

Elektronen-Spin-Resonanz und ENDOR-Messungen an Fe^{3+} und Cr^{3+} in Zinndioxid *

W. RHEIN **

II. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Germany

(Z. Naturforsch. 27 a, 741–749 [1972]; eingegangen am 10. Februar 1972)

ESR and ENDOR Measurements on Fe^{3+} and Cr^{3+} in SnO_2

ESR measurements on Fe^{3+} and Cr^{3+} at interstitial sites in SnO_2 show that two of the magnetic main axes form an angle of 0.7° to the crystallographic axes. Additional information as to which kind of sites are occupied is yielded by ENDOR measurements of the Fe^{57} , Cr^{53} hyperfine interaction, and of the superhyperfine interaction with neighbouring Sn-ligands. It is, furthermore, shown that hydrogen is present in the immediate surroundings of both 3d-ions at interstitial sites.

1. Einleitung

SnO_2 kristallisiert in der Rutilstruktur, die schematisch in Abb. 1 gezeigt ist. Die Punktsymmetrie am Sn-Platz ist rhombisch (D_{2h}), wobei die Elementarzelle zwei Sn-Plätze (S, S') enthält, deren Symmetrie durch eine 90° -Drehung um die [001]-Achse ineinander übergeführt werden kann. Die Abmessungen der Elementarzelle sowie des Sauerstoffoktaeders werden beispielsweise von KIKUCHI et al.¹ und HOU et al.² angegeben.

Die beiden dreiwertigen 3d-Ionen Cr^{3+} , Fe^{3+} besetzen als Fremdionen im SnO_2 normale Gitterplätze (S-Platz in Abb. 1). Die ESR-Messungen^{2–7} liefern Parameter D , E , deren Größen vergleichbar sind mit denen von Cr^{3+} , Fe^{3+} im isomorphen TiO_2 ^{8,9}. In einer früheren Arbeit⁷ haben wir mit Hilfe von ENDOR-Messungen zur Superhyperfine Wechselwirkung des Fe^{3+} mit benachbarten Sn-Liganden gezeigt, daß in direkter Umgebung des Fe^{3+} auf dem

S-Platz kein ladungskompensierender Defekt auftritt. Hier wird über dasselbe Ergebnis auch beim Cr^{3+} berichtet.

Weiterhin bauen sich Cr^{3+} und Fe^{3+} im SnO_2 auf Zwischengitterplätzen (I-Platz in Abb. 1) ein. (Entsprechendes ist im Fall des TiO_2 nicht bekannt.) Aus dem ESR-Spektrum zum Cr^{3+} auf dem I-Platz berechnen HOU et al.² bei Annahme eines isotropen g -Faktors die dazugehörigen Größen D , E . Von SPERLICH⁵ wird die Größenordnung von D , E für Fe^{3+} auf dem I-Platz abgeschätzt. In der vorliegenden Arbeit werden für beide Ionen die Parameter des Spin-Hamilton-Operators für 4,2 °K neu bestimmt, da ihre genaue Kenntnis zur Auswertung der ENDOR-Messungen notwendig ist, worauf in Abschnitt 2 hingewiesen wird. Die hier vorgelegten ENDOR-Messungen zur Hyperfeinstruktur (HFS) des Fe^{57} und Cr^{53} sowie zur Superhyperfine Struktur (SHFS) infolge der Wechselwirkung mit benachbarten Sn-Liganden sowie mit Wasserstoff geben genauere Auskunft über den Zwischengitterplatz.

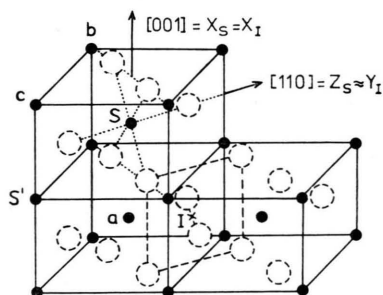


Abb. 1. Kristallstruktur von SnO_2 . S = Gitterplatz, I = Zwischengitterplatz. Die [001]-Achse ist eine magnetische Hauptachse (x) für beide Platzarten. \circ = Sauerstoff; \bullet = Zinn.

* Projekt des Sonderforschungsbereichs „Festkörperspektroskopie Darmstadt/Frankfurt“, finanziert aus Sondermitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

** Darmstädter Dissertation, D 17, 1971.

2. Experimente und Auswertung

Die SnO_2 -Einkristalle wurden nach einem Dampfreaktionsverfahren¹⁰ bei 1600 °C hergestellt und enthielten etwa 10^{-3} At.-Proz. Eisen bzw. Chrom, die bei einem Teil der Kristalle als angereicherte Isotope (Fe^{57} zu 92%, Cr^{53} zu 85%) vorlagen.

Alle ESR- und ENDOR-Messungen sind bei 4,2 °K mit Spektrometern im X-Band¹¹ und im K-Band¹² durchgeführt worden. Die Messungen in zwei Frequenzbändern lieferten insbesondere eine experimentelle Bestätigung, daß bei dem größten Teil der Auswertung Energiebeiträge aus der Störungsrechnung zweiter Ordnung (Terme der Art



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 digitalized 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.

$S_{\pm} I_{\pm}$) im Rahmen der angegebenen Genauigkeit der Wechselwirkungskonstanten vernachlässigt werden konnten. Dies gilt nicht für die HFS-Messungen an Cr^{53} , da hier dieser Energiebeitrag in der Größenordnung der Quadrupolwechselwirkung liegt. In diesem Fall wurde die Energie bis zu einer Störungsrechnung 2. Ordnung berechnet.

Die ENDOR-Messungen zur HFS wurden mit dem folgenden Spin-Hamilton-Operator (für H_0 parallel zur z -Achse) ausgewertet:

$$H_{\text{HFS}} = \vec{S} \vec{A} \vec{I} - g_n \beta_n H_z I_z + Q' [I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1)]$$

$$\text{mit} \quad Q' = \frac{3 e(1-\gamma_{\infty}) V^{zz} Q}{4 I(2I-1)}.$$

Die Buchstaben haben hierbei die übliche Bedeutung¹³. So erhält man für H_0 parallel zur z -Achse die folgenden ENDOR-Frequenzen ν (siehe z. B. YAMAKA et al.¹⁴, mit $a \equiv |a|$ als Bezeichnung für die Beimischungskoeffizienten).

$$\begin{aligned} h \nu_{m \rightarrow m-1}(\bar{M}) &= A_z \cdot \sum_{\bar{M}} a^2(\bar{M}, M) M + \\ &+ \sum_{\bar{M}} a^2(\bar{M}, M) \left[-\frac{1}{16} (A_x + A_y)^2 (R_+ + R_-) \right. \\ &+ \frac{1}{16} (A_x - A_y)^2 (S_+ + S_-) - g_n \beta_n H_0 \\ &+ (2m-1) \left\{ Q' + \frac{1}{16} (A_x - A_y)^2 (S_+ - S_-) + \right. \\ &\left. \left. + \frac{1}{16} (A_x + A_y)^2 (R_+ - R_-) \right\} \right] \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} R_{\pm} &= \mp \sum_{\bar{M}'} \frac{a^2(\bar{M}', M \pm 1) [S(S+1) - M(M \pm 1)]}{W_{\bar{M},m} - W_{\bar{M}',m \pm 1}}, \\ S_{\pm} &= \mp \sum_{\bar{M}'} \frac{a^2(\bar{M}', M \pm 1) [S(S+1) - M(M \pm 1)]}{W_{\bar{M},m} - W_{\bar{M}',m \pm 1}}. \end{aligned}$$

Für Fe^{57} ($I = 1/2$) ist $(2m-1) = 0$ und die Terme mit R_{\pm}, S_{\pm} wurden vernachlässigt.

Auf Grund der rhombischen Platzsymmetrie kann selbst für H_0 parallel zur z -Richtung den Niveaus keine „gute“ Quantenzahl M zugeordnet werden. Zur Auswertung der gemessenen ENDOR-Frequenzen mußten daher die „effektiven“ Quantenzahlen $\tilde{M} = \sum_{\bar{M}} a^2(\bar{M}, M) M$ der Energieniveaus bei den jeweiligen Magnetfeldern der ESR-Übergänge bekannt sein. Das setzte die Kenntnis der Parameter D, E und g voraus, die jeweils für 4,2 °K neu bestimmt wurden. Dabei sind zur Auswertung der ESR-Spektren die üblichen Hamilton-Operatoren für rhombische Symmetrie verwendet worden [siehe z. B. für Fe^{3+} (s. Anm.⁹), für Cr^{3+} (s. Anm.²)]. Die Bestimmung der „effektiven“ Quantenzahlen erfolgte dann mit Hilfe eines Rechenprogrammes.

Zur Auswertung der ENDOR-Messungen der Superhyperfeinwechselwirkung wurde ein Operator benutzt, wie er in der früheren Arbeit⁷ angegeben ist.

3. Fe^{3+} in SnO_2

3.1. Fe^{3+} auf Gitterplätzen

Die aus ESR-Messungen bei 4,2 °K bestimmten Parameter für Fe^{3+} auf Gitterplätzen sowie die aus ENDOR-Messungen ermittelten Parameter der Superhyperfeinwechselwirkung von Fe^{3+} mit benachbarten Sn-Liganden sind bekannt⁷.

Die Messungen zeigten, daß in unmittelbarer Umgebung des Fe^{3+} auf dem Gitterplatz keine Ladungskompensation stattfindet. Dieses Ergebnis wird hier durch die Bestimmung der Hyperfeinstrukturkonstanten $A(\text{Fe}^{57})$ aus ENDOR-Messungen bestätigt. — Wie HENNIG¹⁵ und SIMÁNEK und MÜLLER¹⁶ gezeigt haben, ist die Hyperfeinstruktur von Fe^{57} in verschiedenen Wirtskristallen mit einem Kovalenzparameter in Beziehung zu setzen. GESCHWIND¹⁷ hat für verschiedene Oxidkristalle mit Sechser-Koordination die Hyperfeinstrukturkonstanten von Fe^{3+} gegenübergestellt und auf deren weitgehende Unabhängigkeit vom Abstand $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ sowie von der Art der übernächsten Nachbarn hingewiesen ($A/h = -30,2 \text{ MHz} \pm 0,5\%$).

Für SnO_2 ergaben unsere ENDOR-Messungen die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} A^x/h &= -30,1 \text{ MHz}, \\ A^y/h &= -30,5 \text{ MHz}, \quad (\text{Fehler } \pm 0,1 \text{ MHz}), \\ A^z/h &= -30,3 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Der Mittelwert der HFS-Konstanten ist also von gleicher Größe wie in anderen Kristallen mit oktaedrischer Sauerstoffumgebung. Die hochauflösende ENDOR-Methode lieferte hier eine anisotrope HFS-Konstante, wie sie meines Wissens erstmals für Fe^{3+} in nichtkubischer Kristallumgebung gemessen wurde. Nach der Größenordnung des Effektes läßt sich diese Anisotropie auch hier der Dipol-Dipol-Hyperfeinwechselwirkung [über den Zustand $3d^4 4s(^6D)$] zuordnen, wie von SCHRAMA et al.¹⁸ für das isoelektronische Mn^{2+} gezeigt wurde.

3.2. Fe^{3+} auf Zwischengitterplätzen

3.2.1. ESR-Messungen

Bei beliebigem Winkel zwischen H_0 -Feld und c -Achse des Kristalles werden 4 ESR-Spektren für

4 nicht äquivalente Zwischengitterplätze beobachtet⁵. Für $H_0 \parallel [001]$ sind alle 4 Plätze äquivalent. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus einer $(0\ 0\ 1/2)$ - bzw. $(0\ 0\ 1)$ -Ebene; eingezeichnet sind jeweils die Sauerstoffoktaederachsen der noch nicht besetzten Plätze I. I_1 und I_2 unterscheiden sich in der Lage ihrer Oktaederachsen relativ zur $[1\bar{1}0]$ -Achse ($\pm 13^\circ$). Die Umgebungen der Plätze I_1' und I_2' entstehen – analog wie bei den Gitterplätzen S, S' – aus I_1 und I_2 durch eine 90° -Drehung um die $[001]$ -Achse. Gleichzeitig wird jeder Zwischengitterplatz von einem Zinn-Oktaeder umgeben (vgl. Abb. 1), dessen Oktaederachse den Winkel $\pm 45^\circ$ zur $[1\bar{1}0]$ -Achse bildet. Die Lage der magnetischen Hauptachsen von Fe^{3+} auf den Plätzen I_1 , I_2 ergeben sich aus dem ESR-Spektrum, und zwar für die z-Achse zu $\pm 0,7^\circ$ im Bezug auf die $[1\bar{1}0]$ -Achse, für die y-Achse zu $\pm 0,7^\circ$ bezüglich der $[110]$ -Achse (Fehler: $\pm 0,1^\circ$). Diese Lage wird durch den konkurrierenden Einfluß von Sauerstoff- und Zinnoktaeder hervorgerufen, wobei vermutlich der Sauerstoffoktaeder beim Einbau von Fe^{3+} auf den I-Platz gedreht wird, wie es für den Platz I_1 in Abb. 2 durch Pfeile angedeutet ist. Eine Begründung für diese Annahme wird bei der Diskussion der SHFS-Messungen in Abschnitt 3.2.3 gegeben.

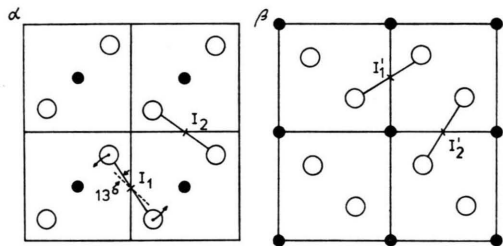


Abb. 2. Schematische Darstellung der Lage der Zwischengitterplätze I. a) Ausschnitt aus einer $(0\ 0\ 1/2)$ -Ebene; b) Ausschnitt aus einer $(0\ 0\ 1)$ -Ebene.

Für $4,2^\circ\text{K}$ wurden die in Tab. 1 aufgeführten ESR-Parameter bestimmt. Die damit berechneten

Tab. 1. ESR-Parameter für $\text{Fe}^{3+} : \text{SnO}_2$, Zwischengitterplatz ($4,2^\circ\text{K}$).

$g_x = g_y = g_z = 2,000 \pm 0,002$	
$D/h = (38,6 \pm 0,8) \text{ GHz}$	$E/h = (-1,430 \pm 0,007) \text{ GHz}$
$a/h = (-0,7 \pm 0,1) \text{ GHz}^*$	$(a + \frac{3}{2} F)/h = (-1,2 \pm 0,6) \text{ GHz}$

* Das negative Vorzeichen des Parameters a ist das Ergebnis der Achsenwahl, wie von KURTZ et al.¹⁹ und SCHOLLMEIER²⁰ gezeigt wurde.

Resonanzmagnetfelder stimmen mit den gemessenen Feldern in den Hauptachsen bis auf 0,3%, bei anderen Orientierungen auf besser als 1% überein.

In Abb. 3 ist der Verlauf der Energieniveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgetragen; die beobachteten Übergänge im X- und K-Band (9,629 bzw. 24,000 GHz) sind eingezeichnet. Die Energieniveaus werden von 1 bis 6 durchnummeriert; die Numerierung dient der Niveaue kennzeichnung für die Zuordnung der beobachteten ESR-Linien in Abbildung 4.

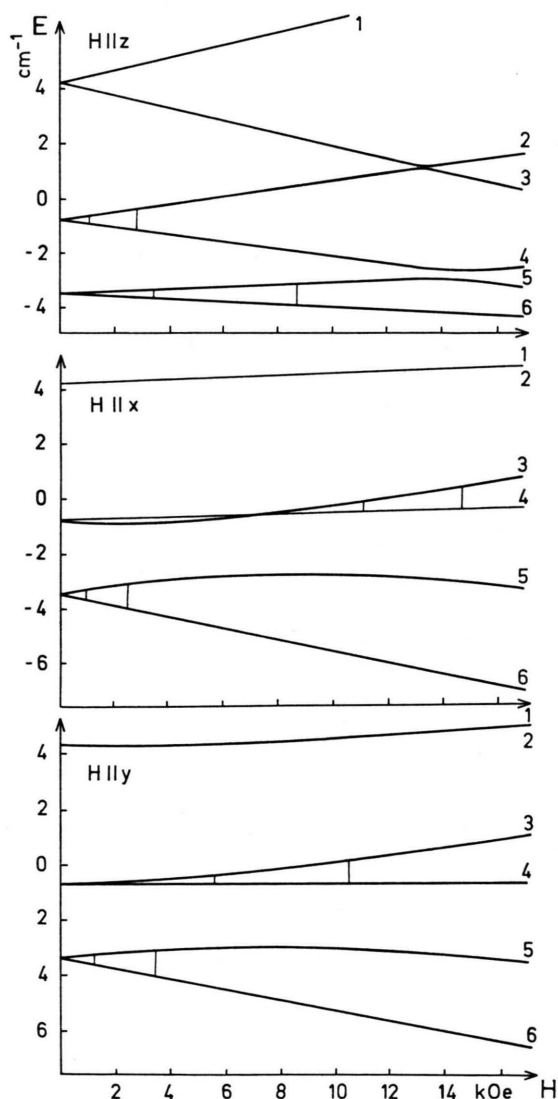


Abb. 3. Verlauf der Energieniveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld für Fe^{3+} in SnO_2 auf I-Plätzen. Die beobachteten Übergänge im X- und K-Band sind eingetragen.

Abbildung 4 zeigt für Fe^{3+} auf den I-Plätzen den gemessenen Winkelverlauf des ESR-Spektrums in der y/z -Ebene im K- und X-Band **.

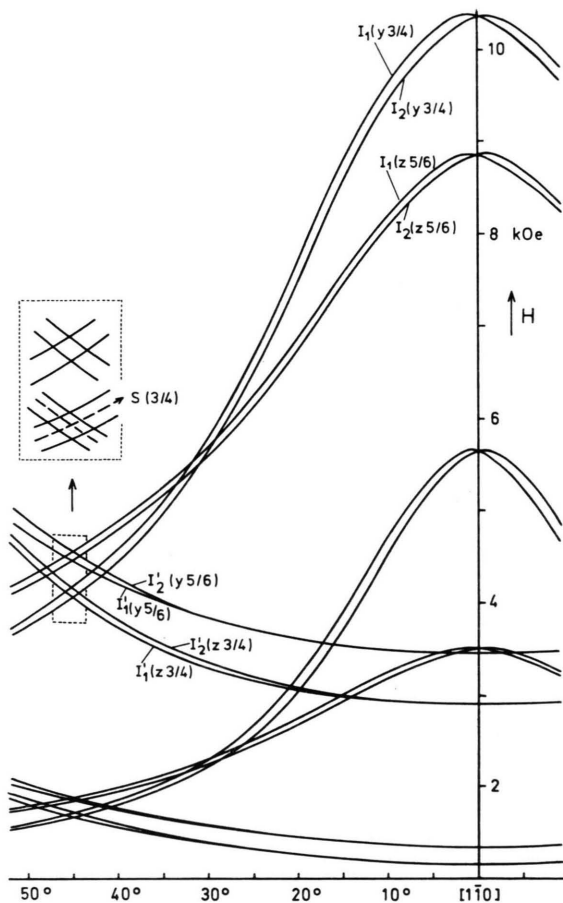


Abb. 4. Ausschnitt aus der im X- und K-Band in der y/z -Ebene gemessenen Winkelabhängigkeit des ESR-Spektrums. Die Bezeichnungen an den im K-Band aufgenommenen Kurven bedeuten: I ist die Art des Zwischengitterplatzes; y bzw. z gibt die Hauptachse für die Extremelage der Linie an; $3/4$ und $5/6$ sind die am Übergang beteiligten Energieniveaus.

Die ESR-Linien des I-Spektrums zeigen neben der teilweise aufgelösten SHFS (auf Grund der Wechselwirkung von Fe^{3+} mit benachbarten Zinn-Kernen) eine weitere Aufspaltung, die schon von SPERLICH⁵ gefunden wurde. Die bisher ungeklärte Ursache für diese Aufspaltung ist die Wechselwirkung zwischen Fe^{3+} und einem Wasserstoffkern (s. ENDOR-Messung in Abschnitt 3.2.3).

** Ein Teil dieser Winkelabhängigkeit im X-Band wurde von TUNHEIM et al.²¹ veröffentlicht, aber irrtümlich Ni^{3+} in SnO_2 zugeordnet. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. A. MÜLER, IBM Zürich.

3.2.2. ENDOR-Messungen zur Hyperfeinstruktur am Fe^{57}

Für $^{57}\text{Fe}^{3+}$ auf I-Plätzen wurden folgende HFS-Konstanten ermittelt:

$$\begin{aligned} A^x/h &= -29,5 \text{ MHz}, \\ A^y/h &= -30,0 \text{ MHz}, \\ A^z/h &= -29,7 \text{ MHz} \end{aligned} \quad (\text{Fehler } \pm 0,2 \text{ MHz}).$$

Im Vergleich zu den Daten des Gitterplatzes ist im Rahmen der Meßgenauigkeit die Anisotropie von gleicher Größenordnung. Der Mittelwert von A liegt für den I-Platz jedoch um 2% unter dem des S-Platzes. Als qualitative Erklärung hierfür kann eine mehr kovalente Bindung von Fe^{3+} auf dem I-Platz angenommen werden. Während nach Abschnitt 3.1 die HFS von Fe^{3+} in oktaedrischer Sauerstoffumgebung sich bei verschiedenen Abständen $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ um weniger als 0,5% ändert, liegt beim I-Platz der zusätzliche Einfluß des Sn-Oktaeders vor; dadurch weicht die HFS-Konstante von der des Fe^{3+} in normaler Sauerstoff-Koordination um etwa 2% ab.

Die von TUNHEIM et al.²² vorgeschlagene Möglichkeit, daß sich 3d-Ionen in SnO_2 auf Zwischengitterplätzen mit tetraedrischer Sauerstoffumgebung einbauen könnten, scheidet für Fe^{3+} aus. In tetraedrischer Umgebung ist die Anzahl der Sauerstoffnachbarn $n=4$ und nach der oben zitierten Arbeit von HENNING¹⁵ ist die HFS-Konstante dort um mindestens 10% kleiner zu erwarten als auf einem Oktaederplatz, wie es auch für Fe^{3+} in tetraedrischer Sauerstoffumgebung gemessen wird (in ZnO : $A/h \approx -26,9 \text{ MHz}$ ²³, in YAlO_3 , LuAlO_3 : $A/h \approx -26,5 \text{ MHz}$ ²⁴).

3.2.3. ENDOR-Messungen zur Superhyperfeinstruktur

Das ENDOR-Spektrum enthält für H parallel zu den drei magnetischen Hauptachsen 4 Liniengruppen, die 4 nichtäquivalenten Typen von Sn-Nachbarn entsprechen. Jede Liniengruppe tritt als deutlich getrenntes Linienpaar entsprechend der beiden Isotope Sn^{117} (7,67%) und Sn^{119} (8,68%) auf: beide Isotope haben den Kernspin $I=1/2$. Im Rahmen der Meßgenauigkeit verhalten sich die ENDOR-Frequenzen eines Linienpaares wie die magnetischen Kernmomente der Sn-Isotope [$\nu(\text{Sn-119})/\nu(\text{Sn-117}) = 1,046$]. Die Zuordnung der 4 Linien erfolgt über die Linienaufspaltungen bei winkelabhängigen ENDOR-Messungen und durch einen qualitativen Ver-

gleich der SHFS-Konstanten mit denen des Gitterplatzes.

In Tab. 2 sind die A -Werte zur SHFS für Sn^{117} zusammengestellt – auch für den S-Platz⁷. Die Bezeichnung a, b, c für die verschiedenen Nachbartypen des S-Platzes ergibt sich aus Abbildung 1. Die Bedeutung von A bis D ist aus Abb. 6 zu entnehmen.

Tab. 2. SHFS (Sn^{117}) von Fe^{3+} für S- und I-Platz:
 A/h in MHz.

Platz	Typ	Ax/h	Ay/h	Az/h
S	a	-19,5	-17,6	-14,9
	b	-13,6	-17,4	-13,0
	c	-12,9	-9,9	-11,7
I	A	-20,3	-18,3	-15,8
	B	-13,6	-17,5	-13,0
	C	-16,9	-13,2	-15,6
	D	-11,7	-15,6	-11,2

Fehler $\pm 0,1$ MHz

In Abb. 5 ist ein Ausschnitt aus der Winkelabhängigkeit des ENDOR-Spektrums bezüglich der SHFS zu Sn^{117} für den I_1 -Platz wiedergegeben. Die Linien A und D entsprechen der erwarteten Wechselwirkung mit den Sn-Nachbarn A und D der Abb. 6. Die zum Nachbartyp D gehörende ENDOR-Linie spaltet erwartungsgemäß sowohl in der y/x -Ebene wie in der z/x -Ebene auf. Statt der erwarteten ENDOR-Linie zum Nachbartyp d werden zwei weitere Linien beobachtet (B, C), die durch folgendes Modell erklärt werden können. Beim Einbau von Fe^{3+} auf den I-Platz ändert der dazugehörige Sauerstoffoktaeder seine Abmessungen und auch seine Lage. Der Abstand der beiden O^{2-} -Ionen entlang der Oktaederachse ist für den Einbau von Fe^{3+} zu klein. Bei den Plätzen I_1 , I_2 werden die Oktaederachsen, die beim unbesetzten Zwischengitterplatz um $\pm 13^\circ$ von der $[110]$ -Achse abweichen, zu dieser Achse hingedreht, wie es in Abb. 6 für I_1 durch kleine Pfeile angedeutet ist. Demzufolge können einerseits die Sn-Liganden vom Typ A etwas aus ihrer ursprünglichen Lage gedrückt werden, wobei sich jedoch aus den Messungen ergibt, daß ihre Äquivalenz dabei nicht aufgehoben wird (keine Aufspaltung der ENDOR-Linie); andererseits kann eine Verrückung der Liganden vom Typ d erfolgen, die jedoch die Möglichkeit haben, in Richtung B oder C auszuweichen, was zur Aufhebung der Äquivalenz führt. Die in Richtung B gedrückten Nachbarn zeigen ein analoges

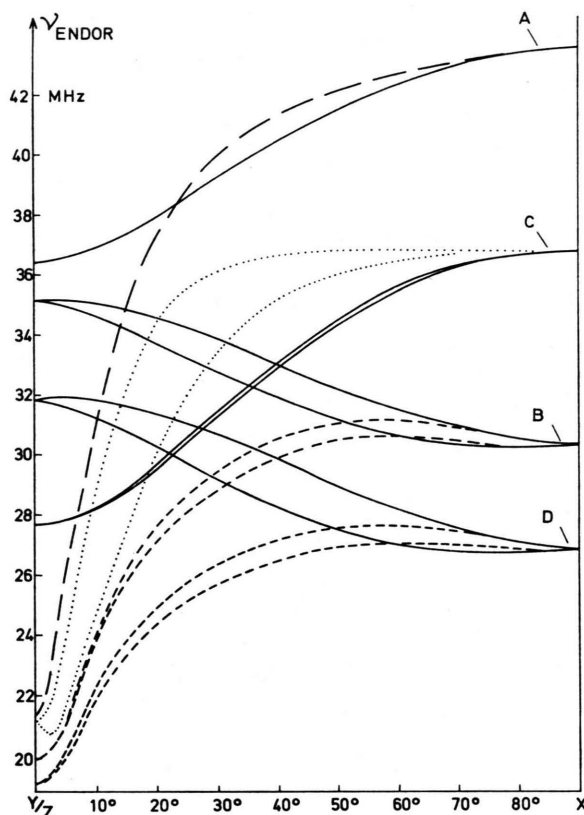


Abb. 5. Gemessene Winkelabhängigkeit des ENDOR-Spektrums in der y/x - bzw. z/x -Ebene zur SHFS des Fe^{3+} mit vier verschiedenen Nachbartypen (A–D) des Sn^{117} . Ausgezogene Kurven gehören zur y/x -, unterbrochene Kurven zur z/x -Ebene. Die ENDOR-Frequenzen gehören zum Energieniveau 6 der Abbildung 3.

Aufspaltungsbild wie die D-Nachbarn; die Linie zu den in Richtung C versetzten Sn-Ionen spaltet in der y/x -Ebene dagegen nur noch schwach, in der z/x -Ebene stark auf; sie werden vergleichbar zu den c-Nachbarn des S-Platzes. In der y/z -Ebene wird keinerlei Aufspaltung der Linien beobachtet, so daß diese Ebene Spiegelebene in Bezug auf die Lage der Sn-Nachbarn bleiben muß.

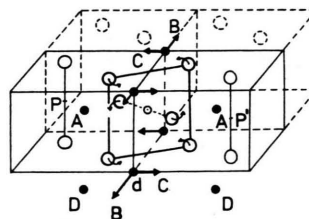


Abb. 6. Die Nahumgebung des Platzes I_1 mit den Sn-Nachbarn A, D, d. Die Pfeile geben die Richtungen der angenommenen Verrückungen an. P bzw. P' sind zwei mögliche Positionen für den beobachteten Wasserstoffnachbarn.

Die Zuordnung der ENDOR-Linien nach diesem Modell entspricht qualitativ der in Abschnitt 3.2.1 gemachten Voraussetzung für die Lage der magnetischen Hauptachsen von Fe^{3+} auf dem I-Platz.

Neben den Linien zu diesen Sn-Nachbarn zeigt das ENDOR-Spektrum eine Superhyperfeinstruktur-Linie zu einem Wasserstoffkern ($I = 1/2$). Die Größe der Wechselwirkung zwischen Fe^{3+} und dem Wasserstoffkern beträgt in den drei Achsenrichtungen:

$$A^x/h = (-6,0 \pm 0,1) \text{ MHz};$$

$$A^y/h = (-2,2 \pm 0,3) \text{ MHz};$$

$$A^z/h = (+5,5 \pm 0,2) \text{ MHz}.$$

Aus der Größenordnung dieser Werte (der isotrope Anteil ist kleiner als 1 MHz) läßt sich bei Annahme einer klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Lage des Wasserstoffkerns abschätzen, aber nicht eindeutig festlegen; mögliche Lagen sind in Abb. 6 mit P und P' angegeben.

Diese Superhyperfeinwechselwirkung ist also die Ursache für die charakteristische Aufspaltung der ESR-Linien von Fe^{3+} auf I-Plätzen, wobei jedes Fe^{3+} -Ion auf einem I-Platz einen Wasserstoffnachbarn besitzt. Zur Bestätigung dieser Aussage wurden die folgenden Messungen durchgeführt:

Bei den nach dem Dampfreaktionsverfahren gezogenen Kristallen ist das Intensitätsverhältnis der ESR-Linien für S- bzw. I-Platz im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 3. Werden die Kristalle in Sauerstoff getempert (500°C), so verschwindet die I-Platzlinie fast völlig, die Intensität der S-Platzlinie nimmt dafür entsprechend zu. In Wasserstoff getemperte Kristalle (450°C) zeigen eine Abnahme der Intensität des S-Platzes, während die der aufgespaltenen I-Platzlinie um etwa den gleichen Betrag zunimmt; das Intensitätsverhältnis kann bis zu 1 : 10 verschoben werden. Das entspricht der von HOU et al.² mitgeteilten Beobachtung an Cr^{3+} in SnO_2 , wonach das dreiwertige Ion vom Gitterplatz auf den Zwischengitterplatz überzugehen scheint, wenn zusätzlich Wasserstoff in der I-Platzumgebung eingebaut wird.

Bei in Deuterium getemperten Kristallen wird die gleiche Intensitätszunahme der I-Platzlinie (auf Kosten des S-Platzes) gemessen, jedoch ist die charakteristische Aufspaltung der ESR-Linien verschwunden. Dies entspricht dem 0,15-fach kleineren gyromagnetischen Verhältnis von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff, so daß die Aufspaltung in der ESR-Linienbreite untergeht. Das ENDOR-Spektrum zeigt jedoch an Stelle der SHFS-Linie zu Wasser-

stoff jetzt bei einer 0,15-fach tieferen Frequenz ein Deuteriumdublett. Deuterium hat den Kernspin $I = 1$ und liefert durch die Quadrupolwechselwirkung zwei Linien. Der Betrag der Quadrupolwechselwirkungskonstanten Q' für Deuterium wurde aus dem ENDOR-Spektrum ermittelt:

$$|Q^x/h| = 0,08 \pm 0,01 \text{ MHz},$$

$$|Q^y/h| = 0,01 \pm 0,01 \text{ MHz},$$

$$|Q^z/h| = 0,06 \pm 0,01 \text{ MHz}.$$

Die Existenz von Wasserstoff (bzw. Deuterium) in unmittelbarer Umgebung von Fe^{3+} auf Zwischengitterplätzen ist damit gesichert. Für das zu SnO_2 isomorphe TiO_2 wurde von KINGSBURY et al.²⁵ aus optischen Messungen schon auf vorhandenen Wasserstoff hingewiesen. Diese Autoren geben an, daß die Affinität von TiO_2 zu Wasserstoff mit steigender Verunreinigung an Fe^{3+} zunimmt. Das steht in Übereinstimmung mit den hier gemessenen Eisen-Wasserstoff-Zentren am I-Platz. LEHMANN²⁶ wies darauf hin, daß die Aufspaltung der ESR-Linie des Fe^{3+} auf eine SHFS mit Wasserstoff zurückführbar sein könnte. Von KOHNKE²⁷ wird aus optischen Messungen gezeigt, daß in natürlichem SnO_2 (Kassiterit) Wasserstoff eingebaut ist.

4. Cr^{3+} in SnO_2

4.1. ESR-Messungen

In SnO_2 wird Cr^{3+} wiederum sowohl auf S- wie auf I-Plätzen eingebaut. Die ESR-Parameter für beide Plätze werden von HOU et al.² bei Annahme eines isotropen g -Faktors für $T = 290^\circ\text{K}$ angegeben. Zur Auswertung der ENDOR-Messungen benötigten wir die effektiven Quantenzahlen und damit die ESR-Parameter für $4,2^\circ\text{K}$. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. ESR-Parameter für $\text{Cr}^{3+} : \text{SnO}_2$ für $4,2^\circ\text{K}$; S- und I-Platz.

Platz	S	I
g_x	$1,973 \pm 0,001$	$1,975 \pm 0,002$
g_y	$1,974 \pm 0,001$	$1,975 \pm 0,002$
g_z	$1,971 \pm 0,001$	$1,971 \pm 0,002$
D/h	$-19,725 \pm 0,005$	$-21,137 \pm 0,01$ GHz
E/h	$+5,309 \pm 0,005$	$+4,363 \pm 0,01$ GHz
Δ/h	$43,520 \pm 0,020$	$44,890 \pm 0,040$ GHz
$\Delta = 2 \cdot \sqrt{(D^2 + 3E^2)} = \text{Nullfeldaufspaltung}$		

Der g -Faktor ist deutlich anisotrop, und für Cr^{3+} auf dem I-Platz ergibt sich eine größere Nullfeld-aufspaltung als für den S-Platz.

In Abb. 7 sind die Energieniveaus von Cr^{3+} auf dem I-Platz in Abhängigkeit vom Magnetfeld aufgetragen. Die beobachteten Übergänge im X- und K-Band sind eingezeichnet. Die magnetischen Hauptachsen für Cr^{3+} auf I-Plätzen bilden ebenfalls einen Winkel von $0,7^\circ$ (Fehler $\pm 0,1^\circ$) zu den kristallographischen $[1\bar{1}0]$ - bzw. $[110]$ -Achsen, wie es für Fe^{3+} in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde. Dies ist ein erster Hinweis, daß es sich hier um die gleiche Art von Zwischengitterplätzen handelt.

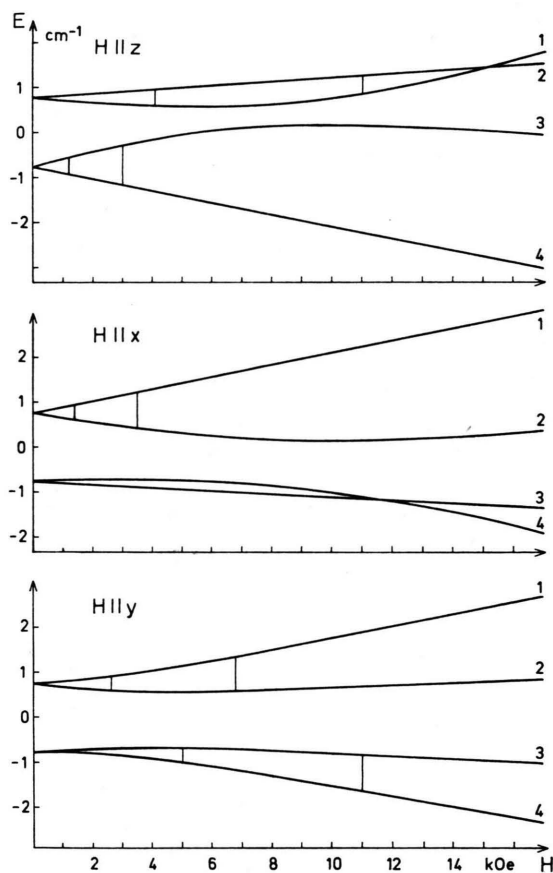


Abb. 7. Verlauf der Energieniveaus in Abhängigkeit vom Magnetfeld für Cr^{3+} in SnO_2 auf I-Plätzen. Die beobachteten Übergänge im X- und K-Band sind eingetragen.

4.2. ENDOR-Messungen zur Hyperfeinstruktur: Cr^{53}

Für $^{53}\text{Cr}^{3+}$ in SnO_2 ist eine HFS-Konstante bekannt (nach FROM²⁸ $|A/h| = 42$ MHz), deren verhältnismäßig kleiner Wert im Vergleich zu anderen

Oxidkristallen der stärkeren Kovalenz in SnO_2 zugeschrieben wurde. Aus unseren ENDOR-Messungen kann dieser Wert nicht bestätigt werden.

Für die S- und I-Plätze erhielten wir die in Tab. 4 aufgestellten HFS-Konstanten.

Tab. 4. HFS-Konstanten von $^{53}\text{Cr}^{3+}$ in SnO_2 .

Platz		x	y	z	Fehler
S	A/h	+52,6	+50,0	+49,9	$\pm 0,2$ MHz
I	A/h	+52,3	+49,5	+49,3	$\pm 0,3$ MHz

Beim Vergleich zu anderen Oxidkristallen ist beim Cr^{3+} der nicht mehr vernachlässigbare Bahnanteil zur Hyperfeinwechselwirkung zu berücksichtigen. Nach GESCHWIND²⁹ wird dieser Anteil über den g -Faktor abgeschätzt zu $A^{\text{orb}} = P \Delta g$ mit $P = 2,0023 \beta g_n \beta_n \langle r^{-3} \rangle$. In Tab. 5 sind für drei Beispiele von den gemessenen Daten A_z^{exp} die Bahnanteile abgezogen und die resultierenden HFS-Konstanten infolge der „Core-polarization“ (A^{core}) angegeben.

Tab. 5. Vergleich der HFS-Konstanten (A^z) von Cr^{3+} in Oxiden.

Kristall	$\Delta g^{(\text{exp})}$	A^{exp}/h	A^{orb}/h	A^{core}/h	Ref.
MgO	-0,026	+49,3	+2,9	+46,4	³⁰
Al_2O_3	-0,016	+48,5	+1,9	+46,6	³¹
SnO_2	-0,028	+49,9	+3,3	+46,6	d. Arbeit

A/h in MHz; der Fehler in A^{core}/h beträgt ca. $\pm 0,2$ MHz.

Die HFS von Cr^{3+} auf S-Plätzen in SnO_2 ist danach kaum unterschieden von der in anderen Oxidkristallen. Für den I-Platz erhält man eine etwas kleinere Konstante, das ist analog zum Fe^{3+} Abschnitt 3.2.2.

Die Tab. 6 gibt die aus ENDOR-Messungen bestimmten Werte der Quadrupolwechselwirkung wieder. Ihre Größenordnung zeigt, daß diese Wechselwirkung bei der Bestimmung der HFS-Konstanten aus dem ENDOR-Spektrum nicht vernachlässigt werden kann.

Tab. 6. Konstanten der Quadrupolwechselwirkung von Cr^{3+} : SnO_2 .

Achse i:		x	y	z	Fehler
Q'_{ii}/h	S	+0,20	+0,63	-0,80	$\pm 0,05$ MHz
	I	+1,25	-1,30	+0,05	$\pm 0,05$ MHz

4.3. ENDOR-Messungen zur Superhyperfeinstruktur

Bei ESR-Messungen liefern die Intensitätsverhältnisse der SHFS-Linien ein wichtiges Hilfsmittel für die Zuordnung zu bestimmten Nachbarn. Für Cr^{3+} in SnO_2 auf dem S-Platz ist das nur für die beiden a-Nachbarn möglich; die Wechselwirkung zu den b- und c-Liganden kann im ESR-Spektrum wegen ihres zu kleinen Betrages nicht getrennt werden².

Bei unseren ENDOR-Messungen zur SHFS ist die Wechselwirkung zu allen drei Nachbartypen deutlich nachweisbar. Da die Wechselwirkungen zu den b- und c-Nachbarn in vergleichbarer Größe liegen, erlauben winkelabhängige ENDOR-Messungen eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Linien. Das erwartete und beobachtete Aufspaltungsverhalten der S-Platzlinien ist gleich dem für Fe^{3+} (l. c.⁷).

In Tab. 7 sind die SHFS-Konstanten angegeben. Der isotrope Anteil ist dominierend und erwartungsgemäß negativ (sein Vorzeichen ergibt sich aus dem positiven HFS-Beitrag der 5s-Elektronenfunktion des Zinns am Kernort und aus dem negativen kernmagnetischen Moment). Außer zu den Zinn-Kernen werden keine weiteren Superhyperfeinwechselwirkungen im ENDOR-Spektrum für S-Platz Cr-Ionen beobachtet. Weiterhin sind die jeweiligen Sn-Nachbarn eines Typs für H parallel zu den magnetischen Hauptachsen äquivalent (keine Aufspaltung der ENDOR-Linien). Daraus folgt, daß auch für Cr^{3+} keine Ladungskompensation in unmittelbarer Umgebung des S-Platzes stattfindet.

Die SHFS-Messungen an Cr^{3+} auf dem I-Platz ergeben wie bei Fe^{3+} die erwarteten Linien zu den

Tab. 7. SHFS (Sn^{117}) von Cr^{3+} für S- und I-Platz:
 A/h in MHz.

Platz	Typ	Ax/h	Ay/h	Az/h
S	a	-101,5	-95,2	-93,2
	b	-18,4	-18,2	-15,5
	c	-19,9	-20,1	-22,4
I	A	-108,0	-99,0	-102,0
	B	-22,7	-23,0	-16,4
	C	-28,0	-28,4	-19,3
	D	-16,5	-16,7	-12,2

Fehler: bei S: $\pm 0,2$ MHz; bei I: $\pm 0,6$ MHz

Nachbarn A und D (Abb. 6); weiterhin zeigt das ENDOR-Spektrum auch hier an Stelle der einen Linien zum unverschobenen d-Nachbarn zwei weitere ENDOR-Linien. Sie haben das gleiche Aufspaltungsverhalten, wie es bei Eisen mit dem Wasserstoff-Modell nach Abb. 6 für die Fälle B, C diskutiert wurde. Die Störung der Zinn-Umgebung ist also für beide 3d-Ionen vergleichbar.

Auch bei der SHFS-Messung von Cr^{3+} bezüglich der Wechselwirkung mit den beiden Sn-Isotopen verhalten sich die ENDOR-Frequenzen wie die kernmagnetischen Momente $\text{Sn}^{119}/\text{Sn}^{117}$; die Tab. 7 enthält nur die Werte für Sn^{117} .

Das ENDOR-Spektrum des Cr^{3+} auf dem I-Platz zeigt ebenfalls die intensive Linie zur SHFS mit einem Wasserstoffkern, wie sie bei Fe^{3+} beobachtet wurde (Abschnitt 3.2.3). Die Kopplungskonstanten sind hier etwa 20% kleiner.

5. Zusammenfassung

Die beiden dreiwertigen 3d-Ionen Fe^{3+} , Cr^{3+} bauen sich in SnO_2 außer auf Gitterplätzen auch auf Zwischengitterplätzen ein. Die Lage der magnetischen Hauptachsen des Zwischengitterplatzes ist mit $0,7^\circ$ zur kristallographischen $[1\bar{1}0]$ -Achse für beide Ionen gleich. Daß es sich dabei um eine zufällige Übereinstimmung sonst verschiedener Plätze handeln könnte, wurde ausgeschlossen. Für Cr^{3+} kommt aus Energiegründen³² nur ein Oktaederplatz in Betracht; für Fe^{3+} wurde hier aus HFS-Messungen ebenfalls eine vollständige Oktaeder-Umgebung ermittelt. ENDOR-Messungen zur SHFS ergeben zudem für beide Ionen eine gleichartige Zinn-Umgebung.

Das Auftreten beider Ionen auf dem Zwischengitterplatz ist mit gleichzeitigem Einbau eines Wasserstoffkerns in unmittelbarer Umgebung des 3d-Ions verbunden. Durch gezielte Temperversuche lassen sich die Intensitäten der ESR-Linien der Fremdionen vom Gitter-Platz auf den Zwischengitter-Platz und umgekehrt umlagern.

Herrn Professor Dr. B. ELSCHNER verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit und hilfreiche Diskussionen bei ihrer Durchführung. — Die Einkristalle wurden von Herrn CH. ROSINSKI gezogen.

¹ C. KIKUCHI, I. CHEN, W. H. FROM u. P. B. DORAIN, J. Chem. Phys. **42**, 181 [1965].

² S. L. HOU, R. W. SUMMIT u. R. F. TUCKER, Phys. Rev. **154**, 258 [1967].

³ W. H. FROM, Phys. Rev. **131**, 961 [1963].

⁴ R. NAKADA, A. EBINA u. T. TAKAHASHI, J. Phys. Soc. Jap. **21**, 188 [1966].

⁵ G. SPERLICH, Z. Naturforsch. **23 a**, 1967 [1968].

- ⁶ S. L. HOU u. R. F. TUCKER, Bull. Amer. Phys. Soc. **14**, 313 [1969].
- ⁷ W. RHEIN u. CH. ROSINSKI, Phys. Stat. Sol. **49**, 870 [1972].
- ⁸ H. J. GERRITSEN, S. E. HARRISON, H. R. LEWIS u. J. P. WITTKE, Phys. Rev. Lett. **2**, 153 [1959].
- ⁹ G. J. LICHTENBERGER u. I. R. ADDISON, Phys. Rev. **184**, 381 [1969].
- ¹⁰ J. A. MARLEY u. T. C. MACAVOY, J. Appl. Phys. **32**, 2504 [1961].
- ¹¹ K. BABERSCHKE, W. RHEIN, G. KLEIN u. R. VALENTIN, Z. Angew. Physik **25**, 265 [1968].
- ¹² W. RHEIN u. K. BABERSCHKE, Phys. Stat. Sol. a (in Vorbereitung).
- ¹³ M. H. COHEN u. F. REIF, Sol. State Phys. **5**, 321 [1957].
- ¹⁴ E. YAMAKA u. Y. HAJIMOTO, Proc. of the XIV-th Colloque Ampère 1967, p. 134.
- ¹⁵ J. C. M. HENNING, Phys. Lett. **24 A**, 40 [1967].
- ¹⁶ E. SIMÁNEK u. K. A. MÜLLER, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1027 [1970].
- ¹⁷ S. GESCHWIND, in: „Hyperfine Interactions“, edit. by A. J. FREEMAN and R. B. FRANKEL, Academic Press, London 1967.
- ¹⁸ A. H. M. SCHRAMA, P. I. J. WOUTERS u. H. W. DE WIJN, Phys. Rev. B **2**, 1235 [1970].
- ¹⁹ S. K. KURTZ u. W. G. NILSEN, Phys. Rev. **136**, A 262 [1964].
- ²⁰ G. SCHOLLMEIER, Proc. IEEE **54**, 680 [1966].
- ²¹ J. A. TUNHEIM, E. E. KOHNKE, M. D. BELL u. W. J. LEIVO, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1970 [1971].
- ²² J. A. TUNHEIM u. R. R. BARTKOWSKI, Bull. Amer. Phys. Soc. **16**, 361 [1971].
- ²³ W. M. WALSH u. L. W. RUPP, Phys. Rev. **126**, 952 [1962].
- ²⁴ R. VALENTIN, private Mitteilung, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁵ P. I. KINGSBURY, W. D. OHLSEN u. D. E. JOHNSON, Phys. Rev. **175**, 1091 [1968].
- ²⁶ G. LEHMANN (Univ. Münster), private Mitteilung.
- ²⁷ E. E. KOHNKE, J. Phys. Chem. Sol. **23**, 1557 [1962].
- ²⁸ W. H. FROM, Phys. Rev. **131**, 961 [1963].
- ²⁹ P. R. LOCHER u. S. GESCHWIND, Phys. Rev. Lett. **11**, 333 [1963].
- ³⁰ A. MANOOGIAN u. D. J. I. FRY, wie ¹⁴, p. 146.
- ³¹ R. W. TERHUN, J. LAMBE, C. KIKUCHI u. J. BAKER, Phys. Rev. **123**, 1265 [1961].
- ³² H. D. MEIERLING, Phys. Stat. Sol. **43**, 191 [1971].

Spin Effects in the Two-particle Equation of the Exciton

J. ZWANZGER, W. MUSCHIK und A. HAUG

II. Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **27 a**, 749—752 [1972]; received 19 February 1972)

Starting from a two-particle equation of the exciton which includes beside the Coulomb interaction a spin-dependent exchange term¹, the influence of the electron and hole spin on the exciton spectrum is studied by taking into account spin-orbit and spin-spin interaction. A rough estimate of the resulting splitting is given. In a second part the effect of the spin-dependent exchange term in a magnetic field is investigated. The result is that the usual spin splitting for s-states can not be observed.

The first effect of the spin which is important for the exciton spectrum is a splitting of the energy bands in a crystal because of the spin-orbit interaction of the electrons. New exciton series can appear as a result of it. A second effect arises in an external magnetic field which causes a Zeeman and a spin splitting of the exciton levels. These effects are well known². Further effects of spin are to be expected as a consequence of the spin-orbit and spin-spin interaction of the exciton's electron and hole. These effects will be studied in this paper in connection with the influence of the spin-dependent exchange term using an extended two-particle equation of the exciton.

1. The Influence of the Spin-Orbit and Spin-Spin Interaction

We treat the exciton on the basis of a two-particle model, m_1 , $e_1 = -e/\sqrt{\epsilon}$ and m_2 , $e_2 = e/\sqrt{\epsilon}$ being the effective masses and the screened charges of

electron and hole, respectively (ϵ is as usual the static dielectric constant). The Hamiltonian for this positronium-like system including spin-orbit (SO) and spin-spin (SS) interaction and furthermore a spin-dependent exchange term is given by

$$H = H_0 + H^{\text{SO}} + H^{\text{SS}} + H^{\text{e}}, \quad (1)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad \text{with} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (2)$$

The eigenvalues and eigenfunctions of the hydrogen-like Hamiltonian H_0 are well known. H^{SO} , the spin-orbit and H^{SS} , the spin-spin interaction terms can be derived from BREIT's relativistic two-particle equation^{3, 4}

$$H^{\text{SO}} = \frac{1}{2} \frac{e^2 \hbar^2}{\epsilon c^2 r^3} \cdot \left[\frac{\mathbf{S}_1}{m_1^2} + \frac{\mathbf{S}_2}{m_2^2} + \frac{2}{m_1 m_2} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \right], \quad (3)$$

$$H^{\text{SS}} = -\frac{e^2 \hbar^2}{\epsilon m_1 m_2 c^2} \left[-\frac{8\pi}{3} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{r^3} \left\{ \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - 3 \frac{(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right\} \right]. \quad (4)$$