

ErCrO₃ の光学応答

齋藤大輔、永田裕侑、三好貴博、吉田洋平、関谷隆夫
 横浜国立大学大学院 工学研究院

Optical Response on Erbium Orthochromite

D. Saito, Y. Nagata, T. Miyoshi, Y. Yoshida, T. Sekiya
 Graduate school of Engineering, Yokohama National University

Abstract

Single crystal of ErCrO₃ was grown investigated by PbF₂ flux-vaporization method. Decay curves of the absorption bands assigned to the transitions of Er³⁺ ⁴I_{15/2}→²I_{9/2}, and ⁴I_{15/2} ⁴F_{9/2} were measured by selective excitation of Cr³⁺ R band using Nd-YAG pulsed-Laser system equipped with optical parametric oscillator. Relatively long decay, $\tau_d=10\text{ms}$, was observed in time-resolved absorption curves of the bands at 1.5439 and 1.8704 eV which are originated from Er³⁺.

1. 序論

ErCrO₃ は Er³⁺ と Cr³⁺ の 2 種類の磁性イオンを含む結晶でありそれぞれのイオン間で、Er³⁺-Er³⁺、Cr³⁺-Cr³⁺、Er³⁺-Cr³⁺ の 3 つの磁氣的相互作用が働き、温度や印加磁場によって相転移が起こることが知られている[1]。Fig.1 に磁気相図を、Fig.2 に ErCrO₃ におけるスピンの配列を示す。印加磁場の無い状態では、 $T_{c1} = 133.2\text{K}$ 以下でイオンの磁化が配列し、キャントした Cr³⁺ の磁気モーメントにより、C 軸方向に磁化を持つ弱強磁性体(Γ_4 相)となる。 $T_{c2} = 9.8\text{K}$ 以下では Cr³⁺ のスピンの再配列をすることで弱強磁性モーメントが消去し、反強磁性(Γ_1 相)に転移する[2,3]。

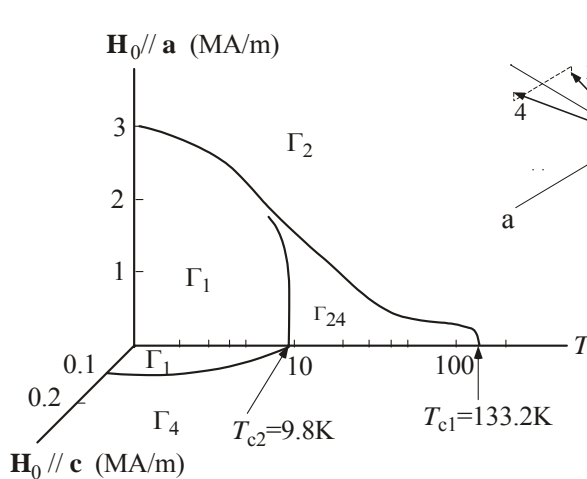
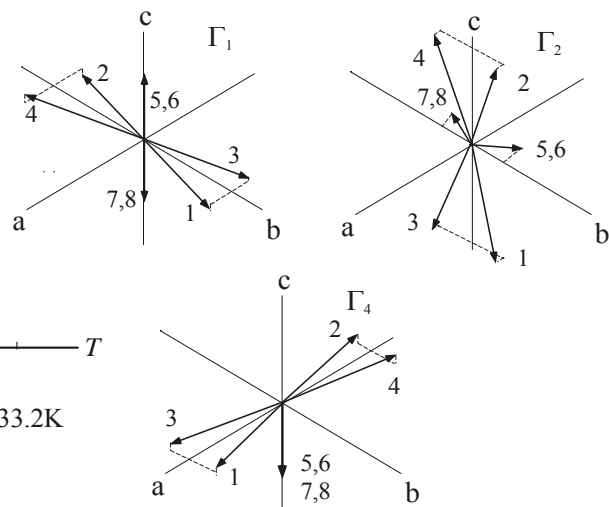


Fig.1 ErCrO₃ の磁気相図



(1-4:Cr³⁺, 5-6:Er³⁺)

Fig.2 ErCrO₃ におけるスピンの配列

また、 Cr^{3+} はd電子の、 Er^{3+} はf電子の局在性のために化合物を構成した後も、光吸収スペクトルはそれぞれのスペクトルの和に近い形になる[4]。その為、 Cr^{3+} と Er^{3+} の吸収ピークの独立性から、一方のイオンを選択的に励起することが可能である。そこで、本研究では、フラックス法により単結晶育成を試み、 Cr^{3+} を選択励起することによる Er^{3+} の吸収強度の時間変化(過渡吸収)を測定した。

2. 実験

ErCrO_3 の単結晶をフラックス蒸発法を用いて育成した。フラックスには PbF_2 を用いた。原料となる Er_2O_3 と Cr_2O_3 をモル比1:1で秤量し、その数十倍の PbF_2 と混合し、白金るつぼに入れ、箱形電気炉において、1200で3日間保持した。冷却後、フラックスを硝酸で除去し、得られた結晶の(001)面を両面鏡面研磨し、光学測定用試料とした。

光吸収スペクトルをもとに Er^{3+} の吸収線の波長1.5439eVと1.8704eVに分光器を固定し、 Γ_1 相を初期状態として Cr^{3+} を選択励起したときの Er^{3+} の吸収強度の時間変化の測定を行った。励起光には10Hzで動作するNd:YAGレーザーをOptical Parametric Oscillator (OPO)を介して制御することで得られる Cr^{3+} のR線に相当する1.7150eVの波長のナノ秒パルス光を間引いて用いた。

3. 結果・考察

Fig.3 育成直後の単結晶の一例を示した。大きさは $2 \times 3 \times 1\text{mm}^3$ 程度で、得られた単結晶の大部分は直方体の形状を示す傾向があった。



Fig.3 育成後の単結晶

Fig.4(a)に紫外から可視領域(1.4-3.4eV)における光吸収スペクトルを示した。この光吸収スペクトルに見られる吸収帯はいずれも Cr^{3+} のd-d遷移、 Er^{3+} のf-f遷移に対応している。 ErCrO_3 中に含まれている Cr^{3+} のd-d遷移は、ルビーに類似した

特有のスペクトルを持っていることが知られている。Fig.4(a)中に見られる吸収帯に、それぞれR、R'、Bの記号を付した。一方、 Er^{3+} はf電子の局在性のために化合物を構成したあとでも孤立原子として振舞うことが多く、その光吸収スペクトルは線スペクトルの形状で現れる。 Er^{3+} の光学遷移の帰属をグラフ中に示した。これらのうち、 Er^{3+} の $^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{I}_{9/2}$ と $^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{F}_{9/2}$ の光学遷移に対応する吸収スペクトルをFig.4(b)とFig.4(c)に示す。配位子場の影響を受けた多数に分裂した吸収線が観測できる。 Γ_2 相(300K)、 Γ_4 相(80K)と Γ_1 相(5K)で吸収スペクトルの形状が一部変化していることが確認できる。これはそれぞれの温度で磁気相が異なるため ErCrO_3 の電子分布、選択則の変化により、光吸収スペクトルが変化することに対応し、吸収線の強度に注目することで、磁気相の変化を光学的に感知・検出できることを示している。

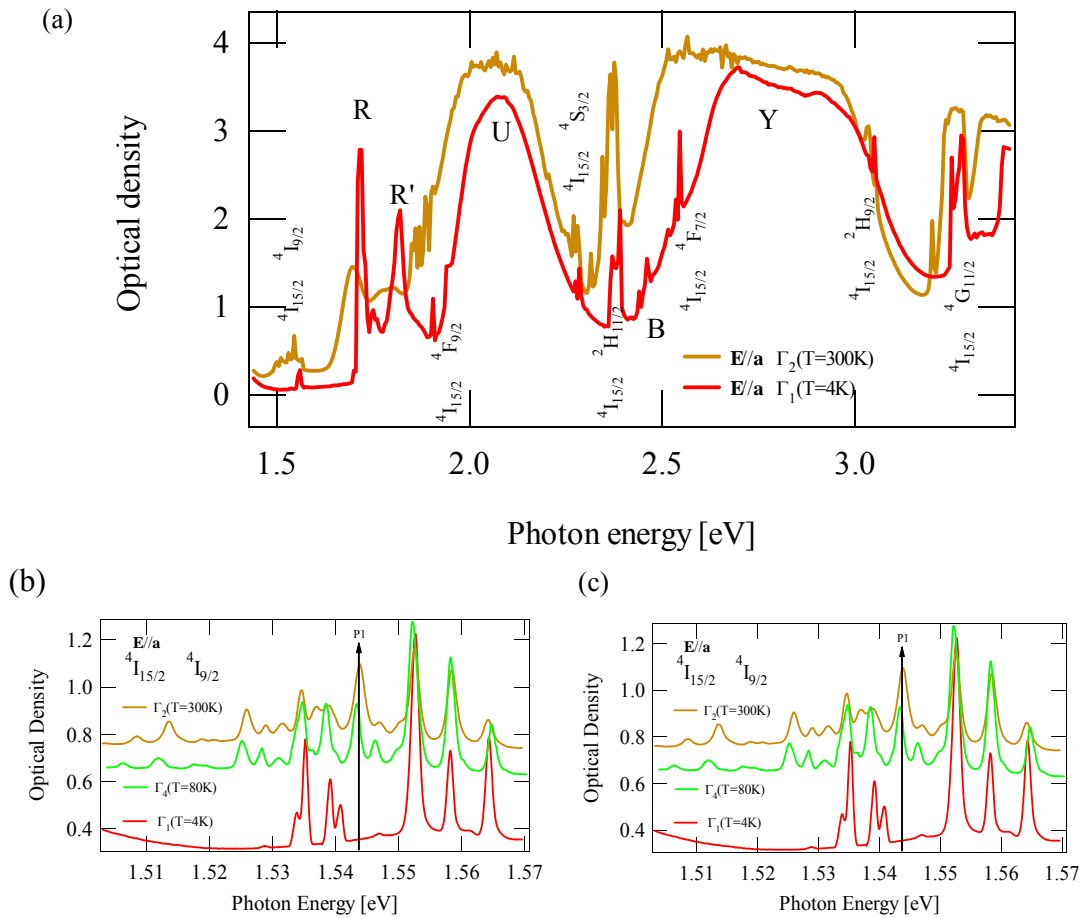


Fig.4. ErCrO₃ の光吸収スペクトル
 (a)可視 - 紫外領域、(b) Er³⁺ : ⁴I_{15/2} - ⁴I_{9/2}、(c) Er³⁺ : ⁴I_{15/2} - ⁴F_{9/2}

Cr³⁺ の R 線に相当する 1.7150eV の励起エネルギーよりも低エネルギー側の Er³⁺ の ⁴I_{15/2} - ⁴I_{9/2} への遷移と励起エネルギーよりも高エネルギー側の ⁴I_{15/2} - ⁴F_{9/2} への遷移に注目すると、各吸収線の中で試料温度により吸収強度が変化するものが見られるので、Fig.4(b)中の P1(1.5439eV)と Fig.4(c)中の P2(1.8704eV)のエネルギーにおいて Cr³⁺ の R 線に相当する波長で励起した時の吸収強度の時間変化を Fig.5、Fig.6 に示した。これらの図では、下向きが吸収強度増に対応する。

Cr³⁺ を選択励起したことで Cr³⁺ の電子状態が変化し磁化が変化する。ErCrO₃ 中の Er³⁺ - Cr³⁺ 間の磁氣的相互作用の働きにより Er³⁺ の電子配置が変化するため、このような時間減衰波形が得られたと考えられる。測定結果には立上りが見られたため、初期の吸収強度を I_0 とし

$$I(t) = I_0 - I_r \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) \quad (\tau_r : \text{立上り時定数}, \tau_d : \text{減衰時定数})$$

て得られた Er³⁺ の時間減衰波形を Fitting 解析したところ P1、P2 共に約 $\tau_r = 0.3\text{ms}$ 、 $\tau_d = 10\text{ms}$ が得られた。レーザの装置関数を調べたところ、 τ_r に等しく実際の立ち上がりはもっと早いと思われる。観測する Er³⁺ の吸収線が励起光に対して高エネルギー側にあるか低エネルギー側にあるかは、Er³⁺ の減衰時定数 τ_d に大きな違いを与えなかった。

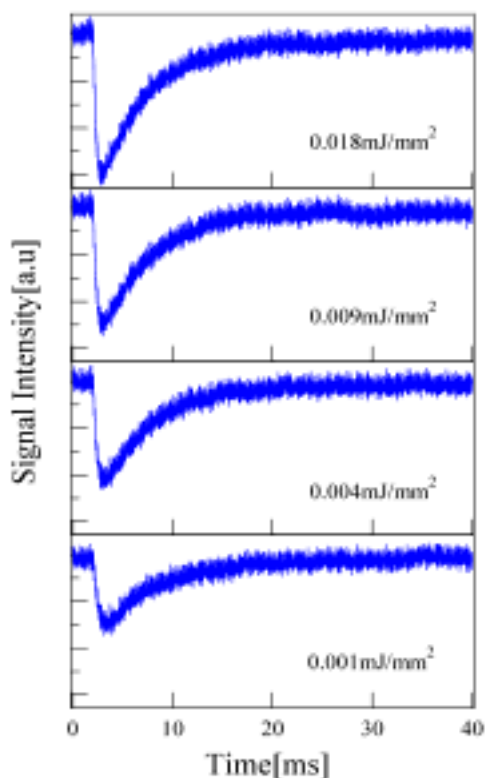


Fig.5 R線で励起したEr³⁺の吸収強度時間変化(P1:15439eV)

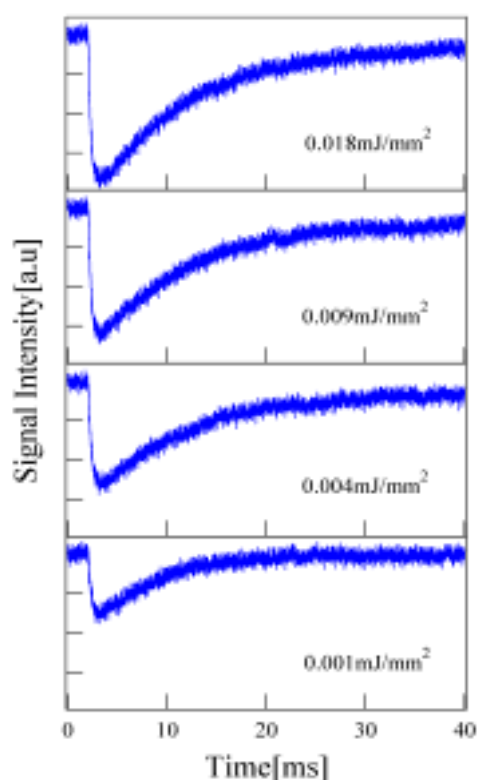


Fig.6 R線で励起したEr³⁺の吸収強度時間変化(P2:18704eV)

通常の光学過程に比べ緩和が非常に遅いのでレーザー光によって注入されたエネルギーが熱に変わり、そのため試料の温度が相転移温度以上に上昇した可能性がある。励起光密度を0.018、0.009、0.004、0.001mJ/mm²と変えて測定を行ったが、励起光密度が大きくなるにつれEr³⁺の吸収強度も増加するが、励起光密度には比例していなかったため、励起光強度の検討を要する。

4. まとめと今後

ErCrO₃の単結晶育成に成功し、得られた単結晶でCr³⁺のR線に相当する波長で励起した時のEr³⁺の吸収強度の時間変化の測定を行った。今回は、Er³⁺の吸収強度の時間変化の減衰部分を中心に測定を行ったが、試料の温度上昇の可能性の検討や立ち上がりの部分を中心に検討する必要がある。また、Ga₂O₃などの非磁性イオンの導入によるCr³⁺の割合を変更することでCr³⁺の磁氣的相互作用の制御や希土類イオンの種類や割合の変更を行った単結晶を育成し、希土類-遷移金属系の光誘起磁化の研究を進めていきたいと考えている。

参考文献

- [1] T. Yamaguchi, Phys. Rev. **B8** (1973) 5187.
- [2] 玉城孝彦, 他, 日本応用磁気学会誌, **6** (1982) 135.
- [3] K. Toyokawa, et al., Phys. Rev. **B19** (1979) 274.
- [4] A. Hasson, et al., Phys. Rev. **B12** (1975) 5051.