

[s. z. B. SPENKE¹⁹, Gl. (VIII 4.21)], wobei k die Boltzmann-Konstante, n die Elektronendichte und

$$N_c = 2(2\pi m_n^* k T / h^2)^{3/2} \quad (4)$$

$$= 2,5 \cdot 10^{19} (m_n^* / m)^{3/2} (T/300)^{3/2} \text{ cm}^{-3}$$

die effektive Zustandsdichte im Leitungsband sind (m = Ruhmasse des Elektrons).

Aus Gl. (2) und (3) folgt für den Zusammenhang zwischen Thermokraft und Elektronendichte

$$|\varphi| = 199 \left(\log \frac{N_c}{n} + \frac{\bar{\varepsilon}_n}{2,303 k T} \right) \frac{\mu V}{^\circ C} \quad (5)$$

Die in Abb. 16 eingezeichnete Gerade entspricht dieser theoretischen Beziehung.

Bezeichnet man den nach (5) der Thermokraft $\varphi = 0$ entsprechenden Wert der Elektronendichte mit n_0 , so erhält man zur Bestimmung der effektiven Zustandsdichte

$$N_c = n_0 \exp\{-\bar{\varepsilon}_n / k T\}, \quad (6)$$

und weiter aus (4) für die effektive Masse m_n^*

$$\frac{m_n^*}{m} = \left(\frac{N_c}{2,5 \cdot 10^{19}} \right)^{2/3} \cdot \frac{300 \text{ } ^\circ K}{T} \quad (7)$$

¹⁹ E. SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

Aus Abb. 16 folgt nun für Zimmertemperatur $n_0 = 6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Tab. 2 zeigt die hiermit nach (6) bzw. (7) berechneten Werte für N_c und m_n^* für die Fälle rein thermischer Streuung und Streuung an ionisierten Störstellen.

	thermische Streuung	Streuung an ionisierten Störstellen
$\bar{\varepsilon}_n / k T$	2	4
N_c	$8,1 \cdot 10^{18}$	$1,1 \cdot 10^{18}$
m_n^* / m	0,47	0,13

Tab. 2. Effektive Zustandsdichte N_c und effektive Masse m_n^* / m der Leitungselektronen in CdSe.

WHEELER und DIMMOCK²⁰ geben $m_n^* / m = 0,13$ für CdSe an. Aus der Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert in Tab. 2 kann man schließen, daß die Streuung an ionisierten Störstellen vorherrschend ist und daß die effektive Zustandsdichte $1,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ bei Zimmertemperatur beträgt.

²⁰ R. G. WHEELER u. J. O. DIMMOCK, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 148 [1961].

Ionenumladungen in Zinksulfid und ihre analytische Auswertung durch Elektronenspinresonanz

Von F. MATOSSÌ, A. RÄUBER und F. W. KÜPPER

Professur für physikalische Chemie, Universität Freiburg,
und Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg i. Br.
(Z. Naturforsch. 18 a, 818—822 [1963]; eingegangen am 17. Mai 1963)

Different kinds of doping in ZnS crystals lead to characteristic ion charge conversions of iron and chromium ions. This is shown by the esr of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions and the behavior of the esr lines with respect to illumination with uv. Doping with CuS gives Fe^{3+} ions; ZnS doped with Zinc or halogen shows Cr^{3+} resonance after uv irradiation. The ion charge conversions are interpreted by changes in the FERMI level. Iron in ZnS crystals can be converted completely into Fe^{3+} through tempering for 24 hours at 800 °C with CuS in evacuated quartz ampullae if the iron contents is not greater than about $10^{-3} \%$ by weight. Fe^{3+} can then be determined quantitatively with electron spin resonance for concentrations between 10^{-3} and about $10^{-6} \%$ by weight. Tempering in sulphur vapor at 1050 °C produces from the originally cubic and submicroscopically twinned crystals such that are hexagonal in the extent of about 60%.

Es ist bekannt, daß sich mit Hilfe der Elektronenspinresonanz (ESR) sehr geringe Mengen paramagnetischer Ionen nachweisen lassen, da die heutigen ESR-Spektrometer eine untere Nachweisgrenze von 10^{11} bis 10^{13} Spins haben. Auch quantitative Bestimmungen sind prinzipiell möglich, da die Intensität der beobachteten ESR-Linien proportional

der Zahl der paramagnetischen Zentren ist. Liegen die Ionen in verschiedenen paramagnetischen Wertigkeitsstufen vor, so unterscheiden sich deren Resonanzspektren im allgemeinen sehr charakteristisch. Aus dem ESR-Spektrum erhält man also Aussagen über Ladungszustände der Ionen sowie über deren Mengenanteile. Wir möchten dies am Beispiel des



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.

deutlich, daß dies in sinnvollem Zusammenhang mit dem Leitungscharakter der Substanz steht, wie er aus der Art der Dotierung wahrscheinlich ist und wie er durch Beobachtungen von AVEN⁷ gestützt wird. Halogen-dotiertes ZnS, das intensive SA-Lumineszenz zeigt⁸, liefert nach UV-Bestrahlung die Cr^{3+} , aber keinerlei Fe^{3+} -Resonanz. Dieses Material ist stark n-leitend und tatsächlich tritt bei diesen Kristallen eine Linie bei $g = 1,883$ auf, die der Resonanz freier Leitungselektronen zugeschrieben werden kann⁹. Nach Dotierung im Schwefeldampf nimmt der n-Charakter des ZnS ab. Das Fe^{3+} ist dann schon ohne UV-Bestrahlung teilweise zu sehen. Eine vollständige Umwandlung des Fe^{2+} in Fe^{3+} erhält man, wenn man eine kräftige Dotierung mit CuS oder mit CuS + Schwefel macht (24 Stunden, 800–900 °C). Dies wird im folgenden Abschnitt genauer belegt. Das Material wird dabei p-leitend, wie AVEN⁷ aus HALL-Effektmessungen gefunden hat. Solche Messungen sind im ZnS recht schwierig, da durch die starke Fehlordnung der Kristalle Störfelder und innere Sperrschichten erzeugt werden, die die Feldverteilung in den Kristallen undefiniert machen. In den charakteristischen Unterschieden im Verhalten des ESR-Signals gegenüber UV-Bestrahlung bei verschiedenen Dotierungen (Tab. 1) scheint man jedoch ein einfaches, wenn auch nur qualitatives Kriterium für den Leitungscharakter zu haben.

Quantitative Bestimmung des Eisens im ZnS

Eisen als Fe^{2+} ist in Zinksulfidkristallen oft in so geringen Konzentrationen vorhanden, jedenfalls in selbstgezüchteten Kristallen, daß sie mit üblichen Methoden der analytischen Chemie nicht zu erfassen sind. Die Umwandlung von Fe^{2+} in das leicht durch ESR bei 77 °K nachweisbare Fe^{3+} , etwa durch UV-Bestrahlung auf Grund der Reaktion $\text{Fe}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$, ist jedoch unvollständig. Das folgt aus Versuchen über die Möglichkeit der weiteren Fe^{3+} -Erzeugung durch Bestrahlung mit geeigneter Wellenlänge, z. B. 900 nm nach vorhergegangener UV-Bestrahlung⁶.

Wir konnten nun beobachten, daß die Dotierung mittels CuS die gewünschte vollständige Umwandlung $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ zu leisten vermag, wie schon in

Tab. 1 angedeutet ist. Und zwar wurden nach der Methode von NISHIMURA¹⁰ selbstgezüchtete undotierte ZnS-Kristalle, die aber geringe Spuren von Eisen enthielten, in evakuierten Quarzampullen (6 cm lang, 6 mm Durchmesser) 24 Stunden lang bei 800 °C mit 10 mg CuS getempert. Das CuS selbst war eisenfrei. Diese Temperbedingungen genühten, um Fe^{2+} in Kristallen mit einem kolorimetrisch bestimmten Eisengehalt von 10^{-3} Gew.-Proz. praktisch vollständig in Fe^{3+} umzuwandeln. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Reaktion diente das Fehlen einer Intensitätszunahme der ESR-Intensität der Fe^{3+} -Linie bei UV-Bestrahlung. Bei Kristallen mit höherem Eisengehalt trat eine derartige Intensitätszunahme unter den angegebenen Dotierungsverhältnissen jedoch noch auf. Stärkere CuS-Dotierungen bei höheren Temperaturen machte die Kristalle zu leitfähig für die ESR-Messung.

Als weiteres Kriterium diente ein Vergleich der kolorimetrischen Fe-Analyse (mittels o-Phenanthrolin in schwach saurer Lösung¹¹) mit einer ESR-Analyse bei 77 °K. Zu diesem Zweck wurde die ESR-Apparatur (Varian X-Band-ESR-Spektrometer) mittels der Cu^{2+} -Linie von Kristallen aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ geeicht. Als Intensitätsmaß diente das Produkt hb^2 , wo h die Höhe der ESR-Linie, b deren Breite ist. (Beobachtet wurde, wie üblich, die erste Ableitung des Absorptionssignals, so daß b als Abstand der Abszissen von Maximum und Minimum gemessen wird, h als deren Ordinatendifferenz, vgl. Abb. 1.) Schwankungen in der Elektronik wurden durch jedesmalige Messung einer als Standard gewählten ZnS-Kristall-Probe ausgeglichen (Korrekturfaktor f). Bezeichnet man dann mit J_{Fe} die Intensität der Fe-Linie, mit J_{Cu} die der Cu-Linie der Eichsubstanz, beide dividiert durch das jeweilige Gewicht der ZnS : Fe- bzw. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Kristalle, so ist der Eisengehalt X_{Fe} gegeben durch

$$X_{\text{Fe}} \text{ (Gew.-Proz.)} = \frac{35}{9} \frac{J_{\text{Fe}}}{J_{\text{Cu}}} f \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}} 10^2$$

mit $M_{\text{Fe}} = 55,85$, $M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 249,7$.

Der Faktor 35/9 rührt daher, daß zur Messung die Zentral-Linie des Fe^{3+} -Quintuplets benutzt wurde, die nur 9/35 der gesamten dem Fe^{3+} zuzuschreibenden Intensität ausmacht. Bei den Messungen ist be-

⁷ M. AVEN, The Electrochemical Soc., Electronics Division Abstracts **11/1**, 46 [1962].

⁸ H. SAMELSON u. A. LEMPICKI, Phys. Rev. **125**, 901 [1962].

⁹ K. A. MÜLLER u. J. SCHNEIDER, Physics Letters **4**, 288 [1963].

¹⁰ J. NISHIMURA, Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A **12**, 384 [1960].

¹¹ H. SPECKER u. W. DOLL, Z. analyt. Chem. **152**, 178 [1956].

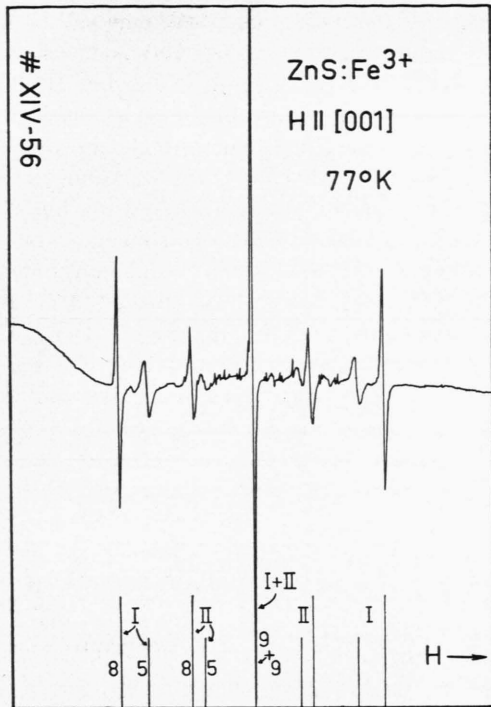


Abb. 1. ESR-Spektrum des Fe^{3+} in einem kubischen ZnS-Kristall. Durch die Zwillingsbildung (eindimensionale Lagenfehlordnung) erhält man zwei überlagerte Spektren. Orientierung $H \parallel [100]$ für einen Zwillingsanteil (I). Im unteren Bildrand sind die theoretisch zu erwartenden Spektren beider Zwillingsanteile I und II aufgetragen mit Angabe ihrer relativen Intensität.

sonders darauf zu achten, daß die Kristalle, die im allgemeinen eine submikroskopische Zwillingsbildung um eine $[111]$ -Achse aufweisen, mit dieser Achse auf $\pm 1^\circ$ parallel zum Magnetfeld orientiert sein müssen (Kriterium: Die Linien der beiden Zwillinge fallen bei richtiger Orientierung zusammen) und an ein und derselben Stelle im Hohlraumresonator angebracht werden, was durch Aufsuchen der optimalen Intensität kontrolliert werden kann. Beide Kontrollen können leicht mittels oszillographischer Beobachtungen der ESR-Linien ausgeführt werden.

Der mittlere Fehler der Bestimmung von X ergibt sich aus der Summe der Fehler der Einzelmessungen zu etwa 15%. Als maximaler Fehler konnte etwa 30% abgeschätzt werden. Die wirklichen Messungen an ein und derselben Kristallzüchtungs- und Dotierungscharge ergaben aber oft größere Abweichungen, als diesen Fehlerabschätzungen entspricht, was auf Inhomogenität der Eisenverteilung innerhalb der Chargin zurückgeführt werden muß. Während die ESR-Analyse mit Einzelkristallen einer Charge aus-

geführt werden konnte, wobei die Einzelkristalle bis höchstens 40 mg wiegen durften, mußte die kolorimetrische Analyse mit jeweils mehreren Kristallen einer Charge durchgeführt werden, wobei man aber ein Gesamtgewicht von etwa 1–2 g benötigte. Ein genauer Vergleich der beiden Analysemethoden ist daher streng nicht möglich. Es wurden zwei Mittelwerte aus verschiedenen Analyseergebnissen einer Züchtungscharge gebildet; diese können aber die Inhomogenitäten nicht völlig ausgleichen, so daß der folgende Analysenvergleich (Tab. 2) nicht die wirkliche Genauigkeit der Methode widerspiegelt. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Ergebnisse dürfte aber genügen, um Vertrauen in die grundsätzliche Anwendbarkeit der ESR-Analyse zur quantitativen Eisenbestimmung in ZnS-Kristallen zu gewinnen.

Charge	11	14	16
Kolorim.	11,2	4,84	0,92 *
ESR	7,23	6,34	2,34

* An der Grenze der Bestimmbarkeit, daher mit größtem Fehler behaftet.

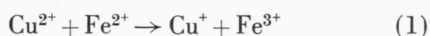
Tab. 2. Vergleich von kolorimetrischer und ESR-Analyse. Zahlenwerte in 10^{-4} Gew.-Proz.

Da die ESR-Analyse an Einzelkristallen durchgeführt werden kann und muß, ist sie grundsätzlich der kolorimetrischen Analyse überlegen. Die untere Grenze der Nachweisbarkeit bei der kolorimetrischen Analyse liegt nur etwa eine Größenordnung unter der oberen Grenze der ESR-Analyse. Schon aus den damit zusammenhängenden Schwierigkeiten der Messung kann der zahlenmäßige Vergleich nur zur Orientierung darüber dienen, ob die Voraussetzung vollständiger Umwandlung $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ grundsätzlich berechtigt ist. Da man ohne weiteres vermuten darf, daß geringere Mengen von Fe erst recht vollständig in Fe^{3+} übergehen, darf man erwarten, daß die ESR-Analyse nach kleineren Fe-Konzentrationen extrapoliert werden darf, wobei als einziges Kriterium für die vollständige Umwandlung das Ergebnis einer UV-Bestrahlung nach CuS-Behandlung bleibt. Aus den Instrument-Konstanten der Apparatur kann man abschätzen, daß noch etwa $5 \cdot 10^{-6}$ Gew.-Proz. Fe in ZnS-Kristallen bei einem Kristallgewicht von 50 mg nachgewiesen werden könnten.

Deutungsversuche

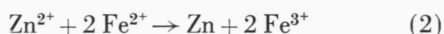
Man könnte daran denken, die dem hier beschriebenen Verfahren zugrunde liegende Oxydation des

Eisens durch Reaktionen der Art



zu deuten, wobei auf Grund von Cu-Analysen abgeschätzt werden kann, daß ein etwa 20-facher Überschuß von Cu zum vollständigen Ablauf der Reaktion genügen würde. Zwar ist in wäßriger Lösung das Gleichgewicht dieser Reaktion praktisch ganz auf der linken Seite. Das braucht aber für die Reaktion im ZnS nicht ebenso zu sein. Es kommen aber weitere Komplikationen hinzu, die eine quantitative Prüfung der gemachten Annahme mindestens erschweren, wie z. B. Einwanderung von Cu^+ nach etwaiger Bildung von Cu_2S . Jedenfalls ist die Annahme von eng gekoppelten $\text{Fe}^{3+}\text{Cu}^+$ -Zentren im Widerspruch zu den Symmetrieeigenschaften der beobachteten Fe^{3+} -Linien.

Ferner wäre es möglich, daß der bei der etwaigen Entstehung von Cu_2S abgeschiedene Schwefeldampf eine Umladung der Art



hervorrufen, wobei das Zn mit dem Schwefel wieder zu ZnS reagieren könnte. Eine zur Prüfung dieser Möglichkeit durchgeführte Temperung in Schwefeldampf allein (24 Stunden bei 800 °C) ergab tat-

sächlich ein Fe^{3+} -ESR-Signal, aber keine vollständige Umwandlung (vgl. Tab. 1). Als Nebenergebnis wurde dabei übrigens gefunden, daß bei 1050 °C-Temperung in Schwefeldampf die Kristalle dann zu etwa 60% hexagonale Anteile enthalten, was ebenfalls durch ESR nachgeprüft werden kann, da sich Fe in hexagonaler und kubischer Umgebung im ESR-Spektrum unterscheiden. Unabhängig von der Möglichkeit eines „chemischen“ Umladungsmodells kann eine hinreichende „physikalische“ Bedingung zur vollständigen Umwandlung $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ aufgestellt werden, nämlich die Produktion einer ausreichenden großen Zahl von Akzeptoren. Dies wird insbesondere nahegelegt durch die Ergebnisse von AVEN⁸, der ein Akzeptorniveau in 1,2 eV Abstand vom Valenzband bei Cu-Dotierung fand.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dr. EBERIUS (Laboratorium der AG für Zinkindustrie, Duisburg-Hamborn), der freundlicherweise einige Spektralanalysen für uns durchführte, sowie Herrn Dr. NITSCHKE, RCA-Laboratorium, Zürich, und Herrn Dr. SAMELSON, General Telephone and Electronics Laboratories, Bayside, die uns Kristalle zur Verfügung stellten. Ganz besonders danken wir Herrn Dr. JÜRGEN SCHNEIDER für viele anregende Diskussionen.

Die Temperaturabhängigkeit der sensibilisierten Fluoreszenz in Naphthalin-Kristallen zwischen 2 und 100° K

Von A. PRÖPSTL und H. C. WOLF

Aus dem 2. Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **18 a**, 822—828 [1963]; eingegangen am 22. April 1963)

The relative quantum yields of the fluorescence of the host ($\bar{\nu}_0=31474\text{ cm}^{-1}$), a shallow trap (X_1 , $\bar{\nu}_0=31444\text{ cm}^{-1}$), and a guest (β -methyl-naphthalene, $\bar{\nu}_0=31059\text{ cm}^{-1}$) have been measured from 2 to 100 °K in naphthalene crystals as host. The temperature dependence can be described quantitatively by a hopping model for the exciton diffusion. The hopping time of the exciton ($t_H \cong 10^{-13}\text{ sec}$) is independent of the temperature. The freezing in of the β -methyl-naphthalene fluorescence at low temperatures is the result of the competition between the two traps (β -MN and X_1). In addition, the fluorescence spectrum of β -methyl-naphthalene as a guest in naphthalene has been measured and analyzed.

Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem Wirtkristall auf Fremdmoleküle (Gäste) führt zu sensibilisierter Gast-Fluoreszenz. Die vom Wirt absorbierte Energie wird in organischen Molekül-

kristallen mit hoher Ausbeute auf den gelösten Gast übertragen und von diesem emittiert.

Messungen der Fluoreszenz-Ausbeute von Gast und Wirt^{1, 2} und Messungen der Abklingdauern³

¹ z. B. E. J. BOWEN, E. MIKIEWICZ u. F. W. SMITH, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 26 [1949].

² z. B. H. C. WOLF, Z. Phys. **139**, 318 [1954].

³ z. B. A. SCHMILLEN, Z. Naturforschg. **16 a**, 5 [1961].