

## EPR an Mn-dotiertem RbCl

M. NARAGHI, G. GEHRER und E. LÜSCHER

Physik-Department der Technischen Universität München  
(Z. Naturforsch. 26 a, 173–174 [1971]; eingeg. am 22. November 1970)

Paramagnetische Resonanzspektren von Mangan in Alkalihalogeniden sind bereits seit langem bekannt. WATKINS<sup>1</sup> hat aus der Reihe der Alkalichloride Mangan in LiCl, NaCl und KCl untersucht. Es sollen mit dieser Veröffentlichung EPR-Daten über Mangan in RbCl gegeben werden, das die Reihe der flächenzentrierten Alkalichloride abschließt. Die Untersuchungen erstrecken sich auch auf röntgenbestrahlte Kristalle, da hier nach Messungen von BETTICA et al.<sup>2</sup> durch Änderung des Ladungszustandes der Mn-Ionen neue EPR-Spektren zu erwarten sind.

Ein aus einer mit 0,3 Mol-%  $\text{MnCl}_2$  dotierten Schmelze gezogener RbCl-Kristall zeigt nach langsamem Abkühlen nur eine einzige lorentzförmige EPR-Linie mit einer Wendepunktsbreite von  $(30 \pm 3)$  Gauß und einem  $g$ -Faktor von  $2,0018 \pm 0,001$ . Linienform, -breite und  $g$ -Faktor werden durch Austauschwechselwirkung zwischen eng benachbarten Mn-Ionen erklärt<sup>1</sup>.

Von 600 °C auf fl.  $\text{N}_2$ -Temperatur abgeschreckte Kristalle zeigen zwei stark winkelabhängige Spektren, die wie in  $1 \text{ Mn}^{++}$ -Ionen assoziiert zur Ladungskompensation mit einer Kationenlücke in nächster bzw. übernächster Nachbarschaft zugeschrieben werden. Die Linienaufspaltung ist eine Folge von Fein- und Hyperfeinstrukturwechselwirkung und kann durch folgenden Hamilton-Operator beschrieben werden:

$$H = g \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + D S_1^2 + E (S_2^2 - S_3^2) + A \mathbf{I} \mathbf{S}.$$

Befindet sich die Kationenlücke in nächster Nachbarschaft, so zeigen die Hauptachsen 1, 2 und 3 des Feinstrukturensors in die [100]-, [011]- und [01 $\bar{1}$ ]-Richtung oder mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die 3 Richtungen einer der 5 anderen äquivalenten Richtungskombinationen. Befindet sich dagegen die Lücke in übernächster Nachbarschaft zum  $\text{Mn}^{++}$ -Ion, so ist der Feinstrukturtensor um die [100]- bzw. um die beiden anderen äquivalenten Richtungen axialsymmetrisch, d. h.  $E=0$ . Die Auswertung der experimentell im Q-Band aufgenommenen Spektren ergibt die folgenden Werte für die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators:

$$g = 2,0030 \pm 0,001, \quad |A| = (84 \pm 3) \text{ G}, \\ |D| = (205 \pm 10) \text{ G}, \quad |E| = (40 \pm 5) \text{ G},$$

bzw.

$$g = 2,0007 \pm 0,001, \quad |A| = (84 \pm 3) \text{ G}, \\ |D| = (153 \pm 10) \text{ G}, \quad |E| = (0 \pm 5) \text{ G}.$$

Die Spektrenintensität des axialsymmetrischen Zentrums ist um einen Faktor 20–30 stärker als die des

anderen winkelabhängigen Spektrums. Die Wendepunktsbreite der gaußförmigen Hyperfeinlinien beträgt  $(12 \pm 1)$  Gauß.

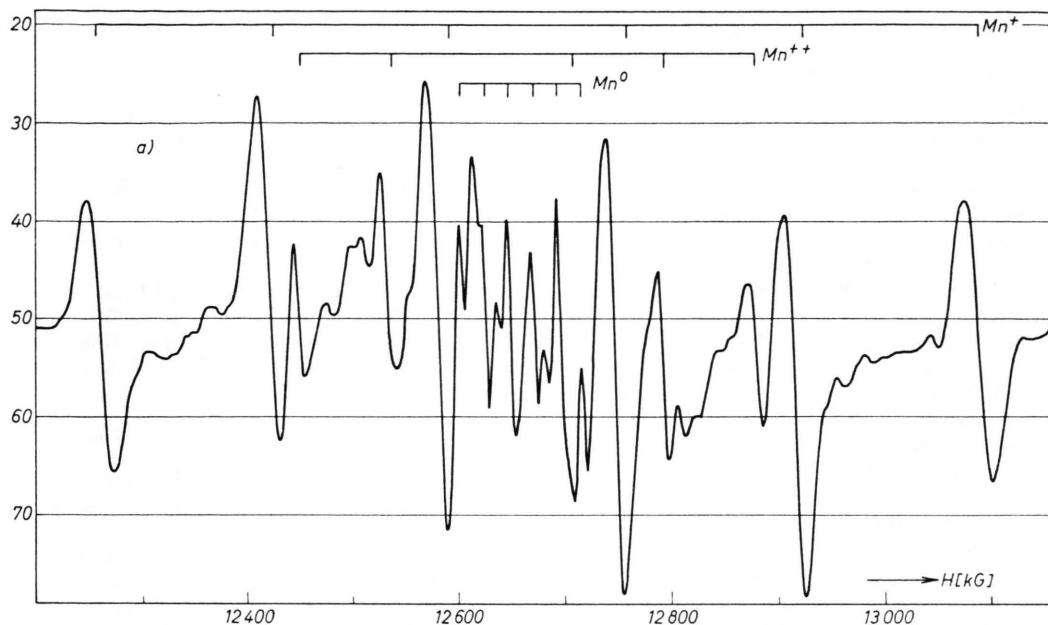
Durch Röntgen-Bestrahlung der abgeschreckten Kristalle bei Zimmertemperatur treten drei weitere isotrope 6-Linien-Spektren auf, deren Intensität auf Kosten der beiden winkelabhängigen Spektren während der Bestrahlung zunimmt. Wie im Fall der winkelabhängigen Spektren rührt die hier auftretende Hyperfeinstruktur von der Wechselwirkung der Mn-Elektronen mit dem Mn-Kern ( $I = \frac{5}{2}$ ,  $2I+1=6$ ) her. Aus Abb. 1 a, die den Endzustand nach 50 min Bestrahlung mit einer 5 mA-90 kV-Röntgen-Röhre zeigt, entnimmt man folgende Werte für  $g$ -Faktor und Hyperfeinstrukturkonstante bei Zimmertemperatur

$$g = 2,0007 \pm 0,001, \quad |A| = (165 \pm 5) \text{ G}, \\ g = 2,0022 \pm 0,001, \quad |A| = (87 \pm 3) \text{ G}, \\ g = 2,0028 \pm 0,001, \quad |A| = (22 \pm 1) \text{ G}.$$

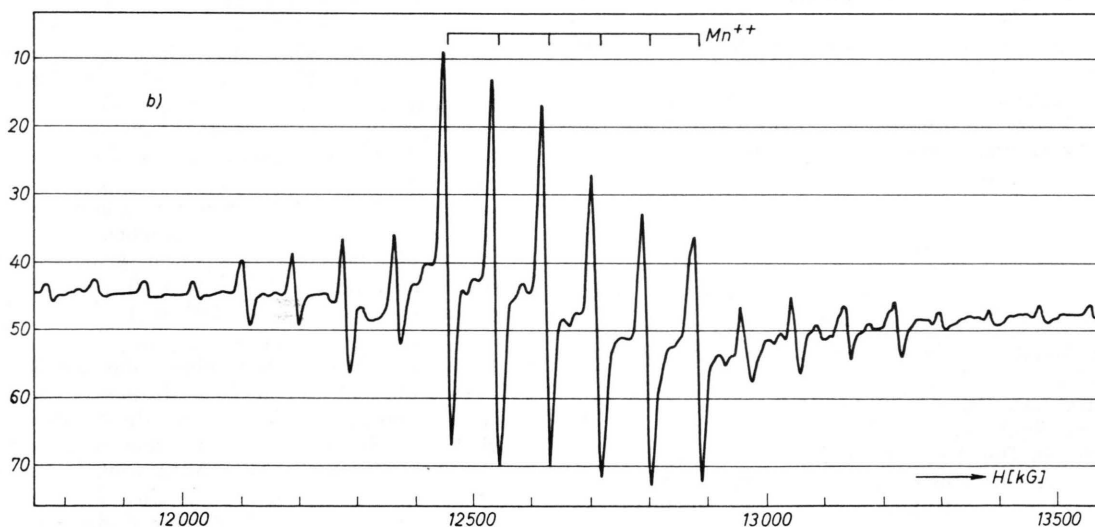
Das stark aufgespaltene Spektrum muß nach Rechnungen von WATSON und FREEMAN<sup>3</sup> substitutionell auf Kationenplätzen eingebauten  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen mit einem 4s-Elektron in der äußersten Schale zugeschrieben werden. Entsprechende Spektren wurden auch in  $\text{KCl:Mn}^{++}$  und  $\text{KBr:Mn}^{++}$  gefunden. Die weitgehende Übereinstimmung der Hyperfeinkonstanten des mittleren Spektrums mit der der winkelabhängigen Spektren zeigt, daß es sich hier um  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen handelt, die jetzt ohne Gitterlücken auf normalen Gitterplätzen sitzen. Das schwach aufgespaltene isotrope Spektrum rührt von neutralem  $\text{Mn}^0$  her. Atomstrahlexperimente an Mn-Atomen und Messungen von BIANCHINI et al.<sup>6</sup> an isotropen Mn-Zentren in LiF ergeben ganz ähnliche Werte der Hyperfeinkonstanten. Alle angegebenen Hyperfeinkonstanten sind bei Zimmertemperatur gemessen. Diese Werte nehmen, das  $\text{Mn}^{++}$ -Spektrum ausgenommen, mit fallender Temperatur relativ stark zu (siehe auch<sup>6</sup>).

Von besonderem Interesse ist die Änderung der Spektren bei optischer Bestrahlung, die mit dem ungefilterten Licht einer 250 W Hg-Lampe durchgeführt wurde. Während die  $\text{Mn}^0$ - und  $\text{Mn}^{++}$ -Spektren verschwinden, wächst das  $\text{Mn}^{++}$ -Spektrum zusammen mit dem jetzt wieder neu entstehenden winkelabhängigen Spektrum von  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen mit je einer Kationenlücke in übernächster Nachbarschaft. Der Endzustand nach 10 min UV-Bestrahlung ist in Abb. 1 b zu sehen. Durch den Bestrahlungsprozeß werden, eventuell durch Zerstörung von V-Zentren, Kationenlücken erzeugt, die im Kristall diffundieren und durch Coulomb-Anziehung schließlich von  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen eingefangen werden. Genauere Messungen der Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse sowie der optischen Absorption der beteiligten Zentren wurden nicht durchgeführt.

<sup>1</sup> G. D. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].<sup>2</sup> P. BETTICA, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. **48**, 316 [1967].<sup>3</sup> R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. **123**, 2027 [1961].<sup>4</sup> M. IKEYA u. N. ITOH, Internationales Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.<sup>5</sup> G. GEHRER, K.-P. SCHLIEP u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1842 [1969].<sup>6</sup> A. BIANCHINI, M. MARTINELLI, S. SANTUCCI u. C. LAJ, Sol. State Comm. **7**, 861 [1969].



1 a



1 b

Abb. 1. Paramagnetisches Resonanzspektrum von Mn in RbCl, aufgenommen bei Zimmertemperatur mit  $H \parallel [100]$ . a) Kristall von hohen Temperaturen abgeschreckt und röntgenbestrahlt. b) Gleicher Kristall nach UV-Bestrahlung.

Eine vergleichende Betrachtung der winkelabhängigen Spektren von Mangan in den verschiedenen Alkalichloridwirtskristallen zeigt, daß die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators des Systems RbCl:Mn die Reihe der bisher bekannten Daten ohne größere Sprünge fortsetzen<sup>1</sup>. In allen Fällen wird die Breite der Hyperfeinlinien von der I. Schale der benachbar-

ten Chlorionen und nur sehr wenig von der Kationenart bestimmt. Von den beiden vorkommenden Anordnungen der Kationenlücke relativ zum  $Mn^{++}$ -Ion wird mit wachsendem Atomgewicht der Kationen die mit größerem Abstand Lücke— $Mn^{++}$ -Ion bevorzugt<sup>7</sup>.

Wir danken Herrn K.-P. SCHLIEP für das Ziehen des RbCl-Kristalls. Das Leibniz-Rechenzentrum München stellte uns dankenswerterweise Rechenzeit zur Verfügung.

<sup>7</sup> F. BASSANI u. F. G. FUMI, Nuovo Cim. II, 274 [1954].