

Die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) des Europiums (Eu^{2+}) in Cadmiumfluorid

H. J. GLÄSER und D. GEIST

Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Clausthal

(Z. Naturforsch. 23 a, 1980—1987 [1968]; eingegangen am 13. September 1968)

The EPR-parameters of Eu^{2+} substituted for Cd^{2+} in CdF_2 have been measured at 300, 77 and 1,5 °K. They are summarized in Table 1. The EPR spectrum is that of an S-state-ion in a cubic environment. As with Eu^{2+} in CaF_2 , SrF_2 or BaF_2 there is in CdF_2 a superhyperfine (SHF)-interaction between the Eu^{2+} - and F^- -ions, which results mostly in an inhomogeneous broadening of the lines but sometimes in CdF_2 in a splitting. There are some indications that the point charge model is not fully correct and that a slight deviation from the cubic environment does exist.

Einleitung

Europium kann als Eu^{2+} in CdF_2 (O_h^5 , Flußspat-Typ) an Stelle von Cd^{2+} eingebaut werden, siehe Abb. 1. Das Elektronenresonanz(EPR)-Spektrum^{1, 2} bestätigt die Erwartung, daß das Eu^{2+} als ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Ion in einem (fast) kubischen Kristallfeld vorliegt, ähnlich wie in den isomorphen Verbindungen CaF_2 ^{3–6}, SrF_2 ^{7, 8} und BaF_2 ^{7, 8}.

Auffällig am Spektrum des Eu^{2+} in *Cadmiumfluorid* ist der Einfluß der Superhyperfine(SHF)-Wechselwirkung zwischen dem Eu^{2+} -Ion und den Kernspins der F^- -Liganden. Er führt zu einer inhomogenen Verbreiterung und zum Teil Strukturierung einzelner Linien, die in CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 fehlt. Diese Erscheinung wird in Abschnitt V beschrieben.

Das im X-Band bei 300, 77 und 1,5 °K untersuchte Material enthielt 0,1 Mol-% Eu^{2+} ; im Spektrum finden sich Übergänge zu $\Delta M = \pm 1, 2, 3, 4, 5, 6$ und 7 und $\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ (M Elektronenspinquantenzahl, m Kernspinquantenzahl).

Ein zufälliger Mangan-Gehalt des Materials gab Anlaß zum EPR-Spektrum des Mn^{2+} ; letzteres wird hier nicht behandelt. Es störte lediglich den Feinstrukturübergang $M = -1/2 \longleftrightarrow +1/2$ des Eu^{2+} , siehe Abschnitt III und Abb. 3.

¹ H. J. GLÄSER u. D. GEIST, Z. Naturforsch. 20 a, 842 [1965]; 21 a, 1718 [1966].

² H. J. GLÄSER, Dissertation, Technische Universität Clausthal 1967.

³ C. RITTER, Helv. Phys. Acta 30, 353 [1957].

⁴ I. M. BAKER, B. BLEANY u. W. HAYES, Proc. Roy. Soc. London A 247, 141 [1958].

⁵ K. HORAI, J. Phys. Soc. Japan 19, 2241 [1964].

I. Die Eigenwerte des Spin-Hamilton-Operators

Der Auswertung liegt der Operator

$$H = g \mu_B \mathbf{H} \mathbf{S} + V_{\text{kub.}} + A \mathbf{S} \mathbf{I} - g_N \mu_B \mathbf{H} \mathbf{I} \\ = (\text{I}) + (\text{II}) + (\text{III}) + (\text{IV}) \quad (1)$$

für einen ${}^8\text{S}_{7/2}$ -Zustand zugrunde¹. Die hier verwendeten Formeln von LACROIX⁹ für die Energiewerte in nicht zu kleinen Magnetfeldern ($B > 0,1 \text{ T}$) berücksichtigen den Zeeman-Term (I), das Kristallfeld (II) und die Hyperfeinwechselwirkung (III), sowie in der ersten Näherung einer Störungsrechnung den Kern-Zeeman-Term (IV), siehe Abb. 2 a. Die bekannten Werte für die Kern-g-Faktoren ($g_N = \mu/\mu_B I$) $g_N = 7,45 \cdot 10^{-4}$ für ${}^{151}\text{Eu}$ und $g_N = 3,28 \cdot 10^{-4}$ für ${}^{153}\text{Eu}$ (s. Anm.¹⁰) sind mit den vorliegenden Messungen verträglich.

II. Experimentelle Resultate.

Die Übergänge $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$

Tab. 1 enthält die Parameter, mit denen sich die Spektren Abb. 3 für $B \parallel [100]$ beschreiben lassen. Die Auswertung bediente sich für ${}^{151}\text{Eu}$ der gekennzeichneten Übergänge H_1 bis H_X . Die Linien H_V bis H_{VIII} sind bei 77 °K durch Superhyperfinewechselwirkung aufgespalten; der Nulldurchgang der zen-

⁶ F. G. WAKIM, Dissertation University of Texas 1964.

⁷ R. S. TITLE, Phys. Letters 6, 13 [1963].

⁸ V. M. VINOKUROV, M. M. ZARIPOV, V. G. STEPANOV, G. K. CHIRKIN u. L. YA. SHEKUN, Sov. Phys.-Solid State 5, 1415 [1964].

⁹ R. LACROIX, Helv. Phys. Acta 30, 374 [1957].

¹⁰ F. M. PICHANICK, P. G. H. SANDARS u. G. W. WOODGATE, Proc. Roy. Soc. London A 257, 277 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

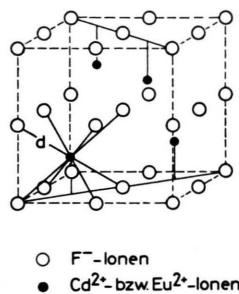


Abb. 1. Elementarzelle des CdF_2 mit eingebautem Europium. Ein Cd^{2+} - oder Eu^{2+} -Ion ist von 8 F⁻-Liganden kubisch umgeben.

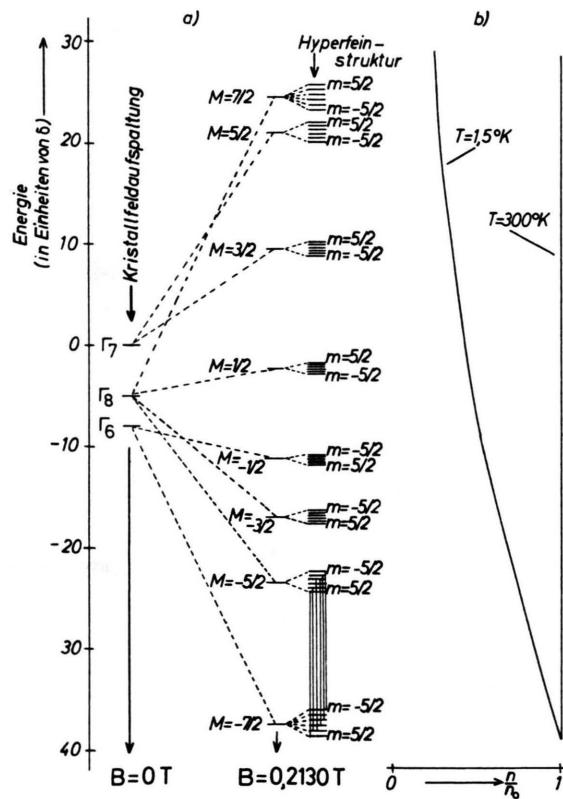


Abb. 2. a) Energieschema des Systems $\text{CdF}_2 : {}^{151}\text{Eu}^{2+}$ für $B \parallel [100]$. $B = 0 \text{ T}$ und $B = 0,2130 \text{ T}$. Die Übergänge $M = -7/2 \leftrightarrow -5/2$, $\Delta m = 0$ sind als Beispiel eingetragen. b) Relative Besetzung der Energieniveaus für $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$ und $T = 1,5 \text{ }^\circ\text{K}$.

tralen Linie wurde in diesem Falle als „Linienlage“ benutzt. Zur Berechnung der Parameter des ${}^{153}\text{Eu}$ -Spektrums dienten die Liniengruppen

$M = -7/2 \leftrightarrow -5/2$ und $M = +5/2 \leftrightarrow +7/2$; sie wurden zur Kontrolle wieder aus den Teilspektren der beiden Isotope zusammengesetzt.

Wegen der langen Spin-Gitter-Relaxationszeit gelangen bei $1,5 \text{ }^\circ\text{K}$ die Übergänge sehr rasch in die Sättigung und erscheinen dann nur in Dispersion.

Wirts-gitter	Fre-quenz [GHz]	Tem-pe-ratur [°K]	Abstand der nächsten Nachbarn d [Å]	$A({}^{151}\text{Eu})$ $10^{-4} [\text{cm}^{-1}]$	b_4	b_6	Lit.	
CdF_2	9	300	2,333	$1,9918 \pm 0,0005$	$-33,9 \pm 0,15$	$-15,05 \pm 0,15$	$-52,37 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,05$
	9	77	2,365	$1,9923 \pm 0,0006$	$-34,15 \pm 0,15$	$-15,15 \pm 0,15$	$-56,04 \pm 0,15$	$0,28 \pm 0,1$
	9	1,5	1,9925 $\pm 0,0011$	$-34,2 \pm 0,2$	$-15,15 \pm 0,2$	$-56,34 \pm 0,3$	$0,31 \pm 0,13$	*
CaF_2	9	2,365	$1,9927 \pm 0,001$	$-34,07 \pm 0,1$	$-15,1 \pm 0,1$	$-55,75 \pm 0,28$	$0,25 \pm 0,06$	[3]
SrF_2	300	2,51	$1,9922 \pm 0,0005$	$-33,9 \pm 0,3$	$-15,1 \pm 0,3$	$-44,9 \pm 0,5$	$0,24 \pm 0,2$	[7]
BaF_2	300	2,663	$1,9926 \pm 0,0005$	$-33,5 \pm 0,3$	$-15,0 \pm 0,3$	$-36,0 \pm 0,7$	$0,0 \pm 0,7$	[7]

Tab. 1. EPR-Parameter des Eu^{2+} -Ions in Wirtsgittern mit Flußspat-Gitterstruktur. * Eigene Messungen. Zwischen δ , ε (Nomenklatur von KITTEL und LUTTINGER 12 und LACROIX 9) und b_4 , b_6 gelten folgende Beziehungen: $\delta = 4(b_4 + \frac{7}{5}b_6)$; $\delta \cdot \varepsilon = -\frac{264}{5}b_6$.

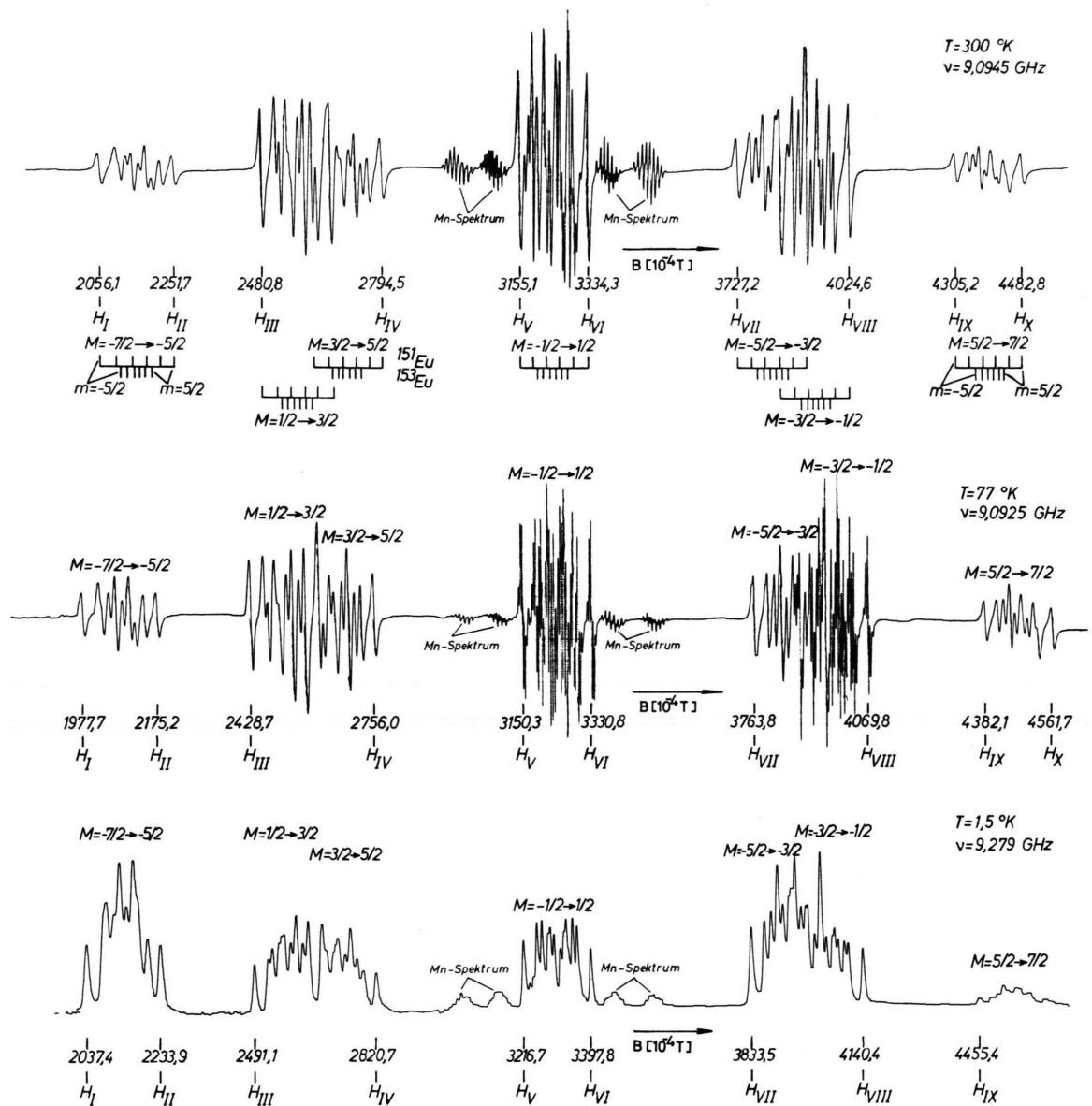


Abb. 3. EPR-Spektrum des Eu²⁺ in CdF₂. Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ für $B \parallel [100]$.

- a) 300 °K. Differentiierte Absorptionskurve.
- b) 77 °K. Differentiierte Absorptionskurve.
- c) 1,5 °K. Differentiierte Dispersionskurve.

Die *Vorzeichen* der Kristallfeldparameter und der Hyperfeinparameter lassen sich über die Intensitätsverhältnisse der Feinstrukturliniengruppen bei 1,5 °K gemäß der folgenden Überlegung ermitteln.

Die Intensität eines Überganges nahe der Sättigung gehorcht der Beziehung

$$I_{M \rightarrow M+1} \sim (1/T_1) (n_M - n_{M+1}) \quad (2)$$

mit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und den Besetzungen n . Mit der Boltzmann-Verteilung

$$n_M - n_{M+1} = (n_M + n_{M+1}) \frac{1 - \exp \frac{-E_{M+1} + E_M}{kT}}{1 + \exp \frac{-E_{M+1} + E_M}{kT}} \quad (3)$$

folgt aus Abb. 2 b und den Gl. (2) und (3), daß die Intensität der einzelnen Feinstrukturliniengrup-

pen proportional der Zahl der beteiligten Spins ($n_M + n_{M+1}$) ist. Damit erlauben die in Abb. 3 für $1,5^\circ\text{K}$ auftretenden relativen Intensitätsverhältnisse eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Elektronenübergänge. Dann liegen auch die Vorzeichen der Kristallfeldparameter fest. Schließlich folgen die Vorzeichen der Hyperfeinparameter aus den Linienlagen (speziell den verschiedenen großen Hyperfeinaufspaltungen) der einzelnen Feinstrukturliniengruppen.

Die erheblichen Unterschiede in den Linienbreiten der unüberlagerten (d. h. von anderen Hyperfeinlinien getrennt liegenden) Hyperfeinlinien H_1 bis H_X dürften auf inhomogene Verbreiterung durch SHF-Wechselwirkung zurückgehen; sie hängt ab von Elektronenübergang und Magnetfeld.

Die in Tab. 1 für das System $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ angegebenen Parameter wurden bei den entsprechenden Temperaturen an den Spektren für $B \parallel [111]$ überprüft. Die nach den Formeln von LACROIX⁹ berechneten Linienlagen wichen von den gemessenen um höchstens $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ (0,1%) ab.

III. Experimentelle Resultate. Die Übergänge $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, 2$

a) Qualitative Beschreibung

Dreht man das Magnetfeld wenige Grade aus der [100]-Richtung heraus, so treten bei allen drei untersuchten Temperaturen an den Enden verschiedener Feinstrukturliniengruppen des in Abschnitt II diskutierten Spektrums Satellitenlinien auf, deren Intensität stark von der Orientierung des Magnetfeldes zu den Kristallachsen abhängt. Solche Satelliten an den Enden der Liniengruppen $M = -7/2 \rightarrow$

$-5/2, M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $M = 1/2 \rightarrow 3/2$ sind in Abb. 4 durch Pfeile gekennzeichnet; sie können den „verbetenen Übergängen“ $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2$ zugeordnet werden. (Am Übergang $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ treten diese verbotenen Übergänge wahrscheinlich auch auf, eine Auswertung ist aber durch das überlagerte Mn-Spektrum behindert.)

Für das Auftreten der verbotenen Übergänge ist folgender Sachverhalt verantwortlich. Die Orientierung des Kernspins und seine Eigenzustände richten sich nach dem äußeren Magnetfeld einerseits, nach dem von den sieben 4f-Elektronen erzeugten andererseits. Nur für das freie Ion stimmen die Richtungen beider überein. Bei Anwesenheit eines Kristallfeldes wird, von ausgezeichneten Richtungen abgesehen, die Richtung des Feldes der 4f-Elektronen von der Richtung des äußeren Feldes verschieden sein. Die Eigenzustände des Kerns im letzteren sind dann *keine* Eigenzustände für das Gesamtfeld, und die verbotenen Übergänge sind möglich.

Verbotene Übergänge dieser Art kennt man auch für die Liniengruppen $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ (siehe Anm. ^{6, 11}), $M = 1/2 \rightarrow 3/2$ und $M = 3/2 \rightarrow 5/2$ (siehe Anm. ⁶) in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ sowie $M = -1/2 \rightarrow 1/2$ in $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (siehe Anm. ⁸) und $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (siehe Anm. ⁸).

b) Linienlagen und Intensitäten

Die Felder zu den in Abb. 4 gezeigten „verbetenen Übergängen“ $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2$ konnten aus den von LACROIX⁹ für starkes Magnetfeld angegebenen Energietermen unter Berücksichtigung des Kern-Zeeman-Terms in erster Näherung, den Parametern in Tab. 1 und den g_N -Werten aus Abschnitt II auf $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ (0,1%) genau reproduziert werden².

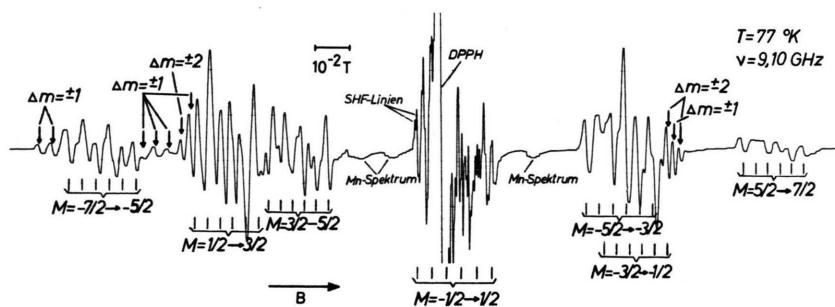


Abb. 4. EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 . Übergänge $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$ und (durch Pfeile markiert) $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2$. B in der (110)-Ebene, 12° gegen die [100]-Richtung gedreht. 77°K . Differentiierte Absorptionskurve.

¹¹ G. L. BIR, E. I. BUTIKOV u. L. S. SOCHAVA, Sov. Phys.-Solid State **6**, 1966 [1965].

Für die Feldorientierungen $B \parallel [100]$ und $B \parallel [111]$ gibt das Experiment keine verbotene Übergänge, d. h. die zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten sind Null. Dieses Resultat liefern auch Berechnungen¹¹ der Winkelabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten für einen $^8S_{7/2}$ -Zustand im kubischen Kristallfeld. Ein weitergehender Vergleich gemessener und gerechneter Intensitäten scheiterte an den Linienverbreiterungen und Spaltungen durch SHF-Wechselwirkung.

IV. Experimentelle Resultate Die Übergänge $\Delta M = \pm 2, \pm 3$ usw.

Für Magnetfelder mit B zwischen 0,02 und 0,2 T und beliebiger Richtung zu den Kristallachsen treten bei 300 und 77 °K, nicht jedoch bei 1,5 °K, Übergänge auf.

EPR-Linien auf, die Änderungen der Quantenzahl $|\Delta M| > 2$ zugehören. Weshalb die Übergänge bei 1,5 °K fehlen, ist unbekannt *.

Unterhalb 0,1 T, dem Bereich der Übergänge $\Delta M = \pm 4, 5, 6$ und 7, wurde keine Zuordnung der Linien versucht. Dagegen konnte im Bereich über 0,1 T die Säkular determinante von LACROIX⁹ für $B \parallel [100]$ und [111] numerisch ** gelöst werden mit den Parametern aus Tab. 1 und unter zusätzlicher Mitnahme der Hyperfeinwechselwirkung bis zu den Termen 3. Ordnung².

Als Beispiel gibt Abb. 5 die Terme für $B \parallel [100]$. Die analysierten Übergänge, siehe Abb. 6, sind unter Berücksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung eingetragen².

Es finden sich zahlreiche Übergänge, z. B. für $B \parallel [111]$ $M = -3/2 \rightarrow 5/2, \Delta M = 4$, selbst solche,

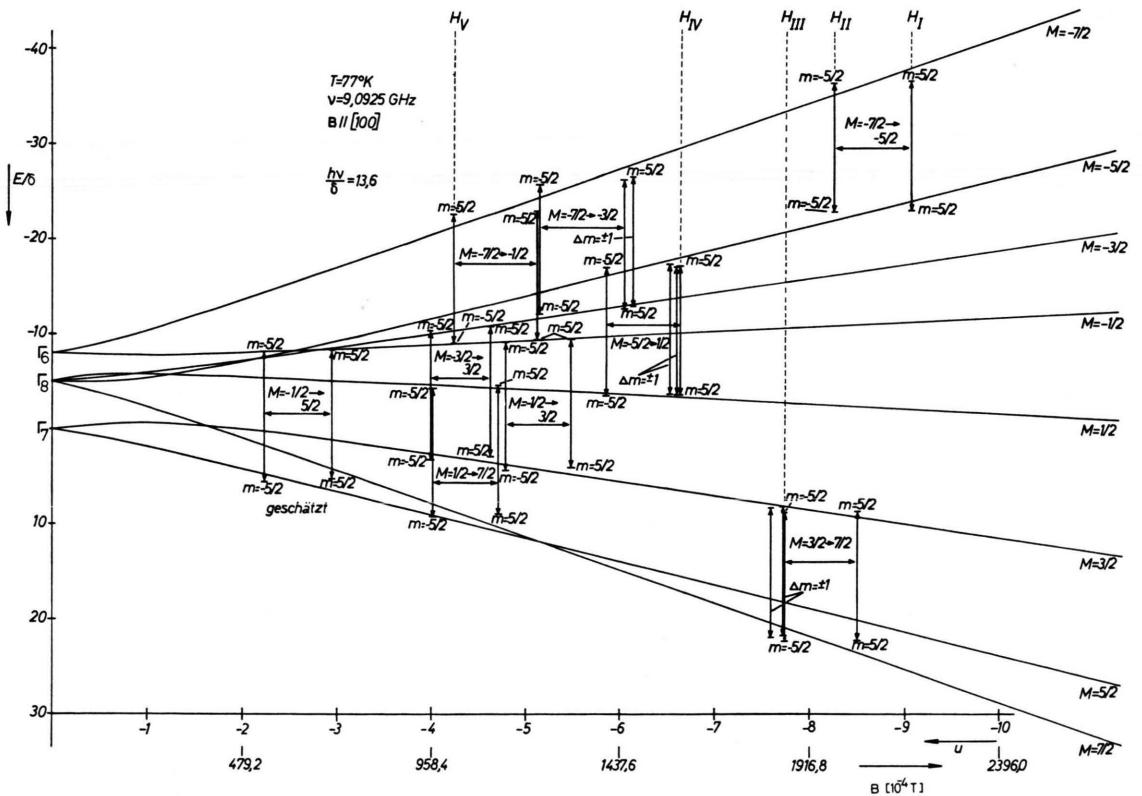


Abb. 5. Energieschema des Systems $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ohne Hyperfeinwechselwirkung für $B \parallel [100]$. Aufspaltung der Terme Γ_6 , Γ_7 und Γ_8 im Magnetfeld. Die Übergänge $\Delta M \geq 1$, die bei 77 °K gefunden wurden, sind unter Berücksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung eingezeichnet.

* Auch für $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ wird nur für 300 und 77 °K von derartigen Übergängen berichtet⁶.

** Wir danken Herrn Dr. LÜHRS und Herrn Dipl.-Ing. KHALESIZADEH vom Rechenzentrum der TU Clausthal für die Lösung der Säkulargleichung für $B \parallel [111]$.

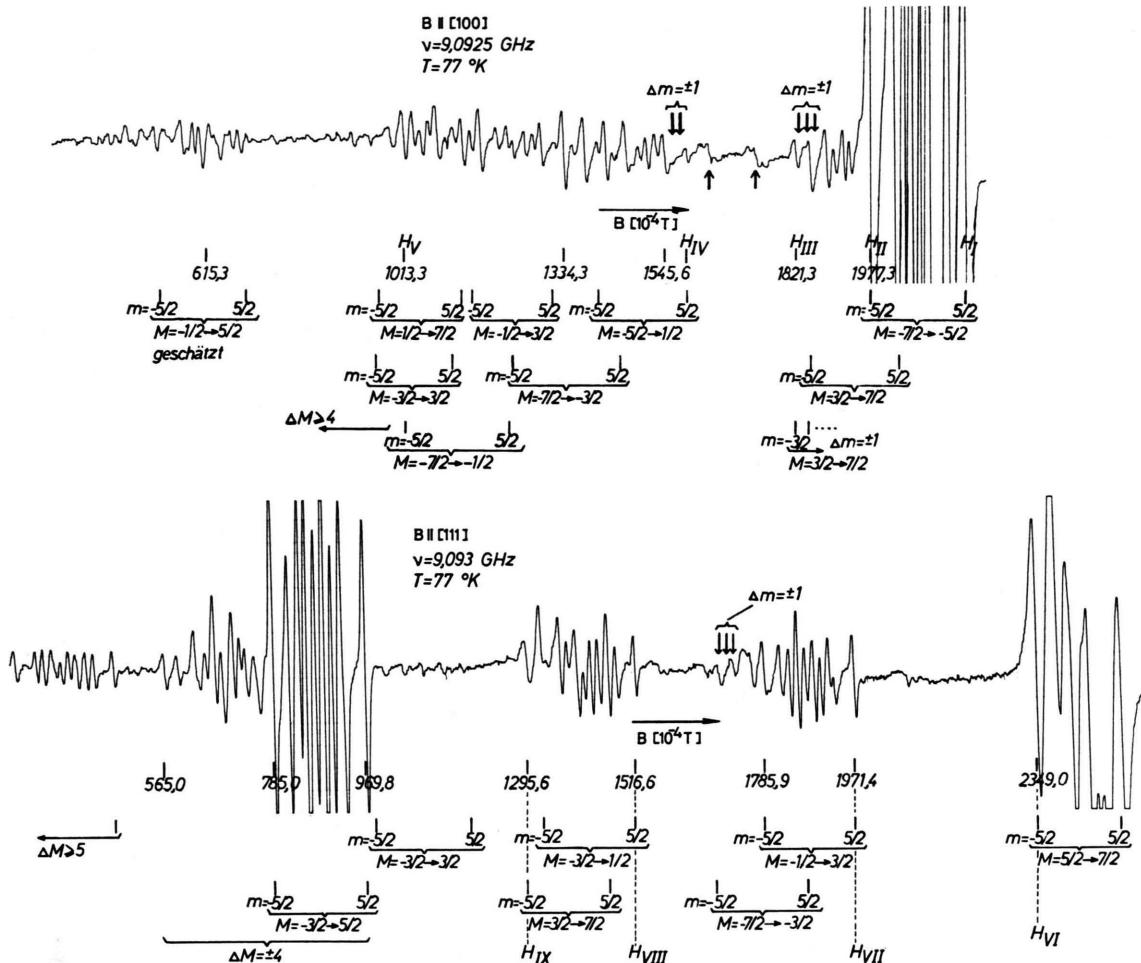


Abb. 6. EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 bei $77\text{ }^\circ\text{K}$. Übergänge $\Delta M \geq 1$. Differentierte Absorptionskurve. (Die beiden Linien bei den nach oben gerichteten Pfeilen im Spektrum für $H \parallel [100]$ gehören nicht zum Spektrum des Systems $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$)

die nach ¹¹ und ¹² streng verboten sind, zum Beispiel $M = 3/2 \rightarrow 7/2$, $\Delta M = 2$, $\Delta m = 0$ oder $M = 3/2 \rightarrow 7/2$, $\Delta M = 2$, $\Delta m = \pm 1$. Ein Kristallfeldanteil niedriger Symmetrie am Ort des Eu^{2+} -Ions könnte hierfür verantwortlich sein. Dieser Schluß ist insoweit nicht ganz zwingend, weil die erzielte Orientierungsgenauigkeit von $0,5^\circ$ vielleicht nicht ausreichend war. Von Cr^{3+} in Al_2O_3 z. B. weiß man, daß sich die Matrixelemente teilweise stark mit der Feldrichtung ändern.

Ein Vergleich von Intensitäten und Matrixelementen war nicht möglich. Für $\Delta M = \pm 3$, $B \parallel [100]$

kennt man zwar die Elemente ¹², aber es fallen drei Feinstrukturübergänge unanalysierbar übereinander, und für $B \parallel [111]$, $\Delta M = 2, 3, 4$ sind bislang keine Matrixelemente bekannt.

V. Experimentelle Resultate: Superhyperfeinstruktur

In Analogie zu den Systemen $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ (siehe Anm. ¹³), $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (siehe Anm. ^{14, 15}) und $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ (siehe Anm. ¹⁶) ist auch für $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ Superhyperfeinwechselwirkung zwischen den Eu^{2+} -

¹² C. KITTEL u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **73**, 162 [1948].

¹³ J. M. BAKER, W. HAYES u. M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 273 [1960].

¹⁴

¹⁵

¹⁶

¹⁷

¹² C. KITTEL u. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev. **73**, 162 [1948].

¹³ J. M. BAKER, W. HAYES u. M. C. M. O'BRIEN, Proc. Roy. Soc. London A **254**, 273 [1960].

¹⁴

¹⁵

¹⁶

¹⁷

¹⁸

¹⁹

²⁰

²¹

²²

²³

²⁴

²⁵

²⁶

²⁷

²⁸

²⁹

³⁰

³¹

³²

³³

³⁴

³⁵

³⁶

³⁷

³⁸

³⁹

⁴⁰

⁴¹

⁴²

⁴³

⁴⁴

⁴⁵

⁴⁶

⁴⁷

⁴⁸

⁴⁹

⁵⁰

⁵¹

⁵²

⁵³

⁵⁴

⁵⁵

⁵⁶

⁵⁷

⁵⁸

⁵⁹

⁶⁰

⁶¹

⁶²

⁶³

⁶⁴

⁶⁵

⁶⁶

⁶⁷

⁶⁸

⁶⁹

⁷⁰

⁷¹

⁷²

⁷³

⁷⁴

⁷⁵

⁷⁶

⁷⁷

⁷⁸

⁷⁹

⁸⁰

⁸¹

⁸²

⁸³

⁸⁴

⁸⁵

⁸⁶

⁸⁷

⁸⁸

⁸⁹

⁹⁰

⁹¹

⁹²

⁹³

⁹⁴

⁹⁵

⁹⁶

⁹⁷

⁹⁸

⁹⁹

¹⁰⁰

¹⁰¹

¹⁰²

¹⁰³

¹⁰⁴

¹⁰⁵

¹⁰⁶

¹⁰⁷

¹⁰⁸

¹⁰⁹

¹¹⁰

¹¹¹

¹¹²

¹¹³

¹¹⁴

¹¹⁵

¹¹⁶

¹¹⁷

¹¹⁸

¹¹⁹

¹²⁰

¹²¹

¹²²

¹²³

¹²⁴

¹²⁵

¹²⁶

¹²⁷

¹²⁸

¹²⁹

¹³⁰

¹³¹

¹³²

¹³³

¹³⁴

¹³⁵

¹³⁶

¹³⁷

¹³⁸

¹³⁹

¹⁴⁰

¹⁴¹

¹⁴²

¹⁴³

¹⁴⁴

¹⁴⁵

¹⁴⁶

¹⁴⁷

¹⁴⁸

¹⁴⁹

¹⁵⁰

¹⁵¹

¹⁵²

¹⁵³

¹⁵⁴

¹⁵⁵

¹⁵⁶

¹⁵⁷

¹⁵⁸

¹⁵⁹

¹⁶⁰

¹⁶¹

¹⁶²

¹⁶³

¹⁶⁴

¹⁶⁵

¹⁶⁶

¹⁶⁷

¹⁶⁸

¹⁶⁹

¹⁷⁰

¹⁷¹

¹⁷²

¹⁷³

¹⁷⁴

¹⁷⁵

¹⁷⁶

¹⁷⁷

¹⁷⁸

¹⁷⁹

¹⁸⁰

¹⁸¹

¹⁸²

¹⁸³

¹⁸⁴

¹⁸⁵

¹⁸⁶

¹⁸⁷

¹⁸⁸

¹⁸⁹

¹⁹⁰

¹⁹¹

¹⁹²

¹⁹³

¹⁹⁴

¹⁹⁵

¹⁹⁶

¹⁹⁷

¹⁹⁸

¹⁹⁹

²⁰⁰

²⁰¹

²⁰²

²⁰³

²⁰⁴

²⁰⁵

²⁰⁶

²⁰⁷

²⁰⁸

²⁰⁹

²¹⁰

²¹¹

²¹²

²¹³

²¹⁴

²¹⁵

²¹⁶

²¹⁷

²¹⁸

²¹⁹

²²⁰

²²¹

²²²

²²³

²²⁴

²²⁵

²²⁶

²²⁷

²²⁸

²²⁹

²³⁰

²³¹

²³²

²³³

²³⁴

²³⁵

²³⁶

²³⁷

²³⁸

²³⁹

²⁴⁰

²⁴¹

²⁴²

²⁴³

²⁴⁴

²⁴⁵

²⁴⁶

²⁴⁷

²⁴⁸

²⁴⁹

²⁵⁰

²⁵¹

²⁵²

²⁵³

²⁵⁴

²⁵⁵

²⁵⁶

²⁵⁷

²⁵⁸

²⁵⁹

²⁶⁰

²⁶¹

²⁶²

²⁶³

²⁶⁴

²⁶⁵

<p

und F^- -Liganden zu erwarten, die allerdings für 4f-Elektronen der Abschirmung durch die 5s- und 5p-Schale wegen nicht allzu stark ist.

Demnach sind in den Abb. 3, 4 und 6 die Breiten aller Linien durch die SHF-Wechselwirkung bestimmt, siehe Tab. 2.

Linien-Nr. ^a	Abstand Spitze-Spitze $\cdot 10^{-4} T$		Breite bei halber Höhe 1,5 °K
	300 °K	77 °K	
H _I , H _{II}	11,8 ± 0,5	10,0 ± 1,5	16,0 ± 2,0
H _{III}	8,5 ± 1,0	9,5 ± 1,5	10,0 ± 2,0
H _{IV}	10,3 ± 0,5	8,6 ± 1,0	12,5 ± 2,0
H _V , H _{VI}	~ 4,2 ^b	3,0 ^c	~ 8,0 ^b
H _{VII}	9,0 ± 1,0	5,0 ± 0,5	10,0 ± 2,0
H _{VIII}	5,4 ± 0,5	4,3 ^c	8,0 ± 2,0
H _{IX} , H _X	11,2 ± 0,5	9,0 ± 1,5	—

Tab. 2. Linienbreiten der Hyperfeinlinien des Systems $CdF_2:^{151}\text{Eu}^{2+}$ für $B \parallel [100]$. ^a Siehe Abb. 3. ^b Überlagertes Mn-Spektrum stört geringfügig. ^c Breite der Enveloppe über die Superhyperfeinkomponenten.

Bemerkenswerterweise sind für 77 °K und den Winkelbereich $\pm 8^\circ$ um $B \parallel [100]$ die Superhyperfeinkomponenten so schwach, daß die Hyperfeinlinien zu den Übergängen (und nur zu diesen!) $M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $-1/2 \rightarrow 1/2$ klar erkennbar in (mindestens) fünf Teillinien zerfallen, siehe

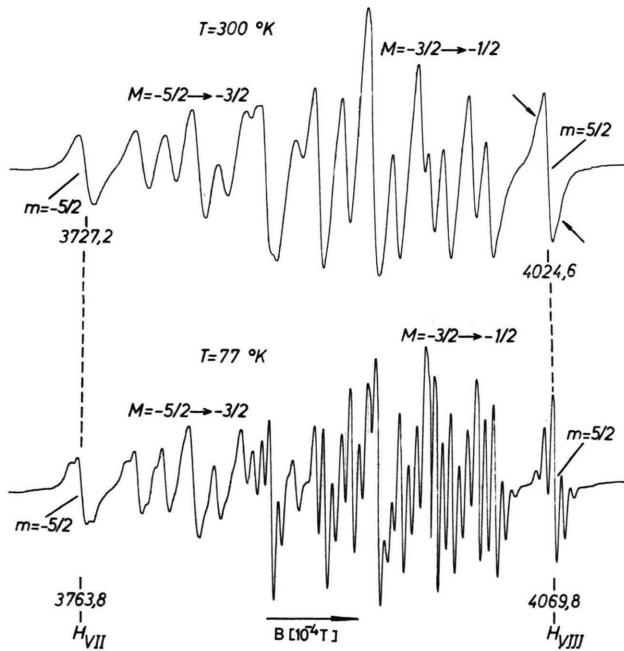


Abb. 7. Ausschnitt aus dem EPR-Spektrum des Eu^{2+} in CdF_2 . Hyperfeinliniengruppen der Übergänge $M = -3/2 \rightarrow -1/2$ und $M = -5/2 \rightarrow -3/2$ für $B \parallel [100]$. Differentiierte Absorptionskurve. a) 300 °K; b) 77 °K.

Abb. 7, mit gedehntem Feldmaßstab. (Siehe z. B. die Linie $m = 5/2$ rechts.)

Bei 1,5 °K fehlt im hier untersuchten $\text{CdF}_2:\text{Eu}^{2+}$ und in $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ (siehe Anm. ¹⁵) eine erkennbare SHF-*Aufspaltung*. In $\text{CaF}_2:\text{Gd}^{3+}$ bedarf es (einachsiger) Dehnung längs [111], um eine *Aufspaltung* hervorzubringen ¹⁶.

VI. Diskussion

a) Der Einbauzustand des Eu^{2+} in CdF_2

Ausweislich des EPR-Spektrums [Gl. (1), Abb. 3 und Tab. 1] liegt das Eu^{2+} auf Cd-Gitterplatz in einem $^8S_{7/2}$ -Zustand in einem (fast) kubischen Kristallfeld vor.

b) Der Kristallfeldparameter b_4

Dieser Parameter ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Term 4. Ordnung, dem größten, in der Potenzentwicklung des kubischen Kristallfeldes. Unter der Annahme von Punktladungen ist der zugehörige Radialfaktor proportional ⁷ zu d^{-5} ; d bedeutet den Abstand nächster Nachbarn. Abb. 8 gibt den Zusammenhang zwischen $\log d_{id}$ und $\log(10^4 b_4)$, wo d_{id} den Abstand

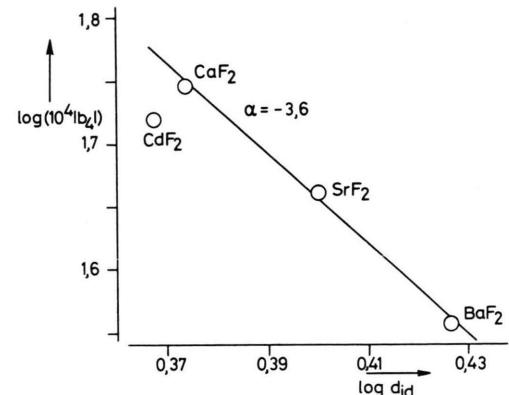


Abb. 8. Zusammenhang des Parameters b_4 für Eu^{2+} mit dem Abstand d_{id} nächster Nachbarn für die Fluoride der Tab. 1. Doppelt-logarithmische Darstellung.

nächster Nachbarn im *fremdstofffreien* Kristall bedeutet. CaF_2 , SrF_2 und BaF_2 liegen einheitlich auf einer Geraden der Steigung $\alpha = -3,6$. Da der wirkliche Abstand d des Fremdions von d_{id} verschieden sein wird ¹⁷, kann man aus dem gefundenen α -Wert keine unmittelbaren Schlüsse auf den Zusam-

¹⁷ T. REWAJ, Sov. Phys. - Solid State **9**, 2340 [1968].

hang zwischen b_4 und dem Kristallfeldpotential V ziehen^{7, 17}. Auch bleibt eine Entscheidung über den Vorschlag von LACROIX¹⁸ offen, demzufolge 4f⁶5f oder 4f⁵5d²-Konfigurationen mitwirken und $b_4 \sim V \sim d^{-5}$ wäre.

CdF₂ weicht in Abb. 8 vom Verhalten der anderen Fluoride ab ***; im Gegensatz zu den Erdalkalionen ist die äußerste d-Schale des Cd²⁺ gefüllt. Vielleicht ist die Abweichung ein Hinweis darauf, daß die Annahme von Punktladungen, die zum Radialfaktor $\sim d^{-5}$ führt, für die eng gepackten Ionen des CdF₂ nur eine mäßig gute Näherung darstellt.

c) Die Intensität der „verbotenen Übergänge“
 $\Delta M = 2, \Delta m = 0, 1$

Bei Abkühlung von 300 auf 77 °K steigt die Intensität dieser Übergänge weit mehr als die der vergleichbaren erlaubten. Da verbotene Übergänge durch Abweichungen von der strengen kubischen Symmetrie begünstigt werden, kann man einen kleinen einachsigen Kristallfeldanteil postulieren. Für einen solchen Anteil spricht auch der Umstand, daß die aus dem Spektrum $B \parallel [100]$ berechneten Parameter b_4 und b_6 die Linienlagen für $B \parallel [111]$ nicht besser als auf $\pm 3 \cdot 10^{-4} T$ genau ergeben für kubisches Kristallfeld.

*** Die Temperaturabhängigkeit von b_4 scheint nicht allzuverschieden zu sein, vgl. Tab. 1 und¹⁷.

d) Die Hyperfeinparameter $A(^{151}\text{Eu})$ und $A(^{153}\text{Eu})$

Ausweislich Tab. 1 hängen die Parameter $A(^{151}\text{Eu})$ und $A(^{153}\text{Eu})$ im untersuchten Bereich nur sehr wenig von der Temperatur ab. Die Änderung liegt jedoch in derselben Richtung und besitzt eine Größe, die den inzwischen gefundenen Resultaten für das System CaF₂:Eu²⁺ im Bereich zwischen 4,2 °K und 715 °K entspricht¹⁹. Die versuchte Deutung¹⁹, eine temperaturabhängige Beimischung von ns-Zuständen, liefert im Punktladungsmodell einen um eine Größenordnung zu kleinen Effekt. Es erweist sich also ebenso wie am Ende von Abschnitt VI b als nur angenähert gültig. Überdies wäre ebenfalls im Hinblick auf Absatz IV b die Art der beigemischten Konfiguration zu überprüfen.

e) Eine Diskussion der SHF-Aufspaltung (Abschnitt V) wird zurückgestellt, bis vollständigere Daten zu den Spektren (z. B. Abb. 7) vorliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Meßeinrichtungen. Herrn Dr. RÖMELT verdanken wir vielfachen Rat und wirksame Unterstützung.

¹⁸ R. LACROIX, Proc. Phys. Soc. London 77, 550 [1961].

¹⁹ T. P. MENNE, D. P. AMES u. Sook LEE, Phys. Rev., im Druck.