

# Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub> 結晶におけるフェムト秒 時間分解非線形分光

関新之介<sup>A</sup>, 堀澄勇介<sup>A</sup>, 沖本洋一<sup>A</sup>, 深谷亮<sup>A,B</sup>, 石川忠彦<sup>A</sup>, 恩田健<sup>A,C</sup>,  
腰原伸也<sup>A,B</sup>, 谷口博基<sup>D</sup>, 伊藤満<sup>D</sup>

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

## Femtosecond Pump-probe Nonlinear Spectroscopy in Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub>

S. Seki<sup>a</sup>, Y. Horisumi<sup>a</sup>, Y. Okimoto<sup>a</sup>, R. Fukaya<sup>a,b</sup>, T. Ishikawa<sup>a</sup>, K. Onda<sup>a</sup>,

S. Koshihara<sup>a,b</sup>, H. Taniguchi<sup>c</sup>, and M. Itoh<sup>d</sup>

Tokyo Tech<sup>A</sup>, JST-CREST<sup>B</sup>, Tokyo Tech Materials and Structures Laboratory<sup>C</sup>

We investigated the optical properties of a single crystal of Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub>. This material, in which the inversion symmetry is broken has recently attracted current interest as one of the novel ferroelectric system. We performed pump-probe second harmonic (SH) generation measurements to two samples ( $x=0$  and 0.8), which showed that the SH intensity suddenly decreased by 50% ( $x=0$ ) and increased by 20% ( $x=0.8$ ). This difference between the ultrafast changes is explained from the viewpoint of each crystal structural variation by the photoirradiation.

### 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、また次世代の記憶素子などへの利用が考えられ、研究が盛んに行われている系の一つである。中でも、環境負荷の大きい鉛を使わない強誘電体が特に注目されている。例えば(Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BLT) のようなピスマス層状化合物における研究[1]にも見られるように、鉛を使わない物質において強誘電体としての性質を調べるのが強く求められている。

本研究では、Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub> という  $x$  の値によって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

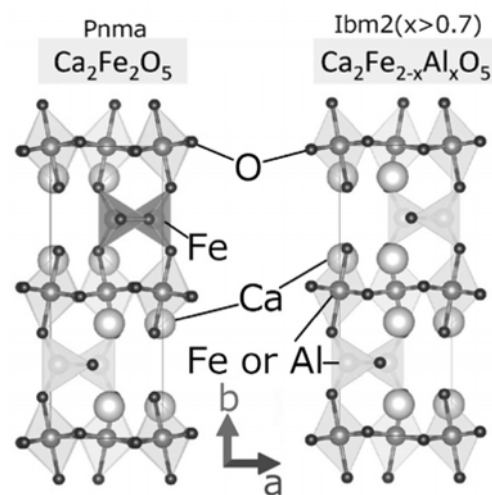


図 1. Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>5</sub> の結晶構造

重なった構造を持っており[2]、圧力に対する構造変化[3]や、EELS による電子構造分析[4]、磁気構造[5-6]なども研究されている。この系は  $x$  の値がおよそ 0.7 程度までは、反転対称性を有する空間群 *Pnma* を持つが、

0.7以上では四面体層のc軸方向への配列変調が原因となって、空間群反転対称性の破れた  $I2mb$  相が出現することが知られている[7-9]。また、強誘電性秩序と反強磁性秩序が共存しているため、磁場による電気分極の応答や電場による磁化の応答など、マルチフェロイック物質としての応用も考えられる。しかし現在までのところ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。そこで我々はこの系を、非線形光学特性（第二次高調波(SH)発生）の観点から調査し、結晶構造と光学特性の関連を解明すること、および光励起することにより系の強誘電状態がどのように変わるかを調べることを2点を目的とし研究を行った。

## 2. 実験方法

実験で用いた試料は、FZ法により作成された  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$  ( $x=0,0.8$ ) 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 OPA を用いて必要な波長に変換した。それにより、SH 光強度の観測、及びポンププローブ法による光励起後前後の SH 光強度変化の測定を行った。

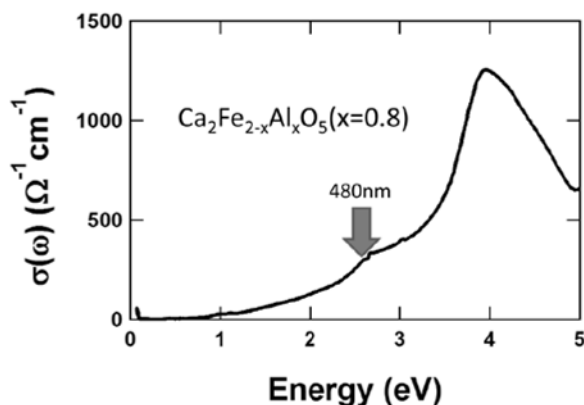


図2.  $x=0.8$  における光学伝導度スペクトル

偏光方向は、本系の分極の方向は c 軸であり、プローブ光は常に c 軸方向に固定した。SH 光測定では、800nm の基本波を試料に照射し、発生した 400nm の SH 光を測定した。光検出には、微弱な信号を検知するため、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。図 2 は光学伝導度のスペクトルである。図のおよそ 480nm の部分のピークが中心金属と酸素原子間の電荷移動遷移に対応していると思われる。

そのため、励起光は 480nm のパルスを用いた。偏光方向はプローブ光と垂直な b 軸方向である。励起強度はおよそ 1 パルス当たり 6μJ とした。

## 3. 実験結果・考察

まず始めに、 $x=0.8$  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、 $x=0.8$  における入射光強度と、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

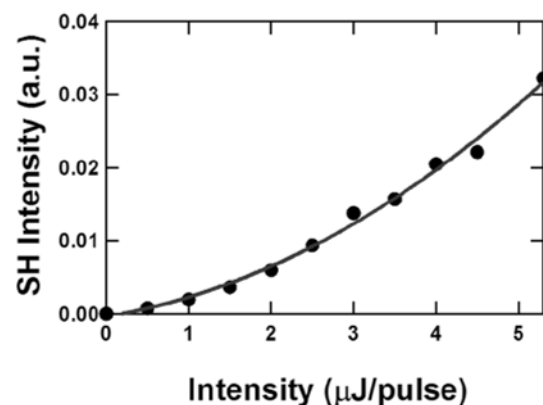


図3.  $x=0.8$  試料における入射光の強度と検知された SH 光強度の関係

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。

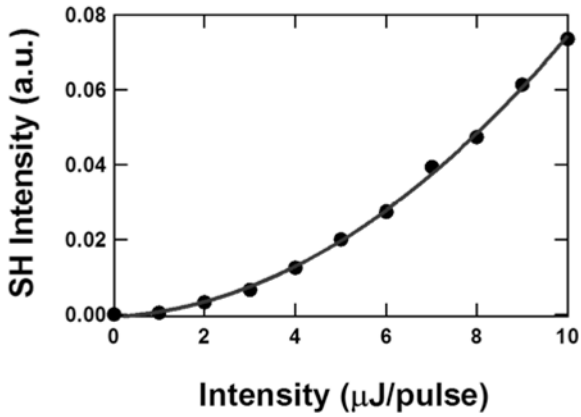


図 4.  $x=0$  試料における入射光の強度と検知された SH 光強度の関係

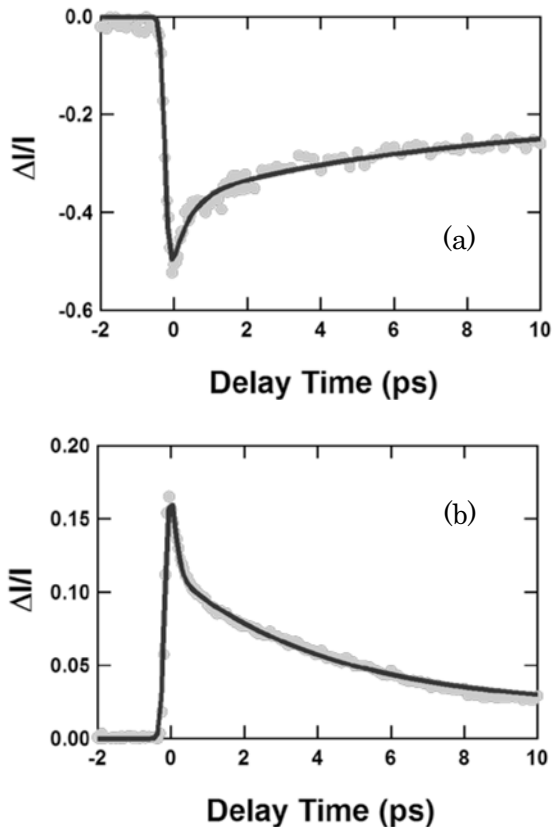


図 5 (a)(b)ポンププローブ SH 分光実験による結果

この実験と同様に、 $x=0$  の試料についても SH 光強度依存性を調べた。そもそも  $x=0$  は、空間対称性を持つ  $Pnma$  対称群に属するため、SH 光は検出されないはずであるが、実際に測定すると図 4 のように 2 乗に比例したグラフが得られ、SH 光が発生していることがわかった。これより、 $x=0$  の結晶では、マクロな X 線構造解析の結果では  $Pnma$  対称群に属しているが、試料中に一部反転対称性の崩れた構造を持っていることが示唆された。

次に、ポンププローブ SH 実験の結果を示す。図 5(a) (b)は  $x=0, 0.8$  試料における、480nm の励起光照射後に生じた SH 光強度の相対変化( $\Delta I/I$ )の時間プロファイルである。 $x=0$  の  $\Delta I/I$  の変化率は時間分解能( $\sim 150$  fs)以内で瞬間的に 50%程度減少した後緩和するのに対し、 $\Delta I/I$  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。

この成分を説明するために、次のような関数でフィッティングを行った。

$$I(t) = I_1 \exp(-t/\tau_1) + I_2 \exp(-t/\tau_2) + I_3 (1 - \exp(-t/\tau_1))$$

$I_1, I_2, I_3$  値はそれぞれの成分の強度、 $\tau_1, \tau_2$  は成分の緩和寿命である。第 1 項がフェムト秒で見られる速い成分、第 2 項が遅い成分、第 3 項が定数成分に対応している。

この関数でフィッティングを行ったところ、 $x=0$  がそれぞれ 470fs と 7.7ps、 $x=0.8$  がそれぞれ 130fs と 4.3ps の寿命の成分を持つことがわかった。

ポンププローブ実験において、SH 光の強度変化が  $x$  の値によって逆転していることの起源を考える。

SHG の発生強度は、サンプルの持つ対称性の破れの大きさによると思われるので、 $x=0$  では SH 光強度が減少し、 $x=0.8$  で SH 光強度が増大していることから、前者では対称性の破れが減少、後者では増大していることが考えられる。よって  $x=0$  では Pnma 構造の中の相境界による分極が光照射によって解消し、また  $x=0.8$  では相境界の光照射による解消によって逆に分極が大きくなっていることが考えられる。

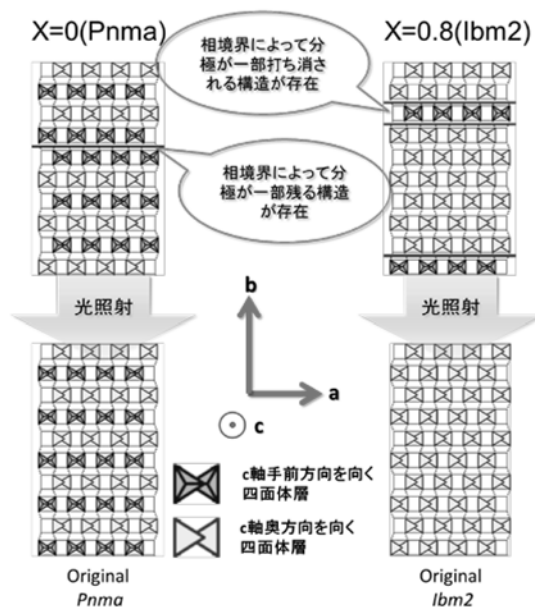


図 6  $x=0,0.8$  サンプルにおいて、光照射前と光照射後の四面体層の配列の変調を描いた図(Taniguchi et al)

#### 4. まとめ

本研究では、強誘電性酸化物結晶である  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$  ( $x=0,0.8$ ) 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 SH 分光測定を行った。この結果、 $x=0$  では SH 光の 50% 程度の減少、 $x=0.8$  では 20% 程度の増大が瞬間的に観測された。このことは、光照射によって結晶の構造がそれぞれの本来の構造に近づいていることを示唆している。

また、 $x=0.8$  試料において、pump-probe SH 測定の高時間分解測定(100ps まで)の測定をしたところ、SH 光の強度振動が観測された。現在我々はこの現象について SH 光の発生過程を踏まえた解析を進めており、本発表ではこの解析についても紹介する。[10][11]

#### 参考文献

- [1] S.J.Kim, C.Moriyoshi, S.Kimura, Y.Kuroiwa, K.Kato, M.Tanaka, Y.Noguchi, M.Miyayama, *Applied Physics Letters* **91**, 062913 (2007).
- [2] C.A.J.Fisher, M.S.Islam, R.J.Brook, *J.Solid State Chem.* **128**, 137-141 (1997).
- [3] C.B.Vanpeteghem, R.J.Angel, J.Zhao, N.L.Ross, G.J.Redhammer, *Physics and Chemistry of Minerals* ,**35**, 493-504 (2008).
- [4] A.Gloter, J.Ingrin, D.Bouchet, C.Coliex, *PHYSICAL REVIEW B*, **61**, 4 (2000).
- [5] G.J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, and G. Amthauer, *American Mineralogist*, **89**, 405-420 (2004) .
- [6] S.Geller, R.W.Grant, L.D.Fullmer, *J.Phys. Ch-em.solids*, **31**, 793-803 (1970).
- [7] T.C.Gibb, M.Matsuo, *J.Solid State Chem.* **88**, 485 (1990).
- [8] S.Geller, R.W.Grant, A.A.COLVILLE, *J.P hys.Chem.Solids*, **34**, 107-110 (1973).
- [9] D.K.Smith, *Acta Crystallographica*, **15**, 1 146 (1962).
- [10] 黒田 和男(2008)『非線形光学』コロナ社
- [11] 服部 利明(2009)『非線形光学入門』裳華房