

Zur Deutung der ΔE -Werte der ZnS-Phasen

Von O. G. FOLBERTH

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. 15 a, 432–434 [1960]; eingegangen am 7. April 1960)

Vergleicht man die Breite der verbotenen Zone ΔE von halbleitenden Verbindungen mit ZnS-Struktur untereinander, so stellt man fest, daß — unter sonst gleichen Bedingungen — diejenige Verbindung mit dem kleineren Kation und dem größeren Anion die größere verbotene Zone ΔE besitzt. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Gesetzmäßigkeit zu deuten, wobei neuere Erkenntnisse berücksichtigt werden, die — im Gegensatz zu bisher üblichen Annahmen — eine stärkere Ionizität der ZnS-Phasen wahrscheinlich machen.

In einer vorangegangenen Arbeit^{1, 2} wurde für die $A^{III}B^V$ -Verbindungen eine Erklärung der verschiedenen Werte der Breite der verbotenen Zone (ΔE) auf Grund der Polarisierung der Valenzelektronen gegeben. Dabei wurde als Arbeitshypothese angenommen, daß die Elektronen so weit in Richtung auf die höher geladenen B^V -Rümpfe polarisiert sind, daß in den $A^{III}B^V$ -Verbindungen im wesentlichen eine „neutrale Bindung“³ vorliegt. Inzwischen hat sich nun vielfach bestätigt, daß eine Polarisierung dieser Art tatsächlich auftritt und daß sie für das Verständnis der Eigenschaften der $A^{III}B^V$ -Verbindungen von ausschlaggebender Bedeutung ist⁴. Offenbar ist die Polarisierung sogar noch größer als damals versuchsweise angenommen wurde, d. h., die Verschiebung der Elektronen führt über den neutralen Zustand hinaus, so daß bei allen bisher untersuchten $A^{III}B^V$ -Verbindungen ein „Ionenzustand“ vorliegt, in dem die B^V -Lagen gegenüber den A^{III} -Lagen negativ geladen sind⁶.

Während sich die Deutung der übrigen Eigenschaften der $A^{III}B^V$ -Verbindung mit Hilfe der Po-

larisation als unabhängig von der Lage des neutralen Punktes erwies¹, traf dies für die ΔE -Werte nicht zu.

Der damaligen Argumentation entsprechend ergab sich nur dann eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, wenn man für die $A^{III}B^V$ -Verbindungen¹ (und die übrigen ZnS-Phasen⁵) auch Anti-Ionen-Zustände zuläßt.

Der jetzt als erwiesen erachtete, wesentlich größere ionogene Bindungsanteil macht es erforderlich, nach einer entsprechend modifizierten Erklärung zu suchen. Zweckmäßigerweise wird dabei so vorgegangen, daß die $A^{III}B^V$ -Verbindungen als weitgehend ionogen gebunden angesehen werden und von dieser Seite her eine Annäherung an die tatsächlichen Verhältnisse gesucht wird. Dies ist eine notwendige Ergänzung der bisherigen Näherungsverfahren⁷, die im wesentlichen von der kovalenten Bindung ausgingen^{1, 10, 12–14}.

Betrachten wir zunächst die drei isoelektronischen Verbindungen AlSb, GaAs und InP, so ergibt sich sowohl auf Grund der „kovalenten Näherung“ als

¹ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. 13 a, 856 [1958].

² O. G. FOLBERTH u. H. WELKER, J. Phys. Chem. Solids 8, 14 [1959].

³ J. C. SLATER u. G. F. KOSTER, Phys. Rev. 94, 1498 [1954].

⁴ So wurde dieser Gedanke neuerdings wieder aufgegriffen⁵ und zur Deutung der ΔE -Werte aller ZnS-Phasen herangezogen. Da hierbei aber jeweils „Anti-Ionen-Zustand“ vorausgesetzt werden mußte, dürften die Schlußfolgerungen unzutreffend sein, wie im folgenden gezeigt werden soll.

⁵ W. B. PEARSON, Canad. J. of Chemistry 37, 1191 [1959].

⁶ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforsch. 15 a, 425 [1960]; voranstehende Arbeit.

⁷ Bei der Beschreibung der gemischt ionogen-kovalenten Bindung sind an und für sich beide Verfahren zunächst gleichberechtigt. Wenn man der kovalenten Bindung mehr Bedeutung zumißt, wird man von dieser ausgehen und durch das Konzept der „Resonanz“ den ionogenen Bindungsanteil berücksichtigen (siehe z. B. PAULING⁸); oder man wird — bei gegenteiliger Ansicht — von der rein ionogenen Bindung ausgehen und kovalente Bindungsanteile durch

das Konzept der „Polarisation“ berücksichtigen (siehe z. B. FAJANS⁹). Im Endeffekt müssen natürlich beide Verfahren zum selben Ergebnis führen und es ist dann nur eine Frage der Zweckmäßigkeit, welches man bevorzugen wird. Historisch gesehen ist es verständlich, daß man die $A^{III}B^V$ -Verbindungen zunächst mit der kovalenten Näherung behandelt hat, da die halbleitenden Eigenschaften dieser Verbindungen in Analogie zu den rein kovalent gebundenen Elementen der 4-ten Gruppe entdeckt wurden¹⁰. Es ist jedoch zweckmäßig, sich nun auch auf die zweite Methode zu besinnen, da eine größere Ionizität dieser Verbindungen als erwiesen betrachtet werden darf^{6, 11}.

⁸ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Oxford University Press, London 1950.

⁹ K. FAJANS, Ceramic Age 53/54, 288 [1949].

¹⁰ H. WELKER, Z. Naturforsch. 7 a, 744 [1952].

¹¹ A. FÄSSLER u. M. FICKER, Phys. Verh. 10, 101 [1959].

¹² B. SERAPHIN, Z. Naturforsch. 9 a, 450 [1954].

¹³ J. ADAVI, Phys. Rev. 105, 789 [1957].

¹⁴ H. WELKER, Erg. Exakt. Naturw. 29, 276 [1956].



auch bei einer Betrachtung nach der „ionogenen Näherung“ ein in der angesprochenen Reihenfolge der Verbindungen ansteigender ionogener Bindungsanteil¹. In der ionogenen Betrachtungsweise werden die Bindungseigenschaften dadurch beschrieben, daß man sagt¹⁵⁻¹⁷, je kleiner das Kation, um so größer die polarisierende Wirkung auf das Anion, je größer das Anion, desto größer seine Polarisierung¹⁸. Diese Betrachtungen über den Ionenanteil (oder die Ionizität) der Verbindungen beziehen sich insbesondere auf die Lage der Valenzelektronen. Sie sagen aber nicht ohne weiteres etwas aus über die „effektive Ladung“ der Gitterbausteine¹⁹.

Die effektive Ladung der Gitterbausteine bestimmt den Modulationsgrad des Gitters¹, der seinerseits die verbotene Zone ΔE mitbestimmt. Nun ist aber für die effektive Ladung (und damit für den Modulationsgrad) nicht nur die Lage der Valenzelektronen von Bedeutung, sondern auch die der Elektronen der inneren Schalen. Es ist bekannt, daß sich die Polarisierung der Anionen im wesentlichen auf die Valenzelektronen erstreckt, während die inneren Schalen gegenüber der polarisierenden Wirkung der Kationen besser abgeschirmt sind. Je mehr abgeschlossene Schalen ein Anion besitzt, um so stärker wird die Polarisierung nach innen abgeschirmt, d. h. aber, daß schwere Anionen (in unserem Falle z. B. die Sb^{3-} -Ionen) eher ihre innere Struktur bewahren, als z. B. die P^{3-} -Ionen, trotz stärkerer Polarisierung der ersteren.

Wenn man nun die plausible Hypothese einführt, daß die effektive Ladung von der Lage und dem Zustand der inneren Elektronen wesentlich mitbestimmt wird, so läßt sich damit ohne weiteres verstehen, daß die Ladungsverteilung in den schweren Sb^{3-} -Ionen — pauschal gesehen — weniger stark deformiert wird als in den schwächer polarisierten P^{3-} -Ionen, da bei den letzteren schon eine geringe Polarisierung die integrale Ladungsverteilung stärker

ändert, da nur wenige aufgefüllte Schalen vorhanden sind.

Damit wird aber sofort klar, daß — unter sonst gleichen Bedingungen, insbesondere bezüglich mittlerer Hauptquantenzahl — derjenigen Verbindung mit dem kleinsten Kation und dem größten Anion (also mit der stärksten Polarisierung der Anionen) der größere Modulationsgrad und damit auch die größere Breite der verbotenen Zone ΔE zugeschrieben werden muß. Es ist demnach zu verstehen, daß AlSb ein größeres ΔE besitzt als GaAs , welches seinerseits größer ist als das ΔE des InP . Ebenso wird verständlich, daß GaSb ein größeres ΔE besitzt als InAs .

Die hier gegebene Erklärung setzt voraus, daß die Ladungsverschiebung in den Anionen weit größer ist als in den Kationen, so daß die letzteren außer Betracht bleiben können. Diese Art der Darstellung ist im Einklang mit den üblichen Auffassungen aus der Physik der Ionen. Bekanntlich ist die Ladungsverteilung von Anionen wesentlich leichter durch äußere Felder beeinflussbar als diejenige der Kationen, da bei den ersteren die überschüssige negative Ladung die Stabilität der Ionenstruktur stark beeinträchtigt, während die überschüssige positive Ladung der letzteren die Struktur stabilisiert.

Die entwickelten Folgerungen stimmen insoweit formal mit einer früher aufgestellten These^{16, 17} überein, als in beiden Fällen — unter sonst gleichen Bedingungen — für diejenige Verbindung mit der größeren Polarisierung des Anions die größere verbotene Zone gefordert wird. Während dieses jedoch in diesen früheren Arbeiten lediglich eine ad hoc postulierte These darstellte, wird in der vorliegenden Arbeit hierfür eine physikalische Begründung gegeben.

In gleicher Weise ist natürlich die Erklärung für die analogen ΔE -Relationen der übrigen Verbindungen mit ZnS-Struktur⁵ zu suchen. Da in den $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ -

¹⁵ H. G. GRIMM u. H. WOLFF, Handbuch der Physik XXIV/2, Springer-Verlag, Berlin 1933.

¹⁶ B. F. ORMONT, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 124, 129 [1959].

¹⁷ B. F. ORMONT, Zhurn. Neorg. Khim. 4, 2174 [1959].

¹⁸ Man beachte, daß das Wort „Polarisation“ Gegensinniges meint, je nachdem ob man mit der kovalenten Näherung oder aber mit der ionogenen Näherung arbeitet. Im ersten Falle versteht man darunter eine Verschiebung der Valenzelektronen aus der Mitte der Valenzbrücken (rein kovalente Bindung) in Richtung auf die höher positiv geladenen BV -Rümpfe¹. Im zweiten Falle versteht man eine Verschiebung der Elektronen der letzten Achter-Schale des Anions aus ihrer edelgasförmigen Anordnung (reine Ionenbindung) in

Richtung der Kationen. Um Mißverständnisse zu vermeiden, wollen wir daher da, wo sie auftreten könnten, im ersten Falle von „Polarisation der Valenzbrücken“, im zweiten Falle aber von der „Polarisation der Anionen“ sprechen. Starke Polarisierung der Valenzbrücken bedeutet also schwache Polarisierung der Anionen und umgekehrt.

¹⁹ Erst kürzlich wurde — in einem anderen Zusammenhang — darauf hingewiesen, daß die effektive Ladung grundsätzlich weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht geeignet sei, ein Maß für die Ionizität einer Bindung zu liefern²⁰.

²⁰ F. MATOSI, Z. Naturforschg. 14 a, 791 [1959].

und $A^I B^{VII}$ -Verbindungen – eher noch als in den $A^{III} B^V$ -Verbindungen – Ionen-Zustände vorliegen, ist eine Übertragung der hier angestellten Betrachtungen auf diese Verbindungsgruppe ohne jede Einschränkung möglich*.

Selbstverständlich ist die Darstellung der geschilderten Zusammenhänge auch in der kovalenten Näherung möglich. Da man hierbei aber den realen End-Zustand erst durch Umladung aller Atomlagen

aus dem Ausgangszustand erhält, ist dieser Weg nicht so übersichtlich wie der hier beschriebene, der den ionogenen Zustand als Ausgangszustand benützt. Es wird daher auf eine entsprechende Beschreibung – die nichts wesentlich Neues bringen kann – verzichtet.

* Aber auch in anderen Verbindungsklassen ist die hier herausgearbeitete Abhängigkeit von ΔE mit der Polarisierung zu beobachten.

Einfluß von Inhomogenitäten auf die ferromagnetische Resonanz in Metallen*

Von W. DÖRING und H. VIAL

Institut für theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforschg. 15 a, 434–447 [1960]; eingegangen am 5. März 1960)

Für ein ferromagnetisches, polykristallines Metall wird der Einfluß der magnetischen Inhomogenitäten und des magnetischen Streufeldes auf die Breite der Resonanzkurve der Permeabilität für ein hochfrequentes magnetisches Wechselfeld senkrecht zu einem zur Sättigung ausreichenden Gleichfeld H_0 untersucht. Das Streufeld rührt einerseits von dem von Kristallit zu Kristallit wechselnden Einfluß der Kristallenergie her, andererseits von den Quellen der Magnetisierung an der rauhen Oberfläche. Wenn die mittlere Ausdehnung c der Kristallite und der Ausbeulungen der rauhen Oberfläche klein gegen die Eindringtiefe ζ der Wirbelströme ist, ist der Einfluß der Inhomogenitäten gering und wirkt wie ein Zusatz zu der Dämpfungskonstante der LANDAU-LIFSHITZ-Formel proportional $(2K/MH_0)^2$ (K =Konstante der Kristallenergie, M =Sättigungsmagnetisierung). Wenn diese Ausdehnung c groß gegen die Eindringtiefe ζ ist, hängt das Verhalten davon ab, ob das μ -fache der Eindringtiefe groß oder klein gegen c ist (μ =Betrag der Wechselfeldpermeabilität). Wenn c groß gegen $\mu\zeta$ ist, ist die Wurzel aus der makroskopisch gemessenen komplexen Permeabilität gleich dem Mittel über die Wurzel aus der lokalen Permeabilität über die Oberfläche. Wenn dagegen c klein gegen $\mu\zeta$ ist, ist die dazu reziproke Größe über die Oberfläche zu mitteln. Unter der Annahme, daß die Verteilung der lokalen Werte von $1/\mu$ durch eine GAUSSsche Fehlerkurve gegeben ist, wird die Resonanzkurve der Permeabilität berechnet.

Läßt man auf ein magnetisch gesättigtes, ferromagnetisches Metall ein hochfrequentes Wechselfeld senkrecht zum Gleichfeld einwirken, so durchläuft die Wechselfeld-Permeabilität bei konstantem Gleichfeld in Abhängigkeit von der Frequenz oder bei fester Frequenz in Abhängigkeit von der Gleichfeldstärke eine Resonanzkurve¹. Ihr Maximum liegt da, wo die Frequenz des Wechselfeldes mit der Präzessionsfrequenz der Magnetisierung übereinstimmt. Aus der Breite der Resonanzkurve schließt man auf die Größe der Dämpfung der Schwingung der Magnetisierung. Man führt zu diesem Zweck, nach dem Vorbild von LANDAU und LIFSHITZ², in die Bewegungsgleichung der Magnetisierung phänomenologisch ein Dämpfungsglied ein, welches nach einer Auslenkung der Magnetisierung die Geschwindigkeit

der Rückkehr in den Gleichgewichtszustand bestimmt. Außerdem aber muß jede Inhomogenität eine Verbreiterung der Resonanzkurve bedingen, weil dann die Resonanz an verschiedenen Stellen bei etwas verschiedenen Frequenzen bzw. bei etwas verschiedenen Werten der Gleichfeldstärke auftritt. Wenn man also aus der gemessenen Halbwertsbreite die Größe der wahren Dämpfung entnehmen will, muß man vorher den Einfluß der Inhomogenitäten berechnen und in Abzug bringen. Eine erste Ursache für magnetische Inhomogenitäten sind die Kristallbaufehler, die im Ferromagnetismus meist als innere Spannungen aufgefaßt werden. In einem polykristallinen Material bildet die Kristallenergie eine zweite Ursache. Der Einfluß dieser Effekte auf die Halbwertsbreite scheint gering zu sein. Denn wenn man

* Diese Arbeit enthält die Ergebnisse der Gießener Dissertation von H. VIAL.

¹ J. H. E. GRIFFITHS, Nature, Lond. **158**, 670 [1946]; C. KIRTEL, Phys. Rev. **71**, 270 [1947].

² L. LANDAU u. E. LIFSHITZ, Phys. Z., USSR **8**, 153 [1935].