

for concentrations greater than the critical is given by

$$\mu_j^{el} = kT \left[-\frac{3}{2} \frac{z_j^2 e^2 (\pi \sum_i n_i)^{1/3}}{kT} - \frac{1}{8(\pi \sum_i n_i)^{2/3} D^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1}{4(\pi \sum_i n_i)^{2/3} D^2} \right) + \frac{z_j^2 \sum_i n_i}{\sum_i n_i z_i^2} + \frac{1}{2} \right] \quad (6)$$

where z is the valence of a charged particle.

For a gas consisting only of singly ionized atoms and electrons ($\sum_i n_i = 2 n_e$, $\sum_i n_i z_i^2 = 2 n_e$), substituting Eq. (6) into Eq. (2) leads to

$$\Delta I = -6.45 e^2 n_e^{1/3} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{1.845 e^2 n_e^{1/3}}{kT} \right) + \frac{3}{2} kT. \quad (7)$$

It is seen that the first term of Eq. (7) is identical to the first term of Eq. (3) except for the numerical factors which are 6.45 and 4.7 respectively (using the value of 1.76 for \bar{a} recommended by ECKER and WEIZEL).

Since the two expressions for ΔI were derived for the same conditions, that is, single ionization and point ions, it appears that the first term of Eq. (3) has some theoretical justification. However, it is important to note that Eq. (7) is valid only for concentrations above the critical concentration. For lower concentrations, it

reverts to the DEBYE-HÜCKEL expression. However, the second and third terms of Eq. (7) are small compared with the first term. Therefore, the BERLIN-MONTROLL expressions for ΔI closely agree with ECKER and WEIZEL's second term for concentrations below the critical, and with their first term for concentrations above the critical.

An investigation by ROTHER⁸ substantiates the above conclusion. From a rough theoretical investigation of the lowering of the ionization potential, he concluded that, at 8000 °K, the MADELUNG coefficient in Eq. (3) is of the order of unity only if the electron density is approximately equal to 10^{20} cm^{-3} or greater.

It should be also noted that BERLIN and MONTROLL's expression for ΔI is not accurate at concentrations of the order of the critical concentration, due to the effect of finite charged particle size or distance of closest approach. It can be shown⁹ that the effect of the finite distance of closest approach becomes important at electron densities somewhat below the critical concentration. However, the result would be to add positive terms to the expression for ΔI , and therefore, Eq. (7) can be expected to give an upper bound for the lowering of the ionization potential.

This work was supported by the U.S. Department of the Air Force under Contract Number AF 40(600)-748, Arnold Engineering Development Center.

⁸ H. ROTHER, Ann. Phys., Lpz. 2, 326 [1958].

⁹ D. P. DUCLOS, Arnold Engineering Development Center, Report AEDC-TN-60-192 [1960].

Paramagnetische Resonanz von Donatoren in Zinkoxyd

Von JÜRGEN SCHNEIDER und ARMIN RÄUBER

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 16 a, 712–714 [1961]; eingegangen am 19. Juni 1961)

Zur Messung der optischen und elektrischen Eigenschaften von Zinkoxyd dienen gewöhnlich Einkristalle, Sinterschichten oder dünne Aufdampfschichten. In diesen Präparationen ist Zinkoxyd ein n-Halbleiter, dessen Leitfähigkeit einem stöchiometrischen Überschuß an Zink zugeschrieben wird^{1, 2}. Durch Tempern der Proben in Zinkdampf bei erhöhter Temperatur und anschließendes Abschrecken können Donatoren in definierter Konzentration in das Gitter eingebaut werden. Die genaue Struktur dieser Donatoren scheint gegenwärtig noch nicht eindeutig festgelegt zu sein, da ein Zinküberschuß im Kristall, unter anderem, sowohl durch Sauerstofflücken als auch durch Zink auf Zwischen-gitterplatz realisiert werden kann. Auch durch die im folgenden beschriebenen EPR-Versuche konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, welche Donatoren-

typen tatsächlich vorliegen. Die Methoden der paramagnetischen Resonanz ergänzen jedoch die bisher durchgeführten Untersuchungen der optischen und elektrischen Eigenschaften des Zinkoxyds.

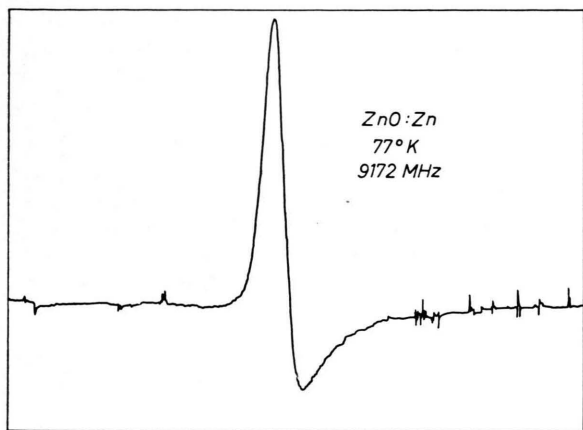
Für unsere Messungen benutzten wir ein Varian V-4500 EPR-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation. Die Mikrowellenfrequenz lag bei 9500 MHz. Von den beiden uns zur Verfügung stehenden ZnO-Einkristallen (ca. $0,5 \times 0,5 \times 7 \text{ mm}^3$) wurde der eine mit etwas metallischem Zink in einem evakuierten Quarzrohr abgeschmolzen, für 7 Stdn. auf 1150 °C erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgeschreckt.

Der vorher nahezu farblose Kristall zeigte nach dieser Dotierung eine intensive rötliche Tönung und eine stark erhöhte Leitfähigkeit, $25 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 300 °K und $7,7 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 77 °K, gemessen zwischen Indiumelektroden. Bei 300 °K ergab dieser Kristall eine verhältnismäßig schwache, unsymmetrische EPR-Linie, deren integrale Intensität bei 77 °K jedoch auf das 70-fache anstieg (Abb. 1). Vor der Dotierung des Kristalls ließ sich diese Linie bei 77 °K und voller Empfindlichkeit des Spektrometers gerade noch nachweisen. Der g -Faktor zeigte eine kleine aber eindeutige Anisotropie bezüglich der Orientierung der kristallographischen c -Achse im statischen Magnetfeld H_0 . Er betrug

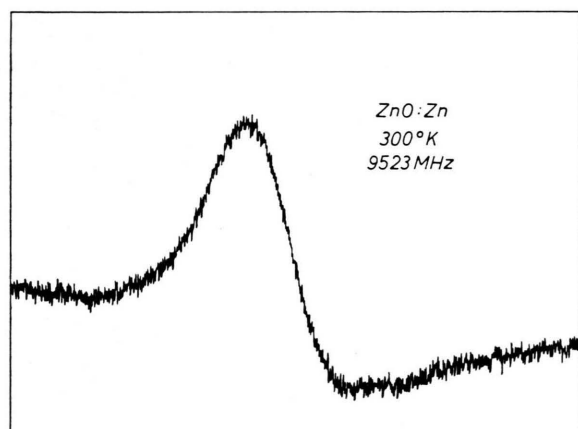
^{1, 2} Für eine zusammenfassende Darstellung der elektronischen Prozesse in ZnO siehe: G. HEILAND, E. MOLLWO u. F. STRÖCK-

MANN, Solid State Physics, Bd. 8, Acad. Press, New York 1959; A. R. HUTSON, J. Phys. Chem. Solids 8, 467 [1959].





a



b

Abb. 1. Paramagnetische Resonanz eines bei 1155 °C in Zinkdampf dotierten ZnO-Einkristalls; $H_0 \perp c$. Die Verstärkung bei 300 °K war 200-mal größer als bei 77 °K. Der waagerechte Strich entspricht 50 Gauß.

bei Zimmertemperatur $g_{\perp} = 1,953$ für $c \perp H_0$ und $g_{\parallel} = 1,956$ für $c \parallel H_0$. Bei 77 °K war $g_{\perp} = 1,955$. Eine Messung von g_{\parallel} war hier infolge der Geometrie des Dewar-Gefäßes nicht möglich. Die zwischen Punkten maximaler Ableitung gemessenen Linienbreiten betrugen 15 Gauß bei 300 °K und 4 Gauß bei 77 °K. Die Asymmetrie der Linie ist durch die hohe Ohmsche Leitfähigkeit des Kristalls bedingt. Die Skintiefe bei 9500 MHz ist vergleichbar mit den Dimensionen des Kristalls, und man erwartet dann, daß die Linienform durch eine Überlagerung von Dispersions- und Absorptionssignal zustande kommt³. Fernerhin wird hierdurch das Linienzentrum geringfügig nach höheren Feldstärken verschoben, so daß die an stark leitenden Einkristallen gemessenen g -Faktoren etwas kleiner aus-

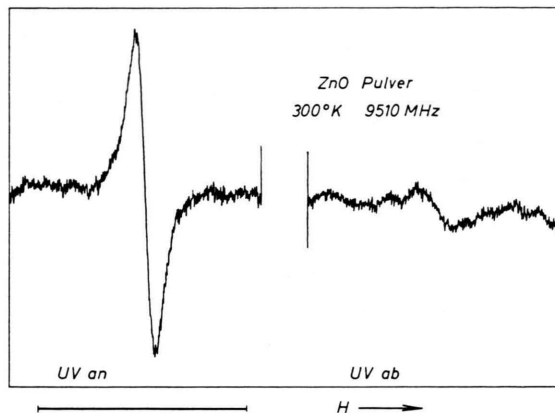


Abb. 2. Erhöhung des ERP-Signals von ZnO-Pulver bei UV-Bestrahlung mit einer Höchstdruck-Quecksilberdampfampe. $g_{\perp} = 1,957$, $H = 4,6$ Gauß. Der waagerechte Strich entspricht 50 Gauß. Die verbleibende schwache Linie bei abgeschaltetem UV war auch schon vor der Belichtung sichtbar.

fallen³. Feinkörnige ZnO-Pulverproben, welche unter gleichen Bedingungen mit Zink dotiert wurden, zeigten stets symmetrische EPR-Linien (siehe auch Abb. 2).

Ein zweiter ZnO-Kristall, der bei nur 590 °C in Zinkdampf dotiert wurde, ergab die gleiche EPR-Linie mit $g_{\perp} = 1,955$, jedoch in wesentlich schwächerer Intensität und daher nur bei 77 °K beobachtbar.

Um die Entstehungsbedingungen der EPR-Linie weiter zu verfolgen, wurde eine große Anzahl von ZnO-Pulverproben (Merck p. a.) untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die in beiden Einkristallen gefundene Linie schon in unbehandeltem Pulver bei voller Empfindlichkeit des Spektrometers bei 300 °K gerade noch nachweisbar war, bei 77 °K hingegen in starker Intensität auftrat. Neben der Dotierung in Zink- oder Cadmiumdampf bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1170 °C führte auch bloßes Erhitzen im Vakuum bei 400 °C bis 1150 °C zu einer starken Erhöhung des EPR-Signals. Die an 20 Pulverproben bestimmten g -Faktoren variierten zwischen 1,956 und 1,962. Eine größere Streuung zeigten die Linienbreiten: 4,6 bis 10,5 Gauß bei 300 °K bzw. 2,7 bis 6,1 Gauß bei 77 °K. Intensive EPR-Signale waren meist mit höheren Linienbreiten verbunden. In einigen Fällen zeigte sich unmittelbar nach der thermischen Behandlung eine zweite Linie bei $g = 2,002$, die jedoch, auch bei 77 °K, schon nach einigen Minuten wieder verschwand. Nach Dotierung mit Wasserstoff (Temperung in H_2 bei 615 °C bzw. 490 °C und Abschrecken auf 300 °K bzw. 77 °K) traten außer den beiden erwähnten Linien keine weiteren auf, insbesondere keine Dubletts, welche atomarem Wasserstoff oder OH-Radikalen zuzuordnen wären.

THOMAS⁴ fand, daß schwach Zn-dotierte ZnO-Kristalle einen großen Teil ihrer elektrischen Leitfähigkeit nach kurzem Tempern an Luft bei 550 °C wieder verlieren. Im Gegensatz hierzu zeigte die Intensität der in den

³ J. OWEN, M. E. BROWNE, V. ARP u. A. F. KIP, J. Phys. Chem. Solids **2**, 85 [1957].

⁴ D. G. THOMAS, J. Phys. Chem. Solids **3**, 229 [1957].

beiden Einkristallen wie in den zahlreichen Pulverproben gefundenen EPR-Linie eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Lagerung an Luft bei hoher Temperatur. Tempern bei 500 °C bis 600 °C führte zu keinerlei meßbarer Schwächung des EPR-Signals. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 900 °C bis 1000 °C konnte eine merkliche Schwächung der EPR-Intensität festgestellt werden. Die rötliche Färbung der stärker Zn-dotierten Proben verschwand hierbei schon nach kurzer Zeit und steht also in keinem direkten Zusammenhang mit dem Auftreten der EPR-Linie. Ein ähnliches Verhalten nach Temperung in Luft zeigt auch der schon vor vielen Jahren beobachtete Paramagnetismus von unbehandeltem ZnO-Pulver bei 77 °K⁵.

Unsere bisherigen EPR-Versuche lieferten keinen Anhalt für die Existenz von einwertigen Zn^+ -Ionen, bei denen sich das äußere ungepaarte 4s-Elektron in unmittelbarer Nähe des Zn^{++} -Rumpfes befindet. Da dieses kein Bahnmoment besitzt (Elektronenzustand $^2\text{S}_{1/2}$), erwartet man einen g -Faktor, der mit dem des freien Elektronenspins nahezu identisch sein sollte. Weiterhin müßte die EPR-Linie des einwertigen Zn^+ von sechs schwachen Satelliten umgeben sein, welche dem Isotop Zn^{67} (Häufigkeit 4,12%, Kernspin 5/2) zuzuordnen sind. Die Größe dieser Hyperfeinstruktur (HFS), durch magnetische Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin bedingt, ist für das einwertige Zn^{67} nicht bekannt; sie läßt sich aber aus derjenigen des isoelektronischen Cu^{64} zu $A=290$ Gauß abschätzen⁶. Wenn auch die einzelnen Zn^{67} -Satelliten 146-mal schwächer sind als die zentrale Linie, so hätten sie sich doch in den stark dotierten Proben nachweisen lassen müssen. Sie wurden indes nicht gefunden. Die obigen Überlegungen müssen jedoch modifiziert werden, wenn das äußere 4s-Elektron sehr locker an den Zn^{++} -Rumpf gebunden ist und diesen in größerer Entfernung „umkreist“. Die HFS-Aufspaltung kann dann gegenüber der des freien Ions stark reduziert werden, so daß die Zn^{67} -Satelliten in der zentralen Linie untergehen, wie es z. B. beim Lithium-Donator in Silicium der Fall ist.

Die negative Abweichung des g -Faktors von dem des

freien Elektronenspins, $g=2,0023$, sowie die starke Zunahme der Linienintensität bei tiefen Temperaturen, welche den durch den BOLTZMANN-Faktor bedingten Intensitätsgewinn bei weitem übertrifft, deuten darauf hin, daß die gefundene EPR-Linie einem paramagnetischen Donator zuzuordnen ist. Es ließ sich aus den bisherigen Messungen jedoch nicht mit Sicherheit entscheiden, ob das ungepaarte Elektron an ein überschüssiges Zinkion — etwa Zwischengitter-Zink, wie es häufig angenommen wird — oder an eine Sauerstoff-lücke gebunden ist. Die große Intensität der Linie bei tiefen Temperaturen deutet auf eine niedrige Ionisationsenergie des Donators hin, so daß die Bahn des ungepaarten Elektrons um die positive Haftstelle stark aufgeweitet sein dürfte. Dies ist auch der Fall bei dem von LAMBE und KIKUCHI⁷ kürzlich gefundenen Cl^- -Zentrum in CdS.

Die in dem bei 1150 °C dotierten ZnO-Kristall beobachtete Linie ließ sich bei voller Mikrowellenintensität und bei 77 °K leicht sättigen. Die Güte des rechteckigen TE_{012} -Resonators betrug etwa 7000, die auf ihn einfallende Mikrowellenleistung maximal 50 mW. Ein Teil der Linienbreite ist sicher inhomogener Natur, d. h. durch Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit Zn^{67} -Kernen bedingt. Es besteht daher einige Hoffnung, daß die genaue Struktur des paramagnetischen Donators in ZnO durch eine ENDOR-Analyse⁸ eindeutig aufgeklärt werden kann.

Bei Bestrahlung nicht dotierter Proben mit ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur nahm die Intensität der EPR-Linie merklich zu (Abb. 2). Vermutlich wirken die in den meisten ZnO-Proben schon vorhandenen ionisierten Donatoren als Fallen für die Photoelektronen. Nach Abschalten des ultravioletten Lichtes verschwand die Intensitätszunahme spontan.

Wir danken Herrn Professor MATOSSI für die Überlassung der ZnO-Kristalle und für die kritische Durchsicht des Manuskripts sowie Herrn Professor MECKE, der uns die Mittel des Instituts, insbesondere das EPR-Spektrometer zur Verfügung gestellt hat.

⁵ J. TURKEVICH u. P. W. SELWOOD, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1077 [1941].

⁶ N. F. RAMSEY, Molecular Beams, Clarendon Press, Oxford 1956.

⁷ J. LAMBE u. CH. KIKUCHI, J. Phys. Chem. Solids **8**, 492 [1959]. Die dort gegebene Diskussion von Größe und Anisotropie des g -Faktors dürfte auch für die in ZnO gefundene Linie zutreffen.

⁸ Siehe z. B. G. FEHER, J. Phys. Chem. Solids **8**, 486 [1959].

Die optischen Konstanten von Calciumfluorid im Ultraroten

VON GERHARD HEILMANN

Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M.
(Z. Naturforsch. **16 a**, 714—716 [1961]; eingegangen am 27. Mai 1961)

Von Calciumfluorid liegen keine ausführlicheren Messungen der optischen Konstanten vor. Die im Institut darüber angestellten Untersuchungen sind in einem Teilgebiet zum Abschluß gekommen, deren Resultat hier mitgeteilt wird.

Die optische Isotropie von CaF_2 ermöglicht die Bestimmung seiner optischen Konstanten n und k im Gebiet der ultraroten Reststrahlbande aus Reflexionsmessungen.

Dazu ist folgender Weg eingeschlagen worden: Nach ABELÈS¹ und BEATTIE^{2,3} lassen sich n und k aus dem Reflexionsvermögen senkrecht (r_s) und parallel (r_p) zur Einfallsebene schwingender Strahlung bei festem

¹ F. ABELÈS, Rev. Opt. (Théor. Instrum.) **31**, 127 [1952].

² J. R. BEATTIE u. G. K. T. CONN, Phil. Mag. **46**, 222 [1955].

³ Im Anhang sind die dort abgeleiteten Formeln in einer für das numerische Rechnen gut geeigneten Form angegeben.