Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 31 (1958)
Heft: III

Artikel: Paramagnetische Resonanz von Fe^3+ in SrTiO3 Einkristallen
Autor: Müller, K. Alexander
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112908

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.10.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

© 1958 by Schweizerische Physikalische Gesellschaft
Société Suisse de Physique. – Società Fisica Svizzera
Nachdruck verboten – Tous droits réservés – Printed in Switzerland

Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} in $SrTiO_3$ Einkristallen

von **K. Alexander Müller**
Laboratorium für Festkörperphysik der ETH., Zürich

(18. II. 1958)

Summary. The paramagnetic resonance spectrum of Fe^{3+} has been investigated in single crystals of $SrTiO_3$ at 3,2 cm wavelength. The concentration of the ions was about 10^{17} cm^{-3}. The measurements were made at room temperature and at 80° K in function of the orientation of the constant magnetic field to the crystal axes. The variation of the fine structure can be explained using the following spin-Hamiltonian

$$\mathfrak{H} = g\beta SH + \frac{a}{6}\left\{S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5}S(S+1)\,(3S^2+3S-1)\right\} + D\left\{S_z^2 - \frac{1}{3}(S^2+S)\right\}$$

At room temperature, where the $SrTiO_3$ is cubic the splitting at zero magnetic field $|3a|$ is $(5{,}95 \pm 0{,}30) \times 10^{-2}$ cm^{-1}, $D = 0$ and $g = 2{,}004 \pm 0{,}001$. It follows from the magnitude of $|3a|$ that the Fe^{3+} is situated at Ti^{4+} lattice points. We ascribe the small deviation of the line positions from the theoretical values to partial covalent bonding of the Fe with the neighbouring O atoms.

At liquid nitrogen temperature, where the $SrTiO_3$ is tetragonal $|3a|$ is 1,11 times greater and $|D| = (7{,}7 \pm 0{,}3) \times 10^{-4}$ cm^{-1}. At this temperature the lines

$$\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2 \text{ and } \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$$

split if the magnetic field is along the [100] direction and not if it is along the [111] direction. This shows, that the $SrTiO_3$ single crystal consists of tetragonal domains below the phase change which begins at 100° K. A short description of the resonancespectrometer employed is given.

I. Einleitung

Die Mehrheit der mit paramagnetischer Resonanz im festen Körper untersuchten Kristalle bilden diejenigen Salze, welche Kristallwasser enthalten[1]). Bei diesen, zum Beispiel den Alaunen, ist meistens das positive paramagnetische Ion oktaedrisch von Wassermolekülen umgeben. Die Symmetrie dieser Anordnung ist jedoch nicht exakt kubisch. Neuerdings konzentriert sich das Interesse auch auf solche Kristalle, bei welchen das paramagnetische Ion oktaedrisch von Sauerstoff oder Halogenionen umgeben ist[2]) [3]), zum Beispiel Mn^{++} in MgO, Eu^{++} in CaF_2. Die Symmetrie

des kristallinen Feldes am Orte des paramagnetischen Ions ist hier exakt kubisch. Besteht das Oktaeder aus Sauerstoffionen, so zeigen die Resonanzexperimente, dass sich für den Fall von Mn^{++}[2]) [4]), ebenso für Cr^{+++}, V^{++}[5]) und Ni^{++}[6]) ein kovalenter Bindungsanteil bemerkbar macht.

Nachdem in Einkristallen von $SrTiO_3$ wahrscheinlich Resonanzen von dreiwertigen Eisenionen festgestellt worden waren[7]), gelang es, dieses Resultat sicherzustellen und nachzuweisen, dass die Ionen auf Ti-Gitterplätzen eingebaut sind[8]). Diese sind oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben. Die Messungen sind in zweierlei Richtungen von Interesse:

Einerseits ist das $SrTiO_3$ bei Zimmertemperatur kubisch; somit hat man die Möglichkeit, die bereits 1939 von KRONIG und BOUWKAMP[9]) bis zur dritten Ordnung gerechnete Zeemanaufspaltung des Fe^{3+} im kubischen kristallinen Felde mit dem Experiment zu vergleichen. Die experimentellen Abweichungen deuten auch in diesem Falle auf eine teilweise kovalente Bindung hin.

Andererseits gestatten die Messungen strukturelle Rückschlüsse auf die bei 100° K beginnende kubisch-tetragonale Phasenumwandlung. Dadurch ist die Existenz von tetragonalen Domänen nachgewiesen worden, was für die vorgeschlagenen Experimente der adiabatischen Entpolarisierung an $SrTiO_3$[10]) von Bedeutung ist.

II. Eigenschaften des $SrTiO_3$

Das Strontiumtitanat kristallisiert nach dem Perowskittyp. Es ist bei Zimmertemperatur kubisch und besitzt eine kleine Einheitszelle[11])[12]); diese ist in Figur 1 dargestellt. Jedes Titanion ist oktaedrisch von 6 in der Darstellung nicht eingezeichneten Sauerstoffionen umgeben. In den Zwischenräumen befinden sich die grösseren Strontiumionen, welche die Koordinationszahl 12 besitzen. Wären die Ionen starr und kugelförmig, müssten sie einen solchen Radius besitzen, dass sie sich gerade berühren. Bezeichnen $\overline{SrO}$ und $\overline{TiO}$ die Distanz zwischen den Gitterplätzen der Ionen, so sollte gelten $\overline{SrO} = \sqrt{2} \cdot \overline{TiO}$. Für den realen Kristall beträgt der von GOLDSCHMID eingeführte Toleranzfaktor $t = \overline{SrO}/\sqrt{2} \cdot \overline{TiO} = 0{,}982$, das heisst der Radius des Sr-Ions ist etwas zu klein. Die Ionenradien für die Koordinationszahl 6 betragen nach NARAY-SZABO[11]) 1,27 Å für Sr, 0,63 für Ti und 1,32 für O. Die neueste Messung der Gitterkonstanten an synthetischen Einkristallen von $SrTiO_3$ bei Zimmertemperatur ergab den Wert von $a = 3{,}904$ Å $= 2$ TiO[13]). Die daraus berechnete Dichte von 5,124 stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der pyknometrisch bestimmten überein.

Grosse Einkristalle wurden erstmals von MERKER und LYND[14]) bei der National Lead Company nach dem Verneuil-Verfahren (H_2–O_2 Bren-

ner) bei etwa 2100° C hergestellt. Sie sind nach diesem Herstellungsprozess wegen Mangel an Sauerstoff schwarz. Tempert man sie bei 700 bis 1000° C an der Luft, so werden sie farblos, falls sie genügend rein sind. In

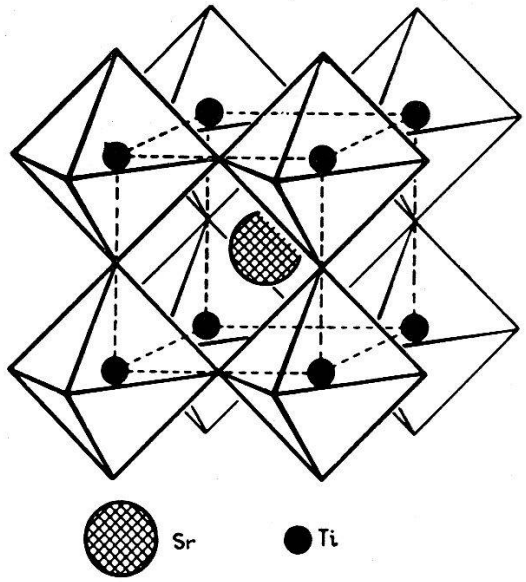


Fig. 1
Anordnung der Ionen im $SrTiO_3$-Kristall

Tabelle I ist die spektroskopische Analyse des bei der genannten Firma verwendeten Ausgangsmaterials in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 1

Na < 0,1	Ba 0,007	Si < 0,02	Nb < 0,02
K < 0,1	Pb < 0,0005	Fe 0,001	Sb < 0,002
Mg < 0,001	Al < 0,001	Cr < 0,0002	W < 0,01
Ca 0,004	Cu 0,0003	Mn < 0,0001	V < 0,0005

Der Brechungsindex der Einkristalle bei Na D Licht 5893 Å beträgt 2,407. Sie zeigen eine optische Absorption bei 0,4 μ Wellenlänge, entsprechend einer Eigenleitungsaktivierungsenergie von 3,2 eV bei Zimmertemperatur[15]). Bei ungenügender Oxydation des $SrTiO_3$ zeigt sich eine weitere Absorption bei 2 μ, welche einer auch elektrisch nachgewiesenen Störstellenaktivierungsenergie von 0,68 eV entspricht. Diese wird Elektronen zugeschrieben, welche bei den Sauerstoff-Fehlstellen eingefangen sind[16]).

Das $SrTiO_3$ ist in einem grossen Temperaturbereich paraelektrisch. Die Dielektrizitätskonstante (DK) befolgt zwischen 240° K und 100° K sehr genau ein Curie-Weiss-Gesetz $\varepsilon = C/T-\Theta$ mit den Werten $C = 8{,}3 \times 10^4$° und $\Theta = 38$° K. Unterhalb 100° K sind die DK-Werte stets niedriger, als nach dem Curie-Weiss-Gesetz zu erwarten wäre; auch tritt von dieser Temperatur an eine Anisotropie der DK auf, welche mit sinkender Tem-

peratur immer grösser wird. Für Temperaturen, welche kleiner als 38° K sind, sollte das $SrTiO_3$ nach dem oben angegebenen Gesetz ferroelektrisch werden. Die mit kleiner Feldstärke gemessene DK steigt jedoch bis zu 2° K monoton an und erreicht Werte von 20000[17])[10]).

Dieses Verhalten kann nach GRÄNICHER[10]) aus den strukturellen und dielektrischen Untersuchungen an (Ba-Sr)TiO_3 und (Sr-Ca)TiO_3 Mischkristallen verstanden werden. Nach dem (Ba-Sr)TiO_3 Phasendiagramm wäre für reines $SrTiO_3$ bei 40° K eine Umwandlung in eine ferroelektrische, tetragonale Phase zu erwarten. Das aus Röntgenmessungen gewonnene (Sr-Ca)TiO_3-Diagramm weist aber darauf hin, dass bei etwa 100° K eine Umwandlung in eine tetragonale, nicht-ferroelektrische Phase beginnt[18]). Für Temperaturen unterhalb 50° K scheint sich beim $SrTiO_3$ der ferroelektrische Zustand vom nicht-ferroelektrischen energetisch nur wenig zu unterscheiden, da für elektrische Wechselfelder, welche grösser als 300 V/cm sind, Hysteresis-Schleifen mit der üblichen Schaltung beobachtet werden.

Das Zustandekommen der energetisch günstigeren tetragonalen, nicht-ferroelektrischen Phase verdient einige Aufmerksamkeit: MEGAW hat eindrücklich gezeigt, dass die Bindung bei der Perowskitstruktur teilweise homöopolaren Charakter aufweist[19])*), welcher sich bei sinkender Temperatur erhöht. Dabei verschieben sich eine oder mehrere Atomarten im Kristall derart, dass die für die kovalente Bindung geeigneteren Valenzwinkel entstehen. Verschiebt sich nur eine Atomart, so ändert sich der Valenzwinkel nur bei dieser. Die artgleichen Nachbarn verschieben sich um gleiche, aber entgegengesetzte Beträge, und es entsteht eine neue Elementarzelle mit mindestens doppelt so grossem Volumen wie die frühere. Wenn hingegen zwei Atomsorten gleichzeitig ihr Bindungssystem ändern, so ist es gut möglich, dass die benötigte spezifische Verzerrung der Umgebung der einen Art sich mit derjenigen der anderen Art so verträgt, dass die ursprüngliche Einheitszelle erhalten bleibt. Alle artgleichen Atome verschieben sich dann in der gleichen Richtung; der Kristall wird polar. (Siehe die entsprechenden Figuren bei MEGAW[19]).

Typisch für die erste Möglichkeit ist der kubisch-orthorombische Phasenübergang beim $CaTiO_3$. Bei diesem ändert sich der Bindungswinkel der Sauerstoffatome, jedoch nicht derjenige der Titan- und Kalziumatome. Die das Titan umgebenden Sauerstoffoktaeder bleiben starr, verdrehen sich aber um ihr Zentrum gegeneinander. Auf Grund des (Sr-Ca)TiO_3-Phasendiagramms dürfen wir mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dies auch für den kubisch-tetragonalen Phasen-

* Kernquadrupolresonanzmessungen am Nb^{93} im $KNbO_3$[20]) lassen sich mit der Annahme einer kovalenten Bindung des Nb mit den umgebenden O ebenfalls besser vereinbaren, als mit derjenigen einer ionogenen Bindung.

übergang beim $SrTiO_3$ zutrifft*). Dieser erfolgt stetig mit sinkender Temperatur und beeinflusst das stark paraelektrische Verhalten des Kristalls nur wenig. Die sich alternierend verschiebenden Sauerstoffatome reduzieren den für das Strontiumatom zur Verfügung stehende Raumüberschuss. Die Tendenz nach möglichst dichter Packung der Atome ist charakteristisch für diesen Phasenübergang.

Für die weiter oben beschriebene zweite Möglichkeit ist der kubisch-tetragonal ferroelektrische Phasenübergang beim $BaTiO_3$ typisch. Hier verschieben sich sowohl die Sauerstoff- als auch die Titanatome; der Bindungswinkel beider Atomsorten wird verschieden von 180°. Der Phasenübergang erfolgt unstetig und nahe der vom Curie-Weiss-Gesetz der DK in der kubischen Phase verlangten Temperatur Θ. Theoretisch erhält man ein Curie-Weiss-Gesetz, wenn man das $BaTiO_3$ in der kubischen Phase als reinen Ionenkristall betrachtet und die Wechselwirkung der Dipole, welche durch die Verschiebung der Ionen aus ihrer Ruhelage entstehen, berücksichtigt. (Modell des anharmonischen Oszillators von SLATER[21]). Die elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die sich wegen der speziellen Symmetrie des Perowskitgitters besonders stark auswirkt, scheint für diesen Phasenübergang charakteristisch zu sein[22]). In der tetragonalen Modifikation ist der Kristall auch hier stärker kovalent gebunden als in der kubischen. Nach den bis jetzt vorliegenden Messungen ist beim $SrTiO_3$ diese zweite Möglichkeit des Phasenüberganges, selbst bei Temperaturen unterhalb 50° K, energetisch etwas ungünstiger. Dies gilt jedoch nur, falls bei den tiefen Temperaturen und hohen Feldern das ferroelektrische Verhalten nicht durch Oberflächenpolarisationseffekte vorgetäuscht wird.

III. Theorie

Sind in einem Strontiumtitanatkristall dreiwertige Eisenionen auf Gitterplätzen eingebaut, so ist es notwendig, um deren Resonanzspektrum analysieren zu können, die Energieniveaus dieser Störstellen zu kennen. Diese Niveaus sind von der Symmetrie und Grösse des elektrischen Feldes am Orte des Eisenions abhängig. Das Strontiumtitanat ist bei Zimmertemperatur kubisch und wird, wie im vorhergehenden Paragraphen ausgeführt wurde, unterhalb 100° K tetragonal. Wir wollen deshalb zuerst die in einem konstanten Magnetfeld vorhandene Aufspaltung des Grundzustandes des Fe^{3+}-Ions bei einem kubischen, kristallinen Feld und

*) Erstens ist die Mischreihe $(Sr–Ca)TiO_3$ lückenlos, zweitens zeigt das (Sr-Ca)-TiO_3-Diagramm, dass schon Mischkristalle mit kleinen Sr-Konzentrationen beim Abkühlen in eine tetragonale Phase übergehen[18]). Erst bei tieferen Temperaturen gehen die Kristalle über zwei weitere Phasen in die orthorombische Modifikation über. Mit abnehmendem Sr-Gehalt nehmen die Umwandlungstemperaturen zu.

nachher die zusätzliche Störung angeben, welche dadurch bedingt ist, dass der Kristall tetragonal wird.

Das dreiwertige Eisenion hat 5 Elektronen in der 3d-Schale [Konfiguration $(3d)^5$], diese ist halb gefüllt; damit wird das resultierende Bahndrehmoment L null, das Ion hat somit einen ${}^6S_{5/2}$-Grundzustand.

BETHE[23]) (1929) hat in seiner grundlegenden, gruppentheoretischen Arbeit gezeigt, dass ein ${}^6S_{5/2}$-Zustand durch ein kristallines Feld kubischer Symmetrie höchstens in ein Quartett und ein Dublett aufspaltet. Der Abstand $3a$ zwischen dem Quartett und dem Dublett wird dann als positiv angenommen, wenn das letztere tiefer liegt. Ein äusseres Magnetfeld hebt dann die verbleibende Entartung ganz auf.

VAN VLECK und PENNEY[24]) (1934) geben die Eigenwertssäkulargleichung an für die Energieniveaus beim Anlegen des Magnetfeldes längs der [100]-Richtung des Kristalles. Um diese zu erhalten, berechnen sie zuerst die Aufspaltung des Grundzustandes des freien Ions in einem kubischen, kristallinen Felde $V(\vec{x}) = C(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5\, r^4)$ mit Spin-Bahnkoppelung $\lambda \vec{L}\,\vec{S}$. Erst bei einer Fortsetzung der Störungsrechnung bis zur fünften Ordnung erhalten sie das von BETHE angegebene Resultat. Als Nächstes wird dann die Zeemanenergie der Elektronenspins im äusseren Magnetfelde H dazugenommen, wobei die Spins wegen der hohen Ordnung der Wechselwirkung als frei betrachtet werden.

DEBYE[25]) (1938) hat die Eigenwertsgleichung, welche nach KRAMERS entartet ist für das konstante Magnetfeld parallel einer [100]-Richtung gelöst und das Aufspalten der 6 Niveaus in Funktion des Magnetfeldes graphisch dargestellt.

KRONIG und BOUWKAMP[9]) (1939) endlich geben, für Magnetfelder bei denen die Zeemanenergie $\beta \cdot H$ gross ist gegenüber der kristallinen Starkaufspaltung $3a$, die Energieniveaus für willkürliche Richtungen des konstanten Magnetfeldes H gegenüber den Kristallachsen an.

Sie erhalten mit der Bedingung $a \ll b \quad b = \tfrac{1}{2}\, g\beta H$

$$\left.\begin{matrix} W+{}^1/_2 \\ W-{}^1/_2 \end{matrix}\right\} = \pm \quad b + \quad pa \pm q_1\, a^2/b + \cdots$$

$$\left.\begin{matrix} W+{}^3/_2 \\ W-{}^3/_2 \end{matrix}\right\} = \pm 3\, b - \frac{3}{2} pa \pm q_2\, a^2/b + \cdots \qquad (1)$$

$$\left.\begin{matrix} W+{}^5/_2 \\ W-{}^5/_2 \end{matrix}\right\} = \pm 5\, b + \frac{1}{2} pa \pm q_3\, a^2/b + \cdots$$

$$\varphi = \alpha_1^2\, \alpha_2^2 + \alpha_2^2\, \alpha_3^2 + \alpha_3^2\, \alpha_1^2$$

$$p = 1 - 5\,\varphi\,; \qquad q_1 = -\frac{5}{6}\,(7\,\varphi - 25\,\varphi^2)\,;$$

$$q_2 = \frac{5}{32}\,(1 + 22\,\varphi - 75\,\varphi^2)\,; \qquad q_3 = \frac{5}{96}\,(3 + 50\,\varphi - 113\,\varphi^2)$$

wobei β das Bohrsche Magneton, H das angelegte äussere Feld und $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ die Richtungscosinus von H bezüglich der kubischen Achsen bedeuten. Auf den hier bereits eingeführten g-Faktor nach KITTEL kommen wir weiter unten zurück, bei KRONIG und BOUWKAMP ist $g = 2$.

Zur Bezeichnung der Niveaus werden die magnetischen Quantenzahlen M verwendet. Für die Übergänge in einem zum konstanten Magnetfeld H senkrecht stehenden Hochfrequenzmagnetfeld der Frequenz ν_0 gelten die Auswahlregeln $\Delta M = \pm 1$. Wird die Frequenz konstant gehalten, so erhält man bei Variation von H dann Absorption, wenn die Bedingung $h\nu_0 = W_N - W_M$, $|N - M| = 1$ erfüllt ist. Definiert man mit Hilfe des g-Faktors und ν_0 ein Magnetfeld $H_0 = h\nu_0/g\beta$, so erhält man für die 5 möglichen Linien aus (1) die folgenden Formeln:

$$M = \tfrac{5}{2} \leftrightarrow \tfrac{3}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 - 2\,(1 - 5\varphi)\,\frac{a}{g\beta} + \frac{5}{3}\,(\varphi - 7\varphi^2)\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 \cdot H_0^{-1} + \cdots$$

$$M = \tfrac{3}{2} \leftrightarrow \tfrac{1}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 + \frac{5}{2}\,(1 - 5\varphi)\,\frac{a}{g\beta} - \frac{5}{48}\,(3 + 178\varphi - 625\varphi^2)\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 \cdot H_0^{-1} + \cdots$$

$$M = \tfrac{1}{2} \leftrightarrow -\tfrac{1}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 + \frac{10}{3}\,(7\varphi - 25\varphi^2)\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 \cdot H_0^{-1} + \cdots$$

$$M = -\tfrac{1}{2} \leftrightarrow -\tfrac{3}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 - \frac{5}{2}\,(1 - 5\varphi)\,\frac{a}{g\beta} - \frac{5}{48}\,(3 + 178\varphi - 625\varphi^2)\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 \cdot H_0^{-1} + \cdots$$

$$M = -\tfrac{3}{2} \leftrightarrow -\tfrac{5}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 + 2\,(1 - 5\varphi)\,\frac{a}{g\beta} + \frac{5}{3}\,(\varphi - 7\varphi^2)\left(\frac{a}{g\beta}\right)^2 \cdot H_0^{-1} + \cdots \qquad (2)$$

In den obigen Formeln bedeutet $a' = a/g\beta$ dasjenige Magnetfeld, in welchem ein magnetisches Moment $g\beta$ die Energie a hat und wird im folgenden ohne Strich verwendet und in Gausseinheiten angegeben. Um Wellenzahlen in Einheiten von cm^{-1} zu erhalten, muss man die Gausswerte mit dem Faktor $g\beta/hc$ multiplizieren.

Die Formeln (1) wurden durch KRONIG und BOUWKAMP erhalten, indem sie in der von VAN VLECK und PENNEY angegebenen Eigenwertsgleichung statt der diagonalen Matrixelemente für die Zeemanenergie der freien Spins in der [100]-Richtung diejenigen für eine beliebige Richtung

des Magnetfeldes bezüglich der Kristallachsen einsetzten und aus dieser die Gleichung sechsten Grades für die Eigenwerte errechneten.

Diese Autoren benützten demnach die Näherung von VAN VLECK und PENNEY. Schreibt man die totale Energie des Ions im Magnetfeld H in der Form: $W = W_F + W_{Kr} + W_{LS} + W_H$ mit $W_F \gg W_{Kr} \gg W_{LS} \gg W_H$, wobei W_F die Energie des freien Ions bedeutet, welche nur von den Konfigurationsvariablen abhängt und nicht vom Spin, W_{Kr} die elektrostatische Energie des Ions im Feld der Nachbarionen, W_{LS} die Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie und W_H die Wechselwirkung des Ions mit dem äusseren Magnetfeld bei einem Kernspin $I = 0$, so ist ersichtlich, dass eine andere Art der Näherung möglich ist. Diese wurde von PRYCE[26]) (1950) benützt. Hier wird zuerst das kristalline, elektrische Feld $V(\vec{x})$ allein als Störung des freien Ions betrachtet. Daraufhin wird die Beeinflussung des tiefsten, aus der vorhergehenden Rechnung erhaltenen Niveaus durch die Spin-Bahn-Koppelung und die Zeemanenergie

$$W_{LS} + W_H = \lambda \vec{L}\vec{S} + \beta \vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S}) \tag{3}$$

berechnet, mit der Einschränkung, dass dieses Niveau ein Singulet-Zustand, das heisst Bahndrehmoment null hat. Mit diesem Formalismus erhält man einen Spin-Hamiltonoperator, der nur Spinvariable S enthält, und dessen Matrixelemente die Eigenwertsgleichung für die gesuchten Energieniveaus liefert. PRYCE hat die Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung durchgeführt und erhält einen Operator der Form:

$$\mathfrak{H} = 2\beta(\delta_{ij} - \lambda \Lambda_{ij}) H_i S_j + \{-\lambda^2 \Lambda_{ij}\} S_i S_j = \beta g_{ij} H_i S_j + D_{ij} S_i S_j \tag{4}$$

wobei

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = \sum_{n \neq o} \frac{\langle o | L_i | n \rangle \langle n | L_j | o \rangle}{E_n - E_o}$$

ein symmetrischer Tensor ist, welcher von den höher liegenden Energieniveaus des Ions im Kristall abhängt. Es ist klar, dass sowohl g_{ij}, als auch D_{ij} von der Symmetrie des kristallinen Feldes abhängen.

Für kubische Symmetrie wird $g_{ij} = g$ ein Skalar, ebenso $D_{ij} = D$. Mit

$$\sum_{ij} D_{ij} S_i S_j = D(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2) = D(S)(S+1)$$

ist ersichtlich, dass für diese Form von $\mathfrak{H}$ ohne äusseres Magnetfeld keine Aufspaltung erfolgt.

Besitzt $V(\vec{x})$ tetragonale Symmetrie, so haben diese 2 Tensoren je 2 charakteristische Werte, nämlich parallel und senkrecht der Symmetrie-Achse. Wird diese letztere als Z-Achse genommen, so erhält man nach ABRAGAM und PRYCE[28]) (1951)

$$\mathfrak{H} = \beta g_{\parallel} H_z S_z + \beta g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D\left\{S_z - \frac{1}{3}[S(S+1)]\right\} \tag{5}$$

Der Fall liegt jedoch anders, wenn das freie Ion kein Bahndrehmoment hat. Da keine Bahnentartung besteht, kann sie durch das axiale, kristalline Feld allein auch nicht aufgehoben werden. Aus der nach PRYCE durchgeführten Rechnung mit dem Störterm (3) folgt dann nur die Termaufspaltung im äusseren Magnetfeld

$$\mathfrak{H} = g_{\text{frei}} \cdot H_i S_i , \qquad g_{\text{frei}} = 2{,}0023 .$$

Experimentell wird jedoch eine Aufspaltung der Form (5) mit $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$ für das Mn^{++} ($^6S_{5/2}$) Ion beobachtet; dabei ist g sehr nahe dem Wert von g_{frei}.

Die Erklärung für dieses Verhalten haben ABRAGAM und PRYCE[28]) (1951) in der Weise gegeben, dass das axiale Feld $\alpha(3z^2 - r^2)$ eine $(3d^4)$ $(4s)$-Konfiguration in die $(3d^5)$-Konfiguration mischt; dabei entsteht eine etwas ellipsoidale Spindichteverteilung. Besteht eine solche, so ist die Dipol-Dipol-Energie der Spins

$$W_{SS} = \sum 4\beta^2 \left[\frac{s_i s_k}{r_{ik}^3} - 3 \frac{(r_{ik} s_i)(r_{ik} s_k)}{r_{ik}^5} \right]$$

abhängig von ihrer Orientierung bezüglich der Achse des Ellipsoides; somit hängen die Eigenwerte von der Spinorientierung ab. Mathematisch koppelt W_{SS} wie W_{LS} Spins mit Bahnen, da beide von Ortsvariablen abhängen; deshalb ist auch durch die Rechnung ein Hamiltonoperator nach (5) zu erwarten. Wegen der schwachen Wechselwirkung ist jedoch D klein, g isotrop und besitzt nahezu den Wert des freien Elektrons. (Siehe auch PRYCE[27]) 1950.)

Wertet man die Eigenwerte des Operators (5) für $g\beta H \gg D$ aus und berechnet analog Gleichungen (2) die Resonanz-Magnetfelder für die möglichen Übergänge bei der Frequenz $\nu_0 = g\beta H_0/h$, so erhält man nach BLEANEY[29]) (1951) und BLEANEY und INGRAM[30]) (1951):

$$\begin{aligned}
M = \tfrac{5}{2} \leftrightarrow \tfrac{3}{2} \qquad & H_{\text{res}} = H_0 - 2D(3\cos^2\Theta - 1) + \cdots \\
M = \tfrac{3}{2} \leftrightarrow \tfrac{1}{2} \qquad & H_{\text{res}} = H_0 - D(3\cos^2\Theta - 1) + \cdots \\
M = \tfrac{1}{2} \leftrightarrow -\tfrac{1}{2} \qquad & H_{\text{res}} = H_0 + \cdots \\
M = -\tfrac{1}{2} \leftrightarrow -\tfrac{3}{2} \qquad & H_{\text{res}} = H_0 + D(3\cos^2\Theta - 1) + \cdots \\
M = -\tfrac{3}{2} \leftrightarrow -\tfrac{5}{2} \qquad & H_{\text{res}} = H_0 + 2D(3\cos^2\Theta - 1) + \cdots
\end{aligned} \tag{6}$$

In diesen Gleichungen bedeutet Θ den Winkel zwischen der Richtung des axialen Feldes und derjenigen des äusseren Magnetfeldes.

ABRAGAM und PRYCE haben, um dem Resultat von VAN VLECK und PENNEY für das rein kubische Feld Rechnung zu tragen und trotzdem die bequeme Darstellung in S-Variabeln nicht aufgeben zu müssen, einen Term $(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$ eingeführt, da, wie wir schon gesehen haben, ein Term $(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)$ keine Aufspaltung ergibt und nur gerade Exponenten von S in Frage kommen.

Da entsprechend der Theorie von STEVENS[31]) (1952) gezeigt werden kann, dass die Matrixelemente des Potentials $V(\vec{x}) = C(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4)$ für ein Ion mit Drehmoment L gleich denjenigen für den Operator

$$L_x^4 + L_y^4 + L_z^4 - \frac{1}{5} L(L+1)\{3L^2 + 3L - 1\}$$

sind, führen BLEANEY und STEVENS[32]) (1953) für den Fall des dreiwertigen Eisenions den Operator

$$\mathfrak{H} = \frac{a}{6}\left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)\{3S^2 + 3S - 1\}\right] \tag{7}$$

ein; xyz bezeichnen die Richtungen der Kristallachsen.

Hat man zusätzlich ein äusseres Magnetfeld und eine leichte tetragonale Deformation des Kristalles, so ergänzt sich der obige Ausdruck zu:

$$\mathfrak{H} = g\beta HS + \frac{a}{6}\left[S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)\{3S^2 + 3S - 1\}\right] + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right) \tag{8}$$

Die Matrixelemente dieses Operators führen für $D = 0$ auf die Eigenwertsgleichung sechsten Grades, welche für $g\beta H \gg a$ die in den Gleichungen (1) angegebenen Wurzeln besitzt. Im Faktor g ist nun zusätzlich zum Resultat von VAN VLECK und PENNEY die höhere Ordnung der Wechselwirkung der Spin-Bahn- und Spin-Spin-Koppelung berücksichtigt.

Ist $D \ll a$, so kann man in erster Ordnung die in (6) angegebenen Terme für die Resonanzmagnetfelder berücksichtigen und erhält für diese:

$$M = \frac{5}{2} \leftrightarrow \frac{3}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 - 2(1 - 5\varphi)a + \frac{5}{3}(\varphi - 7\varphi^2)\frac{a^2}{H_0} - 2D(3\cos\Theta^2 - 1)$$

$$M = \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2} \qquad H_{\text{res}} = H_0 + \frac{5}{2}(1 - 5\varphi)a - \frac{5}{48}(3 + 178\varphi - 625\varphi^2)\frac{a^2}{H_0} - D(3\cos\Theta^2 - 1)$$

$$M = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2} \qquad H_{res} = H_0 + \frac{10}{3}(7\varphi - 25\varphi^2)\frac{a^2}{H_0}$$

$$M = -\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2} \qquad H_{res} = H_0 - \frac{5}{2}(1 - 5\varphi)\,a - \frac{5}{48}(3 + 178\varphi - 625\varphi^2)\frac{a^2}{H_0} + D(3\cos\Theta^2 - 1)$$

$$M = -\frac{3}{2} \leftrightarrow -\frac{5}{2} \qquad H_{res} = H_0 + 2(1 - 5\varphi)\,a + \frac{5}{3}(\varphi - 7\varphi^2)\frac{a^2}{H_0} + 2D(3\cos^2\Theta - 1) \tag{9}$$

a und D werden, wie bereits erwähnt, in Gausseinheiten gemessen. (Siehe auch BLEANEY und TERNAM[33]) 1954.)

Zum Identifizieren der einzelnen Linien ist es oft wertvoll, ihre relativen Intensitäten zu kennen. Bei leichter Verallgemeinerung des Resultates von TORREY, PURCELL und POUND[34]), erhalten wir unter der Voraussetzung, dass $h\nu_0 \ll kT$ eine integrale Intensität pro Linie, welche proportional ist zu

$$\frac{\nu_0^2}{(2S+1)} \frac{|\mu_{NM}^{\xi}|^2}{kT} \tag{10}$$

Hier bedeutet $|\mu_{NM}^{\xi}|$ das Matrixelement des magnetischen Moment-Operators $\mu_\xi = g\beta J_\xi$ und ξ die Richtung der polarisierten Strahlung. Da wir beim Experiment ν_0 nicht variieren, wird die Intensität der einzelnen Linien proportional zum Quadrat der Matrixelemente. Für freie Ionen sind bekanntlich nur diejenigen verschieden von Null und gleich

$$g^2\beta^2(J + M)(J - M + 1),$$

für welche $M - N = \pm 1$ gilt. Nur die senkrecht zum äusseren Magnetfeld stehende Komponente der Strahlung ist wirksam. Für $L = 0$, $S = 5/2$ erhält man für die Übergänge $5/2 \leftrightarrow 3/2 \leftrightarrow 1/2 \leftrightarrow -1/2 \leftrightarrow -3/2 \leftrightarrow -5/2$ die relativen Intensitäten 5:8:9:8:5.

Ist ein kristallines Feld vorhanden, so werden auch Übergänge mit $\Delta M = \pm 2, \pm 3, \pm 4$ möglich, welche zum Teil durch die in Richtung zum äusseren konstanten Magnetfeld stehende Wechselkomponente induziert werden. KITTEL und LUTTINGER[35]) haben für das dreiwertige Eisenion im kubischen Felde bei einem konstanten Magnetfeld parallel der [100]-Richtung die Intensitäten der einzelnen Linien berechnet. Aus ihren Angaben ist ersichtlich, dass für $H > 10a$ nur noch die für das freie Ion möglichen Übergänge mit den bereits erwähnten Intensitäten beobachtet werden.

IV. Das Resonanzspektrometer

Die Resonanzapparatur arbeitet mit einer Reflexionskavität bei 3,2 cm Wellenlänge und benützt Superheterodyn-Empfang. Solche Apparaturen sind von mehreren Autoren eingehend bezüglich Elektronik und Empfindlichkeit beschrieben worden[36–39]). Wir können uns deshalb kurz fassen und nur bei Details eigener Lösungen länger verweilen. Das Gesamtschema ist in Figur 2 wiedergegeben und wurde derart gewählt, dass mit relativ kleinem Aufwand trotzdem eine gute Empfindlichkeit erzielt wird.

Als Brückenglied wird ein auf die Arbeitsfrequenz von 9382 MHz abgestimmter, 8-dB-Richtungskoppler verwendet. Sein SWV in Richtung

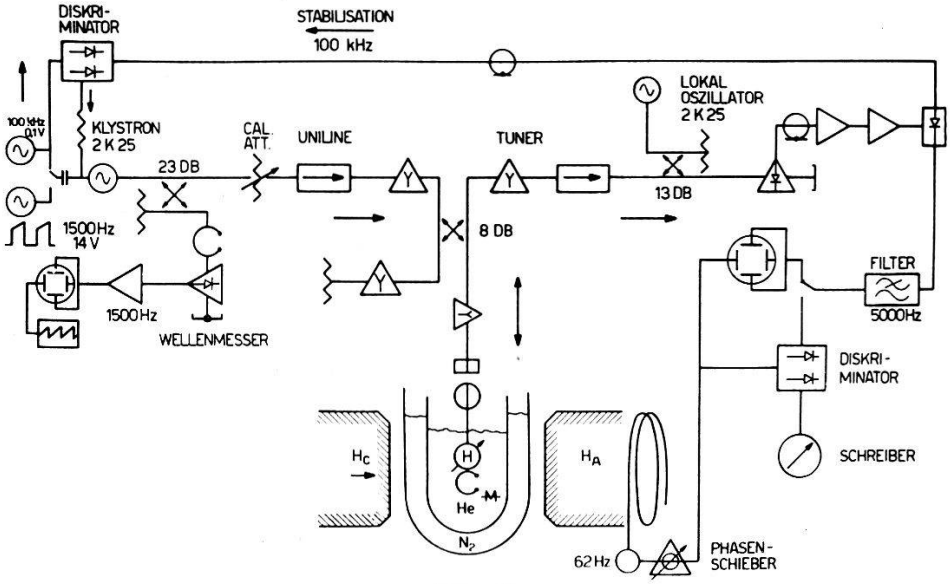


Fig. 2
Schema der Resonanzapparatur

Sender, Kavität und Empfänger ist besser als 1,02 und seine Richtwirkung besser als — 55 dB. Dies wird durch einen Schiebe-Schraubenanpasser im Kompensationsarm und drei 4-Schraubenanpasser in den andern drei Armen erreicht.

Der Sender besteht aus einem temperaturstabilisierten 2K25-Klystron, dem Wellenmesser, der über einen 23-dB-Kreuzkoppler an die Hauptleitung angeschlossen ist, einem geeichten Abschwächer von 0,5 bis 20,5 dB und der «Uniline» zur Entkoppelung des Senders von der Brücke. Die Speisespannungen des Klystrons sind elektronisch stabilisiert. Da alle Einzelteile der Apparatur, mit Ausnahme der «Unilines» am Institut hergestellt worden sind, wurde unser Wellenmesser mit einem Sperry-Rand-Wellenmesser, Modell 273, geeicht. Der Abschwächer, welcher als absorbierende Schicht eine mit Nichrom metallisierte Glasplatte von 80 Ohm pro Quadrat besitzt, wurde mit einem Sperry-Abschwächer, Modell 134, geeicht.

Der Superheterodyn-Empfänger ist von der Brücke ebenfalls durch eine «Uniline» entkoppelt. Das von einem separaten, elektronisch stabilisierten Netzgerät gespeiste 2K25 Lokaloszillator-Klystron gibt über einen 13-dB-Kreuzkoppler der abgestimmten IN23B Mischdiode eine so grosse Leistung ab, dass der Kristallstrom 0,5 mA beträgt. Dieser Arbeitspunkt ist bezüglich Rauschtemperatur und Konversionsverlust der Diode optimal. Als Empfänger dient ein «Torotor-Televisionsstrip» mit einer Kaskode-Vorstufe von 10 Kanälen zwischen 50 und 220 MHz, einer Mischstufe und einem 40 MHz ZF-Verstärker vor der Demodulationsstufe. Er wurde so abgestimmt, dass er auf einer Breite von 2 MHz eine konstante Verstärkung hat. Dies ist wegen der Stabilisierung der Frequenz auf die Kavität notwendig. Das beim 50-MHz-Kanal gemessene Rauschbild des «Televisionsstrips» allein beträgt 14 dB. Nach der Demodulation wird das Signal über ein 5000-Hz-Tiefpassfilter auf den Kathodenstrahl-Oszillographen zur visuellen Beobachtung der Linien oder auf einen Phasendiskriminator nach SCHUSTER[40]) gegeben. Letzterer besitzt eine wählbare Zeitkonstante von 1 oder 0,1 Sekunden. Der von ihm gespeiste Sandborn-Schreiber zeichnet die Ableitung der Resonanzlinien auf. Die Referenzspannung für den Diskriminator, bzw. X-Ablenkung für den Kathodenstrahl-Oszillographen, wird vom Zeemanmodulations-Generator von 62 Hz über einen Toulonphasenschieber geliefert. Der 20-Watt-Generator speist gleichzeitig die auf die Polschuhe gewickelten Zeemanmodulationsspulen, welche ein Modulationsfeld von maximal 20 Gauss erzeugen.

Die zylindrische Kavität ist abstimmbar und arbeitet im TE_{011}-Mode (Rechteckbezeichnung). Figur 3 zeigt eine Schnittzeichnung. Der verschiebbare Boden, auf dem die Probe mit Halter aufliegt, ist als $\lambda/4$–$\lambda/4$-Kurzschluss gestaltet. Der Mode-Unterdrückungsbügel verhindert normalerweise ein Schwingen der Kavität auf 2 benachbarten Frequenzen. Ein konischer Schliff gestattet das Entfernen des Abstimmteils und dadurch ein Einführen der Proben in den Hohlraum. Bei 4,2° K wurde der ebenfalls eingezeichnete Verschluss meistens nicht eingeschraubt, um einen direkten Kontakt des Heliums mit den Kristallen herzustellen. Damit durch die Siedeblasen kein zusätzliches Rauschen entsteht, wird die Kavität mit Styroform ausgefüllt. Dämpfungsmaterial im Abstimmteil verhindert ein wildes Schwingen in der vorhandenen Öffnung und damit ein Ziehen der Resonanzfrequenz der Kavität. Einschraubbare Zusatzblenden von 8 bis 13 mm Durchmesser gestatten eine Anpassung der Hohlraumimpedanz an die Leitungsimpedanz bei verschieden stark absorbierenden Proben. Der Gütefaktor der leeren, an die Leitung angekoppelten Kavität beträgt bei Zimmertemperatur 3500. Die Mikrowellenleitung zwischen Kavität und Richtungskoppler besteht, zur Verhinderung von Wärmeverlusten, aus einem runden, innen versilberten Glas-

rohr und einem Rund-Rechteck-Übergang. 1 Liter Helium im inneren Dewargefäss reicht für eine Messung von 3 bis 4 Stunden aus.

Normalerweise wird die Kavität mit den Blenden auf einen Reflexionskoeffizienten von $\Gamma = 0{,}01$–$0{,}05$ angepasst, was beim Abkühlen zu tiefen Temparaturen manchmal eine orientierende Messung erfordert. Je nach der eingestrahlten Energie wird dann mit dem Schiebe-Schrauben-anpasser im Kompensationsarm zusätzlich ein phasenrichtiges Signal gegen den Empfänger gesendet, um eine Übersteuerung des ZF-Verstärkers zu verhindern. Diese Kompensation darf aber nie so gross sein, dass

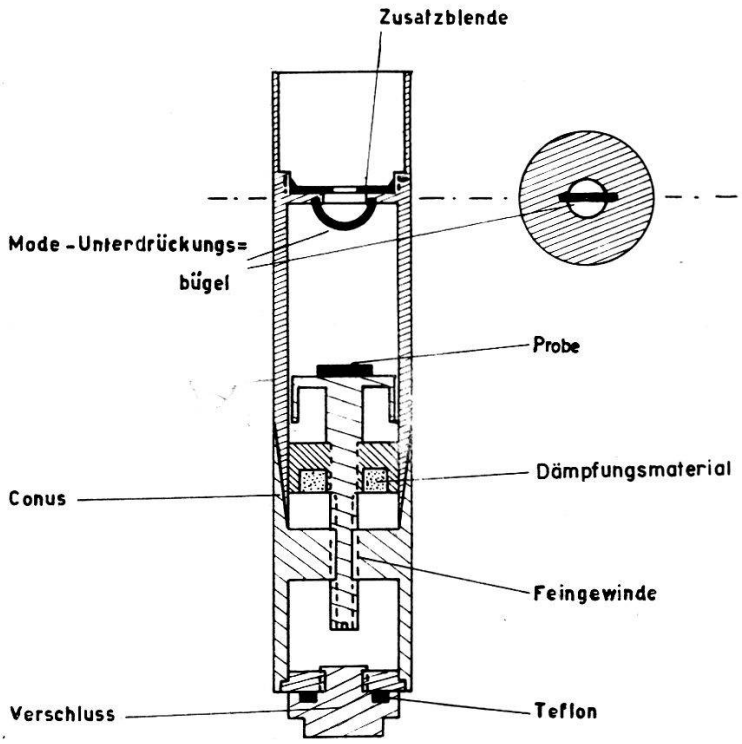


Fig. 3
Hohlraumresonator

der Demodulator wegen zu kleiner Trägerspannung nicht mehr linear arbeitet. Zum Durchführen dieser Abstimmarbeiten werden Rechteck-Impulse von 1500 Hz und 14 Volt Amplitude, denen eine Sägezahn-Spannung von 0,4 Volt und gleicher Frequenz überlagert ist, auf den Repeller des Sender-Klystrons gegeben. Während eines Impulses bleibt die Amplitude konstant, jedoch durchläuft die Frequenz 2 MHz. Auf dem Kathodenstrahl-Oszillographen, ohne vorgeschaltetes 5000-Hz-Filter, wird dadurch die Resonanzkurve der Kavität teilweise sichtbar. Ihr Gütefaktor kann abgeschätzt und der Reflexionskoeffizient direkt abgelesen werden. Um bei tiefen Temperaturen die abgewanderte Resonanzfrequenz der Kavität rasch auffinden zu können und die Lokaloszillatorfrequenz nicht nachstimmen zu müssen, wird die Mischdiode direkt an einen

Kathodenstrahl-Oszillographen angeschlossen, das heisst als quadratischer Gleichrichter benützt.

Ist die Apparatur abgestimmt, gibt man zur eigentlichen Messung ein 100 kHz, 0,1 Volt Sinussignal auf den Repeller des Sender-Klystrons. Das so erzeugte FM-Signal wird durch die nicht ganz auf die Senderfrequenz abgestimmte Kavität in ein AM-Signal von 100 kHz und höheren Harmonischen verwandelt. Das 100-kHz-Signal gelangt nach der Demodulation über eine Frequenzweiche auf einen Diskriminator, dessen Ausgangs-Gleichspannung zur Repellervorspannung addiert wird und dadurch die Frequenz des Klystrons auf die Kavität stabilisiert.

Das Magnetfeld wird von einem wassergekühlten Oerlikon-Magneten von 3,5 Ohm Widerstand erzeugt, welcher um seine senkrechte Achse drehbar ist. Die Polschuhe haben einen Durchmesser von 10 cm und einen Abstand von 6 cm, was der äusseren Abmessung des Stickstoff-Dewars entspricht. Mit dieser Geometrie ist die Feldhomogenität in der Mitte des Luftspaltes 1 Gauss pro cm bei 3500 Gauss ($g = 2$). Wenn der Magnet gesättigt ist, erreicht das Magnetfeld einen Wert von etwa 8000 Gauss ($g \sim 0{,}9$), dazu ist ein Sättigungsstrom von 20 Amp. nötig. Der Magnetstrom stammt von einer 5-kW-Gruppe, die höchstens $^1/_3$ ihrer Volleistung abzugeben braucht. Der Erregerstrom wird Batterien entnommen; er kann durch einen Drehwiderstand, der von einem Synchronmotor angetrieben wird, monoton mit der Zeit variiert werden. Diese einfache Anordnung gestattet, das Magnetfeld, in Bereichen von etwa 800 Gauss um $g = 2$, zeitlich ungefähr linear zu verändern. Da die Gruppe bei 3500 Gauss nahezu im Leerlauf arbeitet, beträgt die Magnetfeldschwankung nur 2–3 Gauss. Diese Stabilität genügte bei den von uns beobachteten Linienbreiten knapp, so dass zur Erhöhung der Genauigkeit die einzelnen Linien 3–4mal aufgenommen wurden*).

Zum Messen des Magnetfeldes benützen wir die erstmals von LAMB und RETHERFORD[42]) beschriebene Methode der zwei auf derselben Achse rotierenden Spulen[43]). Die eine ist die eigentliche Meßspule, welche sich in dem zu messenden Magnetfelde dreht, die andere befindet sich im Felde eines Permanentmagneten und liefert die Referenzspannung. Die Achse wird von einem Synchronmotor angetrieben. Die beiden Wechselspannungen werden über 2 Dekadenwiderstände miteinander verglichen. Als Nullanzeige-Instrument dient ein Kathodenstrahl-Oszillograph, auf dessen X-Ablenkung die Referenzspannung gegeben wird. Auf die Y-Ablenkung gelangt die abzugleichende Nullspannung über ein Tiefpassfilter, das die Phase der zweiten Harmonischen auf $\pi/_2$ schiebt und die

*) Neuerdings haben wir eine elektronische Stabilisierung aufgebaut, welche uns erlaubt, das Magnetfeld, bei einer Schwankung von weniger als $^1/_2$ Gauss, linear mit der Zeit in 2–20 Minuten von 0 auf 8000 Gauss zu steuern[41]).

höheren Harmonischen nicht durchlässt. (Die harmonischen Frequenzen werden durch das inhomogene Magnetfeld des kleinen Permanentmagneten erzeugt.) Sind die Grundfrequenz-Spannungen der zwei Meßspulen, das heisst die zwei Magnetfelder proportional den beiden Widerständen, so entsteht auf dem Kathodenstrahl-Oszillographen der bekannte Lissajou-Schmetterling mit Schnittpunkt seiner Kurve in der Mitte der Skala, was ein Ablesen auf 1 Gauss erlaubt. Durch Vorwärtsschalten einer Widerstandsdekade während einer Resonanzmessung werden bei den Nulldurchgängen des Schnittpunktes auf dem Kathodenstrahl-Oszillographen Magnetfeldmarken auf das Oszillogramm des Sandborn-Schreibers angebracht. Im oberen Bild der Figur 9 sind solche Marken am unteren Rand in Abständen von 41,0 Gauss sichtbar.

Mit einer eingestrahlten Leistung von 0,1 mW und einer Zeitkonstanten des Diskriminators von 0,1 Sekunden können wir bei Zimmertemperatur noch 3×10^{14} Spins DPPH feststellen. Mit der grösstmöglichen Energie unseres Klystrons erhalten wir für unsere Apparatur bei 300° K eine Grenzempfindlichkeit von 5×10^{-11} Mole DPPH. Die beste bei dieser Energie mit einer Resonanzapparatur überhaupt erreichbare Empfindlichkeit liegt nach FEHER[39]) um einen Faktor 10^3 höher. Sie kann mit unserer Apparatur erreicht werden, wenn das Lokaloszillatorrauschen durch eine Brückenschaltung mit 2 Mischdioden eliminiert wird. Ferner müsste man den ZF-Verstärker durch einen solchen mit optimalem Rauschbild ersetzen und an Stelle der Stabilisierung der Klystronspannungen durch Glimmröhren Batterien verwenden, um damit das noch vorhandene Frequenzrauschen zu unterdrücken.

V. Experimentelle Resultate und ihre Interpretation

Die Proben

Die Resonanzmessungen wurden an zwei $SrTiO_3$-Einkristallen ausgeführt, welche uns in freundlicher Weise von der National Lead Company N.Y. zur Verfügung gestellt worden sind. Auf die physikalischen Eigenschaften dieser sehr reinen, synthetischen Kristalle sind wir in Abschnitt II näher eingegangen. Das Ausgangsmaterial der beiden Einkristalle hatte die gleiche Reinheit, wie sie Tabelle I wiedergibt. Aus ihr ist ersichtlich, dass das $SrTiO_3$ 0,01 Gewichtsprozent Eisen enthält, was umgerechnet $1{,}7 \times 10^{17}$ Atome cm^{-3} ergibt. Eine solche Konzentration erlaubt, selbst mit kleinen Proben von 0,2 cm^3 Volumen bei den vorhandenen Linienbreiten der Grössenordnung 10 Gauss und der Empfindlichkeit unserer Apparatur, Resonanzen bereits bei Zimmertemperatur zu beobachten.

Beide Kristalle, welche einen Durchmesser von etwa 10 mm hatten, wurden in 1–2 mm dicke Scheiben zersägt, der erste (Herstellerbezeich-

nung MP-1110-1) mit Schnittflächen senkrecht zur Wachstumsrichtung, der zweite (MP-1110-2) nach erfolgter röntgenographischer Orientierung mit Schnittflächen parallel einer (001)-Ebene. Eine weitere Röntgenmessung ergab für die Flächennormale E, der aus dem ersten Kristall gewonnenen Plättchen, Winkel von $70^2/_3°$, 55° und $38^2/_3°$ bezüglich der [100]-, [010]- und [001]-Kristallachsen. Die Grundfläche der verwendeten Proben hatte einen etwa rechteckigen Querschnitt von 5×10 mm. Die Kleinheit der Proben war deshalb günstig, weil die Messungen durch die hohe DK und deren grossen Temperaturkoeffizienten erschwert wurden. Bei Zimmertemperatur wurde die Resonanzfrequenz der Kavität mit Proben von über 1 mm Dicke oft erst nach mehreren Stunden stationär. Die dabei beobachtete Frequenzverschiebung gegenüber dem anfänglichen Abstimmwert betrug manchmal bis zu 10 MHz. Auch der Gütefaktor des Resonators änderte sich bis zum stationären Zustand um 20–30%.

Wir vermuten, dass wegen der hohen DK mehrere Schwingungsmoden in der Kavität vorhanden waren. Durch die thermischen Schwankungen der DK oder der statischen Entladung der Kristalle bildeten sich dann andere Schwingungszustände im Resonator aus, welche sowohl die Güte, als auch die Resonanzfrequenz veränderten. Sicher war jedenfalls nicht nur der TE_{011}-Mode angeregt, da bei einer Drehung des konstanten Magnetfeldes bezüglich der Richtung des Mode-Unterdrückungsbügels die Amplitude der Absorption nicht mit dem Zwischenwinkelcosinus variierte, sondern fast konstant blieb. Bei diesem Versuch war keine Sättigung vorhanden.

Messungen bei Zimmertemperatur

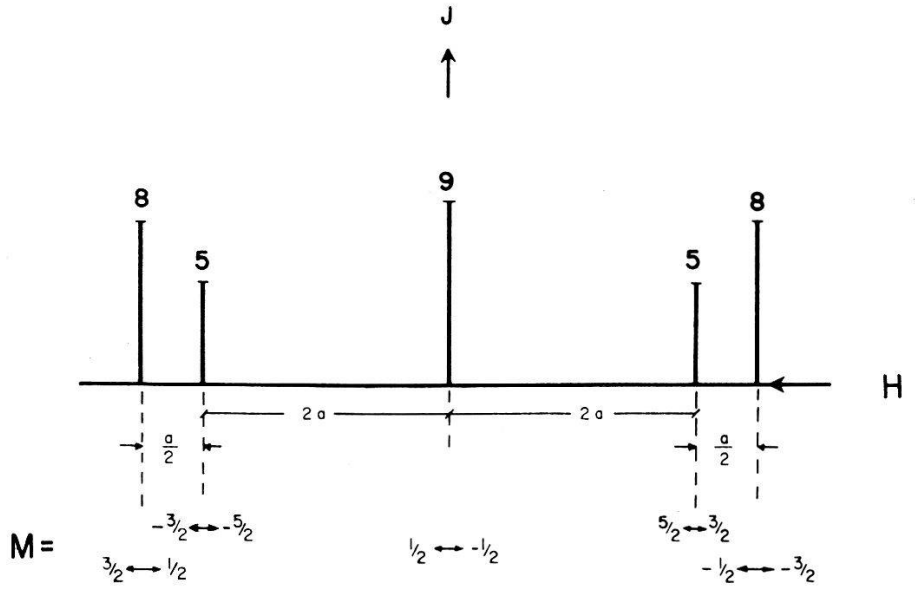
Wir wollen zuerst die Messungen bei Zimmertemperatur beschreiben und diskutieren, da sich hier die Eisenionen in einem rein kubischen Kristallfeld befinden.

Für hinreichend hohe Frequenzen zeigt Figur 4 die theoretisch, entsprechend Gleichungen (2) und (10), zu erwartende Intensität und Lage der Linien in erster Ordnung, falls das äussere Magnetfeld parallel einer [100]-Richtung des Kristalls ist. Die Quantenzahländerungen für die einzelnen Resonanzen sind ebenfalls eingezeichnet. Der Abstand der Linien $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ beträgt $|5a|$, derjenige der Linien $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ $|4a|$ und zwar unabhängig von der Frequenz ν_0 der Mikrowellenstrahlung, beziehungsweise des damit definierten Magnetfeldes $Ho = h\nu_0/g\beta$. Bei einem Magnetfeld parallel einer [111]-Richtung sind diese Abstände mit einem Faktor $-2/3$ zu multiplizieren, bei einem Felde parallel der [110]-Richtung mit einem solchen von $-1/4$. In zweiter Ordnung verlangen die Gleichungen (2) noch eine Verschiebung der beiden Linien der Intensität 8 um einen kleinen Betrag in gleicher Richtung. Ihr Abstand

*

ist somit nur durch den Term erster Ordnung bestimmt. Dasselbe gilt für die beiden Linien mit Intensität 5. Die Linie des Übergangs $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ mit Intensität 9 hat ebenfalls einen nicht verschwindenden, winkelabhängigen Term zweiter Ordnung.

Figur 5 zeigt die experimentellen Resonanzkurven für Magnetfelder parallel den [100]-, [111]- und [110]-Richtungen. Aufgezeichnet sind die Ableitungen der Amplituden der Absorptionskurven. Der Wert des



H in [IOO]

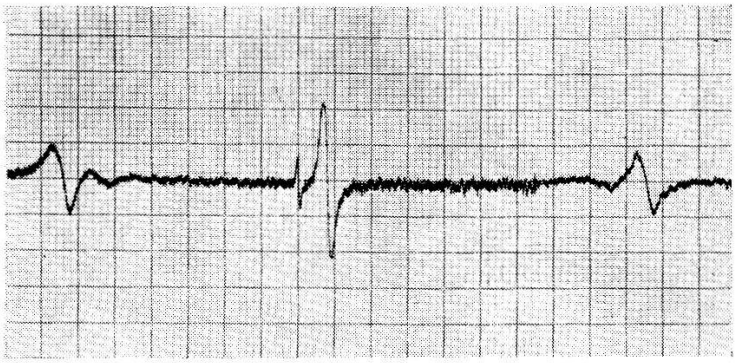
Fig. 4

Die theoretische Lage der Feinstrukturlinien in erster Ordnung und ihre relative Intensität beim Fe^{3+} Ion im kubischen Felde. Das Magnetfeld ist parallel der [100] Richtung

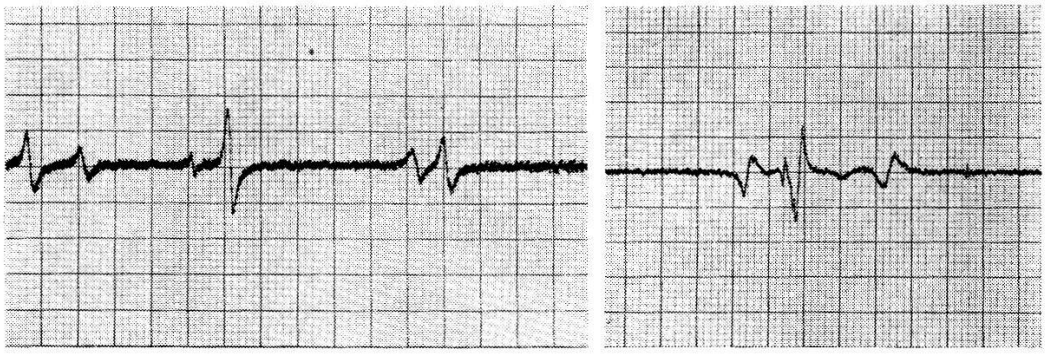
Magnetfeldes nimmt nach links zu. Als Probe diente ein parallel einer (001)-Ebene orientiertes Plättchen, auf dessen Schnittfläche zusätzlich eine [100]-Richtung markiert war. Deutlich sind für die [111]-Richtung die von Fe^{3+}-Ionen herrührenden 5 Linien zu unterscheiden. Links der $+1/2 \leftrightarrow -1/2$-Linie liegt noch eine schwache, ziemlich scharfe und isotrope Linie. Letztere stammt von einer kleinen Konzentration von Cr^{3+}-Ionen*), welche ebenfalls in den Proben enthalten war. Ihr durch Vergleich mit der Resonanz des DPPH erhaltener g-Faktor beträgt $1{,}979 \pm 0{,}001$. Die Auswertungen der Fe^{3+}-Resonanzen bei Zimmertemperatur sind mittels der drehenden Magnetfeldmeßspule relativ zu dieser Linie gemacht worden. So erhält man aus dem Abstand je zweier

*) Wie aus Tabelle I hervorgeht, war die in der Ausgangssubstanz vorhandene Konzentration an Cr kleiner als 0,0002 Gewichtsprozent. Messungen an einem etwa 0,005 Gewichtsprozent Cr enthaltenden Einkristall von $SrTiO_3$ zeigte die gleiche isotrope Linie, welche von den gradzahligen Isotopen des Chroms herrührt und ausserdem die Hyperfeinlinien des Isotops Cr^{53} mit einem Kernspin von 3/2[44]).

gleich intensiver Linien für die genannte Richtung eine kristalline Starkaufspaltung | 5*a* | von 1002 und 1006 Gauss. Auch die Verschiebungen zweiter Ordnung haben die richtige Grösse. Im Gegensatz dazu sind für die [100]-Richtung die Linien der theoretischen Intensität 5 und 8 zusammengerückt, so dass je zwei kaum mehr aufgelöst sind. Die Linien *gleicher* Intensität haben sich somit in entgegengesetzter Richtung verschoben. Mit der Erwartung stimmt dagegen die Beobachtung überein,



H in Richtung [100]



H in Richtung [111] *H* in Richtung [110]

Fig. 5

Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} im $SrTiO_3$ bei 300° K

dass die Abstände der Linien für diese Richtung konstant sind gegenüber einer Veränderung der Mikrowellenfrequenz. Bei einer Variation der letzteren von $(8{,}2 \pm 0{,}1)$ % betrug die mittlere Schwankung der Abstände nur 0,3%. Diese Messung wurde mit aller dazu nötigen Vorsicht ausgeführt. Der aus der mittleren Linie erhaltene *g*-Faktor beträgt $2{,}004 \pm 0{,}001$ und stimmt mit dem aus der [111]-Messung berechneten überein.

Bei der [110]-Richtung sind wieder nur die 3 stärkeren Linien deutlich, was teilweise bedingt ist durch die Verschiebung zweiter Ordnung, als auch durch die grössere Linienbreite der schwächeren Linien.

Klarer wird der Sachverhalt aus den Figuren 6 und 7. Bei diesen sind die experimentell gemessenen Nulldurchgänge der Ableitungen der Ab-

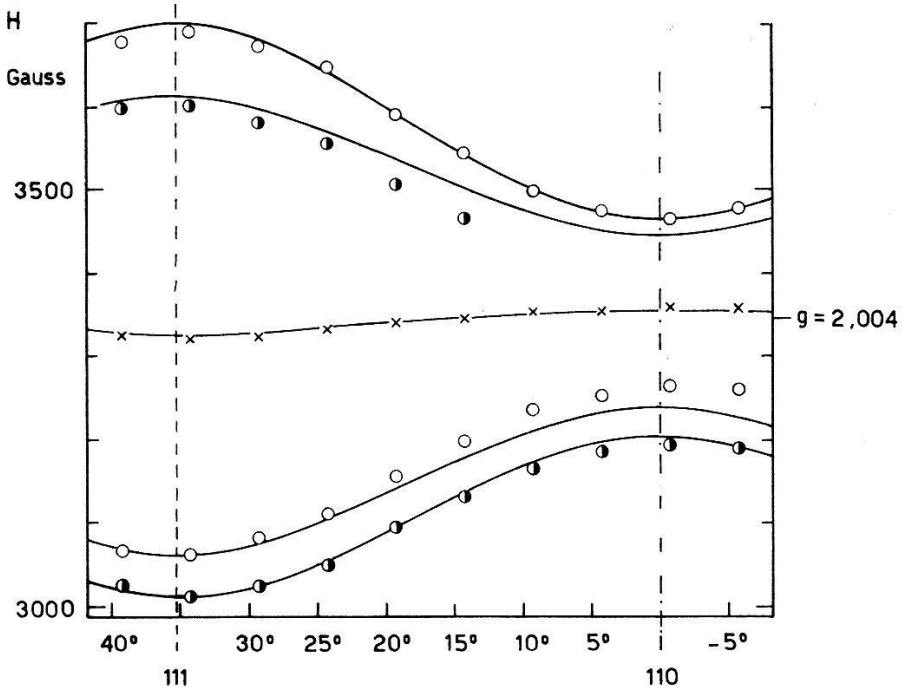


Fig. 6

Variation der Feinstrukturlinien von Fe^{3+} im $SrTiO_3$ bezüglich einer Drehung des Magnetfeldes um die $[1\bar{1}0]$-Richtung bei 300° K.

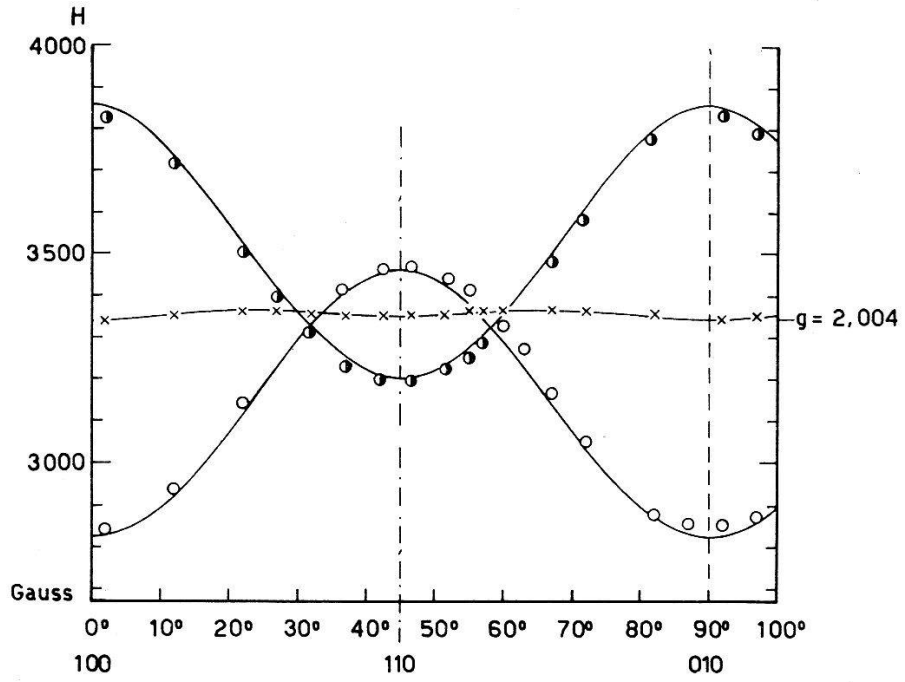


Fig. 7

Variation der $M \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ und $M = +1/2 \leftrightarrow -1/2$ Feinstrukturlinien von Fe^{3+} im $SrTiO_3$ bezüglich einer Drehung des Magnetfeldes um die [100]-Richtung bei 300° K.

sorptionskurven eingetragen, zusammen mit den aus Gleichungen (2) errechneten Kurven für einen Parameterwert von $|5a| = 1032$ Gauss und dem g-Faktor von 2,004. Auf die Wahl des Parameters $|5a|$ wird später eingegangen. Figur 6 zeigt das Ergebnis für eine Drehung des Magnetfeldes um eine $[1\bar{1}0]$-Achse. Die Messpunkte der mittleren Linie folgen der errechneten Kurve am besten. Diejenigen der äusseren beiden Linien stimmen mit den theoretischen Werten besser überein als die inneren zwei. Bei den letzteren zeigt sich eine erhebliche Abweichung für die [110]-Richtung; auch nimmt ihre Linienbreite, bei der Drehung gegen diese Richtung, so stark zu, dass einer der beiden Übergänge nicht bis zur genannten Achse ausgemessen werden konnte.

In Figur 7 ist das Resultat für eine Drehung des Magnetfeldes in einer (001)-Ebene wiedergegeben. Da die Linien der Übergänge $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ in dieser Ebene nicht genügend aufgelöst sind, wurden sie nicht eingetragen. Während auch hier die gemessenen Werte für die mittlere Linie mit den theoretischen gut übereinstimmen, weichen diejenigen der $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$-Linien um 5% in den Hauptrichtungen von ihr ab und zwar verschieben sie sich für die [100]- und [010]-Richtung gegen die mittlere Linie und in der [110]-Richtung von ihr weg. Die zuletzt diskutierte Figur zeigt recht eindrücklich, dass am Orte der Fe^{3+}-Ionen ein Feld kubischer Symmetrie herrscht.

Bei allen Aufnahmen war die $+1/2 \leftrightarrow -1/2$-Resonanz stets die schärfste; ihre zwischen den Umkehrpunkten gemessene Linienbreite beträgt 10 ± 1 Gauss für die [100]- und [111]-Richtung; in der [110]-Richtung ist sie 2 Gauss breiter. Die beiden Linien des Übergangs $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ sind nicht ganz so scharf, aber immer noch schärfer als diejenigen des Übergangs $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Da die fünf Linien nur in der [111]-Richtung sauber getrennt sind, konnte das Verhältnis der Linienbreiten nur in dieser Richtung zu 1,3:1,4:1:1,4:1,3 bestimmt werden. Es scheint, dass die äusseren Linien in den anderen beiden Hauptrichtungen breiter sind. Wie leicht einzusehen ist, konnten mit Hilfe der Linienbreiten in der Richtung der Raumdiagonalen auch die Intensitäten, allerdings nur sehr roh, abgeschätzt werden. Der Abstand zwischen Maximum und Minimum der Ableitung der Amplitude der einzelnen Linie wurde quadriert und mit der dritten Potenz der Linienbreite multipliziert. Das so erhaltene Intensitätsverhältnis beträgt 6:1,4:9:1,4:6.

An einem Plättchen des Kristalls MP-1110-1 mit Orientierung E wurde ebenfalls eine Messung durchgeführt. Die Variation der Lage und der Linienbreite der 5 Feinstrukturlinien bezüglich einer Drehung des zu E senkrechten Magnetfeldes um einen Winkel von 120° bestätigte die vom anderen Kristall erhaltene Information.

Bestimmung der Starkaufspaltung

Um den Absolutwert der Starkaufspaltung abschätzen zu können, haben wir in Figur 8 die Grösse $|5a|$ aufgetragen, wie sie aus je 2 unabhängigen Messungen in drei Richtungen des Kristalls berechnet wurde. Auf den einen Messpunkt für die [111]-Achse sind wir schon eingegangen, der andere wurde aus der Messung des Kristalls mit Orientierung E erhalten. In der Ebene E (70 2/3°, 55°, 38 2/3°) existiert nämlich eine Richtung R, welche einen Winkel von nur 3° mit der $[\bar{1}\bar{1}1]$-Achse des Kristalls

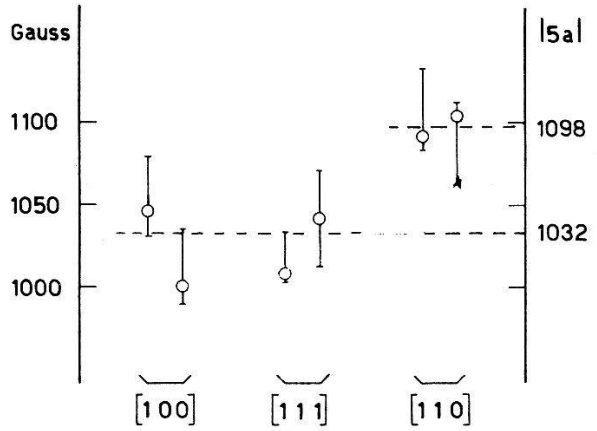


Fig. 1

Bestimmung von $|5a|$. 1000 Gauss = 0,09359 cm^{-1}.

hat und Winkel von 56°, 57° und 51 1/2° mit den $[\bar{1}00]$-, $[0\bar{1}0]$- und [001]-Richtungen bildet.

Für die [100]- und [110]-Richtungen wurde die Grösse $|5a|$, mangels genügender Auflösung der zwei andern äusseren Linien, aus den $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ Nulldurchgängen berechnet. Je einer der beiden Punkte stammt von einer Messung, bei der das äussere Magnetfeld parallel einer (100)-, bzw. (110)-Ebene gedreht worden ist. Bei diesen Drehungen wird der Abstand der zwei Linien für ein Magnetfeld in Richtung [100] beide Male maximal, während er für ein Magnetfeld parallel einer [110]-Richtung für die erste Drehung ein Maximum und für die zweite ein Minimum durchläuft, wie aus Figuren 6 und 7 hervorgeht (Sattelpunkt).

Da der grösste experimentelle Fehler von der Orientierung der Kristalle herrührt, kommen diese Extremaleigenschaften auch in den eingezeichneten Fehlergrenzen zum Ausdruck. Nur für die Messung in der Richtung R (annähernd $[\bar{1}\bar{1}1]$) des Kristalls MP-1110-1 wurde die Fehlergrenze symmetrisch eingezeichnet.

Die aus den Resonanzmessungen durch Rotieren des Magnetfeldes bestimmten Achsen der Kristalle wichen im ungünstigsten Falle um 2,7° von den röntgenographischen Richtungen ab. Der grösste Teil dieses Fehlers dürfte durch das schwierige Justieren der kleinen Kristalle auf dem Polystyrol-Halter bedingt worden sein. Diese Abweichungen wurden

bei der Auswertung berücksichtigt. Doch ist für eine bestimmte Magnetfeld-Richtung noch in der Normalebene zur Drehebene des Magneten eine gleich grosse Abweichung möglich. Während die besprochenen Fehler etwa 3% ausmachen, sind die durch die DK bedingte Frequenzverstimmung der Kavität im Verlaufe einer Aufnahme hervorgerufenen mit höchstens 1% zu veranschlagen.

Figur 8 zeigt, dass ausserhalb des Messfehlers der aus der [110]-Richtung bestimmte Wert grösser ist als der aus den [100]- und [111]-Richtungen erhaltene. Er beträgt für die erste 1090 Gauss und für die anderen beiden im Durchschnitt 1032 Gauss. Mit dem letztgenannten Wert wurden die theoretischen Kurven in den Figuren 6 und 7 berechnet. Aus der Darstellung kann man entnehmen, dass $|5a|$ sicher zwischen 1010 und 1110 Gauss liegen muss. Auch die Berücksichtigung der mit den $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ zusammengerückten $\mp 5/2 \leftrightarrow \mp 3/2$-Linien in der [100]-Richtung ergibt kein grösseres Fehlerintervall. In Wellenzahlen umgerechnet erhält man für den üblicherweise angegebenen Starkaufspaltungsparameter $|3a|$ den Wert und die Grenzen von

$$|3a| = (5{,}95 \pm 0{,}30) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}.$$

Diskussion der Resultate bei Zimmertemperatur

Aus unseren Messungen geht klar hervor, dass es sich um die Resonanz von dreiwertigen Eisenionen handelt, welche sich in einem Kristallfeld kubischer Symmetrie befinden. Daraus folgt, dass diese Ionen entweder auf Ti^{4+}- oder Sr^{2+}-Gitterplätzen eingebaut sein müssen. GOLDSCHMID[45]) gibt für den Ionenradius des Fe^{3+} 0,67 Å an, der demjenigen des Ti^{4+} von 0,63 Å sehr nahe kommt, während derjenige des Sr^{2+} fast doppelt so gross ist. Von diesem Gesichtspunkt aus ist somit der Einbau an einem Ti-Gitterplatz wahrscheinlicher.

Im Abschnitt II über das $SrTiO_3$ haben wir gezeigt, dass die Ti-Ionen oktaedrisch von 6 Sauerstoffionen umgeben sind und auf 2% genau solche Radien besitzen, dass sie sich gegenseitig berühren. Der Abstand $\overline{TiO}$ ist 1,95 Å. Substituiert nun ein Fe^{3+} ein Ti^{4+}, so erzeugen die sechs O^{2-} durch ihre Ladung ein kristallines Feld, dessen Grösse eine bestimmte Starkaufspaltung $3a$ bei den $3d$-Elektronen des Eisens zur Folge hat. Low hat die paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} im MgO gemessen[46]). Die sich auf Mg^{2+}-Gitterplätzen befindenden Fe^{3+} sind hier ebenfalls von 6 Sauerstoffionen oktaedrisch umgeben. Der Abstand $\overline{MgO}$ ist nach EWALD und HERMANN 2,10 Å[47]), doch nimmt Low an, dass sich dieser Abstand etwas verkleinere, weil die Fe^{3+} die O^{2-} elektrostatisch bis zur Berührung anziehen. Er erhält für die Starkaufspaltung $3a = 6{,}15 \times 10^{-2}$ cm^{-1} und für $g = 2{,}0037 \pm 0{,}0007$. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit unseren Resultaten überein. Das gleiche muss also auch

für die Kristallfeldstärke am Orte der Fe^{3+} und damit für die Distanzen $\overline{FeO}$ in beiden Kristallen gelten. Wir können daraus mit Sicherheit schliessen, dass die von uns beobachteten Resonanzen von Fe^{3+}-Ionen stammen, welche sich auf Ti^{4+}-Plätzen befinden.

Aus der integrierten Intensität der $+1/2 \leftrightarrow -1/2$-Resonanz konnte mit Hilfe von Gleichung (10) geschlossen werden, dass der grösste Teil des Eisens, das optisch in der Ausgangssubstanz nachgewiesen worden war, dreiwertig eingebaut ist. Wir können aber die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass Eisen einer anderen Wertigkeit, zum Beispiel Fe^{2+}, mit einer kleineren Konzentration in unseren Proben ebenfalls vorhanden ist. Ein Versuch zur Reduktion der Fe^{3+} durch Glühen einer Probe bei 1000° C in Wasserstoffatmosphäre ergab keine Verkleinerung der Intensität der Fe^{3+}-Linien, ebenso wurden keine neuen beobachtet. Immerhin ist es möglich, dass durch einen andern Herstellungsprozess des $SrTiO_3$ Fe^{2+} etwa an Sr^{2+}-Gitterplätzen eingebaut werden könnte. HORNIG, JAYNES und WEAVER[48]) haben paramagnetische Resonanzexperimente an polarisierten $BaTiO_3$-Einkristallen ausgeführt, welche mit Eisen dotiert waren. Ob die von ihnen beobachteten Linien von Fe^{2+}-Ionen stammten, die auf Ba^{2+}-Gitterplätzen eingebaut sind, ist noch offen.

Unser Wert der Starkaufspaltung weicht gegenüber den von BLEANY und TERNAM[33]) in den Alaunen gemessenen Werten von $3a = -3{,}8 \times 10^{-2}$ bis $-4{,}0 \times 10^{-2}$ cm^{-1} ziemlich ab. Wir sind der Ansicht, dass diese Tatsache durch die verschiedenen elektrischen Kristallfelder am Orte des Eisenions bedingt ist und zwar in erster Linie durch die verschiedene Art und Weise, wie diese erzeugt werden und erst in zweiter Linie durch die verschiedenen interatomaren Abstände zu den nächsten Nachbarn. Während der wesentliche Teil des elektrischen Kristallfeldes bei den hydrierten Salzen von den *Dipolmomenten* der 6 oktaedrisch angeordneten H_2O-Molekülen herrührt, wird er beim $SrTiO_3$ und MgO in erster Ordnung von der *Ladung* der 6 O^{2-}-Ionen erzeugt.

Das Potential in der Nähe des Ortes (o,o,o), bei einer Umgebung von 6 Ionen der Ladung q im Abstand a, das heisst an den Punkten $(\pm a,o,o)$; $(o, \pm a, o)$; $(o, o, \pm a)$ errechnet sich zu:

$$V_p = \sum_{i=1}^{6} \frac{q_i}{r_{pq_i}} = C_q \cdot \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4\right) + \cdots \quad C_q = \frac{35}{4} \cdot \frac{q}{a^5}$$

Für eine Umgebung mit 6 H_2O-Molekülen hat POLDER[49]) für den Koeffizienten des Kristallfeldpotentials $V(\vec{x}) = C(x^4 + y^4 + z^4 - 3/5\, r^4)$ den Wert $C_\mu = -175/4 \cdot \mu/b^6$ angegeben, wobei μ das mit den negativen Enden nach innen gerichtete Dipolmoment der Wassermoleküle und b der Abstand von diesen zum paramagnetischen Ion bedeutet.

Wir wollen nun das Verhältnis C_q/C_μ berechnen. Das Dipolmoment des Wassers beträgt $\mu = 1{,}8 \times 10^{-18}$ ESE und den Abstand b setzen wir gleich a plus die Hälfte der Dipollänge $d = \mu/e$. Da weiter $q = -2e$ ist, erhalten wir für $C_q/C_\mu = +1{,}33$. Wir haben bei der Berechnung sehr vereinfachende Annahmen gemacht und insbesondere die Polarisation vernachlässigt. Immerhin können wir unserem Resultat entnehmen, dass C_q und C_μ das gleiche Vorzeichen besitzen und von gleicher Grössenordnung sind. Weiter ist vermutlich $C_q > C_\mu$. Nun weist Low[50]) in einer andern kurzen Arbeit darauf hin, dass das Vorzeichen von $3a$ bei den Alaunen negativ sei, während er im Falle des $MgO:Fe^{3+}$ ein positives Vorzeichen misst*). Daraus kann man schliessen, dass die Starkaufspaltung nicht linear vom Kristallfeld abhängt. Ziemlich sicher existiert neben einem linearen Term ein quadratischer, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgehen wird. Da für C-Werte, welche um -3×10^{30} ESE schwanken, das Vorzeichen von $3a$ einmal positiv und einmal negativ ist, dürften die beiden Terme für die genannten Feldstärken etwa gleich gross sein.

Der quantitative Zusammenhang zwischen $3a$ und C wurde bis jetzt noch nicht errechnet, weil man sich über den exakten Mechanismus, der die Aufspaltung verursacht, nicht im klaren ist. Sicher erhält man eine solche durch die kombinierte Wirkung des kubischen Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Koppelung, wie sie VAN VLECK und PENNEY[24]) vorgeschlagen haben. Diese beiden Autoren geben jedoch an, dass man eine Aufspaltung bei einer Fortführung der Störungsrechnung bis zur fünften Ordnung erhält, während neuerdings LACROIX[51]) allgemein für S-Zustände zeigen konnte, dass eine solche Rechnung erst in sechster Ordnung eine Aufspaltung ergeben kann. Nach HUTCHISON, JUDD und POPE[52]) ist sowohl ein linearer, als auch ein quadratischer Mechanismus in $V(\vec{x})$ möglich. Für den ersten würde die schematische Darstellung folgendermassen aussehen:

$$\langle {}^6S_{5/2} | \Lambda | {}^4P_{5/2} \rangle \langle {}^4P_{5/2} | \Lambda | X_{5/2} \rangle \langle X_{5/2} | V | Y_{5/2} \rangle \langle Y_{5/2} | \Lambda | X_{5/2} \rangle \langle X_{5/2} | \Lambda | {}^4P_{5/2} \rangle \langle {}^4P_{5/2} | \Lambda | {}^6S_{5/2} \rangle . \qquad (12)$$

falls der Grundzustand über den ${}^4P_{5/2}$-Zustand durch die Spin-Bahn-Koppelung Λ aufgespalten wird. $X_{5/2}$ und $Y_{5/2}$ stellen wie ${}^4P_{5/2}$ angeregte Zustände der $(3d)^5$-Konfiguration dar, zum Beispiel $X = {}^4D$, $Y = {}^4F$. Für eine Berechnung nach obigem Schema ist die Kenntnis der angeregten Niveaus notwendig, über welche jedoch weder experimentelle noch theoretische Daten vorliegen. Einer quantitativen Ermittlung der Starkaufspaltung müsste also eine Bestimmung der angeregten Niveaus vorangehen. Eine solche wäre ausserdem noch wertvoll, um abschätzen

*) Der von Low angegebene Koeffizient D des Kristallpotentials $W = -eV(\vec{x})$ ist gleich $-eC_q$ (C_q ist der Koeffizient des elektrischen Feldpotentials $V(\vec{x})$).

zu können, wie stark sich die tiefsten Niveaus dem Grundzustand beimischen.

Die von KRONIG und BOUWKAMP[9]) berechneten 6 Zeemanniveaus haben einen reinen $^6S_{5/2}$-Grundzustand zur Voraussetzung, welcher gemäss der Gruppentheorie noch durch das kubische Kristallfeld aufgespalten ist. Da wir eine Abweichung der Messpunkte von der theoretischen Kurve beobachten, ist es sicher, dass in unserem Falle eine nicht zu vernachlässigende Zumischung vorliegt. Ausser der bereits erwähnten Möglichkeit kann eine solche auch von einer kovalenten Bindung der $(3d)^5$-Elektronen herrühren.

OWEN[53]) hat in einer sehr schönen Arbeit gezeigt, dass die $d\gamma$-Elektronen der Übergangsmetalle in $M(H_2O)_6$-Komplexen, $M = 3d^n$, σ-Bindungen mit den $2p_\sigma$- und $2s$-Bahnen der Sauerstoffatome bilden können. Dadurch werden die $d\gamma$-Bahnen so verändert, dass die Elektronen in diesen Bahnen sich teilweise bei den Atomen des Komplexes befinden. Eine solche Bindung hat den Effekt, dass sie die Aufspaltung zwischen dem $d\gamma$-Dublett und dem $d\varepsilon$-Triplett vergrössert und ist in dieser Beziehung einer Vergrösserung der elektrischen Kristallfeldstärke ähnlich. Diese Aufspaltung ist für M^{3+}- stärker als für M^{2+}-Ionen. Dies weist darauf hin, dass für M^{3+} die σ-Bindung stärker ist. Vermutlich bewirkt die grössere positive Ladung eine vermehrte Tendenz der Sauerstoffelektronen, sich auf $d\gamma$-Bahnen des zentralen M-Ions zu bewegen. Bei genügend starker σ-Bindung können in analoger Weise die zentralen $d\varepsilon$-Bahnen π-Bindungen mit den $2p_\pi$-Bahnen der Sauerstoffatome bilden.

Diese Theorie ist sowohl in $M(H_2O)_6$-Komplexen, als auch im MgO bestätigt worden. In beiden Fällen zeigt sich, dass für Ni^{2+} eine schwache σ-Bindung von 3–4% vorhanden ist[6]) [53]), während für Cr^{3+} eine mittelstarke σ-Bindung und eine schwache π-Bindung nachgewiesen wird[5]) [55]). Das Fe^{3+}-Ion mit der Konfiguration $3d^5 = (d\varepsilon)^3\,(d\gamma)^2$ dürfte wegen seiner Grösse und Ladung eine dem Cr^{3+}-Ion entsprechende Bindung zu seinen Sauerstoffnachbarn aufweisen. Die Elektronen der $d\gamma$-Schale haben die grösste Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung –Ti–O–Ti–O–, also [100], diejenigen der $d\varepsilon$-Schale auf den Winkelhalbierenden, somit in Richtung [110]. In diesen beiden Richtungen messen wir auch die grösste Abweichung von den Werten, welche einen reinen $^6S_{5/2}$-Zustand zur Voraussetzung haben. In der [111]-Richtung ist die Abweichung am kleinsten. Wegen dieser speziellen Richtungsabhängigkeit sind wir der Ansicht, dass die Zumischung zum $^6S_{5/2}$-Zustand primär eher von kovalenter Bindung, als von der Lage der angeregten Niveaus herrührt. Wir sagten primär, weil die angeregten Niveaus bei Vorhandensein von homöopolarer Bindung nach unten verschoben werden. Dies kommt dadurch zustande, dass die Coulombwechselwirkung zwischen den $3d$-Elektronen, wegen der mehr ausgebreiteten Ladungswolke, verkleinert wird.

Am Mn^{2+}, das die gleiche Konfiguration wie das Fe^{3+} besitzt, wurde die paramagnetische Resonanz im kubischen Felde ebenfalls untersucht[2)] [54]). Für eine Umgebung mit Sauerstoffionen (MgO:Mn) können die Resultate jedoch nicht ohne weiteres verglichen werden, da das Mn^{2+} einen Ionenradius von 0,90 Å[45]) hat und deshalb eine ziemliche Verzerrung des Kristalls verursacht. Immerhin ist bemerkenswert, dass die Starkaufspaltung etwa 11mal kleiner ist als beim Fe^{3+}, was Low[46]) durch eine kleinere Spin-Bahn-Koppelungskonstante deutet. Diese geht ja bei einem Mechanismus der Form (12) mit einer hohen Potenz in die Starkaufspaltung ein. Eventuell dürfte ein Teil der kleineren Aufspaltung beim Mn^{2+}, wegen der nur zweifachen Ladung, auf eine im Vergleich zum Fe^{3+} kleinere σ-Bindung zurückzuführen sein.

Van Wieringen[4]) hat die paramagnetische Resonanz des Mn^{2+} in verschiedenen Kristallpulvern untersucht. Er konnte zeigen, dass sich bei zunehmender, kovalenter Bindung zu den Nachbaratomen der g-Faktor vergrössert und die Hyperfeinaufspaltungskonstante A verkleinert. Nach seinen Messungen ist der homöopolare Bindungsanteil für eine Umgebung von Sauerstoffatomen grösser, als derjenige für eine Umgebung von Wassermolekülen. Für das Zustandekommen der Hyperfeinaufspaltung an sich wurde seinerseits eine sehr kleine Zumischung der Konfiguration $3s$, $3d^5$, $4s$[28]), neuerdings ein Austausch der $3d$- mit den $1s$-, $2s$- und $3s$-Elektronen, vorgeschlagen[55)] [56]). Die Möglichkeit, unsere Messungen durch solche Mechanismen besser, als mit kovalenter Bindung zu erklären, dürfen wir verneinen, da bei einer Zumischung von S-Zuständen nicht einzusehen ist, warum keine Verschiebung der 5 Feinstrukturlinien in der [111]-Richtung, dagegen aber eine solche in der [110]- und [100]-Richtung erfolgen soll.

Die Ursache der Linienbreite wollen wir zusammen mit den Messungen bei 80° K diskutieren. Das einzig in der [111]-Richtung sehr roh bestimmte Intensitätsverhältnis von 6:1,4:9:1,4:6 stimmt qualitativ mit dem am MgO:Fe^{3+} überein und weicht vom theoretischen Verhältnis von 8:5:9:5:8 erheblich ab. Ursache kann die kovalente Bindung sein. Bei Anwesenheit von starker σ-Bindung, das heisst wenn das $d\gamma$-Niveau wesentlich höher als das $d\varepsilon$-Niveau liegt, ist nur letzteres besetzt. Wir haben eine $(d\varepsilon)^5$-Konfiguration[57]), die im kubischen Felde eine Resonanzlinie $\mathfrak{H} = g\beta\vec{H}\vec{S}$ hat. Unser Fall, wo die äusseren Linien gegenüber der $+1/2 \leftrightarrow -1/2$-Resonanz abgeschwächt sind, würde einer Mischung der Konfigurationen $(d\varepsilon)^3\,(d\gamma)^2$ und $(d\varepsilon)^5$ entsprechen. Als weitere Erklärung kommen Kristallgitterfehlstellen in Betracht, welche wegen dem nur dreiwertigen Eisenion im Kristall vorhanden sein können, damit dieser elektrisch neutral ist. Zum Beispiel kann ein dreiwertiges Ion, welches ein Sr^{2+} er-

setzt, ein O^--Ion oder eine O-Leerstelle eingelagert sein. Solche den Fe^{3+}-Ionen genügend benachbarten Fehlstellen geben Anlass zu starken axialen Feldern, welche, entsprechend Gleichungen (9), die äusseren Linien so weit verschieben können, dass sie bei unserer Auswertung keinen Beitrag lieferten.

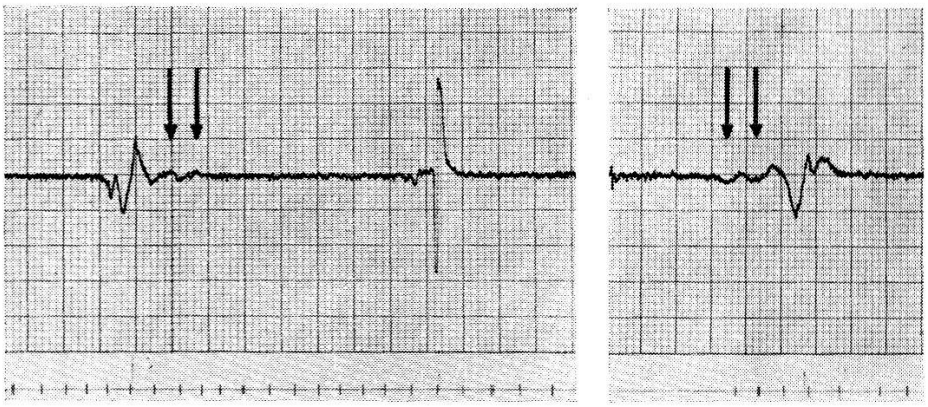
Resultate bei 80° K und ihre Erklärung

Hat das Magnetfeld die Richtung [111], so sind die 5 Feinstrukturlinien wie bei Zimmertemperatur gut aufgelöst. Mit dem gleichen g-Faktor und einem $1{,}114 \pm 0{,}003$ mal grösseren Starkaufspaltungsparameter $|3a|$ stimmte auch bei 80° K die Lage der Linien mit den theoretischen Werten bis zur zweiten Ordnung überein. Diese Messung wurde an einem Plättchen des Kristalls MP-1110-1 mit Orientierung E durchgeführt, das heisst die zu E parallele Magnetfeldrichtung R bildete einen Winkel von 3° mit der $[\bar{1}\bar{1}1]$-Achse.

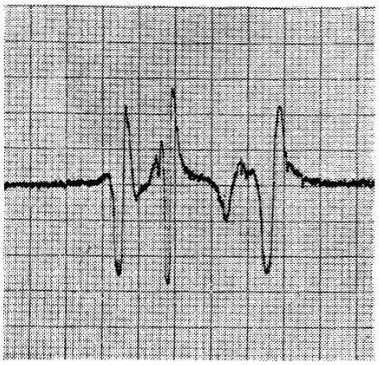
An einer Probe des Kristalls MP-1110-2 wurde die Variation der Feinstrukturlinien bei einer Drehung des konstanten Magnetfeldes parallel der (001)-Ebene studiert. Während das Bild in der [110]-Richtung demjenigen bei 300° K entspricht, spalten die äusseren Linien bei der Drehung des Magnetfeldes gegen die [100]- oder [010]-Richtung auf. Die Aufspaltung ist in den beiden letztgenannten Richtungen am grössten. Figur 9 zeigt die Schreiberaufnahmen für H in Richtung [100] und [110], wobei man speziell auf die Dublettaufspaltung der nur schwach sichtbaren $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ Linien achte (Pfeile). Aus unserem Experiment geht klar hervor, dass im dünnen Plättchen 2 Sorten von Fe^{3+}-Ionen unterschieden werden können, wenn das Magnetfeld nicht parallel [110] ist. Daraus folgt, dass die beiden Sorten 2 verschiedenen zur [110]-Achse symmetrischen Kristallfeldern ausgesetzt sind. Da aber die Dublettaufspaltung klein ist gegenüber der kubischen Feinstruktur, sind die 2 Kristallfelder wenig voneinander verschieden. Beide setzen sich aus einer gleichen, grossen kubischen Feldkomponente zusammen, zu der nun wegen ihrer Symmetrie für das eine Kristallfeld eine tetragonale Komponente in der [100]-Richtung und für das andere eine tetragonale Komponente gleicher Grösse in der [010]-Richtung kommt. Das etwa 1 mm dünne, parallel einer (001)-Ebene geschnittene Kristallplättchen besteht demnach aus einzelnen tetragonalen Domänen mit c-Achsen in Richtung [100] und [010].

Die Dublettaufspaltung ist nach Gleichungen (9) für die $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ Linien mit H parallel [100] gleich $6|D|$, nämlich $4|D|$ auf die eine Seite für die [100]-Domänen und $2|D|$ auf die andere Seite für die [010]-Domänen. Experimentell messen wir $6|D| = 49 \pm 2$ Gauss und erhalten so für

$|D| = (7{,}7 \pm 0{,}3) \times 10^{-4}$ cm^{-1}*). Wären die [001]-Domänen mit der gleichen Häufigkeit wie die [100]- und [010]-Domänen in unserem Kristallplättchen vorhanden, so müssten sich die Intensitäten des $+5/2 \leftrightarrow +3/2$ Dubletts wie 1:2 verhalten, während wir ein Verhältnis von 1:1 beobachten; auch wären dann die äusseren Linien in der [110]-Richtung aufgespalten. Für einen Kristall beliebiger Dicke und Orientierung, zum Beispiel E, sind Domänen in allen 3 Hauptrichtungen des Kristalls möglich. Beobachtet man jedoch die Resonanz in Richtung [111], erhält man keine weitere Aufspaltung der kubischen Feinstruktur, da die D-Terme in



H in Richtung [100]



H in Richtung [110]

Fig. 9
Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} im $SrTiO_3$ bei 80° K.

Gleichungen (9) wegen $3 \cos^2 \Theta = 1$ verschwinden, was im Einklang mit der zuerst geschilderten Messung ist.

Unsere Resultate bestätigen auf direkte Art die auf Grund von dielektrischen[10]) und strukturellen[18]) Messungen von GRÄNICHER gemachte Annahme, dass das $SrTiO_3$ unterhalb 100° K tetragonal ist. Diese tetragonale Phase ist nach ihm bei Abwesenheit von äusseren elektrischen Feldern bis zu tiefen Temperaturen nicht ferroelektrisch. Auf Grund unserer

*) Dieser Wert ist genauer, als der in [8]) angegebene.

Messung sind wir aber sicher, dass die Kristalle trotzdem aus Domänen bestehen. Deswegen dürfte der von GRÄNICHER vorgeschlagene Abkühleffekt bei tiefen Temperaturen durch Abschalten eines äusseren elektrischen Feldes, je nach der Grösse der Domänen, klein oder nicht beobachtbar sein, weil dabei nur die einen Domänen auf Kosten der anderen wachsen würden. Dies ist wohl auch dann der Fall, wenn der Kristall bei genügend hohen Feldstärken in eine ferroelektrische Phase übergeht.

Die Linienbreiten weisen bei 80° K kaum die Hälfte der bei 300° K gemessenen auf. Wegen des *S*-Grundzustandes des Fe^{3+}-Ions kann diese Temperaturabhängigkeit nicht von der Spin-Gitter-Relaxationszeit herrühren. Am naheliegendsten scheint uns der folgende Mechanismus zu sein: Die starr gedachten TiO_6- bzw. FeO_6-Oktaeder oszillieren in der hochsymmetrischen Phase (300° K) um ihren Mittelpunkt im Sinne von BUERGERS «displacive transformation of secondary coordination»[58]). Bei den Sauerstoffionen existieren bewegliche Gelenke (ionogene Bindung). In der tetragonalen Tieftemperaturphase findet eine solche thermische Bewegung kaum mehr statt. Durch die Oszillation in der hochsymmetrischen Phase wird das Magnetfeld relativ zum Fe^{3+} richtungsmoduliert, das heisst die Linien erhalten eine bestimmte, endliche Breite, und zwar müssen nach Gleichungen (9) die $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ breiter als die $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ und diese wieder breiter als die $+1/2 \leftrightarrow -1/2$ Linie sein. Das Modell von BUERGER ist im Falle des $SrTiO_3$ auch im Einklang mit der Theorie von MEGAW[19]), das heisst hohe Temperaturen: hochsymmetrische Phase – lose, ionogene Bindung bei den Sauerstoffatomen; demgegenüber tiefe Temperaturen: tiefsymmetrische Phase – feste, kovalente Bindung bei den *O*.

Beim MgO wird angenommen, dass Gitterfehlstellen, die von den Fe^{3+}-Ionen weit entfernt sind, schwache, axiale Felder hervorrufen, die den Hauptanteil der Linienbreiten ausmachen[2]). Dieselbe Annahme dürfte beim $SrTiO_3$ bei tiefen Temperaturen, wo die thermischen Rotationsschwingungen der TiO_6-Oktaeder vernachlässigbar sind, auch die wahrscheinlichste sein. Möglicherweise hat auch der kovalente Bindungsanteil des Fe mit den O einen Einfluss auf die richtungsabhängige Breite der äusseren Linien.

Die sehr hohe Temperaturabhängigkeit der DK bei 4,2° K und die damit verbundene Instabilität der Kavität bei dieser Temperatur verunmöglichte, selbst mit einer Probe von nur $^2/_{10}$ mm Dicke, eine Messung. Dadurch war eine Bestimmung des Vorzeichens von $3a$, durch den Intensitätsunterschied der Linien $+5/2 \leftrightarrow +3/2$ und $-5/2 \leftrightarrow -3/2$, und somit auch von D, nicht möglich.

VI. Schluss

Herrn Prof. Dr. G. BUSCH möchte ich an dieser Stelle für die freundliche Ermutigung zur vorliegenden Arbeit und die mir dabei gewährte Unterstützung herzlich danken. Ferner danke ich dem Schweizerischen Nationalfonds für die Gewährung finanzieller Mittel zur Durchführung dieser Arbeit. Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. A. LINZ von der National Lead Comp. N.Y. für die Zurverfügungstellung der Einkristalle, Herrn Dr. H. GRÄNICHER für die Orientierung derselben und die vielen interessanten Diskussionen über das dielektrische und strukturelle Verhalten der Titanate. Sehr wertvoll waren die theoretischen Kolloquien mit den Herren Prof. Dr. H. SCHWARTZ, Dr. CH. ENZ und Dr. H. J. GERRITSEN. Von grossem Wert war auch die kritische Durchsicht eines Teils dieser Arbeit durch Herrn Prof. Dr. R. LACROIX. Ebenso bin ich Herrn Dr. W. NEU für die Anregungen beim Bau des Mikrowellenteils der Apparatur zu bestem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis

[1]) K. D. BOWERS und J. OWEN, Rep. Progr. Phys. *18*, 304 (1955).
[2]) W. LOW, Phys. Rev. *105*, 793 (1957).
[3]) R. LACROIX und CH. RYTER, 6e Colloque Ampère, Arch. Sci. (Genève) *10*, 132 (1957) .
[4]) J. S. VAN WIERINGEN, Faraday Soc. Disc. *19*, 118 (1955).
[5]) W. LOW, Phys. Rev. *105*, 801 (1957).
[6]) W. LOW, Bull. Am. Phys. Soc. II *1*, S11 (1956).
[7]) H. GRÄNICHER und K. A. MÜLLER, Nuovo Cimento N. 3 Suppl. *6*, Serie X, 1216 (1957).
[8]) K. A. MÜLLER, 6e Colloque Ampère, Arch. Sci. (Genève) *10*, 130 (1957).
[9]) R. DE L. KRONIG und C. J. BOUWKAMP, Physica *6*, 290 (1939).
[10]) H. GRÄNICHER, Helv. Phys. Acta *29*, 210 (1956).
[11]) I. NARAY-SZABO, Müegyetemi Kozlemenyek *1*, (1947).
[12]) H. P. ROOKSBY, Nature *155*, 484 (1945).
[13]) S. B. LEWIN, N. J. FIELD, F. M. PLOCK und L. MERKER, J. Opt. Soc. *45*, 737 (1955).
[14]) L. MERKER und L. E. LYND, U. S. Patent 2,628,156 (10. Februar 1953).
[15]) J. A. NOLAND, Phys. Rev. *94*, 724 (1954).
[16]) A. LINZ, Phys. Rev. *91*, 753 (1953).
[17]) J. F. YOUNGBLOOD, Phys. Rev. *98*, 1201 (1955).
[18]) H. GRÄNICHER und O. JAKITS, Nuovo Cimento *11*, 480 (1954).
[19]) H. D. MEGAW, Acta Cryst. *5*, 739 (1952) und *7*, 187 (1954).
[20]) R. M. COTTS und W. D. KNIGHT, Phys. Rev. *96*, 1285 (1954).
[21]) J. C. SLATER, Phys. Rev. *78*, 748 (1950).
[22]) H. GRÄNICHER, Nuovo Cimento N. 3 Suppl. *6*, Serie X, 1220 (1957).
[23]) H. A. BETHE, Ann. Phys. *3*, 133 (1929).
[24]) J. H. VAN VLECK und W. G. PENNEY, Phil. Mag. *17*, 961 (1934).
[25]) P. J. W. DEBYE, Ann. Phys. (*5*) *32*, 85 (1938).

[26]) M. H. L. Pryce, Proc. Phys. Soc. *A, 63,* 25 (1950).
[27]) M. H. L. Pryce, Phys. Rev. *80,* 1107 (1950).
[28]) A. Abragam und M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. *A, 205,* 135 (1951).
[29]) B. Bleaney, Physica *17,* 175 (1951).
[30]) B. Bleaney und D. J. E. Ingram, Proc. Roy. Soc. *A, 205,* 336 (1951).
[31]) K. W. H. Stevens, Proc. Phys. Soc. *A, 65,* 209 (1952).
[32]) B. Bleaney und K. W. H. Stevens, Rep. Progr. Phys. *16,* 108 (1953).
[33]) B. Bleaney und R. S. Ternam, Proc. Roy. Soc. *A, 233,* 1 (1954).
[34]) H. C. Torrey, E. M. Purcell und R. V. Pound, Phys. Rev. *69,* 680 (1946).
[35]) C. Kittel und J. M. Luttinger, M.I.T. Technical Report Nr. 49 (10. September 1947).
[36]) E. E. Schneider und T. S. England, Physica *17,* 221 (1951).
[37]) R. T. Weidner und C. A. Whitmer, Rev. Sci. Instr. *23,* 75 (1952).
[38]) J. M. Hirshon und G. K. Fraenkel, Rev. Sci. Instr. *26,* 34 (1955).
[39]) G. Feher, Bell Syst. Techn. J. *34,* 449 (1957).
[40]) M. A. Schuster, Rev. Sci. Instr. *22,* 254 (1951).
[41]) B. Natterer, Diplomarbeit (1957), unveröffentlicht.
[42]) W. E. Lamp jr. und R. C. Retherford, Phys. Rev. *81,* 222 (1951).
[43]) F. Kneuenbühl, Diplomarbeit (1955), unveröffentlicht.
[44]) K. A. Müller, 7e Colloque. Ampère, Arch. Sci. Genève (1958), demnächst.
[45]) V. M. Goldschmidt, Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (Berlin 1935), Vol. 2.
[46]) W. Low, Proc. Phys. Soc. *B, 69,* 1169 (1956).
[47]) P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturbericht 1913 bis 1928.
[48]) A. W. Hornig, E. T. Jaynes und H. E. Weaver, Phys. Rev. *96,* 1703 (1954).
[49]) D. Polder, Physica *9,* 709 (1942).
[50]) W. Low, Phys. Rev. *105,* 792 (1957).
[51]) R. Lacroix, Helv. Phys. Acta *30,* 478 (1957).
[52]) C. A. Hutchison jr., B. R. Judd und D. F. D. Pope, Proc. Phys. Soc. *B, 70,* 514 (1957).
[53]) J. Owen, Proc. Roy. Soc. *A, 227,* 183 (1955).
[54]) L. M. Matarrese und Ch. Kikuchi, Phys. Chem. Solids *1/2,* 117 (1956).
[55]) J. H. Wood und G. W. Pratt, Phys. Rev. *107,* 995 (1957).
[56]) V. Heine, Phys. Rev. *107,* 1002 (1957).
[57]) K. W. H. Stevens, Proc. Roy. Soc. *A, 219,* 542 (1953).
[58]) M. J. Buerger, Phase Transformations in Solids, J. Wiley & Sons 183 (1951).