

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. WATKINS¹ 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.² durch Änderung des Ladungszustandes der Mn-Ionen neue EPR-Spektren zu erwarten sind.

Ein aus einer mit 0,3 Mol-% MnCl₂ dotierten Schmelze gezogener RbCl-Kristall zeigt nach langsamem Abkühlen nur eine einzige lorentzförmige EPR-Linie mit einer Wendepunktsbreite von (30 ± 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 erklärt¹.

Von 600 °C auf fl. N₂-Temperatur abgeschreckte Kristalle zeigen zwei stark winkelabhängige Spektren, die wie in ¹Mn⁺⁺-Ionen assoziiert zur Ladungskompenstation 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:

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

Befindet sich die Kationenlücke in nächster Nachbarschaft, so zeigen die Hauptachsen 1, 2 und 3 des Feinstrukturtensors in die [100]-, [011]- und [011]-Richtung oder mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die 3 Richtungen einer der 5 anderen äquivalenten Richtungskombinationen. Befindet sich dagegen die Lücke in übernächster Nachbarschaft zum 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 ± 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 führt 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 FREEMAN³ substitutionell auf Kationenplätzen eingebauten Mn⁺-Ionen mit einem 4s-Elektron in der äußersten Schale zugeschrieben werden. Entsprechende Spektren wurden auch in KCl:Mn⁴ und KBr:Mn⁵ gefunden. Die weitgehende Übereinstimmung der Hyperfeinkonstanten des mittleren Spektrums mit der der winkelabhängigen Spektren zeigt, daß es sich hier um Mn⁺⁺-Ionen handelt, die jetzt ohne Gitterlücken auf normalen Gitterplätzen sitzen. Das schwach aufgespaltene isotrope Spektrum führt von neutralem Mn⁰ her. Atomstrahlexperimente an Mn-Atomen und Messungen von BIANCHINI et al.⁶ an isotropen Mn-Zentren in LiF ergeben ganz ähnliche Werte der Hyperfeinkonstanten. Alle angegebenen Hyperfeinkonstanten sind bei Zimmertemperatur gemessen. Diese Werte nehmen, das Mn⁺⁺-Spektrum ausgenommen, mit fallender Temperatur relativ stark zu (siehe auch⁶).

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 Mn⁰- und Mn⁺-Spektren verschwinden, wächst das Mn⁺⁺-Spektrum zusammen mit dem jetzt wieder neu entstehenden winkelabhängigen Spektrum von 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 Mn⁺⁺-Ionen eingefangen werden. Genaue Messungen der Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse sowie der optischen Absorption der beteiligten Zentren wurden nicht durchgeführt.

¹ G. D. WATKINS, Phys. Rev. 113, 79 [1959].

² P. BETTICA, S. SANTUCCI u. A. STEFANINI, Nuovo Cim. 48, 316 [1967].

³ R. E. WATSON u. A. J. FREEMAN, Phys. Rev. 123, 2027 [1961].

⁴ M. IKEYA u. N. ITOH, Internationales Symposium über Farbzentren in Alkalihalogeniden, Rom 1968.

⁵ G. GEHRER, K.-P. SCHLIEP u. E. LÜSCHER, Z. Naturforsch. 24 a, 1842 [1969].

⁶ A. BIANCHINI, M. MARTINELLI, S. SANTUCCI u. C. LAJ, Sol. State Comm. 7, 861 [1969].



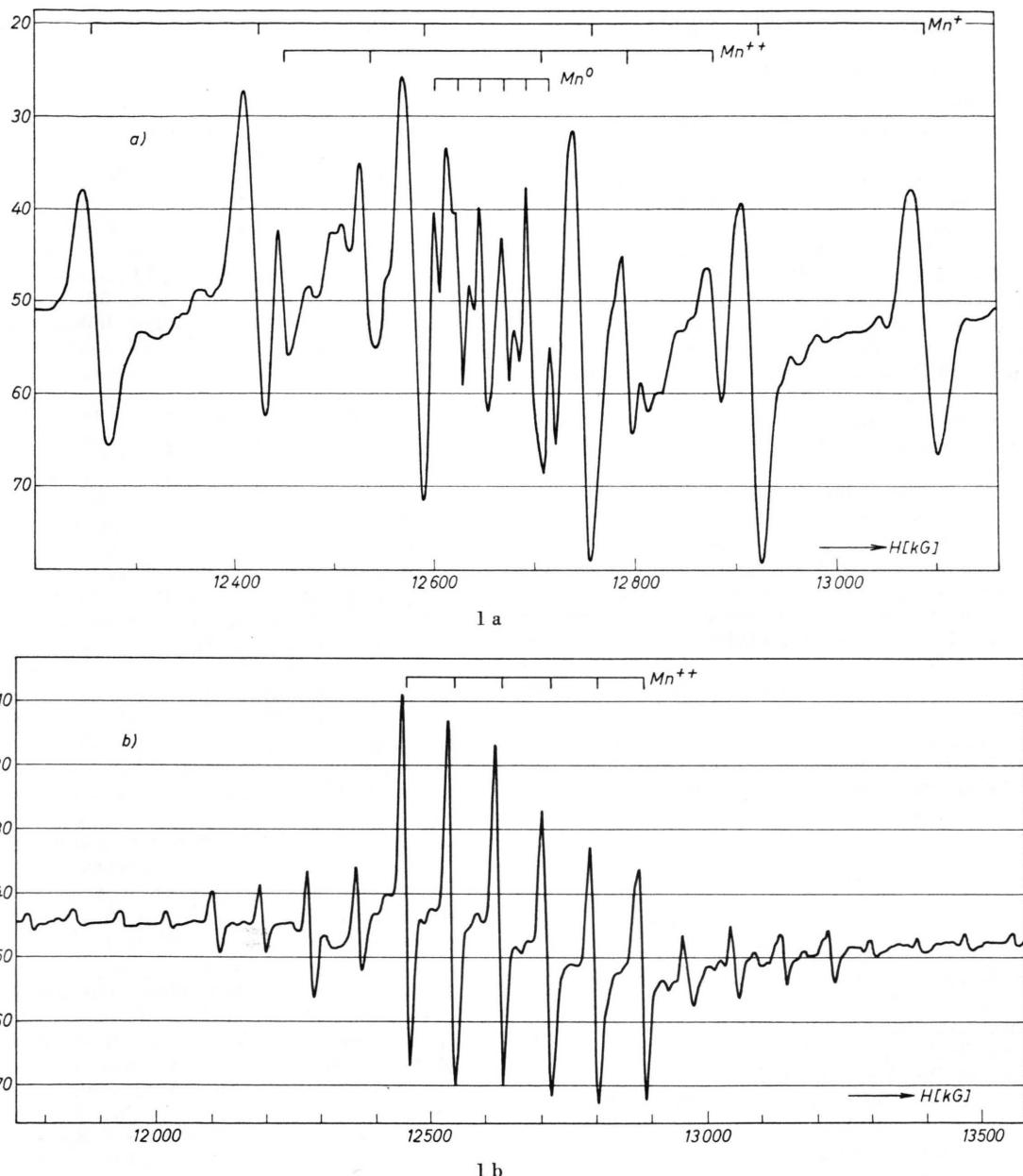


Abb. 1. Paramagnetisches Resonanzspektrum von Mn in RbCl, aufgenommen bei Zimmertemperatur mit $H \parallel [100]$. a) Kristall von hohen Temperaturen abgeschreckt und röntgenbestrahlten. b) Gleicher Kristall nach UV-Bestrahlung.

Eine vergleichende Betrachtung der winkelabhängigen Spektren von Mangan in den verschiedenen Alkalichloridwirkststoffen zeigt, daß die Konstanten des Spin-Hamilton-Operators des Systems RbCl:Mn die Reihe der bisher bekannten Daten ohne größere Sprünge fortsetzen¹. 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 bevorzugt⁷.

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

⁷ F. BASSANI u. F. G. FUMI, Nuovo Cim. **11**, 274 [1954].