

Paramagnetische Resonanz von Mn^{++} -Ionen in synthetischen und natürlichen ZnO-Kristallen (I)

„Erlaubte“ Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$

Von JÜRGEN SCHNEIDER und SUBHAS RANJAN SIRCAR

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br. *
(Z. Naturforsch. 17 a, 570–577 [1962]; eingegangen am 25. April 1962)

The paramagnetic resonance of Mn^{++} -ions in hexagonal synthetic and natural ZnO-crystals has been analysed at X-band frequencies. From the spectrum $H \parallel c$, at 300 °K, the following values for the parameters of the Spin-HAMILTONIAN resulted

$$g_{\parallel} = 2.0012 \pm 0.0002, \quad |A| = 0.007410 \pm 0.000005 \text{ cm}^{-1}, \\ |D| = 0.02362 \pm 0.00004 \text{ cm}^{-1}, \quad |a-F| = 0.000523 \pm 0.000005 \text{ cm}^{-1}$$

with $\text{sign } D = \text{sign } A = -\text{sign}(a-F)$. Third order corrections to the Spin-HAMILTONIAN had to be included in this analysis. The parameter of the cubic field splitting, $|a| = 0.000620 \pm 0.000005 \text{ cm}^{-1}$, was determined from the splitting of some fine structure lines, which is due to the two different lattice sites in the wurtzite structure. An anomalous increase in linewidth was observed at 77 °K for synthetic ZnO-crystals.

Zinkoxyd, ZnO, kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur, C_{6v}^4 , welche eine der einfachsten nichtkubischen Gittersymmetrien darstellt. In der Natur vorkommende Kristalle, „Zinkit“, zeigen eine intensive rote Färbung, welche hauptsächlich Manganverunreinigungen zugeschrieben wird¹. Synthetische ZnO-Kristalle lassen sich in wesentlich höherem Reinheitsgrad herstellen und sind dann farblos. Sie kristallisieren meist in Form von sechskantigen Nadeln in Richtung der hexagonalen c -Achse. Der Abstand zwischen Zink- und Sauerstoffionen² beträgt in Richtung der c -Achse 1,96 Å, in den drei anderen Richtungen 1,98 Å. Jedes Ion befindet sich also in einem Kristallfeld nahezu tetraedrischer Symmetrie. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle synthetischer ZnO-Kristalle wurden kürzlich von MOHANTY und AZAROFF³ mit großer Genauigkeit bestimmt.

Wegen ihrer einfachen Struktur eignen sich die Kristalle der Gruppe C_{6v}^4 , wie ZnO, CdS und ZnS (Wurtzit), besonders gut zum Studium der Kristallfeldaufspaltung paramagnetischer Ionen in axial-symmetrischer, quasitetraedrischer Gittersymmetrie.

Die paramagnetische Resonanz (EPR) von Mn^{++} -Ionen wurde bereits von DORAIN⁴ an einem natürlichen Zinkit-Kristall untersucht. Seine Ergebnisse wurden von HALL, HAYES und WILLIAMS⁵ für denselben Kristall im wesentlichen bestätigt. Die EPR von Mn^{++} -Ionen wurde auch in den isomorphen Kristallen CdS^{4,6} und ZnS (Wurtzit)⁷ gefunden.

In der vorliegenden Arbeit wird über eine genauere und weiterführende Analyse der EPR-Spektren von Mn^{++} -Ionen in natürlichen und synthetischen ZnO-Kristallen berichtet. Insbesondere gelang es uns, den für die Theorie der Kristallfeldaufspaltung wichtigen Parameter a des kubischen Feldanteils zu bestimmen.

I. Theorie

Feinstruktur

Der Grundzustand des Mn^{++} -Ions, Konfiguration $3d^5$, ${}^6S_{5/2}$, wird im hexagonalen Kristallfeld des ZnO bei Anlegen eines Magnetfeldes H in sechs Feinstrukturniveaus aufgespalten, die sich mit dem

* Eckerstr. 4.

¹ V. V. OSIKO, Optics and Spectroscopy, VII, No. 6, 454 [1959].

² G. HEILAND, E. MOLLWO u. F. STÖCKMANN, Solid State Physics Bd. 8, Academic Press, New York 1959; in diesem Artikel findet sich auch eine ausführliche Darstellung der optischen und elektrischen Eigenschaften von ZnO.

³ G. P. MOHANTY u. L. V. AZAROFF, J. Chem. Phys. 35, 1268 [1961].

⁴ P. B. DORAIN, Phys. Rev. 112, 1058 [1958].

⁵ T. P. P. HALL, W. HAYES u. F. I. B. WILLIAMS, Proc. Phys. Soc., Lond. 78, 883 [1961].

⁶ J. LAMBE u. C. KIKUCHI, Phys. Rev. 119, 1256 [1960].

⁷ S. P. KELLER, I. L. GELLES u. W. V. SMITH, Phys. Rev. 110, 850 [1958].



Spin-HAMILTON-Operator ⁸

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

analysieren lassen. Hierbei ist $g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$ die ZEEMAN-Energie der fünf ungepaarten 3d-Elektronen im statischen Magnetfeld. Die axialsymmetrische Komponente des Kristallfeldes, charakterisiert durch die Operatoren proportional zu D und F , liegt hierbei in der z -Achse, der c -Achse des hexagonalen Kristalles. Diese entspricht bei der Wurtzitstruktur einer [111]-Achse des im Koordinatensystem ξ, η, ζ definierten kubischen tetraedrischen Feldanteiles, der durch den Operator proportional zu a gegeben ist. Die Eigenwerte der zu D und F proportionalen Operatoren sind axialsymmetrisch, d. h. nur vom Winkel ϑ zwischen dem statischen Magnetfeld H und der hexagonalen c -Achse des ZnO-Kristalles abhängig. Der Operator des kubischen Feldanteiles bewirkt dagegen auch eine Variation der Energierterme bei einer Drehung um die c -Achse.

Für die Orientierung $H \parallel c$ läßt sich in unserem Falle die Eigenwertsgleichung des Operators (1) exakt lösen ⁹:

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

Die Indizes der Energie-Eigenwerte W_M beziehen sich auf die Elektronenspin-Quantenzahl M . Wie sich weiter unten zeigen wird, ist für Mn^{++} -Ionen in ZnO der Parameter a des kubischen Feldanteiles sehr klein gegen die ZEEMAN-Energie und gegen D , so daß die Glieder $20 a^2/9$ in den Wurzeln der Gln. (2) in erster Näherung vernachlässigt werden können. Mit der Auswahlregel $\Delta M = \pm 1$ ergeben sich dann bei fester Mikrowellenfrequenz fünf Feinstrukturlinien mit den folgenden Resonanzfeldstärken:

$$H \parallel c \quad \begin{aligned} H_{+5/2} &= H_0 - 4D' + (4/3)(a' - F'), \\ H_{+3/2} &= H_0 - 2D' - (5/3)(a' - F'), \\ H_{+1/2} &= H_0, \\ H_{-1/2} &= H_0 + 2D' + (5/3)(a' - F'), \\ H_{-3/2} &= H_0 + 4D' - (4/3)(a' - F'). \end{aligned} \quad (3)$$

Hierbei ist H_0 durch $h\nu = g \beta H_0$ definiert ($\beta =$ BOHRsches Magneton). Durch den Strich hinter den Konstanten D, F und a werde angedeutet, daß diese jetzt in Gauß-Einheiten gemessen werden. Aus dem unter der Orientierung $H \parallel c$ aufgenommenen EPR-Spektrum lassen sich somit die Konstanten g, D und $a - F$ bestimmen; eine direkte Messung von a und F ist im Falle $H \parallel c$ (wie auch $H \perp c$) nicht möglich.

Bei allgemeiner Orientierung des Kristalles bezüglich H ist die Eigenwertsgleichung des Operators (1) nicht mehr geschlossen lösbar, und man ist dann auf Störungsrechnung angewiesen, um die Resonanzfeldstärken H_M näherungsweise zu bestimmen. Die von BLEANEY und TRENAM ⁸ entwickelten Beziehungen für ein $^6S_{5/2}$ -Ion im axialsymmetrischen Kristallfeld sind für das System $ZnO : Mn^{++}$ infolge des großen Wertes von D bei der von uns verwendeten Mikrowellenfrequenz (9300 MHz) nicht mehr ausreichend und müßten durch Terme dritter Ordnung in D'/H ergänzt werden.

Eine weitere Komplikation tritt dadurch ein, daß die Mn^{++} -Ionen im Wurtzitgitter an zwei Punkten verschiedener Symmetrie bezüglich H eingebaut werden können. Die kubischen Feldanteile in diesen beiden Lagen, welche durch eine 60° -Drehung um die c -Achse ineinander übergeführt werden können, sind bei allgemeiner Orientierung des Kristalles bezüglich H verschieden, so daß die fünf Feinstrukturlinien in Dubletts aufspalten. Aus dem Betrag dieser Aufspaltung kann, wie weiter unten gezeigt wird, der Parameter a des kubischen Feldanteiles unabhängig von F bestimmt werden. Die Aufspaltung verschwindet, u. a. für die Orientierungen $H \parallel c$ und $H \perp c$, da dann die beiden verschiedenen Lagen der Mn^{++} -Ionen im ZnO-Gitter nicht unterscheidbar sind.

Hyperfeinstruktur (HFS)

Die Wechselwirkung der fünf ungepaarten Elektronen des Mn^{++} -Ions mit dem Mn^{55} -Kern, Kernspin $I = 5/2$, die Kern-ZEEMAN-Energie sowie die Quadrupol-Wechselwirkung mit der Axialkomponente des Kristallfeldes führen zu einer weiteren Aufspaltung der sechs Feinstruktur-Niveaus in je sechs HFS-Niveaus. Der Spin-HAMILTON-Operator (1) der Fein-

sätzlichen Glieder des Spin-HAMILTON-Operators für das System $ZnO : Mn^{++}$ vernachlässigt werden können.

⁹ J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **17a**, 189 [1962]; diese Arbeit befaßt sich mit der EPR des zu Mn^{++} isoelektronischen Fe^{++} -Ions in ZnO.

⁸ B. BLEANEY u. R. S. TRENAM, Proc. Roy. Soc., Lond. A **223**, 1 [1954]. Eine Erweiterung dieser Theorie wurde von G. F. KOSTER u. H. STATZ, Phys. Rev. **113**, 445 [1959], durchgeführt. Wir glauben jedoch, daß die dort angegebenen zu-

struktur muß also durch den folgenden Operator ergänzt werden:

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - g_I \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + P(I_z^2 - (1/3) I(I+1)). \quad (4)$$

Die beiden letzten Terme in (4) hängen nur von der Kernspin-Quantenzahl m ab und sind daher für die „erlaubten“ EPR-Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ ohne Belang. Die Feldlage der „verbotenen“ EPR-Übergänge, $\Delta m = \pm 1$, $\Delta M = \pm 1$, ± 2 , welche wir unter speziellen Bedingungen beobachten konnten, wird hingegen durch die Kern-ZEEMAN-Energie und die Kern-Quadrupol-Energie beeinflusst. Hierüber wird in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

Für den Sonderfall $H \parallel c$ läßt sich die Aufspaltung der fünf Feinstrukturlinien infolge der HFS-Wechselwirkung mit Hilfe von Störungsrechnung noch verhältnismäßig leicht analysieren, die für das System $\text{ZnO} : \text{Mn}^{++}$ bei X-Band-Frequenzen allerdings bis zur dritten Ordnung durchgeführt werden muß. Bei der Orientierung $H \parallel c$ sind die zu D und F proportionalen Operatoren der axialsymmetrischen Komponente des Kristallfeldes diagonal, so daß die Eigenfunktionen der sechs Feinstruktur-Niveaus durch $|M\rangle$ gegeben sind. Hierbei haben wir allerdings Terme der Ordnung a'/H außer acht gelassen, die in unserem Falle vernachlässigbar klein sind.

Die Gesamtenergie $W_{M,m}$ der durch die HFS-Wechselwirkung $A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ in $(2S+1)(2I+1) = 36$ Niveaus aufgespaltenen Terme des Mn^{++} -Ions kann

dann der Arbeit von LACROIX¹⁰ entnommen werden:

$$\begin{aligned} W_{M,m} = & W_M + A M m \\ & + (A^2/4) \left[\frac{F(M) f(-m)}{W_M - W_{M-1}} - \frac{F(-M) f(m)}{W_{M+1} - W_M} \right] \\ & + (A^3/4) \left[\frac{F(M) f(-m)}{(W_M - W_{M-1})^2} (M - m - 1) \right. \\ & \quad \left. - \frac{F(-M) f(m)}{(W_{M+1} - W_M)^2} (M - m + 1) \right] + \dots, \end{aligned} \quad (5)$$

wobei $F(M) = (S+M)(S-M+1)$

und $f(m) = (I+m)(I-m+1)$

ist, mit $S = I = 5/2$. Die Feinstruktur-Niveaus W_M sind durch die Beziehungen (2) gegeben, in welchen die Glieder $20 a^2/9$ vernachlässigt seien.

Bei der Ableitung dieser Formel wurde A als isotrop vorausgesetzt. Diese Annahme ist streng genommen sicher nicht gültig, da sich die Axialsymmetrie des Kristallfeldes auch in A widerspiegeln sollte. Wir glauben jedoch, daß die Anisotropie von A im vorliegenden Fall nur etwa 1% beträgt¹¹ und damit vernachlässigbar klein ist, da sie sich für $H \parallel c$ erst im Term zweiter Ordnung in A bemerkbar macht.

Die Kern-ZEEMAN- und die Quadrupol-Energie liefern zu (5) für $H \parallel c$ noch die Beiträge

$$-g_I \beta H m + P[m^2 - (1/3) I(I+1)], \quad (6)$$

die jedoch, wie schon erwähnt wurde, nur von der Kernspin-Quantenzahl m abhängen und sich daher bei den „erlaubten“ EPR-Übergängen $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ herausheben. Für $M-1 \rightarrow M$ ergibt sich dann aus (5) für $H \parallel c$

$$\begin{aligned} h\nu = & g \beta H_0 = g \beta H + (2M-1) D + k(a-F) + A m + [A^2/(2g\beta H)] [I(I+1) - m^2 + m(2M-1)] \\ & + [(A^3/(2g^2\beta^2 H^2))] [(2I(I+1) - 3m^2)(2M-1) - m(S(S+1) + I(I+1) - 3M^2 + 3M - m^2 - 2)] \\ & - [A^2 D/(2g^2\beta^2 H^2)] [(3I(I+1) - 3m^2)(2M-1) - m(2S(S+1) - 6M^2 + 6M - 3)], \end{aligned} \quad (7)$$

wobei $k = -4/3, +5/3, 0, -5/3, +4/3$ für $M = +5/2, +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$. Man beachte das Auftreten des gemischten Gliedes $\propto A^2 D$. Mischglieder des Typs $A^2(a-F)$ und $A^2 a$ sind für das System $\text{ZnO} : \text{Mn}^{++}$ bei X-Band-Frequenzen vernachlässigbar klein.

Da wir mit konstanter Mikrowellenfrequenz ν arbeiten und das Magnetfeld H variieren, ist (7) als Bestimmungsgleichung dritten Grades für die Resonanzfeldstärken $H_{M,m}$ aufzufassen¹². In erster Näherung haben wir dann:

$$H_{M,m} = H_0 - (2M-1) D' - k(a' - F') - A' m.$$

Dieser Wert sei in den Nenner des Terms zweiter Ordnung der Gln. (7) eingesetzt; er liefert dann weitere Beiträge zu den Termen dritter Ordnung $\propto A'^3$ und $\propto A'^2 D'$. Man erhält damit schließlich die Resonanz-

¹⁰ R. LACROIX, Helv. Phys. Acta **30**, 374 [1957].

¹¹ Für Mn^{++} -Ionen in Korund, Al_2O_3 , beträgt diese Anisot-

ropie 0,7 Gauß, siehe W. Low u. J. T. Suss, Phys. Rev. **119**, 132 [1960].

¹² Dieser Punkt wurde von LACROIX¹⁰ nicht berücksichtigt.

feldstärken $H_{M,m}$ in dritter Näherung für $H \parallel c$

$$H_{M,m} = H_0 - (2M-1) D' - k(a' - F') - A' m - [A'^2/(2H_0)] [I(I+1) - m^2 + m(2M-1)] \\ - [A'^3/(2H_0^2)] [2(I^2 + I - m^2)(2M-1) - m(S^2 + S - 3M^2 + 3M - 2)] \\ + (A' D'/H_0^2) [(I^2 + I - m^2)(2M-1) - m(S^2 + S - M^2 + M - 1)] . \quad (8)$$

II. Apparatur

Die EPR-Messungen wurden mit dem Varian X-Band-Spektrometer V-4500 durchgeführt. Die Modulationsfrequenz des Magnetfeldes betrug 100 kHz. Die ZnO-Kristalle wurden mit Vakuumfett auf einen Trolithalter geklebt, welcher um eine zum statischen Magnetfeld senkrechte Achse drehbar war. Durch zusätzliche niederfrequente (20–400 Hz) Modulation des 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 hierdurch bevorzugte Lagen des Kristalles bezüglich des statischen Magnetfeldes H , bei welchen die Feldlagen der EPR-Linien Extremalwerte durchlaufen, wie z. B. die Orientierung $H \parallel c$, genau einjustiert werden. Die Mikrowellenfrequenz wurde mit einer Schömandl-Frequenzdekade, Typ FD 3, gemessen, das statische Magnetfeld mit dem Varian-Fluxmeter, Modell F-8, und mit einem Hewlett-Packard-Frequenzzähler, Modell 524c. Die Umrechnung zwischen der Protonenresonanzfrequenz ν_p und dem Magnetfeld H erfolgte mit der Beziehung

$$\nu_p (\text{MHz}) = 4,2577 H (\text{Kilogauss}).$$

III. Analyse der Spektren für $H \parallel c$

Untersucht wurden einige natürliche tiefrote Zinkit-Kristalle sowie zwei synthetische ZnO-Kristallnadeln¹³ von einigen mg Gewicht, die durch Diffusion bei 1150 °C mit Mangan dotiert wurden.

Abb. 1 a und 1 b zeigen das EPR-Spektrum eines synthetischen ZnO : Mn^{++} -Kristalles für die Orientierungen $H \parallel c$ und $H \perp c$. Im ersteren Fall sind alle 30 zu erwartenden EPR-Linien sauber voneinander getrennt, und man beobachtet fünf Sätze von je sechs Übergängen, deren theoretisches Intensitätsverhältnis 5 : 8 : 9 : 8 : 5 beträgt. Natürliche Zinkit-Kristalle zeigen infolge ihrer wesentlich höheren Mangan-Konzentration erheblich breitere Linien, siehe Abb. 2. Im Falle der synthetischen Kristalle tritt zusätzlich eine schon früher¹⁴ gefundene Linie bei $g=1,957$ auf, welche paramagnetischen Donatoren zuzuordnen ist.

Die Bestimmung der Parameter g , A , D und $a-F$ aus dem Spektrum $H \parallel c$ wurde in der folgenden Weise vorgenommen: Mit Hilfe des von KELLER, GELLES und SMITH⁷ für das System ZnS : Mn^{++} (Wurtzit) benutzten Auswertverfahrens wurden zunächst g , A , D und $a-F$ aus (8) in zweiter Näherung berechnet, d. h. unter Vernachlässigung der Terme $\propto A^3$ und $\propto A^2 D$. Die so erhaltenen Werte wurden dann nachträglich mit den in (8) angegebenen Termen dritter Ordnung korrigiert. Es ergaben sich hiernach für die beiden synthetischen Kristalle bei 300 °K die folgenden Werte:

$$g_{\parallel} = 2,0012 \pm 0,0002, \\ |A| = 0,007410 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}, \\ |D| = 0,02362 \pm 0,00004 \text{ cm}^{-1}, \\ |a-F| = 0,000523 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1},$$

wobei $\text{sign } D = \text{sign } A = -\text{sign}(a-F)$. Für den Zinkit-Kristall ergab sich bei 300 °K

$$g_{\parallel} = 2,0014 \pm 0,0002, \\ |A| = 0,007423 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}, \\ |D| = 0,02354 \pm 0,00004 \text{ cm}^{-1}, \\ |a-F| = 0,000523 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}$$

und bei 77 °K

$$g_{\parallel} = 2,0014 \pm 0,0002, \\ |A| = 0,007496 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}, \\ |D| = 0,02316 \pm 0,00004 \text{ cm}^{-1}, \\ |a-F| = 0,000526 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}.$$

Die synthetischen ZnO-Kristalle zeigten bei 77 °K eine anomale Linienverbreiterung ihrer EPR-Spektren, worauf in Abschnitt V eingegangen wird. Die von DORAIN⁴ sowie von HALL, HAYES und WILLIAMS⁵ für einen Zinkit-Kristall bei 77 °K und 20 °K gefundenen Werte sind in grober Übereinstimmung mit den unseren. Der von DORAIN mit a bezeichnete Parameter entspricht der Größe $(a-F)/3$ in dieser Arbeit.

¹³ Wir danken Herrn Dr. G. BOGNER, Erlangen, für die synthetischen ZnO-Kristalle.

¹⁴ J. SCHNEIDER u. A. RÄUBER, Z. Naturforsch. **16 a**, 712 [1961].

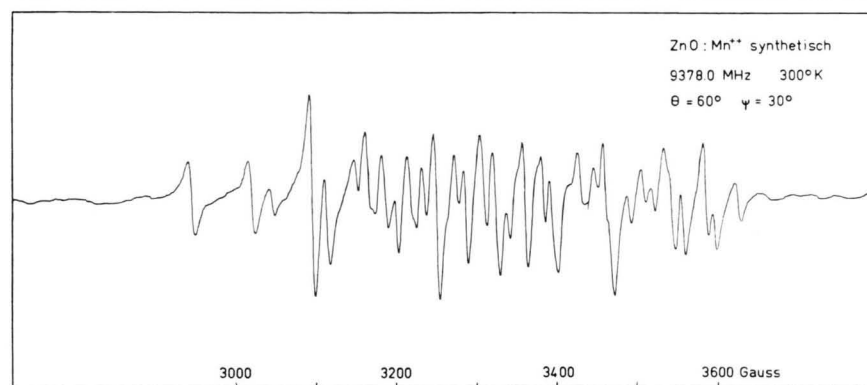
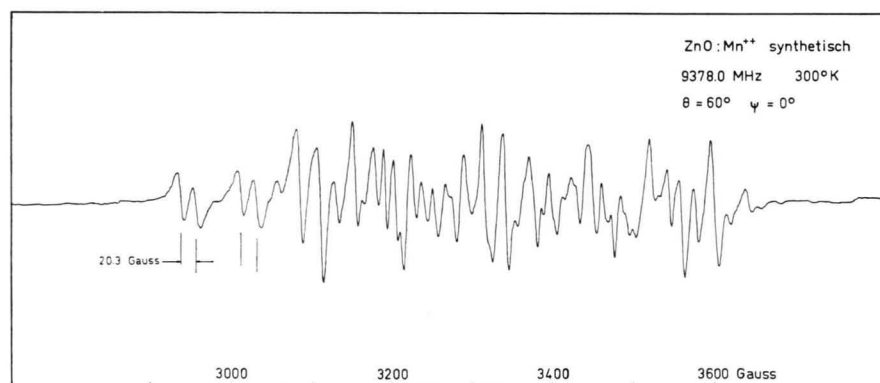
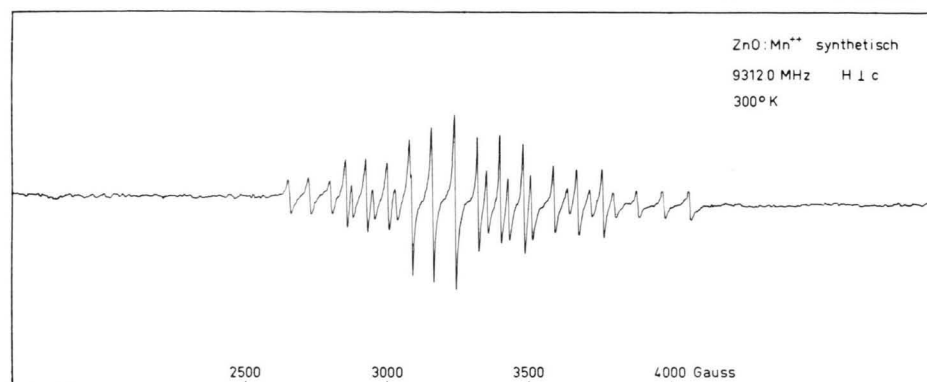
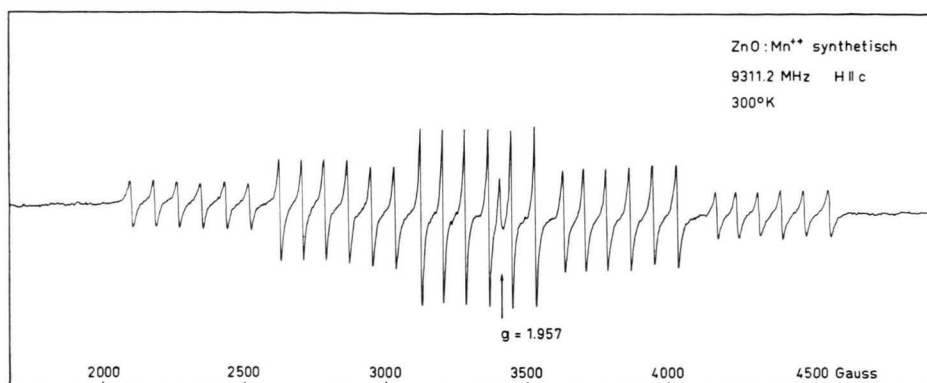


Abb. 1 a, 1 b. EPR-Spektrum von Mn^{2+} -Ionen in einem synthetischen ZnO -Kristall, aufgenommen für die Orientierungen $H \parallel c$ und $H \perp c$. Die Leitfähigkeit des Kristalles bei 300°K betrug $\sigma = 3,2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Abb. 3 a, 3 b. Aufspaltung der Feinstrukturlinien infolge der beiden verschiedenen Gitterpunkte der magnetischen Elementarzelle in der Wurtzitstruktur, bei Drehung des Kristalles um die hexagonale c -Achse, Drehwinkel ψ . Die Aufspaltung ist am niederen Feldende deutlich zu erkennen; sie ist maximal für $\psi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ \dots$ (3 a), und sie verschwindet für $\psi = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ$ (3 b).

Abb. 2. EPR-Spektrum von Mn^{++} -Ionen in einem natürlichen Zinkit-Kristall für die Orientierung $H \parallel c$.

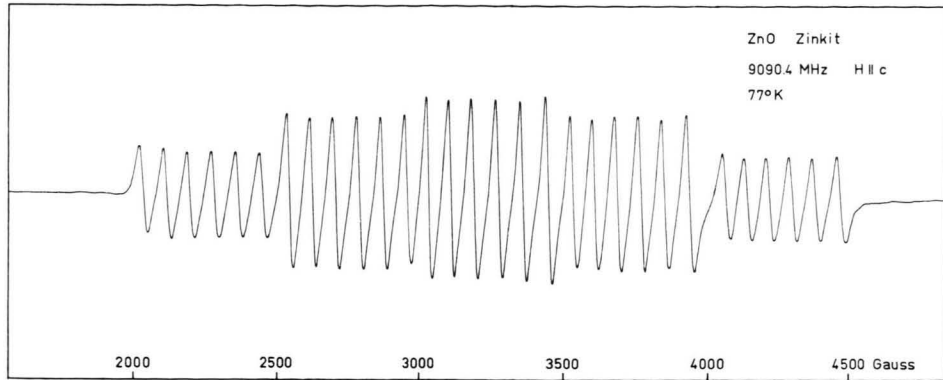
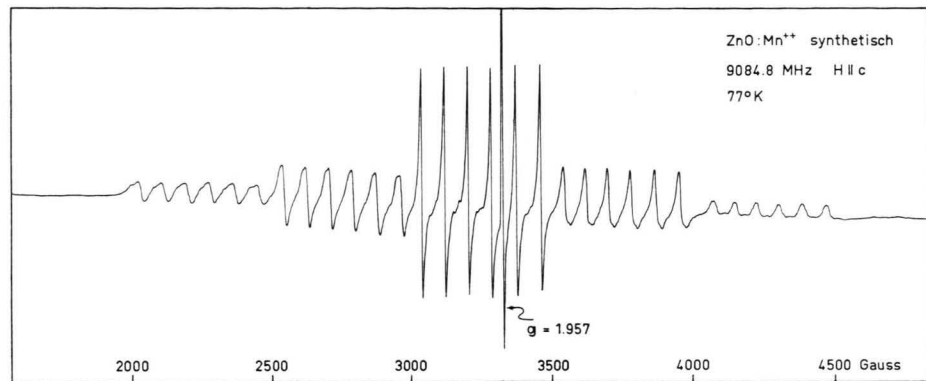


Abb. 5. EPR-Spektrum von Mn^{++} -Ionen in einem synthetischen ZnO-Kristall bei 77 °K. Man vgl. mit Abb. 1 a.



IV. Bestimmung von $|a|$

Der Parameter a des kubischen Feldanteils ist für die Theorie der Kristallfeldaufspaltung von $^6S_{5/2}$ -Ionen von besonderer Bedeutung. Wie schon weiter oben erwähnt wurde, läßt sich aus der Analyse des Spektrums $H \parallel c$ nur die Größe $a - F$ bestimmen, nicht jedoch der Absolutwert von a und F . Andererseits wurde darauf hingewiesen, daß die Mn^{++} -Ionen im ZnO-Gitter zwei Lagen verschiedener Symmetrie bezüglich H einnehmen können, wodurch die fünf Feinstrukturlinien in Dubletts aufspalten. Die Größe dieser Aufspaltung hängt nur von a ab und läßt sich folgendermaßen berechnen:

Durch Störungsrechnung erster Ordnung in a erhält man für den Beitrag des Operators

$$(a/6) (S_z^4 + S_y^4 + S_x^4 - 707/16)$$

zu den Resonanzfeldstärken H_M der fünf erlaubten Feinstrukturübergänge die Ausdrücke¹⁵

$$\begin{aligned} \pm 5/2 \rightleftharpoons \pm 3/2: & \mp 2(1 - 5\varphi) a', \\ \pm 3/2 \rightleftharpoons \pm 1/2: & \pm (5/2)(1 - 5\varphi) a', \\ -1/2 \rightarrow +1/2: & 0, \end{aligned} \quad (9)$$

mit $\varphi = n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2$. Hierbei sind n_1, n_2, n_3 die Richtungscosinus des statischen Magnetfeldes bezüglich der kubischen Achsen der beiden kubischen Kristallfeldanteile. Wir betrachten jetzt die folgende Orientierung: Die c -Achse des hexagonalen Kristalles bilde mit dem statischen Magnetfeld H den Winkel ϑ , und ψ sei der Drehwinkel um die c -Achse. Für $\psi = 0^\circ$ liege die $[100]$ -Achse des kubischen Feldanteiles eines der beiden möglichen Gitterpunkte in der von H und c aufgespannten Ebene. Für diesen gilt dann:

$$\begin{aligned} n_1 &= (1/\sqrt{3}) \cos \vartheta + \sqrt{2/3} \sin \vartheta \cos \psi, \\ n_2 &= (1/\sqrt{3}) \cos \vartheta + \sqrt{2/3} \sin \vartheta \cos(\psi + 120^\circ), \\ n_3 &= (1/\sqrt{3}) \cos \vartheta + \sqrt{2/3} \sin \vartheta \cos(\psi + 240^\circ). \end{aligned} \quad (10)$$

Die entsprechenden Richtungscosinus für den anderen Gitterpunkt gehen aus (10) durch die Transformation $\psi \rightarrow \psi + 60^\circ$ oder auch durch $\vartheta \rightarrow -\vartheta$ hervor.

Für die Aufspaltung δH der Feinstrukturlinien ergeben sich damit nach einigen trigonometrischen

¹⁵ R. DE L. KRONIG u. C. J. BOUWKAMP, Physica 6, 290 [1939].

Umformungen die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \pm 5/2 &\rightleftharpoons \pm 3/2: \\ \delta H &= (20\sqrt{2}/3) |\sin^3 \vartheta \cos \vartheta \cos 3\psi| a', \\ \pm 3/2 &\rightleftharpoons \pm 1/2: \\ \delta H &= (25\sqrt{2}/3) |\sin^3 \vartheta \cos \vartheta \cos 3\psi| a', \quad (11) \\ -1/2 &\rightarrow +1/2: \\ \delta H &= 0. \end{aligned}$$

Eine Aufspaltung der zentralen Feinstrukturlinie $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ tritt erst auf, wenn Glieder der Ordnung a'/H berücksichtigt werden, die im vorliegenden Fall jedoch vernachlässigbar klein sind. Den Beziehungen (11) ist zu entnehmen, daß für $\vartheta = 60^\circ$ sowie für $\psi = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ \dots$ eine maximale Aufspaltung zu erwarten ist.

Um diese theoretischen Voraussagen zu bestätigen, wurde eine Mangan-dotierte synthetische ZnO-Kristallnadel unter einem Winkel von $\vartheta = 60^\circ$ zum statischen Magnetfeld um die c -Achse gedreht, und das EPR-Spektrum in Schritten von 5° aufgenommen und vermessen. Hierfür mußte die Stirnfläche des rechteckigen TE₀₁₂-Resonators (Modell Varian V-4531) entfernt und durch eine andere ersetzt werden, welche eine Halterung für ein schräg eingeführtes Quarz-Kapillarrohr hatte, in das die ZnO-Nadel eingepaßt wurde. Auf das Quarzrohr wurde eine Winkelskala montiert, auf welcher ψ mit mindestens $0,5^\circ$ Genauigkeit abgelesen werden konnte. Der Winkel zwischen dem Quarzrohr und H wurde auf $\vartheta = 60^\circ$ einjustiert. Geringe Fehlorientierungen in ϑ machen sich hier nicht stark bemerkbar, da die Aufspaltung δH nach (11) bei $\vartheta = 60^\circ$ ein breites Maximum durchläuft.

Die Abb. 3 a und 3 b zeigen zwei EPR-Spektren, welche unter $\vartheta = 60^\circ$ und $\psi = 0^\circ$ bzw. 30° aufgenommen wurden. Die Aufspaltung der Feinstrukturlinien ist am niederen Feldende des Spektrums 3 a für zwei $|5/2| \longleftrightarrow |3/2|$ -Übergänge deutlich zu erkennen. Die maximale Aufspaltung wurde auf dem Oszillographen einjustiert und betrug

$$5\sqrt{6} a'/4 = 20,3 \pm 0,3 \text{ Gauß.}$$

Hieraus ergibt sich für den Parameter des kubischen Feldanteiles der Wert:

$$\begin{aligned} |a'| &= 6,63 \pm 0,10 \text{ Gauß,} \\ |a| &= 0,000620 \pm 0,000005 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die restlichen Linien der Spektren 3 a und 3 b ließen sich wegen Überlappung nur schwer analysieren.

Die Winkelabhängigkeit der Aufspaltung bei Drehung um die c -Achse ist nach den Gln. (11) durch $|\cos 3\psi|$ gegeben; sie wiederholt sich also nach 60° , wie auch aus Abb. 4 ersichtlich ist. Die absolute Feldlage der Linien wiederholt sich jedoch erst nach 120° .

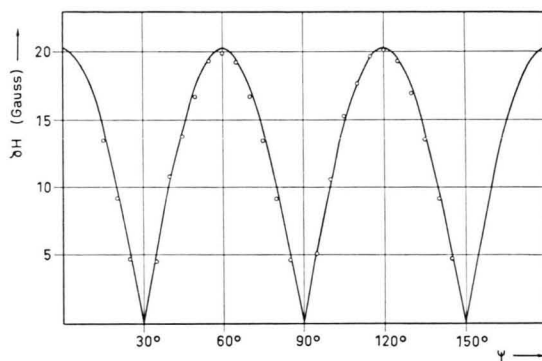


Abb. 4. Aufspaltung der beiden ersten Dubletts des Spektrums 3 a als Funktion des Drehwinkels ψ um die c -Achse. Die ausgezogene Kurve gibt den nach Gl. (11) zu erwartenden theoretischen Verlauf wieder, mit $a' = 6,63$ Gauß und $\vartheta = 60^\circ$.

Der für ZnO gefundene Wert für a' differiert nicht stark von dem für Mn^{++} -Ionen im tetraedrischen Kristallfeld des kubischen ZnS, $a' = 8,34$ Gauß, welcher von MATARRESE und KIKUCHI bestimmt wurde¹⁶. Diese Autoren haben auch erstmalig die hier beobachtete Aufspaltung der Feinstrukturlinien des Mn^{++} -Ions für die Wurtzitstruktur vorausgesagt.

Es sei abschließend noch darauf hingewiesen, daß eine Aufspaltung der Feinstrukturlinien auch in den EPR-Spektren von Mn^{++} - und Fe^{+++} -Ionen in pseudokubischen, synthetischen ZnS-Kristallen gefunden wurde¹⁷. Infolge von Stapelfehlern, „stacking faults“, sind hier submikroskopische rein kubische Kristallite um jeweils 60° um eine $[111]$ -Achse gegeneinander verdreht. Diese Achse ist also gegenüber den anderen Raumdiagonalen ausgezeichnet; sie fällt meist mit der Wachstumsrichtung zusammen. Die Theorie der hierdurch verursachten Aufspaltung der Feinstrukturlinien ist identisch mit derjenigen für die hexagonale Wurtzitstruktur.

¹⁶ L. M. MATARRESE u. C. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **1**, 117 [1956]. Das Vorzeichen von a ist positiv, siehe G. D. WATKINS, Phys. Rev. **110**, 986 [1958].

¹⁷ A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. **17a**, 266 [1962].

V. Das Verhalten synthetischer $ZnO : Mn^{++}$ -Kristalle bei 77 °K

Natürliche Zinkit-Kristalle zeigten qualitativ bei 300 °K und 77 °K das gleiche Verhalten. Lediglich die Werte für A und D waren geringfügig von der Temperatur abhängig. Wir beobachteten jedoch für die synthetischen Mangan-dotierten ZnO -Kristalle bei 77 °K ein anomales Verhalten: Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, nahm die Linienbreite der vier äußeren Sätze von Feinstruktur-Übergängen bei 77 °K ganz erheblich zu, ebenso die Intensität der Donatorlinie. Diese wurde schon früher¹⁴ an niederohmigen synthetischen ZnO -Kristallen und -Pulverproben gefunden. Der g -Faktor zeigte bei 77 °K eine Verschiebung zu kleineren Werten, er betrug für die beiden untersuchten $ZnO : Mn^{++}$ -Kristalle $2,0008 \pm 0,0002$ gegenüber $2,0012 \pm 0,0002$ bei 300 °K.

Obwohl wir noch keine ausreichende Erklärung für dieses Verhalten haben, möchten wir mit einigen Vorbehalten die folgenden Vermutungen aussprechen: Es fällt zunächst auf, daß nach Abb. 5 die Linienverbreiterung für die äußeren Sätze von Feinstrukturlinien wesentlich stärker ausgeprägt ist als für die inneren. Es ist daher naheliegend, ein bei tiefen Temperaturen auftretendes Störfeld rhombischer Symmetrie für die Zunahme der Linienbreiten verantwortlich zu machen. Hierdurch würde sich die Abhängigkeit des Effektes von der Feinstruktur-Quantenzahl M deuten lassen. Es kann jedoch nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob dieses Stör-

feld durch eine lokale rhombische Verzerrung des ZnO -Gitters um das Mn^{++} -Ion zustande kommt oder durch eine Wechselwirkung mit den paramagnetischen Donatoren, die ja bei 77 °K in wesentlich höherer Konzentration vorliegen. Die natürlichen Zinkit-Kristalle zeigen keine Donatorlinie und ihre beträchtliche Linienbreite ist temperaturunabhängig und nur durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung bedingt.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Breite der Mn^{++} -Linien, auch der zentralen, nach Dotierung in Zinkdampf stark zunahm. Die synthetischen $ZnO : Mn^{++}$ -Kristalle wurden hierbei mit etwas metallischem Zink in evakuierten Quarzampullen 24 Stdn. bei 1150 °C getempert und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Man beobachtet danach eine starke Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit², so daß die Zunahme der Breite aller Mn^{++} -Linien einem Relaxationsmechanismus zwischen freien Leitungselektronen und den Mn^{++} -Ionen zugeschrieben werden dürfte. Ein ähnliches Verhalten wurde von LAMBE und KIKUCHI⁶ für die EPR-Spektren von Mn^{++} -Ionen in niederohmigen CdS -Kristallen berichtet.

Wir danken Herrn Professor MECKE und Herrn Professor MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Institutes und für ihr dieser Arbeit entgegenbrachtes Interesse. Wir danken auch Herrn Dr. MÜLLER, Battelle Institut, Genf, für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und für die Diskussion einiger in dieser Arbeit angeschnittener Fragen, sowie der ALEXANDER-VON-HUMBOLDT-Stiftung, welche einem der Autoren, S. R. S., ein Stipendium gewährte.