The Magnetics Society of Japan

日本応用磁気学会誌 24, 387-390 (2000)

Ru^{4+}置換ガーネットの磁気光学効果

Magneto-optical Effect in Ru^{4+}-substituted Garnets

竹内 敦子, 坂井 留利子, 安藤 功兒*, 品川 公成
東邦大学理学部, 千葉県船橋市三山 2-2-1 (〒274-8510)
*電子技術総合研究所, 茨城県つくば市梅園 1-1-4 (〒305-8568)
A. Takeuchi, R. Sakai, K. Ando*, and K. Shinagawa
Department of Physics, Toho University, *2-2-1 Miyama, Funabashi-shi, Chiba 274-8510*
*Electrotechnical Laboratory, *Umezono 1-1-4, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8568*
(1999年10月26日受理, 2000年1月25日採録)

Faraday rotation (FR) in a Ru^{4+}-substituted magnetic garnet was measured in the visible to near ultraviolet wavelength region. An FR contribution due to Ru^{4+} ions was observed at around 2.8 eV and increased with increasing temperature. On the basis of the energies of charge transfer (CT) transitions in a $(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster calculated by an unrestricted SCF-SW-Xα method and the analysis of magnetic circular dichroism spectra measured in a Ru^{4+}-substituted gadolinium gallium garnet, the transition at around 2.8 eV is assigned to the allowed CT transition of the lowest energy from O^{2-} 2p to Ru^{4+} 4d orbitals, that is, the t_{1u} (π) $\rightarrow$ t_{2g}* transition. Furthermore, the temperature dependences of FR spectra are explained by a thermally induced FR from the first excited state of Ru^{4+}.

Key words: magneto-optical effect, Ru^{4+}-substituted garnet, charge transfer transition, SW-Xα method

1. はじめに

磁性ガーネットの構成イオンの一部をBi^{3+}, Co^{2+}, Ce^{3+}などで置換すると、ファラデー回転(FR)が増大することが知られている[1]。最近、我々のグループでは磁性ガーネットのFe^{3+}の一部を$Rh^{4+}(4d)^5$, $Ir^{4+}(5d)^5$で置換することによって、可視から近赤外領域においてFRが増大することを見出した[2,3]。このFRの増大はO^{2-}の2p軌道から4dあるいは5d軌道への電荷移動遷移(CT遷移)に起因すると解釈されている[2]。今回我々は、$Ru^{4+}(4d)^4$によるFRの寄与を明らかにすることを目的とし、Ru^{4+}置換YIGのFRとRu^{4+}置換GGGの磁気円二色性(MCD)スペクトルを測定し、非制限SCF-SW-Xα法による電子状態の計算結果に基づいて解析を行った[4]。

2. 実験方法

試料は、フラックスにPbO、B_2O_3を用い、LPE法によってGGG基板(111)面に育成した$(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0, 0.06)及び$(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0.04)単結晶膜である[5]。その際、Fe^{3+}及びGa^{3+}をRu^{4+}で置換するための電荷補償イオンとしてCa^{2+}を用いた。膜の組成は、ICPS(Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)法で、格子定数はX線回折を用い(888)のピークから見積もった。膜厚はYIGの平均屈折率2.15を用い、光吸収スペクトルの干渉縞により求めた。光吸収スペクトルは300 Kにおいてのみ、FRとMCDはそれぞれ12 kOe, 10 kOeの磁場を印加し、60 Kから300 Kの温度において測定した。

3. 実験結果

3.1 試料の評価

Table 1に今回膜育成に用いたメルトの組成を示した。Table 2に膜の育成温度(*Tg*)、dipping time(*D.T.*)、膜厚、格子定数を、また、膜の組成をTable 3に示す。Ruの置換量は0.1/f.u.以下と微量であるが、Caの量は同程度もしくはそれ以上であるので、膜中のRuは4価であると考えられる。更に、不純物であるPb、Ptは試料作製の際にフラックス及び坩堝から混入したと思われるが、微量であり、その影響は無視できる程度である。

3.2 Ru^{4+}置換YIGのFRスペクトル

Fig. 1に60 K～300 Kで測定した$(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0, 0.06)のFRスペクトルを示す。いずれも、2.8 eV付近に高温になると低エネルギー側にシフトする大きなFRが観測された。また、Ru^{4+}置換膜(x=0.06)のFRスペクトルでは、YIG膜(x=0)に比べて2.8 eV付近のピークが高温で急激に減少していることが分かる。なお、YIG膜の60 Kにおける2.8 eV付近のピークは、この領域での吸収の増加により測定できず、YIGの部分格子の磁化の温度変化から見積もった[6]。このFRの起源を明らかにするために、60 K～300 Kにおいて$(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0.04)の光吸収スペクトルおよびMCDスペクトルを測定した。

3.3 Ru^{4+}置換GGGのMCDスペクトル

Fig. 2に光吸収とMCDスペクトルの測定結果を示す。光吸収スペクトルでは、3.5 eV付近にピークをもち低エネルギー側に肩をもつスペクトルが観測された。また、MCDスペクトルでは複雑な構造が観測され、その構造は低温になるに従って顕著になる様子が観察された。

Table 1. Melt compositions for (a) $(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$, and (b) $(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ films.

mol% / X	Y_2O_3	$CaCO_3$	Fe_2O_3	RuO_2	PbO	B_2O_3
(a) 0	0.30	-	12.70	-	77.33	9.67
(a) 0.06	0.61	0.23	13.94	0.56	75.25	9.41
	Gd_2O_3	$CaCO_3$	Ga_2O_3	RuO_2	PbO	B_2O_3
(b) 0.04	0.79	0.14	14.42	0.29	74.99	9.37

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

Table 2. Growth condition, film thickness d and lattice constant a for (a) $(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$, and (b) $(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ films.

X	Tg (℃)	D.T. (min)	d (μm)	a (Å)
(a) 0	990	0.75	1.10	12.376
(a) 0.06	940	10	0.77	12.384
(b) 0.04	930	30	3.02	12.384

Table 3. Compositions of (a) $(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$, and (b) $(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ films.

X	Y	Ca	Pb	Fe	Ru	Pt
(a) 0	3.00	-	0.00	4.99	-	0.01
(a) 0.06	2.92	0.07	0.01	4.93	0.06	0.01
	Gd	Ca	Pb	Ga	Ru	Pt
(b) 0.04	2.93	0.07	0.00	4.95	0.04	0.01

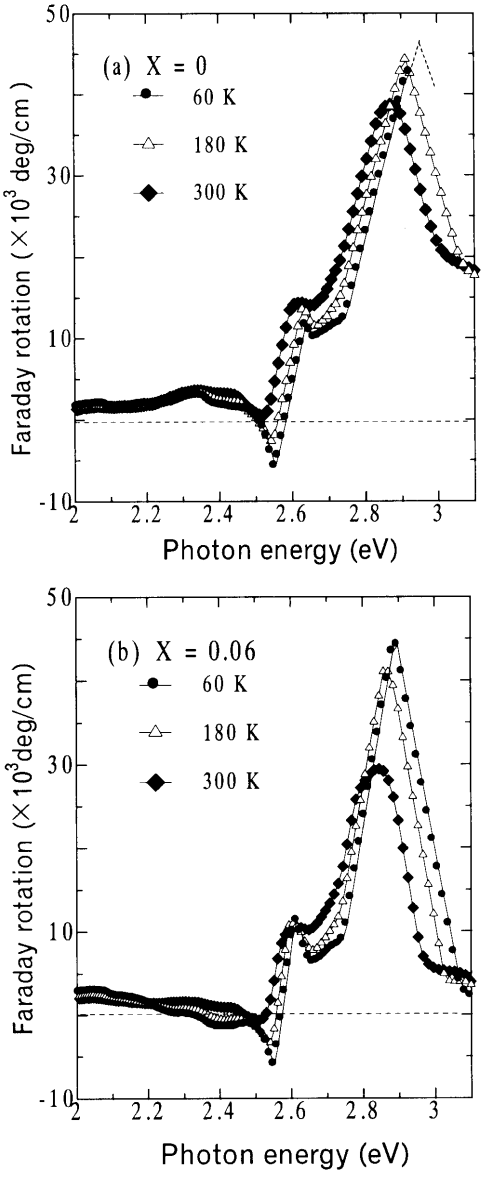

Fig. 1 FR spectra of $(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$, (a) x = 0, (b) x = 0.06 films measured at temperatures between 60 K and 300 K.

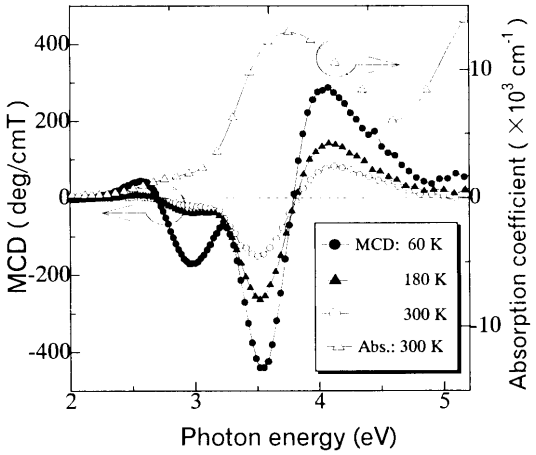

Fig. 2 Absorption and MCD spectra of $(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0.04) film.

4. 計算および解析結果

4.1 $(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster の電子状態

$(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0.04) の MCD スペクトルの解析には、非制限 SCF-SW-Xα法によって計算した $(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster の電子状態と遷移エネルギーを用いた[4]。計算に使用したパラメーターとしては、Ru-O 間距離を GGG の octahedral site における Ga-O 間の平均の距離 3.787 a.u. とし、Ru, O のイオン半径をそれぞれ 1.787, 2.00 a.u. (1 a.u.=0.5292 Å)、交換パラメーターαをそれぞれ 0.7030, 0.7445 とした[4]。Fig. 3 に計算した $(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster の一電子エネルギー準位と電子状態を示す。ここで、t_{2g}^* と e_g^* は Ru^{4+} の 4d-like な準位、その他は O^{2-} の 2p-like な準位である。基底状態では、up-spin 電子は t_{2g}^* までの準位全てを占有するが、down-spin 電子は t_{2g}^* 軌道を 1 つだけ占有する低スピン状態となっている。従って、ホールのある t_{2g}^* 軌道に対し、O^{2-} の 2p-like な t_{1u} 及び t_{2u} から 3 つの CT 遷移が許容される。それぞれの CT 遷移の遷移エネルギーの計算値を Fig. 3 中に示した。

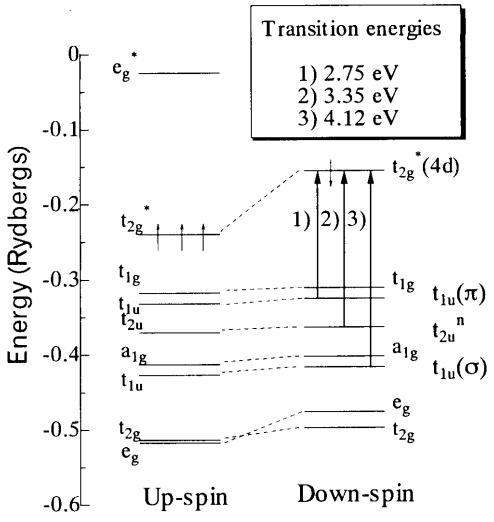

Fig. 3 One-electron energy levels and 4d electron configuration in the ground state of a $(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster.

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

4. 2 MCD スペクトルの解析

$(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster の基底状態は、$|\alpha\ t_{2g}{}^{*4}\ {}^3T_{1g}\gamma\rangle$で与えられる。ここで、$\alpha$は電子が占有する全ての電子配置を意味する。スピン軌道相互作用(S.O.)を考慮すると、${}^3T_{1g}$は$T_{1g}\times T_{1g}=A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$に分裂する。スピン軌道相互作用係数$\lambda$は、$Ru^{4+}$の4d電子のスピン軌道相互作用定数$\zeta_{4d}$を用いて、$\lambda=\zeta_{4d}/2$で与えられ、正であるので、基底状態は縮退がない$A_{1g}$となる。従って、電気双極子遷移を想定すると、選択則から励起状態の対称性はT_{1u}でなければならない。電子間のクーロン相互作用を考慮すると、$t_{1u}\rightarrow t_{2g}{}^*$CT遷移の励起状態は、$|\alpha'\ t_{2g}{}^{*5}\ ({}^2T_{2g})\ t_{1u}{}^{*5}\ ({}^2T_{1u}),\ {}^3\Gamma\gamma\rangle$、$\Gamma=T_{2g}\times T_{1u}=A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$、$t_{2u}\rightarrow t_{2g}{}^*$ CT遷移では、$|\alpha''\ t_{2g}{}^{*5}\ ({}^2T_{2g})\ t_{2u}{}^{*5}\ ({}^2T_{2u}),\ {}^3\Gamma'\gamma'\rangle$、$\Gamma'=T_{2g}\times T_{2u}=A_{1u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$で与えられる。更に、スピン軌道相互作用を考慮することにより、励起状態は$\Gamma\times T_{1g}$あるいは$\Gamma'\times T_{1g}$の状態に分裂する。対称性を考慮すると、$|e\rangle=|\alpha'[t_{2g}{}^{*5}\ ({}^2T_{2g})\ t_{1u}{}^{*5}\ ({}^2T_{1u}), {}^3\Gamma]T_{1u}\gamma\rangle$, $\Gamma=E_u, T_{1u}, T_{2u}$, $|e'\rangle=|\alpha''[t_{2g}{}^{*5}\ ({}^2T_{2g})\ t_{2u}{}^{*5}\ ({}^2T_{2u}), {}^3\Gamma']T_{1u}\gamma'\rangle$, $\Gamma=A_{1u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$が許容される励起状態となる。励起状態$T_{1u}$はatomic なP(L=1) stateと等価であるので、外部磁場によってLz=-1, 0, 1に分裂する。Fig. 4の挿入図に$A_{1g}\rightarrow T_{1u}$遷移と左右円偏光に対する選択則の概略図を示す。この時、外部磁場H_{ext}による励起状態の分裂ΔによってMCDを生じ、MCDスペクトルϕ_Fは次の分散式で与えられる[7]。

$$\phi_F(\omega)=C\cdot\frac{\gamma(\omega_0-\omega)}{\{(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2\}^2}\qquad[\mathrm{deg/cm}].\qquad(1)$$

ここで、CはRu^{4+}のイオン数N, 遷移の振動子強度f_0, 励起状態の分裂エネルギーΔに比例する定数で、ω_0は中心周波数、γは遷移の半値幅である。基底状態には縮退がないので、Fig. 2に見られるMCDスペクトルの温度依存性は、γの温度変化に起因している。(1)式を用いて計算した60 KにおけるMCDスペクトルをFig. 4(1)に、その温度依存性をFig. 4(2)に示す。計算に用いたパラメーターをTable 4にまとめた。実験で観測されたMCDスペクトルはFig. 4(1)中に示す、A), B), C)の3つの分散の重ね合わせで良く表される事が分かる。また、それぞれの中心周波数は$(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ cluster の電子状態の計算から求めた遷移エネルギー(Fig. 3)に良く対応している。また、Fig. 4(2)に示したように、MCDスペクトルの温度変化もγの温度変化を考慮して、良く説明できることが分かる。以上の解析結果から、2.8 eV付近にRu^{4+}に関係したCT遷移$t_{1u}(\pi)\rightarrow t_{2g}{}^*$が現れることが分かった。

Table 4. Parameters used in the calculation of MCD spectra.

	ω_0 eV (cm^{-1})	C ($\times10^9$)	γ: 60K eV (cm^{-1})	γ: 180K	γ: 300K
A)	2.78 (22420)	0.5	0.310 (2500)	0.620 (5000)	0.868 (7000)
B)	3.42 (27590)	0.7	0.248 (2000)	0.310 (2500)	0.372 (3000)
C)	3.80 (30650)	- 4.5	0.496 (4000)	0.645 (5200)	0.806 (6500)

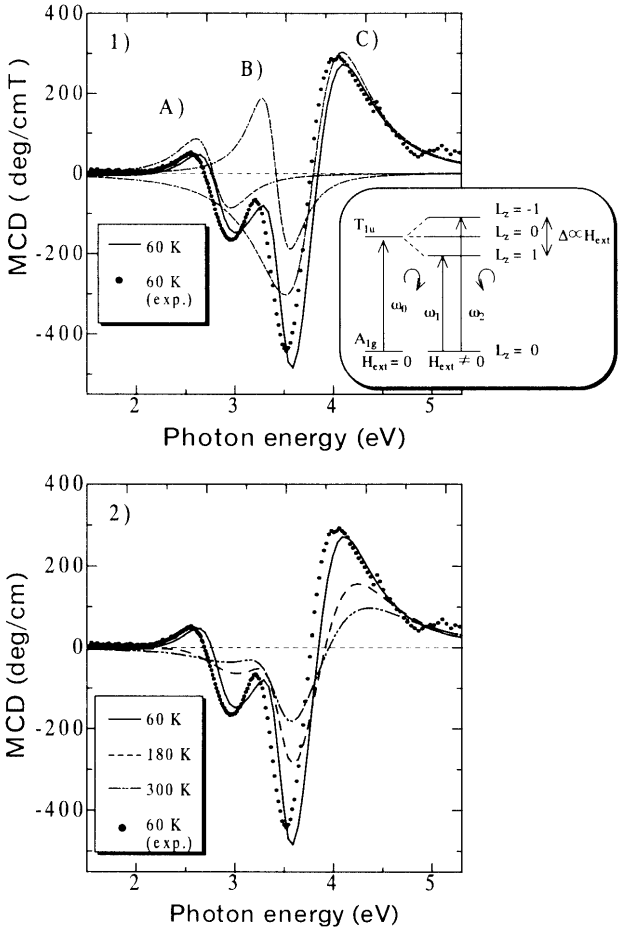

Fig. 4 MCD spectra of $(Gd_{3-x}Ca_x)(Ga_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0.04) calculated from eq. (1).

4. 3 FR スペクトル

前節の解析からFig. 2に示した$(Y_{3-x}Ca_x)(Fe_{5-x}Ru_x)O_{12}$ (x = 0, 0.06)のFRスペクトルにおいて、2.8 eV付近に$t_{1u}(\pi)\rightarrow t_{2g}{}^*$ CT遷移によるRu^{4+}の寄与が現れていることが予想される。そこで、2.8 eV付近のピークの大きさを測定温度に対してプロットしたものをFig. 5に示した。また、FRは一般に、部分格子磁化に比例するので、分子場近似を用いて部分格子磁化の温度変化を計算した。その結果をFig. 6に示す。Ru^{4+}の寄与が、単にYIG中のFeの減少に依るのであれば、2.8 eV付近のピークはFig. 6に示す磁化の温度変化の実線と破線との差程度の温度変化が期待されるので[6]、YIGのピークの温度変化とあまり差がないと考えられる。しかし、Fig. 5に示したように、Ru^{4+}の寄与が高温ほど著しく大きくなっていることから、Ru^{4+}による寄与が現れていると考えられる。前述したように、$(Ru^{4+}O^{2-}_6)^{8-}$ clusterの基底状態はA_{1g}であり、縮退がない。そのため励起状態に対する分子場の影響を無視する[8]と、低温においてはFRは生じない。しかし、有限温度においては、内部磁場H_{int}によって分裂した第一励起状態T_{1g}からの遷移が許される可能性がある。この遷移では、Fig. 7に示したように左右円偏光の選択則の違いからFRが生じる。このとき、ファラデー回転θ_Fは、

$$\theta_F\approx\exp\left(-\lambda/kT\right)\cdot m(T)\cdot F(\omega,\omega_0)\qquad(2)$$

NII-Electronic Library Service

The Magnetics Society of Japan

と表される[8]。ここで、λはS.O.係数、kはBoltzmann定数、mは内部磁場の大きさ、Fは分散式であり、指数因子は励起状態T_{1g}の占有確率を意味する。

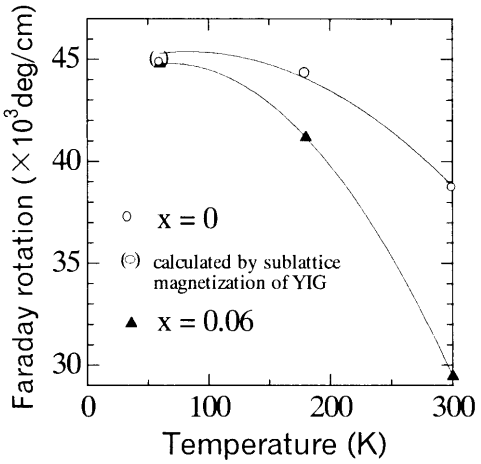

Fig. 5 Temperature dependences of FR peaks at around 2.8 eV of $(Y_{3-x}\ Ca_x)(Fe_{5-x}\ Ru_x)O_{12}$ (x = 0, 0.06) films.

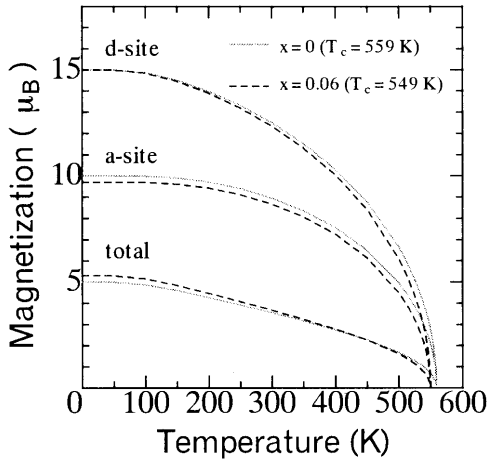

Fig. 6 Temperature dependences of total, d-, and a-sublattice magnetizations calculated by molecular field approximation.

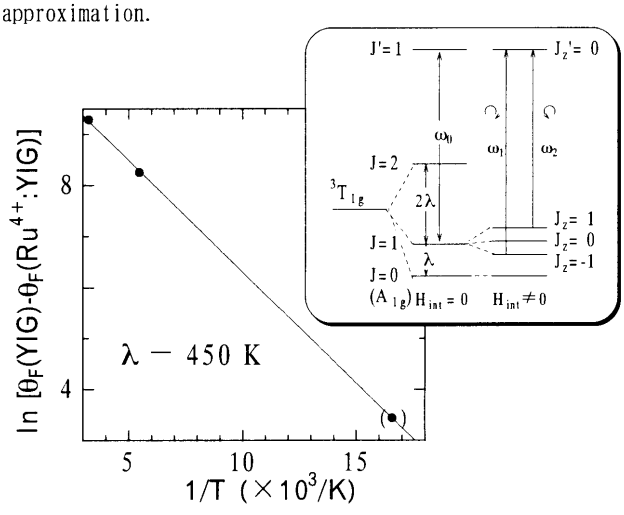

Fig. 7 ln [θ_F(YIG)—θ_F(Ru^{4+}:YIG)] of FRS peak values at around 2.8 eV.

そこで、θ_F(YIG)—θ_F(Ru^{4+}: YIG)の自然対数をとり、$1/T$に対してプロットしたものをFig. 7に示した。その結果、ほぼ直線となり、内部磁場$m(T)$の温度変化(Fig. 6)が無視できれば、(2)式で表されるような温度変化を示すことが分かった。また、その傾きからλを求めると、λ～450 Kとなった。すなわち、Ru^{4+}置換YIGの2.8 eV付近のFRは、Ru^{4+}の基底状態に縮退がないため第一励起状態からの熱誘起型のFRであると考えられる。なお、$Ru^{4+}(4d)^4$のS.O.係数λは、Ru^{4+}イオンのS.O.定数の計算値ζ_{4d}=1940 Kを使うと、λ～970 Kになる[9]。この値は、FRの解析から求められたλ～450 Kに比べて、2倍程度大きな値をもつ。

5. まとめ

Ru^{4+}置換YIGにおける$Ru^{4+}(4d)^4$によるFRの寄与を明らかにするため、そのFRおよびRu^{4+}置換GGGのMCDスペクトルを測定し、非制限SCF-SW-Xα法による電子状態の計算結果に基づいて解析を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1) Ru^{4+}置換GGGのMCDスペクトルの測定および解析から、そのスペクトルは2.78, 3.42, 3.80 eVに中心をもつ3つの分散型スペクトルの重ね合わせからなることが分かった。また、

(2) それら3つの分散の中心は、非制限SCF-SW-Xα法により求めたO^{2-}の2pからRu^{4+}の4dへのCT遷移の遷移エネルギー2.75, 3.35, 4.12 eVに良く一致することから、それぞれを$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$, $t_{2u} \rightarrow t_{2g}^*$および$t_{1u}(\sigma) \rightarrow t_{2g}^*$CT遷移に同定した。

(3) Ru^{4+}置換YIGのFRスペクトルにおいて、2.8 eV付近に、高温で大きくなる、FRが観測された。その寄与を$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$CT遷移に依るFRに同定した。

(4) このFRスペクトルは、Ru^{4+}の基底状態に縮退がないため、第一励起状態からの熱誘起型FRの可能性を示唆した。

文　献

(1) A. K. Zvezdin and V. A. Kotov: Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials, p. 186 (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997).
(2) K. Shinagawa, E. Tobita, K. Ando, T. Saito and T. Tsushima: *J. Appl. Phys.* **81**, 1368 (1997).
(3) E. Tobita, K. Shinagawa, T. Saito and T. Tsushima: *J. Magn. Soc. Jpn.* **20** (Supplment S1) 439 (1996).
(4) J. C. Slater: Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. **4** (McGraw-Hill, New York, 1974).
(5) T. Hibiya: *Current Topics in Crystal Growth Research* **3** 199 (1997).
(6) G. F. Dionne.: *J. Appl. Phys.* **41**, 4878, (1970).
(7) 佐藤勝昭: 光と磁気, p. 37 (朝倉書店, 東京, 1988).
(8) K. Shinagawa, Z. Simsa, T. Saito, and T. Tsushima,: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 213 (1997).
(9) T. M. Dunn: *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1441, (1961).

NII-Electronic Library Service