

## Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ -Einkristallen

H. D. LUTZ, G. P. GÖRLER und F. FEHÉR

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1238—1240 [1971]; eingegangen am 12. Mai 1971)

In der Reihe der Spinelle  $\text{MCr}_2\text{X}_4$  mit  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  und  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$  treten ferro-, ferri- und antiferromagnetische Strukturen in Verbindung mit Halbleitereigenschaften auf (magnetische Halbleiter). Diese Substanzen sind daher für Untersuchungen über die Kopplung der Bandstruktur und der elektrischen Transporterscheinungen mit magnetischen Strukturen von Interesse. Leitfähigkeitsmessungen an magnetischen Chromspinellen wurden jedoch bisher nahezu ausschließlich an polykristallinen Proben durchgeführt<sup>1, 2</sup>.

Da es uns inzwischen gelungen ist, von den meisten dieser Verbindungen durch chemischen Transport Einkristalle darzustellen<sup>3</sup>, haben wir frühere Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften von Chromchalkogenospinellen<sup>4</sup> wieder aufgegriffen. Dabei waren wir im Zusammenhang mit Arbeiten über die Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Kinetik der Spinellbildung<sup>5</sup> besonders im Verhalten der Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen interessiert.

Im Gegensatz zu den Messungen an gepreßten polykristallinen Proben, bei denen die substanzspezifischen Eigenschaften in den meisten Fällen von Effekten der Korngrenzen, des erreichten Dichtegrades und der Vorbehandlung, z. B. der Temperzeit, überdeckt sind, wurden von den Leitfähigkeits-Untersuchungen der Einkristalle Meßwerte erwartet, die Rückschlüsse auf die elektronische Bandstruktur der jeweiligen Substanz zulassen. Jedoch beobachteten wir bei erhöhter Temperatur auch an den Einkristallen zeitabhängige Effekte, die nicht auf eine Instabilität der Kontakte zurückgeführt werden konnten und die eine von der Temperzeit abhängige bleibende Änderung des Widerstandes ergaben. Diese Erscheinung kann durch bei Temperaturerhöhung einsetzende Diffusionsvorgänge im Kristallgitter verursacht sein, wenn man annimmt, daß die vorliegende ternäre Verbindung von Anfang an eine durch das Herstellungsverfahren bedingte Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist.

Hier sollen zunächst unsere Ergebnisse über die Halbleitereigenschaften des Zinkchromselenospinells, von dem wir besonders gut ausgebildete Einkristalle erhalten hatten, berichtet werden. Alle untersuchten Kristalle (metallisch glänzende Oktaeder von 1—3 mm

Kantenlänge) waren bei Raumtemperatur p-leitend (positive Thermokraft gegenüber Kupfer). Ihre Leitfähigkeit schwankte jedoch — offensichtlich wegen unterschiedlicher Dotierung bei der Herstellung — um mehrere Größenordnungen. Die niederohmigen Kristalle ( $\rho_{25^\circ\text{C}} \approx 50 \Omega \cdot \text{cm}$ ) zeigen im gesamten untersuchten Temperaturbereich ( $20^\circ\text{—}400^\circ\text{C}$ ) einen linearen Verlauf von  $\log R$  als Funktion der reziproken Temperatur (vgl. Abb. 1). Der Widerstand der hochohmigen  $\text{ZnCr}_2\text{Se}_4$ -Einkristalle ( $\rho_{25^\circ\text{C}} \approx 10^3\text{—}10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ; nichtlinearer Verlauf von  $\log R$ , vgl. Abb. 2) nahm bei Temperaturen oberhalb von  $300^\circ\text{C}$  unter Annäherung an das Leitfähigkeitsverhalten der niederohmigen Kristalle irreversibel ab (vgl. Abb. 3).

Aus der Steigung der Kurven  $\log R = f(\Delta E/2 k T)$  der niederohmigen Proben (sowie der hochohmigen bei Temperaturen unterhalb  $150^\circ\text{C}$ ) folgt als Aktivierungsenergie der Störstellenterme (Akzeptoren) ein Wert von

$$\Delta E_A = 0,42 \pm 0,01 \text{ eV.}$$

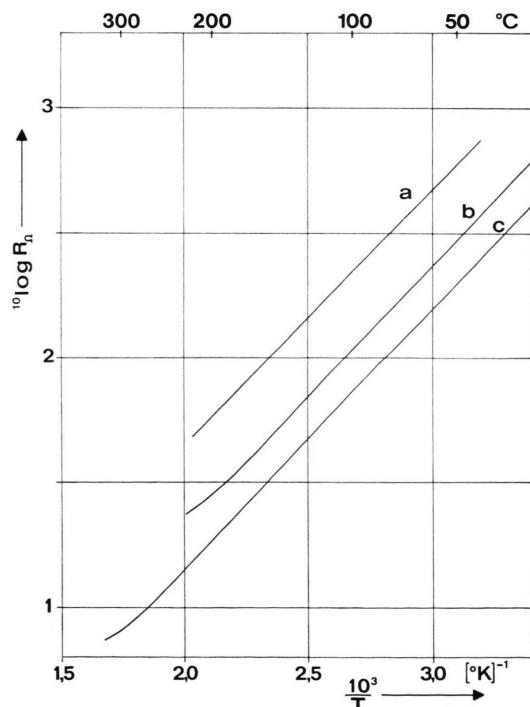


Abb. 1. Elektrischer Widerstand ( $\Omega$ ) verschiedener niederohmiger Zinkchromselenid-Einkristalle als Funktion der Temperatur.

<sup>1</sup> H. W. LEHMANN u. M. ROBBINS, J. Appl. Phys. **37**, 1389 [1966]. — H. W. LEHMANN, Phys. Rev. **163**, 488 [1967]. — H. W. LEHMANN u. F. P. EMMENEGGER, Solid State Commun. **7**, 965 [1969].

<sup>2</sup> F. K. LOTGERING, J. Phys. Chem. Solids **29**, 699 [1968].

<sup>3</sup> H. D. LUTZ u. Cs. LOVÁSZ, Angew. Chem. **80**, 562 [1968]. — H. D. LUTZ, Cs. LOVÁSZ, K. H. BERTRAM, M. SREĆKOVIĆ u. U. BRINKER, Mh. Chem. **101**, 519 [1970].

<sup>4</sup> H. D. LUTZ u. K. GRENDL, Z. Anorg. Allg. Chem. **337**, 30 [1965].

<sup>5</sup> H. D. LUTZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 30 [1966]. — H. D. LUTZ, H.-J. SCHOLZ u. H. RANDOLPH, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 291 [1970].



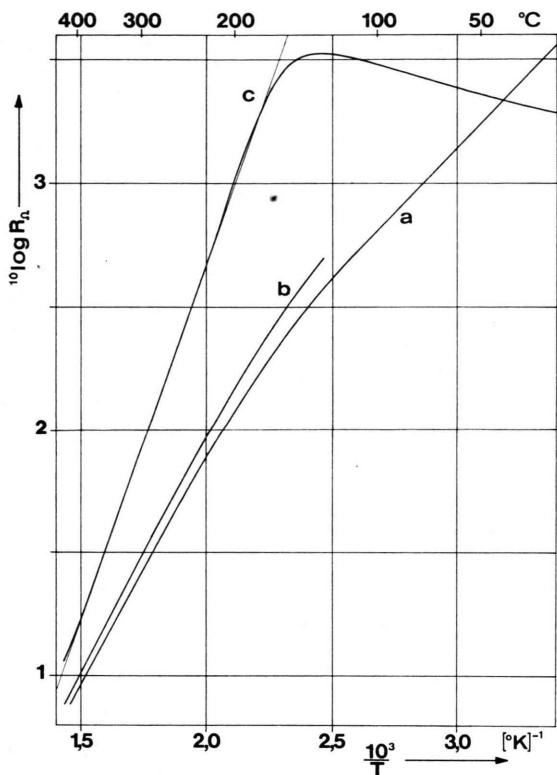


Abb. 2. Widerstandsverlauf von hochohmigen  $ZnCr_2Se_4$ -Einkristallen (a, b) sowie zum Vergleich einer einkristallinen Siliciumprobe (c) ( $\Delta E = 1,146$  eV).

Über das Zustandekommen der p-Leitung des  $ZnCr_2Se_4$ , die auch von LOTGERING<sup>2</sup> an gesinterten polykristallinen Proben beobachtet wurde, liegen keine Angaben vor. Ein Metallunterschub (Kationen-Leerstellen) muß ausgeschlossen werden, da die Gitterkonstante der hier untersuchten  $ZnCr_2Se_4$ -Einkristalle ( $a = 10,49 \pm 0,01$  Å) deutlich größer ist als bei polykristallinem Material ( $a = 10,44$  Å<sup>6</sup>). Da bei den Darstellungsbedingungen des  $ZnCr_2Se_4$  das Zink bevorzugt transportiert wird<sup>3</sup>, ist der Einbau eines Zinküberschusses (Zink an Stelle von Chrom) zu diskutieren.

Der Eigenleitungsabstand des  $ZnCr_2Se_4$  liegt nach Messungen der optischen Absorptionskante bei 1,285 eV<sup>7</sup>. Es ist deshalb fraglich, ob die bei den hochohmigen Kristallen oberhalb von 150 °C beobachteten  $\Delta E$ -Werte von  $0,76 \pm 0,03$  eV der Aktivierung eines zweiten Störterms zuzuordnen sind. Wir nehmen vielmehr an, daß in diesen Kristallen durch n-Dotierung bei der Herstellung, z. B. durch den Einbau von Chlor aus dem als Transportmaterial verwendeten Aluminiumchlorid<sup>3</sup>, eine partielle Störstellen-Kompensation eingetreten ist.

<sup>6</sup> H. HAHN u. K. F. SCHRÖDER, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 135 [1952]. — P. K. BALTZER, H. W. LEHMANN u. M. ROBBINS, Phys. Rev. Letters **15**, 493 [1965]. — P. M. RACCAH, R. J. BOUCHARD u. A. WOLD, J. Appl. Phys. **37**, 1436 [1966].

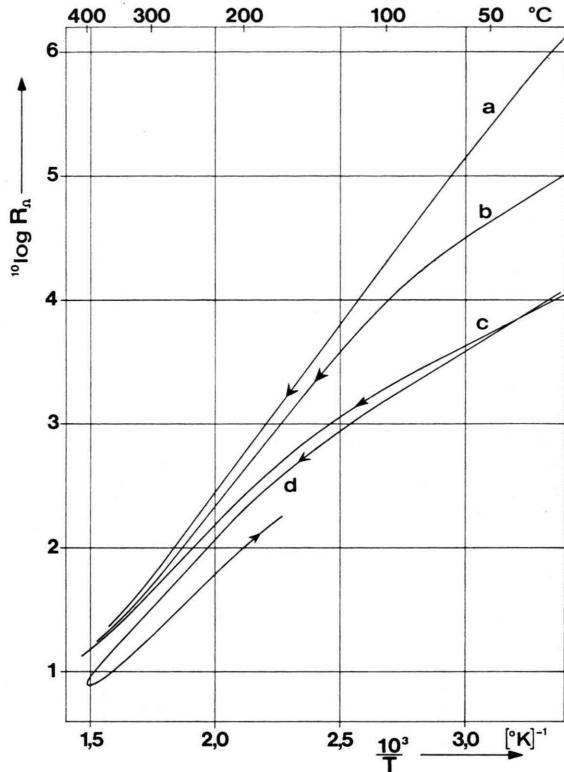


Abb. 3. Irreversible Widerstandsabnahme von zwei (a—c und d) hochohmigen  $ZnCr_2Se_4$ -Kristallen beim Tempern oberhalb von 300 °C (a, b, c: zunehmende Temperzeit).

Dafür spricht auch die schon erwähnte irreversible Leitfähigkeitszunahme der hochohmigen Kristalle beim Tempern (Ausscheidung oder Agglomeration des eingebauten Chlors?).

#### Experimentelles

Zur Messung wurden die Kristalle auf einem keramischen Halter befestigt, der sich unter Argon in einem Quarzrohr befand. Die Temperatur des Rohrfens mit dem Quarzrohr konnte durch einen elektronischen Regler um etwa 1 grd/min erhöht bzw. abgesenkt werden. Zugleich mit der Temperatur des Probenhalters wurde der Spannungsabfall an der Probe bei konstantem Stromfluß aufgezeichnet.

Die Kontaktierung der Kristalle erfolgte auf zwei gegenüberliegenden parallelen Oktaederflächen durch Aufbringen von Leitgold (Leitsilber reagierte unter Bildung von Selenid) oder Andrücken zwischen Platinfolien. Ein Aufdampfen von Kontaktflächen oder ein 4-Sonden-Meßverfahren war wegen der geringen Ab-

<sup>7</sup> G. BUSCH, B. MAGYAR u. P. WACHTER, Phys. Letters **23**, 438 [1966].

messungen und der vorgegebenen Form der Proben nicht möglich. Durch Aufnahme einer  $U(I)$ -Kennlinie konnte festgestellt werden, daß Ohmsche Kontakte vorlagen.

### NH<sub>4</sub>J-Einkristalle des CsCl-Typs

PETER BRAUER

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1240—1241 [1971]; eingegangen am 25. Mai 1971)

In den zahlreichen Arbeiten über Ammonhalogenidkristalle pflegen Untersuchungen am Jodid in der Phase mit CsCl-Struktur (und an den bei weiterer Temperaturniedrigung aus dieser entstehenden Phasen, aber auch an den in ihnen erzeugbaren Farbzentren etc.) zu fehlen, vermutlich aus dem Grunde, weil NH<sub>4</sub>J-Kristalle mit CsCl-Struktur oberhalb  $-17^{\circ}\text{C}$  instabil sind, Einkristalle also bei Temperaturen unterhalb  $-17^{\circ}\text{C}$  gezüchtet und manipuliert werden müssen. Das Unbefriedigende dieses Zustandes veranlaßte den Verfasser, sich um die Zucht solcher Einkristalle zu bemühen: Vorläufige Ergebnisse zeigt Abb. 1.

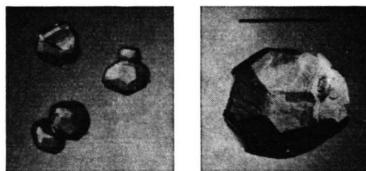


Abb. 1. NH<sub>4</sub>J-Kristalle mit CsCl-Struktur in der Mutterlauge bei  $-24^{\circ}\text{C}$ . Etwa natürliche Größe; der schwarze Strich ist ein 1 cm langer, neben dem Kristall liegender Pt-Draht.

Nachdem Versuche, Einkristalle aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln (Methanol u. a.) zu züchten, erfolglos verlaufen waren, gelang es schließlich, aus wässrigen Lösungen große, klare Einkristalle zu erhalten. Der Verfasser hatte damit einen Vorschlag von Herrn R. NITSCHE (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg) befolgt, der ihn auf den Umstand hingewiesen hatte, daß der Bodenkörper gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>J-Lösungen bis herunter zu  $-27,5^{\circ}\text{C}$  aus NH<sub>4</sub>J besteht<sup>1</sup>. Man hat also einen Arbeitsbereich zwischen  $-17^{\circ}$  und  $-27^{\circ}\text{C}$  zur Verfügung, in dem die Löslichkeit mit der Temperatur steigt. Die NH<sub>4</sub>J-Kristalle (des CsCl-Typs) neigen ebenso wie die analogen des Bromids und Chlorids extrem zum dendritischen Wachstum, so daß trachändernde Zusätze auch beim NH<sub>4</sub>J leider nötig sind; Pektin (4 g pro 1 l Wasser) erwies sich im vorliegenden Fall als viel wirksamer als Harnstoff. Die Tracht mit Rhombendodekaederflächen ist typisch für Pektinzusatz (Abb. 1).

Zur strukturellen Identifizierung der Kristalle wurde das Excitonen-Reflexionsspektrum benutzt, das nach

### Anerkennungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

den Messungen des Verfassers an gepreßten polykristallinen Spiegeln für CsCl-Phase und NaCl-Phase verschieden ist<sup>2</sup>. Dazu wurden die Kristalle aus der Mutterlauge genommen, mechanisch mit Fließpapier und Zellstoff und sodann unter Vakuum mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen Tag lang getrocknet und schließlich in die Reflexionsapparatur überführt und dort justiert. Sämtliche Arbeitsgänge mußten ohne Erwärmung über  $-20^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Gemessen wurde an gewachsenen äußeren Flächen, die zwar nach der geschilderten Behandlung sicher nicht gerade die Bedingungen für einwandfreie Reflexionsmessungen erfüllten, deren Reflexionspektren (Abb. 2, obere Kurve) aber dennoch die Excitonenmaxima bei genau den für die Tieftemperatur-

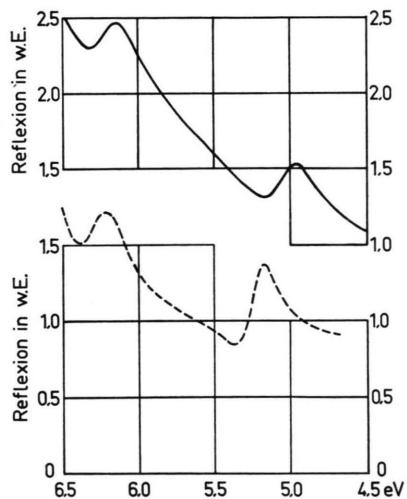


Abb. 2. Obere ausgezogene Kurve: Reflexionsspektrum bei  $-24^{\circ}\text{C}$  einer äußeren abgetrockneten Fläche eines NH<sub>4</sub>J-Kristalls wie in Abb. 1. Untere gestrichelte Kurve: Reflexionsspektrum bei  $-15^{\circ}\text{C}$  des vorübergehend auf Zimmertemperatur erwärmten, jetzt kristallinen Stückes. Die resp. Excitonenbanden liegen bei den, beiden Phasen eigentümlichen Energien<sup>2</sup>.

phase (CsCl) geltenden Energien (siehe<sup>2</sup>, dort Abb. 1) zeigten. Andererseits schlug das Reflexionsspektrum in das der Hochtemperaturphase (NaCl) um (Abb. 2, untere Kurve), wenn der Kristall zwischendurch einige Stunden auf Zimmertemperatur gebracht worden war. Reflexionsmessungen waren auch hier noch möglich, da die Phasenänderung äußerlich nur an einer Trübung erkennbar war und das entstehende polykristalline Stück die Tracht des ursprünglichen Kristalls noch

<sup>1</sup> Siehe z. B. F. E. C. SCHEFFER, Proc. Sect. Science Konkl. Nederlandse Akad. Amsterdam 19, 798 [1917].

<sup>2</sup> P. BRAUER, Z. Naturforsch. 25 a, 788 [1970].