

単結晶中におけるCr³⁺イオンのESR

著者	河野 隆昌
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	4
ページ	25-33
別言語のタイトル	ESR STUDY OF Cr ³⁺ IONS DOPED IN A SINGLE CRYSTAL
URL	http://hdl.handle.net/10232/00006992

単結晶中における Cr^{3+} イオンの ESR

河野 隆 昌

ESR STUDY OF Cr^{3+} IONS DOPED IN A SINGLE CRYSTAL

By

Takamasa KAWANO

(Received September 30, 1971)

Abstract

A theoretical analysis about the ESR spectra of the iron group ions has been applied to Cr^{3+} ions doped in ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) single crystals. It is found that hyperfine term in the spin Hamiltonian is about one-third of Zeeman term, but the experimental results are well interpreted by the approximations using the perturbation method.

From the experimental observations at 151°K and the assumption of $g_{\parallel}=g_{\perp}=1.98$, the principal values of the hyperfine tensor are determined as $|D_{zz}|=764\pm 1$ gauss, $|D_{xx}|=615\pm 1$ gauss and $|D_{yy}|=147\pm 1$ gauss, and the spin Hamiltonian parameters are determined $|D|=(0.100\pm 0.001)\text{ cm}^{-1}$ and $|E|=(0.022\pm 0.001)\text{ cm}^{-1}$.

By using these values, the energy vs. magnetic field diagram could be obtained.

§ 1. 序 論

結晶中における常磁性不純物の ESR スペクトルの解析は一般にかなり厄介な仕事である。スピンハミルトニアンに表われる各定数は一般にテンソル量と関係しており、それらの主軸が実験室座標系と一致しない場合は特に面倒なものとなる。過去多くの人達¹⁻⁵⁾によって解析が試みられ、方法もかなりの所まで一般化されているが、最終段階になると個々の物質及び個々の常磁性イオン特有の近似法が取られなければならないようである。尚測定条件によっては解析不可能の場合もあり得る。

ここでは筆者等^{6,7)}が、反強誘電体である ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) に強制混入された Cr^{3+} イオンの ESR スペクトルを解析した際に、採った近似法を紹介する。結果の物理的な解釈⁷⁾についてはここでは触れないで、専ら数学的な式の導出、近似の仕方及び電算機へのプログラミングの手順を述べることにする。

使用される実測値は、X-band のスペクトロメーターを用いて、100 KHz の磁場変調のもとに 151°K で得られたものである。

§2. で単結晶でのスピンハミルトニアンの解析, §3. で結晶場定数 $|D|$, $|E|$ の決定, §4. で吟味及び主軸系におけるエネルギー・磁場のダイアグラムについて記述する。

§2. 単結晶での ESR スペクトルの解析

$\text{Cr}^{3+}(3d^3, ^4F_{3/2})$ のスピンは $S=3/2$ で解析に用いられる有効スピンハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \beta \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D\{S_z^2 - S(S+1)/3\} + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

で与えられ、 D, E はそれぞれ tetragonal, orthorhombic な結晶場定数と呼ばれるものである。実験では単結晶を静磁場 \mathbf{H} の中で回転しながら、結晶軸と静磁場のなす角度 (θ) の関数として ESR スペクトルが得られる訳だから、(1) 式の 2 項と 3 項を結晶中に取られた固定座標系 (abc 系) で表わしておくことと便利である。微細構造の項を \mathcal{H}_D と書くことにすれば、

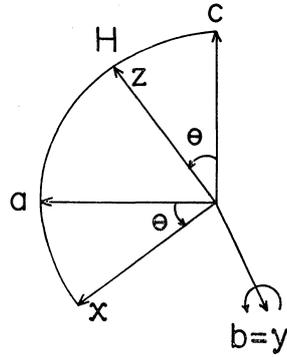
$$\mathcal{H}_D = \mathbf{S}^{(abc)} \cdot \mathbf{D}^{(abc)} \cdot \mathbf{S}^{(abc)} \quad (2)$$

となる。但し $\mathbf{S}^{(abc)}$ は a, b, c 成分で表わしたスピン角運動量ベクトルを表わす。また、

$$\mathbf{D}^{(abc)} \equiv \begin{pmatrix} D_{aa} & D_{ab} & D_{ac} \\ D_{ba} & D_{bb} & D_{bc} \\ D_{ca} & D_{cb} & D_{cc} \end{pmatrix} \quad (3)$$

で、これは 2 階の対称テンソルである。

実験値を用いて (3) 式の各成分を求め、 \mathbf{D} の主値及び主軸の方向余弦を決めるのが以後の仕事である。



第1図. abc 座標系と xyz 座標系の関係 (b 軸まわりの回転)

今第1図のように、 abc 系より θ 回転して得られる動座標系を xyz 系 ($y=b$) とし、磁場 H を z 方向に取ることにする。(3) 式を座標変換行列

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} x & y & z \\ \cos \theta & 0 & \sin \theta & a \\ 0 & 1 & 0 & b \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta & c \end{pmatrix} \quad (4)$$

を使って xyz 系に変換すると、

$$\mathbf{D}^{(xyz)} = \bar{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{D}^{(abc)} \cdot \mathbf{u} \quad (5)$$

より、 $\mathbf{D}^{(xyz)}$ の各成分は、

$$\left. \begin{aligned}
 D_{xx} &= D_{aa} \cos^2 \theta - 2D_{ac} \sin \theta \cos \theta + D_{cc} \sin^2 \theta \\
 D_{yy} &= D_{bb} \\
 D_{zz} &= D_{aa} \sin^2 \theta + 2D_{ac} \sin \theta \cos \theta + D_{cc} \cos^2 \theta \\
 D_{xy} &= D_{yx} = D_{ab} \cos \theta - D_{bc} \sin \theta \\
 D_{yz} &= D_{zy} = D_{ab} \sin \theta + D_{bc} \cos \theta \\
 D_{zx} &= D_{xz} = (D_{aa} - D_{cc}) \sin \theta \cos \theta + D_{ca} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)
 \end{aligned} \right\} (6)$$

で与えられる。従ってこの系で \mathcal{H}_D は

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_D &= \mathbf{S}^{(xyz)} \cdot \mathbf{D}^{(xyz)} \cdot \mathbf{S}^{(xyz)} \\
 &= \sum_{i,j} D_{ij} S_i S_j \quad (i, j = x, y, z) \\
 &= D_{zz} S_z^2 + (1/4) (D_{xx} + D_{yy}) (S_+ S_- + S_- S_+) + (1/2) (D_{zx} - iD_{yz}) (S_z S_+ + S_+ S_z) \\
 &\quad + (1/2) (D_{zx} + iD_{yz}) (S_z S_- + S_- S_z) + (1/4) (D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy}) S_+^2 \\
 &\quad + (1/4) (D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy}) S_-^2
 \end{aligned} \quad (7)$$

と書くことができる。 $D_{xx} + D_{yy} + D_{zz} = 0$ を用いて、これをマトリックス表示すると、

$$\mathcal{H}_D = \begin{pmatrix} 3D_{zz}/2 & \sqrt{3}(D_{zx} - iD_{yz}) & \sqrt{3}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})/2 & 0 \\ \sqrt{3}(D_{zx} + iD_{yz}) & -3D_{zz}/2 & 0 & \sqrt{3}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})/2 \\ \sqrt{3}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})/2 & 0 & -3D_{zz}/2 & -\sqrt{3}(D_{zx} - iD_{yz}) \\ 0 & \sqrt{3}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})/2 & -\sqrt{3}(D_{zx} + iD_{yz}) & 3D_{zz}/2 \end{pmatrix} \quad (8)$$

以後、Cr³⁺イオンで典型的な等方的 g 値⁴⁾、 $g_{\parallel} = g_{\perp} = 1.98$ を仮定することによって (1) 式は、

$$\mathcal{H} = g\beta H S_z + \mathcal{H}_D \quad (9)$$

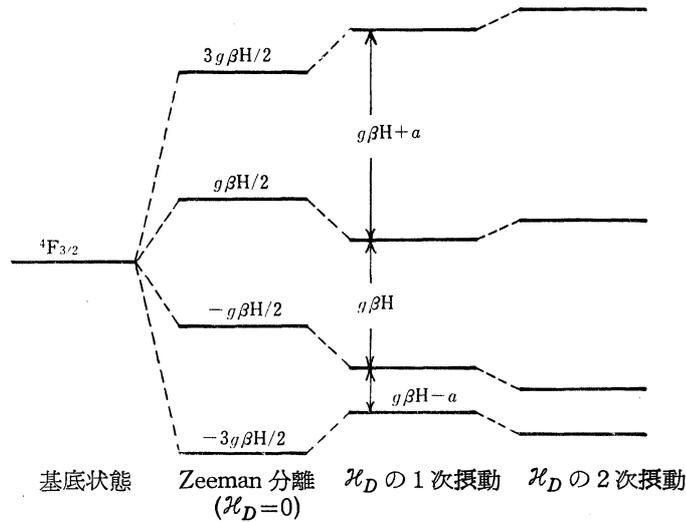
となる。原理的には (9) 式の個有値方程式を立てて 4 つの個有値を求めればよいわけであるが、直接計算するのは非常に面倒であるから、ここでは摂動近似を用いる。 \mathcal{H}_D を摂動項として、(9) 式のエネルギー個有値を 2 次摂動まで求めると、

$$\left. \begin{aligned}
 E_{3/2} &= 3g\beta H/2 + a/2 + 3A/(g\beta H + a) + 3B/4(2g\beta H + a) \\
 E_{1/2} &= g\beta H/2 - a/2 - 3A/(g\beta H + a) + 3B/4(2g\beta H - a) \\
 E_{-1/2} &= -g\beta H/2 - a/2 + 3A/(g\beta H - a) - 3B/4(2g\beta H + a) \\
 E_{-3/2} &= -3g\beta H/2 + a/2 - 3A/(g\beta H - a) - 3B/4(2g\beta H - a)
 \end{aligned} \right\} (10)$$

が得られる。

左辺の E に付けられた添字は、高磁場近似が許される時のスピンの z 成分の個有値に対応し、 A, B, a は

$$\left. \begin{aligned}
 A &\equiv (D_{zz}^2 + D_{yz}^2) \\
 B &\equiv (D_{xx} - D_{yy})^2 + 4D_{xy}^2 \\
 a &\equiv 3D_{zz}
 \end{aligned} \right\} (11)$$



第2図. (10)式で表わされるエネルギーレベルのダイアグラム

と定義される。もし、 $g\beta H \gg a$ と仮定されるならば、よく行なわれるように (10) 式の分母に表われる a を無視することによって、以後の計算は比較的簡単になるが、後述されるようにこの仮定は正しくなくて、(10) 式の形のまま取扱わなければならないことがわかる。また g 値に異方性があれば、(10) 式の導出過程で再吟味が必要となる。こうして得られたエネルギーレベルを図示すると、第2図のようになる。

$S=3/2$ では $\Delta m = \pm 1$ の選択則を満足する遷移は3つが許され、(10) 式より次のエネルギー条件を満足しなければならない。

$$\frac{h\nu}{g\beta} = H_1 + a' + 6A' \cdot \frac{1}{H_1 + a'} + \frac{3B'}{4} \left(\frac{1}{2H_1 + a'} - \frac{1}{2H_1 - a'} \right) \quad (12)$$

$$\frac{h\nu}{g\beta} = H_2 - 3A' \left(\frac{1}{H_2 + a'} + \frac{1}{H_2 - a'} \right) + \frac{3B'}{4} \left(\frac{1}{2H_2 - a'} + \frac{1}{2H_2 + a'} \right) \quad (13)$$

$$\frac{h\nu}{g\beta} = H_3 - a' + 6A' \cdot \frac{1}{H_3 - a'} + \frac{3B'}{4} \left(\frac{1}{2H_3 + a'} - \frac{1}{2H_3 - a'} \right) \quad (14)$$

ここでダッシュを付けたのは、 $D^{(xyz)}$ 成分に $(g\beta)^{-1}$ を掛けて磁場単位にしたことを示し、 H の添字 1, 2, 3 はそれぞれ $1/2 \rightarrow 3/2$, $-1/2 \rightarrow 1/2$, $-3/2 \rightarrow -1/2$ の遷移に対応していることを表わしている。これらの式で左辺は、標準試料の DPPH ($g=2.0036$) を用いて実験的に決められ、右辺の H_1 , H_2 , H_3 は実測値より与えられる量である。残りの A' , B' , a' はテンソン D の成分間の関係を与えるもので、(1) 式中の定数 D, E はこれらより決定されるわけである。以下に筆者等が採った方法を述べる。

§3. D, E の決定

簡単のために (12), (13), (14) 式中のダッシュ記号を取り、改めて A, B, a と書くことにする。(12) 式と (14) 式の差を取って、

$$a(\theta) (\equiv 3D_{zz}) = \frac{H_3 - H_1}{2} + 3A \left(\frac{1}{H_1 + a} - \frac{1}{H_3 - a} \right)$$

$$-\frac{3B}{8} \left(\frac{1}{2H_1+a} - \frac{1}{2H_1-a} + \frac{1}{2H_3+a} - \frac{1}{2H_3-a} \right) \quad (15)$$

が得られる。式中で a, H_1, H_3 はそれぞれ θ の関数であることを注意しておく。

一方(6)式によれば,

$$\begin{aligned} \theta=0^\circ \quad (H//c) & \quad : D_{cc}=a(0^\circ)/3 \\ \theta=90^\circ \quad (H//a) & \quad : D_{aa}=a(90^\circ)/3 \\ \theta=45^\circ \quad (H \text{ in } ca \text{ plane}) & : D_{ac}=a(45^\circ)/3 - (D_{aa}+D_{cc})/2 \end{aligned}$$

が得られる。従って H_1, H_3 として b 軸まわり、即ち ca 面内に磁場があるときの実験値を用いてテンソル D の3つの成分が求まる。残りの3つは、 a 軸まわり及び c 軸まわりの実験値と(6)式によって求められる。以上をまとめてみると、

$$\left. \begin{aligned} H \text{ の方向 } //a & \quad : D_{aa}=a/3 \\ //b & \quad : D_{bb}=a/3 \\ //c & \quad : D_{cc}=a/3 \\ 45^\circ \text{ in } ca \text{ plane} & : D_{ca}=a/3 - (D_{cc}+D_{aa})/2 \\ 45^\circ \text{ in } ab \text{ plane} & : D_{ab}=a/3 - (D_{aa}+D_{bb})/2 \\ 45^\circ \text{ in } bc \text{ plane} & : D_{bc}=a/3 - (D_{bb}+D_{cc})/2 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

前述したように各式に表われる a は、 H の方向 (即ち θ の値) によってそれぞれ異なった値を取ることには注意しなければならない。これらの式によって、 a の値がわかりさえすれば、テンソル D の6つの成分が求められるわけである。そこで、(15)式に立戻って電算機により a の値を求める手順を述べることにする。

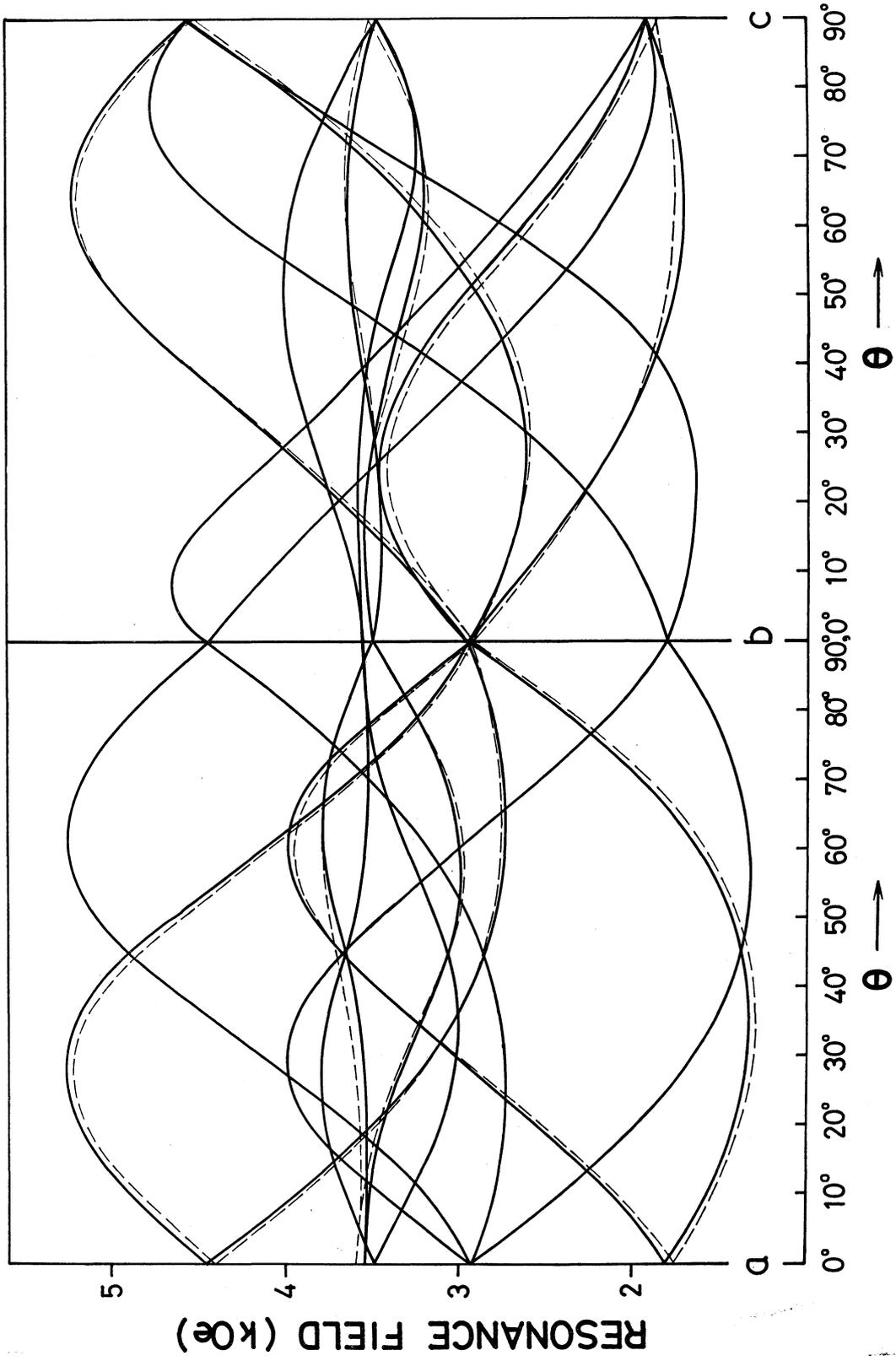
- (1) 第1近似として、(15)式の右辺の第一項だけ (実験値 H_1, H_3) を取り6個の a を求め、
- (2) (16)式にそれぞれを代入してテンソル D の abc 系での6つの成分を求める。
- (3) これらと(6)式の関係を使って、
- (4) (11)式により A, B, a を求める。
- (5) この A, B, a を(15)式の右辺に代入し、新たに a を求める。
- (6) 以下(2)~(5)の操作を自己無撞着になるまで n 回繰り返し、6つの a の値が同時に $|a_n - a_{n-1}| \leq \epsilon$ (指定すべき精度) を満足したら計算をやめる。

この最後の a を用いて(16)式によりテンソル D の成分を出し、これを対角化することによって D の主値及び abc 系での方向余弦が求められる。

第1表 実測磁場

direction of H	// a	45° in ab plane	// b	45° in bc plane	// c	45° in ca plane
H_1 (± 5 gauss)	4460	4905	2955	3175	1925	3360
H_3 (± 5 gauss)	1810	1400	2955	2845	4575	1945

第1表に掲げた実験値を使って、筆者等が得た結果は次のようであった。主軸座標系を XYZ とし、主値 (gauss 単位) 及び方向余弦は、



第3図 ADP中 Cr^{3+} イオンのESRスペクトルの角度依存。実線が実験値、破線が計算値を表わしている。

$$D_{ZZ} = 764 \quad (0.8210, 0.4989, 0.2781)$$

$$D_{XX} = -615 \quad (0.0711, 0.3924, -0.9170)$$

$$D_{YY} = -147 \quad (-0.5667, 0.7721, 0.2864)$$

となり, (1)式の定数 D, E は,

$$|D| = 3|D_{ZZ}|/2 = 1146 \text{ gauss} = (0.100 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$$

$$|E| = |D_{XX} - D_{YY}|/2 = 234 \text{ gauss} = (0.022 \pm 0.001) \text{ cm}^{-1}$$

と求まる。 D, E の符号は低温での実験によって決められるものである。

§4. 結 論

a) 吟味

前節の結果は, 実験値 (H_1, H_3) を θ に関して6点しか用いないということからくる誤差を含んでいる。これを避けるためには, 最小自乗法により実測値を充分生かすことによって D 成分を求めればよいと思われる。しかし結果の解釈⁷⁾にはここで採られた近似計算法で充分であった。精度を吟味する前に, 前節で求めたテンソル D の主値及び主軸方向が正しい値か否かは今一度吟味されなければならない。即ち実験では, ESR スペクトルの角度依存は磁場 H を結晶の3つの軸のまわりで回して調べられる。その結果, (i) $\Delta m = \pm 1$ の遷移で, どれが $1/2 \rightarrow 3/2 (H_1)$ に対応し, どれが $-3/2 \rightarrow -1/2 (H_3)$ に対応しているのかの判断と, (ii) 一つの面 (例えば ca 面) から他の面 (例えば ab 面) へ移るときに, どう連なっていくのかの判別, の2つの問題があり, これらが誤っていると当然のことながら前節の結果も誤ってくる訳である。(i)は後述のエネルギー・磁場のダイアグラムからもわかるように首尾一貫 $D > 0$ (或いは $D < 0$) 等と仮定すれば問題はなくなる。(ii)は結晶の対称性からくる複雑な角度依存パターンから, 注目している site をどう選び出すかという問題で, これは実験者の経験と洞察力で選択できる場合が多い。しかし確実を期するためには, 可能なつながら全部について計算し, 結果の段階で拾捨選択を行えばよい。それでも尚疑問が残る場合には (12)~(14)式により, 得られた D の成分を用いて共鳴磁場 (H_1, H_2, H_3) を θ の関数として逆に計算し, 実験値と比較すればよい。

第3図に ESR スペクトルの角度依存が示され, 両者が比較されている。図で左側半分は磁場が ab 面内にあるとき, 右側半分は磁場が bc 面内にあるときに得られるもので, 実験値は実線で表わされ, 逆算された H_1, H_2, H_3 は破線で表わされている。尚 ca 面内に磁場があるときのパターンは, この結晶の対称性 (点群 $\bar{4}2m$) を反映して, 第3図右側半分と同じものとなるので, 重複を避けるために除かれた。実線と破線の不一致は, \mathcal{H}_D の項が摂動として取り扱える最大限 ($g\beta H$ の約 $1/3$ の大きさ) であったこと, 即ち高磁場近似が成立する限界であったことが最大の原因と思われる。しかし, この方法によって $|D|, |E|$ は約 1% の誤差で求められることがわかった。

b) 主軸系におけるエネルギーレベル

主軸系 (XYZ 系) では, エネルギー個有値は次のように簡単な形で与えられる。

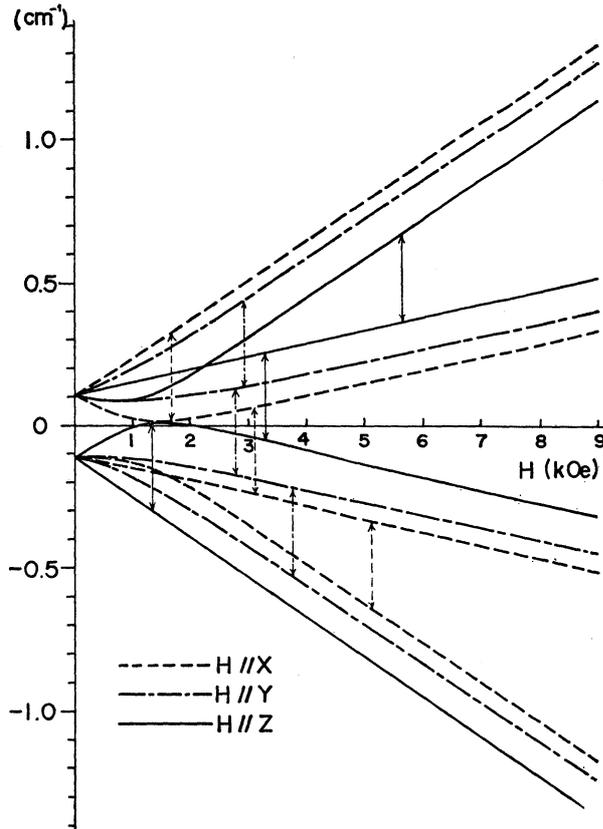
$H//Z$ の場合

$$\left. \begin{aligned} E_4 &= g\beta \left\{ H/2 + \sqrt{(H+D)^2 + 3E^2} \right\} \\ E_3 &= g\beta \left\{ -H/2 + \sqrt{(H-D)^2 + 3E^2} \right\} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} E_2 &= g\beta \left\{ H/2 - \sqrt{(H+D)^2 + 3E^2} \right\} \\ E_1 &= g\beta \left\{ -H/2 - \sqrt{(H-D)^2 + 3E^2} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$H//X$ の時には上式で、 $D \rightarrow -(D+3E)/2$, $E \rightarrow -(E-D)/2$, $H//Y$ の時には $D \rightarrow -(D-3E)/2$, $E \rightarrow (E+D)/2$ とそれぞれ置換することによって4つのエネルギーを求めることができる。

§3 で求めた $|D|$, $|E|$ を用いてエネルギー・磁場のダイアグラムを求めると、第4図のように得られる。



第4図 ADP 中 Cr^{3+} イオンのエネルギー・磁場のダイアグラム ($g=1.98$, $D=-0.100\text{cm}^{-1}$, $E=-0.022\text{cm}^{-1}$).

この図では、 $D < 0$, $E < 0$ と仮定されている。§4. a) で触れたように、他の D, E の符号の組み合わせは、それぞれ第4図に関して次のように描き直せばよい。

$D < 0, E > 0$: $H//X$ と $H//Y$ が入れかわる。

$D > 0, E < 0$: $H//X$ と $H//Y$ が入れかわり、上下がすべて逆転する。

$D > 0, E > 0$: 上下がすべて逆転する。

図中の矢印は、X-band (約 0.3cm^{-1}) で起る遷移の位置を示している。単結晶をすりつぶした粉末試料の ESR スペクトルは、この矢印の位置に観測される。従って逆に、粉末試料の ESR スペクトル (実測値 ($H//Z$): $H_1=1310\text{ gauss}$, $H_2=5660\text{ gauss}$) と (17) 式により $|D|$, $|E|$ の大略の値を求めることができる。こうして求められた値は、 $|D|=1080\text{ gauss}$, $|E|=240\text{ gauss}$ で、§3 の結果に非常に近いことがわかり、筆者等の計算を支持してくれることが確かめられた。

本稿は、筆者が内地留学中に、九州大学理学部物理教室福田研にて行なった実験と計算をもとにしたものである。留学中に、福田先生、水野先生（現、福岡大学）、藤田先生、松村先生、相木氏（現、日立中研）、古賀氏、他の教室員諸氏から寄せられた御厚志に感謝申し上げる。

References

- (1) M.H.L. Pryce: Proc. Phys. Soc., **A63**, 25 (1950).
- (2) A. Abragam and M.H.L. Pryce: Proc. Roy. Soc., **A205**, 135 (1951).
- (3) B. Bleaney and K.W.H. Stevens: *Paramagnetic Resonance*, Rep. Prog. Phys., **16**, 108 (1953).
- (4) W. Low and E.L. Offenbacher: *Solid State Physics* ed. F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1965) Vol. **17**, p. 135.
- (5) D.J.E. Ingram: *Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies*, Butterworth and Co. (Publishers) Ltd. (1967).
- (6) K. Niimori, T. Kawano, K. Hukuda and N. Fujita: J. Phys. Soc. Japan **28**, 801 (1970).
- (7) T. Kawano, K. Niimori, K. Hukuda and N. Fujita: J. Phys. Soc. Japan **29**, 633 (1970).