

Die chemische Verschiebung der Kernresonanzlinien in A^{III}B^V-Verbindungen

Von H. LÜTGEIMEIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforschg. 19 a, 1297—1300 [1964]; eingegangen am 9. Juli 1964)

Die chemische Verschiebung der kernmagnetischen Resonanzlinien von Ga, In sowie P, As und Sb in den A^{III}B^V-Verbindungen wurde gemessen. Es zeigt sich ein einheitlicher Zusammenhang mit der effektiven Ladung der Atome: Je stärker positiv ein Atom geladen ist, um so kleiner ist die notwendige Resonanzfeldstärke. Die Verschiebungen sind im wesentlichen auf den induzierten Paramagnetismus zurückzuführen. Aus bekannten Suszeptibilitätswerten läßt sich die Größenordnung dieses Beitrages abschätzen.

Aus vielen Eigenschaften der A^{III}B^V-Verbindungen lassen sich Rückschlüsse auf den Charakter der chemischen Bindung in dieser Gruppe halbleitender Verbindungen ziehen. Es seien hier nur die Untersuchung der Gitterschwingungen im Ultraroten^{1, 2}, der Bildungsenthalpie³ und der Hyperfeinstrukturauflösung der Elektronenspinresonanz von eingebautem Mangan⁴ genannt. Zur Beschreibung des gemischt ionogen-kovalenten Bindungscharakters hat sich dabei die effektive Ladung e^* bewährt, die die Abweichung von der neutralen, rein kovalenten Bindung angibt. Diese effektive Ladung läßt sich auch mit einer statistischen Betrachtung der ionogenen und kovalenten Grenzstrukturen allein aus den Gitterkonstanten und Atomeigenschaften ableiten⁵.

Wenn die einzelnen Methoden auch gewisse systematische Unterschiede für die effektiven Ladungen ergeben, so liefern sie doch eine einheitliche Reihenfolge für die Zunahme der effektiven Ladung innerhalb der A^{III}B^V-Verbindungen. Die positive Ladung des Metallatoms wächst in folgender Reihe:

GaSb, InSb, GaAs, AlSb, InAs, GaP, InP.

Da die chemische Verschiebung der kernmagnetischen Resonanzlinien auf der Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die Valenzelektronen beruht, sollten sich die Unterschiede in der Ladungsverteilung auch auf die chemische Verschiebung auswirken. Bisher wurde für die A^{III}B^V-Verbindungen lediglich ein Meßwert für die Verschiebung der Ga-Linie in GaP gegenüber dem Ion Ga⁺³ in wäßriger

Lösung veröffentlicht⁶. Hier soll die chemische Verschiebung von Ga, In sowie P, As und Sb untersucht werden⁷.

Untersuchungsmethode

Die differenzierten Absorptionssignale wurden bei Raumtemperatur mit einem Varian-Breitlinienspektrometer registriert. Tab. 1 zeigt für die untersuchten Kerne die relative Häufigkeit, den Spin S , das Kernquadrupolmoment Q sowie die Meßfeldstärken H_0 und die zugehörigen Meßfrequenzen f_0 . An In¹¹⁵ wurde die Feldstärkeabhängigkeit der Linienverschiebung bei 12,3 und 3,7 kG überprüft. Außer P besitzen alle Kerne starke Quadrupolmomente, so daß Quadrupolstörungen auftreten, wenn am Kernort elektrische Feldgradienten

Kern	rel. Häufigkeit in %	S	Q 10^{-24} cm^2	H_0 kG	f_0 MHz
P ³¹	100	1/2	—	9,3	16
As ⁷⁵	100	3/2	0,3	12,3	9,0
Sb ¹²¹	57	5/2	-0,8	12,3	12,5
Ga ⁶⁹	60	3/2	0,23	12,3	12,6
Ga ⁷¹	40	3/2	0,15	12,3	16,0
In ¹¹⁵	96	9/2	1,16	12,3	11,4
In ¹¹⁵	96	9/2	1,16	3,7	3,4

Tab. 1.

vorliegen. Als Vergleichsstandard können daher hier nur symmetrische Verbindungen oder Ionen benutzt werden. Als Standard dienten die Ionen Ga⁺³, In⁺³, (AsO₄)⁻³ und (SbF₆)⁻, während die Phosphorverschiebungen auf Phosphorsäure bezogen wurden.

Auch in den A^{III}B^V-Verbindungen treten Quadrupolstörungen auf, wenn die Symmetrie des Gitters durch Fremdatome gestört ist; sie können in hochdotierten

¹ G. PICUS, E. BURSTEIN, B. W. HENVIS u. M. HAAS, J. Phys. Chem. Solids **8**, 282 [1959].

² M. HAAS u. B. W. HENVIS, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1099 [1962].

³ H. GUTBRIER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1154 [1964].

⁴ H. KIMMEL, Z. Naturforschg. **18 a**, 650 [1963].

⁵ H. KIMMEL, Vortrag Physikertagung Erlangen 1963.

⁷ Die Phosphorverschiebungen sind in unserem Laboratorium von Herrn SCHNITZKE gemessen worden; für die freundliche Überlassung der Ergebnisse möchte ich ihm an dieser Stelle danken.

⁶ M. J. WEBER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 210 [1961].



Verbindungen zu einer Verschiebung der Resonanzlinie nach höheren Feldstärken führen⁸. Es wurde daher an möglichst reinen Proben mit einer Fremdatomkonzentration von weniger als 10^{17} cm^{-3} gemessen. Nur bei AlSb betrug der Störstellengehalt etwa 10^{18} cm^{-3} . Um den Einfluß von Fremdatomen festzustellen, wurde auch verschiedene stark dotiertes GaAs und InSb untersucht. Alle Proben wurden pulverisiert, um Störungen durch den Skin-Effekt zu vermeiden. Eine Messung an einer Einkristallscheibe aus hochohmigem GaAs zeigte, daß die Lage der Resonanzlinien nicht von der Probenform und -orientierung abhängt.

Die natürliche Breite der Kernresonanzlinien in Festkörpern ist so groß, daß die auftretenden Verschiebungen in den meisten Fällen kleiner sind als die Linienbreite. Wegen der Quadrupolmomente zeigen auch die als Standard benutzten Lösungen so große Linienbreiten, daß es nicht möglich war, die Linien gleichzeitig mit dem Standard zu registrieren. Die Linien mußten vielmehr nacheinander aufgenommen werden. Die Resonanzlinien erwiesen sich als symmetrisch, so daß der Nulldurchgang des differenzierten Signals als Vergleichspunkt benutzt werden konnte.

Kern	Verbindung	ΔH G	δ ‰
Ga ⁶⁹ , Ga ⁷¹	Ga ⁺³		0
	GaP	2,2	-0,30
	GaAs	2,3	-0,20
	GaSb	5,3	+0,08
In ¹¹⁵	In ⁺³		0
	InP	2,3	-0,80
	InAs	3,1	-0,60
	InSb	10	+0,05
P ³¹	H ₃ PO ₄		0
	GaP	2,9	+0,21
	InP	3,8	+0,21
As ⁷⁵	(AsO ₄) ⁻³		0
	GaAs	2,9	+0,50
	InAs	10	+0,50
Sb ¹²¹	(SbF ₆) ⁻		0
	AlSb	2,1	+0,40
	GaSb	5,1	-0,05
	InSb	20	+0,28

Tab. 2. Linienbreite ΔH und chemische Verschiebung δ für A_{III}B_V-Verbindungen.

Ergebnisse

Tab. 2 zeigt die Linienbreite ΔH vom Maximum bis zum Minimum der differenzierten Absorptionskurve und die chemische Verschiebung $\delta = (H - H_s)/H$ für die untersuchten Verbindungen. Dabei ist H die Resonanzfeldstärke der Probe, H_s die der Bezugssubstanz. Eine positive Verschiebung bedeutet eine

stärkere Abschirmung als in der Vergleichssubstanz. Wenn es sich um einen Abschirmeffekt handelt, so muß die Linienverschiebung proportional zur Meßfeldstärke sein, so daß δ konstant ist. Das wurde für die In¹¹⁵-Linie bei 12,3 und 3,7 kG bestätigt. Weiter zeigt sich kein Unterschied in der Verschiebung für die beiden Isotope Ga⁶⁹ und Ga⁷¹.

Die Reproduzierbarkeit liegt für die einzelnen Messungen je nach der Linienbreite zwischen 0,05 und 0,1‰. Bei Phosphor ist die Genauigkeit höher, weil hier die scharfe Linie der Phosphorsäure gleichzeitig mit dem Signal der Phosphide registriert werden konnte.

Bei einer Fremdatomkonzentration von 10^{18} bis 10^{19} cm^{-3} in dotiertem GaAs und InSb zeigt sich nur für In und Sb, das sind die Atome mit dem größten Kernquadrupolmoment, eine Verschiebung gegenüber dem reinen Material. Hier tritt die Resonanz bei höheren Feldstärken auf, wie es bei Quadrupolstörungen zweiter Ordnung zu erwarten ist und schon an Sb in dotiertem GaSb beobachtet wurde⁸. Eine Knight-shift, d. h. eine Verschiebung zu tieferen Resonanzfeldstärken infolge des Paramagnetismus der Leitungselektronen, wurde an den dotierten Proben nicht beobachtet; das entspricht dem Ergebnis ähnlicher Untersuchungen von RHODERICK⁹. Da in den undotierten Proben der Fremdatomgehalt um eine Größenordnung kleiner ist als die Dotierung in den Proben, die eine Quadrupolververschiebung zeigen, kann man annehmen, daß die in Tab. 2 angeführten chemischen Verschiebungen tatsächlich die Werte des reinen Materials sind. Nur bei AlSb lagen keine Proben von dieser Reinheit vor. Hier wurden zwei Proben mit einem Störstellengehalt von etwa 1 und $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ untersucht. Nachdem diese Proben keinen Unterschied in der Lage der Sb-Linie zeigen, ist auch hier zu erwarten, daß die Fremdatome keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Resonanzlinie haben.

Diskussion

Der Einfluß der Hydrathülle der Ionen in wässriger Lösung läßt sich nur schwer abschätzen; nach Untersuchungen an Alkalihalogeniden¹⁰ führt sie bei den Halogenionen zu einer chemischen Verschiebung. Daher soll hier nur versucht werden, die Änderung

⁸ D. J. OLIVER, J. Phys. Chem. Solids **11**, 257 [1959].

⁹ E. H. RHODERICK, J. Phys. Chem. Solids **8**, 498 [1958].

¹⁰ Y. YAMAGATA, J. Phys. Soc. Japan **19**, 10 [1964].

der Abschirmung innerhalb der A^{III}B^V-Verbindung zu vergleichen. Während die Abschirmung für P und As innerhalb der Meßgenauigkeit konstant bleibt (vgl. Tab. 2), treten erhebliche Änderungen für In, Ga und Sb auf. Dabei besteht ein eindeutiger Zusammenhang mit der effektiven Ladung. Abb. 1 zeigt die Verschiebung als Funktion der optisch bestim-

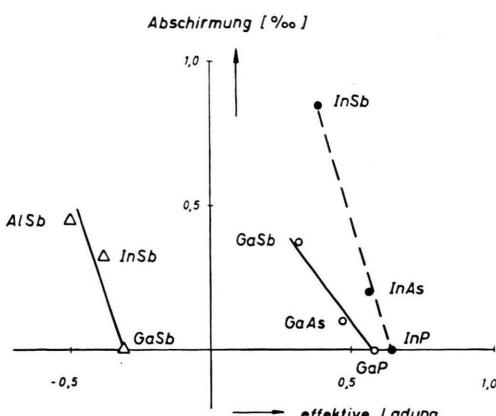


Abb. 1. Chemische Verschiebung von Ga \circ , In \bullet und Sb Δ als Funktion der optisch bestimmten effektiven Ladung^{1, 2}.

ten effektiven Ladung (Mittelwert aus verschiedenen Messungen^{1, 2}), wobei angenommen wurde, daß das Metallatom immer die positive Ladung trägt. In den einzelnen Meßreihen ist die Verschiebung jeweils auf die Verbindung mit der geringsten Abschirmung bezogen. In allen Fällen ist die Abschirmung um so größer, je kleiner die effektive Ladung des betreffenden Atoms ist, also je stärker die Valenzelektronen dort konzentriert sind. Für Ga und In zeigt sich eine Abhängigkeit von der Ordnungszahl, die allgemein beobachtet wird, wenn man analoge Verbindungen der verschiedenen Elemente einer Gruppe des periodischen Systems vergleicht: Die chemische Verschiebung wächst mit der Ordnungszahl. Diese geringere Verschiebung bei niedrigerer Ordnungszahl sowie der geringe Unterschied der effektiven Ladungen von GaP und InP bzw. GaAs und InAs von nur etwa 0,1 Elementarladungen erklären die fehlende Verschiebung für P und As.

Der Zusammenhang zwischen der Linienverschiebung und der effektiven Ladung in den A^{III}B^V-Verbindungen entspricht qualitativ dem diamagnetischen

Term in der Theorie von RAMSEY¹¹. Dieser beruht auf der Abschirmung des Atomkerns durch die Valenzelektronen: Je stärker diese an dem betreffenden Atom konzentriert sind, um so größer ist die Abschirmung. Dieser Effekt läßt sich abschätzen, wenn man die LAMB-shift¹², die die diamagnetische Abschirmung durch alle Elektronen beschreibt, für das neutrale Atom und das einfach positiv geladene Ion vergleicht. Unter Verwendung von Wellenfunktionen in der HARTREE-FOCK-Näherung¹³ oder auch des statistischen Atommodells nach THOMAS-FERMI ergibt sich, daß dieser diamagnetische Term nur einen geringen Bruchteil der gemessenen chemischen Verschiebung liefert.

Wie allgemein bei den schweren Elementen, muß also auch hier die chemische Verschiebung im wesentlichen durch den induzierten Paramagnetismus bestimmt sein. Nach der Theorie von RAMSEY¹¹ läßt sich dieser Beitrag nur berechnen, wenn die Wellenfunktion der Elektronen für den Grundzustand und die angeregten Zustände bekannt ist. Es besteht jedoch ein Zusammenhang mit dem entsprechenden Beitrag zu der Suszeptibilität¹⁴. In erster Näherung gilt

$$\delta_p = -\frac{2}{N} \cdot \chi_p \cdot r^{-3}. \quad (1)$$

Dabei sind δ_p und χ_p die Beiträge des induzierten Paramagnetismus zur Abschirmung und zur Suszeptibilität, N die AVOGADROSche Zahl und r^{-3} der Mittelwert über die p- bzw. d-Orbitale der Valenzelektronen; die negative Abschirmung bedeutet eine Verstärkung des äußeren Feldes wegen der paramagnetischen Polarisation der Elektronen in der kovalenten Bindung. Mit dieser Beziehung sind die großen Verschiebungen der Co-Komplexsalze¹⁵ und die chemische Verschiebung in einigen Pb-Verbindungen¹⁶ recht gut erklärt worden.

Die vorliegenden Werte für δ_p und r^{-3} gestatten nur eine grobe Abschätzung der paramagnetischen Verschiebung in den A^{III}B^V-Verbindungen. Der paramagnetische Anteil der Gittersuszeptibilität ist von BUSCH und KERN¹⁷ als Differenz zwischen der gemessenen und der abgeschätzten diamagnetischen Suszeptibilität bestimmt worden. Für die A^{III}B^V-Verbindungen ist r^{-3} nicht bekannt; für Ga und In wur-

¹¹ N. F. RAMSAY, Phys. Rev. **78**, 699 [1950].

¹² W. E. LAMB, Phys. Rev. **60**, 817 [1941].

¹³ W. C. DICKINSON, Phys. Rev. **80**, 563 [1950].

¹⁴ J. H. VAN VLECK, The Theories of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press, Oxford 1932.

¹⁵ J. S. GRIFFITH u. L. E. ORGEL, Trans. Faraday Soc. **53**, 601 [1957].

¹⁶ L. E. ORGEL, Mol. Phys. **1**, 322 [1958].

¹⁷ G. A. BUSCH u. R. KERN, Helv. Phys. Acta **32**, 24 [1959].

den in erster Näherung die Werte der freien Atome verwendet, die aus der Spin-Bahn-Kopplung in den Atomspektren bestimmt sind¹⁸. Damit ergeben sich Werte für δ_p der Ga- und In-Verbindungen, die in der Größenordnung der beobachteten Verschiebungen liegen (siehe Tab. 3).

Element	Verbin-dung	$Z_p \cdot 10^6$ (a)	r^{-3} (b)	$\delta_p \cdot 10^3$
Ga	GaP	13,0	3,5	-1,0
	GaAs	15,2	3,5	-1,2
	GaSb	22,3	3,5	-1,8
In	InP	11,5	5,7	-1,5
	InAs	8,8	5,7	-1,2
	InSb	11,3	5,7	-1,5

Tab. 3. Abschätzung der paramagnetischen Verschiebung.
(a) vgl. BUSCH und KERN¹⁷. (b) atomare Einheiten, vgl.¹⁸.

Die Differenzen dieser Werte liefern die chemische Verschiebung zwischen den A^{III}B^V-Verbindungen. Solange man für die einzelnen Elemente wie in Tab. 3 konstante Werte für r^{-3} in allen Verbindungen annimmt, zeigen diese jedoch keinen Zusammenhang mit den beobachteten Verschiebungen. Dieser Fehler lässt sich kaum mit einer Unsicherheit der Suszeptibilitäten erklären, er dürfte vielmehr mit einer Änderung von r^{-3} in den einzelnen Verbindungen

zusammenhängen. Bei einer wachsenden positiven effektiven Ladung werden die Elektronenabstände vom Kern wie in freien positiven Ionen abnehmen, so daß r^{-3} mit der effektiven Ladung wächst. Nach Gl. (1) nimmt dann auch der Betrag von δ_p zu, so daß die gesamte Abschirmung bei wachsender effektiver Ladung abnimmt. Wenn r^{-3} von den Antimoniden bis zu den Phosphiden etwa auf das Doppelte anwächst, so ergibt sich die gemessene Verschiebung.

Der beobachtete Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der effektiven Ladung lässt sich also qualitativ mit dem induzierten Paramagnetismus erklären. Unabhängig von dieser Deutung bestätigen die Messungen der Linienverschiebung die Vorstellungen über die Ladungsverteilung in den A^{III}B^V-Verbindungen, die sich an den anderen Untersuchungsmethoden ergeben haben. In allen Fällen wächst die Abschirmung in der gleichen Reihenfolge, in der die effektive Ladung abnimmt.

Für die Herstellung und Überlassung von Proben bin ich den Herren KRIEGLSTEIN, REISS, URBAN und Dr. M. WILHELM zu Dank verpflichtet. Weiter danke ich Fräulein DICK für ihre Mithilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

¹⁸ R. G. BARNES u. W. V. SMITH, Phys. Rev. **93**, 95 [1954].