

$$\begin{aligned}
& -2 e^{-\beta R} (R^2 \beta^2 + 5 R + 5) \int_0^R \frac{e^{-\alpha y}}{y} \sinh(\beta y) dy + \frac{2}{3} \beta^3 \left(\frac{2}{\alpha^3} - e^{-\alpha R} \left(\frac{R^2}{\alpha} + \frac{2 R}{\alpha^2} + \frac{2}{\alpha^3} \right) \right) \\
& + \frac{1}{\alpha} (8 \beta - 2 R^2 \beta^3) (1 - e^{-\alpha R}) + (2 R \beta^2 \cosh(\beta R) - 2 \beta \sinh(\beta R)) \frac{e^{-(\alpha+\beta)R}}{\alpha+\beta} \\
& + 2 (-R^2 \beta^2 \sinh(\beta R) + 5 R \beta \cosh(\beta R) - 5 \sinh(\beta R) E_1(R(\alpha+\beta)) - \frac{4}{3} \beta^3 R^3 E_1(R \alpha)) \Big].
\end{aligned}$$

The authors are indebted to Mr. B. M. LUDWIG for drawing their attention to a paper of KOLKER and KARPLUS³. There these two-center integrals are evaluated by means of confocal elliptical coordinates. Using these coordinates some terms appear to diverge. Use of the Fourier convolution theorem avoids this difficulty.

³ H. J. KOLKER and M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **36**, 960 [1962].

Elektronen-Spin-Resonanz des Cr³⁺-Ions auf nichtkubischen Gitterplätzen in SrTiO₃

D. MEIERLING

II. Physikalisches Institut, Technische Hochschule, Darmstadt
(Z. Naturforsch. **24 a**, 1662—1663 [1969]; eingegangen am 1. August 1969)

ESR-spectra of Cr³⁺-ions on orthorhombic lattice sites in single crystals of SrTiO₃ were observed at room temperature. The following constants were found:

$$\begin{aligned}
g_z &= 1.9783 \pm 0.0005, & g_x &= g_y = 1.9761 \pm 0.0005, \\
|D| &= (0.464 \pm 0.002) \text{ cm}^{-1}, & |E| &= (0.272 \pm 0.005) \text{ cm}^{-1}, \\
|A| &= (16.2 \pm 0.3) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.
\end{aligned}$$

Strontium-Titanat (SrTiO₃) gehört bei Temperaturen $T > 110^\circ\text{K}$ zur Raumgruppe $O_h^1 - \text{Pm}3\text{m}$ (Perovskit). Im Zentrum der Elementarzelle befindet sich ein Sr²⁺-Ion. Die Würfecken sind von Ti⁴⁺-Ionen besetzt, die ihrerseits oktaedrisch von O²⁻-Ionen umgeben sind. Die ESR-Spektren der Fe³⁺- und Cr³⁺-Ionen im SrTiO₃ wurden von MÜLLER¹ ausführlich untersucht. Er fand in beiden Fällen ein rein kubisches Spektrum. Später wurden weitere ESR-Untersuchungen am System SrTiO₃:Fe³⁺ bekannt^{2,3}; dabei fand man ein Spektrum, das charakteristisch ist für Fe³⁺-Ionen im Kristallfeld mit starker axialer Komponente. Für das axiale Kristallfeld macht man dabei eine O²⁻-Lücke verantwortlich, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Fe³⁺-Ions, das Ti-Plätze besetzt, befindet und damit zum Ladungsausgleich beiträgt.

Wir berichten hier über ein ESR-Spektrum von Cr³⁺-Ionen auf ortho-rhombischen Gitterplätzen in SrTiO₃ bei Zimmertemperatur. Unsere Einkristalle waren mit 0,2 At.-Proz. Cr³⁺-Ionen dotiert (National Lead Comp. USA), sie absorbieren in 0,5 mm Schichtdicke auch nach mehrstündigem Tempern bei 1000 °C im O₂-Strom den sichtbaren Spektralbereich vollständig.

Die ESR-Messungen wurden im X-Band (Varian 4502) und im Q-Band zunächst nur bei $T = 293^\circ\text{K}$

durchgeführt. Neben dem starken kubischen Spektrum¹ fanden wir ein Spektrum von Cr³⁺-Ionen auf ortho-rhombischen Gitterplätzen, dessen Absorptionslinien eine etwa 4000-mal kleinere Intensität haben als die starke isotrope Cr³⁺-Linie.

Bei X-Band-Messungen beobachtet man zwei Resonanzübergänge, wenn H parallel zu einer vierzähligen Kristallachse angelegt wird. Ihre Halbwertsbreiten betragen 3,5 Oe für die Linie bei etwa 1,44 kOe und 32 Oe für die Linie bei etwa 12,65 kOe (Abb. 1).

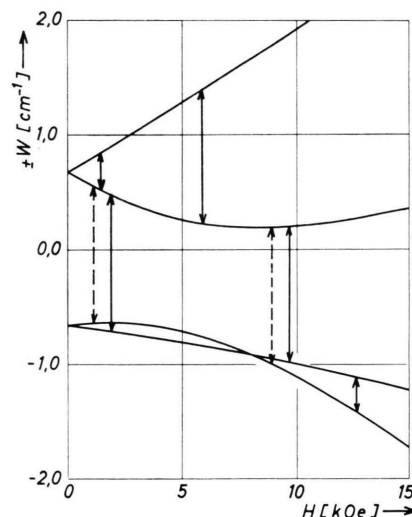


Abb. 1. Energieniveau-Schema für $H \parallel [100]$. Beobachtete erlaubte Übergänge ($\nu = 9464 \text{ MHz}$ und 35580 MHz) sind eingezeichnet. Gestrichelte Pfeile zeigen beobachtete „verbotene“ Übergänge an.

Das Spektrum ist mit dem folgenden Spin-Hamilton-Operator ($S = 3/2$) zu beschreiben:

$$H = \beta \tilde{g} \mathbf{S} + D [S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)] + E (S_x^2 - S_y^2) + \tilde{A} \mathbf{I} \mathbf{S}.$$

² E. S. KIRKPATRICK, K. A. MÜLLER u. R. S. RUBINS, Phys. Rev. **135**, A 86 [1964].

³ R. BAER, G. WESSEL u. R. S. RUBINS, J. Appl. Phys. **39**, 23 [1968].

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Prof. Dr. B. ELSCHNER, II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, D-6100 Darmstadt, Hochschulstr. 2.

¹ K. A. MÜLLER, Paramagnetic Resonance, Edit. W. Low, Acad. Press N. Y. 1963, Helv. Phys. Acta **31**, 173 [1958].



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 digitalized 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.

Aus der Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärken wurden folgende Konstanten bestimmt:

$$\begin{aligned}g_x &= g_y = 1,9783 \pm 0,0005; \\g_z &= 1,9761 \pm 0,0005; \\|D| &= (0,464 \pm 0,002) \text{ cm}^{-1}; \\|E| &= (0,272 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}; \\|A| &= (16,2 \pm 0,3) 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

(innerhalb der Meßgenauigkeit isotrop).

Die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Resonanzfeldstärken sind im gesamten Winkelbereich kleiner als 1% (Abb. 2).

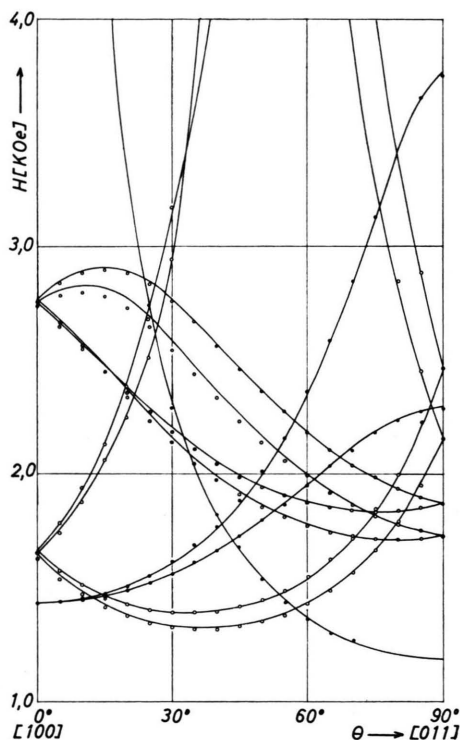


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der Resonanzfeldstärken des Cr^{3+} -Ions auf ortho-rhombischem Gitterplatz in SrTiO_3 .

$\nu = 9464 \text{ MHz}$.

- ● ● Meßwerte für $Z_1 \parallel [100]$, $X_1 \parallel [011]$, $Y_1 \parallel [0\bar{1}1]$ und für $Z_2 \parallel [100]$, $X_2 \parallel [0\bar{1}1]$, $Y_2 \parallel [011]$
- ○ ○ Meßwerte für Ionen mit dazu senkrechten magnetischen Hauptachsen.
- — — berechnete Werte.

Insgesamt werden sechs verschiedene ESR-Spektren von Cr^{3+} -Ionen auf ortho-rhombischen Gitterplätzen beobachtet. Diese Ionen unterscheiden sich in der Lage ihrer magnetischen Hauptachsen, z. B.

$$\begin{aligned}Z_1 &\parallel [100], & X_1 &\parallel [011], & Y_1 &\parallel [0\bar{1}1]; \\Z_2 &\parallel [100], & X_2 &\parallel [0\bar{1}1], & Y_2 &\parallel [011].\end{aligned}$$

Da die Achsen jeweils zweier Ionen in der angedeuteten Weise miteinander zusammenhängen, läßt sich das relative Vorzeichen zwischen D und E nicht bestimmen.

Entsprechende Paare von Spektren findet man auch in den beiden dazu senkrechten Lagen.

Diskussion

Es ist bekannt⁴, daß Sauerstoff die Tendenz hat, eine homöopolare Bindung zum Kation zu bilden; dadurch wird ein stumpfer Bindungswinkel zwischen Sauerstoff und den anliegenden Kationen begünstigt. Die Bindungen der Perovskitstrukturen haben nach⁴ teilweise homöopolaren Charakter, so daß oft schon bei Zimmertemperatur ein ortho-rhomboedrisches Gitter am stabilsten ist. Tatsächlich findet man bei den meisten Perovskiten eine dieser beiden Strukturen^{4a}. Nur SrTiO_3 ist bei Zimmertemperatur kubisch. Hier wird der Übergang zu einer niedriger-symmetrischen Phase verhindert, weil das Ti^{4+} -Ion nicht genügend Platz hat, die oktaedrische Anordnung (bei Ionen-Bildung bevorzugt) zu ändern, und die Sauerstoff-Ionen aus Raum-mangel sich nicht verschieben können⁴.

Bei einer genügend hohen Konzentration von Cr^{3+} -Ionen auf Ti^{4+} -Plätzen entstehen ähnlich wie bei Fe^{3+} -dotiertem SrTiO_3 in der Umgebung von Cr^{3+} -Ionen Sauerstoff-Lücken, die helfen, den negativen Ladungsüberschuß zu kompensieren. Die zur Oktaeder-Umgebung des Cr^{3+} gehörenden Sauerstoffionen können sich dann infolge solcher Lücken „beschränkt“ bewegen und damit eine ortho-rhombische Symmetrie hervorrufen. Außerdem begünstigt die nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung der Cr^{3+} -Ionen die Bildung eines stumpfen Bindungswinkels bei teilweiser homöopolarer Bindung und damit nichtkubische Symmetrie. Die Cr-Umgebung scheint sich dabei ähnlich auszubilden wie im System $\text{TiO}_2:\text{Cr}$. Dort fand man fast dieselben Werte des Spin-Hamilton-Operators⁵.

Ein Cr^{3+} -Spektrum mit axialer Symmetrie in Analogie zu³ wurde nicht gefunden.

Herrn Professor ELSCHNER danke ich für ausführliche Diskussionen während der Durchführung der Arbeit. — Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Bereitstellung der 8 mm-Anlage unterstützt.

⁴ H. S. MEGAW, Acta Cryst. 5, 739 [1952]; 7, 187 [1954].

^{4a} Perovskite vom Typ ABO_3 , wobei A und B Metallionen sind und O Sauerstoffionen.

⁵ H. J. GERRITSEN et al., Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 4, 165 [1959].