

RbCaF<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup> の EPR

荒川正徳・蛭子博志

物理学教室

(1979年9月8日受理)

Electron Paramagnetic Resonance of Cr<sup>3+</sup> in RbCaF<sub>3</sub>

Masanori ARAKAWA and Hiroshi EBISU

Department of Physics

(Received September 8, 1979)

An EPR investigation of Cr<sup>3+</sup> in RbCaF<sub>3</sub> has been carried out over a temperature range 300–80 K. The spectrum with cubic symmetry has been observed at room temperature. In lower symmetry phase, the spectrum with tetragonal symmetry has been observed. The spectrum for multidomain sample at 82 K is analyzed and the result suggests that  $g_{//}-g_{\perp}$  would be positive. The temperature dependence of the fine structure parameter  $D$  supports the transition temperature  $T_c$  to be 193 K obtained from the crystallographic measurements. The result of  $g_{//}-g_{\perp}>0$  are discussed qualitatively by the change of the crystal field caused by the phase transition comparing that of the Cr<sup>3+</sup>-nearest neighbor Cd<sup>2+</sup> vacancy center in RbCdF<sub>3</sub>.

## 1. 緒言

ペロブスカイト型結晶構造の化合物では SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>等の酸化物を中心として多くの結晶が立方対称の構造から少し歪んだ低対称の構造に相転移することが知られている。最近フッ化物についてもいくつかの結晶について構造相転移の報告がなされている。<sup>1-4)</sup> 電子常磁性共鳴 (EPR) 法では結晶中に磁性イオンを不純物として挿入し、これを探針として相転移の構造変化を見る。結晶中の磁性不純物イオンは結晶電場の影響を強く受け、それが EPR スペクトルの微細構造として反映されているため、この微細構造を通して周囲イオンのごくわずかな変位を見ることができると EPR は構造相転移の研究に有力な方法の一つである。

RbCaF<sub>3</sub> は複屈折、比熱および Ca<sup>2+</sup> に置換された Fe<sup>3+</sup> の EPR の測定から 193 K で SrTiO<sub>3</sub> と同様の立方対称から正方対称への構造相転移を起こすことが Modine<sup>1)</sup> らによって最初に報告された。X線構造解析からは、相転移の転移温度が 193 K で、正方対称相の空間群は  $D_{4h}^{19}$  であることが報告され、これに続く RbCaF<sub>3</sub>: Mn<sup>2+</sup> の EPR

ではこの転移温度を用いて微細構造パラメーターの温度変化が議論された。<sup>2)</sup> この相転移がブリルアン・ゾーンの境界の光学モードで F<sup>-</sup> イオンがつくる八面体の交互の回転の格子振動である R<sub>25</sub> モードの一つが凍結することによる直接の検証は、RbCaF<sub>3</sub> と同様の相転移を起こすことが X線構造解析から知られている RbCdF<sub>3</sub> において Fe<sup>3+</sup><sup>2)</sup> または Cr<sup>3+</sup><sup>5)</sup> を挿入した EPR で行なわれた。Cr<sup>3+</sup> を挿入した試料では探針として結晶軸上の最隣接 Cd<sup>2+</sup> vacancy を伴った Cr<sup>3+</sup> 中心が用いられた。この中心では、Cr<sup>3+</sup> と vacancy との間に介在する F<sup>-</sup> イオンの vacancy による歪みが結晶電場に反映し微細構造の主軸の回転としてスペクトルに現れ、相転移の回転モードが検出された。<sup>5)</sup> この歪みには相転移の回転モードの凍結とともに母体に起こる格子定数の変化等の立方対称からの変位も反映されている。

vacancy を伴わない Cr<sup>3+</sup> 中心では、 $S=3/2$  で Cr<sup>3+</sup> を囲む F<sup>-</sup> イオンの八面体の回転には何ら影響されないが、この格子定数の変化に対応する周囲イオンの立方対称からのわずかな変位には鋭敏に感応することが期待される。

RbCaF<sub>3</sub> に Cr<sup>3+</sup> を挿入して EPR を観測したところ、

室温で vacancy 等の電荷補償を近傍に伴わない  $\text{Cr}^{3+}$  中心の EPR を観測した。この論文では  $\text{Cr}^{3+}$  中心への構造相転移の反映についての実験結果について述べる。

## 2. 実験および結果

$\text{RbCaF}_3$  の単結晶は  $\text{CaF}_2$  と  $\text{RbF}$  をそれぞれ等モル混合しさらに  $\text{CrF}_3$  を 0.3% 混入させた後グラッシーカーボンのもつぼに入れて通常の Bridgman 法で作成した。得られた結晶は  $\text{KMgF}_3$  等と同様に  $\{100\}$  面でへき開した。EPR スペクトルの測定には 100kHz の高周波磁場変調方式による K-band スペクトロメーターを使用した。共鳴点の磁場はプロトンの核磁気共鳴により 0.5 G の精度で測定された。試料の温度は銅-コンスタンタンの熱電対で測定された。

EPR の測定は 300~80 K の温度範囲で行った。室温で得られたスペクトルは結晶の (001) 面内で試料を回転してもその中心の共鳴点は変化しない。これはこのスペクトルが近傍に vacancy 等を伴わない  $\text{Cr}^{3+}$  中心によることを示している。この  $\text{Cr}^{3+}$  中心は試料の (001) 面内の回転とともに  $90^\circ$  周期で変化する構造を持っている。この構造はスペクトルの全体の拡がりには顕著な変化を示さないことから  $\text{Cr}^{3+}$  の不対電子と最隣接  $\text{F}^-$  イオンの  $^{19}\text{F}$  核との間の相互作用による極超微細構造と考えられる。磁場と結晶軸とがほぼ一致する近傍では重なり合った 3 本の共鳴線が見られる、その重なり dip が最も深い方向は対称性のよい結晶軸  $[100]$  の方向と考えられるので磁場に対する結晶軸の設定はこの dip によって行なった。300 K における  $\text{H} \parallel [100]$  のスペクトルを Fig. 1 に示す。このスペクトルは  $\text{Mg}^{2+}$  に置換された  $\text{KMgF}_3:\text{Cr}^{3+}$  のスペクトルに酷似しており、 $\text{Cr}^{3+}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  と置換されて 6 個の  $\text{F}^-$  イオンに囲まれた立方対称の結晶場の中にあると結論できる。

前述のように  $\text{RbCaF}_3$  は  $\text{SrTiO}_3$  の 105 K の相転移と同様に  $R_{25}$  モードの凍結により立方対称から正方対称に相転移することが知られている。正方対称相の一部を Fig. 2 に示す。Fig. 2 に見られるように紙面に垂直な結晶軸 ( $c$  軸) のまわりに  $\text{F}^-$  イオンの八面体が交互に回転して凍結している。正方対称相の典型的な例として 80 K のスペクトルを Fig. 1 a) に示す。この正方対称相の  $\text{Cr}^{3+}$  中心のスペクトルでは、Fig. 1 a) に示されているように立方対称相のスペクトルの外側に新しい共鳴線が現れる。

正方対称の結晶場における  $\text{Cr}^{3+}$  のスペクトルは次のスピニハミルトニアン

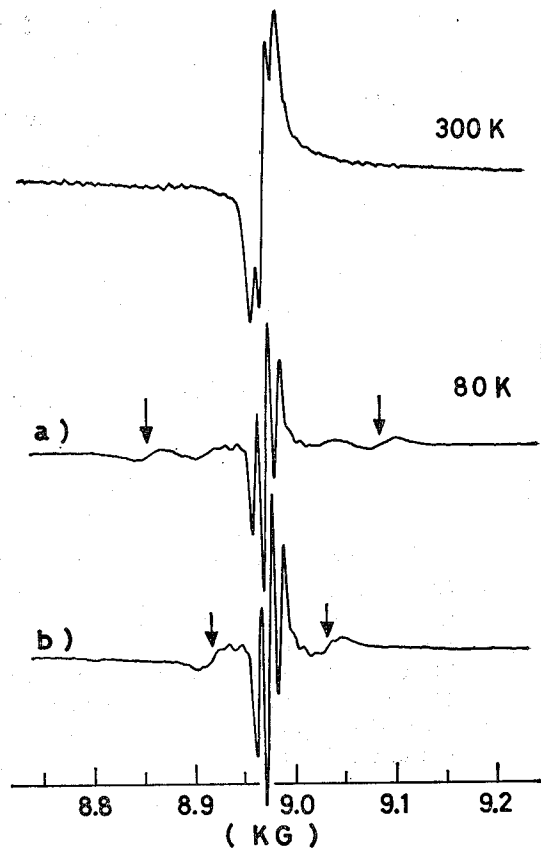


Fig. 1 Typical EPR spectrum for  $\text{RbCaF}_3:\text{Cr}^{3+}$  in cubic phase at 300 K with magnetic field parallel to the  $[100]$  direction and in tetragonal phase at 80 K with magnetic field parallel to the a)  $[100]$  and b)  $[010]$  directions.

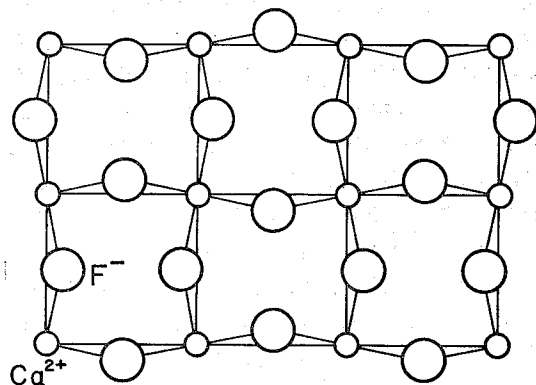


Fig. 2 Part of the structure of a (001) plane containing  $\text{Ca}^{2+}$  ions in tetragonal phase.

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta (H_x S_x + H_y S_y) + D[S_z^2 - S(S+1)/3] \quad \dots(1)$$

で記述できる。ここで  $S=3/2$ ,  $D$  は正方対称場を反映した微細構造パラメーター,  $z$  は正方対称場の主軸の方向を表す。(1)式より磁気量子数を  $M$  として  $H \parallel z$  のときの  $M \rightarrow M-1$  の遷移に対する共鳴磁場は

$$H = H_0 - D(G) (2M-1) \quad \dots(2)$$

と表わされる。但し  $H_0 \equiv hv/g_{\parallel}\beta$ ,  $D(G) \equiv D/g_{\parallel}\beta$  である。同様に  $H \perp z$  のときの  $M \rightarrow M-1$  の共鳴磁場は摂動2次までで

$$H = H'_0 + \frac{D(G)}{2} (2M-1) - \frac{D(G)^2}{8H'_0} \{2S(S+1) - 6M(M-1) - 3\} \quad \dots(3)$$

と表される。但し  $H'_0 \equiv hv/g_{\perp}\beta$ ,  $D(G) \equiv D/g_{\perp}\beta$  である。ところが  $H \perp z$  のときの2次の項  $\{2S(S+1) - 6M(M-1) - 3\}$  は  $3/2 \rightarrow 1/2$ ,  $-1/2 \rightarrow -3/2$  の遷移に対してはそれぞれ0になるので  $H \parallel z$  と  $H \perp z$  の両方の場合でこれらの遷移に対応する共鳴磁場から式(2), (3)を用い独立に  $H_0$ ,  $H'_0$ ,  $D(G)$  を求めることができる。

正方対称相で現れる Fig. 1 a) に示された最も外側の共鳴線は  $H \parallel z$  の場合で  $M \rightarrow M-1$  が  $3/2 \rightarrow 1/2$ ,  $-1/2 \rightarrow -3/2$  の遷移に対応している。[100] 方向に磁場をかけたときと [010] 方向にかけたときのスペクトルをそれぞれ Fig. 1 a), Fig. 1 b) で示す。Fig. 1 a) では外側の共鳴線と中心の共鳴線の間には弱い共鳴線が見られるのに対して Fig. 1 b) では外側の共鳴線がほとんど見えずに中間の共鳴線の強度が増大していることがわかる。これは [100] における外側の  $H \parallel z$  の共鳴線がこれを  $90^\circ$  回転すると  $H \perp z$  の共鳴線と変わり, [010] では  $H \perp z$  の共鳴線として強く観測されていることを示している。したがって中間の共鳴線は  $H \perp z$  の場合の  $3/2 \rightarrow 1/2$ ,  $-1/2 \rightarrow -3/2$  の遷移に対応していると結論できる。また Fig. 1 a) に見られるように外側の  $H \parallel z$  のスペクトル, 中間の  $H \perp z$  のスペクトルが同時に観測されることは正方対称相では結晶場の主軸  $z$  ( $c$  軸) が [100], [010], [001] 方向に分布していることを意味する。したがってこの結果は結晶が正方対称相で分域構造をもつことを示している。

$H \parallel [100]$  で外側と中間の共鳴線がほとんど等しい強度で観測される試料について  $T=82\text{K}$  でそれぞれの共鳴線から独立に求めた  $D(G)$ ,  $H_0$ ,  $H'_0$  は

$$H \parallel z \quad D(G) = 54.1 \pm 0.5 \text{ (G)} \quad H_0 = 8960 \pm 1 \text{ (G)}$$

$$H \perp z \quad D(G) = 54.1 \pm 0.5 \text{ (G)} \quad H'_0 = 8961 \pm 1 \text{ (G)}$$

となり, 微細構造パラメーター  $D$  の値の非常に一致をみた。この結果は  $\text{Cr}^{3+}$  が  $c$  軸方向を主軸とする正方対称の結晶場の中に存在することを示しており前述の

X線等の結果と一致している。 $H_0$ ,  $H'_0$  についての上の結果は  $H_0 - H'_0$  が負である, したがって  $g_{\parallel} - g_{\perp}$  が正である可能性が大きいことを示している。

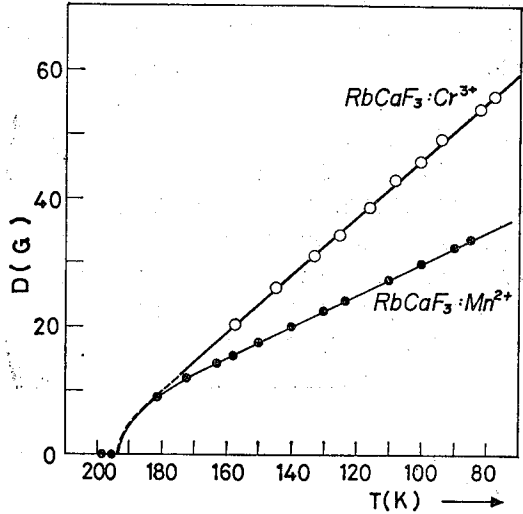


Fig. 3 Temperature dependence of the fine structure parameter  $D(G)$  with tetragonal crystal field for  $\text{RbCaF}_3: \text{Cr}^{3+}$  and  $\text{RbCaF}_3: \text{Mn}^{2+}$ .

次に微細構造パラメーター  $D(G)$  の温度変化を Fig. 3 に示す。 $\text{RbCaF}_3: \text{Mn}^{2+}$  と同様に転移点から離れた所では  $D$  と  $T$  が直線関係にある。これは相転移のふるま

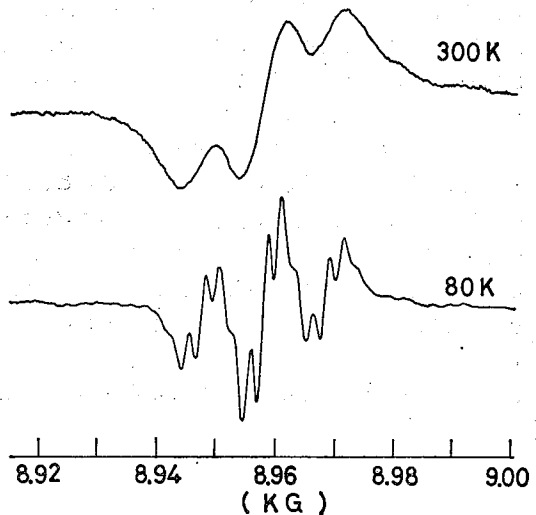


Fig. 4 Appearance of new splitting on superhyperfine structure at central lines in  $\text{RbCaF}_3: \text{Cr}^{3+}$  by structural phase transition

いが Landau タイプの二次相転移であるとして説明できる。転移点近傍では外側と中間の共鳴線の重なりのために測定できなかったが  $\text{Cr}^{3+}$  の結果からは Fig. 3 に見られるように転移温度は X 線構造解析で得られた 193 K の方が適当と思われる。

立方対称から正方対称への構造相転移の  $\text{Cr}^{3+}$  のスペクトルへの反映は磁場変調を小さくしたとき中心の極超微細構造にも新たな構造として現れる。Fig. 4 に磁場変調の大きさ 4 G のときの 300 K, 80 K の中心の共鳴線を示す。Fig. 4 に見られるように、全体の拡がり立方対称相のそれとほとんど変わらないことからこの新たに現れた構造は  $c$  軸の  $\text{F}^-$  イオンと  $c$ -面内の  $\text{F}^-$  イオンが等価でなくなったこと、 $c$ -面内の  $\text{F}^-$  イオンが回転していることや結晶が分域構造を持つこと等が極超微細構造に反映した結果と考えられる。この構造の温度変化からも転移温度は 193 K が適当と思われる結果が得られた。

### 3. 考 察

$\text{Cr}^{3+}$  は自由イオンの状態では  $^4\text{F}$  状態にあり、これが立方対称の結晶場に入ると軌道一重項  $^4\text{A}_2$  を基底状態にして軌道三重項  $^4\text{T}_1$ ,  $^4\text{T}_2$  に分離する。この  $^4\text{T}_2$  は正方対称の結晶場ではさらに二重項と一重項に分離する。スピン軌道相互作用を  $\lambda L \cdot S$  とすると  $\langle ^4\text{A}_2 | \lambda L \cdot S | ^4\text{T}_2 \rangle$  は 0 でない値をもちしたがって  $\lambda L \cdot S$  を摂動項とすると 1 次の摂動で  $^4\text{A}_2$  に  $^4\text{T}_2$  が一部まじり合いその結果軌道角運動量を持たなかった  $^4\text{A}_2$  基底状態に軌道角運動量が生じる。 $g$ -shift と微細構造パラメーター  $D$  はこの軌道角運動量からの寄与でほとんど説明されることが知られている。<sup>9)</sup> このとき  $D$  と  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  の間には  $D = \lambda(g_{//} - g_{\perp})/2$  の関係が成立つ。

$\text{RbCaF}_3$  は  $c$  軸のまわりの回転モードの凍結によって  $c$  面内の格子定数は縮み、 $c$  軸のそれは伸びることが X 線解析から知られている。 $c$  面内の縮みは  $\text{F}^-$  イオンが結晶軸から回転することによるもので面内の  $\text{Cr}^{3+}$  と  $\text{F}^-$  の間の距離は変化していないと考えられるのに対して  $c$  軸に沿っての  $\text{Cr}^{3+}$  と  $\text{F}^-$  間の距離は大きくなっていると考えられる。このことは  $\text{RbCdF}_3$ :  $\text{Gd}^{3+}$  における最隣接  $\text{Cd}^{2+}$  vacancy を伴った  $\text{Gd}^{3+}$  中心の EPR の結果

からも定性的に示されている。<sup>7)</sup>  $\text{RbCaF}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  では  $\text{Cr}^{3+}$  は回転モードによる  $\text{F}^-$  イオンの回転には直接影響されずそれに伴う結晶軸上のイオンの変位、特に  $c$  軸上の  $\text{F}^-$  イオンの伸びによる立方対称から正方対称への結晶場の変化をスペクトルに反映する。 $\text{RbCdF}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  の  $\text{Cd}^{2+}$  vacancy を伴った  $\text{Cr}^{3+}$  中心の  $g_{//} - g_{\perp}$  が負である<sup>8)</sup> のに対して  $\text{RbCaF}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  の  $g_{//} - g_{\perp}$  が正の可能性が大きいたことが示されているがこの結果は正方対称の結晶場が  $\text{Cr}^{3+}$  のまわりの有効電気四重極場と考えることができることから定性的に次の様に説明される。

$\text{Cr}^{3+}$ -最隣接  $\text{Cd}^{2+}$  vacancy 中心では vacancy が負の有効電荷であり  $\text{Cr}^{3+}$  と vacancy の間に介在する  $\text{F}^-$  イオンが vacancy によって  $\text{Cr}^{3+}$  の方に変位するためにさらに負の有効電荷を vacancy を伴う結晶軸 (正方対称の  $z$  軸) 方向に作るのに対して、 $\text{RbCaF}_3$ :  $\text{Cr}^{3+}$  では正方対称の  $z$  軸 ( $c$  軸) に沿って最隣接  $\text{F}^-$  イオンは  $\text{Cr}^{3+}$  から離れる方向に変位するので、 $z$  軸に沿って正の有効電荷を作る。この結果 vacancy を伴った  $\text{Cr}^{3+}$  とは  $D$  の符号が異なってくるので  $D = \lambda(g_{//} - g_{\perp})/2$  の関係から  $g_{//} - g_{\perp}$  が正であると考えられる。この点をさらに明確にするためには  $g_{//} - g_{\perp}$  を定量的に議論できるようにさらに精度を上げて測定するとともに  $D$  の符号を決定するための低温での測定が必要である。

### 文 献

- 1) F.A. Modine, E. Sonder and W.P. Unruh, C.B. Finch and R.D. Westbrook: Phys. Rev. B10 1623 (1974).
- 2) J.J. Rousseau, M. Rousseau and J.C. Fayet: Phys. Status solidi (b) 73 (1976) 625.
- 3) M. Rousseau, J.Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch: Phys. Rev. B 12 (1975) 1579.
- 4) M. Hidaka, S. Hosogi, M. Ono and K. Horai: Solid State Commun. 23 (1977) 503.
- 5) M. Arakawa: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 1245.
- 6) J.W. Orton: *Electron Paramagnetic Resonance*, Iliffe Books Ltd., London 1968.
- 7) M. Arakawa: J. Phys. Soc. Jpn. 47 (1979) 523.
- 8) J.J. Rousseau, J.Y. Gesland, M. Binois and J.C. Fayet: CR Acad. Sci. 279 (1974) B103 [in French].