

積分球を用いた Ce, Fe 置換 YAG セラミックスの光吸収スペクトル測定

川内職業能力開発短期大学校

蟹江 知彦

Optical Absorption Measurements of Ce, Fe doped YAG ceramics with the integral-ball
Tomohiko KANIE

要約 不透明体試料の光吸収スペクトルを測定する場合、透明な単結晶及び薄膜などに用いられる透過型光吸収スペクトル測定装置を利用することは困難である。本研究では積分球を用いた反射法により均一共沈法により作製したCeとFeをドーブしたYAGセラミックスの光吸収特性を測定した。その結果2.7 eV付近にCe³⁺イオンの4f→5d軌道励起遷移に伴う強い光吸収を、さらに1.0~2.2 eVの広範囲においてCe³⁺→Fe³⁺間の電荷移動遷移と予想されるブロードな光吸収スペクトルを観測することができた。

I はじめに

YIG (Y₃Fe₅O₁₂) 単結晶は現在光アイソレータ用材料として利用されているが、近年このガーネット中のY³⁺イオンの一部をCe³⁺イオンに置換することにより磁気光学効果であるファラデー特性が助長されることが発見された⁽¹⁾。この大きな磁気光学効果の発生メカニズムにはCe³⁺イオンの軌道励起遷移によるもの、もしくはCe³⁺-Fe³⁺間の電荷移動遷移によるものと考えられているが、これらの遷移に伴う光吸収スペクトルを測定することは困難であると言われている。すなわちCe:YIGの光吸収スペクトルを測定した場合、Fe³⁺イオンの3d→4f軌道励起遷移及び3d結晶場準位(d_eとd_γ)間の遷移に伴う光吸収が非常に大きいため、Ce³⁺イオンの遷移による光吸収スペクトルがこれらの大きな光吸収により隠れてしまうためである。

そこで今回の実験ではFe³⁺イオンの相当量をAl³⁺に置換したY_{3-x}Ce_xAl_{5-y}Fe_yO₁₂ (Ce, Fe:YAG)セラミックス粉体を、組成コントロールが容易且つ原料の原子オーダーでの混合が可能な均一共沈法⁽²⁾により作製し、その後一軸真空プレス・通常焼結によりバルク化し光吸収測定を行った。作製したサンプルは不透明体のため通常の透過型光吸収測定装置を使用することができないので、積分球を用いた反射法により測定を試

みた。

この結果、Ce³⁺イオンの遷移に伴う光吸収スペクトルを観測することができたのでここに報告する。

II 電子遷移と光吸収⁽³⁾

1. 電荷移動遷移

可視近傍の磁気光学効果を引き起こすと考えられる金属イオンの電子遷移には電荷移動遷移、軌道励起遷移、結晶場遷移の3種類がある。酸化物におけるイオン(Mⁿ⁺)の電子遷移についての説明を図1と図2に示した。

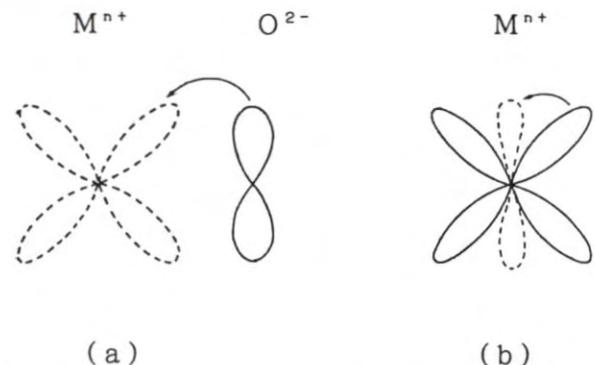


図1 酸化物におけるイオン(Mⁿ⁺)の3種類の電子遷移と電子雲⁽³⁾
(a)電荷移動遷移、(b)軌道励起遷移と結晶場遷移

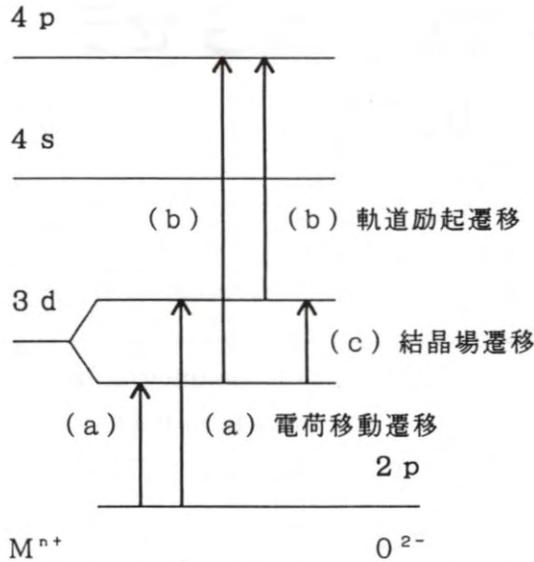
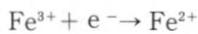


図2 酸化物における3種類の電子遷移(a、b、c)とエネルギー準位⁽³⁾

電荷移動遷移は図1-aに示すように M^{n+} の配位子イオンである O^{2-} から M^{n+} へ電子が飛び移る遷移である。 M^{n+} として Fe^{3+} を考えると O^{2-} 電子が Fe^{3+} の $3d$ 軌道に飛び移る遷移(図2-a)が 2.5 eV 以上の紫外域に存在する。この遷移は許容遷移であるため振動子強度 f が大きく、強い光吸収と大きな磁気光学効果を与えるが、そのスペクトル(二遷移型)のすそが可視～近赤外領域まで広がっているのでフェライトの磁気光学効果に最も重要な寄与をしている。

Ce:YIGではCe置換量の増加に伴いファラデー回転が増大する。この原因として Ce^{3+} と Fe^{3+} 間の電荷移動遷移が関与しているという説がある。これは次の反応を進めるうえで必要な遷移である。



この電荷移動は本来許容されない遷移であるが、格子の歪によって部分的に許容されると考えられている。図3に鉄ガーネット中におけるFeイオン及びCeイオンのエネルギーレベルを示す⁽⁴⁾。ここで図中の矢印は電荷移動遷移を表しており、この遷移により一方の矢印は 2.1 eV を中心とした、またもう一方は 1.5 eV を中心とした光吸収を与える。

2. 軌道励起遷移

この遷移は M^{n+} の一つの電子軌道からそれよりも量子数の大きな別の軌道に移る遷移(図1-b)であり、 Fe^{3+} の $3d \rightarrow 4p$ 遷移(図2-b)、 Pr^{3+} の $4f \rightarrow 5d$ 遷移などがある。一般に軌道励起遷移は電荷移動遷移よりも高エネルギー側に存在し非常に強い光吸収を与え

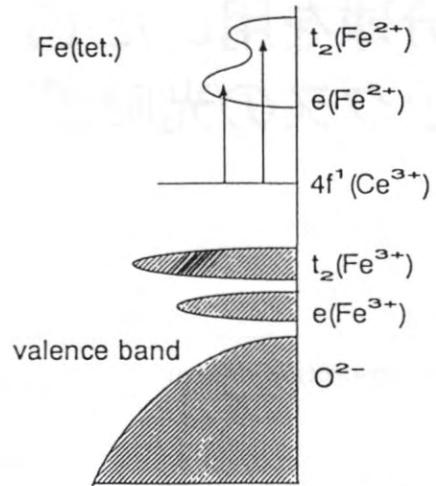


図3 鉄ガーネット中におけるFeイオン及びCeイオンのエネルギーレベル⁽⁴⁾

る。Ce:YIGの場合約 2.7 eV 付近に $4f \rightarrow 5d$ 軌道励起遷移に伴う強い光吸収が生じることが予想されており、この遷移により磁気光学効果が助長されているという説もある。

なおPr置換ガーネットやNd置換ガーネットでは、PrやNdの置換量の増大に伴ないファラデー回転が増大する。その原因は Pr^{3+} (Nd^{3+}) の $4f \rightarrow 5d$ 軌道励起によって生じた励起状態の $5d$ 電子が大きなスピン・軌道結合定数 (ξ) を持つためと考えられている。

3. 結晶場遷移

M^{n+} の一つの電子準位が結晶場によって分裂し、その分裂準位の間で起こる遷移(図1-b、図2-c)が結晶場遷移である。代表的なものとしては酸素四面体もしくは八面体位置に置かれた Fe^{2+} や Co^{2+} などの $3d$ 結晶場準位 (d_e と d_γ) 間の遷移や、希土類イオン ($R^{3+} = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}$ など) の $4f$ 電子の多重項間の遷移などがある。

Fe^{3+} の $3d$ 電子の結晶場遷移は $1\sim 3\text{ eV}$ で起こり、光吸収が小さいウインドー領域の高エネルギー側の吸収端(バンドエッジ)を決定している。この遷移は本来スピン及びパリティ禁制であるため、振動子 f があまり強くなく磁気光学効果をわずかしか増大させない。

III 試料作製と光吸収スペクトル測定法

1. Ce、Fe置換YAGセラミックスの作製

$CeCl_3$, YCl_3 , $AlCl_3$ 及び $FeCl_3$ を初期原料としアルカリ源に尿素を用いた均一共沈法によりセラミックス微粉末を作製し、これを一軸真空プレスにより直径約 20 mm 、厚さ約 2 mm 程度の円板状圧粉体とした。こ

の圧粉体を800~1000℃で空气中通常焼結することによりバルクのCe、Fe置換YAGセラミックスを作製した。具体的な作製方法を図4に示す。

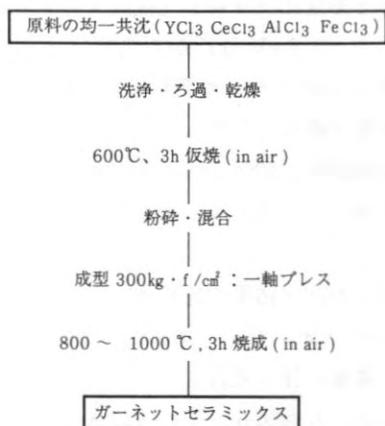


図4 Ce、Fe置換YAGセラミックスの作製方法

2. 光吸収スペクトル測定法

積分球を用いた光吸収スペクトル測定方法について述べる。通常、透明な試料の光吸収スペクトルを測定する場合には透過法を用いるが、不透明体試料の測定を行う場合にはこの測定方法では光が十分に透過しないため測定不可能となる。そこで今回の実験では試料が不透明で、且つ表面が比較的粗い状態でも測定が可能と思われる積分球を用いた反射法により光吸収スペクトルの測定を行った。図5にその測定系を示す。

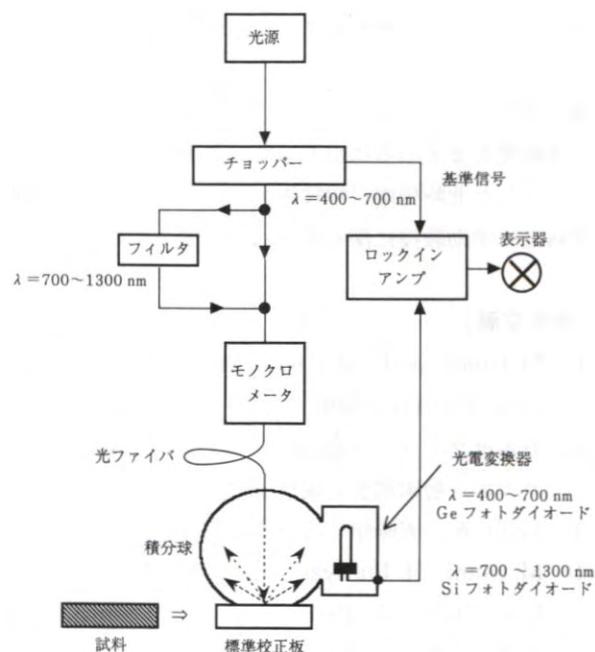


図5 積分球を用いた光吸収スペクトルの測定系

不透明体に当たった光は試料の表面から直接反射される鏡面反射光 I_s と、試料の中で散乱された散乱反射光 I_{dr} に分けられる。 I_{dr} は物質の吸収特性を持っているが I_s はない。従って表面が滑らかなものは I_s を除去するようにして測定する必要がある。今回の実験では光吸収として反射減光度を用い、これを以下のように定義した⁽⁵⁾。

反射減光度 (reflex attenuation)

$$= 10 \log((I_s + I_{dr})/I_0)$$

$$= 10 \log(I/I_0)$$

I_0 : 標準白板 (校正用) を用いた時の積分球からの光出力レベル

I : 試料を用いた時の積分球からの光出力レベル

IV 測定結果

図6に積分球を用いた反射法により測定した $Y_3Al_{4.7}Fe_{0.3}O_{12}$ の光吸収スペクトル及びXRD測定結果を示す。この図より $h\nu = 2.54, 1.97, 1.38$ eV 付近に

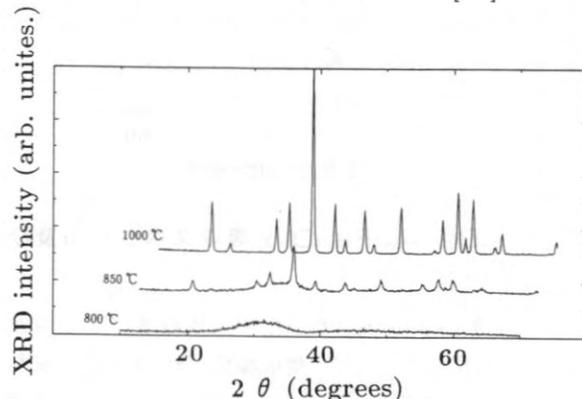
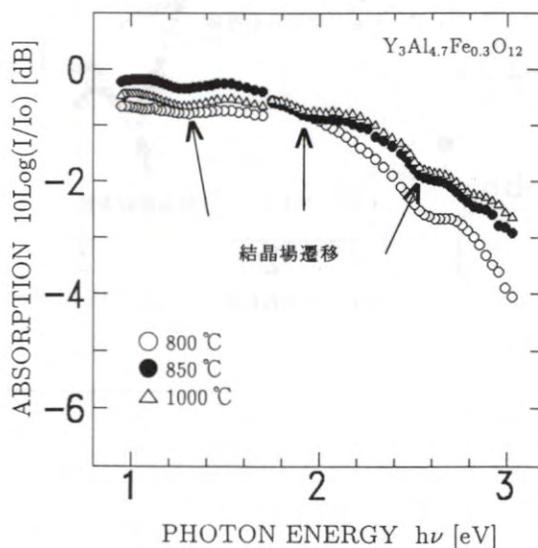


図6 $Y_3Al_{4.7}Fe_{0.3}O_{12}$ 光吸収スペクトル及びXRD特性

小さな吸収ピークが現れていることがわかるが、これは Fe^{3+} イオンの結晶場遷移によるものである⁽⁶⁾。 Fe^{3+} イオンの置換量が少ないにも関わらずこのような結晶場遷移による吸収ピークが観測可能なことから、本測定法は I_0 の影響をあまり受けず比較的感度良く測定が可能なことがわかった。

次に焼成温度を変化させた場合について述べる。焼成温度が 800°C の時は XRD 結果より、この試料はまだアモルファス状態であることがわかる。この時 Fe^{3+} イオンの結晶場遷移に伴う吸収ピークは強く現れていない。焼成温度を $850\sim 1000^\circ\text{C}$ に上げると 850°C でガーネットが生成し、温度上昇に伴い X 線ピーク強度が次第に強くなり、且つ結晶場遷移による吸収ピークが徐々に現れ始めることがわかる。

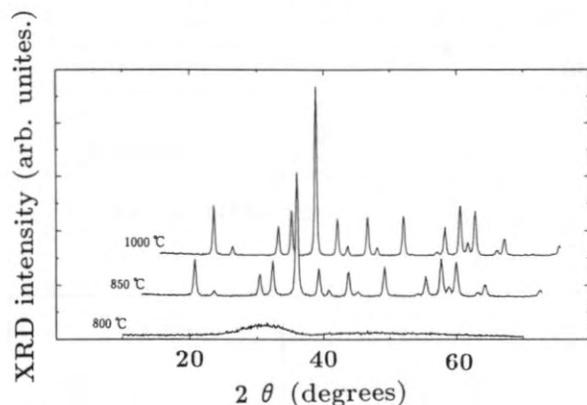
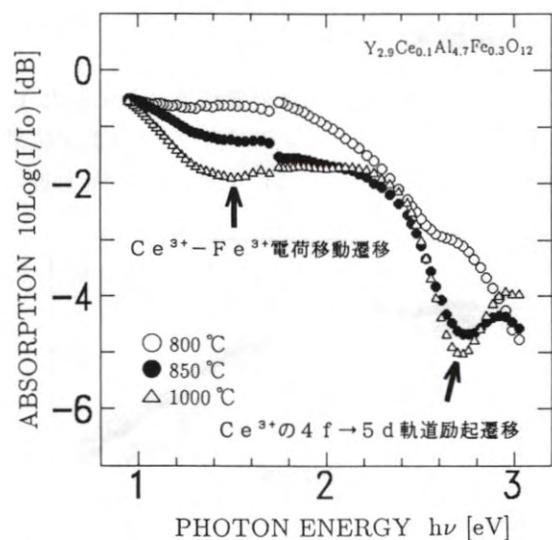


図7 $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{12}$ 光吸収スペクトル及び XRD 特性

図7に $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{12}$ の光吸収スペクトル及び XRD 測定結果を示す。焼成温度が 800°C の時、試料はガーネットが生成されていないため Ce^{3+} の電子遷移による光吸収ピークは現れていない。試料を 850°C で焼成すると XRD のピーク強度は比較的弱いものの

ガーネットが生成され、これにより 2.7 eV 付近に Ce^{3+} の $4f \rightarrow 5d$ 軌道励起遷移に伴う吸収が生じる。またこれと同時に $1.0\sim 2.2\text{ eV}$ 付近に $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 電荷移動遷移に伴う非常にブロードな吸収スペクトルが現れ始める。ここで 2.2 eV 付近から高エネルギー側へ向かって緩やかな傾きをもつ吸収スペクトルは Fe^{3+} イオン自身の電子遷移によるものである。

さらに焼成温度が 1000°C まで上昇すると、電荷移動遷移に伴う吸収スペクトルがより顕著に現れることがわかる。

図7と図6の測定結果を比較すると、図6ではガーネットに Ce^{3+} イオンをドーブしていないために Ce イオンの電子遷移に伴う吸収スペクトルは現れていないことがわかる。なお図6、7の吸収スペクトルにおいて 1.7 eV 近傍に不連続がみられるが、これはフォトダイオード等の測定系交換により発生したものである。

V まとめ

均一共沈法により作製した Ce と Fe をドーブした YAG セラミックスの光吸収特性を積分球を用いた反射法により測定した結果、従来測定が困難であった Ce^{3+} の $4f \rightarrow 5d$ 軌道励起遷移及び $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 電荷移動遷移に伴う光吸収スペクトルの測定を可能にすることができた。今後は Fe イオンのドーブ量を変化した場合の光吸収スペクトルを測定し、これによりガーネット中への Ce ドープによるファラデー効果増大メカニズムについて解明していきたい。

謝辞

本研究をまとめるに当たって、多大な御助言をいただきました北陸先端科学技術大学院大学、材料科学研究科五味学助教授に深く感謝いたします。

(参考文献)

- (1) M. Gomi and M. Abe: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 150, 121 (1989)
- (2) 日本セラミックス協会編: セラミックスの製造プロセス—粉末調整と成形—, p. 26, (1992)
- (3) 阿部正紀、五味学: 応用物理57, p. 723, (1988)
- (4) M. Gomi, H. Furuyama and M. Abe: J. Appl. Phys, 70 (11), 1 (1991)
- (5) 吉永弘: 応用分光ハンドブック p. 603-609, 朝倉書店 (1973)
- (6) D. L. Wood and J. P. Remeika: J. Appl. Phys, 38, p. 103 8-45 (1967)