

Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Sb und InSb am Schmelzpunkt

Autor(en): **Busch, G. / Vogt, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **27 (1954)**

Heft III

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112513>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

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

Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Sb und InSb am Schmelzpunkt

von G. Busch und O. Vogt

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

19. V. 54.

Zusammenfassung: Die elektrische Leitfähigkeit, der Halleffekt und die magnetische Suszeptibilität werden an Sb und der Verbindung InSb als Funktion der Temperatur gemessen. Die Leitfähigkeit des Sb wird beim Schmelzen 1,6mal grösser, die Hallkonstante und die Suszeptibilität dagegen etwa 9mal kleiner. Bei InSb nimmt die Leitfähigkeit um einen Faktor 4 zu, während die Hallkonstante 450mal, die Suszeptibilität 5,5mal kleiner wird. Die Resultate werden mit der Theorie verglichen.

1. Einleitung, Problemstellung.

Gegeben seien zwei Metalle A und B , welche, in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnis gemischt, die halbleitende Verbindung A_nB_m bilden. Wir mischen diese Metalle in einem beliebigen Verhältnis und schmelzen das Gemisch. Falls man den elektrischen Widerstand oder den Hallkoeffizienten des erstarrten Gemisches als Funktion der Konzentration der einen Komponente aufträgt, so stellt man fest, dass diese Kurven ein deutliches Extremum bei jener Konzentration zeigen, die der Verbindung A_nB_m entspricht. Wir stellen uns die Aufgabe, Leitfähigkeit und Halleffekt auch am flüssigen Gemisch zu messen. Insbesondere interessiert uns, ob die oben erwähnten Extrema auch in der Schmelze festzustellen sind. Für diese Untersuchung wurde ein Meßsystem entwickelt, das gestattet, Leitfähigkeit und Halleffekt an flüssigen Leitern bis zu Temperaturen von 1700°C zuverlässig zu messen.

2. Meßsystem.

Der Halleffekt soll nach der konventionellen Art mittels 5 Elektroden an einer dünnen Platte gemessen werden.

Das Verhältnis von Länge zu Breite der Platte soll mindestens 4 betragen¹⁾. Die Flüssigkeits-, „Platte“ erzeugen wir, indem wir ein geeignetes Meßsystem in die Schmelze eintauchen. Die Schmelze

selbst befindet sich in einem engen Tammantiegel (Aussendurchmesser 20 mm) und wird in einem speziell konstruierten, engen Ofen

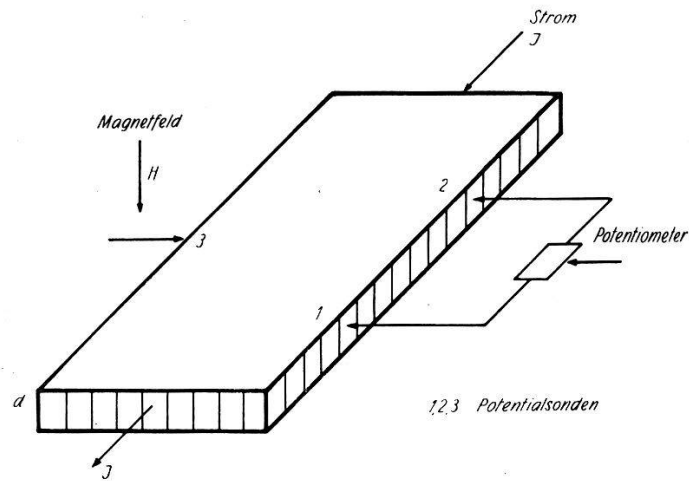


Fig. 1.

Anordnung der Elektroden.

erhitzt. Der Ofen kann zwischen die Polschuhe des Magneten geschoben werden, dessen Polabstand 40 mm beträgt. Das Magnetfeld

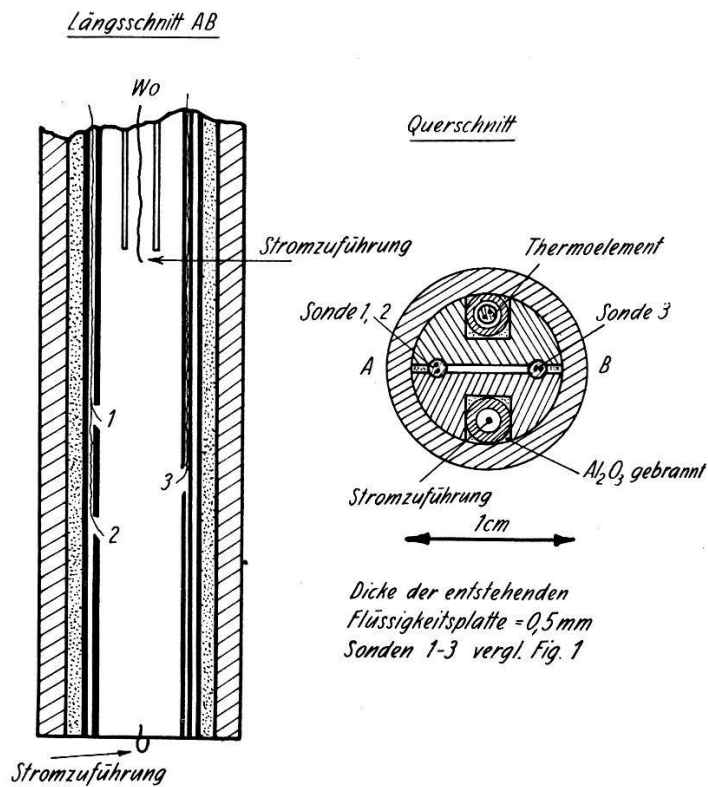


Fig. 2.

Schnitte durch das Meßsystem.

ist auf der ganzen Fläche der Probe auf 3⁰/₀₀ genau homogen. Fig. 2 zeigt Längs- und Querschnitte des eintauchenden Teiles des Messsystems.

Alle Teile sind aus gasdicht gesintertem Al_2O_3 (Degussit Al 23) hergestellt. Es wurden handelsübliche Formstücke verwendet, die sich mit Diamantwerkzeugen gut bearbeiten lassen. Die einzelnen Stücke wurden mit einem Teig aus Al_2O_3 -Pulver und Wasser verkittet und dann während 20 Stunden bei 1500°C gegläht. Der so entstehende Kitt ist mechanisch beanspruchbar, dicht gegen Metallschmelzen, aber nicht gasdicht. Als Sondenmaterial hat sich Wolfram am besten bewährt. Übergangswiderstände traten praktisch keine auf.

3. Störende Nebeneffekte.

Erste Vorversuche ergaben, dass man in Schmelzen nicht nur die Hallspannung ΔV als transversalen Effekt misst, sondern dass zwei zusätzliche transversale Störspannungen V_J und V_H auftreten, die ihr Vorzeichen mit denen des Stromes J , bzw. des Magnetfeldes H wechseln. AMERIO²⁾ hat gezeigt, wie durch Umpolen von Strom und Magnetfeld alle 3 auftretenden Spannungen getrennt ermittelt werden können. Bei den von uns untersuchten Schmelzen waren bei einem Magnetfeld von 10000 Amp./cm die Störspannungen zum Teil sogar grösser als die Hallspannung. Eingehende Experimente haben gezeigt, dass die Absolutwerte von V_H und V_J proportional zum Produkte $J \times H^2$ sind. Man soll deshalb den Halleffekt an Flüssigkeiten bei *kleinen* Magnetfeldern messen. Bei der von uns verwendeten Feldstärke von 700 Amp./cm waren die Störspannungen nie grösser als 10% der Hallspannung und somit einwandfrei eliminierbar. Dagegen haben wir noch nicht eindeutig abgeklärt, woher die Störspannungen stammen. Wir nehmen an, dass infolge der Biot-Savart-Kräfte die Flüssigkeit nicht ruht. Die Absolutwerte der auftretenden Geschwindigkeiten sind für laminare Strömung proportional zum Produkt $H \times J$. Jede Bewegung eines Leiters im Magnetfeld gibt andererseits Anlass zu Unipolarinduktion. Die Absolutwerte der dabei entstehenden Spannungen sind infolgedessen proportional dem Produkt $J \times H^2$, was qualitativ mit dem oben Gesagten übereinstimmt. Es bleibt uns noch zu beweisen, dass durch solche makroskopische Strömungen *kein Halleffekt vorgetäuscht* werden kann. Die Geschwindigkeitsverteilung \vec{v} in der Platte berechnet sich aus der Gleichung (3)

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \text{ grad } \vec{v} = \mu_0 (\vec{i} \times \vec{H}) - \frac{1}{\rho} \text{ grad } p + \frac{\eta}{\rho} \text{ rot rot } \vec{v}$$

und den entsprechenden Randbedingungen.

(ρ = Dichte der Flüssigkeit, p = hydrostatischer Druck).

Sei \vec{v} eine Lösung dieser Gleichung. Falls wir \vec{i} durch $-\vec{i}$ ersetzen, sehen wir sofort, dass $-\vec{v}$ keine Lösung der neuen Gleichung ist. Die entstehenden Störspannungen befolgen also ein anderes Vorzeichengesetz als der Halleffekt.

4. Messmethoden.

Wegen der störenden Nebeneffekte müssen Magnetfeld und Strom bei jeder Messung umgepolt werden. Wir haben deshalb die meisten

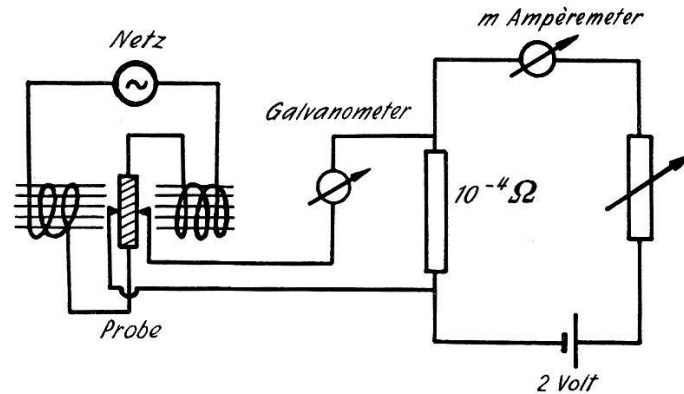


Fig. 3.

Schaltung nach DES COUDRES.

Messungen nach der Methode DES COUDRES⁴⁾ ausgeführt. Fig. 3 zeigt dazu die Schaltung.

Die Hallspannung beträgt allgemein

$$\Delta V = R \cdot \frac{\mu_0 H \cdot J}{d}$$

R = Hallkoeffizient, μ_0 = Induktionskonstante, d = Präparatdicke.

Bei unserer Anordnung schreiben sich J und H zu $J = J_0 \cdot \sin \omega t$ und $H = H_0 \cdot \sin \omega t$ (ω = Kreisfrequenz des Erregerstromes). Ein Gleichstromgalvanometer misst von einer periodischen Spannung mit grosser Genauigkeit den linearen Mittelwert, sofern nur die Schwingungsdauer des Galvanometers gross ist gegen die Periode der angelegten Spannung. Bei der Schaltung nach DES COUDRES zeigt also das Galvanometer eine Gleichspannung von der Grösse

$$\Delta V = R \frac{\mu_0 H_0 J_0}{2 d}$$

an. Diese Spannung wird durch Kompensation gemessen. Der von uns verwendete Wechselstrommagnet war allerdings nicht eisenfrei, wie dies DES COUDRES ursprünglich verlangte. Das entstehende

Magnetfeld ist deshalb nicht genau sinusförmig. Es ist uns aber gelungen, durch Messung der Permeabilität des Eisenkernes unseres Magneten eine Korrekturkurve zu erhalten, mit welcher der entstehende Fehler korrigiert werden kann. Als Gleichstrom-Nullinstrument wurde ein photoelektrischer Galvanometerverstärker verwendet, der eine Spannung von 10^{-8} Volt noch anzeigt. Der Probenstrom J betrug ungefähr 5 Amp., das Magnetfeld 700 Amp./cm.

Zur Kontrolle haben wir unter grossen Schwierigkeiten auch Messungen nach anderen Methoden vorgenommen. Erstens nach der meistens angewandten Gleichstrom-Gleichfeld-Methode und zweitens nach einer Methode, bei der ebenfalls ein zeitlich konstantes Magnetfeld benützt, aber ein Wechselstrom von 70 Hz durch die Probe geschickt wird.

Die Resultate stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es zeigte sich, dass von drei verwendeten Methoden die von DES COUDRES die bequemste und genaueste ist, weil bei ihr der isoelektrische Punkt nicht abgeglichen werden muss. Eine Verschiebung desselben erzeugt eine Wechselspannung, die im Galvanometer nicht registriert wird. Die Leitfähigkeit wurde gemessen durch Kompensation der zwischen den Sonden 1 und 2 (siehe Fig. 1) auftretenden Longitudinalspannung.

5. Messungen an Antimon.

Wir haben zuerst Leitfähigkeit und Halleffekt an spektroskopisch reinem Antimon, sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand, gemessen.

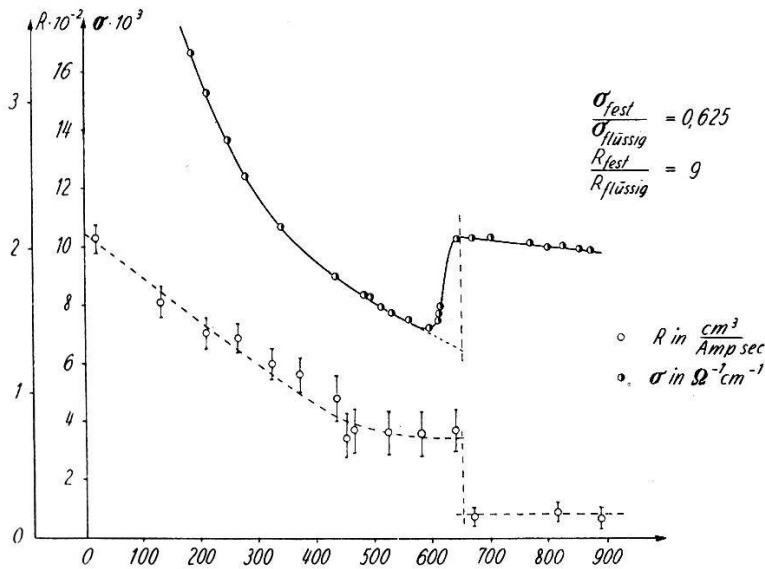


Fig. 4.

Leitfähigkeit und Halleffekt an spektroskopisch reinem Antimon.

Der Verlauf beider Kurven entspricht nicht dem, was man für ein Metall erwartet. Die Leitfähigkeit ist nicht der absoluten Temperatur proportional und die Hallkonstante variiert beträchtlich mit der Temperatur, was theoretisch nicht zu erwarten ist⁵⁾. Besonders

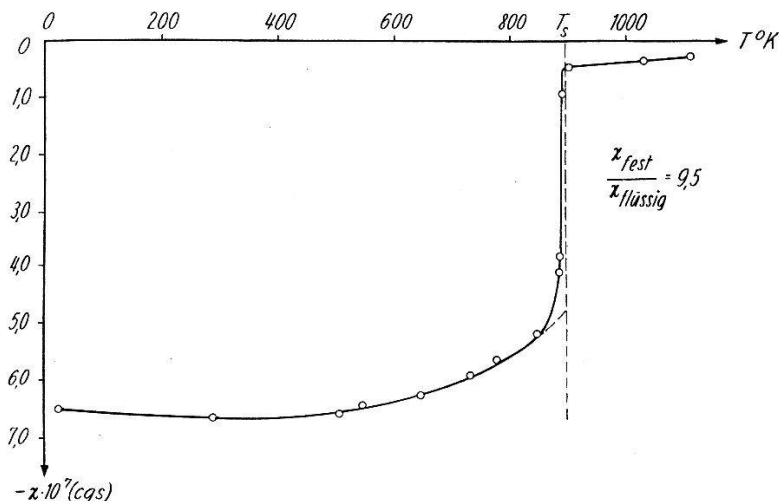


Fig. 5.

Massensuszeptibilität von spektroskopisch reinem Antimon.

interessant sind die Änderungen von Leitfähigkeit und Hallkoeffizient R beim Schmelzen. Nach FRÖHLICH⁶⁾ gilt für Metalle

$$\sigma \sim n_F \cdot \Theta^2 \qquad R \sim \frac{1}{n_F}$$

n_F = Zahl der „freien Elektronen“ pro cm^3 .

Θ = Debye-Temperatur.

Andrerseits lässt sich statistisch zeigen⁶⁾, dass gelten muss

$$\frac{\Theta_{\text{fest}}^2}{\Theta_{\text{flüssig}}^2} = e^{\frac{2}{3}} \frac{U}{k T_s}$$

U = Schmelzwärme pro Atom.

k = Boltzmannsche Konstante.

T_s = Schmelztemperatur in $^\circ$ Kelvin.

Die Zahl der freien Elektronen scheint sich beim Schmelzen zu ändern, und zwar gilt

$$\frac{n_{F \text{ flüssig}}}{n_{F \text{ fest}}} = \frac{R_{\text{fest}}}{R_{\text{flüssig}}} = \frac{\sigma_{\text{flüssig}}}{\sigma_{\text{fest}}} \cdot e^{\frac{2}{3}} \frac{U}{k T_s}$$

Aus unseren Messwerten erhalten wir für das Verhältnis $\frac{n_{F \text{ flüssig}}}{n_{F \text{ fest}}}$ aus der Leitfähigkeitsmessung den Wert 9,5 und aus der Halleffekt-messung den Wert 9.

Ein ähnliches Verhalten wie der Halleffekt zeigt auch die magnetische Suszeptibilität, die von uns mittels einer früher beschriebenen Apparatur⁷⁾ gemessen wurde.

Leider lässt sich aus dem Sprung der Suszeptibilität beim Schmelzen theoretisch nicht direkt die Änderung der Zahl der freien Elektronen ausrechnen. Dies ist nur möglich, falls wir uns auf ein System quasifreier Elektronen beschränken und zudem annehmen, dass der Spinparamagnetismus vernachlässigt werden kann. Dann allerdings gibt der Sprung der Suszeptibilität direkt die Änderung der Zahl der freien Elektronen. Wir erhalten in bester Übereinstimmung mit den elektrischen Messungen, dass die Zahl der freien Elektronen bei der Schmelztemperatur im flüssigen Antimon 9,5mal grösser ist als im festen.

6. Messungen an der Verbindung InSb.

Fig. 6 zeigt Messungen von Leitfähigkeit und Halleffekt an der intermetallischen Verbindung InSb.

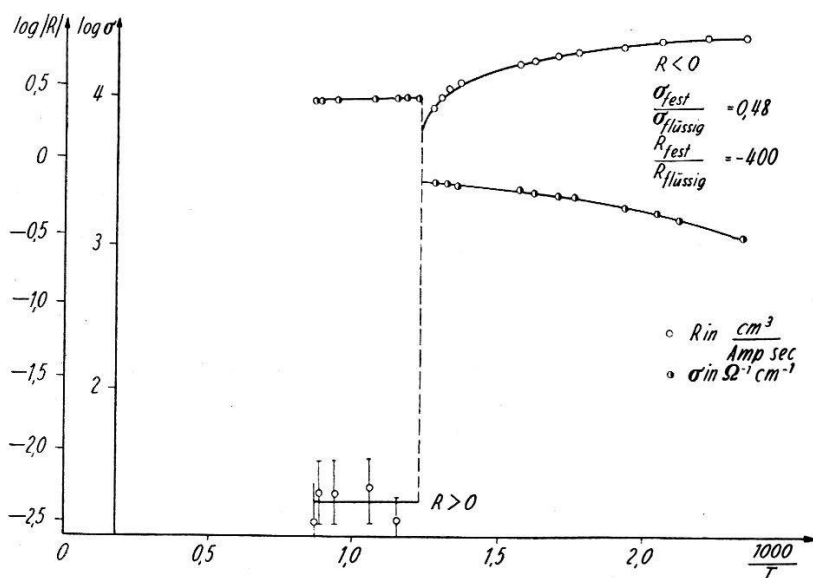


Fig. 6.

Leitfähigkeit und Halleffekt an InSb. Technisch reine Substanzen.

Zunächst wurden Ausgangssubstanzen verwendet, die nicht rein genug waren, um deutliche Eigenleitung zu erzeugen. Der Hallkoeffizient wechselt beim Schmelzen das Vorzeichen. Er entspricht in der Schmelze bezüglich Vorzeichen und Grösse ziemlich demjenigen von flüssigem Antimon. Fig. 7 zeigt dieselben Messungen an spektroskopisch reinen Substanzen.

Im festen Zustand tritt Eigenleitung auf mit einer Aktivierungsenergie von 0,47 eV. Die Leitfähigkeit der Verbindung wird beim Schmelzen ungefähr 4mal grösser, der Halleffekt dagegen wird

450mal kleiner, wechselt aber nicht das Vorzeichen, wie dies bei den oben beschriebenen unreinen Substanzen der Fall war. Die magnetische Suszeptibilität wird beim Schmelzen 5,5mal kleiner. Wir schließen daraus, dass die elektrischen Grössen auch in der Schmelze bei

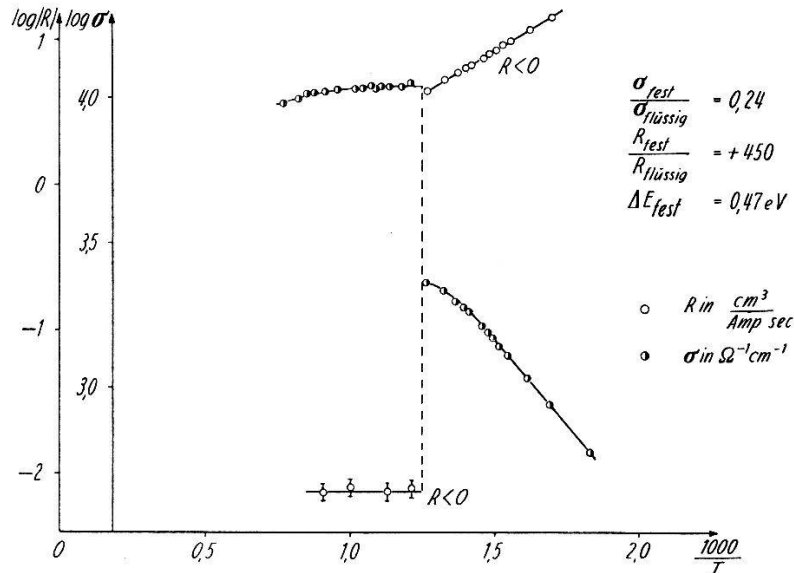


Fig. 7.

Leitfähigkeit und Halleffekt an InSb. Spektroskopisch reine Substanzen.

InSb empfindlich auf geringe Unreinheit reagieren. Eine elektronentheoretische Deutung der Resultate lässt sich erst geben, wenn abgeklärt ist, ob flüssiges InSb als Halbleiter oder als Metall bezeichnet werden muss. Der negative Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit in der Schmelze ist kaum ein hinreichendes Kriterium dafür, dass flüssiges InSb ein Metall ist.

Literaturverzeichnis.

- 1) I. ISENBERG und B. R. RUSSEL, Rev. Sci. Instr. **19**, 685 (1948).
- 2) A. AMERIO, Nuov. Cim. (5) **1**, 342 (1901).
- 3) G. JOOS, Lehrbuch der theoretischen Physik, 192, Leipzig 1945.
- 4) T. DES COUDRES, Phys. Z. **2**, 586 (1901).
- 5) M. KOHLER, Ann d. Phys. **34**, 23 (1939).
- 6) H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Berlin 1936.
- 7) G. BUSCH und E. MOOSER, Helv. Phys. Acta **26**, 611 (1953).