

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  $\text{OH}^-$  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 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 Alkalihalogenid-Kristallen sind bisher noch nicht gemessen worden. ROLFE<sup>8</sup> schätzt, daß  $A$  für  $\text{OH}^-$  in NaCl, KCl und KBr nahe bei 1 liegt. McFEE<sup>9</sup> 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 NOUAILLE<sup>10</sup> bestimmen die Verteilungskoeffizienten verschiedener Ionen in  $\text{KNO}_3$  (Na 0,23; 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 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  $\text{Li}^2$  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 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  $\text{Li}^+$  ein Zinkion substituiert<sup>1</sup>.

Wir möchten an dieser Stelle über die paramagnetische Resonanz (EPR) in synthetischen ZnO-Kristallen<sup>2</sup> 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.

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

<sup>2</sup> Die Lithium-dotierten 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.



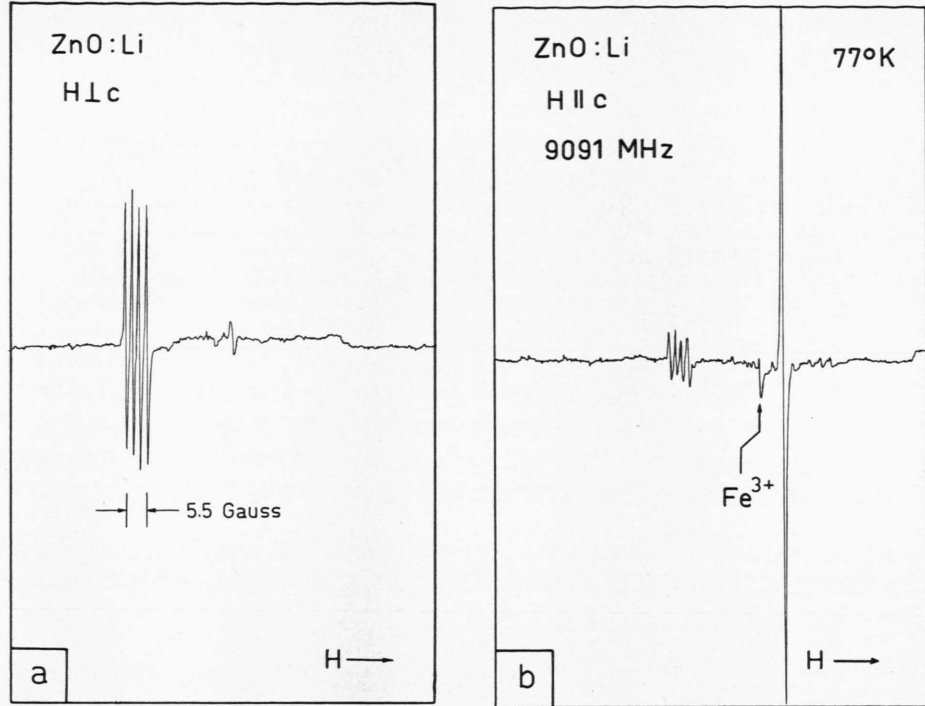
Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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 digitalized 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.

Abb. 1. EPR-Spektrum eines Lithium-dotierten ZnO-Kristalles nach UV-Bestrahlung bei 77°K für die Orientierung  $H \perp c$  (a) und  $H \parallel c$  (b), aufgenommen bei konstanter Empfindlichkeit des EPR-Spektrometers. Für  $H \parallel c$  ist auch die zentrale  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ -Linie des  $\text{Fe}^{3+}$  zu erkennen.



Orientierung  $H \perp c$  herausgedreht wird, und für  $H \parallel c$  ist nur noch eine einzige scharfe Linie bei

$$g_{\parallel} = 2,0035 \pm 0,0003$$

zu erkennen (siehe Abb. 1 b). Neben dem intensiven Quartett für die Orientierung  $H \perp c$ , welches für  $H \parallel c$  in eine einzelne scharfe Linie zusammenfällt, sind in Abb. 1 a, b weitere schwächere Satelliten zu erkennen, für  $H \parallel c$  insbesondere ein Quartett geringerer Intensität sowie die zentrale  $M = -1/2 \rightarrow +1/2$ -Linie von  $\text{Fe}^{3+}$ -Verunreinigungen. Im Gegensatz zu dem intensiven EPR-Spektrum, welches die hexagonale  $c$ -Achse als Symmetrieachse besitzt, zeigen einige der in Abb. 1 a, b erkennbaren Satelliten eine starke Winkelabhängigkeit gegenüber einer Drehung um  $c$  mit einer Periodizität von  $60^\circ$ .

Das intensive Spektrum läßt sich mit dem folgenden axialsymmetrischen Spin-HAMILTON-Operator analysieren:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) \\ & + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) \\ & + P [I_z^2 - (I/3)(I+1)] \\ & - g_{\parallel}^n \beta^n H_z I_z - g_{\perp}^n \beta^n (H_x I_x + H_y I_y). \end{aligned} \quad (1)$$

Die beiden ersten und die beiden letzten Terme beschreiben die Elektronen- bzw. die Kern-ZEEMAN-

Energie, mit  $S = 1/2$  und  $I = 3/2$ , die zu  $A$  und  $B$  proportionalen Operatoren die anisotrope Hyperfeinstruktur, d. h. die Kopplung zwischen Elektronenspin und Kernspin, und schließlich der zu  $P$  proportionale Operator die Quadrupol-Kopplung des  $\text{Li}^{7+}$ -Kernes mit der Axialkomponente des elektrischen Kristallfeldes.

Die exakte Berechnung der Eigenwerte des Operators (1) führt bei beliebiger Orientierung des Kristalles bezüglich  $H$  auf einige Schwierigkeiten, da im vorliegenden Falle die Hyperfeinstruktur stark anisotrop ist und vergleichbar mit der Kern-ZEEMAN-Energie, so daß die von BLEANEY<sup>3</sup> angegebenen Formeln ihre Gültigkeit verlieren. Geschlossene Lösungen existieren jedoch für die Sonderfälle  $H \parallel c$ :

$$W(M, m) = g_{\parallel} \beta H M + A M m - P[m^2 - (I/3)(I+1)] - g_{\parallel}^n \beta^n H m \quad (2)$$

und  $H \perp c$ :

$$\begin{aligned} W(M, \pm 3/2) &= g_{\perp} \beta H M \mp R/2 \pm \sqrt{R^2 \mp R P + P^2}, \\ W(M, \pm 1/2) &= g_{\perp} \beta H M \pm R/2 \pm \sqrt{R^2 \pm R P + P^2} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{mit} \quad R(M) = B M - g_{\perp}^n \beta^n H.$$

Die Elektronenspin- und Kernspinkquantenzahlen  $M$  und  $m$  können die Werte  $\pm 1/2$  und  $\pm 3/2$ ,  $\pm 1/2$

<sup>3</sup> B. BLEANEY, Phil. Mag. **42**, 441 [1951].

annehmen. Die Beziehungen (2) und (3) gelten unter der vereinfachenden Annahme, daß die Elektronen-ZEEMAN-Energie sehr groß gegenüber den Hyperfeinstruktur-Energien ist, so daß Terme der Ordnung  $B^2/H$  etc. vernachlässigt werden können, was im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist. Die für  $H \parallel c$  und  $H \perp c$  beobachteten Spektren entsprechen den Übergängen  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m = 0$ . Bei schrägen Orientierungen waren auch zusätzliche Linien vergleichbarer Intensität zu beobachten, welche vermutlich den „verbotenen“ Übergängen  $\Delta M = \pm 1$  und  $\Delta m = \pm 1$  zuzuordnen sind.

Die Analyse des Spektrums  $H \perp c$  mit Hilfe von (3) ergibt:

$$|B| = 1,86 \pm 0,02 \text{ Gauss.}$$

Eine schwache Quadrupol-Kopplung mit

$$|P| = 0,7 \pm 0,1 \text{ Gauss}$$

erklärt die geringere Aufspaltung der beiden zentralen Komponenten des  $\text{Li}^7$ -Quartetts. Der  $g$ -Faktor des  $\text{Li}^7$ -Kernes wurde als isotrop und identisch mit dem von  $\text{Li}^7$  in diamagnetischen Lithium-Verbindungen angenommen.

Da die  $\text{Li}^7$ -Hyperfeinstruktur für  $H \parallel c$  nicht mehr auflösbar ist, können wir für  $A$  lediglich eine obere Grenze aus der Linienbreite angeben:

$$3|A| \leq 1 \text{ Gauss.}$$

Eine Diskussion der Eigenwertgleichungen von (1) bei allgemeiner Orientierung des Kristalles bezüglich  $H$  findet sich in einer Arbeit von WOODBURY und LUDWIG<sup>4</sup>.

Ein Teil der in Abb. 1 a, b ersichtlichen Satelliten entspricht nahezu axialsymmetrischen Komplexen, welche ungefähr in Richtung der drei anderen Lithium-Sauerstoff-Bindungsachsen liegen und sich bezüglich  $g$ -Faktor und Hyperfeinstruktur nicht wesentlich von dem längs der  $c$ -Achse orientierten Zentrum unterscheiden.

### Die Struktur des Lithium-Zentrums

Im Grundzustand hat man vermutlich ein diamagnetisches  $\text{Li}^+$ -Ion auf einem Zinkplatz vorliegen, welches nach UV-Bestrahlung bei 77 °K ein Loch

fangen kann. Infolge der außerordentlich hohen Ionisationsenergie des  $\text{Li}^+$ , welche für das freie Ion 75,6 eV beträgt, wird das Loch jedoch überwiegend an den Sauerstoffionen lokalisiert sein. Durch die starke Axialkomponente des elektrischen Kristallfeldes längs der polaren  $c$ -Achse wird ferner das Loch überwiegend an dasjenige Sauerstoffion gepreßt, welches vom  $\text{Li}^+$  her gesehen in Richtung der  $c$ -Achse liegt.

Dieses Modell ist mit dem EPR-Spektrum des Lithium-Zentrums in guter Übereinstimmung: Die  $\text{Li}^7$ -Hyperfeinstruktur ist um Größenordnungen kleiner als man für eine  $\text{Li}^{2+}$ -Konfiguration erwarten würde<sup>5</sup>. Das ungepaarte Elektron<sup>6</sup> wird daher hauptsächlich an einem Sauerstoffion lokalisiert sein, und zwar an dem in Richtung der  $c$ -Achse, da diese die Symmetrieachse des EPR-Spektrums ist. Die Abweichung des  $g$ -Faktors von dem des freien Elektronenspins,  $g_0 = 2,0023$ , ist positiv und maximal für  $g_{\perp}$ , während  $g_{\parallel}$  nur unwesentlich von  $g_0$  differiert. Eine einfache LCAO-Betrachtung, wie sie von WATKINS und CORBETT<sup>7</sup> bei der Diskussion paramagnetischer Zentren in bestrahltem Silicium durchgeführt wurde, läßt uns den Bindungszustand des Elektrons folgendermaßen charakterisieren: Im Grundzustand des paramagnetischen Zentrums befindet sich das ungepaarte Elektron am Sauerstoff in einer  $sp^3$ -ähnlichen Bahn, welche auf das  $\text{Li}^+$  gerichtet ist. Angeregte Zustände des Zentrums, welche durch die Spin-Bahn-Kopplung zu einem positiven  $g$ -shift beisteuern, entstehen durch Überführung eines Elektrons aus den drei abgepaarten Bindungen, welche der Sauerstoff mit den dem  $\text{Li}^+$  gegenüberliegenden Zink-Atomen bildet, in die halbgefüllte Bahn. Die Theorie sagt dann voraus<sup>7</sup>, daß  $\Delta g_{\perp}$  positiv ist und  $\Delta g_{\parallel} = 0$ , in qualitativer Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhalten.

### Weitere Untersuchungen

Wie schon anfangs erwähnt wurde, führt der Einbau von substitutionellem Lithium zu einer starken Verringerung der elektronischen Leitfähigkeit des ZnO. Daher zeigten die Lithium-dotierten Kristalle auch nicht die EPR-Linie bei  $g = 1,95$ , welche für

<sup>4</sup> H. H. WOODBURY u. G. W. LUDWIG, Phys. Rev. **124**, 1083 [1961].

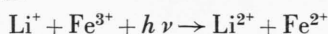
<sup>5</sup> Für ein freies  $\text{Li}^{2+}$ -Ion ergibt sich aus der Hyperfeinstruktur des isoelektronischen atomaren Wasserstoffs:  $A = 14\,900 \text{ MHz}$ .

<sup>6</sup> Streng genommen natürlich ein Loch, da man eine  $O^-$ -Konfiguration vorliegen hat.

<sup>7</sup> G. D. WATKINS u. J. W. CORBETT, Phys. Rev. **121**, 1001 [1961]; Disc. Faraday Soc. **31**, 86 [1961].



n-leitendes ZnO charakteristisch ist<sup>8</sup>. Hingegen fanden wir schon vor der UV-Bestrahlung das EPR-Spektrum des dreiwertigen Eisens<sup>9,10</sup>. Dies ist durchaus verständlich, da sich die überschüssige bzw. fehlende positive Ladung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Li}^+$  gegenseitig kompensieren<sup>10</sup>. Nach der UV-Bestrahlung trat dann zusätzlich das Spektrum des Lithium-Zentrums auf, während die Intensität des  $\text{Fe}^{3+}$ -Spektrums stark abnahm. Offensichtlich hat man den Mechanismus



vorliegen, wobei unter  $\text{Li}^{2+}$  das oben diskutierte Lithium-Zentrum verstanden sei. Das dreiwertige Eisen wirkt also als Elektronenfalle. Durch zusätzliche Einstrahlung von sichtbarem und ultrarotem

Licht nach der UV-Anregung wird die Intensität des Lithium-Zentrums stark herabgesetzt, während das EPR-Signal des  $\text{Fe}^{3+}$  gleichzeitig stark ansteigt, da die vom Lithium-Zentrum abgespaltenen Löcher von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen eingefangen werden können.

Die Quartett-Struktur des Lithium-Spektrums ließ sich auch an ZnO-Pulver-Proben beobachten, welche einige Stunden in Alkalihalogenid-Schmelze ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ) bei  $800^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  getempert wurden. Das eingewanderte Lithium war vermutlich als Verunreinigung in den Alkalihalogeniden vorhanden.

Wir danken Herrn Prof. R. MECKE und Herrn Prof. W. MAIER für die Bereitstellung der Mittel des Instituts und für ihr dieser Arbeit entgegengebrachtes Interesse.

<sup>8</sup> J. SCHNEIDER u. A. RÄUBER, Z. Naturforschg. **16 a**, 712 [1961].

<sup>9</sup> J. SCHNEIDER, Z. Naturforschg. **17 a**, 189 [1962].

<sup>10</sup> W. M. WALSH JR. u. L. W. RUPP JR., Phys. Rev. **126**, 952 [1962].

## Zur Frage der Kristallbildung aus der Metallschmelze

Von H. RICHTER und G. BREITLING

Aus dem Röntgeninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart  
und dem Medizinischen Strahleninstitut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 23–26 [1963]; eingegangen am 2. April 1962)

Nach neueren Untersuchungen mit RÖNTGEN- und Elektronenstrahlen bilden sich in kleinsten Bereichen der Metallschmelze Atomanordnungen nach Art der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur immer wieder von neuem, um gleichzeitig an anderen Stellen ineinander oder in die ungeordnete Atomverteilung überzugehen. Die geordneten Bereiche mit Abmessungen  $< 20 \text{ \AA}$  stellen Subkeime der Kugelmodell- und der Flächengitter-Struktur mit Streuung nach DEBYE dar. Die Subkeime sind es, die den Streubildern von Metallschmelzen das charakteristische Aussehen geben. Bilden sich beim Abkühlen der Schmelze aus einzelnen Subkeimen der Flächengitter-Struktur Keime heraus, wie das bei Gittern mit homöopolarer Bindung der Fall ist, so treten im Streubild zusätzlich die Flächengitter-Interferenzen ( $hk0$ ) auf.

Die Flächengitter der LAUESchen Form sowie die Subkeime beider Arten, insbesondere die der Flächengitter-Struktur mit ihrer homöopolaren Bindung, sind bis zu Temperaturen weit über dem Schmelzpunkt – bei Sn bis über  $750^\circ\text{C}$  – noch zu beobachten. Bei hohen Temperaturen sind offenbar beide Arten von Subkeimen bezüglich der Kristallbildung gleichwertig. Beim Abkühlen der Metallschmelze werden dagegen die Subkeime der einen Art an Zahl (Beispiele: Au, Ag, Cu u. a.) oder an Größe (Beispiele: Bi, Sb, Sn u. a.) überlegen und gewinnen dadurch entscheidenden Einfluß auf die Kristallbildung.

In den Metallschmelzen liegen zwei Strukturen mit verschiedener Bindung vor: Eine aufgelockerte dichteste Kugelpackung (Kugelmodell-Struktur) und eine Flächengitter-Struktur. Die Atomanordnung nach Art der Kugelmodell-Struktur ist in Abb. 1 und 2 durch

kleine Kreise dargestellt. Die Bereiche der Kugelmodell-Struktur streuen nach der DEBYESchen Gasinterferenztheorie<sup>1</sup>. Die Quadrate von unterschiedlicher Größe bezeichnen die Flächengitter-Struktur. Die Flächengitter in der Sn-Schmelze<sup>2</sup> besitzen näm-

<sup>1</sup> P. DEBYE, Ann. Phys., Lpz. **46**, 809 [1915].

<sup>2</sup> Streng genommen, bauen sich die Flächengitter in der Sn-Schmelze aus Parallelogrammen mit denselben Abmessungen, auch bezüglich der Winkel und der Verknüpfung, wie in der (100)-Ebene des weißen Sn-Gitters auf [vgl. RICHTER, HANDTMANN u. BRÖZEL<sup>4</sup>]. Die freien Bereiche zwi-

schen den Kreisen und Quadraten bedeuten Übergangsbereiche mit regelloser Atomverteilung. Ihr Anteil läßt sich nicht unmittelbar angeben; er ist in Wirklichkeit weit geringer als in den Abb. 1 a, 1 b und 2 gezeichnet. Die einzelnen Bereiche stoßen nämlich in der Metallschmelze teils aneinander, teils sind sie miteinander verbunden.