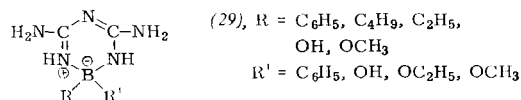




Daneben gibt es Derivate heteroaromatischer Bor-Verbindungen, z. B. (29), in denen das Bor vierbindig ist. Sie entstehen bei der Umsetzung von Biguanidin mit Aminoboranen oder Organoborsäuren [90].



Bemerkenswert ist die im Vergleich zu anderen organischen Bor-Verbindungen große Stabilität der borhalti-

[90] J. E. Milks, G. W. Kennerly u. J. H. Polevy, J. Amer. chem. Soc. 84, 2529 (1962).

gen Heteroaromaten. Sie deutet auf eine Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den aromatischen  $\pi$ -Elektronen hin.

Molekülorbital-Berechnungen wurden für einige Verbindungen ausgeführt. Die Hückelsche Methode trifft dabei auf die bei der Berechnung von Verbindungen mit Heteroatomen bekannten Schwierigkeiten. Die formalen Ladungen am Bor und Stickstoff haben geringe Werte ( $< 0,2 e^-$ ), dennoch sind die Resonanzenergien der BN-haltigen Ringe nicht zu vernachlässigen [80]. Kaufman [11] benutzte Molekülorbital-Methoden nach Pariser und Parr sowie Pariser, Parr und Pople für analoge Berechnungen. Da wegen der möglichen Resonanzstrukturen den Berechnungen verschiedene Modelle zugrunde gelegt werden können, andererseits aber keine genügenden experimentellen Unterlagen vorhanden sind (etwa Untersuchungen über die chemische Verschiebung), lassen sich genaue Aussagen noch nicht machen. Doch scheinen Berechnungen der Ladungsverteilung relativ unabhängig von der Wahl des Modells zu sein, während Berechnungen der Bindungsordnung nicht nur für BN- sondern auch für CC-Gruppierungen eine Abhängigkeit vom Modell zeigen.

Eingegangen am 24. Juni 1963 [A 345]

## Zur Entwicklung elektrotechnischer Werkstoffe

VON DR. G. H. JONKER

PHILIPS FORSCHUNGSLABORATORIEN, N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN,  
EINDHOVEN (NIEDERLANDE)

*Stöchiometrie, Radienverhältnisse und Coulomb-Kräfte sind für eine Kristallstruktur in erster Linie maßgebend. Des weiteren sind bei den Übergangsmetalloxyden der 4. Periode (3d-Schale) Ladung, Elektronenzahl und magnetische Spinmomente für die beobachteten Eigenschaften (Dielektrika, Halbleiter, Ferromagnetika) verantwortlich. Für die Besetzung verschieden koordinierter Gitterplätze ist oft die Kristallfeld-Aufspaltung (z. B. „umgekehrte“ Spinell-Struktur), die sogar das magnetische Gesamtmoment verändern kann (in Perowskiten zeigt  $\text{Co}^{3+}$  ein normales Moment, in Spinellen ist  $\text{Co}^{3+}$  diamagnetisch), maßgebend. Die Jahn-Teller-Verformung tritt besonders an  $\text{Mn}^{3+}$  auf. – Die Spinelle liefern zahlreiche ferro- und ferrimagnetische Materialien. An Ferriten wird die Änderung der magnetischen und dielektrischen Eigenschaften durch Substitution und Zusatz von  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  bzw. gemischtwertigen Mn-Oxyden gezeigt. Substituierte Perowskite führen sowohl zu ferro- und piezoelektrischen Dielektrika (z. B.  $\text{BaTiO}_3$ ) als auch zu Halbleitern (z. B.  $\text{LaFe}^{\text{III}}\text{O}_3/\text{SrFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ) und Ferromagnetika ( $\text{LaMnO}_3$ ).*

### I. Einleitung

In der Elektrotechnik werden heute verschiedenartige oxydische Werkstoffe benutzt. Neben Glas und Porzellan findet man Bauteile mit speziellen magnetischen, dielektrischen oder halbleitenden Eigenschaften, die durch chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur bedingt sind. Viele Verbindungen sind aus Oxyden der Übergangselemente der ersten großen Periode hergestellt, und die physikalischen Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit der Elektronenstruktur der beteiligten Ionen.

Im Periodensystem finden wir die ersten Übergangselemente zwischen Atomnummer 21(Sc) und 31(Ga). Wesentlich für diese Elemente ist, daß ihre Ionen allgemein keine Edelgas-

Konfiguration der Elektronenhüllen erreichen, sondern Außenelektronen in einer teilweise gefüllten 3d-Schale besitzen. Nur die ersten Glieder können so viele Elektronen abspalten, daß die Konfiguration des Argons entsteht:  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ , während die letzten eine gefüllte d-Schale bilden können:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ .

Die Eigenschaften, die uns hier interessieren sollen, hängen mit den Energieniveaus und den magnetischen Momenten der 3d-Elektronen zusammen. Für freie, nicht von der Umgebung gestörte Ionen gilt, daß man die zehn möglichen 3d-Elektronen in zwei Gruppen von je fünf aufspalten kann. Bei der Auffüllung der 3d-Schale stellen die ersten fünf ihre magnetischen Spinmomente parallel und die nächsten fünf ihre Momente entgegen-

gesetzt dazu (Hundsche Regel). Um das Spinnmoment eines Elektrons umzukehren, ist Energie notwendig, daher sind nach Abb. 2a die Elektronen über zwei Energieniveaus verteilt.

Sauerstoff-Ionen wird für jede Fünf-Elektronen-Gruppe das Energieniveau weiter aufgespalten. Für drei Elektronen sind die Bahnen zwischen den Sauerstoff-Ionen ausgedehnt. Für die zwei anderen bleiben *nur Bahnen*

Tabelle 1. Magnetische Elektronenspinmomente  $\mu_B$  der Übergangsmetall-Ionen in Bohrschen Magnetonen [\*\*].

3d-Elektronen	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ion	Sc <sup>3+</sup> Ti <sup>4+</sup> V <sup>5+</sup>	Ti <sup>3+</sup> V <sup>4+</sup>	Ti <sup>2+</sup> V <sup>3+</sup> Cr <sup>4+</sup>	V <sup>2+</sup> Cr <sup>3+</sup> Mn <sup>4+</sup>	Cr <sup>2+</sup> Mn <sup>3+</sup> Fe <sup>4+</sup>	Mn <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup> Co <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup> Ni <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
$\mu_B$	0	1	2	3	4	5	4	3	2	1	0

\*\*] 1 Bohrsches Magneton =  $9,2837 \pm 0,0002 \cdot 10^{-21}$  Gauß·cm<sup>3</sup>.

Für jede Ionenart ist der Abstand  $E_M$  der beiden Niveaus spezifisch. Gemäß dieser Aufspaltung haben die Ionen im einfachsten Fall magnetische Spinnmomente (siehe Tabelle 1).

In Kristallen und komplexen Verbindungen ist die Orientierung stark von der Kugelform abweichender Elektronenbahnen durch die elektrischen Felder der umgebenden Ionen und Dipole bestimmt. Hierdurch entsteht eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus, da sich die Elektronen wegen ihrer gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung, über energetisch günstigere und ungünstigere Bahnen verteilen [1, 1a]. Bei der häufigen oktaedrischen Umhüllung positiver Metall-Ionen durch sechs negative

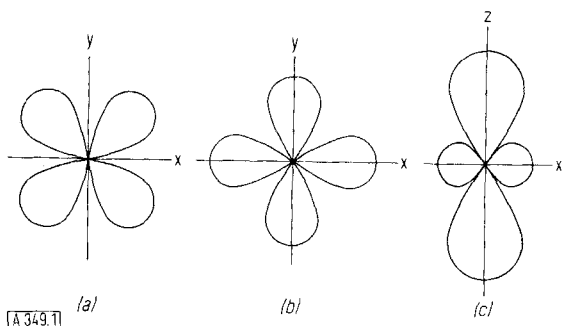


Abb. 1. Elektronenbahnen im Oktaederfeld (die Achsen entsprechen den Oktaederachsen).

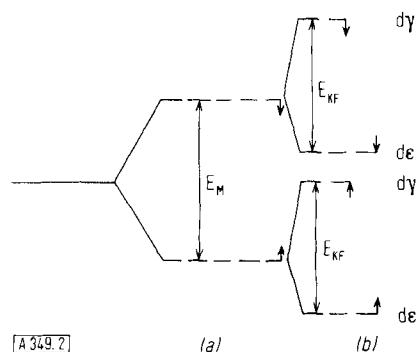


Abb. 2. (a) Magnetische Aufspaltung des 3d-Niveaus. (b) Kristallfeld-Aufspaltung der 3d-Niveaus im Oktaederfeld mit  $E_K F < E_M$ .

[1] *L. E. Orgel*: Transition-Metal Chemistry. Methuen, London 1960.

[1a] J. B. Goodenough: Magnetism and the Chemical Bond. Wiley, New York-London 1963.

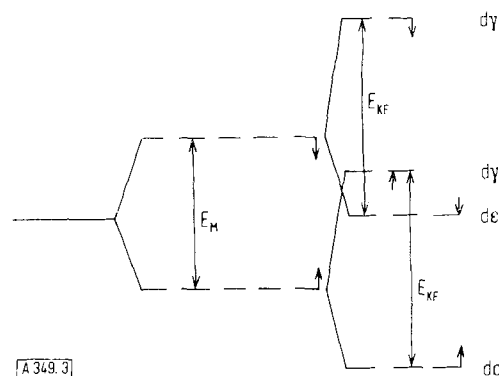


Abb. 3. Magnetische und Kristallfeld-Aufspaltung im Oktaederfeld mit  $E_{KF} > E_M$ .

Ligandenanordnung einen eigenen Wert. Durch diesen Kristallfeld-Einfluß verschwinden die Bahnmomente größtenteils [1a].

In Oxiden ist diese Kristallfeld-Aufspaltung im allgemeinen kleiner als die vorher erwähnte magnetische, so daß die Spinorientierung nicht beeinflußt wird. Eine Ausnahme bildet z. B. das  $\text{Co}^{3+}$ -Ion mit  $3d^6$ -Konfiguration. Im Spinnellgitter ist die Kristallfeld-Aufspaltung so stark, daß sich die Niveaufolge umkehrt: die sechs Elektronen besetzen jetzt zwei Niveaus mit je drei Elektronen, aber mit entgegengesetzter Spinrichtung, so daß das Ion diamagnetisch wird (Abb. 3).

In der Perowskit-Struktur aber hat  $\text{Co}^{3+}$  ein normales Moment, woraus man schließt, daß in diesem Fall das Kristallfeld schwächer ist. Die Niveaufaufspaltungen sind immer derart, daß bei völliger Besetzung ( $d^5$ ,  $d^{10}$ ) der Mittelwert der Energie dem des ungespaltenen Niveaus entspricht. Daher ist der Mittelwert bei unvollständiger Besetzung immer niedriger und trägt zur Stabilisation einer Struktur oder einer gewissen Ionenverteilung im Kristall bei. Um das zu verstehen, haben wir die Aufspaltung im Oktaederfeld mit der im Tetraederfeld, in dem die Metall-Ionen symmetrisch von vier Sauerstoff-Ionen umringt sind, zu vergleichen. Das Tetraederfeld ist schwächer, daher ist die Aufspaltung geringer. Die Verteilung der Elektronen ist umgekehrt; es gibt zwei Plätze auf dem niedrigeren und drei auf dem höheren Niveau (Abb. 4).

In komplizierteren Strukturen findet man öfters beide Anordnungen, z. B. in den Spinellen  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , in denen die A-Plätze von vier, die B-Plätze von sechs Sauerstoff-Ionen umringt sind. Für die Ionen mit 3d-Elektronen sind in Tabelle 2 die theoretischen Kristallfeld-Stabilisierungsenergien, aus-

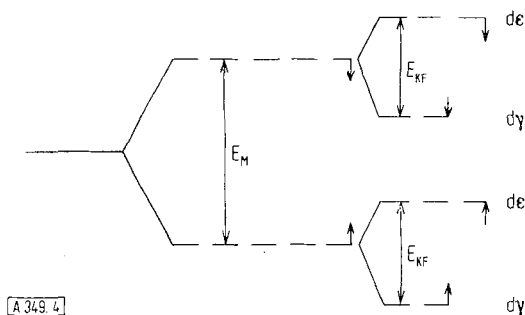


Abb. 4. Magnetische und Kristallfeld-Aufspaltung im Tetraederfeld.

gedrückt durch die  $E_{KF}$ -Werte, für A- und B-Plätze gegenübergestellt und können in Tabelle 3 mit den experimentellen Werten verglichen werden.

Tabelle 2. Kristallfeld-Stabilisierungsenergien in Bruchteilen von  $E_{KF}$  für Sauerstoff-Oktaeder und -Tetraeder nach Abb. 2 und 4.

3d-Elektronen	Oktaeder		Tetraeder	
	Konfiguration	Bruchteile von $E_{KF}$	Konfiguration	Bruchteile von $E_{KF}$
0	$\epsilon^0 \gamma^0$	0	$\gamma^0 \epsilon^0$	0
1	$\epsilon^1 \gamma^0$	0,4	$\gamma^1 \epsilon^0$	0,6
2	$\epsilon^2 \gamma^0$	0,8	$\gamma^2 \epsilon^0$	1,2
3	$\epsilon^3 \gamma^0$	1,2	$\gamma^2 \epsilon^1$	0,8
4	$\epsilon^3 \gamma^1$	0,6	$\gamma^2 \epsilon^2$	0,4
5	$\epsilon^3 \gamma^2$	0	$\gamma^2 \epsilon^3$	0
6	$\epsilon^4 \gamma^2$	0,4	$\gamma^3 \epsilon^3$	0,6
7	$\epsilon^5 \gamma^2$	0,8	$\gamma^4 \epsilon^3$	1,2
8	$\epsilon^6 \gamma^2$	1,2	$\gamma^4 \epsilon^4$	0,8
9	$\epsilon^6 \gamma^3$	0,6	$\gamma^4 \epsilon^5$	0,4
10	$\epsilon^6 \gamma^4$	0	$\gamma^4 \epsilon^6$	0

Obwohl diese Energien klein sind im Vergleich zu den totalen Coulomb-Energien, mit denen die Ionen an ihre Gitterstellen gebunden sind, hat es sich herausgestellt, daß die Kristallfeld-Energien oftmals für die Anordnung der Ionen im Gitter entscheidend sind. Aus Tabelle 3 ist abzulesen, daß  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  die Oktaederplätze stark bevorzugen, und daß  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  leicht durch andere Ionen auf Tetraederplätze gedrängt werden.

Tabelle 3. Optisch bestimmte Oktaeder- und Tetraeder-Stabilisierungsenergien in Übergangsmetall-Oxyden [1].

Ion	Oktaeder [kcal/Mol]	Tetraeder [kcal/Mol]
$\text{Mn}^{2+}$	0	0
$\text{Fe}^{2+}$	11,9	7,9
$\text{Co}^{2+}$	22,2	14,8
$\text{Ni}^{2+}$	29,2	8,6
$\text{Cu}^{2+}$	21,6	6,4
$\text{Zn}^{2+}$	0	0
$\text{Ti}^{3+}$	20,9	14,0
$\text{V}^{3+}$	38,3	25,5
$\text{Cr}^{3+}$	53,7	16,0
$\text{Mn}^{3+}$	32,4	9,6
$\text{Fe}^{3+}$	0	0
$\text{Co}^{3+}$	45	26

Ein zweites Beispiel für den Einfluß von Kristallfeld-Stabilisierungsenergien finden wir in Redoxgleichgewichten zwischen verschiedenen Ionen, z. B.  $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{Co}^{2+}$ . Die dritten Ionisationsenergien von Mn und Co sind fast gleich; da aber für die rechts stehenden Ionen die Kristallfeld-Stabilisierungsenergien größer sind, wird diese Kombination bevorzugt.

Eine weitere Aufspaltung der Energieniveaus ergibt sich, wenn das Kristallgitter verformt wird [2]. Wenn z. B. in einem Sauerstoff-Oktaederfeld die Achse zwischen zwei gegenüberliegenden Ionen verlängert wird, und, um das Volumen konstant zu halten, die zwei anderen Achsen verkürzt werden, so wird für ein  $d\gamma$ -Elektron die Energie kleiner, für das andere größer (Abb. 5). (Das  $d\epsilon$ -Niveau wird auch aufgespalten, aber

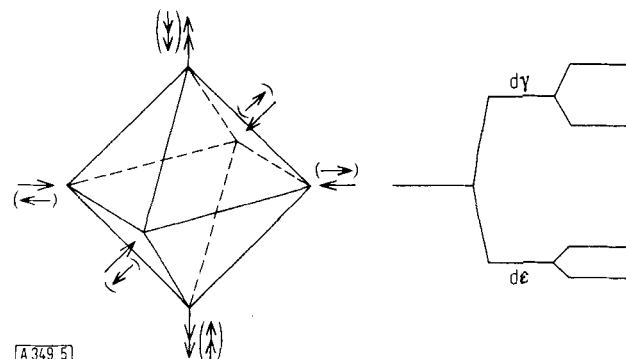


Abb. 5. Weitere Aufspaltung der 3d-Niveaus bei tetragonaler Verzerrung des Oktaeders. (a)  $c/a > 1$ ; (b)  $c/a < 1$ .

nur in geringem Maße). Eine derartige Verformung entsteht nur dann spontan, wenn das  $d\gamma$ -Niveau nur ein Elektron enthält, weil dabei der Mittelwert der Elektronenenergie erniedrigt wird.

Am besten bekannt ist dieser Jahn-Teller-Effekt bei  $\text{Mn}^{3+}$ -Verbindungen. In Spinellen, wie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ , usw., führt er zu einer starken tetragonalen Verformung des Gitters mit  $c/a = 1,15$ . In  $\text{LaMnO}_3$  findet man die umgekehrte Verformung mit  $c/a < 1$ . Hier sind zwei Oktaederachsen verlängert und eine ist verkürzt, was die gleiche Niveaufaufspaltung bewirkt. Die Stärke des Jahn-Teller-Effekts äußert sich

1. in der Größe der Verformung, also dem Verhältnis  $c/a$ ;
2. in der Temperatur, bei der die Verformung verschwindet,
3. in der Verdünnung der Metall-Ionen, bei der die Verformung verschwindet.

Die Größe der Kristallfeld-Aufspaltung hängt also von der Art des Ions (Ladung, Größe und Elektronenzahl) und von der Stärke des Kristallfelds ab und wird aus Lichtabsorptionsspektren bestimmt.

Für die festen Oxyde sind diese Messungen wegen der hohen Absorptionskoeffizienten schwierig. Glücklicherweise stimmen die oktaedrischen Aufspaltungen der Metalloxyde sehr gut mit denen der Hydratkomplexe in wässrigen Lösungen überein. Dies sieht man schon beim Vergleich der Farben der Oxyde und Lösungen (z. B. grünes  $\text{NiO}$ , rotes  $\text{CoO}$  [\*] und grünes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Im nächsten Abschnitt wird die Verwendung von Verbindungen der Übergangselemente auf drei elektrotechnischen Gebieten besprochen: als Dielektrika, als Halbleiter und als Ferromagnetika.

[2] J. D. Dunitz u. L. E. Orgel, J. phys. Chem. Solids 3, 20 (1957).

[\*] Die rote Farbe des reinen Kobaltoxyds sieht man erst gut in Verdünnung, z. B. in Mischkristallen mit  $\text{MgO}$ .

Weil die kristallphysikalischen Eigenschaften stark von der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur abhängen, ist es Aufgabe des Chemikers, durch Substitution von Ionen die gewünschten Eigenschaften zu erzeugen.

## II. Eigenschaften der drei Werkstoffgruppen

### 1. Dielektrika

Die wichtigsten an diese Materialien zu stellenden Anforderungen sind ein sehr hoher spezifischer elektrischer Widerstand ( $> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ) und eine mäßige bis große Dielektrizitätskonstante. Der Widerstand eines Materials hängt mit der Bindung der Elektronen in den Ionen zusammen. Fest gebundene Elektronen findet man in Verbindungen, die nur aus Ionen mit stabiler Wertigkeit bestehen.

Die bekannten Porzellanisolatoren bilden ein schönes Beispiel; sie enthalten nur  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Eine Disproportionierung zweier  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen beispielsweise ( $2 \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{4+} + \text{Al}^{2+}$ ), würde einen Energieaufwand von 75 eV ( $\approx 1725 \text{ kcal}$ ) pro Mol erfordern. An Stelle von Ionen mit stabilen Wertigkeiten kann man auch Ionen der Übergangselemente in der höchsten Wertigkeitsstufe benutzen, z. B.  $\text{Ti}^{4+}$ . Auch hier ist die Disproportionierungsenergie noch hoch (40 eV).

Die Verwendung eigentlicher Übergangsmetall-Ionen ist aber ausgeschlossen. Im allgemeinen sind die Energien zur Disproportionierung viel kleiner, bei  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  6 bzw. 4 eV, und manchmal noch kleiner. Daher entsteht, speziell bei höheren Temperaturen, eine gewisse elektrische Leitfähigkeit.

Wichtiger als diese vom Stoff her bedingte Leitfähigkeit ist die durch geringe Abweichungen von der Stöchiometrie entstehende. Durch geringfügige Reduktion oder Oxydation der Oxyde entstehen Ionen abweichender Valenz. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, kann ziemlich leicht ein Valenzwechsel zwischen benachbarten Ionen zu einer gewissen Leitfähigkeit Anlaß geben. Zahlreiche Übergangselemente sind in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe für die Herstellung von Kondensatormaterialien mit großen Dielektrizitätskonstanten äußerst wichtig, z. B.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  und  $\text{Ta}^{5+}$ . Wie Tabelle 4 zeigt, sind die DK-Werte für die reinen Oxyde sehr hoch; dies ist eine experimentelle, theoretisch noch nicht erklärte Tatsache.

Tabelle 4. Dielektrizitätskonstanten kristalliner Oxyde bei Zimmertemperatur.

MgO	10	TiO <sub>2</sub>	100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	ZrO <sub>2</sub>	40
SiO <sub>2</sub>	4	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	280

### 2. Halbleiter

Die reinen Oxyde der Übergangselemente zeigen allgemein bei genau stöchiometrischer Zusammensetzung nur geringe Leitfähigkeit. Bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und NiO steigt die Leitfähigkeit aber rasch an, wenn der Sauerstoff-Gehalt vom theoretischen abweicht.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann leicht zu  $\text{Fe}_2\text{O}_{3-\delta}$  reduziert und NiO leicht zu  $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$  oxydiert werden, ohne Änderung der Kristallstruktur. Die Größe

$\delta$  zeigt die Menge der Ionenlücken an. Infolge dieser Erscheinung findet man bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in der normalen Hämatit-Struktur neben  $\text{Fe}^{3+}$  geringe Mengen  $\text{Fe}^{2+}$  und im NiO mit Steinsalz-Struktur neben  $\text{Ni}^{2+}$  geringe Mengen  $\text{Ni}^{3+}$ . Weil diese Ionen verschiedener Oxydationsstufen sich an gleichwertigen Gitterplätzen befinden, kann ein Valenzwechsel,  $\text{Fe}_a^{2+} + \text{Fe}_b^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}_a^{3+} + \text{Fe}_b^{2+}$ , z. B. zwischen zwei Nachbarionen, ohne Energieaufwand stattfinden. Man braucht lediglich für jeden Elektronensprung eine Aktivierungsenergie  $q$ , wodurch die Zahl der Sprünge pro Zeiteinheit gemäß  $e^{-q/kT}$  stark von der Temperatur abhängt.

Die Herstellung von Oxyd-Halbleitern durch Oxydation oder Reduktion ist unzweckmäßig, da man die Abweichung von der Stöchiometrie nicht genau einstellen kann. Es gibt aber eine sehr schöne Methode, nach Verwey und Mitarbeitern [3], um durch Zugabe von Fremdionen eine bestimmte Konzentration von Ionen abweichender Valenz herzustellen. Bei Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beispielsweise, werden die Fremdionen durch die gleiche Zahl  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu  $(\text{Fe}_{1-2\delta}^{\text{III}} \text{Fe}_{\delta}^{\text{II}} \text{Ti}_{\delta}^{\text{IV}})_2\text{O}_3$  kompensiert, und bei Einbau von  $\text{Li}^{+}$  in NiO erfolgt eine Kompensation durch  $\text{Ni}^{3+}$ -Ionen zu  $(\text{Ni}_{1-2\delta}^{\text{II}} \text{Ni}_{\delta}^{\text{III}} \text{Li}_{\delta}^{\text{I}})\text{O}$ .

Durch Coulomb-Kräfte ziehen sich die fremden und die kompensierenden Ionen an. Weil aber gleichzeitig ein Teil der Polarisationsenergie verschwindet, sind diese Kräfte allgemein so gering, daß man diesen Effekt nur bei sehr niedrigen Temperaturen bemerkt. Bei Zimmertemperatur und höher kann man die überschüssigen Ladungen (ein Extra-Elektron bei  $\text{Fe}^{2+}$ , ein Defektelektron bei  $\text{Ni}^{3+}$ ) als frei betrachten; allerdings nicht so frei wie in Ge- oder Si-Halbleitern, in denen die Extra-Elektronen und Defektelektronen im Gitter völlig frei beweglich sind. Es hat sich gezeigt, daß in Oxyden der Übergangsmetalle die Extra-Ladungen nur von Ion zu Ion springen können. Die Beweglichkeit dieser Teilchen wird – analog zur Beweglichkeit von Ionen in Kristallen – als eine thermisch aktivierte Diffusion beschrieben [4]. Wie bei Halbleitern des Ge-Typs spricht man auch bei den Oxyden von n- und p-Typ-Halbleitern.

### 3. Ferromagnetika

Die magnetischen Erscheinungen an den Übergangsmetall-Oxyden werden durch die magnetischen Momente der Metall-Ionen und durch die Kristallstruktur bestimmt. Abweichend von den Metallen ist die direkte magnetische Wechselwirkung zwischen den Ionen nur unbedeutend. Wichtiger ist die sogenannte indirekte Wechselwirkung, bei der die sich zwischen den Metall-Ionen befindenden Sauerstoff-Ionen eine große Rolle spielen. Die Wechselwirkung ist von der Geometrie der M–O–M-Gruppen und von der Besetzung der Elektronenniveaus der M-Ionen im Feld der umringenden O-Ionen abhängig [1a].

Allgemein zeigen die Momente von Nachbarionen die Neigung, sich parallel oder antiparallel zu stellen. Weil die in Frage kommenden Energien gering sind und mit zunehmendem Abstand schnell kleiner werden, spielt nur die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn und deren Zahl eine Rolle.

Für eindeutige magnetische Erscheinungen soll also die Konzentration magnetischer Ionen groß und die Temperatur niedrig sein. Je nach Verbindung findet man eine

[3] E. J. W. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn u. G. W. van Oosterhout, Philips Res. Rep. 5, 173 (1950).

[4] G. H. Jonker u. S. van Houten: Halbleiterprobleme. F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1961, Bd. 6, S. 118.

bestimmte Temperatur, unterhalb der sich Ionen-Momente spontan orientieren. Wenn diese Orientierung zu parallelen Nachbarmomenten führt, nennt man die kritische Temperatur Curie-Temperatur und spricht von Ferromagnetismus und positiver Wechselwirkung. Bei antiparalleler Aufstellung spricht man von Néel-Temperatur, Antiferromagnetismus und negativer Wechselwirkung.

Deutlicher Ferromagnetismus wie er bei den Metallen Fe, Ni und Co auftritt, bei denen alle Momente parallel gerichtet sind, wird bei Oxyden nur selten gefunden; z. B. bei  $\text{CrO}_2$  [5a],  $\text{EuO}$  [5b] und  $\text{LaMnO}_3/\text{SrMnO}_3$ -Mischkristallen [5c]. Antiferromagnetismus findet man jedoch sehr häufig, etwa an den meisten einfachen Oxyden wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  und  $\text{CoO}$ . Weil aus der antiparallelen Orientierung der Ionen-Momente ein Moment gleich Null resultiert, haben diese Verbindungen für die Elektrotechnik keine Bedeutung.

Weitaus am wichtigsten ist eine dritte Gruppe, die einen Sonderfall des Antiferromagnetismus zeigt und bei komplizierten Strukturen auftritt. Wenn in einer Kristallstruktur verschiedenartige Gitterplätze A und B mit magnetischen Ionen besetzt sind, hat man auch mit magnetischen Wechselwirkungen verschiedener Stärke zu rechnen. So kann zwischen Ionen auf A-Plätzen die Wechselwirkung schwach sein, auch zwischen Ionen auf B-Plätzen; die Wechselwirkung zwischen Ionen auf A- und B-Plätzen aber, kann stark negativ sein. Weil diese Wechselwirkung vorherrscht, resultiert ein Zustand, in dem alle A-Momente unter sich parallel stehen, aber antiparallel zu den unter sich auch wieder parallelen B-Momenten. Wenn Zahl und/oder Größe der Ionen-Momente von A und B verschieden sind, resultiert ein Gesamtmoment. Diese Erscheinung wird Ferrimagnetismus genannt, da sie an Ferriten mit Spinellstruktur  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [6] entdeckt wurde.

#### 4. Zusammenfassung

Zur Herstellung neuer elektrotechnischer Werkstoffe aus Übergangsmetalloxyden ergeben sich also folgende Regeln:

- Dielektrika: Verwendung von Ionen mit festen Valenzen, möglichst Titan, Niob und Zirkon.
- Halbleiter: Verwendung von Ionen mit gemischten Valenzen.
- Ferro- und Ferrimagnetika: Verwendung von Ionen mit magnetischen Momenten.

Um die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu erzeugen oder zu verbessern, gibt es zwei Möglichkeiten:

A. Chemische Substitution in bekannten Mineralstrukturen.

B. Auffinden neuer Strukturen, z. B. durch Untersuchung von Phasendiagrammen.

[5a] C. Guillard, A. Michel, J. Bénard u. M. Fallot, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 219, 58 (1944).

[5b] B. T. Matthias, R. M. Bozorth u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. Letters 7, 160 (1961).

[5c] G. H. Jonker u. J. H. van Santen, Physica 16, 337 (1950).

[6] J. Smit u. H. P. J. Wijn: Die Ferrite. Eindhoven 1962.

In der Natur gibt es zahlreiche Mineralien, welche die erforderlichen physikalischen Eigenschaften teilweise zeigen und die darüberhinaus eine Änderung dieser Eigenschaften durch chemische Substitution ausgezeichnet erlauben. Diese Substitution kann einfach ein Austausch einer Ionenart sein, z. B. von  $\text{Fe}^{3+}$  gegen  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Sr}^{2+}$ . Hierbei bleibt die Ladung der Ionen gleich, und auch die Ionengröße stimmt ungefähr überein. Komplizierter ist die Substitution zweier  $\text{Fe}^{3+}$  gegen ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ ), z. B. in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Auch hier bleibt die Summe der Ladungen gleich und die Ionenradien sind vergleichbar. In diesen Fällen findet man öfters eine neue Anordnung der Ionen im Kristallgitter. Weiter kennt man die Substitution von ( $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ ) gegen ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ ) in den Feldspäten Albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , und Anorthit,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; hier sind ein großes und ein kleines Ion gegen ein anderes großes und ein kleines Ion ausgetauscht worden.

Solche Substitutionen wurden mit großem Erfolg an zwei magnetischen Mineralien, Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Spinell-Struktur), und Magnetoplumbit,  $\text{Pb}(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$ , sowie dem dielektrischen Perowskit,  $\text{CaTiO}_3$ , durchgeführt.

Außerdem fand man, daß die elektrotechnisch uninteressanten Granate, z. B.  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , durch weitgehende Substitution in magnetische Verbindungen wie  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  verwandelt werden können [6a].

Wir wollen etwas ausführlicher über die Spinell- und Perowskit-Struktur berichten.

#### 1. Die Spinell-Struktur $\text{AB}_2\text{O}_4$ [6]

In dieser Struktur sind die A-Plätze tetraedrisch und die B-Plätze oktaedrisch durch Sauerstoff-Ionen umgeben. Es wäre nun einfach, wenn in Verbindungen  $\text{XY}_2\text{O}_4$ , z. B.  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , die X-Ionen auf A-Plätze und die Y-Ionen auf B-Plätze kämen. Dies ist bei  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  wirklich der Fall und wird als „normale“ Spinell-Struktur bezeichnet. Man sollte erwarten, daß diese Ionenverteilung elektrostatisch die günstigste sei. Aus genaueren Berechnungen [6b] folgt aber, daß im Spinellgitter die elektrostatischen (Madelung-)Energien der Wechselwirkung zwischen Sauerstoff- und Metall-Ionen für die A- und B-Plätze fast gleich sind, so daß Abweichungen von der ionischen Bindung und Kristallfeld-Stabilisierungsenergien für die Ionenverteilung ausschlaggebend sind. Deshalb zeigen die meisten Ferrite die „umgekehrte“ Spinell-Struktur, z. B.  $\text{Fe}(\text{NiFe})\text{O}_4$  und  $\text{Fe}(\text{CoFe})\text{O}_4$ . Die Chromite,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , und die meisten Manganite,  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_4$  und  $\text{CuMn}^{\text{III}}\text{O}_4$ , hingegen sind „normal“, weil  $\text{Cr}^{3+}$  ( $3d^3$ ) und  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ) die Oktaederplätze stark bevorzugen. Neben diesen einfachen Strukturen kennt man auch „gemischte“.

[6a] F. Bertrant u. F. Forrat, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 243, 382 (1956).

[6b] E. W. Gorter, Philips Res. Rep. 9, 295 (1954).

Wenn man die Ionenverteilung kennt, kann man die Sättigungsmagnetisierung einfach aus der Differenz der Gesamtmomente auf den A- und B-Plätzen bestimmen (Tabelle 5). Dabei ist zu beachten, daß z. B. bei  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$

Tabelle 5. Theoretische und aus der Sättigungsmagnetisierung (magnet. Moment/Volumen) einfacher Ferrite mit Spinell-Struktur berechnete magnetische Momente [Bohrsche Magnetonen] bei 0 °K [6].

Ferrit	Ionenverteilung		Magnetisches Moment [ $\mu_B$ ]			
			pro Ion		pro „Molekül“	
	Tetraederplatz	Okttaederplatz	Tetraederplatz	Okttaederplatz	theoret.	exper.
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}_{0,2}^{3+} + \text{Mn}_{0,8}^{2+}$	$\text{Mn}_{0,2}^{2+} + \text{Fe}_{1,8}^{3+}$	5	5 + 5	5	4,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	4 + 5	4	4,1
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	3 + 5	3	2,7
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	2 + 5	2	2,3
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	1 + 5	1	1,3
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	5	0 + 5	0	1,1
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Li}_{0,5}^{4+} + \text{Fe}_{1,5}^{3+}$	5	0 + 7,5	2,5	2,6

das Gesamtmoment nicht 10, sondern 0 Magnetonen beträgt, da das  $\text{Zn}^{2+}$  kein Moment besitzt und nun, wegen der schwach negativen Wechselwirkung zwischen B-Ionen, die Momente der Eisen-Ionen antiparallel orientiert werden. Dennoch ist gerade das  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  wichtig, denn durch Mischkristall-Bildung anderer Ferrite mit nicht zu großen Mengen  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  kann man das mittlere Moment auf A-Plätzen erniedrigen und auf B-Plätzen erhöhen (Abb. 6). In Abb. 6 sieht man, daß bei größeren  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ -Mengen dieser Effekt verschwindet, da im Mittel die Wechselwirkung zwischen A- und B-Plätzen zu klein wird, verglichen mit der B-B-Wechselwirkung.

Aus diesen Ferriten sind viele wichtige ferrimagnetische Werkstoffe für Hochfrequenzzwecke entwickelt worden, von denen die Mischkristalle  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  die wichtigsten sind. Um die höchsten Permeabilitätswerte zu erreichen, wurde in der ersten Mischkristall-Reihe mittels  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eine kleine Menge  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen eingeführt. Dies hat zugleich aber den Nachteil einer gewissen elektrischen Leitfähigkeit. In der zwei-

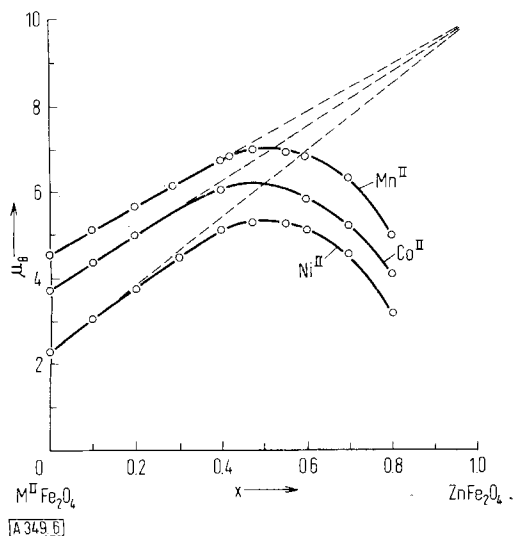


Abb. 6. Sättigungsmagnetisierung [Bohrsche Magnetonen/Mol] von Spinell-Mischkristallen  $\text{M}^{II}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  bei 0 °K [6]. Ordinate: Magnet. Moment pro Molekül [Bohrsche Magnetonen]. Abszisse: Molenbruch des  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

ten Mischkristall-Reihe, die für Höchstfrequenzzwecke benutzt wird, versucht man jede Spur  $\text{Fe}^{2+}$  zu vermeiden, um höchste spezifische Widerstände zu bekommen. Dazu muß man die stöchiometrischen Verhältnisse genau einstellen, was bei technischer Herstellung fast unmöglich ist.

Glücklicherweise hat man eine Puffermethode gefunden, mit der man den Höchstwert des spezifischen Widerstands einstellen kann [7], indem man eine geringe Menge Manganoxyd zugibt. Die Wirkung dieses Zusatzes ist für  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , einen inversen Spinell  $\text{Fe}^{III}\text{Co}^{II}\text{Fe}^{III}\text{O}_4$ , so erklärt worden [4]: Wenn zuviel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anwesend ist, wird dieses als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , als inverser Spinell  $\text{Fe}^{III}\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}\text{O}_4$ , gelöst. Da an den B-Plätzen neben  $\text{Fe}^{3+}$  auch  $\text{Fe}^{2+}$  vorhanden ist, tritt n-Leitfähigkeit auf. Wenn umgekehrt zuviel  $\text{CoO}$  eingewogen ist, wird dieses als  $\text{Fe}^{III}\text{Co}^{II}\text{Co}^{III}\text{O}_4$  gelöst, wodurch an den B-Plätzen neben  $\text{Co}^{2+}$  etwas  $\text{Co}^{3+}$  vorhanden ist und

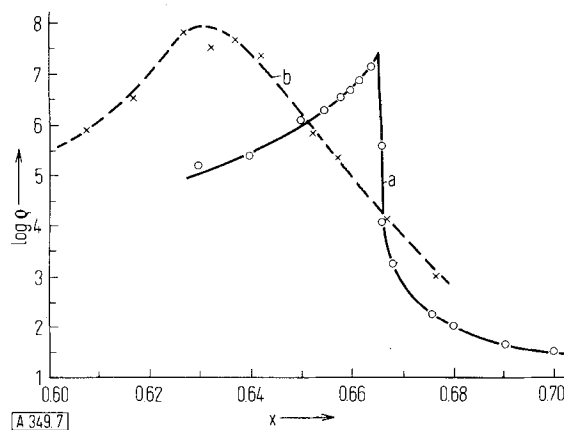
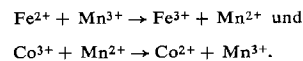


Abb. 7. Spezifischer Widerstand bei Zimmertemperatur von (a) Kobaltferrit  $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_4$ , (b) Kobaltferrit  $(\text{Co}_{0,95-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{0,05})_3\text{O}_4$ , mit 5 Molprozent  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , aufgetragen gegen den Molenbruch  $x$  des Fe.

p-Leitfähigkeit entsteht (Abb. 7, Kurve a). Wenn Manganoxyde wie  $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}\text{Mn}^{III}\text{O}_4$  und  $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}\text{Fe}^{III}\text{O}_4$  mit gemischten Valenzen zugefügt werden, so verschwinden in beiden Fällen die Fe- oder Co-Ionen mit abweichenden Valenzen nach



Die Kurve a in Abb. 7 wird dadurch zu Kurve b eingeebnet. Die Konzentrationen der  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen sind zu gering, um selbst merkliche Leitfähigkeit zu verursachen.

Diese Methode zur Festlegung der Valenzverhältnisse läßt sich mit der Einstellung des pH-Werts einer wäßrigen Lösung durch Puffersalze vergleichen.

## 2. Die Perowskit-Struktur $\text{ABO}_3$

Speziell an dieser Struktur werden wir zeigen, wie man durch geeignete Substitution verschiedene physikalische Eigenschaften hervorrufen kann. Die mögliche technische Bedeutung dieser Perowskite soll dabei nicht berücksichtigt werden.

[7] L. G. van Uitert, J. chem. Physics 23, 1883 (1955).

Bei der idealisierten Perowskit-Struktur liegt eine einfache kubische Zelle vor, mit den großen A-Ionen an den Ecken, den kleinen B-Ionen im Zentrum und den O-Ionen in der Mitte der sechs Flächen. Die Zahl der ABO<sub>3</sub>-Verbindungen dieser Struktur, die man in den

Tabelle 6. Oxyde mit Perowskit-Struktur [8].

A <sup>I</sup> BVO <sub>3</sub>	A <sup>II</sup> BIVO <sub>3</sub>	A <sup>III</sup> B <sup>III</sup> O <sub>3</sub>	A <sup>I</sup> A <sup>III</sup> B <sup>II</sup> VO <sub>6</sub>
NaNbO <sub>3</sub> KTaO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> SrSnO <sub>3</sub> BaCeO <sub>3</sub> PbZrO <sub>3</sub> CaMnO <sub>3</sub>	LaTiO <sub>3</sub> CeCrO <sub>3</sub> PrMnO <sub>3</sub> GdFeO <sub>3</sub> NdCoO <sub>3</sub>	NaLaTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> KBiTi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
A <sup>II</sup> B <sup>III</sup> BVO <sub>6</sub>	A <sup>2</sup> B <sup>II</sup> B <sup>II</sup> VO <sub>6</sub>	A <sup>3</sup> B <sup>II</sup> B <sup>II</sup> VO <sub>9</sub>	A <sup>III</sup> B <sup>II</sup> B <sup>II</sup> VO <sub>6</sub>
Pb <sub>2</sub> FeTaO <sub>6</sub> Ba <sub>2</sub> FeNbO <sub>6</sub>	Pb <sub>2</sub> MgWO <sub>6</sub>	Pb <sub>3</sub> NiNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	La <sub>2</sub> MgTiO <sub>6</sub>

letzten Jahrzehnten kennengelernt hat, ist außerordentlich groß (Tabelle 6). Nach Goldschmidt tritt diese Struktur bei passenden Verhältnissen der Ionenradien  $r_A$ ,  $r_B$  und  $r_O$  auf, und zwar, wenn der Parameter

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

zwischen 0,8 und 1,0 liegt.

Bei den meisten Verbindungen, treten kleine Strukturabweichungen auf. So zeigt CaTiO<sub>3</sub> eine kleine monokline Verzerrung. Die reine Verbindung CaTiO<sub>3</sub> ist ein Isolator mit hoher Dielektrizitätskonstante (DK=150). Vom CaTiO<sub>3</sub> hat man zahlreiche Verbindungen abgeleitet, wobei man das Ca<sup>2+</sup> durch die großen zweiwertigen Ionen des Sr, Ba und Pb substituiert hat, und das Ti durch andere kleine vierwertige Ionen, z. B. des Zr und Sn. Fast alle substituierten Calciumtitanate sind interessante Dielektrika, deren Eigenschaften durch Mischkristall-Bildung empfindlich beeinflusst werden können.

Eine der am besten bekannten Verbindungen ist das ferro- und piezoelektrische BaTiO<sub>3</sub> [9]. Bei hohen Temperaturen ist das Kristallgitter kubisch, und das einzig

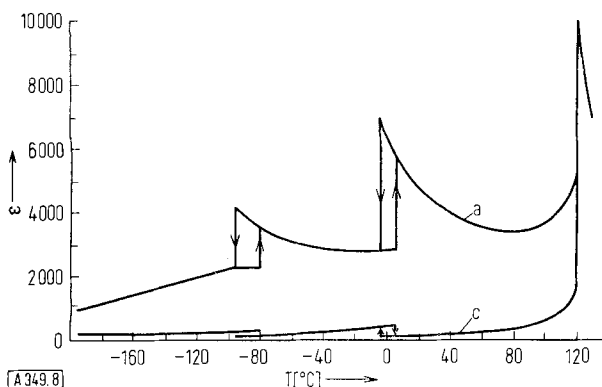


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von BaTiO<sub>3</sub> (> 120 °C kubisch; 5 bis 120 °C tetragonal; -70 bis +5 °C rhombisch; < -70 °C rhomboedrisch). (a) und (c): Messungen in Richtung der a- bzw. c-Achse (nach Merz, siehe [9]).

[8] A. I. Agranowskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 24, 1271 (1960).

[9] H. Sachse: Ferroelektrika. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956; F. Jona u. G. Shirane: Ferroelectric Crystals. Pergamon Press, London 1962.

Merkwürdig ist die sehr große Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , die stark von der Temperatur abhängt (Abb. 8):

$$\epsilon = \frac{A}{T - \theta}$$

( $A \approx 10^5$ ;  $\theta = 120^\circ\text{C}$ ).

Bei 120 °C würde  $\epsilon$  nach vorstehender Formel unendlich groß. Dies tritt aber nicht ein, da nach

$$P = (\epsilon - 1)E$$

schon in einem verschwindend kleinen elektrischen Feld ( $E \rightarrow 0$ ) eine merkliche dielektrische Polarisierung  $P$  und eine entsprechende Gitterdeformation entsteht. Dabei wird das Gitter instabil und geht in ein tetragonal verzerrtes Gitter, das eine spontane Polarisierung in Richtung der c-Achse zeigt, über.

Erstaunlich ist, daß man unterhalb 120 °C durch ein elektrisches Feld die Polarisationsrichtung umklappen lassen kann. Diese Erscheinung ist den ferromagnetischen Erscheinungen analog und wird daher Ferroelektrizität genannt, oder, weil sie zuerst am Seignette-Salz entdeckt worden ist, auch Seignette-Elektrizität. Die Analogie geht noch weiter, da – analog zum Ferromagnetismus – der Kristall in viele feine Bezirke aufgeteilt ist, in denen die Polarisierung wechselnd in eine der sechs Richtungen weist. Da jede der sechs Richtungen einem stabilen Zustand der spontanen Polarisierung entspricht, zeigt die Polarisierung in einem wechselnden elektrischen Feld eine Hysterese.

Durch Mischkristall-Bildung mit anderen ABO<sub>3</sub>-Verbindungen kann man den bei 120 °C liegenden Umwandlungspunkt des BaTiO<sub>3</sub> verschieben; z. B. mit PbTiO<sub>3</sub> nach höheren und mit SrTiO<sub>3</sub> oder BaSnO<sub>3</sub> nach niedrigeren Temperaturen. So wird das Maximum der Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_{\text{max}} \approx 10000$ ) bei der Umwandlungstemperatur in der Mischkristall-Zusammensetzung (Ba<sub>0,70</sub>Sr<sub>0,30</sub>)TiO<sub>3</sub> nach Zimmertemperatur verschoben.

In der tetragonalen Struktur hat BaTiO<sub>3</sub> eine polare Achse; solche Strukturen sind piezoelektrisch, das BaTiO<sub>3</sub> außerordentlich stark. Für die praktische Anwendung ist wichtig, daß man keine Einkristalle braucht, sondern sehr gut mit polykristallinen Präparaten arbeiten kann, weil jedes Kriställchen durch ein starkes elektrisches Feld, abhängig von seiner Orientierung mehr oder weniger polarisiert werden kann. Durch die remanente Polarisierung hat man eine scheinbar polare Achse mit den dazugehörigen piezoelektrischen Eigenschaften bekommen.

Auch hier kann man durch Substitution und Mischkristall-Bildung die Eigenschaften weitgehend ändern.

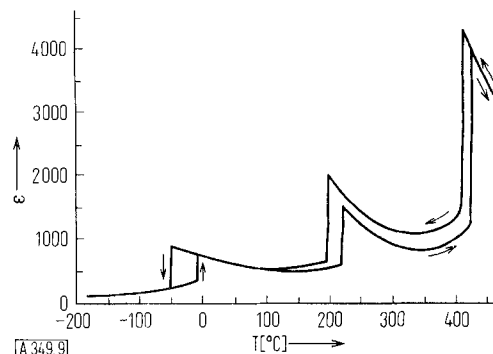


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von KNbO<sub>3</sub>. Reihenfolge und Art der Polymorphie sind die gleichen wie bei BaTiO<sub>3</sub> (Abb. 8). (Nach Shirane, Newnham und Repinsky, siehe [9]).

So gehören heute  $\text{PbTiO}_3/\text{PbZrO}_3$ -Mischkristalle zu den empfindlichsten piezoelektrischen Werkstoffen.

Mit  $\text{BaTiO}_3$  verwandt sind einige Perowskit-Strukturen  $\text{A}^{\text{IB}}\text{VO}_3$  wie  $\text{KNbO}_3$ , die durch kompliziertere Substitution entstehen. In Abb. 9 ist das dielektrische Verhalten des  $\text{KNbO}_3$  gezeigt. Man beobachtet bei sinkender Temperatur gleichfalls Übergänge von der kubischen in die tetragonale, rhombische und rhomboedrische Struktur wie sie am  $\text{BaTiO}_3$  vorkommen (vgl. Abb. 8).

Eine dritte Gruppe von Perowskit-Strukturen wird mit dreiwertigen Metall-Ionen gebildet:  $\text{A}^{\text{IIIB}}\text{VO}_3$ . Hier ist  $\text{A}^{3+}$  fast immer ein Ion der Seltenen Erden, aber auch Y und Bi können eingeführt werden. Als B-Ionen treten dreiwertige Übergangsmetall-Ionen ein, z. B. zu  $\text{GdFeO}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{PrCoO}_3$ . Die reinen Verbindungen sind alle antiferromagnetisch und zeigen einen ziemlich hohen spezifischen Widerstand. Aus diesen  $\text{A}^{\text{IIIB}}\text{VO}_3$ -Verbindungen leiten sich wieder zahlreiche interessante Materialien ab.

Nach Abschnitt II.2 können wir, ausgehend von  $\text{LaFeO}_3$ , Halbleiter durch eine teilweise Änderung der Wertigkeit der Fe-Ionen herstellen. Dies geschieht am besten durch teilweise Substitution von La durch Sr oder Ba [4], wobei die Fremdionen durch vierwertiges Fe kompensiert werden; es werden also  $\text{LaFe}^{\text{III}}\text{O}_3/\text{SrFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$ -Mischkristalle gebildet.  $\text{SrFe}^{\text{IV}}\text{O}_3$  ist sehr instabil und geht unter Sauerstoff-Verlust in  $\text{SrFeO}_x$  ( $x \approx 2,7$ ) über. Dennoch hat diese Verbindung eine – wenn auch stark verzerrte – Perowskit-Struktur.

Eine stöchiometrische Mischkristall-Reihe mit bis zu 30 %  $\text{SrFeO}_3$  läßt sich aber gut durch Erhitzen der Oxyde von La, Sr und Fe in Luft oder Sauerstoff bei  $1300^\circ\text{C}$  herstellen. Je nach Zusammensetzung beobachtet man spezifische Widerstände zwischen  $10^6$  und  $1\ \Omega\cdot\text{cm}$ , während die Aktivierungsenergie  $q$  des Leitungsprozesses stets  $0,3\ \text{eV}$  beträgt. Hieraus folgt bei Zimmertemperatur eine negative Temperaturabhängigkeit des Widerstands von  $4\ \%/^\circ\text{C}$ .

Eine zweite interessante Verbindung der  $\text{A}^{\text{IIIB}}\text{VO}_3$ -Gruppe ist  $\text{LaMnO}_3$  [4, 10]. Hier ist die Struktur stärker verzerrt als sonst, und zwar ist das die Mn-Ionen umgebende Sauerstoff-Oktaeder stark tetragonal verformt, mit einer kürzeren tetragonalen Achse und zwei längeren Achsen senkrecht dazu. Weiterhin ist dann die ganze Struktur etwas monoklin verformt, wie bei den meisten Perowskiten. Die tetragonale Verformung wird wie bei  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , das ein stark tetragonal verzerrtes Spinellgitter mit  $c/a = 1,15$  zeigt, durch den Jahn-Teller-Effekt (Abschnitt I) verursacht.

Infolge dieser Verformung bilden die Mn-Ionen in  $\text{LaMnO}_3$  ein pseudotetragonales Gitter mit  $c/a = 0,94$ . Die antiferromagnetische Struktur besteht darin, daß in Flächen senkrecht zur c-Achse die magnetischen Momente parallel orientiert sind, daß aber diese Richtung für aufeinanderfolgende Flächen antiparallel ist.

Durch Verdünnung des  $\text{Mn}^{3+}$  im Gitter wird die tetragonale Verformung geringer und verschwindet bei einer gewissen Fremdionen-Konzentration. Geschieht diese Verdünnung durch Mischkristall-Bildung mit anderen Perowskit-Verbindungen, so hängt die kritische Konzentration  $x$ , bei welcher der Jahn-Teller-Effekt verschwindet, noch von dem Goldschmidtschen Parameter  $t$

Tabelle 7. Kritischer Molenbruch  $x$  in Mischkristallen  $(1-x)\text{LaMnO}_3/x\text{ABO}_3$ , bei dem die Jahn-Teller-Verformung von  $\text{LaMnO}_3$  verschwindet [10].

$\text{ABO}_3$	$t$ [°]	$x$
$\text{LaMnO}_3$	0,89	
$\text{CaMnO}_3$	0,91	0,16
$\text{SrMnO}_3$	1,00	0,12
$\text{BaMnO}_3$	1,06	0,09
$\text{BaTiO}_3$	0,99	0,10
$\text{LaCrO}_3$	0,92	0,30
$\text{LaCoO}_3$	0,94	0,15
$\text{LaGaO}_3$	0,92	0,50

$$[^\circ] t = (r_A + r_O)/\sqrt{2} (r_B + r_O)$$

des beigemischten Perowskits ab. Tabelle 7 zeigt für einige Verbindungen diesen Parameter  $t$  und die Konzentration  $x$ . Bei Aufhebung des Jahn-Teller-Effekts verbleibt eine „normal“ verformte Perowskit-Struktur. In dieser Struktur sind die Mischkristalle mehr oder weniger rein ferromagnetisch. Rein ferromagnetisch sind die  $\text{A}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3/\text{LaMnO}_3$ -Mischkristalle von der kritischen Konzentration (Verschwinden des Jahn-Teller-Effekts) bis ungefähr 50 %  $\text{A}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ; d. h. die Sättigungsmagnetisierung bei niedriger Temperatur entspricht der Summe aller magnetischen Momente (Abb. 10).

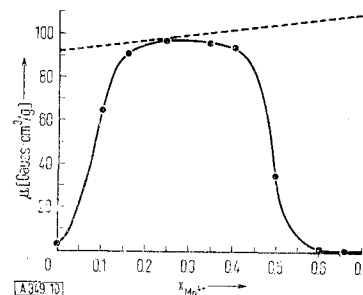


Abb. 10. Sättigungsmagnetisierung (in  $[\text{Gauss}\cdot\text{cm}^3/\text{g}]$ ) von  $\text{LaMnO}_3/\text{CaMnO}_3$ -Mischkristallen bei  $90^\circ\text{K}$  in Abhängigkeit vom Molenbruch des  $\text{Mn}^{4+}$  ( $x_{\text{Mn}^{4+}} + x_{\text{Mn}^{3+}} = 1$ ). Die gestrichelte Kurve gibt die Idealwerte an.

Bei anderen Mischkristallen, z. B.  $\text{LaMnO}_3/\text{LaCrO}_3$  ist die Sättigungsmagnetisierung kleiner als theoretisch möglich, weil die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen untereinander eine stark negative magnetische Wechselwirkung zeigen, welche die Orientierung der Ionen mit schwächerer positiver Wechselwirkung ( $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ) stört.

Durch diese Beispiele ist deutlich geworden, daß man chemisch eine breite Variation der physikalischen Eigenschaften der Übergangsmetalloxyde bewirken kann.

#### IV. Neue Strukturen

Es ist wichtig, die Mineralstrukturen durch neue Strukturen zu ergänzen. Eine erfolgreiche Methode ist die Untersuchung binärer, ternärer und komplizierterer Phasendiagramme. In der Literatur sind viele Oxyd-Diagramme beschrieben [10a]. Hier soll ein Diagramm

[10] G. H. Jonker, *Physica* 22, 707 (1956); J. B. Goodenough in *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen*. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963, Bd. II, Teil 9.

[10a] G. H. Jonker u. W. Kwestroo, *J. Amer. ceram. Soc.* 41, 390 (1958).



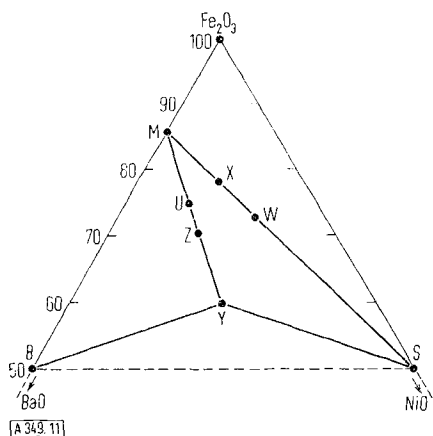


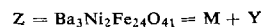
Abb. 11. Ausschnitt aus dem Diagramm des ternären Gemischs BaO/NiO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

B = BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; M = BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; U = Ba<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>36</sub>O<sub>60</sub>;  
S = NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; X = Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub>; Z = Ba<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub>;  
W = BaNi<sub>2</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub>; Y = Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub>.

ausgewählt werden, das zahlreiche neue Strukturen geliefert hat, die chemisch, kristallographisch und physikalisch sehr interessant sind [6,12].

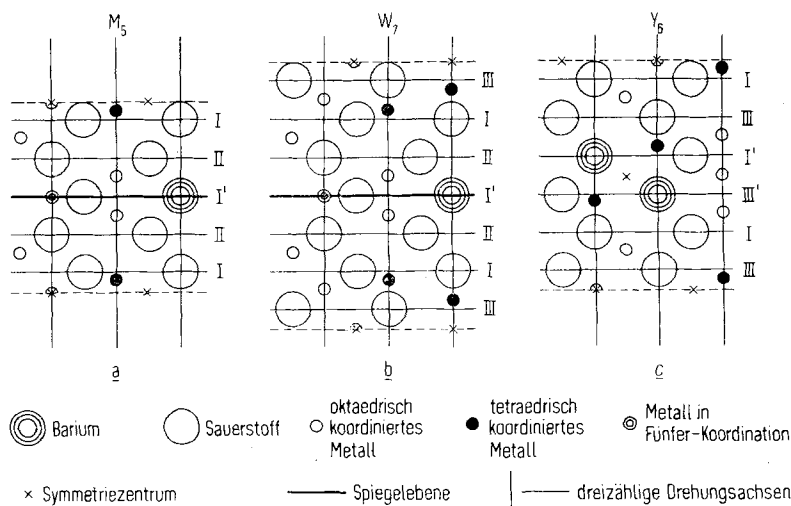
Im ternären Diagramm BaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiO (Abb. 11) kannte man BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mit Magnetoplumbit-Struktur (M) [6] und NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mit Spinell-

zeigt in seiner hexagonalen Struktur eine dichte Packung von Sauerstoff-Schichten senkrecht zur c-Achse, die je vier O-Ionen enthalten. In jeder fünften Schicht steht ein Ba-Ion an einer O-Stelle. Man kann sich diese Struktur aus Schichten mit Spinell-Struktur, getrennt durch Barium enthaltende Schichten, aufgebaut denken. Die mit W angeordnete Verbindung unterscheidet sich von M nur durch die Anwesenheit dickerer S-Schichten, was auch in den Formeln zum Ausdruck kommt ( $W = \text{BaNi}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27} = \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + 2 \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). Im Diagramm findet sich zwischen W und M eine Verbindung X = Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>28</sub>O<sub>46</sub>, die im Gitter abwechselnd die dicken und die dünnen S-Schichten zeigt. Die Verbindung Y = Ba<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> ist anders verwandt zur M-Struktur: es liegen die gleichen S-Schichten vor, jedoch getrennt durch verdoppelte Barium enthaltende Schichten. Zwischen M und Y gibt es zwei aus M und Y zusammengesetzte Verbindungen Z und U, in denen einzelne und doppelte Ba-Schichten abwechseln:



Die einfachsten Strukturteile sind in Abb. 12 angegeben.

Es ist offensichtlich, daß sich damit neue Möglichkeiten eröffnen, da man in jeder dieser Strukturen Ba, Fe und Ni durch andere Ionen substituieren, und in dieser Weise die ferrimagnetischen Eigenschaften beeinflussen kann. Dabei hat sich herausgestellt, daß die magnetischen Eigenschaften wesentlich durch Co<sup>2+</sup>-Ionen beeinflusst werden. In die meisten Verbindungen ist Co<sup>2+</sup> leicht einzuführen. In der Ver-



A 349, 12

Abb. 12. Schnitte parallel einer Spiegelebene der M-, W- und Y-Struktur (vgl. Abb. 11). Die Indices der Symbole M, W und Y bedeuten die Zahl der Sauerstoff-Schichten pro Formeleinheit, während mit I, II und III die Reihenfolge der Sauerstoff-Schichten in der hexagonalen Packung angedeutet wird.

Struktur (S); die beiden letzten sind ferrimagnetisch. Nun fanden sich im Konzentrations-Dreieck zwischen diesen drei Verbindungen fünf neue ferrimagnetische, mit sehr komplizierten Zusammensetzungen und Strukturen.

Es hat sich gezeigt, daß die Strukturen zwar neu, aber dem Magnetoplumbit verwandt sind (Abb. 12) [11]. Das BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

[11] P. B. Braun, Philips Res. Rep. 12, 491 (1957).

bindung BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> gelingt dies nur durch gemischte Substitution, wobei zwei Fe<sup>3+</sup> gegen (Co<sup>2+</sup> + Ti<sup>4+</sup>) ausgewechselt werden. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf die Originalliteratur hingewiesen [6,12].

Eingegangen am 4. Juni 1963

[A 349]

[12] G. H. Jonker, H. P. J. Wijn u. P. B. Braun, Philips' techn. Rdsch. 18, 249 (1956/57); E. W. Gorter in: H. B. G. Casimir et al., J. Physique Radium 20, 360 (1959).