

Paramagnetische Resonanz von Fe^{++} -Ionen in synthetischen ZnO-Kristallen

Von JÜRGEN SCHNEIDER

Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 17 a, 189–190 [1962]; eingegangen am 11. Januar 1962)

Die paramagnetische Resonanz (EPR) von dreiwertigen Eisenionen wurde in den letzten Jahren in einer Reihe von Oxydkristallen, wie MgO ¹, SrTiO_3 ², Al_2O_3 (Korund)³, TiO_2 (Rutil)⁴ und $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (Yttrium Gallium Granat, YGaG)⁵, untersucht. Diese Kristalle haben, verglichen mit kristallwasserhaltigen Salzen, eine verhältnismäßig einfache Gitterstruktur und sind daher theoretisch besser zu übersehen. Korund und Rutil haben auch als Masermaterial erheblich an Interesse gewonnen.

Zinkoxyd, ZnO, kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur C_{4v}^4 , welche eine der elementarsten nichtkubischen Gittersymmetrien darstellt. Untersucht wurden drei nadelförmige synthetische Einkristalle von einigen Milligramm, welche uns freundlicherweise von Herrn Dr. BOGNER, Erlangen, zur Verfügung gestellt wurden. Diese Kristalle waren bei der Herstellung mit Kupfer dotiert und enthielten Eisen als geringfügige Spurenverunreinigung. Bei Zimmertemperatur betrug die Leitfähigkeit der Kristalle 0,02, 0,008 und 0,004 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Das EPR-Spektrum des Fe^{++} -Ions, Konfiguration $3d^5$, $^6S_{5/2}$, im hexagonalen Kristallfeld des ZnO wurde mit dem Spin-HAMILTON-Operator⁶

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + (a/6) (S_z^4 + S_y^4 + S_x^4 - 707/16) \\ & + D (S_z^2 - 35/12) \\ & + (7F/36) [S_z^4 - (95/14) S_z^2 + 81/16] \end{aligned} \quad (1)$$

analysiert. Die axialsymmetrische Komponente des Kristallfeldes, charakterisiert durch die Glieder proportional zu D und F , liegt hierbei in der z -Achse, der c -Achse des hexagonalen Kristalls. Diese entspricht bei der Wurtzitstruktur einer $[111]$ -Achse des im Koordinatensystem ξ, η, ζ definierten kubischen tetrahedralen Feldanteils, der durch den Term proportional zu a gegeben ist. Für hinreichend hohe Magnetfelder erwartet man fünf, stark winkelabhängige Feinstrukturlinien. Diese sind in Abb. 1 für die Orientierungen $H \parallel c$ und $H \perp c$ gezeigt. Im ersten Fall war der Feldabstand zwischen den einzelnen Komponenten so groß, daß in dem Spektrum nur die drei zentralen Linien erfaßt werden konnten. Bei allgemeiner Orientierung des Kristalls wurden bis zu 10 Linien beobachtet, da sich die Fe^{++} -Ionen in der Wurtzitstruktur an zwei Gitterpunkten verschiedener Symmetrie befinden können, welche jedoch für $H \parallel c$ und $H \perp c$ nicht unterscheidbar sind.

Für die Orientierung $H \parallel c$ läßt sich die Eigenwertgleichung des Operators (1) in geschlossener Form lösen:

$$\begin{aligned} W_{\pm 5/2} = & \pm g \beta H + D/3 - (a-F)/2 \\ & \pm \sqrt{[3D + (a-F)/6 \pm (3/2)g\beta H]^2 + \frac{20}{9}a^2}, \\ W_{\pm 3/2} = & \pm \frac{3}{2}g\beta H - 2D/3 + (a-F), \\ W_{\pm 1/2} = & \mp g\beta H + D/3 - (a-F)/2 \\ & \pm \sqrt{[3D + (a-F)/6 \mp (3/2)g\beta H]^2 + \frac{20}{9}a^2}. \end{aligned} \quad (2)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen können aus dem EPR-Spektrum die Größen g , D und $a-F$ exakt bestimmt werden; hingegen tritt der Parameter a nur als Term zweiter Ordnung auf, d. h. von der Größenordnung a^2/H .

Aus der Analyse des Spektrums für $H \parallel c$ ergaben sich hiermit die folgenden Werte für die Parameter des Kristallfeldes:

$$\begin{aligned} |D| &= 0,0595 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}, \\ |a-F| &= 0,0037 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}, \\ |a| &= 0,0041 \pm 0,0003 \text{ cm}^{-1}, \\ g_{\parallel} &= 2,0062 \pm 0,0002, \\ \text{sign}(D) &= -\text{sign}(a-F). \end{aligned}$$

In Abwesenheit des statischen Magnetfeldes H wird der sechsfach entartete $^6S_{5/2}$ -Zustand des freien Fe^{++} -Ions in drei KRAMERS-Dubletts aufgespalten. Mit den oben angegebenen Werten für $|D|$, $|a-F|$ und $|a|$ erhält man für den Fall $H=0$ aus den Beziehungen (2) Nullfeldaufspaltungen von

$$0,243 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad 0,1205 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{bzw. } 7280 \pm 30 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad 3385 \pm 15 \text{ MHz}.$$

Überraschenderweise verschwand das EPR-Spektrum des Fe^{++} -Ions nach Abkühlen der Kristalle auf 77 °K. Offensichtlich wirken die dreiwertigen Eisenionen als Fallen für die Leitungselektronen, unter Bildung von Fe^{++} -Ionen, welche ein Bahnmoment haben und sich daher wesentlich schwerer durch ihre EPR nachweisen lassen. Durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge müßte es jedoch möglich sein, die bei tiefen Temperaturen eingefangenen Elektronen wieder abzuspalten, gemäß $\text{Fe}^{++} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{+++} + e^-$. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch eisendotierte CdS-Kristalle, welche bei 4 °K erst nach Einstrahlung von Licht bei 550 m μ die EPR des Fe^{++} -Ions liefern⁷.

Die Bedeutung von Eisen als Löschzentrum („killer“) der Phosphoreszenz ist für ZnS und CdS seit langem bekannt. Hingegen finden sich in der Literatur unseres Wissens keine Angaben über den Einfluß von

¹ W. LOW, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 1169 [1956].

² K. A. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **31**, 173 [1958].

³ L. S. KORNIENKO u. A. M. PROKHOROV, J. Exp. Theor. Phys. **33**, 805 [1957]; Soviet Physics JETP **6**, 620 [1958]. — G. S. BOGLE u. H. F. SYMMONS, Proc. Phys. Soc., Lond. **73**, 531 [1959].

⁴ D. L. CARTER u. A. OKAYA, Phys. Rev. **118**, 1485 [1960].

⁵ S. GESCHWIND, Phys. Rev. **121**, 363 [1961].

⁶ B. BLEANEY u. R. S. TRENAM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **223**, 1 [1954].

⁷ J. LAMBE, J. BAKER u. C. KIKUCHI, Phys. Rev. Letters **3**, 270 [1959].



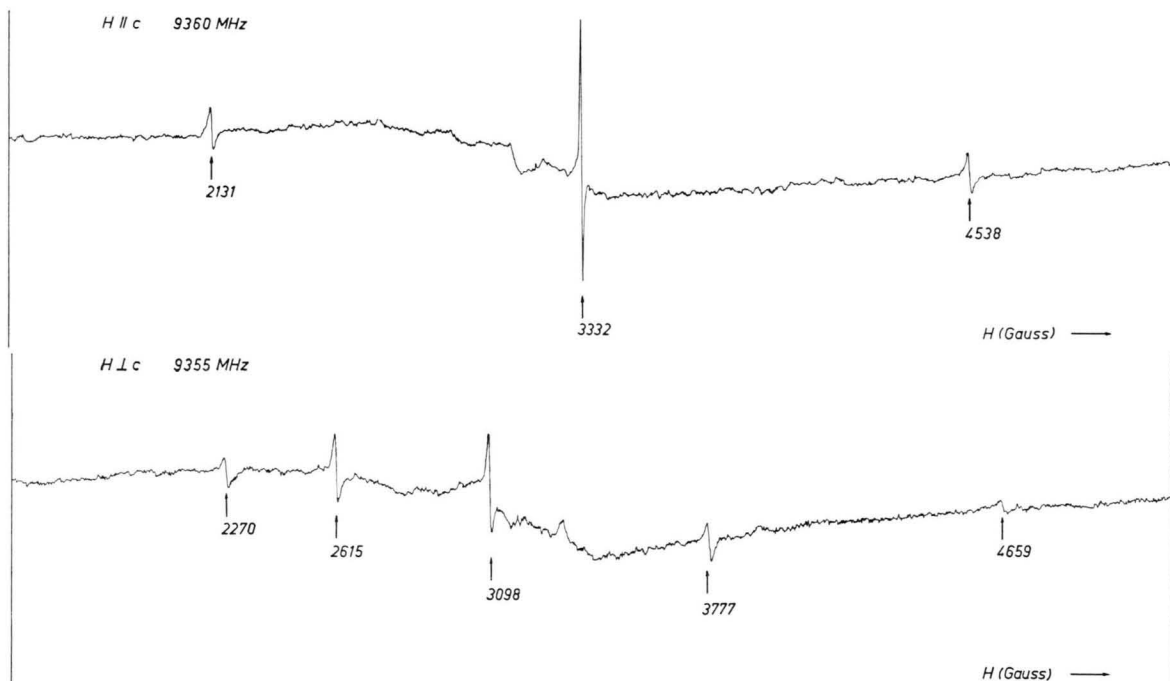


Abb. 1. EPR-Spektrum des Fe^{+++} -Ions in einem synthetischen ZnO-Einkristall, aufgenommen bei 300 °K für die Orientierungen $H \parallel c$ und $H \perp c$ mit dem Varian X-Band Spektrometer V-4500. Feldmodulation 100 kHz, Sweep-Amplitude 3 Gauß. Die Leitfähigkeit des Kristalls betrug $0,02 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In dem Spektrum $H \parallel c$ konnten nur die drei zentralen Linien des Fe^{+++} -Quintetts erfaßt werden.

Eisen auf die elektrischen und optischen Eigenschaften von Zinkoxyd.

Wie schon erwähnt, waren die hier untersuchten Kristalle mit Kupfer dotiert, welches die Konzentration der freien Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit stark herabsetzt⁸. Man kann erwarten, daß hierdurch die dreiwertige Wertigkeitsstufe des Eisens gegenüber seiner zweiwertigen bevorzugt wird. Aus diesem Grunde ist es auch verständlich, daß das EPR-Spektrum des Fe^{+++} -Ions in niederohmigen synthetischen wie natürlichen ZnO-Kristallen nicht gefunden wurde. In Übereinstimmung hierzu ist ferner der Befund, daß die Cu-dotierten Kristalle die von uns kürzlich gefundene Donatorlinie⁹ bei $g = 1,95$ erst nach

Abkühlen auf 77 °K und dann nur in äußerst geringer Intensität zeigten.

Abschließend sei noch erwähnt, daß an den Cu-dotierten ZnO-Kristallen bei 300 °K bisher keine EPR-Signale gefunden wurden, welche Kupfer in einer seiner paramagnetischen Wertigkeitsstufen, Cu^0 , Cu^{++} oder Cu^{+++} , zuzuordnen wären.

Der Autor dankt Herrn Professor MECKE und Herrn Professor MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse, sowie Herrn Dipl.-Chem. A. RÄUBER für die Diskussion einiger in dieser Arbeit angeschnittenen Fragen.

⁸ G. BOGNER, J. Phys. Chem. Solids **19**, 235 [1961].

⁹ J. SCHNEIDER u. A. RÄUBER, Z. Naturforsch. **16a**, 712 [1961].