

$\bar{l}_1^1$  abgesunken auf

$$\bar{l}_1^1(t^1) = x \exp \{ -t^1/\tau_0 \} . \quad (6.17)$$

Andererseits folgt aus (6.1) für die mittlere Verweilzeit  $t^1$

$$t^1 = [g_1(\bar{l}_1^1)]^{-1} . \quad (6.18)$$

Setzt man (6.17) in (6.18) ein, so läßt sich  $t^1$  und somit nach (6.17) auch  $\bar{l}_1^1(t^1)$  errechnen, was wir dann als — physikalisch begründete — Näherungslösung von (II) betrachten wollen.

Die Addition von (6.1) und (6.2) führt nach Integration über  $t$  wegen der obigen Anfangswerte zum Elektronenerhaltungssatz

$$\bar{n}_1 + \bar{n}_2 = 1 . \quad (6.19)$$

Eliminiert man  $\bar{n}_1$  mit Hilfe von (6.19) aus (6.2) und verwendet  $\bar{l}_1^1(t^1)$  als Näherungslösung von (II), so wird (6.2) eine Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten, deren Lösung sich unter Berücksichtigung unserer Anfangsbedingung zu

$$\bar{n}_2(t) = \{g_1[l_1^1(t^1)] + g_2(0)\}^{-1} \{g_1[l_1^1(t^1)] + g_2(0) \exp[-g_1[l_1^1(t^1)] + g_2(0)] t\} \quad (6.20)$$

ergibt. Daraus läßt sich eine mittlere Lebensdauer des Leitungsbandlelektrons ausrechnen

$$\tau_L = \int_0^\infty t N_2(t) dt = \{g_1[l_1^1(t^1)] + g_2(0)\}$$

Dabei wurde die Lebensdauer nur bis zum Erreichen des asymptotischen Gleichgewichtswertes definiert.

Zur Abschätzung der Lösung (6.21) setzen wir

$$l_1^1(t^1) \approx x , \quad (6.22)$$

vernachlässigen also das Abklingen der Störschwingung auf Grund der Gitterdissipation und erhalten alsdann aus (6.22) den Wert

$$\tau_L \approx 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ sec} \quad (6.23)$$

für eine F-Zentren-Konzentration von ca.  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Herrn Prof. Dr. F. BOPP schulde ich Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut auszuführen. Herrn Dr. H. STUMPF danke ich herzlich für Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gebührt Dank für finanzielle Förderung.

## Über den Ionencharakter von Festkörpern des Typs $A^zB^{8-z}$

H. KIMMEL

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. **20 a**, 359—367 [1965]; eingegangen am 8. Dezember 1964)

Die Bindung in Festkörpern vom Typ  $A^zB^{8-z}$  wird als Überlagerung rein kovalenter und rein ionogener Zustände beschrieben, wobei der relative Anteil der einzelnen Zustände durch Wahrscheinlichkeiten gegeben ist, die von der Energie des jeweiligen Zustandes abhängen. Mit diesen Wahrscheinlichkeiten werden effektive Ladungen berechnet und den nach anderen Methoden erhaltenen gegenübergestellt.

Es gibt eine Reihe von physikalischen Eigenschaften eines Festkörpers, die mit der Art der chemischen Bindung in engem Zusammenhang stehen. Das ist mit ein Grund, warum es häufig wünschenswert ist, den Bindungszustand zu beschreiben. Die verschiedenen dabei zur Anwendung gelangenden Methoden\* liefern aber nicht immer übereinstimmende Ergebnisse. Das ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß die von der SCHRÖDINGER-Gleichung ausgehenden rein theoretischen Verfahren wegen des großen rechnerischen Aufwandes im allgemeinen zu relativ groben Näherungen gezwungen sind, die halbttheoretischen und in noch stärkerem Maße die empirischen Verfahren sich dagegen auf Erfahrungen, Analogieschlüsse und Gedankenexperimente ab-

stützen. Zur Beurteilung des Ionencharakters einer Verbindung ist also beim gegenwärtigen Stand die Durchsicht mehrerer Arbeiten erforderlich und es gibt keine allgemein gültige Regel, welcher Methode das größere Gewicht beizumessen ist.

Im folgenden wird ein Verfahren beschrieben, nach dem man sich unter Verwendung tabellierter Größen, wie Ionisierungsenergien, Gitterkonstanten u. a., einen Überblick über den Bindungszustand eines binären Festkörpers verschaffen kann. Außerdem läßt sich auf einfache Weise daraus ersehen, welche Größen für den Bindungscharakter entscheidend sind und warum die eine Verbindung mehr vom ionogenen, die andere mehr vom kovalenten Typ ist.

[1956]. — E. MOOSER u. W. B. PEARSON, Progr. in Semiconductors **5**, 105 [1960]. — J. P. SUCHET, J. Phys. Chem. Solids **21**, 156 [1961].

\* Vgl. z. B.: C. A. COULSON, L. B. REDEI u. D. STOCKER, Proc. Roy. Soc., Lond. **270**, 357 [1962]. — O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **13 a**, 856 [1958] u. **15 a**, 425 [1960]. — W. HEYWANG u. B. SERAPHIN, Z. Naturforschg. **11 a**, 425



### Beschreibung des Bindungszustandes

Bei der rein ionogenen Bindung wird der Zusammenhalt der Gitterbausteine ausschließlich durch COULOMB-Kräfte bewirkt. Die ihnen zugrunde liegenden Ladungen kommen dadurch zustande, daß die im Periodischen System links stehenden Elemente die Elektronen ihrer äußersten, unvollständig besetzten Schale an die weiter rechts stehenden Elemente abgeben, um deren äußerste unvollständig besetzte Schale aufzufüllen. Eine rein ionogene Verbindung vom Typ  $A^zB^{s-z}$  besteht demnach aus  $z$ -fach positiv geladenen A-Atomen und  $z$ -fach negativ geladenen B-Atomen.

Die rein kovalente Bindung beruht hingegen auf Austauschkräften, die spezifisch quantenmechanischer Natur sind und der klassischen Physik unbekannt waren. Sie ist weitgehend zwischen gleichartigen Atomen wie z. B. im  $H_2$ -Molekül verwirklicht. Bei allen folgenden Betrachtungen sei deshalb unter rein kovalenter Bindung stets diejenige zwischen neutralen Atomen verstanden. Darüber hinaus auftretende COULOMB-Kräfte zwischen den Gitterbausteinen entsprechen definitionsgemäß einem ionogenen Bindungsanteil. Die solchen COULOMB-Kräften zugrunde liegenden Ladungen sind daher ein Maß für den Ionencharakter einer Verbindung und werden als effektive Ladungen  $e^*$  bezeichnet. Eine Abschätzung derselben nach Betrag und Vorzeichen für binäre Verbindungen ist der wesentliche Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Wir betrachten zu diesem Zweck die realisierte Bindung als Überlagerung rein kovalenter und rein ionogener Zustände. Der relative Anteil dieser einzelnen Zustände an der Bindung soll durch Wahrscheinlichkeiten gegeben sein, die von der Energie des jeweiligen Zustandes abhängen<sup>1</sup>. Da alle an einer Bindung beteiligten Zustände an ein und demselben Gitter betrachtet werden, nämlich am Gitter der realisierten Verbindung, unterscheiden sie sich nicht (zumindest in erster Näherung) hinsichtlich der Atomrümpfe. Die unterschiedlichen Energien der einzelnen Zustände kommen also nur durch unterschiedliche Anordnung der Valenzelektronen zustande, d. h. die Differenzen dieser Energien sind die Energiedifferenzen der Valenzelektronen.

Da die Gesamtenergie des Systems ein Minimum werden muß, kommt für die Wahrscheinlichkeiten

nur eine Funktion in Frage, die mit zunehmender Energie abnimmt. Wir machen deshalb für die Wahrscheinlichkeit den Ansatz

$$w = A e^{-\beta E}, \quad (1)$$

wobei  $A$  eine Normierungskonstante,  $E$  die Zustandsenergie und  $\beta$  eine noch zu bestimmende Größe ist, und begründen diesen Ansatz im folgenden für den speziellen Fall zweier Zustände.

Seien  $\psi_1$  und  $\psi_2$  die normierten Wellenfunktionen der beiden Zustände und  $\psi$  die ebenfalls normierte Wellenfunktion des gesamten Systems. Dann läßt sich  $\psi$  darstellen durch

$$\psi = a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2, \quad (2)$$

wobei  $a_1^2$  bzw.  $a_2^2$  die Wahrscheinlichkeiten dafür sind, daß sich das System im Zustand  $\psi_1$  bzw.  $\psi_2$  befindet. Ist ferner  $\mathcal{H}$  der HAMILTON-Operator und  $E$  die Energie des Systems, dann lautet die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(\mathcal{H} - E) \psi = 0. \quad (3)$$

Wird die durch Einsetzen von (2) in (3) entstehende Gleichung einmal mit  $\psi_1^*$  und einmal mit  $\psi_2^*$  multipliziert und jeweils über den ganzen Variablenbereich integriert, dann erhalten wir ein homogenes lineares Gleichungssystem für die beiden Unbekannten  $a_1$  und  $a_2$ :

$$\begin{aligned} a_1(E_1 - E) + a_2(E_{12} - \Delta_{12} E) &= 0, \\ a_1(E_{12} - \Delta_{12} E) + a_2(E_2 - E) &= 0. \end{aligned}$$

Hierin ist schon berücksichtigt, daß  $\int \psi_1^* \mathcal{H} \psi_1 d\tau$  und  $\int \psi_2^* \mathcal{H} \psi_2 d\tau$  die Energien  $E_1$  und  $E_2$  der beiden Teilzustände  $\psi_1$  und  $\psi_2$  sind. Außerdem wurden die Abkürzungen

$$\int \psi_1^* \mathcal{H} \psi_2 d\tau = E_{12}$$

für die Austauschenergie und

$$\int \psi_1^* \psi_2 d\tau = \Delta_{12}$$

für das Überlappungsintegral eingeführt.

Das Gleichungssystem (4) besitzt nur dann eine nicht-triviale Lösung, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$\begin{vmatrix} E_1 - E & E_{12} - \Delta_{12} E \\ E_{12} - \Delta_{12} E & E_2 - E \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

Nun betrachtet man die Zustände  $\psi_1$  und  $\psi_2$  als im wesentlichen in verschiedenen Raumgebieten von 0 verschiedene Funktionen, d. h. man macht die Näherung  $\Delta_{12} = 0$ . Damit ergeben sich aus (5) die möglichen Energiewerte

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (E_1 - E_2)^2 + E_{12}^2}.$$

<sup>1</sup> H. KIMMEL, Vortrag auf der Tagung der Bayr. Phys. Ges., Erlangen, April 1963.

Das Minus-Zeichen entspricht einem Energieminimum, also einem bindenden Zustand, das Plus-Zeichen einem Energiemaximum und damit einem lockernden Zustand. Mit der Bezeichnung

$$\sqrt{\frac{1}{4}(E_1 - E_2)^2 + E_{12}^2} = U \quad (7)$$

wird der energetische Abstand des lockernden Zustandes vom bindenden gleich  $2U$ .

Durch Einsetzen von (6) in (4) ergibt sich (unter Berücksichtigung der Näherung  $A_{12}=0$ ) das Verhältnis

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{E_1 - E_2}{2E_{12}} \pm \sqrt{1 + \frac{(E_1 - E_2)^2}{4E_{12}^2}}. \quad (8)$$

Wir entscheiden uns für das Minus-Zeichen, da dies wieder dem bindenden Zustand (Energie-Minimum!) entspricht. Quadriert man (8), um zum Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten zu kommen, entwickelt noch die Wurzel und ordnet nach steigenden Potenzen, dann erhält man

$$\frac{a_1^2}{a_2^2} = 1 - \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} + \frac{1}{2} \left( \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left( \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} \right)^3 + \dots \quad (9)$$

Setzen wir also im Ansatz (1)  $\beta^{-1} = E_{12}$ , dann ergibt sich Übereinstimmung mit (9) bis in 2. Ordnung:

$$\exp \left\{ - \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} \right\} = 1 - \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} + \frac{1}{2} \left( \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} \right)^2 - \frac{1}{6} \left( \frac{E_1 - E_2}{E_{12}} \right)^3 + \dots \quad (10)$$

Zu bemerken ist noch, daß der Nullpunkt der Energien  $E_1$  und  $E_2$  willkürlich ist, da in (9) und (10) nur die Energiedifferenzen auftreten, bzw. in (1) die Normierungskonstante  $A$  für die Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeiten von der Wahl des Nullpunktes sorgt. Insbesondere dürfen daher auch die als konstant betrachteten Energien der Atomrümpfe in den Zustandsenergien mit enthalten sein.

### Abschätzung der effektiven Ladung

Wir verallgemeinern nun den speziell für 2 Zustände abgeleiteten Ansatz (1) und wenden ihn auf folgende 3 Bindungszustände an:

Zustand:	Energie:	Wahrscheinlichkeit:
kovalent	$A^0 B^0$	$E_0$
ionogen	$A^{+z} B^{-z} e$	$E_1$
antiionogen	$A^{-z} B^{+z} e$	$E_2$

Die 3 Zustände sind durch die dabei auftretenden Ladungen definiert, die, wenn wir uns immer auf das A-Atom beziehen, 0,  $+ze$  und  $-ze$  betragen. Aus den Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten der Zustände und damit auch der entsprechenden Ladungen ergibt sich die effektive Ladung zu

$$e^* = w_0 \cdot 0 + w_1 \cdot (+ze) + w_2 \cdot (-ze)$$

oder umgeschrieben

$$e^*/e = z(w_1 - w_2). \quad (11)$$

Für eine binäre Verbindung vom Typ  $A^zB^{8-z}$  läßt sich demnach die effektive Ladung angeben, wenn die Wahrscheinlichkeiten  $w_1$  und  $w_2$  bekannt sind. Diese wiederum ergeben sich aus dem Ansatz (1), wobei allerdings zur Bestimmung der Normierungskonstanten  $A$ , also zur Erfüllung der Bedingung  $\sum w_i = 1$ , auch die Kenntnis von  $w_0$  erforderlich ist. Numerisch reduziert sich die Aufgabe damit auf die Ermittlung der Energien  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  und  $\beta^{-1}$ .

Da der Nullpunkt der Energien  $E_0$ ,  $E_1$  und  $E_2$  willkürlich ist, soll er dem Zustand hinreichend weit voneinander entfernter neutraler Atome (einatomiges Gas) zugeordnet sein. Beim Zusammentreten der neutralen Atome zum kovalenten, ionogenen oder antiionogenen Bindungszustand werden dann dem Betrage nach die entsprechenden Zustandsenergien frei. Zu ihrer Abschätzung zerlegen wir den Weg vom einatomigen Gas zum jeweiligen Bindungszustand in mehrere Schritte.

Bei der Ermittlung von  $E_0$  gehen wir im ersten Schritt vom einatomigen Gas der Elemente zu den festen Elementen und im zweiten Schritt von da zur festen Verbindung. Im ersten Schritt werden dabei die Sublimationswärmen der Elemente und im zweiten Schritt wird die Bildungswärme frei. Nach der experimentell gut bestätigten Hypothese von PAULING<sup>2</sup> ist aber für rein kovalente Zustände die Bildungswärme gleich Null. Daher erscheint  $E_0$  einfach als die Summe der Sublimations- bzw. Dissoziationsenergien der Elemente, die tabelliert sind<sup>3</sup>. Zur Vorzeichenfrage ist dabei noch zu bemerken, daß die Verbindung energetisch tiefer liegt als der Energienullpunkt. Es ist deshalb hier sowie bei allen weiteren Energiebetrachtungen stets bei frei werdender Energie das negative, bei aufzubringender Energie das positive Vorzeichen zu wählen.

<sup>2</sup> L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

<sup>3</sup> D. R. STULL u. G. C. SINKE, Thermodynamic Properties of the Elements, American Chemical Society 1956.

Die Abschätzung von  $E_1$  erfolgt in drei Schritten. Zunächst werden die Atome des Elementes A  $z$ -fach ionisiert, wobei die Ionisierungsenergien <sup>4</sup> aufzuwenden sind. Im zweiten Schritt werden an jedes B-Atom  $z$  Elektronen angelagert. Die hierbei freiwerdende oder aufzubringende Energie ist durch die Elektronenaffinität gegeben. Da die Elektronenaffinitäten jedoch bis auf wenige Ausnahmen nur für die Anlagerung eines einzelnen Elektrons bekannt sind <sup>2</sup>, wurden sie nach folgender Überlegung abgeschätzt.

Der Energiegewinn bei der Anlagerung von Elektronen erfolgt im wesentlichen beim Abschluß einer Achterschale, was sich in der besonderen Stabilität bzw. Inaktivität dieser Konfiguration äußert. Er ist für die einzelnen Hauptquantenzahlen nicht sehr verschieden und als Elektronenaffinität des entsprechenden Halogens tabelliert <sup>2</sup>. Nun muß aber bei der Anlagerung von mehreren Elektronen an ein neutrales Atom auch Arbeit gegen die COULOMB-Abstoßung geleistet werden, da bereits das zweite anzulagernde Elektron ein einfach negatives Ion und das dritte ein zweifach negatives Ion vorfindet. Ganz allgemein ist dieser Energiebetrag für  $z$  Elektronen gleich  $\frac{1}{2} z(z-1) \cdot e^2/r$ , wobei  $r$  der entsprechende Ionenradius ist. Da die tabellierten Ionenradien <sup>2</sup> nur relative Größen sind, wurden die Absolutwerte so gewählt, daß der Abstand nächster Nachbarn gleich der Summe ihrer Radien ist. Für die nicht tabellierten Radien der negativen Ionen aus den ersten drei Spalten des periodischen Systems wurden diejenigen der negativen Ionen gleicher Ionisierungsstufe und gleicher Hauptquantenzahl aus den drei letzten Spalten gesetzt. Das ist deshalb zulässig, weil die Ionenradien in erster Näherung durch die Ionisierungsstufe und die Hauptquantenzahl bestimmt sind, während die Kernladungszahl infolge der Abschirmung durch die Elektronenhülle nur eine untergeordnete Bedeutung hat.

Als letzter Schritt bei der Bestimmung von  $E_1$  bleibt dann noch die Zusammenführung der  $z$ -fach positiven und  $z$ -fach negativen Ionen zum Kristallgitter, wobei die Gitterenergie frei wird. Diese läßt sich unter Verwendung der MADELUNG-Zahl und der Gitterkonstante aus der COULOMB-Energie berechnen <sup>5</sup>. Dem Abstoßungspotential wurde dadurch Rechnung getragen, daß die COULOMB-Energie um 11%, einem für Ionenkristalle (und damit auch vernünftigerweise

für den ionogenen Zustand) typischen Wert (Abstoßungsexponent  $n=9$ ) erniedrigt wurde.

Ganz analog erhält man den Wert für  $E_2$ . Es sind hier nur die Elemente A und B sinngemäß zu vertauschen. Damit treten andere Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten auf, während die Gitterenergie die gleiche bleibt.

Die Größe  $\beta^{-1}$ , die im Falle zweier Ausgangszustände gleich der Austauschenergie  $E_{12}$  war, läßt sich nicht ganz so zwingend und auch nur mit größerer Unsicherheit behaftet angeben <sup>6</sup>. Zu einer numerischen Abschätzung gelangen wir, wenn wir von einigen vereinfachenden Annahmen und außerdem von der Bandstruktur des Festkörpers Gebrauch machen. Wir beschränken uns wie schon anfangs auf den Fall mit nur zwei Ausgangszuständen, und zwar dem ionogenen und dem antiionogenen Zustand mit den Energien  $E_1$  und  $E_2$ . Dann ist  $\beta^{-1}$  wieder gleich der Austauschenergie  $E_{12}$ . Diese typisch quantenmechanische Austauschenergie ist die Folge des Übergreifens der Wellenfunktionen über den Grenzpunkt der klassischen Bewegung hinaus. Wenn nun im Festkörper vom Typ AB tiefere und flachere Potentialmulden abwechseln (als Ursache für die Energiedifferenz zwischen  $E_1$  und  $E_2$ ), dann greift die Wellenfunktion des energetisch höher liegenden Zustandes, also der Elektronen in den flacheren Potentialmulden, stärker in die tieferen Potentialmulden über, als die Wellenfunktion des tiefer liegenden Zustandes in die flacheren Mulden übergreift. Werden jetzt die tieferen Potentialmulden verflacht und die flacheren vertieft, bis sie schließlich alle gleich sind, dann wird das Übergreifen der einen Wellenfunktion verstärkt und das der anderen abgeschwächt mit dem Ergebnis, daß sich die Austauschenergie nicht wesentlich ändert. Da nun außerdem  $E_1 = E_2$  geworden ist, folgt aus (7) für die nunmehr veränderte Verbindung  $|E_{12}| = U$ . Wir werden deshalb näherungsweise die Austauschenergie der Verbindung AB gleichsetzen der in (7) definierten Größe  $U$  eines aus gleichartigen Atomen – unter Beibehaltung der Geometrie und selbstverständlich auch der der Berechnung von  $E_1$  und  $E_2$  zugrunde gelegten Anzahl von Elektronen – aufgebauten (hypothetischen) Kristalls. Berücksichtigt man noch, daß die Energien nach (6)  $E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2) \pm U$  des bindenden und des lockernden Zustandes in einem Kri-

<sup>4</sup> W. FINKELNBURG u. W. HUMBACH, Naturwiss. 42, 35 [1955].

<sup>5</sup> F. HUND, Theorie des Aufbaues der Materie, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart 1961.

<sup>6</sup> Ich danke Herrn Dr. GUTBIER für den Hinweis, daß diese Energie von der Größenordnung der Elektronen-Nullpunktsenergie ist.



stall die energetischen Schwerpunkte von Bändern sind, deren jedes außerordentlich viele Zustände enthält, dann ergibt sich  $U$  als Abstand des Energie-Schwerpunktes z. B. der bindenden Zustände vom Gesamtschwerpunkt der bindenden und lockernden Zustände zusammen. Um diesen Abstand beim Modellkristall abschätzen zu können, müssen wir noch einige Annahmen über die Bandstruktur machen.

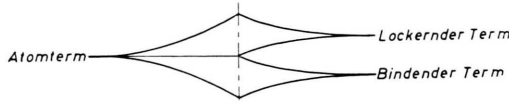


Abb. 1. Qualitative Darstellung der Term aufspaltung im Festkörper <sup>7</sup>.

Zunächst können wir sagen, daß beim Aufbau des Kristalls aus einzelnen gleichartigen Atomen jeder Eigenwert aufspaltet. Dies ist in Abb. 1 beim Durchlaufen von links bis zur Mitte dargestellt <sup>7</sup>. Zum gleichen Ergebnis müssen wir kommen, wenn wir vom bindenden und lockernden Zustand ausgehen und deren Aufspaltung im Kristall berücksichtigen, wie es in Abb. 1 von rechts bis zur Mitte dargestellt ist. Da wir uns bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten (9), dem Energieminimum-Prinzip folgend, für das Minuszeichen entschieden haben, finden wir in Abb. 1 rechts der Mitte ein vollbesetztes bindendes Band und ein leeres lockerndes Band vor. (Von einer geringen thermischen Anregung, d. h. von einer Verschmierung der FERMI-Kante sehen wir ab.) Links der Mitte ist nur ein einziges Band vorhanden, welches aber nur halbvoll ist. Da nun in den unserem Modellkristall entsprechenden Elementkristallen der Bandabstand klein im Vergleich zur Bandbreite ist, wollen wir die Verhältnisse in der Bildmitte der Abb. 1, also gerade bei verschwindendem Bandabstand, für die Abschätzung von  $U$  zugrunde legen. Unter Verwendung der an den Bandgrenzen häufig gebrauchten Näherung <sup>7</sup>

$$E = E_g \pm \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_g)^2$$

( $E_g$  = jeweilige Bandgrenze,  $m^*$  = effektive Masse,  $k$  = Wellenzahlvektor,  $k_g$  = Wellenzahlvektor an der Bandgrenze), die wir in Ermangelung einer genaueren Kenntnis der Bandstruktur von beiden Bandgrenzen her bis zur Mitte verwenden wollen, ergibt

sich für die Zustandsdichte <sup>7</sup>

$$D(E) = \begin{cases} 2\pi V \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \cdot (E_{og} - E)^{1/2} & \text{obere (leere) Bandhälfte,} \\ 2\pi V \left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{3/2} \cdot (E - E_{ug})^{1/2} & \text{untere (volle) Bandhälfte} \end{cases} \quad (12)$$

( $V$  = Volumen,  $E_{og}$  = obere Bandgrenze,  $E_{ug}$  = untere Bandgrenze).

Da dieser Ausdruck symmetrisch ist, liegt der energetische Gesamtschwerpunkt  $E_s$  in der Mitte. Der Abstand der unteren Bandgrenze  $E_{ug}$  von  $E_s$  ergibt sich dann aus der Bedingung, daß gerade so viele Quantenzustände zwischen  $E_{ug}$  und  $E_s$  untergebracht werden müssen, wie Atompaaire vorhanden sind. Wenn wir uns auf ein Mol beziehen, ist ihre Zahl gleich der LOSCHMIDTSchen Zahl  $L$  und ihr Volumen  $V$  gleich dem Molvolumen  $V_m$ . Damit wird

$$\int_{E_{ug}}^{E_s} D(E) dE = L \quad (13)$$

und hieraus unter Berücksichtigung von (12)

$$E_s - E_{ug} = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3L}{4\pi V_m}\right)^{2/3}. \quad (14)$$

Für den Schwerpunkt  $E_{sb}$  der bindenden Zustände folgt hiermit

$$E_{sb} = \frac{\int_{E_{ug}}^{E_s} E D(E) dE}{\int_{E_{ug}}^{E_s} D(E) dE} = E_s - \frac{h^2}{5m^*} \left(\frac{3L}{4\pi V_m}\right)^{2/3}. \quad (15)$$

Das ist im Bändermodell die Energie eines einzelnen Elektrons, welches sich im Schwerpunkt der bindenden Zustände befindet, und  $E_s - E_{sb}$  ist dann der energetische Abstand dieses einzelnen Elektrons vom Gesamtschwerpunkt. Der Berechnung der Energien  $E_1$  und  $E_2$  haben wir aber  $zL$  Elektronen pro Mol zugrunde gelegt (nicht etwa  $2zL$ ), so daß sich der hierauf bezogene Abstand  $U$  des Gesamtschwerpunktes vom Schwerpunkt der bindenden Zustände zu  $zL(E_s - E_{sb})$  ergibt. Unter der getroffenen Voraussetzung, daß diese Größe  $U$  näherungsweise der Austauschenergie  $E_{12}$  der Verbindung AB und diese wiederum gleich  $\beta^{-1}$  ist, erhalten wir unter Verwendung von (15):

$$E_{12} = \frac{zLh^2}{5m^*} \left(\frac{3L}{4\pi V_m}\right)^{2/3} = \beta^{-1}. \quad (16)$$

Da sich im Gegensatz zu den Leitungselektronen die effektive Masse der Valenzelektronen nicht wesentlich von der Ruhemasse  $m_0$  der freien Elektronen unter-

<sup>7</sup> E. SPENKE, Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin 1956.

scheidet, wurde für die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse der numerischen Abschätzung stets  $m_0$  anstelle von  $m^*$  gesetzt.

### Numerische Ergebnisse

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung sind in der Tab. 1 für eine Reihe von Verbindungen zusammengestellt. Außer den effektiven Ladungen  $e^*/e$  sind auch die Zustandsenergien  $E_0$ ,  $E_1$  und  $E_2$ , die Austauschenergie  $\beta^{-1}$  sowie die hieraus folgenden Wahrscheinlichkeiten  $w_0$ ,  $w_1$  und  $w_2$  mit angegeben.

Für einen Vergleich der verschiedenen Verbindungen untereinander ist nicht so sehr die Größe  $e^*/e$  geeignet als vielmehr der in der letzten Spalte angegebene Ausdruck  $e^*/ze$ , also gewissermaßen die effektive Ladung pro Valenz. Diese Größe würde für rein ionogene Verbindungen den Wert 1 annehmen. Tatsächlich liegt auch die Mehrzahl der I – VII-Ver-

bindungen sehr nahe an 1, nämlich zwischen 0,95 und 0,86. Ausnahmen sind die Verbindungen CuCl, CuBr und AgI, die offensichtlich weniger stark ionogen sind und vermutlich deshalb – im Gegensatz zu den anderen hier aufgeführten I – VII-Verbindungen – im Zinkblendegitter kristallisieren. Nach unten hin folgen dann die II – VI-Verbindungen, die den Bereich zwischen 0,84 und 0,19 überstreichen und schließlich die III – V-Verbindungen mit Werten zwischen 0,24 und –0,06. Zu bemerken ist dabei, daß in Übereinstimmung mit den Folgerungen von SLATER und KOSTER<sup>8</sup> sowie mit neuesten Messungen der OVERHAUSER-Verschiebung<sup>9</sup> InSb unmittelbar am neutralen Punkt der Ladung 0 liegt.

Die Tab. 2 bringt einen Vergleich der nach dem hier beschriebenen Verfahren abgeschätzten effektiven Ladungen (erste Spalte) mit den nach anderen Methoden gewonnenen Werten, und zwar solchen aus der Bildungswärme<sup>10</sup>, aus ultraroten Gitterschwin-

Substanzen	$E_0$	$E_1$	$E_2$	$\beta^{-1}$	$w_0$	$w_1$	$w_2$	$\frac{e^*}{e}$	$\frac{e^*}{ze}$
KCl	– 50	–148	135	34	0,053	0,947	0,000	0,95	0,95
RbJ	– 45	–120	100	25	0,047	0,953	0,000	0,95	0,95
KJ	– 47	–121	95	27	0,062	0,938	0,000	0,94	0,94
NaBr	– 53	–139	98	38	0,092	0,907	0,001	0,91	0,91
NaF	– 45	–188	179	62	0,092	0,905	0,003	0,90	0,90
NaCl	– 55	–152	116	42	0,091	0,907	0,002	0,90	0,90
NaJ	– 52	–119	79	32	0,110	0,888	0,002	0,89	0,89
LiCl	– 67	–164	99	51	0,130	0,865	0,005	0,86	0,86
CuCl	–110	–115	93	41	0,469	0,528	0,003	0,52	0,52
CuBr	–108	–100	76	39	0,544	0,451	0,005	0,45	0,45
AgJ	– 94	– 73	68	32	0,652	0,344	0,004	0,34	0,34
SrO	– 99	–259	475	97	0,161	0,839	0,000	1,68	0,84
CaO	–102	–291	424	117	0,165	0,833	0,002	1,66	0,83
MgO	– 95	–304	326	152	0,199	0,789	0,012	1,56	0,78
ZnO	– 91	–185	327	126	0,317	0,672	0,011	1,32	0,66
ZnS	– 88	– 82	142	91	0,498	0,463	0,039	0,84	0,42
CdS	– 84	– 60	182	78	0,566	0,415	0,019	0,80	0,40
ZnSe	– 81	+ 1	173	69	0,752	0,229	0,019	0,42	0,21
ZnTe	– 78	– 10	96	73	0,673	0,266	0,061	0,40	0,20
CdTe	– 73	+ 3	121	65	0,738	0,226	0,036	0,38	0,19
InP	–137	– 45	151	117	0,649	0,296	0,055	0,72	0,24
GaP	–145	– 65	65	136	0,564	0,315	0,121	0,57	0,19
InAs	–126	– 9	130	110	0,695	0,238	0,067	0,51	0,17
AlSb	–140	– 42	29	108	0,619	0,249	0,132	0,36	0,12
GaAs	–134	– 21	52	126	0,610	0,250	0,140	0,33	0,11
InSb	–120	+ 56	73	97	0,769	0,125	0,106	0,06	0,02
BP	–221	–104	–138	196	0,453	0,250	0,297	–0,15	–0,05
GaSb	–128	+ 68	21	110	0,701	0,118	0,181	–0,18	–0,06

Tab. 1. Energien (in kcal/Mol), Wahrscheinlichkeiten und effektive Ladungen.

<sup>8</sup> J. C. SLATER u. G. F. KOSTER, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].

<sup>9</sup> M. GUERON, Phys. Rev. **135**, 200 [1964].

<sup>10</sup> H. GUTBIER, Z. Naturforschg. **19a**, 1154 [1964].

ungen<sup>11</sup> und aus röntgenographischen Messungen<sup>12</sup> ermittelten Größen.

In den Abb. 2 und 3 sind die beiden erstgenannten Vergleiche noch einmal bildlich dargestellt. Da sich aus den Bildungswärmen und den Gitterschwingungen keine Vorzeichen entnehmen lassen, wurden in den Abbildungen nur die Beträge gegenübergestellt.

	Aus den Wahr- schein- lichkeiten	Aus der Bildungs- wärme <sup>10</sup>	Aus den Gitter- Schwin- gungen <sup>11</sup>	Röntgeno- gra- phisch <sup>12</sup>
KCl	0,95	0,98	0,80	
RbJ	0,95	0,93	0,89	
KJ	0,94	0,92	0,69	
NaBr	0,91	0,86	0,69	0,83
NaF	0,90	0,97	0,93	0,58
NaCl	0,90	0,90	0,74	0,92
NaJ	0,89	0,82	0,71	0,75
CuCl	0,52	0,45	1,10	
CuBr	0,45	0,42	0,99	
SrO	1,68	1,60	1,16	
CaO	1,66	1,62	1,52	
MgO	1,56	1,48	1,76	1,01
ZnO	1,32	1,20	1,06	
ZnS	0,84	0,84	0,96	0,86
CdS	0,80	0,72		0,81
InP	0,72	0,74	0,60	
			0,68	
			0,69	
GaP	0,57		0,58	
InAs	0,51	0,63	0,56	
AlSb	0,36		0,48	
			0,53	
GaAs	0,33	0,66	0,43	
			0,51	
InSb	0,06	0,44	0,34	
			0,42	
GaSb	-0,18	0,49	0,30	
			0,33	

Tab. 2. Effektive Ladungen  $e^*/e$  nach verschiedenen Verfahren.

Wenngleich einige Verbindungen in Abb. 3 erhebliche Abweichungen zeigen, so kann doch im ganzen die Übereinstimmung der auf völlig verschiedene Weise gewonnenen Ergebnisse als befriedigend bezeichnet werden. Das darf wohl auch als Bestätigung dafür angesehen werden, daß die effektive Ladung eine geeignete Größe ist, den Bindungscharakter zu beschreiben.

<sup>11</sup> B. SZIGETI, Proc. Roy. Soc., Lond. **204**, 51. [1951]. — W. G. SPITZER u. H. Y. FAN, Phys. Rev. **99**, 1893 [1955]. — F. OSWALD, Z. Naturforschg. **14a**, 374 [1959]. — G. PICUS, E. BURSTEIN, B. W. HENVIS u. M. HASS, J. Phys. Chem. Solids **8**, 282 [1959]. — R. J. COLLINS u. D. A. KLEINMANN,

J. Phys. Chem. Solids **11**, 190 [1959]. — D. A. KLEINMANN u. W. G. SPITZER, Phys. Rev. **118**, 110 [1960]. — M. HASS u. B. W. HENVIS, J. Phys. Chem. Solids **23**, 1099 [1962].  
<sup>12</sup> W. NEFEDOW, phys. stat. sol. **2**, 904 [1962].

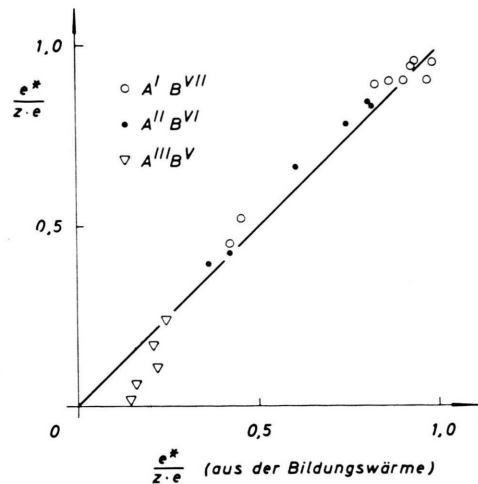


Abb. 2. Gegenüberstellung verschiedenartig ermittelteter Werte für effektive Ladungen (x-Achse: Werte nach GUTBIER<sup>10</sup>; y-Achse: eigene Werte).

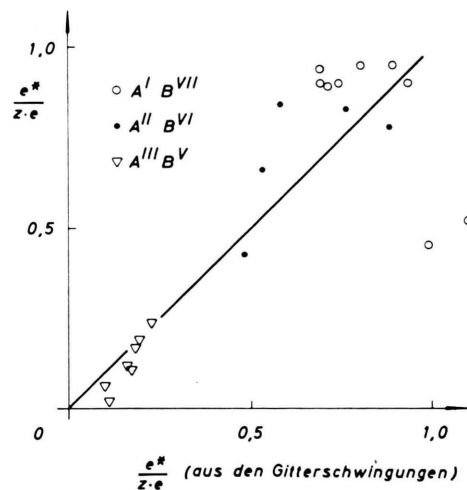


Abb. 3. Gegenüberstellung verschiedenartig ermittelteter Werte für effektive Ladungen (x-Achse: optische Werte<sup>11</sup>; y-Achse: eigene Werte).

## Diskussion

Die Begründung des Exponentialansatzes (1) wie auch die Abschätzung der im Exponenten stehenden Größe  $\beta$  erfolgte unter Zugrundelegung von nur zwei Ausgangszuständen. Dies hatte zur Folge, daß sich

für die Energie eine quadratische Bestimmungsgleichung (5) ergab, deren Lösungen einen bindenden und einen lockernden Zustand darstellten. Aus dem Abstand dieser beiden Zustände wiederum ergab sich  $\beta$ . Da nun ganz allgemein bei  $n$  Ausgangszuständen die Bestimmungsgleichung für die Energie vom  $n$ -ten Grad wird, ergeben sich dafür auch  $n$  mögliche Energiewerte. Zur Bestimmung von  $\beta$  steht demnach nicht nur ein Energieabstand, sondern  $\frac{1}{2} n(n-1)$  Energieabstände zur Verfügung, und es scheint der Willkür unterworfen zu sein, für welchen man sich entscheidet. Dies ist aber, wie sich leicht zeigen läßt, nicht der Fall. Bei nur zwei Ausgangszuständen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  konnten wir nämlich das Überlappungsintegral  $\int \psi_1^* \psi_2 dx$  vernachlässigen mit der Begründung, daß die beiden Funktionen im wesentlichen in verschiedenen Raumgebieten von Null verschieden sind. Das ist aber sicher schon bei den für die numerische Auswertung herangezogenen drei Zuständen — dem ionogenen, kovalenten und antiionogenen Zustand — nicht mehr der Fall. Wohl werden sich der ionogene und der antiionogene Zustand praktisch nicht überlappen, weil die Bindungselektronen einmal um das A-Atom, das andere Mal um das B-Atom konzentriert sind, aber es findet eine merkliche Überlappung des kovalenten mit den anderen beiden Zuständen statt. Um dies zu zeigen, wählen wir der Einfachheit halber die drei  $\psi$ -Funktionen als stückweise konstante Funktionen mit den Indizes 0, 1 und 2 für den kovalenten, ionogenen und antiionogenen Zustand. In der Abb. 4 sind diese

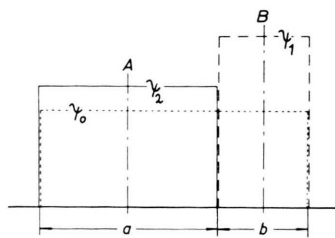


Abb. 4. Schematische Darstellung der Wellenfunktionen für den kovalenten (-----), ionogenen (---) und antiionogenen (—) Zustand.

vereinfachten Funktionen dargestellt. A und B sind die Lagen des A- bzw. B-Atoms,  $\frac{1}{2}(a+b)$  ist deren Abstand. Wie sich aus der Abbildung ablesen läßt, lauten die Normierungsbedingungen

$$\psi_0^2(a+b) = 1, \quad \psi_1^2 b = 1, \quad \psi_2^2 a = 1,$$

hieraus folgt

$$\begin{aligned} \psi_0 &= 1/\sqrt{a+b} && \text{im Bereich } a+b, \text{ sonst } 0, \\ \psi_1 &= 1/\sqrt{b} && \text{im Bereich } b, \text{ sonst } 0, \\ \psi_2 &= 1/\sqrt{a} && \text{im Bereich } a, \text{ sonst } 0. \end{aligned}$$

Damit ergeben sich folgende Überlappungsintegrale:

$$\begin{aligned} A_{01} &= \int \psi_0^* \psi_1 dx = \sqrt{b}/\sqrt{a+b}, \\ A_{02} &= \int \psi_0^* \psi_2 dx = \sqrt{a}/\sqrt{a+b}, \\ A_{12} &= \int \psi_1^* \psi_2 dx = 0. \end{aligned}$$

Die (5) entsprechende Säkular-Gleichung für 3 Zustände lautet:

$$\begin{vmatrix} E_0 - E & E_{01} - A_{01} \cdot E & E_{02} - A_{02} \cdot E \\ E_{01} - A_{01} \cdot E & E_1 - E & E_{12} - A_{12} \cdot E \\ E_{02} - A_{02} \cdot E & E_{12} - A_{12} \cdot E & E_2 - E \end{vmatrix} = 0.$$

Diese Gleichung dritten Grades reduziert sich aber durch Einsetzen der Überlappungsintegrale in eine solche zweiten Grades und wir erhalten dementsprechend auch wieder zwei Energieniveaus statt drei. Das ist die Rechtfertigung dafür, daß wir die im Exponentialansatz (1) stehende Größe  $\beta$  an einem System mit nur zwei Ausgangszuständen herleiteten, sie aber numerisch auf drei Ausgangszustände verallgemeinerten.

Zum Schluß scheint noch eine Bemerkung angebracht zu sein, wieso es überhaupt möglich ist, ohne auf die Gitterstruktur Rücksicht zu nehmen, aus atomaren Daten Aussagen über den Bindungszustand zu erhalten. Der Grund hierfür ist der, daß mehrere Festkörpergrößen in erster Näherung, außer durch atomare Daten, bereits durch die Dichte der Elektronen und Atomrümpfe bestimmt sind (die wir bei der Abschätzung von  $\beta$  und der Gitterenergie herangezogen), während der Ordnungszustand diese Größen nur noch geringfügig modifiziert. So modifiziert der Ordnungszustand z. B. noch die Lage der Verbindung im Schema der Abb. 1. Kleinere Abweichungen von der Bildmitte, die wir zur Abschätzung von  $\beta$  wählten, haben auf  $\beta$  selbst keinen merklichen Einfluß. Sie sind dagegen, wie aus der Abb. 1 ohne weiteres hervorgeht, entscheidend für die Größe der Energielücke zwischen den beiden Bändern. Daher ist die Breite der verbotenen Zone nicht aus der Dichte allein ableitbar, sondern sie wird wesentlich durch den Gittertyp bestimmt. Beschränkt man sich jedoch auf eine bestimmte Struktur (z. B. Zinkblendegitter), dann ist wieder eine von der Atomdichte (und natürlich nach wie vor von atomaren Größen) abhängige Systematik vorhanden. Beispiele hierfür



sind die als WELKERSche Regel bekannt gewordenen Gesetzmäßigkeiten<sup>13</sup> und der von GUTBIER gefundene Zusammenhang zwischen der Breite der verbotenen Zone und dem partiellen Ionencharakter der Bindung bei Tetraederstruktur<sup>14</sup>. Bei unregelmäßiger Anordnung von gleichen Atomen, wie z. B. in atomaren Schmelzen, trifft die linke Hälfte der Abb. 1 zu, in der keine Energielücke vorhanden ist. Daher gehen halbleitende Elemente in metallisch leitende Schmelzen über.

Die einfache Abhängigkeit des Ionencharakters einer Verbindung von der Atom- und Elektronendichte sowie von atomaren Größen läßt noch eine thermodynamische Deutung des Bindungszustandes zu. Vergleicht man nämlich den Exponentialansatz (1) für die Wahrscheinlichkeiten mit dem BOLTZMANN-Faktor, dann entspricht der Größe  $\beta^{-1}$  gerade

die thermische Energie  $RT$  ( $R$  = Gaskonstante) eines Mols von BOLTZMANN-Teilchen. Bei vorgegebenem  $\beta^{-1}$  im Festkörper bzw.  $RT$  im BOLTZMANN-Gas ist damit die Verteilung des Systems auf die einzelnen Energieniveaus bestimmt. Da diese Verteilung dem Zustand maximaler Entropie entspricht, läßt sich der Bindungszustand, wenigstens formal, wie folgt beschreiben: Bei konstanter Dichte (und damit konstantem Volumen) ist die als innere Energie auftretende Austauschenergie  $\beta^{-1}$  ebenfalls konstant. Von allen hiermit verträglichen Bindungszuständen ist dann derjenige realisiert, für den die Entropie ein Maximum wird.

Ich danke den Herren Dr. GUTBIER und Dr. LÜTGE-MEIER für zahlreiche wertvolle Diskussionen und Frl. DICK für ihre sorgfältige Mithilfe bei der numerischen Rechenarbeit.

<sup>13</sup> H. WELKER, Z. Naturforschg. 7 a, 744 [1952].

<sup>14</sup> H. GUTBIER, Vortrag auf der Tagung des Fachausschusses Halbleiter, München, April 1964.

## Dynamical Theory of Electron Diffraction for Finite Crystals

FUMINORI FUJIMOTO \*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem \*\*

(Z. Naturforschg. 20 a, 367—379 [1965]; eingegangen am 3. Oktober 1964)

The dynamical theory of electron diffraction for a finite crystal is developed by using higher BORN approximations. The general formula obtained here is applied to wedge-shaped and spherical crystals. In the latter case, the intensity, integrated intensity and line breadth of the DEBYE-SCHERRER ring are calculated. The results indicate an anomaly of line breadth.

The intensity of DEBYE-SCHERRER rings in electron diffraction has recently been studied by many workers and the results have been compared with the theory. The theoretical treatments have been, however, based on the assumption of an infinite parallel-sided crystal. This assumption is usually not adequate to the experimental conditions.

KATO<sup>1</sup> has extended the dynamical theory to the case of a finite polyhedral crystal using the boundary conditions of KIRCHHOFF. According to his result, the wave function of the transmitted electron is represented by the product of the diffraction functions of the entrance and exit surface and the

wave function obtained from the usual dynamical theory.

On the other hand, the BORN approximation has recently been developed by FENGLER<sup>2</sup> for the case of a finite crystal. He has calculated exactly the second order approximation for a spherical crystal and compared the result with that for a parallel-sided crystal.

In the present paper, we intend to develop FENGLER's theory and to apply it to the LAUE-case for wedge-shaped and spherical crystal form. In the latter case, moreover, we calculate the intensity, integrated intensity, and line breadth of the DEBYE-SCHERRER ring.

\* On leave from the University of Tokyo, College of General Education, Tokyo, Japan.

\*\* Abteilung Prof. Dr. K. MOLIERE.

<sup>1</sup> N. KATO, J. Phys. Soc. Japan 7, 397, 406 [1952].

<sup>2</sup> H. FENGLER, Z. Naturforschg. 16 a, 1205 [1961].