

Fehler 15%. Bedingt durch die systematischen Fehler werden die Gesamtfehler der Bestimmungen jedoch stets größer als 4% sein.

Tab. 2. Rb/Sr-Alter Schwarzwälder Gesteine in Millionen Jahren.

1. Paragneis Lochmühle	320
2. Paragneis Oberbiederbach	308
3. Orthogneis Todtnauberg	316
4. Diorit Angenbach	315
5. Granit Albtal	314
6. Granitporphy Etzenbach	269

Fünf der untersuchten Gesteine ergaben Alter zwischen 308 und 320 Millionen Jahren. Sie sind also innerhalb der Fehlergrenzen gleich alt. Nur die sechste Probe, der Granitporphy Etzenbach, scheint jünger zu sein. Während das niedrige Alter dieses Granitporphyrs den geologischen Erwartungen entspricht, ist ein Alter von 308–320 Millionen Jahren für die übrigen fünf Gesteine unerwartet, denn keines dieser Gesteine wurde bisher für oberkarbonisch gehalten. Sie stellen vielmehr Beispiele für verschiedene, ältere Phasen der Gebirgsbildung dar. Der Granit Albtal gehört zu einer für unterkarbonisch gehaltenen Granitgruppe. Der Diorit Angenbach bildet ein Beispiel für die älteren, hybriden, deformierten Intrusionen, für die ein noch höheres, nämlich unterkulmisches Alter erwartet wurde. Die Schwarzwälder Gneise schließlich bilden den ältesten Kern des Gebirges. Die letzte Anatexis dieser mehrphasig vergneisten Gesteine, deren Material vielleicht ursprünglich präkambrisch ist, wird für vorkarbonisch gehalten. Ein solches Alter hätten die Rb/Sr-Bestimmungen ergeben sollen. Die Biotite der Gneise Lochmühle, Oberbiederbach und Todtnauberg ergaben aber wiederum oberkarbonische Alterswerte.

Bisher wurden neun Bestimmungen nach der Rb/Sr-Methode an Schwarzwälder Gesteinen veröffentlicht. Durch sie wird das junge Alter des Granitporphyrs

¹ C. BROOK, I. WENDT u. W. HARRE, J. Geophys. Res. **73**, 6071 [1968].

² H. FAUL u. E. JÄGER, J. Geophys. Res. **68**, 3293 [1963].

³ P. HAHN-WEINHEIMER, H. JOHANNING u. W. SCHÜTZE, N. Jb. Mineral. Mh. **7**, 157 [1963].

Etzenbach bestätigt¹. Zwischen den oberkarbonischen Graniten und denen der unterkarbonischen Hauptintrusion wird in diesen Arbeiten kein Altersunterschied gefunden. Vielmehr ergeben die Granite beider Gruppen Alter zwischen 310 und 320 Millionen Jahre^{1–5}. Untersuchungen an Gesteinen der älteren Bildungsphasen fehlten bisher.

Durch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die noch älteren Magmatite und sogar die Gneise ebenfalls oberkarbonische Alter ergeben.

Die unerwartete Gleichalterigkeit der Gneise, der frühen und der späten Magmatite läßt sich schlecht so deuten, daß diese verschiedenen Gesteine tatsächlich zu gleicher Zeit gebildet wurden. Wahrscheinlicher erscheint, daß mit den Altersbestimmungen eine großräumige Abkühlung erfaßt wurde und der Alterswert von 315 ± 5 Millionen Jahren den Zeitpunkt bezeichnet, zu dem die Temperatur im ganzen Block den Wert unterschritt, zu dem die Biotite zu chemisch abgeschlossenen Systemen wurden. Dabei mag die Petrogenese der einzelnen Gesteinsgruppen zu verschiedenen Zeiten stattgefunden haben. Offen bleiben muß, ob hier das Ende einer langandauernden Erwärmung angezeigt wird, die während der ganzen mehrphasigen Orogenese anhielt, oder ob eine verhältnismäßig kurzfristige Erwärmung, die in Zusammenhang mit dem Aufstieg variskischer Granite steht, die Alterswerte der früher gebildeten Gesteine erniedrigt hat. Die Rb/Sr-Alter der vermutlich älteren Gesteine beruhen hier immer auf Bestimmungen an Biotit. Dieses Mineral reagiert auf Erwärmungen verhältnismäßig empfindlich mit erniedrigten Alterswerten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. HINTENBERGER für seine Hilfe und für seine vielfachen Ratschläge. Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. K. R. MEHNERT, der mich bei der Auswahl der Gesteinsproben beriet. Fr. I. RACZEK danke ich für ihre Hilfe im Labor.

⁴ K. R. MEHNERT, Geochim. Cosmochim. Acta **14**, 105 [1958].

⁵ I. WENDT, H. LENZ, W. HARRE u. M. SCHOELL, Eclogae geol. Helv. **63**, 365 [1970].

Defects in Neutron-Irradiated ZnO (II)

K. LEUTWEIN * and J. SCHNEIDER

Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1373–1375 [1971]; received 2 July 1971)

By ESR, it was observed that fast neutron irradiation of iron- and copper-doped ZnO results in association of diamagnetic lattice defects with the 3d-impurity ions.

In the preceding communication¹, an ESR-analysis of several intrinsic paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in ZnO single crystals was reported. These centers were observed in nominally pure samples. We found that doping with 3d-impurity ions such as Fe³⁺ or Cu²⁺ greatly reduces the concentration of intrinsic paramagnetic lattice defects in ZnO. Instead, novel types of paramagnetic centers formed by

association of diamagnetic intrinsic, neutron-induced lattice defects with the 3d-impurity ions are observed by ESR. This may be taken as strong evidence that intrinsic lattice defects in ZnO are highly mobile at room temperature.

The main part of this note will be concerned with paramagnetic centers formed by fast neutron irradiation in iron-doped ZnO. The conditions of irradiation were the same as quoted in Ref. ¹. A typical X-band ESR spectrum observed for such samples at 77 °K, and under $H \parallel c$, is shown in Fig. 1 a. Apart from signals arising from Fe³⁺ ions on unperturbed zinc sites^{2,3}, two prominent lines labeled A_1 and A_2 are detected. Upon illumination with visible or near u.v. light they disappear completely and, instead, two new ESR lines, labeled B_1 and B_2 , appear, see Fig. 1 b. In Fe⁵⁷-doped samples, all ESR lines exhibit the characteristic doublet



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.

hyperfine splitting. It will be shown that both *A*- and *B*-type centers arise from Fe^{3+} ions on highly distorted lattice sites: The spin-Hamiltonian which gives a good description of the angular dependence of both *A*- and *B*-type ESR lines is of the form $H = g\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D\{S_z^2 - (1/3) S(S+1)\} + E(S_x^2 - S_y^2)$, with $S=5/2$. An anisotropy in g and fourth order terms in S_i were neglected.

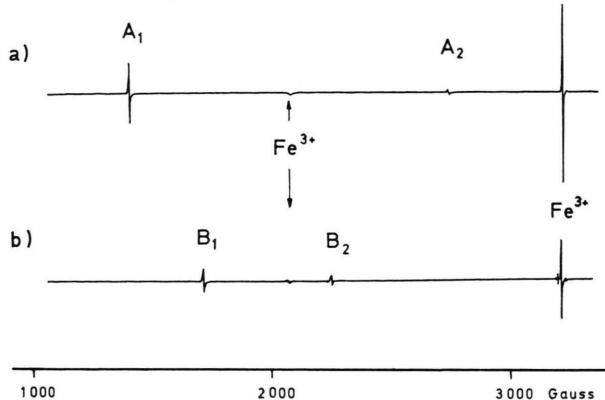


Fig. 1. ESR spectrum of a neutron-irradiated, iron-doped ZnO crystal recorded at 9.1 GHz, 77 °K and under $H \parallel c$. The upper spectrum (a) is converted into the lower spectrum (b) by illumination with visible or near u.v. light.

It turns out that the dominant interaction is the second term in the above Hamiltonian, at 9 GHz and even at 35 GHz. Consequently, an ESR transition observed must occur within a Kramers doublet. It can therefore be described by an effective \mathbf{g}' -tensor. From a careful analysis of the angular dependence of the ESR spectra, the principal g'_i -values could be determined. They are compiled in Table 1. These data suggest that $|E| \ll |D|$. In this case, A_1 and A_2 result from transitions within the $|\pm 1/2\rangle$ - and $|\pm 3/2\rangle$ -like Kramers doublet respectively. Transitions within the $|\pm 5/2\rangle$ -like state are too weak to be detected. The same arguments apply to the signals B_1 and B_2 . WICKMAN et al.⁴ have tabulated the g'_i -values for the three Kramers doublets of Fe^{3+} in the low field limit, as a function of the asymmetry parameter E/D . Their results are illustrated in Fig. 2, assuming $g=2.002$. It is seen that all g'_i -values of the *A*-center are reproduced by a common value, $E/D=0.04$. Similarly, for the *B*-center, $E/D=0.08$. Thermal depopulation of the middle Kramers doublet was observed below 77 °K. From this, it could be concluded that D is negative and $|D|$ must be at least 3 cm^{-1} , for both types of centers. This corresponds to a very large zero-field splitting for the Fe^{3+} ion, indicating a severe, almost axial perturbation of its crystalline environment. The *B*-center has symmetry C_s where-

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. SCHNEIDER, Institut für Angewandte Festkörperphysik, D-7800 Freiburg i. Br., Eckerstraße 4.

* Present address: Carl Zeiss Medical Laboratory, D-7082 Oberkochen, Germany.

1 K. LEUTWEIN and J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch., in press.

2 J. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. 17a, 189 [1962].

Table 1. Principal g'_i -values of the *A*- and *B*-center, determined at 9.1 GHz and at 77 °K.

	g'_x	g'_y	g'_z
A_1	4.965	6.991	1.944
A_2	<1	<1	5.941
B_1	4.074	7.743	1.800
B_2	1.866	1.694	5.795

as that of the *A*-center is only C_1 . In either case, the z -axis is close to a non-axial bond direction. For the *B*-center it forms an angle of 66.7° with the c -axis, the y -axis being perpendicular to the mirror plane. The exact position of the g'_i -axes was also determined for the less symmetric *A*-center⁵.

By studying the photo-conversion $A \rightarrow B$ at 77 °K, it was found that the sum of relative ESR intensities of the *A*- and *B*-lines remains constant to about 5 percent. This observation makes it likely that *A*- and *B*-centers arise from different configurations of the associated defect around the same Fe^{3+} site. The reconversion $B \rightarrow A$ could only be enforced thermally, above 77 °K. The activation energy for this process is 0.27 eV. Above 77 °K, thermal dissociation of the associated defect from the Fe^{3+} ion occurs. By comparing ESR

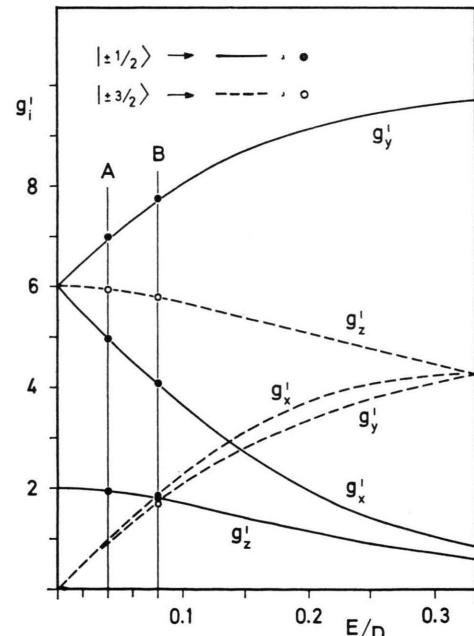


Fig. 2. Principal g'_i -values of the Kramers doublets with $|\pm 1/2\rangle$ and $|\pm 3/2\rangle$ parentage, as a function of the ratio E/D . Data are listed in Table 1 for the *A*- and *B*-center are plotted in the diagram.

³ W. M. WALSH, JR. and L. W. RUPP, JR., Phys. Rev. 126, 952 [1962].

⁴ H. H. WICKMAN, M. P. KLEIN, and D. A. SHIRLEY, J. Chem. Phys. 42, 2113 [1965].

⁵ K. LEUTWEIN, Dissertation, Freiburg 1969, unpublished.

⁶ R. E. DIETZ, H. KAMIMURA, M. D. STURGE, and A. YARIV, Phys. Rev. 132, 1559 [1963].

intensities of the *A*-center and that of the non-associat-ed Fe^{3+} ion, a binding energy of 0.013 eV could be de-termined. This value is rather small and suggests that the associated defect is electrically neutral. A $\text{Zn}-\text{O}$ divacancy would be a possible candidate. Thus, the magnetic behaviour of the *A*- and *B*-center is fairly well understood. However, no conclusive model for their microscopic structure could be positively established. It should be mentioned that fast neutron irradiation creates similar defects in iron-doped cubic ZnS , which, however, do not show any photo-sensitivity.

We finally report preliminary data on neutron-irra-

diated copper-doped ZnO . Complex ESR spectra arising from lattice defects associated with Cu^{2+} were observed, already at 77 °K. This is remarkable in a sense, since ESR of Cu^{2+} on unperturbed lattice sites in ZnO ⁶ can be observed only at much lower temperatures. Apparently, the associated defect heavily quenches the orbital momentum; the *g*-factors of the Cu^{2+} -center are in the range 2.0–2.3.

To conclude, we can state that 3d-impurity ions in ZnO may act as effective traps for primary defects created by fast particle irradiation at elevated tem-peratures.

Die ^{23}Na -Resonanz im Molekularsieb Linde 13X in Abhängigkeit von der Belegung mit SO_2

H. LECHERT und H. J. HENNIG

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 26 a, 1375–1376 [1971]; eingegangen am 19. Juli 1971)

The results of measurements of the ^{23}Na -resonance of sam-ples of the zeolite Linde 13X of SO_2 show that at low coverages the SO_2 -molecules disturb the symmetry of the crystal field at the centre of the double six membered rings of the faujasit structure. Comparing this with results obtained from samples containing water, ammonia or hydrogen sulphide, one sees that the disturbance of the symmetry in the above-men-tioned sites is not only connected with the ability of proton donation or hydrogen bonding to the aluminosilicate framework, but can also be affected by other polar molecules containing no protons.

In contrast to the adsorption of water and ammonia, the sodium ions at the walls of the large cages are not solvated by SO_2 .

In einigen vorangegangenen Arbeiten hatten wir das Verhalten der Protonen- und der ^{23}Na -Resonanz an Zeolithproben vom Faujasittyp untersucht, die mit Wasser, Ammoniak und Schwefelwasserstoff belegt wor-den waren^{1–5}. Die Natriumresonanzen an den entgasten Proben entstammen nach früheren Untersuchungen den Kernen der Ionen in den sogen. S_1 -Plätzen, die in den Doppelsechsringen an den Verknüpfungsstellen der Kubooktaeder liegen, aus denen die Faujasitstruktur besteht (Abb. 1). An diesen Plätzen herrscht besonders beim Linde 13X-Typ eine verhältnismäßig hohe Sym-metrie des Kristallfeldes, die zu einem niedrigen Feld-gradienten und zu einer geringen Linienbreite führt. Diese Symmetrie wird nun durch die Bildung von OH-Gruppen oder Strukturen am Alumosilikatgerüst, die durch Wasserstoffbrückenbindung eines Protons einer adsorbierten Wassermolekel entstehen, gestört. Der-artige Strukturen sind von BERTSCH und HABGOOD⁶

und von UYTTERHOEVEN et al.⁷ beschrieben worden. Die Störung der Symmetrie hat zur Folge, daß die Quadrupolaufspaltung zweiter Ordnung der ^{23}Na -Reso-nanzlinie eines solchen Kerns vergrößert wird. Die Stärke der Störung bewirkt eine entsprechende Ver-breiterung der gemessenen Resonanzlinie. Ist diese Verbreiterung sehr groß, so trägt die zugehörige Einzel-linie wegen des endlichen Signal-Rausch-Verhältnisses bei der Messung zu der gemessenen Linie nichts mehr bei und die Intensität sinkt.

Beim Linde 13X hatte sich ergeben, daß die Linien-breite der Natriumresonanz bei niedrigen Belegungen empfindlich von der Art des Adsorbats in den Hohl-räumen abhing. Beim Ammoniak zeigte die Linie im Bereich bis zu drei Molekülen in einem großen Hohl-raum ein recht kompliziertes Verhalten, das sich in allen Einzelheiten nicht erklären ließ. Beim Wasser nahm die Linienbreite sehr stark zu, ohne ihre Intensität im Anfangsbereich zu ändern und beim Schwefelwasser-stoff erfolgte eine starke Abnahme der Intensität, ohne daß sich die Breite nennenswert änderte. Hieraus ergab sich die Vorstellung, daß die Ammoniakmoleküle nur über ihr Dipolmoment mit den Kationen der gro-ßen Hohlräume der Faujasitstruktur in Wechselwirkung treten, daß die Wassermoleküle zusätzlich Wasserstoff-brücken mit den Sauerstoffionen des Alumosilikatgerü-stes bilden und die Schwefelwasserstoffmoleküle teil-weise in SH^- -Ionen und Protonen gespalten sind. Diese werden an die Kationen der großen Hohlräume bzw. unter Bildung von OH-Gruppen an die Sauerstoffionen des Alumosilikatgerüsts angelagert. Eine Störung der Symmetrie in den Doppelsechsringen sollte nun auch durch Moleküle möglich sein, die zu groß sind, um in das Innere der Kubooktaeder vordringen zu können und die keine Protonen enthalten, aber in der Lage sind, über ihr Dipolmoment mit den Kationen und den Sauerstoffionen an den Wänden der großen Hohlräume in Wechselwirkung zu treten. Nach röntgenographischen

⁴ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Surface Science (in Vorberei-tung).

⁵ H. LECHERT u. H. J. HENNIG, Z. Phys. Chem. (in Vorberei-tung).

⁶ L. BERTSCH u. H. W. HABGOOD, J. Phys. Chem. 67, 1621 [1963].

⁷ J. B. UYTTERHOEVEN, R. SCHOONHEYDT, B. V. LIENGME u. W. KEITH HALL, J. Catalysis 13, 425 [1969].

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. LECHERT, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 13, Laufgraben 24.

¹ H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Z. Naturforsch. 23 a, 1343 [1968].

² H. LECHERT, W. GUNSSER u. A. KNAPPWOST, Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem. 72, 84 [1968].

³ A. KNAPPWOST, H. LECHERT u. W. GUNSSER, Z. Phys. Chem. Frankf. 58, 278 [1968].