

Probe	ϱ in Ω cm	Wärmebehandlung	Lebensdauer τ in μ sec	
			vorher	nachher
1	4700	langsam von 450° abgekühlt	395	445
2	540	langsam von 450° abgekühlt	440	500
3	4700	von 450° ab- geschreckt	445	415
4	400	von 450° ab- geschreckt	460	380

Tab. 1. Lebensdauer in sandgestrahlten Proben.

(innerhalb von einigen Minuten) ins Volumen eindringen. Die Diffusionskonstante müßte demnach bei einer Stabdicke von etwa 6 mm in der Größenordnung von 10^{-4} cm²/sec liegen *.

Für die Ursache der Rückbildung der Lebensdauer-Veränderung bei langsamer Abkühlung stehen drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1. Umbau der Störatome innerhalb des Kristalls (Aus-

* Größenordnungsmäßig vergleichbare Werte der Diffusionskonstanten wurden bisher bei Kupfer beobachtet (siehe I. A. BURTON, *Physica* **20**, 845 [1954], Fig. 2).

Zur Frage der Existenz tetraedrischer Phasen

Von O. G. FOLBERTH

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG.,
Erlangen

(Z. Naturforsch. **14** a, 94—96 [1959]; eingegangen am 24. Dezember 1958)

Für das Auftreten fester Phasen mit tetraederförmigem Aufbau besagt eine von GRIMM und SOMMERFELD aufgestellte Regel¹, daß diese bevorzugt dann auftreten, wenn die Zahl der Valenzelektronen pro Atom im Mittel gleich 4 ist. Valenzelektronen in diesem Sinne sind s- und p-Elektronen, die beim Aufbau der Bindung zu π -Elektronen hybridisieren. Die einfachste Realisationsmöglichkeit für Phasen dieser Art bilden die Elemente der Gruppe IV b des Periodischen Systems (C, Si, Ge, Sn), deren Atome außer abgeschlossenen Schalen noch je 2 s- und je 2 p-Elektronen besitzen. Diese Elemente kristallisieren daher auch alle im tetraedrischen Diamantgitter².

Eine weitere Realisationsmöglichkeit für tetraedrische Phasen — entsprechend der erwähnten Regel — ergibt sich für binäre Verbindungen, wenn die beiden Komponenten im Periodischen System gleich weit links bzw.

scheidung an Versetzungen, Umlagerung substitutionell — interstitiell o. ä.),

2. Entweichen der Störatome bei längerem Glühen (flüchtige Verbindung, Gas),

3. Wanderung an die Oberfläche.

Fall 2 konnte ausgeschlossen werden, da der Abschreckeffekt unabhängig von der Dauer der vorausgehenden Temperung (450 °C, Hochvakuum) ist. Um zwischen 1 und 3 unterscheiden zu können, wurden zwei Proben mit rückgebildeter Lebensdauer-Veränderung unterschiedlich behandelt; bei der einen wurde die ganze Oberfläche, bei der anderen nur ein Teil (ca. 50%) sandgestrahlt. Diese Proben wurden anschließend einer Abschreckbehandlung unterworfen. Die vollständig sandgestrahlte Probe zeigte nahezu keine Lebensdauer-Veränderung. Daraus kann geschlossen werden, daß der Hauptteil der Störatome sich an der Oberfläche angereichert hatte und dann beim Sandstrahlen entfernt wurde. In Übereinstimmung mit diesem Bild zeigte die teilweise sandgestrahlte Probe eine Lebensdauerabnahme, wie sie unter Berücksichtigung des oben erwähnten Gettereffektes aus dem Verhältnis sandgestrahlter zu nicht-sandgestrahlter Oberfläche abgeschätzt werden kann.

Der Abschreckeffekt wäre demnach durch Einfrieren einer bei 450 °C höheren Störstellenlöslichkeit zu erklären.

rechts von der IV b-Gruppe entfernt stehen. Es sind dies die bekannten, im tetraedrischen ZnS- oder Wurtzitgitter kristallisierenden A^{III}B^V-, A^{II}B^{VI}- und A^IB^{VII}-Verbindungen.

Weitere Realisationsmöglichkeiten ergeben sich für ternäre und quarternäre Verbindungen, wenn man die Operation der „Quer-Substitution“³ (Austausch von Atomen durch gleichviel Atome aus zwei anderen Gruppen des Periodischen Systems, so daß aber insgesamt die Zahl der Valenzelektronen erhalten bleibt) nun ihrerseits auf die oben aufgeführten binären Verbindungen anwendet. So konnten z. B. ternäre Verbindungen vom Typ^{4,5} A^IB^{III}C^{VI} und vom Typ^{6,7} A^{II}B^{IV}C^V hergestellt werden, die alle im tetraedrischen Chalkopyritgitter kristallisieren.

Auffallend ist nun, daß die dazu symmetrischen Anti-Chalkopyritphasen (A₂^{II}B^VC^{VII} bzw. A₂^{III}B^{IV}C^{VI}) nicht existieren^{3,8}. Ähnliche Unsymmetrien beobachtet man auch bei anderen Quer-Substitutionen. Insgesamt zeigt sich, daß das Kation wesentlich leichter quersubstituiert werden kann als das Anion³.

Zur Deutung dieses Sachverhaltes glauben wir einen Vorschlag machen zu können, der mit der Polarisation der Valenzelektronen im Zusammenhang steht. Kürzlich

¹ H. G. GRIMM u. A. SOMMERFELD, *Z. Phys.* **36**, 36 [1926].

² Für hohe Atomgewichte gilt dies nur bedingt, da bekanntlich in diesen Fällen dichter gepackte metallische Phasen energetisch bevorzugt sind.

³ C. H. L. GOODMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 304 [1958].

⁴ H. HAHN, G. FRANK, W. KLINGLER, A. MEYER u. G. STÖRGER, *Z. anorg. allg. Chem.* **271**, 153 [1953].

⁵ C. H. L. GOODMAN u. R. W. DOUGLAS, *Physica* **XX**, 1107 [1954].

⁶ O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, Vortrag am Int. Coll. 1956 über „Halbleiter und Phosphore“, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

⁷ C. H. L. GOODMAN, *Nature, Lond.* **179**, 828 [1957].

⁸ O. G. FOLBERTH, unveröffentlicht.



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.

wurde von uns vorgeschlagen⁹, einige Eigenschaften der $A^{III}B^V$ -Verbindungen zu deuten, indem die Polarisation der Valenzelektronen in Richtung auf die stärker positiv geladenen Rumpfe der B^V -Atome berücksichtigt wird. Es wurde damit u. a. auch eine Erklärung gegeben für die Nichtexistenz von lückenlosen Mischkristallreihen zwischen $A^{III}B^V$ -Verbindungen einerseits und Elementen der Gruppe IV b andererseits. So gibt es z. B. keine nennenswerte Mischkristallbildung zwischen Ge und GaAs trotz nahezu identischer Gitterparameter. Nach unserem Vorschlag deswegen, weil beim Ge die Valenzelektronen im Mittel in der Mitte der Tetraederbrücken angeordnet sind, während sie beim GaAs in Richtung auf die As-Rumpfe polarisiert sind (d. h. sie sind im Mittel näher bei den As- als bei den Ga-Rümpfen). Bei einer Mischkristallbildung müßten somit Verzerrungen in der Valenzelektronenkonfiguration auftreten, was eine Entmischung energetisch begünstigt.

Betrachten wir nun den Aufbau einer $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindung. Auch hier werden die Valenzelektronen in Richtung auf die C^V -Rumpfe polarisiert, doch wird diese Polarisation unterschiedlich sein, je nachdem ob es sich dabei um die Elektronen der $A^{II}-C^V$ - oder $B^{IV}-C^V$ -Valenzen handelt. Die Polarisation wird — der größeren Ladungsdifferenz entsprechend — bei der $A^{II}-C^V$ -Valenz im allgemeinen größer sein als bei der $B^{IV}-C^V$ -Valenz. Nun ist aber zweifellos anzunehmen, daß dieser Unterschied bei einer stabilen $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindung nicht zu groß sein darf, denn nur dann dürfte — unter Hybridisierung der Valenzelektronen — ein tetraedrischer Aufbau energetisch günstig sein. Dieses wird um so eher möglich sein, je leichter die A^{II} -Elemente zwei zusätzliche Elektronen zu einer den B^{IV} -Elementen analogen Hybridbildung aufnehmen können. Das heißt also die Bildung der $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen wird um so mehr begünstigt, je elektronegativer die A^{II} -Elemente in bezug auf die B^{IV} -Elemente sind.

Ganz ähnliche Überlegungen gelten auch für die $A^{IB}^{III}C_2^{VI}$ -Verbindungen. Hier dürfte die Bildung um so mehr begünstigt werden, je elektronegativer das A^I -Element und je elektropositiver das B^{III} -Element ist.

Wenn man sich daraufhin eine Elektronegativitätskala ansieht (siehe z. B. Anm.¹⁰), so stellt man fest, daß die Elektronegativitäten innerhalb der Perioden des Periodischen Systems jeweils vom Element der I-ten zum Element der VII-ten Gruppe einigermaßen stetig anwachsen. Doch zeigen gerade die im obigen Zusammenhang interessierenden Elemente der Gruppen Ib und II b wesentlich größere Elektronegativitäten als dem allgemeinen Trend entsprechen würde und gerade dieses

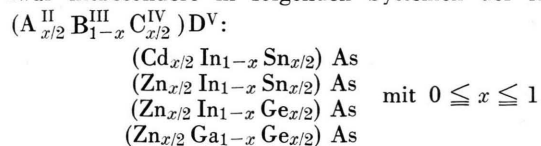
ist — nach unserem Vorschlag — für die Bildung der Chalkopyritstrukturen vorteilhaft¹¹. Ein analoges Verhalten kommt bei den Elementen der Gruppen VI b und VII b nicht vor. Dieses erklärt nach dem vorher Gesagten zwanglos die Nichtexistenz von Anti-Chalkopyritstrukturen der Art $A_2^{II}B^{IV}C^{VI}$ und $A_2^{II}B^{IV}C^{VII}$.

Das gleiche Argument erklärt auch die erleichterte Kationen-Quer-Substitution und erschwerte Anionen-Quer-Substitution in anderen Strukturfamilien¹².

Eine weitere Frage kann in diesem Zusammenhang erörtert werden, und zwar die Mischkristallbildung innerhalb der großen Familie der tetraedrischen Strukturen. Bekanntlich erhält man schon beim Versuch, die Elemente der IV b-Gruppe untereinander zu mischen, unterschiedliche Resultate: So bilden C und Si keine lückenlose Mischkristallreihe (ihre Atomgrößen sind dazu zu unterschiedlich), jedoch eine intermediäre tetraedrische Verbindung SiC. Si und Ge sind lückenlos mischbar in Einklang mit den Atomgrößen. Ge und Sn mischen sich nur beschränkt, vermutlich weil die energetische Nähe der metallischen, nicht-tetraedrischen β -Sn-Phase in Konkurrenz tritt.

Über die Mischphasen zwischen den IV b-Elementen und den $A^{III}B^V$ -Verbindungen wurde schon eingangs einiges gesagt. Die Mischphasen zwischen einzelnen $A^{III}B^V$ -Verbindungen und zwischen $A^{III}B^V$ - und $A^{II}B^{VI}$ -Verbindungen wurden früher untersucht⁹.

Hier sei nun auf die Mischkristallbildung zwischen $A^{III}B^V$ - und $A^{II}B^{IV}C_2^V$ -Verbindungen einerseits und zwischen $A^{II}B^{VI}$ - und $A^{IB}^{III}C_2^{VI}$ -Verbindungen andererseits eingegangen. Betrachten wir dabei die ternären Verbindungen und substituieren sukzessiv $A^{II}B^{IV}$ - bzw. A^{IB}^{III} -Atompaare durch jeweils zwei A^{III} - bzw. zwei A^{II} -Atome. Falls wir uns dabei in einigermaßen benachbarten Perioden bewegen, wird im allgemeinen der Fall eintreten, daß die Polarisation in den bisherigen $A^{II}-B^V$ - bzw. A^I-B^{VI} -Valenzen durch die Substitution vermindert, in den bisherigen $A^{IV}-B^V$ - bzw. $A^{III}-B^{VI}$ -Valenzen aber vergrößert wird. Insgesamt wird die Polarisation vereinheitlicht, es tritt also eine Verminderung der Verzerrungen und damit ein Energiegewinn ein, der für die Mischkristallbildung förderlich ist. Zwar liegen zur Zeit erst wenige Untersuchungen vor, doch zeigen diese, daß tatsächlich solche Mischkristallreihen auftreten, und zwar insbesondere in folgenden Systemen der Art¹³



des Periodischen Systems in dem Sinne, daß zwar ihren Elementen zur Auffüllung der jeweils letzten Schale jeweils 4 Elektronen fehlen, daß aber bei diesen Elementen bei Wegnahme der 4 Valenzelektronen keineswegs nur abgeschlossene Schalen übrigbleiben. Dieses läßt es verständlich erscheinen, daß die Elemente der ersten b-Gruppen elektronegativer sind als sie es wohl wären, wenn das Periodische System aus strengen 8-ter Perioden aufgebaut wäre.

¹³ O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, (ausführliche Mitteilung folgt).

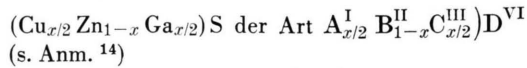
⁹ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. 13 a, 356 [1958].

¹⁰ W. GARDY u. W. J. O. THOME, J. Chem. Phys. 24, 439 [1956].

¹¹ Dieses Verhalten findet man auch, wenn man entsprechend der MULLIKANSchen Regel⁸ die Ionisierungsenergien als Maß für die Elektronegativitäten ansieht.

¹² Der tiefere Grund für das Verhalten ist zweifellos im prinzipiellen Aufbau des Periodischen Systems zu suchen, das — abgesehen von den ersten beiden — keine strengen 8-ter Perioden zeigt, sondern Pseudo-8-ter-Perioden dadurch entstehen läßt, daß innere Schalen z. Tl. unaufgefüllt bleiben. Daher ist die Gruppe IV b nicht die Mittelgruppe

und im System:

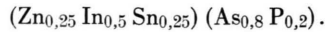


$$\text{mit } 0 \leq x \leq 1.$$

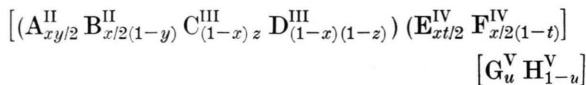
Es ist sogar gelungen, eine tetraedrische Phase der Art



also mit fünf Komponenten, herzustellen, und zwar zunächst einen Kristall der Zusammensetzung¹³



Dieses dürfte die tetraedrische Phase mit der bisher größten Komponentenzahl sein, doch scheint es nicht ausgeschlossen, diese Zahl noch dadurch zu erhöhen, daß auch eines oder mehrere Elemente der II., III. und IV. Gruppe teilweise durch ein anderes Element der jeweiligen Gruppe substituiert wird. Als in diesem Sinne reichhaltigstes Ergebnis ergäbe sich so ein Kristall mit acht Komponenten der Art:



$$\text{mit } 0 \leq \begin{Bmatrix} x \\ y \\ z \\ t \\ u \end{Bmatrix} \leq 1.$$

Schlußfolgerungen

Durch Anwendung der erweiterten GRIMM-SOMMERFELD-schen Regel in wiederholten Quer-Substitutions-Schritten gelangt man zu einer großen Zahl (über hundert) möglicher tetraedrischer Phasen³. Durch die Mischkristall-

bildung zwischen einzelnen dieser Phasen lassen sich die Realisationsmöglichkeiten für tetraedrische Strukturen noch weiter erhöhen.

Die durch die formale Anwendung der erweiterten GRIMM-SOMMERFELD-schen Regel sich ergebenden möglichen Phasen werden in ihrer realen Ausbreitung reduziert durch einige Kriterien:

1. Ein zu großer ionogener Anteil an der Bindung (also zu große Differenz der Elektronegativitäten der Komponenten), sowie ein zu großer Unterschied in den Atomgrößen macht ein tetraedrisches Gitter zu Gunsten anderer Strukturen (z. B. NaCl- oder CsCl-Gitter) instabil¹⁵.

2. Bei Beteiligung von schweren Elementen treten metallische Phasen konkurrierend auf, so daß diese u. U. energetisch günstiger liegen und deswegen die formal möglichen tetraedrischen Strukturen nicht existent sind. Diese Möglichkeit erhöht sich natürlich stark mit zunehmender Komponentenzahl. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, daß zwar die $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen mit Sb als B^{V} -Element darstellbar sind, während die Existenz der entsprechenden $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ -Verbindungen bisher nicht bekannt geworden ist.

3. Eine stärkere Verzerrung der Valenzelektronenstruktur in bezug auf ein normales sp^3 -Hybrid dürfte sich auf die Energiebilanz des Kristalls nachteilig auswirken. Aus diesem Grund scheinen viele lückenlose Mischkristallssysteme nicht zu existieren, obwohl sie nach der normalen Mischungsregel (lückenlose Mischung bei Gitterkonstantenunterschieden der Randkomponenten kleiner als etwa 10%) existieren sollten. Auch dürfte die Nichtexistenz von Anti-Chalkopyritstrukturen damit zusammenhängen.

¹⁴ E. F. APPLE, J. Electrochem. Soc. **105**, 251 [1958].

¹⁵ H. WELKER, Erg. Exakt. Naturwiss. **39**, 275 [1956].

Zum Einfluß der Magnetostriktion auf Energie und Dicke Blochscher Wände

VON GEORG RIEDER

Institut für Technische Mechanik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **14 a**, 96–98 [1959]; eingegangen am 4. Dezember 1958)

Bekanntlich^{1,2} wird die Dicke und die Energie der Übergangsgebiete zwischen zwei WEISS-schen Bezirken in ferromagnetischen Kristallen durch die Austausch- und Kristallenergie, und auch durch die Magnetostriktion bestimmt, deren Beitrag sich jedoch in den meisten Fällen auf eine relativ kleine Korrektur beschränkt. Eine Ausnahme bilden Wände, die ohne Magnetostriktion in räumlich getrennte Teile zerfallen würden; das bekannteste Beispiel¹ ist die 180° -Wand in der (001)-Ebene des Eisens, kurz: die (001)- 180° -Wand. Die Berechnung des elastischen Energieanteils in diesen Fällen erfolgte bisher stets nach der Hypothese der konstanten Gesamtdehnung^{1–3}, welche zwar infolge der besonderen Symmetrie der Würfelebene im kubischen Kristall für

die (001)- 180° -Wände des Eisens^{1,2} zutrifft, bei den (110)- 180° -Wänden des Nickels² aber schon nicht mehr korrekt ist und bei den (001)- $109,47^\circ$ -Wänden des Nickels², die ohne Magnetostriktion in zwei $70,53^\circ$ -Wände zerfallen würden, ganz offensichtlich versagt, da die Dehnungszustände beiderseits der Wand verschieden sind. In der bisher umfassendsten Veröffentlichung über BLOCH-sche Wände, nämlich der LILLEY-schen Arbeit², ist deshalb von vornherein kein Versuch zur Bestimmung der Dicke dieses Wandtyps gemacht worden und ebenso wenig in einer neueren Arbeit von BALTZER³.

Über die Grundformeln zur Bestimmung von Eigenspannungen in unendlich ausgedehnten Medien wurde vom Verfasser in dieser Zeitschrift berichtet⁴; im Son-

¹ R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939; C. KITTEL, Rev. Mod. Phys. **21**, 541 [1949].

² B. A. LILLEY, Phil. Mag. (VII) **41**, 792 [1950].

³ P. K. BALTZER, Phys. Rev. **108**, 580 [1957].

⁴ G. RIEDER, Z. Naturforsch. **11 a**, 171 [1956]. Die Gln. (17) und (18) enthalten Vorzeichenfehler; sie lauten korrekt

$$W_{\text{ink}} = -\frac{1}{2} \int \sigma_g \cdot \varepsilon_g \, d\tau = \frac{1}{2} \int \chi \cdot \eta_g \, d\tau, \quad (17)$$

$$W_{\text{komp}} = -\frac{1}{2} \int \sigma_g \cdot \varepsilon_g \, d\tau = \frac{1}{2} \int (q_g \cdot v - \sigma_g \cdot \varepsilon_g) \, d\tau. \quad (18)$$