

V-Band におけるルビーの ESR

立川 敏明*・上田 和男*・井上 正*・八木 寿郎*

ESR of Ruby at V-Band Region

Toshiaki TATSUKAWA, Kazuo UEDA, Masasi INOUE, and Hisao YAGI

(Received Oct. 9, 1972)

The angular dependence of the ESR signals for Cr^{3+} in ruby relative to the c-axis has been measured at 300 and 4.2 K by a V-band (50 GHz) spectrometer. Since the microwave frequency used is much larger than the frequency corresponding to the zero field splitting $2D$ (≈ 10 GHz), compared with the usual X-band (10 GHz), the ESR signals are found to consist of three lines corresponding to the transitions of spin S ($1/2, 3/2$), ($1/2, -1/2$), and ($-1/2, -3/2$). The following parameters in the spin Hamiltonian have been obtained from the results; $|D| = 0.1941 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 1.984$, and $g_{\perp} = 1.987$. These values are used to calculate numerically the angular dependence for each transition by a computer to a second order perturbation. Except the behavior of the transition ($1/2, 3/2$), the observed values are in good agreement with the calculated values. Discussion is made together with other data reported so far.

1 序 論

ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) は固体レーザーやレーザーに広く使用されている材料で、今日多くの研究が行なわれている。なかでも、光学的、マイクロ波分光的な実験は非常に沢山ある。後者の分野でも電子スピン共鳴 (ESR), 電子-核二重共鳴 (ENDOR), 核磁気共鳴 (NMR) 等に関して多くのデータが報告されている。これらは主に磁性イオン Cr^{3+} を囲む電子状態, すなわち結晶場についての知見を得ることを目的としたものである。しかしながら、たとえば Cr^{3+} の電子状態を記述するスピンハミルトニアン中に出てくる微細構造定数は 5 GHz 程度であるが、これは現在 ESR によく使用されている X-band のゼーマン周波数 10 GHz と同程度である。このため X-band ESR から得られるスペクトルは電子スピンの複雑なエネルギー状態を反映したものとされる。¹⁾ これまでわれわれは日本で初めて (恐らく世界でも初めて) の高い周波数帯に

ある V-band (50 GHz) 領域の ESR 及び ENDOR 装置を開発し、この装置を用いてルビー中 Cr^{3+} の ESR 信号の角度依存性を調べてきた。²⁾ これにはゼーマン周波数が V-band では微細構造定数より一桁大きいため、スペクトルの解析が簡単化される利点がある。前報では、²⁾ 主に 300K で得られた ESR スペクトルをスピンハミルトニアンの一次の摂動計算を行なって比較検討した。実験値と計算値とは、大体よく一致することが明らかになった。その後、さらに主として、空洞共振器を改良し銅製から銅線壁型 (*wired-wall*), そして超伝導線等の利用を加え、極低温で実験を行なうことができるようになった。

ここでは、これまで得られた 300K および 4.2K におけるルビー中の Cr^{3+} のスペクトルを整理し、これらと摂動計算を二次まで行なった計算値とを比較検討した。その結果、液体ヘリウムの温度に下げても ESR スペクトルの温度変化は殆んどないこと、また前回報

*Department of Applied Physics.

告した, D , g_{\parallel} , g_{\perp} の値も殆んど同じになることがわかった。しかし, 二次まで摂動計算した結果と実験結果とが完全に一致したわけではなく, まだ十分説明できない点も存在するので, これは将来への問題である。

2 理論的考察

1) ルビー中 Cr^{3+} のエネルギー状態

ルビーは Al_2O_3 に Cr_2O_3 を少量添加して作られる単結晶で Cr^{3+} は Al^{3+} を置換して入っていることが知られている。図1のようにルビーの結晶構造(菱面体格子で空間群は D_{3d}^6) は Cr^{3+} イオンが負の酸素イオン O^{2-} の作る正八面体のほぼ中心にある。 Cr^{3+} イ

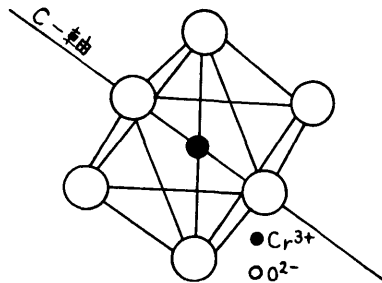


図1 ルビーの結晶構造。c軸は3回対称軸である。

オンは不完全内殻を有するので, 外殻電子が酸素イオンと結合してもスピン角運動量及び軌道角運動量(実際には *orbital-quenching* のため軌道角運動量は殆んどない)に由来する磁気モーメントを持ち, Crの濃度がうすい場合は常磁性を示す。さらに, 分子軌道法によれば $3d$ 軌道は自由イオンのときには五重に縮退しているが, 立方対称の結晶場中においては三重の d_e と二重の d_r 軌道とに分離される。したがって Cr^{3+} ($3d^3$) の基底状態は d_e^3 であり, ちょうど副殻 d_e が半分だけつまっている。さらに, 交換相互作用のため *Hund-rule* によりスピンは同方向を向いて, 合成スピンは $3/2$ である。この状態を群論的な記号では 4A_2 と表わされる。ここで左肩の数字はスピン多重度を表わし, A_2 は対称操作に対する群論の性質により得られた既約表現である。励起状態は $d_e^2 d_r^1$ で, 軌道的に三重縮退の二つの状態に分かれ, エネルギーの低い方を 4T_2 , 高い方を 4T_1 と書く。さらに, d_e^3 ではあるがそのうちのスピンの一つが逆方向になり交換エネルギーの高くなった状態を 2E , 2T と表わす。これらのエネルギーレベルの状態を図2に示す。ルビーの場合

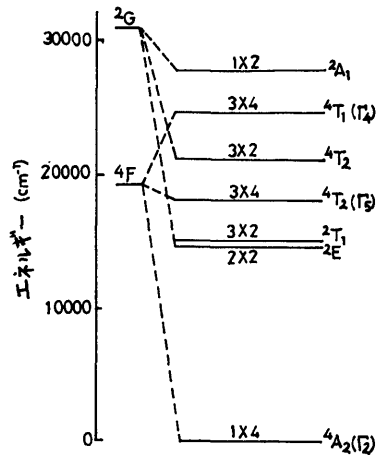


図2 エネルギー状態図⁷⁾

は, 図示したように光学測定から, 基底状態と励起状態のエネルギー差は $\sim 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ となることが知られている。

2) 微細構造定数 D と g 値

Cr^{3+} イオンは, 前述したように酸素イオン O^{2-} の作る正八面体の中心にあって立方対称的な結晶場に入っているのであるが, 実際には中心になく少しずれた位置にあり, むしろ三回対称な結晶場にある。この三回対称軸は光学 c 軸に一致している。そのため, 立方対称場中ではスピン縮退していた基底状態の四重項はスピンの z 成分 S_z が $\pm 3/2$ と $\pm 1/2$ の二つの状態に分離し, そのレベル差は, $2D = \text{約 } 0.38 \text{ cm}^{-1}$ である。Sugano と Tanabe⁸⁾ によると, この分離 δ は

$$\delta = 2D = \frac{4}{3} g^2 K / \{W({}^4A_2) - W({}^4T_2)\}^2 \dots\dots(1)$$

と表わされ, Cr^{3+} と酸素イオン O^{2-} の共有結合性を考慮して得られた値 δ は 0.24 cm^{-1} である。⁴⁾ ここで D は後述するスピンハミルトニアンに出てくる微細構造定数であり, $W({}^4A_2)$, $W({}^4T_2)$ はそれぞれ 4A_2 , 4T_2 状態のエネルギーである。また K は三回対称の結晶場の目安を表わすパラメーターで, ここでは 300 cm^{-1} であり, g' は一電子のスピン-軌道相互作用を通じて基底状態 d_e と励起状態 d_r をつなぐ成分の値である。

このようにルビー中の Cr^{3+} は三回対称の結晶場の中にあり, その基底状態は軌道縮退がないので軌道-格子相互作用が小さいから格子振動による影響も少なく, 室温でスピン共鳴の観測ができるけれども, この状態でのスピンは全く自由なイオンの値と同一ではなく, 結晶場で分離した励起状態とスピン-軌道相互作用を通して結晶場に結びつけられている。このよう

な理由から、スピンハミルトニアンに出てくる g 値もまた自由スピンの g 値, 2.0023 から $4g$ だけ変化する。⁸⁾

$$\Delta g_{\parallel} = \frac{8}{3} k' c'_{\parallel} / \{W(^4T_2) - W(^4A_2)\} \quad \dots\dots(2)$$

$$\Delta g_{\perp} = \frac{8}{3} k' c'_{\perp} / \{W(^4T_2) - W(^4A_2)\} \quad \dots\dots(3)$$

ここで k' は軌道角運動量の *reduction factor* (縮約因子) とよばれ, ここでは 1 である。

c'_{\parallel} , c'_{\perp} は前述した c' の三回対称軸に平行, 垂直成分を表わす。このようにして, Sugano⁴⁾ によって理論的に求められた値と, X-band 及び Q-band の実験から Terhune⁵⁾, Lambe によって得られた実験値とを表 1 に示す。表 1 において D の値が実験値と理論値で少し違っているのは理論値の近似法による違いであることが指摘されている。⁴⁾

表 1 D, g_{\parallel} , g_{\perp} の理論値と実験値

	D (cm^{-1})		g_{\parallel} g_{\perp}	
理論値	-0.12		a	a
実験値	300K	4.2K	b	b
	-0.1937	-0.1919	c	c
実験値(零磁場)	-0.1917 -0.1909		b	—

a 文献 4, b 文献 5, c 文献 6

3) スピンハミルトニアン

ルビー中 Cr^{3+} に対するスピンハミルトニアンはよく知られているように,⁷⁾

$$\mathcal{H} = \beta S \cdot gH + D(S_z^2 - 5/4) \quad \dots\dots(4)$$

である。ここで β : Bohr 磁子, S : 電子スピン

S_x, S_y, S_z : S の成分

g : $g_x = g_{\parallel}$, $g_{yz} = g_{yy} = g_{\perp}$ を成分にもつテンソル

D: 微細構造定数

第一項はゼーマン項, 第二項は結晶場の項である。いま, 第一項が第二項にくらべて十分大きく, 第二項を摂動と考えて摂動第二項まで解くと, スピン S の磁場 H 方向成分の磁気量子数が M_s である状態に対する固有値 E_{M_s} は,

$$\begin{aligned} E_{M_s} &= g\beta HM_s \\ &+ \frac{D}{2} (3g_{\parallel}^2/g^2 \cdot \cos^2\theta - 1) M_s^2 \\ &+ \frac{1}{2g\beta H} (D \cdot g_{\perp} g_{\parallel} / g^2 \cdot \sin\theta \cos\theta)^2 \cdot M_s \\ &\quad \times \{8M_s^2 - 14\} \\ &+ \frac{1}{8g\beta H} \{D(1 - g_{\parallel}^2 \cos^2\theta / g^2)\}^2 \cdot M_s \\ &\quad \times \left\{ \frac{13}{2} - 2M_s^2 \right\} \quad \dots\dots(5) \end{aligned}$$

となる。

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2\theta + g_{\parallel}^2 \cos^2\theta$$

θ : c 軸と外部磁場のなす角度

したがって, 電子スピン共鳴の条件は, よく知られているように次のように表わされる。

$$E_{M_s} - E_{M_s-1} = \Delta E_{M_s, M_s-1} \quad \text{として}$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{M_s, M_s-1} &= g\beta H \\ &+ (M_s - 1/2) \cdot D \cdot (3g_{\parallel}^2 \cos^2\theta / g^2 - 1) \\ &+ \frac{2}{2g\beta H} (D \cdot g_{\parallel} g_{\perp} / g^2 \cdot \sin\theta \cos\theta)^2 \\ &\quad \times \{24M_s(M_s - 1) - 6\} \\ &+ \frac{1}{8g\beta H} (D \frac{g_{\perp}^2}{g^2} \sin^2\theta)^2 \{9/2 - 6M_s \\ &\quad \times (M_s - 1)\} \quad \dots\dots(6) \end{aligned}$$

これからスピン共鳴のマイクロ波周波数 ν とすると,

$$h\nu = \Delta E_{M_s, M_s-1} \quad \dots\dots(7)$$

と表わされる。そこで ESR 実験より各定数を求めるために, これらを整理すると次のようになる。すなわち, $\theta = 90^\circ$ の時は $\sin\theta = 0$ であるから (6) 式の, 二次の項が消えて

$$\Delta E_{g/2, 1/2} = g_{\perp} \beta H_{g/2, 1/2} - D$$

$$\Delta E_{-1/2, -3/2} = g_{\perp} \beta H_{-1/2, -3/2} + D \quad \dots\dots(8)$$

となる。ここで $H_{g/2, 1/2}$, $H_{-1/2, -3/2}$ は ν を一定にしたときのそれぞれの遷移の共鳴磁場である。(8) 式の差より,

$$2D = g_{\perp} \beta (H_{g/2, 1/2} - H_{-1/2, -3/2}) \quad \dots\dots(9)$$

となる。(9) 式, (8) 式, (7) 式を使うと結局,

$$h\nu = \frac{1}{2} g_{\perp} \beta (H_{g/2, 1/2} + H_{-1/2, -3/2}) \quad \dots\dots(10)$$

となる。ここで ν , $H_{g/2, 1/2}$, $H_{-1/2, -3/2}$ を実測より求めれば, g_{\perp} が導出できる。さらに, その g_{\perp} を使うと (9) 式より D が求められる。一方, $\theta = 180^\circ$ のとき, $\Delta E_{1/2, -1/2}$ を使うことによって, D の項は一次, 二次とも消えて

$$h\nu = g_{\parallel} \beta H_{1/2, -1/2} \quad \dots\dots(11)$$

となり, $H_{1/2, -1/2}$ を実測することにより g_{\parallel} を求めることができる。

3 実験と結果

実験装置はすでに報告した V-band の ESR, END OR 装置^{9), 9)} を用い, 試料は X 線回折により得られたパターンから c 軸のよく分った Cr 濃度が 0.3% の通称ピンクルビーを使用した。 c 軸と静磁場の角度は, 電磁石を試料の周りに回転して, 約 10° おきに測定した。磁場の測定は NMR¹⁰⁾ 及びガウスメーターで測定した。また, マイクロ波発振周波数はリベラ変調方

式の AFC で安定化され、その信号は試料共振器と同じ共振波長を持つようにされた標準空洞共振器からとり出し、その固有共振周波数は共振軸目盛から $46.68 \text{ GHz}^{10)}$ であった。試料共振器には *Superconducting wired-wall cavity*¹¹⁾ を使用し、最近われわれが試作した He 気泡の影響の少ない熱伝導型共振器も合わせて併用した。それについては別に報告する。

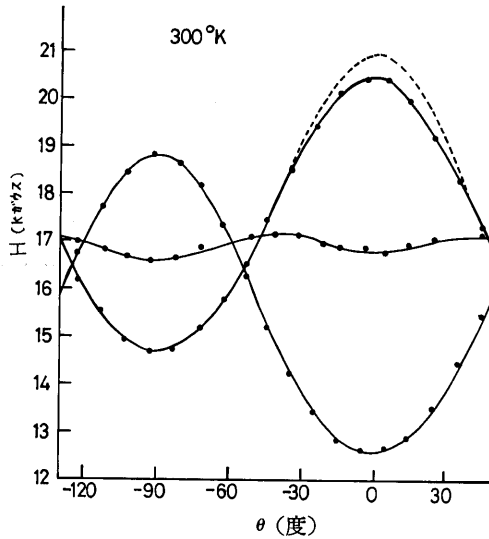


図3 300Kにおける ESR の実測値。 θ は外部磁場と c 軸のなす角度であり、破線は計算値を示す。

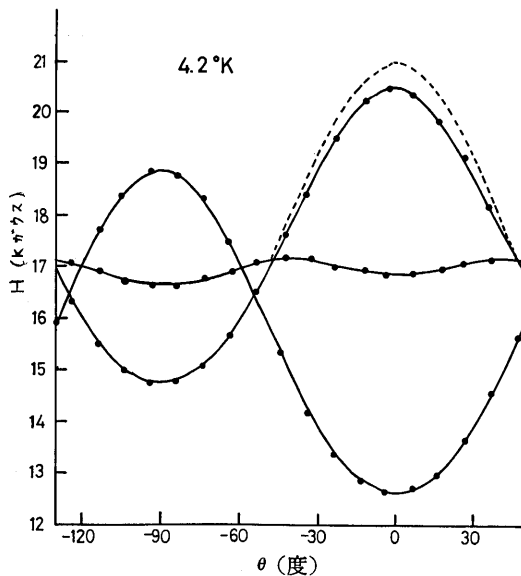


図4 4.2Kにおける ESR の実測値。 θ は外部磁場と c 軸のなす角度であり、破線は計算値を示す。

300K と 4.2K において、ESR 共鳴磁場 H の角度依存性について得られた結果をそれぞれ 図3, 図4 に示す。図中破線は後述する計算値である。図から 300K と 4.2K の測定結果は多少 300K の方にデータのばらつきがある程度で、その他は全く一致している。これらの測定結果から、(9)式、(10)式、(11)式を使って得た D , g_{\parallel} , g_{\perp} は次のようであった。

D	g_{\parallel}	g_{\perp}
-0.1941 cm^{-1}	1.984	1.987

4 考 察

1) 計 算 値

まず、V-band での ESR 信号の角度依存性を評価してみたい。上述のように、4.2K と 300K で得られた数値、 $D = -0.1941$, $g_{\parallel} = 1.984$, $g_{\perp} = 1.987$ を用いて、(6)式から電子計算機によって角度依存性を計算した。その結果を図5に示す。図において実線は摂動一

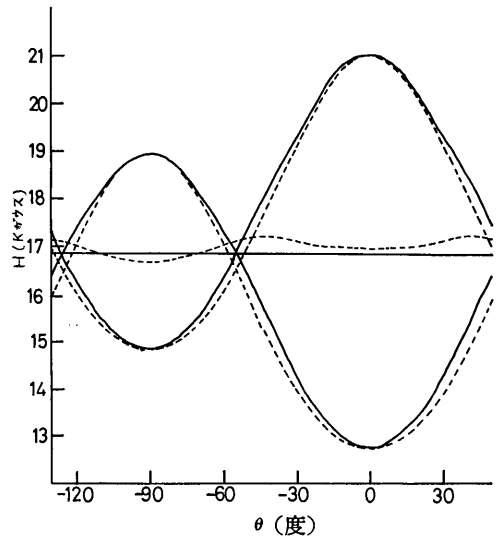


図5 $D = -0.1914 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 1.984$, $g_{\perp} = 1.987$ を用いた計算値。実線は摂動一次項を表わし、破線は摂動二次項を表わす。

次項まで、破線は摂動二次項までの計算値である。この曲線は前節の測定結果と殆んど一致し、一致しない所を図3, 図4では破線で計算値を示した。

2) 温 度 依 存 性

今回の実験で得た D の値は $H_{3/2, 2/1}$ と $H_{-3/2, -1/2}$ との差から求めるものであるから、 D の値の温度変化は認められなかったが、これは Kikuchi 等の X, Q-band での実験値が三桁目で温度変化しているのに較

べられるものである。これは V-band での ESR の観測値の方が序論で述べた理由により、エネルギー状態の混合 (*mixing*) がより少ないためと思われる。また別の見地から、軌道縮退がない場合、格子振動の影響が殆んど観測されないという事実と一致している。しかし D の値そのものは零磁場で直接測定された実験値よりも三桁目のところで差がみられる。

3) 実測値と計算値

図からわかるように、破線の部分を除いて計算値と実測値はよく一致している。すなわち、線形としては殆んど(7)式の二次摂動近似で説明されている。しかし、図3、図4の破線で示した 180° 近辺のところでは、約 500 ガウス程度計算値と差があり、この時のゼーマンエネルギーに相当する磁場は約 20 K ガウスであるから、1/40 程度の差があることになる。

このように、計算値と実測値の違いは原理的には次のようなものが考えられる。

i) 摂動近似(5)式

ii) D, g の値の違いによる差

iii) スピンハミルトニアン(4)式

i) の要因に対しては、摂動近似の order 評価をすればよい。そのために(5)式を次のように書き表わす。

$$E = g\beta H \{ 1 + a_1(D/g\beta H) + a_2(D/g\beta H)^2 + a_3(D/g\beta H)^3 + \dots \} \quad \dots\dots(12)$$

ここで $g\beta H = h\nu \doteq h \times 50\text{GHz}$

$$D \doteq 0.2\text{cm}^{-1} \doteq h \times 5\text{GHz}$$

$a_1, a_2, a_3, \dots, 1$ の桁の摂動展開係数

これから

$$D/g\beta H = 1/10, \quad (D/g\beta H)^2 = 1/100,$$

$$(D/g\beta H)^3 = 1/1000$$

となる。したがって三次以上の項からの寄与は高々 1/400 程度である。また、図4、5の点線の部分では奇数次の項しかかかないということもあるので、これでは計算値と実測値の差を説明できない。

ii) の D の値の変化は実験的には零磁場に較べて磁場が加わると大きくなる傾向にあり、それは D/100 程度であるからこれは高々 1/400 程度である。(1)式によると、D は g'^2 と K に比例する。K は三軸対称電場を d_e 軌道状態にわたって平均すると求められるが、これが磁場依存することは考えられない。しかし、 g' は電子の ℓ -s 結合 operator を d_r , d_e の軌道状態で求めるので、多少の値の変動が考えられる。しかし、 g'^2 から考えてもわかるように、磁気的状態 (スピン状態) が $3/2$ と $-3/2$ には同じ寄与を与えるもので、これは *Kramas* 縮退は破らない。一方、g 値の違いも同様に g' の変化より考えられる。しかしながら(2)式

によると $4g$ の表式に対してであることを考え合わせると非常に少ないものとなり、ももとの $4g \approx 0.02$ に対して 1/100 程度の変化であるとするとも 0.0002 となりゼーマン項に対して 1/10000 程度である。しかしながらこれは磁気的状態 (スピン状態) に直接的に関係する量である。

iii) の要因はスピンハミルトニアン(4)式の超微細相互作用の項を省略したことにある。ルビーでは Cr^{3+} の電子スピンと ^{53}Cr 核スピン $3/2$ とのフェルミ型相互作用⁹⁾と、 Cr^{3+} と Al^{27} 核スピン $5/2$ との *dipole* 型相互作用¹²⁾が考えられる。 ^{53}Cr は自然含有率 9.5% の同位元素であり、 Cr^{3+} と ^{53}Cr 核の相互作用の大きさは 50 MHz 程度である。したがってゼーマン項に対して 1/1000 程度である。さらに、 Al^{27} 核— Al^{27} 核相互作用は最近接間で 0.398 KHz 程度であるのでこれは無視される程小さい。

以上 i), ii), 及び iii) ととも 500 ガウス程度の計算値と実測値との差を説明するためには不充分である。しかし、図から分かるように 180° における $(3/2, 1/2)$ 遷移だけが異なり、 $(1/2, -1/2)$, $(-1/2, -3/2)$ 遷移は一致しているということは、c 軸に平行な磁気的相互作用に基づくものが存在するのではないかと思われる。したがって今後、磁気相互作用の因子である g 値、超微細相互作用を含めて、 Cr^{3+} イオンの電子状態を詳しく検討する必要があると思われる。

謝 辞

この実験を行なうにあたり、実験助手を担当してくれた応用物理学科学生、竹内正道、前田伸一君と、貴重な議論をしてくれた、東京教育大理学部西沢誠治君に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. E. Geusic : Phys. Rev. 102 (1956) 1252.
- 2) 八木, 立川, 西沢 : 福井大工報 16 (1968) 339.
- 3) S. Sugano and Y. Tanabe : J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 880.
- 4) S. Sugano and M. Peter : Phys. Rev. 122 (1961) 381.
- 5) C. Kikuchi, J. Lambe, G. Makhov, and R. W. Terhune : J. appl. Phys. 30 (1959) 1061.
- 6) N. Laurance and J. Lambe : Phys. Rev. 132 (1963) 1029.
- 7) A. Abragam and B. Bleaney : *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* (Oxford Press, Oxford, 1970), p. 157.
- 8) 八木, 井上, 立川, 山本 : 福井大工報 18 (1970) 23.
- 9) H. Yagi, M. Inoue, T. Tatsukawa, and T. Yamamoto : Japau. J. appl. Phys. 9 (1970) 1386.
- 10) 八木, 立川 : 福井大工報 15 (1967) 283.
- 11) H. Yagi, M. Inoue, T. Tatsukawa, O. Yaeguchi and S. Kato : Japan. J. appl. Phys 9 (1970) 1534.
- 12) A. H. Silver, T. Kushida, and J. Lambe : 125 (1962) 1147.