

# Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>

Autor(en): **Busch, G. / Hulliger, F. / Winkler, U.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft III

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112514>

## **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.

## Die elektrischen Eigenschaften der intermetallischen Verbindung $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ .

G. Busch, F. Hulliger und U. Winkler

Physikalisches Institut der ETH., Zürich.

(19. V. 54.)

*Zusammenfassung:* Die  $\alpha$ -Phase der intermetallischen Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  wurde durch unmittelbares Zusammenschmelzen spektralreiner Komponenten hergestellt und an polykristallinen Präparaten die elektrische Leitfähigkeit, der Halleffekt und die differentielle Thermospannung in Funktion der Temperatur gemessen. Die Breite der verbotenen Zone beträgt 0,82 eV. Die Hallkonstante sowie die differentielle Thermospannung zeigen bis zu höchsten Temperaturen ein positives Vorzeichen. Diese Tatsache wird darauf zurückgeführt, dass die Beweglichkeiten der Löcher grösser sind als diejenigen der Elektronen. Aus den Messungen werden ausserdem die Konzentrationen, die Beweglichkeiten sowie die Freiheitszahlen der Elektronen und Löcher ermittelt.

Die intermetallische Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  wurde erstmals von BOLTAKS und ZHUZE<sup>1)</sup> und MOSS<sup>2)</sup> untersucht. BOLTAKS und ZHUZE untersuchten das System Magnesium-Antimon in der Nähe der Verbindung. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  stellten sie deutliche Extremwerte für die elektrische Leitfähigkeit, den Halleffekt, die Thermospannung und die Wärmeleitfähigkeit fest. Für den elektrischen Widerstand bei Zimmertemperatur erhielten sie  $10^4$ – $10^5$  Ohm cm, für die Breite der verbotenen Energiezone 0,6–0,8 eV.

MOSS stellte die Verbindung her durch Aufdampfen der Komponenten im Vakuum. Die beste der  $1 \mu$  dicken Schichten hatte bei  $21^\circ \text{C}$  einen Widerstand von 110 Ohm cm. Aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der spektralen Empfindlichkeit bestimmte MOSS die Aktivierungsenergie zu 0,81 eV.

BUSCH und WINKLER<sup>3)</sup> haben aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit für die  $\alpha$ -Phase eine Aktivierungsenergie von 0,82 eV ermittelt.

### A. Experimenteller Teil.

#### 1. Zustandsdiagramm, Struktur und chemische Eigenschaften.

Das in Fig. 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm ist einer Arbeit von GRUBE und BORNHAK<sup>4)</sup> entnommen. Die Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  schmilzt bei  $1228^\circ\text{C}$ , rund  $600^\circ$  höher als die Komponenten und oberhalb des Siedepunktes von Magnesium. Bei  $930^\circ$  besitzt die

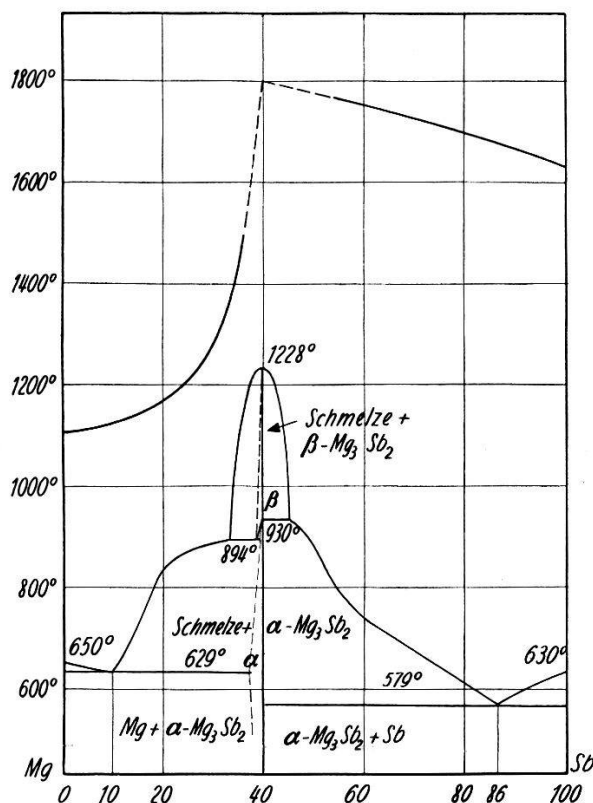


Fig. 1.

Zustandsdiagramm und Siedekurve des Systems Mg—Sb.

Verbindung einen Umwandlungspunkt, der durch Mischkristallbildung mit Magnesium bis auf  $894^\circ\text{C}$  herabgesetzt wird. Die Tieftemperaturphase, das  $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ , kristallisiert in der hexagonalen A-Struktur der Lanthanidensesquioxyde, während die Hochtemperaturphase, das  $\beta\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ , nach ZINTL die kubische C-Struktur der Lanthanidensesquioxyde aufweist. Nach PAULING<sup>5)</sup> lauten für die hexagonale Struktur die atomaren Koordinaten:

$$\begin{aligned} \text{Sb: } & \pm \left( \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad u \right) & u = 0,235 \\ \text{Mg: } & (000), \pm \left( \frac{1}{3} \quad \frac{2}{3} \quad v \right) & v = 0,63 \end{aligned}$$

Die Gitterkonstanten wurden von ZINTL und HUSEMANN<sup>6)</sup> bestimmt:

$$a = 4,573 \text{ \AA} \quad c = 7,229 \text{ \AA} \quad c/a = 1,581$$

Die kubische  $\beta$ -Struktur kann aus dem Fluoritgitter dadurch hergeleitet werden, dass ein Viertel der Antimonatome gesetzmässig entfernt wird und der Rest der Atome infolge Erniedrigung der Symmetrie kleine Verschiebungen erfährt (PAULING und SHAPPELL<sup>7</sup>). Nach ZINTL sollte sich die kubische Struktur noch weniger metallisch verhalten als die  $\alpha$ -Form. Dafür spricht der hohe Schmelzpunkt und die grosse Bildungswärme von 68 kcal/Mol.

$Mg_3Sb_2$  bildet graublau Blättchen von metallischem Aussehen. Es ist ziemlich spröde und hart (Härte 7). Gegen trockene Luft ist  $Mg_3Sb_2$  beständig. Im Wasser überzieht sich die polierte Probe sofort mit einer dunkeln Oxydhaut.

## 2. Herstellung von $\alpha$ - $Mg_3Sb_2$ .

Die  $\alpha$ -Phase der Verbindung  $Mg_3Sb_2$  wurde unter Argonatmosphäre in einem früher beschriebenen Druckofen<sup>8</sup>) durch Zusammenschmelzen der spektralreinen Komponenten in Graphittiegeln hergestellt. Homogene Proben konnten nur unter intensivem Rühren erhalten werden. Erschwerend auf die Reindarstellung der Verbindung wirkt der grosse Dampfdruck von Magnesium und die Mischkristallbildung von  $Mg_3Sb_2$  mit überschüssigem Magnesium.

Um abzuklären, ob sich die bei der Herstellung ziemlich rasch abgekühlten Proben vollständig in die hexagonale Struktur umgewandelt hatten, wurden verschiedene Proben längere Zeit getempert (z. B. Probe Nr. 94 100 Std. bei 550° C, 12 Std. bei 430° C, 7 Std. bei 330° C und 19 Std. bei 210° C). Messungen vor und nach dem Tempern ergaben für die elektrische Leitfähigkeit im Eigenleitungsbereich dieselben Werte. Auch eine von 1100° C in ein Ölbad abgeschreckte Probe (Nr. 39) zeigt eine Eigenleitungsgerade, die sich mit derjenigen von getemperten oder unbehandelten Proben vollkommen deckt. Röntgenographische Untersuchungen ergaben die hexagonale Struktur, so dass man annehmen kann, dass die Phasenumwandlung beim Abkühlen spontan geschehe.

Die Wiederholung der Widerstandsmessungen an Proben (z. B. Probe Nr. 94), die 2 1/2 Jahre in Zimmeratmosphäre gelagert worden sind, führte zu identischen Werten, was für die Haltbarkeit der Verbindung spricht.

## 3. Elektrische Messungen.

### a) Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einem Wechselstromkompensator an polykristallinen Stäbchen von 25 mm Länge und 6 mm Durchmesser. In Fig. 2 ist die elektrische Leitfähigkeit von

einigen Proben dargestellt. Die reinsten Proben besitzen bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von 1000 Ohm cm. Der Widerstand der Verbindung ist also bei 20° C rund 10<sup>8</sup>mal

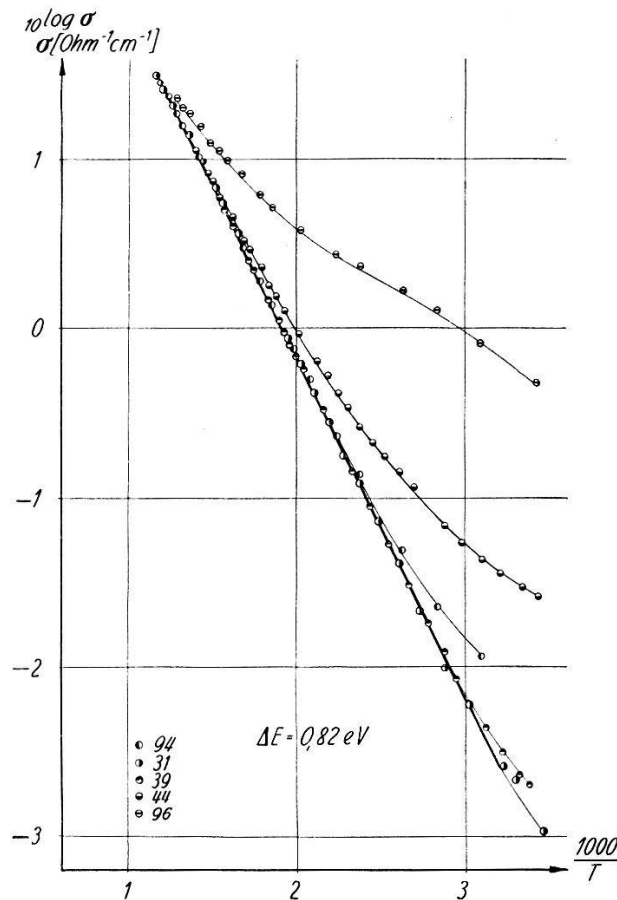


Fig. 2.

Elektrische Leitfähigkeit von  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>.

grösser als derjenige der Komponenten. Verunreinigungen, eutektische Überschüsse und Magnesium-Mischkristalle können den Widerstand bei Zimmertemperatur um einige Zehnerpotenzen heruntersetzen.

Für die Eigenleitung ergibt sich eine Aktivierungsenergie

$$\Delta E = 0,82 \text{ eV.}$$

#### b) Halleffekt.

Die Hallkonstante  $R$  wurde mit Hilfe einer Wechselstrommethode (70 Hertz) gemessen und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit kontrolliert. Die Messungen bei Magnetfeldern von 2000 bis 10000 Amp./cm liessen keine Abhängigkeit der Hallkonstanten von der magnetischen Feldstärke erkennen. Die Hallkonstante weist im ganzen untersuchten Temperaturintervall von 300°—1000° K ein

positives Vorzeichen auf. Die aus dem Halleffekt (Fig. 3) errechnete Aktivierungsenergie beträgt

$$\Delta E = 0,82 \text{ eV},$$

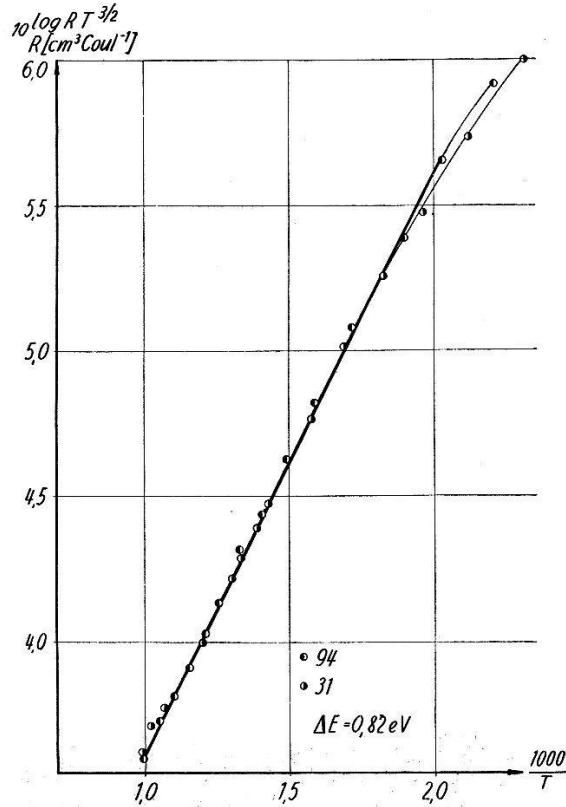


Fig. 3.  
Halleffekt in Funktion der Temperatur.

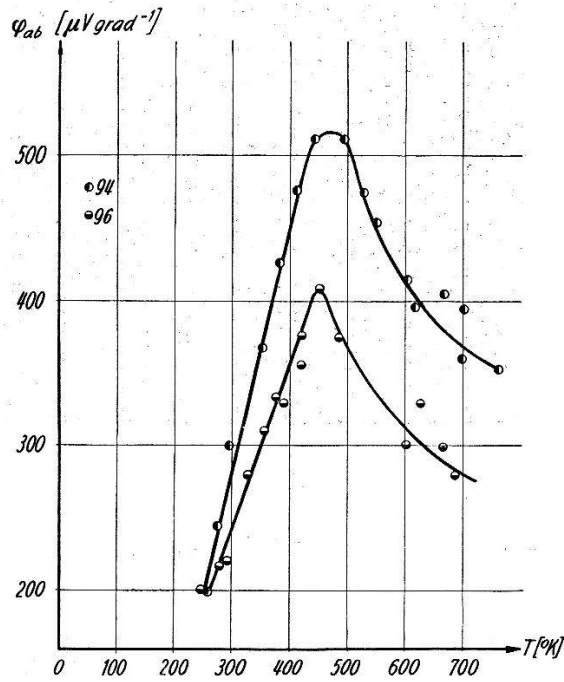


Fig. 4.  
Differenzielle Thermospannung in Funktion der Temperatur (Bezugsmetall: Kupfer).

d. h., man erhält denselben Wert wie aus der Leitfähigkeit, welcher übereinstimmt mit früheren Messungen.

c) Differentielle Thermospannung.

Die differentielle Thermospannung der Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  gegen Kupfer wurde im Temperaturbereich von  $250\text{--}750^\circ\text{K}$  von JUNOD<sup>9)</sup> gemessen (Fig. 4). Sie weist im ganzen Temperaturintervall ein positives Vorzeichen auf und besitzt bei  $450^\circ\text{K}$  einen Maximalwert von mehr als  $500\ \mu\text{V}/\text{Grad}$ . Die Probe 94 entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung, während die Probe 96 1% Magnesiumüberschuss aufweist.

d) Gleichrichtereffekt.

Einige orientierende Versuche ergaben, dass die Verbindung einen Spitzengleichrichtereffekt aufweist. Die Kristalloberfläche

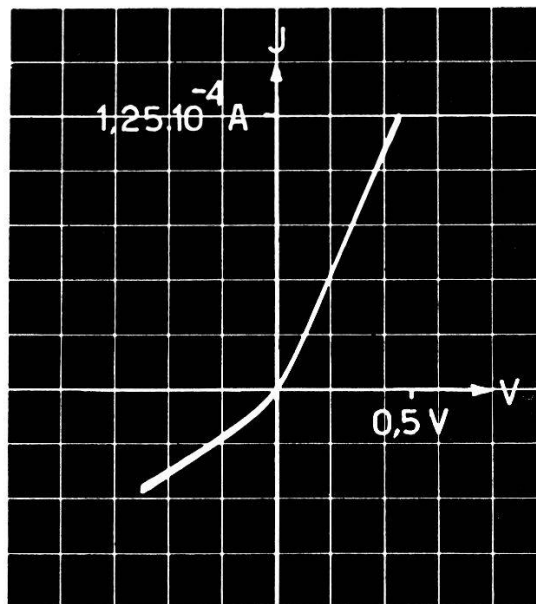


Fig. 5.

Gleichrichterkennlinie einer  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ -Probe, *p*-Typ.

wurde mit einer Silberspitze abgetastet. Fig. 5 zeigt eine bei Zimmertemperatur aufgenommene Charakteristik einer *p*-leitenden Probe.

**B. Auswertung und Interpretation der Messresultate.***Voraussetzungen.*

Sowohl die Hallkonstante wie die differentielle Thermospannung zeigen im ganzen untersuchten Temperaturintervall ein positives Vorzeichen. LAUTZ<sup>10)</sup> zeigt am Beispiel der intermetallischen Verbindung  $\text{CdSb}$ , dass ein Akzeptorenüberschuss das Vorzeichen der Thermospannung noch bis weit ins Eigenleitungsgebiet bestimmen

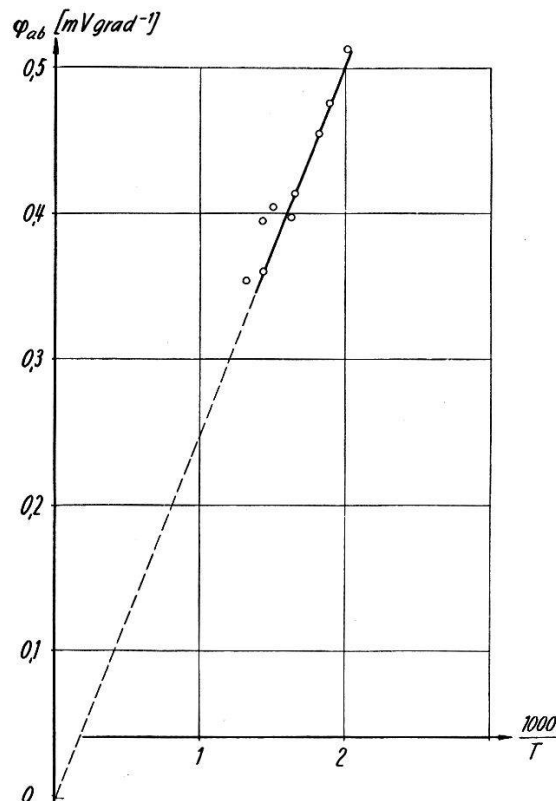


Fig. 6.

Thermokraft  $\varphi_{ab}(1/T)$  von  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  gegen Kupfer.

kann. Das positive Vorzeichen des Halleffektes und der Thermokraft im Eigenleitungsgebiet lässt sich dagegen für  $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$  leicht erklären, wenn man annimmt, dass die Löcherbeweglichkeit grösser ist als die Elektronenbeweglichkeit, d. h., dass das Beweglichkeitsverhältnis  $b < 1$  ist. In diesem Sinne möchten wir die intermetallische Verbindung  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  einen „anormalen Halbleiter“ nennen.

Die Aussage  $b < 1$  besagt noch nicht unbedingt, dass auch die Freiheitszahlen im Valenzband grösser sind als diejenigen im Leitungsband, da die Deformationspotentiale und damit die Kopplungskonstanten verschieden sein können. Im Falle eines anomalen Halb-



leiters ist zu erwarten, dass die Beweglichkeiten klein sind und dass bei einem  $n$ -Typ mit steigender Temperatur Halleffekt und Thermospannung einen Vorzeichenwechsel zeigen. Ausserdem ist zu erwarten, dass bei einem  $n$ -Typ im Mischleitungsgebiet die Hallkonstante schon bei kleinen Magnetfeldern feldabhängig ist (vgl. MADELUNG und WELKER<sup>11</sup>). Wir werden die Verbindung  $Mg_3Sb_2$  auf die genannten Kriterien weiterhin untersuchen.

Unter der Voraussetzung, dass  $Mg_3Sb_2$  ein anomaler Halbleiter ist, erhält man nach dem von WINKLER<sup>12</sup>) angegebenen Auswerteverfahren die folgenden Resultate.

### 1. Beweglichkeiten der Ladungsträger.

Aus der Steigung der differentiellen Thermospannung (Fig. 6) ergibt sich das Beweglichkeitsverhältnis

$$b = \frac{b_n}{b_p} = 0,24.$$

Aus dem Beweglichkeitsverhältnis und dem Produkt  $R\sigma$  (Fig. 7) lassen sich die Beweglichkeiten für Elektronen und Löcher einzeln

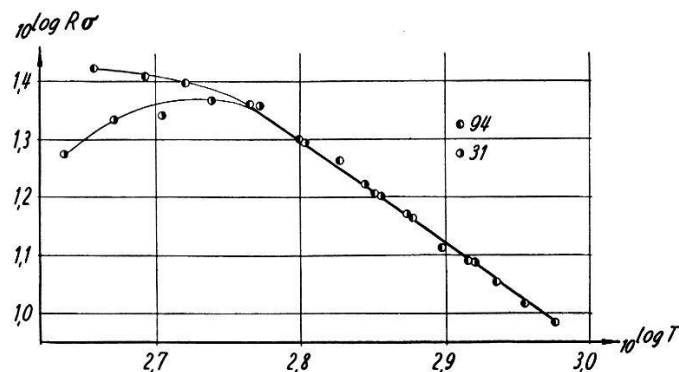


Fig. 7.

Produkt  $R\sigma$ .

berechnen (Fig. 8), speziell erhält man für Zimmertemperatur

$$b_n = 19 \text{ cm}^2/\text{V sec}$$

$$b_p = 82 \text{ cm}^2/\text{V sec}$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten ergeben die  $R\sigma$ -Messungen

$$b_{n, p} \sim T^{-1,6}.$$

## 2. Ladungsträgerkonzentrationen.

Aus der Leitfähigkeit und den Beweglichkeiten errechnen sich die Ladungsträgerkonzentrationen  $n_i = p_i$ , wie sie in Fig. 9 wieder gegeben sind. Für Zimmertemperatur erhält man

$$n_{20^\circ C} = 7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}.$$

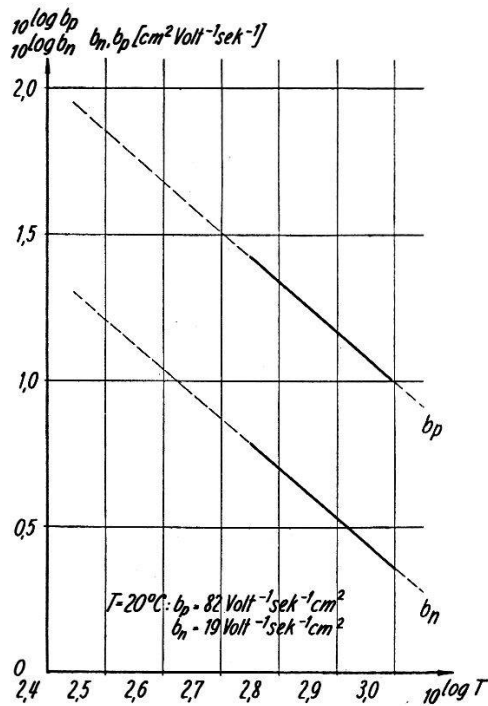


Fig. 8.

Beweglichkeiten der Ladungsträger.

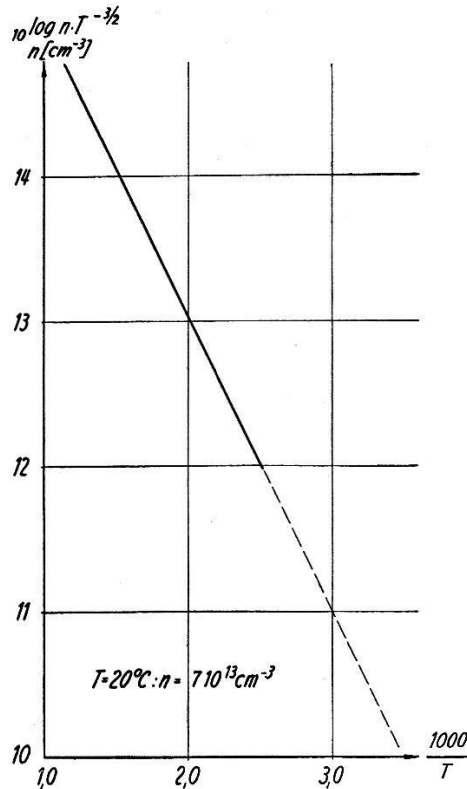


Fig. 9.

Ladungsträgerkonzentrationen  $n_i = p_i$  von  $\alpha$ - $Mg_3Sb_2$ .

## 3. Freiheitszahlen der Ladungsträger.

Die Absolutwerte der Thermospannung liefern nach JOHNSON und LARK-HOROVITZ<sup>13)</sup> den Temperaturkoeffizienten der Aktivierungsenergie

$$\Delta E_T = \Delta E - aT.$$

Für  $Mg_3Sb_2$  beträgt die Konstante

$$a = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad.}$$

Aus  $\Delta E_T$  und  $n_i$  berechnet sich für das Freiheitszahlenprodukt der Wert

$$f_n \cdot f_p = 0,18.$$

Unter Annahme gleicher Deformationspotentiale für Löcher und Elektronen gilt nach SHOCKLEY<sup>14</sup>):

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

Unter dieser Voraussetzung erhält man für die Freiheitszahlen

$$f_n = 0,32; f_p = 0,57.$$

### C. Schluss.

Oberhalb des Umwandlungspunktes von 930° C wurden lediglich Leitfähigkeitsmessungen an zwei Proben ausgeführt. Die Messung erfolgte in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Formen unter Argonatmosphäre. Strom- und Spannungssonden bestanden aus eingeschmolzenen Wolframdrähten. Die Leitfähigkeit weist im Temperaturintervall zwischen 830 und 950° C sprunghafte Änderungen auf und anschliessend eine zunehmende Steigung, die einer Aktivierungsenergie von 2–5 eV entspricht. Wir werden die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase der intermetallischen Verbindung Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> weiterhin untersuchen.

### Literaturverzeichnis.

- 1) B. I. BOLTAKS und V. P. ZHUZE, J. Tech. Phys. **18**, 1459–77 (1948); Science Abstracts A **52** (1904, 1949).
- 2) T. S. MOSS, Proc. Phys. Soc., London, B **63**, 982–9 (1950).
- 3) G. BUSCH und U. WINKLER, Helv. Phys. Acta **26**, 395 (1953).
- 4) G. GRUBE und R. BORNHAK, Z. Elektrochem. **40**, 140 (1934).
- 5) L. PAULING, Z. Krist. **69**, 415 (1929).
- 6) E. ZINTL und E. HUSEMANN, Z. phys. Chem. B **21**, 138 (1933).
- 7) L. PAULING und M. D. SHAPPELL, Z. Krist. **75**, 128 (1930).
- 8) G. BUSCH, F. HULLIGER und U. WINKLER, Helv. Phys. Acta **27**, 74 (1954).
- 9) P. JUNOD, Diplomarbeit ETH., 1953, unveröffentlicht.
- 10) G. LAUTZ, Z. Naturforsch. **8a**, 361 (1953).
- 11) O. MADELUNG und H. WELKER, Z. ang. Phys. **5**, 1, 12–14 (1953).
- 12) U. WINKLER, erscheint demnächst in der Helv. Phys. Acta.
- 13) V. A. JOHNSON und K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. **92**, 2, 226 (1953).
- 14) W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors. 278, New York 1951.