四配位 Co^{2+} を含むフェライトの磁気光学効果

Magneto-Optical Effects of Tetrahedrally Coordinated Co^{2+} in Ferrites

斉藤敏明・品川公成・対馬立郎

東邦大学理学部物理学科, 千葉県船橋市三山2-2-1 (〒274)

T. Saito, K. Shinagawa, and T. Tsushima

Dept. of Phys., Fac. of Sci., Toho Univ.,
2-1, Miyama 2-chome, Funabashi, Chiba, 274

A large magneto-optical effect near the wavelength of $0.7\ \mu\text{m}$ and $1.5\ \mu\text{m}$ in the ferrites containing tetrahedral Co^{2+} ions is studied on the basis of the crystal field theory, and the present calculated spectrum essentially reproduces the experimentally observed Faraday rotation curves of the Co^{2+} ion substituted ferrites. Eigenstates corresponding to the $0.7\ \mu\text{m}$ and $1.5\ \mu\text{m}$ transitions are determined in the framework of the strong crystal field approximation using data of the absorption spectra of the tetrahedral Co^{2+} ions in the garnets. The strengths of these transitions and the spin-orbit interaction coefficients of the excited states are calculated from the eigenstates. With these parameters, Faraday rotation spectrum is calculated in the wavelength range of $0.5\ \mu\text{m}$ - $2.0\ \mu\text{m}$.

1. ま え が き

磁性ガーネット ($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) において Fe^{3+} イオンを Co^{2+} イオンと四面体の非磁性イオンで置換することにより, Fig. 1 に示すような大きなファラデー回転が波長 $0.7\ \mu\text{m}$ と $1.5\ \mu\text{m}$ 付近で観測される¹⁾. 最近, 光磁気材料等, 応用面からの関心もあり Co^{2+} 置換した種々のフェライトで同様な報告がなされている^{2)~4)}.

ガーネット中の四面体位置に入った Co^{2+} イオンの分光学的研究は Wood ら⁵⁾ によって, また ZnO などの四面体位置に入った Co^{2+} イオンに対しては Weakliem⁶⁾ らによって既に 1960 年代に行われている. これらの吸収スペクトルから見て, 上記のガーネットやフェライトで見られる大きな磁気光学効果は Co^{2+} イオンが四面体位置に入り, その結晶場遷移により引き起こされると考えられる. しかし, ファラデー回転の大きさや両波長で符号が異なる理由を含め, 明確にこの磁気光学効果の起源を示した例はない.

そこで我々は, この磁気光学効果に関する結晶場遷移 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$) の吸収強度, および二つの励起状態 ${}^4\text{T}_1$ でのスピニ軌道相互作用の大きさを強い結晶場近似⁷⁾ で求め, これから Wood ら⁵⁾ のデータを基にファラデー回転の波長依存性を計算した. 本報告ではこの結果について述べる.

2. 正四面体の結晶場における Co^{2+} イオンの電子状態と結晶場遷移

2.1 正四面体の結晶場とクーロン相互作用

正四面体の結晶場 (Td 群) を受けると $3d$ 軌道は良く知られているようにエネルギーが $10Dq$ だけ異なる 3 重に縮退した t_2 軌道と 2 重に縮退した e 軌道に分裂する. Co^{2+} イオンは $3d$ 電子を 7 個持つので, 正四面体位置に入った状態でのエネルギーは 7 個の d 電子を e 軌

Fig. 1 Faraday rotation of Co^{2+} doped GdIG (solid curve). The dotted curve is for pure GdIG. (ref. 1).

Fig. 2 The energy levels arising from the $t_2^3 e^4$, $t_2^4 e^3$ and the $t_2^5 e^2$ electron configurations.

道, t_2 軌道に詰めてゆき, 電子間のクーロン相互作用を考慮することにより決まる (強い結晶場近似⁷⁾).

Fig. 2 にこうして得られる $(3d)^7$ 電子配置のエネルギー準位の模式図を示す. 基底状態は e 軌道に $3d$ 電子が 4 個, t_2 軌道に 3 個入った状態で, これを $|t_2^3 e^4 {}^4A_2\rangle$ と表すことにする. ここで 4A_2 は, この状態の対称性を表す記号で左肩にスピン多重度を記してある. 励起状態は電子が 1 個, あるいは 2 個 t_2 軌道に励起した状態と考えられる (それぞれの電子配置からさらにエネルギーの高い状態としてスピン多重度 2 の状態がいくつか現われるが, ここではスピン多重度 4 の状態のみを考慮している). 実際には二つの励起状態 $|t_2^4 e^3 {}^4T_1\rangle$, $|t_2^5 e^2 {}^4T_1\rangle$ は同じ対称性を持つのでクーロン相互作用の行列に非対角項を持ち互いに混ざりあった状態 (1 次結合) になっている. そこで, 真の固有状態を基底状態も含め $\varphi_0({}^4A_2)$, $\varphi_1({}^4T_1)$, $\varphi_2({}^4T_1)$ と改めて記すことにすれば, それぞれ次のように表すことができる.

$$\begin{cases} \varphi_0({}^4A_2) = |t_2^3 e^4 {}^4A_2\rangle \\ \varphi_1({}^4T_1) = a|t_2^4 e^3 {}^4T_1\rangle + b|t_2^5 e^2 {}^4T_1\rangle \\ \varphi_2({}^4T_1) = a'|t_2^4 e^3 {}^4T_1\rangle + b'|t_2^5 e^2 {}^4T_1\rangle \end{cases} \quad (1)$$

ここで a , b , a' , b' は一次結合の係数である.

先に述べた二つの波長における結晶場遷移は選択則を満たす $\varphi_0({}^4A_1) \rightarrow \varphi_1({}^4T_1)$ および $\varphi_0({}^4A_1) \rightarrow \varphi_2({}^4T_1)$ の遷移と考えられる. したがって, 以下 (1) 式の三つの状態のみを取り扱うことにする.

真の固有状態のエネルギーと (1) 式の係数は Fig. 3 に示すような (結晶場) + (クーロン相互作用) の行列⁷⁾ を対角化することにより求まる (この行列要素中の B は Racah パラメーターでクーロン積分を表す). こうして求めた各エネルギーと結晶場の大きさ Dq との関係は B

$$\begin{pmatrix} t_2^4 e^3 ({}^4T_1) & t_2^5 e^2 ({}^4T_1) \\ t_2^5 e^2 ({}^4T_1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -2Dq - 3B & 6B \\ 6B & 8Dq - 12B \end{pmatrix}$$

Fig. 3 Matrix elements of the tetrahedral crystalline field and Coulomb interactions.

で規格化して Fig. 4 に示す. ただし基底状態 (4A_2) のエネルギーを基準にとっている. (1) 式の 1 次結合の係数 a , b , a' , b' は各エネルギーが決まれば定まる.

2.2 スピン軌道相互作用

励起状態 $\varphi_1({}^4T_1)$, $\varphi_2({}^4T_1)$ はスピン軌道相互作用を受け Fig. 5 のように分裂する (ただし図には $\varphi_1({}^4T_1)$ 状態の分裂のみ示してある). 4T_1 状態と 4P 状態との同等性から, スピン軌道相互作用 $\mathcal{H}_{so} = \sum_i \zeta_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$ は $\mathcal{H}_{so} = \lambda(\alpha {}^4T_1) \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ と表すことができる (等価演算子法⁷⁾). ここで λ は $3d$ 電子のスピン軌道相互作用定数, $\mathbf{S}$, $\mathbf{L}$ はそれぞれ全スピン角運動量, 全軌道角運動量, また $\lambda(\alpha {}^4T_1)$ は電子配置 α , 4T_1 状態でのスピン軌道相互作用係数である. したがって 4T_1 状態は全角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ の大きさに記述でき, Fig. 5 のような三つの状態に分裂することがわかる.

Table 1 に各 $|\alpha {}^4T_1\rangle$ の状態での λ を与えて表す^{7), 8)}. この表を使い, $\varphi_1({}^4T_1)$, $\varphi_2({}^4T_1)$ 状態でのスピン軌道相互作用係数 $\lambda_1(\varphi_1)$, $\lambda_2(\varphi_2)$ を求めると

Fig. 4 Energy level diagram for the spin quartet states of the d^7 configuration in T_d symmetry.

Fig. 5 Splitting of the energy levels due to the spin-orbit interaction(S.O.)and the molecular field (M.F.) in a ferromagnetic state.

$$\lambda_1(\varphi_1) = \frac{1}{6} \zeta (-a^2 - 4ab + 2b^2)$$

$$\lambda_2(\varphi_2) = \frac{1}{6} \zeta (-a'^2 - 4a'b' + 2b'^2) \quad (2)$$

となり, (1) 式の係数と ζ で表すことができる.

2.3 電気双極子遷移の強さ

遷移の強さ P_1^2 , P_2^2 を求めるには基底状態 $\varphi_0(4A_2)$ と励起状態 $\varphi_1(4T_1)$, $\varphi_2(4T_1)$ との間で電気双極子モーメント $\mathbf{P}$ の行列要素を調べれば良い. (1) 式を使うと $\mathbf{P}$ が一電子演算子であるため, 二電子遷移である $\langle t_2^5 e^2 4T_1 |$ 状態との間の行列要素はゼロになるので P_1^2 , P_2^2 はそれぞれ係数 a^2 , a'^2 に比例する.

3. 吸収スペクトルとの比較とパラメーターの決定

ガーネットの場合, Wood⁵⁾ らの Co^{2+} 置換した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) の吸収スペクトルによると, 二つの遷移 ($4A_2 \rightarrow 4T_1$) に対応する吸収の波数は $\omega_1 = 7,300 \text{ cm}^{-1}$, および $\omega_2 = 16,500 \text{ cm}^{-1}$ となる. $\omega_1/\omega_2 \sim 0.4$ と Fig. 4 より Dq/B を見積ると, 約 0.5 となる. また $\omega_2 - \omega_1 \approx 9,000 \text{ cm}^{-1}$ であるから, 上の結果を使い $B \sim 711 \text{ cm}^{-1}$, $Dq \sim 356 \text{ cm}^{-1}$ なる値が得られる. これらの値は McClure⁹⁾ や Weakliem⁶⁾ が MgAl_2O_4 や ZnO などの四

面体位置に入った Co^{2+} イオンの吸収スペクトルより得た値とほぼ同じであることから, 各種フェライトにおいても同程度であると予想される.

Dq , B の値が得られたので, これから (1) 式の係数 a , b , a' , b' が Table 2 のようにきまる.

Table 2 と (2) 式よりスピン軌道相互作用係数 $\lambda_1(\varphi_1)$, $\lambda_2(\varphi_2)$ を見積ると, それぞれ 255 cm^{-1} , -166 cm^{-1} なる値が得られ, 両励起状態で λ の符号が異なることがわかる.

4. ファラデー回転の計算

4.1 ファラデー回転の機構

強磁性状態では Fig. 5 の右端に示すように, それぞれの準位が分子場を受けて $2J+1$ 個のゼーマン項に分裂する. ここで図に示した右回りの円偏光 (P_+) と左回りの円偏光 (P_-) で選択則が異なるのでファラデー回転が生ずることになる. $\varphi_2(4T_1)$ 状態に対しても同様のことがいえる, これらが波長 $1.5 \mu\text{m}$ および $0.7 \mu\text{m}$ でのファラデー回転の起源と考えられる.

ファラデー回転の大きさは, 一般に次式で示すように振動子強度 f と励起状態の分裂幅 Δ に比例する¹⁰⁾.

$$\phi_F = f \cdot \Delta \cdot \frac{\pi N e^2}{m c n} \cdot \frac{\omega}{\omega_0} \cdot \frac{(\omega_0 - \omega)^2 - \gamma_0^2}{[(\omega_0 - \omega)^2 - \gamma_0^2]^2} \quad (3)$$

ここで ω_0 は分裂のない時の遷移周波数, γ_0 は吸収の幅, m , e はそれぞれ電子の質量, 電荷, n は左右の円偏光に対する屈折率の平均値, N は単位体積中の磁性イオンの数である.

振動子強度は $f = 2m\omega_0 P^2 / e^2$ となり遷移の強さ P^2 に比例する. 一方, 分裂幅 Δ は励起状態 $4T_1$ でのスピン軌道相互作用により決まり, この場合 λ に比例することが示せる. したがって, 両波長でファラデー回転角の符号が異なるのは先に示したように両励起状態で λ の符号が異なるからである.

結局, (3) 式で周波数などに依存する部分を $g(\omega_0, \gamma_0, \omega)$ とすると, ファラデー回転角は

$$\phi_F \propto P^2 \cdot \lambda \cdot g(\omega_0, \gamma_0, \omega) \quad (4)$$

と書ける.

4.2 ファラデー回転スペクトル

以上の結果を基に, (4) 式から波長 $0.7 \mu\text{m}$ および 1.5

Table 1 Spin-orbit interaction coefficients for $\alpha 4T_1$.

	$ t_2^4 e^3 4T_1\rangle$	$ t_2^5 e^2 4T_1\rangle$
$ t_2^4 e^3 4T_1\rangle$	$-\zeta/6$	$-\zeta/3$
$ t_2^5 e^2 4T_1\rangle$	$-\zeta/3$	$\zeta/3$

Table 2 Eigenstates $\varphi_1(4T_1)$ and $\varphi_2(4T_1)$ for $Dq/B=0.5$.

	$ t_2^4 e^3 4T_1\rangle$	$ t_2^5 e^2 4T_1\rangle$
$\varphi_1(4T_1)$	0.5847(a)	-0.8112(b)
$\varphi_2(4T_1)$	0.8112(a')	0.5847(b')

μm 付近のファラデー回転を求め、この二つのスペクトルを合成したものを Fig. 6 に示す。ただし ω_0 , γ_0 については $\omega_{01}=6,770\text{cm}^{-1}$, $\gamma_{01}=1,000\text{cm}^{-1}$, $\omega_{02}=16,000\text{cm}^{-1}$, $\gamma_{02}=1,500\text{cm}^{-1}$ とした。また、Fig. 6 には計算値を Co^{2+} の寄与と比較するため Fig. 1 の実験値から pure な GdIG の値 (Fig. 1 の黒丸) を引いたものを白丸で示した (計算値はこのスペクトルの $1.5\mu\text{m}$ 付近のピーク値で規格化してある)。

実験値と比較すると、ピークのすその部分を除き、符号を含め定性的によく一致することがわかる。

5. ま と め

Fig. 6 の結果はガーネットを始め、各種のフェライトで見られるファラデー回転角のスペクトルを符号を含め定性的によく再現している。したがってフェライト中の四面体位置に入った Co^{2+} イオンの結晶場遷移が、本質的にこれらの波長での大きな磁気光学効果を引き起こしていると考えられる。

文 献

- 1) K. Egashira and T. Manabe: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-8**, 646 (1972).
- 2) W. L. Peeters and J. W. D. Martens: *J. Appl. Phys.*, **53**, 8178 (1982).
- 3) M. Abe and M. Gomi: *J. Appl. Phys.*, **53**, 8172 (1982).
- 4) H. Machida, F. Ohmi, Y. Sawada, Y. Kaneko,

Fig. 6 Calculated Faraday rotation spectrum of the Co^{2+} doped magnetic garnets. Open circles denote the experimental data subtracted the dotted curve from the solid one in Fig. 1.

- A. Watada and H. Nakamura: *J. Magn. Magn. Mat.*, **54-57** (1986) (preprint).
- 5) D. L. Wood and J. P. Remeika: *J. Chem. Phys.*, **46**, 3595 (1967).
- 6) H. A. Weakliem: *J. Chem. Phys.*, **36**, 2117 (1962).
- 7) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人: 配位子場理論とその応用, 裳華房 (1969).
- 8) Y. Tanabe: *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, No. 14, 17 (1960).
- 9) D. S. McClure: unpublished. 文献 6) にて引用.
- 10) 品川公成: 日本応用磁気学会誌, **6**, 247 (1982).

1986 年 1 月 6 日受理, 1986 年 2 月 27 日採録