

Über den Einfluß der Polarisation auf die Halbleitereigenschaften von $A^{III}B^V$ -Verbindungen

Von O. G. FOLBERTH

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. **13 a**, 856–865 [1958]; eingegangen am 12. Juli 1958)

Die Valenzelektronen befinden sich bei den $A^{III}B^V$ -Verbindungen nicht in der Mitte der Tetraederbrücken, wie bei den Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems, sondern sind in Richtung auf das B^V -Atom polarisiert. Einige charakteristische Unterschiede der $A^{III}B^V$ -Verbindungen bezüglich der verbotenen Zone ΔE , der Elektronenbeweglichkeit μ_n , des Beweglichkeitsverhältnisses $b = \mu_n/\mu_p$ und einiger Legierungseigenschaften können damit erklärt werden.

Die halbleitenden $A^{III}B^V$ -Verbindungen sind in den letzten Jahren sehr eingehend untersucht worden¹. Schon in der ersten Arbeit² wurde versucht, die interessanten elektrischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit ihren chemischen Bindungseigenschaften in Zusammenhang zu bringen. Die damals gefundenen Gesetzmäßigkeiten, die als *WELKERSCHE Regel* bekannt geworden sind, sollen hier nochmals kurz erläutert werden: Die $A^{III}B^V$ -Verbindungen sind – dem Bindungstyp nach – den halbleitenden Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems verwandt, da sie vorwiegend homöopolar gebunden sind und wie diese im Zinkblendegitter kristallisieren. Man stellt sich vor, daß jedes B^V -Atom je ein Elektron an ein A^{III} -Atom abgibt; dann haben beide Atomsorten je 4 Bindungselektronen, welche sich wie bei den Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems zur tetraedrischen Gitterstruktur zusammenlagern. Die dabei entstehende überschüssige Ladung der Atomrümpfe (+1 für das B^V -Atom, –1 für das A^{III} -Atom) liefert jedoch einen zusätzlichen ionogenen Bindungsanteil.

Mit Hilfe des PAULINGschen *Resonanz-Prinzips*³ kann man dann schließen, daß die $A^{III}B^V$ -Verbindungen fester gebunden sind als die vergleichbaren isoelektronischen* Elemente. Je fester die Bindung, desto fester sitzen auch die die Bindung bewerkstellenden Elektronen. Es ist also die Aktivierungsenergie (verbotene Zone) ΔE größer als bei den entsprechenden Elementen. Eine festere Bindung bedeu-

tet bei sonst gleichen Verhältnissen aber auch kleinere Amplituden der Wärmeschwingungen und damit gegebenenfalls eine höhere Elektronenbeweglichkeit.

Man kann den obigen Sachverhalt in Form von Ungleichungen wie folgt schreiben (E_F = Bindungsfestigkeit):

Elemente der 4. Gruppe des Periodischen Systems		dazu isoelektronische $A^{III}B^V$ -Verbindungen
E_F	$<$	E_F
ΔE	$<$	ΔE
μ_n	$<$	μ_n

Diese Ungleichungen sind in der Tat recht gut erfüllt. In Tab. 1 sind die interessierenden Größen für die Elemente der 4. Gruppe des Periodischen Systems⁴ und die $A^{III}B^V$ -Verbindungen⁵ aufgenommen worden; jedem Element folgt in derselben waagerechten Reihe der entsprechende Satz isoelektronischer Verbindungen.

Man kann der Tabelle entnehmen, daß die *WELKERSCHE Regel* bezüglich der „verbotenen Zone“ ΔE durchweg erfüllt ist. Hinsichtlich der Elektronenbeweglichkeit μ_n scheinen die Verbindungen AlSb, GaAs und InP diese Regel nicht zu erfüllen. Dazu ist aber zu bemerken, daß sich die Angaben über die Elektronenbeweglichkeit beim Ge auf reinstes Material beziehen, während bei den genannten Verbindungen diese Reinheit noch keineswegs erreicht ist und daher die angeführten Werte für μ_n sicher

¹ Zusammenfassende Darstellung über $A^{III}B^V$ -Verbindungen: a) H. WELKER, Erg. exakt. Naturwiss. **29**, 275 [1956].
b) H. WELKER u. H. WEISS, Solid State Physics **III**, 1 [1956].

² H. WELKER, Z. Naturforsch. **7 a**, 744 [1952].

³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press 1950.

* Unter isoelektronisch sollen in dieser Arbeit alle Elemente und Verbindungen verstanden werden, die im Mittel gleich viele Elektronen pro Gitterbaustein besitzen. Demnach sind z. B. Ge, AlSb, GaAs und InP isoelektronisch.

⁴ W. C. DUNLAP JR., An Introduction to Semiconductors, Wiley & Sons, New York 1957, insbes. S. 225.

⁵ H. WELKER u. H. WEISS, Solid State Physics **III**, insbes. S. 51 [1956].



Elemente der 4. Gruppe des Period. Systems	A ^{III} B ^V -Verbindungen		
Si $\Delta E = 121$; $\mu_n = 1300$			
Ge $\Delta E = 0,75$; $\mu_n = 3800$	AlSb $\Delta E = 1,6$; $\mu_n \approx 200$	GaAs $\Delta E = 1,53$; $\mu_n > 3400$	InP $\Delta E = 1,34$; $\mu_n > 3400$
	GaSb $\Delta E = 0,8$; $\mu_n = 4000$	InAs $\Delta E = 0,45$; $\mu_n = 23000$	
Sn $\Delta E = 0,08$; $\mu_n \approx 2000$	InSb $\Delta E = 0,25$; $\mu_n = 65000$		

Tab. 1. Verbotene Zone ΔE in eV und Elektronenbeweglichkeit μ_n in cm²/Vsec (Werte bei Zimmer-temperatur).

zu tief liegen. Man wird mit großer Sicherheit erwarten dürfen, daß die Werte für GaAs und InP den Wert für Ge überschreiten werden, so daß auch hier die oben erwähnte Regel als erfüllt gelten darf. Anders liegt der Fall für AlSb. Auch hier dürfte der angegebene Wert von $\mu_n = 200$ cm²/Vsec in Zukunft noch einige Korrekturen erfahren, doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß er den μ_n -Wert für Ge übersteigen wird. Man dürfte es hier also mit einer echten Ausnahme von der WELKERSchen Regel zu tun haben.

Weitere Untersuchungen zeigten, daß die extrem hohen Elektronenbeweglichkeiten der A^{III}B^V-Verbindungen InSb und InAs nicht allein durch die von WELKER vorgeschlagene Deutung zu erklären sind, sondern im wesentlichen auf einer, gegenüber den isoelektronischen Elementen kleineren effektiven Masse der Elektronen beruht. Eine befriedigende Deutung dieser Tatsache steht z. Zt. noch aus. In dieser Arbeit soll lediglich versucht werden, die keineswegs geringfügigen Unterschiede der ΔE - und μ_n -Werte innerhalb eines Satzes isoelektronischer A^{III}B^V-Verbindungen zu deuten. So hat z. B. InAs eine kleinere verbotene Zone ΔE , aber eine wesentlich größere Elektronenbeweglichkeit μ_n als GaSb. Dasselbe gilt auch für GaAs und InP gegenüber AlSb. Es gibt in der Literatur nur wenige und zudem unbefriedigende Versuche zur Deutung dieses Sachverhaltes^{6,7}. Es wird im folgenden eine neue Deutungsmöglichkeit vorgeschlagen.

I. Die Bindungsfestigkeit der A^{III}B^V-Verbindungen

Wie schon einleitend erwähnt, nimmt man an, daß die A^{III}B^V-Verbindungen weitgehend covalent gebunden sind, aber noch einen zusätzlichen ionogenen

Bindungsanteil aufweisen. Man kann daher die Bindungsfestigkeit E_F formal in zwei Teile zerlegen und schreiben:

$$E_F = E_{\text{cov}} + E_{\text{ion}}. \quad (1)$$

Eine Abschätzung der beiden Energiegrößen E_{cov} und E_{ion} ist im Anhang zu finden. Es ergibt sich, daß der ionogene Bindungsanteil E_{ion} in der Reihenfolge AlSb, GaAs, InP bzw. GaSb, InAs zunimmt, während der covalente Anteil in derselben Reihenfolge, aber schwächer, abnimmt. Insgesamt steigt also die Bindungsfestigkeit E_F in der angegebenen Reihenfolge.

Wollte man nun die WELKERSche Regel schematisch hierauf anwenden, so könnte man wohl den im selben Sinne (nämlich in der Reihenfolge AlSb, GaAs, InP bzw. GaSb, InAs) ansteigenden Gang der Elektronenbeweglichkeit erklären, der gerade umgekehrte Gang von ΔE stünde aber im Widerspruch dazu.

II. Der Modulationsgrad

Man ist also genötigt, den bisherigen Betrachtungen einen weiteren Gesichtspunkt hinzuzufügen. Das Augenmerk sei auf den — im Gegensatz zu den Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems — weniger symmetrischen Gitteraufbau der A^{III}B^V-Verbindungen gerichtet. Während im Diamantgitter jeder Gitterbaustein gleichwertig ist, so ist das Zinkblendegitter aus zwei verschiedenartigen Bausteinen aufgebaut. Es gibt einige Arbeiten, die sich mit dem Verhalten von Elektronen in solchen Gittern beschäftigen⁸⁻¹⁰. Zwar müssen Vereinfachungen gemacht

⁶ C. H. L. GOODMAN, J. Electronics **1**, 115 [1955].

⁷ F. HERMAN, J. Electronics **1**, 103 [1955].

⁸ B. SERAPHIN, Z. Naturforsch. **9a**, 450 [1954].

⁹ A. J. GUBANOW, Zh. Tekn. Fiz. **26**, 2170 [1956].

¹⁰ J. ADAVI, Phys. Rev. **105**, 789 [1957].

werden (die Rechnung ist nur für den eindimensionalen Fall möglich; die Potentiale werden durch δ -Funktionen angenähert) und die Autoren sind z. Tl. unterschiedlicher Ansicht; es ergeben sich jedoch einige übereinstimmende Aussagen.

Um diese Aussagen formulieren zu können, benötigt man einen weiteren Gitterparameter, den wir als „Modulationsgrad“ (ε) bezeichnen wollen. Der Modulationsgrad ε soll ein Maß dafür sein, wie stark sich die beiden Potentialmuldenarten beim A^{III} - bzw. B^V -Atom in bezug auf ein Leitungselektron unterscheiden. Im eindimensionalen Gittermodell wird diesem dadurch Rechnung getragen, daß die periodische Potentialfunktion, die den Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems entspricht, durch eine zusätzliche Funktion der doppelten Wellenlänge aber einer geringeren Amplitude moduliert wird. Es entsteht dadurch eine periodische Funktion mit zwei alternierenden Minima verschiedener Stärke. Das Verhältnis der Amplituden der beiden Teilfunktionen (der Modulationsgrad ε) ist demnach ein Maß für den relativen Unterschied der Potentialmulden.

Die erwähnten Berechnungen und Abschätzungen⁸⁻¹⁰ lassen folgende Aussagen zu:

- a) Die Breite der verbotenen Zone ΔE wächst, unter sonst gleichen Bedingungen, mit dem Betrag des Modulationsgrades $|\varepsilon|$.
- b) Die „scheinbaren Massen“ m_n und m_p wachsen mit steigendem Betrag des Modulationsgrades, d. h. die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ_n und μ_p nehmen unter sonst gleichen Bedingungen mit $|\varepsilon|$ ab.
- c) Die Wechselwirkung der beweglichen Ladungsträger mit den Schallquanten steigt mit wachsendem $|\varepsilon|$, was ebenfalls zur Verkleinerung von μ_n und μ_p beiträgt.

Falls es gelingt, den einzelnen Verbindungen einen bestimmten Modulationsgrad zuzuordnen, so können durch Anwendung der obigen Regeln gewisse Voraussagen gemacht werden.

Bisher nahm man an, daß innerhalb einer isoelektronischen Reihe, ausgehend von einem Element der 4. Gruppe des Periodischen Systems und endend mit einer $A^I B^{VII}$ -Verbindung (also z. B. in der Reihe: Ge, GaAs, ZnSe, CuBr) der Ladungsunterschied der Gitterbausteine und damit auch der Mo-

dulationsgrad ε zunimmt. Auf Grund dieser Zuordnung lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten, die den Halbleitercharakter von Verbindungen betreffen, deuten^{1, 9}.

Die $A^{III} B^V$ -Verbindungen erscheinen unter diesen Gesichtspunkten alle mit dem gleichen ε -Wert behaftet. Dieses würde in guter Näherung den Tatsachen entsprechen, wenn die Valenzelektronen symmetrisch in den Tetraederbrücken verteilt wären und damit die bei den $A^{III} B^V$ -Verbindungen einheitliche Differenz der Rumpfladungen allein für die Modulationsamplitude maßgeblich sein würde.

III. Die Polarisation der Elektronen

Die Ladungsdifferenz der Gitterbausteine hat jedoch eine Verschiebung der Valenzelektronen in Richtung auf den stärker positiv geladenen B^V -Rumpf, also eine Polarisation, zur Folge. Diese Polarisation vermindert den Modulationsgrad, da die tiefere Mulde dadurch enger wird, während die flachere Mulde aufgeweitet wird^{**}.

Ist die Polarisation so weitgehend, daß gerade soviel negative Valenzelektronenladung als zum betreffenden Rumpf gehörig betrachtet werden kann als seiner positiven Ladung entspricht, so ist $\varepsilon = 0$. Für eine noch stärkere Polarisation kehren sich die Verhältnisse um, d. h. die Potentialmulde beim A^{III} -Rumpf wird größer als die beim B^V -Rumpf. Im Sinne der in der Fußnote gegebenen Definition ist also ε zunächst negativ, geht dann mit steigender Polarisation durch Null, um mit weiter steigender Polarisation positive Werte anzunehmen, wobei jeweils gleichbleibende Ladungsdifferenz der Rumpfe angenommen wurde.

Daß die oben geschilderten Polarisations- und Modulationsgrade im Zinkblendegitter möglich sind, ist leicht einzusehen. Dazu sei zunächst festgestellt, daß die Polarisation für das Zinkblendegitter einen Zwang darstellt, da ja bei sehr weitgehender Polarisation, also im extrem heteropolaren Fall, das ZnS-Gitter gar nicht mehr stabil ist, sondern das NaCl- bzw. CsCl-Gitter energetisch günstiger liegt. Das ZnS-Gitter wird also der Polarisation bei kleinem Heteropolaritätsgrad nur unwillig nachgeben, so daß hier die Gittermodulation nahezu allein von

^{**} Streng genommen gilt das nur, wenn man die Definition des Polarisationsgrades etwas weiter faßt als es in Absatz II geschehen ist. Diese Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn man die Potentialmulden durch δ -Funktionen

annähert. Der Modulationsgrad ergibt sich dann als die Differenz zweier δ -Funktionen verschiedener Stärke:

$$\varepsilon = \delta^A - \delta^B.$$

der Differenz der Rumpfladungen abhängen wird. Das hat zur Folge, daß bei einer geringen Rumpfladungsdifferenz $\varepsilon = \delta^A - \delta^B < 0$ gilt.

Betrachten wir nun den anderen Extremfall: Für eine weitgehend ionogene Bindung wird man eine starke Polarisation vorfinden, d. h. die Bindungselektronen befinden sich nur noch selten in den Tetraederbrücken und sehr viel häufiger in der durch sie aufgefüllten letzten Edelgasschale des B-Atoms. Ein Leitungselektron wird also beim A-Atom ein größeres Potentialloch finden als beim B-Atom. Es wird nun also gelten: $\varepsilon = \delta^A - \delta^B > 0$. Das ZnS-Gitter ist trotz des Zwanges durch die Polarisation bis zu recht hohen Polarisationsgraden stabil, wie z. B. die im Zinkblendegitter kristallisierende relativ ionogene Verbindung CuBr zeigt. Daß man aber auch bei den A^{III}B^{VI}-Verbindungen eine starke Polarisation annehmen muß, geht aus einigen neueren Arbeiten hervor^{11, 12}, in denen gezeigt wird, daß man im ZnS bzw. CdS den Schwefel in guter Näherung als zweifach-negativ geladenes Ion anzusehen hat.

Bei den A^{III}B^V-Verbindungen ist die Polarisation zweifellos nicht so erheblich; daß sie aber dennoch nicht zu vernachlässigen ist, wurde kürzlich für InSb nachgewiesen¹³. Auf Grund theoretischer Überlegungen¹⁴ darf man annehmen, daß die Polarisation beim InSb gerade so groß ist, daß näherungsweise der Modulationsgrad $\varepsilon = 0$ vorliegt. Das heißt die Bindungselektronen befinden sich nicht mehr in der Mitte der Tetraederbrücken, sondern etwas näher am Sb⁵⁺-Rumpf und damit etwas weiter entfernt vom In³⁺-Rumpf, so daß die Rumpfladungsdifferenz im Mittel dadurch gerade ausgeglichen wird.

Auch wenn dieses nicht in allen Fällen genau zutreffen wird, so besteht doch hinreichender Grund zu der Annahme, daß die A^{III}B^V-Verbindungen in der Nähe dieses „neutralen Punktes“ liegen.

IV. Abschätzung der „relativen Polarisation“

Es ist möglich, die Stärke der Polarisation der einzelnen A^{III}B^V-Verbindungen relativ zueinander abzuschätzen. Folgende Faktoren lassen sich angeben, die die Polarisation beeinflussen:

a) Die Polarisation wird wachsen mit zunehmendem ionogenen Bindungsanteil E_{ion} , da dieser

geradezu auf eine Tendenz der Bindungselektronen, sich mehr dem B^V- als dem A^{III}-Rumpf zuzuordnen, zurückzuführen ist.

- b) Die Polarisation wird abnehmen mit steigendem covalentem Bindungsanteil E_{cov} , da die covalente Bindung die Tendenz hat, die Bindungselektronen in die Mitte der Tetraederbrücken zu ziehen.
- c) Die Polarisation wird noch abhängig sein von dem Grad der Verschiebbarkeit der Elektronen (auch der Elektronen der inneren Schalen) der am Kristallaufbau beteiligten Atome. Ein Maß für diese Verschiebbarkeit ist die Polarisation der Atome bzw. Ionen in einem äußeren Feld. Darüber gibt die Atomrefraktion R_∞ Auskunft. Tabellierten Werten¹⁵ ist zu entnehmen, daß R_∞ mit der Ordnungszahl Z stark zunimmt; bei den neutralen Edelgasatomen etwa proportional zu Z , bei den A³⁺- bzw. B⁵⁺-Ionen etwa proportional zu Z^2 . Unseren Abschätzungen legen wir daher eine mittlere Steigerungsrate zugrunde, indem wir versuchsweise die hier interessierende Polarisation proportional zu $(Z^{\text{III}} + Z^{\text{V}})^{3/2}$ anwachsen lassen.

	Erste Ionisierungsenergie		x nach Formel (4)
	in eV	in kcal/g.-Atom	
In	5,785	132,5	1,02
Ga	6,00	137,2	1,055
Al	5,984	137,0	1,05
Sb	8,64	198,0	1,525
As	9,81	224,5	1,725
P	10,55	242,0	1,862

Tab. 2. Ionisierungsenergie und Elektronegativität x einiger A^{III}- und B^V-Elemente.

Zusammenfassend läßt sich damit ein Näherungswert für die „relative Polarisation“ (J) angeben:

$$J = \frac{E_{\text{ion}}}{E_{\text{cov}}} (Z^{\text{III}} + Z^{\text{V}})^{3/2}. \quad (2)$$

Im Anhang sind die J -Werte für die einzelnen A^{III}B^V-Verbindungen nach dieser Formel berechnet worden.

Es ist nun notwendig, einen Zusammenhang zwischen dieser relativen Polarisation J und dem Gittermodulationsgrad ε zu finden. Prinzipielle Angaben dazu wurden im Absatz III schon herausgestellt. Zu-

¹¹ A. FÄSSLER u. M. GOEHRING, Z. Phys. **142**, 558 [1955].

¹² F. A. KRÖGER, H. J. VINK u. J. VAN DEN BOOMGAARD, Z. Phys. Chem. **203**, 1 [1954].

¹³ U. GONSER u. B. OKKERSE, Bull. Amer. Phys. Soc. **1**, 299 [1956].

¹⁴ J. C. SLATER u. G. F. KOSTER, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].

¹⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band 1, Teil 1, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1950, insbes. S. 401 ff.

sätzlich werden noch die beiden folgenden Annahmen gemacht:

Die ε - J -Funktion wird in der Nähe des „neutralen Punktes“ als näherungsweise linear angenommen und der neutrale Punkt zwischen InSb und InAs gelegt. Diese Wahl befindet sich damit erstens in Übereinstimmung mit den Überlegungen von SLATER und KOSTER¹⁴ und trägt außerdem der Tatsache Rechnung, daß InSb und InAs die Verbindungen mit der höchsten Elektronenbeweglichkeit sind (siehe auch Absatz V b).

Die Ausführung des oben skizzierten Programms liefert für die A^{III}B^V-Verbindungen die in Abb. 1 aufgezeichnete ε - J -Beziehung.

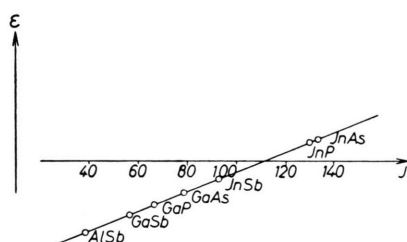


Abb. 1. Der Modulationsgrad ε und die relative Polarisation J für einige A^{III}B^V-Verbindungen.

V. Folgerungen

Mit Hilfe der entwickelten ε - J -Beziehung, der im Anhang abgeschätzten Bindungsfestigkeit E_F und der im Absatz II herausgestellten Regeln über die Abhängigkeit der Halbleiterparameter vom Betrag des Modulationsgrades $|\varepsilon|$ lassen sich folgende Eigenschaften der A^{III}B^V-Verbindungen deuten:

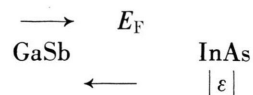
a) Die verbotene Zone ΔE

Eine Zunahme von E_F wie auch eine Zunahme von $|\varepsilon|$ wirken vergrößernd auf ΔE . Da beide Größen für die Verbindungen AlSb, GaAs und InP größer sind als die entsprechenden Größen für das isoelektronische Germanium, ist es verständlich, daß man bei den genannten Verbindungen durchweg ein gegenüber Germanium vergrößertes ΔE findet, ja daß die verbotene Zone sogar größer als diejenige von Silizium ist. Die beiden vergrößernden Einflüsse E_F und $|\varepsilon|$ sind in der Folge AlSb, GaAs, InP aber gegenläufig (Pfeilrichtung bedeutet: ansteigend):



Diese Gegenläufigkeit wirkt nivellierend auf den ΔE -Unterschied, so daß dieser für die genannten Verbindungen recht gering ausfällt, obwohl der Anstieg von ΔE gegenüber Germanium beim AlSb vorwiegend auf vergrößertes $|\varepsilon|$ und beim InP vorwiegend auf vergrößertes E_F zurückzuführen ist. Insgesamt dürfte aber der Einfluß von $|\varepsilon|$ überwiegen, worauf der leichte Anstieg von ΔE vom InP über das GaAs zum AlSb beruhen dürfte.

Ähnliche Überlegungen sind für die isoelektronischen Verbindungen GaSb und InAs angebracht. Auch hier ist die oben erwähnte Gegenläufigkeit festzustellen:



Aus dem stärkeren Einfluß von $|\varepsilon|$ erklärt sich auch hier die größere verbotene Zone von GaSb gegenüber InAs.

Die Vergrößerung der verbotenen Zone von InSb in bezug auf α -Sn dürfte weitgehend auf das vergrößerte E_F zurückzuführen sein (WELKERSche Regel), da für InSb mit einem kleinen $|\varepsilon|$ zu rechnen ist.

b) Die Elektronenbeweglichkeit

Da die Elektronenbeweglichkeit zunimmt mit zunehmendem E_F aber abnehmendem $|\varepsilon|$, wirkt hier die Gegenläufigkeit von E_F innerhalb der einzelnen Sätze isoelektronischer Verbindungen vergrößernd auf den μ_n -Unterschied und nicht ausgleichend wie im Falle der verbotenen Zone.

Daraus erklärt sich, daß man es bei ΔE nur mit kleinen Unterschieden, bei μ_n aber mit wesentlich größeren zu tun hat. In diesem Sinne dürfte der gegenüber GaAs um mehr als eine Zehnerpotenz verkleinerte Wert von μ_n beim AlSb zu verstehen sein. Nicht so groß dürfte der Unterschied der μ_n -Werte zwischen GaAs und InP ausfallen, doch kann man aus dem entwickelten Modell die Voraussage ableiten, daß das InP eine größere Elektronenbeweglichkeit als das GaAs aufweisen sollte. Die bisherige experimentelle Erfahrung ist noch nicht in der Lage, diese Voraussage eindeutig zu bestätigen oder zu verwerfen. Für die Verbindungen GaSb und InAs gelten ähnliche Betrachtungen.

Die außerordentlich hohen Elektronenbeweglichkeiten von InSb und InAs lassen sich aus dem hier entwickelten Modell allein nicht deuten. Sie beruhen

auf der Verkleinerung der scheinbaren Masse beim Übergang von den Elementen der 4. Gruppe zu den A^{III}B^V-Verbindungen.

Für das Zustandekommen der extrem großen Elektronenbeweglichkeiten beim InSb und InAs ist neben den kleinen scheinbaren Massen aber auch eine nahezu „neutrale Bindung“ notwendig, weil sonst durch zu großes $|\varepsilon|$ die Beweglichkeit reduziert würde. Die in Absatz III gemachte Annahme, daß der neutrale Punkt zwischen InSb und InAs liegt, erscheint demnach gerechtfertigt.

c) Die Defektelektronenbeweglichkeit

Die Löcher- oder Defektelektronenbeweglichkeit ist bei den A^{III}B^V-Verbindungen kleiner als bei den isoelektronischen Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems⁵. Zusammen mit der größeren Elektronenbeweglichkeit ergibt sich daraus ein vergrößertes Beweglichkeitsverhältnis $b = \mu_n/\mu_p$ (mit Ausnahme von AlSb), das aber bei den einzelnen A^{III}B^V-Verbindungen sehr unterschiedliche Werte annimmt. Um diese Unterschiede zu deuten, sei erst dargelegt, wie man sich das Wandern von Defektelektronen im polarisierten ZnS-Gitter vorzustellen hat.

Im Diamantgitter sitzen die Valenzelektronen in der Mitte der Tetraederbrücken. Fehlt irgendwo eines, so kann durch den Sprung eines Elektrons aus einer der sechs benachbarten Brücken dieses Loch aufgefüllt werden und das Defektelektron ist damit entgegengesetzt der Sprungrichtung des Elektrons gewandert. Alle diese Sprünge sind gleichwahrscheinlich. Nicht so aber im polarisierten ZnS-Gitter. Hier sitzen die Bindungselektronen im Mittel näher bei den B-Atomen. Von den sechs, einem Loch benachbarten Valenzelektronenpositionen, sind drei näher, die anderen aber weiter gerückt. Das heißt die einen werden in ihrer Sprungwahrscheinlichkeit bevorzugt, die anderen benachteiligt. Ein gerichtetes Wandern von Löchern ist aber nur unter Beteiligung auch dieser zweiten Art von Sprüngen möglich. Kleinere Sprungwahrscheinlichkeit heißt aber größere scheinbare Masse, so daß das Verhältnis $b = \mu_n/\mu_p$ mit steigender Polarisation ansteigt. In Abb. 2 ist das gemessene Beweglichkeitsverhältnis* als Funktion der Polarisation nach Formel (2) und Tab. 3 aufgetragen.

Die allgemeine Tendenz, steigendes b mit steigendem J , geht daraus klar hervor. Daß sich die ein-

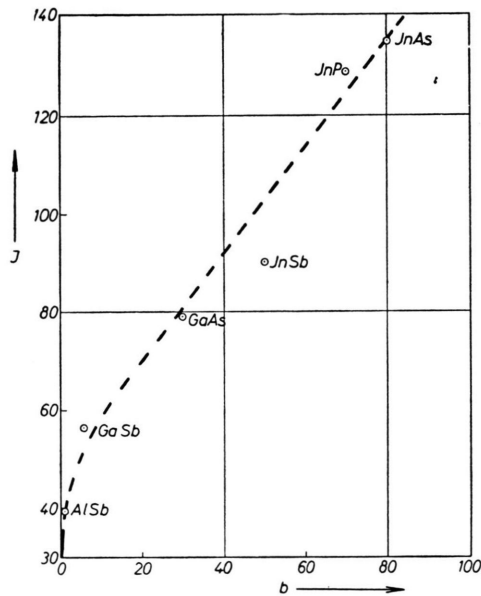


Abb. 2. Relative Polarisation J und Beweglichkeitsverhältnis b für einige A^{III}B^V-Verbindungen.

zelnen Punkte nicht zu einer glatten Kurve zusammenfügen, ist nicht weiter verwunderlich, da weder für b bisher endgültige Werte vorliegen, noch sich die Polarisation exakt berechnen, sondern nur abschätzen läßt.

d) Die lückenlose Mischkristallbildung bei A^{III}B^V-Verbindungen

Von metallischen Legierungssystemen ist bekannt, daß lückenlose Mischkristallbildung auftritt, sobald die beiden Legierungspartner im selben System kristallisieren und die Gitterkonstanten um weniger als etwa 10% voneinander abweichen¹⁶. Diese notwendige Bedingung ist aber für die Mischkristallbildung bei halbleitenden ZnS-Strukturen nicht ausreichend. Man hat hier in der Polarisation eine weitere Größe, die für die beiden Legierungspartner einigermaßen übereinstimmen muß, damit lückenlose Mischkristallbildung auftritt. Ein größerer Unterschied dieser Größe dürfte so große lokale Verzerrungen in der Valenzelektronenstruktur hervorrufen, daß dadurch die Entmischung energetisch günstiger wird. In der Tat findet man innerhalb der quasibinären Zustandsdiagramme mit A^{III}B^V-Verbindungen als Randkomponenten nur in den Systemen InAs–InP und

* Nach Anm. ⁵ bzw. nach neueren Messungen von H. WEISS (persönliche Mitteilung).

¹⁶ G. MASING, Lehrbuch der allgem. Metallkunde, Springer-Verlag, Berlin 1950, insbes. S. 164.

A ^{III} B ^V Verbin- dungen I	isoelekt. Elemente d. 4. Gruppe II	E_{cov}^{IV} kcal (2g-Atom) III	$E_{cov}^{III V}$ kcal/mol IV	E_{ion} kcal/mol V	E_F VI	$\frac{E_{ion}}{E_F}$ (%) VII	J VIII
InSb	Sn	267,0	255,2	23,6	278,8	8,47	92,5
GaSb	(SnGe)	(279,1)	268,85	20,5	289,35	7,1	56,6
InAs			256,1	46,0	302,1	15,2	133,5
AlSb			280,8	20,8	301,6	6,9	38,0
GaAs	Ge	291,2	270,45	41,5	311,95	13,3	78,6
InP			258,45	65,6	323,95	20,2	130,0
GaP	(GeSi)	(303,0)	273,85	58,3	332,15	17,5	66,7

Tab. 3. Bindungsparameter und relative Polarisierung einiger A^{III}B^V-Verbindungen.

GaAs – GaP ohne weiteres lückenlose Mischkristallreihen¹⁷, während in den übrigen Systemen, die die Gitterkonstanten-Bedingung erfüllen (wie z. B. InSb – GaSb, GaSb – AlSb, InSb – AlSb, InSb – InAs usw.), keine, oder nur sehr erschwert, lückenlose Mischkristallbildung auftritt^{18–20}. Ein Blick auf Abb. 1 zeigt, daß für die zuletzt genannten Systeme die Polarisierungen stark verschieden sind, während sie in den Systemen InAs – InP bzw. GaAs – GaP nur wenig voneinander abweichen.

e) *Die lückenlose Mischkristallbildung zwischen A^{III}B^V-Verbindungen und Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems*

Daß eine solche nicht auftritt, ist nach dem vorher Gesagten verständlich, da zwar die Gitterkonstanten, z. B. zwischen Ge und GaAs beinahe gleich groß sind, Ge jedoch keine, GaAs hingegen eine beträchtliche Polarisierung aufweist.

f) *Die Mischkristallbildung zwischen A^{III}B^V-Verbindungen in Randgebieten*

Die Verhältnisse liegen etwas anders als in Abschnitt V a, wenn man nach der Löslichkeit in kleiner Konzentration einer A^{III}B^V-Verbindung in einer anderen A^{III}B^V-Verbindung fragt. Hierbei treten die energetischen Bedingungen zugunsten von entropischen Bedingungen um so mehr zurück, je geringer die Konzentration der gelösten Verbindung ist. Man wird also in den Randgebieten

des quasibinären Zustandsdiagramms Mischkristallbildung auch bei solchen Systemen finden, bei denen die Polarisierung der beiden Randkomponenten stärker voneinander verschieden ist als es für eine lückenlose Mischkristallbildung nach Abschn. V d zulässig ist. Die Löslichkeit wird um so größer sein, je mehr die innere Energie des Gesamtsystems dadurch ermäßigt wird. Dieses tritt um so eher auf, je geringer die Polarisierung der gelösten A^{III}B^V-Verbindungen gegenüber der Polarisierung der Mutterverbindung ist. Es ist also verständlich, daß zwar InAs bis zu 2% InSb; InSb aber so gut wie kein InAs löst²¹. Ähnliche Ergebnisse dürften auch bei anderen Kombinationen mit größerem Polarisierungsunterschied zu erwarten sein.

g) *Die Löslichkeit von Elementen der 4. Gruppe in A^{III}B^V-Verbindungen in geringer Konzentration*

Sinngemäß gilt das in V f Gesagte auch für diesen Fall. Es wird so verständlich, daß Elemente der 4. Gruppe in der Größenordnung von 1% in A^{III}B^V-Verbindungen löslich sind²². Bei Verbindungen mit großem Abstand ΔE ($\Delta E > 1$ eV) dürfte der paarweise Einbau von Atomen der 4. Gruppe in A^{III}B^V-Verbindungen energetisch bevorzugt sein, d. h. es werden z. B. immer je zwei Ge-Atome ein benachbartes A^{III}B^V-Atom-Paar ersetzen. Dadurch werden keine zusätzlichen Störstellenniveaus geschaffen, die sich energetisch ungünstig auswirken würden²². Dieser energetische Einfluß ist jedoch gering bei Verbin-

¹⁷ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **10 a**, 502 [1955].

¹⁸ W. KÖSTER u. B. THOMA, Z. Metallkde. **46**, 293 [1955].

¹⁹ N. A. GORJUNOWA u. N. N. FEDOROWA, Zh. Tekn. Fiz. **25**, 1339 [1955].

²⁰ W. ULRICH, Diplomarbeit, T.H. Stuttgart 1957.

²¹ C. SHIH u. E. A. PERETTI, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 608 [1953].

²² C. KOLM, S. A. KULIN u. B. S. AVERBACH, Phys. Rev. **108**, 965 [1957].

dungen mit kleinem ΔE , so daß hier der paarweise Einbau – zumindest teilweise – von einem entropisch günstigeren isolierten Einbau abgelöst wird. Dabei entsteht nun die Frage, ob die Störatome auf A^{III}- oder B^V-Plätzen eingebaut werden. Die Substitution richtet sich im allgemeinen nach den günstigsten Raumverhältnissen², doch gibt es von dieser Regel Ausnahmen, die sich zusammenfassend so formulieren lassen, daß unter gleichen oder etwas ungünstigeren Platzbedingungen ein Atom der 4. Gruppe lieber ein B^V- als ein A^{III}-Atom substituiert²³.

Dieses wird verständlich, wenn man bedenkt, daß zwar die Substitution eines Elementes der 4. Gruppe in jedem Falle (also sowohl beim Einbau auf einen A^{III}-Platz als auch beim Einbau auf einen B^V-Platz) die Polarisation verringert, da die Differenz der Rumpfladungen von zwei auf eine Elementarladung herabgesetzt wird, doch wirkt sich diese Verminderung bei einem Einbau auf einen B^V-Platz auf die Elektronen stärker depolarisierend aus, da sie ja näher an diesem als an den benachbarten A^{III}-Plätzen sitzen.

h) Einige Folgerungen für andere Verbindungsgruppen

Grundsätzlich läßt sich das entwickelte Modell auch auf andere Verbindungen mit Zinkblende- oder zinkblendeähnlichem Gitter (z. B. Wurtzit- oder Chalkopyritgitter) anwenden. Hier sei nur kurz darauf hingewiesen, daß z. B. die verschwindende Defektelektronenbeweglichkeit bei ZnS und CdS auf weitgehende Polarisation der tetraedrischen Elektronenbrücken zurückgeführt werden kann. Andererseits deutet die hohe Elektronenbeweglichkeit von HgSe und HgTe darauf hin, daß diese Verbindungen in der Nähe des neutralen Punktes liegen. Nach dem in V c Gesagten läßt sich daher für diese Verbindungen ein $b = \mu_n/\mu_p \approx 50 - 100$ erwarten.

VI. Zusammenfassung

Ein Modell zur Deutung einiger charakteristischer Eigenschaften von A^{III}B^V-Verbindungen wird vorgeschlagen, wobei die Polarisation der Valenzelektronen in Richtung auf die B^V-Ionen berücksichtigt wird. Es wird angenommen, daß diese Polarisation mit

wachsendem ionogenem Bindungsanteil und wachsendem mittlerem Atomgewicht ansteigt, jedoch mit wachsendem covalentem Bindungsanteil abfällt. Der Einfluß dieser Polarisation und der Bindungsparameter auf das Gitterpotential wird untersucht. Es ergeben sich daraus Deutungsmöglichkeiten für die charakteristischen Unterschiede bezüglich der einzelnen Werte für die Breite der verbotenen Zone ΔE , der Elektronenbeweglichkeit μ_n , und des Beweglichkeitsverhältnisses μ_n/μ_p . Für die außerordentlich hohe Elektronenbeweglichkeit in InSb und InAs dürfte neben der sehr kleinen effektiven Masse auch das Vorliegen einer nahezu „neutralen Bindung“ nach SLATER und KOSTER verantwortlich sein. Die unterschiedlichen μ_n/μ_p -Werte werden direkt auf die unterschiedlichen Polarisationswerte zurückgeführt. Anschließend werden einige Gesetzmäßigkeiten, die das gegenseitige Löslichkeitsverhalten von A^{III}B^V-Verbindungen sowie die Löslichkeit von Elementen der 4. Gruppe des Periodischen Systems in A^{III}B^V-Verbindungen betreffen, diskutiert. Es wird gezeigt, daß bei einer lückenlosen Mischkristallreihe die Polarisation der Randverbindungen nicht zu sehr verschieden sein darf. Für größere Unterschiede ist eine geringe Löslichkeit gegeben, wobei die Löslichkeit ansteigt, wenn die Polarisation des Grundgitters durch die Mischkristallbildung herabgesetzt wird. Diese Gesetzmäßigkeiten erlauben z. B. die Deutung der bevorzugten Mischkristallbildung in den Systemen InAs – InP und GaAs – GaP, sowie die geringe gegenseitige Löslichkeit von Ge und GaAs trotz nahezu identischer Gitterparameter.

Herrn Professor Dr. H. WELKER und Herrn Dr. O. MADELUNG bin ich für zahlreiche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

VII. Anhang

Abschätzungen über die Bindungsfestigkeit der A^{III}B^V-Verbindungen

Unter Bindungsfestigkeit E_F versteht man diejenige Energie, die frei wird, wenn sich bindungsfähig angeregte, unter sich unendlich weit entfernte Atome oder Ionen zum Kristall zusammenfügen. Diese Energiegröße ist wohl zu unterscheiden von der Bildungswärme E_B , die frei wird, wenn unter sich unendlich weit entfernte, aber neutrale Atome im Grundzustand sich zum Festkörper zusammensetzen. $E_H = E_F - E_B$ ist demnach derjenige Energiebetrag, der zur Anregung und eventuellen Ionisation notwendig ist^{24, 25}. Es ist also falsch, al-

²³ O. G. FOLBERTH u. E. SCHILLMAN, Z. Naturforschg. **12 a**, 943 [1957].

lein aus der Bildungswärme E_B auf die Bindungsfestigkeit zu schließen²⁶.

Für die Elemente der 4. Gruppe des Periodischen Systems gibt es recht gute Abschätzungen der beiden Größen E_B und E_H ²⁴. Für die A^{III}B^V-Verbindungen stehen solche Abschätzungen jedoch noch aus. Man kann sich aber dadurch helfen, daß man die Bindungsfestigkeit nach Formel (1) aufteilt in einen covalenten und einen ionogenen Anteil und jeden der beiden Anteile E_{cov} und E_{ion} für sich abschätzt, wofür es einige Anhaltspunkte gibt.

a) Der covalente Bindungsanteil E_{cov}

Wenn man annimmt, daß die A^{III}B^V-Verbindungen im wesentlichen covalent gebunden sind und der ionogene Bindungsanteil nur einen kleinen zusätzlichen Anteil zur Bindungsfestigkeit liefert², so erscheint es angebracht, diesen covalenten Bindungsanteil (E_{cov}) gleichzusetzen mit der Bindungsfestigkeit des jeweiligen isoelektronischen Elementes der 4. Gruppe. Dieses wird um so eher erlaubt sein, als die Bindungsfestigkeit vom Si bis zum Sn nur verhältnismäßig wenig abnimmt, obwohl sich die bindenden ψ -Funktionen dabei relativ stark verbreitern²⁷. Man darf also annehmen, daß die räumliche Überlappung der ψ -Funktionen im wesentlichen von der mittleren Hauptquantenzahl der daran beteiligten Elektronen abhängt. Die so gewonnenen Werte für E_{cov} sind aber sicher etwas zu groß, da der ionogene Bindungsanteil und die damit verbundene Polarisierung im Sinne des Absatzes III die covalente Bindung beeinträchtigt. Diese Verminderung von E_{cov} dürfte zwar geringer sein als der jeweilige ionogene Anteil E_{ion} ^{2, 3}, aber doch nicht zu vernachlässigen. Versuchsweise wird daher das nach dem soeben angegebenen Verfahren gewonnene E_{cov} um den halben Betrag des jeweiligen E_{ion} vermindert. Die ersteren sind in der 3. Spalte der Tab. 3 als E_{cov}^{IV} (nach Anm.²⁴), die letzteren in der 4. Spalte als $E_{cov}^{III V}$ verzeichnet. Alle Energiegrößen beziehen sich auf kcal/mol bei den Verbindungen, bzw. auf kcal/2 g-Atom bei den Elementen der 4. Gruppe. Die E_{cov}^{IV} -Werte der hypothetischen Verbindungen SnGe und GeSi sind durch arithmetische Mittelbildung aus den entsprechenden Werten für Sn und Ge bzw. Ge und Si berechnet worden*.

b) Der ionogene Bindungsanteil E_{ion}

Für die Abschätzung des ionogenen Bindungsanteils einer 2-atomigen Molekel wird häufig folgende Formel

verwendet³:

$$E_{ion} = A(x_B - x_A)^2. \quad (3)$$

Dabei sind A eine universelle Konstante und x_A bzw. x_B die sogenannten „Elektronegativitäten“ der beiden an der Bindung beteiligten Atomsorten. Für 2-atomige Moleküle mit Partnern aus der Gegend der Alkalien bzw. Halogene scheint man mit dieser Formel gut zurechtzukommen. Sowohl für die Elektronegativitäten als auch für die Konstante A gibt es empirisch recht genau bestimmte Zahlenwerte³. Bei einer Übertragung dieser Formel auch auf den ionogenen Bindungsanteil der A^{III}B^V-Verbindungen entstehen jedoch zwei Probleme; das eine betrifft die Elektronegativitäten, das andere die Konstante A .

Während die Elektronegativitäten für die äußeren Teile des Periodischen Systems gut bekannt sind, widersprechen sich die einzelnen Tabellen gerade in dem hier interessierenden mittleren Teil des Periodischen Systems²⁸⁻³⁰. Da es in dieser Arbeit weniger auf absolut genaue E_{ion} -Werte ankommt (welche auch schon wegen der Unsicherheit der Konstanten A in Gl. (3) nicht bestimmbar sind, wie nachfolgend gezeigt wird), gilt dieses auch für die Elektronegativitäten. Falls man daher eine einheitliche Berechnungsgrundlage zugrunde legt, wird man hoffen dürfen, wenigstens relativ zueinander brauchbare Werte zu erhalten. Dazu bietet sich die sogenannte „MULLIKENSche Regel“ an³⁰⁻³²:

$$x = \frac{\text{Ionisierungsenergie} + \text{Elektroaffinität}}{130}. \quad (4)$$

(Die Energiegrößen in kcal/g-Atom.)

Etwaige additive Fehler in der Berechnung der Elektronegativitäten (soweit sie für alle Werte gleich groß sind) fallen durch die Differenzbildung ($x_B - x_A$) in Formel (3) heraus, etwaige multiplikative Fehler sind — wie wir später sehen werden — durch eine geeignete Wahl von A zu korrigieren.

Die Ionisierungsenergien der A^{III}- und B^V-Atome sind gut bekannt, nicht aber die Elektroaffinitäten. Es läßt sich jedoch abschätzen, daß letztere um etwa eine Größenordnung kleiner sind, so daß man sie, ohne einen großen Fehler zu machen, vernachlässigen kann. Die mit Hilfe der obenstehenden Annahmen berechneten Elektronegativitäten sind für die interessierenden Atome in Tab. 2 zusammengefaßt. Die daraus gebildeten Differenzen ($x_B - x_A$) und damit auch die E_{ion} -Werte sind größer als wenn man vergleichsweise tabellierte Werte (s. Anm.²⁸⁻³⁰) von x_B und x_A heranziehen würde, doch

²⁴ L. PAULING, J. Phys. Chem. **58**, 662 [1954].

²⁵ A. D. WALSH, J. Chem. Soc. **1**, 398 [1948].

²⁶ K. WEISER, J. Phys. Chem. **61**, 513 [1957].

²⁷ U. DEHLINGER u. H. SCHENK, Z. Phys. **136**, 344 [1953].

* Anm. b. d. Korr.: Bei dieser Art der Abschätzung werden Verbindungen, die aus Elementen derselben Periode des Periodischen Systems aufgebaut sind, in der gleichen Weise behandelt wie Verbindungen, deren Elemente aus verschiedenen Perioden stammen. Wahrscheinlich ist aber die Bindungsfestigkeit doch größer, wenn die Hauptquantenzahl der Valenzelektronen bei beiden Elementen die gleiche ist. Man könnte danach für GaAs mit einer

etwas größeren als der hier abgeschätzten Bindungsfestigkeit rechnen. Damit ist gut verträglich, daß die verbotene Zone ΔE des GaAs nur geringfügig kleiner als die des AlSb, aber merklich größer als die des InP ist; andererseits aber erreicht oder überschreitet sogar die Elektronenbeweglichkeit μ_n von GaAs den μ_n -Wert von InP.

²⁸ W. S. FYFE, Amer. Mineral **36**, 538 [1951].

²⁹ R. T. SANDERSON, J. Chem. Phys. **23**, 2467 [1955].

³⁰ W. GORDY u. W. J. O. THOMAS, J. Chem. Phys. **24**, 439 [1956].

³¹ L. PAULING, I. c. ³, insbes. S. 66.

³² A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc., Lond. **207**, 13 [1950].

ist dieses Ergebnis mit den weiter unten zu entwickelnden Anschauungen gut verträglich.

Es bleibt nun noch die Bestimmung der Konstanten A in Formel (3). An Versuchen fehlte es nicht, diese Formel, die zunächst nur für 2-atomige Moleküle gedacht war, unter Modifikation der Konstanten A auch auf 2-atomige Kristalle zu übertragen. Wie das zu geschehen hat, ist allerdings bisher nicht eindeutig entschieden³³⁻³⁵. Da jedoch A eine universelle Konstante, zumindest für alle Verbindungen mit demselben Gittertyp, ist (ähnlich wie die sogenannte „MADELUNGSCHE KONSTANTE“), so wird durch eine falsche Wahl von A der ionogene Bindungsanteil für alle $A^{III}B^V$ -Verbindungen im selben Verhältnis zu hoch oder zu tief angesetzt. Weil es hier aber — wie schon betont — im wesentlichen nur auf Relativaussagen ankommt, ist die genaue Kenntnis des Zahlenwertes von A von untergeordneter Bedeutung. Die Festlegung erfolgt daher empirisch, indem das „Heteropolaritätsverhältnis“ E_{ion}/E_F für die $A^{III}B^V$ -Verbindungen abgeschätzt und danach der Zahlenwert A passend gewählt wird.

Über die Größe dieses Verhältnisses E_{ion}/E_F hat man einige Anhaltspunkte: der ionogene Bindungsanteil kann nicht zu groß sein, weil die $A^{III}B^V$ -Verbindungen noch weitgehend ähnliche Eigenschaften aufweisen, wie man sie von den Elementen der 4. Gruppe des Periodi-

schen Systems her kennt^{1,2}; er kann aber auch nicht zu klein sein, weil doch schon bemerkenswerte Unterschiede auftreten³⁶. Es erscheint heute sinnvoll, den $A^{III}B^V$ -Verbindungen einen etwas größeren Heteropolaritätsgrad zuzuschreiben als es auf Grund von bisher üblichen Berechnungsverfahren möglich wäre²⁸. Dazu veranlassen nicht zuletzt auch die schon erwähnten neueren Untersuchungen über die $A^{II}B^{VI}$ -Verbindungen CdS ¹² und ZnS ¹¹. Nach alldem wird man nicht allzu fehl gehen, wenn man den $A^{III}B^V$ -Verbindungen einen Heteropolaritätsgrad $E_{ion}/E_F \approx 10$ bis 20% zuschreibt.

Solche Werte erhält man — unter Verwendung des bereitgestellten Zahlenmaterials —, wenn man den angegebenen Wert von $A = 23,06$ kcal/mol für 2-atomige Moleküle³ einfach auf die hier behandelten Verbindungen überträgt, indem man in Rechnung setzt, daß die Zahl der Bindungen pro Mol fester Verbindungen viermal größer ist als pro Mol 2-atomigen Gases. Den folgenden Berechnungen ist also ein Wert von $A = 92,24$ kcal/mol zugrunde gelegt. Die damit und mit Hilfe von Formel (3) sowie mit den Elektronegativitäten der Tab. 2 berechneten Werte für E_{ion} sind in Tab. 3, Spalte 5, verzeichnet. Es lassen sich damit sofort die gesamte Bindungsfestigkeit $E_F = E_{cov} + E_{ion}$ und der Heteropolaritätsgrad E_{ion}/E_F angeben. (Spalte 6 und 7 der Tab. 3.) Außerdem ist die Berechnung der relativen Polarisation (J) nach Formel (2) möglich (Spalte 8).

³³ W. S. FYFE, Amer. Mineral **39**, 991 [1954].

³⁴ H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung, Springer-Verlag, Berlin 1954.

³⁵ H. G. F. WINKLER, Struktur und Eigenschaften der Kristalle, Springer-Verlag, Berlin 1955, insbes. S. 123.

³⁶ H. PFISTER, Z. Naturforsch. **10 a**, 79 [1955].