

マルチフェロイクス BiFeO_3 薄膜の ポンプ・プローブ分光

湯浅孝男^A、永井正也^A、D. S. Rana^B、斗内政吉^B、田中耕一郎^A
京都大学大学院理学研究科^A

大阪大学レーザーエネルギー学研究センター^B

Pump-probe spectroscopy in multiferroic BiFeO_3 thin films

T. Yuasa^A, M. Nagai^A, D. S. Rana^B, M. Tonouchi^B, K. Tanaka^A

Department of Physics, Kyoto University^A

Institute of Laser Engineering, Osaka University^B

Abstract

Optical properties and dynamics of excited states have been investigated in multiferroic BiFeO_3 epitaxial thin films grown on LSAT(100) substrates by pulsed laser deposition in visible region. Absorption and pump-probe measurements reveal that one-photon and two-photon allowed electric transitions induce rapid change of absorption spectrum. The change recovers slowly with lifetime in the order of 100 ps.

1 イントロダクション

誘電秩序と磁気秩序をあわせもつ物質群はマルチフェロイクスと呼ばれている。これらの物質では、電場による磁性の制御や磁場による誘電性の制御の可能性が指摘されており (ME 効果) 新たなメモリ材料などへの応用が期待されている。基礎研究の観点からは、外部磁場による誘電分極のスイッチング [1, 2] や磁気秩序に伴う強誘電性の発現 [3, 4] など興味深い現象が多く、実験・理論の両面から盛んに研究がおこなわれている。

マルチフェロイクスの中でも、 BiFeO_3

は最もよく知られた物質であり、室温で強誘電性 ($T_C \sim 1100 \text{ K}$) と反強磁性 ($T_N \sim 640 \text{ K}$) を示す [5]。また、結晶構造は菱面晶的に歪んだペロブスカイトであり、空間群は $R3c$ で、格子定数は $a = 3.96 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 0.6^\circ$ である [5]。バルクの BiFeO_3 はリーク電流が大きいため正確な誘電特性の測定は困難であったが、最近の研究では良質な薄膜の作製により $P_S = 60 \sim 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ という巨大な自発分極をもつことが明らかになった [5, 6]。また、薄膜の BiFeO_3 はスピンのキャンティングによりマクロな磁化をもつことも明らかになっており [5, 7]、この物質の電子状

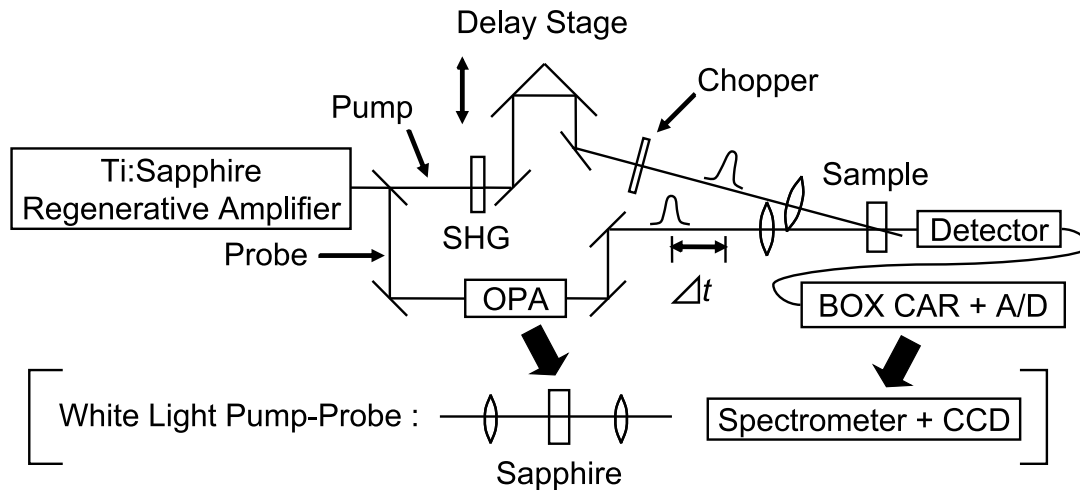


図 1: ポンプ・プローブ分光の実験配置。入射パルス beams プリッターでポンプ光とプローブ光に分けた後、光学遅延ステージにおいて 2 つのパルスの到達時間を調節している。

態やスピン状態に対する関心が高まっている。

本研究の目的は、マルチフェロイクス BiFeO_3 における電子状態とスピン状態および、それらの相関を調べることであり、その第 1 段階として可視領域のスペクトルから光励起キャリアのダイナミクスを観測することを試みた。今回は可視域の吸収スペクトルとポンプ・プローブ分光法による過渡吸収の結果について報告する。

2 サンプルと実験方法

BiFeO_3 のエピタキシャル薄膜は、LSAT(100) 基板を用いたパルスレーザー蒸着 (PLD) 法により作製した。試料としては 200 nm、90 nm、75 nm の厚さのものを作製したが、本報告では主に 200 nm のものについて報告する。X 線回折の結果から 200 nm の薄膜の格子定数は $a = b = 3.935 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.005 \text{ \AA}$ と求めた [8]。試料の吸収スペクトルは、分光光度計を用いて室温から 10 K まで測定した。

ポンプ・プローブ分光の実験配置は図 1 のようになっており、チタンサファイア再生増幅器 (繰り返し周波数 1 kHz、平均出力 800 mW、中心波長 800 nm、パルス幅 120 fs) より出力される超短パルス光を光源として使用した。ポンプ光は第二高調波 (SHG) として用い、プローブ光は光パラメトリック増幅器 (OPA) により適当な波長に変換したものとサファイア基板から発生させた白色パルスを用いた。ポンプ光とプローブ光のサンプルへの到達時間の差 Δt を変化させることにより、吸収の時間変化を測定した。また、信号の検出にはフォトダイオード、ボックスカー積分器、アナログ-デジタル変換回路を用いた。

3 実験結果と考察

図 2 は基板の吸収成分を差し引いた BiFeO_3 の正味の吸収スペクトルであり、3.2 eV 付近をピークとする吸収帯が存在する。これは酸素の $2p$ 軌道から鉄の $3d$ 軌道への電荷移動 (CT) 遷移であると考

えられる [9]。また、2 eV より高エネルギー側ではスペクトルの形状に多少の変化が見られるが、これを詳しく見るために 10 K からの差分スペクトルをとったものが図 3 である。温度の上昇に伴って、2.0 ~ 2.8 eV では吸収が増加し、2.8 ~ 3.3 eV では減少していることが分かる。温度依存性の起源としては、基板からの応力によって格子欠陥が生じ、アクセプター準位を形成している可能性が挙げられる。高温ではアクセプター準位に熱励起された電子による吸収が増加し、その分だけ CT 遷移が減少するという描像は実験結果と一致する。

次に、ポンプ・プローブ分光の結果を図 4 に示す。ポンプ光のエネルギーは 3.1 eV で、CT 遷移帯を励起した。励起密度は 2.0 mJ/cm^2 であり、これは吸収係数 $2.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ を考えると、単位格子あたり 5.5×10^{-2} 個の光子を注入したことに対応する。ポンプ光によって励起された直後、吸収が瞬間的に増大し、その後は緩和過程に移行している。最初の 1 ps 程

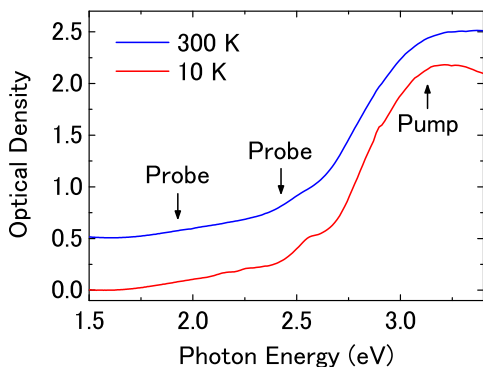


図 2: BiFeO₃ 薄膜の吸収スペクトル。300 K のデータには 0.5 だけオフセットを付けてある。ポンプ・プローブ分光では矢印の部分をもポンプおよびプローブした。

度の超高速成分は、一般にポンプ光とプローブ光の 2 光子吸収として理解される。しかし、プローブ光が 1.9 eV ではこの成分は顕著には現れない。このプローブ光のエネルギー依存性を系統的に調べるために、自己位相変調によって得た白色光をプローブパルスとしたポンプ・プローブ分光をおこなった。図 5 は過渡吸収における早い成分のスペクトルを示す。2 光子過程を考慮すると、終状態における吸収エネルギーは 5.6 eV 付近にピークをもつスペクトルとなる。すなわち、実験結果はこのエネルギー付近における 2 光子許容準位の存在を示唆する。また、Clark らの計算 [10] によると、このエネルギーは酸素の 2p 軌道からビスマスの 6p 軌道への遷移に対応している。

緩和成分については、指数関数型の減衰であると仮定してフィッティングをおこなった。本実験で測定した範囲では、光励起キャリアの寿命のプローブ光の波長依存性は小さく、200 ps 程度であった。この結果は強磁性体での磁化のダイナミクス [11] や、反強磁性体での高速な歳差運動 [12] と類似の現象を観測している可能

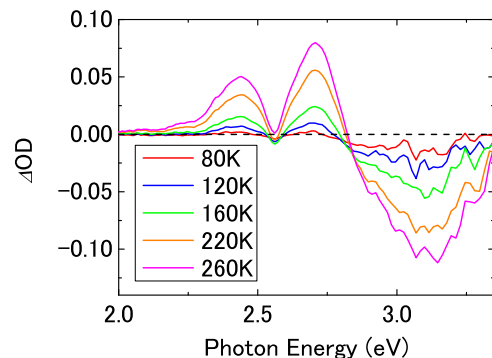


図 3: 吸収スペクトルの温度変化。10 K からの差分をとった。

性がある。より詳細に議論するためには、温度依存性やスピンドYNAMICSを測定することが重要となる。

4 まとめ

本研究では、ポンプ・プローブ法を用いてマルチフェロイクス BiFeO_3 薄膜の光学特性を調べた。 BiFeO_3 には 3.2 eV の CT 遷移帯の他に、5.6 eV にも二光子許容の吸収帯があることを明らかにした。また、超寿命の緩和成分の存在を見出したが、これがどのような物理現象に対応しているのかを理解するためには、さらなる研

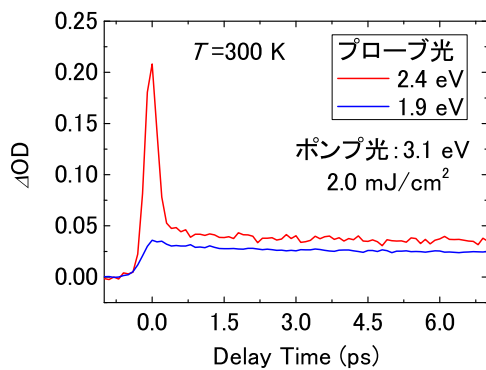


図 4: 過渡吸収。ポンプ光とプローブ光の偏光はともに直線偏光であり、互いに平行。

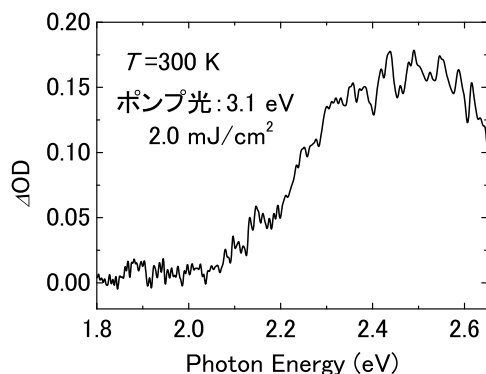


図 5: BiFeO_3 薄膜の過渡吸収スペクトル。サファイア基板から発生させた白色パルスを用いた。

究が必要である。

また、スピンドYNAMICSを直接的に観測するために、時間分解ファラデー回転の実験を現在進行中であるが、当日に間に合えばこの結果についても発表する予定である。

参考文献

- [1] T. Kimura *et al.*, *Nature* **426**, 55 (2003)
- [2] N. Hur *et al.*, *Nature* **429**, 392 (2004)
- [3] H. Katsura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005)
- [4] I. A. Sergienko *et al.*, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006)
- [5] J. Wang *et al.*, *Science* **299**, 1719 (2003)
- [6] J. F. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5261 (2004)
- [7] F. Bai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032511 (2005)
- [8] D. S. Rana *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 060405 (2007)
- [9] C. Tabares-Munoz *et al.*, *Ferroelectrics* **55**, 235 (1984)
- [10] S. J. Clark *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132903 (2007)
- [11] K. Matsuda *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, R4203 (1998)
- [12] A. V. Kimel *et al.*, *Nature* **435**, 655 (2005)