

# Die Verteilung von OH<sup>-</sup>-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<sup>-</sup>-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 ist<sup>1</sup>. Diese Formel gilt nur, solange beim STOCKBARGER-Verfahren die Diffusionsgeschwindigkeit in der Schmelze groß gegen die Senkgeschwindigkeit des Tiegels ist<sup>2</sup>.

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<sup>-</sup> lassen sich sowohl im UV als auch im IR durchführen: die infrarote Absorption von OH liegt bei 2,76 μm (3600 K)<sup>3</sup>, die ultraviolette Absorption von OH<sup>-</sup> in NaF bei 150 nm (8,3 eV)<sup>4</sup>. Im UV ermittelt man direkt das Produkt  $N f$  nach der SMAKULA-Gleichung<sup>5</sup> ( $N$  Zentrenzahl pro cm,  $f$  Oszillatorenstärke), 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-Spektralphotometer UR 10 vom VEB Carl Zeiss Jena durchgeführt. Der Kristall war im VEB Carl Zeiss nach dem STOCKBARGER-Verfahren gezogen worden. Das Absorptionspektrum wurde in Abhängigkeit von der Höhe registriert und die integrale Absorption der Bande bei 3600 K durch Planimetrieren der Fläche nach BOURGIN<sup>6</sup> 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-

gezeichnet sind. Die Geraden schneiden die horizontale Achse bei  $\log(1 - H/H_0) = 0$ , was  $H = H_0$  bedeutet. Die Steigung der Geraden ist gleich  $A$ .

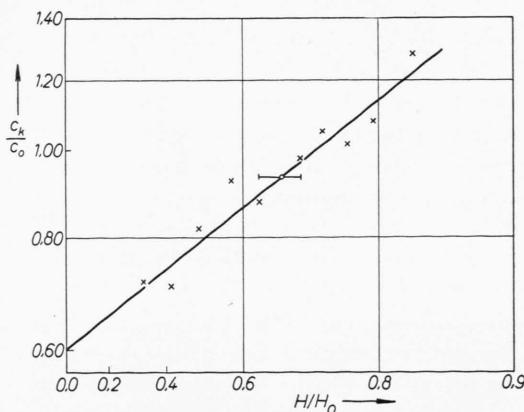


Abb. 1. Relative Konzentration der OH-Einlagerung in NaF in Abhängigkeit von der relativen Höhe.

<sup>4</sup> E. FREYTAG, Naturwiss. 48, 298 [1961].

<sup>5</sup> A. SMAKULA, Z. Phys. 63, 762 [1930].

<sup>6</sup> Siehe W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Steinkopff, Darmstadt 1954, S. 240.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht:  
Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

getragen sind. Der Maßstab der Ordinate ist dabei nachträglich entsprechend dem Wert von  $A$  einge tragen worden. Aus der Steigung der durch die Meßpunkte gelegten Geraden ergibt sich der Verteilungskoeffizient von  $\text{OH}^-$  in  $\text{NaF}$  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  $8,3 \text{ eV}$  zu  $Nf = 4,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt. Schätzt man  $f$  mit 0,2 ab<sup>7</sup>, 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.

<sup>7</sup> E. FREYTAG, Veröffentlichung demnächst.

<sup>8</sup> J. ROLFE, Phys. Rev. Letters 1, 56 [1958].

Verteilungskoeffizienten von Anionen in Alkali halogenid-Kristallen sind bisher noch nicht gemessen worden. ROLFE<sup>8</sup> schätzt, daß  $A$  für  $\text{OH}^-$  in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KBr}$  nahe bei 1 liegt. McFEE<sup>9</sup> untersucht den Einbau von K und Cu in  $\text{NaCl}$ ; dabei ergeben sich Werte von  $A_K = 0,16 - 0,19$  und  $A_{\text{Cu}} = 0,06$ . SÜE, PAULY und NOUAILLE<sup>10</sup> bestimmen die Verteilungskoeffizienten verschiedener Ionen in  $\text{KNO}_3$  ( $\text{Na} 0,23$ ;  $\text{Sr} 0,20$ ;  $\text{SO}_4 0,1$ ;  $\text{PO}_4 0,03$ ). Der hier gefundene Wert  $A = 0,59$  liegt also relativ hoch. Er wird aber verständlich, wenn man bedenkt, daß das  $\text{OH}^-$ -Ion die gleiche Elektronenzahl besitzt wie das  $\text{F}^-$ -Ion und sich daher weitgehend isomorph in das Kristallgitter einbauen dürfte. Theoretische Berechnungen von Verteilungskoeffizienten liegen noch nicht vor.

<sup>9</sup> R. H. McFEE, J. Chem. Phys. 15, 856 [1947].

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

## Paramagnetische Resonanz eines photoempfindlichen Zentrums in Lithium-dotierten $\text{ZnO}$ -Kristallen

Von JÜRGEN SCHNEIDER und ORTWIN SCHIRMER

Aus dem Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg i. Br.

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

An electron spin resonance signal has been observed in Li-doped  $\text{ZnO}$  crystals after UV illumination at  $77^\circ\text{K}$ . 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  $\text{Li}^7$  nucleus. The responsible center is probably a hole, trapped predominantly on that oxygen ion, nearest to a substitutional  $\text{Li}^+$ , which is in the direction of the polar  $c$ -axis of the  $\text{ZnO}$  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  $\text{ZnO}$ -Gitter kann auf zwei verschiedene Weisen erfolgen: Unter reduzierenden Bedingungen erhöht das eingebaute Lithium die elektronische Leitfähigkeit des  $\text{ZnO}$ -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  $\text{Li}^+$  ein Zinkion substituiert<sup>1</sup>.

Wir möchten an dieser Stelle über die paramagnetische Resonanz (EPR) in synthetischen  $\text{ZnO}$ -Kristallen<sup>2</sup> berichten, welche von substitutionellem Lithium herrührt. Das EPR-Signal trat auf nach UV-Bestrahlung bei  $77^\circ\text{K}$ . Die Kristalle zeigten eine orange Lumineszenz und Thermolumineszenz.

<sup>1</sup> J. J. LANDER, J. Phys. Chem. Solids 15, 324 [1960].

<sup>2</sup> Die Lithium-dotierten  $\text{ZnO}$ -Kristalle wurden uns freund-

### 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  $\text{Li}^7$  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

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