

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 28 (1955)

Heft: VII

Artikel: Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen
Mg₂Si, Mg₂Ge, Mg₂Sn und Mg₂Pb

Autor: Winkler, Ulrich

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112628>

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: 30.03.2025

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

Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb

von Ulrich Winkler

Physikalisches Institut ETH., Zürich.

(10. IX. 1955.)

Zusammenfassung. Polykristalline Präparate der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb wurden durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Komponenten hergestellt. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, der Hallkonstanten und der Thermokraft in Temperaturintervallen zwischen 100° und 1100° K zeigen, dass sich die Verbindungen wie echte Eigenhalbleiter verhalten mit den charakteristischen Grössen:

	ΔE	b	$b_n(T = 20^{\circ} C)$	$b_p(T = 20^{\circ} C)$	$n_i(T = 20^{\circ} C)$
Mg_2Si	$(0,77-6 \cdot 10^{-4}T)$ eV	5,7	$370 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$65 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Mg_2Ge	$(0,74-8 \cdot 10^{-4}T)$ eV	5,0	$530 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$106 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Mg_2Sn	$(0,36-3 \cdot 10^{-4}T)$ eV	1,4	$210 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$150 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

Mg_2Pb besitzt wie die andern Verbindungen Antifluoritstruktur mit genau aufgefüllter Brillouinzone. Indessen konnte an Mg_2Pb kein Halbleiterverhalten gefunden werden, was vermutlich auf starke Entartung der Eigenleitung zurückzuführen ist.

1. Einleitung.

Klassifikation und Charakterisierung der intermetallischen Verbindungen.

Bis vor wenigen Jahren beschränkte sich die Halbleiterphysik auf die Elemente Si, Ge, α -Sn, Te, Se und einige Oxydhalbleiter. Die intermetallischen Verbindungen haben dem Physiker ein neues, weites Forschungsgebiet erschlossen.

Da sowohl intermetallische Verbindungen mit Halbleitercharakter wie auch solche mit metallischen Eigenschaften auftreten, besteht eine erste, grundlegende Frage in der Einteilung der Verbindungen nach ihrem Verhalten als Halbleiter bzw. als Metall. Bereits vor Jahren behandelte ZINTL^{22) 33)} auf Grund eingehender Strukturuntersuchungen eine verwandte Frage. Aus rein systematischen Gründen teilte er die intermetallischen Verbindungen in zwei Klassen ein. Die Klasse der „nichtmetallischen Strukturen“ wird durch die Verbindungen der Metalle der ersten drei Gruppen des periodischen Systems mit denjenigen Elementen gebildet, die ein bis

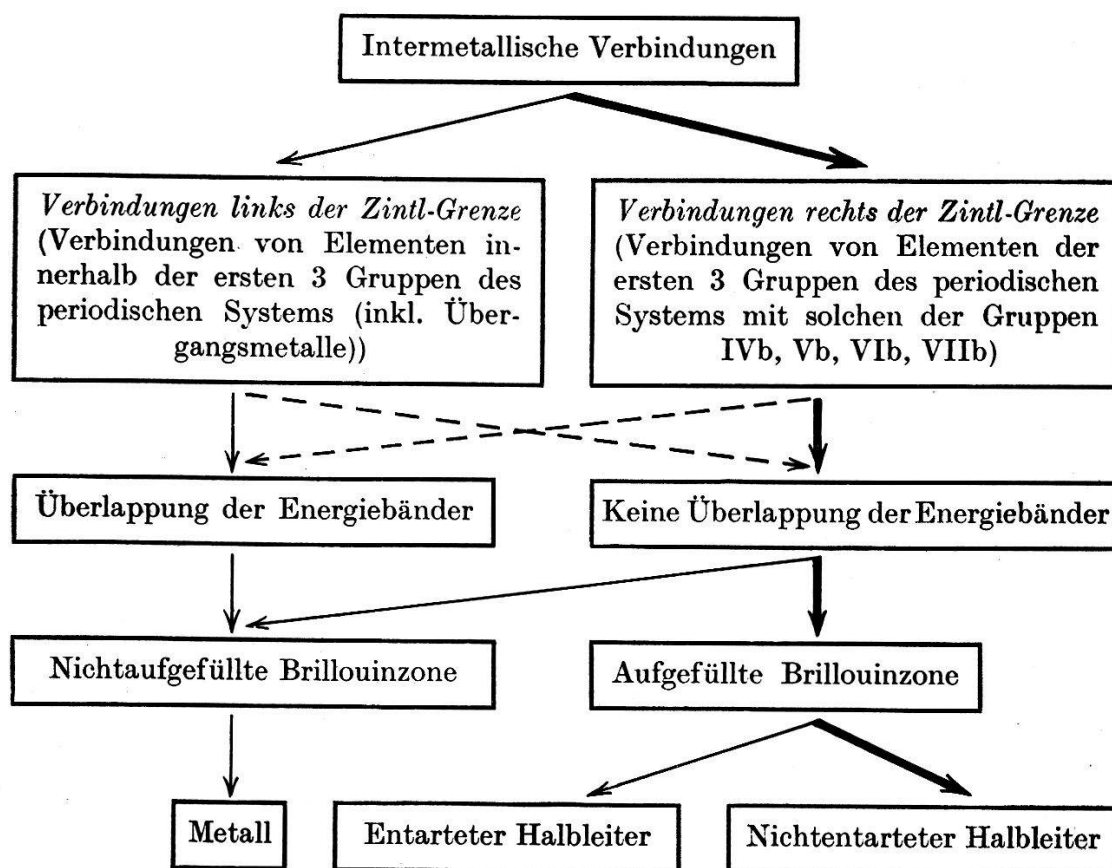
vier Stellen vor den Edelgasen stehen, das sind die Elemente der Gruppen IVb bis VIIb. Die „metallischen Strukturen“ treten bei Verbindungen von Metallen innerhalb der ersten drei Gruppen auf; das sind die Verbindungen zwischen Elementen links der „ZINTL-Grenze“, die zwischen den Elementen Si, Ge, Sn und Ga, In, Tl liegt. Die Elemente rechts der Zintlgrenze (Anionenbildner) sind zu valenzmässig zusammengesetzten Verbindungen mit unedlen Elementen befähigt, die Elemente links der Zintlgrenze im allgemeinen nicht. Die strukturellen Überlegungen von ZINTL sind vom Standpunkt der Halbleiterphysik aus insofern wertvoll, als es scheint, dass links der Zintlgrenze Verbindungen mit metallischen Eigenschaften, mit metallischen Strukturen hoher Koordinationszahlen und keine halbleitenden Verbindungen auftreten. Indessen ist eine scharfe Abgrenzung zwischen metallischen und nichtmetallischen Strukturen nicht durchwegs berechtigt. Scheint nach den heutigen Erkenntnissen die Diamant- bzw. Zinkblendestruktur ein typisches „Halbleitergitter“ zu sein, so trifft beispielsweise diese Aussage für die Fluoritstruktur nicht zu; es sei denn man betrachte das Fluorit- und Antifluoritgitter³²⁾ als wesensverschieden. Als interessantes Beispiel möge der Vergleich der Verbindungsreihe Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn (Verbindungen rechts der Zintlgrenze) mit den intermetallischen Verbindungen In_2Au , In_2Pt , Ga_2Pt , Al_2Pt , Ga_2Au und Al_2Au (Verbindungen links der Zintlgrenze) dienen.

Die erstgenannten Magnesiumverbindungen kristallisieren im Antifluoritgitter, dessen Elementarzelle 8 Mg- und 4 Si-, bzw. Ge-, Sn-Atome und dessen Brillouinzone $8/3$ Zustände pro Atom enthält. Mit 32 Elektronen pro Elementarzelle ist die 4. Brillouinzone genau aufgefüllt. Die Verbindungen vom Typ In_2Au weisen Fluoritstruktur auf. Doch ist mit 28 Elektronen je Elementarzelle die 4. Brillouinzone nur halb besetzt. Eigene experimentelle Untersuchungen ergaben in Übereinstimmung mit dieser theoretischen Überlegung ein metallisches Verhalten dieser Verbindungen im Gegensatz zu den halbleitenden Magnesiumverbindungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden.

Treten rechts der Zintl-Grenze mehrere Verbindungen innerhalb eines binären Legierungssystems auf, so ist nach ZINTL die „nichtmetallische Struktur“ der Valenzverbindung eigen. Für das elektrische Verhalten der einzelnen Verbindungen ist die Besetzung der Brillouinzone das ausschlaggebende Kriterium. Interessante Grenzfälle stellen die von JUSTI und LAUTZ¹⁷⁾ eingehend behandelte Verbindung $CdSb$ und die von BUSCH, JUNOD, KATZ und WINKLER⁷⁾ untersuchte Verbindung $ZnSb$ dar. In den binären Systemen $Cd-Sb$ und $Zn-Sb$ treten mehrere Verbindungen wie $CdSb$, Cd_3Sb_2

bzw. ZnSb , Zn_3Sb_2 auf. Die sich durch Halbleitereigenschaften auszeichnenden Verbindungen sind CdSb und ZnSb , bei denen kaum eine abgesättigte Ionenbindung denkbar ist. Nach JUSTI und LAUTZ¹⁷⁾ liegt dagegen ein Anteil von metallischer Bindung vor, da bei den 2 Valenzelektronen des Cd bzw. des Zn und den 5 Elektronen des Sb ein wesentlicher Anteil an homöopolarer Bindung auszuschliessen ist, weil sich dabei die Spins der 7 AussenElektronen paarweise absättigen müssten. Mit 56 Elektronen je Elementarzelle ist die 7. Brillouinzone genau aufgefüllt. Die experimentellen Untersuchungen bestätigen, dass sich die Verbindungen CdSb und ZnSb wie echte Halbleiter verhalten.

Zusammenfassend kann die Frage der Einteilung der intermetallischen Verbindungen nach Metall- bzw. Halbleitercharakter schematisch in der folgenden Weise dargestellt werden:



Elektrische Messungen, die elektrische Leitfähigkeit oder der Halleffekt in Funktion der Temperatur vermögen nicht in allen Fällen zu entscheiden, ob ein Halbleiter oder eine metallische Verbindung vorliegt, da sich der Temperaturverlauf der Leitfähigkeit oder der Hallkonstanten eines entarteten Halbleiters kaum von jenem eines Metalles unterscheidet. Auch hierfür bildet die Magnesiumreihe ein interessantes Beispiel. Die Verbindungen Mg_2Si ,

Mg_2Ge , Mg_2Sn weisen die Eigenschaften eines echten Halbleiters auf. Dagegen ist das elektrische Verhalten der Verbindung Mg_2Pb metallisch, was entweder auf das Überlappen der Energiebänder des Kristalls oder aber auf hochgradige Entartung im Gebiete der Eigenleitung zurückzuführen ist.

Der Bindungscharakter der intermetallischen Verbindungen hängt stark von der Elektronegativität der Komponenten ab, wie SAKER und CUNNEL²⁷⁾ und DOUGLAS und GOODMAN¹²⁾ in zusammenfassenden Arbeiten zeigen. Obwohl nur in wenigen Fällen rein metallische, rein kovalente oder rein heteropolare Bindung auftreten, so kennt man einige Grundzüge des vorherrschenden Bindungsanteils bei den Haupttypen der intermetallischen Verbindungen. Ist die eine Komponente stark elektropositiv, wie in den Magnesiumverbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb mit Antifluoritstruktur oder bei den NaCl-Strukturen CaTe , BeSe , PbTe u. a., so ist ein wesentlicher heteropolarer Bindungsanteil zu erwarten. Bei Verbindungen von Elementen mit einem kleinern Unterschied der Elektronegativität, wie bei den Verbindungen InSb , InAs , InP , ZnTe , HgTe , AlP u. a. oder bei den Wurzitstrukturen CdSe , MgTe , ist der Hauptbindungsanteil von kovalenter Natur. Metallische Bindung tritt hauptsächlich bei Verbindungen von Elementen innerhalb der Gruppen I—III auf. Die Übergangsmetalle in Verbindung mit den Elementen der Gruppen IV—VII, wie beispielsweise die Nickelarsenidstrukturen NiSb , MnAs , PtSn und CuSn , AuSn , weisen sowohl heteropolare bzw. kovalente wie metallische Bindungsanteile auf. Die Eigenschaften der halbleitenden Verbindungen hängen wesentlich von den Bindungsarten und Anteilen ab. So zeigt SERAPHIN²⁹⁾, dass die hohen Beweglichkeiten der Verbindungen InSb und InAs durch Resonanzverfestigung der kovalenten Bindung mit einem heteropolaren Anteil bedingt ist.

Die Halbleitereigenschaften der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn wurden erstmals von ROBERTSON und UHLIG²⁵⁾ und von BOLTAKS³⁾ untersucht. Im Anschluss an zwei orientierende Arbeiten^{4) 10)} sind die Untersuchungen auf die ganze Magnesiumreihe Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb erweitert worden.

2. Experimenteller Teil.

21. Herstellungsmethode; strukturelle, chemische und mechanische Eigenschaften der Verbindungen.

Die Herstellung der Verbindungen weist einige experimentelle Schwierigkeiten auf. Vor allem wird die Reindarstellung der Präparate durch den hohen Dampfdruck des Magnesiums und dessen

grosse Affinität zu Sauerstoff, durch die teilweise hohen Dichteunterschiede der beiden Verbindungspartner und durch das Reaktionsvermögen der Verbindungen mit der Luftfeuchtigkeit erschwert.

Die Herstellung erfolgte durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Komponenten und darauffolgendes Abschrecken der Schmelze in einem früher beschriebenen Hochtemperaturdruckofen⁶⁾ oder in einem einfachen Hochfrequenzofen.

Als Ausgangsmaterialien dienten Substanzen der Fa. Johnson & Matthey Co., London, mit den Reinheitsgraden:

Magnesium:	99,98 %	Test Nr. 1848 und Nr. 5473
Blei:	99,998%	Test Nr. 4106 und Nr. 4138
Zinn:	99,997%	Test Nr. 3921 und Nr. 4600

Germanium mit dem Widerstandswert von 10 Ohm cm von der Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne S.A., Angleur, Belgique und Germanium mit dem Widerstandswert von 50 Ohm cm von den RCA Laboratories, Princeton N. J., USA., wurden zur Herstellung der Verbindung Mg_2Ge benützt, während als Komponente der Verbindung Mg_2Si „Du Pont Hyperpure Silicon“ verwendet werden konnte.

Tiegel, Giessform und Rührer wurden aus reinem, ausgeglühtem Elektrographit der Ce-Ce-Werke, Zürich, hergestellt. Ein zusätzliches Reinigungsverfahren des Tiegelmateriale bestand darin, dass Tiegel, Rührer und Formen vor dem eigentlichen Herstellungsprozess mehrere Male mit der Verbindungsschmelze ausgespült wurden. Neben Graphit diene als Tiegelmateriale auch Degussit (99,5% Al_2O_3 ; Degussa, Frankfurt a. M.). Tiegel aus Quarzglas oder gebranntem Speckstein eignen sich zur Herstellung von Magnesiumverbindungen nicht. An den Schmelzpunkten der Verbindungen Mg_2Si und Mg_2Ge beträgt der Dampfdruck von Magnesium bereits über 760 Torr. Zur Minimalisierung der Verdampfungs menge mussten die An- und Aufheizzeiten kurz (ca. 30—70 sec) gewählt werden. Überdies diene zur Verminderung der Verdampfungsgeschwindigkeit 99,9% reines Argon als Schutzatmosphäre. Die grosse Affinität des Magnesiums zu Sauerstoff bedingt einerseits eine von Sauerstoff freie Schutzatmosphäre und andererseits bereits bei der Einwaage der Komponenten das saubere Entfernen von Oxyd- und Oberflächenschichten. Aus den Atomgewichten errechnen sich die stöchiometrischen Verhältnisse zu

Mg_2Si :	66,67 At.-% Mg	33,33 At.-% Si	oder	63,42 Gew.-% Mg	36,58 Gew.-% Si
Mg_2Ge :				40,12	59,88
Mg_2Sn :				29,06	70,94
Mg_2Pb :				19,01	80,99

Der Gitteraufbau der Verbindungen kann durch die folgenden fünf Störeinflüsse beeinträchtigt werden:

1. Eutektische Einschlüsse an den Korngrenzen der Kristallite.
2. Einbau von gittereigenen Mg- oder Si-(Ge-, Sn-, Pb-) Atomen auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen; d. h. Löslichkeit einer Komponente in der Verbindung.
3. Einbau von Fremdatomen auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen, die als neutrale oder ionisierte Störstellen elektrisch wirksam sind.
4. Unordnungserscheinungen in der Weise, dass sich Mg-Atome auf Si-(Ge-, Sn-, Pb-)Plätzen bzw. Si-(Ge-, Sn-, Pb-)Atome auf Mg-Plätzen befinden.
5. Versetzungen.

Diese fünf Störeinflüsse sind schwer voneinander zu trennen und beeinflussen die elektrischen Messungen vor allem bei tiefen Temperaturen. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Untersuchung dieser Effekte verzichtet und nur das den Halbleiter charakterisierende Eigenleitungsgebiet untersucht. Zu diesem Zwecke wurde versucht, die Störeinflüsse auf ein Minimum herabzusetzen.

Der Ausschluss von eutektischen Überschüssen gelang mit Hilfe eines kontrollierten Herstellungsverfahrens, wobei anfänglich bestimmte Komponentenüberschüsse beigemischt wurden, um die Stöchiometrie bei den gegebenen Herstellungsdaten zu erfassen. Als Grobüberprüfungsmethode dienten Schliffbilder, zur Prüfung der Homogenität der Proben Messungen des elektrischen Widerstandes. Kleine eutektische Überschüsse, Störstellenkonzentrationen und Gitterdefekte konnten durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Funktion der Temperatur festgestellt werden.

Der Einbau von Fremdatomen, d. h. die Störstellenkonzentration, ist durch die verwendeten Ausgangssubstanzen, das Tiegelmaterial und die Schutzatmosphäre bestimmt. Aus Halleffektmessungen resultierten Reinheitsgrade für Mg_2Sn bis $5 \cdot 10^{15}$ Störstellen pro cm^3 ; bei Mg_2Si und Mg_2Ge liegen die erreichten Störstellenkonzentrationen um 1–2 Zehnerpotenzen höher. Mg_2Pb wurde einem speziellen Reinigungsverfahren, dem Zonenschmelzprozess, unterworfen. Eine Löslichkeit der Komponenten in den Verbindungen konnte nicht festgestellt werden. Unordnungserscheinungen, „Order-Disorder-Prozesse“, sowie Versetzungen konnten weitgehend durch geeignete Wärmebehandlung ausgeschaltet werden. Die Hitzebehandlung der in Argonatmosphäre getemperten Präparate erstreckte sich auf Haltezeiten von 3–5 Tagen bei Temperaturen zwischen 400 und 550° C und das darauffolgende, langsame Abkühlen während 1 bis 2 Tagen.

Struktureller Aufbau der Verbindungen.

Die Struktur der Verbindungen wurde bereits von verschiedenen Forschern ¹⁴⁾ mit übereinstimmenden Resultaten bestimmt. Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb kristallisieren im Antifluoritgitter³²⁾. Die kubisch flächenzentrierte Elementarzelle enthält 4 Moleküle Mg_2Si bzw. Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb . Aus DEBYE-SCHERRER-Pulveraufnahmen ergeben sich die Gitterkonstanten:

Mg_2Si 6,338 ± 0,002 Å	Mg_2Sn 6,760
Mg_2Ge 6,378	Mg_2Pb 6,794

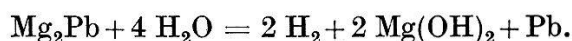
Die Literaturwerte schwanken von Autor zu Autor und zu den hier bestimmten Werten innerhalb 1%, was wahrscheinlich auf die verschiedenen Reindarstellungen der Verbindungen zurückzuführen ist.

Mit 12 Atomen pro Elementarzelle und $8 \cdot 2 + 4 \cdot 4 = 32$ Elektronen ist die 4. Brillouinzone mit $8/3$ Zuständen pro Atom und Elementarzelle genau aufgefüllt.

KREBS und SCHOTTKY^{20) 21)} weisen auf den gemischt heteropolar-homöopolaren Bindungscharakter der Verbindungen hin. Einerseits kann sich unter der modellmässigen Vorstellung der Verbindung $Mg_2^{2-}Si^{4+}$ ein sp^3 -Hybrid entsprechend der tetraederförmigen Umgebung des Magnesiums ausbilden, wobei jede Eigenfunktion des Hybrids einmal besetzt ist. Schreibt man andererseits der Verbindung die Form $Mg_2^{2+}Si^{4-}$ zu, so besitzt das Si^{4-} 4 Valenzelektronenpaare. Die Autoren schliessen, dass die richtige Lösung sowohl $Mg_2^{2-}Si^{4+}$ - wie $Mg_2^{2+}Si^{4-}$ -Anteile enthält, und dass die Elektronenpaare resonanzmässig an den sp^3 -Hybriden zweier Magnesiumatome anteilig werden. Wegen der gegenseitigen Orthogonalität der sp^3 -Hybridfunktionen der Mg-Atome sind die Elektronen nur innerhalb eines ein Si-Atom enthaltenden Oktanten der Elementarzelle des Antifluoritgitters beweglich.

Chemische und mechanische Eigenschaften.

Die chemischen Eigenschaften der Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb sind von ROBERTSON und UHLIG²⁶⁾ untersucht worden. Alle vier Verbindungen weisen ein bemerkenswertes Reaktionsvermögen mit Wasser auf:



Indessen reagieren nur dünne Oberflächenschichten von Mg_2Si und Mg_2Sn mit der Luftfeuchtigkeit, während sich die Verbindungen Mg_2Ge und Mg_2Pb vollständig in Magnesiumhydroxyd und Germa-

nium bzw. Blei zersetzen, wobei kompakte Proben aus Mg_2Ge unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit in gelbes und solche aus Mg_2Pb in schwarzes Pulver zerfallen. Dieses unterschiedliche Verhalten beruht wahrscheinlich darauf, dass Mg_2Si und Mg_2Sn an der Luft eine dichte Oxydschicht bilden, die das Innere des Präparates dicht abschliesst, während Mg_2Ge und Mg_2Pb keine derartigen Schichten zu bilden vermögen. In der normalen Zimmeratmosphäre erstreckt sich die Reaktion einer Mg_2Ge -Probe über Tage; dagegen zerfällt Mg_2Pb innerhalb weniger Stunden.

Während alle fünf Komponenten zur Bildung von Nitriden bzw. von Nitraten befähigt sind, konnte bis zu Temperaturen von $550^\circ C$ kein merkliches Reaktionsvermögen der Verbindungen mit Stickstoff festgestellt werden.

Das Aussehen und der äussere Habitus der Verbindungen unterscheidet sich wesentlich von den Komponenten Mg, Pb, Sn. Die Verbindungen sind blau bis grünblau gefärbt, spröde und sehr hart (Härtegrad zwischen Flußspat und Orthoklas). Die Dichten betragen¹⁴): Mg_2Si : $d = 1,88 \text{ gcm}^{-3}$; Mg_2Ge : $d = 3,09 \text{ gcm}^{-3}$; Mg_2Sn : $d = 3,59 \text{ gcm}^{-3}$; Mg_2Pb : $d = 5,54 \text{ gcm}^{-3}$. Die vier Verbindungen verbrennen in Sauerstoffatmosphäre ähnlich wie Magnesium.

22. Elektrische Messungen.

22.1. Die elektrische Leitfähigkeit.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern wird durch das Auftreten von beträchtlichen Übergangswiderständen und Thermospannungen erschwert. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen an den vorliegenden Verbindungen erfolgten mit Hilfe des von BUSCH, KERN und WINKLER⁵) beschriebenen Messgerätes. Dieser Kompensator arbeitet mit Wechselstrom von der Frequenz 50 Hz, damit die Messungen nicht durch auftretende Thermospannungen beeinträchtigt werden. Die Kompensationsschaltung mit getrennten Strom- und Spannungssonden erlaubt das stromlose Abgleichen, so dass allfällig auftretende Übergangswiderstände die Messresultate nicht verfälschen. Die Sonden bestehen aus gefederten Molybdändrahtschlaufen, die Halterung aus Aluminiumoxydteilen. Die Messungen bei tiefen Temperaturen zwischen $+20^\circ C$ und $-190^\circ C$ wurden in einem Gaskryostaten ausgeführt. Zur Messung der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen bis $1000^\circ C$ diente ein leicht regulierbarer Vakuumofen. Die Präparate wurden unter Argonatmosphäre (700–760 Torr) untersucht. Fig. 1–3 zeigen die Messresultate der Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn . Unter An-

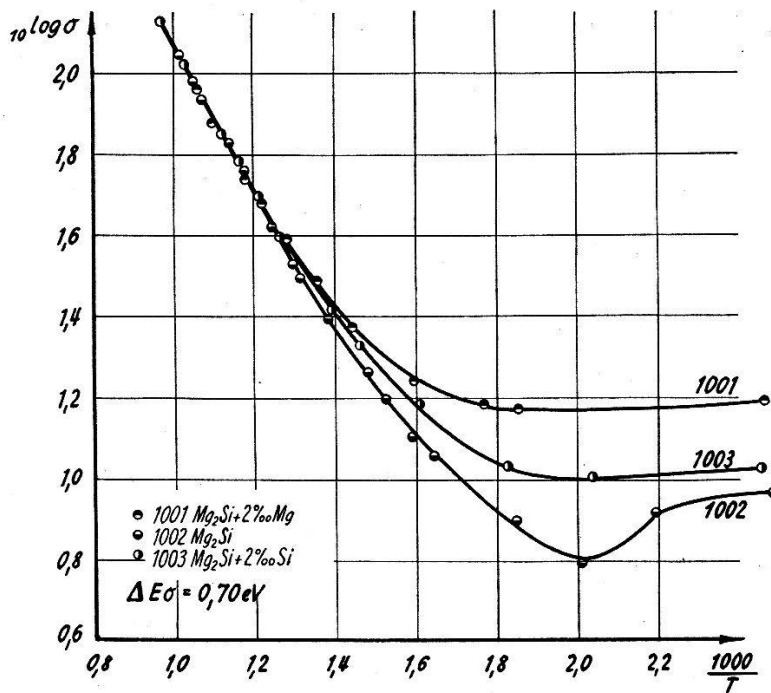


Fig. 1.

Die elektrische Leitfähigkeit der intermetallischen Verbindung Mg_2Si in Funktion der Temperatur. σ ($Ohm^{-1} cm^{-1}$).

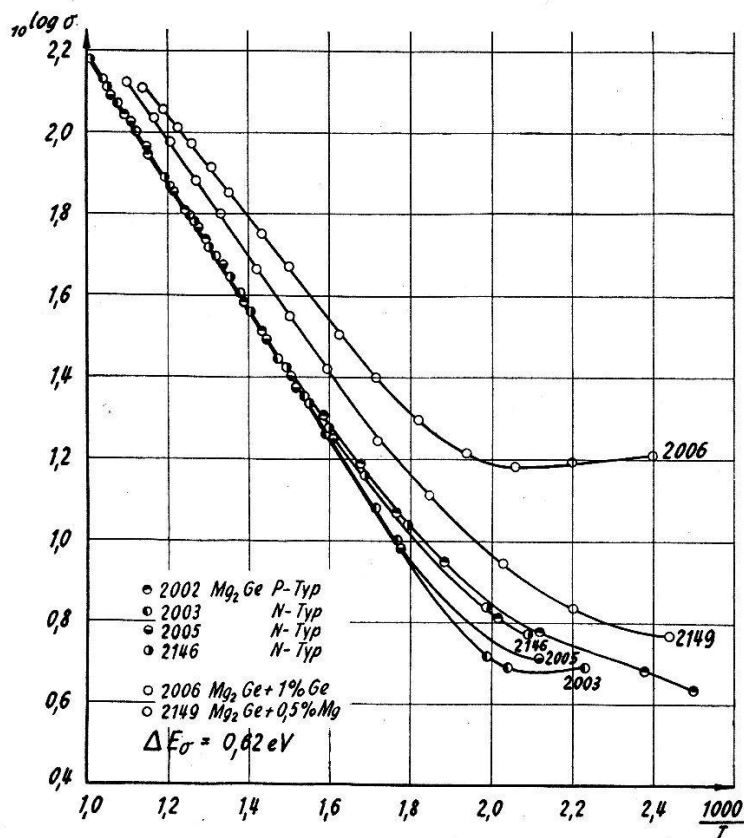


Fig. 2.

Die elektrische Leitfähigkeit der intermetallischen Verbindung Mg_2Ge in Funktion der Temperatur. σ ($Ohm^{-1} cm^{-1}$).

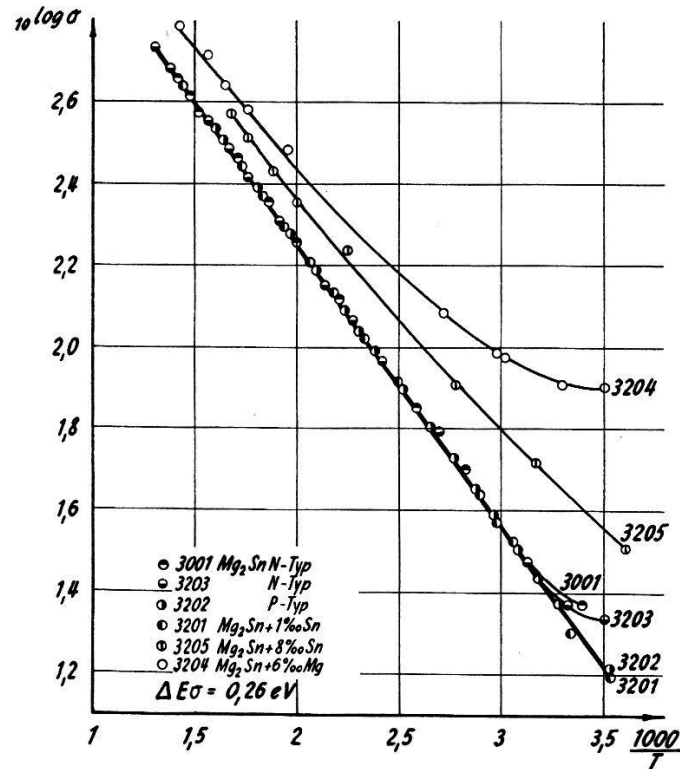


Fig. 3.

Die elektrische Leitfähigkeit der intermetallischen Verbindung Mg₂Sn in Funktion der Temperatur. σ (Ohm⁻¹ cm⁻¹).

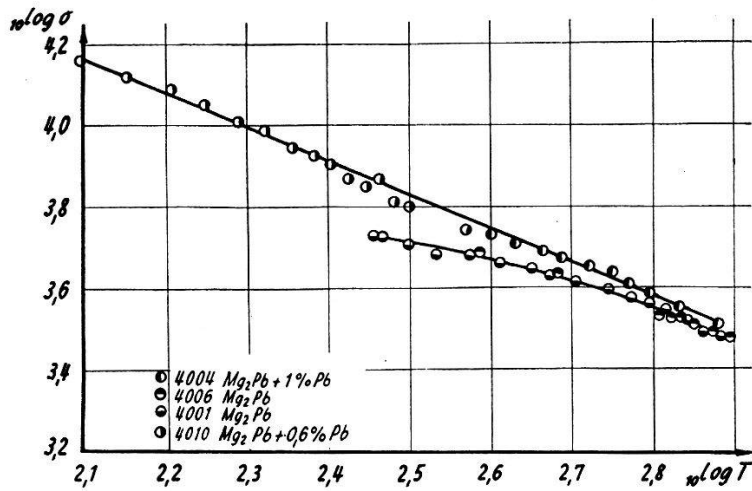


Fig. 4.

Die elektrische Leitfähigkeit der intermetallischen Verbindung Mg₂Pb in Funktion der Temperatur. σ (Ohm⁻¹ cm⁻¹).

nahme der für Halbleiter angenähert richtigen, exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit innerhalb des Eigenleitungsgebietes

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\sigma}}{2kT}}$$

ergeben sich die Leitfähigkeitstemperaturkoeffizienten ΔE_{σ} zu

$$\begin{aligned}\text{Mg}_2\text{Si}: \quad \Delta E_{\sigma} &= 0,70 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Ge}: \quad \Delta E_{\sigma} &= 0,62 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Sn}: \quad \Delta E_{\sigma} &= 0,26 \text{ eV}.\end{aligned}$$

Die gemessenen Absolutwerte sowie der Temperaturkoeffizient der Verbindung Mg_2Sn stimmen mit den von ROBERTSON und UHLIG²⁵⁾ veröffentlichten Werten überein.

In Fig. 4 sind die Leitfähigkeitswerte für die Verbindung Mg_2Pb dargestellt. Bei dieser Verbindung konnte im Temperaturintervall von -190° bis 530° C kein negativer Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes festgestellt werden in Übereinstimmung mit den Resultaten von ROBERTSON und UHLIG²⁵⁾ und KNAPPWOST^{18) 19)}.

22.2. Der Halleffekt.

Zur Messung der Hallkonstanten diene der von MÜLLER und WIELAND²⁴⁾ beschriebene Wechselstromkompensator, der eine Empfindlichkeit von 10^{-6} Volt aufweist und mit einer Frequenz von 73 Hz arbeitet.

Die Präparate wurden vorgängig auf eine Länge $l = 20$ mm, auf eine Höhe $h = 3$ mm und eine Dicke $d = 1$ mm mittelst Degussit- und Carborundpulver plangeschliffen. Die Wahl des Verhältnisses l/h beruht auf den Untersuchungen von ISENBERG, RUSSEL und GREENE¹⁵⁾, wonach die homogene Stromverteilung im Präparat ein Verhältnis $l/h > 4$ erfordert. Der in Arbeiten von WELKER³¹⁾ und BANBURY, HENISCH und MANY¹⁾ behandelte Einfluss der Probenhöhe auf die Oberflächenrekombination wurde in dem Sinne beachtet, dass anfänglich vergleichende Messungen mit verschiedenen Probenhöhen von 2–6 mm und verschiedenen Probendicken von 0,5–1,6 mm ausgeführt wurden. Innerhalb der Messgenauigkeit von 4% konnten keine Abweichungen und somit kein Einfluss der Oberflächenrekombination beobachtet werden.

Die Halterung zur Messung der Hallkonstanten besteht aus zwei Stromzuführungen an den Enden der Probe und drei Hallsonden, wovon zwei zum Abgleichen des isoelektrischen Punktes und gleichzeitig zur Messung des spezifischen Widerstandes längs der Probe und die gegenüberliegende dritte Sonde zur Messung des Halleffektes dient. Die Sonden bestehen aus Molybdänschneiden, die in Aluminiumoxydröhrchen geführt und durch einen Federdruck von 100–150 g* an der Probe aufliegen. Diese Einspannung gewährleistet einerseits gute elektrische Kontakte und andererseits sind die auftretenden Momente (Durchbiegung) zu klein, um die Messresultate

durch die mechanische Beanspruchung der Proben zu beeinflussen. Wie bei der Messung der Leitfähigkeit diente zur Untersuchung bei tiefen Temperaturen ein Gaskryostat, bei hohen Temperaturen ein regelbarer Ofen. Im Temperaturbereich von 290—1200° K wurden die Präparate unter einer Argon-Schutzatmosphäre gemessen. Bei den ersten Messungen war es wichtig, die Frequenzabhängigkeit der Resultate zu überprüfen. Kontrollmessungen mit Gleichstrom und mit Wechselstrom von 30 Hz und 123 Hz ergaben die Frequenzunabhängigkeit der Messung bei 73 Hz.

Zur Überprüfung der einzelnen Messresultate und zur Erfassung allfällig auftretender Störspannungen wurde bei jeder Messung das Magnetfeld umgepolt. Die Hallspannung musste bei jedem Temperaturmesspunkt in Abhängigkeit des Magnetfeldes zwischen 1000 und 12000 A cm⁻¹ gemessen werden, um eine Feldabhängigkeit der Hallkonstanten besonders im Übergangsgebiet der Eigen- und der Störleitung zu beobachten. Bei einer Messgenauigkeit von 3% konnte im Eigenleitungsgebiet keine Feldabhängigkeit bei Magnetfeldern von 1000 bis 12000 A cm⁻¹ festgestellt werden.

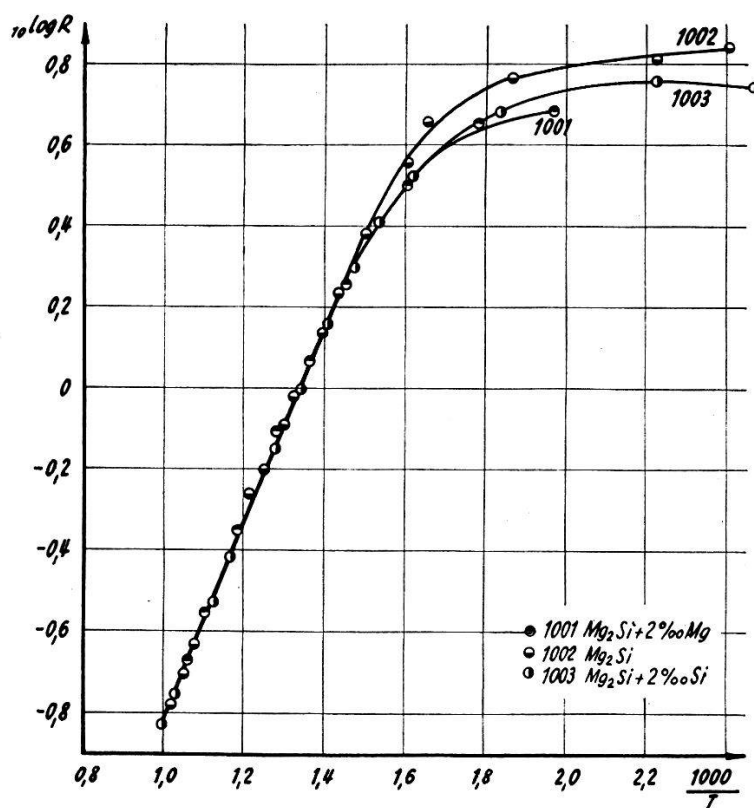


Fig. 5.

Die Hallkonstante der intermetallischen Verbindung Mg_2Si in Funktion der Temperatur. R (cm³ Coul⁻¹).

Fig. 5—8 zeigen die gemessenen Hallkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur mit der Messgenauigkeit von 4%.

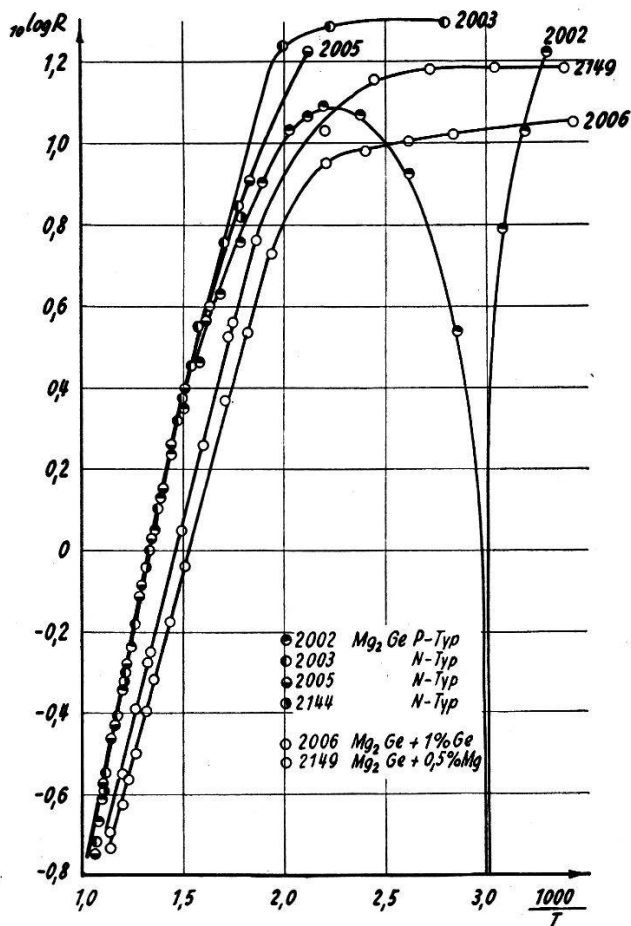


Fig. 6.

Die Hallkonstante der intermetallischen Verbindung Mg_2Ge in Funktion der Temperatur. R ($cm^3 \text{ Coul}^{-1}$).

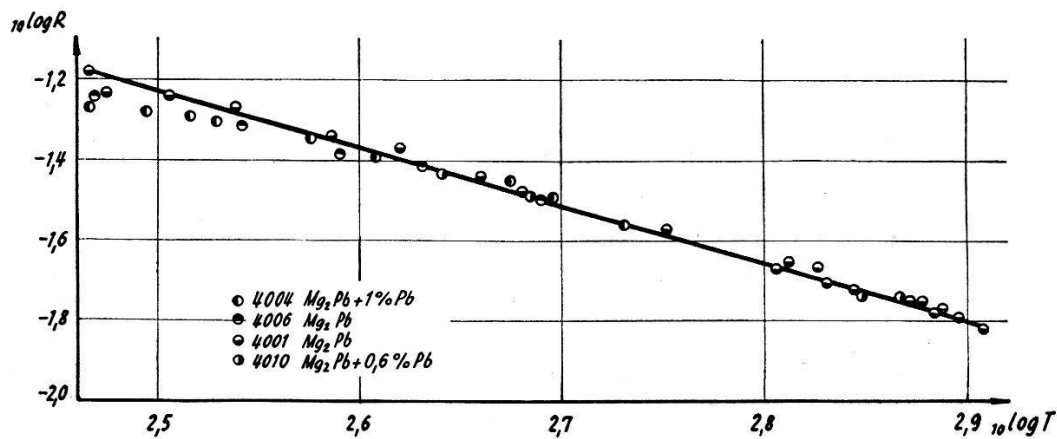


Fig. 7.

Die Hallkonstante der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb in Funktion der Temperatur. R ($cm^3 \text{ Coul}^{-1}$).

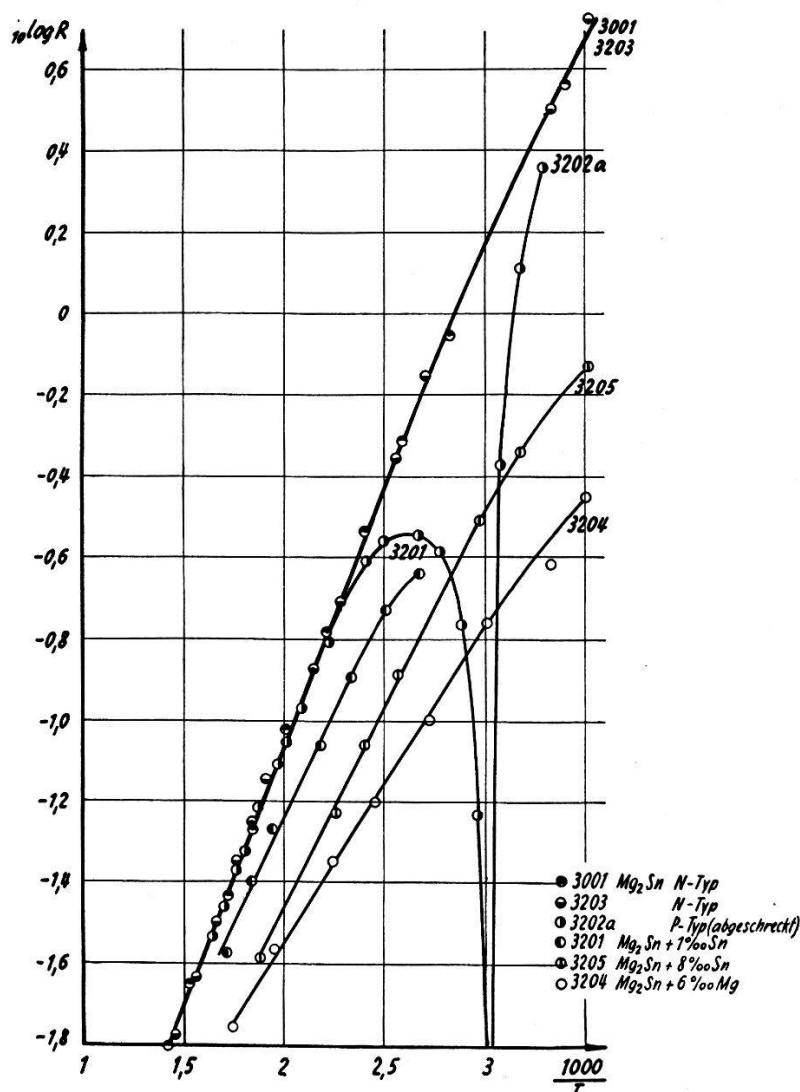


Fig. 8.

Die Hallkonstante der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn in Funktion der Temperatur. R (cm^3 Coul $^{-1}$).

22.3. Die differentielle Thermospannung.

Zur Messung der Thermokraft $\varphi_{ab} = dV_{ab}/dT$ wurden die zylindrischen Versuchsproben (a) der Länge 20–30 mm und des Durchmessers von 6 mm zwischen zwei massive Kupferblöckchen (Bezugsmetall b) eingespannt. Fig. 9 zeigt in schematischer Darstellung die verwendete Messanordnung. Das eine der Kupferblöckchen ist mit einer Heizwicklung versehen, um einen Temperaturgradienten und eine Temperaturdifferenz ΔT längs der Probe erzeugen zu können. Zur Messung der Temperaturen T_1 und T_2 an den beiden Kontaktflächen ist je ein Eisen-Konstantan-Thermoelement an den Berührungsf lächen angebracht mit einer Eisendrahtverbindung zwischen den Berührungspunkten, die die direkte differentielle Messung der

Temperaturdifferenz ΔT erlaubt. Die Spannungsdifferenz ΔV_{ab} zwischen den beiden Kupferblöckchen wird wie die Thermospannungen von T_1 und T_2 und der Differenz $\Delta T = T_2 - T_1$ mit Hilfe eines Gleichstrom-Kompensators gemessen. Das in Fig. 9 dar-

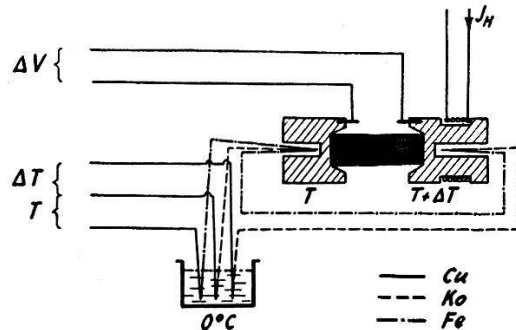


Fig. 9.

Anordnung zur Messung der differentiellen Thermospannung in schematischer Darstellung.

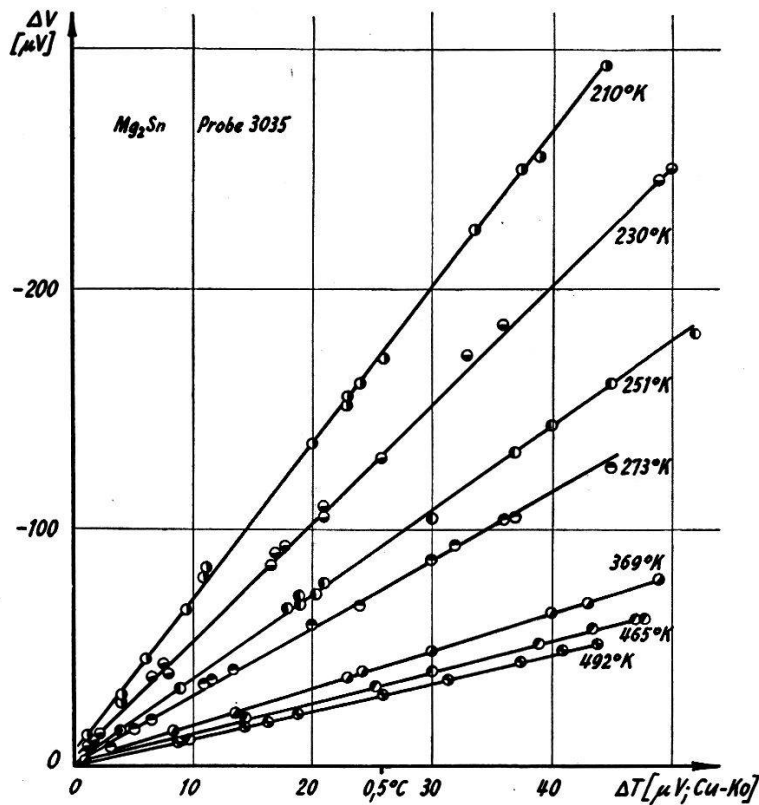


Fig. 10.

Zusammenhang zwischen den Thermospannungen dV_{ab} und den Temperaturdifferenzen dT bei verschiedenen Temperaturen einer Probe der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn .

gestellte Meßsystem ist in einem Kupfertopf eingebaut, der in einen Flüssigkeitskryostaten oder in einen temperaturgeregelten Ofen gebracht wird. Bei tiefen Temperaturen dient als Schutzgas Stick-

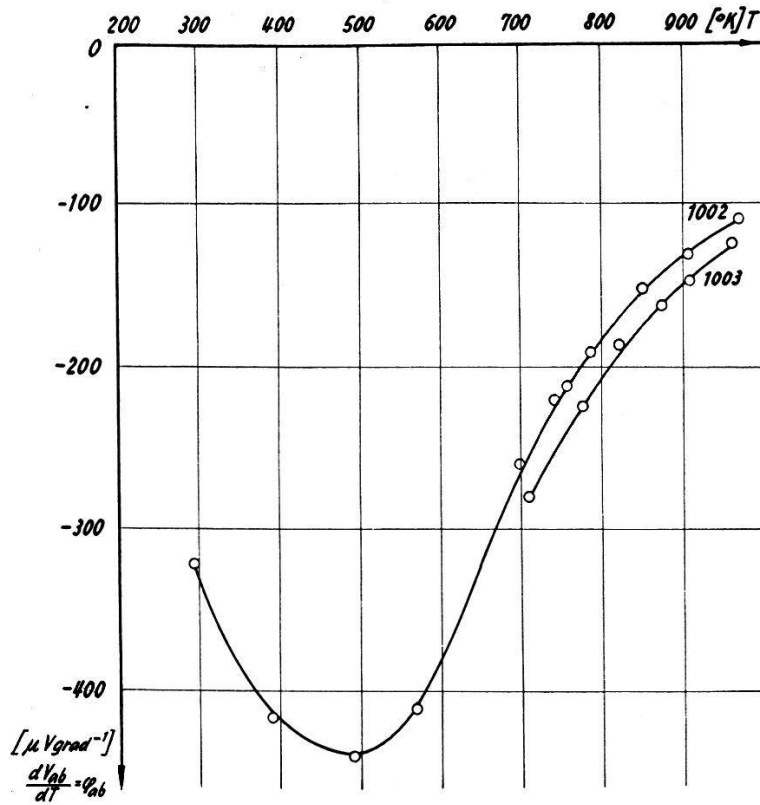


Fig. 11.

Die Thermokraft der intermetallischen Verbindung Mg_2Si gegen Kupfer in Funktion der Temperatur.

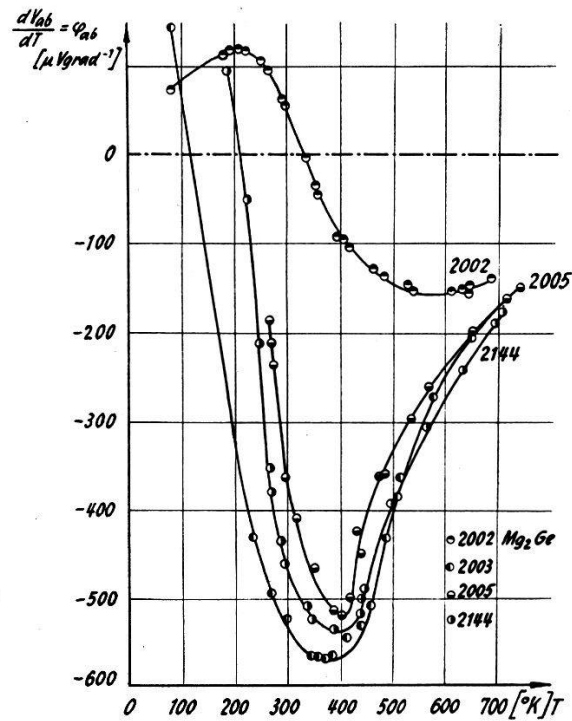


Fig. 12.

Die Thermokraft der intermetallischen Verbindung Mg_2Ge gegen Kupfer in Funktion der Temperatur.

stoff, bei Temperaturen über 20°C Argon. Der Flüssigkeitskryostat besteht aus einem mit Pentan gefüllten Dewargefäß. Das Pentanbad kann mittelst einer Kühlspirale durch flüssigen Stickstoff bis -120°C und mit Hilfe eines Rührwerkes gleichmässig abgekühlt werden. Zur Erreichung von tieferen Temperaturen bis -190°C wird der das Meßsystem enthaltende Kupfertopf direkt in flüssigen Stickstoff getaucht.

Bei den erzeugten Temperaturdifferenzen ΔT bis 2° ergeben die Messungen bei einer festen Temperatur T einen linearen Zusammen-

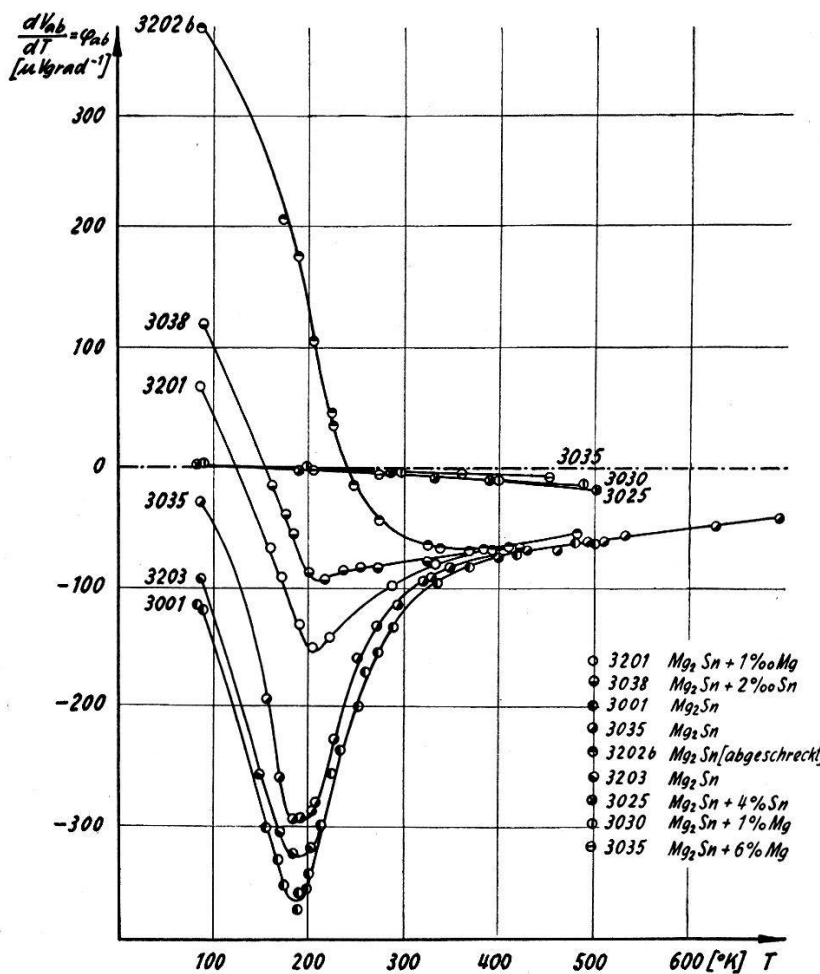


Fig. 13.

Die Thermokraft der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn gegen Kupfer in Funktion der Temperatur.

hang mit den Thermospannungen ΔV_{ab} . Diese Tatsache veranschaulicht Fig. 10 am Beispiel des von LIST²³⁾ untersuchten Mg_2Sn .

Fig. 11—13 zeigen die Thermokräfte der Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn in Funktion der Temperatur gegen Kupfer als Bezugsmetall^{30) 16) 23)}.

22.4. Die Wärmeleitfähigkeit.

Die Art des Wärmetransportes ist am Beispiel der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn untersucht worden. Die Messresultate sind in einer Arbeit von BUSCH und SCHNEIDER⁸⁾ publiziert worden. Die Wärmeleitfähigkeit im Temperaturintervall von -200° bis $+200^\circ C$ ist von der Grössenordnung isolierender Kristalle und verhält sich bis auf kleine Abweichungen indirekt proportional zur absoluten Temperatur, wobei diese $1/T$ -Abhängigkeit nach DEBYE und PEIERLS von der Wechselwirkung der Gitterwellen unter sich herrührt.

22.5. Der Gleichrichtereffekt.

Zur Feststellung, ob die Magnesiumverbindungen einen Gleichrichtereffekt aufweisen, wurden Präparate mit verschiedenen Bruchstellen in einen Detektor eingespannt und die Kristallflächen mit feinen Silberspitzen abgetastet. Derartige Handversuche ergaben für die Verbindungen Mg_2Si und Mg_2Ge Spitzengleichrichtereffekte. An den Verbindungen Mg_2Sn und Mg_2Pb konnte kein Gleichrichtereffekt beobachtet werden. In diesem Zusammenhang ist es interessant darauf hinzuweisen, dass bis heute bei Halbleitern mit Aktivierungsenergien unter ca. 0,4 eV kein Gleichrichtereffekt festgestellt wurde (α -Sn, Te, InSb), während bei Halbleitern mit grösseren Aktivierungsenergien Gleichrichtereffekte beobachtet werden.

3. Auswertung

und theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Die aus den beschriebenen Untersuchungen gewonnenen Messresultate zeigen, dass sich die intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn wie echte Eigenhalbleiter verhalten, während die experimentellen Ergebnisse für Mg_2Pb auf einen hochgradig entarteten Halbleiter hindeuten. Die Absolutwerte des spezifischen Widerstandes, der Hallkonstanten und der Thermokraft für die drei Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn liegen um Grössenordnungen über jenen der Metalle. Ein wesentlicher Anteil von Ionenleitung konnte bei keiner Verbindung festgestellt werden. Die strenge Reproduzierbarkeit der Hochtemperaturäste der Leitfähigkeits- und Halleffektskurven, die Grössenordnung der Temperaturkoeffizienten (Aktivierungsenergien) sowie deren Unabhängigkeit von den Störstellenkonzentrationen weisen auf *Eigenleitung* bei höhern Temperaturen hin. Bei tiefen Temperaturen, im Störleitungsgebiet, überlagern sich verschiedenartige Einflüsse. Die elektrischen Messungen werden durch Gitterdefekte wie den Einbau von Fremdatomen, durch Leerstellen und Dislokationen, aber auch

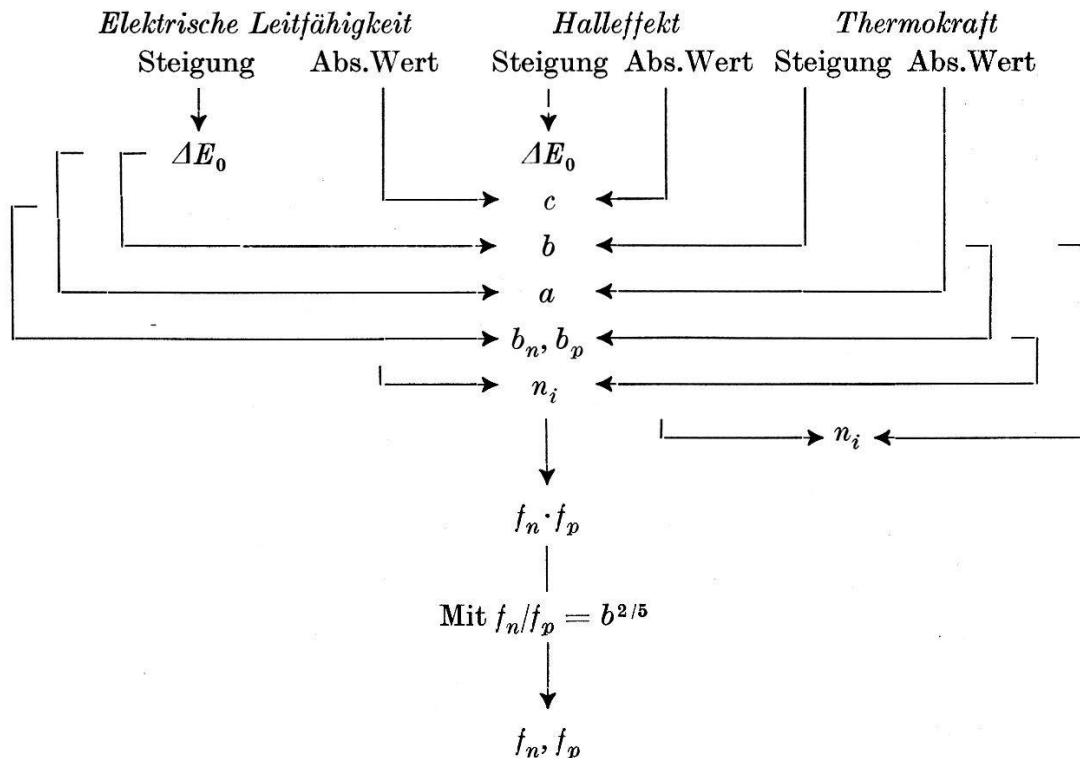
durch Anlagerung von geringen eutektischen Überschüssen an den Korngrenzen der Kristallite beeinflusst. Die experimentelle Erfassung sowie die Trennung dieser Effekte bieten bei intermetallischen Verbindungen grosse Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde und aus der Überlegung, dass ein Halbleiter durch sein Verhalten im Eigenleitungsgebiet spezifisch charakterisiert wird, wird im folgenden versucht, das Halbleiterverhalten der Verbindungen allein an Hand der gut reproduzierbaren Messungen innerhalb der Eigenleitungsgebiete zu beschreiben.

Die theoretische Begründung und eingehende Beschreibung des verwendeten Auswerteverfahrens enthält eine von BUSCH und WINKLER¹¹⁾ gleichzeitig erscheinende Arbeit, sodass eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Resultate genügt.

Ein Eigenhalbleiter lässt sich unter Voraussetzung kugelförmiger Energieflächen, temperaturunabhängiger Freiheitszahlen und eines streng temperaturunabhängigen Beweglichkeitsverhältnisses durch folgende Grössen beschreiben:

1. Aktivierungsenergie $\Delta E = \Delta E_0 - aT$.
2. Beweglichkeiten $b_n(T)$ und $b_p(T)$: $b_{n,p} = A \cdot T^{-c}$.
3. Mittlere Freiheitszahlen f_n und f_p .
4. Ladungsträgerkonzentrationen $n_i(T) = p_i(T)$.

Aus den Messungen der Hallkonstanten, der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft in Funktion der Temperatur können die Halbleiterdaten in der folgenden Weise ermittelt werden:



3.1. Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Halleffektmessungen.

Im Gebiete der reinen Eigenleitung beträgt die Hallkonstante

$$R = - \frac{\bar{\tau}^2}{\tau^2} \frac{1}{en_i} \frac{b_n - b_p}{b_n + b_p}, \quad (1)$$

wobei

$$n_i = p_i = 2 \left[\frac{2\pi m_0 k}{h^2} \right]^{3/2} \left[\frac{1}{f_n \cdot f_p} \right]^{3/4} \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (2)$$

und $\bar{\tau}^2/\tau^2$ der im allgemeinen temperaturunabhängige Streufaktor,

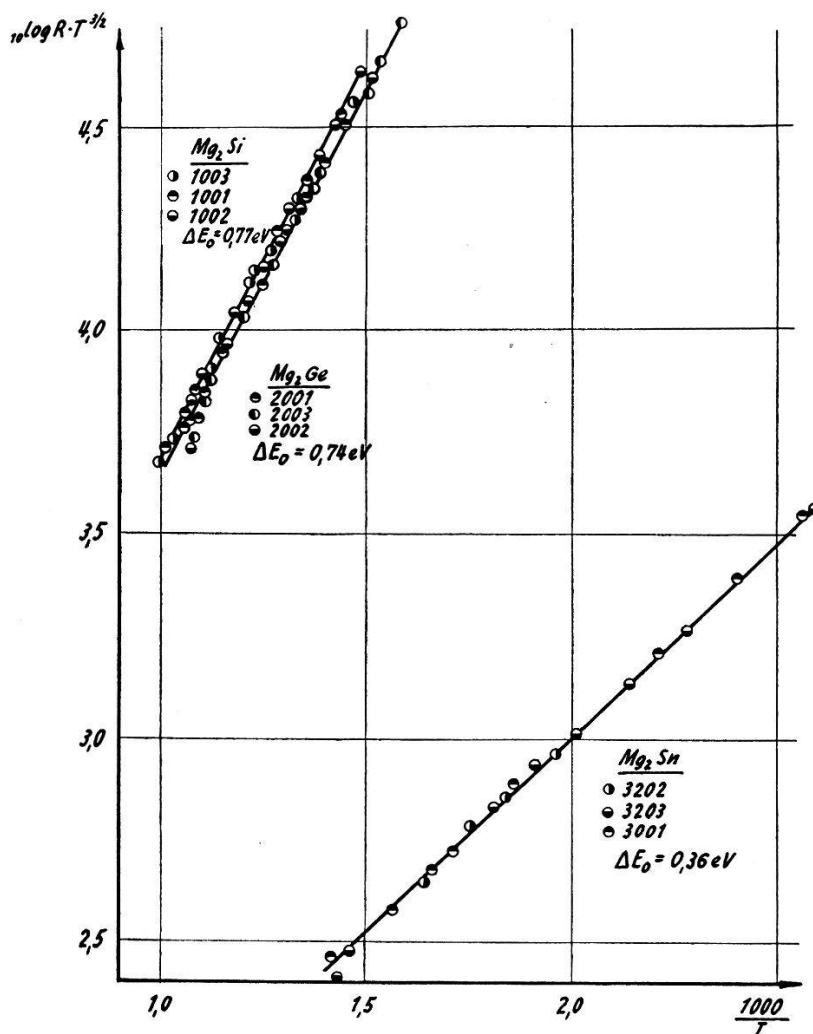


Fig. 14.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Hallkonstanten der intermetallischen Verbindungen Mg₂Si, Mg₂Ge und Mg₂Sn in Funktion der Temperatur.

m_0 die Ruhemasse des Elektrons, k die Boltzmannkonstante und h das Plancksche Wirkungsquantum bedeuten. Aus den Steigungen der Kurven $\log(R \cdot T^{3/2}) = f(1000/T)$, d. h. den in Fig. 14 darge-

stellten „Eigenleitungsgeraden“ errechnen sich die *Aktivierungsenergien* für $T = 0$:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si}: \Delta E_0 &= 0,77 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Ge}: \Delta E_0 &= 0,74 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Sn}: \Delta E_0 &= 0,36 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Bei hohen Temperaturen weichen die Messresultate im Sinne eines stärkern Abfalls von der Eigenleitungsgeraden ab. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit Mehrphonenprozessen oder mit einem beträchtlichen Anteil von Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Loch-Streuvorgängen zusammen.

3.2. Die Beweglichkeitsdifferenzen aus dem Produkt von Leitfähigkeit und Hallkonstante.

Aus dem Produkt der elektrischen Leitfähigkeit eines Eigenhalbleiters

$$\sigma = e \cdot n_i [b_n + b_p] \tag{3}$$

$_{10}\log R \cdot \sigma$

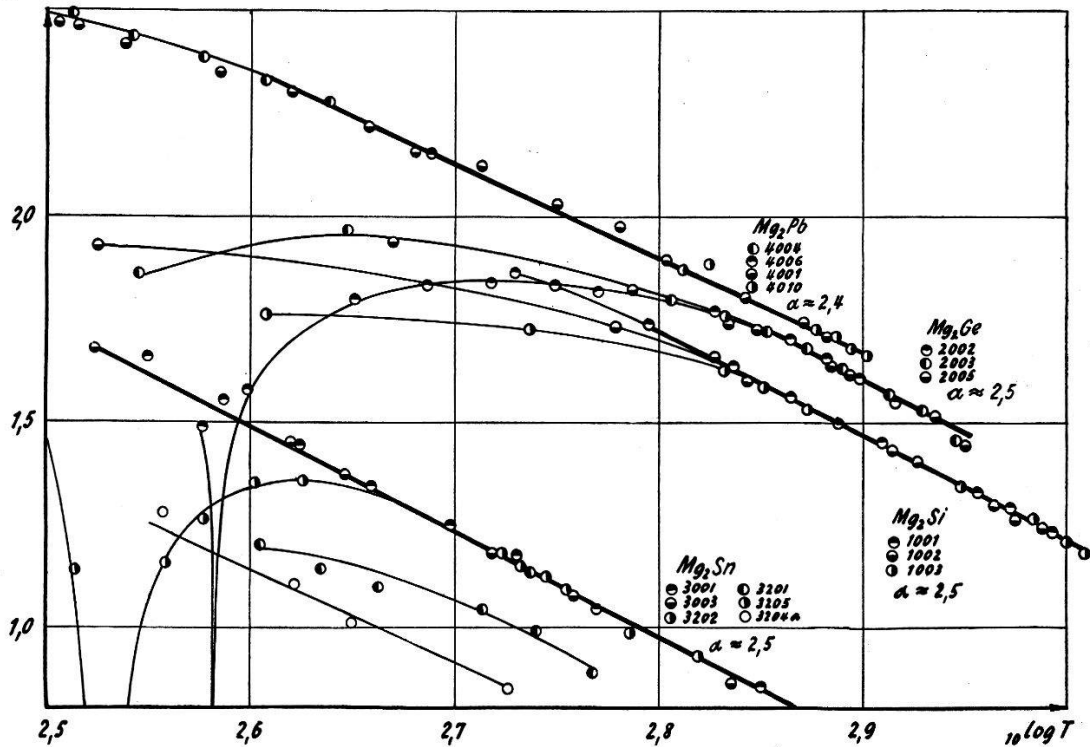


Fig. 15.

Die Produkte aus elektrischer Leitfähigkeit und Hallkonstanten in Funktion der Temperatur für die intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb .

und der Hallkonstanten (1) gewinnt man die Beweglichkeitsdifferenz

$$R \cdot \sigma = - \frac{\bar{\tau}^2}{\tau^2} [b_n - b_p]. \tag{4}$$

Die in Fig. 15 wiedergegebene, logarithmische Darstellung von (4)

zeigt, dass für die drei halbleitenden Verbindungen im Eigenleitungsgebiet die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten durch

$$b_n - b_p = A' \cdot T^{-2.5}$$

beschrieben werden kann. Unter der Annahme einer gleichen Temperaturfunktion für Elektronen und Löcher gilt somit

$$b_{n,p} = A_{n,p} \cdot T^{-2.5}. \quad (5)$$

Diese Annahme ist mit der eingangs erwähnten Voraussetzung eines streng temperaturunabhängigen Beweglichkeitsverhältnisses identisch und darf bei den vorliegenden Verbindungen mit kleinen Beweglichkeitsdifferenzen und kleinen bis mittleren Beweglichkeiten als brauchbare Approximation gelten.

Nach SEITZ²⁸⁾ gilt im Falle rein thermischer Streuung und Einphononprozessen für kovalente Kristalle $b_{n,p} = A'' \cdot T^{-3/2}$. Eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten, wie sie hier vorliegt, kann nach ENZ¹³⁾ Mehrphononenprozessen verbunden mit einer Entartung der Energieflächen zugeschrieben werden. Gleichzeitig ist bei höhern Temperaturen mit einer Verringerung der Beweglichkeiten infolge Elektron-Elektron- bzw. Elektron-Loch-Stößen zu rechnen.

3.3. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit.

Erst die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten ermöglicht die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Leitfähigkeitsmessungen. Die in 22.1. angegebenen Temperaturkoeffizienten ΔE_σ wurden einer Kurve $\log \sigma = f(1000/T)$ entnommen, die im vorliegenden Fall keine strenge Gerade darstellt. Der Temperaturkoeffizient ΔE_σ der Leitfähigkeit kann nur dann identisch mit der Aktivierungsenergie sein, wenn für die Beweglichkeiten eine $T^{-3/2}$ -Abhängigkeit gilt und die Messungen im reinen Eigenleitungsgebiet erfolgen. Auf Grund der Beziehungen (2) und (3) und mit Hilfe der experimentell gefundenen $T^{-2.5}$ -Abhängigkeit der Beweglichkeiten ergeben sich an Hand von Fig. 16 aus den Steigungen der „Eigenleitungsgeraden“ $\log(\sigma \cdot T) = f(1000/T)$ die Aktivierungsenergien bei $T = 0$:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si}: \quad \Delta E_0 &= 0,76 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Ge}: \quad \Delta E_0 &= 0,74 \text{ eV} \\ \text{Mg}_2\text{Sn}: \quad \Delta E_0 &= 0,36 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen mit den aus dem Halleffekt gefundenen Resultaten überein.

3.4. Bestimmung des Beweglichkeitsverhältnisses aus der Thermokraft.

Mit den Voraussetzungen von thermischer Streuung, Nichtentartung des Elektronen- bzw. Löchergases, kugelförmigen Energieflächen und unter Vernachlässigung des Thomsonkoeffizienten des Bezugsmetalle beträgt die Thermokraft im Eigenleitungsgebiet

$$\varphi_{ab} = -\frac{k}{e} \left\{ \frac{b-1}{b+1} \left[\frac{\Delta E_0}{2kT} - \frac{a}{2k} + 2 \right] - \frac{3}{4} \ln \left[\frac{f_n}{f_p} \right] \right\}. \quad (5)$$

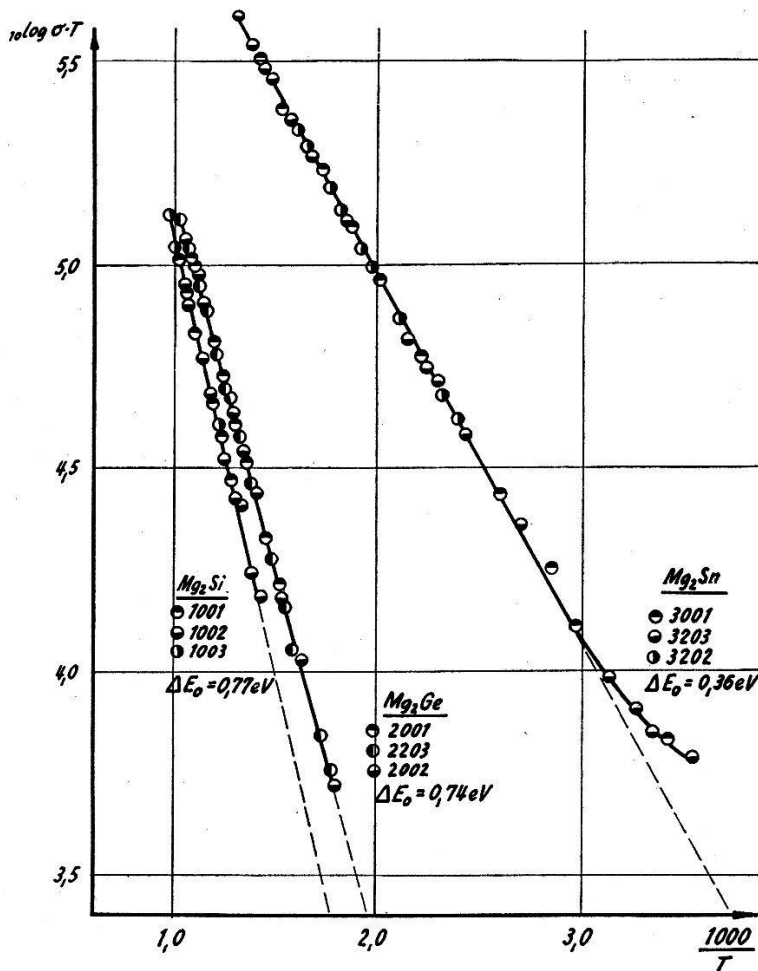


Fig. 16.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der elektrischen Leitfähigkeit der intermetallischen Verbindungen Mg₂Si, Mg₂Ge und Mg₂Sn in Funktion der Temperatur.

Aus den Steigungen der in Fig. 17 dargestellten Thermokraftkurven errechnen sich die Beweglichkeitsverhältnisse mit

$$b = \frac{\frac{\Delta E_0}{e} - 2 \frac{\partial \varphi_{ab}}{\partial (1/T)}}{\frac{\Delta E_0}{e} + 2 \frac{\partial \varphi_{ab}}{\partial (1/T)}} \quad (6)$$

- Mg₂Si : b = 5,7
- Mg₂Ge: b = 5,0
- Mg₂Sn: b = 1,4.

3.5. Die Beweglichkeiten.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie, der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten und des Beweglichkeitsverhältnisses wurden ausschliesslich die Steigungswerte der Messkurven herangezogen. Zur Berechnung der Absolutwerte der Beweglichkeiten, der Ladungsträgerkonzentrationen und der Freiheitszahlen ist einerseits der Streufaktor zu bestimmen und andererseits der Einfluss von

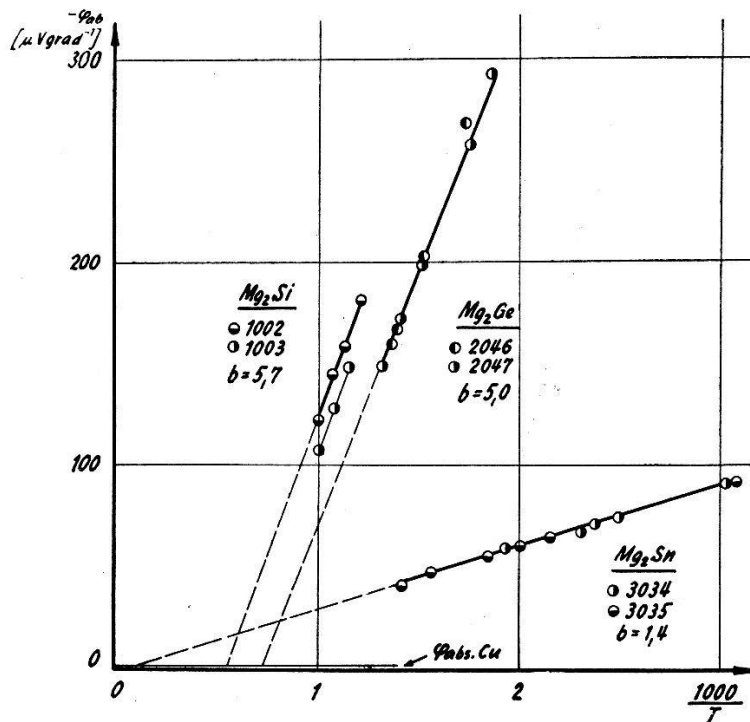


Fig. 17.

Bestimmung des Beweglichkeitsverhältnisses und der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie: Thermospannungen der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn in den Eigenleitungsgebieten.

Störstellenkonzentrationen auf die Leitfähigkeits- und Halleffektwerte im Eigenleitungsgebiet zu untersuchen. Unter Voraussetzung rein thermischer Streuung und Nichtentartung der Energieflächen, sowie wesentlichen Streuung durch Einphononprozesse beträgt

$$\frac{\overline{\tau^2}}{\overline{\tau}^2} = \frac{3\pi}{8}.$$

Trotzdem im vorliegenden Falle diese Voraussetzungen nicht restlos erfüllt sind, kann dieser Wert für den Streufaktor als brauchbare Approximation gelten, da der Faktor $\overline{\tau^2}/\overline{\tau}^2$ bei verschiedenen Streuprozessen erfahrungsgemäss nur wenig variiert und in Extremfällen die Werte 1 (Entartung, Streuung an neutralen Störstellen) oder 2 (1,93 für Streuung an ionisierten Störstellen) annimmt; bei Ent-

artung der Energieflächen kann der Faktor auch Werte < 1 aufweisen.

Eine Verfälschung der Absolutwerte der Hallkonstanten oder der Leitfähigkeit im Eigenleitungsgebiet kann infolge des Vorhandenseins grösserer Störstellenkonzentrationen erfolgen. Zur Beurteilung eines derartigen Einflusses diene die folgende Abschätzung:

Die bei tiefen Temperaturen auftretende Temperaturunabhängigkeit der Hallkonstanten lässt auf die vollständige Ionisation der Donatoren (N_D) und der Akzeptoren (N_A) schliessen. Aus dem horizontalen Verlauf der Hallkonstanten ergeben sich mit

$$N_D - N_A = -\frac{3 \cdot \pi}{8} \frac{1}{e \cdot l^2}$$

die Differenzen der Störstellenkonzentrationen. Als mittlere Werte erhält man für die vorliegenden Präparate:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si} : /N_D - N_A/ &= 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Ge} : /N_D - N_A/ &= 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Sn} : /N_D - N_A/ &= 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Unter der Voraussetzung, dass im Eigenleitungsgebiet vollständige Ionisation der Störstellen vorliegt, ergibt sich durch Einsetzen der Massenwirkungsformel

$$n_i^2 = n \cdot p = n (n - /N_D - N_A/)$$

in die Gleichung für die Hallkonstante

$$R = -\frac{3\pi}{8} \frac{1}{e n_i} \frac{b_n - b_p}{b_n + b_p} \cdot M.$$

wobei

$$M = \frac{\frac{b_n^2 + b_p^2}{b_n^2 - b_p^2} \frac{N_D - N_A}{2 n_i} + \sqrt{\left[\frac{N_D - N_A}{2 n_i} \right]^2 + 1}}{\left[\frac{b_n - b_p}{b_n + b_p} \frac{N_D - N_A}{2 n_i} + \sqrt{\left[\frac{N_D - N_A}{2 n_i} \right]^2 + 1} \right]^2}.$$

Das zur Auswertung benützte Temperaturintervall liegt zwischen 700 und 1000° K. Der Korrekturfaktor M beträgt für die diesbezüglich ungünstigste Verbindung Mg_2Si $M = 0,92$ bei 700° K und $M = 0,99$ bei 1000° K, für Mg_2Ge bereits bei $T = 700^\circ$ $M = 0,99$ und für Mg_2Sn praktisch $M = 1$.

Diese Abschätzung zeigt, dass die Absolutwerte der Hallkonstanten in den zur Auswertung benützten Temperaturintervallen der Eigenleitung durch die in den Kristallen eingebauten Störstellen praktisch nicht beeinflusst werden. Ähnliche Abschätzungen für die

elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft ergeben dasselbe Resultat.

Die Bestimmung der Beweglichkeiten erfolgt aus den Beweglichkeitsdifferenzen (4) und dem Beweglichkeitsverhältnis (6). Die Ergebnisse sind in Fig. 18 dargestellt.

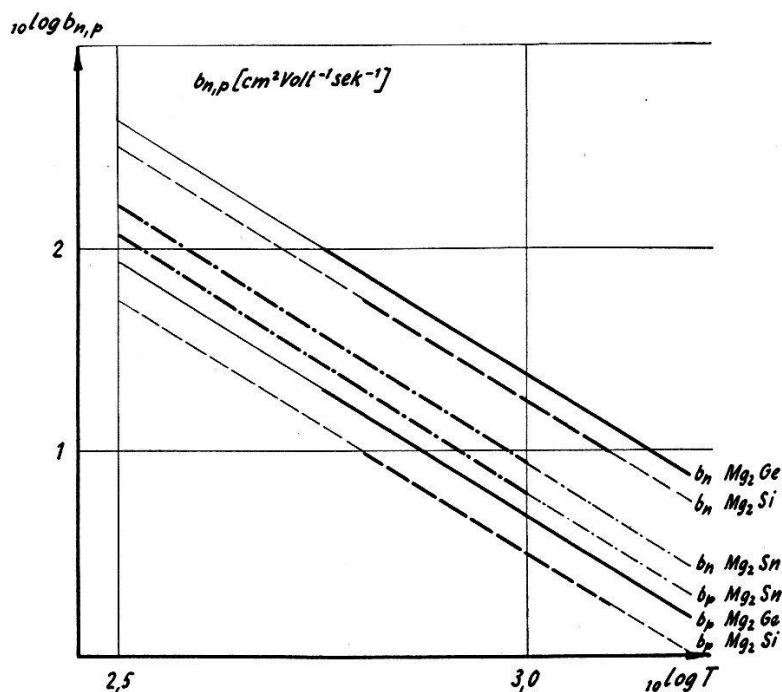


Fig. 18.

Die Beweglichkeiten der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn .

Bei $1000^\circ K$ betragen die Beweglichkeiten:

$$\begin{array}{ll} Mg_2Si : b_n = 17 & b_p = 3 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ Mg_2Ge : b_n = 25 & b_p = 5 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ Mg_2Sn : b_n = 8,4 & b_p = 6 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \end{array}$$

Die auf Zimmertemperatur extrapolierten Werte betragen ($20^\circ C$):

$$\begin{array}{ll} Mg_2Si : b_n = 370 & b_p = 65 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ Mg_2Ge : b_n = 530 & b_p = 106 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1} \\ Mg_2Sn : b_n = 210 & b_p = 150 \text{ cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}. \end{array}$$

Der numerische Vergleich dieser Werte zeigt, dass die Verbindung Mg_2Ge , die den höchsten Schmelzpunkt aufweist, die grössten Elektronenbeweglichkeiten besitzt.

3.6. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergien.

Die Beziehung (5) für die Thermokraft im Eigenleitungsgebiet liefert für $\varphi_{ab} = 0$ den Temperaturkoeffizienten a der Aktivierungsenergie $\Delta E = \Delta E_0 - a \cdot T$:

$$a = \frac{\Delta E_0}{T_0} + 4k - \frac{3}{2}k \frac{b+1}{b-1} \ln \frac{f_n}{f_p}. \quad (7)$$

Wird die bei gleichen Deformationspotentialen geltende Beziehung $f_n/f_p = b^{2/2}$ eingesetzt, so erhält man für den *Temperaturkoeffizienten*

$$a = \frac{\Delta E_0}{T_0} + 4k - \frac{3}{5}k \frac{b+1}{b-1} \ln b. \quad (8)$$

Obschon bei den Magnesiumverbindungen kaum gleiche Deformationspotentiale vorliegen, stellt (8) eine brauchbare Approximation dar.

Die auf diese Weise ermittelten *Temperaturkoeffizienten* betragen:

$$\text{Mg}_2\text{Si} : a = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ eV grad}^{-1}$$

$$\text{Mg}_2\text{Ge} : a = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ eV grad}^{-1}$$

$$\text{Mg}_2\text{Sn} : a = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV grad}^{-1} *).$$

3.7. Die Ladungsträgerkonzentrationen.

Die Ladungsträgerkonzentrationen der Eigenleitung $n_i = p_i$ werden aus den Werten der elektrischen Leitfähigkeit und den Beweg-

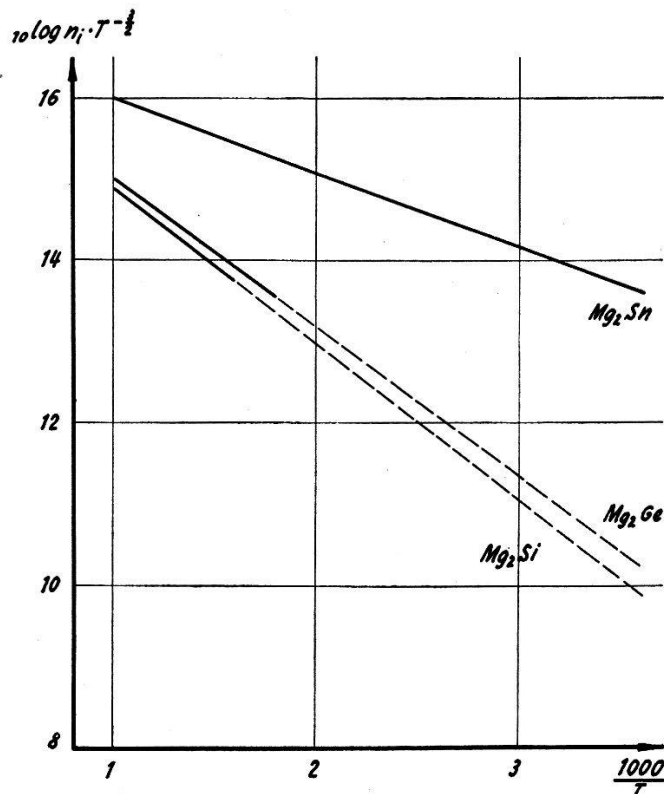


Fig. 19.

Die Ladungsträgerkonzentrationen der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn im Eigenleitungsgebiet.

lichkeiten nach (3) oder aus den Hallkonstanten und dem Beweglichkeitsverhältnis nach (1) berechnet. In Fig. 19 sind die resultierenden

*) Bei den von BUSCH und WINKLER¹⁹⁾ veröffentlichten a -Werten von Mg_2Sn und Mg_2Ge wurde der dritte Summand in Beziehung (7) nicht berücksichtigt.

Ladungsträgerkonzentrationen in Funktion der Temperatur wiedergegeben.

Bei $T = 1000^\circ \text{K}$ betragen die Ladungsträgerkonzentrationen:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si} : n_i &= 2,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Ge} : n_i &= 3,3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Sn} : n_i &= 3,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Für die Extrapolation auf Zimmertemperatur (20°C) ergeben sich die Werte:

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si} : n_i &= 9,5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Ge} : n_i &= 1,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3} \\ \text{Mg}_2\text{Sn} : n_i &= 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

3.8. Die Freiheitszahlen.

Aus den Ladungsträgerkonzentrationen lässt sich nach (2) mit Hilfe der Werte für die Aktivierungsenergie und deren Temperaturabhängigkeit das Produkt der mittleren Freiheitszahlen bestimmen. Es sei jedoch speziell darauf hingewiesen, dass Beziehung (2) aus den Eigenwertdichten für kugelförmige Energieflächen errechnet wird. Sobald diese Voraussetzung nicht mehr gilt, ergeben sich andere Eigenwertdichten und damit andere Beziehungen für die Ladungsträgerkonzentrationen.

Mit Hilfe des aus Fig. 19 ermittelbaren Ordinatenabschnittes $(\log(n \cdot T^{-3/2}))_{T=\infty}$ für $1/T = 0$ errechnen sich die *Freiheitszahlenprodukte*

$$f_n \cdot f_p = \left[2 \left(\frac{2 \pi m_0 k}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{a}{2k}} \frac{1}{[n_i \cdot T^{-3/2}]_{T=\infty}} \right]^{4/3} = \left[4,82 \cdot 10^{15} \frac{e^{\frac{a}{2k}}}{[n_i T^{-3/2}]_{T=\infty}} \right]^{4/3} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si} : f_n \cdot f_p &= 3,8 \\ \text{Mg}_2\text{Ge} : f_n \cdot f_p &= 8,3 \\ \text{Mg}_2\text{Sn} : f_n \cdot f_p &= 0,17. \end{aligned}$$

Da aus den Freiheitszahlenprodukten die mittleren Freiheitszahlen nicht ohne zusätzliche Messung oder Annahme berechnet werden können, setzen wir versuchsweise gleiche Deformationspotentiale voraus:

$$\frac{f_n}{f_p} = b^{2/5}.$$

Wie gut diese Voraussetzung bei den vorliegenden Verbindungen erfüllt ist, bleibt indessen eine offene Frage.

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{Si} : f_n/f_p &= 2 & f_n &= 2,75 & f_p &= 1,38 \\ \text{Mg}_2\text{Ge} : f_n/f_p &= 1,9 & f_n &= 3,96 & f_p &= 2,10 \\ \text{Mg}_2\text{Sn} : f_n/f_p &= 1,15 & f_n &= 0,44 & f_p &= 0,38. \end{aligned}$$

4. Schlussbemerkungen.

Die vergleichende Betrachtung der Messergebnisse der Verbindungen in der durch das periodische System gegebenen Reihenfolge Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn zeigt die Abnahme des spezifischen Widerstandes, der Hallkonstanten und der Thermokraft sowie der Gitterkonstanten, der Aktivierungsenergien, der Beweglichkeitsverhältnisse und der Werte für die Freiheitszahlen, während die Ladungsträgerkonzentrationen der Eigenleitung und die Löcherbeweglichkeiten von Mg_2Si bis Mg_2Sn zunehmen. Anders verhalten sich die Elektronenbeweglichkeiten. Mg_2Ge besitzt den höchsten Schmelzpunkt, die grösste Bindungsfestigkeit und die grössten Elektronenbeweglichkeiten.

Die intermetallische Verbindung Mg_2Pb zeigt in den untersuchten Temperaturintervallen nirgends das Verhalten eines nichtentarteten Halbleiters. Es scheint, dass Mg_2Pb eine starke Eigenleitungs-entartung aufweist.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Mg_2Sn mit frühern Messungen von ROBERTSON und UHLIG²⁵⁾, BOLTAKS³⁾, BLUNT, FREDERIKSE und HOSLER²⁾ zeigt, dass die Absolutwerte der Leitfähigkeit und der Hallkonstanten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. BLUNT, FREDERIKSE und HOSLER erhalten zwischen 100 und 300° K eine T^{-2} -Abhängigkeit der Beweglichkeiten. In diesem Temperaturintervall muss bereits mit Anteilen von Streuung an Störstellen gerechnet werden. Das Beweglichkeitsverhältnis errechnen die Autoren zu $b = 1,2$ und für die Aktivierungsenergie geben sie 0,32 eV an. Diese Werte liegen im Vergleich mit den in dieser Arbeit angegebenen Resultaten etwas tiefer, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass FREDERIKSE und Mitarbeiter zur Auswertung Temperaturintervalle benützten, wo noch keine reine Eigenleitung vorliegt. Die Autoren geben eine optisch bestimmte Aktivierungsenergie von 0,25 eV bei 300° K an und eine Temperaturabhängigkeit $a = 4 \cdot 10^{-4}$ eV/grad, was einem $\Delta E_0 \leq 0,37$ eV entsprechen würde. Immerhin ist die Übereinstimmung der Resultate bei den verschiedenartigen Versuchs- und Auswertemethoden befriedigend, besonders wenn man bedenkt, welche einschränkenden Voraussetzungen den Auswerteverfahren zugrunde liegen.

Ein Halbleiterverhalten der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb konnte weder von ROBERTSON und UHLIG²⁵⁾ noch von KNAPPWOST¹⁸⁾¹⁹⁾ gefunden werden.

Die Verbindungen bilden unter sich in beschränkten Bereichen Mischkristalle. Die Mischkristallreihe Mg_2Ge — Mg_2Sn wird in einer Arbeit von BUSCH und WINKLER⁹⁾ behandelt.

*Zusammenstellung der Halbleiterstoffe: Elemente, intermetallische Verbindungen
und Oxyde (Stand: Juli 1955).*

Halbleiter	ΔE eV	b_n cm ² Volt s	b_p cm ² Volt s	λ cal cm s gr.	$T_{Schm.}$ ° C	Θ ° K	ϵ	Struktur
Bor	1,28	7	> 7		2300		10,6	hexagonal (?)
Diamant	6-7	1800	1200	0,36			16,5	Diamant
Silizium	1,12	1200	500	0,20	1414	658	11,8	Diamant
Germanium	0,76	3900	1900	0,14	958	370	16	Diamant
Graues Zinn	0,08	3000				260		Diamant
Phosphor (schw.)	0,33	220	350		44			rhombisch
Selen	2,31		1600		220		6,13	hexagonal
Tellur	0,32	400	1200	0,015	452			hexagonal
SiC		60	8		2700			Zinkblende
AlP	3							Zinkblende
AlAs	2,2				1600			Zinkblende
AlSb	1,65	> 100	> 100		1080			Zinkblende
GaP	2,4							Zinkblende
GaAs	1,45		400		1080			Zinkblende
GaSb	0,77	~ 4000	700		702			Zinkblende
InP	1,25	3400	650		1070			Zinkblende
InAs	0,47	30000	200		936			Zinkblende
InSb	0,27	65000	1000	0,08	523			Zinkblende
CdS	> 2	210			1750	250	11,6	Zinkblende/Wurzit
CdSe	1,8				1350			Zinkblende
CdTe	1,45	300	~ 100		1045			Zinkblende
ZnS	3,7				1850	300	~ 8,3	Zinkblende/Wurzit
ZnSe	2,6	~ 100			~ 1000			Zinkblende
ZnTe	2,2				1239			Zinkblende
HgSe	~ 1	> 10000			690			Zinkblende
HgTe	~ 1	> 10000	100		670			Zinkblende
AgJ	> 2,8	30			557			Zinkblende/Wurzit
CuJ		~ 12			605			Zinkblende
CuBr	5	< 30			488			Zinkblende
BeS, BeSe, BeTe, HgS, MgTe(W), CdSe(W), u. a.								
Mg ₂ Si	0,77	370	70		1102			Antifluorit
Mg ₂ Ge	0,74	520	100		1115			Antifluorit
Mg ₂ Sn	0,36	200	150		778			Antifluorit
Mg ₂ Pb, Cu ₂ Se, u. a.								
Mg ₃ Sb ₂	0,82	20	80		1228			hexagonal/kubisch
Mg ₃ Bi ₂ , u. a.								
Ag ₂ Te	0,17	4000			955			monoklin/kubisch
Ag ₂ S	~ 1	~ 50			842			?
ZnSb	0,60	60	340		546			rhombisch
CdSb	0,52		360	0,0033	456			rhombisch
FeS ₂	1,2	~ 100	~ 1		689			Pyrit
Ca ₂ Si	1,9				920			tetragonal
Ca ₂ Sn	0,9				1122			tetragonal
Ca ₂ Pb	0,46				1110			?
Mn ₂ Sb, u. a.								
MnSe ₂	0,15							Pyrit
In ₂ Te ₃	2,5				667			

Zusammenstellung der Halbleiterstoffe (Fortsetzung).

Halbleiter	ΔE eV	b_n cm ² Volt s	b_p cm ² Volt s	λ cal cm s gr.	$T_{Schm.}$ ° C	Θ ° K	ϵ	Struktur
AgBr					430	195	13,1	NaCl-Typ
AgCl		370		0,0026	455	267	12,3	NaCl-Typ
NaCl		25		0,0088	800	370	5,83	NaCl-Typ
KCl		12		0,0160	770	300	4,64	NaCl-Typ
KBr		12			742	236		NaCl-Typ
KJ		30		0,012	682	190	~ 5,2	NaCl-Typ
PbS	1,17	640	800	0,0016	1114	~200		NaCl-Typ
PbSe	~ 0,48	1200	850	0,01	1065	~150		NaCl-Typ
PbTe	0,63	2100	840		917	~130		NaCl-Typ
MgSe, CaSe, SrSe, . .								
BaSe, CaTe, SrTe, . .								
BaTe, MnSe, SnTe, u.a.								
CuFeS ₂	> 0,5				1085			Chalkopyrit
CuAlS ₂	~ 2,5							Chalkopyrit
AgTlTe ₂	~ 0,1							Chalkopyrit
CuInSe ₂	~ 0,9	1000						Chalkopyrit
CuInTe ₂ , AgInSe ₂ , . .								
CuTlS ₂ , CuAlTe ₂ , u. a.								
ZnO	~ 3,2	~ 200		0,0091	1975			Wurzit
Cu ₂ O		~ 80	57		1232		10,5	Cuprit
UO ₂		15	10		2227	160		Fluorit
SnO ₂		7			1900			Rutil
Tl ₂ O ₃		> 100			717			kubisch
CdO		120		0,0016	1390s			NaCl-Typ
Al ₂ O ₃	2,5				2050		7,7	hexagonal
MgO	~ 3				2800		8,2	kubisch
TiO ₂	3,7	~ 1			1775	670	173 ⊥ 89	tetragonal
Cyanthron	0,20	~ 10 ⁻⁸						
Indanthron, Schwarz .	0,56	~ 10 ⁻¹¹						
Indanthron	0,64	~ 10 ⁻¹²						
Indanthracin	0,66	~ 10 ⁻¹²						
Flavanthron	0,70	~ 10 ⁻⁷						
Isoviolanthron	0,76	~ 10 ⁻⁶						
Violanthron	0,78	~ 10 ⁻⁶						
Isoviolanthren	0,82	~ 10 ⁻⁹						
Violanthren	0,84	~ 10 ⁻⁹						
Pyranthron	1,06	~ 10 ⁻⁹						
Pyranthren	1,08	~ 10 ⁻¹⁰						
Ovalen	1,12	~ 10 ⁻⁸						
m-Naphtodianthren . .	1,20	~ 10 ⁻¹¹						
m-Naphtodianthron . .	1,30	~ 10 ⁻⁹						
Isodibenzanthron . . .	1,50	~ 10 ⁻⁵						
Anthracen, Einkristall	1,64	~ 10 ⁻²						
Anthracen, Pulver . . .	1,66	~ 10 ⁻⁴						
Anthracen, Schicht . .	1,92	~ 10 ⁻⁴						
Naphtacen, Schicht . .	1,64	~ 10 ⁻³						
Anthanthren	1,68	~ 10 ⁻⁷						

Zusammenstellung der Halbleiterstoffe (Schluss).

Halbleiter	ΔE eV	b_n cm ² Volt s	b_p cm ² Volt s	λ cal cm s gr.	$T_{\text{Schm.}}$ ° C	Θ ° K	ϵ	Struktur
Anthanthron	1,70	$\sim 10^{-6}$						
Pentacen, Schicht . . .	1,72	$\sim 10^{-2}$						
Perylen, Schicht . . .	1,94	$\sim 10^{-2}$						
Coronen	2,30	$\sim 10^{-3}$						
Phtalocyanin, metall- frei	2,40	~ 1						
Kupfer-Phtalocyanin	2,60	~ 10						
5,6(N)-Pyridino-1,9- Benzanthron	3,20	$\sim 10^2$						
Hydroviolanthren . . .	3,40	$\sim 10^2$						
Naphtalin	3,70	(10^{11} ?)						

Die vorstehende Zusammenstellung der heute bekannten Halbleiterstoffe diene zum Vergleich der Magnesiumverbindungen mit andern Halbleitern. Die Liste enthält die Beweglichkeiten und die Wärmeleitfähigkeit für $T = 300^\circ \text{K}$, die Aktivierungsenergien, die Schmelz- und Debyetemperaturen und die statischen Dielektrizitätskonstanten. Ein Vergleich der Werte kann jedoch nur unter der Berücksichtigung erfolgen, dass Stoffe vom rein homöopolaren, elektronischen Halbleiter bis zum ausgesprochenen Ionenleiter aufgeführt sind, dass die Beweglichkeitswerte für $T = 300^\circ \text{K}$ durch verschiedene Streumechanismen bedingt sind, und dass viele der angegebenen Werte noch mit Unsicherheiten behaftet sind.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. BUSCH, der das Thema der vorliegenden Arbeit stellte und der mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand, danke ich recht herzlich. Besonderer Dank gilt der Firma LANDIS & GYR, Zug, und der Stiftung HASLER-WERKE für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner bin ich der Firma LANDIS & GYR, Zug, für die leihweise Überlassung eines 7,5 kW-Hochfrequenzgenerators und verschiedener Reglerapparaturen, der MASCHINENFABRIK ÖRLIKON für die Zurverfügungstellung eines 200 kVA-Transformators und dem CECE-GRAPHITWERK, Zürich, für die unentgeltliche Lieferung von reinem Elektrographit zu bestem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

- 1) BANBURY, P. C., H. K. HENISCH und A. MANY, On the Theory of the Isothermal Hall Effect in Semiconductors. Proc. Phys. Soc. [A] **66**, 753 (1953).
- 2) BLUNT, R. F., H. P. R. FREDERIKSE und W. R. HOSLER, Properties of Mg_2Sn . Bull. Amer. phys. Soc. **30/2**, D 7 (1955).

- 3) BOLTAKS, B. I., Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn (russ.). J. Techn. Phys. USSR. **20**, 180 (1950).
- 4) BUSCH, G. und U. WINKLER, Elektrische Leitfähigkeit und Halleffekt intermetallischer Verbindungen. Helv. Phys. Acta **26**, 395 (1953).
- 5) BUSCH, G., R. KERN und U. WINKLER, Wechselstrom-Leitfähigkeitsmessgerät. Helv. Phys. Acta **26**, 390 (1953).
- 6) BUSCH, G., F. HULLIGER und U. WINKLER, Hochtemperatur-Druckofen. Helv. Phys. Acta **27**, 74 (1954).
- 7) BUSCH, G., P. JUNOD, U. KATZ und U. WINKLER, Conductibilité électrique des combinaisons intermétalliques Ca_2Si , Ca_2Sn , Ca_2Pb , $ZnSb$. Helv. Phys. Acta **27**, 193 (1954).
- 8) BUSCH, G. und M. SCHNEIDER, Heat Conduction in Semiconductors. Physica **20**, 1084 (1954); L. RINDERER, Wärmeleitfähigkeit der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn . Diplomarbeit ETH., Zürich 1952, (unveröffentlicht).
- 9) BUSCH, G. und U. WINKLER, Elektrische Leitfähigkeit von Mischkristallen intermetallischer Verbindungen. Helv. Phys. Acta **26**, 579 (1953).
- 10) BUSCH, G. und U. WINKLER, Elektrische Eigenschaften der intermetallischen Verbindungen Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn und Mg_2Pb . Physica **20**, 1067 (1954).
- 11) BUSCH, G. und U. WINKLER, Bestimmung der charakteristischen Grössen eines Halbleiters aus elektrischen, optischen und magnetischen Messungen. Erg. exakt. Naturwiss. **29** (1956), (im Erscheinen.)
- 12) DOUGLAS, R. W. und C. H. L. GOODMAN, New Semiconductors. G. E. C. Journ. **21**, 56 (1954).
- 13) ENZ, CH., Thermische Elektronenstreuung in Halbleitern. Helv. Phys. Acta **27**, 199 (1954); Thermal Scattering of Electrons in Semiconductors. Physica **20**, 983 (1954).
- 14) EWALD, P. P. und C. HERMANN, Strukturbericht 1913–28. (Akad. Verlagsges. m. b. H., Leipzig 1931.)
- 15) ISENBERG, J., B. R. RUSSEL und R. F. GREENE, Improved Method for Measuring Hall Coefficient. Rev. Sci. Instr. **19**, 685 (1948).
- 16) JUNOD, P., Mesure des Tensions Thermoélectriques Différentielles entre le Cuivre et les Combinaisons Intermétalliques Mg_2Ge , Mg_3Sb_2 , $ZnSb$. Diplomarbeit ETH., Zürich 1953 (unveröffentlicht).
- 17) JUSTI, E. und G. LAUTZ, Über die Störstellen- und Eigenhalbleitung intermetallischer Verbindungen I und II. Z. Naturf. **7a**, 191, 602 (1952).
- 18) KNAPPWOST, A., Magnetische und resistometrische Untersuchungen an Stoffen mit negativem Volumensprung in der Umgebung des Schmelzpunktes. Z. Elektrochem. **57**, 618 (1953).
- 19) KNAPPWOST, A., Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes der intermetallischen Verbindung Mg_2Pb in der Umgebung des Schmelzpunktes. Z. Elektrochem. **56**, 594 (1952).
- 20) KREBS, H., Die chemische Bindung in halbleitenden Festkörpern. Ref. Fachausschuss Halbleiter. (Innsbruck 1953). Chemische Bindung und Halbleitereigenschaften. Physica **20**, 1125 (1954).
- 21) KREBS, H. und W. SCHOTTKY, Die chemische Bindung in halbleitenden Festkörpern. Halbleiterprobleme I. (Vieweg & Sohn, Braunschweig 1954).
- 22) LAVES, F., Eduard Zintl's Arbeiten über die Chemie und Struktur der Verbindungen. Naturwiss. **29**, 244 (1941).
- 23) LIST, R., Differentielle Thermospannung der intermetallischen Verbindung Mg_2Sn gegen Kupfer. Diplomarbeit ETH. Zürich 1952 (unveröffentlicht).
- 24) MÜLLER, K. A. und J. WIELAND, Apparatur zur Messung des Halleffektes und der magnetischen Widerstandsänderung. Helv. Phys. Acta **27**, 690 (1954).

- 25) ROBERTSON, W. D. und H. H. UHLIG, Electrical Properties of the Intermetallic Compounds Mg_2Sn and Mg_2Pb . Metals Techn., T. P. **24**, 68 (1948).
 - 26) ROBERTSON, W. D. und H. H. UHLIG, Chemical Properties of the Intermetallic Compounds Mg_2Sn and Mg_2Pb . J. Electrochem. Soc. **96**, 27 (1949).
 - 27) SAKER, E. W. und F. A. CUNNELL, Intermetallic Semi-Conductors. Research **73**, 114 (1954).
 - 28) SEITZ, F., On the Mobility of Electrons in Pure Non-Polar Insulators. Phys. Rev. **73**, 549 (1948).
 - 29) SERAPHIN, B., Über ein eindimensionales Modell halbleitender Verbindungen vom Typus AM_3BV . Z. Naturf. **9a**, 450 (1954).
 - 30) TIECHE, Y., Mesure de la Tension Thermo-Electrique Differentielle des Semi-conducteurs avec Applications à Mg_2Si et $InSb$. Diplomarbeit ETH. Zürich 1955 (unveröffentlicht).
 - 31) WELKER, H., Zur Theorie der galvanomagnetischen Effekte bei gemischter Leitung. Z. Naturf. **6a**, 184 (1951).
 - 32) WINKLER, H. G. F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle (Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1950).
 - 33) ZINTL, E. und E. HUSEMANN, Bindungsart und Gitterbau binärer Magnesiumverbindungen. Z. Physikal. Chem. **21**, 138 (1933).
-