

# Eisenionen als Spinsonden in CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-Kristallen

B. Frick und D. Siebert

Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg i. Br.

Z. Naturforsch. **37a**, 1005–1012 (1982); eingegangen am 4. Juni 1982

*Fe(III) Ions as Spin Probes in CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Crystals*

In EPR studies on Fe(III) ions in CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> crystals, in accordance with the two different Ga sites two paramagnetic centers could be detected which differ widely in their axial parameter *D*. An investigation of the crystal field allowed a unique site assignment. A comparison with the Fe(III) resonances in CuGaS<sub>2</sub> and AgGaS<sub>2</sub> does show that the superposition model of Newman and Urban cannot be applied to CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> with similar parameters as in the chalcopyrite structures. — A characteristic twinning could be revealed, similar to the “reversed cubic structure” in sphalerite.

## 1. Einleitung

Die Elektronenspinresonanz (ESR) von paramagnetischen Ionen in Wirkkristallen hängt äußerst empfindlich von der Art und Lage der umgebenden Gitterteilchen ab. Man kann deshalb Informationen über feinere Einzelheiten der Struktur von Kristallen gewinnen, indem man paramagnetische Ionen als Spinsonden einbaut und deren ESR untersucht. Dabei sind zwei Voraussetzungen einzuhalten. Erstens muß die Konzentration der paramagnetischen Ionen so gering sein, daß das Gitter als Ganzes nicht verändert wird. Ferner sollte durch den Einbau eines einzelnen Fremdions die lokale Verzerrung des Gitters vernachlässigbar sein. Während die Erfüllung der ersten Voraussetzung dank der Empfindlichkeit der Meßmethode keine Schwierigkeit bereitet, ist die zweite Voraussetzung nur angenähert zu erfüllen. Besonders günstig liegen die Verhältnisse bei der Substitution von einigen Ga-Ionen des Wirkgitters durch paramagnetische Fe(III)-Ionen als Spinsonden, also Ersatz einer kugelsymmetrischen (Ar)3d<sup>10</sup>-Konfiguration durch eine kugelsymmetrische (Ar)3d<sup>5</sup>-Konfiguration. Im untersuchten Beispiel CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ist Gallium tetraedrisch von 4 Schwefelteilchen umgeben. Betrachtet man die Verbindung als Ionenkristall, so ist die Abweichung der beiden Ionenradien von Ga<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> ein Maß für die lokale Gitterverzerrung. Da der Ionenradius von Fe<sup>3+</sup> in tetraedrischer Umgebung (und auch sonst) nur um 0,002 nm größer ist als der von Ga<sup>3+</sup> [1], ist nur geringe lokale Gitterverzerrung zu er-

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. Siebert, Institut für Physikalische Chemie, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i. Br.

warten. — Sieht man dagegen den Kristall als überwiegend kovalent gebunden an, was durch die Tetraederstruktur nahegelegt wird, so kann man die kovalenten Tetraederradien nach Pauling an Stelle der Ionenradien betrachten, also 0,126 nm für Gallium [2]. Bei Eisen besteht die Schwierigkeit darin, daß Fe(III)-Verbindungen in der Regel oktaedrische Koordination haben, so daß in [2] kein Tetraederradius für Eisen angegeben wird. Ausnahmen mit tetraedrischer Koordination sind Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit, inverse Spinellstruktur) und CuFeS<sub>2</sub> (Chalcopyritstruktur). Aus neueren Strukturdaten errechnet sich aus dem Fe(III)-O-Abstand bzw. Fe-S-Abstand [3] nach Abzug der Paulingschen Radien von O bzw. S für beide Strukturen ein Wert von 0,122 nm als Tetraederradius für Fe(III). Danach wäre der Tetraederradius von Fe(III) um 0,004 nm kleiner als der von Ga. Der Unterschied dieser Radien ist im direkten Vergleich der beiden Chalcopyritstrukturen CuGaS<sub>2</sub> und CuFeS<sub>2</sub> noch geringer: Der Ga-S-Abstand beträgt 0,2288 nm, der Fe-S-Abstand 0,2257 nm.

Wir nehmen deshalb an, daß in Strukturen, die der Chalcopyritstruktur ähnlich sind, durch den Einbau einiger Fe(III)-Teilchen als Spinsonden an Stelle von Ga-Teilchen die lokale Gitterverzerrung so gering ist, daß die Spinsonden im wesentlichen noch die Eigenschaften des ungestörten Gitters messen.

## 2. Die Kristalle

GdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> kristallisiert in der Raumgruppe I $\bar{4}$  mit 2 Formeleinheiten in der Einheitszelle [4] (vgl. Abbildung 1). Jedes Metallatom ist tetraedrisch von 4 Schwefelatomen umgeben, während jedes Schwefel-

0340-4811 / 82 / 0900-1005 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



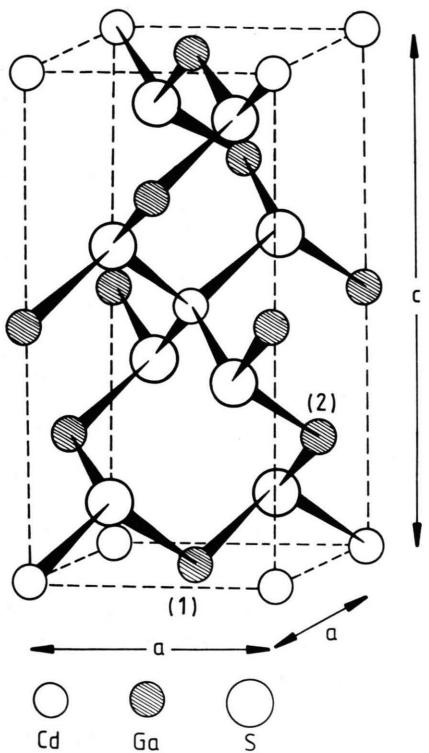


Abb. 1. Einheitszelle von  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  mit Ga(1) und Ga(2).

atom nur 3 unmittelbare Nachbarn besitzt, 2 Gallium- und 1 Cadmiumatom. Der Kristall gehört damit zu den tetraedrischen Defektstrukturen mit regelmäßiger Anordnung der Metall-Lücken (Parthé [5]). Im Vergleich zur Chalkopyritstruktur  $\text{CuGaS}_2$  (oder  $\text{Cu}_2\text{Ga}_2\text{S}_4$ ) wird deutlich, daß die Hälfte der einwertigen Kupferteilchen durch zweiwertige Cadmiumteilchen ersetzt worden ist, die andere Hälfte dafür wegfällt, wodurch die Lücken erklärt sind. Die Positionen der Lücken erscheinen in Abb. 1 auf den Seitenflächen der tetragonalen Einheitszelle, in der unteren Hälfte vorne und hinten, in der oberen Hälfte rechts und links. Die Positionen sämtlicher Metallatome sind wie bei der Chalkopyritstruktur durch besondere Punktlagen festgelegt. Dagegen läßt das Teilgitter der Schwefelteilchen eine gewisse Variabilität zu, wobei aber die Schwefelatome eines einzelnen Tetraeders der Punktsymmetrie  $\bar{4}$  genügen müssen, also insbesondere gleiche Abstände zum Metallzentrum haben. Durch die Lücken wird die Symmetrie der Chalkopyritstruktur von  $\text{I}\bar{4}2\text{d}$  auf  $\text{I}\bar{4}$  erniedrigt (Thiogallatstruktur). Dadurch entstehen jetzt 2 kristallogra-

phisch verschiedene Ga-Plätze, Ga(1) auf Position (2 b) und Ga(2) auf Position (2 c) nach Wyckoff, in Abb. 1 exemplarisch mit (1) bzw. (2) bezeichnet. Mit der Symmetrierniedrigung erhöht sich die Anzahl der freien Positionsparameter der Struktur von 1 auf 3, im folgenden mit  $x_S$ ,  $y_S$ ,  $z_S$  bezeichnet. Sie geben die Position eines Schwefelatoms an, alle anderen sind durch Symmetriebeziehungen festgelegt. Nach Hahn et al. [4] stehen uns z. Z. nur die recht ungenauen Werte 0,27; 0,26; 0,14 für  $x_S$ ,  $y_S$ ,  $z_S$  zur Verfügung. Eine Strukturverfeinerung ist in Vorbereitung. Für die Gitterkonstanten gibt es aber eine neue Präzisionsbestimmung:  $a = 0,55491(5)\text{ nm}$  und  $c = 1,0162(2)\text{ nm}$  [6]. — Eine Thiogallatstruktur mit  $x_S = y_S = 1/4$ ,  $z_S = 1/8$  und  $(c/a) = 2$  sei als idealisierte Struktur bezeichnet. In ihr sind alle Bindungsabstände gleich, die Koordinationstetraeder regulär.

Die Kristalle wurden nach dem Ga-Transportverfahren aus hochreinem  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , S und Cd, jeweils in Pulverform mit Jod als Transportgas in abgeschmolzenen Quarzampullen von ca. 20 mm Innendurchmesser gezüchtet. Dotierung mit Eisen erfolgte durch Zugabe von Eisenpulver bei leichtem Schwefelüberschüß. Das Hochtemperaturende der Ampulle lag bei  $650^\circ\text{C}$ , das Tieftemperaturende bei  $600^\circ\text{C}$ . Hier entstanden innerhalb von mehreren Tagen die Kristalle meist in Form von Nadeln, leicht bräunlich gefärbt bei Eisendotierung, sonst farblos. Aus Messungen am Reflexionsgoniometer bei Drehung der Kristalle um die Nadelachse ergab sich diese Achse als [110]-Richtung bzw. [110]-Richtung. Zur letzteren Richtung wurden die folgenden Wachstumsflächen der Zone  $(h\bar{h}l)$  gefunden: (112), (114), (001). Diese Angaben schließen vollkommene Übereinstimmung mit dem  $(c/a)$ -Verhältnis nach [6] ein, während mit dem entsprechenden Wert nach Hahn et al. keine Flächenzuordnung möglich war.

### 3. ESR der Fe(III)-Zentren

Dreiwertiges Eisen besitzt die Elektronenkonfiguration  $3d^5$  und liegt im Grundzustand als  $^6S_{5/2}$ -Term vor. Seine ESR ist i. a. bereits bei Zimmertemperatur zu beobachten. Dadurch ist Eisen neben Mangan als Spinsonde besonders geeignet. Über die ESR von zweiwertigem Mangan in  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  haben Schlaak und Weiss [7] berichtet.

Für die Fe(III)-Zentren ohne Kernspin lautet der Spin-Hamilton-Operator für tetragonale lokale Sym-

metrie in bekannter Bezeichnungsweise

$$\mathcal{H} = g_{||} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + (1/3) D O_2^0 + (1/120) \left( a + \frac{2}{3} F \right) O_4^0 + (a/24) O_4^4. \quad (1)$$

Im Experiment erhielten wir Resonanzlinien, die sich entsprechend ihrer Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldes  $H$  in zwei Gruppen einteilen ließen. Die eine Gruppe bestand aus 5 Linien, die sowohl im X-Band als auch im Q-Band ungefähr symmetrisch um die Mittellinie bei  $g = 2$  lagen und innerhalb von ca. 0,14 T variierten. Sie konnten deshalb durch Hochfeldnäherung beschrieben werden. Da die Linienzahl einem paramagnetischen Zentrum mit Spin  $S = 5/2$ , Kernspin  $I = 0$  entspricht, haben wir das 5-Linienspektrum einem Fe(III)-Zentrum zugeschrieben, im folgenden als Zentrum 1 bezeichnet.

Neben dem 5-Linienspektrum gab es im X-Band eine weitere Linie, deren Lage von ca. 0,11 T bis 0,33 T variierte, entsprechend einem effektiven  $g$ -Wert von 6 bis 2. Dies ist charakteristisch für ein Zentrum mit ebenfalls  $S = 5/2$ , wenn die Feinstrukturauflösung größer als die Zeeman-Energie ist, so daß nur der Übergang  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  beobachtet werden kann. Dem Spin und der Dotierung entsprechend haben wir auch dieser Linie ein Fe(III)-Zentrum zugeschrieben, welches als Zentrum 2 bezeichnet sein soll. Im Q-Band zeigten sich neben den 5 Linien des Zentrums 1 je nach Orientierung mehrere Linien mit extrem starker Orientierungsabhängigkeit. Dies zeigt, daß jetzt die Zeeman-Energie des Zentrums 2 in der Größenordnung der Feinstrukturauflösung liegt, so daß neben dem Übergang  $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$  auch andere Übergänge beobachtet werden können. Daraus folgt, daß im X-Band das Zentrum 2 durch Niederkeldnäherung beschrieben werden kann, im Q-Band dagegen weder Niederkeld- noch Hochfeldnäherung möglich ist.

### 3.1. Zentrum 1, Hochfeldnäherung

In Hochfeldnäherung folgt aus (1) ein ESR-Spektrum von 5 Linien für die Übergänge  $-\frac{5}{2} \leftrightarrow -\frac{3}{2}$ ,  $\dots \frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{5}{2}$  mit Intensitätsverhältnissen 5 : 8 : 9 : 8 : 5 (vgl. Abbildung 2). Die Resonanzfeldstärken sind für  $H \parallel z$  bekannt (z. B. [8]). Die beiden äußersten Linien ( $\pm \frac{1}{2} \leftrightarrow \pm \frac{3}{2}$ ) liegen genau symmetrisch zur Mittellinie ( $-\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ ), die ungefähr bei  $g = 2$  liegt. Aus dem Spektrum für  $H \parallel z$

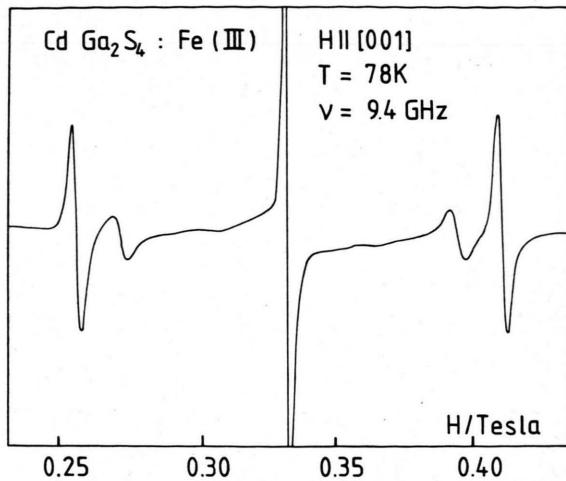


Abb. 2. ESR von CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Fe(III), Zentrum 1,  $H \parallel c$ .

können die Werte für  $g_{||}$ ,  $D$ ,  $(a + \frac{2}{3} F)$  direkt aus der Lage der Mittellinie und dem gegenseitigen Abstand der Seitenlinien ermittelt werden. Will man zusätzlich  $g_{\perp}$  und  $a$  und damit auch  $F$  einzeln bestimmen, so ist eine Messung für eine andere Feldrichtung notwendig, wobei sich i. a.  $H \perp z$  empfiehlt. In unserem Beispiel konnte mit dem Magnetfeld  $H \perp$  Nadelachse eine Variation von  $H$  in der (110)-Ebene realisiert werden, also insbesondere  $H \parallel c \parallel z$  und  $H \perp c$ , d. h.  $H \parallel [110]$  eingestellt werden. Bei der letzteren, ausgezeichneten Orientierung überlappten sich aber die Seitenlinien, so daß ein Ablesen der Resonanzfeldstärken für die einzelnen Übergänge nicht möglich war. Wir haben deshalb eine vollständige Winkelvariation in der (110)-Ebene in Hochfeldnäherung gerechnet und mit experimentellen Werten verglichen.

Falls  $g_{||}$  und  $g_{\perp}$  sich nicht sehr unterscheiden (etwa  $|g_{||} - g_{\perp}| < 0,02$ ), kann die Richtung von  $H$  als Quantisierungsachse benutzt werden und der Operator (1) entsprechend transformiert werden. Sei  $\beta$  der Winkel zwischen  $H$  und  $c$ -Achse, so sind für  $O_2^0$  und  $O_4^0$  folgende Ersetzungen vorzunehmen:

$$\begin{aligned} O_2^0 &\rightarrow P_2^0(\beta) O_2^0 + 2 P_2^1(\beta) O_2^1 + \frac{1}{2} P_2^2(\beta) O_2^2, \\ O_4^0 &\rightarrow P_4^0(\beta) O_4^0 + 2 P_4^1(\beta) O_4^1 + \frac{1}{3} P_4^2(\beta) O_4^2 \\ &\quad + \frac{1}{3} P_4^3(\beta) O_4^3 + \frac{1}{24} P_4^4(\beta) O_4^4. \end{aligned}$$

Die  $P_n^m(\beta)$  sind die adjungierten Kugelfunktionen mit der Vorzeichenkonvention nach Condon-Short-

ley. Man erhält diese Transformationsformeln am einfachsten durch geeignete Anwendung des Additionstheorems für Legendresche Polynome. Die Transformation von  $O_4^4$  geschieht z. B. nach [9] (mit  $\alpha = \pi/4$ ) durch Ersetzung

$$O_4^4 \rightarrow -D_{04}^4 O_4^0 - \sum_{m'=1}^4 D_{m'4}^{4+} O_4^{m'}.$$

Dabei sind die Koeffizienten der neuen Spinoperatoren trigonometrische Funktionen des Argumentes  $\beta/2$ . Nach Umrechnung auf den vollen Winkel  $\beta$  ergibt sich

$$D_{04}^4 = \frac{1}{840} P_4^4(\beta),$$

$$D_{14}^{4+} = -\frac{1}{105} P_4^3(\beta),$$

$$D_{24}^{4+} = \frac{1}{2} \sin^2 \beta (1 + \cos^2 \beta),$$

$$D_{34}^{4+} = \sin \beta \cos \beta (3 + \cos^2 \beta),$$

$$D_{44}^{4+} = \frac{1}{8} (1 + 6 \cos^2 \beta + \cos^4 \beta).$$

Aus den bekannten Matrixdarstellungen der  $O_n^m$  für  $S = 5/2$  haben wir die Energien und daraus die Resonanzfeldstärken für vorgegebene Winkel  $\beta$  durch Störungsrechnung bis zur 2. Ordnung ermittelt. Ein Computer-Fitting-Programm ergab dann die Parameter des Operators (1) für das Zentrum 1 (vgl. Tabelle 1). Das negative Vorzeichen für den  $D$ -Wert folgt aus dem als positiv angenommenen  $a$ -Wert. Die mit diesen Parametern errechneten Resonanzfeldstärken zusammen mit eingetragenen Meßwerten zeigt die Abb. 3 in Abhängigkeit von der Orientierung des Magnetfeldes.

### 3.2. Zentrum 2, Niederfeldnäherung und exakte Diagonalisierung

Die Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfeldstärke für die einzige, im X-Band zu beobachtende Linie des Zentrums 2 kann in Niederfeldnäherung sofort angegeben werden (z. B. [10]). Danach sind

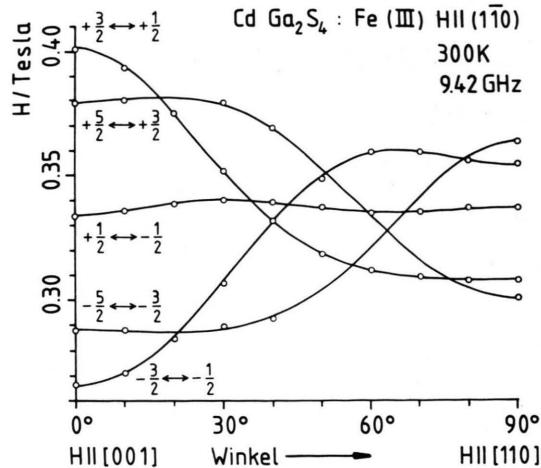


Abb. 3. Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfeldstärken für Zentrum 1.

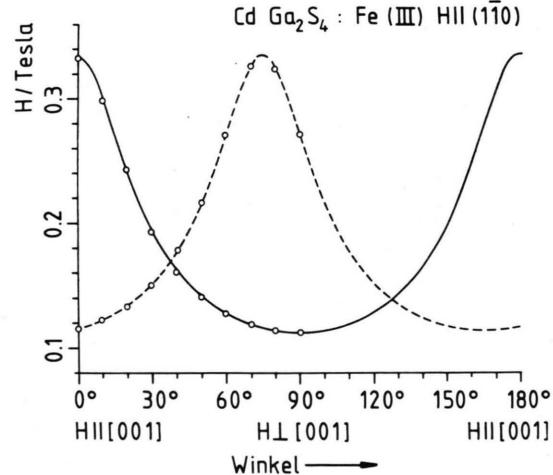


Abb. 4. Orientierungsabhängigkeit der Resonanzfeldstärken für Zentrum 2, Niederfeldnäherung, 300 K.

die effektiven  $g$ -Werte gegeben durch

$$(g_{||})_{\text{eff}} = g_{||} \quad \text{und} \quad (g_{\perp})_{\text{eff}} = g_{\perp} (S + 1/2).$$

Ein Vergleich mit der Messung ergab  $S = 5/2$ ,  $g_{||} = 2,014$  und  $g_{\perp} = 2,000$ . Aus diesen Werten folgt eine Winkelabhängigkeit der Resonanzlinie, die in Abb. 4 dargestellt und mit experimentellen Werten

Zentrum	$T/K$	$g$	$D/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$(a + \frac{2}{3} F)/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$a/10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
1	300	2,014 (1)	— 167 (2)	121 (1)	103 (1)
1	78	2,014 (1)	— 213 (2)	120 (1)	95 (1)
2	300	$g_{  } = 2,014 (1)$ $g_{\perp} = 2,000 (2)$	— 6286 (5)	424 (3)	176 (3)

Tab. 1.  
ESR-Parameter  
für Zentrum 1  
und Zentrum 2.

verglichen ist. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf eine Linie geringerer Intensität, die eine gleichartige Winkelabhängigkeit besitzt, verschoben um einen charakteristischen Winkel von  $75^\circ$ . Bei manchen Proben trat sogar eine dritte Linie mit entsprechender Winkelabhängigkeit hinzu. Wir haben diese Zusatzlinien verschiedenen Zwillingsanteilen des Kristalls zugeordnet (vgl. Diskussion).

Um Werte für  $D$ ,  $a$  und  $F$  des Zentrums 2 zu gewinnen, wurden Messungen im Q-Band durchgeführt, die mehrere Resonanzlinien und damit die erforderliche Information ergaben. Zur Analyse dieser Resonanzlinien war eine direkte Diagonalisierung des Operators (1) für verschiedene Orientierungen notwendig. Dies wurde durch ein Rechenprogramm der Programmbibliothek des Rechenzentrums der Universität Freiburg i. Br. bewerkstelligt. In Verbindung mit dem Fitting-Programm ergaben sich die Werte für  $D$ ,  $a$  und  $F$  (vgl. Tabelle 1). Die Resonanzenergien in Abhängigkeit von der Feldstärke sind in Abb. 5 und 6 für zwei verschiedene Orientierungen dargestellt, zusammen mit beobachteten Übergängen.

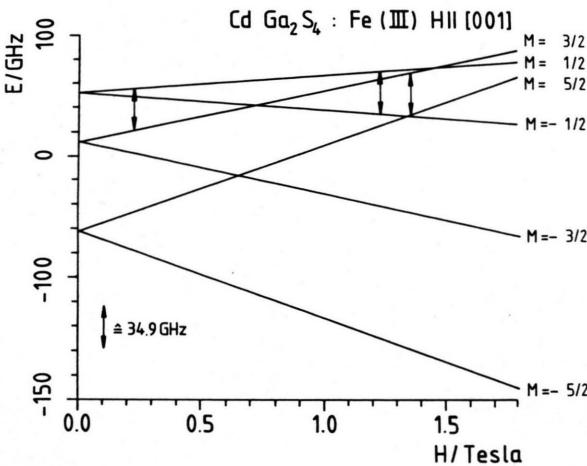


Abb. 5. Energien des Zentrums 2 in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke;  $H \parallel c$ , 300 K.

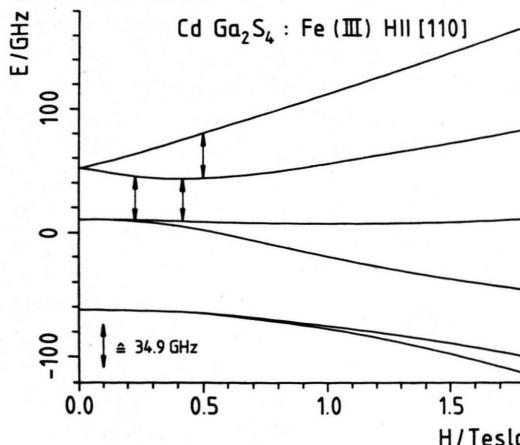


Abb. 6. Energien des Zentrums 2 in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke;  $H \parallel [110]$ , 300 K.

tierungen notwendig. Dies wurde durch ein Rechenprogramm der Programmbibliothek des Rechenzentrums der Universität Freiburg i. Br. bewerkstelligt. In Verbindung mit dem Fitting-Programm ergaben sich die Werte für  $D$ ,  $a$  und  $F$  (vgl. Tabelle 1). Die Resonanzenergien in Abhängigkeit von der Feldstärke sind in Abb. 5 und 6 für zwei verschiedene Orientierungen dargestellt, zusammen mit beobachteten Übergängen.

#### 4. Diskussion

Da  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  zwei kristallographisch verschiedene Ga-Lagen Ga(1) und Ga(2) für den Einbau von dreiwertigem Eisen anbietet, haben wir die beiden Fe(III)-Zentren diesen verschiedenen Ga-Plätzen zugeordnet. Es soll jetzt versucht werden, die Lagenzuordnung für jedes Zentrum einzeln zu treffen.

Das Besondere unserer ESR-Untersuchungen liegt im Nachweis von zwei vollkommen verschiedenen Fe(III)-Zentren. Während für das Zentrum 1 der Axialfeldparameter  $D$  von der gleichen Größenordnung ist wie der kubische Parameter  $a$ , liegt der Axialfeldparameter für das Zentrum 2 um mehr als eine Größenordnung höher. Bei Fe(III)-Zentren ergeben sich im Gegensatz zu Mn(II)-Zentren i. a. schon bei sehr kleinen Axialkomponenten des Kristallfeldes recht hohe  $D$ -Parameter, so daß die Besonderheit beim Zentrum 1 liegt, das danach als fast kubisch bezeichnet werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der  $D$ -Parameter einem Entwicklungsglied 2. Ordnung entspricht, der  $a$ -Parameter einem 4. Ordnung, der  $D$ -Parameter deshalb in der Regel den  $a$ -Parameter um mindestens eine Größenordnung übertrifft, falls er nicht aus Symmetriegründen verschwindet.

##### 4.1. Näherungen für das Kristallfeld und Lagenzuordnung

Zuerst sei das Kristallfeld für die idealisierte Struktur unter Berücksichtigung der nächsten und übernächsten Nachbarn mit Punktladungen  $q_S$ ,  $q_{\text{Cd}}$  bzw.  $q_{\text{Ga}}$  angegeben. Die zugehörigen Metallteilchen sind in Abb. 7 für die verschiedenen Umgebungen von Ga(1) und Ga(2) einander gegenübergestellt, die jeweils gleich angeordneten Schwefelliganden sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Eine Entwicklung des Potentials nach reellen Linearkombinationen der Kugelfunktionen ergibt  $V(1)$  für die

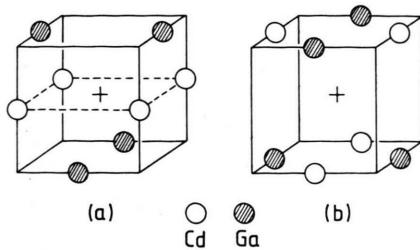


Abb. 7. Kationenumgebungen: (a) für Ga(1), (b) für Ga(2).

Umgebung von Ga(1) und  $V(2)$  für die Umgebung von Ga(2) wie folgt:

$$V(1) = \frac{1}{2} (q_{\text{Ga}} - 2 q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^3} f_{20} - \frac{5}{16} (q_{\text{Ga}} - 2 q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^5} f_{40} - \left[ \frac{35}{9} q_S \frac{1}{d_1^5} - \frac{35}{16} (q_{\text{Ga}} - 4 q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^5} \right] f_{\text{kub}},$$

$$V(2) = \frac{1}{2} (q_{\text{Ga}} + q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^3} f_{20} - \frac{5}{16} (q_{\text{Ga}} + q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^5} f_{40} - \left[ \frac{35}{9} q_S \frac{1}{d_1^5} - \frac{35}{16} (q_{\text{Ga}} + q_{\text{Cd}}) \frac{1}{d_2^5} \right] f_{\text{kub}}$$

mit

$$f_{20} = 3z^2 - r^2, \quad f_{40} = 35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4, \\ f_{\text{kub}} = x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4,$$

$$d_1 = (\sqrt{3}/4)a, \quad d_2 = (1/\sqrt{2})a.$$

Setzt man  $q_{\text{Ga}} = 3$  und  $q_{\text{Cd}} = 2$ , so verhalten sich die beiden axialen Feldanteile 2. Ordnung in ihren Beiträgen wie 1 zu 5. Dies gilt ebenfalls für die beiden axialen Feldanteile 4. Ordnung.

Als nächstes sei beschrieben, wie die unterschiedlichen Metallumgebungen der Abb. 7 auf die Umgebung der Schwefelliganden rückwirken, so daß sich in der tatsächlichen Struktur durch leichte Verzerrungen ein axialer Feldanteil bereits der nächsten Schwefelliganden ergibt. Wir haben deshalb das Potential dieser Schwefelliganden aus den kristallographischen Daten nach dem Punktladungsmodell entwickelt. Sei  $\Theta$  die zweite Polarkoordinate (Winkel zur  $\bar{4}$ -Achse der Tetraeder), so ist  $\cos^2 \Theta$  und  $\sin \Theta$  für die Punktladungen an den Ecken eines gestauchten oder gestreckten Tetraeders gleich, und wir erhalten den Beitrag der 4 äquidistanten Schwei-

felteilchen im Abstand  $d_S$  mit Ladung  $q_S$  zu

$$V_S = \frac{q_S}{d_S^3} (3 \cos^2 \Theta - 1) f_{20} + \frac{q_S}{8 d_S^5} (3 \cos^2 \Theta - 1) (7 \cos^2 \Theta - 5) f_{40} - \frac{35 q_S}{4 d_S^5} (\sin^4 \Theta) f_{\text{kub}}.$$

Der axiale Feldanteil wird jetzt durch den Ausdruck  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$  bestimmt. Dieser Ausdruck ist größer, gleich oder kleiner Null, je nachdem der Tetraeder gestreckt bzw. regulär bzw. gestaucht ist. Im einzelnen ergibt sich für die beiden Ga-Lagen mit  $\Theta = \Theta(1)$  bzw.  $\Theta = \Theta(2)$  und  $d_S = d_S(1)$  bzw.  $d_S = d_S(2)$ :

$$\cos^2 \Theta(1) = \frac{z_S^2 c^2}{d_S^2(1)}, \\ \cos^2 \Theta(2) = \frac{\left(\frac{1}{4} - z_S\right)^2 c^2}{d_S^2(2)}, \\ 3 \cos^2 \Theta(1) - 1 = \frac{a^2}{d_S^2(1)} \cdot \left[ 2 z_S^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2 - \left(\frac{1}{2} - x_S\right)^2 - \left(\frac{1}{2} - y_S\right)^2 \right], \\ 3 \cos^2 \Theta(2) - 1 = \frac{a^2}{d_S^2(2)} \cdot \left[ 2 \left(\frac{1}{4} - z_S\right)^2 \left(\frac{c}{a}\right)^2 - x_S^2 - \left(\frac{1}{2} - y_S\right)^2 \right].$$

Für die idealisierte Struktur sind beide Schwefeltetraeder regulär.  $c < 2a$  bedeutet zunächst eine Stauchung (Verkleinerung von  $\cos^2 \Theta$ ) für beide Tetraeder. Durch Zunahme des Positionsparameters  $z_S$  (ausgehend von seinem Wert 1/8 der idealisierten Struktur) wird diese Stauchung für die Umgebung von Ga(1) verringert, für die Umgebung von Ga(2) aber noch vergrößert. So kann durch geeignete Wahl von  $z_S$  die unmittelbare Umgebung von Ga(1) wieder weitgehend kubisch hergestellt werden, während die entsprechende Umgebung von Ga(2) stärker axial wird. Da  $x_S$  und  $y_S$  beide größer als 1/4 sind, braucht  $z_S$  nicht so stark vergrößert zu werden, um das Axialfeld der Schwefelliganden von Ga(1) zum Verschwinden zu bringen.

Tabelle 2 gibt den Ausdruck  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$  für beide Umgebungen, zunächst für die Werte  $x_S$ ,  $y_S$  und  $z_S$  nach [4], dann für leicht abgeänderte Werte. In allen Fällen ist das genaue  $(c/a)$ -Verhältnis nach

Tab. 2. Axiale Deformation der Ligandenumgebung für Ga(1) und Ga(2).

<i>x<sub>S</sub></i>	<i>y<sub>S</sub></i>	<i>z<sub>S</sub></i>	$3 \cos^2 \Theta(1) - 1$	$3 \cos^2 \Theta(2) - 1$
0,27	0,26	0,14	0,119	-0,288
0,265	0,255	0,135	0,040	-0,238
0,265	0,255	0,131	-0,001	-0,198

[6] berücksichtigt werden. Die Tabelle zeigt, daß das Axialfeld für die Umgebung von Ga(1) beliebig klein gehalten werden kann, wobei die Parameter *x<sub>S</sub>*, *y<sub>S</sub>* und *z<sub>S</sub>* praktisch noch innerhalb der Grenzen verbleiben, die durch die ungenauen Angaben in [4] angedeutet sind.

Da beide Näherungen des Kristallfeldes für Ga(2) ein wesentlich größeres Axialfeld ergeben als für Ga(1), haben wir das Zentrum 1 dem Ga(1)-Platz zugeordnet, das Zentrum 2 dem Ga(2)-Platz. Darüber hinaus sagt die ESR eine fast kubische Umgebung für den Ga(1)-Platz voraus. Ob diese Vorhersage für die Struktur zutrifft oder nur für das Fe(III)-Zentrum 1, könnte durch eine Strukturverfeinerung definitiv entschieden werden. Im ersten Fall wäre gezeigt, daß durch die ESR als Spinsonentechnik ein interessantes Strukturdetail ermittelt werden konnte.

#### 4.2. Zusammenhang mit dem Superpositionsmodell

Das Superpositionsmodell (SPM) von Newman und Urban in seiner Anwendung auf die ESR [11] liefert einen Zusammenhang zwischen den Positionen der nächsten Nachbarn und der Größe der Feinstrukturparameter. Für 4 gleichartige Teilchen der Symmetrie  $\bar{4}$  ergibt sich mit  $\Theta_i = \Theta$  für  $i = 1$  bis 4

$$D = b_2^0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 (3 \cos^2 \Theta_i - 1) \bar{b}_2, \\ D = 2 \bar{b}_2 (3 \cos^2 \Theta - 1). \quad (2)$$

Dabei ist  $\bar{b}_2$  ein Parameter, der für Systeme mit gleichem paramagnetischen Zentralion und gleichen Liganden ungefähr gleich sein sollte. Faßt man  $(3 \cos^2 \Theta - 1)$  als Maß für die Abweichung vom regulären Tetraeder auf, so bedeutet das SPM eine Proportionalität zwischen  $D$  und dieser „Verzerrung“. Dies entspricht der Kristallfeldnäherung, die in 4.1. unter Berücksichtigung nur der nächsten Nachbarn durchgeführt wurde.

Da die kristallographischen Daten für CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> zu ungenau sind, um die lokale Verzerrung für das

Tab. 3. *D*-Parameter und axiale Deformation.

Wirts-gitter	<i>D</i> /10 <sup>-4</sup> cm <sup>-1</sup>	$3 \cos^2 \Theta - 1$	$\bar{b}_2$ /cm <sup>-1</sup>	Lit.	Lit.
CuGaS <sub>2</sub>	+ 1886	- 0,017	- 5,45	[12]	[13]
AgGaS <sub>2</sub>	+ 4871	- 0,040	- 6,17	[12]	[13]
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	- 6286	- 0,288	+ 1,09	[*]	[4]
	- 6286	- 0,198	+ 1,58	[*]	[**]

[\*] Diese Arbeit; [\*\*]  $x_S = 0,265$ ;  $y_S = 0,255$ ;  $z_S = 0,131$ .

Zentrum 1 zu bestimmen, kann das SPM nur auf das Zentrum 2 angewendet werden, wo die Verzerrung signifikant aus den Kristalldaten errechnet werden kann. Zum Vergleich für den Parameter  $\bar{b}_2$  bieten sich die beiden Chalkopyritstrukturen mit Fe(III)-Zentren an, CuGaS<sub>2</sub> : Fe(III) und AgGaS<sub>2</sub> : Fe(III), für welche ESR-Ergebnisse vorliegen [12] und deren Schwefelliganden ebenfalls die Symmetrie  $\bar{4}$  besitzen. Tabelle 3 zeigt gemessene *D*-Werte und nach (2) ermittelte  $\bar{b}_2$ -Werte. Die Literaturangaben der 5. Spalte beziehen sich auf die *D*-Werte, die der 6. Spalte auf die kristallographischen Daten, nach denen  $\cos^2 \Theta$  errechnet wurde.

Während  $\bar{b}_2$  für die beiden ersten Systeme der Tab. 3 befriedigend konstant bleibt, ergibt sich keine Übereinstimmung mit dem Wert für CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, auch nicht dem Betrage nach. Beim Wechsel von der Chalkopyritstruktur zur Thiogallatstruktur kann danach das SPM auch nicht angenähert mit dem gleichen  $\bar{b}_2$  angewendet werden. Man beachte, daß entsprechend der größeren Verzerrung in CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ein ungewöhnlich großer *D*-Wert von mehr als 2 cm<sup>-1</sup> für das Zentrum 2 folgen müßte.

#### 4.3. Zwillingsbildung

Entsprechend der gestrichelten Kurve in Abb. 4 kommen oft Zwillingsanteile vor, die um die Nadelachse, d. h. eine gemeinsame [110]- bzw. [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung um 75° gegeneinander verdreht sind. In Abb. 8 sind die Verhältnisse durch eine Projektion von entsprechenden tetragonalen, innenzentrierten Bravais-Gittern in Richtung der Nadelachse auf eine (1 $\bar{1}$ 0)-Ebene als Zeichenebene veranschaulicht. Der Winkel  $\varphi$  zwischen den *c*-Achsen  $\mathbf{c}_1$  und  $\mathbf{c}_2$  der beiden Zwillingsanteile ergibt sich danach aus

$$\operatorname{tg}(\varphi/2) = (a/c) \sqrt{2}$$

zu 75,3° mit den Dimensionen der Einheitszelle nach [6] in Übereinstimmung mit dem ESR-Orien-

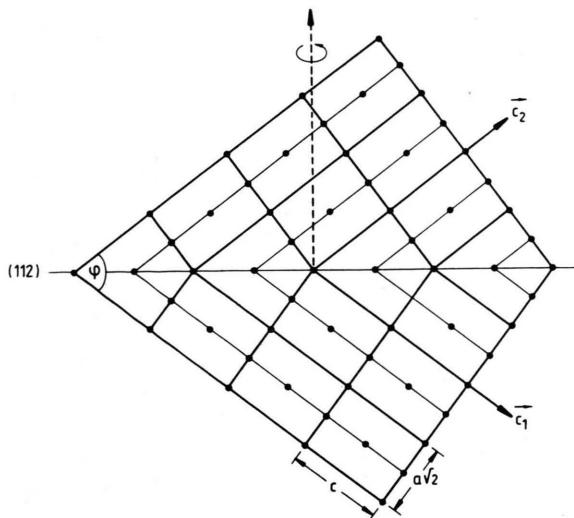


Abb. 8. Rotationszwillling.

tierungsdiagramm der Abbildung 4. Die Zwillingsstruktur der Bravais-Gitter in Abb. 8 lässt sich entweder durch eine Spiegelung an der gemeinsamen

(112)-Ebene erhalten oder durch Rotation um  $180^\circ$  um eine Drehachse, die senkrecht auf der (112)-Ebene steht. Die erste Möglichkeit scheidet aus, da sich das tetraedrische Bindungsgerüst nicht spiegelbildlich über die Zwillingsgrenze fortsetzen lässt. Damit ist die Fehlstruktur als Rotationszwillling nachgewiesen mit einer Rotationsachse  $\perp (112)$ . Diese Achse ist keine Zonenachse, da  $(c/a)$  deutlich von 2 abweicht. Das geschilderte Fehlwachstum entspricht der im kubischen ZnS häufig vorkommenden Zwillingsbildung nach [111] (reversed cubic structure).

#### Danksagungen

Die numerischen Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Freiburg i. Br. auf der Rechenanlage UNIVAG 1108 durchgeführt. Herzlicher Dank gilt Herrn R. Ehrig für die Überlassung eines Iterationsprogrammes.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir sehr für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] R. D. Shannon u. C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1968).
- [2] L. Pauling u. M. L. Higgins, *Z. Kristallogr.* **87**, 205 (1934).
- [3] S. R. Hall u. J. M. Stewart, *Acta Crystallogr. B* **29**, 579 (1973).
- [4] H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A.-D. Störger u. G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **279**, 241 (1955).
- [5] E. Parté, *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*, Gordon & Breach, New York 1972.
- [6] G. F. Mocharnyuk, V. F. Zhitar u. V. S. Dimitrov, *Visn. L'viv. Politekh. Inst. (Ukrain)* **132**, 54 (1979).
- [7] M. Schlaak u. A. Weiss, *Z. Naturforsch.* **27a**, 1624 (1972).
- [8] J. Schneider, A. Räuber u. G. Brandt, *J. Phys. Chem. Sol.* **34**, 443 (1973).
- [9] S. A. Al'tshuler, B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements*, 2nd ed. J. Wiley & Sons, New York 1974.
- [10] G. E. Pake u. T. L. Estle, *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, 2nd ed. W. A. Benjamin, Inc., Reading, Mass. 1973.
- [11] D. J. Newman u. W. Urban, *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
- [12] G. Brandt, A. Räuber u. J. Schneider, *Sol. State Comm.* **12**, 481 (1973).
- [13] S. C. Abraham u. J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 5415 (1973) und *J. Chem. Phys.* **59**, 1625 (1973).