト秒光パルスを用いたテラヘルツ分光の中で特徴的な分光法のひとつに光ポンプ-テラヘルツプローブ分光がある。これは、テラヘルツ波パルスの時間分解能を十分に活用した分光法であり、この手法により、ピコ秒程度の時間分解能でさまざまな素励起のダイナミクス（光励起キャリアの生成・緩和等）[1] や光誘起絶縁体金属転移[2,3]を直接観測することが可能である。物性研究においてキャリアや格子振動、スピニ波等の素励起の高速ダイナミクスを解明することは極めて重要であり、この分光法による新しい物理現象の発見や物性発現機構の解明等が期待されている。図6-1に光ポンプ-テラヘルツプローブ測定における遅延時間  $\Delta t$  に関する概念図を示す。この分光法では、まず、試料へ励起光パルスを照射し、試料内に光励起キャリアや格子振動等を励起する。そこへ励起光パルスに対して  $\Delta t$  の遅延時間を伴ってテラヘルツ波パルスを入射する。テラヘルツ波パルスは、試料に励起光パルスを入射した瞬間の自由キャリアの応答、格子振動あるいは電子スピニ配向等を感じ、吸収や分散等による波形変化を受けながら透過する。このテラヘルツ波パルスを、励起光パルスとテラヘルツ波パルス間の遅延時間  $\Delta t$  を変化させながら測定し、それぞれを解析することで、励起光パルス照射前後の試料内部における過渡現象の時間変化を観測することができる。例えば、励起光パルス照射により生じる過渡的な複素光電気伝導度  $\sigma(\omega, \Delta t) = \sigma'(\omega, \Delta t) + i\sigma''(\omega, \Delta t)$  の周波数スペクトルは次式のように表せる[4]。

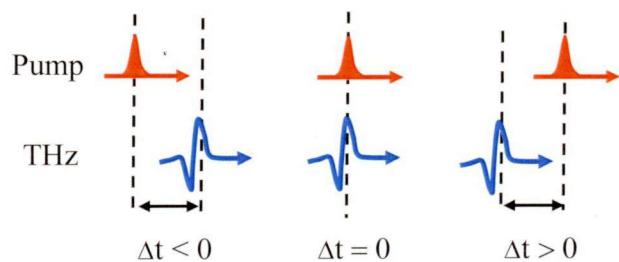


図6-1 光ポンプ-テラヘルツプローブ測定。

リニアの応答、格子振動あるいは電子スピニ配向等を感じ、吸収や分散等による波形変化を受けながら透過する。このテラヘルツ波パルスを、励起光パルスとテラヘルツ波パルス間の遅延時間  $\Delta t$  を変化させながら測定し、それぞれを解析することで、励起光パルス照射前後の試料内部における過渡現象の時間変化を観測することができる。例えば、励起光パルス照射により生じる過渡的な複素光電気伝導度  $\sigma(\omega, \Delta t) = \sigma'(\omega, \Delta t) + i\sigma''(\omega, \Delta t)$  の周波数スペクトルは次式のように表せる[4]。

$$\sigma(\omega, \Delta t) = -\frac{2\epsilon_0 c n_{\text{THz}}}{Z_{\text{slab}}} \frac{\Delta E(\omega)}{E(\omega)} \quad (6-1)$$

$\epsilon_0$ 、 $c$ 、 $n_{\text{THz}}$  及び  $Z_{\text{slab}}$  はそれぞれ、真空誘電率、光速、テラヘルツ領域における試料の屈折率及び光励起できる試料厚さである。さらに、 $E(\omega)$ 、 $\Delta E(\omega)$  はそれぞれ、実験で得られる光励起していない試料に対する透過テラヘルツ電場の時間波形  $E(t)$ 、光励起による透過テラヘルツ電場の振幅変化値  $\Delta E(t)$  をそれぞれフーリエ変換したものである。なお、(6-1)式は、 $\Delta E(t) \ll E(t)$  である場合に適用できる。

また同様に、絶縁基板上の伝導性薄膜における光励起キャリア生成効率 $\eta$ とその移動度 $\mu$ については次式のように表せることが報告されている[5].

$$\mu\eta = \left| \frac{\Delta E_0}{E} \right| \frac{hv(1+N)}{eF(1-R)[1-\exp(-\alpha d)]Z_0} \quad (6-2)$$

$E$  及び  $\Delta E_0$  はそれぞれ、光励起していない試料に対する透過テラヘルツ電場パルスの振幅ピーク値及び光励起直後の  $\Delta t = 0$  付近における透過テラヘルツ電場パルスの振幅ピーク値の最大変化値である.  $d$ ,  $N$  及び  $Z_0$  はそれぞれ、薄膜の厚さ、テラヘルツ領域における基板の屈折率及び自由空間のインピーダンス  $Z_0 = 377 \Omega$  である. また、 $e$ ,  $h$ ,  $v$ ,  $R$ ,  $\alpha$  及び  $F$  はそれぞれ、電子の電荷、プランク定数、励起光の周波数、反射率、吸収係数及び励起光強度である. 以上のように、光ポンプーテラヘルツプローブ分光によって得られる実験結果を(6-1), (6-2)式を用いて解析することによって、光励起前後の物質の電気伝導度の時間変化や光励起キャリアの高速ダイナミクスに関する知見を得ることができる.

本章では、反強磁性体 MnO に対して行った光ポンプーテラヘルツプローブ分光の実験結果について述べる. この測定により、MnO における光励起キャリアの有無、光励起前後の MnO の電気伝導度の時間変化について調べることができる. そして、光励起キャリアの生成過程やその磁気的散乱機構等について考察する. 磁性体における高速スピンドライナミクスに関する研究に加え、磁性体内における伝導電子の磁気的散乱に関する詳細な知見を得ることは、スピントロニクスデバイス等を開発する上で非常に重要であると考えられる.

### 6.1 励起光パルス照射によるテラヘルツ波の透過率変化

本節では、反強磁性体 MnO(111) (厚さ : 500 μm) における光ポンプーテラヘルツプローブ測定によって得られた励起光パルス照射前後のテラヘルツ波透過率の時間変化に関する実験結果について説明する. この測定では、図 6-2 に示すように、テラヘルツ波パルス側の遅延ステージを、その振幅ピーク値で固定し、励起光パルス側の遅延ステージを掃引することで、 $\Delta t$  を変化させる. これにより、MnO への励起光パルス照射後における振幅ピーク値の透過率の過渡的変化及びその回復の様子が観測できる.

図 6-3 に本研究で得られた MnO(111) におけるテラヘルツ波パルス振幅ピーク値の励起光パルス (波長 : 800 nm, パルス幅 : ~35 fs) 照射前後の透過率変化を示す. ここで遅延時間 0 ps は、励起光パルスとテラヘルツ波パルスのピークが同時に試料へ入射されることを意味する. MnO に対するテラヘルツ波の透過率は、光励起直後にすばやく低下し、その後、徐々に回復している.

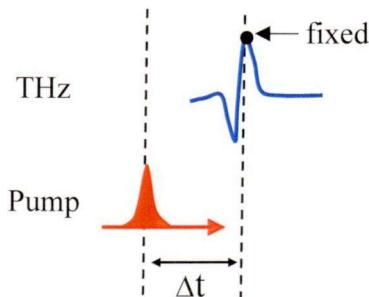


図 6-2 光ポンプスキャン測定.

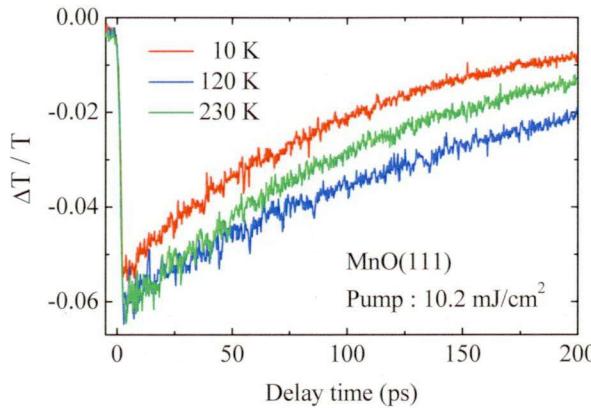


図 6-3 THz 波パルス振幅ピーク値の透過率変化。

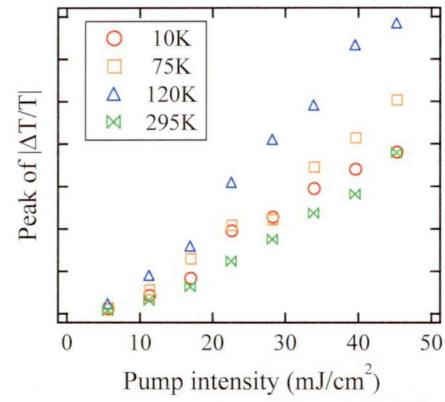


図 6-4 透過率低下ピーク値の励起光強度依存性。

この光励起直後に見られる瞬間的な透過率低下は、MnO における光励起キャリアの生成を示唆している。光励起直後の透過率低下ピーク値は、図 6-4 に示すように、励起光強度にはほぼ比例していた。これは、励起光強度増大に伴う光励起キャリア数の増加、すなわち電気伝導度の増大を反映している。同じ励起光強度下での透過率低下ピーク値は、励起光強度が増大するにつれて、その温度依存性が顕著に見られるようになった。これは、励起光強度増大に伴い光励起キャリア数が増加するにつれて、光励起キャリアの緩和時間の温度依存性の影響が大きくなっている可能性がある。また、透過率の指指数関数的な回復は、光励起キャリアの再結合に起因する電気伝導度の低下と考えることができる。それゆえ、光励起キャリアの緩和時間  $\tau$  は、図 6-3 における透過率の回復部分を指指数関数  $\exp(-t/\tau)$  に比例した関数を用いたフィッティング解析により見積もることができる。図 6-5 にその緩和時間の励起光強度依存性を示す。いずれの試料温度においても励起光強度が増大するにつれて緩和時間が長くなる傾向がある。半導体の場合、励起光強度増大に伴い生成される光励起キャリア数が増え、キャリア間相互作用やキャリア間散乱の効果が大きくなり、その緩和時間が短くなることが知られている[6]。一方、

MnO は絶縁体に近いので、一般的な半導体に比べて、もともとのキャリア数は非常に少なく、キャリア間相互作用の効果も小さいと考えられる。したがって、励起光強度増大に伴う光励起キャリア数の増加のために緩和時間が長くなったと考えられる。また、図 6-3 や図 6-5 より、光励起キャリアの緩和時間が試料温度に依存していることがわかる。この温度依存性に関しては、「6.4 光励起キャリア緩和時間の温度依存性」において詳しく説明する。

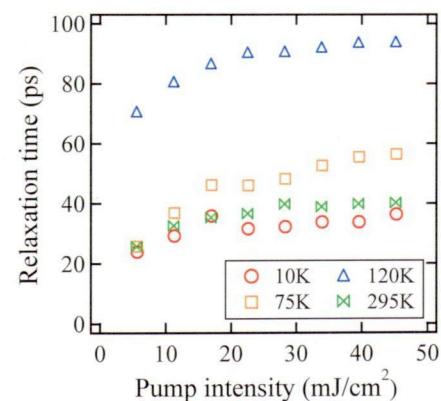


図 6-5 緩和時間の励起光強度依存性。

## 6.2 MnO における光電流測定

図 6-6 に、MnO における光励起キャリアの存在を確実なものとするために行った光電流測定の実験結果について示す。試料としては、図 6-6 の挿入図に示すように、イオンスパッタリングで作製した金電極を取り付けた MnO を用いた。ソースメータ (Keithley Instruments Inc. 製 MODEL 2400) を用いて直流電圧 +20 V を印加した電極間に光ポンプーテラヘルツ測定時と同じ励起光パルス (波長 : 800 nm, パルス幅 : ~35 fs) を照射した時の光電流を測定した。

図 6-6 に示すように、MnO においてわずかながら光電流が流れしており、明確な励起光強度依存性があることから、MnO において光励起キャリアが生成されていることが確認できた。また、光電流は励起光強度の 2 乗に比例しており、図 6-6 に示した曲線はそのフィッティング曲線である。この実験結果は、光励起キャリアが MnO における 2 光子吸収によって生成されていることを示唆する。一方で、図 6-4 は、テラヘルツ波の透過率低下ピーク値が励起光強度に比例することを示していた。これは、励起光パルス照射に伴うテラヘルツ波の透過率変化が本研究の励起光強度の範囲において微小 ( $\Delta T \ll T$ ) であることに起因する。つまり、指數関数的に変化する透過率低下ピーク値の励起光強度依存性は、近似的に線形な変化として観測されてしまう可能性がある。したがって、光励起キャリア密度の励起光強度依存性に関する知見を得るという点では、図 6-6 に示した光電流測定の方が適していると考えられる。

## 6.3 d-d 遷移による光励起キャリア生成

図 6-3 及び図 6-6 の実験結果より、波長 800 nm (1.55 eV), パルス幅 ~35 fs の励起光パルスを MnO へ照射すると、MnO において 2 光子吸収が生じ、光励起キャリアが生成されることがわかった。本節では、この光励起キャリアの生成過程として、d-d 遷移を介した 2 光子吸収について述べ、さらに、その緩和過程についても説明する。

MnO における紫外光吸収測定[7]や第一原理計算によって推定されるバンド構造[8,9]によると、いわゆる一般的な MnO のバンドギャップは 3.6 ~ 4.3 eV 程度であると考えられている。したがって、MnO におけるバンドギャップエネルギーは、本研究で用いた励起光パルスの 2 光子吸収に対応するエネルギー (3.1 eV, 400 nm) よりも大きいので、光励起による伝導帯での伝導電子の生成を伴うようなバンド間遷移は起こらない。また、MnO におけるクーロンエネルギー  $U$  と電荷移動エネルギー  $\Delta$  がほぼ同じ ( $\Delta \sim 7 \text{ eV}$ ,  $U \sim 7.5 \text{ eV}$ ) [10] である

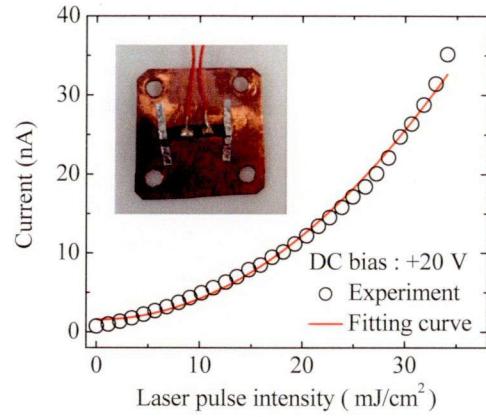


図 6-6 MnO における光電流測定。

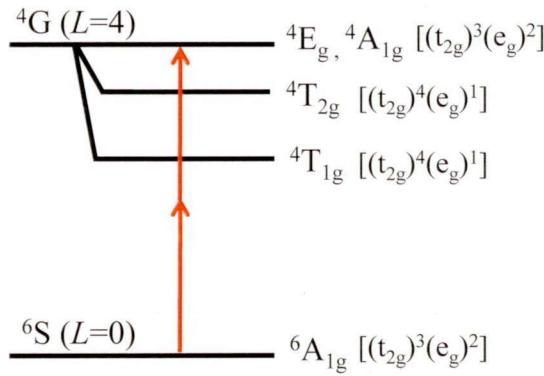


図 6-7  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道の電子配置に対するエネルギー準位図 [11].

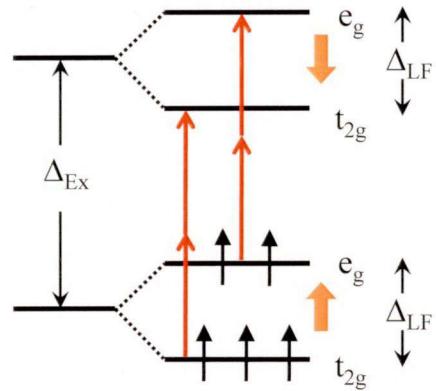


図 6-8  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道の分裂 [14].

ことは、観測された 2 光子吸収の起源が  $\text{Mn}^{2+}$  イオン間励起や  $\text{O}^{2-}$  イオンの 2p 軌道と  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道間の電荷移動といったクラスター間遷移とは異なることを示唆する。光吸収測定[11-13]や光電子分光法[10]、電子エネルギー損失分光法 (EELS) [14] の実験結果を考慮すると、本研究で観測された  $\text{MnO}$  における 2 光子吸収を介した 3.1 eV の光学遷移は、局在化している  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道内での遷移、つまり、d-d 遷移のエネルギーとほぼ一致する。図 6-7 に結晶場を考慮して導出される  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道の電子配置に対するエネルギー準位図を示す[11]。このうち、3.1 eV のエネルギーに相当する光学遷移は図 6-7 における赤矢印で示した基底状態  ${}^6\text{A}_{1g}$  から励起状態  ${}^4\text{E}_g$  あるいは  ${}^4\text{A}_{1g}$  への 2 光子吸収である。また、この d-d 遷移の詳細については、図 6-8 の 3d 軌道の分裂の様子とともに赤矢印で示している[14]。まず、交換分裂  $\Delta_{\text{Ex}}$  によって上向きスピン準位と下向きスピン準位間で 3d 軌道のエネルギー分裂が生じる。さらに  $\text{MnO}$  における各クラスター ( $\text{Mn}^{2+}(\text{O}^{2-})_6$ ) での配位子場  $\Delta_{\text{LF}}$  を考慮すると、それぞれ、2 つの  $e_g$  軌道と 3 つの  $t_{2g}$  軌道に分裂する。 $\text{MnO}$  における  $\text{Mn}^{2+}$  イオンは 3d 軌道に 5 個の電子を持っているので、図 6-8 に示すように基底状態では、上向きスピンを有する低エネルギー準位はすべて満たされている。一方で、下向きスピンを有する高エネルギー準位はすべて空いた状態となっている。 $\text{MnO}$  における  $\Delta_{\text{LF}}$  の大きさは、0.7 ~ 1.25 eV であると見積もられており[11,15]、また、異なるスピン方向を有する下部  $t_{2g}$  - 上部  $e_g$  軌道間の  $\Delta_{\text{Ex}}$  の大きさについても、4.5 eV 以上であると見積もられている[14]。本研究では、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンの 3d 軌道における異なるスピン方向を有する  $e_g$  -  $e_g$  軌道間あるいは  $t_{2g}$  -  $t_{2g}$  軌道間の光励起 ( $\sim 3.1$  eV) によって 3d 軌道の高(低)エネルギー準位に電子(正孔)が生成される[11,14]。この d-d 遷移時には、必ず、逆向きスピンを持つ準位へ遷移することになるので、スピン-軌道相互作用等を介したスピン反転が必要となる[14]。cw 光源を用いて d-d 遷移を誘起した場合の  $\text{MnO}$  における光電気伝導度や光起電力に関する報告では、 $\text{MnO}$  における支配的な光励起キャリアの極性が正孔であることが示唆されている[16]。

一方で、本研究で得られた図 6-3 の光励起直後の瞬間的なテラヘルツ波の透過率低下を引き起こしたキャリアの極性は不明であるが、光励起による d-d 遷移を介した電子・正孔対の生成とその再結合までの高速現象を反映しているのは明らかである。次に、MnO における光励起キャリア生成後の緩和過程に関して説明する。図 6-9 は MnO における d-d 遷移を介して励起された光励起キャリアの緩和過程を示した模式図である。上向きスピン、

下向きスピンそれぞれの 3d 軌道から構成されるバンド構造を波数  $k$  空間に示しており、 $E_k$ ,  $E_p$ ,  $E_M$ ,  $\tau_s$  はそれぞれ波数空間でのエネルギー、MnO におけるフォノンのエネルギー、マグノンのエネルギー、光励起キャリアの散乱時間を意味する。図 6-7, 図 6-8 では、主に  $Mn^{2+}$  イオンの 1 原子像で説明したが、隣接イオンとの波動関数の重なりによって、MnO 結晶中においてスピン方向に応じた 3d バンド構造がそれぞれ形成され、動的な光励起キャリアの生成が可能であると考えられる。しかし、図 6-9 に示したように、3d バンド構造は、その局在性のために、波数  $k$  に対してかなり平坦に近いバンド構造をとっている。キャリアの有効質量は比較的重いと予想される。本研究における励起光の 2 光子エネルギー(3.1 eV)が、これまでに報告されている d-d 遷移のエネルギーよりもわずかに大きかったことから、図 6-9 のような光学遷移によって有限波数を有する光励起キャリアが生成されると考えられる。光励起後、その光励起キャリアは、一般的には、フォノン散乱やマグノン散乱による運動量及びエネルギーの緩和を経てバンドの底まで緩和すると考えられる。その後、高エネルギー準位の 3d バンドにある電子と低エネルギー準位の 3d バンドにある正孔が再結合する。ただし、マグノン散乱の場合、s-d 交換相互作用を介して伝導電子が散乱される際にそのスピン反転が生じると同様に[17]、マグノン散乱に伴い 3d バンドにある光励起キャリアのスピン反転が生じ、バンドの底まで緩和することなく、そのまま光励起の逆過程で再結合する可能性も考えられる。3d バンド構造の詳細について不明なことが多いが、光励起キャリアの緩和時間が 100 ps 前後と短いことから、再結合過程は直接遷移であると予想できる。ここで、図 6-9 に示しているように、光励起キャリアが 3d バンドの底に緩和するまでの時間を散乱時間  $\tau_s$  と定義すると、散乱率はその逆数  $1/\tau_s$  で表すことができる。このとき、光励起キャリアの緩和時間  $\tau$  の逆数で表される緩和率  $1/\tau$  は散乱率に比例する ( $1/\tau \propto 1/\tau_s$ )。次節では、図 6-3 に示したような MnO への励起光パルス照射に伴うテラヘルツ波の透過率変化に関する実験結果より見積もることのできる光励起キャリアの緩和時間の温度依存性について説明する。

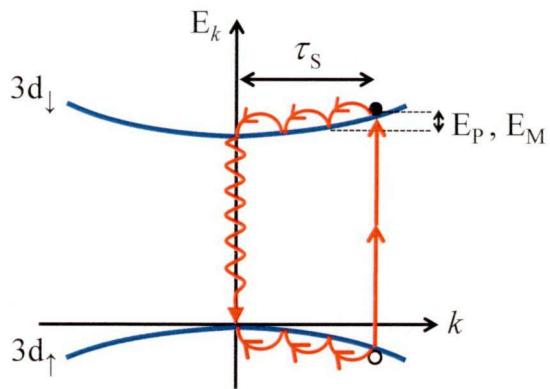


図 6-9 光励起キャリアの緩和過程。

#### 6.4 光励起キャリア緩和時間の温度依存性

図 6-3 における光励起直後の瞬間的なテラヘルツ波の透過率低下の指數関数的な回復は、光励起キャリアの再結合に起因する電気伝導度の低下と考えることができた。つまり、図 6-9 のように MnO の 3d バンドの低エネルギー準位における正孔が高エネルギー準位における電子と再結合し、その結果、光励起キャリア密度が減少する。図 6-10 (a) に光励起キャリアの緩和時間  $\tau$  の逆数で表される緩和率  $1/\tau$  の温度依存性を示す。緩和率の値は、指數関数  $\exp(-t/\tau)$  に比例した関数を用いたフィッティング解析により見積もった。ここで、フィッティング解析によって得られる緩和率は、フォノンやマグノン、結晶欠陥あるいは不純物による散乱の寄与を足し合わせた散乱率に比例した値であると考えることができ、次のように書ける。

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_p(T)} + \frac{1}{\tau_M(T)} + \frac{1}{\tau_D} \quad (6-3)$$

$\tau_p(T)$  及び  $\tau_M(T)$  はそれぞれフォノン及びマグノンによる散乱時間を表し、試料温度に依存する。また、 $\tau_D$  は結晶欠陥あるいは不純物による散乱時間を表し、試料温度に依存しない。緩和率には、光励起された電子が直ちにエネルギーを放出して直接的に低エネルギー準位の 3d バンドにある正孔と再結合する緩和過程の影響も含まれると考えられるが、結晶欠陥や不純物の効果と区別できない。図 6-10 (a) より、Neel 温度以上の試料温度において、光励起キャリアの緩和率は温度下降に伴い減少しているのがわかる。これは、主に、フォノンとの相互作用、つまりフォノン散乱の寄与によって光励起キャリアが緩和することを意味する。MnO におけるフォノン密度は温度下降に伴い減少するので、フォノンによる光励起キャリアの散乱率は、図 6-10 (b) における緑線のように試料温度が低くなるのに比例して

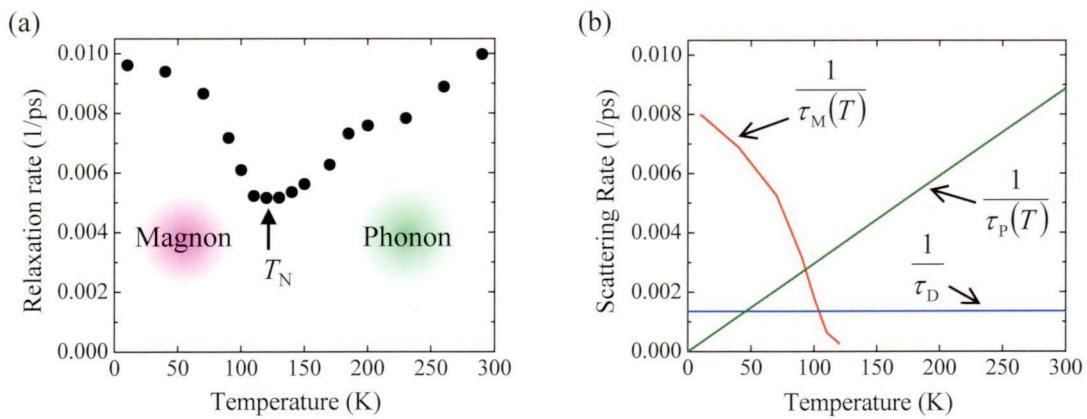


図 6-10 (a) 光励起キャリアの緩和率の温度依存性。

(b) 光励起キャリアの散乱率の温度依存性 (赤曲線 : マグノン,  
緑線 : フォノン, 青線 : 結晶欠陥あるいは不純物)

減少する。逆に、Neel 温度以下における光励起キャリアの緩和率は、温度上昇に伴い増加している。これは、光励起キャリアの緩和過程において、マグノンとの相互作用、つまりマグノン散乱の寄与が支配的であることを示唆している[18]。マグノンによる光励起キャリアの散乱率の温度依存性は、実験で得られた緩和率からフォノン散乱の寄与（図 6-10 (b) の緑線）、結晶欠陥あるいは不純物による散乱の寄与（図 6-10 (b) の青線）を差し引くことによって推測することができ、図 6-10 (b) における赤曲線として示されている。これを見ると、試料温度が低くなるにつれてマグノンによる光励起キャリアの散乱率は増加している。これは、試料温度が低い方が MnO においてより安定な磁気秩序が構成されることに起因している。結局のところ、試料温度に応じてその支配的な散乱機構は異なるものの、図 6-9 で示したように有限波数を有するフォノンあるいはマグノンと光励起キャリアの相互作用によって光励起キャリアの運動量及びエネルギーが緩和する。一般的なテラヘルツ波透過測定やテラヘルツ波放射分光では、波数がほぼゼロのマグノンの応答、つまり長距離磁気秩序に関する知見を得ているのに対して、ここでは、有限波数を持ったマグノンによって引き起こされる光励起キャリアの緩和を観測することで短距離磁気秩序の形成に関する情報が得られている可能性がある。本研究において、励起光パルス照射による試料温度の上昇は 20 K 程度と見積もられるので、図 6-10 (a) の緩和率の温度依存性が MnO の長距離磁気秩序を反映しているのであれば、その極小点は 100 K 付近になると予想される。しかし、図 6-10 (a) の実験結果では、極小点が 120 K 付近となっていた。これは、Neel 温度以上でもマグノン散乱が生じていることを示唆しており、実際に MnO の短距離磁気秩序に関する知見が得られている可能性がある。今後、光励起キャリアのマグノン散乱に関する詳細な理論的考察が必要である。

## 参考文献

- [1] S. E. Barnes, and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **98**, 246601 (2007).
- [2] P. N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka, S. E. Barnes, and S. Maekawa, Nature **458**, 489 (2009).
- [3] T. Seki, Y. Hasegawa, S. Mitani, S. Takahashi, H. Imamura, S. Maekawa, J. Nitta, and K. Takanashi, Nat. Mater. **7**, 125 (2008).
- [4] E. Hendry, M. Koeberg, J. M. Schins, H. K. Nienhuys, V. Sundström, L. D. A. Siebbeles, and M. Bonn, Phys. Rev. B **71**, 125201 (2005).
- [5] O. Ostroverkhova, S. Shcherbyna, D. G. Cooke, R. F. Egerton, and F. A. Hegmann, J. Appl. Phys. **98**, 033701 (2005).
- [6] J. B. Baxter, and C. A. Schmuttenmaer, Phys. Rev. B **80**, 235206 (2009).
- [7] H. Chou, and H. Y. Fan, Phys. Rev. B **10**, 901 (1974).
- [8] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **77**, 184408 (2008).
- [9] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).
- [10] A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, S. Kimura, F. Minami, K. Siratori, M. Taniguchi, S. Ogawa, and S. Suga, Phys. Rev. B **42**, 7580 (1990).
- [11] G. W. Pratt, and R. Coelho, Phys. Rev. **116**, 281 (1959).
- [12] R. N. Iskenderov, I. A. Drabkin, L. T. Emel'yanova, and Y. M. Ksendzov, Sov. Phys. Solid State **10**, 2031 (1969).
- [13] D. R. Huffman, R. L. Wild, and M. Shinmei, J. Chem. Phys. **50**, 4092 (1969).
- [14] B. Fromme, U. Brunokowski, and E. Kisker, Phys. Rev. B **58**, 9783 (1998).
- [15] L. Messick, W. C. Walker, and R. Glosser, Phys. Rev. B **6**, 3941 (1972).
- [16] I. A. Drabkin, L. T. Emel'yanova, R. N. Iskenderov, and Y. M. Ksendzov, Sov. Phys. Sol. Stat. **10**, 2428 (1969).
- [17] J. A. C. Bland, and B. Heinrich, *Ultrathin Magnetic Structures III*, Springer (2005).
- [18] J. Stankiewicz, and J. Bartolomé, Phys. Rev. Lett. **89**, 106602 (2002).



## 第7章 総括

本研究では、テラヘルツ分光法を用いて、反強磁性体におけるピコ秒領域の高速スピンドイナミクスに関する新しい知見を得ることを目的として研究を行った。特に、反強磁性体における高速スピンドイナミクス及びその緩和過程等の直接検出が可能なテラヘルツ波放射分光法に着目し、超短光パルスにより励起されるコヒーレント反強磁性マグノンの励起機構や反強磁性体から放射されるテラヘルツ波の放射機構の解明を目的とした。また、光ポンプ-テラヘルツプローブ分光を用いて、反強磁性体における光励起キャリアの生成過程やその磁気的散乱機構等に関する研究も行った。電子スピントロニクス、スピノオプティクス、マグノニクスといった電子スピントロニクスを利用した新たな工学分野の発展のために非常に重要である。とりわけ、本研究で推進した「光・電磁波」と「電子スピントロニクス」の超高速相互作用に関する基礎物性研究は、次世代高速スピンドバイス等の工学的応用に向けた先導的研究として非常に意義があると考えられる。

以下で本論文の内容を各章ごとにまとめる。

第1章では、これまでの研究背景として、まず、テラヘルツ波の有用性とその発生・検出法、テラヘルツ時間領域分光法の概要について述べた。次に、電子スピントロニクス、スピノオプティクス、マグノニクスの概念や開発の現状を述べた。そして、本研究の目的と概要を示し、各章の構成について述べた。

第2章では、理論的背景として、電子スピントロニクス、スピノオプティクス、マグノニクスの概要と研究報告例について説明した。磁気モーメントの歳差運動、磁気共鳴現象とその緩和、Weissの分子場理論、スピントロニクス、スピノオプティクス、マグノニクスの概念や開発の現状を述べた。さらに、磁気双極子放射に関する理論や磁気ラマン散乱の概要と研究報告例について説明した。

第3章では、本研究で利用したテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)の基本技術と解析手法を説明した。まず、テラヘルツ波の発生法として、半導体表面からのテラヘルツ波放射について述べた。その放射機構として、表面過渡電流モデル、光デンバー効果、光整流効果について解説した。テラヘルツ波の検出法としては、電気光学効果を利用したサンプリング測定法であるEOサンプリングの原理について説明した。また、典型的な透過型THz-TDSの概要と解析手法、テラヘルツ波の一般的な偏光状態の測定法( $\pm 45^\circ$ 偏光測定法)について解説した。さらに、テラヘルツ波放射分光法及び光ポンプ-テラヘルツプローブ分光の概要と先行研究例について述べた。

第4章では、本研究で実際に構築した実験光学系について説明した。また、試料として用いた反強磁性体NiO及びMnOの各種物性について述べた。試料のX線回折法による結

晶構造解析、偏光顕微鏡によるドメイン観察、紫外-可視-赤外領域における透過率と反射率測定、X線光電子分光法による試料表面の構成元素分析等による評価結果を示した。

第5章では、反強磁性体にテラヘルツ波放射分光法を適用し、反強磁性体 NiO 及び MnO から放射されるテラヘルツ波を観測した実験結果について示し、光パルスによるマグノン励起機構やテラヘルツ波放射機構について考察した。光パルス励起した反強磁性体からの放射テラヘルツ波の時間波形は、パルス放射とそれに続く振動放射成分から構成される特徴的な放射波形であった。試料温度変化測定において振動放射成分の周波数の温度依存性は、テラヘルツ波透過測定で得られる反強磁性共鳴吸収の温度変化とほぼ一致していたことから、振動放射成分は光パルスによって励起されたコヒーレント反強磁性マグノンからの磁気双極子放射であると考えられた。反強磁性マグノンから放射される振動放射成分の電場振幅の減衰時間に関しては、磁気双極子放射モデルを用いたフィッティングによって評価した。

光励起コヒーレント反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射は、これまでに報告例がなく、本研究で初めて見出された。これにより反強磁性体の電子スピニの高速時間変化を追跡するのにテラヘルツ波放射分光法が有力な手法であることを実証できた。さらに、ダブル光パルスを用いた反強磁性マグノンの振幅の増強や減衰、励起光パルスの偏光状態の切り替えによる反強磁性マグノンの位相制御といった基本的なコヒーレント制御を達成することができた。これらの実験結果は、光パルスを用いた反強磁性マグノンの振幅・周波数・位相等の多彩な高速制御を確立する上で非常に重要な研究成果である。

光パルスによるマグノン励起機構については、NiO(110)においては、円偏光励起光パルスによって誘起される逆ファラデー効果の寄与が支配的であると考えられる。直線偏光励起光パルスを用いた場合でも、NiO の磁気複屈折により円偏光化することで誘起される逆ファラデー効果がマグノンを励起していると考えられた。ミクロな観点では、逆ファラデー効果は、スピニ-軌道相互作用を介した誘導ラマン散乱によるスピニ反転過程である。本研究では、磁気複屈折を有するマルチドメイン NiO(110) における光励起反強磁性マグノンからの磁気双極子放射モデルによる計算シミュレーションを行い、実験で得られた励起光パルスの偏光状態の切り替えによる振動放射成分の位相反転が再現できることを示した。一方で、NiO(111) や MnO(111) における光励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射の放射機構としては、磁気差周波発生による放射モデルが考案されている。これらの試料での実験結果から、複数のマグノン励起機構が存在し、支配的な励起機構は試料の面方位や物性、励起光パルスの偏光状態や入射角等の実験条件に依存して変化すると考えられた。

また、光励起 MnO から放射されるパルス放射成分は、反強磁性秩序に依存した2次非線形光学効果による放射成分と光励起キャリアによる過渡的電流から生じる放射成分で構成されていることが明らかになった。MnO の結晶構造は NaCl 型であり、反転対称性を持つので、一般的なバルクでの電気双極子遷移のみの2次非線形光学効果は生じない。それゆえ、Neel 温度以下のパルス放射成分の放射機構としては、磁気双極子遷移を伴う光整流効果

や反強磁性秩序のある試料表面において誘起される2次非線形光学効果の寄与が考えられた。本研究により、光励起された反強磁性体から放射されるテラヘルツ波の放射機構の全体像が明らかになった。

第6章では、光ポンプーテラヘルツプローブ分光を用いて、反強磁性体MnOにおける光励起キャリアの存在を確認し、光励起キャリアの生成過程やその磁気的散乱機構に関する知見を得た。光励起直後に見られる瞬間的なテラヘルツ波の透過率低下は、MnOにおける光励起キャリア生成に起因すると考えられた。また、MnOにおける光電流の励起光強度依存性から、光励起キャリアは2光子吸収によって生成されていることが明らかになった。本研究で用いた励起光パルスの2光子エネルギー(3.1 eV)がMn<sup>2+</sup>イオンにおけるd-d遷移に要するエネルギーとほぼ一致することから、MnOにおける光励起キャリアはd-d遷移を介した2光子吸収により生成されることがわかった。光励起直後の瞬間的なテラヘルツ波の透過率低下の指數関数的な回復は、光励起キャリアの再結合に起因する電気伝導度の低下と考えることができた。光励起キャリアは、試料温度に応じて、有限波数を有するフォノンあるいはマグノン等によって散乱され、その運動量およびエネルギーが緩和する。その後、MnOの3dバンドの高エネルギー準位における電子が低エネルギー準位における正孔と再結合し、光励起キャリア密度が減少することにより、テラヘルツ波の透過率が回復する。一般的なテラヘルツ波透過測定やテラヘルツ波放射分光では、波数がほぼゼロのマグノンの応答、つまり長距離磁気秩序に関する知見を得ているのに対して、光ポンプーテラヘルツプローブ分光では、有限波数を持ったマグノンによる光励起キャリアの散乱、つまり、短距離磁気秩序の形成に関する情報が得られている可能性がある。

本研究の今後の展望について述べる。本研究では、反強磁性体における高速スピンドイナミクスに関する知見を得るために手法として、主にテラヘルツ波放射分光法を利用した。その中で、光パルスによるコヒーレント反強磁性マグノンの生成及び反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射を見出した。最近、光ポンプープローブ測定や高強度テラヘルツ波を用いた測定等、様々な測定手法によってマグノン励起が観測されているが、その詳細な励起機構の解明に至っていないのが現状である。本研究においては、有力なマグノン励起機構のひとつとして、逆ファラデー効果の寄与が大きいと結論づけた。今後、逆ファラデー効果に誘起されるパルス磁場の大きさの評価、他のマグノン励起機構との区別化によって、さらに詳細な知見を得ることが必要である。さらに、逆ファラデー効果のような現象論的な理論モデルと光磁気相互作用をミクロな観点で記述する誘導ラマン散乱過程を介したスピンドルモデルとの関連を明らかにし、光パルスによるマグノン励起機構の全容を解明すべきである。また、本研究では、光ポンプーテラヘルツプローブ分光を用いて反強磁性マグノンによる光励起キャリアの散乱過程に関する知見を得た。今後、光励起キャリアとマグノン間の相互作用、特に、電気伝導に寄与するd電子がマグノンによって散乱される描像を明らかにするような理論的研究が必要である。さらに、反強磁性体における光励起キャリアの緩和時間の温度依存性を解析することによって、磁気秩序距離に関する

知見、つまり、光励起キャリア散乱に寄与するマグノンの波数を見積もることができる可能性もある。本研究では、d電子による電気伝導をバンド的な輸送モデルで考えたが、キャリアが局所的な格子の歪みを伴いながらサイト間を移動するホッピング伝導を考慮する必要があるかもしれない。また、過渡的電流を構成する光励起キャリアの極性（電子あるいは正孔）を判定するために、磁場下における光ポンプーテラヘルツ波ファラデー回転測定等も求められる。

時間領域分光で直接的に光誘起高速スピンドライナミクスを観測することができるテラヘルツ分光は、光パルスによるコヒーレントマグノン生成や光励起キャリアの磁気的散乱等の物理現象の解明を目指した研究において非常に有用である。今後、テラヘルツ分光技術を用いた спин系に関する超高速現象研究のさらなる発展、及び、その研究で得られる基礎物性に関する知見を生かした高速スピンドバイス開発等の産業応用への展開を期待する。

## 謝辞

本研究は大阪大学レーザーエネルギー学研究センター レーザーテラヘルツ研究部門 テラヘルツサイエンス萩行研究グループで行われました。本研究の遂行にあたり、多くの方々の御協力と御支援を頂きました。心より感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたって充実した研究設備・環境をえてくださいり、研究に関して幅広い御指導と御鞭撻を賜りました同研究グループ 教授 兼 レーザーエネルギー学研究センター 副センター長 萩行正憲 先生に厚く御礼申し上げます。

学部4年時から今日に至るまでの長期間にわたり、実験に対する取り組み方から光学系の調整や測定法、実験データの解析や考察、論文の執筆等、本研究の遂行にあたり全面的な御指導と御鞭撻を賜りました同研究グループ 助教 長島健 先生に深く感謝し、心から厚く御礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻 教授 笠井秀明 先生、同教授 菅原康弘 先生、東京大学物性研究所 教授 末元徹 先生には、本論文の副査を務めて頂きました。厚く御礼申し上げます。

学会等においてテラヘルツ分光技術に関する多くの御意見と御指導を賜りました福井大学遠赤外領域開発研究センター 教授 谷正彦 先生、同准教授 山本晃司 先生に深く感謝いたします。

XPSによる試料表面の構成元素とその電子状態の分析等において御協力を頂きました大阪大学大学院工学研究科パナソニック材料デバイス基盤協働研究所 特任教授 西谷幹彦 先生に厚く御礼申し上げます。

萩行研究グループの研究員の方々、諸先輩方には多大な御協力と御支援を頂きました。心より感謝申し上げます。

日頃から研究に関する有益な御助言や実験に関する技術的御指導を賜りました同研究グループ 特任研究員 北原英明 博士に厚く御礼申し上げます。

テラヘルツ時間領域分光法の基本技術、光学系の構築方法、データ解析等について丁寧な御指導と的確な御助言を賜りました同研究グループ 特任研究員 高野恵介 博士に厚く御礼申し上げます。

試料のX線回折による結晶構造解析において御協力を頂きました(株)村田製作所 松本直樹 博士に心より感謝いたします。

社会人としてのあり方や研究の取り組み方等について多くの御意見を賜りました王子製紙(株)澤本英忠 氏に厚く御礼申し上げます。

ともに学び励ましあい、多くの意見交換や日常生活のこと等、多岐にわたる話をさせて頂いた同輩 川畑拓 氏、上月康平 氏に深く感謝いたします。

また、雑多な事務手続きを快く引き受けてくださいり、多くの御支援を賜りました同研究

謝辞

---

グループ 秘書 西川和子 氏に心より御礼申し上げます。

日頃の研究生活において大変お世話になりました同研究グループの先生方、研究員・技術補佐員の方々、学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

最後に、いつも私を暖かく見守り、経済的、精神的に大きな支えとなってくれた家族に心より感謝いたします。

2013年2月 著者

## 研究業績

### 発表論文

#### 第一著者分

1. Junichi Nishitani, Kohei Kozuki, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Terahertz radiation from coherent antiferromagnetic magnons excited by femtosecond laser pulses”  
Applied Physics Letters, vol. 96, 221906 (2010).
2. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Coherent control of terahertz radiation from antiferromagnetic magnons in NiO excited by optical laser pulses”  
Physical Review B, vol. 85, 174439 (2012).
3. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Terahertz radiation from antiferromagnetic MnO excited by optical laser pulses”  
to be submitted.

### 国際学会発表

#### 第一著者分

1. Junichi Nishitani, Kohei Kozuki, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Terahertz Emission from Antiferromagnetic Magnons Excited by Femtosecond Laser Pulses”  
The 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave (IRMMW-THz 2009), Paper No.R4C04 (Busan, Korea, September 21-25, 2009)
2. Junichi Nishitani, Kohei Kozuki, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Terahertz emission from coherent antiferromagnetic magnons excited by femtosecond laser pulses”  
International Symposium on Frontier of Terahertz Spectroscopy III - Next generation technology in THz frequency region and its application to THz sensitive spectroscopy and sensing -, P-17 (Fukui, Japan, October 22-23, 2009)
3. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo  
“Terahertz radiation from coherent antiferromagnetic magnons excited by femtosecond laser pulses”

Advanced Photons and Science Evolution 2010 (APSE2010), VIII-6 (Osaka, Japan, June 14-18, 2010)

4. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo

“Terahertz radiation from coherent antiferromagnetic magnons excited by circularly polarized laser pulses”

The 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave (IRMMW-THz 2010), Paper No.Th-P.71 (Rome, Italy, September 5-10, 2010)

5. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo

“THz radiation from antiferromagnetic magnons”

Sixth Photonics Center Symposium “Nanophotonics in Asia 2011, Poster session ; P-9 (Mie, Japan, September 20-21, 2011)

6. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo

“Terahertz radiation from antiferromagnetic MnO”

The 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave (IRMMW-THz 2011), Paper No.Th5.47 (Houston, USA, October 2-7, 2011)

7. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo

“Photoexcited carrier dynamics in antiferromagnetic MnO studied by optical-pump THz-probe spectroscopy”

The 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave (IRMMW-THz 2012), Paper No. Thu-C-2-3 (Wollongong, Australia, September 24-28, 2012)

8. Junichi Nishitani, Takeshi Nagashima, Masanori Hangyo

“Study of photoexcited carrier dynamics in antiferromagnetic MnO by optical-pump THz-probe spectroscopy”

International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT2012), Pos2.33 (Nara, Japan, November 26-30, 2012)

その他

9. H.G. Roskos, J. Nishitani, V. Blank, F.Z. Meng, M.D. Thomson, T. Nagashima, M. Hangyo, V. Solovyeva, M. Huth

“Pump/probe THz Spectroscopy of the Conductivity of TTF-TCNQ Films”

The 35th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave  
(IRMMW-THz 2010), Paper No.Th-A1.2 (Rome, Italy, September 5-10, 2010)

10. Takeshi Nagashima, Junichi Nishitani, Volker Blank, Mark Thomson, Hartmut Roskos, Masanori Hangyo, V. Solovyeva, M. Huth  
“Coherent terahertz radiation from TTF-TCNQ films irradiated with optical pulses”  
The 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Wave  
(IRMMW-THz 2011), Paper No. Th2C.4 (Houston, USA, October 2-7, 2011)

#### 国内学会発表

##### 第一著者分

1. 西谷純一, 平塚真弘, 長島 健, 萩行正憲  
「反強磁性体 NiO のフェムト秒光パルス励起によるテラヘルツ波放射」  
2008 年 春季 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 28p-ZH-4 (日本大学, 2008 年 3 月 27 日～30 日)
2. 西谷純一, 平塚真弘, 長島 健, 萩行正憲  
「反強磁性体 NiO のフェムト秒光パルス励起によるテラヘルツ波放射」  
平成 20 年度 日本赤外線学会研究発表会, C-7 (神戸大学 百年記念館 六甲ホール, 2008 年 10 月 30 日～31 日)
3. 西谷純一, 上月康平, 長島健, 萩行正憲  
「フェムト秒光パルス励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射」  
2009 年 春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 31p-P10-2 (筑波大学, 2009 年 3 月 27 日～4 月 2 日)
4. 西谷純一, 上月康平, 長島健, 萩行正憲  
「フェムト秒光パルス励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射」  
日本物理学会 2009 年秋季大会, 27p-XB-13 (熊本大学, 2009 年 9 月 25 日～28 日)
5. 西谷純一, 上月康平, 長島健, 萩行正憲  
「フェムト秒光パルス励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射」  
レーザー学会学術講演会 第 30 回年次大会, 3pVIII-3 (千里ライフサイエンスセンター, 2010 年 2 月 2 日～4 日)

6. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「円偏光励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射」  
日本物理学会 2010 年 第 65 回年次大会, 20pHQ-2 (岡山大学, 2010 年 3 月 20 日～23 日)
7. 西谷純一, 長島健, H.G. Roskos, 萩行正憲  
「一次元有機伝導体 TTF-TCNQ におけるテラヘルツ時間領域分光」  
日本物理学会 2010 年秋季大会, 24pRC-3 (大阪府立大学, 2010 年 9 月 23 日～26 日)
8. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「フェムト秒光パルス励起反強磁性マグノンからのテラヘルツ波放射」  
日本分光学会 平成 22 年度年次講演会 (京都大学, 2010 年 11 月 18 日～20 日)
9. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「反強磁性体 MnO からのテラヘルツ波放射」  
日本物理学会 2011 年 第 66 回年次大会, 28aHC-9
10. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「反強磁性体 MnO におけるテラヘルツ分光」  
日本物理学会 2012 年 第 67 回年次大会, 26pBL-4 (関西学院大学, 2012 年 3 月 24 日～27 日)
11. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「反強磁性体 MnO における光励起キャリア応答」  
日本物理学会 2012 年 秋季大会, 18pPSB-20 (横浜国立大学, 2012 年 9 月 18 日～21 日)
12. 西谷純一, 長島健, 萩行正憲  
「テラヘルツ領域における反強磁性体の高速スピンドイナミクスの検出」  
レーザー学会学術講演会 第 33 回年次大会, 28aVI-3 (姫路商工会議所, 2013 年 1 月 28 日～30 日)

### 受賞

1. 平成 21 年度 日本分光学会 テラヘルツ分光部会 国際シンポジウム 最優秀学生ポスター賞
2. レーザー学会学術講演会 第 30 回年次大会 優秀論文発表賞

