

BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 薄膜結晶の光相制御 Photocontrol of Electronic State in BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ Thin Film

沖本洋一¹, 成瀬卓¹, 石川忠彦¹, 腰原伸也¹, 深谷亮², 野澤俊介², 清水啓佑³, 北條元³,
東正樹³

¹東京工業大学理学院化学系, 〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1

²高エネルギー研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³東京工業大学応用セラミクス研究所, 〒226-8503 横浜市長津田 4259

Y. Okimoto¹, S. Naruse¹, T. Ishikawa¹, S. Koshihara¹, R. Fukaya², S. Nozawa², K. Shimizu³, H.
Hojo³, and M. Azuma³

¹Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo, 152-8551, Japan

²KEK, Photon factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Yokohama,
226-8503, Japan

1. はじめに

ペロブスカイト型構造を持つ Co 酸化物は、いわゆるスピントロニクスオーバー (SC) 現象を示すことで広く注目されている物質である[1]。この SC 現象とは、3 価の Co イオン中に含まれる 6 個の *d* 電子が、酸素八面体の配位子場の強さとフント結合の競合によってそのスピン状態を変える現象である。一般に、配位子場の大きさが強いときには、すべての *d* 電子が *t_{2g}* 軌道に収容される低スピン状態 (LS: *t_{2g}⁶*)、フント結合のエネルギー利得が多いときは高スピン状態 (HS: *t_{2g}⁴e_g²*) をとる。注目すべきは、この SC 現象は圧力や温度、光照射によって変化させることが可能であり点である。このような観点から、近年我々は、様々な Co 系の SC 転移を光で起こそうという試みを行っている[2]。本研究では、研究対象として BiCoO₃ に注目した。この系は、酸化物強誘電体としてよく知られている PbTiO₃ と同じ正方晶歪みを持っている polar な構造を有し巨大な自発分極を持つこと、および圧力印加で SC 転移を起こし polar な状態が解消されることなどが知られている[3]。

現在我々は、この系にフェムト秒レーザーパルス照射することにより、系の polar な性質をコントロールする研究を行っている。実際、バルクの多結晶では、可視光照射により、試料から発生する第二次高調波(SH)の強度を瞬間的に 60 % 近く減少させることに成功している。第二次高調波発生とは、構造の反転対称性の破れによる二次の非線形光学効果であり、この結果は、光励起によって系の反転対称性の破れの大きさが変化したことを示唆している[4]。

この研究の次なる段階として、光照射によって生じた新たな相がどのような構造を取っているのかを調べたい。そのために有効な手段が、現在 CT-NW14A で行われている光照射と X 線解析を組み合わせた時間分解 X 線回折測定である。しかしバルクの結晶試料では、励起レーザー光の侵入長 (約 50 nm) とプローブに用いる X 線の侵入長 (> 数 μm) にミスマッチが大きく、光励起相の情報がほとんど得られない。ゆえに光励起相の情報を得るためには、この試料の薄膜を作製する必要があると考えた。

近年東工大応セラ研東研究室では、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により (001) 配向

LaAlO₃(LAO)基板上に BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ (BFCO) 薄膜を作製することに成功している[5]。この試料は、Co サイトの 50%が Fe に置換されているなど BiCoO₃と組成は異なっているものの、同一の対称性と自発分極をもつ。X線構造解析の結果によると、分極方向(正方晶の *c* 軸)は試料表面に対して垂直であることがわかっており、また膜厚は約 90 nm である。図 1 にこの薄膜試料の吸収スペクトルを示す。吸収スペクトルは約 1.4 eV から立ち上がっており、光子エネルギーの増大とともに緩やかに立ち上がっている。この緩やかな吸収は、酸素の 2*p* 軌道からコバルトの 3*d* バンドへの電荷移動遷移によるものと考えられる。

我々はこの試料について、光照射によって系の polar な性質の制御を行うことができるかを探るために、光励起後の透過率変化および第二高調波の強度変化を測定した。さらに光励起相の構造解析を目的として、時間分解 X 線回折測定を行った。

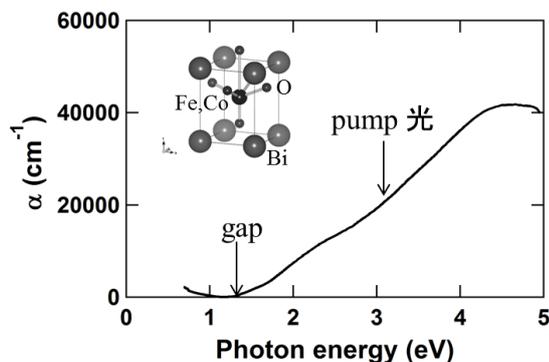


図 1 : BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 薄膜の吸収スペクトル

2. 実験

試料は BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 薄膜を使用した。本試料は東工大応セラ研東研究室より提供を受けた。

透過率変化および第二高調波強度変化の測定では、光源は再生増幅された Ti-Sapphire レーザー(波長 1.58 eV、パルス幅 120 fs、繰り返し周波数 1 kHz)を用い、pump-probe 分光法

により時間分解測定を行った。

pump 光は光源の光を BBO 結晶によって波長変換した 3.16 eV の光を用いた。透過率変化の時間発展の測定では、probe 光に OPA で変換された 0.89 eV の光を用いた。SH 強度変化の時間発展の測定では、probe 光に 0.89 eV の光を使用し、試料から発生した 1.78 eV の SH 光を光学フィルターとモノクロメーターで分光し、光電子増倍管で検出した。

時間分解 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構のビームライン PF-AR NW14A にて行った[6]。pump 光には SH 測定と同じ Ti-Sapphire レーザーの 2 倍波を用いた。動的構造解析に用いた X 線パルスは、時間幅が約 100 ps、光子エネルギーは 18 keV である。

3. 結果および考察

まず初めに予備実験として、試料から発生する SH 光強度の、基本波(800 nm)光の入射角依存性を測定した。図 2 に 800 nm の光(P 偏光)の入射角を変化させていったときの発生する SH 光(400 nm)の強度変化を示す。(実験配置は挿入図参照。)

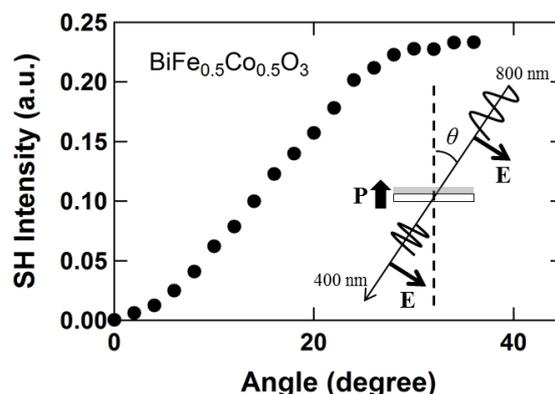


図 2 : BiFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ 薄膜から発生する SHG 強度の入射光角度依存性吸収

入射角が 0° (試料表面に垂直に入射)のとき、SH 光は観測されなかった。このことは、本薄膜結晶試料の分極方向が試料面に垂直となっていることと矛盾しない。さらに徐々に入射角を増していくと、次第に SH 光が観測されるよ

うになり、やがて変化が飽和することがわかる。これは、P 偏光の 800 nm の光の偏光が、分極方向の成分をもつため、それにより SH 光が発生していることを示している。

図 3 に、400 nm の光で励起した後の試料の透過率の相対変化 ($\Delta T/T$) と、射入射 (~ 20 度) で発生する SH 光強度の相対変化 ($\Delta I_{SH}/I_{SH}$) の時間プロファイルを示す。図の横軸は pump 光が当たってからの遅延時間であり、試料を pump 光で励起した後の相対透過率変化と相対 SH 光強度変化の時間変化を表している。両図とも、pump 光強度として 1.5, 4.5, 8.9 mJ/cm^2 の時の変化を示している。

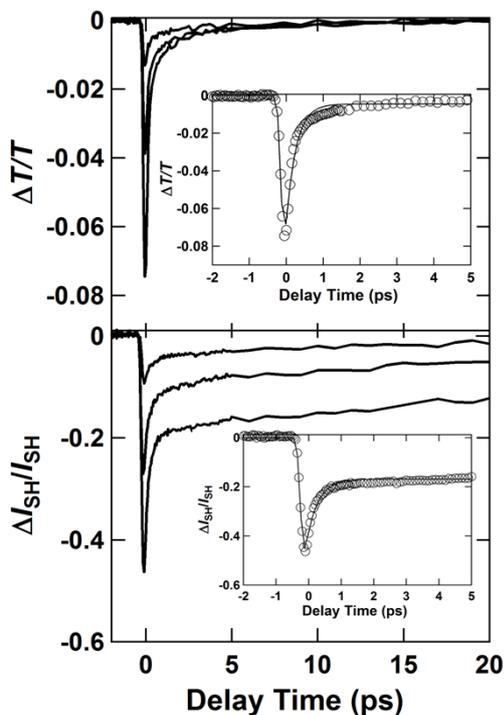


図 3 : $\Delta T/T$, $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ の時間プロファイル

8.9 mJ/cm^2 の pump 光強度において、 $\Delta T/T$ は瞬間的に約 8% の減少を示し、その後すぐに緩和している。これは、光励起によって過渡的に生成した励起状態による吸収に起因すると考えられる。 $\Delta I_{SH}/I_{SH}$ においては、透過率測定と同じ pump 光強度において瞬間的に 50% 程度の減少が見られた。この光励起後の SH 変化の

結果は、本薄膜結晶が、過去に報告した多結晶試料の場合と全く同じ光照射による大きな強誘電性変化が見られることがわかった。

このような光照射後の結晶構造変化を調べるために、 $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 薄膜に対し 400 nm の光で励起した後の (003) のブラッグ反射強度変化を測定した。(実際の測定は、PFAR-NW14A において行い、測定に用いた X 線パルスは、エネルギーが 18keV、繰り返し周波数 1kHz、時間幅 $\sim 100\text{ps}$ である。) 図 4 (a) は、本システムで測定した光励起前の (003) ピークの 2θ プロファイルで、実験室で得られたものと完全に一致することを確認した。図 4 (b) に、いくつかの励起強度で変化した光励起直後の差分プロファイル (ΔI) を示した。どの励起強度においても、 ΔI は高角側が減少し低角側が増大していることがわかった。このことは、光励起によって瞬間的に結晶が c 軸方向に伸長したことを示している。この結果は、X 線パルスの時間幅 (約 100 ps) を考慮すると、SH 光の時間分解測定の結果で緩和してできた遅い成分の状態と対応していると考えられる。

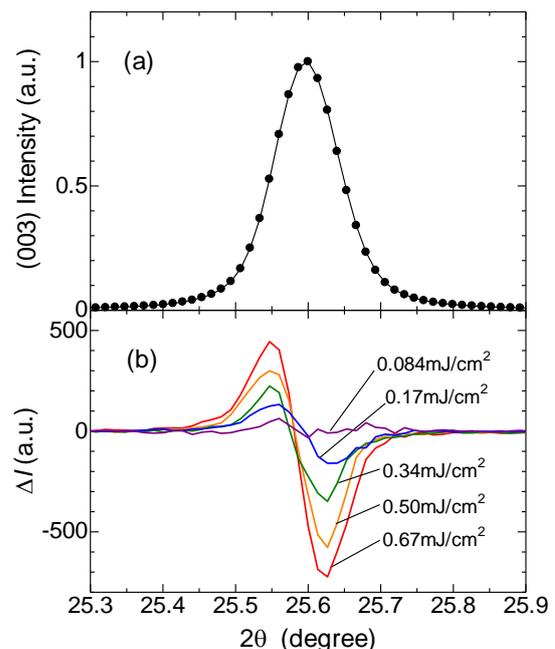


図 4(a) : (003) ピークの 2θ プロファイルと、
(b) : 光励起後のピーク強度の変化分の 2θ プ

ロファイルと励起強度依存性。

図5に、光励起後のピーク強度の変化量の時間依存性を赤丸で示した。強度変化の大きさは、pump光が照射されてからX線パルスの時間幅で立ち上がり、その後緩和していく。実線は指数関数的な緩和とX線パルスの時間幅で畳み込んだ関数で時間プロファイルのフィッティング解析を行った結果であり、励起状態の緩和寿命は約360 psであることがわかった。

光励起が結晶構造をc軸方向に伸長させることは、分極の大きさを増大させるように考えられるが、SH光強度変化測定ではSH光は光励起によって10%程度減少しており、反転対称性の破れの度合いは減少している。これらの二つの結果から、光励起によってこの試料は結晶構造を分極方向に伸長させるが、反転対称性の破れの程度は減少するような過渡的状态が発生したことを示唆している。

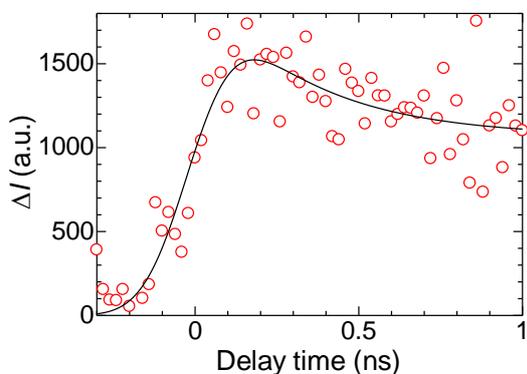


図5: 光励起後の(003)ピークの強度の時間変化プロファイル。

4. まとめ

本研究では $\text{BiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 薄膜において、光励起による強誘電性の制御及び光励起相の結晶構造変化の追跡を行った。

室温にて pump-probe 時間分解透過率変化およびSH光強度変化測定を行った。どちらともバルク試料と同じように光励起によって瞬間的な減少が見られた。

時間分解 X 線回折測定では、(003) ブラッグピーク強度の光励起後の時間依存性を測定することに成功し、系の結晶構造ダイナミクスを追跡することに成功した。この結果から、光励起相では結晶が c 軸方向に瞬間的に伸長しその後約 360 ps の時定数で緩和することが明らかになり、光励起による非平衡状態の格子定数変化を直接観測することができた。今後はフェムト秒 X 線パルスを用いた時間分解 X 線回折測定を行い、光励起後の電子状態と構造変化の関係をフェムト秒スケールで追究していく予定である。

参考文献

- [1] 浅井吉蔵、小林義彦、佐藤圭輔「ペロブスカイト型 Co 酸化物のスピンクロスオーバー現象：その歴史と現状」、日本物理学会誌 **70**、6 (2014).
- [2] 沖本洋一、石川忠彦、恩田健、腰原伸也、固体物理 **46**, 641-650 (2011)、沖本洋一、Molecular Science, 印刷中。
- [3] K. Oka, M. Azuma, W. Chen, H. Yusa, A. A. Belik, E. Takayama-Muromachi, M. Mizumaki, N. Ishimatsu, N. Hiraoka, M. Tsujimoto, M. G. Tucker, J. P. Attfield, and Y. Shimakawa, J. Am. Chem. Soc. **132**, 9438-9443 (2010).
- [4] 深谷亮, 沖本洋一, unpublished.
- [5] 清水啓佑, 北條元, 東正樹, unpublished.
- [6] T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Koshihara, H. Fujii, and S. Adachi, J. Phys. Chem. C, **116**, 14232-14236 (2012).

*okimoto.y.aa@m.titech.ac.jp