

Cr³⁺選択励起による ErCrO₃ の発光と光吸収スペクトル

吉田洋平、葛城武史、関谷隆夫

横浜国立大学大学院 工学府

Luminescence and optical absorption spectrum of ErCrO₃ single crystal by selective excitation of Cr³⁺

Y. Yoshida, T. Katsuragi, T. Sekiya

Graduate school of Engineering, Yokohama National University

Abstract

Luminescence and optical absorption spectra were measured on ErCrO₃ single crystal in which absorption bands assigned to Er³⁺ and Cr³⁺ are separately observed. Emission bands originated from ⁴I_{9/2} - ⁴I_{15/2} transition on Er³⁺ was observed by ⁴A₂ - ⁴T₂ optical excitation of Cr³⁺. This emission is due to non-radiative relaxation of Cr³⁺ and energy transfer to Er³⁺. The decay time of emission is estimated to be 83.2 ns. The time-resolved optical absorption for ⁴I_{9/2} - ⁴I_{15/2} transition of Er³⁺ reveals the transition from antiferromagnetic Γ_1 phase to weak-ferromagnetic Γ_4 phase by laser irradiation is due mainly to a thermal effect.

1. 序論

ErCrO₃ は空間群 $P_{bnm} (D_{2h}^{16})$ に属し、斜方晶の変形ペロプスカイト型構造を有する。結晶中に Er³⁺ と Cr³⁺ の 2 種類の磁性イオンを含み Cr³⁺-Cr³⁺、Cr³⁺-Er³⁺、Er³⁺-Er³⁺ の 3 つの磁気相互作用が働くため温度や印加磁場によって多様な磁気相を取ることが指摘されている[1]。Fig.1 に磁気相図を、Fig.2 に ErCrO₃ におけるスピン配列を示す。

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、C 軸方向にそろった 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]。

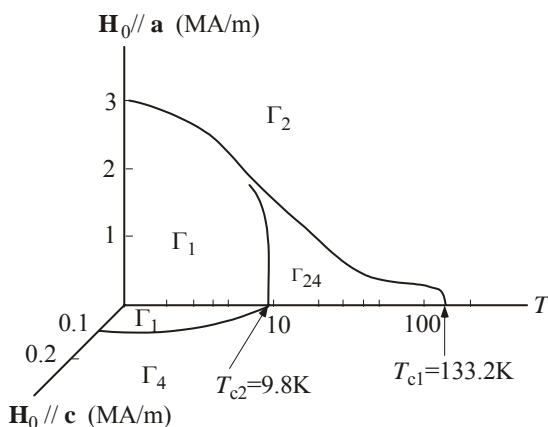
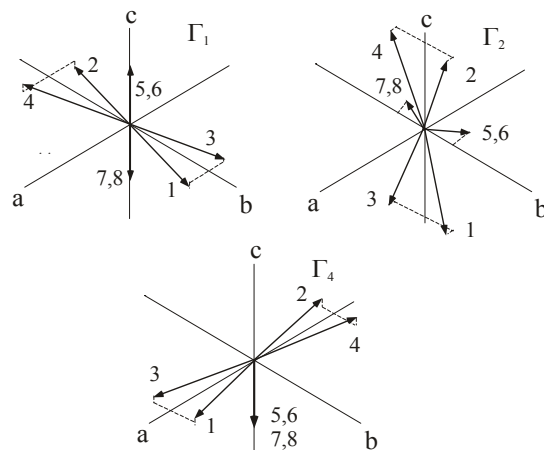


Fig.1 ErCrO₃ の磁気相図



(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]。この 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させ、他方のイオンの挙動を光学的に観測することが可能である。そこで本研究では、 Cr^{3+} を選択励起することによる ErCrO_3 の発光スペクトルと 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 の発光スペクトル測定

ErCrO_3 単結晶の発光スペクトルをストリーク法を用いて測定した。発光の励起光にはNd:YAGレーザー(Spectra-Physics,PRO-230-10)をOptical Parametric Oscillator(Spectra-Physics,MOPO SL)を介して制御することで得られる Cr^{3+} のU線に相当する595nmのナノ秒パルス光を用いた。また、試料の温度を6Kとし、 π 相での発光を測定した。Fig.3に光学配置を示した。

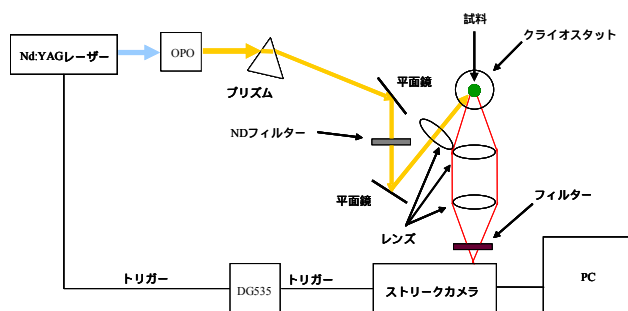


Fig.3 発光測定の光学配置図

・ ErCrO_3 の過渡吸収測定

光学測定用試料として(010)面を両面鏡面研磨した ErCrO_3 単結晶を用いて、 Cr^{3+} 選択励起時の ErCrO_3 の過渡吸収をストリーク法を用いて測定した。 Cr^{3+} を選択励起して Er^{3+} の ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ の吸収ピークの強度変化に注

目し、時間分解測定を行った。透過光の光源には Er^{3+} の ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ の光学遷移に相当する波長帯で発光するLEDを用い、a軸に平行となる偏光で測定した。試料の温度を6Kとし、 π 相での過渡吸収を測定した。励起光には発光測定同様の波長595nmのレーザー光を使用した。Fig.4に光学配置を示した。

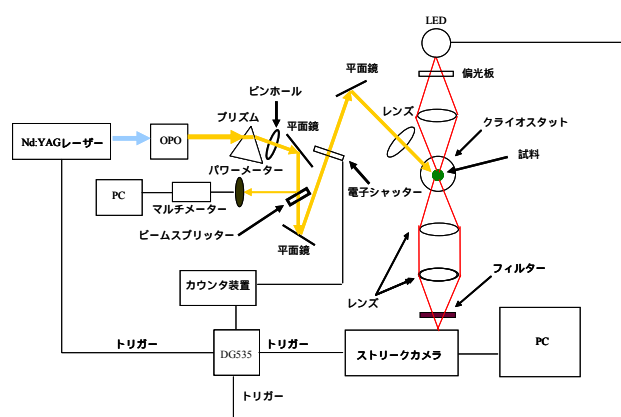


Fig.4 過渡吸収測定の光学配置図

3. 結果・考察

・ ErCrO_3 の発光スペクトル測定

ErCrO_3 単結晶について、励起光エネルギー強度0.62mJ、試料温度を6Kとして測定した発光スペクトルと ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ の遷移による ErCrO_3 単結晶の吸収スペクトルをFig.5に示した。また、発光強度の時間変化に対する励起光強度依存性をFig.6に示す。

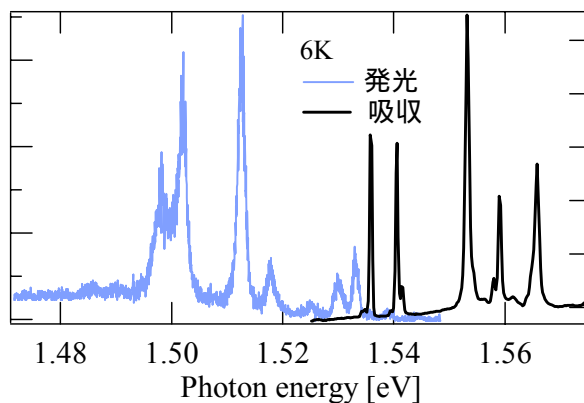


Fig.5 ErCrO_3 の ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ 遷移による吸収スペクトルと発光スペクトル

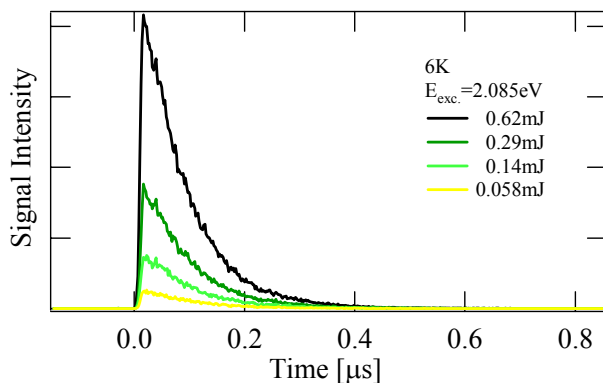


Fig.6 発光強度時間変化の励起光強度依存性

ErCrO₃の発光スペクトルはCr³⁺のU線に相当する励起光を用いたにも関わらず、このエネルギー領域でのみスペクトルが観測された。この発光はEr³⁺の⁴I_{9/2}から⁴I_{15/2}への遷移と考えられる。このことからCr³⁺を選択励起したことにより、Cr³⁺の励起後に緩和エネルギーがEr³⁺の電子励起に無輻射的に伝達し、Er³⁺の発光が観測されたと考えられる。また Fig.6 より励起光強度を強めると信号強度が増していることが分かる。時間分解スペクトルは一成分からなっているため、フィッティング解析には

$$r = A + B \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right)$$

を用いた。また、発光強度 I を

$$I = \int_0^{\infty} B \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right) dx = B\tau$$

を用いて見積もったところ、励起光強度と発光強度はほぼ比例関係となった。これは線形応答の範囲で発光が起きていることを示している。また、寿命の時定数は励起光強度 0.62、0.29、0.14、0.058mJ のときそれぞれ 83.2、87.0、91.6、95.9ns となり、励起光を強くすることで寿命の時定数は小さくなる傾向が見られた。

・ErCrO₃の過渡吸収測定

励起光にCr³⁺のU線に相当する595nmの光を使用したときのEr³⁺の吸収スペクトル(⁴I_{15/2}から⁴I_{9/2}への遷移)のストリーク画像を Fig.7 に示した。また、Fig.8 に各時間におけるEr³⁺の透過スペクトルの時間変化を示す。

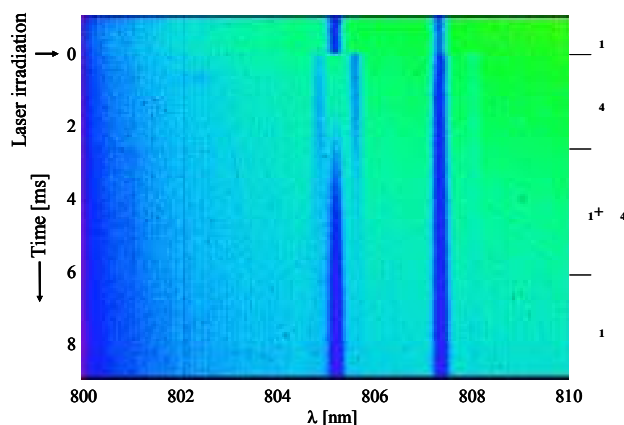


Fig.7 レーザ照射時の吸収スペクトルのストリーク画像

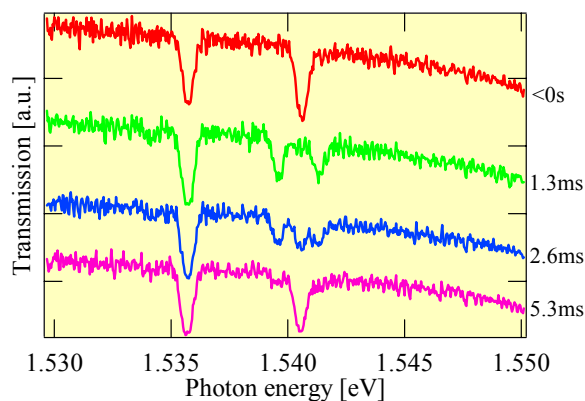


Fig.8 Er³⁺透過スペクトルの時間変化(E//a)

レーザー照射直後に吸収スペクトルが変化している。これは、 λ 相(測定温度6K)を初期状態として測定しているため、試料がレーザー照射を受けたときに λ 相から λ_4 相への相転移を起こしていることを示している。

レーザー照射時を $t=0$ s とすると、 $t<0$ s での透過スペクトルは 1 相の 1.5357、1.5406eV の吸収ピークがあり 1 相の状態を表している。レーザー照射によりスペクトルが変化し時間が経過していくと、 $t=1.3$ ms の透過スペクトルはレーザー照射前の透過スペクトルの形状とは異なり、1.5357、1.5396、1.5413eV に吸収ピークのみが確認でき、 4 相の状態になっていることを示している。さらに、 $t=2.6$ ms の透過スペクトルからは 1.5406eV の吸収が強まり 1.5357、1.5396、1.5413eV に吸収が減少して 1 + 4 相の状態となり、 $t=5.3$ ms には 1.5357、1.5406eV に吸収ピークのみがみられることから、 1 相に戻っていることが分かる。Fig.9 にレーザー照射付近の 1.5406eV と 1.5396eV の吸収線の光学密度の時間変化を示した。

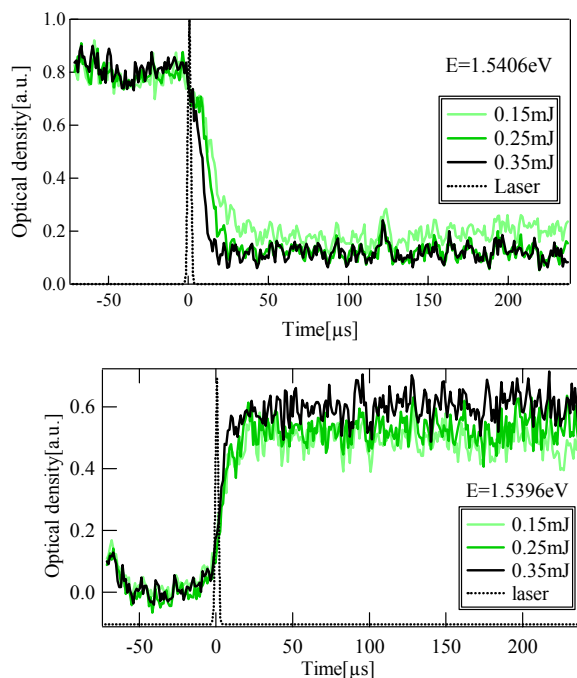


Fig.9 光学密度の時間変化(E//a)

Fig.7 と Fig.9 よりレーザー照射後の 1 相から 4 相への相転移は数十 μ s の時間に起き、その後 1 相へ再び相転移をする緩和過程は、立ち上がりの変化に比べると緩やかに

変化しているのが観測された。立ち上がり時間に対して緩和時間が十分遅いとして、フィッティング解析には

$$A(t) = A_0 - A_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]$$

を用いた。フィッティングの結果、 1 の消滅は立ち上がり時定数 7.650 ~ 15.16 μ s で起きており、 4 の生成は立ち上がり時定数 4.37 ~ 5.36 μ s で起きることが確認された。また、ともに励起光強度を弱めると立ち上がりが遅くなる傾向があった。

4. まとめ

Cr^{3+} の $4A_2$ $4T_2$ への励起を行い、 ErCrO_3 の発光スペクトルと Er^{3+} の過渡吸収を測定した。発光は Cr^{3+} Er^{3+} へのエネルギー伝達が光励起直後に起こり、 Er^{3+} の $4I_{9/2}$ $4I_{15/2}$ への遷移でのみ観測された。この発光の緩和の時定数は 83.2ns であった。また、 Er^{3+} の過渡吸収測定では、レーザー照射によって 1 相から 4 相への相転移を確認することが出来た。この吸収強度変化の緩和は数 ms のオーダーで起きており、立ち上がりも発光に比べて非常に遅く、数十 μ s のオーダーだった。これは照射したレーザー光が試料に吸収されることで、レーザー光の強度が熱に変わり、そのために試料温度が転移温度以上に上昇し、相転移が観測されたと思われる、この Er^{3+} の相転移は光学的誘起によるものではなく熱的誘起が支配的に影響している応答であると考えられる。

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.