

Die Verteilung von OH⁻-Ionen in NaF

Von EBERHARD FREYTAG

Aus dem Institut für Optik und Spektroskopie der Forschungsgemeinschaft
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforschg. 18 a, 19–20 [1963]; eingegangen am 17. September 1962)

Der effektive Verteilungskoeffizient für OH⁻-Ionen in NaF wird durch Planimetrieren der OH-Absorptionsbande bei 2,76 μm zu $0,59 \pm 0,05$ bestimmt. Die Absolutkonzentration betrug etwa $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Bei der Züchtung von Einkristallen werden auch die unvermeidlich in der Schmelze vorhandenen Verunreinigungen mit in den Kristall eingebaut. Der Einbau erfolgt jedoch nur zu einem bestimmten Bruchteil A , der als Verteilungskoeffizient bezeichnet wird. Dieser Verteilungskoeffizient A hängt von den Gleichgewichtsbedingungen an der Phasengrenze Flüssigkeit–Kristall ab und kann dem Phasendiagramm entnommen werden. Für kleine Verunreinigungskonzentrationen ist er meist kleiner als 1. Bei fortschreitender Kristallisation wird dann die Restschmelze ständig mit Verunreinigung angereichert, von der stets der gleiche Bruchteil A in das Kristallgitter eingebaut wird. Für die Verteilung der Verunreinigung auf die Höhe des Kristalls erhält man

$$c_k/c_0 = A(1 - H/H_0)^{A-1},$$

wo c_0 die Anfangskonzentration, c_k die Konzentration der Verunreinigung in der Höhe H im Kristall, H_0 die ursprüngliche Höhe der Schmelze ist¹. Diese Formel gilt nur, solange beim STOCKBARGER-Verfahren die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze groß gegen die Senkgeschwindigkeit des Tiegels ist².

Die Unbekannten A und H_0 kann man ermitteln, wenn man an einem Kristall in verschiedenen Höhen H die Verunreinigungskonzentration c_k oder einen ihr proportionalen Wert mißt. Trägt man dann $\log(c_k) + \text{const}$ über $\log(1 - H/H_0)$ auf, so kann man durch Probieren den Wert H_0 ermitteln, der die beste Gerade liefert. Die Steigung der Geraden ergibt dann den Wert von A .

Konzentrationsbestimmungen der Verunreinigung OH⁻ lassen sich sowohl im UV als auch im IR durchführen: die infrarote Absorption von OH liegt bei 2,76 μm (3600 K)³, die ultraviolette Absorption von OH⁻ in NaF bei 150 nm (8,3 eV)⁴. Im UV ermittelt man direkt das Produkt Nf nach der SMAKULA-Gleichung⁵ (N Zentrenzahl pro cm, f Oszilla-

torenstärke), muß aber den Kristall spalten und hat damit eine ungenauere Ortsbestimmung, wenn die Spaltflächen nicht senkrecht zur Tiegelachse liegen. Außerdem muß man einen höheren experimentellen Aufwand in Kauf nehmen, wenn die Bande wie hier im Vakuum-UV liegt. Im IR dagegen ermittelt man aus der integralen Absorption nur der Konzentration proportionale Größen und braucht größere Schichtdicken, kann dadurch aber einen ungeteilten Kristall benutzen und hat einen geringeren Aufwand, wenn ein IR-Spektrophotometer zur Verfügung steht.

Messungen der Absorption von OH in NaF wurden daher mit einem Ultrarot-Spektrophotometer UR 10 vom VEB Carl Zeiss Jena durchgeführt. Der Kristall war im VEB Carl Zeiss nach dem STOCKBARGER-Verfahren gezogen worden. Das Absorptionsspektrum wurde in Abhängigkeit von der Höhe registriert und die integrale Absorption der Bande bei 3600 K durch Planimetrieren der Fläche nach BOURGIN⁶ bestimmt. Das Ergebnis der Messungen zeigt die Abbildung, in der die relativen Konzentrationen c_k/c_0 logarithmisch über $\log(1 - H/H_0)$ auf-

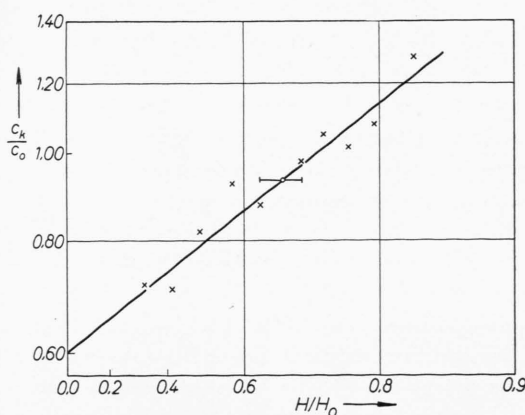


Abb. 1. Relative Konzentration der OH-Einlagerung in NaF in Abhängigkeit von der relativen Höhe.

¹ G. SCHREIBER u. R. SCHUBERT, Z. phys. Chem. **206**, 102 [1956].

² W. G. PFANN, Zone Melting, J. Wiley, New York 1958.

³ L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff, Darmstadt 1955.

⁴ E. FREYTAG, Naturwiss. **48**, 298 [1961].

⁵ A. SMAKULA, Z. Phys. **63**, 762 [1930].

⁶ Siehe W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Steinkopff, Darmstadt 1954, S. 240.



getragen sind. Der Maßstab der Ordinate ist dabei nachträglich entsprechend dem Wert von A eingetragen worden. Aus der Steigung der durch die Meßpunkte gelegten Geraden ergibt sich der Verteilungskoeffizient von OH^- in NaF zu $0,59 \pm 0,05$. Die Fehlergrenze wurde dabei aus den verschiedenen Werten für A ermittelt, die man bei anderer Wahl von H_0 erhält.

Für $H/H_0 = 0,67$ wurde das Produkt Nf nach der SMAKULA-Gleichung aus der ultravioletten Absorptionsbande bei 8,3 eV zu $Nf = 4,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Schätzt man f mit 0,2 ab⁷, so ist $N = 2,4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Bei dem angegebenen Abszissenwert ist der Punkt mit seinem relativ großen Fehlerbereich für H/H_0 in die Gerade eingetragen und kann als Eichpunkt für die Zentrenkonzentration dienen.

⁷ E. FREYTAG, Veröffentlichung demnächst.

⁸ J. ROLFE, Phys. Rev. Letters 1, 56 [1958].

Verteilungskoeffizienten von Anionen in Alkalihalogenid-Kristallen sind bisher noch nicht gemessen worden. ROLFE⁸ schätzt, daß A für OH^- in NaCl, KCl und KBr nahe bei 1 liegt. McFEE⁹ untersucht den Einbau von K und Cu in NaCl; dabei ergeben sich Werte von $A_K = 0,16 - 0,19$ und $A_{\text{Cu}} = 0,06$. SÜE, PAULY und NOUAILLE¹⁰ bestimmen die Verteilungskoeffizienten verschiedener Ionen in KNO_3 (Na 0,23; Sr 0,20; SO_4 0,1; PO_4 0,03). Der hier gefundene Wert $A = 0,59$ liegt also relativ hoch. Er wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß das OH^- -Ion die gleiche Elektronenzahl besitzt wie das F^- -Ion und sich daher weitgehend isomorph in das Kristallgitter einbauen dürfte. Theoretische Berechnungen von Verteilungskoeffizienten liegen noch nicht vor.

⁹ R. H. McFEE, J. Chem. Phys. 15, 856 [1947].

¹⁰ P. SÜE, J. PAULY u. A. NOUAILLE, C. R. Acad. Sci., Paris 244, 1212 [1957].

Paramagnetische Resonanz eines photoempfindlichen Zentrums in Lithium-dotierten ZnO-Kristallen

Von JÜRGEN SCHNEIDER und ORTWIN SCHIRMER

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 18 a, 20—23 [1963]; eingegangen am 2. November 1962)

An electron spin resonance signal has been observed in Li-doped ZnO crystals after UV illumination at 77 °K. The spectrum has axial symmetry around the c -axis of the hexagonal crystal and shows for $H \perp c$ a well resolved quartet pattern because of an interaction of the unpaired spin with a Li^{2+} nucleus. The responsible center is probably a hole, trapped predominantly on that oxygen ion, nearest to a substitutional Li^+ , which is in the direction of the polar c -axis of the ZnO crystal. The intensity of the esr-signal could be quenched or enhanced by subsequent illumination with visible or infrared light. This effect was usually accompanied by charge transfer processes between the lithium center and iron impurities.

Der Einbau von Lithium in das ZnO-Gitter kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: Unter reduzierenden Bedingungen erhöht das eingebaute Lithium die elektronische Leitfähigkeit des ZnO-Kristalles, in oxydierender Atmosphäre wird hingegen die Leitfähigkeit stark herabgesetzt. Es wurde vorgeschlagen, daß im ersten Fall das Lithium als Donator auf einem Zwischengitterplatz eingebaut wird, im zweiten Fall jedoch als Li^+ ein Zinkion substituiert¹.

Wir möchten an dieser Stelle über die paramagnetische Resonanz (EPR) in synthetischen ZnO-Kristallen² berichten, welche von substitutionellem Lithium herrührt. Das EPR-Signal trat auf nach UV-Bestrahlung bei 77 °K. Die Kristalle zeigten eine orange Lumineszenz und Thermolumineszenz.

Analyse des EPR-Spektrums

Die Messungen wurden mit einem Varian-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation durchgeführt. Liegt das statische Magnetfeld H senkrecht zur c -Achse des hexagonalen Kristalles, so beobachtet man ein gut aufgelöstes Quartett, siehe Abb. 1 a, welches, wie weiter unten gezeigt wird, einem an einem Sauerstoffion lokalisiertem Loch zugeordnet werden kann, das mit dem Kernspin $I = 3/2$ des 92,6%-Isotopes Li^7 schwach koppelt. Der Schwerpunkt des Quartetts liegt bei

$$g_{\perp} = 2,0260 \pm 0,0003.$$

Der Feldabstand aufeinander folgender Komponenten beträgt 1,88, 1,76 und 1,84 Gauss. Dieser nimmt kontinuierlich ab, wenn der Kristall aus der

¹ J. J. LANDER, J. Phys. Chem. Solids 15, 324 [1960].

² Die Lithium-dotierten ZnO-Kristalle wurden uns freund-

licherweise von Herrn Dr. G. BOGNER, Erlangen, zur Verfügung gestellt.