

das Problem erwähnt, was diese Stoßstärke bestimmt. Man kann die Frequenz der Anregung in den unteren Schichten oder auch eine Art Stabilität der Ausbreitung als Ursache vermuten von der Art, daß sich Stoßwellen bis zur Ausbildung eines mittleren Abstandes $\approx H$ gegenseitig einholen. Es mögen aber auch gewisse Eigenschaften der Atmosphäre selbst die Frequenz bestimmen (s. LEIGHTON²⁶).

Bemerkenswert ist, daß für alle Stoßstärken die Relation (29) zwischen der wirklichen Skalenhöhe H und der Höhe H_0 einer ruhenden Atmosphäre gilt. Überträgt man diese Beziehung auch auf nicht isotherme Verhältnisse, so sieht man, daß schon mittelstarke Stoßwellen die Schichtungshöhe der Atmosphäre wesentlich erhöhen.

Bei der Abschätzung des Einflusses der Stoßwellen auf die Linienbreiten muß man beachten, daß die Stoßwellen vorzugsweise in radialer Richtung nach außen laufen, während der Hauptbeitrag zu den beobachteten Koronalinien von Bewegungen tangential zum Sonnenrand (und damit senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Stoßwellen) kommt. Deshalb sollten die beobachteten Linienbreiten nicht den vollen Betrag der Geschwindigkeit der Stoßwellen zeigen. Wie groß der Reduktionsfaktor ist, könnten nur genauere Modellrechnungen ergeben. Die Stoßwellen müßten Geschwindigkeiten von über 100 km/sec haben und die Linienbreiten ergeben Geschwindigkeiten von etwa 30 km/sec, was nach dem oben Gesagten nicht unplausibel erscheint.

Paramagnetische Resonanz von Fe^{3+} -Ionen in synthetischen kubischen ZnS-Kristallen

Von ARMIN RÄUBER und JÜRGEN SCHNEIDER

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 17 a, 266—270 [1962]; eingegangen am 12. Februar 1962)

Herrn Professor Dr. FRANK MATOSI zum 60. Geburtstag gewidmet

The paramagnetic resonance of Fe^{3+} -ions in cubic synthetic ZnS crystals has been observed after uv-irradiation at 77 °K. The spectrum was analysed with

$$g = 2.0194 \pm 0.0003 \quad \text{and} \quad |a| = 0.0128 \pm 0.0001 \text{ cm}^{-1},$$

where $3a$ is the zero-field splitting. The hyperfine interaction constant of the 2.2% isotope Fe^{57} was found to be $|A| = 0.00078 \pm 0.00005 \text{ cm}^{-1}$. The splitting of the central fine structure line revealed the existence of submicroscopic twins. Two additional epr-lines have been observed after crushing and after annealing the crystals in zinc vapour.

Die Termelage von Störstellen wie Aktivatoren, Koaktivatoren und Haftstellen in Phosphoren und Photoleitern läßt sich mit optischen und elektrischen Methoden recht gut untersuchen, jedoch ist über die Natur dieser Zentren nur wenig bekannt. Die paramagnetische Resonanz (EPR) sollte in vielen Fällen die Möglichkeit geben, deren Struktur und die Symmetrieeigenschaften genauer zu untersuchen. Es liegen bisher nur wenige Arbeiten auf diesem Gebiet vor; so wurde kürzlich eine photoempfindliche EPR in den Systemen CdS:Eisen¹, ZnS:Gadolinium² und ZnS:Chlor bzw. Brom³ gefunden. In der vorliegenden Arbeit wird über die paramagnetische Resonanz

des Fe^{3+} -Ions in bestrahlten kubischen ZnS-Kristallen berichtet.

Herstellung der Kristalle

Synthetische ZnS-Kristalle wurden nach der von NISHIMURA⁴ modifizierten REYNOLDSSchen Methode durch Sublimation von lumineszenzreinem ZnS-Pulver (Riedel de Haën) hergestellt. Wie unten gezeigt wird, enthielten die Kristalle u. a. Eisen und Mangan als Spurenverunreinigungen, welche wir jedoch mit chemischen Methoden nicht mehr nachweisen konnten.

Zinksulfid kristallisiert bekanntlich in zwei Modifikationen, der kubischen Zinkblende und dem hexagonalen Wurtzit. Da die Herstellungstemperatur der Kristalle über dem Umwandlungspunkt⁵ lag, erhielten wir

¹ J. LAMBE, J. BAKER u. C. KIRUCHI, Phys. Rev. Letters **3**, 270 [1959].

² R. S. TITLE, Phys. Rev. Letters **4**, 502 [1960].

³ P. H. KASAI u. Y. OTOMO, Phys. Rev. Letters **7**, 17 [1961].

⁴ J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].

⁵ Nach älteren Angaben von ALLEN, CRENSHAW und MERWIN (Amer. J. Sci. **34**, 341 [1912]) liegt der Umwandlungspunkt bei 1020 °C. Dieser Wert wird neuerdings angezweifelt, siehe A. ADDAMIANO, J. Appl. Phys. **31**, 36 [1960].



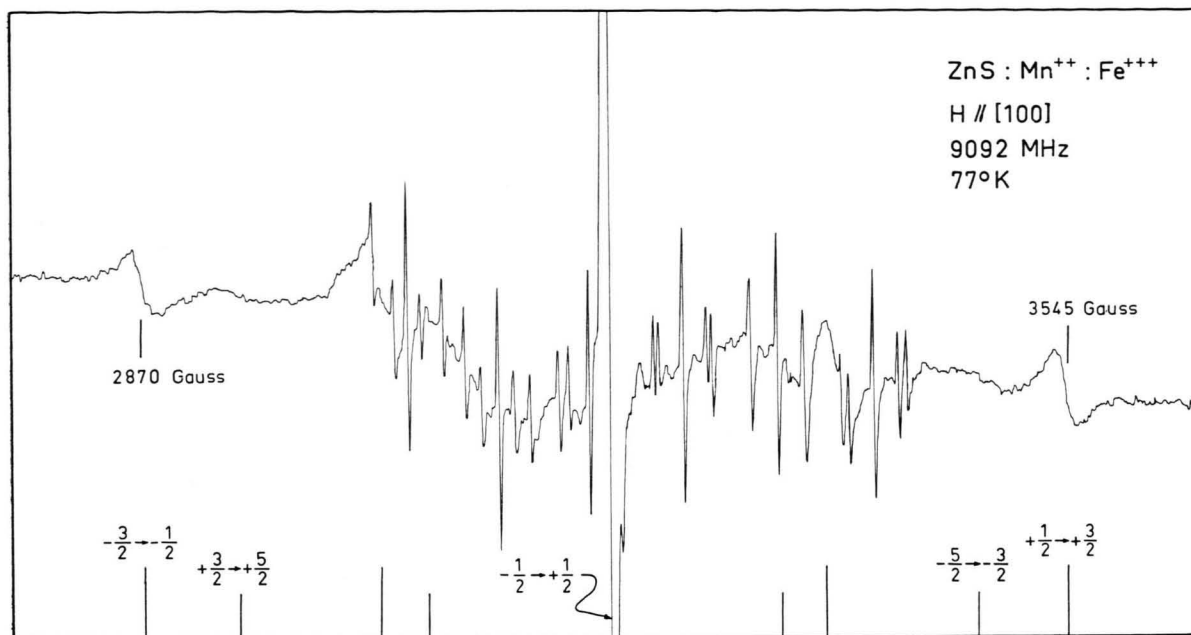


Abb. 1. EPR-Spektrum des Fe^{3+} -Ions in einem synthetischen kubischen ZnS -Kristall, überlagert vom Spektrum des Mn^{2+} -Ions, nach UV-Bestrahlung bei 77 °K. $H \parallel [100]$.

nach Abkühlen des Ofens meist kubisch-hexagonale Mischkristalle, die sich jedoch durch nachträgliches Tempern im Vakuum bei 800 bis 900 °C in die kubische Form überführen ließen. Synthetische Zinkblendekristalle zeigen fast immer eine durch Stapelfehler (stacking faults) bedingte submikroskopische Zwillingsbildung⁶. Bei dieser Zwillingsbildung handelt es sich um einen Zwilling nach einer dreizähligen $[111]$ -Richtung, d. h. ein Kristallbereich ist gegen den anderen in dieser Achse um 180° verdreht. Diese Zwillingsachse, welche meist mit der Wachstumsrichtung zusammenfällt, ist somit gegenüber den anderen $[111]$ -Richtungen bevorzugt und sei im folgenden mit $[111]_w$ bezeichnet.

Infolge der Zwillingsbildung erwartet man, daß alle richtungsabhängigen EPR-Linien bei allgemeiner Lage des Kristalles im Magnetfeld H doppelt auftreten. In den Sonderfällen $H \parallel [111]_w$ und $H \parallel [110]_w$ sind die beiden Zwillingsanteile nicht unterscheidbar, so daß die beiden EPR-Spektren zusammenfallen. Unter $[110]_w$ verstehen wir eine zur $[111]_w$ senkrechte $[110]$ -Richtung.

Apparatur

Die EPR-Messungen wurden mit einem Varian X-Band EPR-Spektrometer V-4500 durchgeführt. Die Modulationsfrequenz des Magnetfeldes betrug 100 kHz. Der Mikrowellenresonator hatte an einer Stirnfläche ein

Fenster, durch welches die Kristalle während der Messung bestrahlt werden konnten, und zwar auch bei 77 °K. Die ZnS -Kristalle wurden mit Vakuumm fett auf einen Trolitulhalter geklebt, welcher um eine zum statischen Magnetfeld senkrechte Achse drehbar war.

Durch zusätzliche niederfrequente (20–400 Hz) Modulation des statischen Magnetfeldes war es auch möglich, die EPR-Linien direkt auf einem Oszillographen zu beobachten. Die Winkelabhängigkeit eines Spektrums kann dann schnell qualitativ übersehen werden. Ferner konnten hiermit bevorzugte Lagen des Kristalles bezüglich des Magnetfeldes H , bei welchem die Feldlage der EPR-Linien Extremalwerte durchlaufen, wie z. B. die Orientierung $H \parallel [111]_w$, genau einjustiert werden.

Ergebnisse

Nach Bestrahlung mit ultravioletttem Licht ($\lambda < 400 \text{ m}\mu$) bei 77 °K zeigten alle untersuchten ZnS -Kristalle ein intensives EPR-Spektrum, siehe Abb. 1, welches, wie weiter unten gezeigt wird, dreiwertigen Eisenionen zugeordnet werden kann. Vor der UV-Bestrahlung liegt das Eisen vermutlich als zweiwertiges Fe^{2+} -Ion vor, welches im Gegensatz zu Fe^{3+} ein Bahnmoment besitzt und sich daher wesentlich schwieriger durch seine EPR nachweisen läßt⁷. Zu-

⁶ Eine Diskussion der Fehlerrordnungen in synthetischen ZnS -Kristallen findet sich z. B. bei H. SAMELSON u. V. A. BROPHY, J. Electrochem. Soc. **108**, 150 [1961].

⁷ Das Termschema des Fe^{2+} -Ions im tetraedrischen Kristallfeld des kubischen ZnS wurde von LOW und WEGER berechnet, siehe: W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press, New York 1960.

sätzlich beobachtet man das EPR-Spektrum von Mn^{++} -Ionen, welches jedoch schon ohne UV-Bestrahlung und auch bei Zimmertemperatur auftritt. Die Ionen Fe^{+++} und Mn^{++} sind isoelektronisch, Konfiguration $3d^5$, $^6S_{5/2}$, und man erwartet fünf EPR-Linien, welche den Übergängen zwischen den sechs Feinstruktur-Niveaus $M = \pm \frac{1}{2}$, $\pm \frac{3}{2}$ und $\pm \frac{5}{2}$ entsprechen ($\Delta M = \pm 1$). Im Falle des Mn^{++} -Ions sind diese jedoch durch die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit dem Mn^{55} -Kern, Spin $\frac{5}{2}$, Häufigkeit

100%, weiter in je sechs Komponenten, also in insgesamt 30 Linien aufgespalten⁸.

Die Feinstrukturübergänge eines $^6S_{5/2}$ -Ions im Kristallfeld kubischer Symmetrie lassen sich mit dem Spin-HAMILTON-Operator

$$\mathcal{H} = g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + (a/6) (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{7}{16}) \quad (1)$$

analysieren. Die Nullfeldaufspaltung in Abwesenheit eines statischen Magnetfeldes H ist durch $3a$ gegeben. Für genügend hohe Magnetfelder erhält man aus (1) die folgenden Resonanzfeldstärken^{9,7}:

$$M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2} : H = H_0 + \frac{10}{3} \varphi (7 - 25 \varphi) a^2/H_0 + \dots, \quad (2a)$$

$$M = \pm \frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{1}{2} : H = H_0 \pm \frac{5}{2} (1 - 5 \varphi) a - \frac{5}{48} (3 + 178 \varphi - 625 \varphi^2) a^2/H_0 + \dots, \quad (2b)$$

$$M = \pm \frac{5}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2} : H = H_0 \mp 2 (1 - 5 \varphi) a + \frac{5}{3} \varphi (1 - 7 \varphi) a^2/H_0 + \dots. \quad (2c)$$

Hierbei ist H_0 durch $h\nu = g \beta H_0$ definiert (β = BOHR-sches Magneton) und es ist

$$\varphi = n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2,$$

wobei n_1, n_2, n_3 die Richtungscosinus des statischen Magnetfeldes bezüglich der kubischen Achsen des Kristalles sind. Terme der Ordnung a^3/H_0^2 sind in unserem Fall vernachlässigbar klein.

Infolge der Zwillingsbildung treten alle richtungsabhängigen EPR-Linien doppelt auf. Das theoretisch zu erwartende EPR-Spektrum des Fe^{+++} -Ions ist im unteren Teil der Abb. 1 für die Orientierung $H \parallel [100]$, d. h. $\varphi = 0$ für den einen Zwillingsanteil, gezeigt. Bei dieser Orientierung hat das Spektrum eine maximale Feinstrukturaufspaltung. Dem anderen Zwillingsanteil entspricht dann ein Spektrum mit $\varphi = \frac{8}{27}$, welches innerhalb des ersteren liegt. Die zentralen $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ -Linien des Zwillings fallen bei dieser Orientierung nahezu zusammen. Die Übergänge $M = \pm \frac{1}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ sind in Abb. 1 noch gut zu erkennen, nicht hingegen die Übergänge $M = \pm \frac{3}{2} \longleftrightarrow \pm \frac{5}{2}$, da diese eine wesentlich größere Linienbreite aufweisen. Der Feldabstand der beiden äußeren Linien in Abb. 1 beträgt $|5a| = 677,5$ Gauß. Der g -Faktor wurde aus der Lage der zentralen Linie bei der Orientierung $H \parallel [111]_W$ bestimmt, bei welcher die EPR-Spektren beider Zwillingsanteile exakt zusammenfallen. Es ergibt sich der Wert

$$g = 2,0194 \pm 0,0003.$$

Für a , in Energieeinheiten gemessen, erhielten wir

nach Mittelung über mehrere Meßreihen:

$$|a| = 0,0128 \pm 0,0001 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Winkelabhängigkeit der zentralen Feinstrukturlinie ist nach Gl. (2a) nur durch einen Term 2. Ordnung in a^2/H_0 bedingt:

$$H = H_0 + \frac{10}{3} \varphi (7 - 25 \varphi) a^2/H_0. \quad (2a)$$

Diese Winkelabhängigkeit wurde unter der folgenden Orientierung des Kristalles untersucht: Die zum statischen Magnetfeld H senkrechte Drehachse war eine kubische Achse eines Zwillings, etwa die $[001]$ -Achse. Die $[100]$ -Achse des gleichen Zwillingsanteils bilde mit H den Winkel ϑ . Die Winkelabhängigkeit der zentralen Feinstrukturlinie dieses Zwillings ist dann durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{10}{3} \varphi (7 - 25 \varphi) = \frac{5}{192} (37 - 12 \cos 4\vartheta - 25 \cos 8\vartheta). \quad (3)$$

Der entsprechende Ausdruck für den anderen Zwillingsanteil lautet bei Verwendung des gleichen Drehwinkels:

$$\begin{aligned} \frac{10}{3} \varphi (7 - 25 \varphi) &= \frac{5}{139968} (13549 + 22816 \sin 2\vartheta - 20588 \cos 4\vartheta \\ &\quad + 10400 \sin 6\vartheta - 4225 \cos 8\vartheta). \end{aligned} \quad (4)$$

Abb. 2 zeigt die Winkelabhängigkeit beider zentralen Feinstrukturlinien. Die ausgezogenen Kurven wurden nach Gln. (3) und (4) mit den oben angegebenen Werten für a und g berechnet. Beide Äste sind spiegelsymmetrisch um $\vartheta = \pm 45^\circ$. Die verhältnismäßig große Abweichung der Meßwerte dürfte

⁸ L. M. MATARRESE u. C. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **1**, 117 [1956].

⁹ R. DE L. KRONIG u. C. J. BOUWKAMP, Physica **6**, 290 [1939].

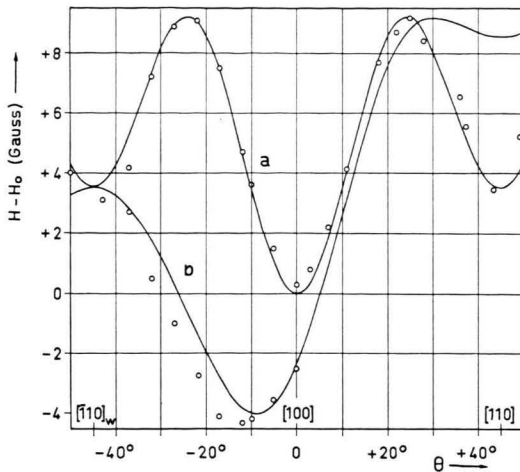


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der zentralen $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ Feinstrukturlinien bei Drehung um eine $[001]$ -Achse des einen Zwillingsanteils. Kurve a wurde aus Gl. (3), Kurve b aus Gl. (4) berechnet.

sich durch teilweise Überlappung beider Linien und durch nicht ganz einwandfreie Orientierung des Kristalles erklären lassen. Es zeigte sich, daß die Breiten aller Linien des Fe^{++} -Spektrums richtungsabhängig waren. So wurde für die zentrale Feinstrukturlinie unter $H \parallel [111]_W$ der Wert $\Delta H = 0,7$ Gauß gefunden, für $H \parallel [110]_W$ dagegen betrug die Linienbreite $\Delta H = 3,5$ Gauß. Infolgedessen war in vielen Fällen die genaue Bestimmung der Schwerpunkte beider Feinstrukturlinien erschwert. Wir glauben, daß die Richtungsabhängigkeit der Linienbreiten mit den Strukturfehlern in Zusammenhang steht, welche infolge der Zwillingsbildung in allen von uns untersuchten Kristallen vorhanden sind. Ein ähnliches Verhalten haben wir auch im EPR-Spektrum des Mn^{++} -Ions in ZnS beobachtet, zu dessen Interpretation ebenfalls Zwillingsbildung herangezogen werden muß. Hierüber wird demnächst in einer weiteren Arbeit berichtet werden. Die Winkelabhängigkeit der zentralen Feinstrukturlinie haben wir auch für die Drehung um eine $[110]_W$ -Achse analysiert.

Hyperfeinstruktur des Isotopes Fe^{57}

Infolge der großen Schärfe der zentralen Feinstrukturlinie, $\Delta H = 0,7$ Gauß, für die Orientierung $H \parallel [111]_W$ war es hier möglich, die beiden Hyperfeinstrukturkomponenten des seltenen (2,2%) Eisen-

isotopes Fe^{57} aufzulösen, welches einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ und ein sehr kleines Kernmoment von $\mu_n = 0,0903 \pm 0,0007$ besitzt¹⁰. Der Feldabstand der beiden in Abb. 3 gezeigten Fe^{57} -Satelliten beträgt $(8,3 \pm 0,5)$ Gauß. Dies entspricht einer Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten von

$$|A| = 0,00078 \pm 0,00005 \text{ cm}^{-1},$$

welche, in Energieeinheiten gemessen, durch den skalaren FERMI-Kontaktterm gegeben ist¹¹:

$$|A| = (8\pi/3) g \beta (\mu_N/I) |\psi(0)|^2. \quad (5)$$

Hierbei ist β das BOHRsche Magneton und $\psi(0)$ die Wellenfunktion der ungepaarten Elektronen am Ort des Kernes, welche erst durch Konfigurations-Wechselwirkung einen endlichen Wert annimmt. Aus Gl. (5) berechnet sich für das Fe^{+++} -Ion in ZnS der Wert $|\psi(0)|^2 = 1,17 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$, der um etwa 10% höher liegt als derjenige für das isoelektronische Mn^{++} -Ion, $|\psi(0)|^2 = 1,086 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$, für welches

$$|A| = 0,00640 \text{ cm}^{-1} \text{ ist}^8.$$

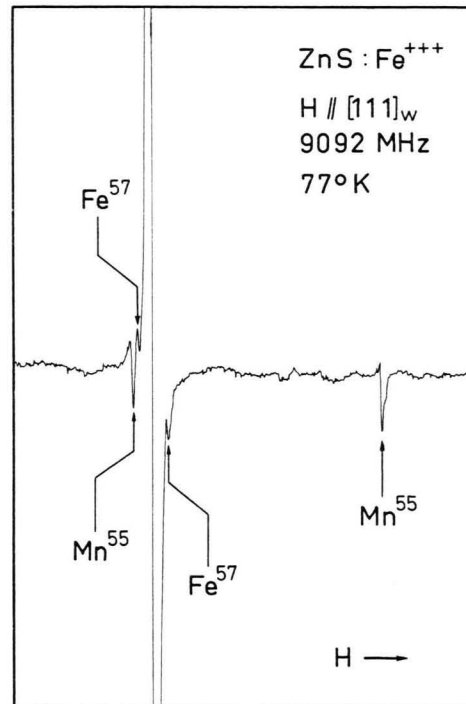


Abb. 3. Hyperfeinstruktur-Satelliten des Isotopes Fe^{57} , $I = \frac{1}{2}$. Die starke zentrale Linie entspricht den Isotopen Fe^{54} , Fe^{56} und Fe^{58} , $I = 0$. Zu erkennen sind auch die beiden Mangansatelliten $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$. $H \parallel [111]_W$.

¹⁰ G. W. LUDWIG u. H. H. WOODBURY, Phys. Rev. **117**, 1286 [1960].

¹¹ N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford 1956.

Weitere Untersuchungen

Die Winkelabhängigkeit der zentralen Feinstrukturlinie des Fe^{3+} -Ions in kubischem ZnS führt bei 9200 MHz zu einer Verschiebung von maximal 18 Gauß, so daß diese Linie auch noch in einem polykristallinen Pulver zu beobachten ist, s. Abb. 4.

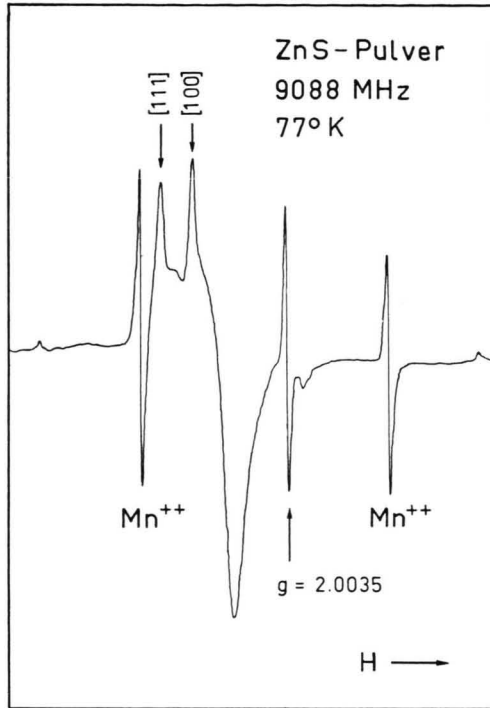


Abb. 4. Die zentrale Linie $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ des Fe^{3+} -Ions in kubischem ZnS -Pulver. Das Pulver wurde durch Zerreiben von Einkristallen hergestellt, wobei eine zusätzliche isotrope Linie bei $g = 2,0035$ auftrat. Die Mn^{2+} -Linien sind die gleichen wie in Abb. 3.

Die eigentümliche Linienform kann durch räumliche Mittelung der Gl. (2 a) über alle Orientierungen der Kristallite erklärt werden. Die für Einkristalle bevorzugten Orientierungen $H \parallel [111]$ und $H \parallel [100]$ sind auch im EPR-Spektrum des Pulvers eindeutig zu erkennen. Zusätzlich beobachtet man eine scharfe Linie bei $g = 2,0035 \pm 0,0003$, welche erst nach Zerreiben der Kristalle in einem Mörser auftrat. Es

wäre naheliegend, diese Linie paramagnetischen Zentren an den Oberflächen der Kristallite zuzuordnen¹². Gegen diese Annahme spricht jedoch die Beobachtung, daß diese Linie auch in großen Einkristallen nach Temperung im Vakuum oder in Zinkdampf auftrat. Neben der schon erwähnten Linie bei $g = 2,0035$ wurde dann oft noch eine isotrope Linie bei $g = 2,0002 \pm 0,0003$ gefunden. Diese ließ sich oft schon bei Zimmertemperatur beobachten, verschwand dann jedoch nach Abschalten des sie erregenden UV-Lichtes mit einer Abklingdauer von etwa 1 min. Bei 77 °K waren hingegen alle hier beschriebenen UV-empfindlichen Linien „eingefroren“, d. h. über Stunden stabil. Nach der Dotierung in Zinkdampf zeigten die ZnS -Kristalle eine intensive grüne Phosphoreszenz¹³ bei $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ m}\mu$ und starke Photoleitfähigkeit. Zu bemerken wäre noch, daß das EPR-Spektrum des Fe^{3+} -Ions nach der Dotierung in Zinkdampf in wesentlich geringerer Intensität auftrat.

Es gelang uns bisher noch nicht, die genaue Struktur der für die beiden Linien bei $g = 2,0035$ und $g = 2,0002$ verantwortlichen Zentren durch ihre Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung mit Zn^{67} - und S^{33} -Kernen festzulegen, da diese Isotope nur mit 4,12% bzw. 0,74% natürlicher Häufigkeit auftreten. Die Abweichung der g -Faktoren von dem des freien Elektronenspins, $g = 2,0023$, ist für die Linie bei $g = 2,0035$ positiv, für die andere negativ. Es wäre daher naheliegend, die erste Linie einem eingefangenen Loch zuzuschreiben, die andere einem eingefangenen Elektron. Andererseits ist es aber nicht ohne weiteres einzusehen, daß durch Temperung in Zinkdampf Defektelektronen-Zentren entstehen sollten.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die beiden isotropen Linien wie auch das Fe^{3+} -Spektrum durch Einstrahlung von sichtbarem und ultrarotem Licht wieder zum Verschwinden gebracht werden konnten. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an den Systemen CdS:Fe und ZnS:Gd gefunden^{1,2}. Die Frequenzabhängigkeit dieser Ultrarotlöschung wird augenblicklich eingehender untersucht, um insbesondere einen Anhaltspunkt für die Termelage des Fe^{3+} -Ions im ZnS zu gewinnen.

¹² G. K. WALTERS, J. Phys. Chem. Solids **14**, 43 [1960]. — G. K. WALTERS u. T. L. ESTLE, J. Appl. Phys. **32**, 1854 [1961]. Diese Autoren beobachteten eine Linie bei $g =$

2,0031 in zermahlenem ZnS -Pulver, allerdings schon ohne UV-Bestrahlung.

¹³ N. W. SMIT u. F. A. KRÖGER, J. Opt. Soc. Amer. **39**, 661 [1949].