

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 41 (1968)

**Heft:** 6-7

**Artikel:** Zur Systematik der Kristallstrukturen einiger B-B-Phasen

**Autor:** Schubert, K.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-113985>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 21.12.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

granted, then the mathematical transformations effective in diffraction analysis must apply regardless of the original source of the intensity space, whether X-ray or electron diffraction, or morphological analysis.

Many of these ideas took form during 1961–62 when with the kind encouragement of Dr. BUSCH, I visited the Festkörper Institute of the ETH. The National Science Foundation and the Graduate School of the University of New Hampshire have supported these efforts.

### References

- [1] BRAVAIS, A., *Etudes Cristallographiques* (Gauthier-Villars, Paris 1866), p. 167 et seq.
- [2] DONNAY, J. D. H., HARKER, D., *Am. Mineral.* 22, 446 (1937).
- [3] VON LAUE, M., *Z. Kryst.* 103, 124 (1942).
- [4] WULFF, G., *Z. Kryst.* 34, 449, 512 (1901).
- [5] HARTMAN, P. and PERDOK, W. G., *Acta Cryst.* I, 8, 49; II, 8, 521; III, 8, 525 (1955).
- [6] DONNAY and HARKER, loc. cit.
- [7] HARTMAN and PERDOK, loc. cit.
- [8] NIGGLI, P., *Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie* (Borntraeger, Berlin 1941), pp. 504, 523.
- [9] LANDE, A., *American Scientist* 37, 3, 414 (1949).
- [10] National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. III (U.S. Dept. Commerce, Washington 1954), p. 67.
- [11] BUERGER, M., *Crystal Structure Analysis* (John Wiley and Sons, New York 1960).
- [12] MOTT, N. F. and JONES, H., *Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Dover Press, New York 1958), pp. 153–154.

## Zur Systematik der Kristallstrukturen einiger B-B-Phasen

von K. Schubert

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(26. II. 68)

*Zusammenfassung.* Es wird ein Modell für den Einfluss der Rumpfelektronen besonders von schweren Atomen auf die Kristallstruktur von B-B-Phasen angegeben. Das Modell wird angewandt auf einige Strukturen von einkomponentigen und zweikomponentigen Phasen aus B-Elementen. Es gestattet einige seither unverstandene Erscheinungen auf Eigenschaften der Bindungsbeziehung zurückzuführen. Die Überlegungen sind auch für andere Legierungsarten von Bedeutung.

### Einleitung

Die heutigen Untersuchungen zur Frage nach dem atomaren Aufbau der Festkörperphasen und nach den Gründen für das Auftreten eines bestimmten Strukturtyps werden später einmünden in eine rationelle Bindungslehre der Kristalle. Vorerst ist jedoch der Aufbau einer rationellen Systematik der Kristallstrukturen notwendig. Hilfsmittel zur Gewinnung einer Systematik sind Modelle, die der physikalischen Situation einen gewissen Ausdruck verleihen. Diese Modelle müssen heuristisch begründet werden, weil noch keine rationelle Bindungslehre vorhanden ist. Bei der

Deutung der metallischen Bindung sollte man sich nicht begnügen mit Aussagen der Art, dass die metallische Bindung keine Vorzugsrichtungen kenne und nicht abgesättigt werde und dass sie heteropolare und homöopolare Anteile habe. Ein Schritt gegen quantitativere Aussagen war die Anwendung des Bandmodells der Elektronentheorie zur Deutung metallischer Kristallstrukturen: bei messingartigen Legierungsphasen hatten die Regeln von HUME-ROTHERY durch MOTT und JONES eine ganz plausible Bandmodell-Deutung gefunden. Der Erfolg der Deutung führte zu einer Anzahl von Arbeiten, die sich bemühten das Modell von MOTT und JONES auch auf andere Legierungsstrukturen anzuwenden. Diese Bemühungen waren nicht erfolgreich, weil die Erscheinung der chemischen Bindung zu tief im Mehrkörperproblem verwurzelt ist. Ein Modell der metallischen Bindung, das genügend einfach ist, um als Führer bei experimentellen Forschungen angewandt werden zu können, muss in erster Linie verträglich mit den Begriffen des Mehrkörperproblems sein.

Ein guter Ausdruck für eine Lösung des mikromechanischen Mehrkörperproblems ist VON NEUMANN'S Dichtematrix [1], die für chemisch bedeutungsvolle Energien reduziert werden kann auf eine Matrix  $D_{xx'}$  deren Index  $x$  für die 6 Ortskoordinaten zweier Teilchen steht. Die Energie  $U$  ist dann zu berechnen mit Hilfe des Energieoperators  $H_{x'x}$  durch  $\sum_{x'x} H_{x'x} D_{xx'} = U$ . Die Dichtematrix ist in der Diagonale reell und bedeutet dort das, was man Ortspaarwahrscheinlichkeitsdichte oder kürzer Ortskorrelation oder Bindungsbeziehung nennen kann. Abseits der Diagonale ist sie komplex, und sie wird von dem Differentialoperator  $\sum_{x'x} H_{x'x}$  nur in der Nachbarschaft der Diagonale benutzt. Da abseits der Diagonale bei Temperaturen oberhalb 0°K viele komplexe Beiträge addiert werden, die sich z.T. gegenseitig aufheben, kann man vermuten, dass die translatorische Energie weniger spezifisch für die Struktur ist als die potentielle, die nur von den positiven Elementen der Diagonale von  $D_{xx'}$  Gebrauch macht. Diese Bemerkung ist überraschend im Hinblick darauf, dass das Bandmodell gerade die kinetische translatorische Energie zur Deutung der Strukturverschiedenheiten heranzieht. Man kann sich die Bemerkung m.E. jedoch so plausibel machen: Wenn die Elektronen sich gemeinsam in Schwärmen bewegen, wie die Fettaggen auf einer Suppe, dann spürt der Schwarm nicht mehr die Unterschiede der potentiellen Energie des Einzelelektrons, so dass für ihn die Energiesprünge auf den BRILLOUINEbenen ziemlich klein werden. Betrachtet man dagegen nach LANDAU ein Einzelelektron zusammen mit einigen «zurückfliessenden» Elektronen [2], so spürt dieses Objekt die Variation der potentiellen Energie. – Ein weiteres Argument für den verhältnismässig geringen spezifischen Einfluss der translatorischen Energie liegt darin, dass bei komplizierten Strukturen mit grösserer Elementarzelle die FOURIERamplituden der Elektronendichte im Wellenzahlraum verhältnismässig zersplittert werden, so dass keine einheitliche Wirkung auf die FERMIKugel entsteht. Wir können also die heuristische Annahme machen, dass die translatorische Energie des Elektronengases bei allen Strukturen ziemlich die gleiche ist, dass aber die potentielle Energie von Strukturtyp zu Strukturtyp stark variiert, also für dessen Auswahl entscheidend ist ebenso wie die potentielle Energie für das Verhalten eines Oszillators entscheidend ist.

Die obigen Betrachtungen haben die (diagonale) Ortskorrelation in den Vordergrund gerückt bei der Frage der Systematik von Kristallstrukturen. Man kann eine einfache Methode benutzen zur Handhabung dieser Funktion im sechsdimensionalen

Variabilitätsbereich, die im wesentlichen darauf hinausläuft, ein Elektronengitter anzunehmen, das im Raum mehr oder weniger festgelegt ist. Man kann diese Elektronengitter als realistischere Neuauflage der LEWISSchen Punktsymbolik ansehen, nur sind jene nicht mehr auf die Valenzelektronen beschränkt, sondern die Rumpfelektronen sind ebenfalls in die Betrachtung einzubeziehen. – Es ist immer wieder gesagt worden, dass die Existenz eines Elektronengitters empirisch nachweisbar sein müsse. Das ist mit den heutigen Mitteln nicht einfach möglich, weil gerade das für die chemische Bindung wichtige Valenzelektronengas stark dem COMPTON-Effekt unterworfen ist, also bevorzugt inkohärent streut; die RÖNTGENphotonen der Energie Kilovolt zerstören die Ortskorrelation mit einer Energie je Elektron der Grössenordnung Volt. Man muss also zurzeit indirekt auf diese Korrelation schliessen, so wie man lange Zeit indirekt auf die Atome schliessen musste. Dabei ist es besonders hinderlich, dass die Gesetzmässigkeiten, denen die Ortskorrelationen unterliegen, unbekannt sind; diese Gesetzmässigkeiten der Erscheinung müssen also gesucht werden gleichzeitig mit der Suche nach Argumenten für die Existenz der Erscheinung. Da aber jede Induktion von neuartigen Modellen über nichtsichtbare Sachverhalte vor dieser Schwierigkeit stand, ist zu hoffen, dass auf dem zu gehenden Wege [3, 4] eine Gewinnung von neuen Erkenntnissen möglich ist. – Die Angabe eines Ortskorrelationsvorschlages geschieht wegen der Kommensurabilitätsforderung ([3] S. 67) durch Vergleich der Gitterkonstanten der Kristallstruktur mit der Gitterkonstante der Korrelation (mit Index des Typs der Korrelation), z. B. wird die für Cu vorliegende Valenzelektronenkorrelation so bezeichnet  $a = a_{A1} \quad l_c = 2 \quad Z_{PZ} = 4 = Z_{VEZ}$ , was bedeutet: die Kristallgitterkonstante  $a$  ist gleich der Gitterkonstante  $a$  einer Al-Korrelation, die Zahl  $l$  der Elektronenschichten parallel zur Basis je  $c$ -Achsenvektor ist gleich 2, die Zahl der Elektronenplätze je Kristallzelle ist gleich 4 und diese Zahl ist gleich der Zahl der Valenzelektronen je Zelle. Statt  $Z_{PZ}$  kann man auch  $Z_{PA}$  die Zahl der Plätze je Atom benutzen.

### Ein Vorschlag für die Ortskorrelation der äusseren Rumpfelektronen

Eine Überraschung bei der Aufsuchung wahrscheinlicher Ortskorrelationen war es, dass ein grosser Einfluss der äusseren Rumpfelektronen auf die Kristallstruktur besteht, auch wenn diese Elektronen sich in abgeschlossenen Schalen befinden. Die einfachste Möglichkeit für die Berücksichtigung der Rumpfelektronen ist die Annahme, dass diese ein besonderes «Elektronengitter» bilden, wobei wegen der starken Konzentration der Rumpfelektronen um den Atomkern das Rumpfelektronengitter nicht überall besetzt ist, dagegen aber eine starke Neigung zur Kommensurabilität mit der Kristallstruktur hat. Um die Vorstellungen festzulegen seien im folgenden Elemente und Legierungsphasen aus B-Elementen (B-B-Phasen) betrachtet, die ja in der Halbleiterforschung ein grosses Interesse gefunden haben. Die Überlegungen sind aber mit gewissen Änderungen auch auf andere Legierungsphasen (T-T-Phasen, T-B-Phasen) anwendbar. –

Der Begriff von koexistierenden Ortskorrelationen ([3] S. 68), d. h. von zwei Ortskorrelationsrastern, die untereinander genähert unabhängig korreliert sind, setzt die Möglichkeit des Übergangs zu einer gemeinsamen Ortskorrelation voraus. Man kann in dieser Hinsicht von der Auflösung zweier Korrelationen ineinander bzw. der



Ausscheidung auseinander sprechen. Die Auflösung dürfte durch Temperaturbewegung gefördert werden: sie trägt zur besseren Durchmischung der Elektronengase bei.

Ein Vorschlag für die Rumpfelektronenkorrelation bei Strukturen von CuAu-Typ wurde kürzlich gegeben [5], er lautet  $a/\sqrt{8} = a_{A2} \quad l_c = 6 \quad Z_{PZ} = 48$ , und würde, wenn er ideal im A2-Achsverhältnis wäre, ein Kristallachsverhältnis  $c/a = 1,06$  bedingen. Dass dies nicht beobachtet wird, ist auf räumliche Variation der Orientierung der Korrelation gegen das Gitter zurückzuführen (verzwillingte Korrelation [3] S.69). Man kann durch Diskussion der Abhängigkeit des Achsverhältnisses von der Zusammensetzung und Temperatur wahrscheinlich machen [5], dass die Rumpfelektronenkorrelation das Bestreben hat, durch Verkleinerung ihres Achsverhältnisses  $c/a$  ihre Ebene (110) zu hexagonalisieren. Es gibt also offenbar zwei energetisch ausgezeichnete Fälle: den kubischen Fall mit nichthexagonalisierter  $(110)_{A2}$  Ebene und den tetragonalen Fall mit hexagonalisierter  $(110)_{A2}$  Ebene. Man kann den letzten Fall entsprechend den Verabredungen über die Benennung von Ortskorrelationsvorschlägen ([3] S.66) eine C11-Korrelation nennen, weil bei diesem Typ auch eine A2-Struktur mit hexagonalisierter (110) Ebene wesentlich ist.

### Anwendung auf B-Elemente

Es mögen nun einige B-Element-Strukturen mit diesem Korrelationsvorschlag verglichen werden. Für die Struktur des Ga war die Valenzelektronenkorrelation früher angegeben worden ([3] S.176) als  $a/2 = a_{A2} \quad l_c = 6,8 \approx 6$ , die letzte Aussage zeigt an, dass bei idealer Korrelation  $l_c = 6,8$  wäre, aber aus anderen Gründen eine Verzerrung zu  $l_c = 6$  angenommen werden muss. Die starke Verzerrung der Valenzelektronenkorrelation war schon früher [3] auf die Wirkung der Rumpfelektronen zurückgeführt worden, jetzt sind wir aber in der Lage ein explizites Modell anzugeben mit  $a/\sqrt{8} = a_{A2} \quad l_c = 9,6 \approx 12$ ; die Kontraktion der Korrelation geschieht durch den Faktor 0,8 während 0,816 die ideale Hexagonalisierung liefert. Die Struktur von Ga ist also ein weiteres Argument für die Existenz der C11-Korrelation. –

Für In trifft eine ganz ähnliche Valenzelektronenkorrelation zu ([3] S.174) wie für Ga; nehmen wir auch eine analoge Rumpfelektronenkorrelation an, dann ergibt sich der kubische Fall für die Rumpfelektronen. Durch diese Deutung wird eine alte Schwierigkeit beseitigt: Bei der Deutung der Verwerfungsstrukturen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Familie ([3] S.99 f) war gefunden worden, dass eine durch das Valenzelektronengas verursachte Dehnung nur  $1/5$  des ideal möglichen Wertes betrug, d.h. das Rumpfelektronengas erlitt eine sehr kleine Dilatation, während das Valenzelektronengas einer starken Kompression in  $c$ -Richtung unterworfen war; warum war dasselbe nicht der Fall bei In? Jetzt kann man antworten: bei den Verwerfungsstrukturen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$  Familie ist die Rumpfelektronenkorrelation verzwillingt, weil die Kommensurabilität zur Valenzelektronenkorrelation nicht so gut ist wie in In, wo sie nicht verzwillingt ist. – Legiert man Sn zu In dann wird die Kommensurabilität zwischen Valenz- und Rumpfelektronenkorrelation gestört und es wird eine hexagonalisierte Rumpfelektronenkorrelation stabil; zu ihrer Valenzelektronenkorrelation ( $a/\sqrt{5} = d_{A1}$ ) gehört auch  $\text{HgPb}_2$ . – Im Gegensatz zur Erwartung aus dem Bandmodell wird bei höheren Sn-Gehalten keine kubische Phase stabil ([3] S.173); nach dem vorliegenden Modell besteht diese Erwartung nicht. – Die Beeinflussung des

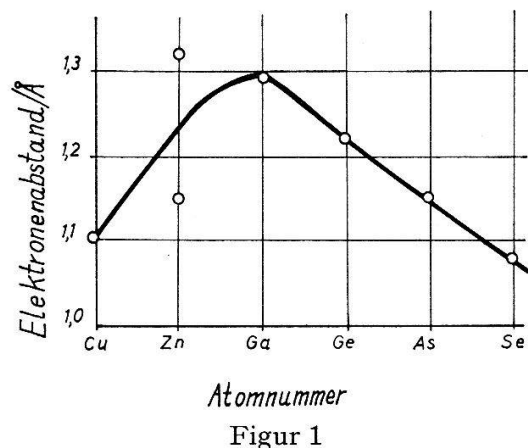
Achsverhältnisses  $c/a$  von In durch Zulegieren anderer Komponenten zeigt einen deutlich nichtlinearen Verlauf ([3] S.173); dieser wird verständlich durch die Stabilität der hexagonalisierten Rumpfelektronenkorrelation.

Die gute Übereinstimmung des Modells bei Ga und In legt eine Revision des Vorschlags für die Rumpfelektronenkorrelation im Zn-Typ nahe, der auf einem alten Vorschlag für die  $d$ -Elektronenkorrelation in Cu:  $a/4 = d_{B1}$  ( $d$  = Elektronenabstand) aufbaute. Man erkennt, dass die Basisbeziehung  $a_{Zn}/2 = d_{C11}$  (wie seither) gerade eine Hexagonalisierung der Rumpfelektronenkorrelation darstellt. Allerdings führt  $l_c = 6$  (gegen 9 seither) zum Achsverhältnis 2,6, was man wohl so deuten muss, dass die Rumpfelektronenkorrelation hier nur in der Basis hexagonalisiert wird. Diese starke Komprimierbarkeit der C11-Korrelation findet sich auch bei der Deutung der TiNi<sub>3</sub>-Struktur [6]. Die zweistützige Stapelfolge der Korrelation bevorzugt die Mg-Typ-Stapelung der Struktur vor der Cu-Typ-Stapelung aus Kommensurabilitätsgründen. Die orthorhombische Beziehung der Korrelation zur Struktur kann durch Zwillingsbildung der Korrelation kompensiert werden. Für die Valenzelektronen wäre eine B1-Korrelation mit  $a/\sqrt{2} = d_{B1}$   $l_c = 4$  möglich. Die Valenzelektronenkorrelation ist für die Stapelfolge nicht so wichtig wie die Rumpfelektronenkorrelation. Der Abfall des Achsverhältnisses mit fallender Valenzelektronenkonzentration, der eine wichtige Stütze für die Bandmodelldeutung der Zn-Struktur war, wird auch durch die vorliegende Deutung erklärt. Das anomal hohe Achsverhältnis  $c/a = 2,02$  des Zn<sub>3</sub>Hg ([3] S.172) ist mit der vorliegenden Deutung besser verträglich als mit der alten Deutung. Die Deutung der Struktur von CdHg ([3] S.172) ist mit vorliegender Deutung verträglich.

Ein neues Licht fällt auf die Struktur von Hg( $t_1$ ), der ersten Tieftemperaturphase von Hg, deren seitheriger Ortskorrelationsvorschlag einer gewissen Modifikation unterliegt ([3] S.172). Nach obigen Überlegungen kann man setzen  $a/\sqrt{7} = d_{C11}$   $l_c = 5,9 \approx 6$   $Z_{PA} = 14$  (vergleiche zu  $\sqrt{7}$  [3] S.118 Fig. 1). Die Struktur von Hg( $t_1$ ) ist danach vielleicht zu deuten durch Teilnahme der Valenzelektronen an der Rumpfelektronenkorrelation. Die Ausscheidung der Valenzelektronenkorrelation bewirkt dann offenbar die Umwandlung in Hg( $t_2$ ) von CdHg-Typ. Vom Standpunkt der Kommensurabilität sind A1-Stapelung und A3-Stapelung gleich günstig, es wird also die vom Standpunkt der Polarität vorteilhaftere A1-Stapelung gewählt. Man könnte vermuten, dass das Elektronenraster nicht C11-artig sondern A1-artig gestapelt ist; dagegen sprechen aber die Vorteilhaftigkeit der C11-Stapelung für Spinausweichen und Umgebung des Atoms mit Elektronenplätzen.

Die Mg-Typ-Struktur von Tl( $r$ ) hat einen  $a$ -Wert von gleicher Grösse wie Hg( $t_1$ ), was in Analogie zu Hg( $t_1$ ) zur Annahme führt  $a/\sqrt{7} = d_{C11} = 1,30 \text{ \AA}$   $l_c = 4,5$   $Z_{PA} = 15,8$   $Z_{EA} = 13$ . Die A3-Stapelung ist aus Kommensurabilitätsgründen vor einer denkbaren A1-Stapelung bevorzugt. Da hier die Rumpf- und die Valenzelektronenkorrelationen gemeinsam sind, sollte eigentlich kein Grund für ein Tl( $h$ ) vorhanden sein, wenn der Korrelationstyp erhalten bleibt. Gerade das scheint aber nicht der Fall zu sein: mit  $a/\sqrt{8} = d_{A1} = 1,38$  kommt für Tl( $h$ )  $Z_{PA} = 16$ . – Es ist sinnvoll, dass gerade die schweren Atome eine gemeinsame Ortskorrelation der Rumpf- und Valenzelektronen zeigen: die vielen Elektronen im Atominnern treiben die Rumpfelektronen heraus und begünstigen so die Lösung der Korrelationen in-

einander. Als dritte Variante der Struktur von  $\text{Hg}(t_1)$  muss die Struktur von Pb angesehen werden. Daraus ergibt sich die nicht ganz selbstverständliche Folgerung, dass die Ortskorrelation ähnlich wie bei  $\text{Hg}(t_1)$  sein muss und im Hinblick auf die Symmetrie von Pb als verzwilligt anzusehen ist. Man stellt zur Beschreibung der Ortskorrelation die Pb-Struktur hexagonal auf:  $a_h = a_c/\sqrt{2} = 3,50 \text{ \AA}$   $c_h = a_c/\sqrt{3} = 8,57 \text{ \AA}$ , und hat dann  $a_h/\sqrt{7} = d_{c11}$   $l_c = 7$   $Z_{PA} = 16,3$  und erhält aus Kommensurabilitätsgründen eine Bevorzugung der A1-Stapelung. Schliesslich gehört hierher  $\text{Pb}_2\text{Bi}$  (Mg-Typ), das die Gitterkonstanten  $a = 3,50_1$   $c = 5,70_5 \text{ \AA}$   $c/a = 1,629$  hat; hier gilt  $a/\sqrt{7} = d_{c11}$   $l_c = 5,1 \approx 5$  und die A3-Stapelung ist bevorzugt, ferner wird das unterideale Achsverhältnis [7] richtig wiedergegeben und das Achsverhältnis  $c/a$  sollte mit dem Bi-Gehalt zunehmen. Es muss jedoch vermerkt werden, dass andere Autoren (z.B. [8]) überideale Achsverhältnisse erhielten; vermutlich waren die betrachteten Legierungen Bi-reich und nicht ausreichend getempert, um den Zustand bei Temperaturen unterhalb  $100^\circ\text{C}$  ins Gleichgewicht zu bringen; TYZACK/RAYNOR benützten die Glühung 19 d  $116^\circ\text{C}$ . –



Abstände der  $d$ -Elektronen in den Elementen Cu ... Se.

Zu den obigen Strukturen gehört wahrscheinlich auch noch  $\text{TlBi}_2$  ( $\text{B}_2\text{Al}$ -Struktur) mit der Ortskorrelation der Aussenelektronen  $a/\sqrt{19} = d_{c11}$   $l_c = 3$   $Z_P = 57$   $Z_E = 43$ .

Der metrische Vergleich zwischen Ga und Ge gibt für die Rumpfelektronen des Ge (u.  $\text{Sn}(t)$ )  $a/4 = a_{A2}$ , die Valenzelektronenkorrelation bleibt die früher ([3] S.181) angegebene. Es liegt nahe, die Umwandlung  $\text{Sn}(t) \rightarrow \text{Sn}(r)$  in die Raumtemperaturmodifikation als Auflösung der Valenzelektronenkorrelation in die  $d$ -Elektronenkorrelation anzusehen; auch das häufige Auftreten der  $\text{Sn}(r)$ -Struktur als Hochdruckstruktur spricht dafür. Die für  $\text{Sn}(r)$  vorgeschlagene ([3] S.176) Ortskorrelation der Valenzelektronen  $a_F/4 = d_{A1}$   $l_c = 2$   $Z_P = Z_E$  lässt sich zu folgender A2-Korrelation umformen  $a_F/\sqrt{29} = a_{A2}$   $l_c = 4,1 \approx 4$   $Z_{PA} = 14,5$   $Z_{EA} = 14$  (F = flächenzentriert). Diese Korrelation ist nicht hexagonalisiert und hat einen kleineren Elektronenabstand als die Rumpfelektronenkorrelation von  $\text{Sn}(t)$ ; die Zahl der Plätze ist in  $\text{Sn}(r)$  kleiner als in  $\text{Sn}(t)$ . Warum danach bei Pb eine hexagonalisierte und bei  $\text{Sn}(h)$  eine unhexagonalisierte Korrelation vorliegt, ist noch nicht verständlich.

Da Si und Ge verschiedene Atomrümpfe haben, ist es bemerkenswert, dass sie isotyp sind, bei P und As findet dagegen die Verschiedenheit der Rümpfe ihren Aus-

druck in der Verschiedenheit der Strukturen. Die Ortskorrelation der Valenzelektronen ([3] S.187) besagt für As eine Beibehaltung des Ge-Rasters in der hexagonalen Basis und ein Anstieg der  $l_c$ -Zahl von 6 bei Ge auf 7 besser sogar 7,5 bei As. Das Achsverhältnis  $c/a$ , das einer idealen A1-Korrelation entspräche, wird in der Kristallstruktur bei weitem nicht erreicht, und bei Sb und Bi ist das Achsverhältnis wieder um 7% kleiner. Man hat darin wohl einen Einfluss der Rumpfelektronenkorrelation zu erblicken, die bei Sb und Bi von stärkerem Einfluss ist als bei As, weil der Effekt der Herausdrängung der Elektronen aus dem Atomrumpf dort wirksam ist. – Die seither unverständliche Erscheinung, dass Se ein kleineres Achsverhältnis (bezogen auf 6 Schichten parallel zur Basis) hat als As, kann jetzt wie folgt gedeutet werden. Aufgrund der Valenzelektronenkorrelation bilden sich Se-Ketten parallel zur Achse, die Rumpfelektronenkorrelation in Richtung der Achse ist also ununterbrochen im Gegensatz z.B. zu As, das Atomschichten parallel zur Basis zeigt. Es ist aber nicht notwendig, dass die Orientierung der Rumpfelektronenkorrelation in Ge und Se, die analog aufgestellt zu denken sind ([3] S.187), dieselbe ist; diese Orientierung hängt z.B. ab von dem Verhältnis der «natürlichen» Elektronenabstände in den verschiedenen Schalen des Atoms usw. Mit  $a/4 = d_{c11}$  könnte  $l_c = 5,6 \approx 6$  zu verbinden sein, was die sehr grosse Zahl von 32 Plätzen je Atom ergäbe, aber eine interessante Beziehung zur Atomlage aufweist.

Die aus den obigen Ortskorrelationsvorschlägen folgenden Elektronenabstände liegen wenig unterhalb von den kürzesten Atomabständen in der Elementstruktur. Damit befinden sich die Vorschläge in Übereinstimmung mit einer früheren Bemerkung ([3] S.169), wonach in den B-Element-Strukturen die  $d$ -Schalen in Kontakt stehen. Bemerkenswert ist der Verlauf der Abstände in Abhängigkeit von der Homologienummer der durch ein Maximum geht (Fig. 1); die Valenzelektronen bewirken eine Vergrößerung des Atomvolumens und vergrössern damit auch die Abstände der Schwerpunkte der Korrelationsmaxima. Durch die Vergrößerung der Kernladung werden die Rumpfelektronen jedoch stärker an den Atomkern herangezogen, so dass der Elektronenabstand wieder verkleinert wird, das geht so weit bis überhaupt keine kristalline Rumpfelektronenkorrelation mehr besteht (Edelgaskristalle). Das allmähliche Aufhören der kristallinen Rumpfelektronenkorrelation geht über die Bildung von Atomnetzen (As), Atomketten (Se) und Atompaaaren (Br). – Das Maximum in der Elektronenabstandskurve erklärt auch eine lange bekannte Erscheinung, nämlich die Einbuchtung der Kurve der metallischen Radien für 12-Koordination bei Ga, In, Tl (vgl. [3] S.36).

### Anwendung auf B-B-Phasen

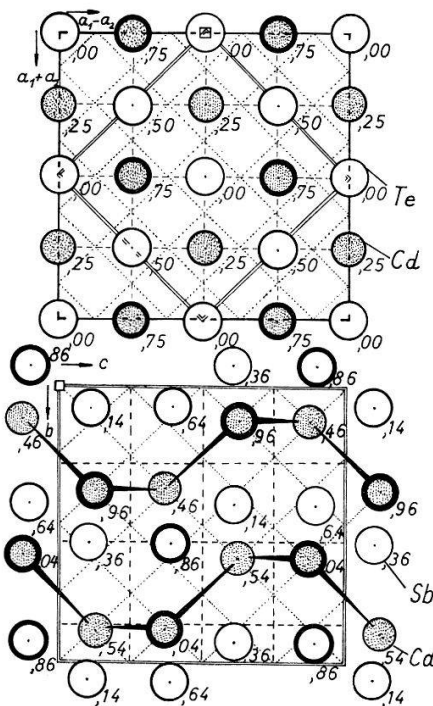
Wenn der obige Ortskorrelationsvorschlag für die Rumpfelektronen eine Wirklichkeitsbedeutung haben soll, muss er auch Erscheinungen bei Strukturen mehrkomponentiger Phasen erklären. –

Die GRIMM/SOMMERFELD-Regel besagt, dass bei BB'-Phasen die Diamantstruktur auftritt, wenn die Valenzelektronenkonzentration gleich 4 ist. Die Regel findet eine einfache Deutung durch die in der Diamantstruktur vorliegende Ortskorrelation der Valenzelektronen ([3] S.181). Wenn nun die Valenzelektronenkonzentration etwas grösser als 4 ist, bestehen zwei Möglichkeiten für die genäherte Aufrechterhaltung



der Diamantstruktur: entweder werden Atomfehlstellen eingebaut, wodurch die Zusammensetzung  $B_{50}B'_{50}$  geändert wird, wie z. B. bei  $Ga_2S_3$ ; oder das Elektronengitter verliert in einer Richtung seine Kommensurabilität mit der Kristallstruktur wie z. B. bei GaS und GaSe (vgl. [3] S.185). Bei den beiden letzten Strukturen war bislang immer noch unerklärt, warum die Stapelfolge in Richtung der hexagonalen Achse  $BB'B'$  und nicht  $BB'BB'$  lautet wie bei der ZnS (Zinkblende)-Struktur. Nun lässt die kubische Symmetrie des ZnS keine Nachbarn der gleichen Art zu; wenn aber durch die Valenzelektronenkorrelation die kubische Symmetrie zerstört wird, können sich Paare der gleichen Atomart bilden. Dass dies wirklich eintritt, ist offenbar eine Folge der Rumpfelektronenwechselwirkung. Diese Polymerisation vermöge Rumpfelektronenwechselwirkung wird begrenzt durch die Forderung einer örtlich gleichmässigen Verteilung der Valenzelektronen. Auch bei CuS, das gegenüber der ZnS-Struktur einen Mangel an Valenzelektronen zeigt (vgl. [3] S.185), muss man einen Einfluss der Rumpfelektronen auf die Stapelfolge der Struktur annehmen.

Ein besonderer Fall einer Abweichung von der Diamantstruktur ist gegeben durch CdSb. Wie man aus Fig. 2 erkennt, findet hier aus noch nicht verstandenen Gründen eine Dehnung der Diamantstruktur nicht in  $[111]$  Richtung statt wie bei CuS, GaS und GaSe, sondern in  $[110]$  Richtung bezüglich der kubischen Diamantzelle. Verbunden mit der Kontraktion der  $b$ -Achse, ist eine Nichtkommensurabilität der Valenzelektronenkorrelation. Dadurch entstehen elektrostatische Dipole, deren Wechselwirkung die Diamantstruktur instabil macht. Durch Verschieben der Atome versucht die Struktur die Dipolenergie herabzusetzen. Das geht aber nur in diskreter Weise, weil die Vorteilhaftigkeit der Rumpfelektronenkorrelation nicht vermindert



Figur 2

CdTe(ZnS-Blende)-Typ (Strukturbericht 176, 127)  $T_d^2-F\bar{4}3m$   $a_{ZnS} = 5,42$  kX 4Zn(a), 0, 0, 0  
4S(c), 25, 25, 25.

CdSb( $O_a^{8,8}$ , Structure Report 1132)  $D_{2h}^{15}-Pbca$   $a = 6,47$ ,  $b = 8,25$ ,  $c = 8,53$  Å. 8Cd(c), 456, 119,  $\bar{1}28$ ,  
8Sb(c), 136, 072, 108.



werden soll. Man erkennt aus Fig. 2 wie die Cd, deren Rumpfelektronenkorrelation besonders einflussreich ist, auf den möglichen Plätzen der Rumpfelektronenkorrelation wandern. Die neue Lage gibt wieder eine gute Rumpfelektronenkorrelation, während die Sb sich dieser neuen Lage anpassen.

Auch für  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  war ein Einfluss der Rumpfelektronen angenommen worden ([3] S.321), der jetzt explizit angegeben werden kann. Mit  $a/\sqrt{8} = a_{A2} l_c = 8,6 \approx 10$  kommt  $Z_P = 80$   $Z_E(\text{Cu}_{11}^{11}\text{Sb}^{15}) = 74$ . Dieser Vorschlag führt zu einer Verbesserung des Vorschlags für CuTe:  $(a \pm b)/4 \approx 1,3 \text{ \AA} \approx c/4 = a_{A2} Z_P = 64$   $Z_E(\text{Cu}_{11}^{11}\text{Te}^{16}) = 54$  und für FeSe ([3] S.320)  $a/\sqrt{8} = a_{A2} l_c = 8,2 \approx 8$   $Z_P = 64$   $Z_E(\text{Fe}^8\text{Se}^{16}) = 48$ . Die starke Deformierbarkeit der Ortskorrelation, die in den Vorschlag für CuTe auftritt, ist überraschend.

In der Familie der  $\text{P}(\text{Q}_c^4)$ -Struktur waren Strukturvarianten bei gleicher Valenzelektronenkonzentration aber verschiedener Verteilung der Elektronen auf die Komponenten gefunden worden (vgl. [3] S.191f). Die am längsten bekannte Struktur ist die des HgCl, sie kann beschrieben werden als NaCl-Struktur mit anderer Anordnung der Atome auf den Plätzen. Vom Standpunkt der Valenzelektronenkonzentration wäre eine NaCl-Struktur verständlich, allerdings müsste man das NaCl-artige Achsverhältnis von 0,87 erklären. Die Anordnung der Hg in der Struktur zeigt deutlich, dass eine besondere Wechselwirkung zwischen ihnen besteht, die wir jetzt als korrelative Rumpfelektronenwechselwirkung deuten können:  $a/\sqrt{8} = a_{A2} l_c = 6,8 \approx 8$   $Z_P = 128$   $Z_E = 76$ . Man erkennt, dass die Rumpfelektronenkorrelation hexagonalisiert ist, wie man aus der Elementstruktur erwarten würde. Zwei Hg haben 19 engste Nachbarn, was nicht ganz überraschend ist, da schon Au einige (0,15) Elektronen je Atom aus dem Rumpf ins Valenzgas abgibt ([3] S.80). Für die Cl darf eine Komplettierung der Edelgasschale angenommen werden, deren Elektronen wie man z.B. von NaCl her weiss in B1-Korrelation liegen. Diese B1-Korrelation passt vorzüglich in die genannte A2-Korrelation; die übrigen Valenzelektronen zentrieren die B1-Korrelation gelegentlich zur A2-Korrelation.

Die Struktur des zu HgCl quasihomologen InS ist quasiisotyp zu HgCl, und es liegt auch wesentlich dieselbe Ortskorrelation vor. Die In-Atome verschieben sich gegen die Kanten des umgebenden Elektronenwürfels, um noch Gebrauch machen zu können von den in  $(a \pm b)$ -Richtung liegenden das Würfelraster zentrierenden Elektronenplätzen. Auf diese Weise sind zwei In-Atome umgeben von 23 Elektronenplätzen. Auch hier ist die A2-Korrelation hexagonalisiert, und die verhältnismässig bedeutende orthorhombische Verzerrung ist verständlich wegen der Weichheit der hexagonalisierten A2-Korrelation in  $[110]_{A2}$ -Richtung. Die Verschiebung der In-Atome gegenüber der HgCl-Struktur findet innerhalb der In-Hanteln statt um eine niedrigere elektrostatische Dipolwechselwirkung zu erhalten.

Eine weitere Variante der HgCl Struktur ist gegeben durch GeS. Die orthorhombische Verzerrung der Struktur ist noch grösser als bei InS und die Atomlage ist ganz ähnlich zur NaCl-Lage geworden. Wegen der Teilnahme-Rumpfelektronen an der Valenzelektronenkorrelation haben wir die strukturellen Besonderheiten. Ein Ge-Atom ist umgeben von 12 günstigen Plätzen, die übrigen Ge-Elektronen werden von den S absorbiert. Die inhomogene Verzerrung der Struktur vermindert die elektrostatische Dipolenergie.

Auch bei TlJ ist die angegebene Elektronen-Abzählung und -Korrelation zuständig; nur ist hier die Korrelation nicht hexagonalisiert, und die Orthorhombizität ist deshalb nur klein. Die Zahl der günstigen Plätze um ein Tl-Atom ist 14. Da diese Zahl in der hexagonalisierten Korrelation nicht erreichbar ist, muss die Umgebung der Tl mit vielen Elektronen der Grund für die Benutzung der quasikubischen Möglichkeit der Korrelation sein.

Auch bei valenzmässig zusammengesetzten Phasen gelten die obigen Korrelationen. So zeigt z.B. AuJ eine Edelgasstruktur von J<sup>-</sup>-Ionen mit Au-Netzen, die parallel der quasikubischen Basis nach je zwei J-Schichten eingeschoben sind. Die Au-Atome sind polymerisiert wegen der Rumpfelektronenwechselwirkung, sie können sich zu Netzen polymerisieren (im Gegensatz zu den Paaren des verwandten HgCl) wegen der Elektronenanzahl des Au-Atoms. Die Valenzelektronenkorrelation war früher angegeben worden. Die Rumpfelektronenkorrelation  $a/\sqrt{8} = a_{A2} = 1,54 \text{ \AA}$  ist kommensurabel zu der B1-Korrelation des J-Teilgitters, so dass man mit bezug auf die B1-Korrelation schreiben kann  $l_c = 8,9 \approx 10$ . Wegen der A2-Korrelation in der Nähe der Au treten noch vier eingelagerte Schichten von Elektronenplätzen hinzu. Die A2-Korrelation ist schwach komprimiert und man erhält eine merkwürdige Umgebung des Au-Atoms mit Elektronenplätzen:  $2 + 4 + 4 = 10$ . Die zwei-stützige Stapelung der J-Schichten wird offenbar benützt, um eine gute Annäherung des J-Atoms an ein Au-Atom zu erzielen, die den Übergang des Valenzelektrons erleichtert. Die verschiedene Stellung aufeinanderfolgender Au-Schichten bezüglich des J-Teilgitters setzt die elektrostatische Dipolenergie herab. Die Tendenz zur Polymerisation des *d*-elektronenreichen Kations bewirkt offenbar auch die photochemischen Eigenschaften des verwandten AgBr.

Auch für die hexagonale Struktur des valenzmässigen HgS (Zinnober) war ein Einfluss der Rumpfelektronen angenommen worden ([3] S.205). Mit dem Elektronenabstand  $d(\text{Hg}(t_1)) = 1,31 \text{ \AA}$  kommt keine gute Übereinstimmung, vielmehr ist  $a/3 = d_{C11} = 1,38$   $l_c = 7,9 \approx 9$   $Z_P = 81$   $Z_E = 54$ . Hier ist die Korrelation nur in der Basis der Struktur hexagonalisiert, nicht aber senkrecht dazu.

Für TlSe kann jetzt eine Entscheidung gegenüber den früheren Vorschlagsmöglichkeiten, die nur die Valenzelektronen berücksichtigten, herbeigeführt werden. Mit  $a/\sqrt{20} = a_{A2}$   $l_c = 3,9 \approx 4$  kommt  $Z_P = 160$  und die Kommensurabilität ist besser als bei den früheren Vorschlägen. Wenn man das Korrelationsgitter in die Kristallzelle ([3] S.211 Fig. 1) einträgt, könnte man vermuten, dass die Symmetrie der Kristallzelle geringer ist als bisher angenommen wird. Diese Vermutung ist jedoch erst bei hinreichend tiefen Temperaturen zutreffend, da bei hinreichend hohen Temperaturen die Korrelation verzwillingt sein wird.

Die Struktur von HgJ<sub>2</sub> (rot) ist verwandt zu AuJ. Es gilt jedoch  $a/\sqrt{8} = d_{B1} = a_{A2}$   $l_c = 8$ , weil weniger *d*-Elektronen je Verbindungseinheit korreliert werden müssen. Man überzeugt sich leicht, dass gerade 10 günstige Plätze je Hg verfügbar sind.

Bei HgBr<sub>2</sub> (vgl. [3] S.213 Fig. 2) liegen die Kationen ebenso wie bei AuJ auf den Kanten von Anionentetraedern, oder (in herkömmlicher Ausdrucksweise) es bilden sich gestreckte Moleküle, wobei die Cu-Typ-Anordnung der Anionen bis auf kleinere Verzerrungen erhalten bleibt. Die dadurch entstehenden Kettenanordnungen sind jedoch alle parallel im Gegensatz zu AuJ. Ausserdem weist die Zelle eine starke ortho-

rhombische Verzerrung gegenüber dem  $\text{HgJ}_2$  auf. Diese legt nahe, dass die A2-Korrelation hexagonalisiert wird. In der Tat liefert  $a/4 \approx b/4 \approx c/8 = a_{A2}$  eine hexagonalisierte Korrelation von sehr guter Kommensurabilität mit der Struktur. Man hat als Umgebung eines Br nicht mehr einen Würfel sondern  $3/4$  eines Würfels und zusätzlich zwei A2-artig zentrierte Plätze; die Umgebung eines Hg ist ein Würfel und zusätzlich zwei A2-artig zentrierende Plätze. Man erkennt, dass die Kontraktion des Gitters dazu dient, die A2-artig zentrierenden Plätze in die Atomshale hereinzurücken. Sowohl  $\text{HgJ}_2$  als auch  $\text{HgBr}_2$  weisen also günstige Ortskorrelationen auf und es ist Aufgabe weiterer Untersuchung, Gründe für die Auswahl der Möglichkeiten herauszufinden.

Es bleibt noch die Betrachtung des  $\text{HgCl}_2$ . Während bei  $\text{HgBr}_2$  die Achsverhältnisse lauten 0,68:1:1,83, findet man bei  $\text{HgCl}_2$  0,72:1:2,14. Es liegt also nahe, in beiden Strukturen eine analoge Ortskorrelation zu vermuten. In der Tat erhält man mit  $a/4 \approx c/4 \approx b/8 = d_{B1} = a_{A2}$  einen Vorschlag guter Kommensurabilität. Während bei  $\text{HgBr}_2$  die Molekülachse in der Ebene senkrecht zur Kompressionsrichtung liegt, ist sie hier geneigt dazu. Im übrigen ist auch hier das Molekül eingebettet in eine hexagonalisierte A2-Korrelation mit 26 günstigen Plätzen. Feinere Züge, wie das Grössenverhältnis und die elastischen Koeffizienten der natürlichen Elektronenabstände müssen für den Unterschied der Strukturen verantwortlich sein. Man erkennt aus den obigen Überlegungen, dass sich die Korrelationen der Valenzelektronen genau so ausbilden wie z.B. bei den Alkalihaliden; zur Molekülbildung führt erst die Durchdringungskorrelation ([3] S. 68) d. h. die Teilnahme der Kationenumhüllenelektronen an der Valenzelektronenkorrelation.

Wir wollen schliesslich noch einen Blick auf  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{PdCl}_2$  werfen, obgleich wir damit z. T. schon in das Gebiet der T-B-Phasen eintreten. Für  $\text{CuCl}_2$  war gefunden worden ([3] S. 212)  $c/4 \approx b/2 = d_{B1} \quad l_a = 4$  eine Ortskorrelation für die Valenzelektronen mit  $Z_{PZ} = 32 \quad Z_{EZ} = 30$ , welche die Frage offen liess, warum z.B.  $\text{ZnCl}_2$  nicht in dieser Struktur kristallisiert. Erweitert man die Korrelation zur A2-Korrelation, so erhält man  $Z_P = 64 \quad Z_E = 50$ ; beachtet man, dass noch drei Plätze je Molekül von Atomrümpfen eingenommen werden, so bleiben nur 4 besonders ungünstige Plätze unbesetzt. – Für  $\text{PdCl}_2$  ist die Erweiterung weniger offensichtlich. – Zunächst war früher ([3] S. 212) gar keine durchgehende Ortskorrelation der Valenzelektronen angegeben worden, sondern nur eine für die halbe Zelle, d. h. für eine längs  $a$  erstreckte Domäne paralleler Bänder. Die Berücksichtigung der Rumpfelektronen liefert nun folgenden guten mit dem alten Teilvorschlag verwandten Vorschlag:  $a/2 \approx b/2 \approx c/8 = a_{A2} \quad Z_P = 64 \quad Z_E = 48$ . Man erkennt, dass diese Korrelation in der Tat 24 günstige Plätze je Molekül aufweist; die Dehnung in Richtung der  $a$ -Achse entsteht, weil die in dieser Richtung liegenden zentrierenden Plätze nicht in Anspruch genommen werden. – Die Verfolgung des vorliegenden Modells in das Gebiet der Strukturen von T-B-Phasen möge einer anderen Mitteilung vorbehalten bleiben.

### Schlussbemerkung

Die hier angestellten Überlegungen machen einen starken Einfluss der Rumpfelektronen auf die Kristallstruktur einer Phase aus B-Elementen wahrscheinlich. Über diesen Einfluss können auf Grund der Annahmen über die Eigenschaften der

Ortskorrelationen der an der Bindung beteiligten Elektronen quantitativere Aussagen gemacht werden. Die gemachten Annahmen gewinnen eine um so grössere Wahrscheinlichkeit, je mehr seither unzusammenhängende Erscheinungen auf sie zurückgeführt werden können. Eine Anzahl solcher Erscheinungen wurden hier besprochen. Zwar stammen sie nur aus dem Gebiet der B-B-Phasen, man findet aber, dass die Annahmen auch für Phasen aus anderen Legierungsgebieten von grossem Nutzen sind, ja sogar für typisch anorganische Verbindungen wie z. B. die hier besprochenen Quecksilberhalide. Es zeigt sich damit, dass die Untersuchung der Ortskorrelation der an der Bindung beteiligten Elektronen für die Strukturen aller kristallinen Phasen von Bedeutung ist. Zwar wird diese Untersuchung z. Z. nur im Hinblick auf eine sinnvolle Systematik der Strukturen betrieben, es bestehen aber wenig Zweifel, dass sie auch auf eine Anzahl von spezielleren Fragestellungen führen wird.

### Literatur

- [1] D. TER HAAR, Rep. Progr. Phys. 24, 304 (1961).
- [2] vgl. T. B. MASSALSKI Herausg.: *Alloying Behavior and Effects in Concentrated Solid Solutions* (Gordon Breach, New York 1965).
- [3] K. SCHUBERT, *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen* (Springer, Berlin 1964).
- [4] J. H. WESTBROOK Herausg.: *Intermetallic Phases* (Wiley, New York 1967).
- [5] S. BHAN, K. SCHUBERT, demnächst.
- [6] P. KRAUTWASSER, S. BHAN, K. SCHUBERT, demnächst.
- [7] C. TYZACK, G. V. RAYNOR, Acta Cryst. 7, 505 (1954).
- [8] W. KLEMENT, J. Chem. Phys. 38, 298 (1963).

## Leitfähigkeitsmessungen an Verbundkörpern Metall-Halbleiter

von **Georg-Maria Schwab** und **Athanasios Kritikos**

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München

(21. III. 68)

Der aus der Beeinflussung der katalytischen Aktivität von Halbleitern durch metallische Träger indirekt erschlossene Ladungsübertritt zwischen Metall und Halbleiter-Randschicht wird durch Leitfähigkeitsmessungen an Verbundkörpern aus Silber mit *p*- und *n*-Halbleitern unmittelbar bestätigt.

### Einleitung

Die katalytische Wirkung von festen Körpern auf Gasreaktionen, insbesondere auf Redox-Reaktionen, wird gewöhnlich auf zwei Faktoren, die voneinander nicht unabhängig sind, zurückgeführt: Den geometrischen und den elektronischen Faktor. Der erste beinhaltet Beziehungen zwischen Gitterdimensionen des Festkörpers und Atomabständen der reagierenden Molekeln. Der zweite bedeutet einen Ladungsübergang zwischen Katalysator und Molekeln und stellt dadurch Beziehungen zwischen der elektronischen Struktur eines Festkörpers und seiner katalytischen Wirkung her. Nachdem sich dieser Gesichtspunkt sowohl bei Metall- wie bei Halbleiterkatalysatoren