

Elektronen-Spin-Resonanz und optische Untersuchungen an Cr-dotierten Y-Ti-Pyrochlor-Einkristallen $Y_2Ti_2O_7$

WOLF-JÜRGEN BECKER

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 25 a, 642–649 [1970]; eingegangen am 24. Februar 1970)

Single crystals of $Y_2Ti_2O_7$, which crystallizes with the pyrochlore-structure, have been grown by the flux method with $PbO-PbF_2$. The cubic lattice constant is $a = (10.0896 \pm 0.0014)$ Å. The free O II-parameter $x = -0.0788 \pm 0.0005$ was determined from X-ray and neutron diffraction data.

The ESR spectrum of Cr-doped $Y_2Ti_2O_7$ single crystals has been observed at X- and Q-band. Cr³⁺ occupies Ti⁴⁺-sites (Symmetry D_{3d}). We obtained the following parameters of the spin Hamiltonian

$$g_{||} = 1.9743 \pm 0.0005, \quad g_{\perp} = 1.9767 \pm 0.0008, \quad |D| = 0.954 \pm 0.007 \text{ cm}^{-1}.$$

The optical absorption spectrum of Cr³⁺-doped Y-Ti-pyrochlore shows the U-band ($^4A_2 \rightarrow ^4F_2$) at $(19\ 200 \pm 100)$ cm⁻¹. The R-lines have been studied with fluorescence methods:

R₁-line $E(^2E) \rightarrow ^4A_2$ at $(13\ 930 \pm 1)$ cm⁻¹; R₂-line $2\ A(^2E) \rightarrow ^4A_2$ at $(14\ 002 \pm 1)$ cm⁻¹.
The splitting of 72 cm⁻¹ indicates a relatively large trigonal component of the crystal field.

1. Einleitung

An Granat- und Perowskit-Verbindungen wurden bisher zahlreiche magnetische, elektrische und optische Untersuchungen durchgeführt. Diese Verbindungen sind deshalb interessant, weil sie neben ihren technischen Anwendungen eine große Mannigfaltigkeit der Kombinationen verschiedener Seltenerd-(R)- und 3d-Ionen (M) bieten und außerdem relativ einfach herzustellen sind.

Neben den Granaten und Perowskiten gibt es einen weiteren Verbindungstyp von Seltenerd- mit 3d-Ionen, die ebenfalls in der Natur vorkommenden Pyrochlore $R_2M_2O_7$ bzw. $R_2O_3 \cdot 2MO_2$.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von $Y_2Ti_2O_7$ -Einkristallen und daran anschließend die durchgeführten Elektronen-Spin-Resonanz(ESR)- und optischen Untersuchungen an Cr-dotierten Einkristallen. Mit der hier angewandten Fluss-Methode sollten auch Seltene-Erd-Titan-Pyrochlor-Einkristalle gezogen werden können, so daß u. U. eine Reihe weiterer interessanter Verbindungen zugänglich wird. An einigen Pulverproben liegen bereits magnetische Untersuchungen vor^{1, 2}.

2. Synthese von Einkristallen

GIUSCA und POPESCU³ beschrieben die durch Synthese der Oxide in einem Kohlelichtbogen erhaltenen

Substanz. Bisher konnten reine Proben für kristallographische Untersuchungen nur durch Festkörperreaktionen der Oxide gewonnen werden^{4–6} und lagen daher nur in Pulverform vor.

Um Yttrium-Titan-Pyrochlor-Einkristalle zu ziehen, bot sich als einfachstes Verfahren die Flussmethode an, mit der Granate und Perowskite verschiedener Zusammensetzung in vielen Laboratorien hergestellt werden. Diese Methode begünstigt besonders die Bildung von Kristallen, deren Phase bei der Synthesetemperatur kubisch ist.

Die Oxide Y_2O_3 und TiO_2 wurden in einem $PbO-PbF_2$ -Flussmittel in einem 100 ml-Platintiegel bei 1260 °C gelöst. Die Zusammensetzung der Einwaage war bei den besten Versuchen die folgende: 32,4 mol-% PbO , 47,7 mol-% PbF_2 , 3,7 mol-% Y_2O_3 und 16,2 mol-% TiO_2 .

Durch langsames Abkühlen (etwa 0,5–1,5 °C/h) von 1260 °C bis 950 °C wurde das Flussmittel übersättigt, indem der Platintiegel mit dem Schmelzgut in einem senkrecht stehenden Rohrfen abgesenkt wurde.

Zu Beginn des Versuches wird der Tiegel in die heißeste Zone gehängt und ca. 6 Stunden dort belassen.

Die Kristalle wachsen in regulären Oktaedern mit (111)-Flächen. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse dreier verschiedener erfolgreicher Versuche. Bei Versuch A war die maximal erreichte Kantenlänge eines Kristalls 1 cm. Die Dotierung wurde durch Zugabe von 0,04 mol-% Cr_2O_3 in der Ausgangsmischung erreicht; die Farbe der Kristalle war rötlich-braun. Eine halbquantitative Röntgen-Fluoreszenz-Analyse ergab ein molares Ver-

³ D. GIUSCA u. I. POPESCU, Bull. Soc. Roumaine Physique **40**, No. 73, 13 [1959].

⁴ R. S. ROTH, J. Res. Nat. Bur. Stand. **56**, 1, 17 [1956].

⁵ E. ALESHIN u. R. ROY, J. Amer. Ceram. Soc. **45**, 18–25 [1962].

⁶ J. D. AULT u. A. J. E. WELCH, Acta Cryst. **20**, 410 [1966].



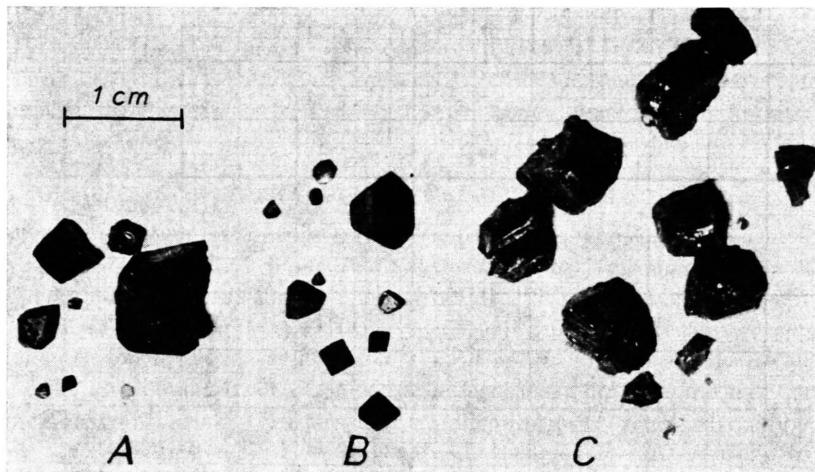


Abb. 1. Yttrium-Titan-Pyrochlor-Einkristalle $Y_2Ti_2O_7$ aus drei verschiedenen Zuchtversuchen. Die maximale Kantenlänge betrug 1 cm (Versuch A).

hältnis von $Ti : Cr \approx 1000 : 1$ in den Einkristallen*. Die Bildung anderer Festkörperphasen konnte nicht festgestellt werden. Einschlüsse von Flußmittel wurden bei Kristallen bis 5 mm Kantenlänge nicht beobachtet.

Da die Einkristalle definiert mit Fremd-Metall-Ionen dotiert werden sollten, wurden als Ausgangssubstanzen sehr reine Chemikalien verwendet (99,999-proz. Bleioxid PbO der Firma Koch-Light-Ltd. und ebenfalls 99,999-proz. Bleifluorid der Firma E. Merck). Yttriumoxid Y_2O_3 und Titandioxid TiO_2 waren übliche Laborpräparate.

Die Zusammensetzung des Schmelzflusses zeigt, daß ein Überangebot von TiO_2 vorhanden sein sollte. Das molare Verhältnis der Oxide im Kristall ist $Y_2O_3 : TiO_2 = 1 : 2$. In der Ausgangsmischung betrug dieses Verhältnis etwa $Y_2O_3 : TiO_2 = 1 : 4$.

Das molare Verhältnis zwischen Flußmittel und Metallocide beträgt etwa 80 mol-% Flußmittel (PbO, PbF_2) und 20 mol-% Metallocide (Y_2O_3, TiO_2), wobei im Flußmittel der Anteil an Bleifluorid PbF_2 überwog.

Es sollte möglich sein, mit der Flußmethode Kristalle mit der Pyrochlor-Struktur zu ziehen, bei denen Yttrium durch Seltene-Erden ersetzt ist; besonders solche mit kleinen Ionenradien scheinen erfolgversprechend. Bisher konnte TiO_3 durch SnO_2 ersetzt werden. Eine vorläufige Bestimmung der Gitterkonstanten von $Y_2Sn_2O_7$ mit Pulveraufnahmen und $CuK\alpha$ -Strahlung ergab $a = (10,41 \pm 0,01)$ Å.

3. Kristallographische Untersuchungen

GIUSCA und POPESCU³ haben für $Y_2Ti_2O_7$ die Struktur der Minerale

* Die Analyse wurde von Herrn LEMM, FTZ Darmstadt, durchgeführt.

⁷ W.-J. BECKER u. G. WILL, Z. Naturforsch. **24b**, 259 [1969].

⁸ W.-J. BECKER u. G. WILL, Z. Kristallographie (zur Veröffentlichung eingereicht).

⁹ W.-J. BECKER, Dissertation, Darmstadt 1969; Yttrium-Ti-Pyrochlor $Y_2Ti_2O_7$.

Pyrochlor $(Ca, Na)_2(Nb, Ta)_2O_6(O, OH, F)$ bzw. Koppit $(Ca, Ce)_2(Nb, Fe)_2O_6(O, OH, F)$ vorgeschlagen. AULT und WELCH⁶ haben den Strukturvorschlag bekräftigt. Wir konnten diese Ergebnisse durch eine Strukturbestimmung mit Röntgen- und Neutronen-Beugungsuntersuchungen⁷⁻⁹ bestätigen. Im folgenden geben wir eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

$Y_2Ti_2O_7$ kristallisiert kubisch mit $a = (10,0896 \pm 0,0014)$ Å in der Raumgruppe O_h^7 -Fd3m und ist isotyp mit Pyrochlor. Die Gitterkonstante wurde aus Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen ($CuK\alpha_1$ -Strahlung, $\lambda = 1,5405$ Å) durch Ausgleichsrechnung bestimmt¹⁰. Mit der gemessenen Dichte $d = (5,03 \pm 0,03)$ g cm⁻³ ergeben sich $Z = 8,07$ Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Die Ionen besetzen folgende Punktlagen¹¹:

$(000; 0 1/2 1/2; \sim) +$
$16 Ti^{4+}$ in (c): $(000; 0 1/4 1/4; \sim)$.
$16 Y^{3+}$ in (d): $(1/2 1/2 1/2; 1/2 1/4 1/4; \sim)$.
$8 O I$ in (b): $(3/8 3/8 3/8; 5/8 5/8 5/8)$.
$48 O II$ in (f): $(x 1/8 1/8; \sim ;$
$\bar{x} 7/8 7/8; \sim ;$
$1/4 - x 1/8 1/8; \sim ;$
$3/4 + x 7/8 7/8; \sim).$

¹⁰ Programm „PARAM“ (Least Squares Cell Parameters from Theta Data) auf dem X-Ray-System-Band des DRZ Darmstadt.

¹¹ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I. The Kynoch Press, Birmingham 1952.

$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ besitzt demnach nur einen freien Lageparameter für das Sauerstoffion O II. Durch die Lage dieser Ionen wird die Umgebung der Ti^{4+} - und Y^{3+} -Ionen bestimmt. Der genaue Wert von $x(\text{O II})$ ist für vergleichende Betrachtungen der Kristallfeldparameter von ESR-Spektren von Bedeutung.

Aus Debye-Scherrer-Pulveraufnahmen wurden die Streuintensitäten photometriert und daraus durch eine Ausgleichsrechnung $x = -0,080 \pm 0,003$ bestimmt⁷⁻⁹. Wegen der starken Absorption der Röntgen-Strahlen in diesen Kristallen wurden noch Einkristallstrukturuntersuchungen mit thermischen Neutronen durchgeführt, da deren Absorption hier vernachlässigt werden kann. Als Ergebnis haben wir $x = -0,0788 \pm 0,0005$ erhalten^{8,9}.

4. Beschreibung der Struktur

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle¹². Die Ti- und Y-Ionen liegen in der Pyrochlor-Struktur auf speziellen Lagen; die Platzsymmetrie von beiden Ionen ist D_{3d} bzw. $\bar{3}m$, wobei die 3-zähligen Achsen in Richtung der vier Raumdiagonalen der Elementarzelle liegen. Je 4 Ti- und Y-Ionen bilden einen Tetraeder, das gilt in dieser Raumgruppe für alle Ionen auf speziellen Lagen.

In der Einheitszelle liegen in Richtung der drei Achsen je ein Ti- und Y-Tetraeder, so daß insgesamt ein flächenzentriertes kubisches Gitter entsteht.

Die Platzsymmetrie $\bar{3}m$ der Ti^{4+} -Plätze konnte durch die gemessenen paramagnetischen Resonanzspektren von Cr^{3+} bestätigt werden (s. Kap. 5).

Ti^{4+} ist von sechs äquidistanten Sauerstoffionen O^{2-} (mit einem gemeinsamen freien Parameter x) im Abstand 1,953 Å umgeben; untereinander sind die Abstände der Sauerstoffionen verschieden ($\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-} = 2,607 \text{ \AA}$ und $2,908 \text{ \AA}$). Diese $[\text{TiO}_6]$ -Komplexe bilden in der Pyrochlor-Struktur inversions-symmetrische Pinakoide mit Ti^{4+} -Ionen im Zentrum und je drei Sauerstoffionen, mit den Abständen 2,908 Å, in den Basisflächen. Für die Umgebung ergibt sich also die Form von in der [111]-Richtung stark gestauchten Oktaedern.

Die drei Sauerstoffatome eines $[\text{TiO}_6]$ -Komplexes, die die Basisfläche zum Mittelpunkt des Ti-Tetraeders bilden, sind jeweils mit einem der drei anderen $[\text{TiO}_6]$ -Pinakoide gemeinsam; die anderen drei Sauerstoffatome gehören zu angrenzenden $[\text{TiO}_6]$ -Komplexen.

Die Y-Tetraeder schließen die O I-Ionen ein und isolieren diese vollständig vom $[\text{TiO}_6]$ -Gerüst. Die Y^{3+} -Ionen haben Achterkoordinaten mit der Platzsymmetrie $\bar{3}m$. Sechs Sauerstoffionen (O II), die

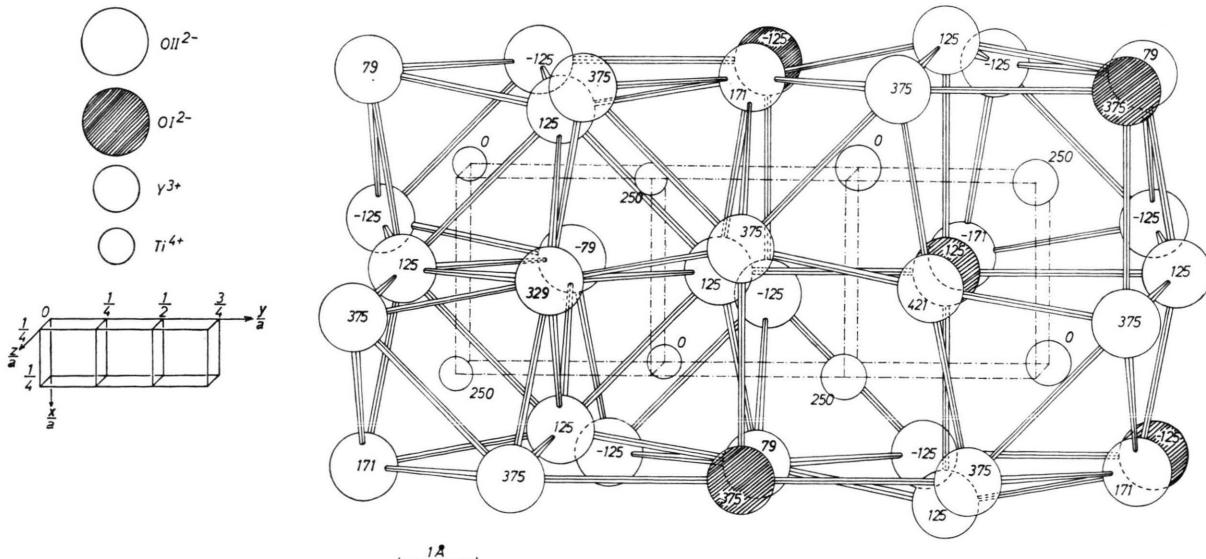


Abb. 2. Y-Ti-Pyrochlor $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ausschnitt aus der Elementarzelle. x - und y -Achse um 4° gedreht.
 $a = (10,0896 \pm 0,0014) \text{ \AA}$; $z(\text{O II}) = -0,0788 \pm 0,0005$.

¹² "OR TEP" — A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (ORNL-3794), Programm des DRZ Darmstadt.

auch den $[TiO_6]$ -Komplex bilden, haben alle den gleichen Abstand (2,483 Å) vom zentralen Y^{3+} -Ion. Zwei weitere Sauerstoffionen (O I) — ohne freien Parameter — liegen näher am Y^{3+} -Ion (2,1845 Å). Die $[YO_8]$ -Konfiguration hat die Form eines in einer Raumdiagonalen gestauchten Würfels. Die dreizählige Achse ist die O I — Y — O I-Verbindungsline, die ebenfalls eine [111]-Richtung ist. Ein O I-Ion ist dabei jeweils vier $[YO_8]$ -Skalenoedern gemeinsam. Je drei O II-Ionen sind 2,9885 Å und 3,5975 Å von einem O I-Ion entfernt.

5. Elektronen-Spin-Resonanz von Cr^{3+}

5.1. Experimentelle Durchführung und Meßergebnisse

Als Dotierung kommen in erster Linie ungepaarte Elektronen der Eisenreihe (3d-Elektronen) in Frage. Hier bieten sich besonders Fe^{3+} (3d⁵)- und Cr^{3+} (3d³)-Ionen an, da diese wegen ihrer langen Spin-Gitter-Relaxationszeit bei Raumtemperatur noch gut beobachtet werden können.

Der Cr-dotierte Y-Ti-Pyrochlor-Einkristall, der sowohl für die ESR- als auch für die optischen Untersuchungen verwendet wurde, hatte die Form einer 0,6 mm dicken Raute mit 2 mm Kantenlänge.

Für die Elektronen-Spin-Resonanz-Aufnahmen wurden die üblichen ESR-Spektrometer von VARIAN für das X- und Q-Band verwendet. Die Abb. 3 und 4 geben die beobachteten ESR-Spektren im Q-Band bei Raumtemperatur wieder. In der Einheitszelle von $Y_2Ti_2O_7$ existieren für die Yttrium- und die Titan-Ionen je vier nichtäquivalente Lagen. In einer [111]-Richtung hat eine Linie ein Maximum, während senkrecht dazu in [101]-Richtung diese Linie ein Minimum zeigt. Die Winkelabhängigkeit in der (111)-Ebene (Abb. 4) zeigt eine 60°-Symmetrie. All dies deutet darauf hin, daß pro Platz nur ein Übergang zu beobachten ist; außerdem spricht die große Intensität der Resonanzmagnetfelder und die Tatsache, daß das Spektrum bei Raumtemperatur gemessen werden kann, für Cr^{3+} -Ionen auf Titan- bzw. Yttriumplätzen. Bei einer Laue-Symmetrie m3m (kubisch) des Kristalls wird die Punkt-

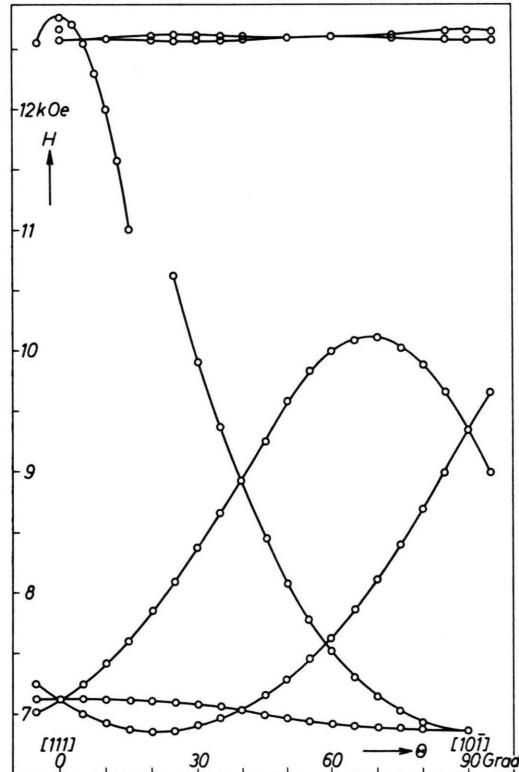


Abb. 3. Gemessene Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der (T2T)-Ebene. $\nu=35,32$ GHz, $T=295$ °K.

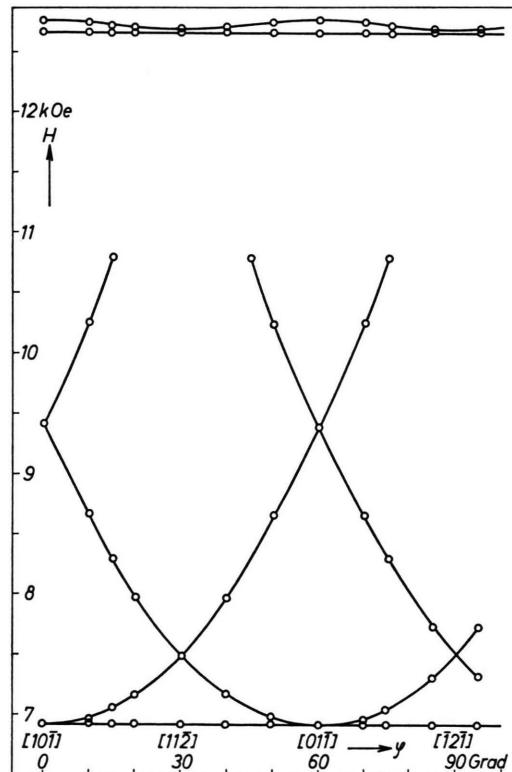


Abb. 4. Gemessene Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der (111)-Ebene. $\nu=35,40$ GHz, $T=295$ °K.

symmetrie $\bar{3}m$ der von Cr^{3+} eingenommenen Plätze bestätigt¹³.

5.2. Auswertung

Für Cr^{3+} -Ionen in einem trigonal gestörten Kristallfeld kann man die Zeeman-Aufspaltung des 4A_2 -Grundniveaus mit folgendem Spin-Hamilton-Operator beschreiben^{14, 15}

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + B_2^0 O_2^0 \\ &= \beta H \{ g_{||} \cos \Theta S_z + \frac{1}{2} g_{\perp} \sin \Theta (S_+ + S_-) \} \quad (2) \\ &\quad + D \{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \} \end{aligned}$$

mit $S = 3/2$.

Die große Variation der Resonanzmagnetfelder sowohl im X- als im Q-Band und die Tatsache, daß nur ein Übergang pro Platz zu messen ist, deutet auf eine große Nullfeldaufspaltung

$$\Delta E = E(\pm 3/2) - E(\pm 1/2) = 2 D$$

hin.

Für große Nullfeldaufspaltung ($D \gg g_{\perp} \beta H$) und $\Theta = 90^\circ$ erhält man durch Näherungsrechnung für den untersten Übergang¹⁴

$$g_{\perp \text{ eff}} = \frac{h \nu}{\beta H} = 2 g_{\perp} \left\{ 1 - \frac{3}{4} \left(\frac{g_{\perp} \beta H}{2 D} \right)^2 \right\}, \quad (3)$$

wobei $h \nu = g_{\perp \text{ eff}} \beta H$ die Energie der eingestrahlten Klystronfrequenz ist. In diesem Fall müssen bei zwei verschiedenen Frequenzen (X- und Q-Band) Messungen durchgeführt werden, um die Konstanten D und g_{\perp} zu bestimmen, weil bei jeder Frequenz nur ein Übergang beobachtet werden konnte.

Trägt man für beide Frequenzen die Abhängigkeit $g_{\perp} = f(D)$ auf, so stellt der Schnittpunkt die Lösung dar. Die Auswertung der Meßwerte ergibt

$$\begin{aligned} g_{||} &= 1,9743 \pm 0,0005, \\ g_{\perp} &= 1,9767 \pm 0,0008, \\ |D| &= (0,954 \pm 0,007) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Einen Vergleich der beobachteten und berechneten Winkelabhängigkeit der Spektren bestätigt die Bestimmung der Parameter (Abb. 5). Das Vorzeichen von D konnte nicht bestimmt werden. Bei tiefen Temperaturen (4°K) war es nicht möglich, die Resonanzlinien in Absorption, sondern nur in Dispersion mit großen Linienbreiten aufzuzeichnen. So konnten keine vergleichenden Intensitätsmessungen durchgeführt werden.

¹³ A. D. RAE, J. Chem. Phys. **50**, 6, 2672 [1969].

¹⁴ J. W. ORTON, Electron Paramagnetic Resonance, Iliffe, London 1968.

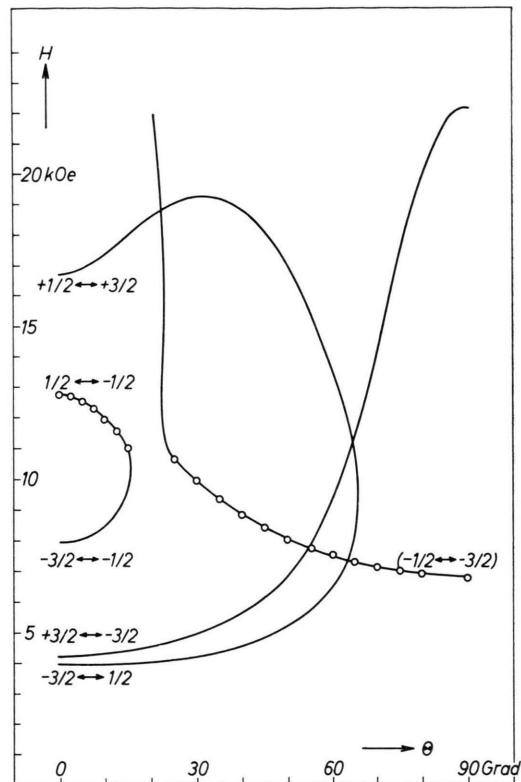


Abb. 5. Gemessene und berechnete Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums in der (T2T)-Ebene. $\nu = 35,32 \text{ GHz}$, $T = 295 \text{ }^\circ\text{K}$.

Im Q-Band existiert ein Bereich von 10° bis 30° , in dem kein Übergang gemessen werden konnte. Von 10° bis ca. 15° wurde die gemessene Linie immer breiter, bis sie schließlich vollständig verschwand. Entsprechendes konnte bei einer Variation von 30° nach 25° gefunden werden. Das berechnete Spektrum zeigt nun, daß um 20° überhaupt kein Übergang möglich ist. Hier wechselt der ($M = +1/2 \longleftrightarrow M = -1/2$)-Übergang in den ($M = -1/2 \longleftrightarrow M = -3/2$)-Übergang. Das gemessene Verhalten wird also gut wiedergegeben. Die Übergänge bei niedrigeren Feldern sind „verboten“, während diese bei höheren Feldern (über ca. 15 KOe) meßbar sein sollten.

5.3. Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur von Cr^{53} (9,66% des natürlichen Isotopengemisches) konnte sowohl im X-

¹⁵ W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids = Solid States Physics, Suppl. 2, Academic Press, London—New York 1960.

als auch im Q-Band für die Orientierung des Magnetfeldes H parallel zu einer [111]-Achse (d. h. $\Theta = 0^\circ$) gemessen werden.

Der Spin-Hamilton-Operator (2) muß noch um den Wechselwirkungsoperator zwischen Elektronen- und Kernspin

$$\mathbf{S} \tilde{\mathbf{A}} \mathbf{I} = A S_z I_z + 1/2 \mathbf{B} \cdot (S_+ I_- + S_- I_+) \quad (3a)$$

ergänzt werden. Mit der in ¹⁵ für den Übergang ($M = +1/2 \longleftrightarrow M = -1/2$) durchgeföhrten Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält man für die Orientierung $\Theta = 0^\circ$

$$h\nu = g_{||} \beta H + m A + \frac{B^2}{h\nu} \{I(I+1) - m^2\} \quad (4)$$

mit dem Kernspin $I = 3/2$ für Cr^{53} und der magnetischen Kernquantenzahl m . Die Kopplungskonstante A berechnet sich aus dem Abstand der beiden äußeren Linien ($m = 3/2$ und $-3/2$) zu

$$|A| = (17,0 \pm 0,3) \text{ Gauß.}$$

Aus der Verschiebung der mittleren Linien ($m = 1/2$ und $-1/2$) gegenüber den äußeren lässt sich die Kopplungskonstante $|B| \approx (17,7 \pm 1,0)$ Gauß abschätzen.

5.4. Diskussion der ESR-Ergebnisse

Die Nullfeldaufspaltung $\Delta E = |2D| = 1,908 \text{ cm}^{-1}$ ist ungewöhnlich groß; es deutet darauf hin, daß Cr^{3+} auf einem Platz mit großer trigonaler Störung sitzt. Um zu klären, welches Ion (Ti^{4+} oder Y^{3+}) in $Y_2Ti_2O_7$ von Cr^{3+} ersetzt wird, kann man das Kristallfeld infolge der Punktladung der umgebenden Liganden am Ort des Zentralions mit dem Ionen-Punkt-Modell berechnen ¹⁴⁻¹⁶. Durch Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen kann man die verschiedenen Anteile (kubisch, trigonal usw.) bestimmen.

Tabelle 1 zeigt nun einen Vergleich des axialen Anteils A_2^0 bei verschiedenen Cr-dotierten Kristallen, bei denen eine vergleichbar große Nullfeldaufspaltung gemessen wurde. Daraus ergibt sich eindeutig, daß Cr^{3+} in $Y_2Ti_2O_7$ den Ti^{4+} -Platz besetzt. Wie auch die Beispiele in Tab. 1 verdeutlichen, bevorzugt das Cr^{3+} -Ion eine Sauerstoff-Oktaeder-Umgebung (Koordinationszahl 6), so daß im Y-Ti-Pyrochlor zuerst auch solche Plätze besetzt werden. Der Parameter A_2^0 wurde mit den kristallographischen Daten abgeschätzt; dabei wurde nur der Einfluß nächster O-Nachbarn berücksichtigt.

Besonders gut vergleichbar ist das hier gemessene ESR-Spektrum mit dem entsprechenden Cr^{3+} -Spektrum im $MgAl_2O_4$ (Mg-Al-Spinell). Bei gleicher Inversionssymmetrie der Lage ist der Betrag der Nullfeldaufspaltung fast gleich groß. Gleiches gilt für den Betrag des Parameters A_2^0 . Ob ein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von A_2^0 und D besteht, kann leider bei den wenigen vergleichbaren Messungen nicht entschieden werden. Ein positives Vorzeichen von A_2^0 bedeutet in unserem Fall eine Stauchung, ein negatives eine Dehnung des Oktaeders in Richtung der dreizähligen Achse. Sowohl das positive Vorzeichen von A_2^0 als auch das Vorzeichen der g -Verschiebung $g_{||} - g_{\perp} < 0$ bei $Y_2Ti_2O_7 + Cr^{3+}$ spricht für ein negatives Vorzeichen von D . Bei $MgAl_2O_4 + Cr^{3+}$ ist D positiv, A_2^0 dagegen negativ, während $g_{||} - g_{\perp} > 0$ ist.

Um $g = 2$ existiert ein weiteres Spektrum ($S_{\text{eff}} = 1/2$), das ebenfalls die dreizählige Symmetrie widerzuspiegeln scheint. Das Spektrum konnte bisher nicht geklärt werden, da die maximale Aufspaltung sehr gering ist und die Linienbreiten dieselbe Größenordnung haben. Das Spektrum dürfte durch Ladungsausgleich erzeugt werden, da Cr^{3+} auf Ti^{4+} -Plätzen sitzt.

Kristall	Platzsymmetrie	Koordinationszahl	A_2^0 in $\text{e}/\text{\AA}^3$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	$g_{ }$	g_{\perp}	Literatur
Y_2O_3	$\bar{3}$ (Y)	6	+0,293	$2,432 \pm 0,003$	$1,966 \pm 0,001$	$1,978 \pm 0,001$	^{17, 18}
$Be_3Al_2(SiO_3)_6$	32 (Al)	6	+0,209	$-1,786 \pm 0,003$	$1,973 \pm 0,002$	$1,97 \pm 0,1$	¹⁹
$MgAl_2O_4$	$\bar{3}m$ (Al)	6	-0,274	$+1,846 \pm 0,016$	$1,985 \pm 0,001$	$1,980 \pm 0,002$	^{20, 21}
$Y_2Ti_2O_7$	$\bar{3}m$ (Ti)	6	+0,278	$(-)1,908 \pm 0,013$	$1,9743 \pm 0,0005$	$1,9767 \pm 0,0008$	diese Arbeit
	$\bar{3}m$ (Y)	8	-0,0506	—	—	—	

Tab. 1. Vergleich der ESR verschiedener Cr^{3+} -dotierter Kristalle.

¹⁶ J. S. GRIFFITH, The Theory of Transition-Metal-Ions, Univ. Press, Cambridge 1961.

¹⁷ W. G. WYCKOFF, Crystal Structures, Interscience Publ., New York 1960.

¹⁸ H. H. TIPPINS, Phys. Rev. **158**, 301 [1967].

¹⁹ J. E. GEUSIC, M. PETER u. E. O. SCHULTZ-DU-BOIS, Bell System Techn. J. **38**, 291 [1959].

²⁰ P. FISCHER, Z. Kristallographie **124**, 275 [1967].

²¹ V. A. ATSARKIN, Sov. Physics JETP **16**, 593 [1963].

6. Optische Absorptions- und Emissions-Spektren

6.1. Absorptionsspektrum

Abb. 6 und 7 zeigen das Absorptionsspektrum von Cr-dotiertem $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (für Wellenzahlen von 550 bis 27 000 cm^{-1}). Für $E \approx 25 000 \text{ cm}^{-1}$ ist der Kristall völlig undurchlässig (Fundamentalbande). Die Absorptionskante liegt allerdings nicht mehr ganz im sichtbaren Bereich, so daß der Kristall transparent ist. Die Grundgitterabsorption beginnt bei $E \approx 1670 \text{ cm}^{-1}$.

Das Absorptionsband bei $E = 19 200 \text{ cm}^{-1}$ (Halbwertsbreite 2000 cm^{-1}), das bei 77 $^{\circ}\text{K}$ besonders ausgeprägt ist, kann dem elektronischen Übergang ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{F}_2$ von Cr^{3+} zugeordnet werden. Weitere Banden dürften apparativ oder durch H_2O - oder CO_2 -Bande erklärbar sein, wie die Kontrollmessungen zeigten.

6.2. R-Linien in Fluoreszenz

Die R-Linien von Cr^{3+} in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Abb. 8) konnten bei 77 $^{\circ}\text{K}$ beobachtet werden (Linienbreite 11 \AA). Der Abstand der beiden Linien entspricht der Aufspaltung $\Delta E = 72 \text{ cm}^{-1}$ des ${}^2\text{E}$ -Niveaus infolge der trigonalen Störung des Kristallfeldes (Tab. 2). Das Phononenspektrum, das sich zu längeren Wellenlängen an die R-Linien anschließt, kann mit Phononen der Energie

$E' = (102 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ und $E'' = (22 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ erklärt werden. Die Phononenenergie von 22 cm^{-1}

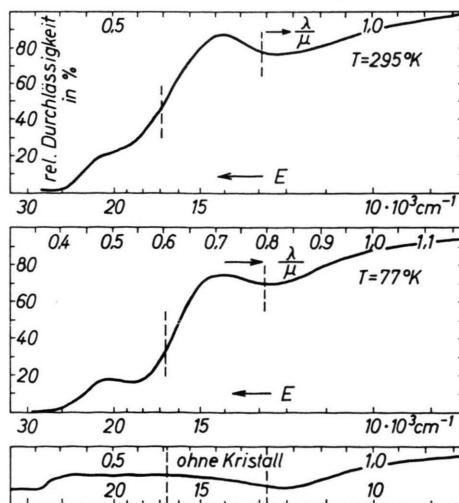


Abb. 6. Absorptionsspektrum von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Cr}^{3+}$ ($\lambda = 0,35 - 1,15 \mu$).

ist klein, aber da die Anzahl der Ionen in der Elementarzelle mit 88 groß ist, dürften auch so niedrige Energien möglich sein.

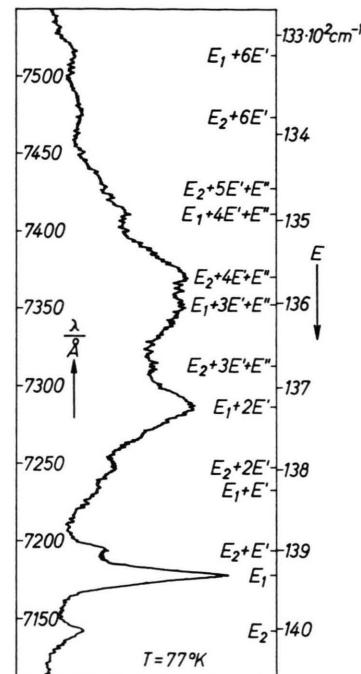


Abb. 8. $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Cr}^{3+}$; R-Linien in Fluoreszenz.

6.3. Diskussion der optischen Untersuchung

Benutzen wir zur Interpretation der optischen Spektren diejenigen von SUGANO und TANABE²²,

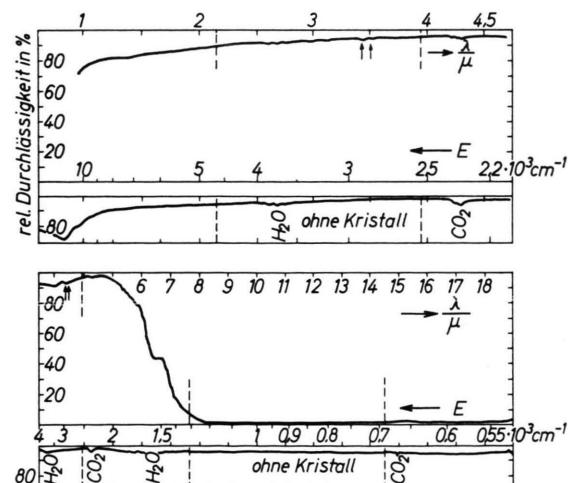


Abb. 7. Absorptionsspektrum von $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Cr}^{3+}$ ($\lambda = 1,0 - 4,5 \mu$ und $\lambda = 2,5 - 19,0 \mu$), $T = 295 \text{ }^{\circ}\text{K}$.

²² S. SUGANO u. Y. TANABE, J. Phys. Soc. Japan **13**, 8, 880, 899 [1958].

$\lambda/\text{\AA}$	E/cm^{-1}	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
7141,8	14002			$E_2; \frac{2}{3} A(2E) \rightarrow ^4A_2$
7178,6	13930	72		$E_1; \bar{E}(2E) \rightarrow ^4A_2$
7194	13900			$E_2 + E'$
7232,8	13826	74		$E_1 + E'$
7247,4	13798			$E_2 + 2 E''$
7286,4	13724	74		$E_1 + 2 E''$
7313,2	13674			$E_2 + 3 E' + E''$
7352,6	13601	73		$E_1 + 3 E' + E''$
7371,1	13566			$E_2 + 4 E' + E''$
7411,7	13492	74		$E_1 + 4 E' + E''$
7428,5	13462			$E_2 + 5 E' + E''$
—	—			$E_1 + 6 E'$
7474	13380	73		$E_2 + 6 E'$
7515	13307			

Tab. 2. $Y_2Ti_2O_7 + Cr^{3+}$; R-Linien mit Phononenspektrum in Fluoreszenz [$E' = (102 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ und $E'' = (22 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$].

so ergibt sich für die elektronischen Dipolübergänge die Zuordnung nach Tab. 3. In dieser Tabelle sind außerdem die Spektren von $Al_2O_3 + Cr^{3+}$ und von $MgAl_2O_4 + Cr^{3+}$ aufgezeigt. Aus der Lage des U-Bandes ($^4A_2 \rightarrow ^4F_2$) ergibt sich in unserem Fall $10 Dq = 19200 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin läßt sich die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ aus der Störungskorrektur zweiter Ordnung (Beimischung des 4F_2 -Zustandes) für den g -Faktor der ESR-Messungen abschätzen^{14, 15}

$$g = 2,0023 - 8 \lambda / \Delta. \quad (5)$$

Mit $\Delta = 19200 \text{ cm}^{-1}$ und einem über die vier Lagen gemittelten g -Faktor von $g_{\text{eff}} = 1,9760$ ergibt sich $\lambda = 63 \text{ cm}^{-1}$. Das entspricht einer Reduktion gegenüber dem für ein freies Ion von $\lambda_0 = 91 \text{ cm}^{-1}$

infolge eines kovalenten Bindungsanteiles um etwa 31% ($\lambda / \lambda_0 = 0,69$). Ähnliche Werte wurden für andere Ionenkristalle bestimmt.

Die Unterschiede der Meßwerte in Tab. 3 sind doch verhältnismäßig groß. Berücksichtigt man außerdem, daß die von Cr^{3+} eingenommenen Ti^{4+} -Plätze inversionssymmetrisch sind, so sollten bei Erhaltung der Symmetrie der Mikroumgebung elektrische Dipolübergänge verboten sein. CHEREPANOV und MEN²⁴ haben nun versucht, das optische Spektrum von $MgAl_2O_4 + Cr^{3+}$ mit magnetischen Dipolübergängen im Rahmen eines Punktmodells zu interpretieren. Zur Klärung des Sachverhaltes sind hier weitere Untersuchungen nötig. Messungen mit polarisiertem Licht sind leider nicht möglich, da die Übergangswahrscheinlichkeit über die vier möglichen äquivalenten Cr^{3+} -Lagen in der Einheitszelle gemittelt werden muß und so die Polarisationsabhängigkeit verschwindet.

Herrn Professor Dr. B. ELSCHNER danke ich für wertvolle Anregungen sowie die Bereitstellung der Geräte und Mittel zur Durchführung dieser Arbeit. — Besonderer Dank gilt der Stiftung Volkswagenwerk für das mir zur Verfügung gestellte Stipendium. — Herrn Priv.-Doz. Dr. G. WILL möchte ich für die hilfreichen Diskussionen und die Überlassung der Programme zur Strukturanalyse danken. Herrn Prof. Dr. E. WÖFFEL und der Kernforschungsanlage Karlsruhe schulde ich Dank für Bereitstellung eines Strahlrohres und Hilfe bei den Messungen. Das Deutsche Rechenzentrum Darmstadt sowie das Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt stellten mir Computerzeit zur Verfügung. Für Hilfe bei der Aufnahme der optischen Spektren danke ich Herrn Dipl.-Phys. E. DORMANN und Herrn Dipl.-Phys. U. KÖBLER. — Die Arbeit wurde durch Leihgaben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herr Dipl.-Phys. R. VALENTIN zog die $Y_2Sn_2O_7$ -Einkristalle.

Komplex	$\bar{E}(2E) \rightarrow ^4A_2$	$\Delta(2E)$	$^4A_2 \rightarrow ^4F_2$	$^4A_2 \rightarrow ^4F_1$	Literatur
Al_2O_3	14419	29	18150	25730	²²
$MgAl_2O_4$	14620	~6	18520	25640	²³
$Y_2Ti_2O_7$	13930	72	19200	—	diese Arbeit

Tab. 3. Vergleich der Lagen des U- und Y-Bandes und der R-Linien bei Cr^{3+} in Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$ und $Y_2Ti_2O_7$ (in cm^{-1}).

²³ R. A. FORD u. O. F. HILL, Spectrochim. Acta **16**, 1318 [1960].

²⁴ V. I. CHEREPANOV u. A. N. MEN, Sov. Phys. Sol. State **6**, 1532 [1965].