

deuten lassen. Ein ähnliches Verhalten wurde von WATKINS³ auch für das System $\text{NaCl} : \text{Mn}^{++}$ gefunden, wo die Aktivierungsenergie der assoziierten Lücke, 0,52 eV, wesentlich geringer ist als die der freien Lücke, 0,86 eV.

Wir danken Herrn Professor MECKE und Herrn Professor MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse. Einer der Autoren, S. R. S., dankt auch der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das ihm gewährte Stipendium.

Hochaufgelöste Elektron-Spin-Resonanz am 1.3-Bisdiphenylen-allyl

Von K. H. HAUSSER

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg
(Z. Naturforsch. **17 a**, 158–161 [1962]; eingegangen am 20. Dezember 1961)

Am Beispiel des 1.3-Bisdiphenylen-allyl wurde eine Linienbreite der einzelnen Hyperfeinstruktur-Komponenten von 17 Milligaß erreicht. Die Konsequenzen dieser Auflösung für die Technik der ESR-Spektrometer, für die Theorie der Hyperfeinstruktur und für die Theorie der Relaxation und Linienbreite der ESR in Flüssigkeiten werden diskutiert.

Frühere Untersuchungen¹ hatten sich mit dem Zusammenhang zwischen den Relaxationsmechanismen und der Linienbreite und damit der Auflösbarkeit der Hyperfeinstruktur (HFS) der Elektron-Spin-Resonanz (ESR) beschäftigt. Dabei waren nach Auffindung des starken Einflusses des molekularen Sauerstoffs^{1b} in einer Reihe von Beispielen Linienbreiten von 65–70 Milligaß (≈ 200 kHz) gefunden worden. Diese Linienbreite ist infolge der Modulationsverbreiterung etwa die untere Grenze, die man bei Verwendung von 100 kHz Feldmodulation erwarten kann. Unter Verwendung eines Überlagerungsempfängers (Spektrometer der Firma Varian mit „Superhet Adapter“) ist es jetzt gelungen, HFS-Komponenten in etwa 60 Milligaß Abstand voneinander vollständig aufzulösen und dabei unter günstigsten Bedingungen eine Linienbreite von 17 Milligaß, gemessen zwischen den Umkehrpunkten der Ableitung, zu erreichen.

Das ESR-Spektrum des 1.3-Bisdiphenylen-allyl² ist in Abb. 1 a und b dargestellt, wobei man sich 1 b unmittelbar an 1 a angeschlossen denken muß. Es besteht aus zwei gleichen Teilen im Abstand von 13,2 Gauß; offenbar infolge Kopplung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Proton. Der mit Hilfe einer Protonenresonanz gemessene g -Faktor beträgt $g = 2,0028 \pm 0,0001$. In Abb. 2 ist der mittlere Teil von 1 a weiter auseinandergezogen und unter etwas anderen Bedingungen aufgenommen mit dem Ziel, unter Verzicht auf ein gutes Signal-Rauschverhältnis eine möglichst kleine Linienbreite zu erreichen; die auf diese Weise gemessene kleinste Linienbreite beträgt 17 ± 1 Milligaß.

Die hier erreichte Auflösung der Elektron-Spin-Resonanz führt zu Konsequenzen für die Technik der ESR-Spektrometer, für die Theorie der Hyperfeinstruktur

und für die Theorie der Relaxation und Linienbreite der ESR in Flüssigkeiten. Diese sollen im folgenden diskutiert werden.

I. ESR-Spektrometer

a) *Magnete*. Die dargestellten Spektren sind bei ca. 3400 Gauß mit einem Magneten der Firma Varian von 12 Zoll Poldurchmesser aufgenommen, $dH/dt \approx 2$ Gauß pro Stunde, die Zeitkonstante des phaseneempfindlichen Detektors betrug 10 sec. Die für diese Messungen erforderliche Homogenität und Kurzzeitstabilität von ca. 10^{-6} war gegeben. Bei Registrierzeiten von 7 Stunden ergaben sich jedoch auch nach vierundzwanzigstündigem Einlaufen in einem Raum mit konstanter Temperatur Abweichungen von der Linearität der Feldänderung (vgl. Pfeile in Abb. 1 a), die anscheinend auf einer nicht ausreichenden Langzeitstabilität des Magneten beruhen.

b) *Spektrometer*. Das in Abb. 2 dargestellte Spektrum ist zur Erzielung geringster Linienbreite an einer Lösung des Radikals in CS_2 mit einer Konzentration von ca. 10^{-5} mol Spins pro Liter aufgenommen. Die in den Hohlraumresonator einfallende Mikrowellenleistung betrug ca. 10^{-5} Watt, die Amplitude der 400-Hz-Feldmodulation ca. 5 Milligaß. Alle diese für hohe Auflösung notwendigen Maßnahmen, nämlich hohe Verdünnung, kleine Mikrowellenleistung und geringe Amplitude der niederfrequenten Feldmodulation, verschlechtern gleichzeitig das Signal-Rausch-Verhältnis. Aus diesem Grunde ist höchste Empfindlichkeit der Meßapparatur die wichtigste Voraussetzung für die hochauflösende ESR. Die höchstmögliche Empfindlichkeit dürfte sich bei dem gegenwärtigen Stand der Meßtechnik am besten durch einen Überlagerungsempfänger

¹ a) K. H. HAUSSER, Z. Naturforsch. **14 a**, 425 [1959], Arch. Sci. **12**, fasc. spéc. 195 [1959]; b) Naturwiss. **47**, 251 [1960], C. R. da 9^e Coll. Ampère, Pisa 1960.

² R. KUHN, Ang. Chem. **73**, 658 [1961].



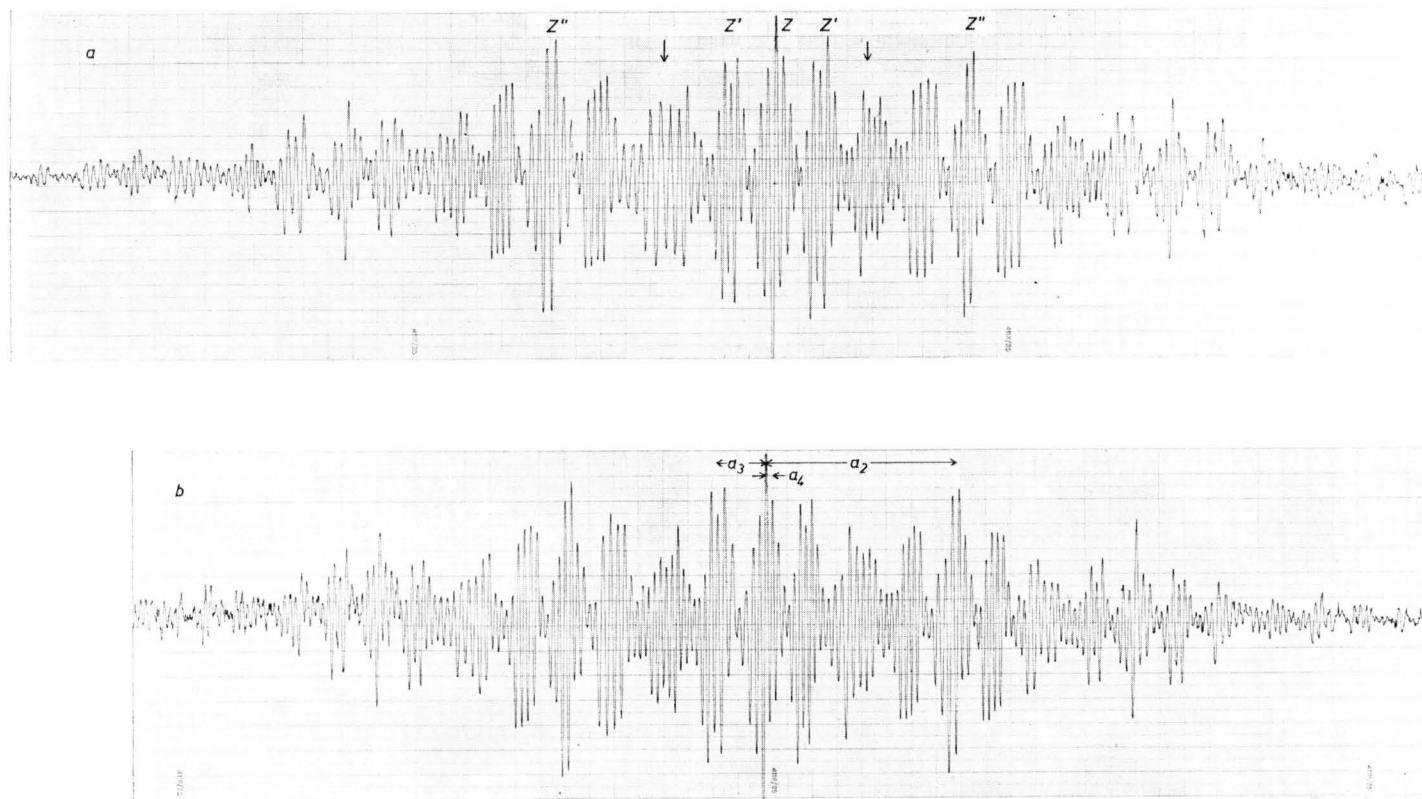


Abb. 1 a und b. ESR-Spektrum des 1.3-Bisdiphenylallyl in Schwefelkohlenstoff, Konzentration $c \approx 10^{-5}$ mol/l.
(1 Gauß entspricht hier ca. 15 mm, im Original ca. 45 mm.)

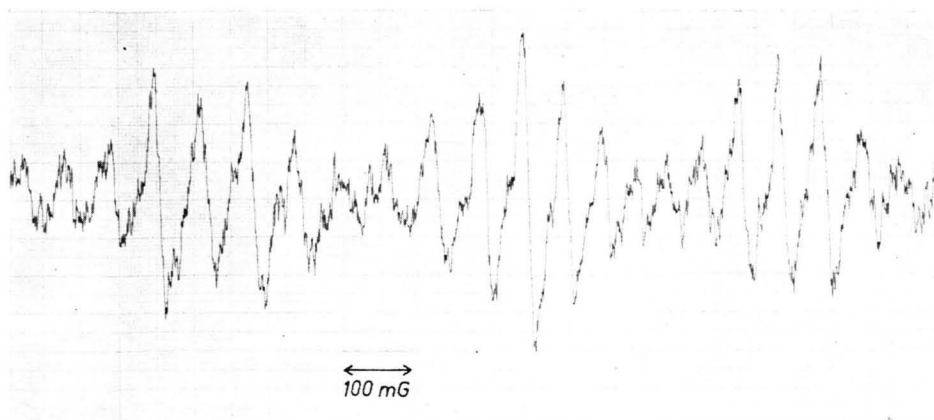


Abb. 2. Mittlerer Teil von Abb. 1 a mit minimaler Linienbreite, Einzelheiten siehe Text.

ger erreichen lassen, da hochfrequente Feldmodulation wegen der damit verbundenen Modulationsverbreiterung nicht in Frage kommt. Für die Zukunft ist vielleicht noch die Verwendung parametrischer Verstärker in Erwägung zu ziehen. Höhere Magnetfelder und Mikrowellenfrequenzen dagegen sind bei diesen Untersuchungen, bei denen das Signal-Rausch-Verhältnis durch die maximal zulässige Konzentration der ungepaarten Spins und nicht durch ein vorgegebenes Volumen bestimmt wird, vom Standpunkt der Empfindlichkeit kaum lohnend. Andererseits könnten höhere Feldstärken zur Aufklärung der in II diskutierten Effekte höherer Ordnung beitragen.

Neben hoher Empfindlichkeit ist auch eine Frequenzstabilisierung des Klystrons auf besser als 10^{-6} erforderlich, da langsame Schwankungen der Frequenz des Meßklystrons ebenso die Ursache der in I a durch Pfeile bezeichneten Nichtlinearitäten sein können. Dazu muß entweder die Temperatur des Hohlraumresonators konstant gehalten oder am besten dessen Eigenfrequenz automatisch nachgeregelt werden.

II. Theorie der Hyperfeinstruktur

Die größte Kopplungskonstante a_1 , durch die das Spektrum in zwei annähernd identische Teile aufgespalten wird, wurde mittels einer Protonenresonanz zu $a_1 = 13,2$ Gauß gemessen. Außerdem wird das Spektrum noch durch mindestens 3 weitere Kopplungskonstanten charakterisiert, deren Bestimmung wegen den in I erwähnten Nichtlinearitäten nur angenähert möglich ist. Ihre Werte betragen

$$a_2 \approx 1,89 \pm 0,1 \text{ Gauß}, \quad a_3 \approx 0,42 \pm 0,04 \text{ Gauß} \\ \text{und} \quad a_4 \approx 60 \pm 3 \text{ Milligauß.}$$

Die isotrope Hyperfeinstruktur sollte nach der bestehenden Theorie³ zu gleichen Intensitätsverhältnissen innerhalb der einzelnen Liniengruppe Z, Z' und Z'' führen, was nach Abb. 1 offensichtlich nicht der Fall ist.

Man erhält auch keine Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum, wenn man etwa anstatt a_3 zwei Kopplungskonstanten a_3' und a_3'' annimmt, die sich um $2a_4$ unterscheiden. Es ist nicht gelungen, das Spektrum im Rahmen der bestehenden Theorie der HFS zu analysieren, weder unter Aufteilung der 16 Protonen in 4 Gruppen zu je 4, wie es die Symmetrie des Moleküls nahelegt, noch durch Zusammenfassung in Gruppen zu 2, 4, 6 oder 8.

Schon früher^{1b} wurde am Beispiel von Wursters Blau darauf hingewiesen, daß mit der Verbesserung der Auflösung Anomalien in den Intensitätsverhältnissen auftreten und in bestimmten Fällen sogar die Anzahl der beobachteten HFS-Komponenten nicht mit der erwarteten übereinstimmt. Infolge der in dieser Arbeit erreichten weiteren Verbesserung der Auflösung um etwa einen Faktor 5 gegenüber Wursters Blau ist jetzt offenbar ein Zustand erreicht, wo eine Analyse der gemessenen Spektren ohne eine wesentlich genauere Theorie der HFS nicht mehr möglich ist. Andererseits sind die in Abb. 1 dargestellten Spektren geeignet, eine solche Theorie durch Vergleich mit dem Experiment zu prüfen.

III. Theorie der Linienbreite

KIVELSON⁴ hat sich ausführlich mit der Theorie der Linienbreite der ESR in Lösung beschäftigt. Da sowohl von ihm als auch von PAKE und TUTTLE⁵ frühere Arbeiten des Verfassers^{1a} zum Vergleich zwischen Theorie und Experiment herangezogen wurden, ist hier vielleicht eine Bemerkung angebracht. Bei diesen Ergebnissen ist der große Effekt des gelösten Sauerstoffs noch nicht berücksichtigt; sie sind daher durch die unterschiedlichen Mengen des gelösten Sauerstoffs verfälscht und infolgedessen zum Vergleich mit der Theorie ungeeignet.

Die wichtigsten Mechanismen, die Beiträge zur Linienbreite liefern, sind die magnetische Dipol-Dipol-Wech-

³ D. J. E. INGRAM, *Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance*, Butterworths, London 1958, S. 102 ff.

⁴ D. KIVELSON, *J. Chem. Phys.* **33**, 1094 [1960].

⁵ G. E. PAKE u. T. R. TUTTLE, *Phys. Rev., Letters* **3**, 423 [1959].

selwirkung, die Spin-Bahnpkopplung und die Austauschwechselwirkung. Die Entscheidung darüber, welche dieser Mechanismen die gemessene Linienbreite ganz oder überwiegend bestimmt, ist im Prinzip durch geeignete Variation der Lösungsmittel, der Konzentration und Temperatur, durch Analyse der Linienform sowie durch unabhängige Messungen von T_1 und T_2 möglich. Solche Messungen sind zur Zeit im Gange, über die Ergebnisse wird in einer 2. Mitteilung berichtet werden. Die Schwierigkeit besteht vor allem in dem schlechten

Signal-Rausch-Verhältnis, durch das z. B. eine weitere Verdünnung unmöglich gemacht wird. Andererseits muß man wissen, durch welchen Mechanismus die Linienbreite bestimmt wird, um entscheiden zu können, ob und durch welche Maßnahmen eine weitere Herabsetzung der Linienbreite noch möglich ist.

Meinen Mitarbeitern, Herrn H. BRUNNER und Herrn A. ÜBERLE, danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Der Einfluß von Halogendotierung auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Von U. BIRKHOLZ und G. HAACKE

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Frankfurt/Main

(Z. Naturforschg. 17 a, 161—165 [1962]; eingegangen am 27. Dezember 1961)

Die thermoelektrischen Eigenschaften des Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ für $0 \leq x \leq 1,2$ werden für Cl-, Br- und J-Dotierung untersucht. Im untersuchten Bereich gilt für den Streuparameter $r=0$. Aus den Meßwerten von Thermokraft und elektrischer Leitfähigkeit wird die Größe $(m/m_0)^{1/2} \cdot \mu_{kl}$ ermittelt. Sie fällt mit steigendem x . Für $x > 0$ ist sie bei J-Dotierung stets kleiner als bei Cl- und Br-Dotierung. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt erkennen, daß für $x=0$ die Ladungsträger an den thermischen Schwingungen des Gitters gestreut werden, während sich für $x > 0$ eine zusätzliche Streuung an neutralen Störstellen überlagert.

Die isomorphen Substanzen Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -reiche Proben des Systems $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ zeigen ohne Dotierung p-Leitung. Durch Zusatz von Donatoren läßt sich aber leicht eine optimale Elektronenkonzentration einstellen. Wirksame Donatoren sind die Elemente Cu, Ag, Cl, Br und J. Während die Halogene Gitterplätze besetzen, befinden sich Kupfer und Silber auf Zwischengitterplätzen und zeichnen sich durch sehr große Diffusionsgeschwindigkeiten aus. So konnte die von STOURAC¹ an CuBr-dotierten $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -Proben beobachtete zeitliche Änderung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit durch die Abscheidung von Kupfer an der Kristalloberfläche bei Anwesenheit von Sauerstoff erklärt werden². Für die vorliegenden Untersuchungen an n-leitenden $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -Präparaten im Bereich $0 \leq x \leq 1,2$ wurde deshalb als Dotierungsmaterial nur Chlor, Brom oder Jod verwendet. Die kupfer- bzw. silberfreien, nur mit einem Halogen dotierten Proben änderten auch nach langer Lagerung bei Temperaturen bis zu 150 °C ihre thermoelektrischen Eigenschaften nicht.

V Versuchsergebnisse

Die Untersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die durch gerichtete Kristallisation in evakuierten und abgeschmolzenen Quarzröhrchen hergestellt waren. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien betrug mindestens 99,999%. Zur Messung benutzte Proben hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 12 mm. An ihnen wurde die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur und teilweise auch zwischen 80 °K und 350 °K gemessen.

In Abb. 1 ist der Zusammenhang zwischen Thermokraft α , elektrischer Leitfähigkeit σ und dem Produkt $\alpha^2 \sigma$ für vier verschiedene Grundzusammensetzungen mit Chlordotierung dargestellt. Mit wachsendem Bi_2Se_3 -Gehalt sinkt bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit die Thermokraft. Der für die Berechnung der thermoelektrischen Effektivität wichtige $\alpha^2 \sigma$ -Wert nimmt ebenfalls mit steigendem Anteil an Bi_2Se_3 ab. Hervorzuheben ist, daß das Maximum von $\alpha^2 \sigma$ für alle vier untersuchten Grundzusammensetzungen stets bei der gleichen Thermokraft von 170 $\mu\text{V}/\text{Grad}$ erreicht wird. Aus der Konstanz dieser optimalen Thermokraft α_{opt} lassen sich Rück-

¹ L. STOURAC, Czech. J. Phys. 9, 717 [1959].

² G. HAACKE, Z. angew. Phys., im Druck.