

# Elektronen-Spin-Resonanz von $Mn^{2+}$ -Ionen im kubischen und trigonalen Kristalfeld des ZnS

Von JÜRGEN SCHNEIDER, SUBHAS RANJAN SIRCAR \* und ARMIN RÄUBER

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br. \*\*  
(Z. Naturforschg. 18 a, 980—993 [1963]; eingegangen am 7. Juni 1963)

The Electron-Spin-Resonance of  $Mn^{2+}$ -ions in synthetic cubic and hexagonal ZnS crystals has been observed at X-band frequencies. At 300 °K the following values for the parameters of the Spin-HAMILTONIAN resulted for cubic ZnS:

$$g = 2,0024 \pm 0,0003, \quad a = +0,000787 \pm 0,000006 \text{ cm}^{-1}, \quad A = -0,00640 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}.$$

A weak superhyperfine structure due to an interaction of the 3d-electrons of the  $Mn^{2+}$ -ion with the surrounding  $Zn^{67}$ -nuclei was also resolved. The influence of stacking faults in cubic ZnS crystals on the position and linewidth of the  $Mn^{2+}$ -spectrum was investigated in detail.

For hexagonal ZnS we found at 300 °K:

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2,0018 \pm 0,0003, & a - F &= +0,000768 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ a &= +0,000735 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, & A &= -0,00649 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ D &= -0,01309 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}, & P &= +0,000010 \pm 0,000002 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

The quadrupole coupling constant  $P$  was determined from forbidden  $\Delta m = \pm 1$  transitions. A strong decrease of the spin-lattice relaxation time of the  $Mn^{2+}$ -ion was observed in photoconducting ZnS crystals under uv-illumination at 77 °K.

Über die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) von  $Mn^{2+}$ -Ionen in Kristallen verschiedener kristallographischer Symmetrie und chemischer Zusammensetzung existiert eine recht umfangreiche Literatur<sup>1</sup>. Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen von paramagnetischen Ionen und Lumineszenz-Zentren in den II – VI-Photohalbleitern und Phosphoren durchgeführt. Manganaktiviertes Zinksulfid zeigt eine orange Lumineszenz bei 580  $m\mu$ <sup>2</sup>.

Das  $Mn^{2+}$ -Ion hat die Elektronenkonfiguration  $3d^5$  und einen  $^6S$ -Grundzustand, welcher kein Bahnmoment aufweist. Infolgedessen ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit hier sehr lang, verglichen zu anderen  $3d^n$ -Ionen, und die ESR kann bei Zimmertemperatur leicht beobachtet werden.

Der erste angeregte Zustand innerhalb der  $3d^5$ -Konfiguration des  $Mn^{2+}$ -Ions,  $^4G$ , spaltet in einem kubischen Kristalfeld in drei Terme auf. Von besonderem Interesse ist das Verhalten des energetisch tiefsten, metastabilen Termes  $^4T_1$  ( $I_4$ ), da die gelbe bis rote Lumineszenz vieler  $Mn^{2+}$ -aktivierter Phosphore einem  $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ -Übergang zugeschrieben wird. Offensichtlich wird die Strahlungsenergie, wel-

che der Kristall während der Anregung aufnimmt, mit hoher Ausbeute auf diesen  $^4T_1$ -Term übertragen.

Spin-Bahn-Kopplung spaltet den dreifach Bahn- und den vierfach Spin-entarteten  $^4T_1$ -Term in ein Dublett, ein Quartett und ein Sextett auf, wobei das Sextett in einem Kristalfeld oktaedrischer Symmetrie am tiefsten liegt, in tetraedrischer Symmetrie (ZnS) jedoch das Dublett<sup>3</sup>.

Durch Spin-Spin-Wechselwirkung wird schließlich das Sextett des Grundzustandes wie auch das des ersten angeregten Zustandes in ein Dublett  $I_7$  und ein Quartett  $I_8$  aufgespalten, welches unter dem Einfluß eines kristallinen Axialfeldes in zwei weitere KRAMERS-Dublette zerfällt. Für eine Diskussion der Kristalfeld-Aufspaltung des  $^6S$ -Grundzustandes des  $Mn^{2+}$ -Ions sei auf die Arbeit von POWELL, GABRIEL und JOHNSTON<sup>4</sup> verwiesen.

Die ESR von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einem natürlichen, kubischen Zinkblende-Kristall wurde bereits von MATARRESE und KIKUCHI<sup>5</sup> untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Analysen von kubischen, synthetischen ZnS-Kristallen befassen sich darüber hinaus insbesondere mit dem Einfluß der von Stapelfehlern erzeugten kristallinen Störfelder

\* Neue Anschrift: Physics Department, Science College Patna-5, Indien.

\*\* Eckerstr. 4.

<sup>1</sup> Eine Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse in II – VI-Verbindungen ist am Schluß dieser Arbeit gegeben.

<sup>2</sup> A. LEMPICKI, Phys. Rev., Letters **2**, 155 [1959].

<sup>3</sup> A. M. CLOGSTON, J. Phys. Chem. Solids **7**, 201 [1958].

<sup>4</sup> J. R. GABRIEL, D. F. JOHNSTON u. M. J. D. POWELL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **264**, 503 [1961].

<sup>5</sup> L. M. MATARRESE u. C. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **1**, 117 [1956].



auf die ESR-Spektren des  $Mn^{2+}$ -Ions. Die von KELLER, GELLES und SMITH<sup>6</sup> durchgeführte Untersuchung der ESR von  $Mn^{2+}$ -Ionen in der hexagonalen Wurtzit-Modifikation des ZnS konnte in mancher Hinsicht verbessert und erweitert werden.

### Kristallographie von ZnS

Zinksulfid kristallisiert bekanntlich in zwei Modifikationen, der kubischen Zinkblende, Raumgruppe  $T\bar{d}$ , und dem hexagonalen Wurtzit, Raumgruppe  $C\bar{6}v$ . Erfolgt die Herstellung der Kristalle bei niederen Temperaturen, 700 °C bis 900 °C, durch eine Transportreaktion in Anwesenheit größerer Mengen  $ZnJ_2$  oder  $ZnCl_2$ , so können sich rein kubische Kristalle<sup>7, 8</sup> bilden, welche frei von Stapelfehlern (*stacking faults*) sind. Alle anderen in der Literatur beschriebenen Züchtungsverfahren, insbesondere die häufig benutzten Sublimationsmethoden, bei welchen das Kristallwachstum bei wesentlich höheren Temperaturen stattfindet, führen fast immer zu Mischkristallen, die kubische und hexagonale Anteile unterschiedlicher Konzentration enthalten und meist zahlreiche Stapelfehler aufweisen. Strukturell einwandfreie, rein hexagonale ZnS-Kristalle sind nach unseren bisherigen Erfahrungen eine große Seltenheit und treten dann nur in Form sehr dünner Nadeln auf.

Betrachten wir den Aufbau eines rein kubischen ZnS-Kristalles in Richtung einer Zink-Schwefel-Bindungssachse, so erkennt man drei verschiedene Lagen, A, B, C, für die Zink-Schwefel-Doppelschichten, welche sich in der Reihenfolge

...ABCABCABCABC... → [111]

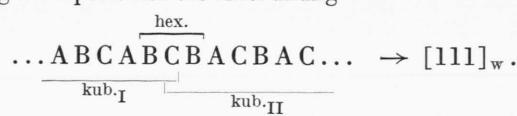
wiederholen. In der Wurtzitstruktur hingegen bestehen nur zwei verschiedene Lagen, welche sich längs der hexagonalen *c*-Achse in der Reihenfolge

...ABABABABABAB... → *c*

abzählen lassen.

Charakteristisch für ZnS ist eine durch Stapelfehler bedingte eindimensionale Lagenfehlordnung. So ist in fehlgeordneten kubischen ZnS-Kristallen ein

häufiger Stapelfehler die Anordnung



Es handelt sich hier um die Umkehrung der kubischen Lagenordnung (*reversed cubic*), wodurch eine Übergangsschicht (Stapelfehler) mit hexagonaler Packung ...BCB... entsteht<sup>9</sup>. Diese Schicht durchzieht meist den ganzen Kristall und liegt senkrecht zu einer ausgezeichneten Raumdiagonalen [111]<sub>w</sub>; der Index w bezieht sich darauf, daß diese Richtung meist auch die Wachstumsrichtung der Kristalle ist. Die beiden kubischen Anteile I und II bilden einen Rotationszwillling nach [111]<sub>w</sub>, da sie um diese Achse um 180° verdreht sind. Die einzelnen kubischen Anteile haben dreizählige Symmetrie um die [111]<sub>w</sub>-Achse. Durch die in großer Zahl auftretenden Zwillingsbildungen, die einer zweizähligen Rotation entsprechen, wird die makroskopische Symmetrie des Kristalles sechszählig. Dies zeigt sich an vielen Eigenschaften der Kristalle. Als Beispiel sei die Ausbildung von sechsseitigen Prismen beim Spalten genannt. Insbesondere kann die Zwillingsbildung in kubischem ZnS, nicht jedoch im Wurtzit, zu einer Verdoppelung der Anzahl der winkelabhängigen ESR-Linien paramagnetischer Zentren führen. Die von den Stapelfehlern erzeugten kristallinen Störfelder können auch einen beträchtlichen Einfluß auf die Feldlage und Linienbreite von ESR-Spektren ausüben, wie wir am Beispiel von fehlgeordnetem kubischem ZnS zeigen werden.

Für eine Diskussion der durch Stapelfehler bedingten mannigfaltigen Polytypen des ZnS, deren Existenz aus RÖNTGEN-Strukturanalysen erschlossen wurde, sei auf die Arbeiten von JAGODZINSKI<sup>10</sup> verwiesen.

Die Länge der Elementarzelle des kubischen ZnS beträgt 5,4093 Å<sup>11</sup>; hieraus berechnet sich der Abstand zwischen benachbarten Zink- und Schwefelionen zu 2,3423 Å. Die Dimensionen der Elementarzelle des hexagonalen ZnS betragen  $a = 3,8230$  Å,  $c = 6,2565$  Å<sup>12</sup>, d. h.  $c/a = 1,6365$ , verglichen mit dem Wert der idealen Wurtzitstruktur von  $c/a =$

<sup>6</sup> S. P. KELLER, I. L. GELLES u. W. V. SMITH, Phys. Rev. **110**, 850 [1958].

<sup>7</sup> R. NITSCHE, H. U. BÖLSTERLI u. M. LICHTENSTEIGER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 199 [1961].

<sup>8</sup> H. SAMELSON, J. Appl. Phys. **32**, 309 [1961].

<sup>9</sup> H. SAMELSON u. V. A. BROPHY, J. Electrochem. Soc. **108**, 150 [1961].

<sup>10</sup> H. JAGODZINSKI, Neues Jb. Mineral., Mh. p. 49 und p. 209 [1954].

<sup>11</sup> B. J. SKINNER, Amer. Mineralogist **46**, 1399 [1961].

<sup>12</sup> B. J. SKINNER u. P. M. BETHKE, Amer. Mineralogist **46**, 1382 [1961].

1,6330. Eine exakte Bestimmung der Bindungsabstände und Bindungswinkel im hexagonalen ZnS wurde unseres Wissens noch nicht durchgeführt. Die Bindungsabstände dürften aber etwas kürzer sein als in der Zinkblende (ca. 2,33 Å).

## Das Kristallfeld

### Zinkblende

In der kubischen wie in der hexagonalen Modifikation des ZnS ist ein Zinkion tetraedrisch von vier Schwefelionen umgeben, und umgekehrt. Im Falle der kubischen Zinkblende ist der Zink-Schwefel-Bindungsabstand  $d$  in allen vier Tetraederrichtungen gleich, die vier Gegenionen der effektiven Ladung  $e$  erzeugen am Ort des Zentralions das Potential

$$V = \frac{4e}{d} - \frac{35e}{9d^5} (\xi^4 + \eta^4 + \zeta^4 - \frac{3}{5}\varrho^4) + \frac{20e}{\sqrt{3}d^4} \xi \eta \zeta + \dots, \quad (1)$$

wobei  $\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$  ist. Die  $\xi, \eta, \zeta$ -Achsen liegen hierbei in Richtung der drei  $\bar{4}$ -Achsen des Tetraeders. Das Potential (1) lässt sich auch durch Kugelfunktionen  $Y_l^m$ , in der Schreibweise von CONDON und SHORTLEY<sup>13</sup> ausdrücken:

$$V = \frac{4e}{d} + i \frac{e\varrho^3}{d^4} \sqrt{\frac{40}{9}} \sqrt{\frac{4\pi}{7}} (Y_3^{-2} + Y_3^2) - \frac{e\varrho^4}{d^5} \frac{14}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} (Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4})) + \dots \quad (2)$$

Die zweite um das Zentralatom liegende Schale enthält 12 Ionen, alle im Abstand  $b = 2\sqrt{\frac{2}{3}}d$ , welche zu (1) den Beitrag

$$- \frac{12e}{b} + \frac{35e}{8b^5} (\xi^4 + \eta^4 + \zeta^4 - \frac{3}{5}\varrho^4) + \dots \quad (3)$$

liefern.

Diese Korrektur beträgt nur noch 9,7% des Beitrages der ersten Schale. Eine exakte Berechnung des vermutlich kleinen Beitrages der höheren Schalen ist unseres Wissens noch nicht durchgeführt worden.

### Wurtzit

Um das Kristallfeld in der hexagonalen Wurtzitstruktur zu analysieren, führt man zweckmäßigerweise ein neues, rechtwinkliges Koordinatensystem

<sup>13</sup> E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, New York 1953.

$x, y, z$  ein, welches aus dem System  $\xi, \eta, \zeta$  durch die Transformation

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ 0 & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} \quad (4)$$

hervorgeht. Die  $x, y, z$ -Achsen liegen also jetzt in den  $[\bar{2}11]$ -,  $[0\bar{1}1]$ - und  $[111]$ -Richtungen des kubischen Systems  $\xi, \eta, \zeta$ . Die zu (4) inverse Transformation lautet:

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sqrt{2/3} & 0 & 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}. \quad (5)$$

In dem neuen Koordinatensystem  $x, y, z$  schreibt sich jetzt das von den vier Ionen der ersten Schale am Ort des Zentralions erzeugte Potential (1) bzw. (2)

$$V = \frac{4e}{d} + \frac{10e}{9d^4} (5z^3 - 3zr^2 + 2x(3y^2 - x^2)) + \frac{7e}{54d^5} (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4 + \frac{40}{\sqrt{2}}xz(x^2 - 3y^2)),$$

bzw.

$$V = \frac{4e}{d} + \frac{er^3}{d^4} \frac{20}{9} \sqrt{\frac{4\pi}{7}} (Y_3^0 - \sqrt{\frac{2}{5}} (Y_3^3 - Y_3^{-3})) + \frac{er^4}{d^5} \frac{28}{27} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} (Y_4^0 - \sqrt{\frac{10}{7}} (Y_4^3 - Y_4^{-3})), \quad (7)$$

wobei  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ .

Im Gegensatz zur kubischen Zinkblende ist im hexagonalen ZnS ein herausgegriffenes Ion zusätzlich einem kristallinen Axialfeld parallel der hexagonalen  $c$ -Achse ausgesetzt, welches durch drei Beiträge zustande kommt:

a) Infolge seiner hexagonalen Struktur ist schon das ideale Wurtzitgitter (bei dem die Abstände benachbarter Ionen gleich sind) von einem Axialfeld durchsetzt, zu welchem allerdings die erste und zweite, um das herausgegriffene Zentralion liegenden Schalen keinen Beitrag liefern.

b) Unter dem Einfluß dieses Feldes wird der Kristall piezoelektrisch komprimiert; der Bindungsabstand wird in Richtung der  $c$ -Achse geringfügig verändert, und es kann eine Abweichung der Bindungswinkel vom Tetraederwinkel auftreten, so daß jetzt auch schon die erste und zweite um das Zentralion liegenden Schalen einen Beitrag zum Axialfeld liefern.

c) Schließlich wird ein Fremdion wie  $Mn^{2+}$  infolge seines von  $Zn^{2+}$  verschiedenen Ionenradius und infolge seiner unterschiedlichen Elektronegativität nicht genau in der Position liegen, die ein  $Zn^{2+}$ -Ion einnehmen würde.

Eine Aufschlüsselung dieser drei Beiträge erscheint im augenblicklichen Zeitpunkt schwierig und wurde nicht durchgeführt.

Das dem kubischen Feld überlagerte Axialfeld, welches parallel der hexagonalen *c*-Achse liegt, liefert zu (7) bzw. (6) Beiträge der folgenden Symmetrie:

$$\begin{aligned} Y_1^0 &\sim z, \\ Y_2^0 &\sim 3z^2 - r^2, \\ Y_3^0 &\sim 5z^3 - 3zr^2, \\ Y_4^0 &\sim 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4. \end{aligned} \quad (8)$$

Eine exakte Berechnung der entsprechenden Proportionalitätskonstanten erfordert eine Summierung über die Beiträge aller Ionen des Wurtzit-Gitters. Dies wurde von ADLER<sup>14</sup> für die Koeffizienten von  $Y_1^0$  und  $Y_3^0$  für die ideale Wurtzitstruktur durchgeführt, also unter Vernachlässigung der Beiträge **b** und **c**.

Man beachte, daß ein substitutionelles Ion in der hexagonalen Wurtzitstruktur lediglich *trigonale* Punktsymmetrie,  $C_{3v}$ , besitzt.

## Der Spin-Hamilton-Operator

### Feinstruktur

Der dem Kristallfeld des Wurtzits angepaßte Spin-HAMILTON-Operator lautet nach Anlegen eines Magnetfeldes **H**:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + (a/6) (S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - 707/16) \\ & + D (S_z^2 - 35/12) \\ & + (7F/36) (S_z^4 - (95/14) S_z^2 + 81/16). \end{aligned} \quad (9)$$

Hierbei ist  $g \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$  die ZEEMAN-Energie der fünf ungepaarten 3d-Elektronen im statischen Magnetfeld. Die axiale Komponente des Kristallfeldes ist durch die zu  $D$  und  $F$  proportionalen Operatoren charakterisiert. Die ungeraden Terme des Kristallfeldes,  $Y_1^0$  und  $Y_3^0$  liefern keinen Beitrag zum Spin-HAMILTON-Operator. Sie können jedoch eine p-d-Konfigurations-Wechselwirkung verursachen und damit wesentlich zur Intensität der optischen d-d-Übergänge paramagnetischer Ionen beitragen.

Der Operator des kubischen Feldanteiles

$$(a/6) (S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4 - 707/16) \quad (10)$$

läßt sich mittels der Transformation (5) auch im Koordinatensystem  $x, y, z$  ausdrücken; er lautet dann:

$$\begin{aligned} (a \sqrt{2}/36) & (S_z (S_{+}^3 e^{3i\varphi} + S_{-}^3 e^{-3i\varphi}) \\ & + (S_{+}^3 e^{3i\varphi} + S_{-}^3 e^{-3i\varphi}) S_z) \\ & - (7a/36) (S_z^4 - (95/14) S_z^2 + 81/16), \end{aligned} \quad (11)$$

wobei  $S_{\pm} = S_x \pm i S_y$  ist, und  $\varphi$  der Winkel, den eine [100]-Achse des kubischen Feldanteils, gemessen im System  $\xi, \eta, \zeta$ , mit der Projektion von **H** auf eine zur hexagonalen *c*-Achse senkrechte Ebene einschließt.

Die magnetische Einheitszelle des Wurtzits enthält zwei verschiedene Gitterpunkte, welche eine unterschiedliche Orientierung ihrer kubischen Feldanteile bezüglich des statischen Magnetfeldes aufweisen, daher kann der Operator (10) bzw. (11) des kubischen Feldanteiles eine Aufspaltung der ESR-Linien in Doublets bewirken. Diese verschwindet jedoch für die Orientierungen  $H \parallel c$  und  $H \perp c$ , da dann die beiden Gitterpunkte nicht unterscheidbar sind.

Im kubischen Fall, wo  $D = F = 0$ , existieren bei beliebigen Werten von  $H$  geschlossene Lösungen der Eigenwerts-Gleichung des Spin-HAMILTON-Operators nur für die Orientierungen  $H \parallel [100]$ ,  $[110]$  und  $[111]$ <sup>15</sup>. Bei anderen Orientierungen des Kristalles bezüglich  $H$  ist man auf die Näherungsformeln von KRONIG und BOUWKAMP<sup>15</sup> angewiesen, die bis zu Gliedern der Ordnung  $(a/H)^3$  entwickelt wurden.

Im trigonalen Feld des Wurtzits existiert eine geschlossene Lösung lediglich für die Orientierung  $H \parallel c$ <sup>16, 17</sup>.

### Hyperfeinstruktur (HFS)

Die Wechselwirkung der fünf ungepaarten 3d-Elektronen des Mn<sup>2+</sup>-Ions mit dem Mn<sup>55</sup>-Kern, Kernspin  $I = 5/2$ , die Kern-ZEEMAN-Energie sowie die Quadrupol-Wechselwirkung mit der Axialkomponente des Kristallfeldes lassen sich durch den HFS-Operator

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = A \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - g_I \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + P (I_z^2 - 35/12) \quad (12)$$

beschreiben. Eine Berechnung der Feldlage des ESR-Spektrums des Mn<sup>2+</sup>-Ions, unter Einschluß der HFS,

<sup>14</sup> S. L. ADLER, Phys. Rev. **126**, 118 [1962].

<sup>15</sup> R. DE L. KRONIG u. C. J. BOUWKAMP, Physica **6**, 290 [1939]; siehe auch: W. LOW, Paramagnetic Resonance in Solids, Academic Press, New York 1960.

<sup>16</sup> J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **17a**, 189 [1962].

<sup>17</sup> J. SCHNEIDER u. S. R. SIRCAR, Z. Naturforsch. **17a**, 570 [1962].

wurde schon früher, bei unserer Analyse des isomorphen Systems  $\text{ZnO}:\text{Mn}^{2+}$  für die Orientierung  $H \parallel c$  durchgeführt<sup>17, 18</sup>. Die Rechnung wurde bis zu Termen der Ordnung  $A^3/H^3$  und  $A^2 D/H^3$  vorangetrieben.

### Experimentelles

Alle Messungen wurden mit dem Varian-X-Band ESR-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation durchgeführt. Die ZnS-Kristalle wurden mit ihren  $(1\bar{1}0)_w$ -Spaltflächen auf einen Trolitulhalter geklebt, welcher um eine zum statischen Magnetfeld senkrechte Achse drehbar war. Durch zusätzliche niederfrequente Modulation (20–400 Hz) des Magnetfeldes war es auch möglich, die ESR-Linien direkt auf einem Oszillographen zu beobachten. Hierdurch konnten bevorzugte Lagen des Kristalles bezüglich des statischen Magnetfeldes, bei welchen die Feldlagen der ESR-Linien Extremwerte durchlaufen, sehr genau einjustiert werden. Die Feldlage der Linien wurde mit Protonenresonanz vermessen; die Umrechnung zwischen der Protonenresonanzfrequenz  $\nu_p$  und dem Magnetfeld  $H$  erfolgte mit der Beziehung

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

Der  $g$ -Faktor einer ESR-Linie wurde durch

$$g = 0,71445_2 \nu (\text{MHz})/H \text{ (Gauss)}$$

festgelegt, wobei  $\nu$  die Mikrowellen-Frequenz ist.

Die von uns untersuchten Kristalle wurden nach der von NISHIMURA<sup>19</sup> modifizierten REYNOLDSSchen Methode durch Sublimation von lumineszenzreinem ZnS-Pulver (Riedel de Haen) bei  $1350-1450^\circ\text{C}$  hergestellt. Diese Kristalle enthielten oft zweiwertiges Mangan als Spurenverunreinigung. In den meisten Fällen war es jedoch erforderlich, die Kristalle nachträglich durch Diffusion zu dotieren. Untersucht wurden auch einige zwillingsfreie, nach der Transportreaktion gezüchtete kubische ZnS-Kristalle, welche uns freundlicherweise von Herrn Dr. H. SAMELSON zur Verfügung gestellt wurden.

### Ergebnisse

#### Zinkblende

Abb. 1 zeigt ein ESR-Spektrum von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in kubischem ZnS für die Orientierung  $H \parallel [001]$ , gemessen im Koordinatensystem  $\xi, \eta, \zeta$ . Der Kristall war nach der REYNOLDSSchen Methode hergestellt worden und enthielt daher zahlreiche Stapelfehler.

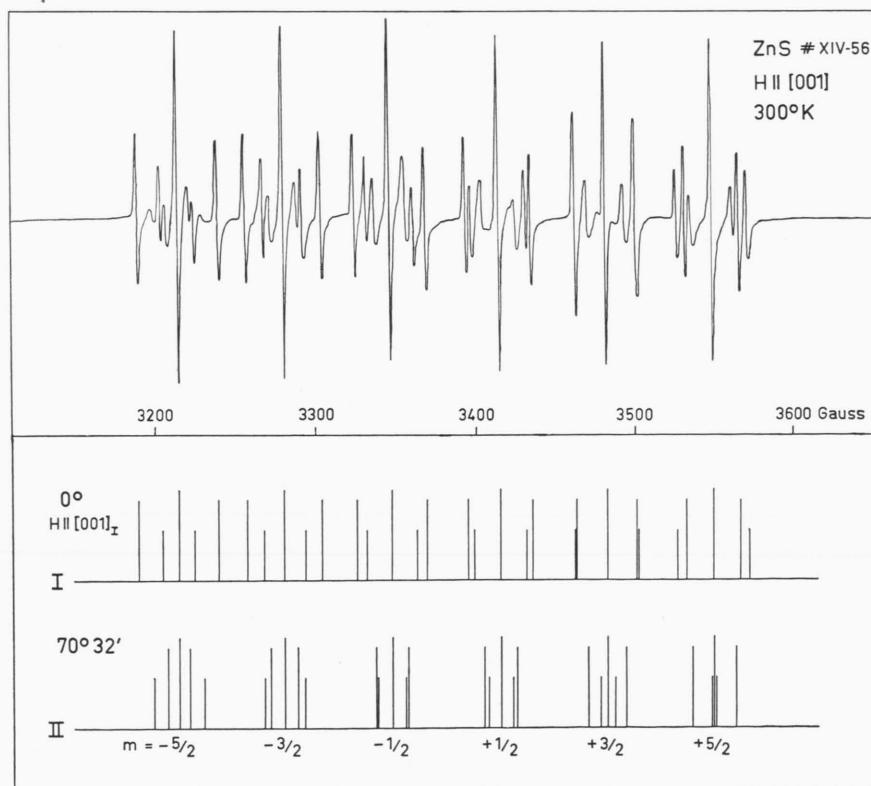


Abb. 1. ESR-Spektrum von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in einem synthetischen kubischen ZnS-Kristall für die Orientierung  $H \parallel [001]$ . Infolge der Zwillingsbildung entsteht das beobachtete Spektrum durch die Überlagerung der Spektren der beiden Zwillingsanteile, deren theoretische Feldlage im unteren Teil der Abbildung eingetragen ist.

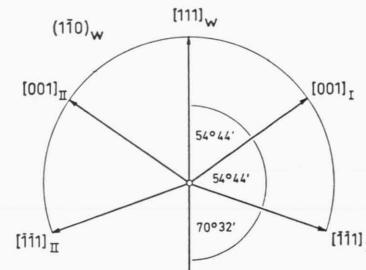


Abb. 2. Bevorzugte kristallographische Richtungen innerhalb einer  $(1\bar{1}0)_w$ -Spaltflächenebene eines kubischen ZnS-Kristalles mit Zwillingsbildung.

<sup>18</sup> J. SCHNEIDER u. S. R. SIRCAR, Z. Naturforschg. **17 a**, 651 [1962].

<sup>19</sup> J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].

In einem rein kubischen Kristall besteht das ESR-Spektrum des Mn<sup>2+</sup>-Ions aus 30 Linien, von denen lediglich die 6 HFS-Komponenten des zentralen ( $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ )-Feinstruktur-Überganges praktisch<sup>20</sup> keine Winkelabhängigkeit zeigen und daher auch in einem polykristallinen Pulver als scharfe Linien erscheinen.

In einem kubischen Kristall, welcher Zwillingsbildung aufweist, kann hingegen die Anzahl der winkelabhängigen ESR-Linien verdoppelt werden. Daher sind in Abb. 1 bis zu 54 Linien zu erkennen, die sich allerdings teilweise überlappen. Das Spektrum in Abb. 1 entsteht also durch die Überlagerung der beiden Zwillingsanteile des kubischen Kristalles, von denen der eine mit seiner [001]-Achse parallel zum statischen Magnetfeld  $H$  liegt, der andere jedoch um die beiden Zwillingsanteile gemeinsame [110]<sub>w</sub>-Spaltflächennormale, welche senkrecht zu  $H$  orientiert ist, um  $70^\circ 32'$  verdreht ist (siehe Abb. 2). Im unteren Teil der Abb. 1 sind die theoretisch zu erwartenden Einzelspektren der beiden Zwillingsanteile getrennt aufgetragen.

Die Bestimmung des  $g$ -Faktors, des Parameters  $a$  der kubischen Feldaufspaltung und der HFS-Kopp lungskonstanten  $A$  erfolgte für denjenigen Zwillingsanteil, für welchen  $H \parallel [001]$  ist. Wir benutzen hierbei die in Anm.<sup>5, 15</sup> angegebenen Formeln für die Feldlage der Linien, unter Einschluß der Terme dritter Ordnung vom Typ  $A^3/H^3$ . Es ergab sich damit für eine Reihe von Kristallen bei Zimmertemperatur:

$$\begin{aligned} g &= 2,0024 \pm 0,0003, \\ a &= +0,000787 \pm 0,000006 \text{ cm}^{-1}, \\ A &= -0,00640 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

und bei 77 °K:

$$\begin{aligned} g &= 2,0022 \pm 0,0003, \\ a &= +0,000794 \pm 0,000006 \text{ cm}^{-1}, \\ A &= -0,00645 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die obigen Werte sind in Übereinstimmung mit denjenigen von MATARRESE und KIKUCHI<sup>5</sup>, welche bei 300 °K und bei 24 GHz an einem natürlichen Zinkblendekristall, welcher übrigens keine Stapelfehler enthielt, bestimmt wurden:

$$\begin{aligned} g &= 2,0025 \pm 0,0002, \\ a &= +0,000780 \pm 0,000006 \text{ cm}^{-1}, \\ A &= -0,00640 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Das Vorzeichen von  $a$  und  $A$  wurde von WATKINS<sup>21</sup> ermittelt.

<sup>20</sup> Die Winkelabhängigkeit dieser Linien beträgt bei 9 GHz maximal  $65 \cdot 10^{-3}$  Gauss.

Die Kristalfeld-Parameter lassen sich auch durch Multiplikation mit dem Faktor 21 412/g in Gauss-Einheiten ausdrücken.

Die Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums des Mn<sup>2+</sup>-Ions in einem rein kubischen Kristall ist durch die Funktion<sup>15</sup>

$$1 - 5(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_3^2 n_1^2) \quad (13)$$

gegeben, wenn Terme der Ordnung  $a^2/H^2$  vernachlässigt werden können, was im vorliegenden Falle erlaubt ist.  $n_1, n_2, n_3$  sind die Richtungscosinus des statischen Magnetfeldes bezüglich der kubischen Achsen. Erfolgt die Drehung des Kristalles um die [110]<sub>w</sub>-Spaltflächennormale, welche senkrecht zu  $H$  liegt, so schreibt sich die Funktion (13) :

$$(1/8)(35 \cos^4 \psi - 30 \cos^2 \psi + 3 - 5 \sin^4 \psi), \quad (14)$$

wenn  $\psi$  der Winkel zwischen  $H$  und der in der [110]<sub>w</sub>-Ebene liegenden kubischen [001]-Achse ist.

Tatsächlich zeigten sich jedoch in verzwilligten kubischen Kristallen beträchtliche Abweichungen von der nach (13) und (14) zu erwartenden Winkelabhängigkeit. Diese waren bei der Orientierung  $H \parallel [111]<sub>w</sub>$  am größten. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment läßt sich jedoch erreichen, wenn man den Spin-HAMILTON-Operator des kubischen Kristalfeldes durch einen kleinen Axialfeld-Operator vom Typ  $\Delta(S_z^2 - 35/12)$  ergänzt, dessen Symmetrieachse parallel zur [111]<sub>w</sub>-Achse liegt. Dies führt bei der Berechnung der Feldlagen der Feinstrukturlinien zu einem Korrekturterm des Typs:

$$\Delta(3 \cos^2 \vartheta - 1)(2M - 1), \quad (15)$$

wobei  $M$  die Feinstruktur-Quantenzahl ist und  $\vartheta$  der Winkel zwischen Magnetfeld und der [111]<sub>w</sub>-Achse, für den  $\vartheta = \psi \pm 54^\circ 44'$  ist, siehe Abb. 2. Offensichtlich entsteht dieses Axialfeld durch die infolge Stapelfehlern fehlgeordneten Schichten, welche die [111]<sub>w</sub>-Achse als gemeinsame Flächennormale besitzen und längs dieser statistisch verteilt sind. Der Beitrag dieses Störfeldes verschwindet für  $\vartheta = 54^\circ 44'$ ,  $\cos^2 \vartheta = 1/3$ , d. h. für den Fall, daß eine [001]-Achse des einen kubischen Zwillingsanteiles parallel zu  $H$  liegt. Die Bestimmung von  $a$  und  $g$ , die wir unter dieser Orientierung weiter oben durchgeführt hatten, wird dann also durch den Zusatzterm (15) nicht beeinflußt.

<sup>21</sup> G. D. WATKINS, Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 345 [1957].

Der Axialfeld-Parameter  $\Delta$  ist als eine statistische Größe aufzufassen, da er vom Abstand abhängt, den ein einzelnes  $Mn^{2+}$ -Ion von der fehlgeordneten Schicht hat. In stark fehlgeordneten, verzwillingten Kristallen wurden Werte bis zu

$$\Delta = -1,0 \text{ Gauss bzw. } -0,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

gemessen. Der Axialfeld-Parameter  $D$  des  $Mn^{2+}$ -Ions in der reinen hexagonalen Wurtzitstruktur, welcher weiter unten diskutiert wird, beträgt bei Zimmertemperatur:

$$D = -140,0 \text{ Gauss bzw. } -130,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Es wäre naheliegend, aus dem Verhältnis  $\Delta/D$  Rückschlüsse auf die Dichte der Stapelfehler zu ziehen, da diese ja hexagonalen Zwischenschichten entsprechen. Dies erscheint jedoch im augenblicklichen Zeitpunkt als verfrüht, da man noch nicht den quantitativen Zusammenhang zwischen  $\Delta$  und  $D$  einerseits und dem axialen Kristallfeld kennt.

Die Winkelabhängigkeit der  $m = -5/2$ -HFS-Komponente der Feinstruktur-Übergänge

$$M = -5/2 \rightarrow -3/2 \text{ und } M = +1/2 \rightarrow +3/2$$

eines stark fehlgeordneten kubischen Kristalles, bei einer Drehung um die senkrecht zu  $H$  liegende  $[1\bar{1}0]_w$ -Spaltflächennormale, ist in Abb. 3 a und 3 b gezeigt. Die ausgezogenen Kurven  $\Delta = 0$  entsprechen einem rein kubischen Kristallfeld, mit den oben an-

gegebenen Werten für  $g$ ,  $a$  und  $A$  und zeigen noch erhebliche Abweichungen von den Meßpunkten. Die Kurvenäste  $\Delta = -1,0$  Gauss berücksichtigen das schwache Axialfeld und zeigen dann für diesen Kristall eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und den experimentellen Werten. Die Größe  $\Delta$  variierte von Kristall zu Kristall beträchtlich, entsprechend einem von Kristall zu Kristall unterschiedlichen Fehlordnungsgrad. Nach mehrtagiger Vakuum-Temperung der Kristalle bei hohen Temperaturen wurde meist eine starke Abnahme von  $\Delta$  beobachtet.

Wie schon erwähnt wurde, ist  $\Delta$  als eine statistische Größe aufzufassen, da die einzelnen  $Mn^{2+}$ -Ionen unterschiedliche Abstände von den Störfeldern erzeugenden Stapelfehlern haben. Man erwartet daher, daß auch die ESR-Linienbreiten eine starke Winkelabhängigkeit zeigen. Dies ist in Abb. 4 für denjenigen Kristall bestätigt, von dem schon die Winkelabhängigkeit der Feldlage des ESR-Spektrums analysiert wurde, siehe Abb. 3 a und 3 b. Die Winkelabhängigkeit der Linienbreite sollte auch durch ein Gesetz des Typs (15) gegeben sein. Die Übereinstimmung der Meßpunkte mit einer solchen Kurvenform (ausgezogene Linien) ist nur teilweise befriedigend.

Wir müssen jedoch darauf hinweisen, daß eine Winkelabhängigkeit der ESR-Linienbreite auch schon

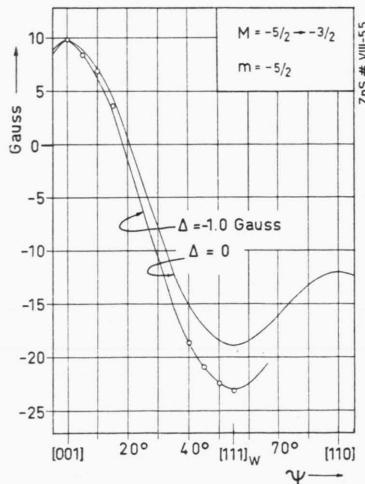


Abb. 3 a. Winkelabhängigkeit der  $m = -5/2$  HFS-Komponente des Feinstrukturüberganges  $M = -5/2 \rightarrow -3/2$  eines stark fehlgeordneten kubischen ZnS-Kristalles bei einer Drehung um die senkrecht zu  $H$  liegende  $[1\bar{1}0]_w$ -Spaltflächen-Normale.

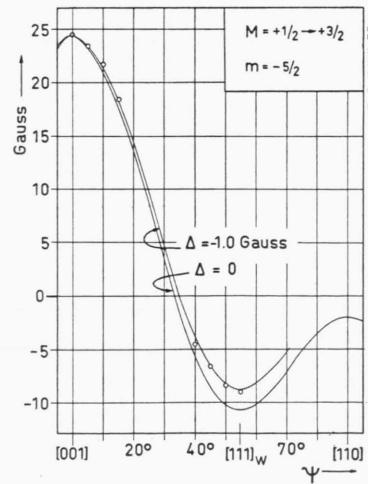


Abb. 3 b. Winkelabhängigkeit der  $m = -5/2$  HFS-Komponente des Feinstrukturüberganges  $M = +1/2 \rightarrow +3/2$  bei dem gleichen Kristall wie in Abb. 3 a.

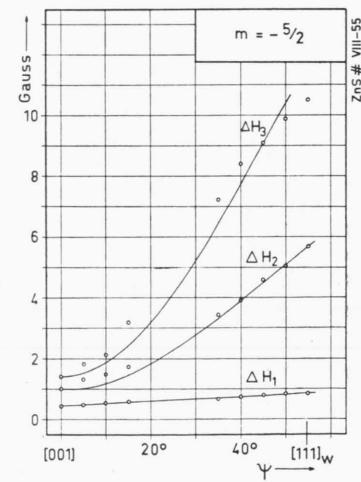


Abb. 4. Abhängigkeit der Linienbreite  $\Delta H$  der verschiedenen Feinstrukturübergänge für  $m = -5/2$ .

$$\begin{aligned} \Delta H_1: & M = -1/2 \rightarrow +1/2, \\ \Delta H_2: & M = +1/2 \rightarrow +3/2, \\ \Delta H_3: & M = -5/2 \rightarrow -3/2. \end{aligned}$$

in zwillingsfreiem ZnS beobachtet werden kann, welche allerdings meist nicht so stark ausgeprägt ist wie in stark fehlgeordneten Kristallen. Dies ist z. B. in den von MATARRESE und KIKUCHI<sup>5</sup> publizierten ESR-Spektren von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einem zwillingsfreien natürlichen Zinkblende-Kristall deutlich zu erkennen; die Feldlage der Linien entspricht hier jedoch einem rein kubischen Kristallfeld, da dieser Kristall keine bevorzugte Richtung besitzt, im Gegensatz zu verzwilligtem kubischem ZnS. Dieser Effekt kann vermutlich durch bezüglich ihrer Richtung statistisch orientierte kristalline Störfelder erklärt werden, welche durch innere Spannungen und chemische Verunreinigungen zustande kommen. Diese Deutung wurde kürzlich von FEHER und WEGER<sup>22</sup> bei ihrer Interpretation der ESR-Linienbreiten des analogen Systems  $MgO:Mn^{2+}$  und  $MgO:Fe^{3+}$  vorgeschlagen. Rein kubische ZnS-Kristalle, welche nach einer Transportreaktion<sup>8</sup> hergestellt wurden und bis zu 0,1 Gew.-Proz. an Chlor-Verunreinigungen enthielten, zeigten ebenfalls eine recht starke Winkelabhängigkeit der Linienbreite, welche dem Einfluß der Störatome zuzuschreiben ist.

Es sei noch erwähnt, daß es nicht möglich ist, die Winkelabhängigkeit der Linienbreiten in den von uns untersuchten ZnS-Kristallen einer Mosaikstruktur des Gitters zuzuschreiben, da sich dann nicht die richtige Abhängigkeit von der Feinstruktur-Quantenzahl  $M$  und dazu noch eine falsche Winkelabhängigkeit ergibt. In den ESR-Spektren von  $Gd^{3+}$ -Ionen in kubischen  $ThO_2$ -Kristallen trägt jedoch die Mosaikstruktur wesentlich zur Linienbreite bei, wie SHALTIEL und LOW<sup>23</sup> zeigten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das ESR-Spektrum des  $Mn^{2+}$ -Ions in ZnS eine recht empfindliche Sonde für kristalline Störfelder ist. Die eben diskutierten Effekte lassen sich natürlich auch in den ESR-Spektren anderer paramagnetischer Zentren nachweisen, soweit diese eine ausreichende Winkelabhängigkeit ihrer Feldlage zeigen. Dies gilt besonders für das  $Fe^{3+}$ -Ion<sup>24</sup>.

Parallel zu diesen ESR-Untersuchungen haben wir auch eine Reihe von RÖNTGEN-Strukturanalysen durchgeführt (Drehkristall-Aufnahmen um  $[111]_w$ ), welche erwartungsgemäß bestätigten, daß ZnS-Kristalle, in denen scharfe  $Mn^{2+}$ - oder  $Fe^{3+}$ -Linien zu beobachten sind, auch schärfere RÖNTGEN-Reflexe zeigen.

### Super-Hyperfeinstruktur (SHFS)

Die Wellenfunktionen der fünf ungepaarten 3d-Elektronen des  $Mn^{2+}$ -Ions haben infolge ihrer räumlichen Ausdehnung auch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der Zink- und Schwefel-Ionen, welche das  $Mn^{2+}$ -Ion umgeben. Dies führt zu einer Wechselwirkung mit den Kernmomenten der Isotope  $Zn^{67}$  (4,12%) und  $S^{33}$  (0,74%), welche sich in einer SHFS der ESR-Linien des  $Mn^{2+}$ -Ions bemerkbar machen kann. Diese SHFS konnten wir im kubischen ZnS bei 77 °K an dem zentralen  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ -Feinstruktur-Sextett auflösen: zu beobachten waren sechs schwache Satelliten im Abstand von 0,8 Gauss, welche etwa je 10% der Intensität eines Überganges  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ ,  $\Delta m = 0$  hatten und sich symmetrisch um diesen gruppierten. Offensichtlich sind diese Satelliten einer SHFS-Aufspaltung durch die  $Zn^{67}$ -Kerne der ersten um das  $Mn^{2+}$ -Ion liegenden Zink-Schale zuzuordnen, welche den Kernspin  $I = 5/2$  und das Kernmoment  $\mu = 3,4610$  haben. Die SHFS-Kopplungskonstante war innerhalb der Meßgenauigkeit isotrop und betrug

$$|A_{Zn^{67}}| = (0,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Die SHFS war nur in solchen kubischen ZnS-Kristallen aufzulösen, welche einen hohen kristallinen Ordnungsgrad hatten.

### Bestrahlungs-Effekte

Wie schon anfangs erwähnt, wird die Lumineszenz  $Mn^{2+}$ -aktivierter Phosphore einem Übergang aus dem ersten angeregten  $^4T_1(^4G)$ -Niveau in den  $^6A_1(^6S)$ -Grundzustand zugeschrieben. Es ist daher prinzipiell zu erwarten, daß sich während der Lumineszenz die Besetzung des  $^6S$ -Grundzustandes etwas verringert, was zu einer Abschwächung des ESR-Signals in diesem führen sollte. Daneben sollte auch ein neues ESR-Spektrum auftreten, welches dem  $Mn^{2+}$ -Ion im angeregten metastabilen Zustand entspricht. Der  $g$ -Faktor dieses Zustandes wurde von CLOGSTON<sup>3</sup> abgeschätzt.

Es gelang uns bisher noch nicht, diese beiden Effekte nachzuweisen, vermutlich, weil die UV-Erregung zu schwach war.

Hingegen beobachteten wir eine recht starke Abnahme der Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  des  $Mn^{2+}$ .

<sup>22</sup> ELSA FEHER u. M. WEGER, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 613 [1962].

<sup>23</sup> D. SHALTIEL u. W. LOW, Phys. Rev. 124, 1062 [1961].

<sup>24</sup> A. RÄUBER u. J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. 17 a, 266 [1962].

Ions im  ${}^6S$ -Grundzustand während der Bestrahlung des ZnS-Kristalles mit ultraviolettem Licht. Dieser Effekt ist höchstwahrscheinlich der Bildung von Photoelektronen zuzuschreiben, welche  $T_1$  wesentlich verkürzen können. Dieses Verhalten wurde schon früher von LAMBE und KIKUCHI<sup>25</sup> für  $Mn^{2+}$ -Ionen in n-leitenden CdS- und CdTe-Kristallen unterschiedlicher Dotierung gefunden. Es wäre sicher aufschlußreich, den Zusammenhang zwischen  $T_1$  einerseits und der Konzentration und der Beweglichkeit der Photoelektronen quantitativ zu untersuchen.

Die ESR der freien Leitungselektronen wurde kürzlich für ZnS und eine Reihe anderer II – VI-Halbleiter nachgewiesen<sup>26</sup>. In Chlor-dotierten ZnS-Kristallen liegt die Resonanz der kubischen Modifikation bei  $g = 1.884$  und die des hexagonalen Wurtzits bei  $g_{\parallel} = 1.893$ ,  $g_{\perp} = 1.886$ <sup>26</sup>.

### Wurtzit

Rein hexagonale ZnS-Kristalle standen uns nicht in der erforderlichen Größe zur Verfügung. Hingegen hatten unsere nach der REYNOLDSSCHEN Methode hergestellten ZnS-Kristalle häufig größere hexagonale Anteile, die sich auch in RÖNTGEN-Drehkristall-Aufnahmen deutlich erkennen ließen. Die  $c$ -Achse der hexagonalen Anteile liegt parallel der  $[111]_w$ -Achse der kubischen Anteile.

Abb. 5 zeigt das ESR-Spektrum von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einem solchen kubisch-hexagonalen Mischkristall

für die Orientierung  $H \parallel c$  bzw.  $H \parallel [111]_w$ . Infolge des starken kristallinen Axialfeldes erstreckt sich das Spektrum des  $Mn^{2+}$ -Ions über einen wesentlich größeren Feldbereich, verglichen mit dem des kubischen ZnS, so daß auch schwächere hexagonale Anteile sich gut von den meist wesentlich häufigeren kubischen Anteilen trennen lassen.

Die Bestimmung der Parameter des Spin-HAMILTON-Operators Gl. (9) erfolgte bei dieser Orientierung in der gleichen Weise, wie wir es schon früher bei dem isomorphen System ZnO:Mn<sup>2+</sup> durchgeführt hatten<sup>17</sup>. Für eine Reihe von Kristallen ergab sich bei 300 °K:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,0018 \pm 0,0003, \\ A &= -0,00649 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ D &= -0,01309 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}, \\ a - F &= +0,00077 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

und bei 77 °K:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,0015 \pm 0,0003, \\ A &= -0,00653 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}, \\ D &= -0,01307 \pm 0,00003 \text{ cm}^{-1}, \\ a - F &= +0,00078 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Der Wert von  $D$  ist erheblich größer als derjenige von KELLER, GELLES und SMITH<sup>6</sup>.

Die magnetische Einheitszelle des Wurtzits enthält zwei verschiedene Gitterpunkte, welche eine verschiedene Lage ihrer kubischen Feldanteile, siehe Gl. (10), haben und nur bei den Orientierungen  $H \parallel c$

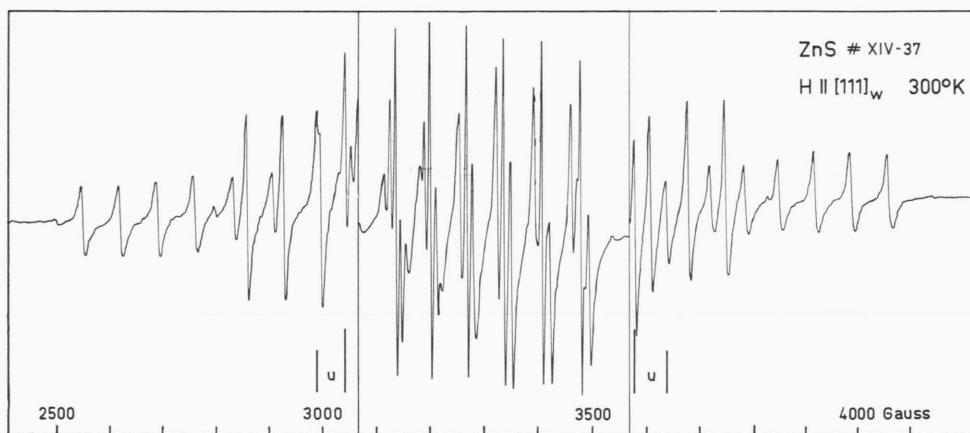


Abb. 5. ESR-Spektrum von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einem kubisch-hexagonalen Mischkristall für die Orientierung  $H \parallel c$  bzw.  $H \parallel [111]_w$ . Das Spektrum der hexagonalen Anteile hat eine wesentlich größere Aufspaltung als dasjenige der kubischen. Die Verstärkung des Spektrometers im mittleren Teil des Spektrums, wo lediglich die kubischen Anteile zu erkennen sind, ist um den Faktor 16 reduziert. Die mit „u“ bezeichneten Linien stammen von nicht identifizierten paramagnetischen Zentren, ebenso einige schwächere Satelliten im hexagonalen Teil des Spektrums.

<sup>25</sup> J. LAMBE u. C. KIKUCHI, Phys. Rev. **119**, 1256 [1960].

<sup>26</sup> K. A. MÜLLER u. J. SCHNEIDER, Physics Letters **4**, 288 [1963].

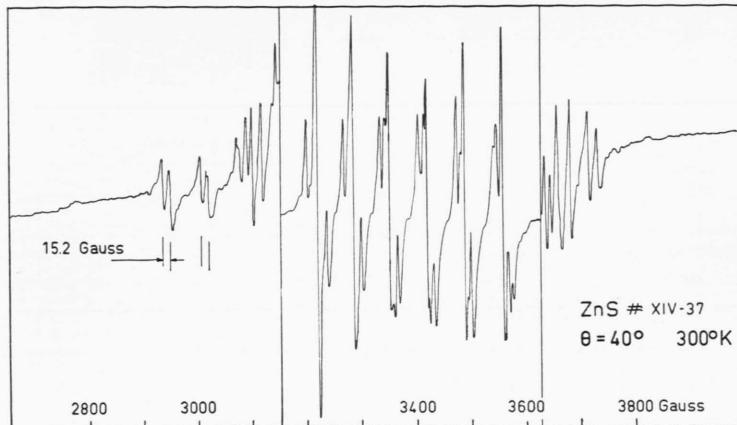


Abb. 6. Aufspaltung einiger Feinstruktur-Linien des  $Mn^{2+}$ -Ions infolge der beiden verschiedenen Gitterpunkte in der magnetischen Einheitszelle des hexagonalen Wurtzits. Der zentrale Teil des Spektrums entspricht den kubischen Kristallanteilen.

und  $H \perp c$  nicht unterscheidbar sind. Bei anderen Orientierungen des Kristalles bezüglich  $H$  führen die zwei unterschiedlichen Gitterpunkte der magnetischen Einheitszelle des Wurtzits zu einer Aufspaltung der winkelabhängigen Feinstruktur-Linien des  $Mn^{2+}$ -Ions. Diese ist im linken Teil der Abb. 6 deutlich zu erkennen: der Kristall wurde hierbei um einen Winkel von  $\vartheta = 40^\circ$  um die senkrecht zu  $H$  liegende  $[1\bar{1}0]_w$ -Spaltflächennormale verdreht, wobei  $\vartheta$  der Winkel zwischen  $H$  und der  $c$ -Achse ist. Aus dieser Aufspaltung lässt sich der Parameter  $a$  des kubischen Feldanteils mit Hilfe der früher<sup>17</sup> angegebenen Formeln unabhängig von  $F$  bestimmen. Es ergab sich

bei  $300^\circ K$ :  $a = +0,000735 \pm 0,000010 \text{ cm}^{-1}$

und bei  $77^\circ K$ :  $a = +0,00074 \pm 0,00001 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Verbogene Übergänge $\Delta m = \pm 1$

In einer vorhergehenden Arbeit hatten wir kürzlich über die Analyse der verbotenen HFS-Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  des  $Mn^{2+}$ -Ions im hexagonalen ZnO berichtet<sup>18</sup>. Aus der Feldlage dieser Linien ließ sich die Quadrupol-Kopplungskonstante  $P$  bestimmen, welche die Wechselwirkung des  $Mn^{55}$ -Kernes mit dem axialen Feldgradienten des hexagonalen Kristalles beschreibt. Der Mechanismus, welcher zum Auftreten der verbotenen  $\Delta m = \pm 1$ -Übergänge führt, ist hier jedoch nicht direkt an die Existenz eines Kern-Quadrupolmomentes gebunden, wie von BLEANEY und RUBINS<sup>27</sup> diskutiert wurde.

Die Analyse der verbotenen Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  des  $Mn^{2+}$ -Ions im hexagonalen ZnS ist identisch mit derjenigen im isomorphen ZnO. Abb. 7 zeigt diese Übergänge in einem kubisch-hexagonalen Mischkristall, welche sich paarweise zwischen die erlaubten kubischen und hexagonalen  $\Delta m = 0$ -HFS-Komponenten des zentralen Feinstruktur-Überganges  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$  einordnen. Der Kristall war hierbei um  $\vartheta = 10^\circ$  aus der Orientierung  $H \parallel c$  herausgedreht, um die Intensität der verbotenen Übergänge etwas anzuheben, welche für  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  verschwinden. Man beobachtet in Abb. 7 eine mit zunehmendem Feld abnehmende Aufspaltung der verbotenen Dubletts, welche durch Terme dritter Ordnung und durch die Quadrupol-Wechselwirkung verursacht wird. Mit Hilfe der von uns früher angegebenen Formeln<sup>18</sup> ergab sich für das hexagonale ZnS bei  $77^\circ K$  und bei  $300^\circ K$ :

$$P = +0,000010 \pm 0,000002 \text{ cm}^{-1}.$$

Die verbotenen Übergänge  $\Delta m = \pm 1$  des zentralen Feinstruktur-Überganges  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$  sind auch im ESR-Spektrum von kubisch-hexagonalem ZnS-Pulver gut zu erkennen, siehe Abb. 8. Die sechs intensiven scharfen Linien sind die  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ ,  $\Delta m = 0$ -Übergänge der kubischen Anteile des ZnS-Pulvers. Die erlaubten  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ ,  $\Delta m = 0$ -Übergänge der hexagonalen Anteile haben eine Winkelabhängigkeit der Größenordnung  $D^2/H^2$  und sind infolge ihrer Überlappung mit den entsprechenden Linien der kubischen Anteile des ZnS-Pulvers nicht so eindeutig von diesen zu trennen wie die verbotenen Übergänge. Man beachte insbesondere die asymmetrische Linienform der Dubletts in Abb. 8. Diese lässt sich durch eine räumliche Mitte-

<sup>27</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].

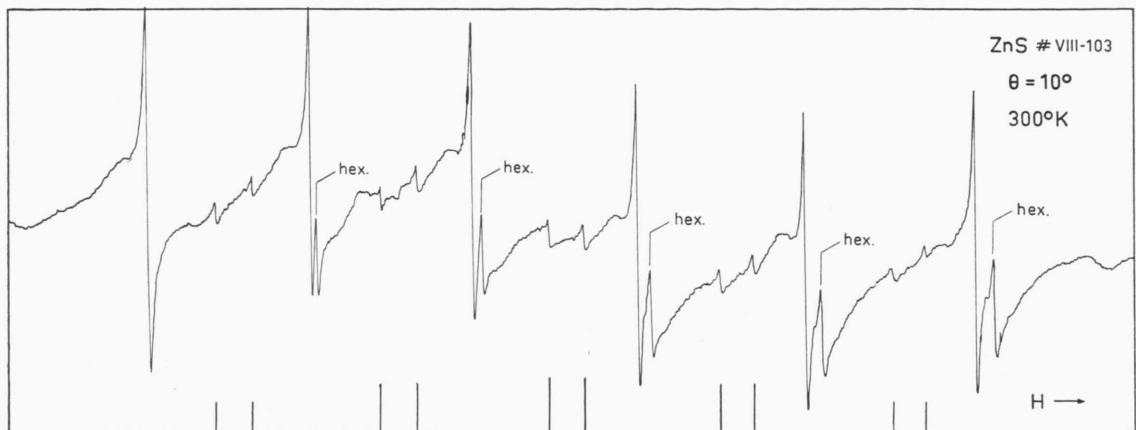


Abb. 7. Verbotene  $\Delta m = \pm 1$ -HFS-Übergänge im ESR-Spektrum von  $Mn^{2+}$ -Ionen in einem kubisch-hexagonalen ZnS-Mischkristall. Die intensiveren Linien entsprechen den  $\Delta m = 0$ -Übergängen der kubischen und hexagonalen Kristallanteile.

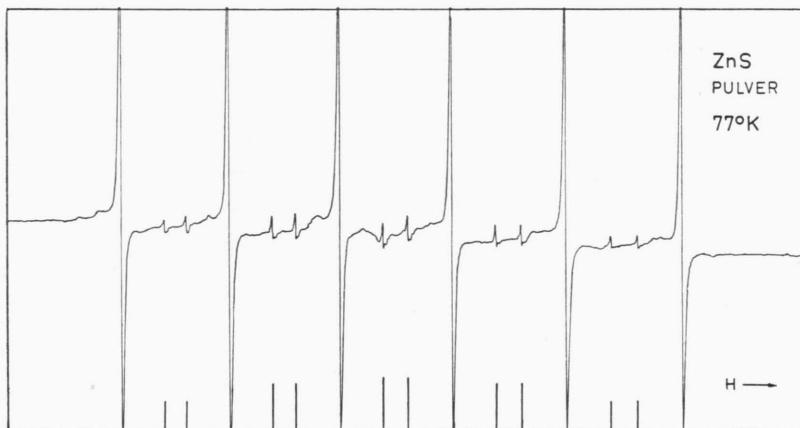


Abb. 8. Verbotene  $\Delta m = \pm 1$ -HFS-Übergänge im ESR-Spektrum von  $Mn^{2+}$ -Ionen in ZnS-Pulver mit schwachen hexagonalen Anteilen.

lung der winkelabhängigen Feldlagen und Intensitäten der verbotenen Übergänge über alle Orientierungen eines Kristallites erklären<sup>27</sup>.

Es ist natürlich sehr naheliegend, aus dem Intensitätsverhältnis zwischen dem kubischen und dem hexagonalen ESR-Spektrum des  $Mn^{2+}$ -Ions Rückschlüsse auf die Konzentration der kubischen und hexagonalen Anteile eines Einkristalles oder auch eines Pulvers zu ziehen. Dies ist jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn man annimmt, daß das  $Mn^{2+}$ -Ion in der kubischen wie in der hexagonalen Modifikation des ZnS die gleiche Löslichkeit hat, worüber bis jetzt noch keine Angaben vorliegen. Bestimmt man z. B. das Verhältnis von kubischen zu hexagonalen Anteilen sowohl aus dem  $Mn^{2+}$ - als auch aus den  $Fe^{3+}$ -Spektren, so erhält man deutlich unterschiedliche Werte. Dieser Punkt ist auch bei den von

AVEN und PARODI<sup>28</sup> durchgeführten Untersuchungen zu berücksichtigen, welche die Umwandlung zwischen der hexagonalen und der kubischen Modifikation von ZnS-Pulver mit Hilfe der ESR-Intensität des  $Mn^{2+}$ -Ions verfolgten. Eine unterschiedliche Löslichkeit paramagnetischer Ionen in den beiden Phasen des ZnS ließe sich durch eine kombinierte RÖNTGEN- und ESR-Analyse nachweisen.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß auch in rein kubischem ZnS verbotene Übergänge im ESR-Spektrum des  $Mn^{2+}$ -Ions zu erwarten sind, wenn das  $Mn^{2+}$ -Ion mit einem Fremdatom oder mit einer Gitterfehlstelle assoziiert ist, welches ein nicht-kubisches kristallines Störfeld erzeugt. Hierfür haben wir jedoch in Einkristallen noch keine experimentellen

<sup>28</sup> M. AVEN u. J. A. PARODI, J. Phys. Chem. Solids 13, 56 [1960].

Anhaltspunkte gefunden; alle bisher analysierten ESR-Spektren entsprachen  $Mn^{2+}$ -Ionen, welche sich in der rein kubischen Symmetrie der Blende befinden.

Eventuell können aber die von den Stapelfehlern herrührenden kristallinen Störfelder zu einem Auftreten verbotener HFS-Übergänge führen.

### Diskussion

In Tab. 1 sind die Parameter des Spin-HAMILTON-Operators des  $Mn^{2+}$ -Ions für alle bisher untersuchten II – VI-Einkristalle zusammengestellt, ebenso für GaAs. Die entsprechenden Werte für die hexagonalen Kristalle der Wurtzitstruktur sind in Tab. 2 gegeben, welche auch unsere bisher noch nicht publi-

zierten Ergebnisse für hexagonales CdSe enthält. Die HFS-Konstante  $A$  wurde meist unter der Orientierung  $H \parallel c$  bestimmt. Die vermutlich schwache Anisotropie in  $A$  lässt sich nur schwer nachweisen, da eine genaue Analyse der ESR-Spektren für  $H \perp c$  meist erheblichen rechnerischen Aufwand erfordert. Das Vorzeichen von  $a$  wurde stets als positiv genommen, dasjenige von  $A$  stets als negativ. Hiermit sind dann auch die Vorzeichen der anderen Parameter festgelegt, mit Ausnahme desjenigen der SHFS-Kopplungskonstanten.

Es ist bekannt, daß in den II – VI-Verbindungen von Zink und Cadmium der kovalente Bindungsanteil von den Oxyden zu den Telluriden stetig zunimmt. Dem entsprechen charakteristische Änderungen der einzelnen in Tab. 1, 2 zusammengestellten

		$T$ (°K)	$f$ (GHz)	$g$	$A$	$a$	$ A_{Zn, Cd} $	Autor
ZnS	$T_d^2$	300	24	2,0025 $\pm 0,0002$	-64,0 $\pm 0,1$	+ 7,80 $\pm 0,05$		(a)
		300	9	2,0024 $\pm 0,0003$	-64,0 $\pm 0,1$	+ 7,87 $\pm 0,05$		(b)
		77	9	2,0022 $\pm 0,0003$	-64,5 $\pm 0,1$	+ 7,94 $\pm 0,05$	0,75 $\pm 0,05$	(b)
ZnSe	$T_d^2$	10		2,0051	-61,7	+ 19,7 (d) $\pm 0,4$		(c)
ZnTe	$T_d^2$	4 10		2,005 2,0105	-56,5 -56,2	+ 29,6 $\pm 30$		(e) (c)
CdTe	$T_d^2$		9	2,010	-55	+ 28	2,6	(f)
		10		2,0069	-57,3	+ 28		(c)
		20		2,0075 $\pm 0,001$	-57,1 $\pm 0,4$	+ 27 $\pm 2$	2,6 $\pm 0,2$	(g)
MgO	$O_h^7$	290		2,0014 $\pm 0,0005$	-81,0 $\pm 0,2$	+ 18,6 $\pm 0,3$		(h)
CaO	$O_h^7$	290	9	2,0011 $\pm 0,0005$	-80,7 $\pm 0,1$	+ 6,0 $\pm 0,3$		(i)
		290	9	2,0009 $\pm 0,0003$	-80,8 $\pm 0,2$	+ 5,9 $\pm 0,3$		(j)
GaAs	$T_d^2$	77	9	2,003 $\pm 0,001$	-52,4 $\pm 0,5$	+ 14 $\pm 3$		(k)
			9	2,004 $\pm 0,003$	-52 $\pm 2$	$\leq 3,3$		(l)

Tab. 1. Literatur: (a) MATARRESE und KIKUCHI<sup>5</sup>. (b) diese Arbeit. (c) G. W. LUDWIG u. H. H. WOODBURY, Electron Spin Resonance in Semiconductors, Solid State Physics, Bd. 13, Academic Press, New York 1962. (d) R. S. TITLE, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 437 [1963]. (e) C. KIKUCHI u. G. H. AZARBAEJANI, J. Phys. Soc., Japan **17**, Suppl. B-I 453 [1961]. (f) LAMBE und KIKUCHI<sup>25</sup>. (g) T. P. P. HALL, W. HAYES u. F. I. B. WILLIAMS, Proc. Phys. Soc., Lond. **78**, 883 [1961]. (h) W. Low, Phys. Rev. **105**, 793 [1957]. (i) W. Low u. R. S. RUBINS, Physics Letters **1**, 316 [1962]. (j) A. J. SHUSKUS, Phys. Rev. **127**, 1529 [1962]. (k) R. BLEEKRODE, J. DIELEMAN u. H. J. VEGTER, Physics Letters **2**, 355 [1962]. (l) N. ALMELEH u. B. GOLDSTEIN, Phys. Rev. **128**, 1568 [1962]. Alle Energie-Parameter in Einheiten von  $0,0001 \text{ cm}^{-1}$ .

	$T$ (°K)	$f$ (GHz)	$g$	$A$	$D$	$a - F$	$a$	$P$	$ A_{ca} $	Autor
ZnO	300	9	2,0012 $\pm 0,0002$	-74,10 $\pm 0,05$	-236,2 $\pm 0,4$	+ 5,23 $\pm 0,05$	+ 6,20 $\pm 0,05$	+ 0,16 $\pm 0,02$		(a)
	300	9	2,0014 $\pm 0,0002$	-74,23 $\pm 0,05$	-235,4 $\pm 0,4$	+ 5,23 $\pm 0,05$				Zinkit (a)
	77	9	2,0014 $\pm 0,0002$	-74,96 $\pm 0,05$	-231,6 $\pm 0,4$	+ 5,26 $\pm 0,05$				Zinkit (a)
	77	24	2,0016 $\pm 0,0006$	-76,0 $\pm 0,4$	-216,9 $\pm 2,2$	+ 6 $\pm 1,5$				Zinkit (b)
ZnS	300	9	2,0018 $\pm 0,0003$	-64,9 $\pm 0,1$	-130,9 $\pm 0,3$	+ 7,7 $\pm 0,1$	+ 7,35 $\pm 0,10$	+ 0,10 $\pm 0,02$		(c)
	77	9	2,0015 $\pm 0,0003$	-65,3 $\pm 0,1$	-130,7 $\pm 0,3$	+ 7,8 $\pm 0,1$	+ 7,38 $\pm 0,10$			(c)
	300	9	2,0016 $\pm 0,0001$	-65,4 $\pm 0,9$	-106 $\pm 2$	+ 8 $\pm 1$				(d)
CdS	300	24	2,0029 $\pm 0,0006$	-65,3 $\pm 0,4$	+ 8,2 $\pm 2,2$	+ 4,2 $\pm 1,4$				(b)
	300	9	2,0020 $\pm 0,0005$	-65,3 $\pm 0,1$	+ 8,3 $\pm 0,1$	+ 3,9 $\pm 0,1$				(c)
	77	9	2,0020 $\pm 0,0005$	-66,0 $\pm 0,1$	+ 8,2 $\pm 0,1$	+ 3,9 $\pm 0,1$			2,6	(c), (f)
CdSe	77	9	2,003 $\pm 0,001$	-62,7 $\pm 0,5$	+ 15,2 $\pm 0,5$	+ 16,3 $\pm 1,0$	+ 14,3 $\pm 1,0$			(e)
	77	9	2,0041 $\pm 0,0005$	-62,2 $\pm 0,1$	+ 15,6 $\pm 0,1$	+ 16,5 $\pm 0,1$			2,7	(e)

Tab. 2. Literatur: (a) SCHNEIDER und SIRCAR<sup>17, 18</sup>. (b) P. B. DORAIN, Phys. Rev. **112**, 1058 [1958]. (c) diese Arbeit. (d) S. P. KELLER, I. L. GELLES u. W. V. SMITH, Phys. Rev. **110**, 850 [1958]. (e) R. S. TITLE, Phys. Rev. **130**, 17 [1963]. (f) LAMBE und KIKUCHI<sup>25</sup>. Alle Energie-Parameter in Einheiten von  $0,0001 \text{ cm}^{-1}$ .

Größen. Zunächst ist zu erkennen, daß die  $g$ -Faktoren des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions mit zunehmender Kovalenz des Wirtskristalles größer werden, in Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussagen von FIDONE und STEVENS<sup>29</sup>. Die HFS-Konstante  $A$  nimmt hingegen ab, worauf VAN WIERINGEN<sup>30</sup> schon früher hingewiesen hatte. Die Deutung des Parameters  $a$  der kubischen Feldaufspaltung wurde von POWELL, GABRIEL und JOHNSTON<sup>4</sup> für rein ionische Kristalle wesentlich vorangetrieben, der Einfluß der Kovalenz, welche zu einer starken Zunahme von  $a$  führt, wurde von der theoretischen Seite jedoch noch nicht untersucht. Es wäre hierfür sicher sehr wünschenswert, aus den optischen Absorptionsspektren die energetische Lage der angeregten Niveaus des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions in den verschiedenen Wirtskristallen zu bestimmen.

Ein Vergleich der Werte von  $g$ ,  $A$  und  $a$  für kubisches und hexagonales ZnS zeigte kleine, aber cha-

rakteristische Unterschiede in den einzelnen Parametern, welche darauf hinweisen, daß die kubische Zinkblende-Struktur einen etwas stärkeren kovalenten Bindungsanteil aufweist. Im Falle des ZnS ist  $a$  bei tieferen Temperaturen geringfügig größer, vermutlich infolge der Kontraktion des Gitters, welche zu einer Verstärkung des kubischen Kristallfeldes führt. Der gleiche Effekt, d. h. eine Zunahme von  $a$ , wurde von WALSH<sup>31</sup> an einem kubischen ZnS-Kristall gefunden, welcher hydrostatischem Druck ausgesetzt war. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die HFS-Kopplungskonstante  $A$  mit zunehmendem Druck abnahm, während wir mit abnehmender Temperatur eine Zunahme von  $A$  beobachteten. Wir haben noch keine befriedigende Erklärung für dieses gegensätzliche Verhalten.

Die Superhyperfeinstruktur der ESR-Spektren des  $\text{Mn}^{2+}$ -Ions kommt durch die endliche Aufenthalts-

<sup>29</sup> I. FIDONE u. K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc., Lond. **73**, 116 [1959].

<sup>30</sup> J. S. VAN WIERINGEN, Disc. Faraday Soc. **19**, 118 [1955].

<sup>31</sup> W. M. WALSH, Jr., Phys. Rev. **122**, 762 [1961].

wahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen am Ort der Zink- und Cadmiumkerne zustande und ist damit eine recht empfindliche Sonde für die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion des  $Mn^{2+}$ -Ions. Die SHFS-Kopplungskonstante ist innerhalb der Meßgenauigkeit isotrop und beträgt für

$$\text{ZnS: } 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad \text{CdS: } 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \\ \text{CdSe: } 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \quad \text{CdTe: } 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

In allen Fällen handelt es sich um die SHFS mit den positiven  $Zn^{67}$ - bzw.  $Cd^{111}$ - und  $Cd^{113}$ -Ionen der übernächsten, um das  $Mn^{2+}$ -Ion liegenden Schale. Eine SHFS mit den in der ersten Schale liegenden Isotopen  $S^{33}$  (0,74%),  $Se^{77}$  (7,50%) und  $Te^{125}$  (7,03%), welche ebenfalls einen Kernspin haben, wurde bisher noch nicht beobachtet. Der für ZnS gefundene Wert lässt sich durch Multiplikation mit dem Faktor  $(g_I)_{Cd^{111,113}}/(g_I)_{Zn^{67}} \triangleq 3,5$  auf CdS beziehen und beträgt dann  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen, welche nach der FERMI-SEGRÉ-Formel bei gleichem Kernspin und Kernmoment proportional zur SHFS ist, ist somit für ZnS, CdS, CdSe und CdTe praktisch gleich. Dies ist zunächst überraschend, da die von den Sulfiden zu den Telluriden zunehmende Kovalenz zu einer stärkeren SHFS führen sollte. Andererseits nimmt aber auch der Ionenabstand zwischen den Anionen zu, so daß die Zunahme der SHFS infolge einer stärkeren kovalenten Bindung vermutlich durch den radialen Abfall der Wellenfunktion der ungepaarten Elektronen des  $Mn^{2+}$ -Ions kompensiert wird.

Eine theoretische Interpretation der Axialfeld-Parameter  $D$  und  $F$  bzw.  $a - F$  des  $Mn^{2+}$ -Ions in den hexagonalen Kristallen steht noch aus. Man beachte

in Tab. 2 den Vorzeichenwechsel von  $D$  und  $F$  bei zunehmender Kovalenz.

Die Quadrupol-Kopplungskonstante  $P$ , welche wir für hexagonales ZnO und ZnS bestimmt hatten, ist proportional zu dem Kern-Quadrupolmoment des  $Mn^{55}$ -Kerns und dem Gradienten  $V_{zz}$  des Kristallfeldes. Das kristalline Potential  $V$  der idealen Wurtzitstruktur wurde von ADLER<sup>14</sup> bis zu Termen dritter Ordnung berechnet. Hiernach ergibt sich für den Feldgradienten

$$V_{zz} = 0,652 \text{ e}/d^3, \quad (16)$$

wobei  $e$  die effektive Ionenladung ist und  $d$  der Abstand zwischen benachbarten, ungleichen Ionen. Gl. (16) wurde nach einem Punktladungsmodell berechnet und vernachlässigt insbesondere die Polarisation des  $Mn^{2+}$ -Ions im kristallinen Axialfeld, wodurch das tatsächliche  $V_{zz}$  am Ort des  $Mn^{55}$ -Kerns beträchtlich beeinflußt werden kann. Dieser Effekt wird durch den „anti-shielding“-Faktor<sup>32</sup> berücksichtigt, welcher jedoch für das  $Mn^{2+}$ -Ion noch nicht bestimmt wurde. Eine absolute Berechnung von  $P$  ist daher nicht möglich. Man beachte jedoch, daß das Verhältnis der Quadrupol-Kopplungskonstanten in den isomorphen Kristallen ZnO und ZnS,  $P_{ZnO}/P_{ZnS} = 1,6$ , genau dem Verhältnis  $d_{ZnS}^3/d_{ZnO}^3 = 1,6$  entspricht, wie man nach Gl. (16) erwartet.

Wir danken Herrn Professor MECKE und Herrn Professor MAIER für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse, sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, welche einem der Autoren, S. R. S., ein Stipendium gewährte.

<sup>32</sup> M. H. COHEN u. F. REIF, Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids, Solid State Physics, Bd. 5, Academic Press, New York 1957.