

# Untersuchung des Ionendcharakters gemischt covalent-ionogener Verbindungen mittels Elektronenresonanz

Von H. KIMMEL

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen  
(Z. Naturforsch. 18 a, 650—652 [1963]; eingegangen am 12. März 1963)

Der von VAN WIERINGEN gefundene Zusammenhang zwischen dem Ionendcharakter einer Verbindung und der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Elektronenresonanzsignals von eingebautem Mangan wurde auch bei A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen festgestellt. Dabei ergab sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Meßmethoden eine Zunahme des Ionendcharakters in der Reihenfolge InSb, GaAs, InAs, GaP. Insbesondere wird gezeigt, daß ganz allgemein zwischen der Hyperfeinstrukturaufspaltung des Mangan-Signals Mn-dotierter Verbindungen und der Differenz der Elektronegativitäten des Wirkstoffs ein linearer Zusammenhang besteht.

Zur Erklärung von Festkörpereigenschaften wurde schon verschiedentlich die Natur der chemischen Bindung herangezogen<sup>1</sup>. Es gibt hier zwei Extremfälle, nämlich die rein ionogene Bindung und die rein covalente Bindung. Im allgemeinen ist jedoch ein Zustand realisiert, der dazwischen liegt. Zu seiner zahlenmäßigen Charakterisierung wird im wesentlichen die effektive Ladung, die z. B. ultrarot-optisch gemessen werden kann<sup>2</sup>, oder die Differenz der Elektronegativitäten<sup>3</sup> der Komponenten benutzt.

Nun hat VAN WIERINGEN<sup>4</sup> gefunden, daß auch die Hyperfeinstruktur des Elektronenresonanzsignals von Mangan in Mangan-dotierten Verbindungen abhängig ist vom Bindungscharakter. Inwieweit dieser Effekt geeignet ist, auch eine Aussage über den Bindungszustand von A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen zu liefern, soll im folgenden untersucht werden. Im allgemeinen stellt man fest, daß bei einer mit Mangan dotierten binären Verbindung beide Komponenten einen Einfluß auf die Hyperfeinstruktur haben. Dies ist an einem Beispiel in Tab. 1 gezeigt. Die erste Spalte gibt die Hyperfeinstrukturaufspaltung  $A$  an<sup>4–6</sup>, die

zweite die Differenz der Elektronegativitäten der Komponenten  $\Delta x$  und die dritte die effektive Ladung  $s$  pro Wertigkeit in Einheiten der Elementarladung<sup>2,7</sup>. Wie zu erkennen ist, wird die Hyperfeinstrukturaufspaltung — ebenso wie der  $\Delta x$ - und  $s$ -Wert — größer, wenn im ZnO das Zink durch Calcium ersetzt wird und sie wird kleiner, wenn im ZnO der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird. In Tab. 1 nimmt also offensichtlich der Ionendcharakter der Verbindung von oben nach unten ab.

Um zu prüfen, ob die Aufspaltung bei den A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen zu Ergebnissen führt, welche mit den aus den  $\Delta x$ - bzw.  $s$ -Werten gewonnenen Vorstellungen über deren Ionendcharakter übereinstimmen, wurden die mit Mangan dotierten Verbindungen InSb, GaAs, InAs, GaP und zum Vergleich hierzu Ge untersucht. Die Dotierung sämtlicher Proben war von der Größenordnung  $10^{18}$  Mn-Atome pro cm<sup>3</sup>. Die Messungen wurden bei 77 °K mit einem Varian X-Band-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation durchgeführt. Das registrierte Spektrum zeigte jeweils die bekannten 6 Hyperfeinstrukturlinien des Mangans, die durch den Kernspin von 5/2 vorgegeben sind. Die Aufspaltung war — wie in Tab. 2 aufgeführt ist — bei Germanium erwartungsgemäß am kleinsten und nahm innerhalb der A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen von InSb an in der oben genannten Reihenfolge bis zu GaP zu. In der gleichen Reihenfolge nehmen aber auch die  $\Delta x$ - und  $s$ -Werte zu<sup>3,8,9,10</sup>, wobei allerdings die  $\Delta x$ -Skala so grob

	$A$ Gauß	$\Delta x$	$s$
CaO	91,0	2,5	0,76
ZnO	81,5	2,0	0,53
ZnS	68,5	1,0	0,48

Tab. 1.

<sup>1</sup> H. WELKER, Z. Naturforsch. 7 a, 744 [1952].

<sup>2</sup> B. SZIGETI, Proc. Roy. Soc., Lond. 204, 51 [1951].

<sup>3</sup> W. GORDY u. W. J. ORIVILLE THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 [1956].

<sup>4</sup> J. S. VAN WIERINGEN, Disc. Faraday Soc. 19, 118 [1955].

<sup>5</sup> P. B. DORAIN, Phys. Rev. 112, 1058 [1958].

<sup>6</sup> J. LAMBE u. CH. KIKUCHI, Phys. Rev. 119, 1256 [1960].

<sup>7</sup> R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMANN, J. Phys. Chem. Solids 11, 190 [1959].

<sup>8</sup> G. PICUS, E. BURSTEIN, B. W. HENVIS u. H. HASS, J. Phys. Chem. Solids 8, 282 [1959].

<sup>9</sup> F. OSWALD, Z. Naturforsch. 14 a, 374 [1959].

<sup>10</sup> D. A. KLEINMANN u. W. G. SPITZER, Phys. Rev. 118, 110 [1960].



	$A$ Gauß	$\Delta x$	$s$
Ge	47,5	0	0
InSb	53,5	0,3	0,11 <sub>3</sub>
GaAs	55,0	0,5	0,14 <sub>3</sub>
InAs	56,0	0,5	0,18 <sub>7</sub>
GaP	58,0	0,6	0,19 <sub>3</sub>

Tab. 2.

ist, daß hier GaAs und InAs zusammenfallen. Hinsichtlich der Aufspaltung  $A$  und der effektiven Ladung  $s$  liegt jedoch InAs etwas über GaAs. Die von uns gemessenen Werte der Aufspaltung stimmen gut mit den Ergebnissen anderer Autoren an Ge, GaAs und GaP überein<sup>11, 12, 13</sup>.

Da aber innerhalb des ganzen Bereiches von der ionogenen bis zur covalenten Bindung die A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-Verbindungen mehr auf der covalenten Seite liegen, läßt sich aus diesen Messungen allein noch kein Schluß ziehen, ob die Aufspaltung auch bei stärker ionogenen Verbindungen in entsprechender Weise mit  $\Delta x$  oder  $s$  zunimmt. Um einen möglicherweise bestehenden allgemeinen Zusammenhang zu erkennen, wurden deshalb eine Reihe von Literaturwerten anderer vor allem auch stark ionogener Verbindungen mit herangezogen, die in Tab. 3 zusammengefaßt sind. Dabei stellte sich folgendes heraus: Zwi-

	$A$ Gauß	$s$	$\Delta x$
Ge	47,5	0	0
InSb	53,5	0,11 <sub>3</sub>	0,3
GaAs	55	0,14 <sub>3</sub>	0,5
InAs	56	0,18 <sub>7</sub>	0,5
GaP	58	0,19 <sub>3</sub>	0,6
CdTe	59	4	0,6
ZnTe	60,2	13	0,9
ZnSe	65	4	0,9
ZnS	68,5	6	0,48
CdS	69	4	1,0
ZnO	81,5	5	0,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85,2	14	2,0
KN <sub>3</sub>	86,5	15	2,0
LiCl	86,7	16	2,05
MgO	86,8	6	0,88
NaCl	87,8	16	0,74
KCl	88,6	16	0,80
CaO	91	4	0,76
BaF <sub>2</sub>	98	17	0,70
CaF <sub>2</sub>	99	4	0,74

Tab. 3.

schen der Aufspaltung  $A$  und der Differenz der Elektronegativitäten  $\Delta x$  scheint über den ganzen Bereich ein linearer Zusammenhang zu bestehen (Abb. 1). Die Streuung der Meßpunkte dürfte im wesentlichen auf die Ungenauigkeit der  $\Delta x$ -Werte zurückzuführen sein. Zwischen  $A$  und den optisch gemessenen Werten von  $s$  existiert jedoch offenbar nur bei vorwiegend covalenten Verbindungen eine eindeutige Beziehung (Abb. 2), während bei vorwiegend ionogenen Verbindungen erhebliche Abweichungen auftreten.

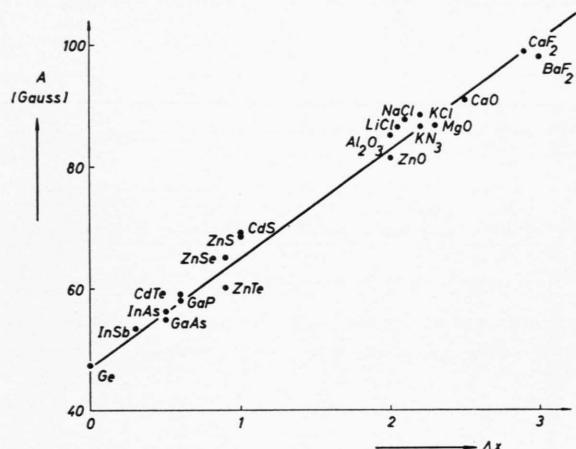


Abb. 1. Hyperfeinstrukturaufspaltung in Abhängigkeit von der Differenz der Elektronegativitäten.

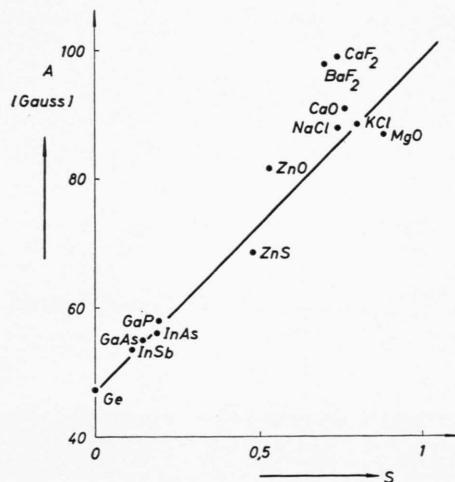


Abb. 2. Hyperfeinstrukturaufspaltung in Abhängigkeit von der effektiven Ladung.

<sup>11</sup> G. WATKINS, Bull. Amer. Phys. Soc. **2**, 345 [1957].<sup>12</sup> R. BLEEKRODE, J. DIELEMAN u. H. J. VEGTER, Physics Letters **2**, 355 [1962].<sup>13</sup> H. H. WOODBURY u. G. W. LUDWIG, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 118 [1961].

Für die in Abb. 1 eingezeichnete Gerade gilt die Beziehung

$$A = 18 \Delta x + 47,$$

wobei  $A$  die in Gauss gemessene Hyperfeinstrukturaufspaltung und  $\Delta x$  die Differenz der Elektronegativitäten bedeutet. Damit lassen sich die vergleichsweise groben  $\Delta x$ -Werte durch die relativ genau meßbaren Aufspaltungen korrigieren. Für die  $A^{III}B^V$ -Verbindungen folgen hieraus die in Tab. 4 in der

	$\Delta x_{\text{korr.}}$	$\Delta x$
InSb	0,36	0,3
GaAs	0,44	0,5
InAs	0,50	0,5
Gap	0,61	0,6

Tab. 4.

<sup>14</sup> V. J. FOLEN, Phys. Rev. **125**, 1581 [1962].

<sup>15</sup> G. J. KING, R. C. McMILLAN, B. S. MILLER u. F. F. CARLSON, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 449 [1962].

<sup>16</sup> G. WATKINS, Phys. Rev. **113**, 79 [1959].

ersten Spalte angegebenen Werte. Zum Vergleich hierzu sind in der zweiten Spalte die Werte von GORDY <sup>3</sup> aufgeführt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen bestätigt nochmal, daß die ursprünglich nur für Moleküle im Gaszustand definierten  $\Delta x$ -Werte auch bei Festkörpern ihre Gültigkeit behalten. Speziell folgt aus den Aufspaltungen der  $A^{III}B^V$ -Verbindungen im Vergleich zu Ge, daß deren Ionenscharakter tatsächlich den Vorstellungen entspricht, die sich aus der Differenz der Elektronegativitäten oder der effektiven Ladung ergeben.

Für die Herstellung und Überlassung von Proben bin ich den Herren KEFELI, KRIEGLSTEIN, REISS, Dr. M. WILHELM und Dr. ZIEGLER zu Dank verpflichtet. Herrn SCHNITZKE danke ich für die Durchführung der Messungen.

<sup>17</sup> J. E. DRUMHELLER u. M. MIZUSHIMA, Bull. Amer. Phys. Soc. **7**, 397 [1962].

<sup>18</sup> B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc. **45**, 155 [1949].