

sprechend wird der Koeffizient  $\pi_{11}$  besonders groß<sup>1</sup>.

Bei Galliumarsenid hingegen liegen die Nebenminima in den [100]-Richtungen um etwa 1/3 eV über dem Minimum bei  $k=0$ , und die Leitungselektronen befinden sich, im Gegensatz zu dem Verhalten bei Germanium und Silicium, nur in diesem Minimum<sup>3</sup>. Unter mechanischer Spannung kann daher keine Umbesetzung sondern nur eine schwache Deformation des isotropen Minimums bei  $k=0$  auftreten, die nur eine geringe Widerstandsänderung bewirkt, wie es experimentell beobachtet wurde.

Beim Valenzband, das für die p-Leitung bestimend ist, sind die Verhältnisse komplizierter. Es findet sich zwar bei allen drei betrachteten Halbleitern – wie aus den bisherigen Untersuchungen bekannt ist – nur ein Maximum des Valenzbandes bei  $k=0$  ohne Nebenextrema. Dieses Maximum ist jedoch mehrfach entartet; denn es berühren sich hier zwei Bandsysteme mit unterschiedlichen effektiven

<sup>3</sup> H. EHRENREICH, J. appl. Phys. **32**, 2155 [1961].

Massen und dementsprechend mit verschiedenen Beweglichkeiten<sup>4</sup>.

Eine mechanische Spannung bewirkt, daß diese Entartung in bestimmten Kristallrichtungen aufgehoben wird. Man gelangt so zu einem Schema von überlagerten anisotropen Bandensystemen bei  $k=0$ , für deren Leitfähigkeitsverhalten ähnliche Überlegungen wie für das Leitungsband gelten.

So tritt sowohl bei Germanium, Silicium und auch Galliumarsenid ein besonders großer Piezowiderstandseffekt in den [111]-Richtungen auf, mit entsprechend großen Werten für  $\pi_{44}$ . Die Valenzelektronen werden bei allen diesen Halbleitern am stärksten durch eine mechanische Spannung beeinflußt, die in [111]-Richtungen, d. h. den Richtungen der homöopolaren Valenzen wirkt. Daß bei p-leitendem Galliumarsenid zudem der Koeffizient  $\pi_{11}$  merklich größer als bei Germanium und Silicium ist, könnte auf den heteropolaren Bindungsanteil dieser A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindung zurückzuführen sein.

<sup>4</sup> F. HERMAN, Proc. Inst. Radio Engrs **43**, 1703 [1955].

## Paramagnetische Resonanz von Mn<sup>++</sup>-Ionen in synthetischen und natürlichen ZnO-Kristallen (II)

### Analyse der verbotenen Übergänge $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1$

Von JÜRGEN SCHNEIDER und SUBHAS RANJAN SIRCAR

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforsch. **17 a**, 651–654 [1962]; eingegangen am 28. Mai 1962)

Forbidden hyperfine transitions  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2$  have been observed at X-band frequencies in the epr-spectra of Mn<sup>++</sup>-ions in ZnO single crystals. From the unequal separation between the  $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}, \Delta m = \pm 1$  transitions in the spectrum, a quadrupole coupling constant of  $P = 0.000016 \pm 0.000002 \text{ cm}^{-1}$  was obtained. Third order corrections to the hfs-energy had to be used in this analysis.

In einer vorangehenden Arbeit haben wir kürzlich die EPR-Spektren von Mn<sup>++</sup>-Ionen in natürlichen und synthetischen ZnO-Kristallen analysiert<sup>1</sup>. Lag die c-Achse des hexagonalen Kristalles parallel zum statischen Magnetfeld  $H$ , so waren fünf Sätze von je sechs EPR-Linien zu beobachten, welche den erlaubten Übergängen  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = 0$  entsprachen. Wird jedoch der Kristall aus der bevorzugten Orientierung  $H \parallel c$  herausgedreht, so erscheinen neue

<sup>1</sup> J. SCHNEIDER u. S. R. SIRCAR, Z. Naturforsch. **17 a**, 570 [1962]; auf diese Arbeit wird im folgenden unter (I) hingewiesen.

EPR-Linien, welche verbotenen Feinstruktur-Übergängen  $\Delta M = \pm 2, \Delta m = 0$  sowie verbotenen Hyperfeinstruktur-Übergängen  $\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2$  zuzuordnen sind.

Die Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  sind in Abb. 1 für den zentralen Feinstruktur-Übergang  $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  deutlich zu erkennen. Die verbotenen Linien ordnen sich paarweise zwischen die erlaubten Übergänge  $\Delta m = 0$  ein; man beobachtet insbesondere eine Abnahme der Aufspaltung der Doublets bei höheren Magnetfeldstärken  $H$ , die z. Tl. von der Quadrupol-Wechselwirkung des Mn<sup>55</sup>-Kernes mit der Axialkomponente des



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

hexagonalen ZnO-Kristallfeldes herrührt. Hieraus läßt sich die Quadrupol-Kopplungskonstante  $P$  bestimmen. Es sei daran erinnert, daß sich diese Größe aus den erlaubten  $\Delta m = 0$  nicht ermitteln läßt, da die Quadrupol-Energie, wie auch die Kern-ZEEMAN-

stallographischen Symmetrieeachse. Die Bedeutung der anderen Größen ist die gleiche wie in (I), jedoch läuft die Kernspin-Quantenzahl  $m$  jetzt von  $+I$  bis  $-I+1$ . Die Intensitäten der im Spektrum 1 auftretenden Doublets  $\Delta m = \pm 1$  entsprechen recht gut

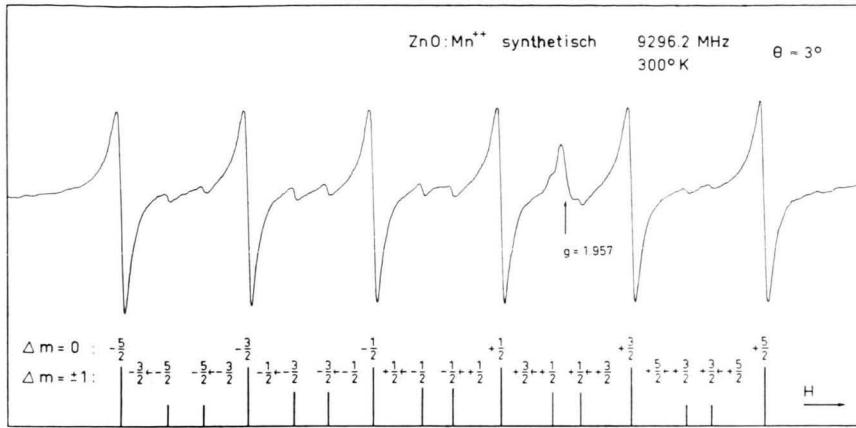


Abb. 1. Die zehn verbotenen Linien  $\Delta m = \pm 1$  des zentralen Feinstruktur-Überganges  $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ . Um diese Linien besser hervorzuheben, wurde der ZnO-Kristall um  $\vartheta = 3^\circ$  aus der Orientierung  $H \parallel c$  herausgedreht. Die Linie bei  $g = 1,957$  stammt von einem paramagnetischen Donator, siehe (I).

Energie, nur von der Kernspin-Quantenzahl  $m$  abhängen, und somit keinen Beitrag zur Feldlage der Übergänge  $\Delta m = 0$  liefern.

Der Mechanismus, welcher zum Auftreten der verbotenen Linien  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1, \pm 2$  im System ZnO : Mn<sup>2+</sup> führt, ist nicht an die Existenz eines Kern-Quadrupolmomentes gebunden. Diese Übergänge werden vielmehr durch Mischglieder vom Typ  $(S_z S_+) (S_- I_+)$  und  $(S_z S_-) (S_+ I_-)$  hervorgerufen, welche im Spin-HAMILTON-Operator auftreten, wenn das Magnetfeld  $H$  nicht parallel zur kristallographischen Symmetrieeachse, in unserem Fall der hexagonalen  $c$ -Achse, liegt. Verbotene Übergänge dieses Typs wurden erstmalig von SIERRO, LACROIX und MÜLLER<sup>2</sup> für das System TiO<sub>2</sub> : Cr<sup>3+</sup> gefunden, und kürzlich von BLEANEY und RUBINS<sup>3</sup> eingehender analysiert. Für das Intensitätsverhältnis zwischen den Linien  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  und den Linien  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$  gilt nach BLEANEY und RUBINS<sup>3</sup>:

$$\left( \frac{3 D' \sin 2 \vartheta}{4 H} \right)^2 \left( 1 + \frac{S(S+1)}{3 M(M-1)} \right)^2 (I(I+1) - m^2 + m). \quad (1)$$

Hierbei ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $H$  und der kri-

dem aus Gl. (1) zu erwartenden Verhältnis von 5 : 8 : 9 : 8 : 5.

### Berechnung der Feldlage der Linien $\Delta M = \pm 1$ , $\Delta m = \pm 1$

Die Feldlage dieser Übergänge läßt sich für  $H \parallel c$  leicht berechnen, da bei dieser Orientierung des Kristalles der Spin-HAMILTON-Operator des Mn<sup>2+</sup>-Ions noch eine verhältnismäßig einfache Struktur hat. Auch für  $\vartheta = 0^\circ$  konnten wir bei großer Verstärkung des Spektrometers die verbotenen Übergänge beobachten, obwohl diese hier nach Gl. (1) nicht auftreten sollten. Ihre endliche, wenn auch sehr kleine Intensität könnte sich durch die Mosaikstruktur des Kristalles oder auch durch von Fehlstellen erzeugte elektrische Störfelder deuten lassen.

In (I) hatten wir die Feldlage der Linien  $\Delta m = 0$  bis zur dritten Näherung in  $A'$  für  $H \parallel c$  berechnet. Aus den dort angegebenen Ausdrücken für die Energie des Mn<sup>2+</sup>-Ions, siehe Gln. (5) und (6), erhalten wir jetzt für die den zehn verbotenen Linien  $\Delta m = \pm 1$  des zentralen Feinstrukturüberganges  $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$  entsprechende Energiedifferenz, wiederum für den Fall  $H \parallel c$ :

$$m \rightarrow m - 1$$

$$\begin{aligned} h\nu &= g\beta H_0 = g\beta H + (A/2)(2m-1) \\ &\quad - (A^2/2)g\beta H(m^2-m+1/4) \\ &\quad + (A^3/4)g^2\beta^2 H^2(2m-1)(m^2-m+73/4) \\ &\quad - g_I\beta H + P(2m-1), \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>2</sup> J. SIERRO, R. LACROIX u. K. A. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **32**, 286 [1959].

<sup>3</sup> B. BLEANEY u. R. S. RUBINS, Proc. Phys. Soc., Lond. **77**, 103 [1961]; man beachte das erratum in Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 778 [1961].

$m - 1 \rightarrow m$

$$\begin{aligned} h\nu &= g\beta H_0 = g\beta H + (A'/2)(2m-1) \\ &\quad - (A'^2/2)g\beta H(m^2-m-67/4) \\ &\quad + (A'^3/4)g^2\beta^2 H^2(2m-1)(m^2-m-195/4) \\ &\quad + (8A^2D/g^2\beta^2H^2)(2m-1) \\ &\quad + g_I\beta H - P(2m-1). \end{aligned} \quad (3)$$

Die Beziehungen (2) und (3) sind wiederum als Bestimmungsgleichungen dritten Grades für die Resonanzfeldstärken  $H_{1/2,m}$  aufzufassen. In erster Näherung haben wir jetzt unter Vernachlässigung der Quadrupol- und Kern-ZEEMAN-Energie:

$$H_{1/2,m} = H_0 - (A'/2)(2m-1). \quad (4)$$

Durch Einführung gestrichener Größen  $A'$ ,  $D'$  sei angedeutet, daß diese jetzt in Gauss-Einheiten zu messen sind. Der obige Ausdruck, in den Nenner des Terms 2. Ordnung der Gl. (2) und (3) eingesetzt, liefert dann einen Beitrag zum Term 3. Ordnung  $\propto A'^3$ :

$m \rightarrow m - 1$

$$\begin{aligned} H_{1/2,m} &= H_0 - (A'/2)(2m-1) \\ &\quad + (A'^2/2)H_0(m^2-m+1/4) \\ &\quad - (9A'^3/2)H_0^2(2m-1) \\ &\quad + (g_I/g)H_0 - P'(2m-1), \end{aligned} \quad (5)$$

$m - 1 \rightarrow m$

$$\begin{aligned} H_{1/2,m} &= H_0 - (A'/2)(2m-1) \\ &\quad + (A'^2/2)H_0(m^2-m-67/4) \\ &\quad + (8A'^3/H_0^2)(2m-1) \\ &\quad - (8A'^2D'/H_0^2)(2m-1) \\ &\quad - (g_I/g)H_0 + P'(2m-1). \end{aligned} \quad (6)$$

$m$	$\delta H$ experimentell	$\delta H$ theoretisch $P'=0$	$\delta H$ theoretisch $P'=+0,17$ Gauss
$-\frac{3}{2}$	22,3 Gauss	21,0 Gauss	22,4 Gauss
$-\frac{1}{2}$	20,4	19,8	20,5
$+\frac{1}{2}$	18,5	18,6	18,6
$+\frac{3}{2}$	—	17,4	16,7
$+\frac{5}{2}$	14,9	16,2	14,8

Tab. 1. Aufspaltung  $\delta H$  der in fünf Doublets auftretenden Übergänge  $\Delta m = \pm 1$ . Die experimentellen Werte wurden bei 9295,6 MHz und 300 °K aufgenommen und sind den theoretisch zu erwartenden Werten gegenübergestellt.

In beiden Fällen läuft  $m$  von  $+5/2$  bis  $-3/2$ . Man beachte das Fehlen eines gemischten Terms vom Typ  $A'^2 D'$  für die fünf Übergänge  $m \rightarrow m - 1$ , ebenso das Verschwinden aller zu  $A'$  und  $P'$  propor-

tionalen Terme für die Linie  $m = +1/2 \rightarrow -1/2$ , deren Feldlage durch  $H_0 - (g_I/g)H_0$  gegeben ist. Die Aufspaltung der Doublets beträgt

$$\begin{aligned} \delta H &= (17A'^2/2)H_0 + 2(g_I/g)H_0 \\ &\quad - (25/2)(A'^3/H_0^2)(2m-1) \\ &\quad + (8A'^2D'/H_0^2)(2m-1) - 2P'(2m-1). \end{aligned} \quad (7)$$

## Ergebnisse

Apparative Einzelheiten wurden in (I) beschrieben. Die Feldlage der in Abb. 1 ersichtlichen Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  wurde durch graphische Interpolation auf dem Schreiberpapier bestimmt, da ihre Intensität für  $\vartheta = 0^\circ$  zu gering war, um eine direkte Feldmessung mit Protonenresonanz zuzulassen. Hierbei wurden die sechs intensiven Linien  $\Delta m = 0$  genau vermessen und dann als Feldmarker benutzt.

Die so bestimmte Aufspaltung  $\delta H$  der Doublets ist in der zweiten Spalte der Tab. 1 angegeben. Der Wert für  $m = +3/2$  ließ sich infolge Überlappung mit der Donator-Linie nicht sicher bestimmen. In der dritten Spalte sind die aus Gl. (7) zu erwartenden Aufspaltungen angegeben, welche zunächst unter Vernachlässigung einer Quadrupol-Wedelswirkung, d. h. für  $P' = 0$ , berechnet wurden. Hierbei benutzten wir  $g_I/g = +0,000377$  sowie die in (I) bestimmten Größen

$$g_{||} = 2,0012 \pm 0,0002,$$

$$A' = -79,3 \text{ Gauss},$$

$$D' = -252,7 \text{ Gauss}.$$

Das Vorzeichen von  $A'$  wurde negativ genommen. Die Mikrowellenfrequenz betrug 9295,6 MHz. Die so berechneten Aufspaltungen  $\delta H$ , Spalte 3 in Tab. 1, zeigen noch kleine, aber systematische Abweichungen von den experimentellen Werten. Durch Berücksichtigung einer geringen Quadrupol-Kopplung mit

$$P = +0,000016 \pm 0,000002 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{bzw. } P' = +0,17 \pm 0,02 \text{ Gauss}$$

ergibt sich eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, siehe Spalte 4. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß dieser Wert durch Terme 4. Ordnung, die bei der Berechnung von  $\delta H$  vernachlässigt wurden, noch beeinflußt werden kann, wenn diese Korrektur vermutlich auch recht klein sein dürfte.

Aus der absoluten Feldlage der Komponenten des zentralen Doublets  $m = \pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$  läßt sich der g-Faktor des Mn<sup>++</sup>-Ions sehr direkt bestimmen, da für diese Übergänge der Beitrag der Quadrupol-

Kopplung wie auch alle Korrekturglieder 3. Ordnung verschwinden, für den Übergang  $m = +1/2 \rightarrow -1/2$  sogar auch dasjenige 2. Ordnung in  $A'$ . Mit  $g_{\parallel}/g = +0,000377$  ergab sich hiermit

aus  $m = +1/2 \rightarrow -1/2$ :

$$g_{\parallel} = 2,0011 \pm 0,0002$$

und aus  $m = -1/2 \rightarrow +1/2$ :

$$g_{\parallel} = 2,0012 \pm 0,0002$$

in Übereinstimmung mit dem schon früher (I) für synthetische ZnO : Mn<sup>++</sup>-Kristalle gefundenen Wert von  $g_{\parallel} = 2,0012 \pm 0,0002$ .

Wurde der Kristall aus der bevorzugten Orientierung  $H \parallel c$  herausgedreht, so nahm die Intensität der Linien  $\Delta m = \pm 1$  stark zu, entsprechend dem von Gl.(1) geforderten  $\sin^2 2\vartheta$ -Gesetz, und übertraf bei  $\vartheta = 45^\circ$  die Intensität der Übergänge  $\Delta m = 0$ . Das Spektrum wird dann sehr komplex und lässt sich infolge Überlappung der Linien nur schwer analysieren, siehe Abb. 3 a, b in (I). Man beobachtet dann auch die Übergänge  $\Delta m = \pm 2$ , deren Intensität ebenfalls von BLEANEY und RUBINS<sup>3</sup> berechnet wurde, sowie verbotene Feinstruktur-Übergänge  $\Delta M = \pm 2$ . Die letzteren gruppieren sich um  $H_0/2 \approx 1600$  Gauss. Für  $\vartheta = 55^\circ$  betrug das Intensitätsverhältnis zwischen den Übergängen  $\Delta M = \pm 2$  und den Übergängen  $\Delta M = \pm 1$  etwa 1 : 25.

Verbotene Übergänge  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = \pm 1$  wurden kürzlich von FOLEN<sup>4</sup> im EPR-Spektrum von Mn<sup>++</sup>-Ionen in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korund) bei 24 000 MHz beobachtet. Auch hier ist bei höheren Feldstärken eine Abnahme der Aufspaltung  $\delta H$  der Doublets festzustellen, welche für  $\vartheta = 10^\circ$  die Werte 20, 17, 13, 10 und 7 Gauss annimmt. Indes differieren die von FOLEN für die Auswertung des Spektrums  $\Delta m = \pm 1$  benutzten Formeln von den in dieser Arbeit angegebenen; eine nachträgliche Analyse seiner Meßwerte mit Hilfe der Gl. (7) ergab eine Quadrupol-Kopplungskonstante von  $P' = (+1,05 \pm 0,20)$  Gauss, die etwas höher liegt als der von FOLEN angegebene Wert:  $P' = (+0,7 \pm 0,2)$  Gauss. Hierfür mußte die Gl.(7) durch Multiplikation der zu  $A'^2 D'$  und  $P'$  proportionalen Terme mit dem Faktor  $(3 \cos^2 \vartheta - 1)/2$  für den Fall  $\vartheta \neq 0^\circ$  erweitert werden.

Wir danken Herrn Prof. R. MECKE und Herrn Prof. W. MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Institutes und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes 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.

<sup>4</sup> V. J. FOLEN, Phys. Rev. **125**, 1581 [1962].

## Untersuchungen an paramagnetischen Zentren in selbstaktivierten kubischen ZnS-Einkristallen

Von ARMIN RÄUBER, JÜRGEN SCHNEIDER und FRANK MATOSSI

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.<sup>1</sup>,  
Professur für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.  
(Z. Naturforsch. **17 a**, 654—661 [1962]; eingegangen am 12. Juni 1962)

Combined optical and EPR investigations have been performed on the Fe<sup>3+</sup>- and the A-center in synthetic cubic ZnS crystals. The A-center is believed to be the center responsible for the self-activated blue luminescence of ZnS. The A-center is oriented along the [111] axis of the cubic crystal. Its g-factor has axial symmetry with  $g_{\parallel} = 2,0530 \pm 0,0003$  and  $g_{\perp} = 2,0286 \pm 0,0003$ . Both centers appeared after excitation with uv at 77 °K and could be removed or enhanced by visible and near infrared radiation. The spectral response of quenching and generation was investigated between 0.3 and 2.0 μ. Quenching maxima occurred near 0.75—0.80 μ for the A-center and near 0.57 and 1.2 μ for the Fe<sup>3+</sup> ion. The observations are interpreted by hole excitation and hole transfer between the two centers.

Es wird allgemein angenommen, daß bei der Lumineszenz des ZnS die Mehrzahl der Vorgänge durch Umladungsprozesse sogenannter Zentren beschrieben werden kann. Diese können in Eigenfehlstellen des Gitters oder in eingebauten Fremdionen

bestehen. Schon häufig wurde darauf hingewiesen, daß viele dieser Zentren im un-ionisierten oder ionisierten Zustand Paramagnetismus zeigen sollten, so daß sich zur Untersuchung der Lumineszenzvorgänge die Methode der paramagnetischen Resonanz (EPR)

<sup>1</sup> Eckerstr. 4.