

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  $g_l/g = +0,000377$  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  $ZnO : Mn^{++}$ -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  $Mn^{++}$ -Ionen in  $Al_2O_3$  (Korund) bei 24 000 MHz beobachtet. Auch hier ist bei höheren Feldstärken eine Abnahme der Aufspaltung  $\delta H$  der Dubletts 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  $Fe^{3+}$ - 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  $\mu$ . Quenching maxima occurred near 0.75—0.80  $\mu$  for the A-center and near 0.57 and 1.2  $\mu$  for the  $Fe^{3+}$  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.



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.

anbietet. Diese hat insbesondere folgende Vorteile gegenüber anderen in der Lumineszenzforschung üblichen Methoden:

1. Es lassen sich oft Aussagen machen über die Natur des Zentrums und seine Symmetrie im Kristallgitter.

2. Man kann die Zentren direkt nachweisen im Gegensatz zu den indirekten Methoden wie Thermolumineszenz u. a. Außerdem lassen sich eine größere Zahl verschiedener Zentren nebeneinander betrachten, wenn ihre EPR-Signale genügend scharf sind.

3. Die Intensität der beobachteten EPR-Linie ist proportional der Zahl der paramagnetischen Zentren. Da die heutigen EPR-Spektrometer eine untere Nachweisgrenze von  $10^{11}$  bis  $10^{13}$  Spins haben, ist der analytische Nachweis und die quantitative Bestimmung recht geringer Spuren paramagnetischer Zentren möglich.

4. Die Konzentration der paramagnetischen Zentren lässt sich durch optische Einstrahlung und Temperaturänderung oft variieren. In Verbindung mit Untersuchungen der Lumineszenz und Photoleitung lassen sich Aussagen machen über die hierbei ablaufenden elektronischen Umladungsprozesse. Kinetische Versuche, wie An- und Abklingmessungen des Besetzungsgrades einzelner Zentren sind ebenfalls oft durchführbar.

Obwohl auf diese Möglichkeiten schon frühzeitig hingewiesen wurde, liegen bis jetzt noch wenig experimentelle Ergebnisse vor. Statische Suszeptibilitätsmessungen wurden von LARACH und TURKEVICH<sup>2</sup> sowie BOWERS und MELAMED<sup>3</sup> durchgeführt; diese Versuche zeigten, daß Halogen- und Kupfer-aktivierte ZnS-Phosphore keinen Paramagnetismus aufweisen.

Inzwischen liegen auch einige erste Ergebnisse aus Messungen der paramagnetischen Resonanz im Zinksulfid vor, bei denen optische Prozesse eine Rolle spielen. So beobachtete TITLE<sup>4, 5</sup> ein EPR-Signal in Gadolinium-dotiertem ZnS-Pulver nach Anregung bei  $385 \text{ m}\mu$ <sup>6</sup>. Paramagnetische Zentren in selbstaktiviertem ZnS-Pulver wurden von KASAI

und OTOMO<sup>7</sup> nach UV-Bestrahlung bei  $77^\circ\text{K}$  gefunden. Die Überführung von zweiwertigem Eisen in die dreiwertige Stufe wurde von uns kürzlich in synthetischen kubischen ZnS-Kristallen nachgewiesen<sup>8</sup>. Die vorliegende Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit optischer Beeinflussung des von KASAI und OTOMO beschriebenen A-Zentrums<sup>7</sup> und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums<sup>8</sup> in ZnS-Kristallen eigener Herstellung, die zum Teil selbstaktivierte Lumineszenz (SA-Lumineszenz) zeigten.

Selbstaktiviertes ZnS wird meist durch Glühen von lumineszenzreinem ZnS mit Halogeniden hergestellt und zeigt bei Anregung mit  $365 \text{ m}\mu$  (Hg-Linie) ein sogen. „himmlblaues Leuchten“ (Maximum ca.  $470 \text{ m}\mu$ )<sup>9, 10</sup>. Für das verantwortliche Lumineszenzzentrum wurden verschiedene Modelle vorgeschlagen. So nehmen KRÖGER und VINK<sup>11</sup> Kationenlücken an, PRENER und WILLIAMS<sup>12</sup> Assoziate von Zinklücken mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf Schwefel-Platz, während RIEHL und Mitarbeiter<sup>9</sup> vermuten, daß Sauerstoff am Auftreten der SA-Lumineszenz maßgeblich beteiligt ist. SAMELSON und LEMPICKI<sup>13</sup> berichteten kürzlich über optische Untersuchungen an selbstaktivierten ZnS-Einkristallen und schreiben die SA-Lumineszenz Zinklücken zu, während sie für die kürzerwellige „SAL-Lumineszenz“ Assoziate von Zinklücken mit Halogenionen verantwortlich machen.

## Die Kristalle

Die Kristalle wurden nach der von NISHIMURA<sup>14</sup> beschriebenen Methode durch Sublimation in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Stickstoff hergestellt. Die Ausgangssubstanz war lumineszenzreines ZnS der Firma Riedel de Haen, das durch die Herstellung größere Mengen Chlorid enthielt. Ohne weiteren Halogenidzusatz erhielten wir so chlorhaltige blauleuchtende Einkristalle. Sie zeigten ein kubisch-hexagonales Mischwachstum. Nach längerem Tempern in evakuierten Quarzampullen bei  $900^\circ\text{C}$  waren die Kristalle weitgehend kubisch, zeigten aber die bekannten Stapelfehler (stacking faults, submikroskopische Zwillingsbildung). Die Kristalle sind meist farblos und lassen sich gut spalten. Die Spaltflächen sind (110)-Flächen. Diese bilden sechs-seitige Prismen, deren Zonenachse

<sup>2</sup> S. LARACH u. J. TURKEVICH, Phys. Rev. **98**, 1015 [1955].

<sup>3</sup> R. BOWERS u. N. T. MELAMED, Phys. Rev. **99**, 1781 [1955].

<sup>4</sup> R. S. TITLE, Phys. Rev. Letters **4**, 502 [1960].

<sup>5</sup> R. S. TITLE, J. Phys. Chem. Solids **22**, 235 [1961].

<sup>6</sup> Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. TITLE ist diese Resonanz jedoch nicht dem  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion zuzuschreiben, sondern  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen.

<sup>7</sup> P. H. KASAI u. Y. OTOMO, Phys. Rev. Letters **7**, 17 [1961].

<sup>8</sup> A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. **17a**, 266 [1962].

<sup>9</sup> N. RIEHL u. H. ORTMANN, Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Verlag Chemie, Weinheim 1957.

<sup>10</sup> W. VAN GOOL u. A. P. CLEIREN, Z. Naturforsch. **16a**, 948 [1961]. — W. VAN GOOL, Thesis, University of Amsterdam 1961.

<sup>11</sup> F. A. KRÖGER u. H. J. VINK, J. Chem. Phys. **22**, 250 [1954].

<sup>12</sup> J. S. PRENER u. F. E. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **25**, 361 [1956].

<sup>13</sup> H. SAMELSON u. A. LEMPICKI, Phys. Rev. **125**, 901 [1962].

<sup>14</sup> J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].

die den beiden Zwillingsanteilen gemeinsame [111]-Richtung ist. Diese bevorzugte Achse mit pseudohexagonaler Symmetrie fällt bei unseren Kristallen etwa mit ihrer Wachstumsachse zusammen und sei mit  $[111]_W$  bezeichnet. Alle anderen [111]-Richtungen gehören jeweils nur einem Zwillingsanteil an. Die durch die Stapelfehler ausgezeichneten, beiden Zwillingsanteilen gemeinsamen Spaltflächen werden entsprechend mit  $(110)_W$  gekennzeichnet.

Abb. 1 zeigt die Luminesenzspektren dreier typischer Kristalle bei Zimmertemperatur. Eine Gruppe von Kristallen (Beispiel XIV-2) zeigt fast ausschließlich SA-

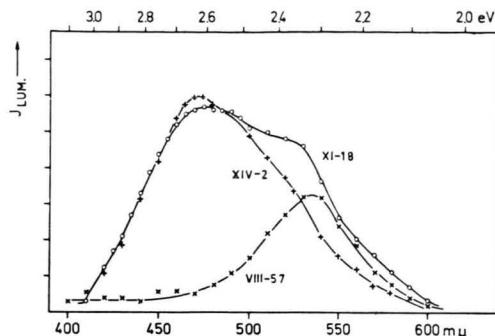


Abb. 1. Emissionsspektren dreier typischer ZnS-Kristalle bei 300 °K. Anregung mit der 365 mμ Hg-Linie.

Lumineszenz (Maximum bei  $470 \text{ m}\mu$ ), eine andere Gruppe eine grüne Lumineszenz bei ca.  $530 \text{ m}\mu$  (VIII-57). Dazwischen gibt es alle Arten von Übergangstypen, die beide Banden mehr oder weniger intensiv zeigen (Beispiel XI-18). Der Ursprung der grünen Lumineszenz ist uns nicht bekannt.

### Nachweis paramagnetischer Zentren durch EPR

Die im folgenden beschriebenen EPR-Versuche wurden bei 9,1 GHz mit einem Varian V-4500-Spektrometer durchgeführt. Das statische Magnetfeld war mit 100 kHz moduliert. Einzelheiten über Halterung und Orientierung der Kristalle finden sich in einer vorangehenden Arbeit<sup>8</sup>.

Bei Zimmertemperatur zeigten die meisten der von uns untersuchten synthetischen ZnS-Kristalle, auch unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, lediglich das EPR-Spektrum geringer Spuren von  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen in kubischer Symmetrie. Bei 77 °K beobachtete man nach UV-Bestrahlung zusätzlich das EPR-Spektrum von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, über das wir kürzlich schon berichtet haben<sup>8</sup>. In undotierten Kristallen höheren Reinheitsgrades, die die blaue Emissionsbande der SA-Lumineszenz zeigen, fanden wir eine Reihe von weiteren EPR-Signalen, von denen wir jedoch bisher nur das intensivste genauer un-

tersucht haben: Die Feldlage dieses Spektrums lässt sich durch einen axialsymmetrischen g-Faktor

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \vartheta + g_{\perp}^2 \sin^2 \vartheta \quad (1)$$

mit  $g_{\parallel} = 2,0530 \pm 0,0003$  und  $g_{\perp} = 2,0286 \pm 0,0003$  beschreiben. Hierbei ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen dem statischen Magnetfeld  $H$  und der Symmetriechse des Zentrums, die in [111]-Achsen des kubischen Kristalles liegt. Dieses Zentrum ist höchstwahrscheinlich identisch mit dem „A-Zentrum“, welches KASAI und OTOMO<sup>7</sup> in selbstaktiviertem ZnS-Pulver, kürzlich auch an einem Einkristall<sup>15</sup>, nach UV-Bestrahlung bei 77 °K beobachteten. Die von KASAI und OTOMO angegebenen Werte des g-Faktors,

$$g_{\parallel} = 2,052 \pm 0,001, \quad g_{\perp} = 2,027 \pm 0,005 \quad (7)$$

bzw.

$g_{\parallel} = 2,0530 \pm 0,0005, \quad g_{\perp} = 2,0275 \pm 0,0010$ <sup>15</sup> sind innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit den unseren.

Da alle von uns bisher untersuchten synthetischen ZnS-Kristalle Zwillingsbildung zeigen, sind für das EPR-Spektrum des A-Zentrums sieben Linien zu erwarten, entsprechend den sieben verschiedenen [111]-Achsen, längs derer das A-Zentrum orientiert sein kann. Die  $[111]_W$ -Achse hat hierbei gegenüber den anderen [111]-Achsen doppeltes statistisches Gewicht, da sie beiden Zwillingsanteilen gemeinsam ist. Bei Drehung des Kristalles um die  $[110]_W$ -Achse, senkrecht zum statischen Magnetfeld  $H$ , bilden zwei weitere Paare von [111]-Achsen den

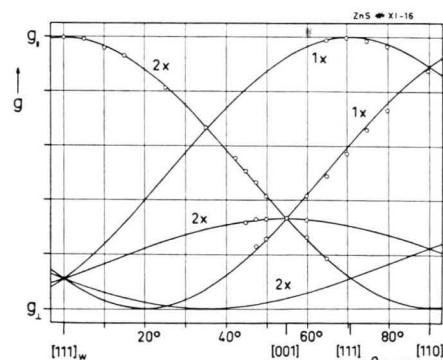


Abb. 2. Winkelabhängigkeit der EPR-Linien der fünf A-Zentren, welche bei einer Drehung um die  $[110]_W$ -Achse unterscheidbar sind.  $\theta$  ist der Winkel zwischen dem statischen Magnetfeld und der  $[111]_W$ -Achse. Für die beiden Zentren, deren Symmetriechse parallel  $[111]_W$  liegt, ist  $\theta = \vartheta$ . 9092 MHz, 77 °K.

<sup>15</sup> P. H. KASAI u. Y. OTOMO, private Mitteilung. Die Zuordnung von  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  in Anm.<sup>7</sup> ist inkorrekt und muß vertauscht werden.

gleichen Winkel mit  $H$ , so daß dann nur noch fünf verschiedene Lagen des A-Zentrums zu unterscheiden sind. Die Winkelabhängigkeit dieser fünf möglichen Linien wurde aus Gl. (1) mit den oben angegebenen Werten für  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  berechnet und ist in Abb. 2 mit den Meßpunkten verglichen.

Es ist bemerkenswert, daß die Linienbreiten sehr stark winkelabhängig waren. Für die Orientierung  $\vartheta = 0^\circ$  und  $\vartheta = 54,7^\circ$ , d. h.  $H \parallel [111]$  und  $H \parallel [100]$ , durchlief die Linienbreite ein Minimum und betrug dann etwa 1 Gauss. Die oben angegebenen Werte für  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  ließen sich aus der Feldlage dieser Linien mit guter Genauigkeit bestimmen. Oberhalb  $\vartheta = 54,7^\circ$  nahm die Linienbreite aber dann so stark zu, daß bei  $\vartheta = 90^\circ$  überhaupt kein EPR-Signal mehr zu beobachten war. Dieses Verhalten ist in den Abb. 3 a, b, c für die drei bevorzugten Orientie-

rkungen für die recht ungewöhnliche Winkelabhängigkeit der Linienbreiten.

Die Struktur des A-Zentrums kann aus den augenblicklich vorliegenden EPR-Daten nicht eindeutig festgelegt werden, da in den Spektren bisher keinerlei Hyperfeinstruktursignale aufzufinden waren, die von den mit Kernspin behafteten Isotopen  $Zn^{67}$  und  $S^{33}$  zu erwarten wären oder von einem im A-Zentrum eventuell enthaltenen Fremdatom wie Chlor. Die positive Abweichung der  $g$ -Faktoren von dem des freien Elektronenspins,  $g = 2,0023$ , zeigt jedoch, daß man ein eingefangenes Defektelektron vorliegen hat. KASAI und OTOMO identifizieren das A-Zentrum mit einer Zinklücke, welche von einem assoziierten Chlorion und von drei Schwefelionen tetraedrisch umgeben ist, an welchen das Defektelektron hauptsächlich lokalisiert ist. Diese Struktur entspräche dem von PRENER und WILLIAMS<sup>12</sup> sowie von SAMELSON und LEMPICKI<sup>13</sup> für die SA- bzw. die SAL-Lumineszenz vorgeschlagenen Leuchtzentrum.

### Optische Beeinflussung der Zentren

Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf das A- und das  $Fe^{3+}$ -Zentrum, deren EPR-Spektren nach UV-Bestrahlung bei tiefen Temperaturen auftreten. Deshalb wurden alle folgenden Versuche bei 77 K durchgeführt. Beide Zentren lassen sich tilgen durch sichtbares Licht und nahe Ultrarot. Aufnahme der spektralen Abhängigkeit der Anregung und der Tilgung bei Bestrahlung sollte zu Aussagen führen über die Energien, die zur Umladung der Zentren notwendig sind.

Als Lichtquellen standen zur Verfügung eine Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips CS 150) und eine Deuteriumlampe (Leitz) für das UV, Projektionsglühlampen für das Sichtbare und das nahe IR. Die Lampen wurden benutzt in Verbindung mit Filtern, einem Monochromator (Leitz) mit Quarz- und Glasoptik und Interferenz-Verlauffiltern für den Bereich von  $0,4 - 2,0 \mu$ . Die Verlauffilter erwiesen sich als sehr günstig, da sie bei hoher Durchlässigkeit weitgehend lineare „Dispersion“ und Bandbreite besitzen, so daß notwendige Energiekorrekturen relativ klein bleiben.

Wir sehen ein Zentrum im EPR-Spektrum als Absorptionslinie, bzw. als deren erste Ableitung. Aus der Intensität der Linie schließen wir auf die Zahl der paramagnetischen Zentren. Wollen wir die Intensitäten zweier Linien vergleichen, so haben wir einmal die Breiten der Linien zu berücksichtigen. Diese

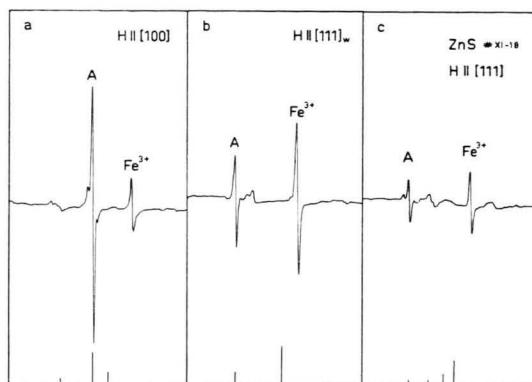


Abb. 3. EPR-Spektren des  $Fe^{3+}$ - und des A-Zentrums für drei bevorzugte Orientierungen des Kristalles. Die für das A-Zentrum theoretisch zu erwartenden Spektren sind am unteren Rande der Abbildung aufgetragen. Die  $Fe^{3+}$ -Linie ist die des zentralen Feinstruktur-Überganges  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ . 9094 MHz, 77 K.

rungen  $H \parallel [100]$ ,  $H \parallel [111]_w$  und  $H \parallel [111]$  illustriert. Die theoretisch zu erwartenden Spektren des A-Zentrums sind am unteren Rand der Abbildungen mit ihren statistischen Gewichten aufgetragen. Man beachte insbesondere das völlige Fehlen einer intensiven Linie bei höheren Feldstärken in den Spektren 3 b und 3 c. Neben dem Spektrum des A-Zentrums sind auch noch schwache Untergrundsignale zu erkennen, welche anderen, noch nicht identifizierten Zentren zuzuschreiben sind. Die Intensitäten der scharfen Linien in den Spektren 3 a, b, c entsprechen in guter Näherung dem aus ihren statistischen Gewichten zu erwartenden Intensitätsverhältnis von 5 : 2 : 1. Wir haben noch keine einwandfreie Er-

gehen bei der Intensitätsberechnung quadratisch ein, wenn die erste Ableitung der Absorptionslinie registriert wird. Zweitens haben wir die statistischen Gewichte beider Linien zu beachten, da bei einer bestimmten Orientierung des Kristalls der Anteil der richtig orientierten Zentren für die verschiedenen Zentren unterschiedlich sein kann. Orientiert man zum Beispiel den Kristall nach  $H \parallel [100]$ , so sind beim A-Zentrum in der stärksten Linie  $5/8$  der Gesamtintensität (s. Abb. 2). Beim  $\text{Fe}^{3+}$  fallen bei dieser Orientierung die den beiden Zwillingsanteilen gemeinsamen Übergänge  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$  nahezu zusammen<sup>8</sup>. Auf die resultierende  $\text{Fe}^{3+}$ -Linie entfallen dann  $9/35$  der Gesamtintensität.

Die optischen Versuche und ihre Ergebnisse seien nun näher beschrieben.

Bei der Untersuchung der spektralen Abhängigkeit der Anregung diente als Lichtquelle die Deuteriumlampe, verbunden mit dem Quarz-Monochromator. Um genügend Intensität zu erhalten, mußte mit recht großem Spalt gearbeitet werden (Bandbreite ca.  $15 \text{ m}\mu$ ). Die „EPR-Anregungsspektren“ wurden im Bereich 300 bis  $400 \text{ m}\mu$  punktweise aufgenommen. Vor jedem Anregungsversuch wurden die EPR-Linien durch jeweils gleichlange IR-Einstrahlung getilgt (s. u.). Darauf wurde die gewünschte anregende Wellenlänge eine bestimmte Zeit lang eingestrahlt und das EPR-Spektrum registriert. In Abb. 4 ist die resultierende Intensität

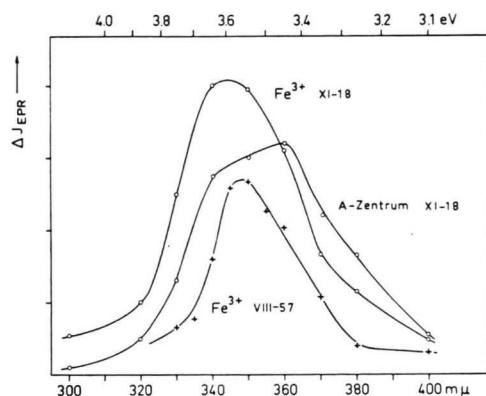


Abb. 4. EPR-Anregungsspektren des  $\text{Fe}^{3+}$ - und des A-Zentrums bei  $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$  für zwei verschiedene Kristalle.

gegen die Wellenlänge aufgetragen. Es ist nicht gelungen, bei größeren Wellenlängen bis  $2 \mu$  eine Anregung des A- oder des  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums zu erhalten, wenn der Kristall vorher ausgeheizt oder ausgeleuchtet worden war.

Strahlt man in einen durch UV angeregten Kristall Licht geeigneter Wellenlänge ein, so lassen sich die Konzentrationen der angeregten A- und Eisenzentren verändern. Abb. 5 zeigt das Ergebnis eines

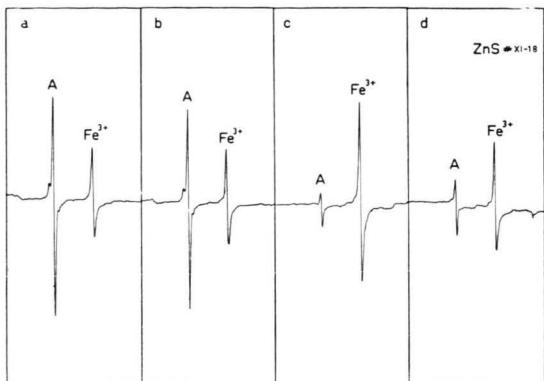


Abb. 5. Optische Umladung von  $\text{Fe}^{3+}$ - und A-Zentrum bei  $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$ ,  $H \parallel [100]$ . (a) Bei UV-Daueranregung, (b) 2 min nach Abschalten des UV, (c) anschließend 2 min Einstrahlung von  $0,91 \mu$ , (d) anschließend 2 min Einstrahlung von  $0,57 \mu$ .

typischen Versuchs. Schaltet man nach voller Anregung des Kristalls (Abb. 5 a) das UV ab, so fällt die Intensität der Linien schnell etwas ab (Abb. 5 b), um dann über längere Zeit praktisch konstant zu bleiben. Einstrahlung von  $0,8$  bis  $1,0 \mu$  führt zu einer Abnahme des A-Zentrums bei gleichzeitiger Verstärkung des  $\text{Fe}^{3+}$ -Signals (Abb. 5 c). Das zweiwertige Eisen kann also durch das UV nicht vollständig ionisiert gewesen sein. Folgt jetzt eine Einstrahlung von  $0,5$  bis  $0,6 \mu$ , so tritt umgekehrt eine Abnahme des dreiwertigen Eisens bei Verstärkung des A-Zentrums ein (Abb. 5 d). Führt man letzteren Versuch an einem voll angeregten Kristall durch, also ohne vorheriges Durchlaufen der Stadien b und c, so erhält man zwar eine Schwächung des  $\text{Fe}^{3+}$ -Signals, aber keine Verstärkung des A-Zentrums. Man kann daher annehmen, daß das A-Zentrum nach UV-Bestrahlung schon voll angeregt ist.

Bestrahlt man einen ausgeheizten Kristall mit  $0,80 \mu$ , so führt dies nicht zu einer Anregung des Eisens; ebenso kann mit  $0,57 \mu$  nicht das A-Zentrum angeregt werden.

Zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der beschriebenen Effekte sind verschiedene Versuchsreihen durchgeführt worden.

Bei der Besprechung des in Abb. 5 d dargestellten Effekts wurde darauf hingewiesen, daß es nicht gleichgültig ist, in welchem Anregungszustand sich der Kristall vor der Bestrahlung befand. Man kann

aus diesen und anderen Versuchen schließen, daß die Änderung der Konzentration eines bestimmten Zentrums bei Bestrahlung keineswegs nur von dessen optischen Eigenschaften abhängen wird. Insbesondere werden die Konzentrationen anderer Störstellen (z. B. Haftstellen für Elektronen und Löcher) und deren Ladungszustand von wesentlichem Einfluß sein, ebenfalls die Konzentration von freien Ladungsträgern. Wir erwarten also, daß die untersuchte Wellenlängenabhängigkeit der Umladungseffekte auch eine Funktion des Anregungszustands des Kristalls ist. Abb. 6 a und 6 b zeigen dies sehr

chen Kristall, wenn bei diesem vorher das A-Zentrum durch eine Bestrahlung bei  $0,97 \mu$  gelöscht worden war. Der Kristall wurde nach jeder Messung völlig ausgeleuchtet und neu angeregt, um zu gewährleisten, daß der Ausgangspunkt jeder Messung der gleiche Anregungszustand des Kristalles war. Nach Aufnahme der A- und der  $\text{Fe}^{3+}$ -Linie wurde dann die gewünschte Wellenlänge eingestrahlt und wieder ein Spektrum aufgenommen. Die Änderung der Linienintensitäten,  $\Delta J$ , wurde aufgetragen als Funktion der eingestrahlten Wellenlänge unter Berücksichtigung der oben erwähnten Korrekturen für die Linienintensität und nach Normierung auf gleiche Lampenintensität.

Beide Abbildungen zeigen eine maximale Abschwächung des  $\text{Fe}^{3+}$  bei Bestrahlung mit  $0,57 \mu$ . Das A-Zentrum wird bei  $0,75$  bis  $0,80 \mu$  maximal getilgt, während gleichzeitig eine Erhöhung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration stattfindet. Besitzt der Kristall im Ausgangszustand keine besetzten A-Zentren (Abb. 6 b), so findet auch keine Erhöhung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration statt. In diesem Fall ist aber die Veränderung des  $\text{Fe}^{3+}$  bei Einstrahlung von  $0,57 \mu$  mit Anregung von A-Zentren verbunden. Auf der Abb. 6 b erkennt man zusätzlich ein Tilgungsmaximum des dreiwertigen Eisens bei  $1,2 \mu$ .

Die enge Verbindung zwischen dem Entladen eines Zentrums und der Anregung des anderen Zentrums deutet darauf hin, daß bei der Bestrahlung der Anregungszustand von einem zum anderen Zentrum transportiert wird. Dieser Ladungstransport kann über das Leitfähigkeitsband oder das Valenzband stattfinden. Um die Parallelität zwischen An- und Abklingen der beiden Zentren genauer zu unter-

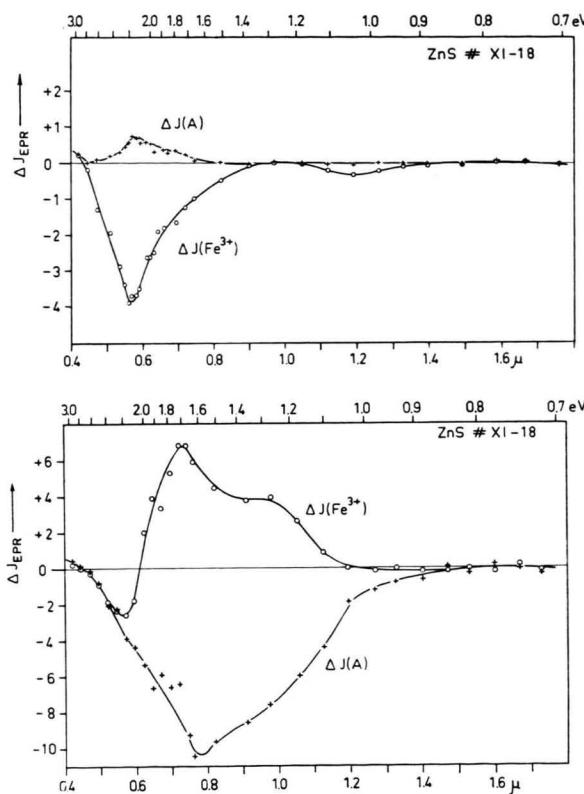


Abb. 6. Spektrale Abhängigkeit der durch sichtbares und ultraviolettes Licht bewirkten Änderung der EPR-Intensität des  $\text{Fe}^{3+}$ - und des A-Zentrums bei  $77^\circ\text{K}$ . (a) Anfangszustand: volle UV-Anregung der Zentren. (b) Nach Löschung des A-Zentrums durch Einstrahlen von  $0,97 \mu$ .

deutlich. Es wurde hier die Konzentrationsänderung des A- und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums (in relativen Einheiten) nach einer Bestrahlungszeit von je einer Minute gegen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts bzw. gegen dessen Photonenenergie aufgetragen. Die Kurven der Abb. 6 a wurden an einem mit UV angeleuchteten Kristall erhalten, die der Abb. 6 b am glei-

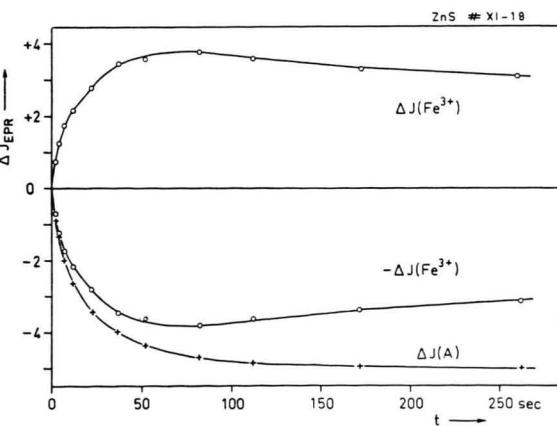


Abb. 7. Zeitliche Änderung der EPR-Intensität des  $\text{Fe}^{3+}$ - und des A-Zentrums bei Einstrahlung von  $0,91 \mu$ ,  $77^\circ\text{K}$ .

suchen, wurden diese Vorgänge als Funktion der Belichtungszeit aufgenommen. Abb. 7 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuchs. Der Kristall wurde voll angeregt und dann mit Licht der Wellenlänge  $0,91 \mu$  bestrahlt. Die Intensitätsänderung des A- und des  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums wurde nach Korrekturen für die Linienintensitäten (s. o.) gegen die Belichtungszeit aufgetragen. Man erkennt besonders deutlich an der Kurve für  $-\Delta J(\text{Fe}^{3+})$ , daß die positiven Ladungen, die beim A-Zentrum verschwinden, weitgehend beim Eisen wieder auftauchen. Ein gewisser Teil der Ladungen geht allerdings dabei verloren. Außerdem setzt die gewählte Wellenlänge auch die Zahl der  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentren im Endeffekt herab, wie sich aus dem Abfall der Konzentration nach längeren Belichtungszeiten ergibt.

Uns standen auch Kristalle zur Verfügung, die nur Eisen, aber kein A-Zentrum enthielten. Wir hatten erwartet, daß diese das reine Tilgungsspektrum des Eisens liefern würden. Abb. 8 zeigt die über-

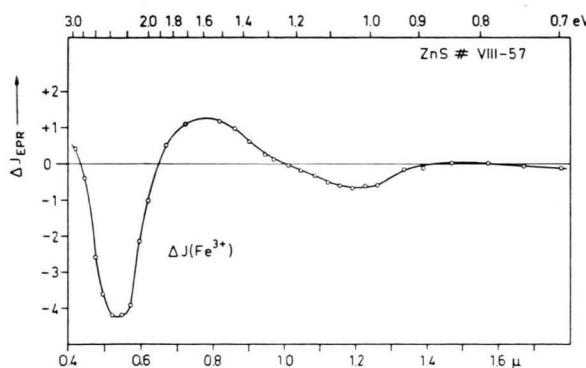


Abb. 8. Spektrale Abhängigkeit der durch sichtbares und ultraviolettes Licht bewirkten Änderung der EPR-Intensität des  $\text{Fe}^{3+}$ -Zentrums bei  $77^{\circ}\text{K}$ . Dieser Kristall zeigte kein A-Zentrum.

raschende Tatsache, daß neben den Tilgungsmaxima bei  $0,57 \mu$  und  $1,2 \mu$  auch eine Verstärkung bei  $0,7$  bis  $1,0 \mu$  auftrat, wenn auch mit geringerer Intensität. Aus diesem Versuch muß gefolgt werden, daß noch ein weiteres, dem A-Zentrum ähnliches Zentrum in unseren Kristallen vorhanden ist. Wir konnten ein entsprechendes EPR-Spektrum noch nicht finden. Wieweit dieses Zentrum auch die Spektren Abb. 6 beeinflußt, läßt sich noch nicht sagen.

Das punktweise Aufnehmen der in Abb. 6 und 8 gezeigten Kurven ist recht zeitraubend. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, solche Kurven kontinuierlich zu registrieren. Dazu wurde der Kristall simultan mit zwei Lichtquellen

bestrahlt. Die eine diente zur Daueranregung des Kristalls mit UV, während die Wellenlänge der anderen kontinuierlich von  $0,4$  bis  $2,0 \mu$  variiert wurde. Das EPR-Spektrometer wurde auf das Linienzentrum stabilisiert und das Maximum der zweiten Ableitung des Absorptionssignals auf dem Schreiber registriert. Da Schreiber und Motor für die Wellenlängenänderung des Monochromators (Interferenz-Verlauffilter) synchron liefen, wurde die Intensität einer EPR-Linie in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Zusatzbestrahlung erhalten. Abb. 9

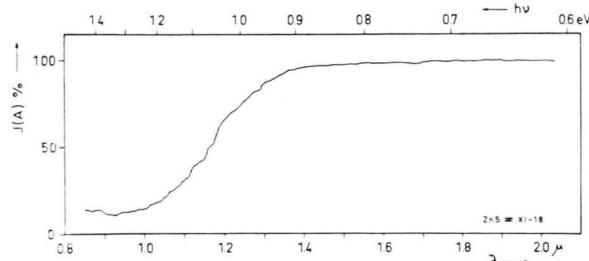


Abb. 9. Registriertes EPR-Tilgungsspektrum des A-Zentrums bei UV-Daueranregung.  $77^{\circ}\text{K}$ .

zeigt ein solches Spektrum, das dem Kurvenast für  $\Delta J(A)$  zwischen  $0,8$  und  $2,0 \mu$  in Abb. 6 a entspricht, allerdings ohne Intensitätskorrektur für die Lampe. Die kontinuierliche Methode ist wohl schneller auszuführen, hat aber gewisse Nachteile. Einmal kann man jeweils nur die Intensität eines Zentrums verfolgen, zum anderen sieht man hier nicht direkt die Umladungsvorgänge, sondern, bedingt durch die Daueranregung mit UV, nur die Verschiebung eines dynamischen Gleichgewichts. Der Vergleich von Abb. 6 und 9 zeigt jedoch, daß ein etwaiger Einfluß dieses Umstandes nur von geringer Bedeutung zu sein scheint.

## Diskussion

Als Grundlage der Diskussion wollen wir annehmen:

1. Die Anregung des Eisenzentrums geschieht durch Übergang des zweiwertigen Eisens in die dreiwertige Stufe.

2. Die Anregung des A-Zentrums erfolgt ebenfalls durch Entfernen eines Elektrons aus dem Zentrum bzw. durch Einfangen eines Loches durch das Zentrum. Darauf deutet die positive Abweichung seines  $g$ -Faktors von dem des freien Elektronenpols hin.

Es gibt Hinweise dafür, daß das A-Zentrum das Leuchzentrum der SA-Lumineszenz ist:

a) Das A-Zentrum tritt dann und nur dann auf, wenn der Kristall eine blaue Lumineszenzbande bei  $470 \text{ m}\mu$  hat.

b) Kristalle, die bei tiefen Temperaturen angeregt worden waren und das A-Zentrum zeigen, haben eine blaue Thermolumineszenz. Zerstört man vorher das A-Zentrum durch Einstrahlung von 0,7 bis 0,9  $\mu$ , so tritt diese blaue Thermolumineszenz nicht auf.

3. Der Kristall enthält Haftstellen für Elektronen. Dies ist aus dem Auftreten der Thermolumineszenz zu schließen.

Wir nehmen an, daß man mit dem in Abb. 10 gezeigten Bändermodell die Vorgänge in groben Zügen

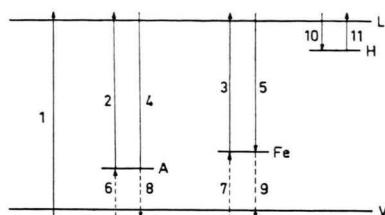


Abb. 10. Schematische Darstellung der verschiedenen im Text diskutierten Umladungsprozesse.

beschreiben kann. Die einzelnen Prozesse lassen sich dann folgendermaßen darstellen:

1. Für die Anregung der Zentren sind zwei Mechanismen denkbar: Einmal kann eine Bandanregung (1) stattfinden mit Einfang der Elektronen in Hafttermen (10) und Einfang der Löcher durch un-ionisierte A-Zentren bzw. durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen (6 u. 7). Die zweite Möglichkeit ist eine direkte Anregung der Zentren durch Übergang 2 bzw. 3. Der langwellige Ausläufer in den Anregungsspektren deutet darauf hin, daß der zweite Prozeß mit beteiligt ist; wir konnten aber kein entsprechendes Maximum beobachten, aus dessen Lage man auf die Übergangsentnergie von 2 bzw. 3 hätte schließen können.

2. Einstrahlung von 0,7 bis 1,0  $\mu$  (ca. 1,8 bis 1,2 eV) setzt die Konzentration der ionisierten A-Zentren herab bei gleichzeitiger Vermehrung des  $\text{Fe}^{3+}$ . Wir deuten den Effekt durch Freimachen von

Löchern aus dem A-Zentrum ins Valenzband (8), Wanderung der Löcher zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und anschließenden Einfang (7). Das gleiche Endergebnis, d. h. Transport eines Elektrons von  $\text{Fe}^{2+}$  in ein A-Zentrum, ergäbe die Wanderung eines Elektrons über das Leitfähigkeitsband, also Übergänge 3 und 4. Das Fehlen einer Anregung des Eisens bei Einstrahlung in diesem Wellenlängenbereich an einem ausgeheizten Kristall spricht gegen den letztgenannten Prozeß.

In analoger Weise deuten wir die Tilgung des  $\text{Fe}^{3+}$  unter gleichzeitiger Anregung des A-Zentrums bei Einstrahlung von  $0,57 \mu$  (ca. 2,2 eV) durch Wanderung von Löchern über das Valenzband (9 und 6), da auch hier eine Anregung des A-Zentrums bei Einstrahlung von  $0,57 \mu$  in einen ausgeheizten Kristall fehlt. Für das Quenching des  $\text{Fe}^{3+}$  bei  $1,2 \mu$  sind verschiedene Deutungen möglich, unter denen aber erst nach weiteren Untersuchungen entschieden werden kann.

Es wäre eigentlich auch zu erwarten, daß sich nicht nur die eingefangenen Löcher, sondern auch die an Haftstellen eingefangenen Elektronen durch ihre EPR nachweisen lassen. Bei den in unseren Kristallen vorliegenden Elektronenfallen handelt es sich wahrscheinlich um  $\text{Cl}^{2-}$ -Ionen auf Schwefelplatz. Aus dem Fehlen eines dem  $\text{Cl}^{2-}$ -Zentrum zuzuordnenden EPR-Spektrums schließen wir, daß die Relaxationszeit des eingefangenen Elektrons bei  $77^\circ\text{K}$  sehr kurz ist. Dadurch wird die entsprechende EPR-Linie extrem verbreitert und ist nicht mehr beobachtbar. Es muß erwähnt werden, daß es LAMBE und KIKUCHI<sup>16</sup> gelang, im CdS bei  $4^\circ\text{K}$  das EPR-Spektrum eines solchen  $\text{Cl}^{2-}$ -Zentrums zu erhalten.

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Versuche sollen durch Untersuchung der Lumineszenz, der Thermolumineszenz und der Photoleitung vervollständigt werden.

Wir danken Herrn Professor R. MECKE für die Bereitstellung des EPR-Spektrometers.

<sup>16</sup> J. LAMBE u. C. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids 8, 492 [1959].