

Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅ 結晶におけるフェムト秒 時間分解非線形分光

関新之介^A, 沖本洋一^A, 深谷亮^{A,B}, 石川忠彦^A, 恩田健^{A,C},
腰原伸也^{A,B}, 谷口博基^D, 伊藤満^D

東工大院理工^A, JST-CREST^B, JST-さきがけ^C, 東工大応セラ研^D

Femtosecond Pump-probe Nonlinear Spectroscopy in Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅

S. Seki^A, Y. Okimoto^A, R. Fukaya^{A,B}, T. Ishikawa^A, K. Onda^A,

S. Koshihara^{A,B}, H. Taniguchi^C, M. Itoh^C

Tokyo Tech^A, JST-CREST^B, Tokyo Tech Materials and Structures Laboratory^C

We investigated the optical properties of a single crystal of Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅ (x=0.8). This material, in which the inversion symmetry is broken has recently attracted current interest as one of the novel multiferroic systems. Pump-probe second harmonic (SH) generation measurement showed that the SH intensity suddenly increases by 20% driven by the photonic enhancement of the ferroelectricity. The time profile of the SH intensity displayed coherent vibration due to the occurrence of the shockwave. The phase of the vibration was different from that in the reflection profile, on account of the real space evolution of SH light in the crystal.

1. はじめに

強誘電体はエレクトロニクス分野において現在様々な電子材料として用いられており、研究が盛んに行われている系の一つである。本研究では、Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅ という強誘電性の空間群を持つ酸化物に着目した。この物質は、*Brownmillerite* 型と呼ばれる、酸素八面体と酸素四面体によって形成された二つの異なる層が互いに積み重なった構造を持っており、圧力に対する構造変化[1]や、EELS による電子構造分析[2]、磁気構造[3]なども研究されている。この系は、四面体層の c 軸方向への配列変調が原因となって、x=0.8 において反転対称性の破れた空間群 *I2mb* が生成することが知られている[4][5]が、酸素イオン伝導性のため分極反転等の詳細な誘電特性については未だ十分な

研究がなされていない。そこで我々は、この結晶の非線形光学特性を特に第二次高調波(SH)発生の観点から調査し、本物質の構造と光学特性の関連の解明、および光励起したときの電子状態変化を調べることを目的とした。

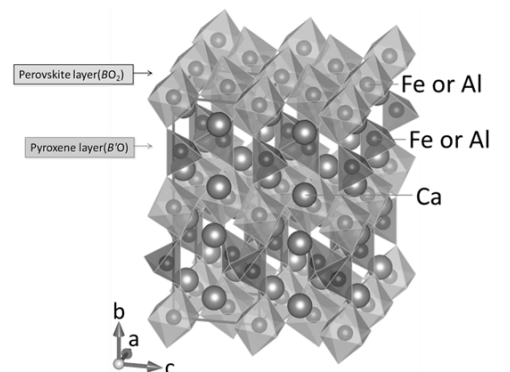


図 1. Ca₂Fe_{2-x}Al_xO₅ の結晶構造

2. 実験方法

実験で用いた試料は、FZ法により作成された $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($x=0.8$) の単結晶である。光源はモードロック Ti:S フェムト秒レーザーパルス(波長: 800nm、パルス幅: 120fs、繰り返し: 1kHz)を用い、2種のポンププローブ分光測定を行った。

一つ目は、励起光を 480nm とし、プローブ光を 400nm とした時間分解反射測定である。偏光方向は励起光は a 軸方向、プローブ光は c 軸方向に固定した。また2つ目の実験は、励起光を同じく 480nm とするが、プローブ光としては 800nm の基本波を試料分極方向である c 軸に照射し、発生した 400nm の SH 光を用いた。SH 光測定の場合は微弱な信号を検知するため、光検出器として光電子増倍管を用いた。また測定した SH 光の偏光方向は入射光と同じ c 軸方向とした。ともに励起光強度はおよそ $6\mu\text{J}/\text{cm}^2$ である。図 2 は入射光のエネルギーに対する $x=0.8$ の結晶の反射率スペクトルである。(低エネルギー側(~ 0.1 eV 付近)にみられるシャープな構造は、光学フォノンによるものである。)このフォノン吸収による構造以外は、全エネルギー領域で反射率は平坦であり、系が絶縁体であることを示している。また、これを反映して、光の波長が 800nm

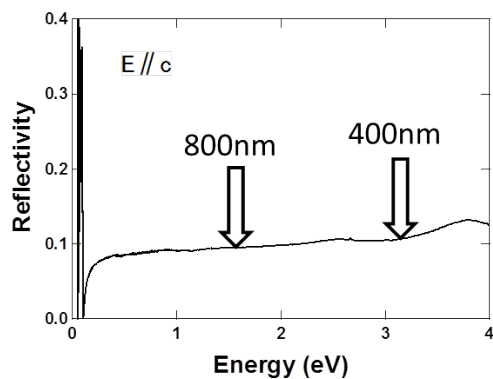


図 2. $x=0.8$ における反射率スペクトル

および 400nm に対応するエネルギーで反射率(すなわち屈折率)の値がほぼ等しく、800nm \rightarrow 400nm の SH 光生成過程では位相整合条件を満たしていることがわかる。以上を踏まえた上で、この結晶におけるポンププローブ反射分光測定とポンププローブ SH 分光測定を行った。

3. 実験結果・考察

まず始めに、この試料における SH 光の発生を確かめた。結晶に 800nm のレーザー光を c 軸方向に入射したところ、400nm の光が反射方向に得られることを確認した。図 3 は、入射光強度と、得られた光の強度の関係である。検出した 400nm の光の強度が入射光強度の 2 乗に比例するグラフとなっていて、このことから確かに SH 光が発生しているということがわかり、X 線解析の結果どおり、系の反転対称性の破れを確認できた。

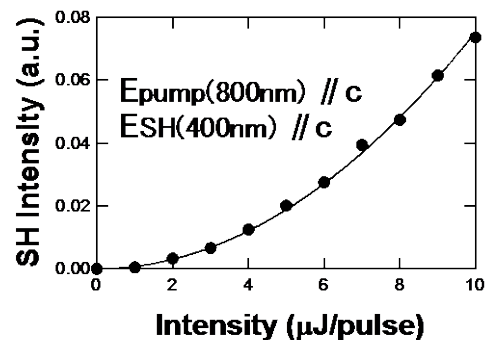


図 3. 入射光の強度と検知された SH 光強度の関係

図 4(a) に、480nm の励起光照射後の 400nm における反射率の相対変化($\Delta R/R$)、および図 4 (b)に 480nm の励起光照射後の発生した 400nm SH 光強度の相対変化($\Delta I/I$)の時間プロファイルを示す。 $\Delta R/R$ の変化率は時間分解能(~ 150 fs)以内で瞬間的に 0.2%程度減少した後上昇するのに対し、 $\Delta I/I$ では

その相対強度がおおよそ 2 割ほど増大したあと速やかに緩和する様子が観測された。またおおよそ 10 ps 以降で両者ともに相対強度変化が時間とともに振動することがわかった。これは衝撃波が発生することによる、光同士の干渉効果によるものである。さらに図中の破線からわかるように、この強度振動の位相は最初ずれているが、時間が経つとともに徐々に一致していくことがわかった。

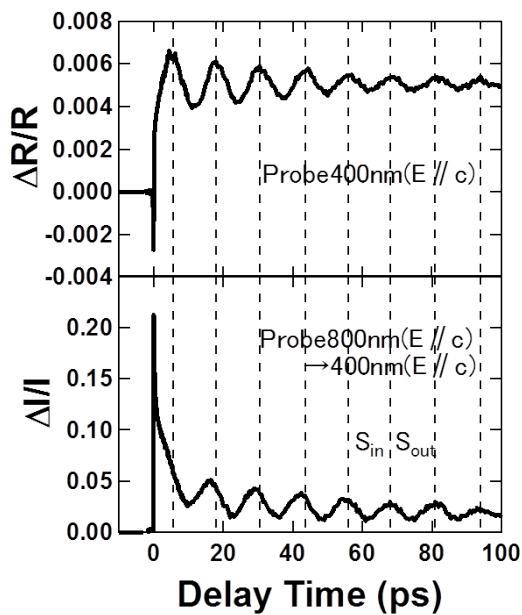


図 4 (a). pump-probe 反射実験 (b)pump-probe SH 分光実験による結果

一般に固体試料を強力なレーザパルスで励起すると、衝撃波が試料中に発生し、それと同時に衝撃波界面が進んでいく。光は界面において反射を起こし、表面での反射光と干渉を起こすが、界面が進むと反射光の干渉条件が時々刻々変わるため強度変化が振動する。図 4 でみられる反射率変化の時間変化を議論するために、以下のような関数を用いてフィッティング解析を行った。

$$f(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + I_2 \sin(\omega t + A) \exp(-\alpha_2 L) + I_3 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)\right) \dots [1]$$

I_0, I_2, I_3 値はそれぞれの成分の強度、 τ_0 は成分の緩和寿命、 α_2 は 400nm の吸収係数である。第 1 項がフェムト秒で見られる速い成分、第 2 項が衝撃波による振動成分、第 3 項が遅い成分に対応している。

次に SH 光の場合は、800nm の光が試料に入射し進行することによって SH 光の発生・増幅が始まるのだが、衝撃波界面での 800nm の反射率は非常に小さいと考えられるので、SH 光の増幅過程は衝撃波界面での反射が起きるまでとした。位相整合条件はほぼ満足されているとするとこの場合の発生する SH 光強度は

$$I_2 = \frac{B}{(\alpha_1 - \frac{\alpha_2}{2})^2} \left(e^{-\frac{\alpha_2 L}{2}} - e^{-\alpha_1 L} \right)^2 \dots [2]$$

のようになる [6]。この事実を踏まえて、SH 光のフィッティング関数として

$$f(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) + I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \sin(\omega t + A) \left(\exp\left(-\frac{\tau_1 \alpha_2}{2} L\right) - \exp(-\alpha_1 L) \right)^2 + I_3 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right)\right) \dots [3]$$

を仮定した。先ほどの記号に加えて、 α_1 は 800nm の吸収係数である。第 1 項がフェムト秒で見られる速い成分、第 2 項が SH 光の増幅を考慮した衝撃波による振動成分、第 3 項が遅い成分に対応している。これらの関数を用いてフィッティングを行った結果が図 6 である。白丸が実験データ、実線がそれを上記の関数でフィッティングしたものであり、うまくフィットできていることがわかる。図 4(c)は、SH 分光測定の間数

の SH 光の強度に対応する項を抜き出したもので、このグラフは、衝撃波層の厚みが増えると、最初は SHG の増幅過程が伸びることによる強度増大が観測されるが、あまり層が厚くなりすぎると、今度は試料の吸収効果が大きくなり減衰してしまうという現象に対応していると考えると一貫した解釈が可能である。

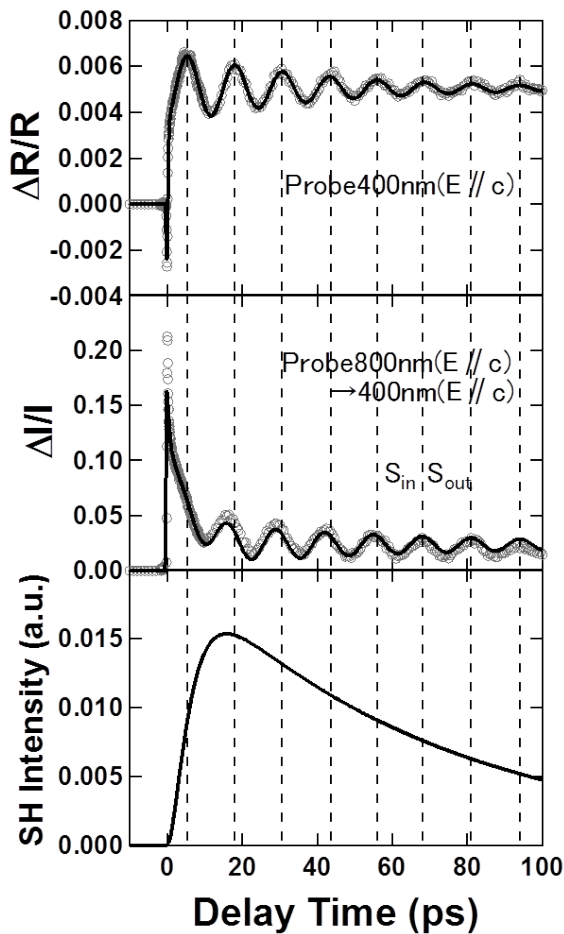


図 6 光励起後の反射率変化(a), SH 光強度変化(b)の時間プロファイル。(c): 第二次高調波の発生強度の時間変化。

最後に、ポンププローブ SH の実験において、SH 光の強度が、光励起によって瞬間的に増大した起源を考える。ポンププローブ線形反射率変化の解析から、光励起状態における 400nm の吸収係数は増大すること

がわかっている。よって単純に励起によって試料内で発生する SH 光の吸収が弱くなり、結果として強度が増大したことによるものではないことがわかった。一般的に光励起によって反転対称性の破れは小さくなると考えられるが、この結果は、二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の大きさが光照射によって増大していること、すなわち系の反転対称性の破れの度合いが大きくなっていることを示唆すると考えられる。

4. まとめ

本研究では、強誘電性酸化物結晶である $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ($x=0.8$) において、SH 光の発生を確認した後、ポンププローブ時間分解反射・SH 分光測定を行った。この結果、衝撃波界面を利用した第二次高調波強度の試料の厚み依存性の観測に成功した。また、第二次高調波の光照射による 20% 程度の増大を観測し、このことから、試料の反転対称性の破れの大きさを光で制御できたと言える。

参考文献

- [1] C.B. Vanpeteghem, R.J. Angel, J. Zhao, N.L. Ross, G.J. Redhammer, *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**, 493-504 (2008)
- [2] A. Gloter, J. Ingrin, D. Bouchet, C. Colliex, *PHYSICAL REVIEW B*, **61**, 4 (2000)
- [3] G.J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, and G. Amthauer, *American Mineralogist*, **89**, 405-420 (2004)
- [4] S. Geller, R. W. Grant, A. A. COLVILLE, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 107-110 (1973)
- [5] K. Smith, *Acta Crystallographica*, **15**, 1146 (1962)
- [6] 黒田 和男 (2008) 『非線形光学』 コロナ社