



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Nuklearchemie

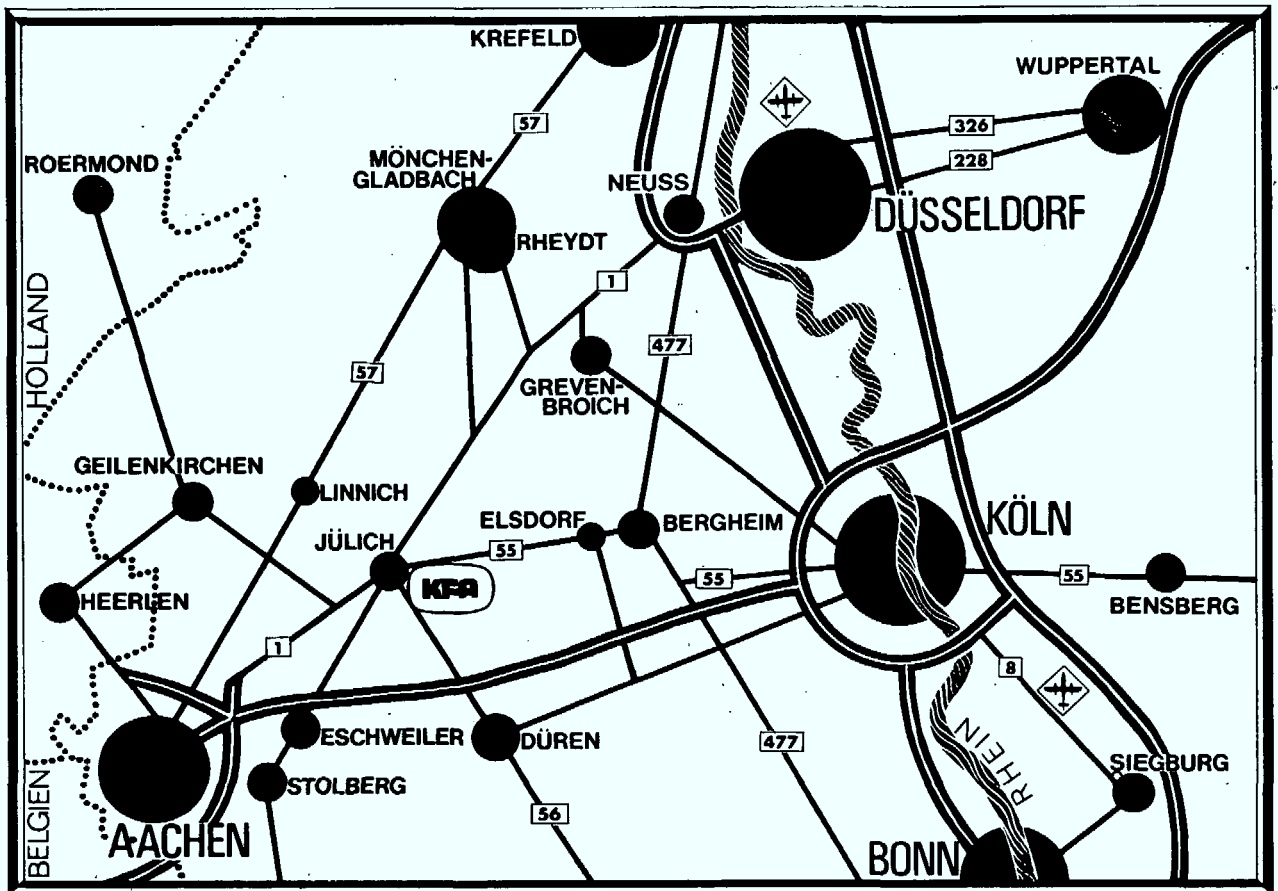
**Elektronenspinresonanz von Technetium (IV)
und Rhenium (IV)
in Zinndioxid-Einkristallen**

von

H. H. Pieper

Jül - 1107 - NC
September 1974

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1107

Institut für Nuklearchemie Jül - 1107 - NC

Dok.: Electron Spin Resonance – Tin Dioxide Monocrystal

Tin Dioxide – Technetium (IV)

Tin Dioxide – Rhenium (IV)

Hyperfine Structure

Superhyperfine Structure

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Elektronenspinresonanz von Technetium (IV) und Rhenium (IV) in Zinndioxid-Einkristallen

von

H. H. Pieper

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 <u>Einleitung</u>	1
2 <u>Physikalische Grundlagen</u>	3
2.1 Kristallstruktur von SnO_2	3
2.2 Spin-Hamilton-Operator bei orthorhombischer Symmetrie	4
3 <u>Experimentelle Methoden</u>	8
3.1 Spektrometer	8
3.2 Tieftemperaturmessungen	8
3.3 Magnetfeldmessung	9
3.4 Resonatoren	9
4 <u>Probenvorbereitung</u>	12
4.1 Dotierung	12
4.2 Bestimmung des Dotierungsgrades	14
4.3 Orientierung der Einkristalle	16
5 <u>Hyperfeinstrukturspektren</u>	19
5.1 Das System $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$	19
5.2 Das System $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$	39
5.3 Nichtäquidistanter Linienabstand	52
5.4 Das Rechenprogramm	54
6 <u>Superhyperfeinstruktur</u>	58
6.1 Wechselwirkung mit benachbarten Zinnkernen	58
6.2 Interpretation der beobachteten Aufspaltungen	61
6.2.1 $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$	61
6.2.2 $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$	66
6.3 Bestimmung der isotropen und anisotropen Anteile von A_{xx} , A_{yy} und A_{zz}	68
7 <u>Optische Messungen an $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$</u>	73
8 <u>Diskussion</u>	76
9 <u>Zusammenfassung</u>	80
10 <u>Literatur</u>	82
 <u>Anhang</u> : Störungsrechnung zur Hyperfeinstruktur	 84

1 Einleitung

Mit der Elektronenspinresonanz (ESR) paramagnetischer Zentren [1-3] in diamagnetischen Festkörpern erhält man neben anderen Informationen Auskunft über die Spin-Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen mit dem Kern des paramagnetischen Atoms (Hyperfeinstruktur). Darüber hinaus kommen in den Spektren vielfach auch die Wechselwirkungen der ungepaarten Elektronen mit den nächsten Gitternachbarn zum Ausdruck (Superhyperfeinstruktur). Bei der Analyse der ESR-Spektren steht die Bestimmung der Parameter des Spin-Hamilton-Operators im Vordergrund. Die gemessenen Spin-Wechselwirkungen können unter Berücksichtigung der Mikrostruktur ("site-symmetry") des paramagnetischen Zentrums und seiner unmittelbaren Umgebung gedeutet werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Spin-Hamilton-Parameter der Systeme $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$ und $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ sowie die Analyse der Superhyperfeinstruktur, soweit sie mit den ESR-Daten möglich ist. ESR-Untersuchungen an analogen Systemen des Technetiums und Rheniums sind auch im Hinblick auf die Charakterisierung des künstlichen Radioelements von Interesse [4].

Vom Technetium, das 1937 erstmals durch Beschuß von Molybdän mit Deuteronen dargestellt wurde [5], sind nur radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten zwischen wenigen Sekunden und einigen Millionen Jahren bekannt. Von den langlebigen Nukliden ist allein ^{99}Tc in wägbaren Mengen zugänglich, das bei der Spaltung des ^{235}U mit der hohen Spaltausbeute von ungefähr 6% anfällt und aus Spaltproduktlösungen gewonnen wird. ^{99}Tc geht unter β^- -Strahlung mit der maximalen Energie von 0,29 MeV und der Halbwertszeit $t_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ a}$ in den stabilen ^{99}Ru -Kern über; die spezifische Aktivität beträgt 17, uCi/mg.

Im chemischen Verhalten zeigt Technetium mehr Analogie zum Rhenium als zum Mangan, was als weitere Folge der Lanthanidenkontraktion verstanden werden kann. Technetium und Rhenium bilden viele Verbindungen analoger Zusammensetzung, die beständigsten Oxidationsstufen sind +7 und +4. Wegen der sehr ähnlichen Ionenradien werden fast ausschließlich isotype Kristallgitter gebildet.

Bisher sind ESR-Messungen an Technetium- und Rheniumionen nur vereinzelt bekannt geworden. Sie beschränken sich auf $\text{Tc(IV)}(4d^3)$ und $\text{Re(IV)}(5d^3)$ in $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ [6-9] und $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ [10] als diamagnetische Matrix. In eigenen Experimenten gelang es zwar, Hexabromo- und Hexajodo-Komplexe des Tc(IV) und Re(IV) in $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ bzw. $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ einzubauen, jedoch konnten selbst bei verschiedenen Konzentrationen und Meßtemperaturen keine Hyperfeinspektren erhalten werden.

Als geeignete Matrix erwies sich schließlich Zinndioxid. Die Dotierung von SnO_2 -Einkristallen erschien wegen der sehr ähnlichen Ionenradien von Tc^{4+} , Re^{4+} und Sn^{4+} sowie der Strukturverwandtschaft zwischen TcO_2 bzw. ReO_2 und SnO_2 erfolgversprechend. Aufgrund der Sublimierbarkeit von TcO_2 und ReO_2 bis etwa 1000°C bot sich eine Dotierung der Einkristalle durch thermische Diffusion an. Die Verwendung von SnO_2 als diamagnetische Matrix ließ insbesondere eine Wechselwirkung der paramagnetischen Ionen mit benachbarten Zinnkernen, also das Auftreten einer Superhyperfeinstruktur (SHFS) erwarten, die im Zusammenhang mit der Hyperfeinstruktur möglicherweise Aussagen über Bindungsverhältnisse gestattet [11-13]. Außerdem sollte man annehmen, daß sich die unterschiedlichen Ionenradien von Tc^{4+} und Re^{4+} in verschiedenen Verzerrungsgraden der Mikrosymmetrie bemerkbar machen.

In SnO_2 -Einkristallen sind bisher ESR-Untersuchungen vorwiegend an Ionen der ersten Übergangsmetallreihe wie Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{4+} und Mn^{4+} [14-17] durchgeführt worden. Aus der zweiten Übergangsreihe wurde bisher lediglich Nb^{4+} in SnO_2 gemessen [18]. Die Dotierung erfolgte jeweils beim Züchten der Einkristalle. Während die vierwertigen Ionen auf Gitterplätzen eingebaut werden, besetzen die dreiwertigen Ionen sowohl Gitter- wie auch Zwischengitterplätze. Bei V^{4+} und Mn^{4+} wurde eine anisotrope Hyperfeinstruktur gemessen; bei den übrigen Ionen trat wegen der geringen Häufigkeit der Isotope mit Kernspin keine Hyperfeinstruktur auf. An sämtlichen in SnO_2 eingebauten Ionen wurde eine SHFS beobachtet. Für Cr^{3+} und Fe^{3+} konnten die ESR-Daten durch ENDOR-Messungen ergänzt werden [19,20].

2 Physikalische Grundlagen

2.1 Kristallstruktur von SnO_2

SnO_2 , das in der Natur als Kassiterit vorkommt, kristallisiert in der tetragonalen Rutilstruktur [21] (Abb. 1) und hat die Gitterparameter $a = 4,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 3,185 \pm 0,001 \text{ \AA}$; es gehört zur Raumgruppe D_{4h}^{14} . Die Einheitszelle enthält zwei SnO_2 -Moleküle. Jedes Sn^{4+} -Ion ist von sechs Sauerstoffionen in Form eines verzerrten Oktaeders umgeben; die vier Sauerstoffionen in der (110)-Ebene bilden keine rechten Winkel mit dem Zinnion, sondern Winkel von $78,1$ bzw. $101,9^\circ$. Dadurch wird am Ort des Sn-Ions ein orthorhombisches Feld erzeugt und die Punktsymmetrie (site-symmetry) ist D_{2h} . Beim Übergang von einer (001)-Ebene zur nächsten ist die Hauptachse des Sauerstoffoktaeders abwechselnd entlang einer $[110]$ - und einer $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Achse orientiert. Daraus resultiert, daß es in der Einheitszelle zwei nichtäquivalente

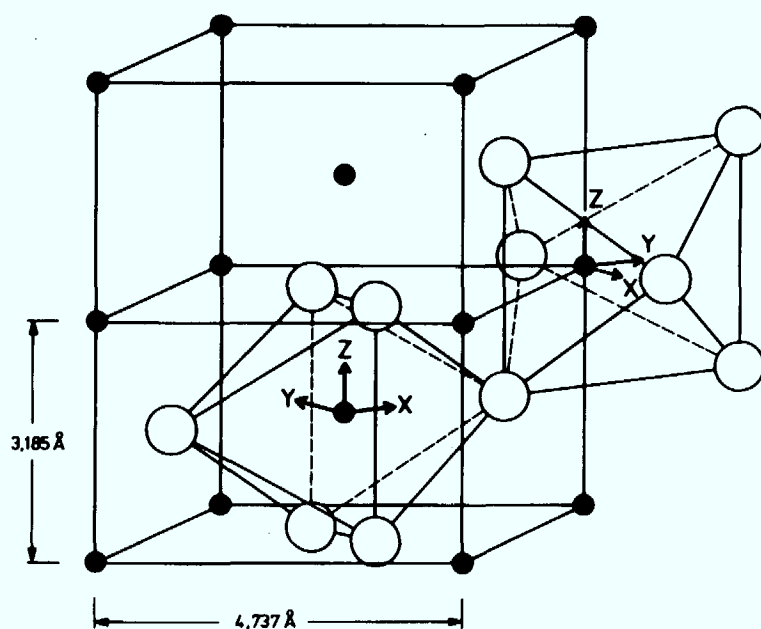


Abb. 1 Gitter des SnO_2 mit Andeutung der beiden nichtäquivalenten Kationenplätze

Sn-Plätze gibt, die sich durch eine 90° -Drehung um die c-Achse voneinander unterscheiden. Wird ein Teil der Sn-Ionen durch paramagnetische Ionen ersetzt, so wird sich die Nichtäquivalenz der beiden Zinnplätze in einer Aufspaltung des ESR-Spektrums manifestieren, wenn das Magnetfeld parallel zu einer $[110]$ -Richtung verläuft. In $[001]$ -Richtung müssen beide Spektren identisch sein. Zur Beschreibung der Spektren wird das Koordinatensystem so gewählt, daß die z-Achse mit der $[001]$ -Richtung (c-Achse) zusammenfällt; x- und y-Achse sind für den einen Zinngitterplatz dann mit $[110]$ und $[\bar{1}10]$ identisch, für den anderen Gitterplatz mit $[1\bar{1}0]$ und $[110]$. Diese Wahl der Achsen steht in Übereinstimmung mit der Achsenfestlegung anderer Autoren, die Mn^{4+} in SnO_2 [17] oder in TiO_2 [22] untersucht haben.

2.2 Spin-Hamiltonoperator bei orthorhombischer Symmetrie

Re(IV) und Tc(IV) mit der Elektronenkonfiguration $5d^3$ bzw. $4d^3$ haben den Grundzustand 4F . Bereits ein kubisches Kristallfeld spaltet den Grundzustand der freien Ionen in die beiden dreifach bahnentarteten Zustände $^4T_{2g}$ und $^4T_{1g}$ und in den nicht bahnentarteten Grundzustand $^4A_{2g}$ auf (Abb. 2).

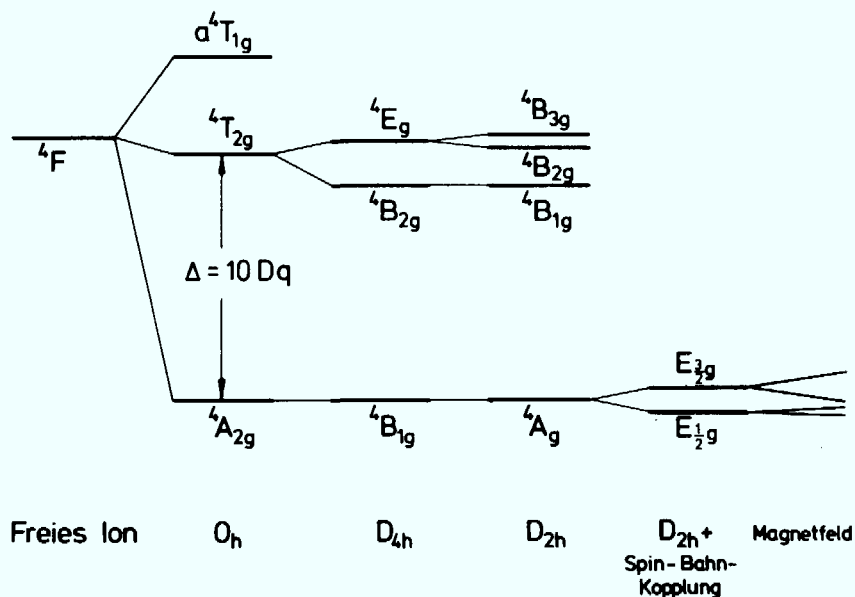


Abb. 2 Schematische Darstellung der Aufspaltung des Grundzustandes eines 4F -Ions

Eine tetragonale Störung des kubischen Kristallfeldes spaltet die beiden Triplets weiter in je ein Dublett und ein Singulett auf. Die Dubletts werden durch das im SnO_2 vorliegende orthorhombische Kristallfeld weiter aufgespalten in die Zustände ${}^4B_{2g}$ und ${}^4B_{3g}$. Unter dem Einfluß des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung wird der ${}^4A_{2g}$ -Grundzustand in zwei Kramersdubletts aufgespalten, deren zweifache Spinrentartung nur durch ein äußeres Magnetfeld aufgehoben werden kann (Zeeman-Aufspaltung). Die beiden Kramersdubletts werden nach ihrem Verhalten bei sehr großen Feldern mit den Quantenzahlen $\pm\frac{3}{2}$ und $\pm\frac{1}{2}$ bezeichnet.

Der Energieabstand zwischen dem 4A_g -Grundzustand und dem nächst höheren Niveau liegt in der Größenordnung 10^4 cm^{-1} , so daß bei Annahme einer Boltzmann-Verteilung fast ausschließlich das 4A_g -Grundniveau besetzt ist. Innerhalb der Grundzustandsmannigfaltigkeit, die durch den (effektiven) Elektronenspin $S = \frac{3}{2}$ gegeben ist, werden die Energieniveaus im Magnetfeld durch den Spin-Hamilton-Operator beschrieben. Wenn man als Bezugachsen die lokalen Symmetrieachsen wählt, wobei die z-Achse (Quantisierungsachse) die tetragonale Achse des Kristalls sei, so lautet der Spin-Hamilton-Operator für ein orthorhombisches Kristallfeld (D_{2h} -Symmetrie) [23] :

$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\beta(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z)}_{\text{I}} + \underbrace{D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]}_{\text{II}} + \underbrace{E(S_x^2 - S_y^2)}_{\text{III}} \\
 & + \underbrace{A_x S_x I_x}_{\text{III}} + \underbrace{A_y S_y I_y}_{\text{III}} + \underbrace{A_z S_z I_z}_{\text{III}} + \underbrace{Q[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)]}_{\text{IV}} - \underbrace{g_N \beta_N H \cdot I}_{\text{V}}
 \end{aligned} \quad (1)$$

Darin bedeuten

- I die Zeeman-Wechselwirkung (β = Bohrsches Magneton)
- II die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kristallfeld (Feinstruktur); der Term mit D resultiert aus der tetragonalen Symmetrie des Kristalls, während der Term $E(S_x^2 - S_y^2)$ der niedrigeren Symmetrie am Ort des paramagnetischen Ions Rechnung trägt.

- In den hier untersuchten Systemen beschreibt D die axiale,
E die orthorhombische Verzerrung des Sauerstoffoktaeders.
III die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kernspin (Hyper-
feinstruktur)
IV die Quadrupol-Wechselwirkung und
V der sog. Kernzeemanterm.

Die letzten beiden Terme können im allgemeinen wegen ihrer Klein-
heit vernachlässigt werden.

Mit dem Spin-Hamilton-Operator (1) lassen sich die Spektren von
 $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ beschreiben.

Die Anwendung dieses Hamilton-Operators (1) auf die Spinzustände
 $|m_S m_I\rangle$ ergibt die Energiematrix des Systems. Die tatsächlichen
Energien sind dann die Eigenwerte E_n , die die Operatorgleichung
 $H\psi = E\psi$ erfüllen, wenn ψ die Wellenfunktion der effektiven
Spinzustände darstellt.

Wenn wir zunächst nur I und II betrachten, so können die Energie-
eigenwerte des Spin-Hamiltonoperators für die drei Hauptachsen-
richtungen exakt berechnet werden [15] :

$H||z$:

$$\begin{aligned} W_{1,3} &= \frac{1}{2} g_z \beta H_z \pm \sqrt{(D + g_z \beta H_z)^2 + 3E^2} \\ W_{2,4} &= -\frac{1}{2} g_z \beta H_z \pm \sqrt{(D - g_z \beta H_z)^2 + 3E^2} \end{aligned} \quad (2a)$$

$H||x$:

$$\begin{aligned} W_{1,3} &= \frac{1}{2} g_x \beta H_x \pm \sqrt{g_x^2 \beta^2 H_x^2 + D^2 + 3E^2 - g_x \beta H_x (D - 3E)} \\ W_{2,4} &= \frac{1}{2} g_x \beta H_x \pm \sqrt{g_x^2 \beta^2 H_x^2 + D^2 + 3E^2 + g_x \beta H_x (D - 3E)} \end{aligned} \quad (2b)$$

$H||y$:

$$\begin{aligned} W_{1,3} &= \frac{1}{2} g_y \beta H_y \pm \sqrt{g_y^2 \beta^2 H_y^2 + D^2 + 3E^2 - g_y \beta H_y (D + 3E)} \\ W_{2,4} &= \frac{1}{2} g_y \beta H_y \pm \sqrt{g_y^2 \beta^2 H_y^2 + D^2 + 3E^2 + g_y \beta H_y (D + 3E)} \end{aligned} \quad (2c)$$

Die Numerierung der Niveaus geschieht von hohen zu niedrigen Energien. Der erste Index bezieht sich jeweils auf das Pluszeichen, der zweite auf das Minuszeichen der rechten Seite. Für die Übergänge in einem zum konstanten Magnetfeld H senkrecht stehenden Hochfrequenzfeld der Frequenz ν gilt die Auswahlregel $m_S = \pm 1$. Bei konstanter Frequenz erhält man bei Variation von H dann Absorption, wenn die Bedingung $h\nu = W_i - W_j$ mit $|i - j| = 1$ erfüllt ist.

Für $H = 0$ ergibt sich aus (2) der Abstand zwischen den beiden Kramersdoublets, die sogenannte Nullfeldaufspaltung, zu $2 \cdot \sqrt{D^2 + 3E^2}$.

Für beliebige Richtungen θ, ϕ lassen sich die Energieeigenwerte nicht mehr explizit angeben. Die Diagonalisierung der Energiematrix kann mit dem in Abschnitt 5.4 beschriebenen Rechenprogramm durchgeführt werden. In Abb. 3 sind die Winkel θ und ϕ in ihrer Beziehung zu den kristallographischen Achsen a, c und den magnetischen Achsen x, y, z definiert.

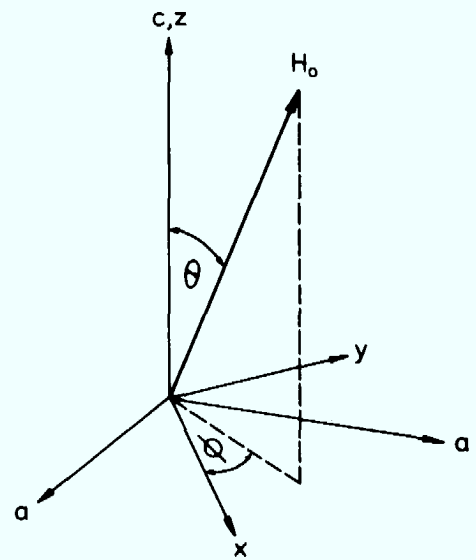


Abb. 3 Zur Definition von θ und ϕ

3 Experimentelle Methoden

3.1 Spektrometer

Die Spektren im X- und Q-Band wurden zum größten Teil mit einem konventionellen, frequenzstabilisierten ESR-Spektrometer (Typ B-ER-418S der Fa. BRUKER-Physik) aufgenommen. Die verwendeten Hohlraumresonatoren werden in Kap. 3.4 beschrieben. Das statische Magnetfeld wurde im X-Band mit 100 KHz, im Q-Band mit 713 Hz moduliert. Die Mikrowellenfrequenz konnte im X-Band über einen 1:1000 Teiler mit einem elektronischen Zähler direkt gemessen werden. Da kein Konverter zur Verfügung stand, mußte im Q-Band die Frequenz indirekt durch einen der Probe beigegebenen Standard (DPPH) ermittelt werden.

Für winkelabhängige Messungen an Einkristallen kann der Magnet um eine vertikale Achse um $\pm 100^\circ$ gedreht werden. Dabei bleibt die Position des Probenkristalls unverändert. Da nur dieser einer Freiheitsgrad zur Verfügung steht, muß der Kristall zweimal in definierter Weise in den Resonator gebracht werden. Die Kristallorientierung und seine Übertragung auf den Probenhalter werden in Kap. 4.3 näher beschrieben.

3.2 Tieftemperaturmessungen

Für die Aufnahme der Spektren sind aufgrund der kurzen Relaxationszeiten des Re(IV) und Tc(IV) tiefe Temperaturen erforderlich; bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs werden noch keine Spektren beobachtet. Für beide Frequenzen standen Doppel-Dewar-Systeme zur Verfügung, so daß die Messungen vorwiegend bei der Temperatur des flüssigen Heliums durchgeführt wurden. Im Q-Band mußte zur Erniedrigung des Rauschens das Helium abgepumpt werden. Die Resonatoren tauchen in das Heliumbad ein, so daß keine Variation der Temperatur über einen größeren Bereich möglich ist. Ein grundsätzlicher Nachteil dieser Kühlmethode besteht darin, daß kein Probenwechsel während der Kühlung erfolgen kann. Ferner ist nachteilig, daß - auch bei abgepumptem Helium - wegen des relativ hohen Rauschpegels die Verstärkung nur zum Teil ausgenutzt werden kann.

3.3 Magnetfeldmessung

Das Magnetfeld wurde mit einer Hallsonde (VARIAN FR 40-Gaußmeter) gemessen. Manuell auf den Spektren angebrachte Feldmarkierungen erlaubten die Bestimmung der Resonanzfeldstärken. Die Eichung der Hall-Feldwerte erfolgte mit einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser der Fa. AEG-TELEFUNKEN, wobei die Kernresonanz-Sonde nach Entfernung der Dewars am Probenort angebracht war; dadurch wird gleichzeitig die Feldstärkendifferenz zwischen Probenort und Sondenort berücksichtigt, die bei dem für die Tieftemperaturmessungen erforderlichen großen Magnetpalt (82 mm im X-Band) bei höheren Feldstärken nicht mehr vernachlässigbar ist. Sie beträgt z.B. 1 G bei 9 KG und 7 G bei 12 KG. Mit der auf diese Weise gewonnenen Eichkurve können dann alle Hallsonden-Messungen korrigiert werden.

Die maximal erreichbare Feldstärke bei Benutzung der Dewars beträgt im X-Band 11,9 KG, im Q-Band (42 mm Polschuhabstand) 15,4 KG. Da sich die benutzte Hallsonde nicht zur feldproportionalen Schreibersteuerung verwenden ließ, sind die aufgezeichneten Spektren bei höheren Feldstärken nicht feldlinear.

3.4 Resonatoren

Für die X-Band-Messungen wurde ein Rechteckresonator aus Hysol, einem Kunststoff auf Epoxidbasis, verwendet. Die Innenwände und Flansche sind mit einer Goldschicht überzogen. Die unbelastete Güte des Resonators bei Raumtemperatur wurde aus der Halbwertsbreite der Einsattelung der Modekurve bestimmt und beträgt 2600. Wegen der unmittelbar an den Resonator-Außenwänden angebrachten Modulationsspulen sind winkelabhängige Messungen hier nur in einem beschränkten Winkelbereich von ca. ± 30 Grad möglich. Aus diesem Grunde wurden zur Ergänzung der Daten für die Winkelabhängigkeit im X-Band die Kristalle mit einem VARIAN E 3 Spektrometer (Phys.Inst. der TH Aachen), bei dem die Probe im Resonator um eine senkrechte Achse gedreht werden konnte, bei $T = 20$ K vermessen.

Im Heliumbad tritt das Problem auf, daß durch Änderung der Resonanzfrequenz beim Kühlen, verbunden mit dem Vollaufen des Resonators mit flüssigem Helium und Änderung des Gütefaktors, Änderungen in der Ankopplung auftreten, die ein Nachstimmen erforderlich machen.

Daher wurde für diesen Resonator eine variable Iriskopplung gebaut, deren Anordnung aus Abb. 4 hervorgeht. Die Abstimmung geschieht - wie bei Raumtemperaturresonatoren - mit einer Teflonschraube, die am Ende eine Kupferscheibe trägt. Sie ist über einen Drahtzug und eine Zahnradübersetzung mit einer Stange verbunden, die außerhalb des Dewars verstellt werden kann. Die Lockerung der Abstimmungsschraube bei tiefen Temperaturen wird durch Federspannung so weit aufgehoben, daß Mikrophonieeffekte vermieden werden; die Iris läßt sich im Heliumbad leicht von Anschlag zu Anschlag verstellen. Das Koppelloch, dessen optimale Größe experimentell ermittelt wurde, hat einen Durchmesser von 5,3 mm. Zusammen mit der Kupferscheibe (4,8 mm Durchmesser) läßt sich bei allen Temperaturen und Meßbedingungen eine kritische Kopplung erreichen. Die Q-Band-Messungen wurden mit einem kommerziellen Rundresonator (TE 011) der Fa. VARIAN aufgenommen. Hier erfolgt die Abstimmung im Heliumbad mit einem beweglichen

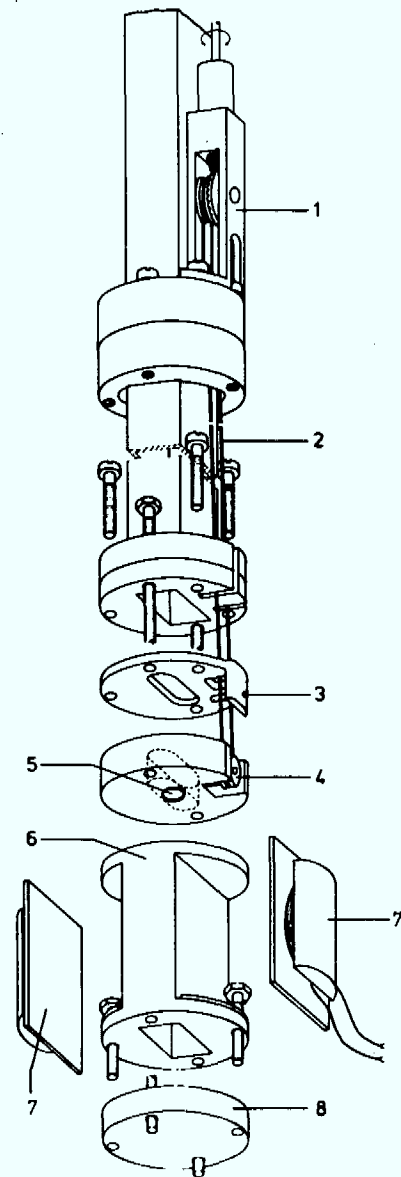


Abb. 4 Aufbau des
Tieftemperatur-Resonators

- 1 Übertragung der Drehbewegung
- 2 Drahtzug mit Spannfeder
- 3 Führungsstift für Iris
- 4 Iris
- 5 Lochblende
- 6 Kunststoffresonator
- 7 Modulationsspule
- 8 Bodenplatte

Anpaßschieber aus Kunststoff, der einen 2 mm langen Silberstift trägt. Die Tieftemperaturmessungen im Q-Band werden durch sog. Hohlleitermoden erschwert, die sich durch die bei Kühlung auf 4,2 K auftretende Frequenzverschiebung (ca. 850 MHz) der Resonatormode überlagern können. Diese Nebenmoden sind insbesondere dann oft schwer von der Resonatormode zu unterscheiden, wenn die Probe - wie im Falle des SnO_2 - wegen hoher dielektrischer Verluste den Resonator stark verstimmt.

Die Modulationsspulen des Q-Bandresonators liegen außerhalb der Dewars, so daß sie bei Drehung des Magneten mitgedreht werden.

4 Probenvorbereitung

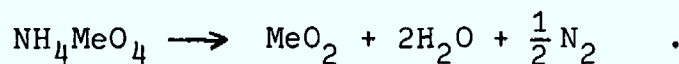
4.1 Dotierung

Die SnO_2 -Einkristalle wurden nicht selbst hergestellt, sondern vom 2. Physik. Institut der TH Darmstadt bezogen*. Sie sind nach einem von MARLEY und MACAVOY [24] angegebenen Reduktions-Oxidationsverfahren aus SnO_2 -Pulver hergestellt. Das SnO_2 wird bei 1650°C zu SnO reduziert. Mittels eines Trärgases wird das SnO in eine Zone tieferer Temperatur transportiert, wo unter kontrollierter Sauerstoffzufuhr eine Reoxidation stattfindet, so daß die Bedingungen für die Bildung von SnO_2 -Einkristallen gegeben sind.

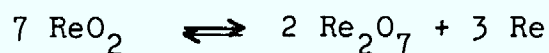
Die Dotierung des SnO_2 mit Re(IV) bzw. Tc(IV) geschah durch Diffusion in einer evakuierten Quarzampulle, in der SnO_2 -Einkristalle von 10 bis 30 mg Masse bei 1200°C bzw. 1300°C zusammen mit etwa dem zehnten Teil an ReO_2 bzw. TcO_2 erhitzt wurden. Die Aufheizung der Quarzampullen erfolgte induktiv in einem verschraubbaren Metallzylinder aus einer Mo/Zr-Legierung.

Während des Dotierungsvorgangs ist für Re(IV) bzw. Tc(IV) keine Änderung des Oxidationszustandes zu erwarten; eine Disproportionierung kann aufgrund der Stabilität des vierwertigen Zustandes ausgeschlossen werden.

ReO_2 und TcO_2 kristallisieren in MoO_2 -Gitter, das eine dem Rutilgitter nahe verwandte Struktur besitzt. Die beiden Oxide ließen sich durch thermische Zersetzung von NH_4ReO_4 bzw. NH_4TcO_4 darstellen :



Obwohl ReO_2 bereits unterhalb 1200°C nach



disproportioniert und mit Re_2O_7 und Re im Gleichgewicht steht,

* Wir danken Herrn Prof. Dr. Elschner, II. Physikalisches Institut der TH Darmstadt, für die Überlassung der SnO_2 -Einkristalle.

liegt doch im abgeschlossenen System bei 1200°C noch genügend ReO_2 vor, das in die SnO_2 -Matrix eindiffundiert. TcO_2 sublimiert bei 1300°C nahezu unzersetzt. Eigene Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, daß auch beim TcO_2 oberhalb 1160°C eine geringfügige Zersetzung in Tc_2O_7 und Tc auftritt.

Die Re-dotierten SnO_2 -Kristalle sind von mittelbrauner Färbung, die Tc-dotierten dunkelbraun. Eine weitgehend homogene Dotierung erscheint nur beim $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ erreichbar zu sein. Eine Dotierung bereits beim Züchten der SnO_2 -Kristalle vorzunehmen, scheitert daran, daß wegen des für die Reoxidation des SnO erforderlichen Sauerstoffs ReO_2 wie auch TcO_2 zu den Heptoxiden oxidiert werden. Darüber hinaus müßten im Falle des TcO_2 erhebliche Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um eine Kontamination der Umgebung zu vermeiden.

Aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien (Tabelle 1) von Re^{4+} und Tc^{4+} im Vergleich zu Sn^{4+} kann angenommen werden, daß diese Ionen im SnO_2 Zinngitterplätze besetzen. Diese Annahme wird durch

	Ionenradius [$\text{\AA}$]	Ref.
Sn^{4+}	0,71	[25]
Re^{4+}	0,72	[25]
Tc^{4+}	0,67	[26]

Tab. 1 Ionenradien

die experimentellen Ergebnisse (vgl. Kap. 5) bestätigt und steht in Übereinstimmung mit Angaben von WITTKE [27], der die Diffusion von Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Ni^{3+} in das Rutilgitter (TiO_2) untersucht hat. Er erwähnt den interessanten Aspekt, daß trotz bevorzugter interstitieller Diffusion entlang von Gitterkanälen in c-Richtung diese paramagnetischen Ionen - mit Ausnahme von Ni - auf Gitterplätzen gefunden wurden. Die Diffusionsgeschwindigkeit unterscheidet sich bei den einzelnen Übergangsmetallionen nur wenig ($D \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei ca. 1000°C).

4.2 Bestimmung des Dotierungsgrades

Um sicherzustellen, daß zwischen benachbarten paramagnetischen Ionen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen weitgehend auszuschließen sind, ist eine Angabe der Konzentration der Fremdionen erforderlich. Eine nachträgliche Bestimmung des Dotierungsgrades erwies sich jedoch - besonders im Fall des Technetiums - als recht aufwendig.

Die Atomabsorptionsanalyse scheidet aus, da die vorliegenden Mengen an Re und Tc zu gering sind. Eine Konzentrationsbestimmung mittels Neutronenaktivierungsanalyse ist bei den Re-do-

tierten Proben über die Reaktionen $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}(t_{1/2} = 90 \text{ h})$ und $^{187}\text{Re}(n,\gamma)^{188}\text{Re}(t_{1/2} = 16,8 \text{ h})$ möglich. Die zur Analyse verwendeten γ -Linien liegen bei 137 keV bzw. 155 keV (Abb. 5).

Die $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ -Probe wurde zusammen mit zwei Re-Standards möglichst gleicher Geometrie eine Stunde lang einem thermischen Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{10} \frac{\text{n}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$ ausgesetzt. Nach Abklingen der kurzlebigen ^{125}Sn -Aktivität kann das γ -Spektrum aufgenommen werden. Es ergab sich eine Re-Konzentration von $(0,06 \pm 0,005) \text{ Gew. \%}$.

Die neutronenaktivierungsanalytische Bestimmung des Technetium-99 in Zinndioxid ist wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{100}Tc von 17s nur mit erheblichem Aufwand möglich. Das außerdem entstehende Isotop $^{99\text{m}}\text{Tc}$ scheidet wegen des geringen Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{99\text{g}}\text{Tc}(n,n')^{99\text{m}}\text{Tc}(t_{1/2} = 6 \text{ h})$ aus.

Eine analytische Methode der Rheniumbestimmung in SnO_2 , die auch auf Technetium anwendbar ist, wurde von J. GRUSS* ausgearbeitet.

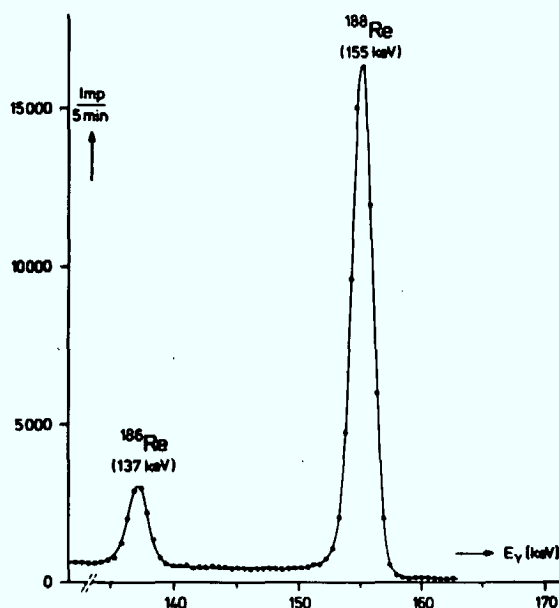


Abb. 5 Zur Neutronenaktivierungsanalyse verwendete γ -Linien des ^{186}Re und ^{188}Re

* Die Methode ist in der Ingenieur-Arbeit von J. Gruss beschrieben, die 1973 am Institut für Nuklearchemie der KFA Jülich angefertigt wurde.

Man reduziert die dotierte SnO_2 -Probe im schwachen Wasserstoffstrom bei etwa 900°C . Zur photometrischen Re-Bestimmung (Abb. 6) wird das rheniumhaltige Zinn in konzentrierter Salzsäure gelöst und durch längeres Erhitzen in ammoniakalischer H_2O_2 -Lösung eine quantitative Oxidation des Rheniums zum Perrhenat durchgeführt, das mit α -Furildioxim in einen Farbkomplex übergeführt wird. Die Erfassungsgrenze liegt bei $0,1\text{ }\mu\text{g Re/ml}$.

Ein Nachteil dieser Bestimmungsmethode ist, daß der SnO_2 -Kristall dabei zerstört wird.

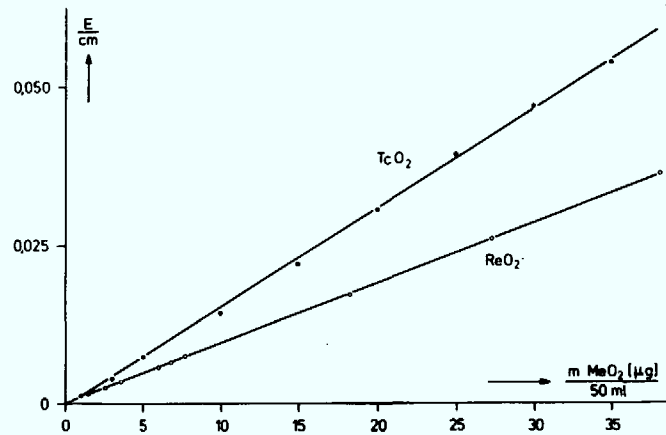


Abb. 5 Eichkurven zur spektralphotometrischen Bestimmung von Re und Tc in SnO_2

Nach der Aufnahme der ESR-Spektren wurde an einem der untersuchten Kristalle die beschriebene Re-Bestimmung durchgeführt. Es ergab sich eine Re-Konzentration von 0,34 Gew.%; der Wert liegt um den Faktor 5 höher als der mit Neutronenaktivierungsanalyse erhaltene, doch ist zu berücksichtigen, daß trotz gleicher Dotierungsbedingungen der Dotierungsgrad von einem Kristall zum anderen unterschiedlich sein kann. Für Tc(IV) in SnO_2 ergab sich eine Konzentration von 0,15 Gew.%. Es kann deshalb angenommen werden, daß bei diesen Konzentrationen magnetische Wechselwirkungen der Ionen untereinander vernachlässigbar sind.

4.3 Orientierung der Einkristalle

Die in Form rechteckiger Prismen vorliegenden SnO_2 -Einkristalle wurden mittels Laue-Durchstrahlungsaufnahmen orientiert. Durchstrahlungsaufnahmen sind im Falle von SnO_2 wegen des höheren Kontrastes und der kürzeren Belichtungszeit günstiger als Rückstrahlungsaufnahmen. Bei Verwendung von Polaroidfilm reicht eine Belichtungszeit von 4 bis 5 min.

Zur Vereinfachung der Orientierung konnten die Laue-Aufnahmen des Kristalls, der auf einem Goniometerkopf zunächst visuell ausgerichtet wurde, mit einem computergezeichneten Laue-Diagramm der gewünschten Richtung verglichen werden. Das Computerprogramm wurde von E. PREUSS [28] entwickelt und fand erstmals zur Orientierung der dotierten SnO_2 -Einkristalle für die hier beschriebenen ESR-Untersuchungen Anwendung. Meist zeigt die erste Laue-Aufnahme noch eine erhebliche Abweichung des Kristalls von der gewünschten Richtung; durch entsprechende Goniometerverkipfung gelingt es mit wenigen weiteren Aufnahmen, den Kristall genau zu justieren. Abb. 8 zeigt als Beispiel eine Laue-Aufnahme von SnO_2 in [001]-Richtung und das zugehörige Plot-Diagramm. In Abb. 7 ist die Übertragungsvorrichtung skizziert.

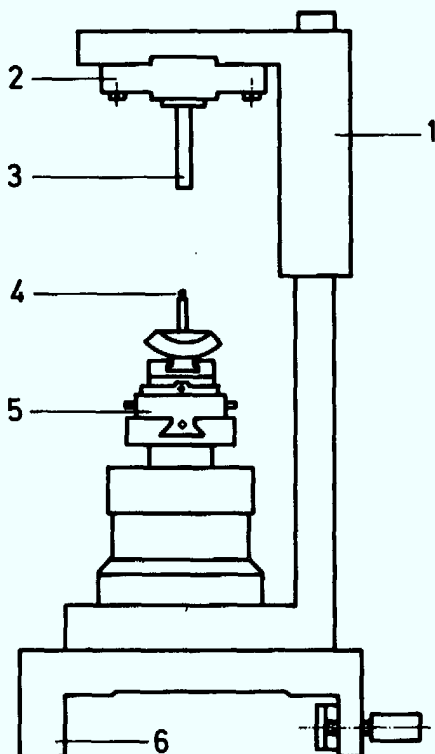


Abb. 7 Kristallübertragungs-
vorrichtung

1. verschiebbarer Schlitten
2. Resonatorboden (X-Band)
3. Probenhalter aus Quarz
4. Kristall
5. Goniometerkopf
6. Führung für die Laufschiene der Röntgenapparatur

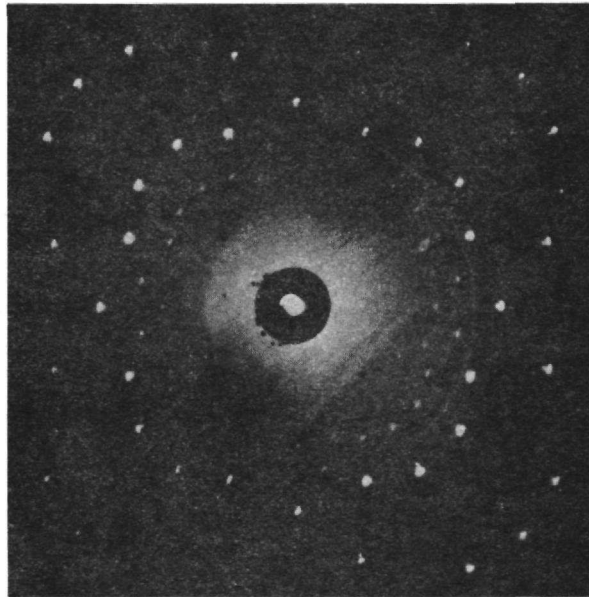


Abb. 8a Laue-Durchstrahlungsaufnahme von SnO_2
in [001]-Richtung

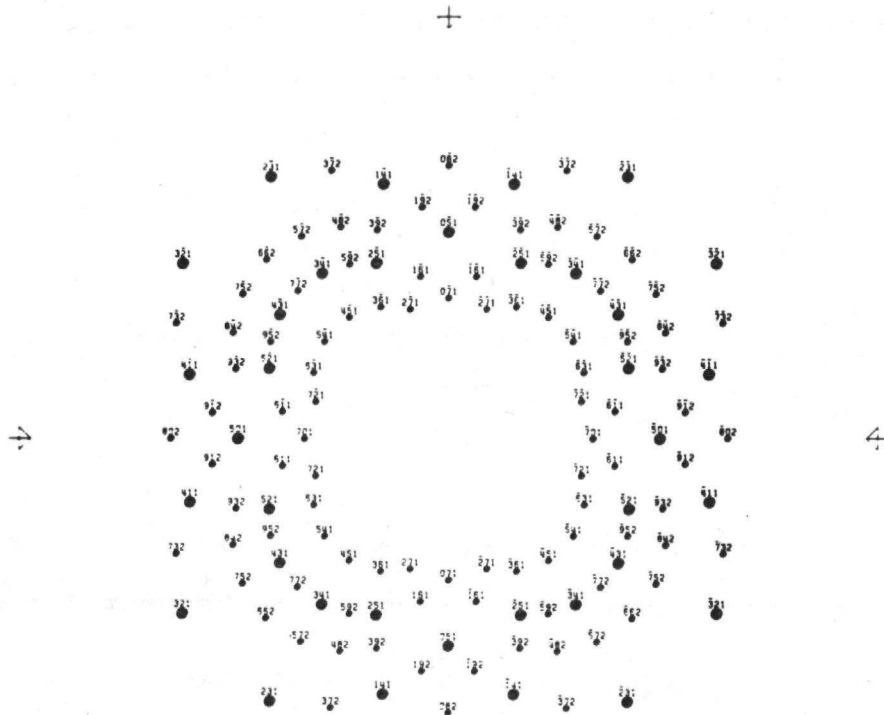


Abb. 8b Plot der Laue-Reflexe für die gleiche Richtung

Nach der Orientierung des Kristalls auf dem Goniometerkopf wird der Schlitten mit Resonatorboden und Probenhalter (Quarzstab) vorsichtig an den Kristall herangeschoben. An der Spitze des Quarzstabes befindet sich ein geeigneter Kleber, z.B. mit Aceton verdünnter UHU-hart. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ h Trockenzeit des Klebstoffs kann der Schlitten mit dem Quarzstab vom Goniometerkopf weggezogen werden.

Der Resonatorboden des Q-Band-Resonators kann ebenfalls auf dem Schlitten befestigt werden. Der Probenhalter ist hier ein Teflonstab von 2,5 mm Durchmesser, der in der Bohrung des Resonatorbodens befestigt ist.

Da der Resonatorboden zur Frequenzabstimmung drehbar sein muß, liefert die Orientierung in diesem Fall nur die Einjustierung einer kristallographischen Ebene; die Einstellung der Richtung kann anhand des Spektrums über die Maximum- bzw. Minimum-Lage der Linien vorgenommen werden.

Die Abhängigkeit des Spektrums vom Winkel ergab, daß die magnetischen Achsen mit den Kristallachsen zusammenfallen.

5 Hyperfeinstrukturspektren

Den beiden Systemen $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ ist gemeinsam, daß jeweils nur ein Hyperfeinspektrum pro Achsenrichtung beobachtet wurde, wobei es sich um den Elektronenübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ im unteren Kramersdublett handelt. Übergänge zwischen verschiedenen Kramersdubletts wurden im Bereich der zur Verfügung stehenden Magnetfeldstärken nicht gefunden, so daß auf eine große Nullfeldaufspaltung geschlossen werden muß. Die Hyperfeinlinien einer Richtung haben gleiche Intensität.

Da bis 18,5 KG im Q-Band kein weiterer Übergang beobachtet wurde, läßt sich $D > 40$ GHz abschätzen. Mit einem D dieser Größenordnung kann man mit dem Rechenprogramm eine Anpassung versuchen.

Weiterhin ist für die ESR-Spektren beider Systeme kennzeichnend, daß keine Feinstrukturlinien auftreten, da weder Rhenium noch Technetium mit einem Isotop des Kernspins $I = 0$ vorhanden sind. Über die Bestimmung des Schwerpunktes der Hyperfeinspektren, der dem Feinstrukturübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ entsprechen würde, wird weiter unten berichtet.

5.1 Das System $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$

Abb. 9 zeigt das Spektrum des $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ im X-Band in [001]- und [110]-Richtung.

Die entsprechend dem Kernspin $I = \frac{5}{2}$ zu erwartenden sechs Hyperfeinlinien sind in z-Richtung infolge weiterer Aufspaltung sowie stark gestörten Verlaufs der Hyperfeinenergieniveaus (vgl. S. 37) nicht eindeutig zu identifizieren. Daher wurden nur die beiden letzten Linien zur Auswertung herangezogen.

In [110]-Richtung treten aufgrund der beiden nichtäquivalenten Gitterplätze zwei überlagerte Hyperfeinspektren auf. Die Hyperfeinlinien niedriger Feldstärke lassen eine weitere Aufspaltung in zwei Linien erkennen, die durch die beiden Rheniumisotope ^{185}Re (Häufigkeit 37,07 %) und ^{187}Re (Häufigkeit 62,92 %) hervorgerufen wird. Das Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten

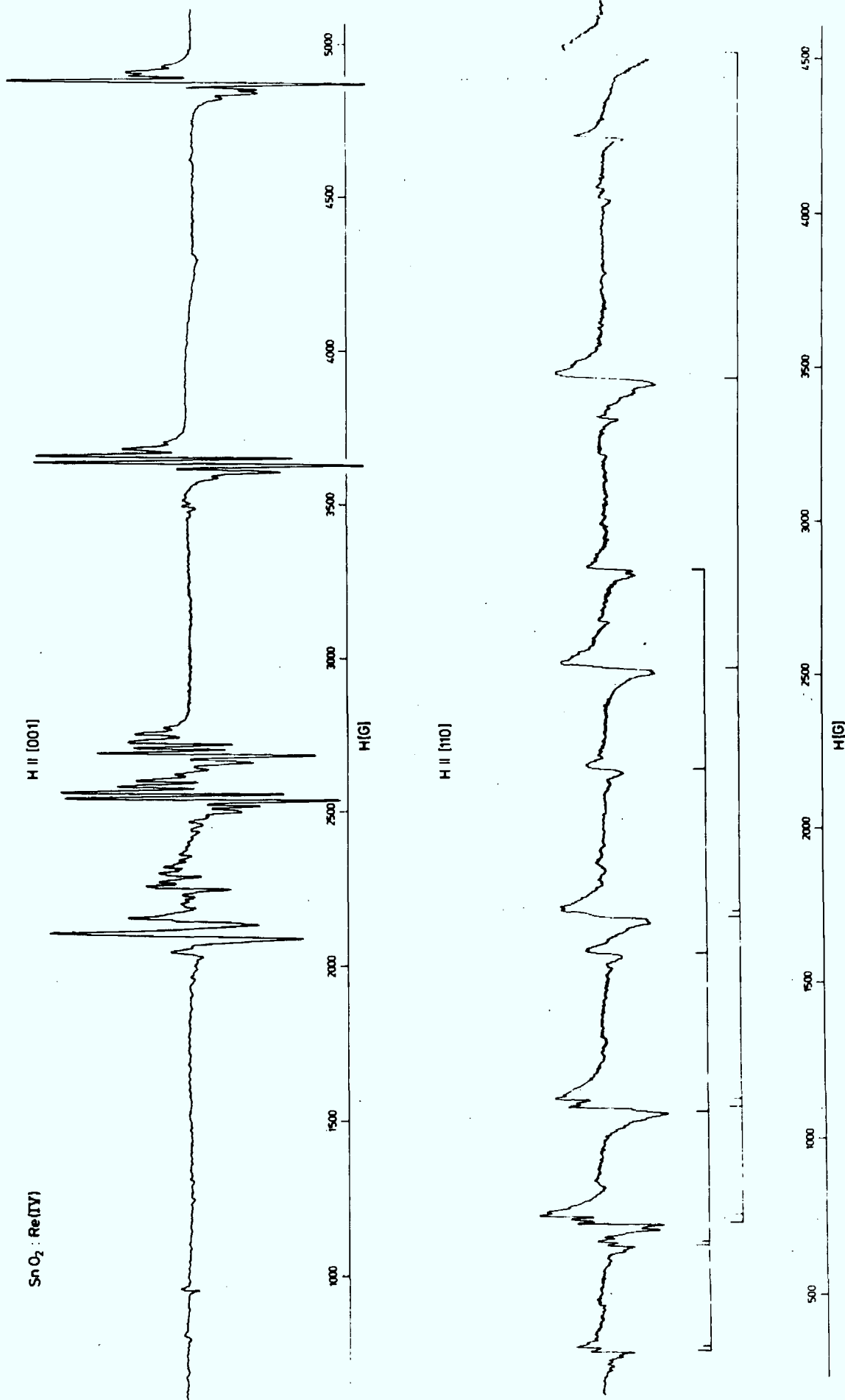


Abb. 9 ESR-Spektrum des Re(IV) in SnO_2 . $\nu = 9,1365 \text{ GHz}$, $T = 20 \text{ K}$

^{185}Re zu ^{187}Re beträgt 0,58. Bei den übrigen Hyperfeinlinien ist diese Aufspaltung infolge größerer Linienbreite nicht mehr aufgelöst. Die Linienbreite der Isotopen-Hyperfeinlinien beträgt 5 bis 6 G, während die nicht weiter aufgelösten Hyperfeinlinien bis zu 30 G breit sind.

Eine Analyse der Hyperfeinstrukturkonstanten getrennt nach ^{187}Re und ^{185}Re hat wenig Sinn, da das Verhältnis der magnetischen Kernmomente

$$\frac{\mu(^{187}\text{Re})}{\mu(^{185}\text{Re})} = \frac{A(^{187}\text{Re})}{A(^{185}\text{Re})} = 1,0103$$

nur wenig von 1 abweicht und der Fehler der Hyperfeinstrukturkonstanten, der aus der Anpassung der X- und Q-Band-Parameter resultiert (vgl. Tab. 2), in der gleichen Größenordnung liegt.

Die in z-Richtung, aber auch in x- und y-Richtung beobachteten zusätzlichen Aufspaltungen sind auf Wechselwirkungen mit benachbarten Zinnkernen zurückzuführen. Die dadurch entstehende Superhyperfeinstruktur (SHFS) wird in Kap. 6 näher beschrieben.

Die Q-Band-Spektren sind in Abb. 10 wiedergegeben. Die Isotopenaufspaltung ist nicht mehr erkennbar, da die Linienbreite in [001]-Richtung (78 ± 2) G, in [110]-Richtung (86 ± 6) G beträgt. In z-Richtung liegen die Hyperfeinübergänge teilweise über 15,4 KG, der mit unserem Gerät maximal erreichbaren Feldstärke. Das vollständige Spektrum wurde mit einem VARIAN-ESR-Spektrometer am 2. Physikalischen Institut der TH Darmstadt aufgenommen, dessen Magnet 18,5 KG erreichte.

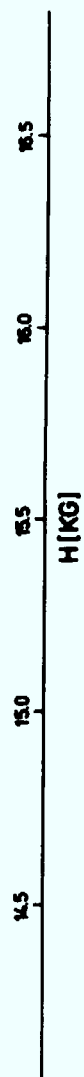
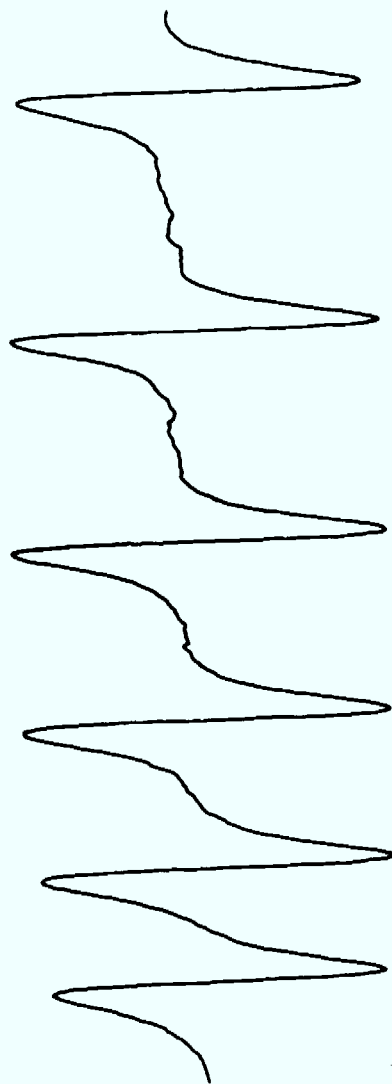
Die Hyperfeinlinien sind in allen drei Richtungen nicht äquidistant; der Abstand nimmt mit wachsendem Feld zu.

Nimmt man als Maß für die Nichtäquidistanz

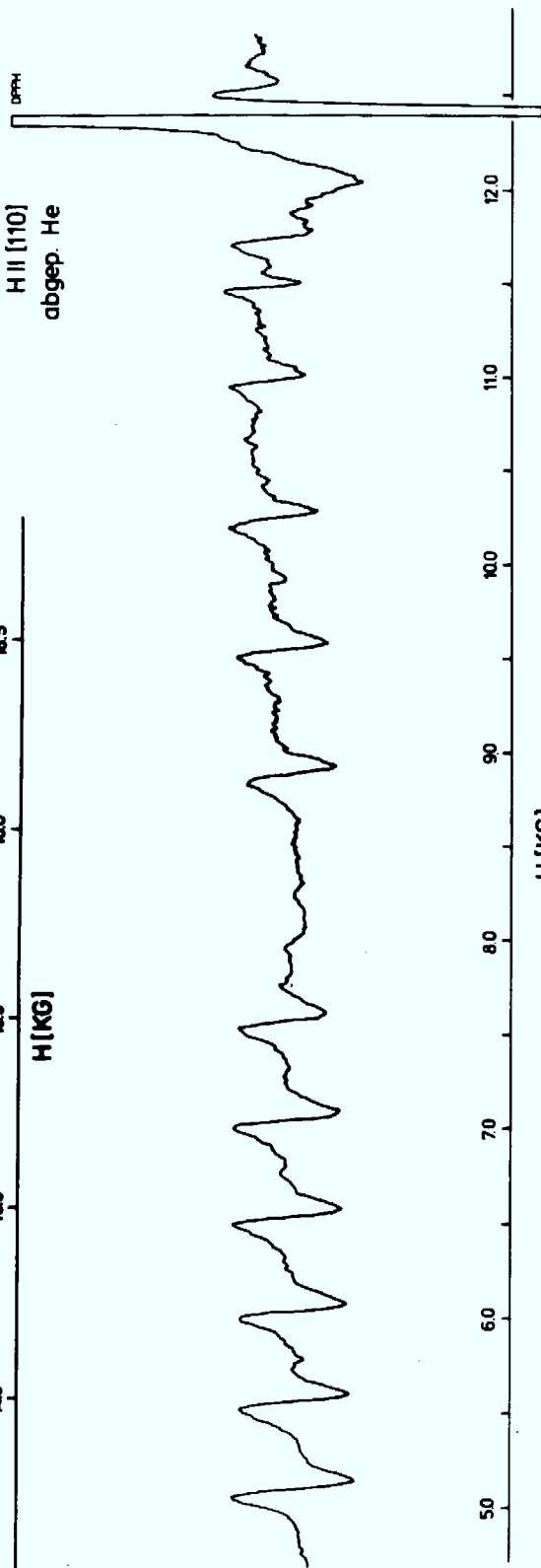
$$q = \frac{H(m_I = -\frac{5}{2}) - H(m_I = -\frac{3}{2})}{H(m_I = \frac{3}{2}) - H(m_I = \frac{5}{2})},$$

$\text{SnO}_2 : \text{Re(IV)}$

H || [001]
abgep. He



H || [110]
abgep. He



H [KG]

Abb. 10

ESR-Spektren des Re(IV) in SnO_2 .
 $\nu = 34,680 \text{ GHz}$, $T = 20 \text{ K}$

den Quotienten aus dem größten und kleinsten Hyperfeinlinienabstand, so ergibt sich

	q(z)	q(x)	q(y)
X-Band	(15,6)	1,9	2,8
Q-Band	2,1	1,2	1,2

Der eingeklammerte Wert resultiert aus den theoretisch berechneten Feldstärkewerten (vgl. Tab. S. 33). Er spiegelt den stark gestörten Verlauf der Energieniveaus in z-Richtung bei niedrigen Feldstärken wider. Im Q-Band ist die Nichtäquidistanz kleiner als im X-Band.

In den Abbildungen 11-14 ist der experimentell erhaltene winkelabhängige Verlauf der Spektren im X- und Q-Band dargestellt. Der Winkel θ wird von der z-Achse ($\theta = 0^\circ$) zur x,y-Ebene ($\theta = 90^\circ$) gezählt. Die Aufspaltung in [110]- bzw. $[\bar{1}10]$ -Richtung wird von den beiden in der Einheitszelle vorhandenen nichtäquivalenten Gitterplätzen verursacht. In [001]-Richtung sind die beiden Plätze nicht zu unterscheiden. Wird der Kristall mit seiner tetragonalen Achse senkrecht zum äußeren Feld eingestellt und um diese Achse gedreht (Winkel ϕ), so wiederholt sich das Spektrum jeweils im Abstand von 90° . Daher ist auf den Abbildungen 12 und 14 (sowie 25 und 26) die Winkelabhängigkeit nur für einen 90° -Bereich ($\phi = 45^\circ$ bis 135°) wiedergegeben.

Da beide [110]-Richtungen von der Platzsymmetrie her äquivalent sind, werden im Spektrum in x- oder y-Richtung zwei der drei magnetischen Achsen gleichzeitig beobachtet. Daher reicht die Registrierung der Spektren in den zwei Hauptrichtungen [001] und [110] zur Bestimmung der Konstanten des Spin-Hamilton-Operators aus.

Aus Abb. 11 kann man weiter entnehmen, daß das Feldstärkenmaximum der Hyperfeinlinien nicht mit der z-Achse zusammenfällt, was durch Beimischung höherer Zustände erklärt werden kann. Ein ähnlicher Verlauf wird an Mn(IV) in $(\text{NH}_4)_6\text{MnMo}_9\text{O}_{32} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [29] beobachtet.

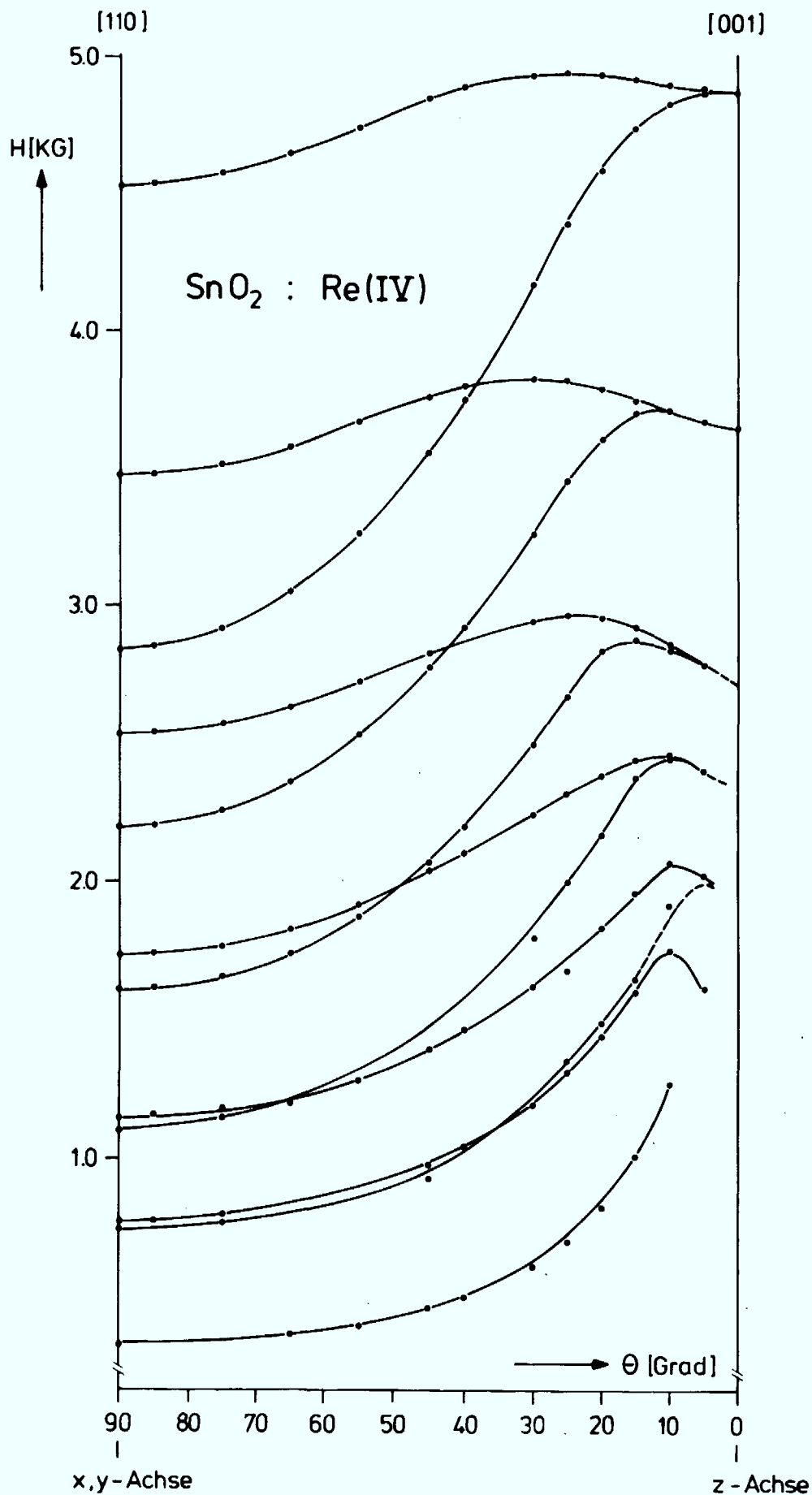


Abb. 11 Winkelabhängigkeit des X-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ in der (110)-Ebene. Aufgetragen sind die Mittelwerte der Feldstärken von ^{185}Re und ^{187}Re .

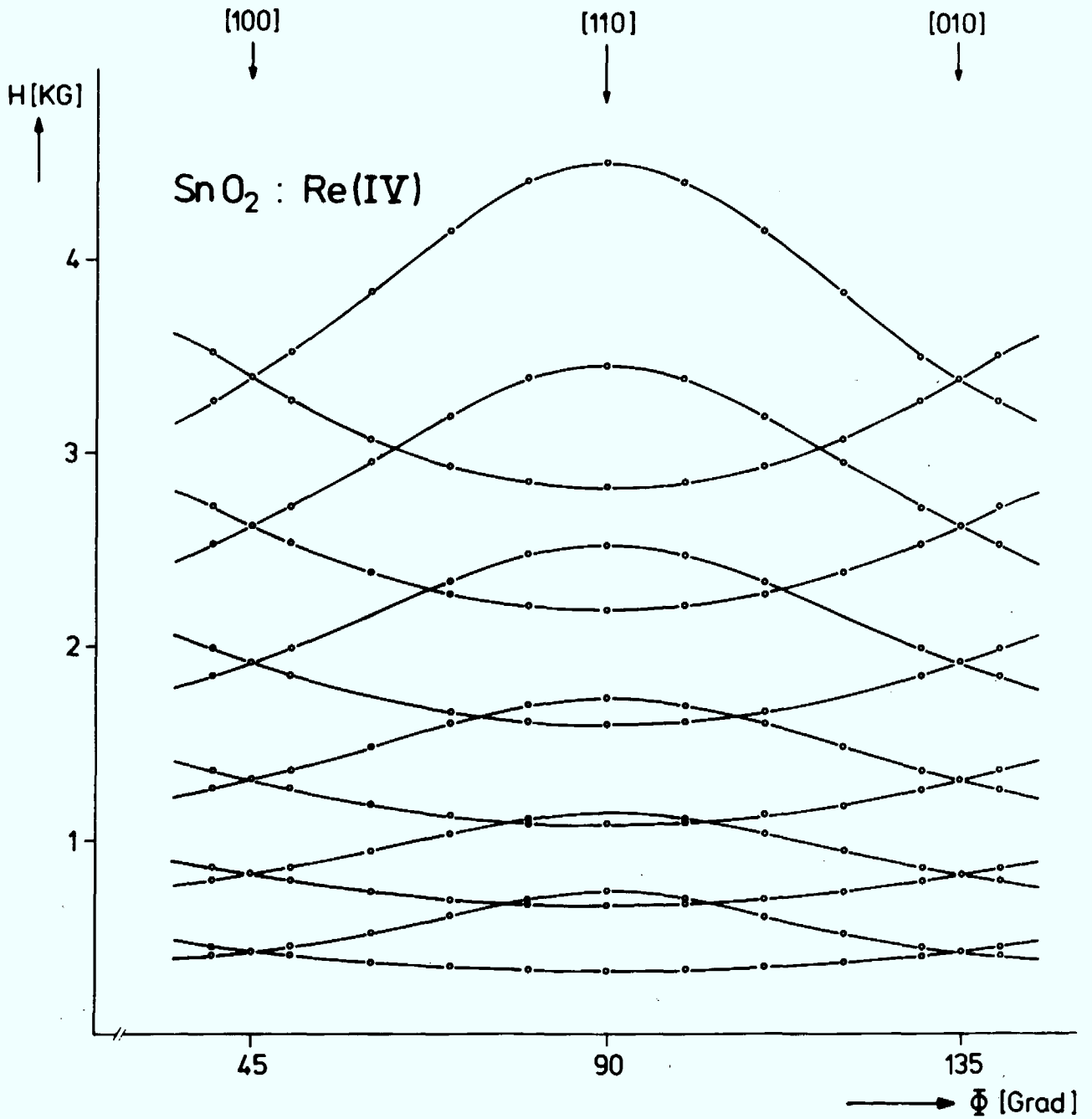


Abb. 12 Winkelabhängigkeit des X-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ in der (001)-Ebene

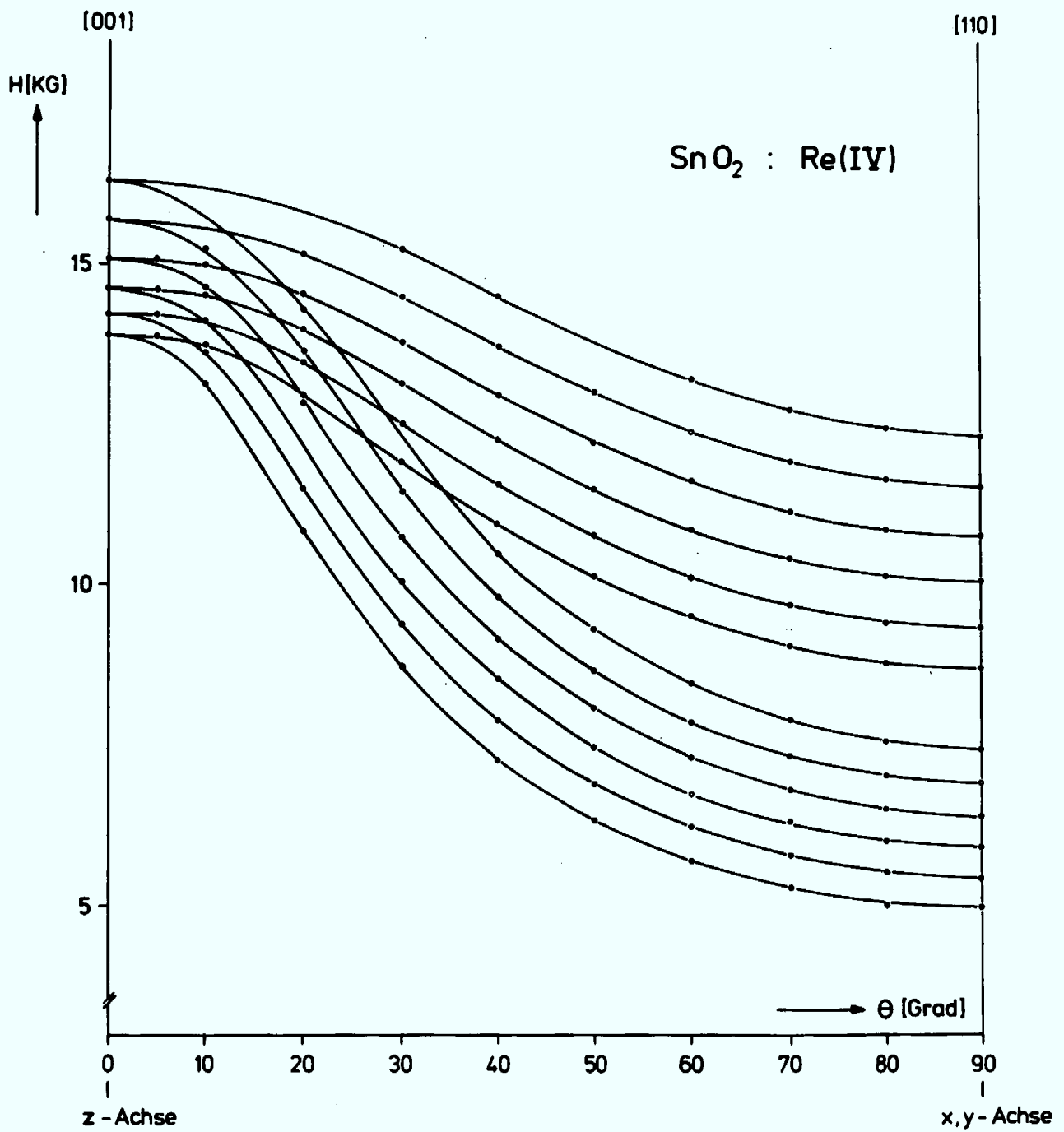


Abb. 13 Winkelabhängigkeit des Q-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ in der (110)-Ebene

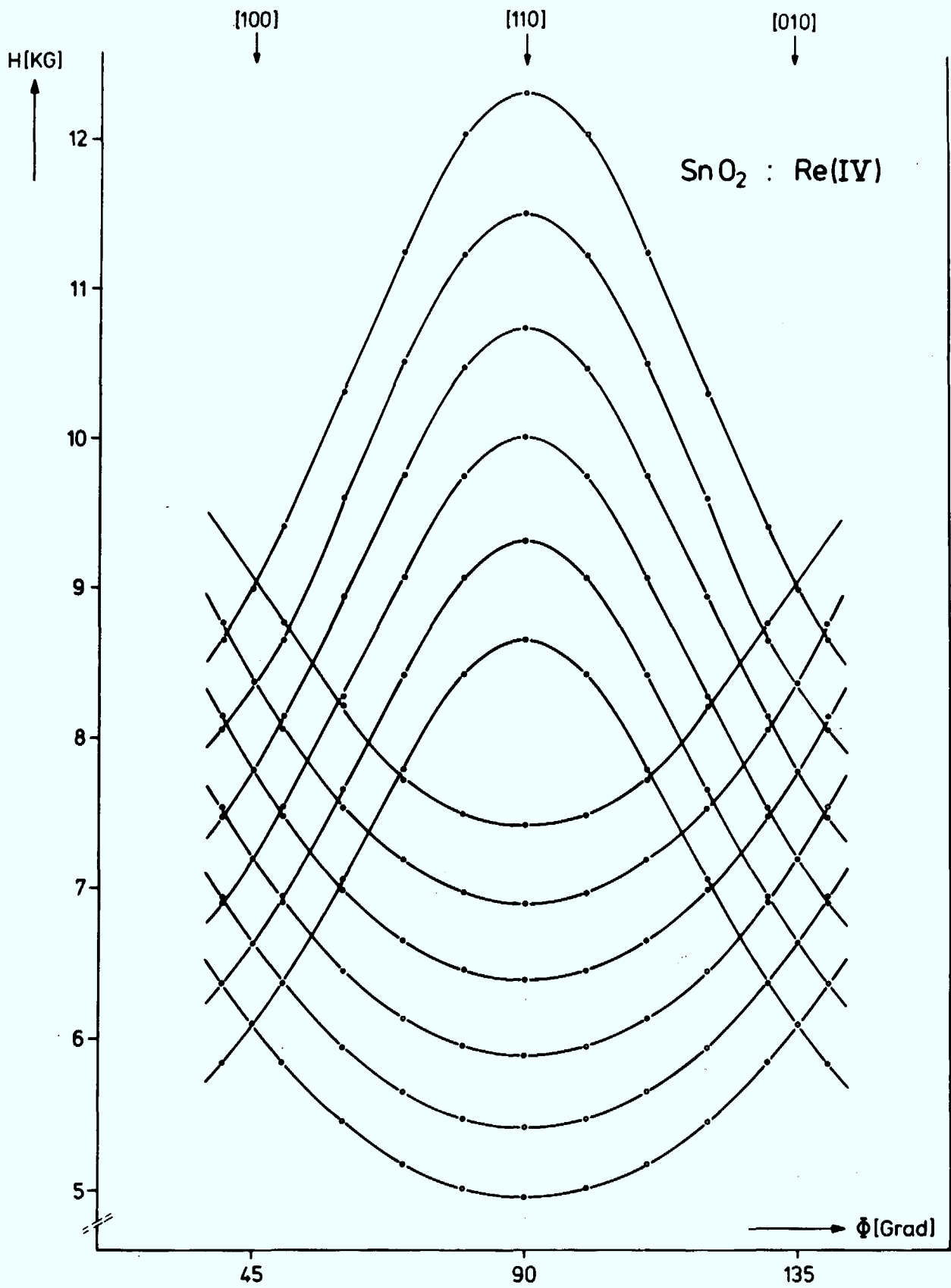


Abb. 14 Winkelabhängigkeit des Q-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2 : \text{Re(IV)}$ in der (001)-Ebene

Paramagnetische Ionen auf Zwischengitterplätzen sind auszuschließen, weil keine weiteren Aufspaltungen beobachtet werden und die Winkelabhängigkeit in den einzelnen kristallographischen Ebenen ein symmetrisches Bild bezüglich der kristallinen Achsen ergibt. Im SnO_2 sind pro Elementarzelle vier Zwischengitterplätze [30] mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung unterscheidbar ($Z_1 \dots Z_4$ in Abb. 15). Sie haben die Gitterlagen

$$\begin{array}{ll} Z_1 : \frac{a}{2} & 0 & \frac{c}{2} & Z_3 : 0 & \frac{a}{2} & 0 \\ Z_2 : \frac{a}{2} & 0 & 0 & Z_4 : 0 & \frac{a}{2} & \frac{c}{2} \end{array} .$$

In [100]- und [110]-Richtung fallen zwei Plätze zusammen; in [001]-Richtung sind alle vier Zwischengitterplätze äquivalent. Würde Re(IV) im SnO_2 Zwischengitterplätze besetzen, so müßte in den Zwischenrichtungen jede Hyperfeinlinie in vier Linien aufspalten [30]. Es wird jedoch nur eine Aufspaltung in zwei Linien beobachtet.

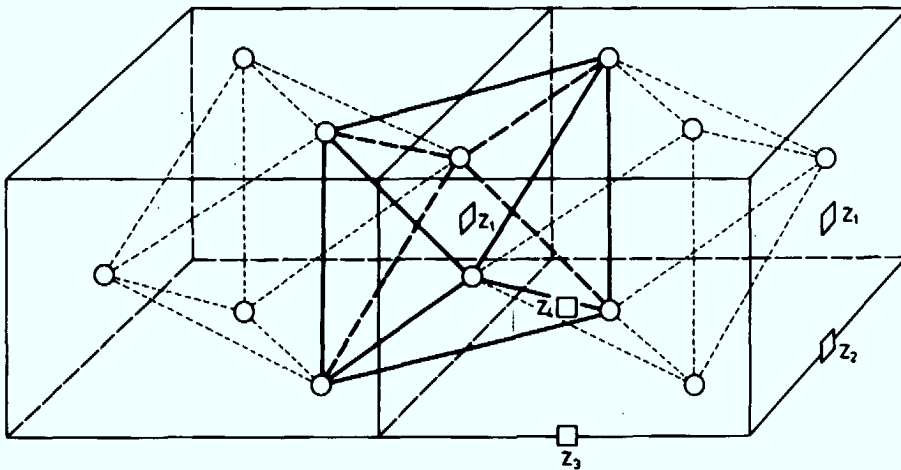


Abb. 15 Zwischengitterplätze in SnO_2

Aus den Linienlagen bei $H \parallel [001]$ und $H \parallel [110]$ ließen sich die Parameter g_x , g_y , g_z , D , E , A_x , A_y und A_z mit dem Rechenprogramm bestimmen.

Zunächst wurden unter Anwendung des Feinstrukturprogramms geeignete Anfangswerte für D , E und g gesucht. Zu diesem Zweck setzt man als Feldstärke des Feinstrukturübergangs den Schwerpunkt H_s der nichtäquidistanten Liniengruppe ein, wie er sich nach den in Kap. 5.4 beschriebenen Formeln errechnet. Mit diesen Anfangswerten gelingt es, mit dem Rechenprogramm für die Hyperfeinstruktur die Anpassung der Parameter in mehreren Iterationsschritten zu verbessern. Abwechselnd wurden alle drei g -Werte und alle drei A -Werte iteriert; mit den g -Werten wird gleichzeitig E , mit den A -Werten gleichzeitig D variiert. Da D in erster Linie den Abstand der beiden Kramersdoublets bestimmt, innerhalb eines Kramersdoublets jedoch sowohl die g -Werte als auch die A -Werte nur geringfügig beeinflusst, ist seine Bestimmung aus nur einem Elektronenübergang nicht exakt möglich. Daraus resultiert, daß auch die g -Werte nur mit geringerer Genauigkeit bestimmt werden können. Nach einem Verfahren von BECKER [31] kann man D näherungsweise graphisch bestimmen, indem man g_x und g_y als Funktion von D für die X- und Q-Band-Frequenz aufträgt. Man erhält die zwei Schnittpunkte $D = 54,1$ GHz und $52,3$ GHz (Abb. 16). Aus dem nahezu horizontalen Verlauf von g_x und g_y ist ersichtlich, daß im Bereich niedriger Feldstärken die g -Werte praktisch nicht von D beeinflusst werden. Zur Ermittlung von E wird E als Funktion von D für X- und Q-Band aufgetragen (Abb. 17). Der Schnittpunkt beider Kurven liefert in guter Übereinstimmung mit dem aus Abb. 16 ermittelten Wert $D = 53,4$ GHz und $E = 9,5$ GHz.

Als Mittelwerte aus der X- und Q-Band-Anpassung ergeben sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Spin-Hamilton-Parameter.

Die angegebenen Fehler folgen aus der Mittelung der X- und Q-Band-Werte. Der Unterschied der g -Werte im X- und Q-Band ist für die z -Richtung am größten, was damit zusammenhängen kann, daß im X-Band nur zwei Linien zur Auswertung benutzt wurden.

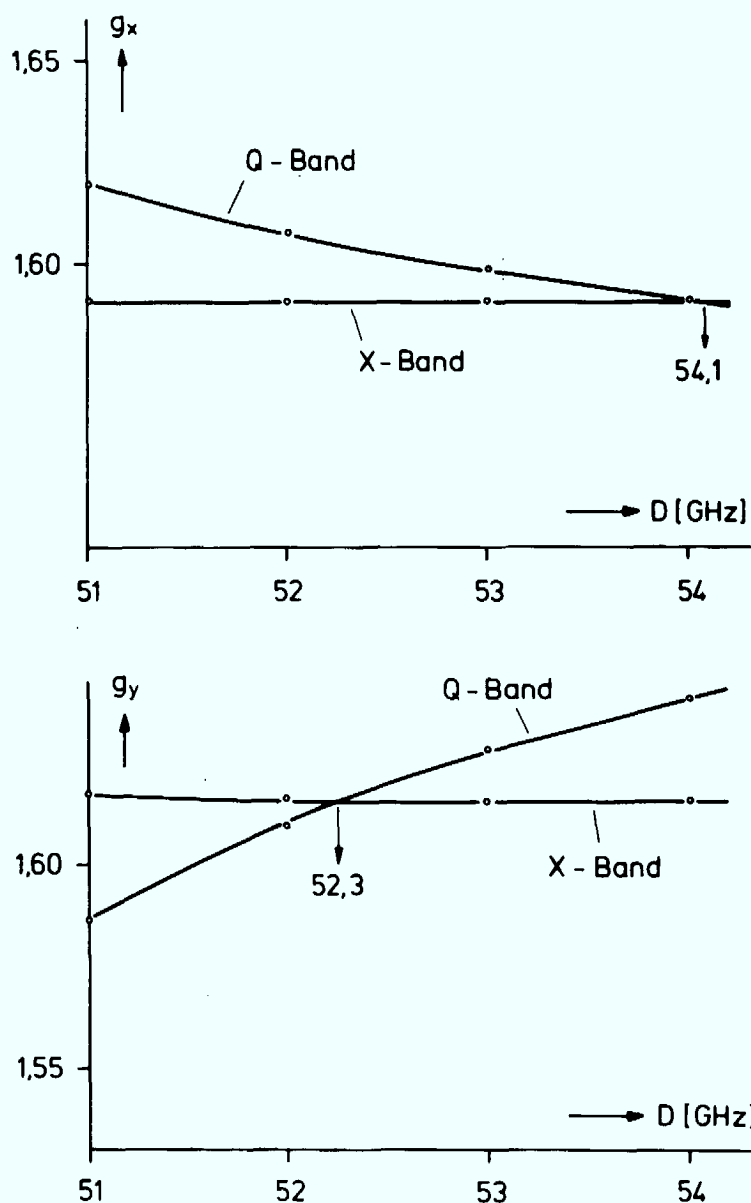


Abb. 16 Zur Ermittlung des D-Wertes für $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$

Für die Kristallfeldparameter D und E dürfte der Fehler in der Größenordnung einiger GHz liegen. Das Vorzeichen von D konnte nicht bestimmt werden; dazu wären relative Intensitätsmessungen zwischen 4 und 20 K erforderlich, die mit unserer Kühleinrichtung nicht durchgeführt werden konnten.

D und E - und damit auch die g-Werte - könnten sicherlich genauer bestimmt werden, wenn es gelingen sollte, aus Messungen bei einer Resonanzfrequenz von 50 GHz (V-Band) einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Kramersdoublets zu identifizieren.

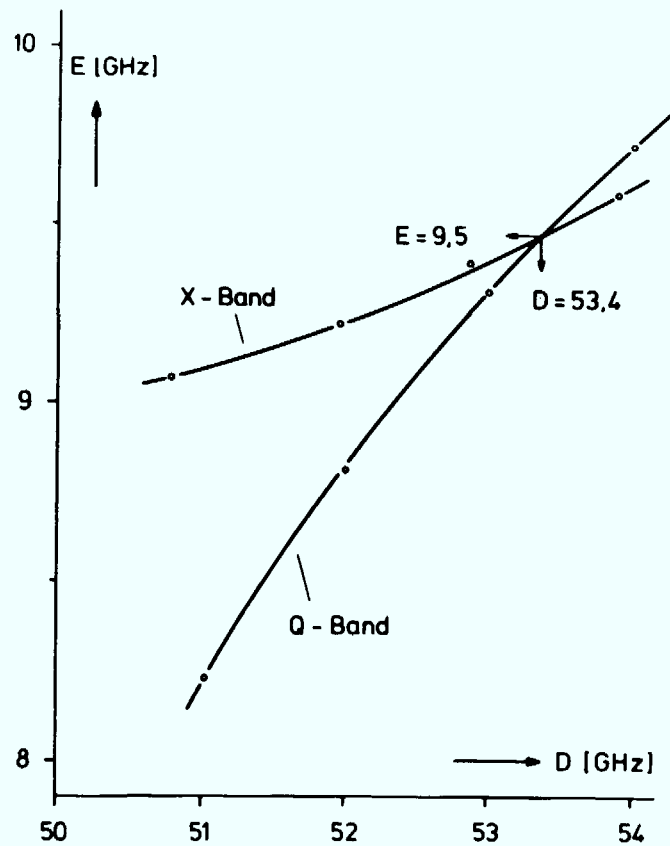


Abb. 17 Zur Ermittlung des Parameters E für $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$

$g_x = 1,626 \pm 0,01$			
$g_y = 1,593 \pm 0,002$			
$g_z = 1,81 \pm 0,10$			
$ D = 53 \text{ GHz} \hat{=} 1,8 \text{ cm}^{-1}$			
$ E = 9,5 \text{ GHz} \hat{=} 0,3 \text{ cm}^{-1}$			
$ A_x = 1,66 \pm 0,01 \text{ GHz} \hat{=} 554 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$			
$ A_y = 1,100 \pm 0,005 \text{ GHz} \hat{=} 367 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$			
$ A_z = 1,08 \pm 0,03 \text{ GHz} \hat{=} 361 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$			
Nullfeldaufspaltung $W_{\pm\frac{3}{2}} - W_{\pm\frac{1}{2}} \quad 112 \text{ GHz} \hat{=} 3,7 \text{ cm}^{-1}$			

Tab. 2 Parameter des Spin-Hamilton-Operators für $\text{SnO}_2:^{187}\text{Re(IV)}$ bei der Temperatur fl. Heliums

Nach Änderungen in Teil III des Rechenprogramms konnten mit den Parametern des Spin-Hamilton-Operators und der Meßfrequenz die Feldstärken der Hyperfeinlinien berechnet werden. Dazu wurden die Energieniveaus für einen vorgegebenen Feldwert H_0 berechnet und für jede Hyperfeinlinie die Differenz zweier Energieniveaus $\delta = |W_i - W_j| - h\nu$ mit dem vorgegebenen Mikrowellenquant verglichen. Die Zuordnung der Energieniveaus zu den einzelnen Hyperfeinlinien muß bekannt sein. H_0 wird dann schrittweise in Richtung abnehmenden δ variiert und die Schrittweite stufenweise bis auf 0,1 G verkleinert.

In Tabelle 3 sind die gemessenen und berechneten Feldstärken eingetragen. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der teilweise recht ungenau bestimmten Parameter (insbesondere g_z) relativ gut.

Mit den Parametern der Tabelle 2 wurde die Abhängigkeit der Energieniveaus vom Magnetfeld mit Teil II des Programms berechnet und in Abb. 18 und 19 aufgetragen.

Die Abbildungen zeigen den Verlauf der Feinstruktur-Energieniveaus für die drei Hauptrichtungen. Dementsprechend liegen die eingezeichneten Übergänge im X- und Q-Band bei Feldstärken, die den Schwerpunkten der Hyperfeingruppen entsprechen. D wurde als positiv angenommen. Ein negatives D würde die Energieniveaus lediglich an der Energie-Nullachse spiegeln. Da der Abstand der Kramersdoublets sehr groß ist (Nullfeldaufspaltung ≈ 112 GHz), sind innerhalb des abgebildeten Feldstärkenbereichs keine Übergänge zwischen den beiden Kramersdoublets möglich. Übergänge im $\pm\frac{3}{2}$ -Doublet sollten in Zwischenrichtungen wegen Beimischung der anderen Niveaus schwach erlaubt sein ($\approx 10\%$ der Intensität der $\pm\frac{1}{2}$ -Übergänge). In Abb. 19 unten ist ein solcher Übergang für die Richtung $\theta = 60^\circ, \phi = 90^\circ$ eingezeichnet. Allerdings ist aufgrund der Boltzmann-Verteilung die Besetzung der $\pm\frac{3}{2}$ -Niveaus bei der Temperatur des abgepumpten Heliums, bei der die Winkelabhängigkeit im Q-Band aufgenommen wurde, so gering, daß die Intensität der Übergänge $\frac{3}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2}$ noch weiter abgeschwächt wird. In den winkelabhängigen Spektren wurde nach

Richtung	Frequenz [GHz]	H _{exp.} [G]	H _{ber.} [G]
[001]	9,1365	3647 4875	2087 2167 2510 2920 3630 4886
[110]	9,1365	735 1102 1718 (2524) 3462 4519	711 1089 1709 2508 3444 4477
[$\bar{1}10$]	9,1365	332 662 (1098) 1602 2192 2839	300 619 1033 1547 2152 2828
[001]	34,680	14312 14611 14991 15451 15991 16621	14394 14571 14975 15370 15956 16755
[110]	34,680	8884 9544 10240 10973 11744 12551	8879 9538 10235 10969 11737 12536
[$\bar{1}10$]	34,680	5105 5561 6037 6533 7047 7576	5096 5548 6022 6517 7034 7571

Tab. 3 Experimentelle und berechnete Feldstärken für das System $\text{SnO}_2:^{187}\text{Re(IV)}$. Die eingeklammerten Feldstärken konnten aus den Spektren nur ungenau entnommen werden.

solchen Übergängen besonders gesucht, da sie zur genaueren Bestimmung von D beigetragen hätten; es wurden jedoch keine Übergänge $\frac{3}{2} \longleftrightarrow -\frac{3}{2}$ in den relativ intensitätsschwachen Spektren gefunden.

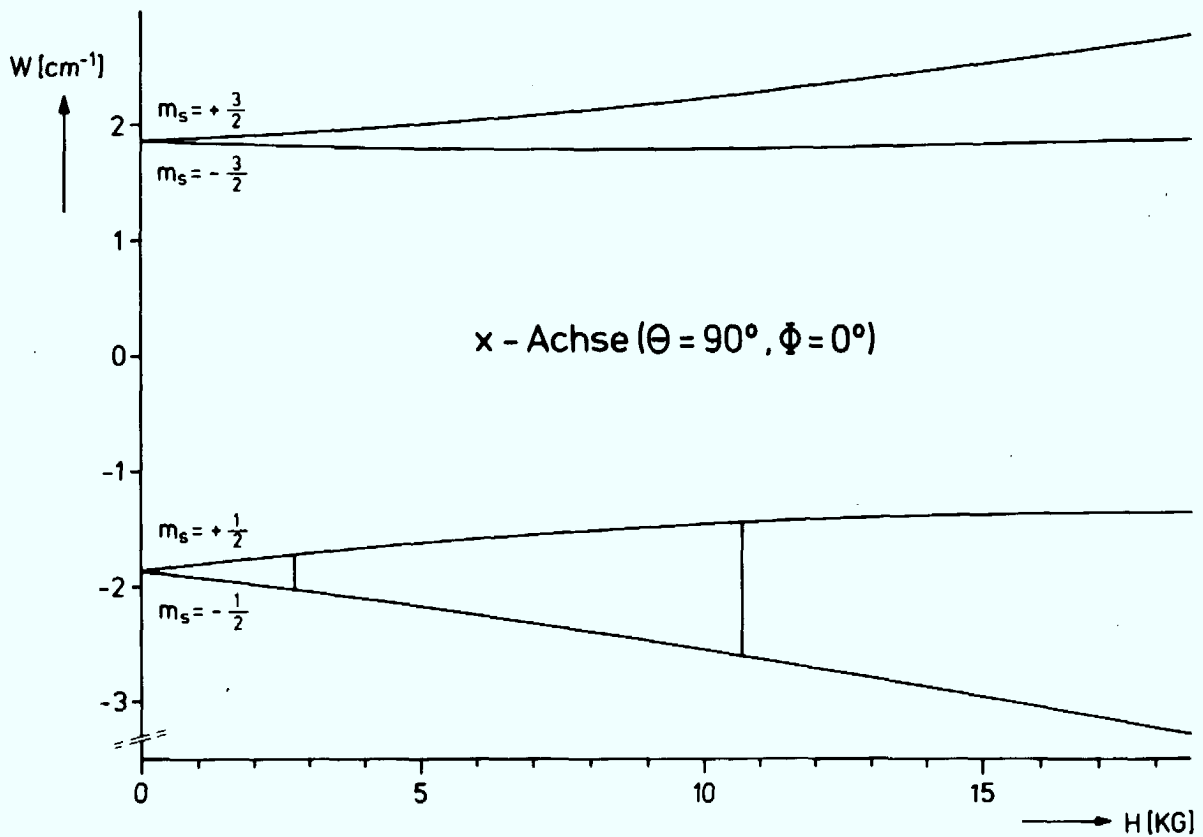
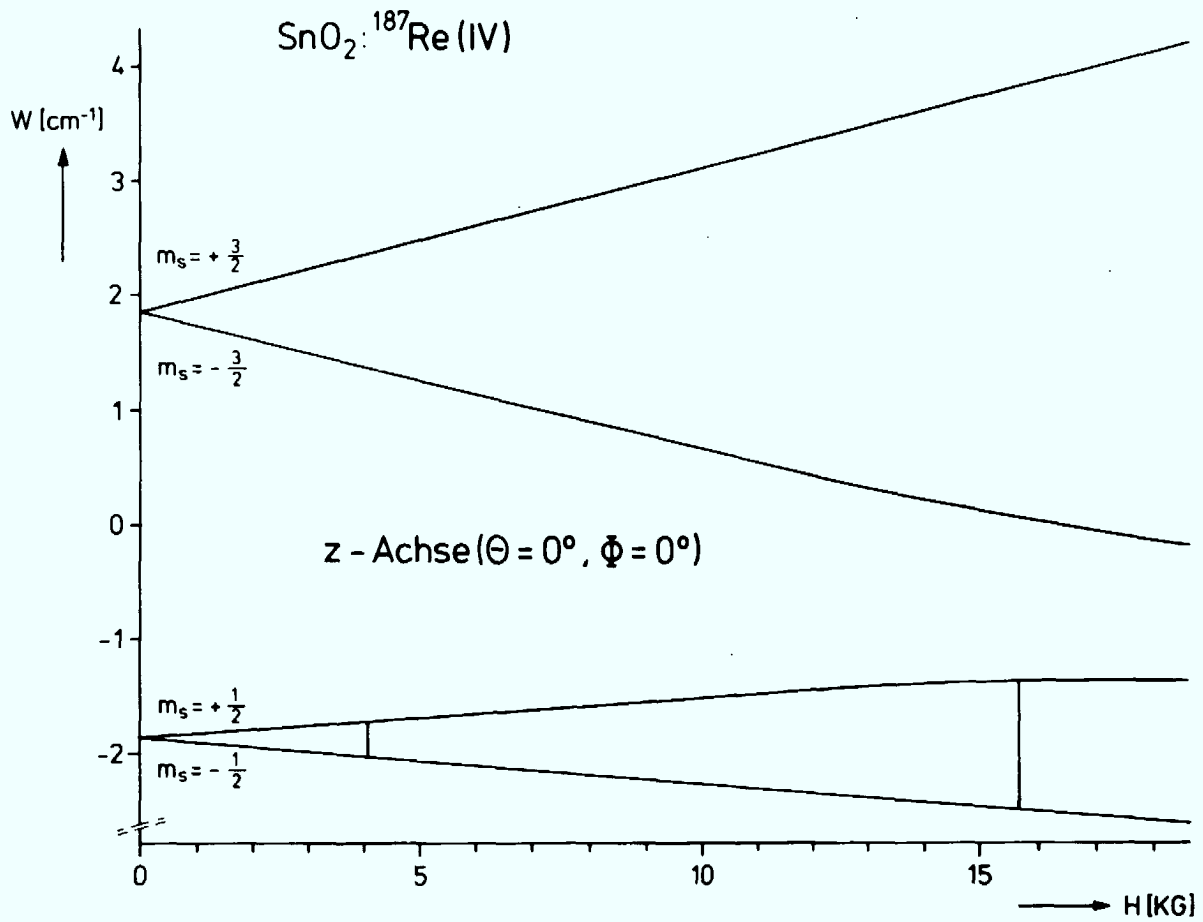


Abb. 18 Energieniveaus als Funktion der Feldstärke für
 $H \parallel [001]$ und $H \parallel [110]$

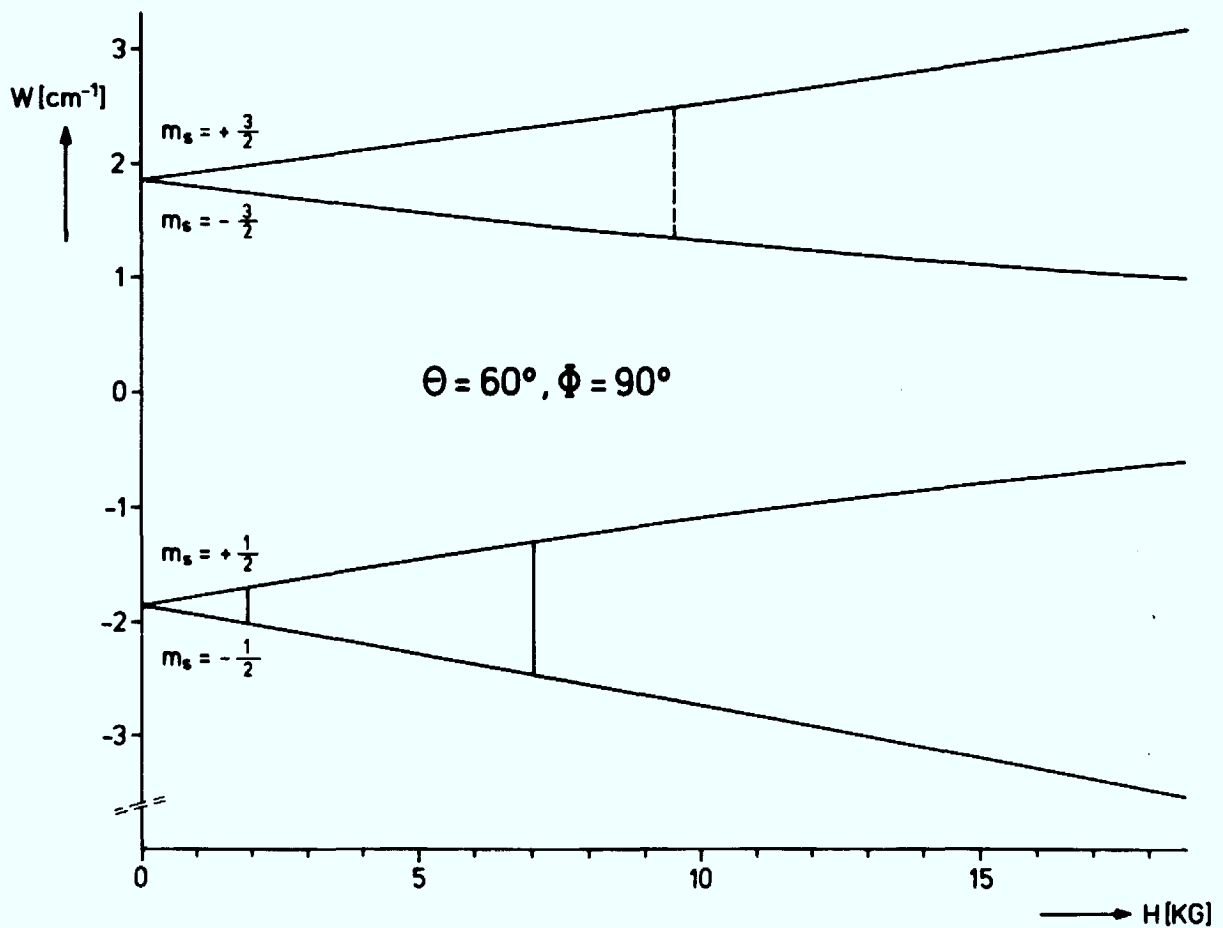
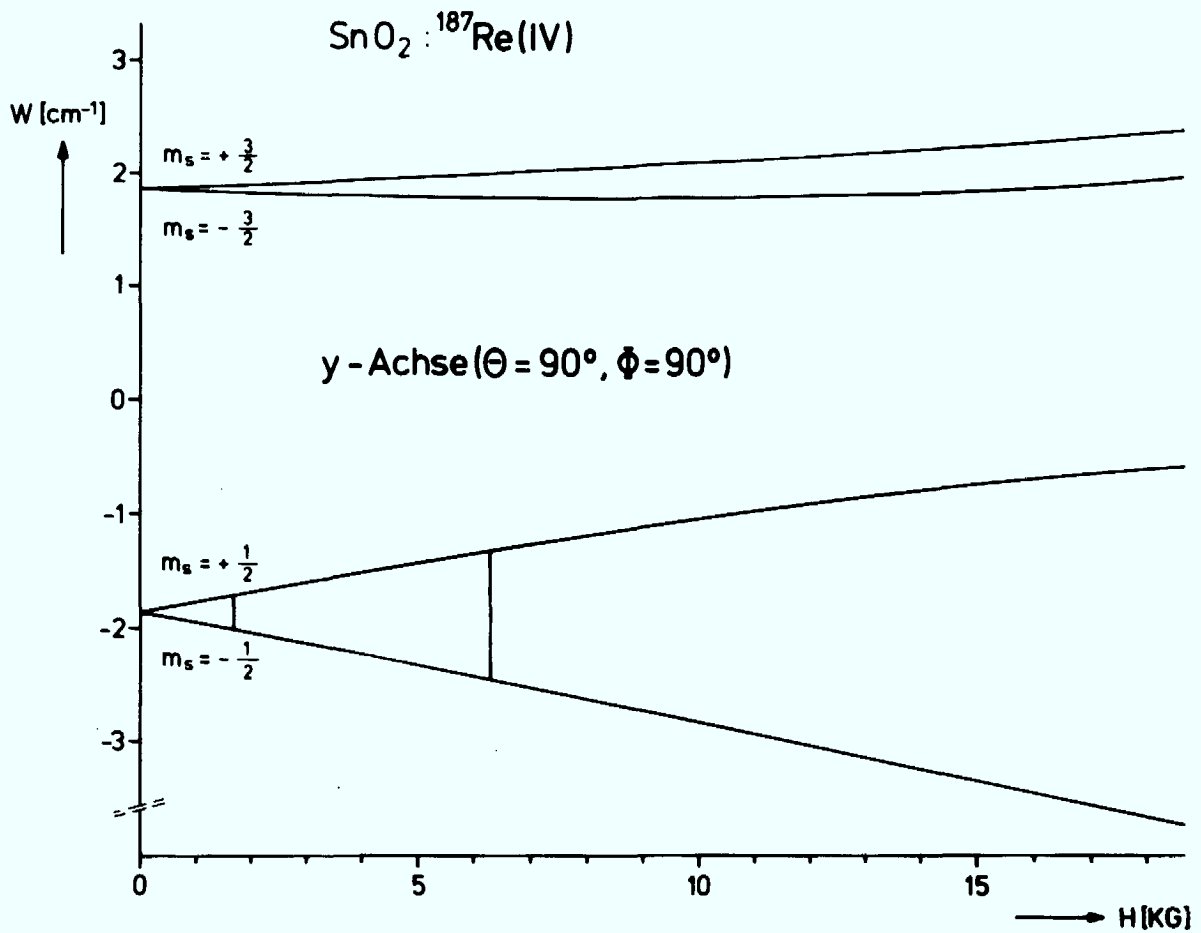


Abb. 19 Energieniveaus als Funktion der Feldstärke für $H \parallel [\bar{1}10]$ und für eine Zwischenrichtung

Die Meßfrequenz ist im Q-Band 3,8 mal so groß wie im X-Band. Das Verhältnis der Feinstrukturübergänge für beide Frequenzen weicht jedoch von diesem Wert ab - ein Hinweis darauf, daß in z-Richtung die Energieniveaus nicht linear mit wachsendem Feld auseinanderlaufen. Vielmehr biegen sie bei höheren Feldstärken unter dem Einfluß des Parameters E ab (vgl. auch Abb. 21).

In Abb. 20 ist für die [001]-Richtung der Verlauf der Hyperfein-Energieniveaus mit den eingezeichneten Übergängen im X-Band wiedergegeben. Aus dem Verlauf der Energieniveaus kann das Spektrum in [001]-Richtung weiter analysiert werden (vgl. Seite 20). Man erkennt grob, welche Linien den ersten vier Übergängen ($m_I = \frac{5}{2}$ bis $m_I = -\frac{1}{2}$) zuzuordnen sind. Abb. 21 zeigt die Hyperfeinübergänge im Q-Band.

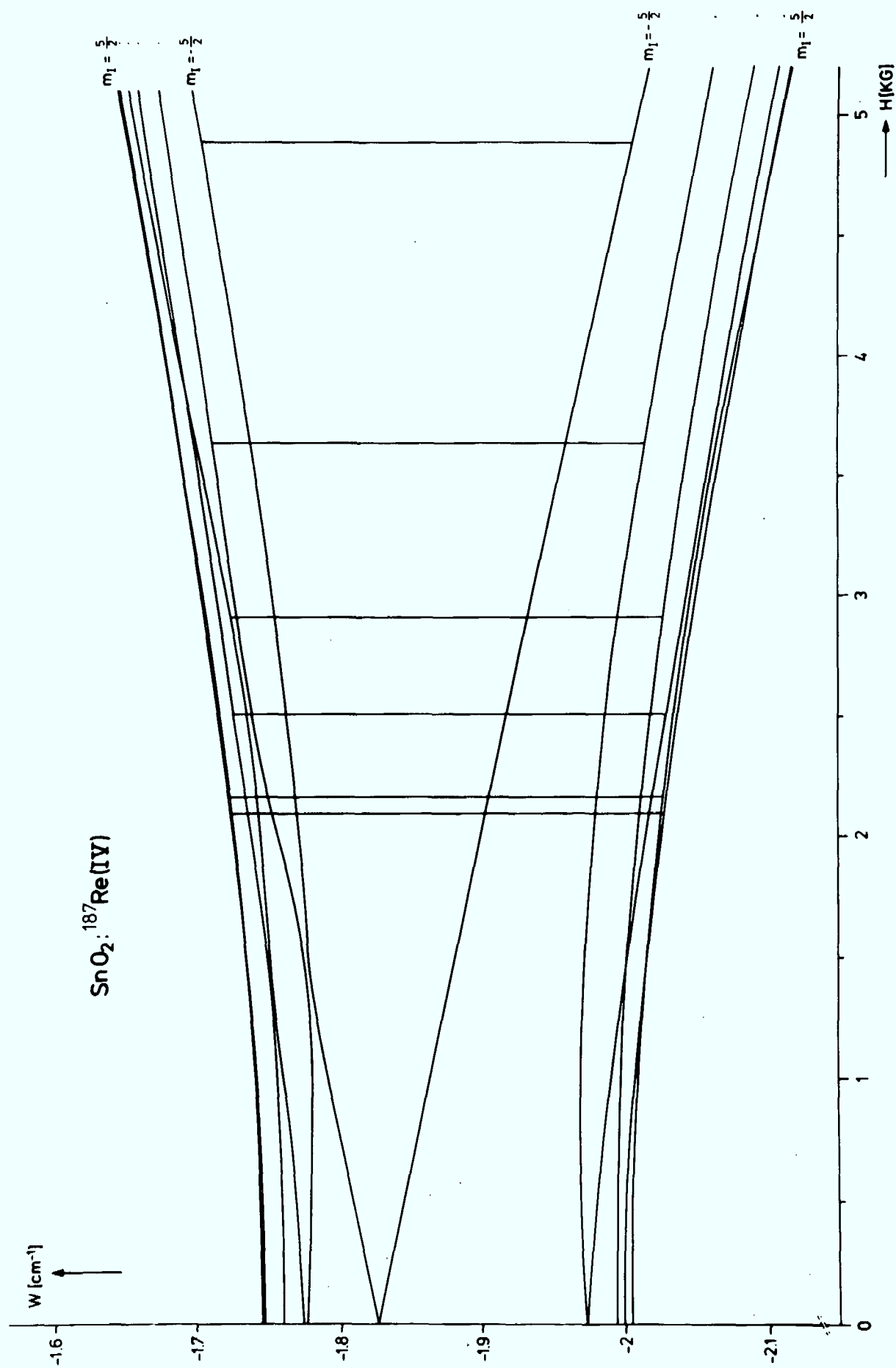


Abb. 20 Verlauf der Hyperfein-Energieniveaus für $\text{SnO}_2: {}^{187}\text{Re}(\text{IV})$ im Bereich der X-Band-Übergänge.
Elektronenübergang $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$

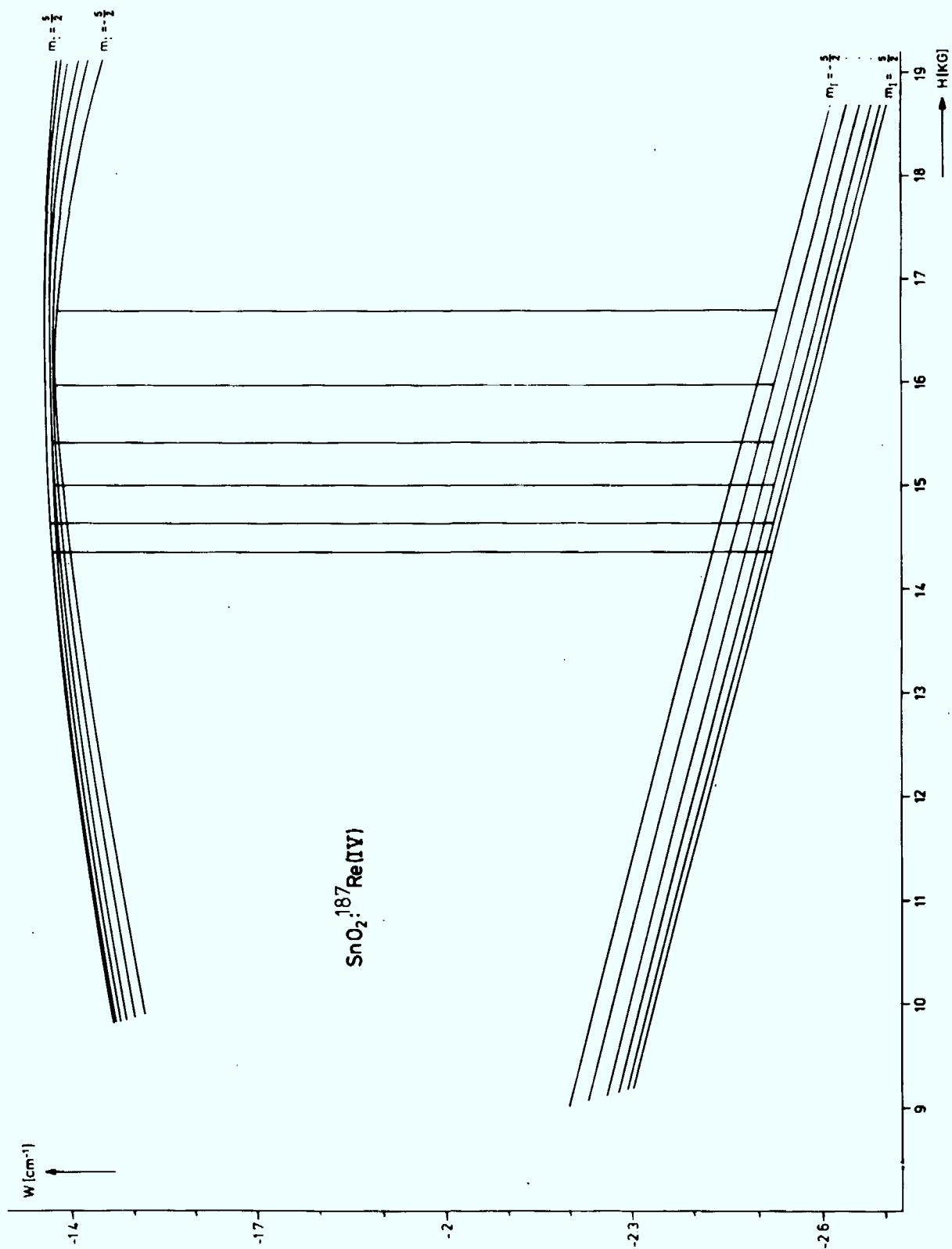


Abb. 21 Verlauf der Hyperfein-Energieniveaus für $\text{SnO}_2: {}^{187}\text{Re(IV)}$ im Bereich der Q-Band-Übergänge. Elektronenübergang $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$.

5.2 Das System $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$

Die X-Band-Spektren sind in Abb. 22 wiedergegeben. In jeder Richtung wird eine aus 10 Linien gleicher Intensität bestehende Hyperfeinstruktur beobachtet. In [001]-Richtung zeigen die meisten Linien ein Paar von Nebenlinien, die von der Wechselwirkung der ungepaarten d-Elektronen mit benachbarten Zinnkernen herrühren (vgl. Kap. 6.1 und 6.3). Die Linienbreiten in [001]-Richtung betragen $(18 \pm 1)\text{G}$, in [110]-Richtung $(26 \pm 3)\text{G}$. Auffallend ist die außerordentlich starke Nichtäquidistanz der Linien bei $H \parallel [001]$. Der Linienabstand nimmt in Richtung wachsender Feldstärke von 46 G bis 289 G stark zu;

der Quotient
$$\frac{H(m_I = -\frac{9}{2}) - H(m_I = -\frac{7}{2})}{H(m_I = \frac{7}{2}) - H(m_I = \frac{9}{2})}$$
 beträgt hier 6,2 !

In den Q-Band-Spektren (Abb. 23) ist die Nichtäquidistanz weniger stark ausgeprägt; im Vergleich zu den Richtungen [110] und $[\bar{1}10]$ ist sie in [001]-Richtung am deutlichsten. Die Linienbreiten betragen $(48 \pm 3)\text{G}$ in [001]-Richtung und $(56 \pm 3)\text{G}$ in [110] Richtung.

Dreht man den Kristall aus der c-Richtung heraus in Richtung [110], so wird bei zunehmendem θ die kristallographisch bedingte Aufspaltung (Abb. 24) beobachtet, ebenso bei Drehung in der (001)-Ebene (Abb. 25 im X-Band und Abb. 26 im Q-Band). Die Aufspaltung im Q-Band ist mit 1366 G (Abstand der Spektrenschwerpunkte voneinander) nur etwa ein Drittel so groß wie beim $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$. Die Spektren sind im gesamten Winkelbereich sichtbar, so daß allen Hyperfeinlinien der gleiche Elektronenübergang $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$ zugeordnet werden muß.

Aus der Winkelabhängigkeit kann wie im Fall des $\text{SnO}_2\text{-Re(IV)}$ geschlossen werden, daß Tc auf Gitterplätzen in SnO_2 eingebaut ist.

Die Berechnung der Parameter des Spin-Hamilton-Operators aus den experimentellen Daten erfolgte wie beim System $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$. Dabei kann eine Anpassung (mit einem Gesamtfehler von weniger als 0,05 GHz) bei jeder der beiden Frequenzen für einen weiten Bereich

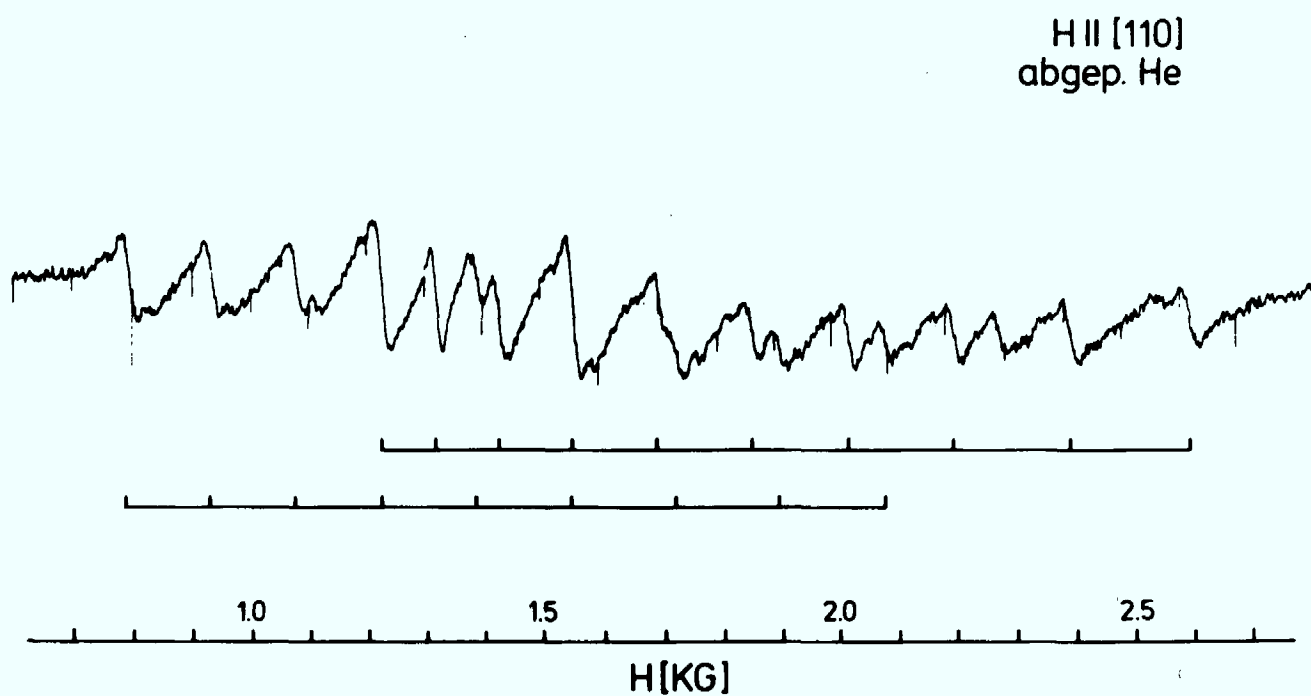
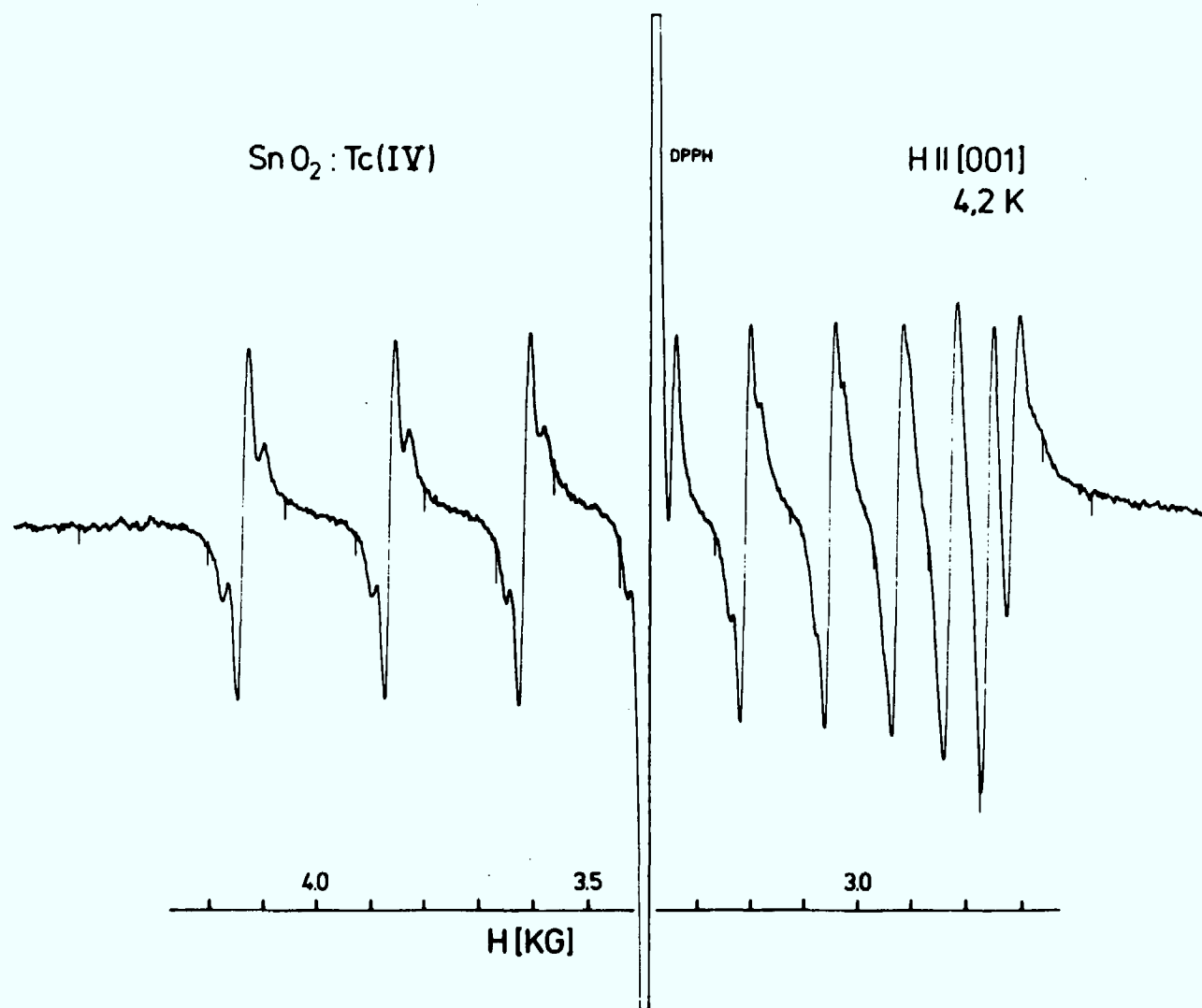
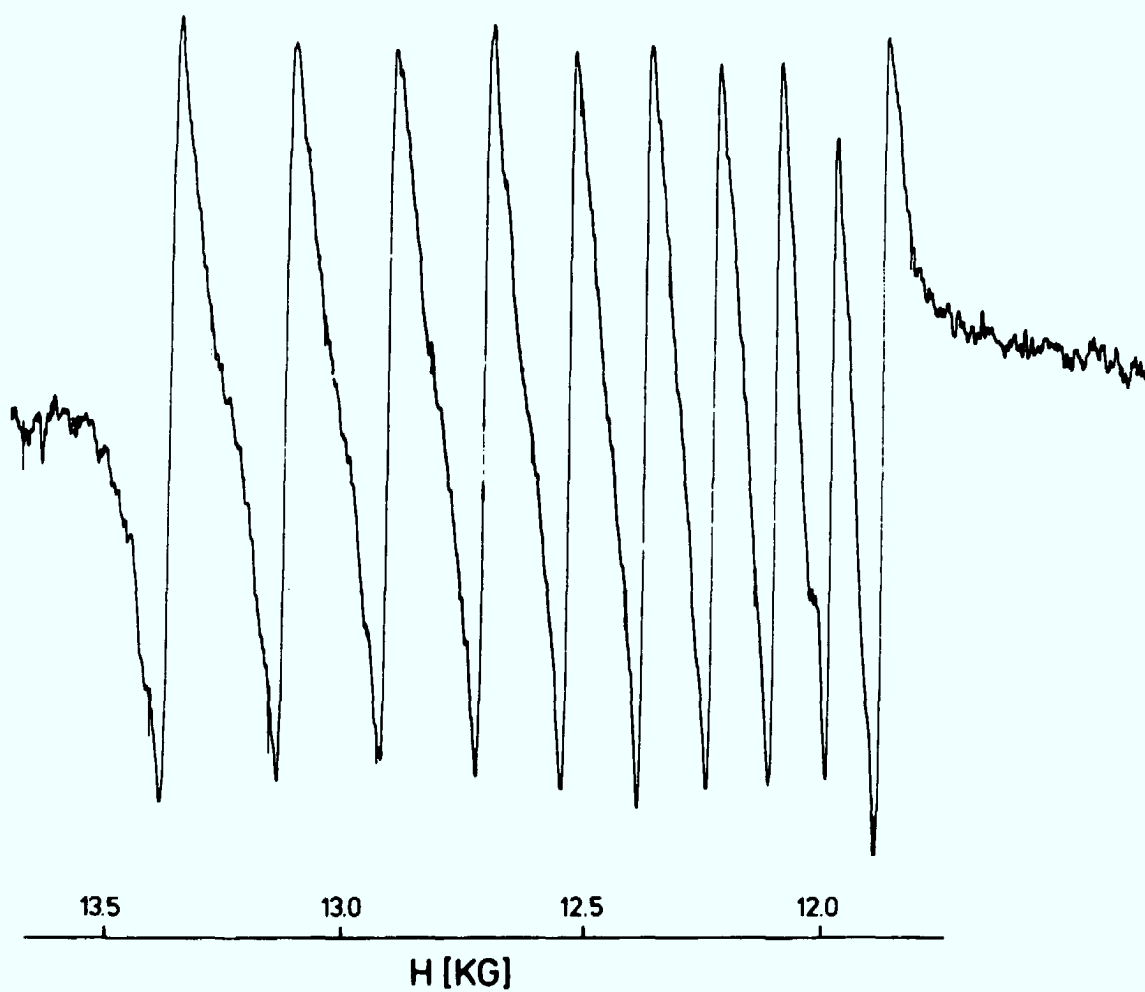


Abb. 22 ESR-Spektren von $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ im X-Band ($\nu = 9,3440 \text{ GHz}$)

Sn O₂ : Tc (IV)

H II [001]
abgep. He



H II [110]
abgep. He

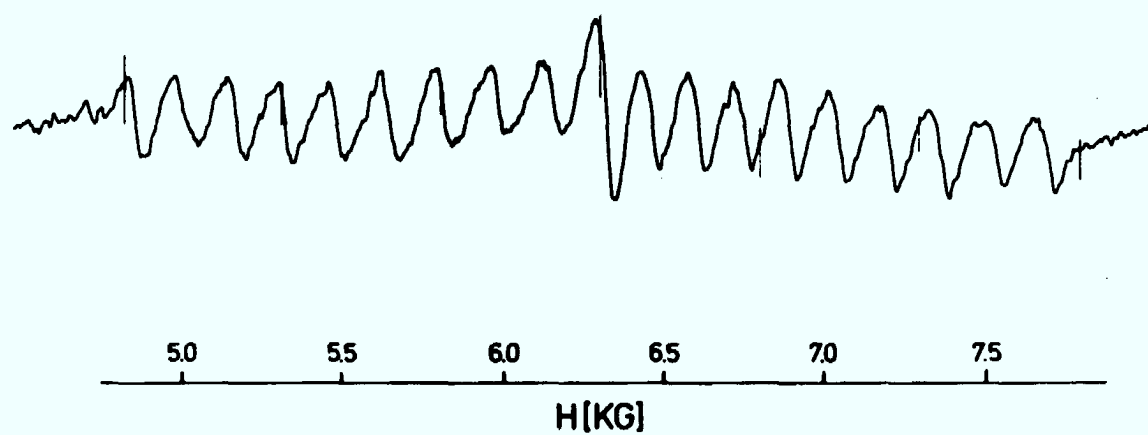


Abb. 23 ESR-Spektren von SnO₂:Tc(IV) im Q-Band ($\nu = 34,664$ GHz)

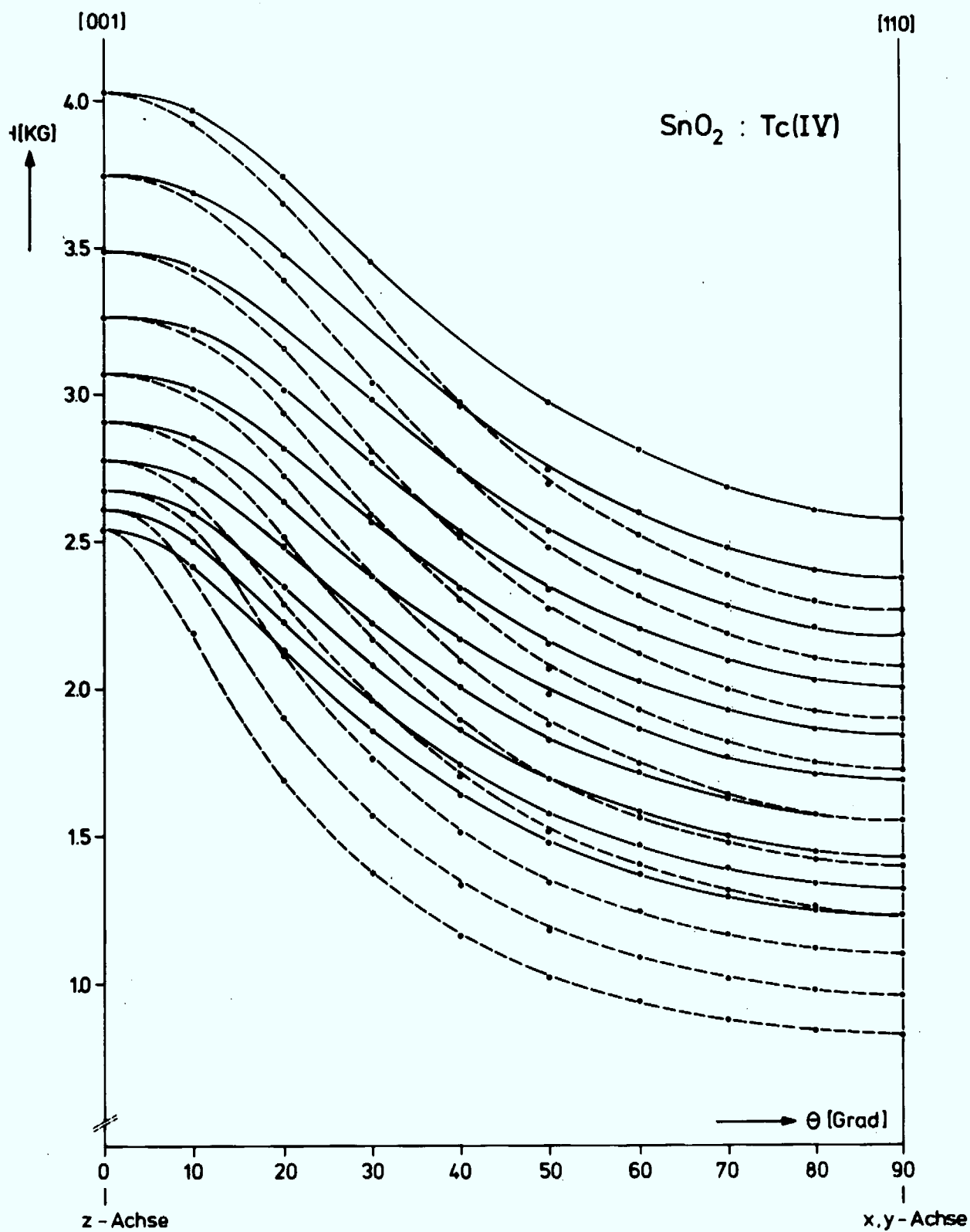


Abb. 24 Winkelabhängigkeit des X-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ in der (110)-Ebene

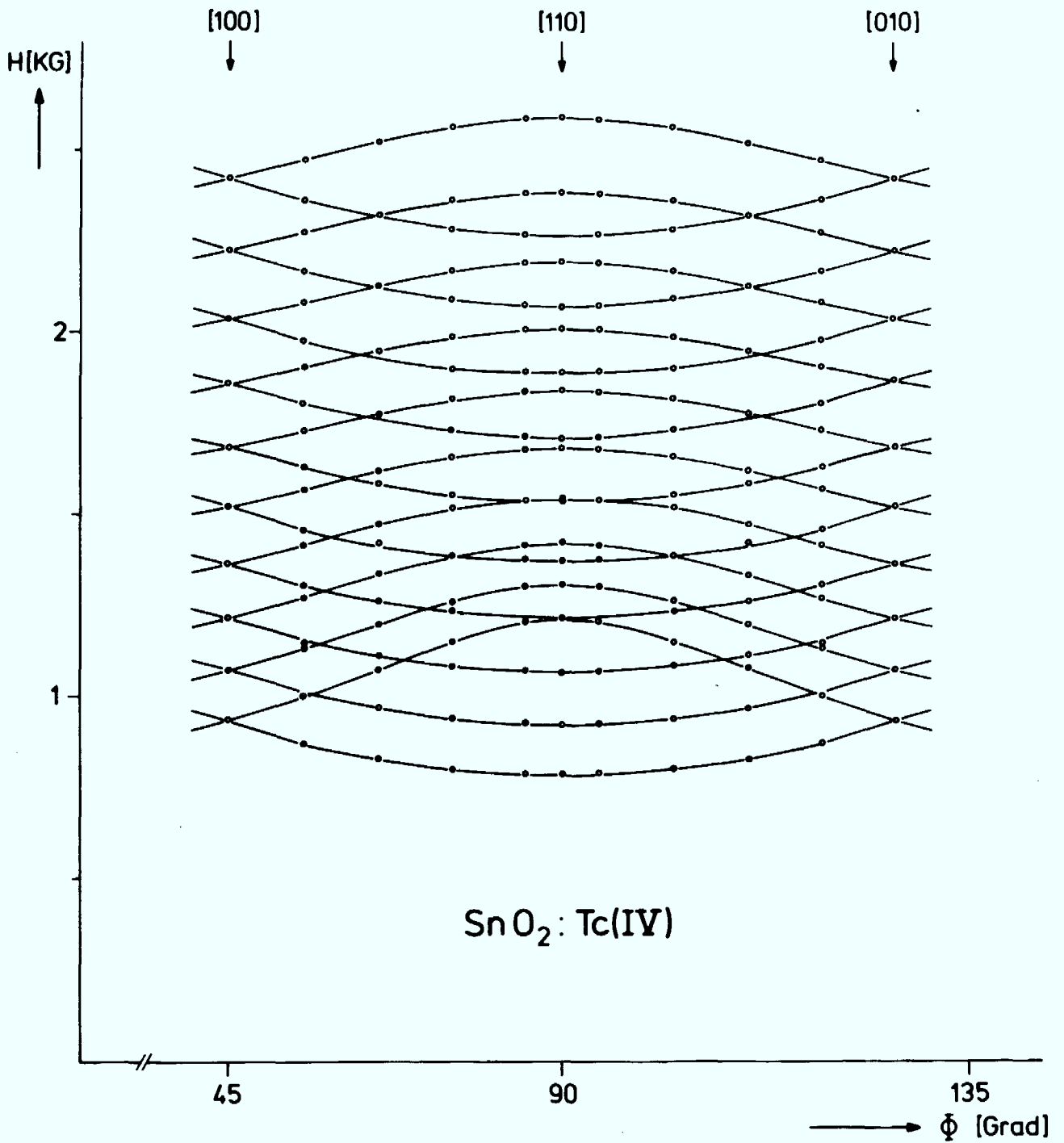


Abb. 25

Winkelabhängigkeit des X-Band-Spektrums
von $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ in der (001)-Ebene

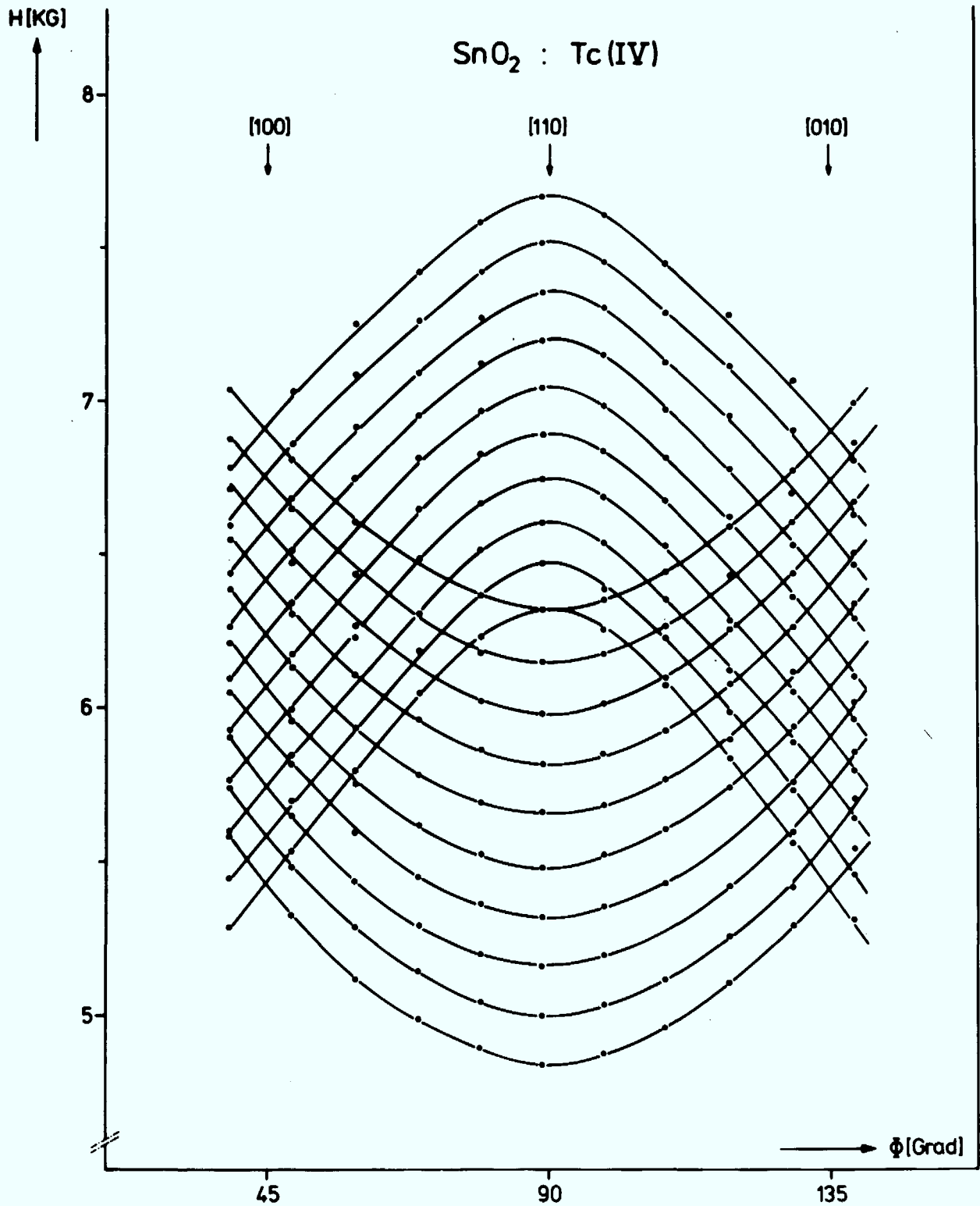


Abb. 26 Winkelabhängigkeit des Q-Band-Spektrums von $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ in der (001)-Ebene

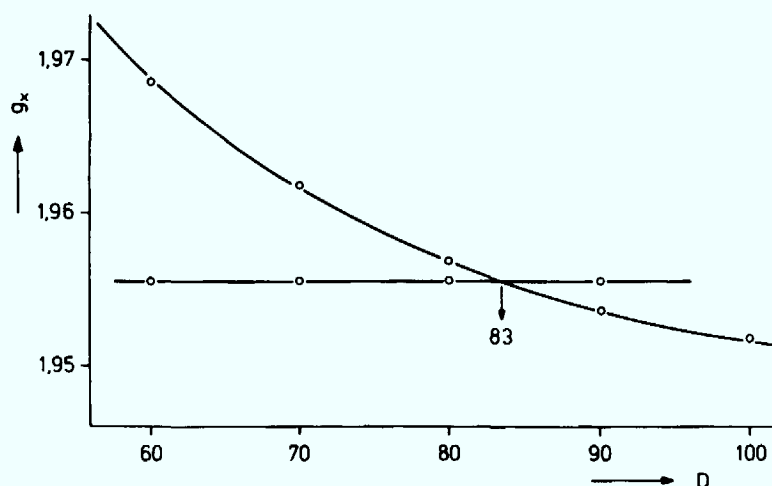


Abb. 27 $g_x = f(D)$ für das System $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$

von D-Werten erreicht werden. Zur Kombination der Werte aus beiden Frequenzen wurde g_x als Funktion von D aufgetragen (Abb. 27).

Für $g_x = f(D)$ erhält man einen Schnittpunkt bei $D = 83$ GHz. Die Werte von g_y im X- und Q-Band schneiden sich unterhalb $D = 220$ GHz überhaupt nicht. Damit wird eine auch nur ungefähre Bestimmung des D-Wertes hinfällig. Die Ursache für die weit auseinanderliegenden Schnittpunkte könnten Feldstärken- oder auch Orientierungsfehler sein.

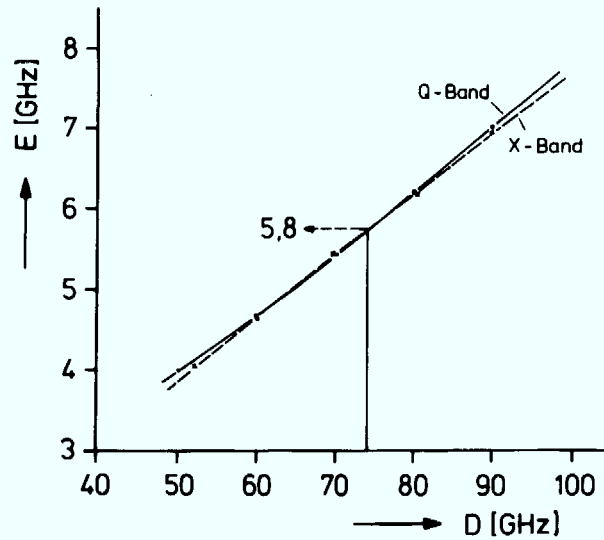
Eine Abschätzung des D-Wertes ist jedoch aus weiter unten angeführten optischen Messungen möglich (vgl. Kap. 8).

In Tabelle 4 sind die berechneten Parameter zusammengestellt. Der in der Tabelle eingetragene Wert für E ist der Mittelwert aus den bei $D = 75$ GHz im X- und Q-Band iterierten E-Werten. Die Auftragung E über D in Abb. 28 veranschaulicht die Ermittlung von E.

Die angegebenen Fehler folgen aus der Mittelung der X- und Q-Band-Werte. Die Fehler, mit denen die Hyperfeinstrukturkonstanten bei den beiden Frequenzen angepaßt wurden, liegen im X-Band um eine Größenordnung, im Q-Band um den Faktor 3 niedriger.

Abb. 28

Zur Ermittlung von E
für $D = 74$ (aus op-
tischen Messungen)



$g_x = 1,972 \pm 0,008$ $g_y = 1,962 \pm 0,007$ $g_z = 1,975 \pm 0,004$
$ D \approx 74 \text{ GHz} \hat{=} 2,5 \text{ cm}^{-1}$ (aus optischen Messungen) $ E \approx 5,8 \text{ GHz} \hat{=} 0,19 \text{ cm}^{-1}$
$ A_x = 0,421 \pm 0,003 \text{ GHz} \hat{=} (140 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $ A_y = 0,451 \pm 0,004 \text{ GHz} \hat{=} (150 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ $ A_z = 0,459 \pm 0,003 \text{ GHz} \hat{=} (153 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
Nullfeldaufspaltung $W_{\frac{1}{2},\frac{3}{2}} - W_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \approx 150 \text{ GHz} \hat{=} 5 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 4 Parameter des Spin-Hamilton-Operators für
 $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ bei der Temperatur fl. Heliums

Die experimentellen Linienlagen werden in Tabelle 5 mit den be-
rechneten verglichen.

Richtung	Frequenz[GHz]	H _{exp.} [G]	H _{theor.} [G]
[001]	9,3440	2622 2667 2738 2841 2975 3143 3343 3574 3835 4122	2619 2652 2725 2827 2962 3131 3332 3565 3829 4120
[110]	9,3440	786 924 1066 1214 1374 1539 1710 1886 2070 2262	781 918 1063 1214 1372 1537 1708 1886 2070 2261
[$\bar{1}10$]	9,3440	1214 1306 1414 1541 1681 1839 2007 2189 2381 2586	1200 1294 1405 1532 1674 1830 1999 2182 2375 2580
[001]	34,664	12025 12159 12300 12449 12608 12775 12949 13133 13323 13518	12065 12195 12334 12482 12638 12804 12979 13162 13354 13554

Richtung	Frequenz[GHz]	H _{exp.} [G]	H _{theor.} [G]
[110]	34,664	4980	4993
		5135	5150
		5295	5309
		5458	5470
		5619	5632
		5782	5796
		5946	5962
		6112	6130
		6285	6299
[110]	34,664	6472	6517
		6617	6655
		6759	6796
		6877	6941
		7055	7091
		7202	7243
		7363	7399
		7518	7559
		7683	7722
		7847	7888

Tab. 5 Experimentelle und mit den Parametern der Tabelle 4 berechnete Feldstärken für das System SnO₂:Tc(IV) im X- und Q-Band

Die aus den Spin-Hamilton-Parametern berechneten Feinstruktur-Energieniveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld sind in Abb. 29 und 30 für die z-, x- und y-Richtung wiedergegeben. Die beobachteten Übergänge im X- bzw. Q-Band, die den Spektrenschwerpunkten der Hyperfeingruppen entsprechen, sind eingezeichnet. D wurde wieder als positiv angenommen.

Abb. 31 und 32 zeigen den Verlauf der Hyperfeinenergieniveaus für die z-Richtung im X- und Q-Band.

Im Q-Band liegen die Hyperfeinübergänge noch nahezu im linearen Bereich der Energieniveaus; der Einfluß des Parameters E wirkt sich nur schwach aus.

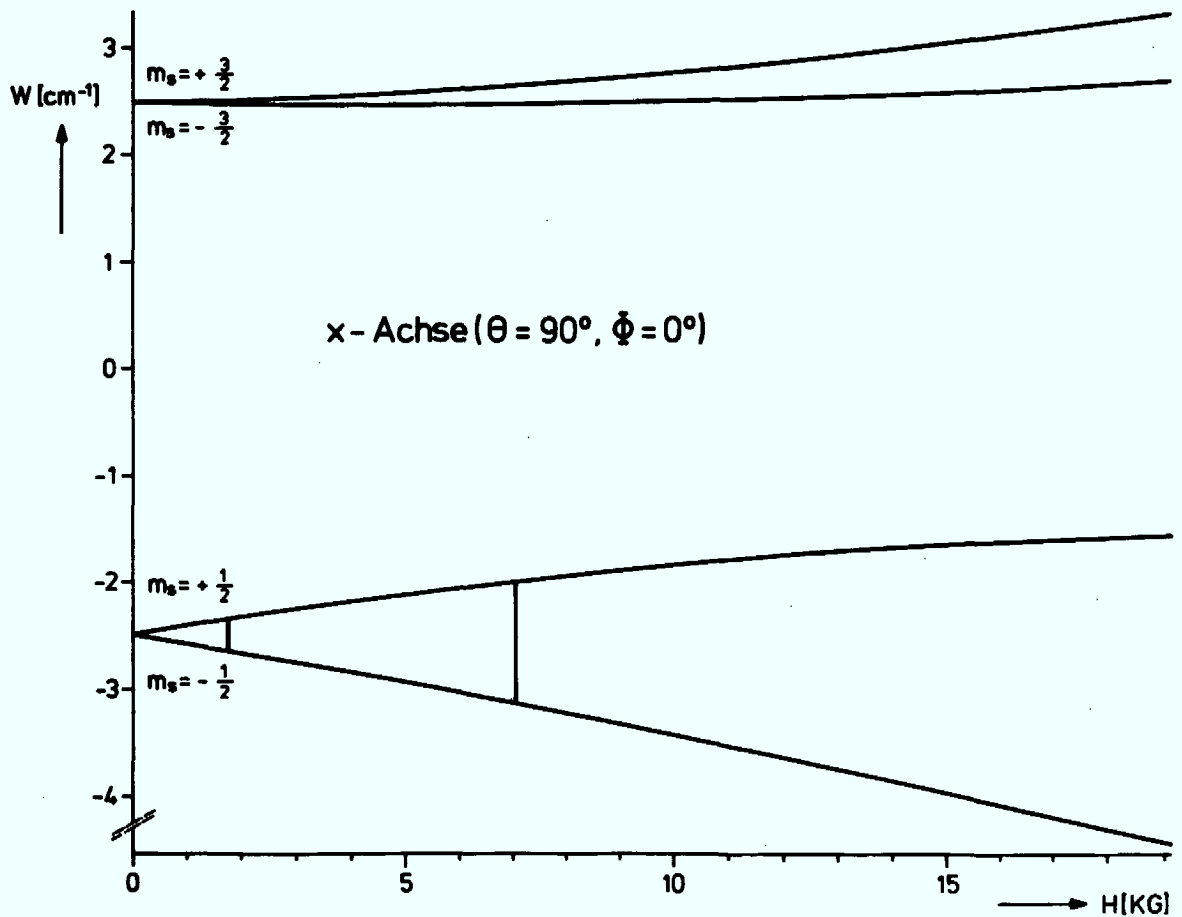
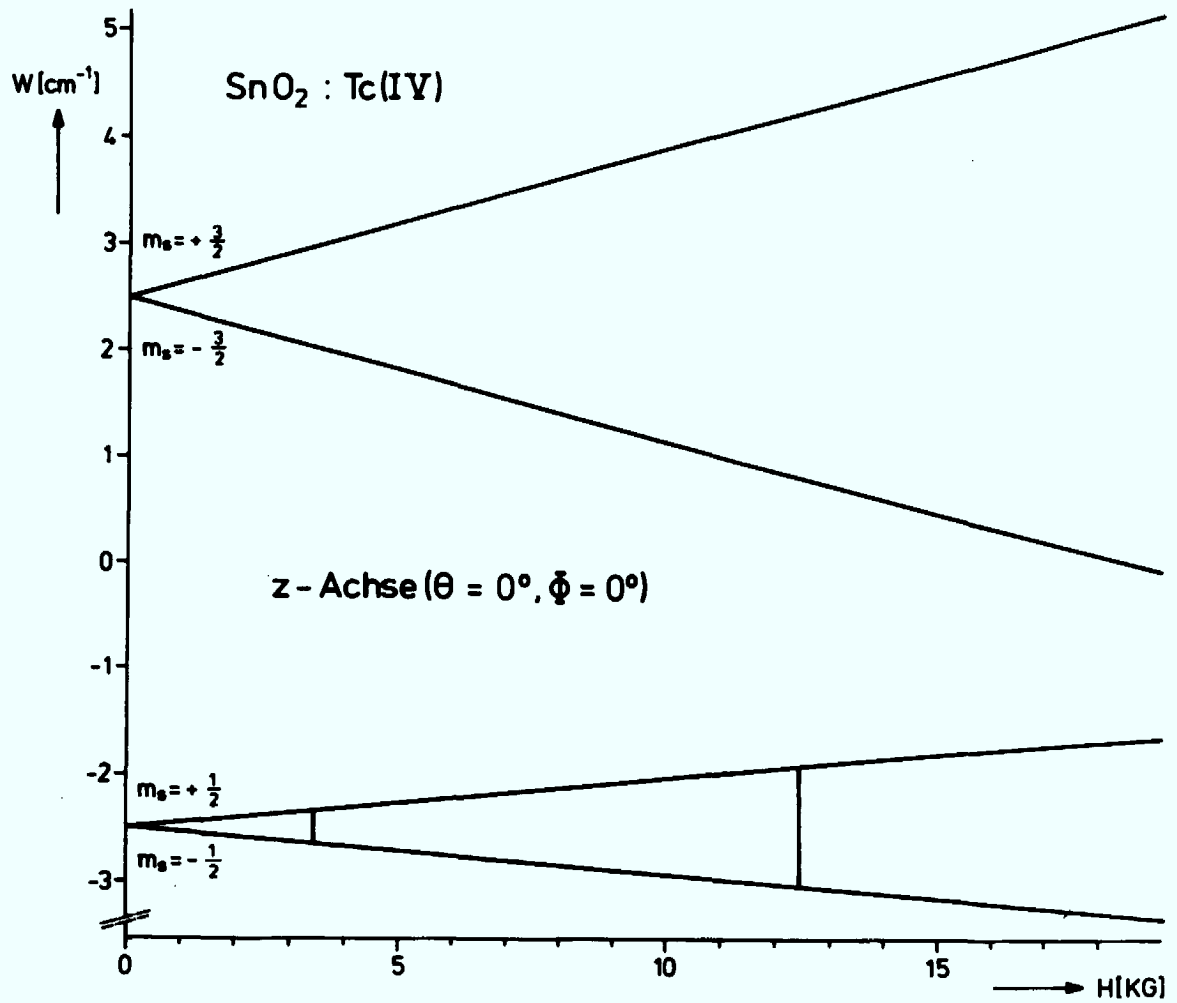


Abb. 29 Energieniveaus als Funktion der Feldstärke für
 $H \parallel [001]$ und $H \parallel [110]$

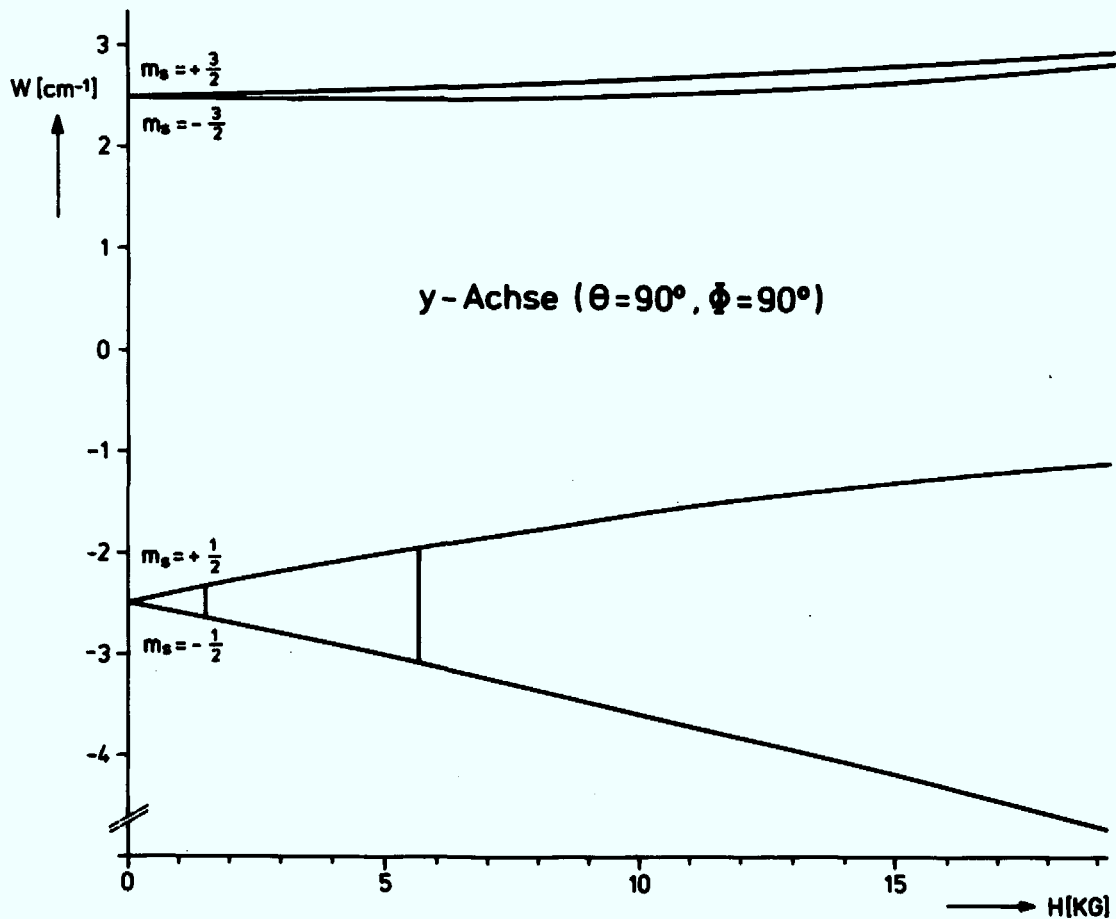
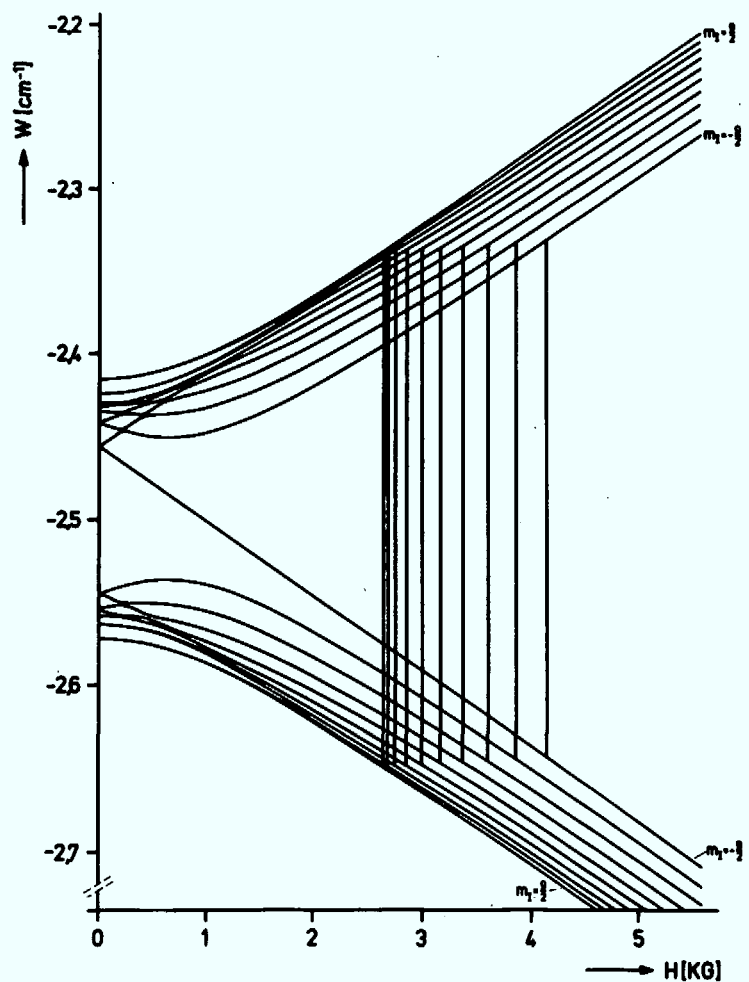


Abb. 30 Energieniveaus als Funktion der Feldstärke für $H \parallel [\bar{1}10]$

Abb. 31

Verlauf der Hyperfein-Energieniveaus von $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ im Bereich der X-Band-Übergänge. Elektronenübergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$
 $D = 74 \text{ GHz}$, $E = 5,8 \text{ GHz}$



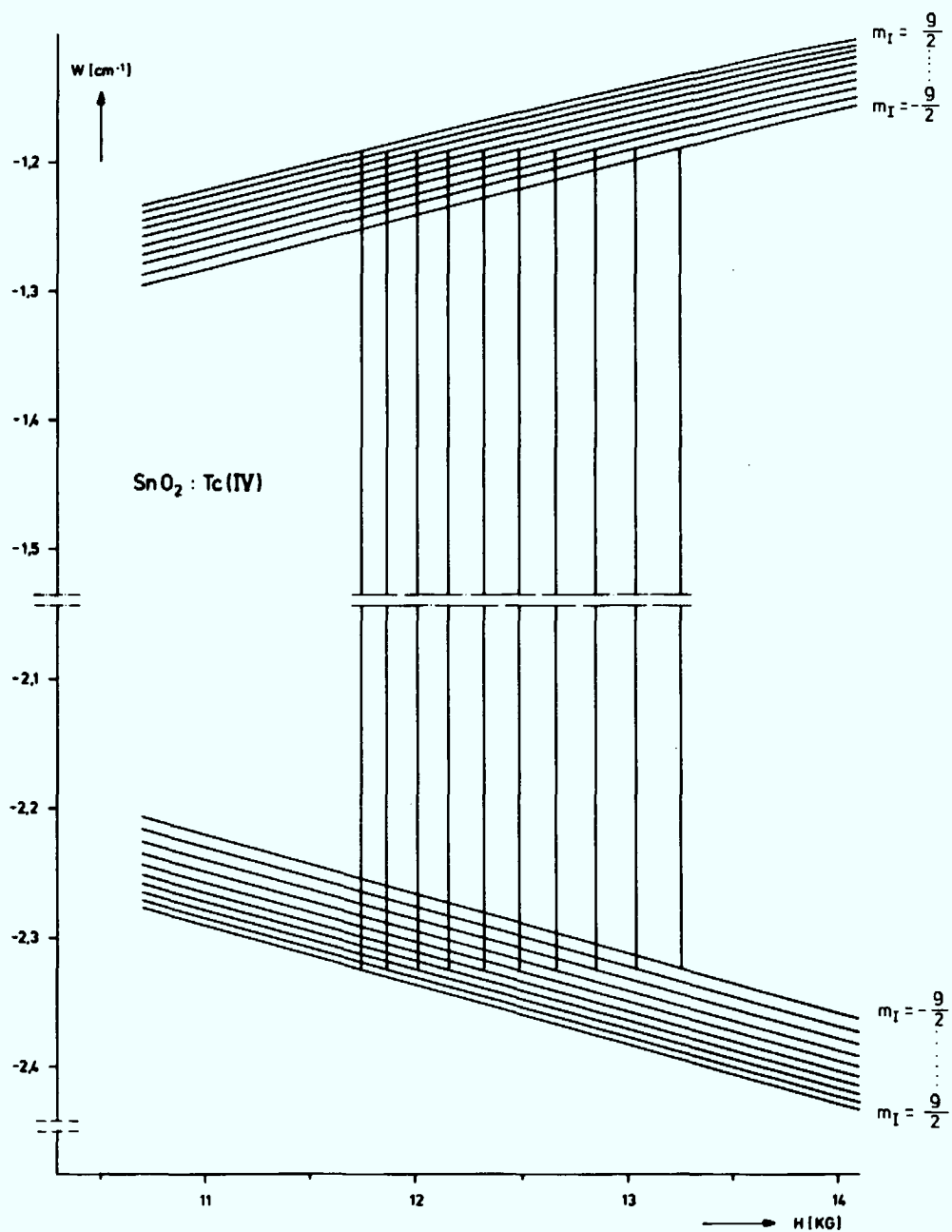


Abb. 32 Verlauf der Hyperfeinenergieniveaus im
Bereich der Q-Band-Übergänge
Elektronenübergang $\frac{1}{2} \longleftrightarrow -\frac{1}{2}$

5.3 Nichtäquidistanter Linienabstand

Im allgemeinen beeinflußt D die Hyperfeinlinienabstände nur wenig, weshalb die Nichtäquidistanz in den meisten Fällen mit der Formel [23,37]

$$H_z = \frac{h\nu}{g_z \beta} - A_z m_I \frac{A_x^2 + A_y^2}{4H_z} [I(I+1) - m_I^2] \quad (3)$$

wiedergegeben werden kann. Darin ist mit $\frac{h\nu}{g_z \beta} = H_s$ der Spektrenschwerpunkt (Feinstrukturübergang) bezeichnet. Die Lösung für die beiden anderen Achsenrichtungen erhält man durch Permutieren von H und A. Die A-Werte sind in Gauß einzusetzen. Man erhält sie aus den Lagen der Linienpaare H_{m_I} und H_{-m_I} mittels der Beziehung

$$A = \frac{2}{2I+1} \sum_{|m_I|} \frac{H_{-m_I} - H_{m_I}}{2m_I}.$$

Die Beziehung (3) folgt aus der Störungsrechnung 2. Ordnung, wenn man im Gesamtoperator $D=E=0$ setzt und $A_x I_x S_x + A_y I_y S_y$ als Störung betrachtet, d.h. die Energie der Hyperfeinstruktur als klein gegen die Zeemanenergie annimmt. Die Störungsrechnung ergibt eine kleine Zunahme des Abstandes der Hyperfeinlinien entsprechend $\frac{A_x^2 + A_y^2}{4H_z}$ mit zunehmendem Feld.

Nimmt man den Term $D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)]$ mit in den Gesamtoperator hinein, so erhält man für den Übergang $\frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$:

$$H_z = \frac{h\nu}{g_z \beta} - \frac{A_z m_I}{g_z \beta} - \frac{A_x^2 + A_y^2}{4(g_z \beta)^2 H_z} [I(I+1) - m_I^2] \cdot \frac{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 16D^2}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4D^2} - \frac{3D}{g_z \beta} \cdot \frac{A_x A_y m_I}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4D^2} \quad (4)$$

Die Herleitung der Formel ist im Anhang beschrieben. Mit (4) läßt sich ein Teil der beobachteten nichtäquidistanten Hyperfeinspektren anpassen.

Für $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ ist in Tabelle 6 als Beispiel die Anpassung mittels Formel (4) für die z-Richtung im Q-Band wiedergegeben.

ν [GHz]	$H_{\text{exp.}}$ [G]	$H_{\text{ber.}}$ [G]	Abweichg. [%]
9,1365	14312	14489	1,2
	14611	14747	0,9
	14991	14953	0,3
	15451	15368	0,5
	15991	15894	0,6
	16621	16523	0,6

Tab. 6 Anpassung der Hyperfeinlinien des $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ in [001]-Richtung mit der Näherungsformel (4)

Im X-Band ist die Anpassung mit keiner der beiden Formeln befriedigend, was durch den stark gestörten Verlauf der Energieniveaus bedingt sein dürfte (vgl. Abb. 20, S. 37) sowie durch die Tatsache, daß E in der Störungsrechnung unberücksichtigt blieb.

Beim $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$ muß zur Anpassung der Linien in z-Richtung im X-Band die erweiterte Formel (4) angewandt werden, während im Q-Band bereits Gl. (3) eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Feldstärken gibt. Daraus kann gefolgert werden, daß im Q-Band - im Gegensatz zum X-Band - die Nichtäquidistanz der Hyperfeinenergieniveaus nicht sehr von D beeinflusst wird.

In Tabelle 7 sind die gemessenen und berechneten Feldstärken für $H \parallel [001]$ zusammengestellt. Die maximale Abweichung beträgt im X-Band 1,14 %, im Q-Band 0,31 %.

ν [GHz]	$H_{\text{exp.}}$ [G]	$H_{\text{ber.}}$ [G]	Abweichg. [%]
9,3440	2622	2635	0,51
	2667	2650	0,66
	2738	2708	1,09
	2841	2815	0,94
	2975	2965	0,32
	3143	3154	0,36
	3343	3373	0,90
	3574	3615	1,14
	3835	3873	1,01
	4122	4145	0,56
34,664	12025	11988	0,31
	12159	12146	0,11
	12300	12306	0,04
	12449	12468	0,16
	12608	12633	0,20
	12775	12799	0,19
	12949	12968	0,14
	13133	13138	0,04
	13323	13310	0,10
	13518	13483	0,26

Tab. 7 Anpassung der Hyperfeinlinien des $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ in [001]-Richtung mit den Formeln (3) bzw. (4)

5.4 Das Rechenprogramm

Zur Auswertung der Spektren stand ein Rechenprogramm von W.-J. BECKER [32] zur Verfügung, das eine verbesserte und erweiterte Variante des Programms QCPE [33] von H.M. GLADNEY darstellt. Mit ihm können maximal drei g-Faktoren und acht weitere Nullfeldparameter berechnet werden. Die Energiematrix darf eine maximale Größe von 36×36 haben. Um dieses Programm auch für die Auswertung der ESR-Daten des Systems $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ mit $S = \frac{3}{2}$ und $I = \frac{9}{2}$ verwenden zu können, wurde es von uns*) auf einen maximalen Spin von $\frac{12}{2}$, d.h. eine Energiematrix von 40×40 , erweitert. Das Programm beruht auf dem allgemeinen Verfahren von SWALEN und GLADNEY [34] für einen winkelabhängigen Spin-Hamilton-Operator, der auf sphärische Koordinaten transformiert wird. Die Kristallfeldparameter werden ohne Störungsrechnung allein

*) Herrn Kurze möchte ich für die Erweiterung des Rechenprogramms danken.

unter Zugrundelegung eines Diagonalisierungsverfahrens berechnet. Der Rechenablauf im Programm läßt sich wie folgt skizzieren :

- 1) Aufstellung der allgemeinen Energiematrix aus dem sphärischen Hamiltonoperator [34] mit den allgemeinen Parametern

$$\{g_x, g_y, g_z, D, E, A_x, A_y, A_z, Q\}. \quad (5)$$

Die Quadrupol-Kopplungskonstante Q kann bei der Auswertung der Spektren von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ vernachlässigt werden.

- 2) Für eine erste Feldstärke H_1 wird mit angenommenen Anfangswerten für die Parameter (5) die Matrix aufgebaut und nach dem erweiterten JACOBI-Verfahren [35] diagonalisiert. Daraus erhält man einen Satz von Energieeigenwerten bzw. Energiedifferenzen $\Delta E_{ij} = E_i - E_j$. E_i und E_j sind die einzelnen Niveaus für den betreffenden Übergang $i \longleftrightarrow j$. Eine Zuordnung der einzelnen Energieeigenwerte E_i, E_j zu den Quantenzahlen m_S, m_I wird am Anfang in das Programm eingegeben.
- 3) Die mit den vorgegebenen Anfangswerten (7) berechneten Energiedifferenzen $(\Delta E_{ij})_{\text{ber.}}$ weichen von den experimentell ermittelten $(\Delta E_{ij})_{\text{exp.}} = h\nu$ ab. Man erhält eine Anzahl von Differenzen

$$d_k = (\Delta E_{ij})_{k,\text{ber.}} - h\nu \quad (6)$$

für die verschiedenen Magnetfelder H_k ($k = 1, \dots, n$).

- 4) In einem Iterationsverfahren nach WHITTAKER und ROBINSON [36] werden die Differenzen minimalisiert; dabei geht man wie folgt vor :

Für einen Feldwert H_k wird nacheinander jede der Energiedifferenzen $\Delta E_k(g_x, g_y, \dots, Q)$ mit neuen Parametern $g_x + \Delta g_x$, $g_y + \Delta g_y$, ..., $Q + \Delta Q$ berechnet. Man erhält gemäß der Variation für die k -te Energiedifferenz

$$\Delta E_k = \frac{\partial \Delta E_k}{\partial g_x} \cdot \Delta g_x + \frac{\partial \Delta E_k}{\partial g_y} \cdot \Delta g_y + \dots + \frac{\partial \Delta E_k}{\partial Q} \cdot \Delta Q \quad (7)$$

Läßt man k von $1 \dots n$ laufen (Zahl der Magnetfelder), so erhält man eine Matrixdarstellung der Form

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \Delta E_1 \\ \vdots \\ \Delta E_k \\ \vdots \\ \Delta E_n \end{pmatrix}}_{\vec{d}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial \Delta E_k}{\partial g_x} & \dots & \frac{\partial \Delta E_1}{\partial Q} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \Delta E_k}{\partial g_x} & \dots & \frac{\partial \Delta E_n}{\partial Q} \end{pmatrix}}_{\mathcal{O}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} \Delta g_x \\ \vdots \\ \Delta Q \end{pmatrix}}_{\Delta \vec{z}} \quad (8)$$

In dem Gleichungssystem $\vec{d} = \mathcal{O} \cdot \Delta \vec{z}$ ist $\Delta \vec{z}$ gesucht.

In Komponenten ist

$$\Delta z_j = \sum_{k=1}^n d_k (a_{kj})^{-1}$$

Um die tatsächliche Änderung der Parameter zu bestimmen, wird also über den Einfluß aller Magnetfelder gemittelt. Die neuen Parameter sind $z_k + \Delta z_k = (g_x^0 + \Delta g_x, \dots, Q^0 + \Delta Q)$. Als Standardänderungen wählt man

$$\begin{aligned} \Delta z &= 0,001 \text{ für } \Delta g_x, \Delta g_y, \Delta g_z \\ \Delta z &= 0,01 \text{ KG für } D, E, A_x, A_y, A_z, Q. \end{aligned}$$

Der Prozeß wird so lange wiederholt, bis die Differenz

$$d_k = \Delta E_k - h\nu$$

unter einer vorgegebenen Genauigkeitsschranke liegt.

Die Benutzung des Rechenprogramms gliedert sich in drei Teile.

- I. Berechnung aller Konstanten des Spin-Hamiltonoperators für $|S| + |I| \leq \frac{12}{2}$, falls Anfangswerte für die Kristallfeldparameter bekannt sind. Außerdem müssen die Übergänge identifiziert sein.
- II. Bei Kenntnis der Parameter kann die Abhängigkeit der Energieniveaus (Feinstruktur oder auch Hyperfeinstruktur) vom Magnetfeld ausgedruckt werden.
- III. Berechnung der Resonanz-Magnetfelder für vorgegebene Mikrowellenfrequenz, Parameter und Richtungen. Zusätzlich wird zu jedem Magnetfeld die Intensität der Linien (relat. Übergangswahrscheinlichkeit) ausgedruckt.

6 Superhyperfeinstruktur

6.1 Die Wechselwirkung mit den Zinnkernen

Jedes paramagnetische Ion auf einem Sn-Gitterplatz ist von insgesamt zehn Zinnatomen umgeben. Sie lassen sich in drei verschiedene Typen einteilen, wobei die in der Literatur übliche Bezeichnung beibehalten wird: die auf der c-Achse liegenden beiden nächsten Nachbarn werden als a-Zinnatome bezeichnet; koplanar mit den vier Sauerstoffionen, die das Oktaeder-Rechteck bilden, liegen die b-Zinn-Nachbarn; in der dazu senkrechten Ebene, die die c-Achse enthält, sind die c-Zinn-Nachbarn angeordnet (Abb. 33). Wenn H_0 parallel zu einer der Kristallachsen gerichtet ist, sind die Zinn-Nachbarn eines Typs untereinander äquivalent.

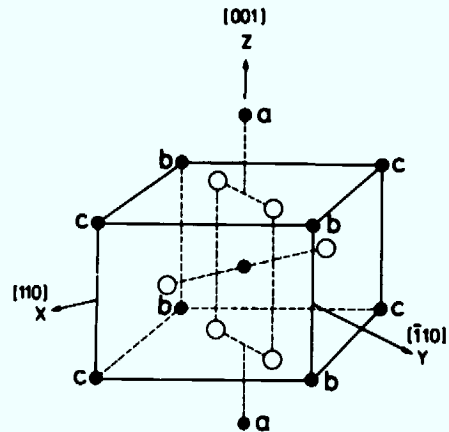


Abb. 33 Kernzeichnung der verschiedenen Zinn-Nachbarn

Von den natürlich vorkommenden Zinnisotopen haben nur die drei Isotope ungerader Massenzahl ^{115}Sn , ^{117}Sn und ^{119}Sn einen von Null verschiedenen Kernspin ($I = \frac{1}{2}$). Ihre Häufigkeiten sind 0,35 %, 7,54 % bzw. 8,62 %; ^{115}Sn kann wegen seiner geringen Häufigkeit vernachlässigt werden. Das einzige stabile Sauerstoffisotop mit einem Kernspin $I \neq 0$ ist ^{17}O ; doch ist seine Häufigkeit mit 0,037 % zu gering, um es berücksichtigen zu müssen.

Da keine anderen Kerne zur beobachteten SHFS beitragen können, kann in Übereinstimmung mit ähnlichen ESR-Untersuchungen an V^{4+} in SnO_2 [16] und Mn^{4+} in SnO_2 [17] angenommen werden, daß nur die benachbarten Sn-Atome die SHFS hervorrufen.

Der größte Beitrag zur SHFS ist von den beiden a-Zinnatomen zu erwarten, da sie mit $3,185 \text{ \AA}$ gegenüber den b- und c-Nachbarn den kleinsten Abstand zum paramagnetischen Ion haben. Die d-Elektronen-Wellenfunktionen haben in $\pm z$ -Richtung eine hohe Dichte. Auch die b-Zinnatome ($3,709 \text{ \AA}$ Abstand) können einen

Beitrag zur SHFS liefern; da sie weiter vom Zentralion entfernt sind und außerdem die Elektronenwellenfunktion in diesen Richtungen geringere Dichte hat, ist eine kleinere SHFS-Wechselwirkung zu erwarten.

Zunächst sollen daher die beiden Zinnatome auf der c-Achse betrachtet werden. Von ihnen können entweder beide, eines oder keines von beiden einen Kernspin haben. Außerdem können sie dem gleichen Isotop angehören oder gemischt auftreten. Allgemein gilt für die Wahrscheinlichkeit $W(n_1, n_2)$, unter N benachbarten Zinnkernen n_1 Kerne des Isotops ^{117}Sn und n_2 Kerne des Isotops ^{119}Sn zu finden [31] :

$$W(n_1, n_2) = \frac{N!}{n_1! n_2! (N - n_1 - n_2)!} \cdot p_1^{n_1} \cdot p_2^{n_2} \cdot (1 - p_1 - p_2)^{N - n_1 - n_2}$$

p_1 und p_2 sind die Häufigkeiten der beiden Isotope. Bei zwei Zinn-Nachbarn gibt es dann insgesamt sechs Kombinationsmöglichkeiten mit den folgenden Wahrscheinlichkeiten :

$W(0,0) = 0,7029$	$W(0) = 0,703$
$W(1,0) = 0,1264$	
$W(0,1) = 0,1445$	$W(1) = 0,271$
$W(1,1) = 0,0130$	bzw.
$W(2,0) = 0,0057$	$W(2) = 0,026$
$W(0,2) = 0,0074$	

Lassen wir die Isotopenaufspaltung, die wegen des geringen Unterschiedes der magnetischen Momente von ^{117}Sn und ^{119}Sn ($\mu = -0,9949, \mu_K$ bzw. $-1,0409, \mu_K$) im Spektrum nicht aufgelöst wird, unberücksichtigt, so erhalten wir die oben angegebenen Wahrscheinlichkeiten. Jede Hyperfeinlinie spaltet demnach in fünf Linien auf, die entsprechenden Quantenzahlen der Kernspinkomponenten liegen zwischen $m_I = -1$ und $m_I = +1$. Zusammen mit den statistischen Gewichten ergibt sich das Intensitätsverhältnis

$$0,9 : 19,3 : 100 : 19,3 : 0,9 .$$

Für die a-Nachbarn gilt also, daß bei einem Zinn-Nachbarn mit Kernspin eine Aufspaltung in zwei Linien auftritt; bei zwei Nachbarn mit Kernspin sind fünf Linien zu erwarten, von denen die mittlere mit der Hauptlinie zusammenfällt (Abb. 34).

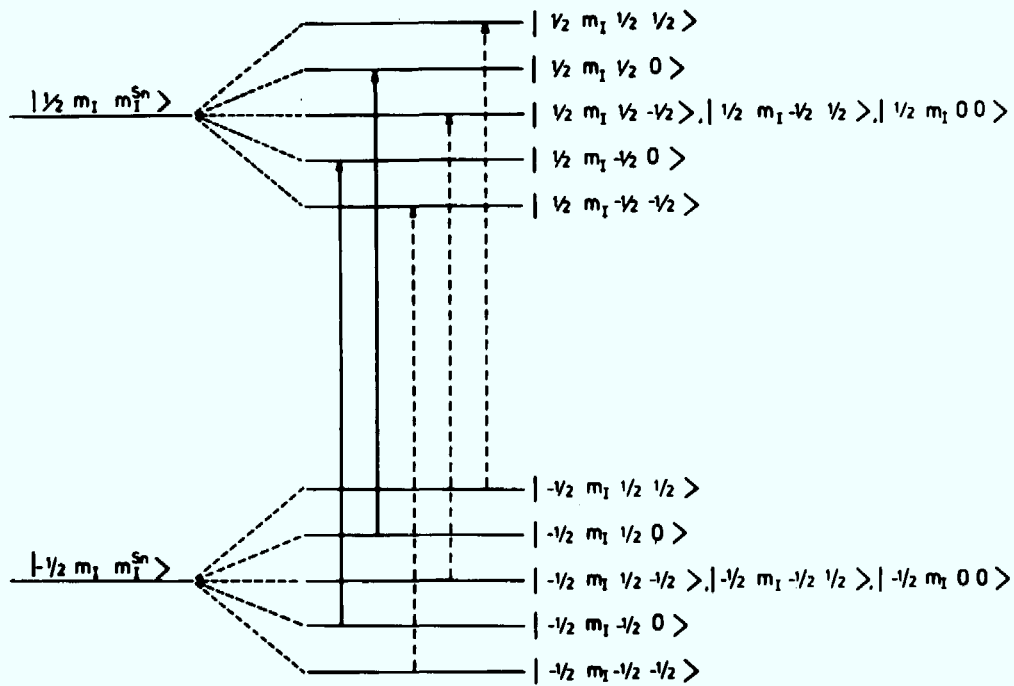


Abb. 34 SHF-Übergänge in dotierten SnO_2 -Einkristallen bei Wechselwirkung des paramagnetischen Ions mit Nachbar-Zinnatomen vom a-Typ.
 ---- beide a-Nachbarn haben den Kernspin $\frac{1}{2}$
 — nur einer der a-Nachbarn hat den Kernspin $\frac{1}{2}$
 m_I bezeichnet die Kernspinquantenzahl des paramagnetischen Ions

Nimmt man eine Wechselwirkung mit den vier äquivalenten b-Nachbarn an, so ergibt sich eine Aufspaltung in insgesamt neun Linien mit den Wahrscheinlichkeiten

$$W(0) = 0,4941$$

$$W(1) = 0,3809$$

$$W(2) = 0,1101$$

$$W(3) = 0,0142$$

$$W(4) = 0,0007$$

Die entsprechenden Kernspinquantenzahlen liegen zwischen $m_I = -2$ und $m_I = +2$. Das Intensitätsverhältnis ist

$$0,009 : 0,36 : 5,4 : 36,7 : 100 : 36,7 : 5,4 : 0,36 : 0,009 .$$

Für den Vergleich mit den experimentell beobachteten Spektren ist ferner die Wechselwirkung mit acht Zinnkernen (also den vier b-Zinn- und den vier c-Zinnatomen) heranzuziehen. Die Kopplung an die b-Zinnatome dürfte sich nur geringfügig von der an die c-Zinnatome unterscheiden, da die Abstände die gleichen sind und lediglich die Verteilung der p-Elektronen des Sauerstoffs, über die möglicherweise eine Kopplung vermittelt wird, in dieser Richtung anders ist. Nimmt man näherungsweise eine gleichstarke Kopplung an acht Zinnkerne an, so spaltet jeder Hyperfeinübergang in 17 Linien auf, die sieben stärksten Linien stehen im Verhältnis

$$3,5 : 18,6 : 59,9 : 100 : 59,9 : 18,6 : 3,5 .$$

6.2 Interpretation der beobachteten Aufspaltungen

Mit diesen theoretischen Aufspaltungsmöglichkeiten werden im folgenden die experimentellen Ergebnisse verglichen und interpretiert. In den Spektren von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ wie auch $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ wurden SHF-Aufspaltungen nur im X-Band beobachtet.

6.2.1 $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$

Je nach Richtung des Kristalls zum äußeren Magnetfeld werden an etlichen Hyperfeinlinien weitere Aufspaltungen beobachtet, die jedoch nur teilweise aufgelöst sind (vgl. S. 20).

Für $H \parallel [001]$ ist die SHFS der Hyperfeinlinie $m_I = -\frac{5}{2}$, bei der die Aufspaltung am deutlichsten ist, in Abb. 35 wiedergegeben. Die Aufspaltung ist charakteristisch für die Wechselwirkung zweier nichtäquivalenter Sätze Zinnkerne. Der doppelte Abstand einer SHFS-Linie von der Hyperfeinlinie ergibt die Kopplungskonstante. Aus dem Spektrum entnimmt man für die beiden Kopplungskonstanten die Werte $(35 \pm 4)G$ und $(60 \pm 4)G$. Die Fehler sind geschätzt in Anbetracht der Tatsache, daß Kopplungskonstanten aus stark überlagerten differenzierten Signalen nur ungenau entnommen werden können. Da in $[001]$ -Richtung die stärkere Wechselwirkung mit den beiden a-Zinnatomen zu erwarten ist, ist die größere Aufspaltung der Konstanten A^{Sna} zuzuordnen. Um die Intensitätsverhältnisse der Nebenlinien annähernd zu bestimmen, wurde die Kurve integriert und eine Kurvenanalyse durchgeführt*. Abb.36 zeigt die integrierte Kurve.

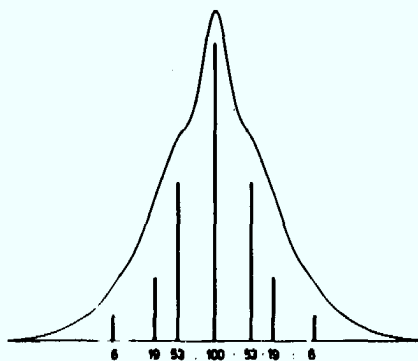


Abb. 36 $SnO_2:Re(IV)$, integriertes Signal (Übergang $m_S = \pm\frac{1}{2}$, $m_I = -\frac{5}{2}$) mit überlagelter SHFS und Intensitätsverhältnissen der Nebenlinien

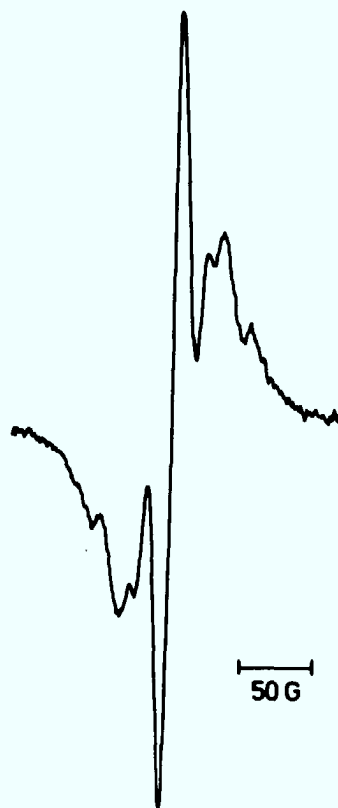


Abb. 35 SHFS in $SnO_2:Re(IV)$, $H \parallel [001]$; $m_S = \pm\frac{1}{2}$, $m_I = -\frac{5}{2}$, $H = 4875 G$ (X-Band)

* Herrn Dr. Lieder vom Institut für Kernphysik der KFA Jülich, der diese Analyse mit einem Gaußkurven-fit-Programm durchführte, möchte ich an dieser Stelle dafür danken.

Kurvenform und Abstände der Nebenlinien wurden bei der Anpassung vorgegeben. Unter Annahme von drei Nebenlinien ergab die Kurvenanalyse die in der Abbildung eingetragenen Verhältnisse der Flächen der Einzelkurven.

Mit den oben angegebenen Kopplungskonstanten wurden die Aufspaltungsmodelle für die Wechselwirkung mit 2 Sn-Nachbarn sowie mit 4 Sn-Nachbarn konstruiert und anschließend überlagert; das Überlagerungsspektrum (Abb.37) stimmt mit den Intensitäten der Kurvenanalyse befriedigend überein. Bei der Annahme einer Wechselwirkung mit 8 Sn-Nachbarn ist die Abweichung erheblich größer.

In [110]-Richtung sind die Hyperfeinlinien $m_I = \frac{5}{2}$ und $m_I = \frac{3}{2}$ von mehreren Satellitenlinien flankiert; wegen der gegenseitigen Überlagerung der SHF-Linien der Rheniumisotope ist das Aufspaltungsmuster jeweils nur auf einer Seite klar erkennbar.

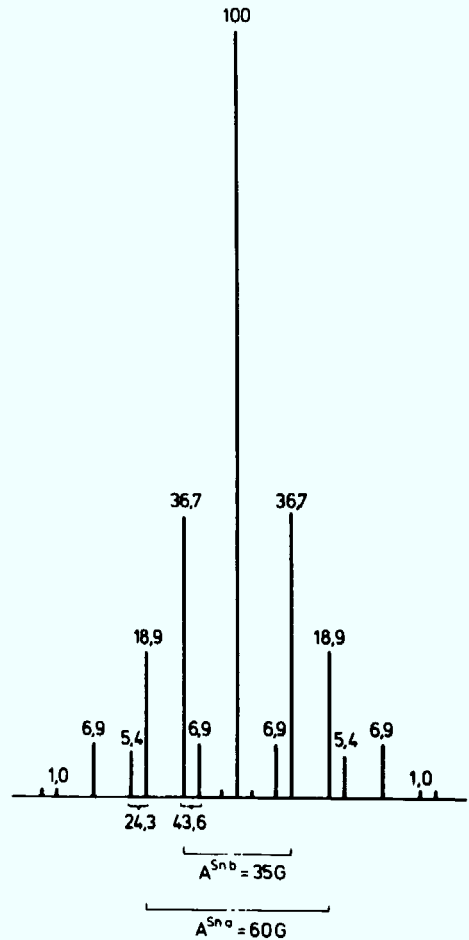
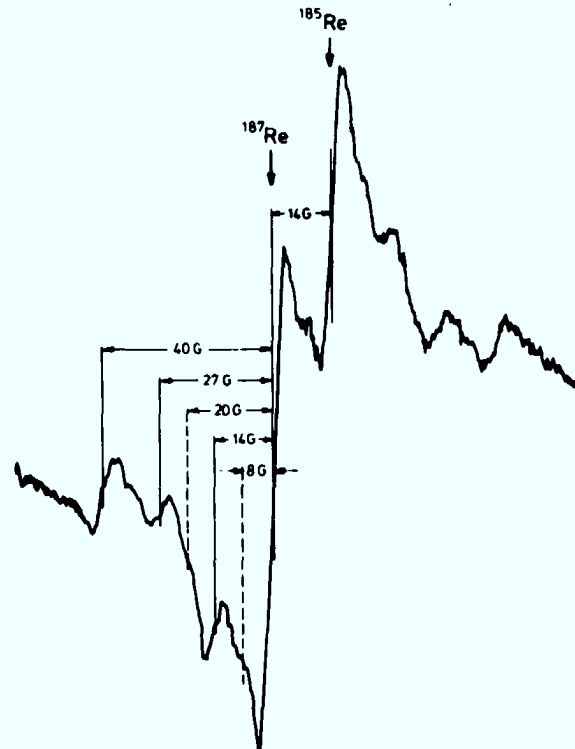


Abb. 37 Aufspaltungsmodell der SHFS in $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ für H [001]_2 bei Annahme gemeinsamer Überlagerung durch zwei und vier Sn-Kerne

Abb. 38 zeigt einen Ausschnitt aus dem experimentell erhaltenen Spektrum und darunter zwei mögliche Aufspaltungsmodelle. Beide Modelle sind durch Überlagerung der theoretischen Intensitäten bei Wechselwirkung mit zwei und acht Zinnkernen gewonnen. Im oberen Modell wird eine stärkere Wechselwirkung mit acht Zinnkernen (b- und c-Nachbarn), im unteren Modell mit zwei Zinnkernen (a-Nachbarn) angenommen. Beide Modelle geben annähernd die beobachteten Linienlagen und Intensitäten wieder, wenn man berücksichtigt, daß die inneren Hyperfeinlinien nur wenig

aufgelöst sind und ihre Intensität deshalb kleiner erscheint. Die relativ starke Intensität der Außenlinie (40 G von der Hauptlinie entfernt) wäre durch Überlagerung mehrerer Linien erklärbar. Würde man die Kopplungskonstante von 28 G einer Wechselwirkung mit vier Zinnkernen zuschreiben, so müßte die äußerste SHFS-Linie wesentlich intensitätschwächer sein.

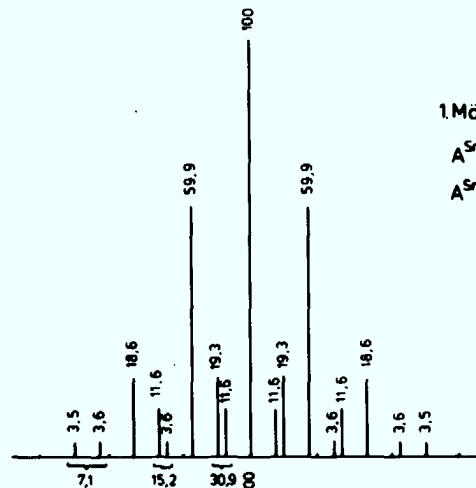
Von beiden Modellen scheint das zweite realistischer zu sein, da man auch in [110]-Richtung von den dem paramagnetischen Zentrum am nächsten gelegenen a-Zinn-Nachbarn die stärkere Wechselwirkung und damit die größere Kopplungskonstante erwarten sollte. Dies wird auch durch Vergleich mit den Ergebnissen der ENDOR-Messungen, die RHEIN [38]



1. Möglichkeit:

$$A^{\text{Snb}} = 28 \text{ G}$$

$$A^{\text{Sna}} = 16 \text{ G}$$



2. Möglichkeit:

$$A^{\text{Snb}} = 28 \text{ G}$$

$$A^{\text{Sna}} = 40 \text{ G}$$

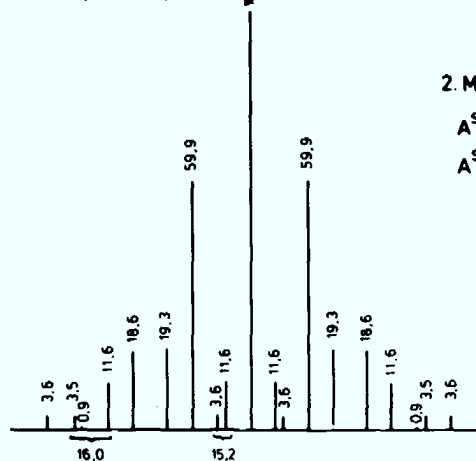


Abb. 38

Superhyperfineinstruktur in

$\text{SnO}_2:\text{Re}$, [110]-Richtung.

Übergang $\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$, $m_I = \frac{5}{2}$.

$H = 322 \text{ G}$ (X-Band).

Darunter zwei mögliche Aufspaltungsmodelle für das

Isotop ^{187}Re .

am System $\text{SnO}_2:\text{Cr}^{3+}$ durchgeführt hat, nahegelegt. In allen drei Hauptrichtungen erhielt RHEIN wesentlich größere Kopplungskonstanten zu den a-Nachbarn als zu den b- und c-Nachbarn. Dem entspricht im Modell der Atomorbitale (Abb. 39), daß eine Keule der Ladungsverteilung der d_{z^2} -Funktion in Richtung der a-Zinn-Nachbarn zeigt und gleiche Symmetrieeigenschaften wie die 5s-Funktion des Sn besitzt.

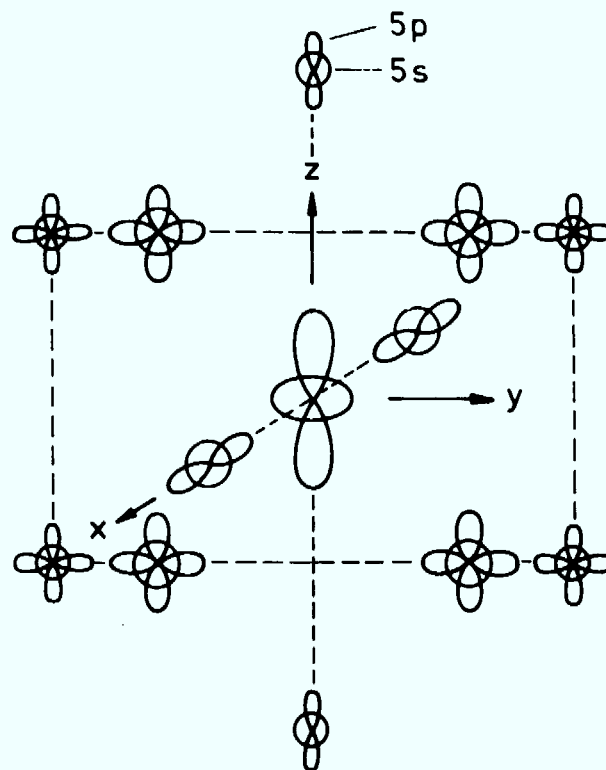


Abb. 39 Ausdehnung des d_{z^2} -Orbitals des Re(IV) bzw. Tc(IV) und der benachbarten Sauerstoff- und Zinnorbitale

Zusammenfassend kann als Ergebnis festgehalten werden :

- 1) In $[001]$ -Richtung ist die stärkste Wechselwirkung die mit den zwei Zinn-Nachbarn auf der c-Achse. Die SHF-Kopplungskonstante beträgt $A_z^{\text{Sna}} = (60 \pm 4)\text{G}$.
Dieser Wechselwirkung überlagert sich diejenige mit vier b-Nachbarn. Die Kopplungskonstante beträgt $A_z^{\text{Snb}} = (35 \pm 4)\text{G}$.
Eine Wechselwirkung mit acht Nachbarn (b- und c-Zinnatomen) wird in $[001]$ -Richtung nicht beobachtet.

- 2) In [110]-Richtung zeigen anscheinend ebenfalls die c-Nachbarn die stärkste Wechselwirkung; die Kopplungskonstante beträgt

$$A_{x,y}^{\text{Sna}} = (40 \pm 4)\text{G.}$$

Hinzu kommt eine Wechselwirkung mit acht Zinn-Nachbarn (b- und c-Zinn) mit einer Kopplungskonstanten $A_{x,y}^{\text{Snb,c}} = (28 \pm 2)\text{G.}$

6.2.2 $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$

In [001]-Richtung wird eine deutliche SHFS beobachtet (vgl. Abb. 22, S. 40). Die Hyperfeinlinien $m_I = \frac{3}{2}$ bis $m_I = -\frac{9}{2}$ zeigen auf beiden Seiten eine Nebenlinie, die auf den übrigen Hyperfeinlinien nicht mehr aufgelöst ist. Da weitere Aufspaltungen nicht erkennbar sind, liegt hier eine Wechselwirkung mit den beiden a-Zinnatomen vor.

In Tabelle 8 sind die gemessenen Kopplungskonstanten zusammengestellt. Sie nehmen deutlich mit wachsender Feldstärke zu, was bedeutet, daß die Nichtdiagonalelemente des SHFS-Operators nicht vernachlässigbar sind. Extrapoliert man A_z^{Sna} für die drei übrigen Hyperfeinlinien, so beträgt die mittlere Kopplungskonstante $(50 \pm 4)\text{G.}$

m_I	$H_{\text{HFS}}[\text{G}]$	$A_z^{\text{Sna}}[\text{G}]$
$+\frac{9}{2}$	2622	(33,5)
$+\frac{7}{2}$	2667	(36,0)
$+\frac{5}{2}$	2738	(39,0)
$+\frac{3}{2}$	2841	42,0
$+\frac{1}{2}$	2975	48,2
$-\frac{1}{2}$	3143	52,3
$-\frac{3}{2}$	3343	58,6
$-\frac{5}{2}$	3574	61,2
$-\frac{7}{2}$	3835	63,5
$-\frac{9}{2}$	4122	66,2

Tab. 8

Nichtäquidistante SHFS-Kopplungskonstanten A_z^{Sna} für $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$.
In Klammern: extrapolierte Werte.

In [110]-Richtung ist die Auflösung des Spektrums (Abb. 22, S. 40) nur mäßig, so daß keine SHFS erkennbar ist. Erst eine empfindlichere Messung mit einem Wasserstoff-Gasstromkryostaten, bei dem die Probenkühlung nur innerhalb eines doppelwandigen evakuierten Quarzglasrohres im X-Band-Resonator erfolgt^{*)}, ließ auf einigen Hyperfeinlinien eine schwache SHFS erkennen. Abb. 40 zeigt eine Hyperfeinlinie des Spektrums in [110]-Richtung. Es kann angenommen werden, daß es sich um eine Wechselwirkung mit den beiden a-Zinn-Nachbarn handelt, da keine weiteren Aufspaltungen erkennbar sind. Die mittlere Kopplungskonstante beträgt $A_{x,y}^{\text{Sn}} = (58 \pm 2)\text{G}$. Eine geringe Zunahme der Kopplungskonstanten mit wachsender Feldstärke scheint auch hier vorzuliegen.

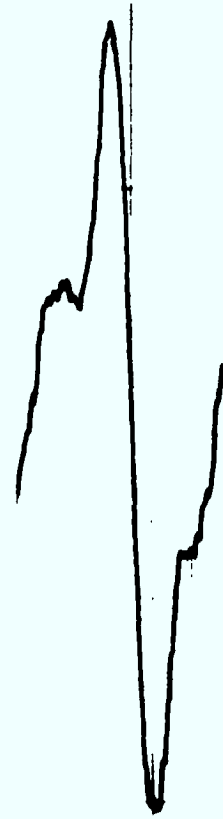


Abb. 40 SHFS in $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$, $H \parallel [110]$

Im Spin-Hamilton-Operator wird die SHFS durch einen zusätzlichen Term

$$\sum_i (S_x A_{x_i}^{\text{Sn}} I_{x_i} + S_y A_{y_i}^{\text{Sn}} I_{y_i} + S_z A_{z_i}^{\text{Sn}} I_{z_i}) \quad (9)$$

ausgedrückt, der die Wechselwirkung der ungepaarten d-Elektronen mit den Kernmomenten der umgebenden Liganden beschreibt. Summiert wird über die Anzahl äquivalenter Nachbarkerne.

In erster Näherung sind alle Nebenlinien, die zu einer Hyperfeinlinie gehören und aus der Wechselwirkung mit einem Nachbartyp entstehen, äquivalent. Außerdem sind in dieser Näherung die Aufspaltungen an jeder Hyperfeinlinie die gleichen. Die SHFS kommt als additiver Term

$$A_j^{\text{Sn}} \sum_{m_I} (j = x, y, z)$$

^{*)} Diese Messung wurde zur Aufnahme der winkelabhängigen Spektren von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ am 2. Physikalischen Institut der TH Aachen durchgeführt.

zu der aus der Störungsrechnung gewonnenen Formel (3) bzw. zu Formel (4) (Seite 52) hinzu [39].

Da diese erste Näherung zur Beschreibung der nichtäquidistanten SHF-Linienabstände im System $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ nicht geeignet ist, wurde versucht, die Nichtäquidistanz mit einer Störungsrechnung, die analog zu der im Anhang beschriebenen Störungsrechnung für die HFS aufgebaut ist, zu erfassen. Die Energie der SHFS wurde dabei als klein gegenüber der Energie der HFS betrachtet. Es ergab sich jedoch, daß die erhaltenen Formeln die Nichtäquidistanz nicht richtig wiedergaben, was möglicherweise daran liegt, daß die erwähnte Voraussetzung in diesem Fall ($A_z = 166 \text{ G}$, $A_z^{\text{Sna}} \approx 50 \text{ G}$) nicht erfüllt ist.

6.3 Die Bestimmung der isotropen und anisotropen Anteile von A_{xx} , A_{yy} , A_{zz}

Der Tensor der SHFS $\tilde{A}^{\text{Sn}}$ setzt sich aus zwei Anteilen zusammen : einer isotropen Kontakt-Wechselwirkung A_s , die durch Überlappung der Elektronenwellenfunktionen mit dem 5s-Orbital des Zinns zustandekommt, und einem anisotropen Anteil aufgrund dipolarer Wechselwirkungen. Im anisotropen Anteil wirken klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (A_d) und ein Beitrag der p-Elektronen (A_p) zusammen; dieser kombinierte, im Experiment nicht trennbare Anteil wird gewöhnlich mit A_D bezeichnet [1] :

$$A_D = A_d + A_p.$$

Wir machen in Übereinstimmung mit Rhein [38] die vereinfachende Annahme, daß die Verbindungslinie paramagnetisches Zentrum-Zinnligand die Hauptachse der Wechselwirkung darstellt. Der Tensor $\tilde{A}^{\text{Sn}}$ bezieht sich dann auf die Koordinaten des betrachteten Sn-Kerns und kann erst nach einer Transformation auf die Achsen des Zentralions zu den aus den Spektren entnommenen Kopplungskonstanten in Beziehung gesetzt werden.

Nach CHEN et al. [40] liefert der Sauerstoff einen weiteren anisotropen Beitrag zur SHFS. Man kann ihn durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der am Sauerstoffplatz konzentriert

gedachten Spindichte und dem Sn-Kern beschreiben; dieser Beitrag wird mit A_0 bezeichnet.

Insgesamt setzt sich der SHFS-Tensor dann folgendermaßen zusammen :

Diagonalkomponenten :

$$A_{xx} = A_s + A_D (3 \cos^2 \theta_x - 1) + A_0 (3 \cos^2 \phi_x - 1)$$

$$A_{yy} = A_s + A_D (3 \cos^2 \theta_y - 1) + A_0 (3 \cos^2 \phi_y - 1)$$

$$A_{zz} = A_s + A_D (3 \cos^2 \theta_z - 1) + A_0 (3 \cos^2 \phi_z - 1)$$

Nichtdiagonalkomponenten :

$$A_{xy} = A_s + A_D (3 \cos \theta_x \cos \theta_y) + A_0 (3 \cos \phi_x \cos \phi_y)$$

$$A_{xz} = A_s + A_D (3 \cos \theta_x \cos \theta_z) + A_0 (3 \cos \phi_x \cos \phi_z)$$

$$A_{yz} = A_s + A_D (3 \cos \theta_y \cos \theta_z) + A_0 (3 \cos \phi_y \cos \phi_z)$$

θ_i, ϕ_i sind die Winkel zwischen den Tensorachsen und der Verbindungslinie Zentralatom-Zinn bzw. der Verbindungslinie Zentralatom-Sauerstoff.

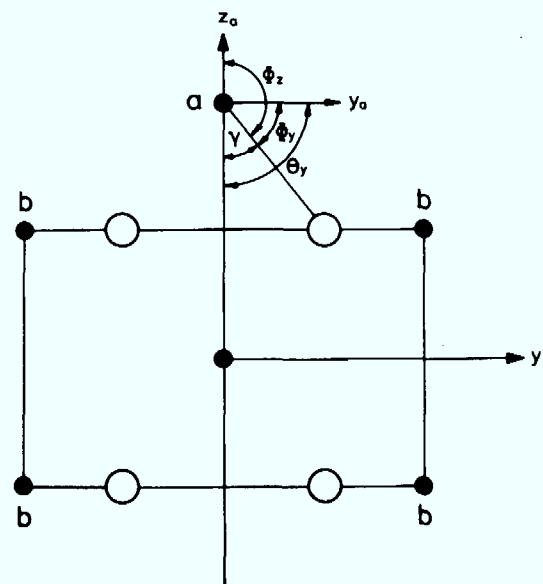


Abb. 41 Zur Kennzeichnung der Winkel θ und ϕ . Schnitt durch die Einheitszelle des SnO_2 in der (110)-Ebene.
● = Zinn ○ = Sauerstoff

1. a-Zinnatome (Abb. 41)

$$\begin{array}{lll} \gamma = 39,07^\circ & \theta_x = 90^\circ & \phi_x = 90^\circ \\ & \theta_y = 90^\circ & \phi_y = 90^\circ - \gamma \\ & \theta_z = 0 & \phi_z = 180^\circ - \gamma \end{array}$$

Der SHFS-Tensor heißt dann

$$\tilde{A}^a(x_a, y_a, z_a) =$$

$$\begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{yz} \\ 0 & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_S - A_D - A_0 & 0 & 0 \\ 0 & A_S - A_D + A_0(3\sin^2\gamma - 1) - 3A_0\sin\gamma\cos\gamma & \\ 0 & -3A_0\sin\gamma\cos\gamma & A_S + 2A_D - A_0(3\cos^2\gamma - 1) \end{bmatrix} \quad (10)$$

In diesem Fall sind die Ligandenkoordinaten mit denen des Zentralions identisch, so daß keine Transformation nötig ist.

Aus Gl. (10) lassen sich die Komponenten der SHFS berechnen (vgl. S. 72).

2. b-Zinnatome (Abb. 42)

$$\begin{array}{lll} \alpha = 25,5^\circ & \theta_x = 90^\circ & \phi_x = 90^\circ \\ \beta = 64,5^\circ & \theta_y = 180^\circ & \phi_y = 180^\circ - \alpha \\ & \theta_z = 90^\circ & \phi_z = 90^\circ - \alpha = \beta \end{array}$$

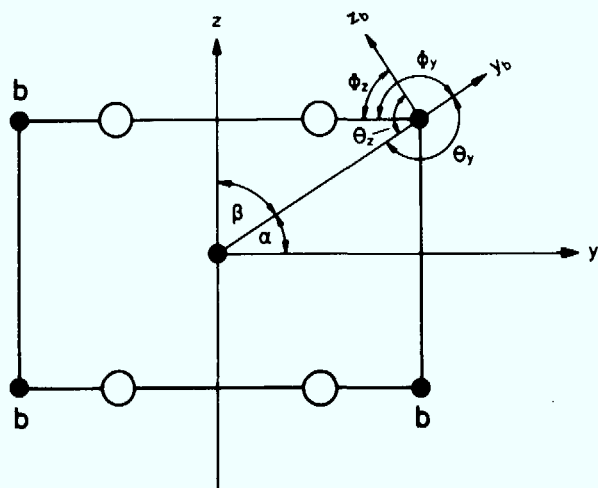


Abb. 42

Zur Kennzeichnung der Winkel θ und ϕ . Schnitt durch die Einheitszelle des SnO_2 in der (110)-Ebene.

● = Zinn ○ = Sauerstoff

Für die b-Zinnatome lautet der SHFS-Tensor :

$$\tilde{A}^b(x_b, y_b, z_b) = \begin{bmatrix} A_s - A_D - A_0 & 0 & 0 \\ 0 & A_s + 2A_D + A_0(3\cos^2\alpha - 1) - 3A_0\cos\alpha\cos\beta & \\ 0 & -3A_0\cos\beta\cos\alpha & A_s - A_D + A_0(3\cos^2\beta - 1) \end{bmatrix} \quad (11)$$

Mit Hilfe der Transformationsmatrix

$$\tilde{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha \\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

kann der SHFS-Tensor für die b-Zinnatome auf die Koordinaten des Zentralions transformiert werden. Für die Umformung von $\tilde{A}^b$ gilt :

$$\tilde{A}^b(x, y, z) = \tilde{T}^{-1} \tilde{A}^b(x_b, y_b, z_b) \tilde{T}$$

wobei $\tilde{T}^{-1}$ die inverse Matrix ist :

$$\tilde{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & -\sin\alpha \\ 0 & \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

Nach einigen Zwischenrechnungen ergibt sich

$$\tilde{A}^b(x, y, z) =$$

$$\begin{bmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & A_{yz} \\ 0 & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_s - A_D - A_0 & 0 & 0 \\ 0 & A_s + A_D(3\cos^2\alpha - 1) + 2A_0 3A_D\cos\alpha\sin\alpha & \\ 0 & 3A_D\cos\alpha\sin\alpha & A_s - A_D(3\sin^2\alpha - 1) - A_0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

Die Bestimmung der Anteile A_s , A_D und A_0 ist nur im Falle des Systems $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ möglich, da im Unterschied zum $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ nur hier genügend Kopplungskonstanten aus dem Spektrum entnommen werden können.

In Tabelle 9 sind die aus den X-Band-Messungen ermittelten SHFS-Konstanten (nach Umrechnung in GHz) für $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ wiedergegeben. Im rechten Teil wurden die einzelnen Anteile für die a -Nachbarn nach Gl. (10) berechnet.

Nachbar-Typ	$ A_{xx} $	$ A_{yy} $	$ A_{zz} $	$ A_{yz} $	$ A_{zy} $	$ A_s $	$ A_D $	$ A_O $
a	0,091	0,089	0,152	0,002	0,002	0,110	0,020	0,002

Tab. 9 SHFS-Konstanten von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ für die a -Zinn-Nachbarn in [GHz]

Die nichtdiagonalen Elemente sind wesentlich kleiner als die diagonalen. Der isotrope Beitrag A_s ist der dominierende Anteil der SHFS.

7 Optische Messungen an $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$

Von dotierten SnO_2 -Einkristallen geeigneter Dicke wurden im Spektralbereich von 15000 bis 30000 cm^{-1} die Elektronenspektren bei Raumtemperatur und bei 4,2 K mit einem CARY 14 Spektralphotometer in Absorption aufgenommen. Mit linear polarisiertem Licht konnte keine eindeutige Richtungsabhängigkeit der Absorption festgestellt werden. Abb. 43 zeigt die erhaltenen Spektren. Bei Wellenzahlen oberhalb 28500 cm^{-1} werden die Spektren des Re(IV) und Tc(IV) durch die Eigenabsorption des SnO_2 überdeckt.

Die im Spektrum des $\text{SnO}_2\text{:Tc(IV)}$ bei 4,2 K beobachteten Schultern bei 23000, 26000 und 27000 cm^{-1} können den Übergängen von $^4\text{A}_g$ nach $^4\text{B}_{1g}$, $^4\text{B}_{2g}$ und $^4\text{B}_{3g}$ (vgl. Abb. 2, S. 5) zugeordnet werden, die durch Aufspaltung des $^4\text{T}_{2g}$ -Niveaus im orthorhombischen Kristallfeld entstehen. Nach dem Schwerpunktsatz ergibt sich daraus der kubische Feldstärkenparameter

$$\Delta_{\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_6} \equiv 10 Dq_{(\text{okt.})} \approx 26000 \text{ cm}^{-1}$$

Die gegenüber dem Raumtemperaturspektrum feststellbare Blauverschiebung der Absorptionsbanden kann als Stütze für die erwähnte Zuordnung angesehen werden, da der Feldstärkenparameter mit abnehmender Temperatur zunehmen muß.

Beim $\text{SnO}_2\text{:Re(IV)}$ ist die Bestimmung des $\Delta_{\text{Re(IV)}}$ nur indirekt möglich, indem man Δ in einen Zentralionanteil und einen Ligandenanteil faktorisiert [41]: $\Delta_{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6} = \Delta_{\text{Re(IV)}} \cdot \Delta_{\text{O}^{2-}}$. Für $\Delta_{\text{Re(IV)}}$ kann man den von SCHENK und SCHWÖCHAU [13] für $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ ermittelten Wert von 35000 cm^{-1} einsetzen, während $\Delta_{\text{O}^{2-}}$ sich aus $\Delta_{\text{O}^{2-}} = \frac{\Delta_{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6}}{\Delta_{\text{Re(IV)}}}$ berechnen läßt. $\Delta_{\text{Tc(IV)}}$ wurde zu 30000 cm^{-1} [13] bestimmt, so daß $\Delta_{\text{O}^{2-}} = 0,87$ wird. Damit ergibt sich

$$\Delta_{\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6} \equiv 10 Dq_{(\text{okt.})} \approx 30000 \text{ cm}^{-1}$$

Die für $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{O}_6$ und $\text{Re}^{\text{IV}}\text{O}_6$ erhaltenen Δ -Werte erscheinen im Vergleich zu den für $[\text{TcF}_6]^{2-}$ und $[\text{ReF}_6]^{2-}$ bestimmten Werten [11] etwas zu klein, doch läßt sich die Differenz evtl. dadurch

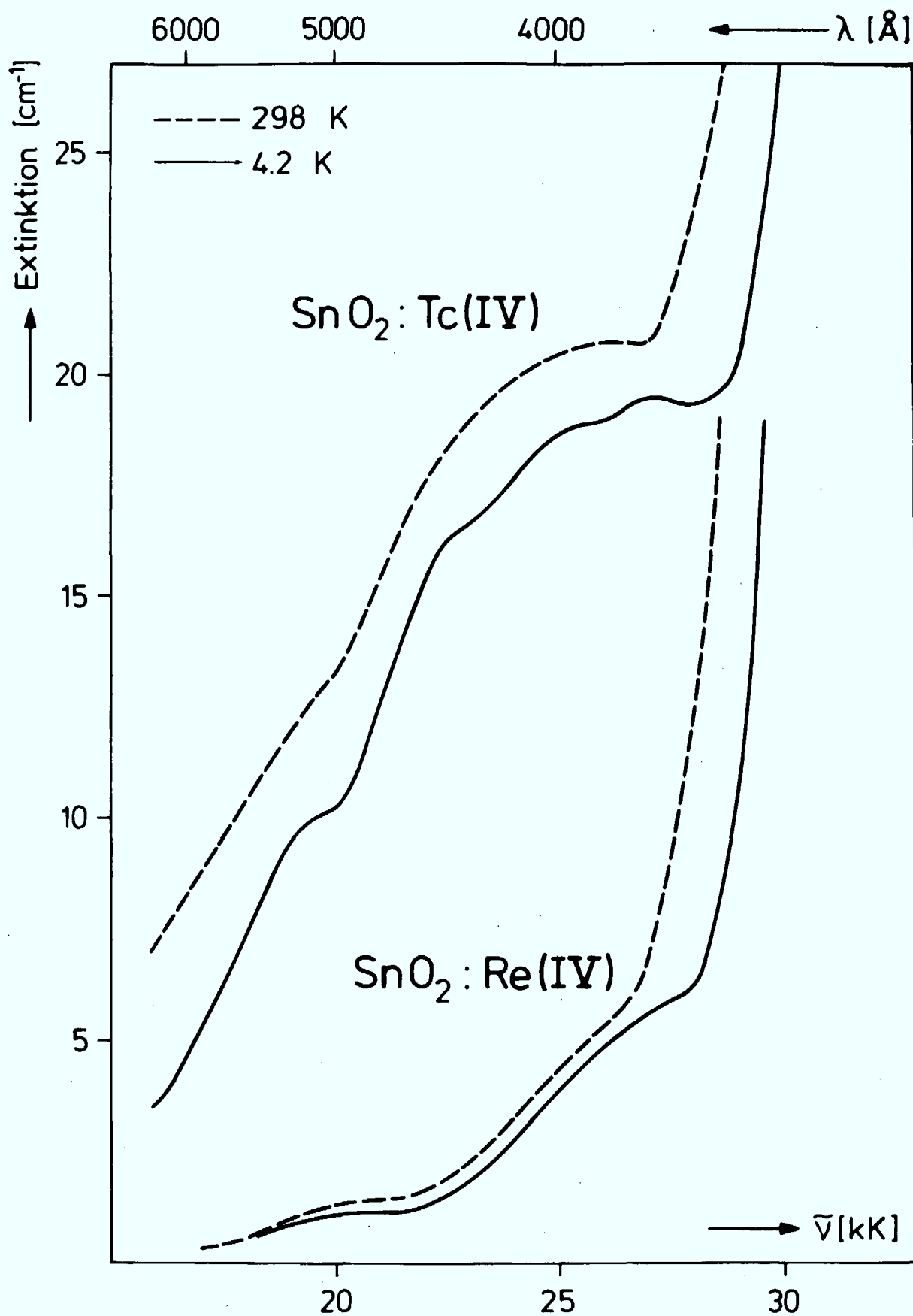


Abb. 43 Elektronenspektren von $\text{SnO}_2:\text{Re(IV)}$ und $\text{SnO}_2:\text{Tc(IV)}$ bei Raumtemperatur und 4,2 K

erklären, daß im SnO_2 -Gitter der Tc-O- bzw. Re-O-Abstand etwas größer als im unverdünnten TcO_2 bzw. ReO_2 sein könnte. Die Abstandsvergrößerung macht sich wegen $\Delta \sim \frac{1}{R^5}$ relativ stark bemerkbar.

Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ bzw. Einelektronen-Spin-Bahn-Kopplungskonstante $\xi = 2S \cdot \lambda$ läßt sich aus den Elektronenspektren des SnO_2 : Re(IV) und SnO_2 : Tc(IV) nicht entnehmen, da bei den geringen Re- bzw. Tc-Konzentrationen in den SnO_2 -Einkristallen die spinverbotenen Ligandenfeldübergänge nicht beobachtet werden. Da ξ aber weniger von der Art des Liganden abhängig ist, kann man näherungsweise das für Re^{4+} bzw. Tc^{4+} im Hexachlorokomplex [13] bestimmte $\xi = 2300 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\xi = 1000 \text{ cm}^{-1}$ verwenden, um nach [43] $g = 2 - \frac{8\xi}{3\Delta}$ die g-Werte für ein oktaedrisches Ligandenfeld abschätzen zu können (Tabelle 10).

	$\Delta [\text{cm}^{-1}]$	$\xi [\text{cm}^{-1}]$	$\bar{g}$ berechnet	$\bar{g}$ experimentell
Tc(IV)	26000	1000	1,897	1,969
Re(IV)	30000	2300	1,796	1,67

Tab. 10 Vergleich der berechneten mit den aus den ESR-Spektren erhaltenen g-Werten.

In Tabelle 10 sind unter $\bar{g}$ mittlere g-Werte zu verstehen, die nach $\bar{g} = \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}}$ berechnet wurden. Im Hinblick auf die Ungenauigkeit, mit der ξ und auch Δ behaftet sind, sowie in Anbetracht der Tatsache, daß die Sauerstoffoktaeder rhombisch verzerrt sind, gestattet der Vergleich zumindest die Feststellung, daß in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen die berechneten mittleren g-Werte für Re(IV) kleiner als für Tc(IV) sind.

8 Diskussion

Ein Vergleich der an den Ionen Me^{4+} der homologen Elemente Mn[17], Tc und Re in SnO_2 gewonnenen experimentellen Ergebnisse ist in Tabelle 11 zusammengestellt.

	$SnO_2:Mn(IV)$	$SnO_2:Tc(IV)$	$SnO_2:Re(IV)$
$g_x [110]$	1,9879	1,972	1,626
$g_y [110]$	1,9870	1,962	1,593
$g_z [001]$	1,9907	1,975	1,81
$A_x [G]$	77,7	152	730
$A_y [G]$	75,4	164	493
$A_z [G]$	80,64	166	427
$A_x^{Sna} [G]$	30,5	58	40
$A_y^{Sna} [G]$	29,5	58	40
$A_z^{Sna} [G]$	34	50	60
Nullfeld-aufsp. [GHz]	59,55	≈ 150	112
D [GHz]	26,436	≈ 74	53
E [GHz]	7,91	≈ 6	9,5

Tab. 11 Vergleich der Spin-Hamilton-Parameter in $SnO_2:Mn(IV)$, $SnO_2:Tc(IV)$ und $SnO_2:Re(IV)$

Die niedrigeren g-Faktoren des Systems $SnO_2: Re(IV)$ können qualitativ mit der größeren Spin-Bahn-Kopplungskonstanten des Re(IV) erklärt werden, die aus den optischen Messungen abgeschätzt wurde (vgl. S. 75). Von RAHN und DORAIN [9] wird für Re(IV) in $K_2[PtCl_6]$ ein isotroper g-Wert von 1,812 angegeben. Die starke Anisotropie der g-Werte des rheniumdotierten Zinndi-oxids, die noch weiterer Klärung bedarf, steht mit der beträchtlichen orthorhombischen Verzerrung in Zusammenhang, die sich in

dem um den Faktor 1,5 gegenüber dem SnO_2 : Tc(IV) größeren Parameter E ausdrückt.

Die Hyperfeinstrukturkonstanten nehmen von Mn(IV) bis Re(IV) stark zu, was auf eine Zunahme der ionogenen Bindung hindeuten kann. Beim SnO_2 : Re(IV) ist ihre Anisotropie am größten.

Von RÖMELT und SCHWOCHAU [7] wurden an Tc(IV) in $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Einkristallen nahezu isotrope HFS-Konstanten $\bar{A} = 1,35 \text{ cm}^{-1} = 146 \text{ G}$ bestimmt. Die in der vorliegenden Arbeit berechneten etwas größeren Konstanten des Tc(IV) in SnO_2 stehen in Einklang mit der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs gegenüber dem Chlor, die für die Tc—O-Bindung einen größeren ionogenen Bindungsanteil erwarten läßt. Im Falle des SnO_2 : Re(IV) ist ein Vergleich mit Re(IV) in $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ wegen der starken Anisotropie nicht möglich; A wurde zu 462 G bestimmt.

Das Verhältnis der SHFS- zur HFS-Konstanten wächst mit der Kovalenz der Bindung und gibt angenähert den Grad der Elektronendelokalisierung wieder [44]. In Tabelle 12 werden diese Verhältnisse, bezogen auf die SHFS-Konstanten für die a-Zinn-Nachbarn,

	SnO_2 : Mn(IV)	SnO_2 : Tc(IV)	SnO_2 : Re(IV)
$\frac{A_x^{\text{Sna}}}{A_x}$	0,393	0,366	0,055
$\frac{A_y^{\text{Sna}}}{A_y}$	0,391	0,340	0,081
$\frac{A_z^{\text{Sna}}}{A_z}$	0,422	0,300	0,140

Tab. 12 Verhältnis der SHFS- zur HFS-Konstanten für Mn(IV), Tc(IV) und Re(IV) in SnO_2

miteinander verglichen. Hiernach besitzt Tc(IV) einen erheblich größeren Anteil an kovalenter Bindung als Re(IV), beim Mn(IV) ist der Kovalenzgrad gegenüber dem Tc(IV) nur geringfügig größer. Daß Tc(IV) mehr zu kovalenten Bindungen neigt als Re(IV), zeigt auch der Vergleich der nephelauxetischen Verhältnisse von $[\text{TcX}_6]^{2-}$ und $[\text{ReX}_6]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [11,13].

Die großen D-Werte bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen deuten auf eine starke Deformation des Sauerstoffoktaeders in Richtung der tetragonalen Achse. Die orthorhombische Verzerrung wirkt sich vornehmlich in der x,y-Ebene aus. D und E können nur mit großer Unsicherheit erhalten werden, da nur ein Elektronenübergang beobachtet wird.

Für SnO_2 : Tc(IV) kann D jedoch aus den optischen Daten abgeschätzt werden. Die nahezu isotrope HFS läßt darauf schließen, daß das Sauerstoffoktaeder im Tc-dotierten SnO_2 nur geringfügig orthorhombisch verzerrt ist, d.h. die Symmetrie ist nahezu tetragonal. Nimmt man tetragonale Symmetrie an, so gilt näherungsweise für die Nullfeldaufspaltung [37]:

$$\Delta W = W_{\pm\frac{3}{2}} - W_{\pm\frac{1}{2}} = 8 \lambda^2 \left| \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_1 \Delta_2} \right|$$

Hierbei ist Δ_1 der Energieabstand zum ${}^4B_{2g}$ -Niveau, Δ_2 derjenige zum 4E_g -Niveau (vgl. Abb. 2 Seite 5). Aus den optischen Messungen kann Δ_1 aus den Übergängen von 4A_g nach ${}^4B_{2g}$ und ${}^4B_{3g}$ zu 26500 cm^{-1} gemittelt werden. Mit $\Delta_2 = 23000 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = 330 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine Nullfeldaufspaltung von

$$\Delta W = 5,00 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 150 \text{ GHz}$$

Berücksichtigt man als realistische Fehler für $\Delta_1 \pm 600 \text{ cm}^{-1}$ und für $\Delta_2 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$ sowie für $\lambda \pm 33 \text{ cm}^{-1}$, so ergibt sich für die Nullfeldaufspaltung ein relativer Fehler $\frac{\delta(\Delta W)}{\Delta W} \approx \pm 50\%$, d.h. es ist $\Delta W = 150 \pm 75 \text{ GHz}$! Mit $\Delta W = 2\sqrt{D^2 + 3E^2}$ erhält man für D einen Wert von $74 \pm 37 \text{ GHz}$. Dabei ist $E \approx 6$ eingesetzt. Eine Vergrößerung oder Verkleinerung von E verändert D nur geringfügig; außerdem kann wegen der kleinen orthorhombischen Verzerrung $E \ll D$ angenommen werden.

Zu einer ähnlichen Abschätzung des D-Wertes für SnO_2 : Re(IV) sind die Informationen aus den optischen Messungen zu dürftig.

In Rutilgittern sind große D-Werte verschiedentlich gemessen worden, so beispielsweise von GERRITSEN [45] an TiO_2 : Mn^{3+} ($D \approx 102 \text{ GHz}$) und von PETER [46] an ZnF_2 : Ni^{2+} ($D = 125,5 \text{ GHz}$).

BECKER [47] gibt eine Abschätzung für den D-Wert an, die aus den Gleichungen (2b) und (2c) (Seite 6) folgt, wenn man $E = 0$ setzt und für den untersten Übergang $W_3 - W_4$ die Wurzeln bis zur dritten Ordnung entwickelt. Man erhält dann

$$D = \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{g}{g_{\text{eff}}} \cdot \sqrt{\frac{3}{2} \frac{g}{2g - g_{\text{eff}}}} \quad (13)$$

g_{eff} ist hier der g-Wert, der sich aus der Feldstärke H_s des Spektrenschwerpunktes berechnet. Nach dieser Abschätzung würde sich für $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$ ein D von 20 GHz, für $\text{SnO}_2: \text{Tc(IV)}$ ein D von 24 GHz ergeben. Beide Werte weichen erheblich von den in Tabelle 12 angegebenen Werten ab. Die Frage, ob diese Abweichung allein aus der Vernachlässigung des E in Formel (13) erklärt werden kann, muß zur Zeit noch offen bleiben.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Hyperfeinstruktur-ESR-Spektren des vierwertigen Rheniums (^{185}Re und ^{187}Re mit $I = \frac{5}{2}$) und Technetiums (^{99}Tc mit $I = \frac{9}{2}$) in Zinn-dioxid-Einkristallen. Die Orientierung der Kristalle erfolgte durch Laue-Aufnahmen. Aus der Lage der Resonanzen in Abhängigkeit vom Winkel kann unter Berücksichtigung der Symmetrie des Gitterplatzes geschlossen werden, daß sowohl Re(IV) wie Tc(IV) bei der Dotierungsmethode mittels thermischer Diffusion auf Zinn-Gitterplätzen im Zinndioxid eingebaut werden. Das orthorhombische Kristallfeld in Verbindung mit der Spin-Bahn-Kopplung spaltet den oktaedrischen Grundzustand $^4A_{2g}$ in zwei Kramersdoublets auf. Der Abstand zwischen den beiden Doublets ist so groß, daß innerhalb der verfügbaren Magnetfeldstärke nur Übergänge im unteren Doublet beobachtet werden; theoretisch schwach erlaubte Übergänge im $\pm \frac{3}{2}$ -Doublet für Magnetfeldrichtungen zwischen $[001]$ und $[110]$ wurden wegen ihrer geringen Übergangswahrscheinlichkeit nicht gefunden. Die Bestimmung der Kristallfeldparameter D und E ist daher nicht exakt möglich. Beste Übereinstimmung zwischen den g -Werten im X- und Q-Band wurde beim $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$ für $|D| = 53 \text{ GHz}$, $|E| = 9,5 \text{ GHz}$ erhalten. Die durch Mitteilung aus X- und Q-Band gewonnenen g -Werte sind $g_x = 1,626$, $g_y = 1,593$, $g_z = 1,81$. Die Hyperfeinstrukturkonstanten betragen $A_x = 1,66 \text{ GHz}$, $A_y = 1,10 \text{ GHz}$, $A_z = 1,08 \text{ GHz}$.

Für das System $\text{SnO}_2: \text{Tc(IV)}$ konnte $|D|$ aus optischen Daten zu 74 GHz abgeschätzt werden. Im Einklang mit dem kleineren Ionenradius des Tc^{4+} im Vergleich zu Re^{4+} ist die orthorhombische Verzerrung kleiner als beim $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$; $|E|$ beträgt $\approx 6 \text{ GHz}$. Die aus beiden Frequenzen gemittelten g -Werte sind nahezu isotrop: $g_x = 1,972$, $g_y = 1,962$, $g_z = 1,975$, ebenso die Hyperfeinstrukturkonstanten: $A_x = 0,421 \text{ GHz}$, $A_y = 0,451 \text{ GHz}$, $A_z = 0,459 \text{ GHz}$.

Die in den beiden Systemen beobachtete Hyperfein-Wechselwirkung mit benachbarten Zinnkernen weist auf starke kovalente Bindungsanteile hin. Die SHFS-Aufspaltungen können beim $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$ aufgrund der theoretisch zu erwartenden Intensitäten bei Wechsel-

wirkung mit zwei, vier bzw. acht benachbarten Zinnkernen gedeutet werden. Die Kopplungskonstanten betragen $A_z^{\text{Sna}} = 60 \text{ G}$, $A_z^{\text{Snb}} = 35 \text{ G}$, $A_{x,y}^{\text{Sna}} = 40 \text{ G}$, $A_{x,y}^{\text{Sna,b}} = 28 \text{ G}$.

Das System $\text{SnO}_2: \text{Tc(IV)}$ zeigt für die Hauptrichtungen eine nicht-äquidistante SHFS mit den mittleren Kopplungskonstanten $A_z^{\text{Sna}} = 50 \text{ G}$ und $A_{x,y}^{\text{Sna}} = 58 \text{ G}$, die von den nächstbenachbarten Zinnkernen hervorgerufen wird. Der Anteil an kovalenter Bindung, der aus dem Verhältnis der SHFS- und der HFS-Kopplungskonstanten abgeschätzt werden kann, ist beim $\text{SnO}_2: \text{Tc(IV)}$ größer als beim $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$.

Ergänzend zu den ESR-Untersuchungen wurden an Einkristallen beider Systeme optische Absorptionsmessungen bei Raumtemperatur und 4,2 K durchgeführt und der kubische Feldstärkenparameter Δ für $\text{SnO}_2: \text{Re(IV)}$ zu 30.000 cm^{-1} , für $\text{SnO}_2: \text{Tc(IV)}$ zu 26.000 cm^{-1} abgeschätzt.

10 Literaturverzeichnis

- [1] J.W. Orton, Electron Paramagnetic Resonance, London: Iliffe Books Ltd. (1968)
- [2] J.E. Wertz and J.R. Bolton, Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Partical Applications, New York: McGraw-Hill Inc. (1972)
- [3] A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Oxford: Clarendon Press (1970)
- [4] K. Schwochau, Angew. Chemie 76, 9 (1964)
- [5] C. Perrier and E. Segrè, Nature (London) 140, 193 (1937)
- [6] J.W. Low and P.M. Llewellyn, Phys. Rev. 110, 842 (1958)
- [7] G. Römelt and K. Schwochau, Z. Naturf. 22a, 519 (1967)
- [8] S. Maniv, J. Bronstein and W. Low, Phys. Rev. 187, 403 (1969)
- [9] R.O. Rahn and P.B. Dorain, J. Chem. Phys. 41, 3249 (1964)
- [10] H.H. Pieper, W. Krasser and K. Schwochau, Angew. Chemie 83, 923 (1971)
- [11] Chr.K. Jørgensen and K. Schwochau, Z. Naturf. 20a, 65 (1965)
- [12] K. Schwochau and W. Krasser, Z. Naturf. 24a, 403 (1969)
- [13] H.J. Schenk and K. Schwochau, Z. Naturf. 28a, 89 (1973)
- [14] W.H. From, Phys. Rev. 131, 961 (1963)
- [15] S.L. Hou, R.W. Summit and R.F. Tucker, Phys. Rev. 154, 258 (1967)
- [16] C. Kikuchi, I. Chen, W.H. From and P.B. Dorain, J. Chem. Phys. 42, 181 (1965)
- [17] W.H. From, P.B. Dorain and C. Kikuchi, Phys. Rev. 135, A710 (1964)
- [18] J.A. Tunheim, E.E. Kohnke, M.D. Bell and J.W. Leivo, J. Phys. Chem. Solids 31, 1991 (1970)
- [19] W. Rhein, Z. Naturf. 27a, 741 (1972)
- [20] W. Rhein and Ch. Rosinski, phys.stat.sol. (b) 49, 667 (1972)
- [21] W.H. Baur, Acta Crystallogr. 9a, 515 (1956)
- [22] H.G. Andresen, J. Chem. Phys. 35, 1090 (1961)
- [23] W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press, New York and London (1960)
- [24] J.A. Marley and McAvoy, J. Appl. Phys. 32, 2504 (1961)
- [25] Handbook of Chemistry and Physics, 46th edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1965-1966

- [26] O. Muller, W.B. White and R.Roy, J. inorg. nuclear Chem. 26, 2075 (1964)
- [27] J.P. Wittke, J. Electrochem. Soc. 113, 193 (1966)
- [28] E. Preuss and H.H. Pieper, Jül-965-TP (1973)
- [29] C.R. Byfleeth, W.C. Lin and C.A. McDowell, Molecular Physics 18, 363 (1970)
- [30] T. Purcell and R.N. Weeks, J. Chem. Phys. 54, 2800 (1971)
- [31] W.-J. Becker, Z. Naturf. 25a, 642 (1970)
- [32] W.-J. Becker, persönl. Mitteilung
- [33] H.M. Gladney, Research Rep. RJ-318 (1964)
- [34] J.O. Swalen and H.M. Gladney, IBM Journal 8, 515 (1964)
- [35] A. Ralston and H.S. Wilf, Mathem. Methoden für Digitalrechner R. Oldenburg Verlag, München 1967
- [36] E.T. Whittaker and G. Robinson, Calculus of Observations, van Nostrand, Princeton 1944; Chapter IX
- [37] G. Sperlich, Diplomarbeit TH Darmstadt (1967)
- [38] W. Rhein, Diss. TH Darmstadt (1971)
- [39] T. Chang, Phys. Rev. 147, 264 (1966)
- [40] I. Chen, C. Kikuchi and H. Watanabe, J. Chem. Phys. 42, 189 (1965)
- [41] C.K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, New York 1962, p. 107 ff.
- [42] H.L. Schläfer and G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Akad. Verlagsges. Frankfurt 1967
- [43] J.S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions, Cambridge: University Press (1961), p. 349
- [44] G. Born, A. Hofstätter and A. Scharmann, phys. stat. sol. 37, 255 (1970)
- [45] J. Gerritsen and E.S. Sabisky, Phys. Rev. 132, 1507 (1963)
- [46] M. Peter and J.B. Mock, Phys. Rev. 118, 137 (1960)
- [47] W.J. Becker, Diss. TH Darmstadt (1969)

Anhang

Störungsrechnung zur Hyperfeinstruktur

Der Gesamtoperator (z-Richtung) ohne den Term mit E kann in der Form

$$H = g_z \beta H_z S_z + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + A_z S_z I_z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y \quad (1)$$

geschrieben werden.

Die letzten drei Terme sind klein gegenüber der Zeemanenergie und der Energie der Feinstruktur; da jedoch das Operatorprodukt $S_z I_z$ keine Nichtdiagonalelemente erzeugt, wird dies formal zum ungestörten Operator hinzugenommen.

Die Eigenvektoren des ungestörten Operators seien $|m_S m_I\rangle$, die Quantisierungsrichtung ist die z-Richtung.

Die Störungsenergie in erster Näherung ist

$$\langle m_S m_I | A_x S_x I_x + A_y S_y I_y | m_S m_I \rangle = 0$$

Die Störungsrechnung zweiter Ordnung ergibt den Anteil

$$\sum_{\substack{m_S, m_I \\ \neq m_{S_0}, m_{I_0}}} \frac{|\langle m_{S_0} m_{I_0} | A_x S_x I_x + A_y S_y I_y | m_S m_I \rangle|^2}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_S, m_I)} \quad (2)$$

der zum ungestörten Operator

$$H_0 = g_z \beta H_z S_z + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + A_z S_z I_z$$

hinzuaddiert wird.

Nach Umformung mit Hebungs- und Senkungsoperatoren erhält man

$$A_x S_x I_x + A_y S_y I_y = \frac{1}{4}(A_x - A_y)(I_+ S_+ + I_- S_-) + \frac{1}{4}(A_x + A_y)(I_- S_+ + I_+ S_-) \quad (3)$$

Damit wird (2)

$$\sum_{\substack{m_S, m_I \\ \neq m_{S_0}, m_{I_0}}} \frac{|\frac{1}{4}(A_x - A_y)\langle m_{S_0} m_{I_0} | I_+ S_+ + I_- S_- | m_S m_I \rangle + \frac{1}{4}(A_x + A_y)\langle m_{S_0} m_{I_0} | I_- S_+ + I_+ S_- | m_S m_I \rangle|^2}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_S, m_I)}$$

Mit

$$I_+ S_+ |m_S m_I\rangle = \sqrt{S(S+1)-m_S(m_S+1)} \cdot \sqrt{I(I+1)-m_I(m_I+1)} |m_S+1, m_I+1\rangle$$

$$I_- S_- |m_S m_I\rangle = \sqrt{S(S+1)-m_S(m_S-1)} \cdot \sqrt{I(I+1)-m_I(m_I-1)} |m_S-1, m_I-1\rangle$$

$$I_- S_+ |m_S m_I\rangle = \sqrt{S(S+1)-m_S(m_S-1)} \cdot \sqrt{I(I+1)-m_I(m_I+1)} |m_S-1, m_I+1\rangle$$

$$I_+ S_- |m_S m_I\rangle = \sqrt{S(S+1)-m_S(m_S+1)} \cdot \sqrt{I(I+1)-m_I(m_I-1)} |m_S+1, m_I-1\rangle$$

ergibt sich :

$$\sum_{\substack{m_S, m_I \neq \\ m_{S_0}, m_{I_0}}} \dots =$$

$$\frac{1}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_{S_0}+1, m_{I_0}+1)} \cdot \frac{(A_x - A_y)^4}{16} [S(S+1) - m_{S_0}(m_{S_0}+1)] [I(I+1) - m_{I_0}(m_{I_0}+1)]$$

$$+ \frac{1}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_{S_0}-1, m_{I_0}-1)} \cdot \frac{(A_x - A_y)^4}{16} [S(S+1) - m_{S_0}(m_{S_0}-1)] [I(I+1) - m_{I_0}(m_{I_0}-1)]$$

$$+ \frac{1}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_{S_0}+1, m_{I_0}-1)} \cdot \frac{(A_x + A_y)^4}{16} [S(S+1) - m_{S_0}(m_{S_0}+1)] [I(I+1) - m_{I_0}(m_{I_0}-1)]$$

$$+ \frac{1}{E(m_{S_0}, m_{I_0}) - E(m_{S_0}-1, m_{I_0}+1)} \cdot \frac{(A_x + A_y)^4}{16} [S(S+1) - m_{S_0}(m_{S_0}-1)] [I(I+1) - m_{I_0}(m_{I_0}+1)] \quad (4)$$

Mit $E(m_{S_0}, m_{I_0}) = g_z \beta H_z m_{S_0} + D(m_{S_0}^2 - \frac{1}{3}S(S+1) + A_z m_{S_0} m_{I_0})$ erhält man für den Übergang $\pm \frac{1}{2}$:

$$h\nu = E(\frac{1}{2}, m_I) - E(-\frac{1}{2}, m_I) = g_z \beta H_z + A_z m_I +$$

$$+ \frac{1}{-g_z \beta H_z - 2D} \cdot \frac{(A_x - A_y)^4}{16} \cdot 3 [I(I+1) - m_I(m_I+1)]$$

$$+ \frac{1}{g_z \beta H_z} \cdot \frac{(A_x - A_y)^4}{16} \cdot 4 [I(I+1) - m_I(m_I-1)]$$

$$+ \frac{1}{-g_z \beta H_z - 2D} \cdot \frac{(A_x + A_y)^4}{16} \cdot 3 [I(I+1) - m_I(m_I-1)]$$

$$+ \frac{1}{g_z \beta H_z} \cdot \frac{(A_x + A_y)^4}{16} \cdot 4 [I(I+1) - m_I(m_I+1)]$$

$$- \frac{1}{-g_z \beta H_z} \cdot \frac{(A_x - A_y)^4}{16} \cdot 4 [I(I+1) - m_I(m_I+1)]$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{g_z \beta H_z - 2D} \cdot \frac{(A_x - A_y)^2}{16} \cdot 3 [I(I+1) - m_I(m_I - 1)] \\
 & - \frac{1}{-g_z \beta H_z} \cdot \frac{(A_x + A_y)^2}{16} \cdot 4 [I(I+1) - m_I(m_I - 1)] \\
 & - \frac{1}{g_z \beta H_z - 2D} \cdot \frac{(A_x + A_y)^2}{16} \cdot 3 [I(I+1) - m_I(m_I + 1)]
 \end{aligned}$$

Nach einigen Zwischenrechnungen wird

$$h\nu = g_z \beta H_z + A_z m_I + \frac{A_x^2 + A_y^2}{4 g_z \beta H_z} [I(I+1) - m_I^2] \cdot \frac{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 16 D^2}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4 D^2} + \frac{3 D A_x A_y m_I}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4 D^2} \quad (5)$$

Damit lassen sich die Resonanzfeldstärken H_z für die einzelnen Hyperfeinlinien berechnen:

$$H_z = \frac{h\nu}{g_z \beta} - \frac{A_z m_I}{g_z \beta} - \frac{A_x^2 + A_y^2}{4 (g_z \beta)^2 H_z} [I(I+1) - m_I^2] \cdot \frac{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 16 D^2}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4 D^2} - \frac{3 D}{g_z \beta} \cdot \frac{A_x A_y m_I}{g_z^2 \beta^2 H_z^2 - 4 D^2} \quad (6)$$

wobei $\frac{h\nu}{g_z \beta}$ das Zentrum oder den Schwerpunkt des Spektrums darstellt.

Herrn Prof. Dr. G. Stöcklin gilt mein Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Nuklearchemie der Kernforschungsanlage Jülich durchführen zu dürfen.

Herrn Priv. Doz. Dr. K. Schwochau möchte ich für die stete Förderung und Unterstützung der Arbeit, für anregende Diskussionen und für die Übernahme des Korreferates danken.

Herrn Prof. Dr. W. Sander danke ich für die Übernahme des Referates sowie für die Bereitstellung des ESR-Spektrometers am II. Physikalischen Institut der TH Aachen für ergänzende Messungen.

Herrn Dr. W. Krasser, Zentralinstitut für Analytische Chemie, möchte ich meinen Dank aussprechen für die Unterstützung bei der Erweiterung des Rechenprogramms, für wertvolle Ratschläge bei den Auswertungen sowie für seine stete Bereitschaft zu intensiven Diskussionen.

Herrn Dr. W.-J. Becker, Leverkusen, sage ich besonderen Dank für die Überlassung des Rechenprogramms; viele weiterführende Diskussionen waren mir eine große Hilfe.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Prof. Dr. B. Elschner, II. Physikalisches Institut der TH Darmstadt, für die Möglichkeit, ergänzende Messungen bei höheren Magnetfeldstärken an seinem Institut durchführen zu dürfen;

Herrn Dr. E. Preuß, Institut für Grenzflächen- und Vakuumforschung, für die Bereitstellung seiner Röntgenapparatur für Laue-Orientierungsaufnahmen;

Herrn Dr. S. M. Qaim für Hilfe bei der Neutronenaktivierungsanalyse an den Re-dotierten Proben;

Herrn Linse für die Dotierung der Einkristalle und für vielfältige Hilfe bei den Messungen;

der Werkstatt für feinmechanische Arbeiten in Verbindung mit dem Aufbau der Tieftemperatur-Meßeinrichtung.