

Über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Übergangselementen

Autor(en): **Hulliger, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **32 (1959)**

Heft VI-VII

PDF erstellt am: **02.05.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113018>

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.

Über den Zusammenhang zwischen Magnetismus und elektrischer Leitfähigkeit von Verbindungen mit Übergangselementen

von F. Hulliger

Laboratorium für Festkörperphysik ETH, Zürich

(15. VIII. 1959)

Zusammenfassung. In Halbleitern sind die Valenzelektronen paarweise abgesättigt. Nichtgebundene Valenzelektronen des Kations haben keine metallische Leitfähigkeit zur Folge, falls sie intern abgesättigt sind wie in Sb^{III}-Verbindungen oder falls sie in quasidiskreten Niveaux auftreten wie in gewissen Verbindungen mit Übergangselementen. In beiden Fällen sind diese überzähligen Elektronen auf dem Kation lokalisiert und von den bindenden Elektronen energetisch getrennt. Sie brauchen deshalb bei der Auffüllung der Joneszone nicht berücksichtigt zu werden. Bei der Beurteilung von Verbindungen mit Übergangselementen besteht das Problem somit darin, feststellen zu können, ob die nichtbindenden *d*- oder *f*-Elektronen von den Bindungselektronen unabhängig seien. Dies geschieht am besten durch Diskussion der chemischen Bindung und Bestimmung der Magnetonenzahl. Eine nur teilweise Besetzung energetisch gleichwertiger Elektronenzustände in miteinander direkt gebundenen Kationen hat metallischen Leitungscharakter zur Folge. Solche Bindungen sind nicht möglich in Gittern, in denen die Anionen eine kubische Kugelpackung bilden (Schwermetallnitride und -karbide sind wegen ihrer Grössenverhältnisse ausgenommen), wohl hingegen bei hexagonaler Packung, die durch diese Bindungen meist stark deformiert wird (Verbindungen vom Typ B 8 und B 31). Näher eingegangen wird auf die Verbindungen vom Pyrit- und Markasit-typ. Leitfähigkeitsmessungen bestätigen bei MnSe₂, MnTe₂, FeSe₂, FeP₂, FeAs₂, FeSb₂, FeAsS, CoAsS, CoSbS, CoAs₂, NiAs₂ und NiS₂ den erwarteten Halbleitercharakter, ebenso bei den bisher unbekannten Verbindungen FePS, FeAsSe, CoPS, und CoAsSe. Halbleitung konnte auch bei CoAs₃ nachgewiesen werden. Die gesinteren Proben des ferromagnetischen CoS₂ jedoch erwiesen sich als metallisch. Dies dürfte aber eine Folge der Elektronenkonfiguration, nicht des Ferromagnetismus sein, da auch das nichtferromagnetische CoSe₂ metallisches Verhalten zeigte.

Die Frage Ferromagnetismus und Halbleitung wird im 2. Teil erörtert. Ferromagnetische Kopplung verursacht nicht in jedem Fall metallischen Charakter. Eine dreidimensionale ferromagnetische Orientierung scheint allerdings erst auf Grund eines noch unbekannten Kopplungsmechanismus möglich zu sein. Messungen an CrO₂-Cr₂O₃-Gemischen schliessen Halbleitung beim ferromagnetischen CrO₂ nicht aus, lassen jedoch noch keine endgültige Entscheidung zu.

Einleitung

Die Verbindungen der chemischen Elemente lassen sich in zwei Klassen einteilen – in Metalle und Nichtmetalle. Die Frage, zu welcher Klasse eine unbekannte Verbindung gehören wird, ist alt. Schon ZINTL leitete aus seinen Untersuchungen an intermetallischen Verbindungen Gesetzmässigkeiten für das Auftreten salzartiger Verbindungen ab, wobei diese «salzartigen» Verbindungen nichts anderes als Halbleiter sind (vgl. [L 1]).

Unter den Elementen findet man die typischen Metalle auf der linken Seite des periodischen Systems. Die Koordinationszahl der Metallatome im Kristallgitter ist stets ein Vielfaches der Zahl der Valenzelektronen. Gerichtete Elektronenpaarbindungen zu allen Nachbaratomen sind deshalb unmöglich. Statt dessen sind die Elektronen gleichmässig über alle Richtungen «verschmiert».

Bei Nichtmetallen sind die Bindungselektronen lokalisiert. Im Idealfall sind bei $T = 0$ alle Elektronen gebunden, entweder heteropolar durch Ionenbindung oder homöopolar durch kovalente Bindung. Im ersten Fall werden die Spins der Anionenschale*) abgesättigt durch Übergang der Elektronen des Kations auf die p -Bahnen des Anions. Im zweiten Fall ist die Spinabsättigung nicht mit einem Elektronenübergang verknüpft, sondern das bindende Elektronenpaar verteilt sich hier gleichmässig auf beide Nachbarn. Allerdings findet man reine kovalente Bindung nur bei Elementen wie z. B. beim Diamant. Bei Verbindungen sind beide Bindungsarten überlagert. Welcher Anteil in der Bindung überwiegt, hängt von der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Anion und Kation ab. Von unserem Standpunkt aus besteht aber kein prinzipieller Unterschied zwischen einer Ionenverbindung und einer kovalenten Verbindung, da bei beiden ja nur die räumliche Verteilung der Bindungselektronen verschieden ist. Durch Verschieben der Ladung lässt sich eine kovalente Verbindung stetig in eine Ionenverbindung überführen. Dies ist der Grund, weshalb sich alle Halbleiterverbindungen als chemische Verbindungen (in der Anschauung des Chemikers) auffassen lassen, deren Elementen man eine chemische Wertigkeit zuschreiben kann.

Wegen dieser Analogie zwischen Halbleitern und Ionenkristallen lassen sich gewisse Gesetzmässigkeiten der Ionenverbindungen übernehmen:

Bei einer stabilen chemischen Verbindung sind energetisch gleichwertige Elektronenbahnen (d. h. Bahnen derselben Schale) entweder alle leer oder alle besetzt. Die Kationen leeren ihre p -Schale (z. B. Sn im

*) Die Begriffe Anion und Kation brauchen wir im übertragenen Sinn auch für kovalente Verbindungen; der elektronektivere Partner, das Anion, besitzt als Element immer eine mindestens halbvolle Edelgasschale.

SnF_2) oder sowohl p - wie s -Schale (z. B. Sn im SnF_4). Die Anionen füllen die s -Schale (z. B. H im LiH) oder die s - und p -Schale (z. B. F im SnF_2 und SnF_4). Ein Elektronentransport ist erst nach Anhebung eines Elektrons aus der s - oder p -Schale in eine höhere Bahn möglich.

Ähnliche Überlegungen gelten nun auch für die kovalenten Kristalle. Nur werden hier die Bindungselektronen nicht direkt in die Anionenschale aufgenommen, sondern die Absättigung der ungepaarten Spins geschieht durch externe Kopplung mit ebenfalls halbbesetzten Elektronenbahnen benachbarter Kationen oder Anionen.

Die kovalenten Bindungen kann man deshalb auch vom Einzelatom her ableiten. Durch Linearkombinationen der wasserstoffähnlichen Elektroneneigenfunktionen der freien Atome lassen sich der Kristallsymmetrie angepasste Bindungsfunktionen konstruieren. Bestimmend ist hier die Nahordnung im Kristall. Die Elektronen werden als lokalisiert betrachtet. Diese Methode scheint deshalb auch geeignet zur Beschreibung flüssiger Halbleiter.

Eine völlig andere Ausgangslage benützt die Blochsche Elektronentheorie, wo die Elektronen nicht lokalisiert, sondern über den ganzen Kristall verschmiert angenommen werden. Diese Näherung von den freien Elektronen her scheint besonders geeignet zu sein zur Beschreibung der Metalle und Legierungen. Eine Entscheidung über den Leitungscharakter einer Verbindung lassen beide Methoden mehr oder weniger eindeutig zu.

Energiezonen (Joneszonen)

Um über das Verhalten der Elektronen Auskunft zu erhalten, sollte man streng genommen die quantenmechanische Bewegungsgleichung für das Gesamtsystem (Kristall aus N Rumpfen und n Elektronen) lösen. Da dieses Problem nicht streng lösbar ist, muss man sich auf Näherungsverfahren beschränken. Schliesst man alle störenden Wechselwirkungen in das periodische Potential $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + m\mathbf{a})$ ein, so gelangt man auf Einelektronengleichungen, deren Lösungen infolge der Gitterperiodizität des Potentials die Form von Blochwellen

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot u_k(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + m\mathbf{a})$$

haben müssen. Wegen der Periodizität von ψ_k kann man sich auf die Lösungen in der Einheitszelle des reziproken Gitters (Vektor $\mathbf{b}$ des reziproken Gitters definiert durch $a_\alpha b_\beta = \delta_{\alpha\beta}$; $\alpha, \beta = x, y, z$), der Brillouinzone, beschränken. Deren Oberfläche wird beschrieben durch Vektoren $\boldsymbol{\kappa}$ ($\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}/2\pi$), welche der Beziehung $\boldsymbol{\kappa} \mathbf{b}_j + \frac{1}{2} b_j^2 = 0$ mit den kleinsten b_j^2 genügen. Die Näherungslösung für ψ_k ergibt, dass bei jedem $\boldsymbol{\kappa}$, welches die Lauegleichung $\boldsymbol{\kappa} \mathbf{b}_i + \frac{1}{2} b_i^2 = 0$ befriedigt, im Energiespektrum eine Lücke

der Grösse $2V_{b_i}$ auftritt. Die Elektronen werden also an Brillouinzonebenen, für welche das Gitterpotential einen nichtverschwindenden Fourierkoeffizienten V_{b_i} aufweist, reflektiert. Die Einführung einer Gitterbasis hat die Multiplikation der Fourierkoeffizienten mit dem entsprechenden Strukturfaktor zur Folge. Ebenen im reziproken Gitter, für welche der Strukturfaktor null ist, markieren also keine Energieunstetigkeit. Für den Leitungscharakter massgebend sind jedoch Zonen, bei welchen in jedem Punkt ihrer Oberfläche ein Energiesprung auftritt (Joneszone). Da die Zustandsdichte im Phasenraum $1/h^3$, die Zahl der Zustände also $Z = 2 \int d^3x d^3\kappa$ beträgt, enthält eine Zone pro Atom $Z = 2 V_{\text{Zone}} \cdot V_{\text{Atom}}$ Elektronenzustände. Bei Metallen sind nicht alle Quantenzustände der Joneszone besetzt, weshalb dem Elektronensystem stetig Energie zugeführt werden kann. Bei Isolatoren und Halbleitern hingegen ist eine Energiezone gerade aufgefüllt, sodass eine Impulsübertragung erst nach Überwindung eines Energiesprunges ΔE möglich ist.

Jede Näherungsmethode zur Lösung der Schrödingergleichung führt auf diese Energiezonen, ob man die Wellenfunktion ψ nun aus Atom- oder Molekülfunktionen zusammensetzt. Aus der Art der chemischen Bindung kann man jedoch ebenfalls auf den Leitungscharakter schliessen, so dass sich in vielen Fällen die Berechnung der Joneszone erübrigt.

Chemische Bindung

Eine chemische Bindung zwischen zwei Atomen kommt zustande durch eine Austausch-Wechselwirkung von Elektronen, deren Wellenfunktionen interferieren. Massgebend für anorganische Halbleiter ist die σ -Bindung, die auf einer antiparallelen Spinkopplung beruht. Das magnetische Moment des bindenden Elektronenpaares ist null, weshalb man von einer Spinabsättigung spricht. Wie die Elektronenfunktionen im Atom, so sind auch die Bindungen im Halbleiter gerichtet.

Halbleiter-Verbindungen kristallisieren deshalb in Strukturen hoher Symmetrie und niedriger Koordinationszahl ($KZ \leq 8$). Die Koordinationszahl wird durch die Zahl der bindenden Elektronen bestimmt.

Durch lineare Kombination der Elektroneneigenfunktionen des Atoms lassen sich der Gittersymmetrie angepasste Hybridfunktionen konstruieren [H 9]. So entsteht durch Kombination der kugelsymmetrischen s -Bahn mit den drei zueinander senkrecht stehenden, hantelförmigen p -Bahnen eine Bindungsfunktion, die nach den Ecken eines Tetraeders weist. Dieselbe Symmetrie besitzt auch die d^3s -Hybridfunktion. Ausser Tetraederbindungen treten bei Halbleitern häufig Oktaederbindungen auf, welche durch d^2sp^3 -Hybriden erzeugt werden. Allerdings ist okta-

edrische Umgebung nicht spezifisch für kovalente Bindung, kristallisieren doch typische Ionenverbindungen im NaCl-Typ. Ionenbindung und kovalente Bindung unterscheiden sich jedoch in den interatomaren Abständen. Obwohl bei kovalenter Bindung die Elektronendichte ausgeprägte Maxima in den Bindungsrichtungen aufweist, das Atom deshalb nicht als geladene Kugel beschrieben werden kann, lassen sich nach PAULING [P 2] die Abstände der Atome auch in kovalenten Kristallen als Summen von Radien darstellen, die allerdings stärker von der Koordinationszahl bzw. von der Bindungszahl n^*) abhängig sind:

$$R_n = R_1 - 0,3 \log n.$$

Diese Radien wurden aus Kristallen mit überwiegend kovalenter Bindung abgeleitet und stimmen erstaunlich gut für viele Verbindungen. Da bei den meisten Verbindungen jedoch stets ein gewisser Anteil von Ionenbindung vorhanden ist, sind Abweichungen verständlich.

Aus der Besetzung der räumlich möglichen Hybridfunktionen kann man bereits auf den Charakter der Verbindung schliessen, ohne die Energiezone berechnen zu müssen. Zur Beurteilung des Leitungstyps auf Grund der chemischen Bindung (vgl. [M 6]) kann man folgendermassen vorgehen: Aus der Nachbarschaft von Anion und Kation lassen sich die möglichen Bindungsfunktionen bestimmen. Kommen mehrere in Frage, so erfolgt die Auswahl des richtigen Bindungszustandes durch Kontrolle der interatomaren Abstände. Erhält man so einen Bindungszustand, der sich durch Verschieben der Bindungselektronen stetig in eine Ionenverbindung mit aufgefüllten Edelgasschalen überführen lässt, dann ist die Verbindung nichtmetallisch.

Unbesetzte Quantenzustände einer teilweise besetzten Schale nennt PAULING «metallic orbitals». Überlappen solcher Bahnen bedingt metallischen Charakter, da längs diesen Elektronen ohne Energiezufuhr verschoben werden können. Dies tritt auf bei M - M -Bindungen (M = Kation), wenn M im periodischen System links der Zintl-Grenze liegt, da nur bei solchen Metallatomen die Zahl der Elektronen kleiner ist als die Zahl der möglichen Bindungsbahnen. Die Existenz direkter, durch den ganzen Kristall laufender M - M -Bindungen ist mit der Bedingung der abgesättigten Edelgasschalen nicht verträglich.

Bindungszustände, bei denen keine M - M -Bindungen vorkommen, treten vorzugsweise in Strukturen auf, deren Grundgitter durch Anionen in den Punktlagen einer sogenannten Kugelpackung gebildet wird. Solche Strukturen sind in der Natur auch überaus häufig.

*) $n = 1$ für Einfachbindungen; $n = 1/2$ für Halbbindungen, einem räumlichen Resonanzzustand von zwei gleichwertigen Bindungszuständen; $n = 1/3$ für Drittelbindungen, usw.

Nichtleiter mit kubischem oder hexagonalem Anionengrundgitter

Eine dichteste Kugelpackung entsteht durch Aufeinanderlegen von Kugelschichten. Die Atomlagen wiederholen sich bei der hexagonalen Kugelpackung (hKP) nach der zweiten Schicht, bei der höher symmetrischen kubischen Packung (kKP) hingegen erst nach der dritten Schicht (Schicht senkrecht [111]). Jede KP von n Atomen begrenzt n Oktaeder- und $2n$ Tetraederlücken. Die Tetraederlücken bilden bei beiden Anordnungen wieder zwei Grundgitter, τ_1 und τ_2 , die Oktaederlücken nur bei der kKP (Ω), nicht hingegen bei der hKP (O).

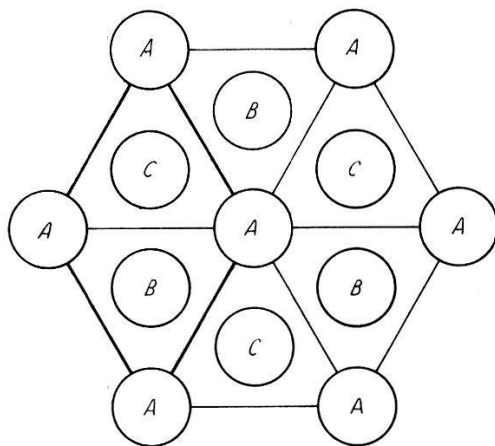


Fig. 1

<i>kub.</i>	<i>hexag.</i>	Schichtung von Grundgitter Γ und Lücken τ_1, τ_2 und Ω bzw. O in hexagonaler Beschreibung.
$\Gamma A(0)$	$\Gamma A(0)$	
$\tau_1 B(1/12)$	$\tau_1 B(1/8)$	$A(x) = (00\ x)$ $B(y) = (1/3\ 2/3\ y)$ $C(z) = (2/3\ 1/3\ z)$
$\Omega C(1/6)$	$O C(1/4)$	
$\tau_2 A(1/4)$	$\tau_2 A(3/8)$	
$\Gamma B(1/3)$	$\Gamma B(1/2)$	
$\tau_1 C(5/12)$	$\tau_1 A(5/8)$	
$\Omega A(1/2)$	$O C(3/4)$	
$\tau_2 B(7/12)$	$\tau_2 B(7/8)$	
$\Gamma C(2/3)$	$\Gamma A(1)$	
$\tau_1 A(3/4)$		
$\Omega B(5/6)$		
$\tau_2 C(11/12)$		
$\Gamma A(1)$		

a) Kubische Kugelpackung (kKP)

Die kKP bildet ein flächenzentriertes Gitter mit der Basis (000) , $(1/2\ 0\ 1/2)$, $(0\ 1/2\ 1/2)$, $(1/2\ 1/2\ 0)$. Der Strukturfaktor hat die Form

$$S_{\text{kKP}} = 1 + \cos \pi (h + k) + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h).$$

Durch Hinzufügen von Atomen in ein primitives Gitter entstehen im reziproken Gitter keine neuen Ebenen; wohl aber können vorher für die Brillouinzone massgebende Ebenen verschwinden. In einem Gitter mit Basis können zusätzliche Atome das Auslöschen von Ebenen rückgängig machen. Wie sich zeigen wird, treten solche Ebenen jedoch nicht als Begrenzung von massgebenden Joneszonen auf. Die Tetraederlücken τ_1 und τ_2 bilden je ein Grundgitter mit Ursprung in $(1/4\ 1/4\ 1/4)$ und $(3/4\ 3/4\ 3/4)$, die Oktaederlücken Ω ein solches mit Ursprung in $(1/2\ 1/2\ 1/2)$. Für die vollständig aufgefüllte kKP ist also $S = [A_{\Gamma} + K_{\tau_1} \cdot \cos \pi/2 (h + k + l) + K_{\tau_2} \cdot \cos 3\pi/2 (h + k + l) + K_{\Omega} \cos \pi (h + k + l)] \cdot S_{\text{kKP}}$. S_{kKP} ist verschieden von null, wenn alle Indices gerade oder alle ungerade sind.

Die von den Ebenen $\{111\}$ und $\{200\}$ begrenzte Zone hat das Volumen $V_{\text{Zone}} = 4/a^3$. Das Volumen pro Anion beträgt $V_{\text{Anion}} = a^3/4$. Dieses

Phasenvolumen enthält also genau 2 Elektronenzustände pro Atom des kubischen Grundgitters oder 2 Elektronen pro Anion.

Diese Zone ist gerade gefüllt bei der Halbleitergruppe mit gefüllter *s*- oder Heliumschale, welche der Zintl'schen Regel widerspricht. Verbindungen dieser Art (ausser Hydriden) scheinen nur bei schweren Übergangselementen aufzutreten (bis jetzt bekannt mit Au und Pt). Voraussetzung für die Bildung solcher Halbleiter ist

a) ein genügend grosser Energieunterschied zwischen *s*- und *p*-Elektronen. Dieser energetische Abstand tritt mit zunehmender Ordnungszahl immer ausgeprägter in Erscheinung, z. B. in der Reihe Ge-Sn-Pb oder As-Sb-Bi;

b) grosse Unterschiede in der Elektronegativität der Partner

$$(\Delta \chi \geq 1,0).$$

Als Anionen kommen deshalb Elemente mit grosser Elektronegativität in Frage, nämlich

H	2,15		
Ag	1,8	Pd 2,0	Rh 2,1
Au	2,3	Pt 2,1	Ir 2,1
χ -Werte nach [G 5],			

als Kationen Elemente mit kleiner Elektronegativität wie

Li	0,95	Na	0,9	K	0,9	Rb	0,8	Cs	0,75
Ca	1,0	Sr	1,0	Ba	0,9				
La	1,1	Ce	1,1	Pr	1,1	.	.	.	

Die normalen Vertreter dieser Gruppe sind die Hydride (die Heliumschale ist beim H nicht nur Unterschale):

LiH (1,2), NaH (1,25), ... CaH₂ (1,15), SrH₂ (1,15), ...

Die in Klammer angegebenen Werte sind die Elektronegativitätsdifferenzen.

Mögliche Verbindungen mit gefüllter *s*-Unterschale sind:

- evtl. NaCl-Typ: CsAg (1,05), LiAu (1,35), NaAu* (1,4), KAu* (1,4), RbAu* (1,5), CsAu* (1,55), BaPd (1,1), CaPt (1,1), SrPt (1,1), BaPt* (1,2) ...
- evtl. CaF₂-Typ: CaAu₂ (1,3), SrAu₂ (1,3), BaAu₂ (1,4),
- evtl. Mg₂Sn-Typ: Cs₂Pd (1,05), Li₂Pt (1,15), Na₂Pt* (1,2), K₂Pt (1,2), Rb₂Pt (1,3), Cs₂Pt (1,35),
- M₂X₃-Typ: Ba₃Rh₂ (1,2), Ca₃Ir₂ (1,1), Sr₃Ir₂ (1,1), Ba₃Ir₂ (1,2),
- MX₃-Typ: YAu₃ (1,1), LaAu₃ (1,2), CeAu₃ (1,2) ... ,
- M₃X-Typ: Li₃Ir (1,15), Na₃Ir (1,2), K₃Ir (1,2), Rb₃Ir (1,3), Cs₃Ir (1,35).

Der Halbleitercharakter der mit einem * versehenen Verbindungen wurde von russischen Physikern [S 7] entdeckt. Die meisten der übrigen

aufgeführten Verbindungen sind bis jetzt noch hypothetisch. Die Wahrscheinlichkeit, dass sie existieren und Halbleiter sind, ist um so grösser je grösser die Elektronegativitätsdifferenz Δx zwischen den Partnern wird (z. B. BaAu₂ 1,4 und Cs₂Pt 1,35).

Kehren wir zurück zur kKP und ihren Zonen im reziproken Gitter. Das nächstgrössere Volumen wird durch die Ebenen $\{200\}$ begrenzt und ist doppelt so gross, hat also für 4 Elektronen pro Anion Platz. Die uns interessierende Zone, welche 8 Zustände pro Anion aufweist, ist gegeben durch die Ebenen $\{220\}$. Sie ist gefüllt bei allen den Valenzregeln gehorchenden Verbindungen, deren Anionen ein kubisch flächenzentriertes Gitter bilden.

Eine Besetzung der Tetraederlücken τ_1 mit derselben Atomart, wie das bei der Diamantreihe der Fall ist, löscht zusätzlich die Ebenen $\{200\}$ und $\{222\}$ aus, hat aber keinen Einfluss auf die Joneszone.

Bei Verbindungen löschen hingegen keine zusätzlichen Ebenen aus, da der Streufaktor für Kation und Anion im allgemeinen verschieden ist. Beispiele:

a) alle Oktaederlücken besetzt (NaCl-Typ)

$$S = [A + K \cdot e^{\pi i (h+k+l)}] \cdot S_{\text{kKP}}$$

$$S_{111} = 4(A - K) \quad S_{220} = 4(A + K) \quad S_{222} = 4(A + K)$$

$$S_{200} = 4(A + K) \quad S_{311} = 4(A - K) \quad S_{400} = 4(A + K)$$

b) alle Tetraederlücken besetzt (Mg₂Sn-Typ)

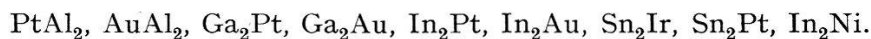
$$S = [A + K \cdot e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)} + K \cdot e^{\frac{3\pi i}{2}(h+k+l)}] \cdot S_{\text{kKP}}$$

$$S_{111} = 4A \quad S_{220} = 4(A + 2K) \quad S_{222} = 4(A - 2K)$$

$$S_{200} = 4(A - 2K) \quad S_{311} = 4A \quad S_{400} = 4(A + 2K)$$

In beiden Fällen wird das Reflexionsvermögen der die Joneszone bestimmenden Ebenen $\{220\}$ noch verstärkt.

Dass der Leitungscharakter durch die Struktur allein noch nicht unbedingt festgelegt ist, zeigen folgende metallische Vertreter des CaF₂- oder Mg₂Sn-Typs:



Obwohl die Zahl der Valenzelektronen nicht ausreicht zur Auffüllung der Joneszone, kristallisieren diese Verbindungen doch in einer Struktur, in der sonst bevorzugt Nichtleiter auftreten. Als nichtmetallische Strukturen können mit Sicherheit wohl nur Zinkblende-, Wurtzit- und ähnliche Typen mit niedriger Koordinationszahl bezeichnet werden.

Je niedriger die Symmetrie der eingelagerten Kationen ist, um so weniger Ebenen löschen aus. Solche niedersymmetrische Einlagerungen (z. B. nur teilweise Auffüllung von τ_1) bedingen eigentlich eine Vergrösserung der Elementarzelle, ändern aber an V_{Anion} und der Joneszone nichts, weshalb wir die ursprüngliche Anionenelementarzelle beibehalten können. Ein solcher Fall ist Mg₃P₂, wo nur 3/4 der Plätze von τ_1 und τ_2 besetzt

sind. In Tabelle 1 sind einige Strukturen mit verschiedener Besetzung der Lücken sowohl für die kubische wie auch für die hexagonale KP aufgeführt.

b) Hexagonale Kugelpackung (hKP)

Die Analogie zwischen kKP und hKP wird dadurch gestört, dass die Oktaederlücken bei der hKP kein Grundgitter mehr bilden, sondern Ketten in der c -Richtung. Die Kationen in den Oktaederlücken sind voneinander nicht mehr so gut abgeschirmt wie in der kKP, so dass M - M -Bindungen nicht ausgeschlossen sind.

Es ist auffallend, dass bei der NiAs-Struktur, wo diese Oktaederlücken alle besetzt sind, nur Übergangselemente als Kationen vorkommen. Die Wechselwirkung zwischen den Kationen verzerrt das Gitter meist stark, so

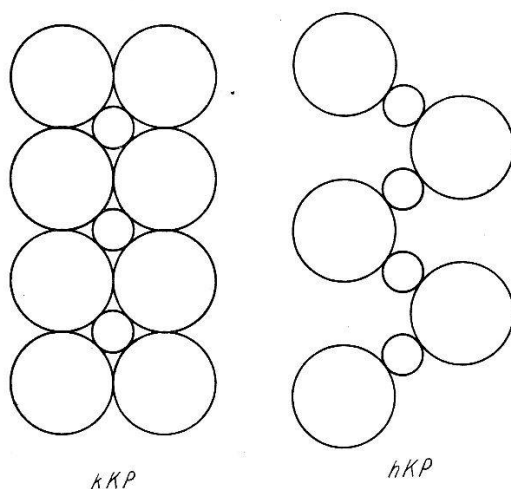


Fig. 2

Vergleich von idealer kubischer und hexagonaler Kugelpackung
Grosse Kreise = Anionen Kleine Kreise = Kationen

dass das Achsenverhältnis c/a beträchtlich vom Idealwert $\sqrt{8/3} = 1,633$ abweichen kann (FeSb: $c/a = 1,25$).

Zwei Tetraederlücken haben in der hKP eine Fläche gemeinsam, bilden also eine Doppelpyramide, die bei abnehmendem c/a immer mehr zusammengestaucht wird, bis alle 5 Ecken vom Zentrum ungefähr gleich weit entfernt sind. Deshalb ist die Grenzzusammensetzung für die gestauchte hexagonale Packung (mit Übergangselementen als Kationen) M_2X und nicht M_3X wie bei der kKP (Beispiel: β -Ni₂In oder Mn₂Sn) [L 2]. Natürlich reden wir nur solange von einer hKP, als die Verzerrungen klein sind. Bei Verbindungen ohne Übergangselemente treten praktisch keine Verzerrungen auf. Der Strukturfaktor des Grundgitters

$$S_{hKP} = 1 + e^{2\pi i \left(\frac{h+2k}{3} + \frac{l}{2} \right)}$$

verschwindet für Ebenen, bei welchen $h + 2k = 3n$ und $l = 2n + 1$ ist. Die Ebenen $\{100\}$ und $\{002\}$ umschliessen das Volumen $V_{\text{Zone}} = 4/\sqrt{3}$

$1/a^2 c$. Das Anionenvolumen beträgt $V_{\text{Anion}} = \sqrt{3}/4 a^2 c$. Somit lassen sich in dieser Zone 2 Elektronen pro Anion unterbringen. Eine dreimal grössere Zone wird durch die Ebenen $\{110\} \{002\}$ herausgeschnitten. Platz für alle 8 Valenzelektronen bietet die Zone $\{200\} \{002\}$, die wir deshalb als massgebend betrachten. Das Auffüllen von Lücken sollte auf die Joneszone keinen Einfluss haben, lautet doch der Strukturfaktor dann

$$S = \left[A_F + K_{\tau_1} \cdot e^{\frac{3}{4}\pi i l} + K_{\tau_2} \cdot e^{\frac{5}{4}\pi i l} \right] \cdot S_{\text{hKP}} + K_0 \cdot e^{2\pi i \left(\frac{2h+k}{3} + \frac{3}{4}l \right)} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

Beim Wurtzittyp reflektieren die Ebenen der hKP, nur mit anderer Intensität. Dasselbe gilt für den NiAs-Typ, bei dem alle Ebenen mit $l = 2n$ stärker reflektieren. Beim CdJ_2 -Typ bilden die Kationen ein einfach hexagonales Gitter mit gleicher Achse wie das Anionengitter, also löscht überhaupt keine Ebene mehr aus. Die Oktaederplätze bedingen

Tabelle 1
Strukturen mit Anionen-Kugelpackungen

besetzte Oktaeder- lücken	kKP	hKP
alle	NaCl	CrS
2/3		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeTiO_3 , Cr_2S_3
1/2	CdCl_2	CdJ_2
1/3	CrCl_3	BiJ_3 , AlF_3 , AlCl_3
besetzte Tetraeder- lücken	kKP	hKP
alle	Mg_2Sn , Li_5GeAs_3	
3/4	Mg_3P_2	$\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$
1/2	InSb , CuFeS_2	ZnS , Cu_3AsS_4
	KFeS_2 , Zn_2FeS_3	CuFe_2S_3
3/8	CdAl_2S_4 , Be_2SiO_4	ZnAl_2S_4
1/3	$\alpha\text{-Ga}_2\text{S}_3$	$\beta\text{-Ga}_2\text{S}_3$
1/4	GeS_2 , HgJ_2 ,	
1/8	SnJ_4	
besetzte		
Tetr.lücken	Okt.lücken	
alle	alle	Li_3Bi
1/8	1/2	MgAl_2O_4
1/10	2/5	Al_2SiO_5
		Na_3As
		Mg_2SiO_4

also keine zusätzlich reflektierenden Ebenen beim NiAs, wohl aber beim CdJ₂. Da jedoch die Elektronenzahl pro Anion gleich ist, bleibt auch die Joneszone erhalten.

Bei weniger symmetrischen Gittern, wo also weniger Ebenen auslöschen, ist die Berechnung der Joneszone u. U. mühsam. Wenn man nur die Frage entscheiden will, ob eine Verbindung metallisch oder nichtmetallisch sei, so genügt die Kenntnis des Leitungstyps einer isomorphen Verbindung mit gleicher Valenzelektronenzahl (bei nichtkubischen Kristallen spielen jedoch auch die Achsenverhältnisse eine Rolle).

Verbindungen mit Übergangselementen

Übergangselemente sind durch unvollständig gefüllte innere Schalen gekennzeichnet. Die *d*-Elektronen*) sind nicht viel stärker gebunden als die äussersten *s*-Elektronen. Diejenigen *d*-Elektronen, deren Spin nicht intern abgesättigt ist (wie bei den 6 *d*-Elektronen des Nickels), können sich deshalb an der Bindung beteiligen. Interessant, aber für die Voraussage von Halbleitern erschwerend ist die daraus folgende Tatsache, dass die Elemente in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können.

Von Verbindungen, welche Übergangselemente enthalten, waren früher zur Hauptsache nur Oxyde und einige Sulfide (FeS₂, MoS₂...) als Halbleiter bekannt. Dass man in dieser grossen Verbindungsgruppe bisher nicht systematisch nach Halbleitern suchte, mag verschiedene Gründe haben. Experimentell sind die wenigsten dieser Verbindungen leicht zugänglich. Nur wenige schmelzen kongruent; die meisten bilden sich peritektisch. Eine Reinigung der Proben durch Zonenschmelzen ist also unmöglich. Die als Mineralien natürlich vorkommenden Verbindungen sind wahrscheinlich grösstenteils hydrothermal entstanden und sind selten rein.

Die Beteiligung der *d*-Elektronen am Aufbau des Kristallgitters führt auf das Problem, wieviele der *d*-Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit und wieviele zur Magnetisierung beitragen und ob die für den Magnetismus verantwortlichen auch elektrisch wirksam sein können. Benützt man einfach die gesamte Anzahl der *d*- und *s*-Elektronen des Kations plus die Zahl der Valenzelektronen des Anions zur Auffüllung der Bänder oder Zonen, so kann es passieren, dass man für eindeutig nichtmetallische Verbindungen wie CoO metallische Eigenschaften voraussagt.

Gerade bei Verbindungen mit Übergangselementen ist es nützlich, sich daran zu erinnern, dass wir zwischen einem Halbleiter und einem Ionenkristall keinen prinzipiellen Unterschied sehen, besonders da die Bindungsarten stetig ineinander übergehen. Es ist ja auch bei keiner Halbleiter-

*) oder *f*-Elektronen bei den seltenen Erden, welche wir aber ausser Betracht lassen, obwohl ihr Verhalten ähnlich ist.

verbindung die Bindung streng kovalent, d. h. die Elektronenwolke genau symmetrisch zwischen «Kation» und «Anion» verteilt. Selbst bei SiC ist dem kovalenten Bindungszustand $\text{Si}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{IV}}$ ein Ionenzustand $\text{Si}^{4+}\text{C}^{4-}$ überlagert. Demgegenüber besteht bei Si und Ge keine Tendenz zu Verbindungsbildung, da beide die gleiche Elektronegativität besitzen. Si und Ge bilden eine vollständige Mischungsreihe.

Über das Verhalten der *d*-Elektronen können Kenntnisse gewonnen werden durch einen Vergleich von Verbindungen, die Übergangselemente enthalten mit isomorphen Verbindungen ohne Übergangselemente. Wir wählen drei Vertreter vom NaCl-Typ: MgS, PbS und MnS.

a) MgS ist eine typische Ionenverbindung, also nichtmetallisch. Der Ionenbindung ist nur ein schwacher kovalenter Anteil überlagert (*p*-Bindung des S-Ions). Alle äusseren Elektronen des Kations sind an der Bindung beteiligt. Die Joneszone ist mit den 8 Elektronen pro Anion gerade gefüllt.

b) PbS ist ein Halbleiter. Die Bindung können wir aus den gleichen Anteilen aufbauen, nur überwiegen jetzt die kovalenten *p*-Bindungen, was für unsere Betrachtung belanglos ist. Wenn wir wie beim MgS die Elektronen auf die Bindungen verteilen oder die Joneszone auffüllen, finden wir zunächst für 2 Elektronen keinen Platz. Da PbS aber ein Halbleiter ist, müssen die verbleibenden 2 Elektronen gebunden, deren Spins also abgesättigt sein. Es ist bekannt, dass Blei auch in Ionenverbindungen hauptsächlich zweiwertig auftritt. Diese Zweiwertigkeit hat seinen Grund im Energieunterschied zwischen der *s*- und der *p*-Schale, der sich schon beim Sn, noch deutlicher aber beim Pb äussert. Die zwei überzähligen Elektronen sitzen also auf dem Kation und sättigen ihre Spins gegenseitig ab. Sie bilden eine Heliumschale und sind energetisch von den Valenzelektronen getrennt, genau wie die übrigen Elektronen in abgeschlossenen inneren Schalen. Deren Joneszone ist unabhängig von der Joneszone der Bindungselektronen mit 2 Elektronen pro Kation gefüllt.

c) MnS. Anstatt einer vollen *s*-Schale wie beim PbS besitzt hier das Kation eine nur teilweise gefüllte *d*-Schale. Trotzdem diese *d*-Niveaux nicht vollständig gefüllt sind, bedingen sie keine metallische Leitfähigkeit, solange sie quasidiskret sind (schwache Wechselwirkung) und nicht ins Leitungsband der Valenzelektronen fallen. Die magnetische Suszeptibilität entspricht dem für das freie Mn^{2+} -Ion erwarteten Wert von $5,92 \mu_{\text{Bohr}}$ ($s = 5/2$): 5,78 [H 3]; 5,84 [C 2]; 5,89 [B 7]; 5,96 und 5,61 [B 1].

In vielen Fällen trägt auch ein Teil der *d*-Elektronen zur Bindung bei. Dass nicht jede beliebige Wertigkeitsstufe realisiert wird, ist eine Folge der Stärke der energetischen Aufspaltung der *d*-Niveaux. Die *d*-Schale spaltet nämlich unter der Wirkung des elektrischen Ligandenfeldes in

Unterschalen auf, ihre Entartung wird also mindestens teilweise aufgehoben. Ohne diese Aufspaltung wären chemische Verbindungen unmöglich, bei welchen nur ein Teil der d -Elektronen zur Bindung beitragen. Die Energie der verschiedenen Niveaux hängt natürlich ab von der Ladung und der Symmetrie der Liganden und von der Anzahl der d -Elektronen.

Einfluss des Kristallfeldes

Ein d -Elektron im freien Ion hat die Wahl zwischen 5 energetisch gleichwertigen Bahnen. Im Kristall jedoch wird die Entartung der d -Niveaux durch den Stark-Effekt des elektrischen Feldes der Liganden teilweise aufgehoben. Im kubischen Feld zerfällt die d -Schale in eine Dreierschale $d\varepsilon(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ und eine Zweierschale $d\gamma(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$. Bei oktaedrischer Umgebung besitzen die $d\gamma$ -Bahnen die höhere Energie. Die Maxima der Ladungsdichte der $d\gamma$ -Elektronen sind dann gegen die benachbarten Anionen gerichtet, während die Kombination der $d\varepsilon$ -Funktionen eine Ladungsverteilung mit Maxima in Richtung der Würfel-diagonalen ergibt. Bei tetraedrischer Umgebung hingegen sind die $d\varepsilon$ -Bahnen gegen die Anionen gerichtet, die $d\gamma$ -Bahnen sind in diesem Fall stabiler, die $d\varepsilon$ -Niveaux liegen also höher. Bei unvollständiger (einfacher oder doppelter) Besetzung der $d\varepsilon$ - oder $d\gamma$ -Schale sind weniger symmetrische Strukturen energetisch günstiger. Die Struktur deformiert sich dann so, dass dadurch die Bahnentartung aufgehoben wird und alle besetzten Niveaux tiefer zu liegen kommen als die unbesetzten (Jahn-Teller-Effekt).

Ausschlaggebend für die Stabilität vieler Verbindungen ist jedoch der grosse Abstand zwischen $d\varepsilon$ - und $d\gamma$ -Unterschale, der bei vorwiegend kovalenten Kristallen 1–2 eV betragen kann. Dieser Energieunterschied Δ ändert auch die Reihenfolge der Besetzung der d -Niveaux. Ist Δ grösser als der Energiegewinn durch ferromagnetische Austausch-Wechselwirkung zwischen $d\gamma$ - und $d\varepsilon$ -Bahnen, so verhalten sich die Unterschalen bei der Auffüllung wie unabhängige Schalen. Nur bei kleinerem Δ gilt die Hundsche Regel für die Gesamtschale. Bei oktaedrischer Umgebung können (falls höchstens 6 nichtbindende d -Elektronen vorhanden sind) die $d\gamma$ -Bahnen zur Bindung beitragen (d^2sp^3 -Bindung), bei tetraedrischer Umgebung (und höchstens 4 nichtbindenden d -Elektronen) hingegen die $d\varepsilon$ -Bahnen (d^3s -Bindung). Bei geringer Aufspaltung ist nur Ionenbindung oder sp^3d^2 - bzw. sp^3 -Bindung möglich (abgesehen von Halbbindungen). Diese Bindungszustände unterscheiden sich in vielen Fällen magnetisch. Da halb oder ganz aufgefüllte Unterschalen sehr stabil sind, lassen sich für die Übergangselemente bevorzugte Wertigkeitsstufen und die dazugehörige Anionensymmetrie voraussagen. Solche Verbindungen sind dann auch Nichtmetalle, z. B. Verbindungen folgender Ionen:

V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+}	in oktaedrischer Umgebung	$(d\epsilon^3, s = 3/2)$
Fe^{2+} , Co^{3+}	in oktaedrischer Umgebung	$(d\epsilon^6, s = 0)$
Mn^{2+} , Fe^{3+}	in oktaedr. oder tetraedr. Umgebung	$(d\epsilon^3 d\gamma^2, s = 5/2)$

Bindung und Leitungscharakter

Metallische Leitfähigkeit tritt auf bei mindestens kettenförmiger Überlappung energetisch gleichwertiger Bahnen nicht vollständig gefüllter Schalen oder Unterschalen. Dies ist möglich, wenn nicht alle p -Funktionen des Anions zur Bindung benötigt werden oder direkte Kation-Kation-Bindungen vorhanden sind. Es stehen dann unbesetzte Zustände zur Verfügung, die eine Wanderung von Elektronen ohne Energiezufuhr ermöglichen.

Die Beurteilung des Leitungscharakters von Verbindungen mit Übergangselementen erfordert im allgemeinen die Kenntnis der energetischen Aufspaltung der d -Schale oder die Kenntnis der chemischen Bindung. Nur bei Ionenkristallen (eine Ionenbindung ist eben a priori nichtmetallisch) und einigen Strukturen, die auch bei Verbindungen ohne Übergangselemente auftreten, kann man ohne genauere Prüfung auf nichtmetallischen Charakter schliessen. Zu den letzten gehören alle Verbindungen, die aus einem kubischen Anionengrundgitter aufgebaut sind und der üblichen chemischen Wertigkeit entsprechende Formeln besitzen. Beim kubischen Grundgitter sind M - M -Bindungen unmöglich, im Gegensatz zum deformierten hexagonalen Grundgitter. Eine Prüfung des magnetischen Moments ist meistens nicht einmal nötig, da die Wertigkeit durch die Struktur direkt gegeben ist. Nichtmetalle dieser Art sind MnO , $MnSe$, NiO , Zn_2FeS_3 , $CuFeSe_2$, $MnIn_2S_4$, Cu_2SnFeS_4 , ...

Bei weniger symmetrischen Kristallen ist es wesentlich schwieriger den Leitungscharakter vorauszusagen. Aus der Lage der Nachbaratome muss man entweder auf die Aufspaltung der d -Schale oder auf die in Frage kommenden Bindungsfunktionen und damit auf die mögliche Elektronenkonfiguration der d -Schale schliessen. Die so festgelegte Magnetonenzahl muss sich natürlich durch magnetische Messungen bestätigen lassen.

Bei schwacher Bindung, also kleinem Abstand des Leitungsbandes der Bindungselektronen vom Valenzband, ist es möglich, dass d -Niveaux ins Leitungsband zu liegen kommen, was metallische Leitfähigkeit zur Folge hat. Das äussert sich aber in einer Reduktion des magnetischen Moments. Auch M - M -Bindungen reduzieren natürlich das magnetische Moment. Ergeben die Suszeptibilitätsmessungen für das magnetische Moment einen kleineren als den erwarteten Wert, so ist die betrachtete Verbindung sicher metallisch.

Bei komplizierten Strukturen ist es in Wirklichkeit meist so, dass erst der experimentelle Nachweis des Halbleitercharakters die Richtigkeit

der angesetzten Bindungen bestätigt. Ebenso lassen sich die Joneszonen meist erst nachträglich mit Sicherheit festlegen. In einer Joneszone müssen die zum gleichen Energiebereich gehörenden Elektronen untergebracht werden. Die für die elektrische Leitfähigkeit massgebende Zone umfasst die äussersten Elektronen. Das sind die bindenden Elektronen, also die Valenzelektronen, deren Zahl bei den üblichen Halbleitern eindeutig bestimmt ist. Bei den Verbindungen mit Übergangselementen besteht nun aber gerade das Hauptproblem in der Bestimmung dieser bindenden Elektronen, so dass die Ermittlung der Joneszone nur eine zusätzliche Stütze für das aus der chemischen Bindung abgeleitete Resultat liefert.

Ohne nähere Diskussion der Bindungen, allein aus der Joneszone und der Magnetonenzahl, kann man auf den Leitungscharakter schliessen bei Verbindungen, bei welchen die Aufspaltung der d -Schale nicht in Erscheinung tritt. Bei Verbindungen, in denen keine d -Elektronen an der Bindung beteiligt sind, ist dies natürlich immer der Fall. Es gelingt jedoch auch bei einigen Verbindungen vom NiAs- und MnP-Typ, obwohl diese Strukturen nur mit Übergangselementen auftreten, ihre Existenz offenbar vom Vorhandensein einer nichtaufgefüllten d -Schale abhängig ist.

Verbindungen mit NiAs- und MnP-Struktur

Die Idealform des B8- und B31-Typs ist die hKP der Anionen mit vollständig besetzten Oktaederlücken. Sechs Kationen umgeben das Anion in Form eines trigonalen Prismas. Für das Kation kommen also d^2sp^3 -, p^3 -, sp^3d^2 - oder Ionenbindungen in Frage, für das Anion p^3 -Halbbindun-

Tabelle 2a

Tabelle 2b

	c/a	s_{HL}	$n_p(\mu_{Bohr})$		c/a	s_{HL}	$n_p(\mu_{Bohr})$
TiSe	1,75	1		CrSb	1,33	3/2	[2,7] ^a) 4,3 ^b)
TiTe	1,67	1		FeTe	1,49	0 od. 2	2,05 ^c) 2,72 ^d)
VS	1,73	3/2	3,68 ^a)	CoS	1,54	3/2	1,70 ^e)
VSe	1,67	3/2	4,17 ^a)	CoTe	1,38	3/2	f)
CrS*	1,67	2	4,22 ^b) 4,6 ^c)	NiS	1,55	1	2,68 ^g)
CrSe	1,63	2	4,50 ^d) 4,60 ^e) 4,89 ^f)	NiSe	1,46	1	1,9 ^h)
MnTe	1,62	5/2	5,10 ^g) 6,08 ^h) 6,19 ⁱ)	NiTe	1,36	1	f) 0,99 ⁱ)
FeS	1,68	0 od. 2	5,27 ^k) 5,27 ^l) 5,22 ^m)	NiAs	1,39	3/2	0 ^k) 0,74 ^l)
a) [T 3] b) [B 4] c) [L 4] d) [L 5] e) [H 6] f) [H 5] g) [U 3] h) [S 3] i) [H 3] k) [B 3] l) [H 1] m) [K 1, H 13] * vgl. [J 2]				a) S 6 (Zahl der ungepaarten d -Elektronen) b) [L 5] c) [C 1] d) [U 2] e) [B 4] f) [G 1] g) [T 2] h) [G 7] i) [U 3] k) [F 2] l) [R 1]			

gen. Für die hKP lässt sich eine Joneszone konstruieren, welche 6 Elektronen/Anion und eine andere, welche 8 Elektronen/Anion aufnehmen kann. Wenn also keine M - M -Bindungen hinzukommen, lässt sich mit den für die vorgeschlagenen Bindungen benötigten Elektronen eine Joneszone gerade auffüllen. Nun sind aber in der hKP die kettenbildenden Kationen in den Oktaederlücken durch die Anionen nur schlecht voneinander abgeschirmt, der Potentialberg, welcher einen direkten Übergang von M -Elektronen verhindert, nur flach. Die Abschirmung wird mit zunehmender Stauchung immer schwächer, so dass mit immer stärkerer Überlappung von Elektronenbahnen der Kationen zu rechnen ist, auch wenn die M - M -Abstände absolut etwas zunehmen. Diese Überlappung und die erniedrigte Symmetrie bedingen die Teilnahme von d -Elektronen an der Bindung. Damit ändert nicht nur die Bindungsfunktion, sondern auch die Anzahl der in der Joneszone unterzubringenden Elektronen. Die Bedingung für Halbleitung können wir deshalb nur für jene Verbindungen als erfüllt ansehen, bei denen keine M - M -Bindungen zu erwarten sind. Dies dürfte bei Verbindungen vom NiAs-Typ mit einem Achsenverhältnis $c/a \geq 1,6$ der Fall sein. In Tabelle 2 sind solche Verbindungen aufgeführt, samt der für Halbleiter erwarteten Spinquantenzahl und den experimentell gefundenen Magnetonzahlen n_p . Die magnetischen Daten schliessen die d^2sp^3 -Bindung des Kations aus, welche für FeS $s = 0$, also Diamagnetismus verlangen würde, während der experimentelle Wert $s = 2$ entspricht und mit den übrigen Bindungsformen verträglich ist. Einige der Verbindungen sind bereits als Halbleiter bekannt, so CrS [G 6], MnTe [P 1, U 4, S 8] und FeS [K 1], während durch eigene Messungen bei CrSe der Halbleitercharakter nachgewiesen werden konnte.

Bei Verbindungen mit $c/a < 1,6$ tritt metallische Leitfähigkeit auf, wie das auch auf Grund der gefundenen Magnetonzahlen zu erwarten ist. In der Tat zeigen Leitfähigkeitsmessungen an CrTe, MnSb usw. einen metallischen Temperaturverlauf. Eine Ausnahme bildet jedoch CrSb. Die drei untersuchten Proben zeigten Halbleiterverhalten. Die Leitfähigkeit variierte oberhalb 370°C entsprechend einer Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$. Der auf Zimmertemperatur extrapolierte Wert ist von der Größenordnung $1 (\Omega\text{cm})^{-1}$. CrSb ist bis oberhalb 400°C antiferromagnetisch ($T_N = 673^\circ\text{K}$ [F 3], 700°K [H 8]; 720°K [L 4]; 723°K [S 6]). Durch Neutronenbeugung bestimmte Snow [S 6] die Zahl der magnetisch wirksamen d -Elektronen zu $2,7 \pm 0,2$. Für einen Halbleiter erwartet man 3 ungepaarte d -Elektronen ohne direkte Cr-Cr-Bindung.

Während es praktisch unmöglich ist, alle Oktaederlücken der hKP aufzufüllen, können weitere Kationen in die Tetraederlücken eingebaut werden. Aus räumlichen Gründen kann nur die Hälfte dieser Lücken besetzt sein. Bei allen diesen Verbindungen ist $c/a < 1,6$, die zusätzlichen

Metallatome sitzen deshalb in der Mitte der zusammengedrückten Doppel-Tetraederlücke. M - M -Bindungen verursachen natürlich auch hier metallische Leitfähigkeit. Beispiele: Mn_2Sn ($c/a = 1,24$), Fe_2Sn ($c/a = 1,23$); verzerrt: Co_2Si , Fe_2Ge , Ni_2Ge , Mn_5Ge_3 .

Cr_2S_3 hat eine NiAs-Struktur, bei der jede zweite Kationenschicht nur zu $1/3$ besetzt ist. Direkte M - M -Bindungen treten keine auf, und mit dreiwertigem Chrom ist die Anionenschale abgesättigt, die Verbindung also nichtmetallisch.

Bei den Verbindungen vom B -31-Typ, einer rhombisch deformierten NiAs-Struktur, erwarten wir Halbleiterverhalten bei jenen, deren Anionengitter nur wenig von der hKP abweicht. Das hexagonale Idealgitter hat im rhombischen Koordinatensystem die Parameter

$$c_{\text{hex}} = b_{\text{rhomb}} \quad \text{und} \quad a_{\text{hex}} = 1/3 a_{\text{rhomb}} = c_{\text{rhomb}}.$$

Tabelle 3

	b/c	$\sqrt{3} \, b/a$
CrP	1,71	1,58
CrAs	1,65	1,60
MnP	1,66	1,54
MnAs	1,56	1,53
FeP	1,68	1,55
FeAs	1,61	1,57
CoP	1,55	1,57
CoAs	1,47	1,50

Tabelle 3 zeigt einige Verbindungen dieses Typs und die dem hexagonalen System entsprechenden Achsenverhältnisse. Eine Abgrenzung der möglichen Halbleiter ist schwierig, da durch die so berechneten c/a -Werte nicht die gesamte Verzerrung berücksichtigt wird. Dem Idealwert $c/a = 1,63$ kommt CrAs am nächsten, bei dem Halbleitung experimentell nachgewiesen werden konnte. Da allgemein bei homologen Verbindungen die Aktivierungsenergie mit zunehmender Periodennummer des Anions abnimmt, so erwarten wir auch für CrP Halbleitercharakter.

FeAs wurde zwischen -80° und $+100^\circ\text{C}$ untersucht. Die schwach ferromagnetisch verunreinigte Probe ergab für $T > -60^\circ\text{C}$ einen positiven Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und oberhalb 20°C eine Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,1 \text{ eV}$. Auch FeP wird folglich ein Halbleiter sein. Bei den ferromagnetischen Mn-Verbindungen deuten die magnetischen Messungen auf metallischen Charakter, bei CoP und CoAs schliessen wir es aus den schon starken Verzerrungen.

Verbindungen mit CdJ_2 -Struktur

Die Idealstruktur bildet eine hKP der Anionen, bei der jedoch nur die Hälfte der Oktaederlücken mit Kationen besetzt ist. Verbindungen, deren Achsenverhältnis nicht stark vom Idealwert abweicht, besitzen zweifellos eine gefüllte Joneszone und abgesättigte Bindungen, sind also Ionenkristalle oder Halbleiter. Die magnetischen Messungen (MnJ_2 : $5,8 \mu_B$ [D 1]; CoJ_2 : $5,18 \mu_B$ [K 4]) zeigen, dass bei den Jodiden keine d -Elektronen an der chemischen Bindung beteiligt sind. Die Bindung ist deshalb wahrscheinlich die gleiche wie im CdJ_2 selber, in der zweiten Gruppe wie im SnS_2 .

Tabelle 4
Verbindungen mit CdJ_2 -Struktur

c/a	c/a	c/a
TiJ_2 1,66	TiS_2 1,67	CoTe_2 1,43
VJ_2 1,67	TiSe_2 1,69	RhTe_2 1,38
MnJ_2 1,64	TiTe_2 1,73	NiTe_2 1,37
FeJ_2 1,67	ZrS_2 1,60	PdTe_2 1,27
CoJ_2 1,68	ZrSe_2 1,63	PtS_2 1,42
CdJ_2 1,61	VSe_2 1,83	PtSe_2 1,36
	TaS_2 1,73	PtTe_2 1,30
	SnS_2 1,61	

Da die Kationen nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzen, sind direkte Überlappungen ihrer Elektronenbahnen in der c -Richtung auch bei kleinerem c/a nicht wahrscheinlich, wohl aber können die kovalenten Kation-Anion-Bindungen dadurch modifiziert werden. Während die Verbindungen der ersten beiden Kolonnen von Tabelle 4 mit Sicherheit Halbleiter sind, kann das von der dritten Gruppe nicht ohne weiteres gesagt werden. NiTe_2 wenigstens ist metallisch [S 5]; seine Suszeptibilität ist praktisch temperaturunabhängig [U 3].

Am ehesten noch dürfte PtS_2 ein Halbleiter sein. Magnetische Messungen könnten hier einen Hinweis auf die Bindungsart geben. Halbleitendes PtS_2 mit d^2sp^3 -Bindungen wäre diamagnetisch, ohne bindende d -Elektronen wäre $s = 2$, während ein metallisches Sulfid einen Zwischenwert liefern würde.

Verbindungen mit Pyrit- und Markasitstruktur

Die Metallatome sind auch hier oktaedrisch umgeben. Die Anionen bilden aber keine Kugelpackung mehr, sondern sind paarweise gebunden. Betrachtet man nur die Schwerpunkte dieser X^{II}_2 -Molekülen, so lässt sich das Pyritgitter auf ein NaCl-Gitter zurückführen. Die Anionen sind tetraedrisch von 3 Kationen und 1 Anion umgeben. Ausser Ionenbindung

kommen bei dieser Konfiguration für die Anionen sp^3 - und für die Kationen d^2sp^3 - oder sp^3d^2 -Bindungen in Frage.

In Tabelle 5 sind die Verbindungen vom C2- und C18-Typ mit ihren mutmasslichen Elektronenkonfigurationen aufgeführt. Wie man aus der Tabelle ersieht, haben die C2-Verbindungen die $d\varepsilon$ -Unterschale vollständig gefüllt. Der Markasittyp tritt hingegen bei Verbindungen auf, in denen die $d\varepsilon$ -Schale nur teilweise besetzt ist (Ausnahmen FeS_2 , $FeSe_2$, $NiAs_2$, $CoTe_2$).

Tabelle 5

Verbindungen mit Pyrit- (P) und Markasitstruktur (M); Elektronenkonfiguration und Bindungsfunktion des Kations, sowie experimentelle Magnetonzahlen

$s = 0$	$s = 1/2$	$s = 1$
$d\varepsilon^6, d^2sp^3$	$d\varepsilon^5, d^2sp^3 \quad n(\mu_{Bohr})$	$d\varepsilon^2, d^2sp^3 \quad n(\mu_{Bohr})$
FeS_2 (P)	$CoAs_2$ (M)	$CrSb_2$ (M)
RuS_2 (P)	$CoSb_2$ (M) 1,3 ^a)	
$RuSe_2$ (P)	$FeAsS$ (M)	$d\varepsilon^4, d^2sp^3$
$RuTe_2$ (P)	$FeSbS$ (M)	FeP_2 (M)
OsS_2 (P)		$FeAs_2$ (M) 2,8 ^g) 2,4 ^a)
$OsSe_2$ (P)	$d\varepsilon^6 d\gamma^1$ oder	$FeSb_2$ (M) 2,8 ^g) 2,4 ^a)
$OsTe_2$ (P)	$n d\varepsilon^6(n+1) d^1$	
$CoAsS$ (P)	CoS_2 (P) 1,85 ^b) 1,99 ^c)	$d\varepsilon^6 d\gamma^2$ oder
$CoSbS$ (P)	$CoSe_2$ (P) 2,56 ^d)	$n d\varepsilon^6(n+1) d^2$
$PdAs_2$ (P)	RhS_2 (P)	NiS_2 (P) 2,71 ^h) 3,19 ⁱ)
$PdSb_2$ (P)	$RhSe_2$ (P)	$NiSe_2$ (P) ^k)
PtP_2 (P)	$RhTe_2$ (P)	
$PtAs_2$ (P)	IrS_2 (P)	
$PtSb_2$ (P)	$IrSe_2$ (P)	
$PtBi_2$ (P)	$IrTe_2$ (P)	
FeS_2 (M)	$NiAsS$ (P) 1,85 ^e)	$s = 5/2$
$FeSe_2$ (M)	$NiSbS$ (P)	$d\varepsilon^3 d\gamma^2, sp^3d^2$ -
$(FeTe_2 (M))^m)$	$AuSb_2$ (P)	oder Ionenbindung
$NiAs_2$ (M)	$CoTe_2$ (M) 2,81 ^f)	MnS_2 (P) 5,90 ^b) 6,13 ^h)
$(NiSb_2 (M))^a)$		$MnSe_2$ (P)
		$MnTe_2$ (P) 5,68 ⁿ)
a) R 3 b) N 1 c) H 4 d) B 9 e) R 1 f) H 1 g) S 4 h) H 4, E 1		
i) N 1, B 4 k) G 7 m) C 1 n) U 4		

Der Pyrit ist dichter gepackt als der Markasit. Der $M-M$ -Abstand ist aber im Pyrit mehr als 10% grösser als im Markasit. Die oben genannten Ausnahmen bilden den idealen Markasittyp ($c/b \sim 0,6$), während das Gitter bei den übrigen (Löllingittyp) ziemlich deformiert ist ($c/b \sim 0,5$), wodurch die $M-M$ -Abstände stark verkürzt werden.

Halbleiter erwarten wir auf Grund der postulierten Bindungsformen vor allem bei der Gruppe mit der Konfiguration $d\varepsilon^6$ und $d\varepsilon^3 d\gamma^2$, dann aber

auch bei Verbindungen mit $d\varepsilon^2$, $d\varepsilon^4$ und $d\varepsilon^5$ (seltsamerweise existieren keine Pyritverbindungen mit $d\varepsilon^3$, wie MnP_2 , MnAs_2 , CrAsS ...). Unklar ist die Situation bei Verbindungen mit mehr als 6 bei der Bindung nicht gebrauchter d -Elektronen. Behält man bei diesen die postulierte d^2sp^3 -Bindung bei, so müssen die überzähligen Elektronen in die nächsthöhere

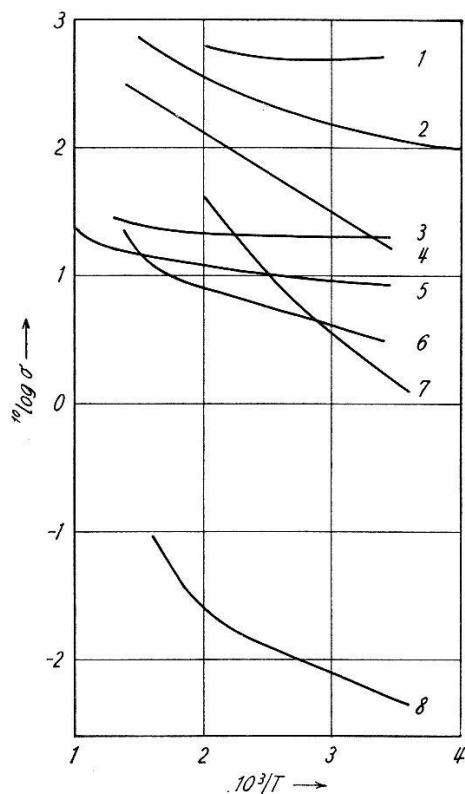


Fig. 3

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 0$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 NiAs_2 : 0,05 eV;
- 2 CoAsSe : 0,2 eV;
- 3 CoAsS , synth.: 0,1 eV;
- 4 CoAs_3 : 0,25 eV;
- 5 CoPS : 0,4 eV;
- 6 CoSbS : 0,5 eV;
- 7 FeSe_2 : 0,5 eV;
- 8 CoAsS aus Kärnten: 0,75 eV.

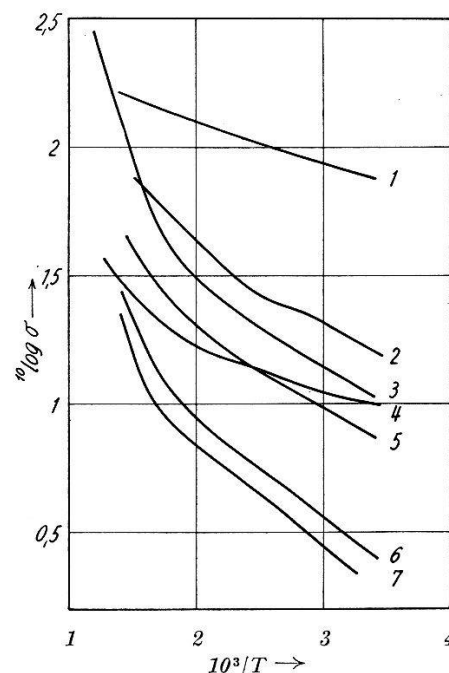


Fig. 4

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 1/2$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 CoAs_2 : 0,15 eV;
- 2 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsS}$, Danait mit 6 ÷ 9% Co: 0,2 eV;
- 3 FeAsSe : 0,6 eV;
- 4 FePS : 0,25 eV;
- 5 FeAsS von Altenberg: 0,3 eV;
- 6 FeAsS , synth.: 0,4 eV;
- 7 FeAsS von Schlaggenwald: 0,5 eV.

d -Schale gehoben werden. Diese Elektronen dürften dann so schwach gebunden sein, dass man sie nicht mehr als auf dem Kation lokalisiert voraussetzen darf. In diesem Fall würden sie ein nur teilweise gefülltes d -Band bilden und metallische Leitfähigkeit zur Folge haben. Bemerkenswert ist, dass zu dieser Gruppe ein Supraleiter RhTe_2 [M 2] und ein Ferromagnet CoS_2 gehören. Wenn in dieser Gruppe Halbleiter auftreten

können, so erwarten wir sie natürlich vor allem unter den Sulfiden. Tatsächlich schliessen die magnetischen Daten bei CoS_2 , NiS_2 und NiAsS Halbleitung nicht aus, während die Magnetonenzahlen bei CoSe_2 und NiSe_2 vom für Halbleiter erwarteten Wert abweichen.

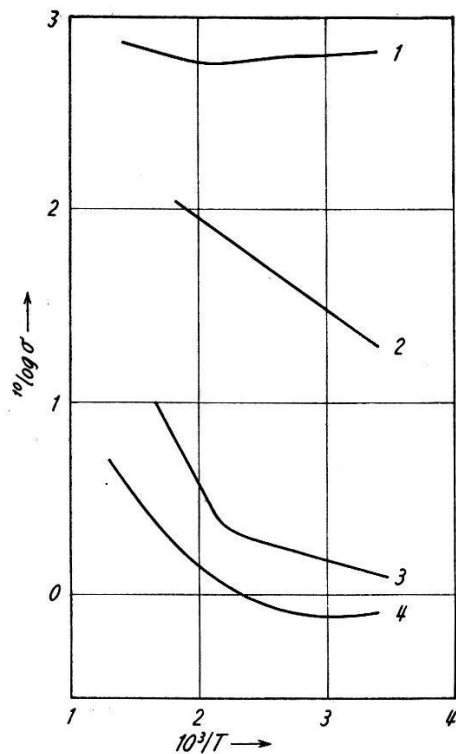


Fig. 5

Elektrische Leitfähigkeit σ von Verbindungen mit $s = 1$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 FeSb_2 : 0,05 eV;
- 2 FeAs_2 : 0,2 eV;
- 3 NiS_2 : 0,5 eV;
- 4 FeP_2 : 0,4 eV.

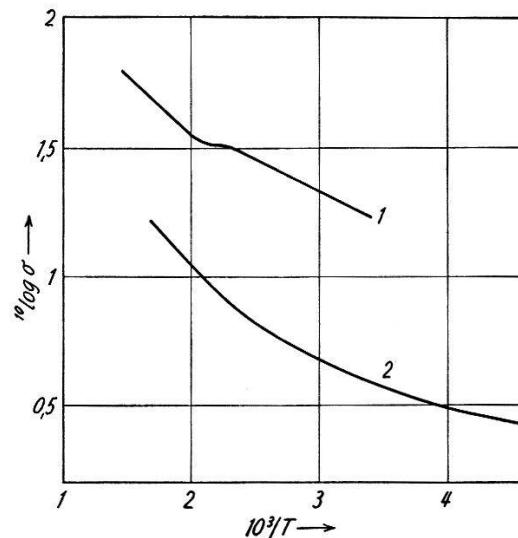


Fig. 6

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ von Verbindungen vom C2-Typ mit $s = 5/2$ (σ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, T in $^\circ \text{K}$).

- 1 MnSe_2 : 0,2 eV;
- 2 MnTe_2 : 0,2 eV.

Von einigen Verbindungen mit C2- und C18-Struktur findet man in der Literatur Angaben, welche deren Halbleitercharakter bestätigen (MnS_2 , FeS_2 , CrSb_2 [A 1], CoSb_2 [A 2]). Durch eigene Messungen (vgl. [B 14]) wurde bei MnSe_2 , MnTe_2 , FeSe_2 , CoAsS , CoSbS , NiAs_2 , CoAs_2 , FeAsS , FeP_2 , FeAs_2 , FeSb_2 und NiS_2 Halbleitung nachgewiesen, ebenso bei einigen bisher unbekannten Verbindungen wie FePS , FeAsSe , CoPS und CoAsSe . Metallisch waren CoSe_2 und NiSe_2 , während bei NiPS , NiAsS und NiSbS eine Entscheidung noch nicht möglich war. FeTe_2 und NiSb_2 scheinen metallisch zu sein in Übereinstimmung mit den magnetischen Daten (FeTe_2 : $3,25 \mu_{\text{Bohr}}$ [C 1], NiSb_2 : $\sim 1 \mu_{\text{Bohr}}$ [R 3]), welche der für Halbleiter postulierten Bindungsform widersprechen und effektiv metallischen Leitungscharakter verlangen.

Verbindungen mit Skutteruditstruktur (DO_2 -Typ)

Im Skutterudit $CoAs_3$ ist jedes Co von 6 As oktaedrisch umgeben im Abstand 2,35 Å. Ein As-Atom hat 2 Co- und 2 As-Nachbarn im Abstand 2,35 Å bzw. 2,45 Å ($\approx 2 r_{As}$). Die oktaedrische Umgebung des Co deutet auf eine d^2sp^3 -Bindung. Die As machen unter sich p^2 -Bindung und mit den beiden Co p - oder sp -Bindungen. Damit sind alle Valenzelektronen abgesättigt und die entsprechende Ionenformel würde lauten $Co^{3+}(As_3)^{3-}$.

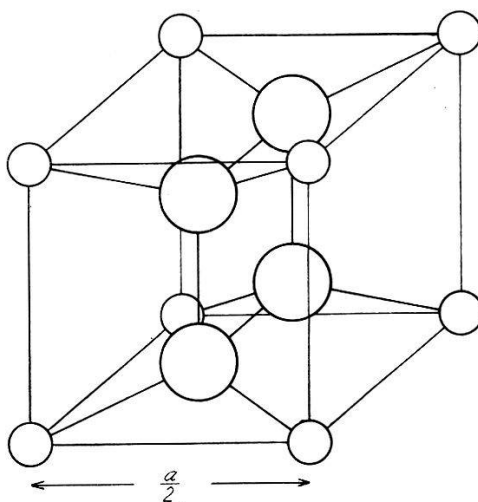


Fig. 7

Umgebung der Arsenatome im Skutterudit $CoAs_3$. $\frac{1}{8}$ der Elementarzelle.

Kleine Kreise = Co, grosse Kreise = As

Die $d\varepsilon$ -Schale des Co wird durch die verbleibenden 6 d -Elektronen gerade gefüllt. Wir erwarten also einen diamagnetischen Halbleiter. Die gesinterte Probe zeigte auch wirklich Halbleitung ($\Delta E \approx 0,25$ eV) und hohe Thermospannungen.

Nach [A 2] ist auch das isomorphe $CoSb_3$ ein Halbleiter mit $\Delta E = 0,5$ eV. Da die Aktivierungsenergie des $CoAs_3$ grösser sein sollte als diejenige des $CoSb_3$, kann es sich bei der von uns gemessenen Leitfähigkeit noch nicht um Eigenleitung handeln.

Die Verbindung $NiAs_3$ scheint stöchiometrisch nicht zu existieren. Bei gleicher Bindung wäre beim $NiAs_3$ ein nichtbindendes d -Elektron in der energetisch hochliegenden $4d$ -Schale und deshalb metallische Leitfähigkeit zu erwarten. Nichtmetallische Eigenschaften sind hingegen beim CoP_3 wahrscheinlich, dessen Struktur allerdings noch unbekannt ist.

Verbindungen mit Rutilstruktur

Die Rutilstruktur tritt ausser bei Fluoriden (wie MgF_2 , MnF_2 , $FeF_2 \dots$) auch bei vielen Dioxyden der Übergangsmetalle auf (bei einigen in leicht verzerrter Form), so bei TiO_2 , VO_2 , CrO_2 , MnO_2 , NbO_2 , MoO_2 , TcO_2 ,

RuO_2 , TaO_2 , ReO_2 , OsO_2 , IrO_2 (vgl. [M 1]). Sie wird in Lehrbüchern als Musterbeispiel einer Ionenstruktur behandelt. Auf Grund der Vorstellung von sich berührenden Ionenkugeln lässt sich ein geometrisches Kriterium für ihr Auftreten ableiten, das recht gut erfüllt ist. Ionenbindung ist a priori nichtmetallisch, also erwarten wir bei solchen Kristallen Isolatoreigenschaften, wie das bei $\text{MnF}_2 \dots \text{TiO}_2$ auch tatsächlich der Fall ist. Uns interessierte vor allem das ferromagnetische CrO_2 . Die magnetischen Daten [G 13] entsprechen den für einen Halbleiter erwarteten zwei ungepaarten d -Elektronen. Leider begegnet die Reindarstellung dieser Verbindung erheblichen Schwierigkeiten. Die experimentellen Resultate sind im 2. Teil aufgeführt.

Verbindungen mit MoS_2 -Struktur (C7-Typ)

Der C7-Typ ist aus Molekülschichten aufgebaut wie der CdJ_2 -Typ, jedoch bilden die Anionen keine Kugelpackung. Sechs Anionen umgeben jedes Kation in Form eines trigonalen Prismas, während die Kationen ihrerseits mit dem Anion als Spitze eine trigonale Pyramide aufspannen. Dieser Symmetrie entspricht eine d^4sp -Hybridfunktion für das Kation und eine p^3 -Funktion für das Anion. Die für die Bindung nicht wirksame d -Bahn des Kations ist mit den verbleibenden 2 d -Elektronen vollständig besetzt. Die Verbindungen MoS_2 , WS_2 und WSe_2 müssen danach diamagnetische Halbleiter sein, wie wohl auch die verwandten Verbindungen MoSe_2 , MoTe_2 und WTe_2 .

Verbindungen mit FeSi-Struktur (B20-Typ)

Jedes Atom hat einen nächsten Nachbarn der andern Art, ausserdem noch zweimal je 3 Atome der andern Art und schliesslich noch 6 Nachbarn derselben Art. Man kann das Gitter auffassen als kKP von FeSi-Molekülen, die parallel zu den dreizähligen Achsen liegen oder aber als NaCl-Gitter, in welchem die in Richtung der dreizähligen Achse benachbarten Fe- und Si-Atome durch zusätzliche Bindung einander nähergerückt sind.

Die Bindung in den FeSi-Verbindungen wurde eingehend diskutiert von PAULING und SOLDATE [P 3]. Nach diesen Autoren werden die 4 Valenzelektronen des Si gebraucht für eine Einfachbindung mit dem nächsten Kation, drei $2/3$ -Bindungen mit den zweitnächsten und drei $1/3$ -Bindungen mit den drittnächsten Kationen. Zwischen den Kationen selber sollen 6 $1/3$ -Bindungen existieren. Um die Resonanz dieser Drittelbindungen zu ermöglichen, muss auf dem Kation mindestens eine leere Bahn vorhanden sein, welche entartet ist mit jenen Bahnen, welche die M - M -Bindung besorgen. Somit müssen CrSi , MnSi , FeSi , CoSi und NiSi metallische Eigenschaften aufweisen.

Disilizide MSi_2 (C 11_b, C 40, C 54)

C 11_b: $MoSi_2$, WSi_2 , $ReSi_2$ (tetragonal)

C 40: $CrSi_2$, VSi_2 , $NbSi_2$, $TaSi_2$, $NbGe_2$, $TaGe_2$ (hexagonal)

C 54: $TiSi_2$ (orthorhombisch)

Alle drei Typen sind aus dichtgepackten Schichten aufgebaut, $TiSi_2$ aus 4, $CrSi_2$ aus 3 und $MoSi_2$ aus 2 Schichten. Die Struktur als Ganzes ist jedoch nicht dichtgepackt, denn die jeweils folgende Schicht liegt nicht in den Lücken der untern Schicht, sondern das Metallatom liegt über der Mitte der Verbindungslinie zweier Siliziumatome. Jedes Metallatom bekommt so 10 ungefähr äquidistante Si-Nachbarn ($6 + 4$) und 4 gleiche Nachbarn in wenig grösserm Abstand. Ein Si-Atom ist fast gleich weit entfernt von 5 M -Atomen und 5 Si-Atomen ($3\ Si + 3\ M$ derselben Schicht + je 1 Si + 1 M von der oberen und untern Schicht). Schon ohne genaue Kenntnis der Bindungsform kann man in diesem Fall auf metallische Leitfähigkeit schliessen; denn da die Zahl der gebundenen Nachbarn die Zahl der Elektronen von Anion und Kation übersteigt, sind Einfachbindungen ausgeschlossen. Es werden also solche mit Bindungszahl $n < 1$ zwischen den verschiedenen Nachbarn in Resonanz stehen. Dies bedingt nach PAULING [P 2] die Existenz einer unbesetzten gleichwertigen Bahn auf dem Metallatom. Da die Metallatome durch direkte Bindungen gekoppelt sind, ist die Voraussetzung für metallische Leitfähigkeit erfüllt (vgl. [R 2] und [N 2]).

Magnetismus und Leitungscharakter

Viele Verbindungen von Übergangselementen oder seltenen Erden besitzen ein magnetisches Moment, das von der unvollständig gefüllten d - oder f -Schale herrührt. Bei höhern Temperaturen sind diese Verbindungen daher paramagnetisch. Bei Verbindungen, welche das paramagnetische Ion in hinreichender Konzentration aufweisen, tritt unterhalb einer gewissen Temperatur (Curie- oder Néelpunkt) eine Orientierung der magnetischen Momente auf. Ob der Kristall nun ferromagnetisch, ferrimagnetisch oder antiferromagnetisch wird, hängt u. a. ab von der Zahl der nichtabgesättigten d - oder f -Elektronen und von der Struktur.

Antiferromagnetische Nichtleiter scheinen energetisch besonders günstig zu sein. Nichtleiter besitzen lokalisierte, abgesättigte Valenzelektronen und sind gewöhnlich stabiler als Legierungen mit nichtlokalisierten Elektronen, deren Spin nur im Mittel über den ganzen Kristall kompensiert wird. Unter den Halbleitern mit Übergangselementen wiederum sind die diamagnetischen ausgezeichnet. Dies äussert sich z. B. in einer Zunahme der Bildungswärme mit abnehmender Zahl ungepaarter d -Elektronen ($FeSb_2$, $s = 1: 3,6$; $CoSb_2$, $s = 1/2: 13,2$; $NiSb_2$, $s = 0$:

17,7 kcal/Mol [K 9]). Auffallend ist auch, dass die dem Skutterudit CoAs_3 ($s = 0$) analoge Eisenverbindung FeAs_3 ($s = 1/2$) nicht existiert. Durch antiferromagnetische Kopplung werden nun unterhalb des Néel-punktes auch die Momente der nichtbindenden d -Elektronen kompensiert, was eine weitere Erniedrigung der inneren Energie bewirkt.

Sowohl die chemische Bindung wie auch Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus sind durch quantenmechanische Austauscheffekte bedingt. Diese koppeln die Spins verschiedener Elektronen durch ein Potential der Form

$$A_{ik} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_k$$

$\mathbf{S}_i$ = Spinvektor in Einheiten $\hbar$, $-1/2 A_{ik}$ = Austauschintegral

$$A_{ik} = \int \psi_i^*(\mathbf{x}_i) \cdot \psi_k^*(\mathbf{x}_k) \cdot H \cdot \psi_i(\mathbf{x}_k) \cdot \psi_k(\mathbf{x}_i) \cdot d\tau.$$

Die gegenseitige Orientierung der Spins hängt vom Vorzeichen von A ab und kann durch etwa ein halbes Dutzend Austauschwechselwirkungen verursacht werden.

a) Direkter Austausch ($d-d$)

Historisch kommt an erster Stelle der direkte Austausch zwischen d -Schalen benachbarter Atome (interne Hundsche Kopplung der d -Elektronen wird natürlich bei allen Mechanismen vorausgesetzt). Diese direkte Wechselwirkung, welche ein räumliches Überlappen der Wellenfunktionen zweier Elektronen benachbarter Atome voraussetzt, ist auch für die chemische Bindung verantwortlich. Kovalente Bindung bedeutet Absättigung der Spinvalenz (σ -Bindung). Da die Spins antiparallel gekoppelt sind, ist in diesem Fall das Austauschintegral negativ. Will man den Ferromagnetismus allein durch direkten Austausch erklären, so muss man die Existenz eines positiven Austauschintegrals postulieren. Nach ZENER [Z 1] ist dieses jedoch immer negativ und die Bethekurve kommt durch Überlagerung einer zusätzlichen Kopplung ($s-d$) zustande.

Möglicherweise geschieht der «direkte Austausch» indirekt durch Hundsche Kopplung der Spins der diskreten (nichtbindenden) d -Elektronen mit den Spins der Bindungselektronen, so dass nur die Besetzung dieser bindenden Wellenfunktionen für den Leitungscharakter ausschlaggebend ist. Auch eine direkte Kopplung durch lokalisierte Elektronen in «antibonding states» kann nicht verantwortlich sein für ein metallisches Verhalten, falls diese Zustände bei allen Atomen besetzt sind, was sich in ganzzahligen Magnetonenwerten äussern muss.

b) Austausch innerhalb des Leitungsbandes ($s-s$)

Die Hundsche Regel gilt im Prinzip auch für Leitungselektronen. Der vollständigen Parallelstellung der Spins wirkt jedoch die kinetische Ener-

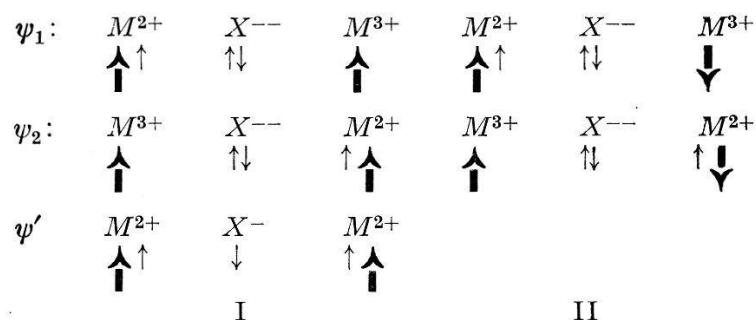
gie (Fermienergie) entgegen. Normalerweise ist die Energie minimal, wenn die Spins der einen Hälfte der Elektronen parallel, die der andern Hälfte antiparallel stehen. Bei nicht zu grosser Konzentration kann zwar nach BLOCH [B 8] die ausrichtende Tendenz der Austausch-Wechselwirkung überwiegen. Dieser Wirkung der Austauschenergie tritt aber die Korrelationsenergie der Elektronen entgegen. Überdies ist in Halbleitern die Konzentration der Ladungsträger viel zu klein, um wirksam zu sein.

c) Austausch d -Schale-Leitungsband (d -s)

Auch hier gilt die Hundsche Regel, die Kopplung ist also ferromagnetisch. Bei einer ferromagnetischen Anordnung der Ionen wird das Spingleichgewicht der s -Elektronen gestört, was zu einer Energieverminderung durch die d - s -Kopplung führt. Das Austauschintegral ergibt sich allgemein [Z 1] als Differenz zweier Terme, eines positiven Terms von der indirekten Kopplung der d -Spins über die Leitungselektronen und eines negativen Terms vom direkten d - d -Austausch, welcher mit zunehmendem Abstand rasch abfällt. Der d - s -Austausch setzt das Vorhandensein einer minimalen Konzentration von Leitungselektronen voraus. Er fällt deshalb für nichtentartete Halbleiter wohl ausser Betracht. Bei einem Halbleiter (mit sehr kleiner Aktivierungsenergie) müsste sonst unterhalb einer gewissen Temperatur die Magnetisierung infolge der Abnahme der Ladungsträgerkonzentration wieder verschwinden (analog der spontanen Polarisation im Seignettesalz).

d) Double Exchange [Z 2]

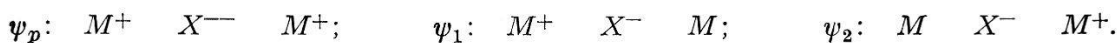
In Ionenverbindungen ist der Abstand der Kationen meist zu gross für direkte Wechselwirkung. Da die Konzentration der Leitungselektronen in den meisten Fällen zu klein ist, muss der Austausch indirekt über das Anion erfolgen. Sitzen verschiedenwertige Ionen auf kristallographisch gleichwertigen Gitterplätzen, so sind die Valenzelektronen nicht lokalisiert, sondern tauschen untereinander aus, so dass die effektive Wertigkeit auf allen Plätzen einen Mittelwert annimmt. Da die hin und her wandernden Valenzelektronen aus d -Niveaux kommen, wird dadurch die Orientierung der magnetischen Momente beeinflusst. Betrachten wir ein Anion mit zwei Nachbarkationen. Im Fall I besitzen die Zustände ψ_1



und ψ_2 gleiche Energie, nicht mehr jedoch im Fall II. Es wird deshalb im Fall I eine starke Resonanz zwischen den beiden Konfigurationen eintreten über den angeregten Zustand ψ' , d. h. der ferromagnetische Zustand wird stabilisiert. Der Austausch geschieht also durch gleichzeitigen Sprung eines d -Elektrons vom M^{2+} auf das Anion sowie eines p -Elektrons vom Anion auf das M^{3+} -Ion (Doppel-Austausch). Da dieser Übergang eines Elektrons von einem Kation zu einem Nachbarkation höherer Wertigkeit keine Aktivierungsenergie verlangt, muss die elektrische Leitfähigkeit metallischen Charakter haben. Die statistische Verteilung von M^{2+} - und M^{3+} -Ionen ergibt eine Art Störbandleitung der d -Elektronen. Das zeigt sich in der Abnahme des Widerstandes von Mischperowskiten, z. B. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ mit zunehmender Differenz der Konzentrationen der Mn^{3+} - und Mn^{4+} -Ionen [J 3, V 1].

e) Superexchange [K 8, A 3, V 2]

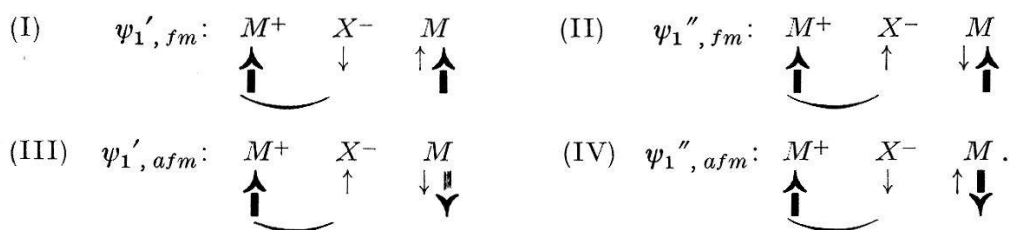
Die meisten antiferromagnetischen Substanzen sind Ionenkristalle wie MnF_2 , FeO , KNiF_3 , $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ usw. In einem rein polaren Kristall jedoch wäre ein indirekter Austausch überhaupt nicht möglich. Nun kommen aber in der Natur rein polare Bindungen gar nicht vor. Dem polaren Zustand ψ_p ist immer ein Anteil einer kovalenten Bindung überlagert (z. B. ψ_1 und ψ_2).



Sind die M^+ Ionen von Übergangselementen, so sind verschiedene polare Anordnungen gleicher Energie möglich:



Durch die Überlagerung der weniger polaren Zustände wird die Entartung des polaren Zustandes aufgehoben, die Energie nun abhängig von der relativen Orientierung der Spins der beiden Kationen



Welcher der vier möglichen Zustände realisiert wird, hängt ab 1. von der internen Kopplung des zusätzlichen Elektrons auf M und 2. von der Austauschkopplung des übriggebliebenen p -Elektrons des Anions mit dem Spin des andern Kations M^+ . Für die innere Kopplung gilt die

Hundsche Regel: wird das angeregte Elektron in eine weniger als halbvolle Schale eingelagert, so koppelt es parallel; es gelten also die asymmetrischen Zustände (I) und (III). Ist die d -Schale mindestens halbvoll, so wird es mit antiparallelem Spin eingebaut [(II) und (IV)]. Das Energieminimum erreicht man nach [A 3] durch antiferromagnetische Kopplung des p -Elektrons mit dem andern Kation. Sind interne und externe Kopplung gleicher Art, so tritt also Antiferromagnetismus, im andern Fall Ferromagnetismus auf. Danach erwartet man Antiferromagnetismus bei Verbindungen, deren Kationen eine mindestens halbvolle d -Schale aufweisen, Ferromagnetismus hingegen bei Verbindungen mit Mn^{3+} , Mn^{4+} , Cr^{2+} , V^{2+} ... Ionen. Magnetische Messungen zeigen, dass die Natur den Erwartungen im ersten Fall entspricht, jedoch höchstens teilweise im zweiten Fall. Das Modell ist in dieser Form also zu einfach.

Eine Ursache für das Auftreten von Antiferromagnetismus bei Cr- und V-Verbindungen kann in der Starkaufspaltung der d -Schale liegen. Ist der Abstand zwischen halbvoller Unterschale und nächsthöherem d -Niveau gross gegenüber der Austauschenergie, so gilt die Hundsche Regel nicht mehr für die gesamte d -Schale, sondern nur noch für die Unterschale. Die Kopplung wäre in diesem Fall antiferromagnetisch (z. B. bei Cr^{3+} -Ionen in Oktaederlücken).

Nach HEIKES [H 10] sollte ferromagnetische Superexchange-Kopplung auf metallische, antiferromagnetische dagegen auf nichtmetallische Leitfähigkeit führen. Effektiv liegt beim angeregten Zustand*) bei Superexchange eine ähnliche Situation vor, wie bei den beiden Ausgangszuständen bei Double exchange. Falls die Zahl der angeregten Zustände vergleichbar ist mit der Zahl der nichtangeregten, dann muss Störbandleitung auftreten wie bei Double exchange. Falls die Zahl der angeregten Anionen aber klein ist, wirken sich diese nur wie Störstellen in einem Halbleiter aus. Immerhin dürfte es kaum möglich sein, Eigenleitung im ferromagnetischen Temperaturgebiet festzustellen, da auch die Zahl der Anregungen bei höherem Curiepunkt grösser wird.

Wenn man den Übergang des p -Elektrons zum Kation als kovalente Bindung und die interne Kopplung als eine Wechselwirkung zwischen den innern d -Elektronen und dem bindenden Elektron des Kations (das in diesem Fall nicht unbedingt in ein d -Niveau eingelagert werden muss) betrachtet, so bleiben die Bindungen nach wie vor abgesättigt. Die kovalenten p -Bindungen, welche die Anionen z. B. im NaCl-Gitter betätigen können, sind ja auch nie Einfachbindungen, sondern höchstens p^3 -Halb-

*) Die Begriffe «Grundzustand» und «angeregter Zustand» sollten allerdings nicht allzu wörtlich interpretiert werden, da sie nur über die an sich willkürliche Zerlegung des Hamilton-Operators zur störungstheoretischen Näherungslösung der Schrödinger-Gleichung Auskunft geben.

c) Fehlen direkter Kation-Kation-Bindungen, sofern unbesetzte Bahnen energetisch gleichwertig sind mit besetzten Bahnen des Kations (was wahrscheinlich Voraussetzung ist für ferromagnetischen direkten Austausch).

Tabelle 6

Magnetische Daten von ferromagnetischen Verbindungen mit NiAs- und MnP-Struktur; n_f , n_p = ferromagnetische bzw. paramagnetische Magnetonenanzahl

	c/a	$n_f(\mu_{\text{Bohr}})$	erw. f. HL	$n_p(\mu_{\text{Bohr}})$
CrTe	1,56	2,39 ^{a)} 2,45 ^{b)}	2 oder 4	3,99 ^{b)} 4,0 ^{c)} 4,06 ^{d)}
MnAs	1,53	3,40 ^{e)}	2 oder 4	
MnSb	1,40	3,53 ^{e)}	2 oder 4	4,10 ^{f)}
MnBi	1,42	3,52 ^{e)} 3,13 ^{g)}	2 oder 4	
MnSn	1,24	1,23 ^{e)}	3	4,55 ^{f)}
MnP		1,2 ^{h)}	2 oder 4	2,85 ⁱ⁾ 3,69 ^{k)}
MnAs				4,58 ^{f)} 4,20 ^{k)} 3,87 ^{k)}
^{a)} [G 10, G 11] ^{b)} [L 5] ^{c)} [H 7] ^{d)} [H 5] ^{e)} [G 9] ^{f)} [S 3] ^{g)} [T 1] ^{h)} [G 12] ⁱ⁾ [F 1] ^{k)} [B 2]				

Bei der Suche nach einem ferromagnetischen Halbleiter kann man wegen a) und c) jene ferromagnetischen Verbindungen gleich ausser Betracht lassen, welche in einem typischen Metallgitter kristallisieren, z. B. Mn_2Sb , FeB , Fe_4N

Nach b) muss das magnetische Moment im ferromagnetischen und paramagnetischen Temperaturgebiet der Zahl der nichtbindenden und intern nicht abgesättigten d -Elektronen entsprechen. Die Bedingung c) ist im allgemeinen schwierig zu prüfen. M - M -Bindungen bewirken fast durchwegs metallischen Charakter.

Als Folge von a) und b) scheiden auch die Verbindungen vom NiAs-Typ aus, da weder ihre Achsenverhältnisse c/a noch die gemessenen magnetischen Momente den für Halbleiter erwarteten Werten entsprechen.

Auch das magnetische Moment der im B31-Typ kristallisierenden Verbindung MnP entspricht nicht den Erwartungen ($n_f = 2 \mu_{\text{Bohr}}$ für d^2sp^3 - oder $4 \mu_{\text{Bohr}}$ für p^3 -Halbbindungen).

Das magnetische Moment von Cr_7S_8 , Fe_7S_8 und Fe_7Se_8 rührt von Ferromagnetismus her. Im Anionengrundgitter ist jede zweite Schicht der Oktaederlücken nur zu 3/4 mit Metallionen besetzt, wovon 2/3 dreiwertig sind. Die Momente der antiferromagnetisch gekoppelten Schichten heben sich somit nicht mehr auf.

Verbindungen mit Ilmenit-, Granat- und Perowskitstruktur sind Isolatoren oder Halbleiter, die nach aussen wohl ein resultierendes magnetisches Moment zeigen können, welches aber wie bei den Ferriten vom Spinelltyp durch antiferromagnetische Kopplung verschiedenwertiger

Ionen zustande kommt. Beispiele sind NiMnO_3 (Ilmenit [B 5]) und HoFeO_3 (Perowskit [B 10, B 12]).

Beim CoMnO_3 [B 11] soll das resultierende Moment vom nichtkompensierten Bahnmoment herrühren (orbital ferrimagnetism), da sich die Spins der Co^{2+} - und der Mn^{4+} -Ionen aufheben.

Die überwiegende Mehrzahl der bekannten magnetischen Verbindungen scheidet also schon nach kurzer Betrachtung aus. In der Literatur findet man Angaben über sogenannten Ferromagnetismus folgender sicher nichtmetallischer Verbindungen:



Obwohl im Fall des K_2S_3 die Aussagen über die angebliche Umwandlung von Diamagnetismus in Ferromagnetismus bei -50°C [K 5] von den Verfassern selbst widerrufen wurden [K 6], wird diese Verbindung noch immer in Büchern und zusammenfassenden Artikeln über Ferromagnetismus angeführt.

Der Curiepunkt von AgF_2 sollte nach [G 8] bei ungefähr -110°C liegen. Wir konnten jedoch an AgF_2 selbst in flüssiger Luft kein Anzeichen von Ferromagnetismus feststellen. Die viel zu kleine Magnetisierung (auch im paramagnetischen Gebiet) bestätigt die Auffassung, dass es sich bei jener Substanz um nicht völlig kompensierten Antiferromagnetismus der nichtstöchiometrischen Verbindung gehandelt haben dürfte (vgl. [D 4]).

Der sehr schwache Magnetismus [H 15, M 4] des $\gamma\text{-FeO(OH)}$ dürfte vom ferrimagnetischen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ herrühren, in welches es sich mit der Zeit umwandelt. Durch Superexchange ist beim Fe^{3+} -Ion nur Antiferromagnetismus möglich.

DZYALOSHINSKY [D 3], [D 4] zeigte, dass schwacher Ferrimagnetismus auftreten kann in antiferromagnetischen Kristallen, bei welchen eine Abweichung der exakten Antiparallelstellung der Spins ein resultierendes Moment liefert, ohne aber die Gittersymmetrie zu stören. Damit konnte er das unterschiedliche magnetische Verhalten isomorpher Verbindungen auf die verschiedene Anordnung und Orientierung der Spins zurückführen, so z. B. beim rein antiferromagnetischen FeCO_3 und bei den schwach ferrimagnetischen MnCO_3 und CoCO_3 . Gleiche Struktur besitzt auch NiCO_3 , dessen Sättigungsmoment (das bei 25 kOe noch nicht erreicht wird) beträchtlich grösser ist, zirka 30% des für ferromagnetische Kopplung erwarteten Wertes.

DZYALOSHINSKY-Ferrimagnetismus kann ebenfalls in Verbindungen mit Rutilstruktur [D 3] auftreten, wodurch sich das magnetische Verhalten von NiF_2 [S 9] erklären lässt. Auch der Ferrimagnetismus des NaNiF_3 [R 4] hängt mit der Gittersymmetrie und der Spinordnung zusammen. Während das rein kubische KNiF_3 (Perowskittyp) antiferro-

Viele der Pseudo-Ferromagnetika besitzen eine solche Schichtstruktur, so auch KCrS_2 . Nach [R 6] befolgt KCrS_2 das Curie-Weiss-Gesetz mit $\Theta_p = 116^\circ \text{K}$ und $n \approx 4,0 \mu_{\text{Bohr}}$. In flüssiger Luft soll es ferromagnetisch sein. Das hexagonale Gitter vom NaHF_2 -Typ ist aufgebaut aus Schichten in der Reihenfolge Cr-S-K-S-Cr-S- ... (deformierte kKP von S-Ionen, $c = 4 c_0$, vgl. Seite 620).

Zwei Chromschichten werden also durch zwei Schwefel- und eine Kaliumschicht voneinander getrennt. Innerhalb der Cr-Schicht müssen die Momente ferromagnetisch geordnet sein; das erklärt den positiven Wert von Θ_p . Die Kopplung der Schichten untereinander dürfte antiferromagnetisch und äusserst schwach sein. Die Art dieser Wechselwirkung ist unklar. Für die Kopplung innerhalb der Schicht machten die Autoren direkten Austausch verantwortlich und interpretierten die Abhängigkeit des paramagnetischen Curiepunktes vom Cr-Cr-Abstand im Sinne einer Bethekurve. Die Funktion $\Theta_p(d_{\text{Cr-Cr}})$ würde jedoch bei ca. $3,50 \text{ \AA}$ ihr Vorzeichen wechseln. Isomorphe Verbindungen mit kürzerem Cr-Cr-Abstand sollten danach antiferromagnetisch geordnete Schichten aufweisen, was bei einer hexagonalen Schicht geometrisch unmöglich ist. So wird bei den Alkalichromiten nur die Stärke, nicht jedoch die Art der magnetischen Kopplung ändern.

Der Magnetismus des KCrS_2 kann seine Ursache haben in einer Abweichung von der Stöchiometrie (es sind Mischkristalle $\text{KCrS}_2 \cdot x \text{Cr}_2\text{S}_3$ möglich) oder einem fast völligen Fehlen der Kopplung zwischen den einzelnen Schichten.

In diesen Zusammenhang gehören auch die Alkaliferrite (MFeO_2 ; $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), welche nach HILPERT [H 12] schwachen Ferromagnetismus zeigen sollen. Die Néelpunkte dieser Verbindungen müssen zwischen 90° und 300°K liegen. Die Grösse des magnetischen Moments (NaFeO_2 z. B. ergab $40/100$ der Magnetisierung von Eisen) beweist, dass es sich um antiferromagnetische Kristalle handelt, bei denen unterhalb des Néelpunktes infolge nichtvollständiger Kompensation der Spins der Untergitter ein schwacher Ferrimagnetismus entsteht.

Ein weiterer Pseudo-Ferromagnet ist CrF_3 . Diese Verbindung kristallisiert im ReO_3 -Typ, der aus dem Perowskittyp durch Entfernen des Ca entsteht. Der Temperaturverlauf der Suszeptibilität χ ist oberhalb 70°K der eines typischen Antiferromagneten ($\Theta_p = -120^\circ$ [K 3], bzw. -133° [B 6] und $n = 3,89 \mu_{\text{Bohr}}$). Bei 63°K wird die Substanz scheinbar ferromagnetisch, d. h. χ wächst sehr stark und wird H-abhängig. Die Magnetisierung entsteht auch hier wieder durch unvollständige Kompensation der Momente der einzelnen Chromschichten oder die Existenz von Cr^{2+} -Ionen. Die antiferromagnetische Spinordnung wurde von [W 4] bestimmt (ferromagnetische Schichten in $\{111\}$).

Der von BERTHIER (zitiert in [S 2]) festgestellte Ferromagnetismus des NaFeS_2 dürfte von einem Zersetzungsprodukt herrühren. Das von uns durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 , Eisen- und Schwefelpulver hergestellte NaFeS_2 zeigte bis 90°K keinen Ferromagnetismus; jedoch deu-

Tabelle 7
Verbindungen mit NaHF_2 -Struktur

	Cr-Cr (Å)	Θ_p ($^\circ\text{K}$)
NaCrS_2	3,53	+ 37 ^a)
KCrS_2	3,62	+ 116 ^a)
KCrSe_2	3,71	$\approx$ + 70 ^b)
LiCrO_2	2,88	
NaCrO_2	2,96	
CuCrO_2	2,97	
AgCrO_2	2,94	
NaFeO_2	3,02	
CuFeO_2	3,03	
AgFeO_2		
a) [R 6] b) [R 5]		

tete die Krümmung der beobachteten $1/\chi$ - T -Kurve auf überlagerten Ferrimagnetismus hin.

KFeS_2 , nach demselben Verfahren hergestellt, ist wesentlich beständiger. Die Struktur der nadelförmigen Kristalle lässt sich beschreiben als kKP von S-Ionen, in welche K-Ionen und Fe-Ionen kettenförmig in Tetraederlücken längs der c -Achse eingelagert sind ($\text{Fe-Fe} \approx 2,7\text{ Å}$). KFeS_2 zeigt keine Spur von Ferromagnetismus und befolgt das Curie-Weiss-Gesetz mit einem negativen Wert für Θ_p .

CoS_2

Das im Pyritgitter kristallisierende CoS_2 wird unterhalb 110°K [N 1, B 4] ferromagnetisch. Die Sättigungsmagnetisierung entspricht einer Magnetonenzahl $n_f = 0,84 \mu_{\text{Bohr}}$ [N 1]. Oberhalb des Curiepunkts befolgt χ das Curie-Weiss-Gesetz mit $\Theta_p = + 161^\circ$ [N 1], bzw. $+ 150^\circ$ [H 4] und $n_p = 1,85 \mu_{\text{Bohr}}$ [N 1], bzw. $1,99 \mu_{\text{Bohr}}$ [H 4]. Für einen ferromagnetischen Halbleiter erwarten wir $n_f = 1 \mu_{\text{Bohr}}$, $n_p = 1,73 \mu_{\text{Bohr}}$ (falls das Bahnmoment unterdrückt ist). Auf Grund der magnetischen Daten sind zwei verschiedene Elektronenkonfigurationen möglich: $3d\epsilon^6 3d\gamma^1$ (und $4s4p^3 4d^2$ -Bindung) und $3d\epsilon^6 4d^1$ (mit $3d^2 4s4p^3$ -Bindung). Während im ersten Fall Halbleitung nicht zum vornherein ausgeschlossen ist, benimmt sich im 2. Fall das $4d$ -Elektron wie ein überzähliges ungebun-

denes Valenzelektron (da seine Energie praktisch übereinstimmt mit derjenigen der Valenzelektronen). Die unvollständige Absättigung der äusseren Elektronen hätte metallische Leitfähigkeit zur Folge, unabhängig von der Art der magnetischen Kopplung.

Da immerhin eine gewisse Chance bestand, dass CoS_2 ein Halbleiter sei, versuchten wir seinen Leitungscharakter experimentell zu bestimmen. Die Schwierigkeit liegt nur in der Probenherstellung. Wie die meisten Verbindungen vom Typ C2 und C18 schmilzt CoS_2 nicht unzersetzt. Man muss CoS_2 daher chemisch oder durch Sintern unterhalb der Zerfallstemperatur herstellen. Wir pressten ein inniges Gemisch von Co- und S-Pulver mit 5 t zu Zylindern von 9 mm Durchmesser, welche in evakuierten Quarzglasröhrchen während 2÷8 Wochen zwischen 500° und 700°C gesintert wurden. Die so erhaltenen teilweise stark porösen Proben zeigten jedoch bis 550°C kein Halbleiterverhalten. An der Luft wandelt sich die Verbindung langsam um, wodurch der Widerstand stark erhöht wird.

Eine Probe $(\text{Co}_{0,25} \text{Ni}_{0,75})\text{S}_2$ wurde oberhalb 180°C halbleitend, während an $(\text{Co}_{0,5} \text{Ni}_{0,5})\text{S}_2$ keine Halbleitung festgestellt werden konnte.

Man darf aus diesen Versuchen jedoch noch nicht unbedingt auf den metallischen Charakter des reinen, stöchiometrischen CoS_2 -Kristalls schliessen. Auffallend ist allerdings, dass es uns auch bei den isoelektronischen (aber nicht ferromagnetischen) Verbindungen NiPS , NiAsS , NiSbS und CoSe_2 bisher nicht gelang, halbleitende Proben herzustellen. Ob das metallische Verhalten der Leitfähigkeit eine Folge der Elektronenkonfiguration des Kations ist oder nur durch Verunreinigungen und Abweichung von der Stöchiometrie bedingt ist, kann experimentell erst sicher entschieden werden, wenn reine Einkristalle vorliegen.

CrO_2

CrO_2 ist unterhalb 120°C ferromagnetisch [$\Theta_f = 115^\circ\text{C}$ [A 4], 116° [M 3], 121°C [G 13]]. Es wird üblicherweise hergestellt durch Zersetzung von CrO_2Cl_2 bei 360°C. Nach dieser Methode erhält man ferromagnetische Schichten CrO_x , welche jedoch höchstens 80% CrO_2 enthalten. Eine Trennung des CrO_2 vom antiferromagnetischen Cr_2O_3 ist nicht möglich. Sowohl die Struktur [M 3, G 13] wie auch die Sättigungsmagnetisierung [G 13, M 3] wurden an solchen Gemischen bestimmt. Pulveraufnahmen unserer Schichten zeigten die Linien der Rutilstruktur und schwächere Linien des Cr_2O_3 , daneben aber noch zwei, drei Linien, welche sich nicht zuordnen liessen. ARIYA und Mitarbeitern [A 4] gelang es, durch Zersetzung von CrO_3 bei 450°C und 200 Atm. Druck $\text{CrO}_{1,98}$ herzustellen. Ihre Pulveraufnahmen ergaben eine doppelt so grosse Elementarzelle, wie bei VO_2 ($a = 4,394 \text{ \AA}$, $c = 5,77 \text{ \AA}$ nach [A 4], während nach [G 2] $a = 4,41 \text{ \AA}$, $c = 2,91 \text{ \AA}$ und nach [M 3] $a = 4,41 \text{ \AA}$, $c = 2,86 \text{ \AA}$).

Das von GUILLAUD [G 13] an Pulver mit 50% CrO_2 gemessene Sättigungsmoment ($n_f = 2,07 \mu_{\text{Bohr}}$) stimmt mit dem für ein Nichtmetall erwarteten Wert überraschend gut überein. Das paramagnetische Moment ergab sich bei $\text{CrO}_{1,98}$ [A 4] zu $n_p = 2,55 \mu_{\text{Bohr}}$ (erwartet $2,83 \mu_{\text{Bohr}}$).

Vernachlässigen wir die Verzerrungen und rechnen wir mit dem idealisierten Rutilgitter, so bilden die Chromionen ein raumzentriertes tetra-

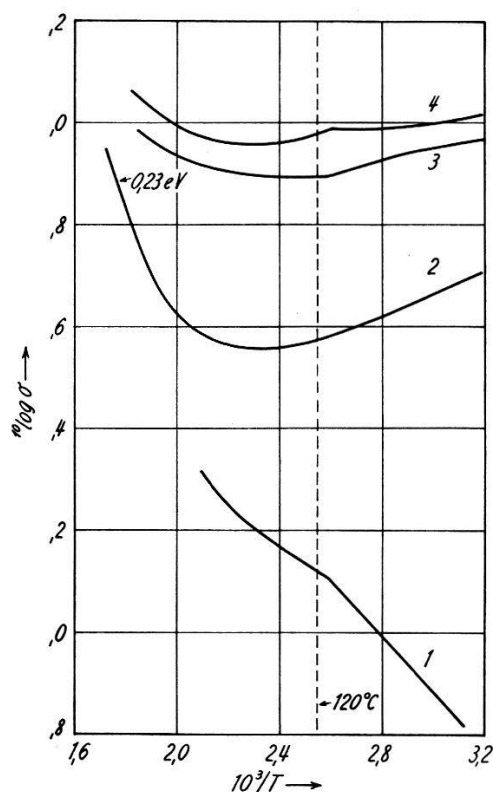


Fig. 8

Elektrische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 - CrO_2 -Schichten.
Zunehmender CrO_2 -Gehalt in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4
(σ in willkürlichen Einheiten, T in $^\circ\text{K}$)

gonales Gitter. Während beim MnO_2 mit halbvoller $d\varepsilon$ -Schale Antiferromagnetismus auftreten muss, erlaubt die Besetzung der $d\varepsilon$ -Schale mit 2 Elektronen beim CrO_2 ferromagnetische Kopplung durch Superexchange nach [A 3, V 2]. Der Winkel $\text{Cr}(000)\text{-O-Cr}(1/2\ 1/2\ 1/2)$ beträgt 129° , der Winkel $\text{Cr}(000)\text{-O-Cr}(001)$ 102° . Die indirekte Kopplung in Richtung der c -Achse dürfte somit äusserst gering sein (durch die gleiche p -Bahn). Hingegen beträgt der Cr-Cr-Abstand längs der c -Achse nur $2,91 \text{ \AA}$, so dass auch direkter Austausch möglich ist.

In älteren Arbeiten figuriert Cr_5O_9 als Halbleiter. Aus den Widerstandsmessungen von SACHSE [S 1] lässt sich eine Aktivierungsenergie $\Delta E \approx 0,5 \text{ eV}$ ermitteln. Allerdings ergeben seine Messungen keine Unstetigkeit am Curiepunkt; denn ausser einer Modifikation des Streugesetzes (Ände-

rung der Beweglichkeit) erwarten wir beim Curiepunkt auch eine Änderung der Aktivierungsenergie, da im paramagnetischen Temperaturgebiet der Einfluss der spontanen Magnetisierung auf die Bänderstruktur wegfällt.

Eigene Leitfähigkeitsmessungen an CrO_x -Schichten mit $30 \div 80\%$ CrO_2 ergaben z. T. Kurven ähnlich derjenigen von [S 1], daneben aber auch solche, die beim Curiepunkt eine Unstetigkeit des Temperaturkoeffizienten zeigen (Fig. 8).

Leider sind die experimentellen Resultate bis jetzt zu wenig eindeutig, um sichere Schlüsse zuzulassen. Immerhin schliessen sie Halbleitung bei reinem CrO_2 nicht aus.

Schlussbemerkungen

Heute konzentriert sich das Interesse in zunehmendem Masse auf Halbleiter mit besonderen Eigenschaften, wie Photoleiter, Phosphore, ferromagnetische Isolatoren, ferroelektrische und gleichzeitig ferrimagnetische Halbleiter, durchsichtige Ferrimagnetika (Granate) usw. Da Halbleiter in manchen Beziehungen «durchsichtiger» sind als Metalle, scheint es aussichtsreich, z. B. magnetische Wechselwirkungen an antiferromagnetischen, ferrimagnetischen oder (falls solche existieren) ferromagnetischen Halbleitern zu studieren. Tatsächlich hat man in den letzten Jahren auf diesem Gebiet beträchtliche Fortschritte gemacht. Bis jetzt wurde allerdings noch kein ferromagnetischer Halbleiter gefunden, obwohl schon Theorien für die Leitfähigkeit auf Grund verschiedener Modelle ausgearbeitet wurden [M 5, H 14, I 1]. Sicher ist, dass ferromagnetischer Superexchange und Halbleitung sich nicht ausschliessen (MnF_3). Durch indirekten Austausch können jedoch nur ferromagnetische Schichten gebildet werden; senkrecht zu diesen Schichten wirkt die indirekte Kopplung immer antiferromagnetisch.

In Kristallen, bei welchen die 3. Achsenrichtung nicht gleichwertig ist, könnte möglicherweise durch einen andern Kopplungsmechanismus Parallelorientierung der ferromagnetischen Ebenen erreicht werden.

Halbleiter zeichnen sich gegenüber den Metallen durch die starke Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration aus. Ferromagnetische Halbleiter wären deshalb vorzüglich geeignet zum Studium des Zusammenhangs zwischen Magnetismus und Leitungselektronen. Eine starke Temperaturabhängigkeit ist bei ferri- und ferromagnetischen Halbleitern für die ordentlichen wie auch für die ausserordentlichen Koeffizienten der galvanomagnetischen und magnetooptischen Effekte (vgl. [B 14]) zu erwarten. Während an ferromagnetischen Metallen die Karplus-Luttinger-Beziehung [K 2] zwischen ausserordentlichem Hall-Koeffizienten und spezifischem elektrischem Widerstand mehrfach ge-

prüft wurde, liegen noch keine solchen Messungen an ferrimagnetischen Nichtmetallen vor.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. BUSCH, auch an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfe herzlich zu danken. Ferner danke ich dem Verein zur Förderung der Festkörperphysik für die Gewährung finanzieller Mittel.

Literaturverzeichnis

- [A 1] N. CH. ABRIKOSOV und W. F. BANKINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 108, 627 (1956). – [A 2] N. CH. ABRIKOSOV, Isv. Akad. Nauk, Ser. fis. 21, 141 (1957). – [A 3] P. W. ANDERSON, Phys. Rev. 79, 350 (1950). – [A 4] S. M. ARIYA, S. A. SCHTSCHUKAREV und W. B. GLUSCHKOWA, Shur. obschtsch. chim. 23, 1241 (1953).
- [B 1] J. J. BANEWICZ und R. LINDSAY, Phys. Rev. 104, 318 (1956). – [B 2] L. F. BATES, Phil. Mag. 8, 714 (1929). – [B 3] R. BENOIT, Compt. rend. 234, 2174 (1952). – [B 4] R. BENOIT, J. chim. phys. 52, 119 (1955). – [B 5] E. F. BERTAUT und F. FORRAT, J. Appl. Phys. 29, 247 (1958). – [B 6] H. BIZETTE und B. TSAÏ, Compt. rend. 211, 252 (1940). – [B 7] H. BIZETTE und B. TSAÏ, Compt. rend. 241, 546 (1955). – [B 8] F. BLOCH, Z. Phys. 57, 545 (1929). – [B 9] F. BØHM, F. GRØNVOLD, H. HARALDSEN und H. PRYDZ, Acta chem. Scand. 9, 1510 (1955). – [B 10] R. M. BOZORTH, V. KRAMER und J. P. REMEIK, Phys. Rev. Letters 1, 3 (1958). – [B 11] R. M. BOZORTH und D. E. WALSH, J. Phys. Chem. Solids 5, 299 (1958). – [B 12] R. M. BOZORTH, H. J. WILLIAMS und D. E. WALSH, Phys. Rev. 103, 572 (1956). – [B 13] G. BUSCH und F. HULLIGER, Helv. Phys. Acta 31, 301 (1958). – [B 14] G. BUSCH, F. HULLIGER und R. JAGGI, Helv. Phys. Acta 31, 3 (1958).
- [C 1] S. CHIBA, J. Phys. Soc. Japan 10, 837 (1955). – [C 2] L. CORLISS, N. ELLIOT und J. HASTINGS, Phys. Rev. 104, 924 (1956).
- [D 1] W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ und J. KOOLHAAS, Physica 7, 57 (1940). – [D 2] L. D. DUDKIN, Shur. tech. fis. 28, 240 (1958). – [D 3] I. E. DZIALOSHINSKY, Shur. exp. teor. fis. 33, 1454 (1957). – [D 4] I. E. DZIALOSHINSKY, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- [E 1] N. ELLIOTT, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1958 (1937).
- [F 1] G. FOËX, Bull. Soc. chim. France 1949, D 157. – [F 2] G. FOËX, Helv. Phys. Acta 26, 199 (1953). – [F 3] G. FOËX und M. GRAFF, Compt. rend. 209, 160 (1939).
- [G 1] F. M. GALPERIN und T. M. PEREKALINA, Dokl. Akad. Nauk SSSR 69, 19 (1949). – [G 2] O. GLEMSER, U. HAUSCHILD und F. TRÜPEL, Z. anorg. allg. Chem. 277, 113 (1954). – [G 3] J. B. GOODENOUGH, Phys. Rev. 100, 564 (1955). – [G 4] J. B. GOODENOUGH, Quart. Progr. Rep., Solid State Res., Lincoln Lab. MIT, 1. Aug. 1958, 67. – [G 5] W. GORDY und W. J. O. THOMAS, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956). – [G 6] N. P. GRASHDANKINA und I. G. FAKIDOV, Isv. Akad. Nauk, Ser. fis. 21, 1116 (1957). – [G 7] F. GRØNVOLD und E. JACOBSEN, Acta Chem. Scand. 10, 1440 (1956). – [G 8] E. GRUNER und W. KLEMM, Naturwiss. 25, 59 (1937). – [G 9] CH. GUILLAUD, Diss. Strasbourg 1943. – [G 10] CH. GUILLAUD, Compt. rend. 222, 1224 (1946). – [G 11] CH. GUILLAUD und S. BARBEZAT, Compt. rend. 222, 386 (1946). – [G 12] CH. GUILLAUD und H. CREVEAUX, Compt. rend. 224, 266 (1947). – [G 13] CH. GUILLAUD, A. MICHEL und J. BENARD, Compt. rend. 219, 58 (1944).
- [H 1] H. HARALDSEN, Z. anorg. allg. Chem. 246, 169, 195 (1941). – [H 2] H. HARALDSEN, F. GRØNVOLD und T. HURLEN, Z. anorg. allg. Chem. 283, 143 (1956). – [H 3] H. HARALDSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 220, 183 (1934). – [H 4] H. HARALDSEN und W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. 223, 409 (1935). –

[H 5] H. HARALDSEN und E. KOWALSKI, *Z. anorg. allg. Chem.* **224**, 329 (1935). – [H 6] H. HARALDSEN und F. MEHMED, *Z. anorg. allg. Chem.* **239**, 369 (1938). – [H 7] H. HARALDSEN und A. NEUBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **234**, 353 (1937). – [H 8] H. HARALDSEN, R. ROSENQVIST, *Kjemi Bergvesen Met.* **3**, 81 (1941). – [H 9] H. HARTMANN, *Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage*, Springer-Verlag 1954. – [H 10] R. R. HEIKES, *Phys. Rev.* **99**, 1232 (1955). – [H 11] T. HIHARA, M. MURAKAMI und E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 743 (1957). – [H 12] S. HILPERT, A. WILLE und A. LINDNER, *Z. phys. Chem. B* **18**, 291 (1932). – [H 13] E. HIRAHARA und M. MURAKAMI, *J. Phys. Chem. Solids* **7**, 281 (1958). – [H 14] T. HIRONE und S. MIYAHARA, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **24**, 560 (1942); *Sci. Rep. Res. Inst. Tōhoku Univ.* **4 A**, 369 (1952). – [H 15] L. J. E. HOFER und S. WELLER, *Science* **106**, 470 (1947).

[I 1] JU. P. IRCHIN und E. A. TUROV, *Fis. Met. Metalloved.* **4**, 9 (1957).

[J 1] L. C. JACKSON, *Nature* **123**, 279 (1929). – [J 2] F. JELLINEK, *Acta Cryst.* **11**, 620 (1957). – [J 3] G. H. JONKER und J. H. VAN SANTEN, *Physica* **16**, 337 (1950).

[K 1] T. KAMAGAICHI, T. HIHARA, H. TAZAKI und E. HIRAHARA, *J. Phys. Soc. Japan* **11**, 606 (1956). – [K 2] R. KARPLUS und J. M. LUTTINGER, *Phys. Rev.* **95**, 1154 (1954). – [K 3] W. KLEMM und E. KROSE, *Z. anorg. allg. Chem.* **253**, 226 (1947). – [K 4] W. KLEMM und W. SCHÜTH, *Z. anorg. allg. Chem.* **210**, 33 (1933). – [K 5] W. KLEMM und H. SODOMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **225**, 273 (1935). – [K 6] W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER, *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 281 (1939). – [K 7] W. C. KOEHLER und E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957). – [K 8] H. KRAMERS, *Physica* **1**, 182 (1934). – [K 9] O. KUBASCHEWSKI und E. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd ed., Pergamon Press 1958.

[L 1] F. LAVES, *Naturwiss.* **29**, 244 (1941). – [L 2] F. LAVES und H. J. WALLBAUM, *Z. angew. Mineral.* **4**, 17 (1943). – [L 3] J. W. LEECH und A. J. MANUEL, *Proc. Phys. Soc.* **69 B**, 210 (1956). – [L 4] F. K. LOTGERING, *Philips Res. Rep.* **2**, 337 (1956). – [L 5] F. K. LOTGERING und E. W. GORTER, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 238 (1957).

[M 1] A. MAGNELI und G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955). – [M 2] B. T. MATTHIAS, E. CORENZWIT und C. E. MILLER, *Phys. Rev.* **93**, 1415 (1954). – [M 3] A. MICHEL und J. BENARD, *Bull. Soc. chim. France* **10**, 315 (1943). – [M 4] A. MICHEL und M. GALLISSOT, *Compt. rend.* **206**, 1252 (1938). – [M 5] S. MIYAHARA, *Phys. Rev.* **55**, 105 (1939); *Z. Phys.* **113**, 247 (1939). – [M 6] E. MOOSER und W. B. PEARSON, *J. Electronics* **1**, 629 (1956).

[N 1] L. NEEL und R. BENOIT, *Compt. rend.* **237**, 444 (1953).

[P 1] W. PALMER, *J. Appl. Phys.* **25**, 125 (1954). – [P 2] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947); *Proc. Roy. Soc.* **196**, 343 (1949); *Proc. Nat. Acad. Sci.* **36**, 533 (1950). – [P 3] L. PAULING und A. M. SOLDATE, *Acta Cryst.* **1**, 212 (1948).

[R 1] P. R. RAY und D. N. SEN, *J. Indian Chem. Soc.* **25**, 209 (1948). – [R 2] D. A. ROBINS, *Phil. Mag.* **3**, 313 (1958). – [R 3] T. ROSENQVIST, *Acta Met.* **1**, 761 (1953). – [R 4] W. RÜDORFF und J. KÄNDLER, *Naturwiss.* **44**, 418 (1957). – [R 5] W. RÜDORFF, W. R. RUSTON und A. SCHERHAUFER, *Acta Cryst.* **1**, 196 (1948). – [R 6] W. RÜDORFF und K. STEGEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 376 (1943).

[S 1] H. SACHSE, *Z. Phys.* **70**, 539 (1931). – [S 2] R. SCHNEIDER, *Pogg. Ann.* **138**, 299 (1869). – [S 3] A. SERRES, *J. phys. Radium* **8**, 146 (1947). – [S 4] A. SERRES, *J. phys. Radium* **14**, 689 (1953). – [S 5] V. P. SHUSE und A. R. REGEL, *Shur. tech. fis.* **25**, 978 (1955). – [S 6] A. I. SNOW, *Phys. Rev.* **85**, 365 (1952); *Revs. Mod. Phys.* **25**, 127 (1953). – [S 7] I. L. SOKOL'SKAJA, *Soviet Phys. Tech. Phys.* **2**, 108 (1957). – [S 8] C. F. SQUIRE, *Phys. Rev.* **56**, 961 (1939). – [S 9] J. W. STOUT und L. M. MATARRESE, *Phys. Rev.* **94**, 1792 (1954).

[T 1] K. THIELMANN, *Ann. Phys.* 37, 41 (1940). – [T 2] I. TSUBOKAWA, *J. Phys. Soc. Japan* 13, 1432 (1958).

[U 1] E. UCHIDA, *J. Phys. Soc. Japan* 10, 517 (1955); 11, 465 (1956). – [U 2] E. UCHIDA und H. KONDOH, *J. Phys. Soc. Japan* 10, 357 (1955). – [U 3] E. UCHIDA und H. KONDOH, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 21 (1956). – [U 4] E. UCHIDA, H. KONDOH und N. FUKUOKA, *J. Phys. Soc. Japan* 11, 27 (1956).

[V 1] J. H. VAN SANTEN und G. H. JONKER, *Physica* 16, 599 (1950). – [V 2] J. H. VAN VLECK, *J. phys. Radium* 12, 262 (1951).

[W 1] B. T. M. WILLIS, *Acta Cryst.* 6, 425 (1953). – [W 2] E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.* 110, 1205 (1958). – [W 3] E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER und M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.* 110, 638 (1958). – [W 4] E. O. WOLLAN, H. R. CHILD, W. C. KOEHLER und M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.* 112, 1132 (1958).

[Z 1] C. ZENER, *Phys. Rev.* 81, 440 (1951); 83, 299 (1951). – [Z 2] C. ZENER, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951).
