

2. Das Eintreten von Ion-Molekül-Reaktionen. Dies wurde am Beispiel der Umwandlung von N_4^+ -Ionen in N_2^+ -Ionen gezeigt.

Beide Effekte hängen von der Feldstärke in der Schicht, d. h. von der Ionenkonzentration und der Spannung der Extraktionssonde ab.

Es wurde gefunden, daß die Varney-Reaktion bereits bei statischer Raumladungsschicht, d. h. unter Bedingungen stattfinden kann, bei den die Extraktionsöffnung dasselbe Potential relativ zum Plasma hat, wie die benachbarten Wandelemente.

Die Extraktion von Ionen beim statischen Potential wird häufig vorgenommen^{18, 19}. Die Untersuchungen zeigen, daß es, je nach Ionenkonzentration im Plasma, nötig sein kann, das Potential der Ex-

traktionssonde positiver als das Wandpotential zu wählen, um Auswirkungen der Raumladungsschicht möglichst klein zu halten. Eine vollständige Beseitigung des Einflusses der Raumladungsschicht etwa durch Vorspannen der Extraktionssonde auf Plasmapotential führt nicht zu besseren Ergebnissen. Durch das Einsetzen eines starken Elektronenstromes auf die Sonde wird das Plasma selbst stark gestört.

Den Herren Professoren Dr. G. CARIO, Dr. CH. SCHWINK und Dr. U. STILLE möchten wir für die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken. — Besonderer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und insbesondere die Bereitstellung des Massenspektrometers.

¹⁸ G. F. SAUTER, R. A. GERBER u. H. J. OSKAM, *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 572 [1966].

¹⁹ W. H. KASNER u. M. A. BIONDI, *Phys. Rev.* **137**, A 317 [1965].

Elektronen-Spin-Resonanz an $\text{SnO}_2 : \text{Fe}^{3+}$

G. SPERLICH

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1967—1970 [1968]; eingegangen am 6. September 1968)

The ESR-spectrum of $\text{SnO}_2 : \text{Fe}^{3+}$ consists of absorption lines which originate from Fe^{3+} -ions on lattice and interstitial sites. Assuming $g=2.00$ the following approximate zero-field splitting-factors are obtained: $|D|=0.681 \text{ cm}^{-1}$, $|E|=0.072 \text{ cm}^{-1}$. A further structure of these lines is due to interactions of various strength with neighbouring tin nuclei. A SHFS is also resolved in the ESR-spectrum of Fe^{3+} on interstitial sites. The origin of a few Gauss fine-structure-splitting is not yet understood.

Zinndioxid (SnO_2) gehört der Struktur nach zum Rutil-Typ (D_{4h}^{14} ; $Z=2$). Die Gitterparameter betragen $a=4,737 \text{ \AA}$, $c=3,185 \text{ \AA}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei nichtäquivalente Zinngitterplätze¹, die durch eine 90° -Drehung um die c -Achse ineinander übergeführt werden können. Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) wurde an Cr^{3+} , V^{4+} und Mn^{4+} in SnO_2 beobachtet¹⁻³. Dabei konnte eine starke „Super-Hyperfeinstruktur“ infolge Wechselwirkung der auf Sn-Gitterplätzen sitzenden paramagnetischen Ionen mit benachbarten Sn-Kernen festgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll über das ESR-Spektrum des Fe^{3+} -Ions in SnO_2 -Einkristallen berichtet werden. Die Kristalle wurden in einem Dampfreaktionsverfahren bei 1630°C ⁴ hergestellt.

Dem Ausgangsmaterial (SnO_2 -Pulver) war Fe_3O_4 beigemischt. Der Eisengehalt der dotierten Kristalle betrug etwa 10^{-4} bis 10^{-3} Atom-Proz. Das ESR-Spektrum dieser mit Fe^{3+} dotierten Kristalle zeigt die Abb. 1. Wir können zwei Arten von Spektren unterscheiden, die wir im folgenden mit A und B bezeichnen.

Eisen auf Gitterplatz

Das Spektrum A besteht aus Einzel-Linien. Dies Spektrum ist den Fe^{3+} -Ionen auf regulären Gitterplätzen zuzuschreiben. In der (001)-Ebene sind die Spektren zu $\varphi=45^\circ$ symmetrisch (Abb. 1); das ist wegen der beiden nichtäquivalenten Gitterplätze zu erwarten. In Abb. 2 sind Energie-Feldstärke-Dia-

¹ S. L. HOU, R. W. SUMMITT u. R. F. TUCKER, *Phys. Rev.* **154**, 258 [1967].

² C. KIKUCHI, I. CHEN, W. H. FROM u. P. B. DORAIN, *J. Chem. Phys.* **42**, 181 [1965].

³ W. H. FROM, P. B. DORAIN u. C. KIKUCHI, *Phys. Rev.* **135**, A 710 [1964].

⁴ J. A. MARLEY u. T. C. MACARROY, *J. Appl. Phys.* **32**, 2504 [1961].



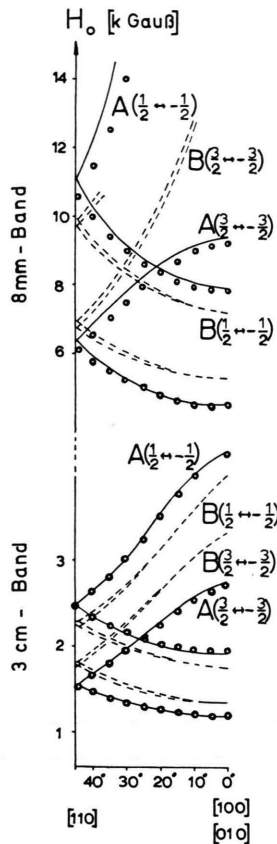


Abb. 1. Resonanzfeldstärke H_0 als Funktion des Winkels in der (001)-Ebene; Übergänge sind nach ihrem Verhalten im hohen Magnetfeld klassifiziert.

— berechneter Verlauf (Spektrum A);
 ○ ○ ○ ○ gemessener Verlauf (Spektrum A);
 - - - gemessener Verlauf (Spektrum B);

$\tilde{\nu} = 0,3146 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1,1627 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 293^\circ \text{K}$).

gramme wiedergegeben. Die beobachteten Übergänge für $\lambda \approx 3 \text{ cm}$ und $\lambda \approx 8 \text{ cm}$ sind durch Pfeile eingezeichnet. Der Berechnung der Energieniveaus und der Übergänge lag folgender Spin-Hamilton-Operator zugrunde:

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H}_0 g \mathbf{S} + D(S_z^2 - 1/3 S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) + f(a, F, S)$$

mit $g = 2,00$,

$$|D| = (0,681 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1},$$

$$|E| = (0,072 \pm 0,005) \text{ cm}^{-1}.$$

Die Rechnung gibt die beobachtete Winkelabhängigkeit der Spektren auf ca. 2,5% wieder.

⁵ R. NAKADA, A. EBINA u. T. TAKAHASHI, J. Phys. Soc. Jap. **21**, 188 [1966].

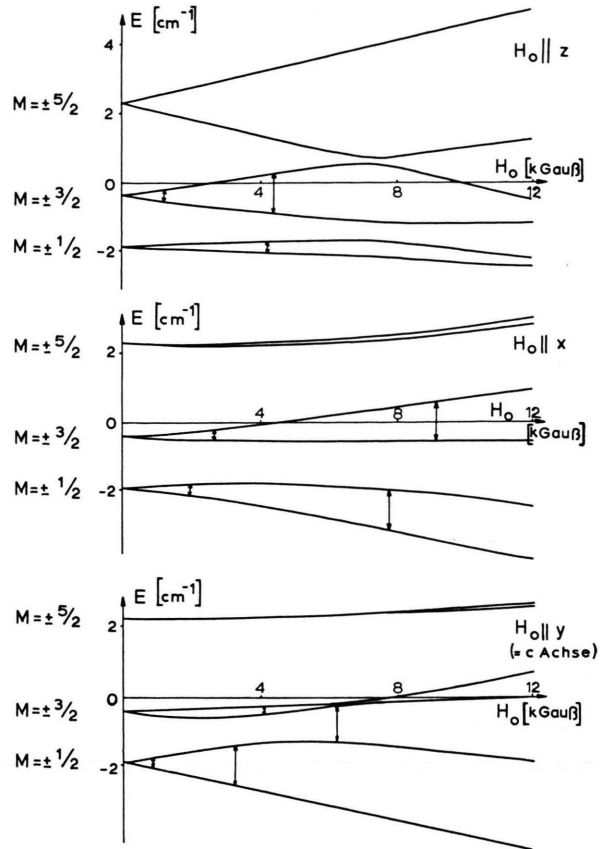


Abb. 2. Spektrum A; errechnete Energie-Feldstärke-Diagramme für die verschiedenen Lagen des H_0 -Feldes zu den Kristallrichtungen. Die Pfeile deuten die Lage der beobachteten Übergänge an; D ist willkürlich als positiv angenommen.

Die Nullfeldparameter sind den Meßpunkten der Abb. 2 angepaßt. Ihre Werte stehen im Widerspruch zu den von NAKADA⁵ angegebenen. Dort sind die Konstanten um einen Faktor 5 kleiner als die hier ermittelten.

Die Energie-Aufspaltung im Nullfeld ist im Vergleich zu anderen eisendotierten Kristallen sehr groß. Da uns nur Wellenlängen um 8 mm und um 3 cm zur Verfügung stehen, konnten wir bis auf eine Ausnahme nur Übergänge innerhalb der einzelnen Kramers-Dubletts beobachten. Diese Tatsache beeinträchtigt die Abgeschlossenheit der Ergebnisse; so mußten deshalb die Parameter a und F im Spin-Hamilton-Operator vernachlässigt werden. Die von uns ermittelten Konstanten D und E stimmen fast

mit den für Fe^{3+} und TiO_2 mitgeteilten⁶ überein. Im Rahmen eines reinen Ionenmodells ist dieses Ergebnis keineswegs überraschend, denn die Dimensionen des Sauerstoff-Oktaeders unterscheiden sich in beiden Fällen um weniger als 5%.

Bei bestimmten Orientierungen des Einkristalls zum äußeren Magnetfeld zeigt das ESR-Spektrum A eine weitere Struktur. Die Abb. 3 zeigt eine Aufnahme, bei der die beste Auflösung beobachtet wurde. Dennoch sind die 13 erkennbaren Linien, die sich in Gruppen von je einem Dublett um das mittlere größte Signal scharen, nicht völlig aufgelöst. Diese Aufspaltung des Spektrums entsteht infolge Wechselwirkung (*IAS*) der Fe^{3+} -Ionen mit benachbarten Sn-Kernen (kernparamagnetische Isotope Sn^{115} , Sn^{117} ; $I = 1/2$, $\mu^{117} \approx \mu^{115}$, Häufigkeit 16,16%). Jedes Fe^{3+} -Ion, das einen Sn^{4+} -Gitterplatz einnimmt, ist von 10 Zinnkernen umgeben. Der Abstand zu den beiden Sn-Kernen auf der *c*-Achse beträgt $3,185 \text{ \AA}$ und ist damit um ca. $0,5 \text{ \AA}$ kleiner als der Abstand zu den übrigen 8 Sn-Plätzen. Daraus resultiert eine verschieden starke Wechselwirkung den Eisen-Ionen mit 2 bzw. 8 Sn-Kernen.

Die Kopplung des Elektronenspins des Fe^{3+} -Ions an die zwei Zinnkerne auf der *c*-Achse führt zu einer Struktur von 5 Linien mit der Kopplungskonstante $A^{(2)}$. Jede dieser Linien spaltet durch weitere Wechselwirkung mit den benachbarten 8 Zinnkernen in 17 SHFS-Linien auf (Kopplungskonstante $A^{(8)}$). Die Kopplungskonstanten sind leicht anisotrop und haben für die *c*-Richtung (*y*-Richtung der Mikroumgebung) die Zahlenwerte

$$A_y^{(2)} = (6,92 \pm 0,05) \text{ Gauß}^1,$$

$$A_y^{(8)} = (4,78 \pm 0,05) \text{ Gauß}.$$

In den beiden anderen Haupttrichtungen geht der Unterschied zwischen $A^{(2)}$ und $A^{(8)}$ in der größeren Linienbreite unter.

$$A_x^{(2)} \approx A_x^{(8)} \approx (5,0 \pm 0,6) \text{ Gauß},$$

$$A_z^{(2)} \approx A_z^{(8)} \approx (4,2 \pm 0,2) \text{ Gauß}.$$

Wie bei anderen 3d-Ionen in SnO_2 -Kristallen liefern auch beim Fe^{3+} -Ion kovalente Bindungsanteile die wesentlichen Beiträge zu dieser Aufspaltung.

Eisen auf Zwischengitterplatz

Das Spektrum B (Abb. 1) besteht aus gleich starken Doppellinien. Eine genauere Betrachtung beson-

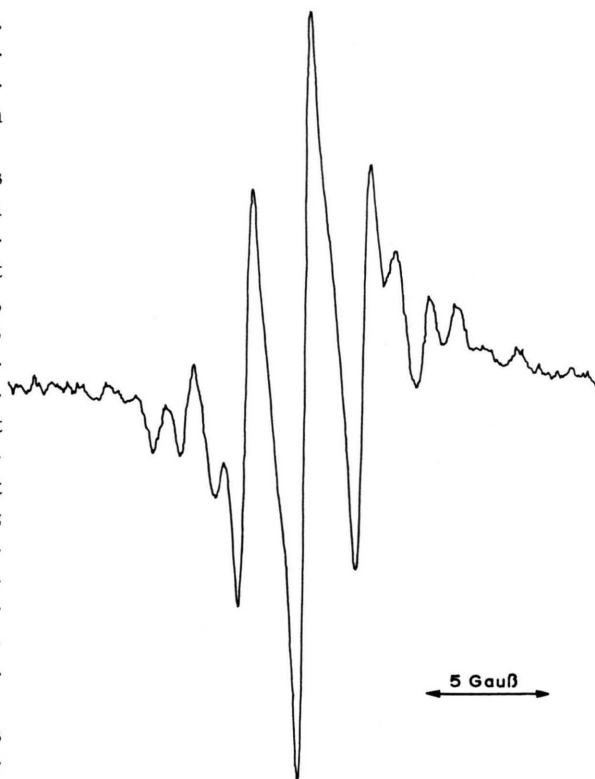


Abb. 3. Superhyperfineinstruktur im Übergang $M = 1/2 \longleftrightarrow -1/2$, $T = 100^\circ \text{K}$, $H_0 \parallel y$ -Achse, $\lambda \approx 3 \text{ cm}$.

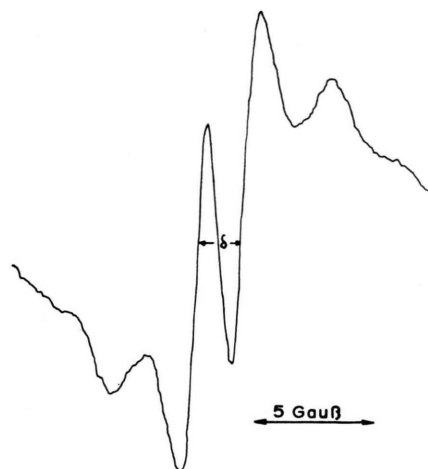


Abb. 4. Struktur des Spektrums B; Übergang $M = 3/2 \longleftrightarrow -3/2$ bei 870 Gauß ; $T = 293^\circ \text{K}$, $H_0 \parallel y$ -Achse, $\lambda \approx 3 \text{ cm}$.

ders der Richtungen, in der entsprechende Linien zusammenfallen, zeigt, daß diese ESR-Signale von Fe^{3+} -Ionen herrühren müssen, die auf Zwischengitterplätzen sitzen. Danach stellen die Mitten der

⁶ D. L. CARTER u. A. OKAYA, Phys. Rev. **118**, 1485 [1960].

(100)-Flächen und die Mitten der [100]-Kanten vier nichtäquivalente Zwischengitterplätze dar, die durch Fe^{3+} -Ionen besetzt werden. Weitere mögliche Zwischengitterplätze konnten wir im ESR-Spektrum nicht erkennen.

Alle beobachteten Übergänge ($\nu \approx 10$ GHz und $\nu \approx 32$ GHz) sind hier Übergänge im selben Kramers-Dublett. Daraus ist zu schließen, daß für die Fe^{3+} -Ionen auf Zwischengitterplätzen eine noch größere Nullfeld-Aufspaltung vorliegen muß, als für die Fe^{3+} -Ionen auf regulären Plätzen. Aus dem gemessenen Winkelverlauf der Resonanzfeldstärken im Spektrum B läßt sich $|D| \approx 0,72 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen.

Auch das Spektrum B zeigt eine weitere Struktur, die durch die Wechselwirkung mit benachbarten Zinnkernen hervorgerufen wird (Abb. 4). Die Struktur besteht aus 6 Linien, die sich symmetrisch anordnen. Je zwei Linien sind gleich intensiv. Wir bemerken, daß der Abstand δ zwischen den zwei mittleren größten Linien verschieden ist vom gegenseitigen Abstand der anderen Linien.

Jeder Zwischengitterplatz ist von 6 fast gleich weit entfernten Zinnkernen umgeben. Die Wechselwirkung ICS führt auf 13 SHFS-Linien mit dem Abstand der halben Kopplungskonstante C . Das beobachtete Spektrum kann durch folgende Vorstellung mit diesem Modell in Übereinstimmung gebracht werden: Wir verschieben das gesamte Spektrum um einen geringen Betrag, der in der Größenordnung der halben Kopplungskonstante C liegt und überlagern alle Linien. Man findet

$$C_y = (5,6 \pm 0,8) \text{ Gauß.}$$

Als Ursache für das Auftreten zweier um δ getrennten Feinstrukturübergänge scheidet Zwillingsbildung im Kristall aus. Offensichtlich muß das Fe^{3+} -Ion auf jedem der vier Zwischengitterplätze die Möglichkeit haben, zusätzlich zwei verschiedene Lagen einnehmen zu können. Eine Aufspaltung der potentiellen Energie des Fe^{3+} auf den Zwischengitterplätzen in zwei Potentialmulden, in denen sich die Kristallfeldenergie um einen geringfügigen Wert unterscheidet, würde schon zur Erklärung des ESR-Spektrums ausreichen.

Beim Einbau des Fe^{3+} -Ions (Radius = $0,64 \text{ \AA}$) auf die erwähnten Zwischengitterplätze müssen Veränderungen in der Umgebung auftreten. Inwieweit hiermit eine Aufspaltung in zwei Potentialmulden verbunden ist, bedarf noch weiterer experimenteller Untersuchungen.

Das Cr^{3+} -Ion hat mit $0,63 \text{ \AA}$ fast denselben Ionenradius wie das Fe^{3+} -Ion und besetzt ebenfalls Zwischengitterplätze¹. Bei einer genaueren Analyse der Linienform des ESR-Spektrums dieses Ions konnten wir die gleiche zusätzliche Aufspaltung wie beim Fe^{3+} -Ion beobachten ($\delta_{\text{Cr}} \approx 1 \text{ Gauß}$).

Die Klärung vieler Einzelheiten erfolgte in Diskussionen mit Herrn Prof. Dr. B. ELSCHNER. Herr Dipl.-Phys. W. J. BECKER stellte mir freundlicherweise das Rechenprogramm zur Verfügung. Messungen an der Q-Band-Brücke wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

The research reported in this document has been sponsored in part by the Air Force Cambridge Research Laboratory under Contract AF 61(052)-817, through the European Office of Aerospace Research, (OAR), United States Air Force.