

# レーザー照射による酸化物薄膜における超高速な 強磁性の実現

兵庫県立大学 大学院理学研究科 和達大樹

Ultrafast Realization of Ferromagnetism in Oxide Thin Films by Laser Irradiation

Hiroki Wadati

Graduate School of Science, University of Hyogo

本研究の目的は、酸化物薄膜における超高速なフェムト秒スケールの強磁性の実現である。ここでは、強相関酸化物系である  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  薄膜の強磁性と反強磁性の両方のダイナミクスを、時間分解型の X 線磁気円二色性と共鳴磁気 X 線回折によって研究した。行ったのは、超短パルスレーザーでポンプし、過渡状態の様子を X 線でプローブするポンププローブ測定である。強磁性の増加と反強磁性が減少するダイナミクスの観測に成功した。これに付随して、光誘起スピン状態転移が起こることも分かった。レーザーにより強磁性を実現できるという本成果は、将来の超高速スイッチング素子につながることを期待される。

The purpose of this study is to realize ultrafast femtosecond-scale ferromagnetism in oxide thin films. Here, we studied the dynamics of both ferromagnetism and antiferromagnetism of strongly correlated oxide-based  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  thin films by time-resolved X-ray magnetic circular dichroism and resonant magnetic X-ray diffraction. We performed pump-probe measurements where the electronic state is pumped by an ultrashort pulse laser and the transient state is probed by X-rays. We succeeded in observing the dynamics of increasing ferromagnetism and decreasing antiferromagnetism. It was also found that a photo-induced spin-state transition occurs simultaneously. The realization of ferromagnetism by laser is expected to lead to future ultrafast switching devices.

## 1. はじめに

超短パルスレーザーによって引き起こされる超高速な磁気ダイナミクスは、多くの関心を集めている。ニッケル金属の超高速消磁の発見<sup>1)</sup>に触発され、さまざまな磁性体のダイナミクスは、その消磁の時間スケールなどの点で多くの研究がなされている。パルス時間構造を備えたシンクロトロン X 線源の急速な発展に伴い、超短パルスレーザーでポンプするポンププローブ実験におけるプローブの役割として、シンクロトロン X 線または X 線自由電子レーザーを用いることが可能になっている。シンクロトロン X 線は、強磁性と反強磁性の両方を、それぞれ X 線磁気円二色性と共鳴磁気 X 線回折によりプローブできるという大きな長所を持っている。

最近、ダブルペロブスカイト型の結晶構造を持つ強相関酸化物  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_x$  ( $5 < x < 6$ ) は、金属 - 絶縁体転移、反強磁性 - 強磁性転移、スピン状態転移などの興味深い物理的性質の

ために多くの注目を集めている。Fig. 1に示されているように、GdイオンとBaイオンの大きさが異なるため、Gd層とBa層が交互に並ぶ。x = 5.5の場合、酸素空孔はa軸に沿って並び、酸素八面体または酸素ピラミッドの中の非等価のCoサイトとなる。Coの価数は3+であり、結晶場分裂とフント結合により、低スピン、高スピン、中間スピン状態などの様々なスピン状態が実現する。このようなスピン状態は、温度、圧力、磁場、格子歪みなどで制御できる。

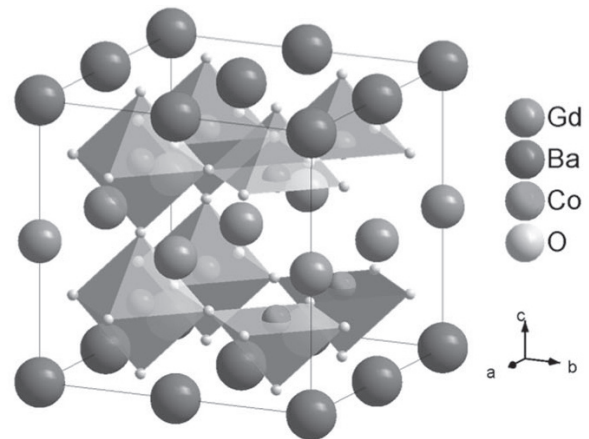


Fig. 1: Crystal structure of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  においては、反強磁性 - 強磁性転移とスピン状態転移が報告されている<sup>2)</sup>。強磁性転移は 300 K 付近、反強磁性転移は 230 K 付近で生じる。350 K 付近で起きる金属 - 絶縁体転移においては、八面体  $\text{Co}^{3+}$  サイトでのスピン状態転移が起こると考えられている。これらの転移を温度変化のみでなく、超短パルスレーザーによる励起で起こせるかどうかは、非常に興味深い課題である。本研究では、Co L 端での共鳴を用い、時間分解型の X 線磁気円二色性と共鳴磁気 X 線回折によって、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  薄膜のレーザー照射による強磁性と反強磁性のダイナミクスを研究した<sup>3)</sup>。その結果、レーザーにより強磁性の増加と反強磁性が減少する様子が観測され、反強磁性 - 強磁性転移を示している。これに付随して、光誘起スピン状態転移が起こることも分かった。

## 2. 実験方法

35 nm の厚さの  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  薄膜は、パルスレーザー堆積法によって  $\text{SrTiO}_3$  (001) 基板上に成長させたものである。詳細なサンプルの特性などは文献<sup>4)</sup>で報告されている。時間分解型の X 線磁気円二色性と共鳴磁気 X 線回折の測定は、Fig. 2 に示すセットアップを用いて、BESSYII のビームライン UE 56/1-ZPM (FEMTOSPEX) で行った。X 線磁気円二色性の測定では、Co L 端で円偏光の X 線を使用し、 $\pm 1$  T の面内磁場を切り替えて反射率の磁気コントラストを観測した。X 線の入射角は  $5^\circ$  に固定した。共鳴磁気 X 線回折の測定では、Co L 端で直線偏光の X 線を使用し、1 T の面内磁場を印加した。X 線の検出器として、アバランシェフォトダイオードを用いた。チタンサファイアレーザー (波長: 800 nm、パルス幅:  $\sim 50$  fs、 $\pi$  偏光、3 kHz) をポンプ

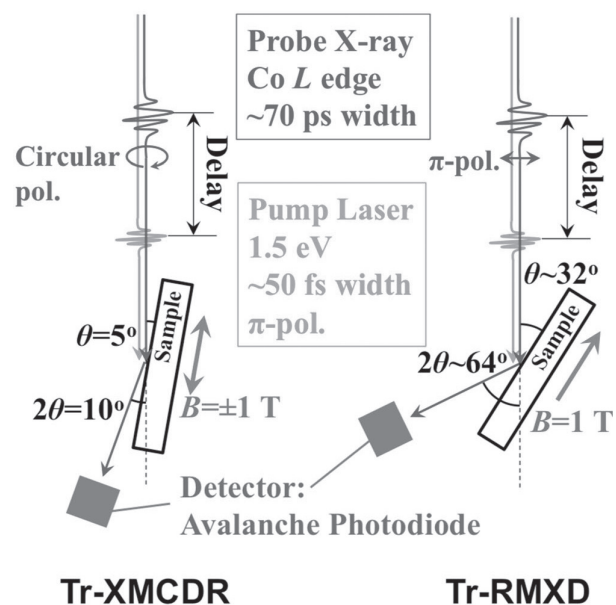


Fig. 2: Experimental setups of the time resolved x-ray magnetic circular dichroism in reflectivity and resonant magnetic x-ray diffraction experiments.

光として使用した。ポンプレーザーとプローブX線のスポットサイズは、それぞれ約  $0.34 \times 0.38 \text{ mm}^2$  と  $0.12 \times 0.04 \text{ mm}^2$  であった。測定的时间分解能は、プローブX線のパルス幅である約 70ps となる。

### 3. 結果と考察

GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> は 230K 付近の反強磁性転移と 300K 付近の強磁性転移という反強磁性-強磁性転移を示すため、230K 以下の温度ではレーザー照射により過渡的に強磁性状態を増大できると期待できる。これは実際に同様の転移を持つ FeRh で観測された<sup>5)</sup>。(FeRh の反強磁性転移は約 375K、強磁性転移は約 680K で起こる。)そこでこの予測を、Co L 端である 776eV での時間分解型 X 線測定で実現したいと考えた。

そして、この予測は、Fig.3(a) に示すように、我々の時間分解磁気円二色性測定によって実際に観測された。150K において、強磁性の一時的な増加がはっきりと見られている。レーザーフルエンスが低いときは、強磁性シグナルはレーザー照射の直後に増加し、ポンプされていない値の最大約 150% に達する。12.32 mJ/cm<sup>2</sup> という高いレーザーフルエンスの場合、強磁性シグナルは急速な減少を示し、その後にポンプされていない値を超えて増加する。これは、GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> での光誘起による反強磁性-強磁性転移を示している。さらに注目すべきことは、反射率も減衰と回復する挙動をしており (Fig.3 (b))、光誘起スピン状態転移を示している。一方、Fig.3(c) では、(000.5) の反強磁性ピークが同様の減衰と回復のプロセスを示しており、これも Fig.3 (a) と合わせて光誘起による反強磁性-強磁性転移である。

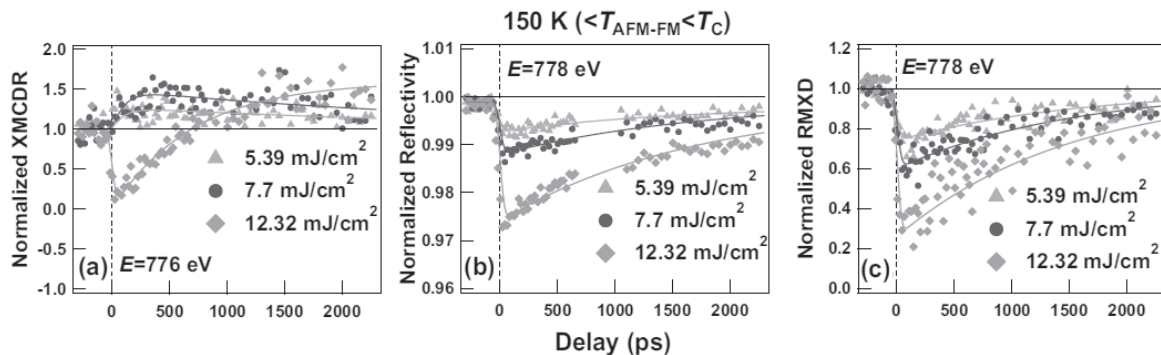


Fig. 3: Delay scans of time-resolved x-ray magnetic circular dichroism, reflectivity, and resonant magnetic x-ray diffraction. (a) TR-XMCDR at 150 K; (b) TR-reflectivity at 150 K; (c) TR-RMXD at 150 K.

GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub> のレーザー照射下でのダイナミクスは、Fig.4 に示すように説明できる。レーザー照射により、反射率の変化によってわかるように、電子構造は大幅に変化する。同時に、反強磁性の減少と強磁性の増加によってわかるように、ポンプレーザーは反強磁性-強磁性転移を引き起こす。これは、反強磁性の傾斜角  $\beta$ 、または反強磁性/強磁性比のいずれかの変化として解釈できる。まずレーザーにより、強磁性の高スピン八面体 Co<sup>3+</sup> の割合が増加する。強磁性の増大は、Co の磁気モーメントのより平行なアラインメントと、スピン状態転移による個々の Co<sup>3+</sup> の磁気モーメントの大きさの増加の、両方に起因する。次に、磁性とスピン状態が同じような速さで緩和する。そして、ポンプされていない状態よりも高い磁気モーメントを持つ過渡状態に入り、その後、八面体 Co<sup>3+</sup> サイ

トで主に低スピン状態を持つ元の反強磁性状態にさらに回復する。

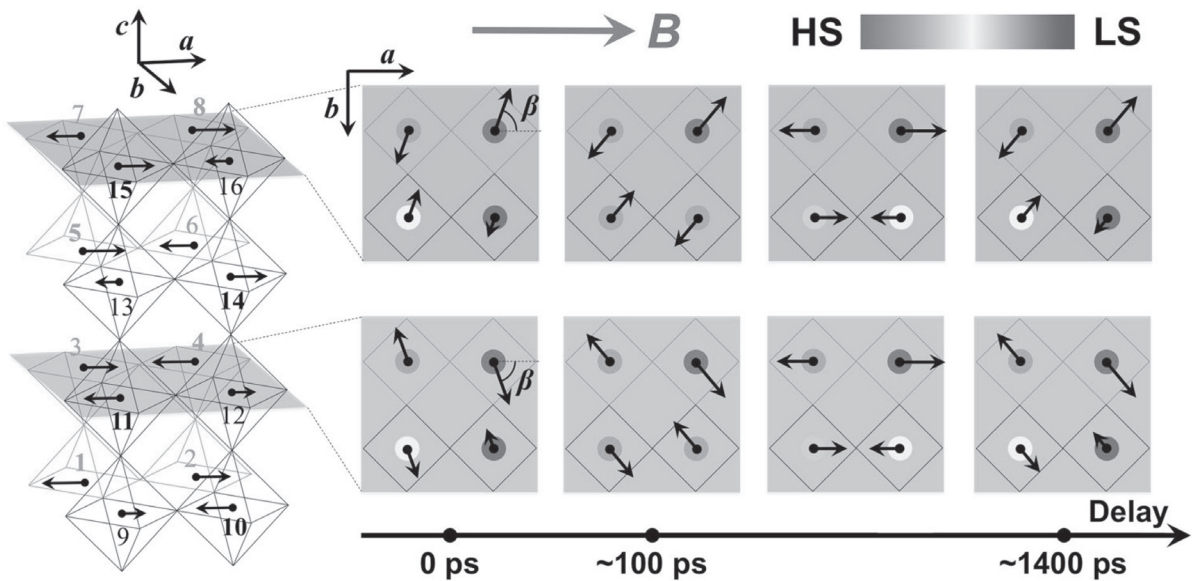


Fig.4: Schematic of the photo-induced dynamics of magnetism and electronic structure of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ .

#### 4. 結論

時間分解 X 線測定により、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  薄膜における強磁性と反強磁性のダイナミクス研究を行った。レーザー照射による反強磁性 - 強磁性転移と八面体  $\text{Co}^{3+}$  サイトのスピン状態転移について、レーザーフルエンス、遅延時間などの関数として詳細な測定を行った。得られた実験結果は、磁気モーメントのアライメントとスピン状態の変化で説明された。強相関酸化物系においてレーザーにより強磁性を実現できるという本成果は、新しいタイプの光誘起現象であり、将来の超高速スイッチング素子につながることを期待できる。

#### 5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) E. Beaupaire, J.-C. Merle, A. Daunois, and J.-Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4250 (1996).
- 2) M. García-Fernández, V. Scagnoli, U. Staub, A. M. Mulders, M. Janousch, Y. Bodenthin, D. Meister, B. D. Patterson, A. Mirone, Y. Tanaka, T. Nakamura, S. Grenier, Y. Huang, and K. Conder, *Phys. Rev. B* 78, 054424 (2008).
- 3) Y. Zhang, T. Katayama, A. Chikamatsu, C. Schüßler-Langeheine, N. Pontius, Y. Hirata, K. Takubo, K. Yamagami, K. Ikeda, K. Yamamoto, T. Hasegawa, and H. Wadati, *Commun. Phys.* 5, 50 (2022).
- 4) T. Katayama, A. Chikamatsu, Y. Zhang, S. Yasui, H. Wadati, and T. Hasegawa, *Chem. Mater.* 33, 5675 (2021).
- 5) I. Radu, C. Stamm, N. Pontius, T. Kachel, P. Ramm, J.-U. Thiele, H. A. Dürr, and C. H. Back, *Phys. Rev. B* 81, 104415 (2010).