

Mineralien als Vorbilder für neue Halbleiterverbindungen

Autor(en): **Busch, G. / Hulliger, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft VI-VII

PDF erstellt am: **26.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113088>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Mineralien als Vorbilder für neue Halbleiterverbindungen

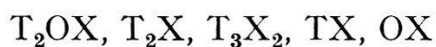
von G. Busch und F. Hulliger

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

Zusammenfassung. Neue Halbleiterverbindungen können durch Kombination von binären Halbleitern gewonnen werden, wobei jedoch die möglichen Mischungsverhältnisse meist erst experimentell ermittelt werden müssen. Einen Hinweis auf mögliche stöchiometrische Verhältnisse in ternären und quaternären Selenid- und Tellurid-Halbleitern geben uns die natürlichen nichtmetallischen Sulfomineralien. Ein teilweiser Ersatz der in den Mineralien auftretenden Elemente durch chemisch verwandte führt auf eine grosse Zahl neuer Halbleiter mit meist niedrigen Schmelzpunkten und Aktivierungsenergien von 0,1 bis 3 eV. Von einigen hochsymmetrischen Verbindungen wurden die Gitterkonstanten aus Pulverdiagrammen bestimmt.

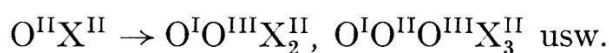
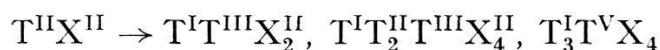
Fast alle natürlich vorkommenden Mineralien besitzen nichtmetallischen Charakter. Während Oxyde, Fluoride, Karbonate, Silikate usw. Isolatoren sind, weisen die Sulfomineralien Aktivierungsenergien auf, die meist unter 2,5 eV liegen. So ist es nicht verwunderlich, dass die für Halbleiter charakteristischen Leitfähigkeitskurven zuerst an Sulfomineralien¹⁾ gefunden wurden, obwohl man damals, als der Begriff Halbleiter²⁾ vorgeschlagen wurde, noch keine Ahnung vom Leitungsmechanismus hatte. Diese frühen Arbeiten wurden entweder übersehen oder wieder vergessen; dies besonders als sich das Interesse mehr den Element-Halbleitern Ge, Si, Se, Te und den intermetallischen Verbindungen zuwandte. Inzwischen gewann man auch Einblick in die Aufbauprinzipien halbleitender Verbindungen³⁾. Die Kenntnis der Bedingungen, denen die Elektronenbindungen in Halbleiterverbindungen und damit die Elektronenkonfiguration der Komponenten und deren räumliche Anordnung zu genügen haben, erleichterten die Suche nach neuen Halbleitern. Da bei Verbindungen ohne Übergangselemente im allgemeinen nur *s*- und *p*-Elektronen an der Bindung beteiligt sind, kristallisieren die meisten der bekannten binären Halbleiterverbindungen in einfachen Kristallgittern mit Koordinationszahlen 4, 6 und 8. So lässt sich eine grosse Anzahl von Halbleitern auf ein kubisches oder hexagonales Anionenrundgitter (Anionen in den Punktlagen einer dichtesten Kugelpackung) aufbauen, dessen Tetraeder- oder Oktaederlücken teilweise oder vollständig durch Kationen besetzt werden. Bedingung ist dabei, dass durch die Gesamtzahl der

Valenzelektronen gerade die Edelgasschale der Anionen aufgefüllt, das heisst die chemischen Valenzregeln erfüllt werden. Symbolische Formeln solcher binärer Verbindungen lauten

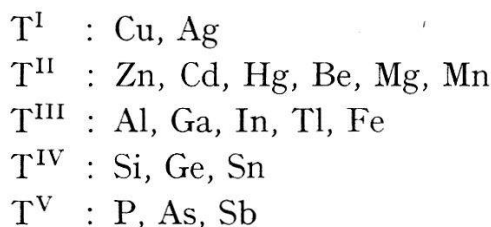


T = Kation in Tetraederlücke, O = Kation in Oktaederlücke,
X = Anion in Lage A1 oder A3

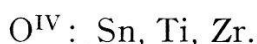
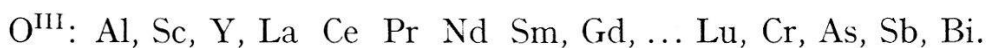
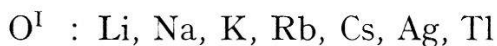
Von diesen einfachen Verbindungen gelangt man durch Substitution der T- oder O-Elemente zu ternären oder quaternären Verbindungen, z. B.



Für die Tetraederlücken kommen Elemente in Frage, die zur Bildung von sp^3 -Bindungsfunktionen fähig sind, also:



Die Oktaederlücken können besetzt werden durch Elemente mit einer Valenzelektronenkonfiguration, welche die Ausbildung von d^2sp^3 -, oder sp^3d^2 -Hybridfunktionen erlaubt:



Als Anionen X treten praktisch alle Elemente rechts der Zintl-Grenze, also der 4. bis 7. Gruppe des periodischen Systems auf. Wie man sofort sieht, lassen sich auf diese Art die Formeln einer Menge bisher noch unbekannter Verbindungen angeben. Die Existenz solcher zunächst hypothetischer Verbindungen, wie zum Beispiel Cu_2NaAs , KAlSe_2 , $\text{CuZn}_2\text{GaS}_4$ usw. hängt allerdings noch von verschiedenen Faktoren (Radienverhältnisse, Elektronegativitätsunterschiede) ab und bleibt experimentell zu bestätigen. Da in vielen Elementen die Valenzelektronen in geometrisch verschiedenen Bindungszuständen auftreten können und ausserdem die beiden Grundgitter nicht die einzigen Möglichkeiten für die Kristallisation von Verbindungen mit abgesättigten Elektronenpaarbindungen darstellen, so kann man nur in einfachen Fällen das Gitter voraussagen.

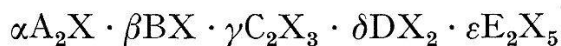
Verbindungen mit Zinkblende- oder Wurtzitstruktur zum Beispiel lassen sich aus den oben aufgeführten T-Elementen mit Kation:Anion-Verhältnissen 1:1 (bzw. 3:4 oder 2:3 für Zinkblende-ähnliche Strukturen) aufbauen, während bei Verwendung von O-Elementen die NaCl-Struktur erwartet werden kann. Bezeichnen wir mit A, B, C, D, E 1-, 2-, 3-, 4- bzw. 5wertige Kationen, mit X 2wertige und mit Y 3wertige Anionen, so lassen sich solche Verbindungen auf Grund folgender Formeln auffinden:

	Beispiel		Beispiel
ACX ₂ :	CuGaSe ₂ (T)	AD ₂ Y ₃ :	CuGe ₂ As ₃ (T)
	NaBiS ₂ (O)	AEY ₂ :	CuVP ₂ (T)
A ₂ DX ₃ :	Cu ₂ GeSe ₃ (T)	BDY ₂ :	ZnGeAs ₂ (T)
A ₃ EX ₄ :	Cu ₃ SbSe ₄ (T)	B ₂ EY ₃ :	Cd ₂ NbP ₃ (T)
BC ₂ X ₄ :	CdIn ₂ Te ₄ (T)	ACD ₂ Y ₄ :	CuGaGe ₂ P ₄ (T)
B ₂ DX ₄ :	Zn ₂ GeS ₄ (T)	AC ₂ EY ₄ :	
ABCX ₃ :	TlPbBiTe ₃ (O)	BCDY ₃ :	BaLaCeP ₃ (O)
AB ₂ CX ₄ :	AgCd ₂ InTe ₄ (T)	BC ₂ DY ₄ :	CdIn ₂ GeAs ₄ (T)
A ₂ BDX ₄ :	Cu ₂ FeSnS ₄ (T)		
A ₄ C ₃ EX ₈ :	Cu ₄ Ga ₃ AsS ₈ (T)		

Stellt man keine Bedingungen in bezug auf die Struktur einer neuen Verbindung, so gelangt man auch zu neuen Halbleitern durch Kombination von binären Halbleitern mit nicht zu kleiner Aktivierungsenergie ΔE , zum Beispiel



oder allgemeiner



Im allgemeinen werden die binären Verbindungen nicht beliebig miteinander mischbar sein. Welche Verhältniszahlen α, β, γ zu einer echten neuen Verbindung führen, muss experimentell ermittelt werden. Kennt man aber einen Halbleiter mit bestimmtem Wertetripel α, β, γ , zum Beispiel ein Sulfid ($X = S$) mit relativ hohem ΔE , so besteht eine grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Selenid und vielleicht auch das Tellurid (eventuell mit der gleichen Struktur) existieren und Halbleiter sind. Analogieschlüsse ausgehend von Sauerstoffverbindungen ($X = O$) sind unsicherer, da in Phosphiten, Arseniten und Antimoniten wegen der grössern Elektronegativitätsdifferenz der Partner die Bindung einen starken heteropolaren Anteil aufweist und durch die Radikalbildung andere geometrische Bedingungen geschaffen werden als in den Sulfoverbindungen. Während von den Oxyden nur die Ortho-, Pyro- und Metaverbindungen ($\alpha:\gamma$, bzw. $\beta:\gamma = 3:1, 2:1, 1:1$) existieren, sind bei den

vorwiegend kovalenten Sulfoverbindungen noch andere Zusammensetzungen bekannt.

Es schien uns deshalb nützlich, einmal die bekannten ternären und quaternären Sulfomineralien zusammenzustellen, um einen Hinweis für mögliche Werte $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ in entsprechenden Selenid- und Tellurid-Halbleitern zu erhalten.

Die meisten der als Halbleiter in Frage kommenden Sulfomineralien gehören zur Gruppe der Spiessglanze, die in den Tabellen 1, 2 und 3 zu-

Tabelle 1
Kupfer- und Silberspiessglanze

Formel	C	As	Sb	Bi
$A_{24}C_2X_{15}$		[1]	[2]	
A_9CX_6		[1]	[1]	
$A_{16}C_2X_{11}$		{1}	{2}	
A_5CX_4		[1]	[3]	
A_3CX_3	(1)	[5] <1>	(2) [6]	(3) [7]
$A_4C_2X_5$		[1] <1>		
$A_6C_4X_9$		(4) <1>		(5)
ACX_2		[8] <2>	(6) [9]	[10] (7) [11]
$A_2C_4X_7$			(8)	(9)
AC_3X_5			<3>	[12]
$A_2C_{12}X_{19}$			[13]	

Kupferspiessglanze

A = Cu, X = S

- (1) Tennantit (Fe-frei)
- (2) Tetraedrit (Zn-frei)
- (3) Wittichenit
- (4) Binnit
- (5) Klaprothit
- (6) Wolfsbergit
- (7) Emplektit
- (8) Guejarit
- (9) Dognáskait

Kupferhaltige Silberspiessglanze

- {1} Pearcit
- {2} Polybasit

Thalliumspiessglanze

- <1> synthetisch
- <2> Lorandit
- <3> Vrbait $TlAs_2SbS_5$

Silberspiessglanze

A = Ag, X = S

- [1] synthetisch
- [2] Polyargyrit
- [3] Geokronit
- [4] Stephanit (Sprödglasserz)
- [5] Proustit (lichtes Rotgültigerz)/
Xanthokon
- [6] Pyrargyrit (dunkles Rotgültigerz)/
Pyrostilpnit (Feuerblende)
- [7] Tapalpit (S $\rightarrow$ Te)
- [8] Smithit/Trechmannit
- [9] Miargyrit
- [10] Aramayoit
- [11] α -Schapbachit
- [12] Pavonit
- [13] Bolivian

sammengestellt sind. Die leeren Felder bedeuten nicht unbedingt Nicht-existenz der betreffenden Verbindung. In vielen Fällen könnte diese wohl

Tabelle 2
Bleispiessglanze

Formel	C	As	Sb	Bi
$B_6C_2X_9$			(1)	(2)
$B_9C_4X_{15}$		(3)		
$B_4C_2X_7$		(4)	(5) (6)	(7)
$B_7C_4X_{13}$		(8)		
$B_3C_2X_6$		(9)	(10) (11)	(12)
$B_5C_4X_{11}$			(13)	(14)
$B_9C_8X_{21}$			(15)	
$B_2C_2X_5$		(16)	(17)	(18)
$B_{11}C_{12}X_{29}$			(19)	
$B_3C_4X_9$		(20)	(21)	
$B_4C_6X_{13}$		(22)		
$B_5C_8X_{17}$			(23)	(24)
$B_7C_{12}X_{25}$			(25)	
BC_2X_4		(26)	(27) (28)	(29) (30)
$B_3C_8X_{15}$			(31)	(32)
BC_4X_7				(33)
BC_6X_{10}				(34)

- | | | |
|------------------|--------------------|----------------------------|
| (1) Kilbrickenit | (12) Lillianit | (23) Plagionit |
| (2) Beegerit | (13) Boulangerit | (24) Wismutplagionit |
| (3) Gratonit | (14) Bursait | (25) Robinsonit |
| (4) Jordanit | (15) Semseyit | (26) Skleroklas (Sartorit) |
| (5) Geokronit | (16) Dufrenoyisit | (27) Zinckenit |
| (6) Meneghinit | (17) Jamesonit | (28) Wismut-Jamesonit |
| (7) Goongarit | (18) Cosalit | (29) Galenobismutit |
| (8) Lengenbachit | (19) Heteromorphit | (30) Platynit (S → Se) |
| (9) Guitermanit | (20) Baumhauerit | (31) Fülöppit |
| (10) Falkmanit | (21) Domingit | (32) Chiviatit |
| (11) Kobellit | (22) Liveingit | (33) Cannizarit (?) |
| | | (34) Ustarasit |

synthetisch hergestellt werden. Auffallend ist die dichte Folge von Verbindungen unter den Bleispiessglanzen, die an eine Mischkristallreihe erinnert.

In vielen dieser Verbindungen lassen sich auch die Kationen durch verwandte Elemente ersetzen, zum Beispiel Pb durch Sn, As durch P und Ag durch Tl. Innerhalb dieser Verbindungsfamilie kommen also für A, B, C und X folgende Elemente in Frage:

A: Cu, Ag, Tl

B: Pb, Sn

C: P, As, Sb, Bi

X: S, Se, Te

Tabelle 3
Doppelspiessglanze

Formel	C	As	Sb	Bi
ABCX ₃		(1)	(2) [1]	(3)
A ₂ B C ₂ X ₅				[2]
A ₃ B ₂ C ₃ X ₈			[3]	
A ₄ BC ₄ X ₉				[4]
A ₂ B _x C ₂ X _{4+x}				[5]
A ₂ B ₂ C ₄ X ₉				(4) (5) {1}
ABC ₃ X ₆			[6]	(6)
A ₂ B ₂ C _{2n} X _{3n+3}				(7)
A ₂ BC ₄ X ₈				[7]
A ₄ B ₆ C ₁₀ X ₂₃			[8]	
A ₂ B ₅ C ₆ X ₁₅			[9]	
AB ₄ C ₅ X ₁₂			[10]	
A ₃ B ₇ C ₁₀ X ₂₅			[11]	
AB ₂ C ₅ X ₁₀		[12]		
ABC ₅ X ₉				(8)

Kupferbleispiessglanze

- (1) Seligmannit
- (2) Bournonit (Rädelerz)
- (3) Aikinit
- (4) Hammarit
- (5) Wittit (teilweise S → Se)
- (6) Lindströmit
- (7) Rezbanyit
- (8) Gladit

Kupferhaltige Silberbleispiessglanze

- {1} Benjaminit

Silberbleispiessglanze

- [1] Freieslebenit
- [2] Schapbachit
- [3] Diaphorit
- [4] Schirmerit
- [5] beliebige Mischkristalle
- [6] Andorit
- [7] Alaskait
- [8] Ramdohrit
- [9] Owyheeit
- [10] Fizelyit
- [11] Fizelyit (?)
- [12] Hutchinsonit

Von den Verbindungen ACX₂ sind die meisten (ausser mit C = P) bereits als Halbleiter bekannt⁴). Tabelle 4 enthält eine Auswahl verwandter Halbleiter-Mineralien sowie einige synthetische Verbindungen, bei welchen ein Ersatz von S durch Se und eventuell Te ebenfalls auf neue Halbleiter führt.

Ein Ersatz von Cu durch Na oder K sowie von Pb durch Mg, Ca, ... ist zwar in speziellen Fällen möglich, ändert jedoch den Charakter der Verbindungen vollständig. Ihre chemische Beständigkeit nimmt stark ab; die meisten sind hygroskopisch und viele enthalten sogar Kristallwasser. Durch den heteropolaren Bindungsanteil wird die Aktivierungsenergie stark erhöht. Isolatoren oder Ionenleiter dieser Art sind:

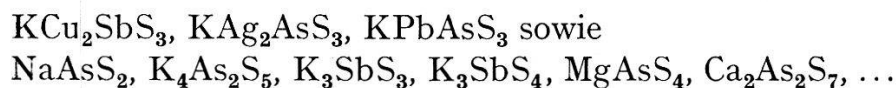
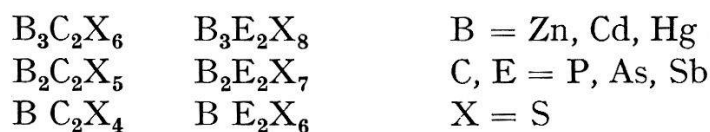


Tabelle 4

BB'_xX_{1+x}	PbSnS ₂	Teallit
BC_4X_7	PbSn ₄ S ₅	Montesit
A_5CX_4	HgSb ₄ S ₇	Livingstonit
A_8DX_6	α -Cu ₅ FeS ₄	Bornit
A_3EX_4	Ag ₈ GeS ₆	Argyrodit
	Ag ₈ (Sn, Ge)S ₆	Canfieldit
	Cu ₃ PS ₄	synthetisch
	Cu ₃ AsS ₄	Enargit/Luzonit
	Cu ₃ SbS ₄	Stibioenargit/Famatinit
	Cu ₃ VS ₄	Sulvanit
	Ag ₃ PS ₄	synthetisch
	Ag ₃ AsS ₄	synthetisch
	Ag ₃ SbS ₄	synthetisch
	Tl ₃ PS ₄	synthetisch
	Tl ₃ AsS ₄	synthetisch
	Tl ₃ SbS ₄	synthetisch

Chemisch beständig sind jedoch Verbindungen, welche keine Alkali-, sondern nur B-Elemente enthalten:



Während bei den heteropolaren Alkaliverbindungen die Aktivierungsenergie für die Leitungselektronen so gross ist, dass die Elektronenleitung durch Ionenleitung überdeckt wird, liegt ΔE bei den kovalenten hochschmelzenden Zn- und Cd-Verbindungen zwischen etwa 2,5 und 3,5 eV ($\text{Zn}_3\text{P}_2\text{S}_8$, $\text{Cd}_3\text{P}_2\text{S}_8$ $\Delta E \geq 3,5$ eV). Die Aktivierungsenergien der Hg-Verbindungen hingegen sind $\leq 2,5$ eV; auch schmelzen sie unterhalb 800°C, selbst zum Beispiel $\text{Hg}_4\text{P}_2\text{S}_7$.

Ein Ersatz von S durch Se und Te ist auch hier möglich. Es entstehen dadurch Verbindungen mit noch relativ hoher Aktivierungsenergie: $\text{Zn}_3\text{Sb}_2\text{Se}_8$ $\Delta E > 2$ eV. Die Herstellung der Zn- und Cd-Verbindungen ist jedoch nicht so einfach, da selbst deren Verbindungen mit Sb und Te oberhalb 1100°C schmelzen. Kongruent schmelzende ternäre Verbindungen zwischen Hg, Sb und Te scheinen nicht zu existieren.

Jene Spiessglanze mit Cu, Ag, Tl, Hg, Pb und Sn, die sich nicht peritektisch bilden, lassen sich in evakuierten Quarzröhrchen aus den Elementen oder den binären Komponenten zusammenschmelzen. Viele der Sulfide bilden sich auch beim Erhitzen von As_2S_3 oder Sb_2S_3 mit den Schwermetallchloriden (zum Beispiel $3 \text{AgCl} + \text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{SbCl}_3$, wobei das AsCl_3 bzw. SbCl_3 wegsублиmiert), oder durch Umsetzen einer Na_3SbS_3 -Lösung mit einer entsprechenden Schwermetallsalzlösung.

Zur Prüfung, ob unser Vorschlag für die Herstellung neuer Halbleiter auch sinnvoll sei, griffen wir von den zahlreichen möglichen Verbindungen einige heraus. Es zeigte sich, dass sich die Analogie weitgehend auch auf den Schmelzvorgang erstreckt. Kongruent schmelzen nur stöchiometrisch einfach zusammengesetzte Selenide und Telluride, die von unzersetzt schmelzenden Sulfiden abgeleitet sind, zum Beispiel AgPSe_2 , Ag_3SbSe_3 , Cu_3PSe_4 . Der Schmelzpunkt liegt bei der Mehrzahl der untersuchten Verbindungen zwischen 350° und 800°C , bei einigen Tl-Verbindungen noch tiefer. Die neuen Verbindungen wurden durch Schliffbilder und Röntgenaufnahmen auf Einphasigkeit geprüft. Auf den Existenznachweis der peritektisch entstehenden Verbindungen wurde verzichtet, da bei den niedrigen peritektischen Temperaturen die Umwandlung sehr langsam verlaufen kann.

Man wird nicht erwarten können, dass zum Beispiel bei einem Ersatz von Bi und S durch P und Te die Struktur erhalten bleibt. Hingegen wird beim Übergang von S zu Se und Te die Symmetrie bei einigen Schwermetallverbindungen erhöht. Die grösstmögliche Symmetrie tritt natürlich auf bei jenen Verbindungen mit einfachsten Kation:Kation- und Kationen:Anion-Verhältnissen, deren Kationen die geringsten Gröszenunterschiede aufweisen. Solche Verbindungen kristallisieren dann zum Teil wirklich in einem Anionengrundgitter. Von einigen dieser Verbindungen bestimmten wir aus Pulveraufnahmen die Gitterkonstante (22 bis 24°C).

PbS-Typ:

AgGeSbSe_3	$a = 5,740 \pm 0,002 \text{ \AA}$
AgSnSbSe_3	$a = 5,855 \pm 0,002 \text{ \AA}$
AgSnBiSe_3	$a = 5,885 \pm 0,003 \text{ \AA}$
AgPbBiSe_3	$a = 5,937 \pm 0,002 \text{ \AA}$
AgPbBiTe_3	$a = 6,263 \pm 0,002 \text{ \AA}$
TlPbBiSe_3	$a = 6,141 \pm 0,002 \text{ \AA}$
TlPbBiTe_3	$a = 6,469 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\text{Ag}_2\text{SnSb}_2\text{Te}_5$	$a = 6,131 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{Se}_8$	$a = 5,889 \pm 0,002 \text{ \AA}$
$\text{TlPb}_2\text{BiSe}_4$	$a = 6,137 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\text{TlPb}_4\text{BiTe}_6$	$a = 6,465 \pm 0,003 \text{ \AA}$

Die entsprechenden Kupferverbindungen besitzen niedrigere Symmetrie.

Cu_3AsSe_4 und Cu_3SbSe_4 sind tetragonal und, wie die Sulfide, Beispiele für tetraedrische A_3EX_4 -Verbindungen, deren Struktur vom Zinkblendegitter abgeleitet werden kann.

Cu_3AsSe_4	$a = 5,570 \pm 0,003 \text{ \AA}$
	$c = 10,957 \pm 0,005 \text{ \AA}$

$$\text{Cu}_3\text{As}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{Se}_4 \quad a = 5,612 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c = 11,116 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4 \quad a = 5,654 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c = 11,256 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Cu_3VSe_4 ist isomorph mit Sulvanit,

$$a = 5,569 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

Im allgemeinen jedoch besitzen diese ternären und quaternären Verbindungen niedere Symmetrie, was mit der Elektronenkonfiguration der C-Elemente zusammenhängt. Diese verfügen über 3 unabgesättigte p -Elektronen, welche bevorzugt p^3 -Bindungen bilden. Die p^3 -Hybridfunktion hat ihre Maxima in Richtung $+x$, $+y$, $+z$ eines rechtwinkligen Koordinatensystems. Im Kristall entstehen dadurch Pyramiden CX_3 , was die Symmetrie des Gitters stark erniedrigt.

Das Pb hingegen wird in diesen Verbindungen durch 2 p -Elektronen in einer Resonanzbindung gebunden. Die Maxima seiner Bindungsfunktion weisen in Richtung $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$. Das Pb erzeugt deshalb wenn immer möglich eine oktaedrische Umgebung, also hohe Symmetrie. Die gleiche Elektronenkonfiguration wie Pb^{++} besitzen auch Tl^+ und Sb^{3+} , Bi^{3+} , weshalb Verbindungen $\text{AB}_x\text{CX}_{2+x}$ ebenfalls im PbS-Gitter kristallisieren.

In verschiedenen $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{X}$ -Verbindungen ist diese PbS-Struktur bereichsweise ausgebildet (vgl. HELLNER⁵). Die Verknüpfung dieser oktaedrischen Gebiete mit den tetraedrischen oder pyramidalen Bereichen führt auf niedrige Symmetrie und grosse Elementarzellen. Interessant ist, dass nicht nur bei den ABCX_3 -Verbindungen Mischkristalle $\text{AB}_x\text{CX}_{2+x}$ auftreten, sondern wahrscheinlich auch bei niedersymmetrischen Verbindungen $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_{2n}\text{X}_{3n+3}$ in Analogie zum Rezbanyit $\text{Cu}_2\text{Pb}_2\text{Bi}_{2n}\text{S}_{3n+3}$.

Die Mineralien mit Übergangselementen wurden nicht berücksichtigt, obwohl diese Methode zur Auffindung neuer Halbleiter gerade durch eine frühere Untersuchung an Verbindungen mit Übergangselementen⁶) angeregt wurde und natürlich auch bei jenen Mineralien auf neue Verbindungen führt. So konnten in Analogie zum halbleitenden Arsenopyrit FeAsS die isomorphen Halbleiterverbindungen FeAsSe , FePS und in Analogie zum Cobaltin CoAsS die im Cobaltingitter kristallisierenden Halbleiterverbindungen CoPS ($a = 5,422 \pm 0,002 \text{ \AA}$) und CoAsSe ($a = 5,760 \pm 0,002 \text{ \AA}$) hergestellt werden.

Bis heute kennt man noch nicht einmal von der Hälfte der möglichen binären Halbleiter die physikalischen Eigenschaften. Die Zahl der ternären und quaternären Halbleiterverbindungen aber ist so gross, dass es eines guten Spürsinns bedarf, um aus der Vielzahl gerade die physikalisch und technisch interessanten Verbindungen herauszulesen.

Dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik an der ETH danken wir für die Gewährung finanzieller Mittel.

Literatur

- ¹⁾ F. BEIJERINCK, N. Jahrb. Min. XI. Beil. bd. 1897/98, 403.
- ²⁾ HENRICI und HAUSMANN, Stud. d. Gött. Ver. Bergm. Freunde 4 (1834). – VON KOBELL, Münch. gel. Anzeiger 89–90 (1850), zitiert in ¹⁾.
- ³⁾ E. MOOSER und W. B. PEARSON, J. Electronics 1, 629 (1956).
- ⁴⁾ V. P. ZHUZE, V. M. SERGEEVA und E. L. SHTRUM, Soviet Phys. Tech. Phys. 3, 1925 (1958).
- ⁵⁾ E. HELLNER, J. Geol. 66, 502 (1958).
- ⁶⁾ F. HULLIGER, Helv. Phys. Acta 32, 615 (1959).