

Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	41 (1968)
Heft:	6-7
Artikel:	Die paramagnetische Elektronenresonanz des Mangans in Germanium und der Einfluss von Wärmebehandlungen auf den Einbauzustand
Autor:	Gläser, H.J. / Geist, D.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-113937

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 17.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

**Die paramagnetische Elektronenresonanz
des Mangans in Germanium
und der Einfluss von Wärmebehandlungen auf den Einbauzustand**

von H. J. Gläser und D. Geist

Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule Clausthal, Deutschland

(14. III. 68)

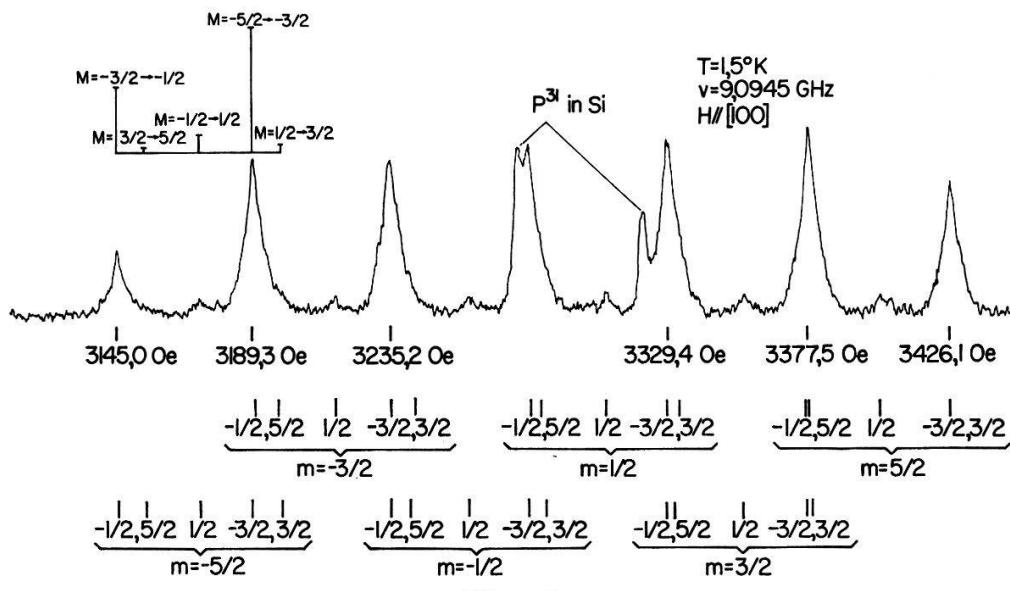
Abstract. By different heat treatments, the state of manganese incorporated in germanium single crystals can be changed. Such changes alter the intensity of the electron-paramagnetic-resonance-spectrum.

I) Das Elektronenresonanz-(EPR)-Spektrum des Mangans in Germanium.

In Germanium eingebautes Mangan liefert unter bestimmten Voraussetzungen, siehe II), das Spektrum Figur 1. Dieses Spektrum samt seiner Winkelabhängigkeit, Figur 2, lässt sich mit dem Hamilton-Operator für einen ${}^6S_{5/2}$ -Grundzustand in einem kubischen Kristallfeld [1] (Konstante a') und Hyperfeinwechselwirkung [2] (Konstante A') beschreiben

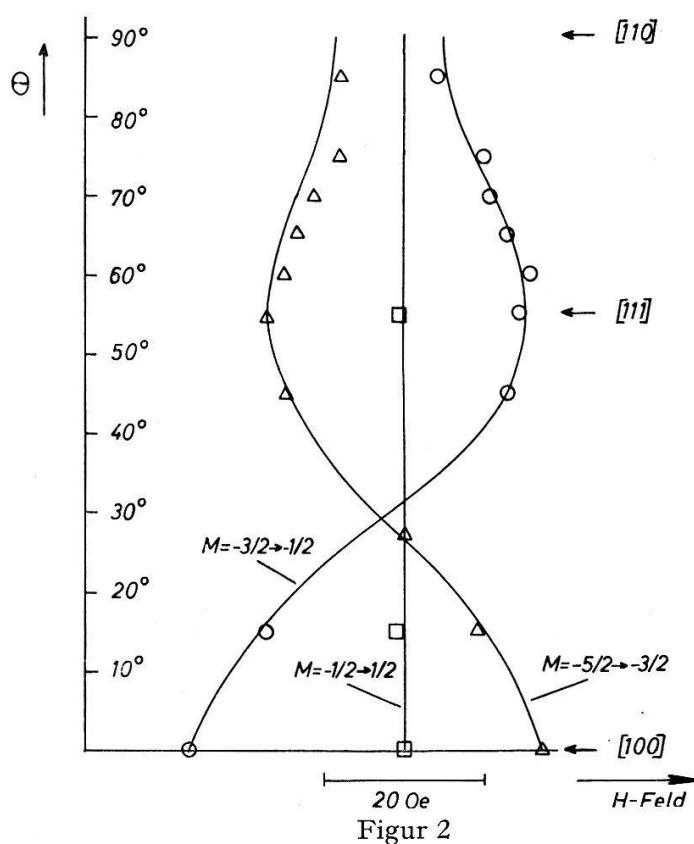
$$H = g \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A' \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \frac{1}{6} a' \left\{ S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right\} \quad (1)$$

(\mathbf{S} , M Elektronenspin, $S = 5/2$; \mathbf{I} , m Kernspin, $I = 5/2$; μ_B Bohrsches Magneton), wenn die Konstanten gemäss Tabelle 1, Spalte 2, angesetzt werden. Die Energiewerte liegen dann wie in Figur 3 angegeben [3].



Figur 1

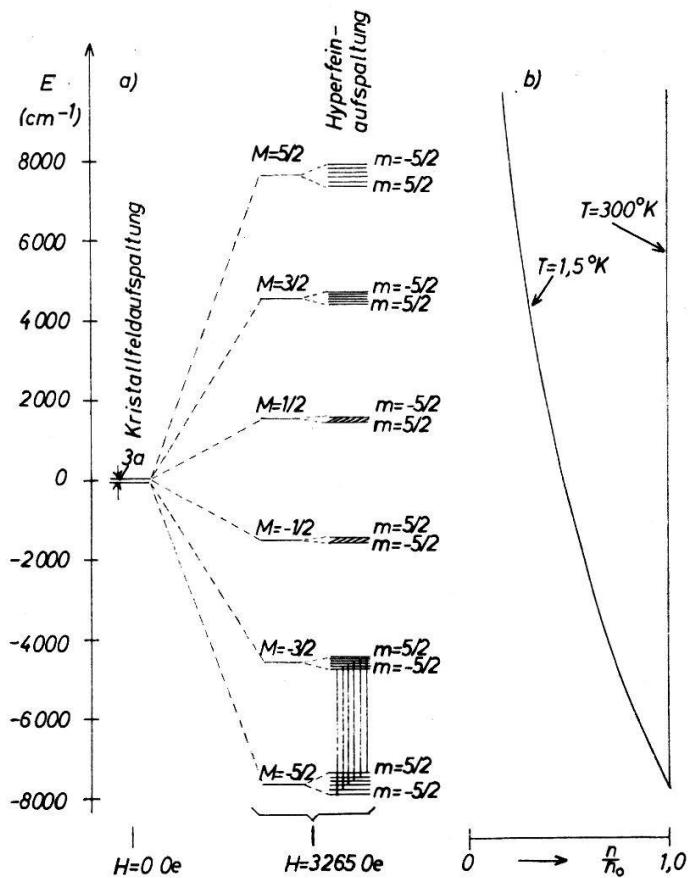
EPR-Spektrum des Mn^{2+} in Ge. Differentiiertes Dispersionssignal
 $\nu = 9094,5$ MHz, $T = 1,5$ °K, $H \parallel [100]$.



Figur 2

Winkelabhängigkeit von 3 der 5 Feinstrukturlinien mit $m = -5/2$. $H \perp [110]$, sonst wie Figur 1.

○ △ □ Experiment, — Theorie.



Figur 3

Energieeigenwerte des Operators (1) für $H = 3265$ Oe und $H \parallel [100]$. Rechts Besetzung für $1,5^\circ\text{K}$.

Tabelle 1

	Mn ²⁺ in Si auf Gitterplatz [6]	Mn ²⁺ in Ge auf Gitterplatz ^{a)}	Mn ⁻ in Si auf Zwischengitterplatz [6]
S	5/2	5/2	1
g	2,0058	$2,0056 \pm 0,0005$	2,0104
A [Oe]	- 43,3	- 46,0 \pm 0,4	- 76,4
a [Oe]	+ 27,9	+ 10,4 \pm 0,4	-
d [\AA] ^{b)}	2,3515	2,4497	2,2516

^{a)} Vorliegende Messung. Die Werte von WATKINS [4] für 77°K und 1,5°K stimmen damit überein: g = 2,0061 \pm 0,0002; A = - 45,6 \pm 0,3; a = 9,5 \pm 0,5.
^{b)} Abstand der nächsten Nachbarn.

Nur die Übergänge $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m = 0$ treten auf. Da die Linienbreite ca. 6 Oe beträgt, sind *nicht* alle $6 \times 5 = 30$ Linien völlig getrennt. Das Spektrum ist leicht zu sättigen, da für einen S-Zustand bei tiefer Temperatur (Messung bei 1,5°K) die Spin-Gitter-Relaxationszeit lang ist. Da die Feinstruktur niveaus fast äquidistant sind, Figur 3, ist bei Sättigung die Linienintensität praktisch proportional der Ni-veaubesetzung, Figur 3 [3]. Dann folgt die in Figur 1 eingetragene Zuordnung, und die Vorzeichen von a' und A' liegen fest.

II) Intensitätsänderungen des Spektrums durch Wärmebehandlung.

Germaniumkristalle, die *nur* Mangan oder Mangan und *Akzeptoren* geringer Aktivierungsenergie (In) enthalten, geben *keine* EPR. Wenn ausser Mangan in wenigstens der doppelten Konzentration *Donatoren* geringer Aktivierungsenergie (Sb) eingebaut sind, tritt in den Kristallen im Herstellungszustand das Spektrum¹⁾ Figur 1 auf, Zustand A. Durch eine etwa 40 Min. dauernde Glühung bei 800°C und anschliessendes langsames Kühlen (ca. 3,3 °/Min.) verschwindet das Spektrum völlig, Zustand B. Wird wiederum bei 800°C geheizt und dann abgeschreckt (ca. 2000 °/Min.), so tritt das EPR-Spektrum mit etwa der Hälfte bis einem Drittel der ursprünglichen Intensität wieder auf, Zustand C.

Da die Linienform und Breite und das Sättigungsverhalten durch die Wärmebehandlungen nicht verändert werden, konnte die Intensität unmittelbar durch Vergleich mit dem Spektrum einer Si-Probe (Si + $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ P) bestimmt werden, vgl. Figur 1.

III) Das Verhalten der EPR, sowie der Leitfähigkeit und des Hall-Effektes [5] führen zu folgenden Schlüssen: Bei der Kristallzüchtung wird *mehr* Mangan als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht auf *Gitterplätzen* eingebaut, Zustand A. Das Mangan fängt von den Donatoren zwei Elektronen ein und liegt dann, wie ein Vergleich mit dem System Si + Mn zeigt, Tabelle 1, als Mn²⁺ mit einer halbgefüllten 3d-Schale und 4 Aussenelektronen, die *genau* die Bindungen zu den

¹⁾ Die von WATKINS [4] mitgeteilten Resultate dürften sich auf ähnliches Material bezogen haben, vgl. Tabelle 1.

Nachbarn besorgen, vor. Dieser Zustand gibt das Spektrum Figur 1. Glühen und langsames Kühlen lässt nur eine Mangan-Konzentration auf Gitterplätzen zu, die der geringen Löslichkeit [5] bei Temperaturen unter 600 °C entspricht, Zustand B: das Spektrum verschwindet. Glühen und Abschrecken ergibt (fast) soviel Gitterplatz-Mangan, wie es der höheren Löslichkeit [5] bei 800 °C entspricht, Zustand C: die Intensität des Spektrums entspricht dieser im *Gleichgewicht löslichen* Mn-Konzentration. Das EPR-unwirksame Mangan befindet sich entweder auf Zwischengitterplatz oder ist ausgeschieden, vgl. [3] und [5].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für umfangreiche Mess-einrichtungen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. DE L. KRONIG und C. J. BOUKAMP, Physica 6, 290 (1939).
- [2] R. LACROIX, Helv. phys. Acta 30, 374 (1957).
- [3] H. J. GLÄSER, Dissertation TH Clausthal (1967).
- [4] G. D. WATKINS, Bull. Am. phys. Soc., Ser. II 2, 345 (1957).
- [5] H. J. GLÄSER und D. GEIST, Noch unveröffentlicht.
- [6] H. H. WOODBURY und G. W. LUDWIG, Phys. Rev. Lett. 5, 96 (1960).

Über das antiferroelektrische Diammoniumorthoperjodat

von **H. Gränicher, R. Kind, W. M. Meier und W. Petter**

Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(10. V. 68)

Summary. The results of physicochemical, structural, dielectric and spin resonance investigations on $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ are reviewed. Below the phase transition which occurs at -20°C , the crystal shows superstructure lines on x-ray patterns and therefore is said to be antiferroelectric. However, this might not be appropriate in terms of a restrictive definition of antiferroelectricity. Undoubtedly there is an order-disorder transition of the hydrogen arrangement. The nuclear quadrupole interaction constant of iodine has been determined by crossrelaxation observed in the proton spin-lattice relaxation time.

1. Einleitung

Demnächst werden es 50 Jahre sein, seit VALASEK [1] in Seignettesalz-Kristallen Erscheinungen entdeckt hat, die man wegen ihrer Analogie zum Ferromagnetismus allgemein als Ferroelektrizität bezeichnet. In seiner Dissertation hat BUSCH [2] 1938 eine ganze Familie neuer, isomorph kristallisierender Ferroelektrika gefunden und untersucht. Es sind dies die primären Alkaliphosphate und -arsenate. Während KH_2PO_4 als Lehrbuchbeispiel eines ferroelektrischen Kristalls bekannt wurde, war der Charakter der Phasenumwandlung in Ammoniumphosphat und seine anomalen Eigenschaften lange nicht recht verständlich. Eine Wende trat ein, als 1951 KITTEL [3]