

## C 型希土類構造を持つ混晶系の光学特性

Optical property of mixed crystals which is C-rare earth structure

知花 優太郎 (Yutaro CHIBANA)

We have performed Raman scattering spectroscopy and Absorption spectrum in single crystal of  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ ,  $Lu_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ ,  $Sc_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ , grown by the floating-zone method. The Raman spectrum is basically same as that of C-rare earth structure. By fitting an intense Raman line at  $380cm^{-1}$ , we obtain the frequency of the stretching mode. It turns out that the mode frequency smoothly decreases Tb-concentration. The frequency of the stretching mode is agreement with the calculated value. The absorption spectrum changed with host crystals. It turns out that the Absorption coefficient smoothly increases Tb-concentration to 50%.

光アイソレータ用の磁気光学結晶では以下の 3 つの点が必要となる。1 つ目は十分に大きな Verdet 定数を持つことである。光学的に等方な物質に磁場  $H$  をかけた際のファラデー回転角を表したものを(1)式として示す。ここで  $L$  は試料の長さ、 $M$  は磁化、 $\lambda$  は光の波長である。そこで我々は  $\theta_F$  を大きくするために  $M$  が大きい材料として希土類に着目した。更に我々は希土類酸化物の磁気光学効果が(2)式で表せることを提案した。(2)式より Verdet 定数を大きくするためには磁化  $M$  の大きい材料を用いること、 $\gamma$  を大きくするような構造を持つこと、単位体積あたりの孤立イオン  $N$  が多いことの 3 つが重要となる。

$$\theta_F = \frac{\gamma \cdot ML}{2\lambda\sqrt{\epsilon}} \quad (1) \quad V = \frac{\theta_F}{HL} = N \frac{\gamma(g_j \mu_B)^2}{6\lambda\sqrt{\epsilon}k_B T} J(J+1) \quad (2)$$

2 つ目は光学的異方性を示さないことである。具体的には結晶が立方晶系であること、あるいは透明セラミックスのように等方的なこと。局所的な歪みや気泡などが存在しない良質な結晶であることが重要である。3 つ目は使用する波長領域で透明であるということである。今回は Verdet 定数を大きくするために希土類に着目しているため、主に希土類の  $f-f$  遷移や  $f-d$  遷移による光吸収が関係している。そこで YAG レーザ用の光アイソレータとして Tb を含む酸化物結晶の作製とその光学特性評価を行った。

測定試料の作製は Xe ランプ加熱型の FZ 法で行った。出発原料である  $Tb_2O_3$  (99.9%)と  $Y_2O_3$  (99.99%)、 $Lu_2O_3$ (99.9%)、 $Sc_2O_3$ (99.9%)、 $Gd_2O_3$ (99.9%)を秤量・混合し、圧縮成形して原料棒を得た。高価数 Tb の生成を防ぐため、原料棒の焼成は行わず、結晶成長も還元雰囲気下で行った。得られた結晶を切断し、端面研磨した試料を用いた。光学特性評価はラマン散乱分光と光吸収で行った。

Fig.1 は  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ 、 $Lu_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ 、 $Sc_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  のラマン散乱スペクトルである。 $380cm^{-1}$  に強いピークが観測され、 $450cm^{-1}$ 、 $600cm^{-1}$  にもピークが観測できる。このピークは C 型希土類構造での伸縮振動モードのピークと一致した[1]。形状は母体や Tb 濃度に依存しなかった。Fig.2 は  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  の  $370cm^{-1}$  ピークにローレンツ関数を仮定しフィッティングを行った振動数を Tb 濃度に応じてプロットしたものである。ラマンシフト  $\nu$  は古典的にバ

ネ定数  $k$  と格子内の酸素の有効質量  $\mu$  を用いて  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  と記述できる[3]。これより  $\nu_{Tb}$  と  $\nu_Y$

を計算し  $\frac{\nu_{Tb}}{\nu_Y}$  を得られた混晶のラマンシフトと比較すると、 $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ 、 $Sc_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  では混晶に含まれる希土類の質量が大きく異なるため伸縮振動数モードは換算質量が支配的であり、 $Lu_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  では伸縮振動モードでは混晶に含まれる希土類の質量がほぼ同じであるため力定数が支配的である。

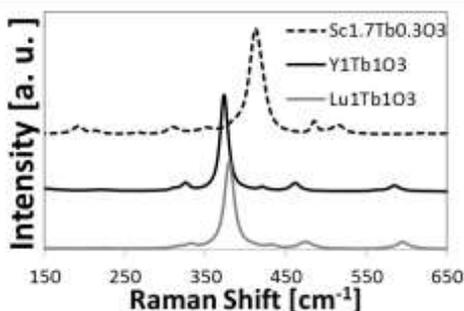


Fig.1 Raman Spectrum of mixed crystal

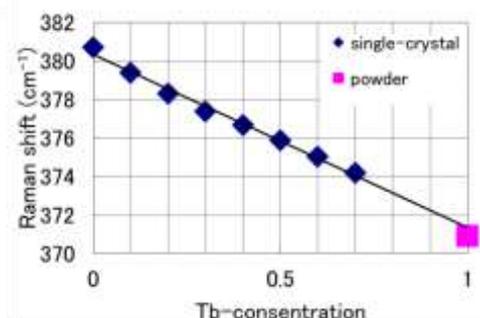


Fig.2 Raman spectrum of the stretching mode.

The solid line shows the Lorentzian fitting

Fig.3 は  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  の吸収スペクトルである  $Tb^{3+}$  による  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  にほぼ一致し Tb 濃度が 50%までは濃度に応じて線形に増加した。Fig.4 は  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$ 、 $Lu_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$  の吸収スペクトルを規格化したスペクトルである比較のために TGG とテルビウムドープフッ化カルシウムも併せてある。ピークの位置はほぼ同じであるが形状は大きく異なっている。

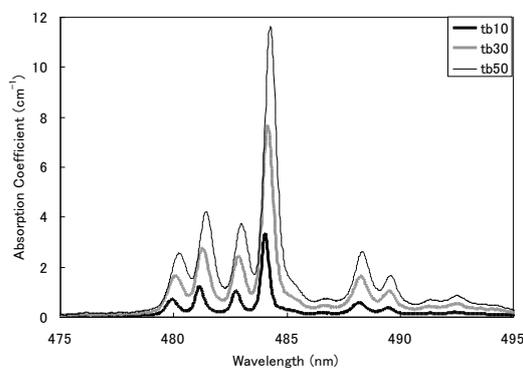


Fig.3 Absorption coefficient of  $Y_{2(1-x)}Tb_{2x}O_3$

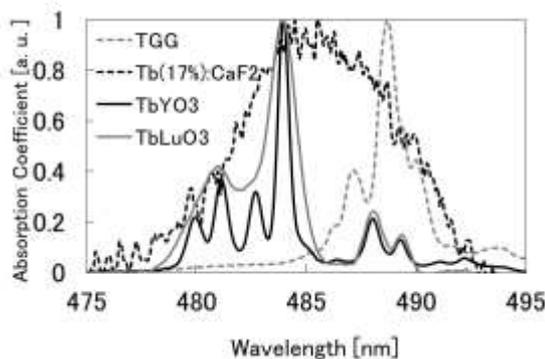


Fig.4 Absorption coefficient of mixed crystals

.....

参考文献

1. A. Ubaldini, M. M. Carnasciali, *J. Alloys Compd.* **454**, 374 (2008)