

Die elektrische Leitfähigkeit von $ZnCr_2Se_4$ -Einkristallen

H. D. LUTZ, G. P. GÖRLER und F. FEHÉR

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
(Z. Naturforsch. 26 a, 1238–1240 [1971]; eingegangen am 12. Mai 1971)

In der Reihe der Spinelle MCr_2X_4 mit $M = Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co$ und $X = S, Se$ treten ferro-, ferri- und antiferromagnetische Strukturen in Verbindung mit Halbleitereigenschaften auf (magnetische Halbleiter). Diese Substanzen sind daher für Untersuchungen über die Kopplung der Bandstruktur und der elektrischen Transporterscheinungen mit magnetischen Strukturen von Interesse. Leitfähigkeitsmessungen an magnetischen Chromspinellen wurden jedoch bisher nahezu ausschließlich an polykristallinen Proben durchgeführt^{1, 2}.

Da es uns inzwischen gelungen ist, von den meisten dieser Verbindungen durch chemischen Transport Einkristalle darzustellen³, haben wir frühere Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften von Chrom-chalkogenospinellen⁴ wieder aufgegriffen. Dabei waren wir im Zusammenhang mit Arbeiten über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Kinetik der Spinellbildung⁵ besonders im Verhalten der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen interessiert.

Im Gegensatz zu den Messungen an gepreßten polykristallinen Proben, bei denen die substanzspezifischen Eigenschaften in den meisten Fällen von Effekten der Korngrenzen, des erreichten Dichtegrades und der Vorbehandlung, z. B. der Temperzeit, überdeckt sind, wurden von den Leitfähigkeits-Untersuchungen der Einkristalle Meßwerte erwartet, die Rückschlüsse auf die elektronische Bandstruktur der jeweiligen Substanz zulassen. Jedoch beobachteten wir bei erhöhter Temperatur auch an den Einkristallen zeitabhängige Effekte, die nicht auf eine Instabilität der Kontakte zurückgeführt werden konnten und die eine von der Temperzeit abhängige bleibende Änderung des Widerandes ergaben. Diese Erscheinung kann durch bei Temperaturerhöhung einsetzende Diffusionsvorgänge im Kristallgitter verursacht sein, wenn man annimmt, daß die vorliegende ternäre Verbindung von Anfang an eine durch das Herstellungsverfahren bedingte Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist.

Hier sollen zunächst unsere Ergebnisse über die Halbleitereigenschaften des Zinkchromselenospinells, von dem wir besonders gut ausgebildete Einkristalle erhalten hatten, berichtet werden. Alle untersuchten Kristalle (metallisch glänzende Oktaeder von 1–3 mm

Kantenlänge) waren bei Raumtemperatur p-leitend (positive Thermokraft gegenüber Kupfer). Ihre Leitfähigkeit schwankte jedoch – offensichtlich wegen unterschiedlicher Dotierung bei der Herstellung – um mehrere Größenordnungen. Die niederohmigen Kristalle ($\rho_{25^\circ C} \approx 50 \Omega \cdot cm$) zeigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich ($20^\circ – 400^\circ C$) einen linearen Verlauf von $\log R$ als Funktion der reziproken Temperatur (vgl. Abb. 1). Der Widerstand der hochohmigen $ZnCr_2Se_4$ -Einkristalle ($\rho_{25^\circ C} \approx 10^3 – 10^4 \Omega \cdot cm$; nichtlinearer Verlauf von $\log R$, vgl. Abb. 2) nahm bei Temperaturen oberhalb von $300^\circ C$ unter Annäherung an das Leitfähigkeitsverhalten der niederohmigen Kristalle irreversibel ab (vgl. Abb. 3).

Aus der Steigung der Kurven $\log R = f(\Delta E/2 k T)$ der niederohmigen Proben (sowie der hochohmigen bei Temperaturen unterhalb $150^\circ C$) folgt als Aktivierungsenergie der Störstellenterme (Akzeptoren) ein Wert von

$$\Delta E_A = 0,42 \pm 0,01 \text{ eV.}$$

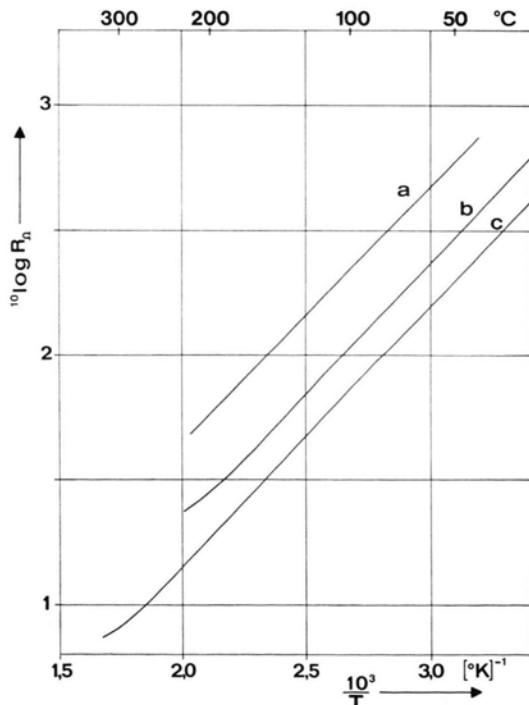


Abb. 1. Elektrischer Widerstand (Ω) verschiedener niederohmiger Zinkchromselenid-Einkristalle als Funktion der Temperatur.

¹ H. W. LEHMANN u. M. ROBBINS, J. Appl. Phys. **37**, 1389 [1966]. — H. W. LEHMANN, Phys. Rev. **163**, 488 [1967]. — H. W. LEHMANN u. F. P. EMMENEGGER, Solid State Commun. **7**, 965 [1969].

² F. K. LOTGERING, J. Phys. Chem. Solids **29**, 699 [1968].

³ H. D. LUTZ u. Cs. LOVÁSZ, Angew. Chem. **80**, 562 [1968]. — H. D. LUTZ, Cs. LOVÁSZ, K. H. BERTRAM, M. SREĆKOVIĆ u. U. BRINKER, Mh. Chem. **101**, 519 [1970].

⁴ H. D. LUTZ u. K. GRENDL, Z. Anorg. Allg. Chem. **337**, 30 [1965].

⁵ H. D. LUTZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 30 [1966]. — H. D. LUTZ, H.-J. SCHOLZ u. H. RANDOLPH, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 291 [1970].

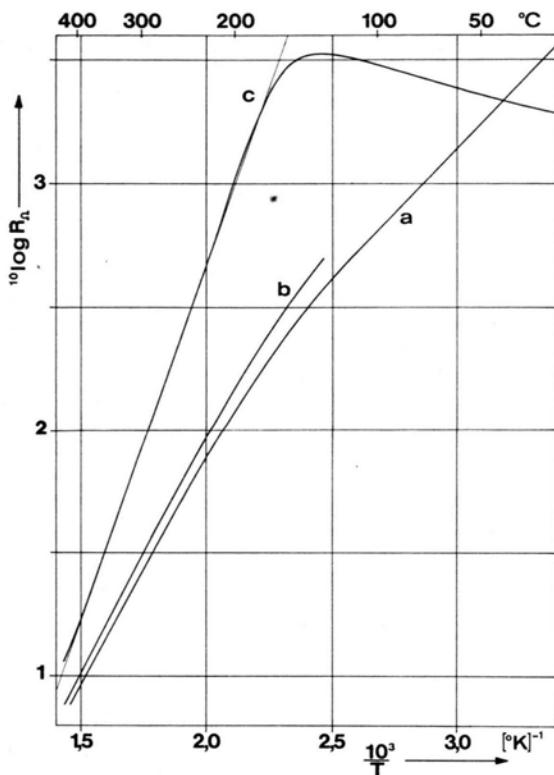


Abb. 2. Widerstandsverlauf von hochohmigen ZnCr_2Se_4 -Einkristallen (a, b) sowie zum Vergleich einer einkristallinen Siliciumprobe (c) ($\Delta E=1,146$ eV).

Über das Zustandekommen der p-Leitung des ZnCr_2Se_4 , die auch von LOTGERING² an gesinterten polykristallinen Proben beobachtet wurde, liegen keine Angaben vor. Ein Metallunterschub (Kationen-Leerstellen) muß ausgeschlossen werden, da die Gitterkonstante der hier untersuchten ZnCr_2Se_4 -Einkristalle ($a=10,49 \pm 0,01$ Å) deutlich größer ist als bei polykristallinem Material ($a=10,44$ Å⁶). Da bei den Darstellungsbedingungen des ZnCr_2Se_4 das Zink bevorzugt transportiert wird³, ist der Einbau eines Zinküberschusses (Zink an Stelle von Chrom) zu diskutieren.

Der Eigenleitungsabstand des ZnCr_2Se_4 liegt nach Messungen der optischen Absorptionskante bei 1,285 eV⁷. Es ist deshalb fraglich, ob die bei den hochohmigen Kristallen oberhalb von 150°C beobachteten ΔE -Werte von $0,76 \pm 0,03$ eV der Aktivierung eines zweiten Störterms zuzuordnen sind. Wir nehmen vielmehr an, daß in diesen Kristallen durch n-Dotierung bei der Herstellung, z. B. durch den Einbau von Chlor aus dem als Transportmaterial verwendeten Aluminiumchlorid³, eine partielle Störstellen-Kompensation eingetreten ist.

⁶ H. HAHN u. K. F. SCHRÖDER, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 135 [1952]. — P. K. BALTZER, H. W. LEHMANN u. M. ROBBINS, Phys. Rev. Letters **15**, 493 [1965]. — P. M. RACCAH, R. J. BOUCHARD u. A. WOLD, J. Appl. Phys. **37**, 1436 [1966].

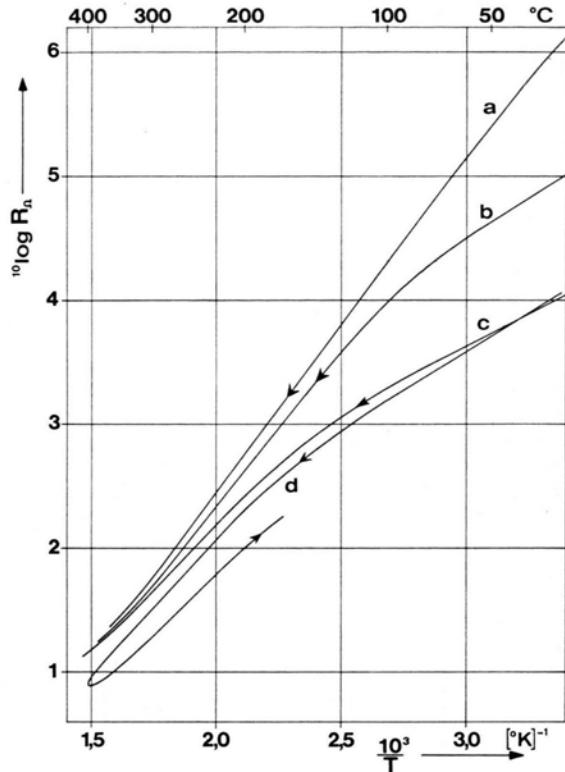


Abb. 3. Irreversible Widerstandsabnahme von zwei (a-c und d) hochohmigen ZnCr_2Se_4 -Kristallen beim Temperiern oberhalb von 300°C (a, b, c: zunehmende Temperzeit).

Dafür spricht auch die schon erwähnte irreversible Leitfähigkeitszunahme der hochohmigen Kristalle beim Temperiern (Ausscheidung oder Agglomeration des eingebauten Chlors?).

Experimentelles

Zur Messung wurden die Kristalle auf einem keramischen Halter befestigt, der sich unter Argon in einem Quarzrohr befand. Die Temperatur des Rohrfens mit dem Quarzrohr konnte durch einen elektronischen Regler um etwa 1 grd/min erhöht bzw. abgesenkt werden. Zugleich mit der Temperatur des Probenhalters wurde der Spannungsabfall an der Probe bei konstantem Stromfluß aufgezeichnet.

Die Kontaktierung der Kristalle erfolgte auf zwei gegenüberliegenden parallelen Oktaederflächen durch Aufbringen von Leitgold (Leitsilber reagierte unter Bildung von Selenid) oder Andrücken zwischen Platinfolien. Ein Aufdampfen von Kontaktflächen oder ein 4-Sonden-Meßverfahren war wegen der geringen Ab-

⁷ G. BUSCH, B. MAGYAR u. P. WACHTER, Phys. Letters **23**, 438 [1966].

messungen und der vorgegebenen Form der Proben nicht möglich. Durch Aufnahme einer $U(I)$ -Kennlinie konnte festgestellt werden, daß Ohmsche Kontakte vorlagen.

NH₄J-Einkristalle des CsCl-Typs

PETER BRAUER

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1240—1241 [1971]; eingegangen am 25. Mai 1971)

In den zahlreichen Arbeiten über Ammonhalogenidkristalle pflegen Untersuchungen am Jodid in der Phase mit CsCl-Struktur (und an den bei weiterer Temperaturniedrigung aus dieser entstehenden Phasen, aber auch an den in ihnen erzeugbaren Farbzentren etc.) zu fehlen, vermutlich aus dem Grunde, weil NH₄J-Kristalle mit CsCl-Struktur oberhalb -17°C instabil sind, Einkristalle also bei Temperaturen unterhalb -17°C gezüchtet und manipuliert werden müssen. Das Unbefriedigende dieses Zustandes veranlaßte den Verfasser, sich um die Zucht solcher Einkristalle zu bemühen: Vorläufige Ergebnisse zeigt Abb. 1.

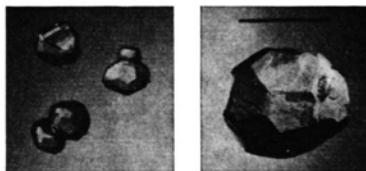


Abb. 1. NH₄J-Kristalle mit CsCl-Struktur in der Mutterlauge bei -24°C . Etwa natürliche Größe; der schwarze Strich ist ein 1 cm langer, neben dem Kristall liegender Pt-Draht.

Nachdem Versuche, Einkristalle aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln (Methanol u. a.) zu züchten, erfolglos verlaufen waren, gelang es schließlich, aus wäßrigen Lösungen große, klare Einkristalle zu erhalten. Der Verfasser hatte damit einen Vorschlag von Herrn R. NITSCHE (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg) befolgt, der ihn auf den Umstand hingewiesen hatte, daß der Bodenkörper gesättigter wäßriger NH₄J-Lösungen bis herunter zu $-27,5^{\circ}\text{C}$ aus NH₄J besteht¹. Man hat also einen Arbeitsbereich zwischen -17° und -27°C zur Verfügung, in dem die Löslichkeit mit der Temperatur steigt. Die NH₄J-Kristalle (des CsCl-Typs) neigen ebenso wie die analogen des Bromids und Chlorids extrem zum dendritischen Wachstum, so daß trachändernde Zusätze auch beim NH₄J leider nötig sind; Pektin (4 g pro 1 l Wasser) erwies sich im vorliegenden Fall als viel wirksamer als Harnstoff. Die Tracht mit Rhombendodekaederflächen ist typisch für Pektinzusatz (Abb. 1).

Zur strukturellen Identifizierung der Kristalle wurde das Excitonen-Reflexionsspektrum benutzt, das nach

Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

den Messungen des Verfassers an gepreßten polykristallinen Spiegeln für CsCl-Phase und NaCl-Phase verschieden ist². Dazu wurden die Kristalle aus der Mutterlauge genommen, mechanisch mit Fließpapier und Zellstoff und sodann unter Vakuum mit P₂O₅ einen Tag lang getrocknet und schließlich in die Reflexionsapparatur überführt und dort justiert. Sämtliche Arbeitsgänge mußten ohne Erwärmung über -20°C durchgeführt werden. Gemessen wurde an gewachsenen äußeren Flächen, die zwar nach der geschilderten Behandlung sicher nicht gerade die Bedingungen für einwandfreie Reflexionsmessungen erfüllten, deren Reflexionspektren (Abb. 2, obere Kurve) aber dennoch die Excitonenmaxima bei genau den für die Tieftemperatur-

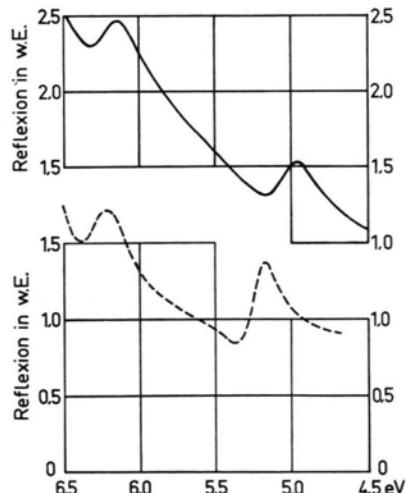


Abb. 2. Obere ausgezogene Kurve: Reflexionsspektrum bei -24°C einer äußeren abgetrockneten Fläche eines NH₄J-Kristalls wie in Abb. 1. Untere gestrichelte Kurve: Reflexionsspektrum bei -15°C des vorübergehend auf Zimmertemperatur erwärmten, jetzt kristallinen Stückes. Die resp. Excitonenbanden liegen bei den, beiden Phasen eigentümlichen, Energien².

phase (CsCl) geltenden Energien (siehe², dort Abb. 1) zeigten. Andererseits schlug das Reflexionsspektrum in das der Hochtemperaturphase (NaCl) um (Abb. 2, untere Kurve), wenn der Kristall zwischendurch einige Stunden auf Zimmertemperatur gebracht worden war. Reflexionsmessungen waren auch hier noch möglich, da die Phasenänderung äußerlich nur an einer Trübung erkennbar war und das entstehende polykristalline Stück die Tracht des ursprünglichen Kristalls noch

¹ Siehe z. B. F. E. C. SCHEFFER, Proc. Sect. Science Konikl. Nederlandse Akad. Amsterdam 19, 798 [1917].

² P. BRAUER, Z. Naturforsch. 25 a, 788 [1970].

erkennen ließ. Röntgenographisch zeigte es NaCl-Struktur.

Bei Anwesenheit von Lösungsmittel ist die Zerstörung der Kristalle bei der Phasenänderung grob sichtbar; es entstehen weiße, undurchsichtige, leicht zerdrückbare Klumpen. Die Bildung der NaCl-Phase ist

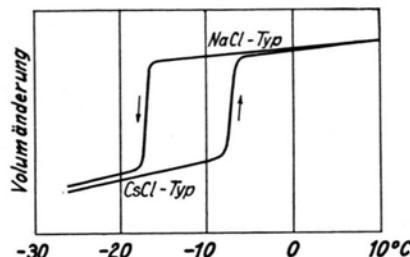


Abb. 3. Volumänderung eines Breies von NH_4J und gesättigter Lösung bei der Phasenänderung $\text{CsCl}\text{-Typ} \longleftrightarrow \text{NaCl}\text{-Typ}$. Die Volumänderung (Stufe) $\Delta V/V$ beträgt rund 14%.

mit einer Volumvergrößerung von ca. 14% verbunden, die sich leicht direkt messen ließ mit einer früher verwendeten Apparatur³; das Meßresultat zeigt Abb. 3.

Der Verfasser glaubt, daß nun ein dem Studium der Tieftemperaturphasen des NH_4J im Wege stehendes Hindernis beseitigt ist.

Der Dank des Verfassers gilt in erster Linie Herrn R. NITSCHÉ, Kristallographisches Institut der Universität, für den entscheidenden Ratschlag (s. Abs. 2), ferner Herrn G. BRANDT, Institut für Angew. Festkörperphysik, Freiburg i. Br., für die Röntgen-Aufnahme (s. Abs. 3), sowie Herrn K. BITTERMANN für Diskussionen und Frau I. HEIMBURGER für photographische Hilfe. Die Fa. Gebrüder Haake, Karlsruhe, stellte in einem kritischen Moment während der Kristallzucht großzügigerweise einen Leih-Thermostaten zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft verdankt der Verfasser den benutzten kleinen Kälte-Thermostaten (Kryothermat KT 41 von Gebr. Haake, Karlsruhe), den SEV Valvo 56 UVP und den Verstärker Atlas DC 60.

³ P. BRAUER, Z. Naturforsch. **13a**, 405 [1958].

The Isotopic Abundance of Neon, Argon and Krypton *

CHARLES E. MELTON, W. MASSEY, and B. N. ABELS

Department of Chemistry, University of Georgia
Athens, Georgia 30601

(Z. Naturforsch. **26a**, 1241–1242 [1971]; received 15 December 1970)

Two research mass spectrometers combined with careful experimental techniques have been used to redetermine the isotopic abundances of atmospheric neon, argon and krypton. No instrumental correction factor was necessary to duplicate the known results for neon. The new isotopic abundance of argon is essentially identical to that previously obtained by Nier. On the other hand, some differences in the present and previous values were noted in the isotopic abundance of krypton. The new values for the nuclides of krypton are

$$\begin{array}{ll} {}^{79}\text{Kr} = 0.355 \pm 0.001, & {}^{83}\text{Kr} = 11.536 \pm 0.009, \\ {}^{80}\text{Kr} = 2.256 \pm 0.007, & {}^{84}\text{Kr} = 56.982 \pm 0.01, \\ {}^{82}\text{Kr} = 11.553 \pm 0.009, & {}^{86}\text{Kr} = 17.318 \pm 0.009. \end{array}$$

The atomic weight calculated on the basis of these new values and ${}^{12}\text{C} = 12.0000$ is 83.8005 ± 0.001 amu.

Introduction

For over half a century, researchers¹ have been endeavoring to obtain exact values for the isotopic abundances of the elements by mass spectrometry. The task is not easy because of the many possible sources of errors in a given determination. For example, mass discrimination present in either the sampling technique or in the electrodynamics of the instrument can lead to

rather large errors in the isotopic abundance of elements which have large differences in the masses of the nuclides. Furthermore, background (ions from residual gas in the instrument) may interfere with the determination of the exact abundance of a given nuclide. In the past, mass discrimination in the instrument has been corrected for by calibration with carefully prepared standards of separated stable isotopes². This technique suffers from the disadvantage that the observed isotopic abundance is of no greater accuracy than that of the prepared standards. Consequently, a direct determination of the isotopic abundance could give more accurate results.

The purpose of this study was to determine the isotopic abundance of argon and krypton by a direct determination (without the use of an instrument correction factor). Particular attention was to be given to instrumental parameters which are responsible for various kinds of mass discrimination. To test the accuracy of the instrument, the isotopic abundance of neon was to be determined and compared to the known value^{3, 4}.

Experimental

A determination of the relative abundance of the isotopes of an element requires equal collection efficiency for ions of widely differing masses and kinetic energies. This means experimentally that discrimination (mass and energy) must be essentially eliminated. Since the ion source of the mass spectrometer is primarily responsible for such discrimination, particular attention must be given to the design of the ion source. To do

¹ F. W. ASTON, Phil. Mag. **39**, 449 [1920].

² A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

³ P. EBERHARDT, O. EUGSTER, and K. MARTI, Z. Naturforsch. **20a**, 623 [1965].

⁴ J. R. WALTON and A. E. CAMERON, Z. Naturforsch. **21a**, 115 [1966].

Reprints request to Prof. Dr. C. E. MELTON, Department of Chemistry, University of Georgia, Athens/Georgia 30601, USA.

* Research sponsored by the U.S. Atomic Energy Commission under Contract No. AT-(40-1)-3729 with the University of Georgia.

this, one starts with the equation of motion for a particle in a combined electric and magnetic field. The relationships are⁵

$$d\mathbf{p}/dt = e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (1)$$

and

$$dE/dt = e\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

where e is the charge on the electron, \mathbf{p} is the momentum, \mathbf{E} is the electric field, \mathbf{v} is the velocity, \mathbf{B} is the magnetic field and E is the energy.

In a well designed ion source, $d\mathbf{p}$ and dE are always in the direction of the ion exit slits. Thus, one must satisfy Eqs. (1) and (2) with this restriction. Equation (2) is easily satisfied by requiring the electric field to be in the direction of \mathbf{v} ($\cos \theta = 1$). This restriction also satisfies Eq. (1) for the special case of $B = 0$. In isotopic abundance work on gases, this special case can not be realized because a weak magnetic field is necessary to collimate the ionizing electrons. Consequently, we must minimize the $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ term of Eq. (1). The effect of $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ can be minimized by a geometrical approach. The effect of $\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ is greatest in the region near the electron beam where \mathbf{E} is small and \mathbf{B} is large. By constructing a large ion exit slit in the ionization chamber, large with respect to the diameter of the electron beam, ions with respect to the diameter of the electron beam, ions with small momenta directed away from the normal ion path can be transmitted through the ion source. Thus, ions with a component of velocity away from the slit system will be collected. The ion exit slit in the present high transmission ion source measured 0.250" by 0.500".

The neon, argon and krypton samples were research grade and were used without further purification. The gas was transferred from the original container to a sample container by means an auxiliary borosilicate glass vacuum system. The auxiliary system was evacuated by a three stage mercury diffusion pump and had a base pressure of 2×10^{-8} Torr. All stopcocks were lubricated with Apiezon N high vacuum grease.

Results and Discussion

One source of isotopic fractionation in the rare gases is that of recovering the sample from the atmosphere. Previous work on neon^{3, 4} showed conclusively that neon from commercial sources has undergone little if any isotopic fractionation. We therefore concluded commercial sources of heavier argon and krypton were acceptable as samples. All samples were obtained from at least two different vendors.

Results for the three elements are given in Tables I, II and III. The values given represent the average from about fifty different experiments on each instrument. One experiment consisted of six different scans of each isotope. The magnet was scanned both up and down to cancel the effect of the slight decrease in pressure (~ 1% per hour) due to gas loss from the reservoir.

⁵ C. E. MELTON, Principles of Mass Spectrometry and Negative Ions, Marcel Dekker, New York 1970.

⁶ A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].

Table 1. Isotopic abundance of atmospheric neon.

Nuclide	this study	W^a	E^b
²⁰ Ne	90.512 ± 0.008	90.514 ± 0.03	90.50 ± 0.07
²¹ Ne	0.267 ± 0.001	0.266 ± 0.005	0.268 ± 0.002
²² Ne	9.221 ± 0.006	9.220 ± 0.03	9.23 ± 0.07

Table 2. Isotopic abundance of atmospheric argon.

Nuclide	Percent	NIER ^c
³⁶ Ar	0.339 ± 0.001	0.337 ± 0.001
³⁸ Ar	0.064 ± 0.001	0.063 ± 0.001
⁴⁰ Ar	99.597 ± 0.001	99.600 ± 0.001

Table 3. Isotopic abundance of atmospheric krypton.

Nuclide	Percent	NIER ^d
⁷⁸ Kr	0.355 ± 0.001	0.354 ± 0.002
⁸⁰ Kr	2.256 ± 0.007	2.27 ± 0.01
⁸² Kr	11.553 ± 0.009	11.56 ± 0.02
⁸³ Kr	11.536 ± 0.009	11.55 ± 0.03
⁸⁴ Kr	56.982 ± 0.01	56.90 ± 0.1
⁸⁶ Kr	17.318 ± 0.009	17.37 ± 0.02

We note that the results for neon and argon are almost identical to those given by previous workers²⁻⁴. On the other hand, the results for krypton differ somewhat from that previously reported⁶. The previous study showed ⁸²Kr and ⁸³Kr to be almost equal in abundance. We find the abundance of ⁸²Kr to be about 0.2% higher than that for ⁸³Kr. The abundance of ⁸⁶Kr is also somewhat lower than that previously reported⁶. The results for krypton were obtained both with and without neon present. We, therefore, conclude that the correct results for neon taken under identical conditions is evidence for correct results for krypton.

From the present values for the isotopic abundance of these rare gases and the atomic masses compiled by KÖNIG, MATTAUCH and WAPSTRA⁷, one can calculate the atomic weight of these elements. Results are given in Table IV.

Table 4. Atomic weight of neon, argon, and krypton (¹²C = 12.0000).

Element	Weight (amu)
neon	20.1793 ± 0.0008
argon	39.9475 ± 0.0001
krypton	83.8005 ± 0.0010

^a see Ref. ⁴. ^b see Ref. ³. ^c see Ref. ². ^d see Ref. ⁶.

In summary, we have redetermined the isotopic abundance of neon, argon and krypton. These results show that a research mass spectrometer combined with proper experimental techniques can be used to determine directly isotopic abundance.

⁷ L. A. KÖNIG, J. H. E. MATTAUCH, and A. H. WAPSTRA, Nucl. Phys. **31**, 18 [1962].