

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 24 (1951)  
**Heft:** I

**Artikel:** Elektrische Eigenschaften des grauen Zinns  
**Autor:** Busch, G. / Wieland, J. / Zoller, H.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-112206>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 19.01.2026

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

# Elektrische Eigenschaften des grauen Zinns

von G. Busch, J. Wieland und H. Zoller (ETH. Zürich).

(1. XI. 1950.)

---

*Summary:* Grey tin of high purity was prepared by prolonged cooling of spectroscopically pure metallic tin and numerous alloys were made by adding small amounts of aluminium. The conductivity was determined by measuring the  $Q$ -factor of a coil containing a core of grey tin powder at frequencies up to 30 Mc/s. With decreasing temperature  $\sigma$  decreased according to an exponential law. Intrinsic conductivity with an activation energy of about 0,1 eV was found down to  $-100^{\circ}\text{C}$ . At  $0^{\circ}\text{C}$   $\sigma$  reached a value of  $5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . At low temperatures  $\sigma$  strongly increased with increasing amount of added impurities. Halleffect and the change of resistivity in a magnetic field were measured by conventional DC-methods. Remarkably high changes of the resistivity in magnetic fields were observed. The experiments show that grey tin is a semiconductor of high electrical conductivity, with properties very similar to those of silicon and germanium.

## 1. Einleitung und Problemstellung.

In der Forschung über den Leitungsmechanismus in nicht-metallischen Elektronenleitern trat in den letzten Jahren ein neues Arbeitsfeld deutlich in Erscheinung. Dieses umfasst die Eigenschaften der halbleitenden *Elemente* wie Si, Ge, Se, Te usw. Trotzdem diese Stoffe in früherer Zeit immer wieder das Interesse einzelner Physiker gefunden haben, blieben unsere Kenntnisse sehr mangelhaft und sind es teilweise auch heute noch.

Silicium und Germanium sind bis jetzt die einzigen elementaren Halbleiter, die eingehend untersucht worden sind. Kenntnis und Verständnis ihrer Eigenschaften verdanken wir hauptsächlich den ausgezeichneten Arbeiten amerikanischer Forscher in den Instituten der Purdue University und der Bell Telephone Laboratories. Die elektrischen, galvanomagnetischen und optischen Eigenschaften dieser beiden Elemente sind in so hohem Masse analog, dass der Gedanke nahe liegt, sie mindestens für die Elemente der 4. Gruppe des Periodischen Systems, die als Diamantgitter kristallisieren, als *typisch* zu betrachten. Zunächst wird es allerdings nötig sein, den Kohlenstoff als Diamant sowie das Zinn in Form der *grauen*, bei tiefen Temperaturen stabilen  $\alpha$ -Modifikation ebenso gründlich zu

untersuchen, wie Si und Ge. Als unmittelbare Folge dieser Betrachtung erhebt sich sofort die Frage nach der Existenz einer denkbaren, aber noch unbekannten Modifikation des Bleis mit Diamant-Struktur.

Die ersten Versuche zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Sn stammen von DE HAAS, SIZOO und VOOGD<sup>1)</sup>. Dieser Untersuchung lag die Frage zu Grunde, ob  $\alpha$ -Sn bei tiefen Temperaturen supraleitend wird oder nicht. Das Resultat war negativ, d. h. es wurde keine Supraleitung beobachtet. Dieser Befund stimmt mit Beobachtungen von SHARVIN<sup>2)</sup> überein, der durch Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigte, dass  $\alpha$ -Sn jedenfalls oberhalb zirka 1° K nicht supraleitend wird. Obschon von verschiedenen Autoren die Ansicht vertreten wurde, dass die Elemente in der Reihe C (Diamant), Si, Ge,  $\alpha$ -Sn „mehr und mehr metallischen Charakter“ annehmen, scheint es sehr unwahrscheinlich, dass  $\alpha$ -Sn ein Metall ist. PAULING<sup>3)</sup> schliesst sogar auf Grund seiner Theorie der metallischen Bindung den metallischen Charakter des  $\alpha$ -Sn völlig aus. Wenn dem so ist, besteht um so weniger ein Grund dafür, Supraleitung zu erwarten. Die folgenden Untersuchungen sollen daher in erster Linie über die Frage entscheiden, ob  $\alpha$ -Sn ein Metall oder ein Halbleiter ist.

## 2. Darstellung des grauen Zinns.

Die Kinetik der  $\alpha \longleftrightarrow \beta$ -Umwandlung des Zinns ist von BRÖNSTED<sup>4)</sup>, COHEN und seinen Mitarbeitern<sup>5)</sup> und LANGE<sup>6)</sup> in jahrelanger Arbeit sehr sorgfältig und ausführlich untersucht worden. Zur Darstellung der Präparate wurden von uns im wesentlichen dieselben Methoden verwendet. Als Ausgangsmateriel diente für alle Präparate spektroskopisch reines Zinn von JOHNSON-MATTHEY

<sup>1)</sup> W. J. HAAS, G. J. SIZOO und J. VOOGD; Comm. Liden **187a** (1927) 41.

<sup>2)</sup> G. SHARVIN, J. Phys. USSR. **9**, 359 (1945).

<sup>3)</sup> L. PAULING, Nature **161**, 1019 (1948).

<sup>4)</sup> J. N. BRÖNSTED, ZS. phys. Chem. **38**, 479 (1914).

<sup>5)</sup> E. COHEN und C. VAN EYK, ZS. phys. Chem. **30**, 601 (1889).

E. COHEN, W. A. T. COHEN-DE MEESTER und A. VAN LIESHOUT, ZS. phys. Chem. **173**, 32, 169 (1935).

E. COHEN und A. VAN LIESHOUT, ZS. phys. Chem. **173**, 1 (1935); **177**, 31 (1936/37); **178**, 221 (1937).

E. COHEN und W. A. T. COHEN-DE-MEESTER, ZS. phys. Chem. **181**, 124 (1937/38); **182**, 103 (1938); **184**, 190 (1939).

<sup>6)</sup> F. LANGE, ZS. phys. Chem. **110**, 343 (1924).

Ltd. London. Die Reinheit des Metalles ist aus der folgenden, vom Lieferanten angegebenen Analyse ersichtlich:

Blei . . . . .	0,002 %
Antimon . . . . .	0,001 %
Eisen . . . . .	0,00045%
Kupfer . . . . .	0,0001 %
Schwefel . . . . .	0,00007%
Wismut . . . . .	0,00004%
Arsen. . . . .	0,00002%
Zinn (Differenz) .	99,9963 %

Die Zinnstäbe wurden durch Umschmelzen im Vakuum von Oxyden möglichst befreit. Hierauf wurden mit Hilfe eines kleinen Walzwerkes Folien von 1–2 cm Breite und einigen 1/100 mm Dicke hergestellt. Während des Walzens befanden sich das Walzwerk und das gewalzte Metall in einem Kältebad von ca.  $-40^{\circ}\text{C}$ . Die Folien wurden mit Aceton gewaschen, getrocknet und sodann in einem abgeschmolzenen und hochevakuierten Glasrohr der Kälte ( $-25^{\circ}\text{C}$ ) ausgesetzt<sup>1)</sup>. Die Präparate wurden nicht mit grauem Zinn geimpft, nachdem es sich zeigte, dass sich die Umwandlung in graues Zinn auch ohne diese Massnahme in wenigen Tagen vollzog.

Ausser reinem Zinn wurde eine Reihe von Legierungen durch Beigabe sehr geringer Mengen von anderen Metallen, namentlich Al hergestellt und ebenfalls in die Tieftemperatur-Modifikation umgewandelt. Die untersuchten Sn-Al-Legierungen enthielten folgende Konzentrationen an Al in Gewichtsprozenten bzw. Al-Atomen pro  $\text{cm}^3$ :

Legierung Sn-Al	Gew. % Al	Al-Atom/ $\text{cm}^3$
1	0	0
2	0,00895	$1,16 \cdot 10^{19}$
3	0,0198	$2,57 \cdot 10^{19}$
4	0,051	$6,61 \cdot 10^{19}$
5	0,096	$1,25 \cdot 10^{20}$
6	0,206	$2,67 \cdot 10^{20}$
7	0,498	$6,46 \cdot 10^{20}$

Die von COHEN und VAN LIESHOUT<sup>2)</sup> beobachtete Beschleunigung der  $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch Aluminium wurde deutlich

<sup>1)</sup> Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. T. O. WIKÉN, Direktor des Institutes für landwirtschaftliche Bakteriologie an der ETH. herzlich dafür danken, dass er uns die Benützung seines Tiefkühlschranks ermöglichte.

<sup>2)</sup> E. COHEN und A. VAN LIESHOUT, loc. cit.

bestätigt. Der beschleunigende Einfluss war bei den Konzentrationen 4 und 5 am grössten und vermindert sich sowohl bei kleineren, wie auch bei grösseren Konzentrationen. Auf Grund der Tatsache, dass die Umwandlung im Vakuum, d. h. bei völliger Abwesenheit von Wasserdampf verlief, muss geschlossen werden, dass die von HEYN und WETZEL<sup>1)</sup> gegebene Erklärung für den beschleunigenden Einfluss des Aluminiums kaum allein genügen kann.

Zur groben Kontrolle der Umwandlung wurden von verschiedenen Proben in unregelmässigen Abständen Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen.

### **3. Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit aus Hochfrequenzverlusten.**

Als Ergebnis aller bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden entsteht das  $\alpha$ -Sn als feinkörniges, bröckeliges Pulver. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und ihres Temperaturkoeffizienten stösst daher auf die nur allzu gut bekannten Schwierigkeiten. Es ist zwar möglich, aus  $\alpha$ -Sn-Pulver unter hohem Druck mehr oder weniger fest zusammenhängende Presskörper herzustellen. Nachdem aber die Temperatur der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung mit steigendem Druck sinkt, besteht beim Pressen auch bei tiefen Temperaturen (fl. Luft) die Gefahr, dass bereichsweise eine Rückverwandlung des grauen in weisses Zinn eintritt. Zahlreiche Versuche (unter verschiedenen Drucken und Temperaturen) haben gezeigt, dass auf diese Weise keine zuverlässigen Leitfähigkeitswerte ermittelt werden können.

Immerhin ging aus ihnen hervor, dass die Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Sn bemerkenswert hoch sein muss.

In Anbetracht dieser Tatsachen wurde eine Messmethode gewählt, die zwar nicht imstande ist, quantitativ richtige Werte für die Leitfähigkeit, dagegen eindeutige Werte für ihren Temperaturkoeffizienten zu liefern. Diese Methode besteht in der Messung des  $Q$ -Faktors einer Spule, welche einen Kern aus  $\alpha$ -Sn-Pulver enthält, dessen Temperatur mittels eines Kryostaten zwischen Zimmertemperatur und dem Siedepunkt des Stickstoffs variiert werden kann. Zur Messung diente ein kommerzielles  $Q$ -Meter<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> E. HEYN und E. WETZEL, ZS. Metallkunde **14**, 335 (1922).

<sup>2)</sup> Das  $Q$ -Meter wurde uns in zuvorkommender Weise von Herrn Prof. E. BAUMANN, Direktor des Institutes für techn. Physik, ETH., zur Verfügung gestellt, dem wir an dieser Stelle bestens danken.

Für den  $Q$ -Faktor der leeren Spule gilt

$$\frac{1}{Q_0} = \frac{R}{\omega L}$$

$R$  = Wirksamer ohmscher Widerstand des Kreises

$L$  = Selbstinduktion der Spule,

$\omega$  = Kreisfrequenz.

Führt man den  $\alpha$ -Sn-Kern in die Spule ein, so sinkt der  $Q$ -Faktor auf einen Wert

$$\frac{1}{Q} = \frac{R + \Delta R}{\omega L}$$

Dabei bedeutet  $\Delta R$  die scheinbare Zunahme des Widerstandes des Schwingungskreises, der jedoch durch die Wirbelstromverluste in den Körnern des Spulenkerns verursacht wird. Nachdem  $\alpha$ -Sn diamagnetisch ist, wird bei vernachlässigbarem Skineffekt die Widerstandszunahme  $\Delta R$  proportional zur Leitfähigkeit  $\sigma$  des Kernmaterials. Man erhält daher

$$\sigma(T) = c \cdot \frac{Q_0 - Q(T)}{Q_0 \cdot Q(T)}$$

Die Konstante  $c$  hängt unter anderem von der Frequenz  $\omega$ , sowie von Form und Grösse der leitenden Teilchen des Spulenkerns, nicht aber von der Temperatur ab.

Um zu vermeiden, dass während der Messungen eine nennenswerte Änderung der Korngrösse durch Zusammenballung kleinerer oder Zerbröckeln grösserer Körner stattfand, wurde das  $\alpha$ -Sn-Pulver vor der Messung mehrmals mit Zaponlack bespritzt. Auf diese Weise gelang es, die einzelnen Körner elektrisch voneinander völlig zu isolieren. Dadurch wird erreicht, dass der Faktor  $c$  während der Messung bei verschiedenen Temperaturen für ein- und dasselbe Präparat konstant bleibt. Messungen bei steigender und fallender Temperatur ergaben stets reproduzierbare Werte.

Trotz unbekannter Kornform und -grösse lässt sich die *absolute* Grösse der Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Sn mit Hilfe der beschriebenen Methode wenigstens annähernd bestimmen. Man misst bei einer bestimmten Temperatur einmal den Gütefaktor  $Q_\alpha$  für  $\alpha$ -Sn. Dann wird der ganze Kern auf ca.  $+25^\circ \text{C}$  erwärmt, wobei Rückverwandlung des grauen Zinns in weisses  $\beta$ -Sn eintritt. Nun misst man den Wert  $Q_\beta$ . Für das Verhältnis der Leitfähigkeiten der beiden Modifikationen findet man sodann sofort

$$\frac{\sigma_\alpha}{\sigma_\beta} = \frac{Q_0 - Q_\alpha}{Q_0 - Q_\beta}$$

Bei dieser Messung muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  mit einer Volumenverminderung von ca. 21 % verknüpft ist. Ferner besteht die Gefahr, dass die Rückverwandlung in  $\beta$ -Sn nicht vollständig erfolgt, d. h. noch ein gewisser Anteil von  $\alpha$ -Sn bestehen bleibt. Dies hätte zur Folge, dass für die Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Sn zu hohe Werte berechnet werden. Die wahren Leitfähigkeiten sind daher wahrscheinlich eher niedriger.

Das Resultat dieser Versuche an reinem Zinn und an Sn-Al-Legierungen ist in Fig. 1 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit des reinsten  $\alpha$ -Sn zwischen der Umwandlungstemperatur ( $13,2^\circ \text{C}$ ) und ca.  $-100^\circ \text{C}$  durch ein Exponentialgesetz in der Form

$$\sigma(T) = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

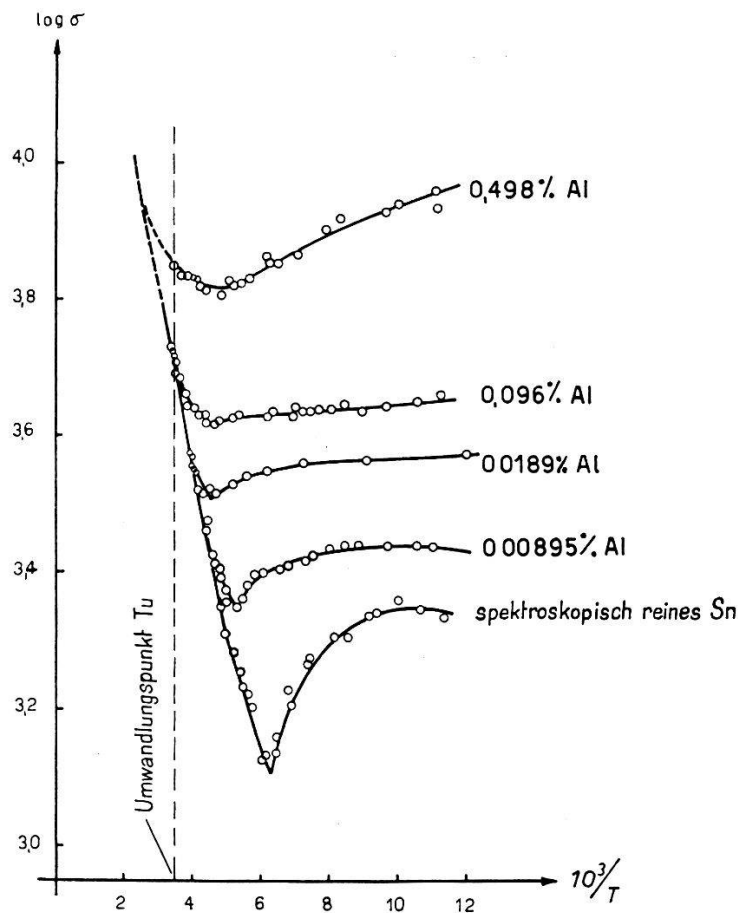


Fig. 1.

Elektrische Leitfähigkeit von spektroskopisch reinem  $\alpha$ -Sn und  $\alpha$ -Sn-Al-Legierungen als Funktion der Temperaturen (Hochfrequenz-Messungen).

dargestellt wird. Während bei hohen Temperaturen alle Kurven in eine gemeinsame Gerade einmünden, hängt die Leitfähigkeit bei tieferen Temperaturen in charakteristischer Weise von der Kon-

zentration der willkürlich beigefügten Verunreinigungen ab. Die gefundenen Kurven besitzen eine auffallende Ähnlichkeit mit denjenigen für Silicium und Germanium, wie sie zum Beispiel von PEARSON und BARDEEN<sup>1)</sup> bzw. PUTLEY<sup>2)</sup> veröffentlicht worden sind.

Nachdem Ionenleitung in einem Kristall mit homöopolarer Bindung wie  $\alpha$ -Sn, nicht befürchtet werden muss, besteht wohl kein Zweifel, dass  $\alpha$ -Sn ein *Halbleiter* ist. Es besteht grosse Wahrscheinlichkeit, dass der bei hohen Temperaturen allen Kurven gemeinsame Ast die *Eigenleitung* des  $\alpha$ -Sn darstellt. Aus der Steilheit ergibt sich die auffallend kleine Aktivierungsenergie  $\Delta E$  von ca. 0,1 eV. Die Kleinheit dieses Wertes ist einer der Gründe für die ausserordentlich hohe elektrische Leitfähigkeit des  $\alpha$ -Sn. Bei 0 C° ergibt sich für  $\sigma$  ein Wert von ca.  $5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , d. h. die Leitfähigkeit des grauen Zinns ist bei dieser Temperatur nur etwa 16mal kleiner als die des weissen, metallischen Zinns. Aus den oben erwähnten Gründen können alle diese Zahlenwerte noch mit erheblichen Fehlern behaftet sein, die nicht ohne weiteres abschätzbar sind.

#### 4. Apparatur für Gleichstrommessungen.

Zur Untersuchung des Halleffektes und der magnetischen Widerstandsänderung sind die üblichen Strom- und Spannungsmessungen erforderlich. Da weder Einkristalle von grauem Zinn noch Presskörper für die Messungen in Frage kommen, wurde eine Messvorrichtung konstruiert, die es gestattet, mit losem Pulver zu arbeiten. Zahlreiche Versuche führten schliesslich zu dem in Fig. 2 dargestellten System.

Das  $\alpha$ -Sn-Pulver befindet sich in einem parallelepipedischen Raum von 8,3 mm Länge, 1–2 mm Höhe und 1 mm Breite. Dieser Raum wird an den schmalen Enden links und rechts durch zwei kleine Messingstücke begrenzt, die als Stromzuführungen dienen. Grund- und Deckfläche bilden zwei flache Isolierstücke aus Cibanit<sup>3)</sup>, durch welche die zwei symmetrisch angeordneten Hallsonden eingeführt werden. Alle diese Teile passen genau in einen schmalen Schlitz, der durch zwei D-förmige Kupfersegmente begrenzt wird. Die Kupfersegmente besitzen mehrere von unten nach oben gehende Bohrungen und sind gegen alle stromführenden Teile mit dünnen Glimmerfolien isoliert. Durch einen Messingring wird die ganze Vorrichtung zusammengehalten.

<sup>1)</sup> G. L. PEARSON und J. BARDEEN, Phys. Rev. **75**, 865 (1949).

<sup>2)</sup> E. H. PUTLEY, Proc. Phys. Soc. **62**, 284 (1949).

<sup>3)</sup> Hochisolierendes Material, fabriziert von der Ciba AG., Basel.

Während der Messung befindet sich das System in einem Gaskryostaten, wie er von BUSCH und LABHART<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Durch genaue Regulierung des Gasstromes kann die Temperatur bequem konstant gehalten werden.

Die Brauchbarkeit der beschriebenen Vorrichtung wurde durch Messungen des Halleffektes und der magnetischen Widerstandsänderung von Wismutpulver geprüft. Der durch die Probe fließende Strom wurde bei diesen und allen folgenden Gleichstrommessungen durch Kompensation des Spannungsabfalles an einem Normalwiderstand bestimmt. Alle Spannungen wurden ebenfalls mit Hilfe von Kompensationsapparaten gemessen.

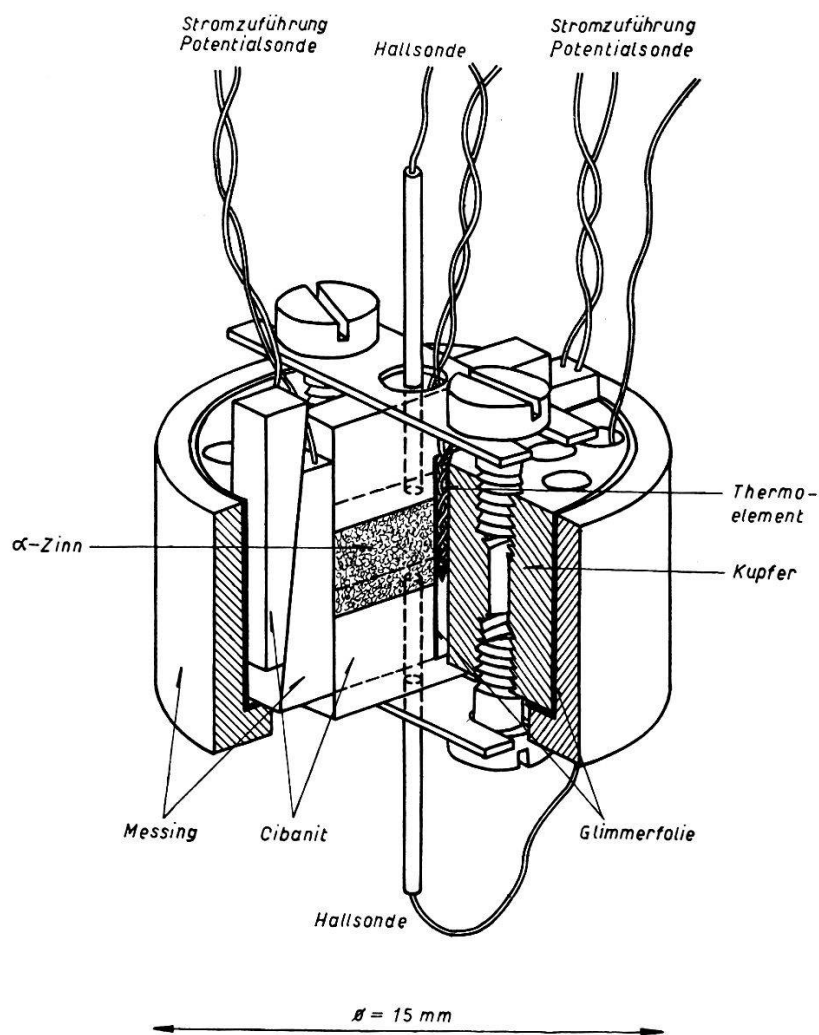


Fig. 2.

Elektrodensystem für Gleichstrom-Messungen.

Die Pulverproben zeigten keinerlei Abweichungen vom ohmschen Gesetz. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass sich der

<sup>1)</sup> G. BUSCH und H. LABHART, *Helv. Phys. Acta* **19**, 463 (1946).

gesamte Widerstand des Pulvers als Summe der Widerstände der einzelnen Körner und der ohmschen Ausbreitungswiderstände der Kontakte zwischen den Körnern zusammensetzt. Beide Anteile sind proportional zum spez. Widerstand der Substanz. Es ist daher zu erwarten, dass für die Änderung des spezifischen Widerstandes  $\Delta \varrho/\varrho_0$  in einem Magnetfeld Werte gefunden werden, wie sie für kompaktes, polykristallines Material bekannt sind. Die Messungen an Wismutpulver bestätigten diese Annahme sehr gut.

Schwieriger gestaltet sich die quantitative Bestimmung der Hallkonstanten  $R$  auf Grund der Beziehung

$$E_y = R \cdot j_x \cdot H_z.$$

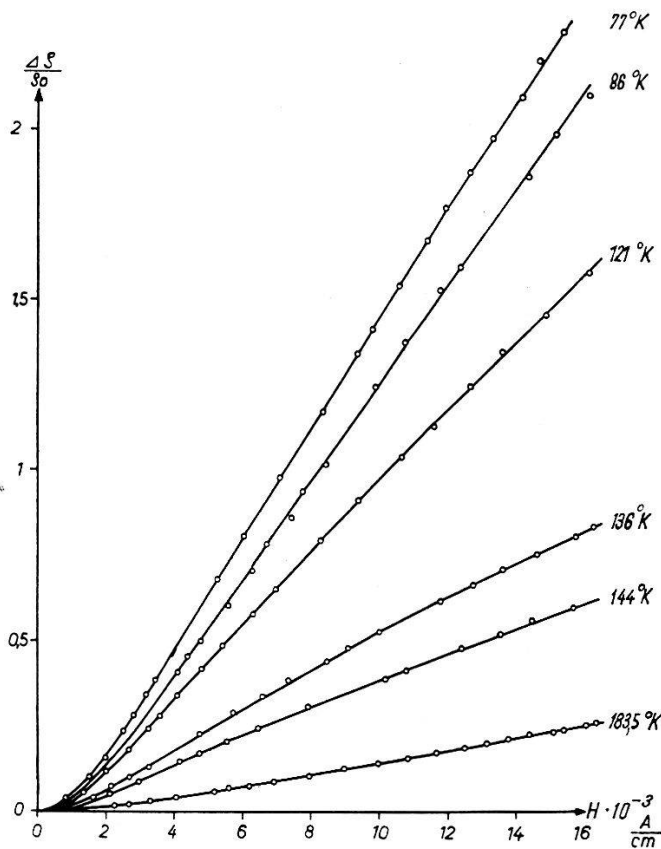


Fig. 3.

Magnetische Widerstandsänderung von  $\alpha$ -Sn bei hohen magnetischen Feldstärken.

Während sich die Hallfeldstärke  $E_y$  aus der statisch gemessenen Hallspannung und dem Abstand der Hallsonden auch für ein Pulver richtig ergibt, ist die massgebende Stromdichte  $j_x$  schlecht definiert. Wir berechneten die Stromdichte  $j_x$  aus Stromstärke und makroskopischem Querschnitt der Probe und berücksichtigten die Tatsache, dass der stromführende Querschnitt infolge der unvoll-

ständigen Raumerfüllung des Pulvers kleiner ist. Versuche an Wismutpulver lieferten auch für die Hallkonstante, die auf diese Weise ermittelt wurde, befriedigende Werte. Dagegen ist es selbstverständlich völlig unmöglich, durch Strom-Spannungsmessungen an losen Pulvern, die Leitfähigkeit auch nur grössenordnungsmässig richtig zu messen. Es ist höchstens möglich, den qualitativen Verlauf der Leitfähigkeit mit der Temperatur zu beobachten.

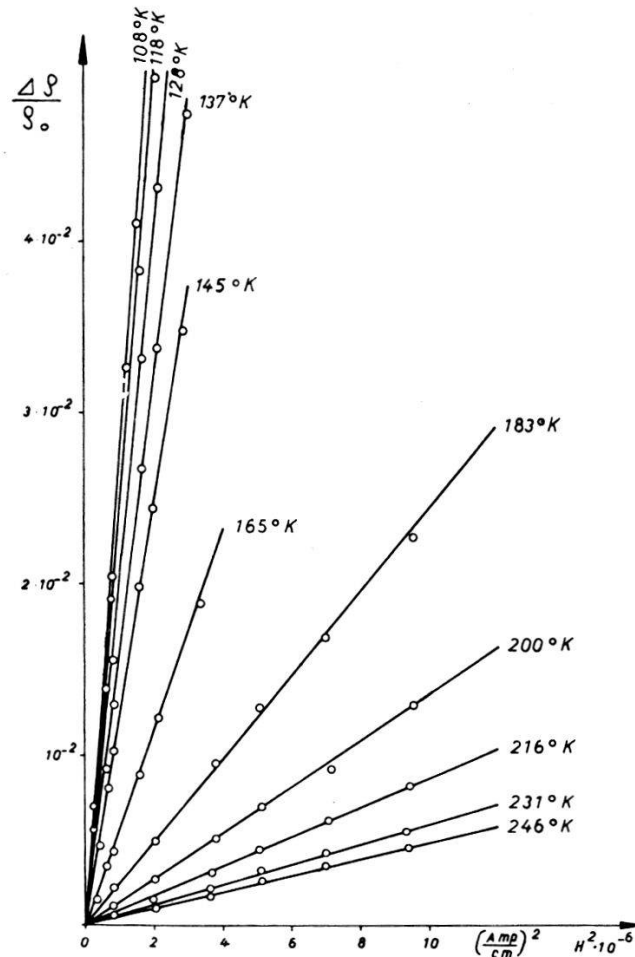


Fig. 4

Magnetische Widerstandsänderung von  $\alpha$ -Sn bei kleinen magnetischen Feldstärken.

### 5. Magnetische Widerstandsänderung.

Die magnetische Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho_0$  wurde für  $\alpha$ -Sn als Funktion der Temperatur zwischen dem Umwandlungspunkt und dem Siedepunkt des Stickstoffs gemessen. Das Magnetfeld war stets senkrecht zur Richtung des Stromes orientiert und betrug maximal  $1,6 \cdot 10^4 \text{ A cm}^{-1}$ .

Wie Fig. 3 zeigt, ergeben sich bei tiefen Temperaturen und hohen Feldern bemerkenswert hohe Änderungen des spezifischen

Widerstandes, wie auch von PEARSON<sup>1)</sup> und SUHL<sup>2)</sup> am Germanium beobachtet worden ist. Es zeigt sich auch für  $\alpha$ -Sn, dass für hohe Feldstärken  $\Delta \rho / \rho_0$  linear mit  $H$  variiert. Dagegen findet man für schwache Magnetfelder, wie Fig. 4 zeigt, die theoretisch zu erwartende quadratische Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Magnetfeld. Während sich die Fig. 3 und 4 auf reines Zinn beziehen, zeigt Fig. 5 Messungen an einer Sn-Al-Legierung mit 0,051% Al. Die bedeutend kleineren Werte für  $\Delta \rho / \rho_0$  auch bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen sind offensichtlich.

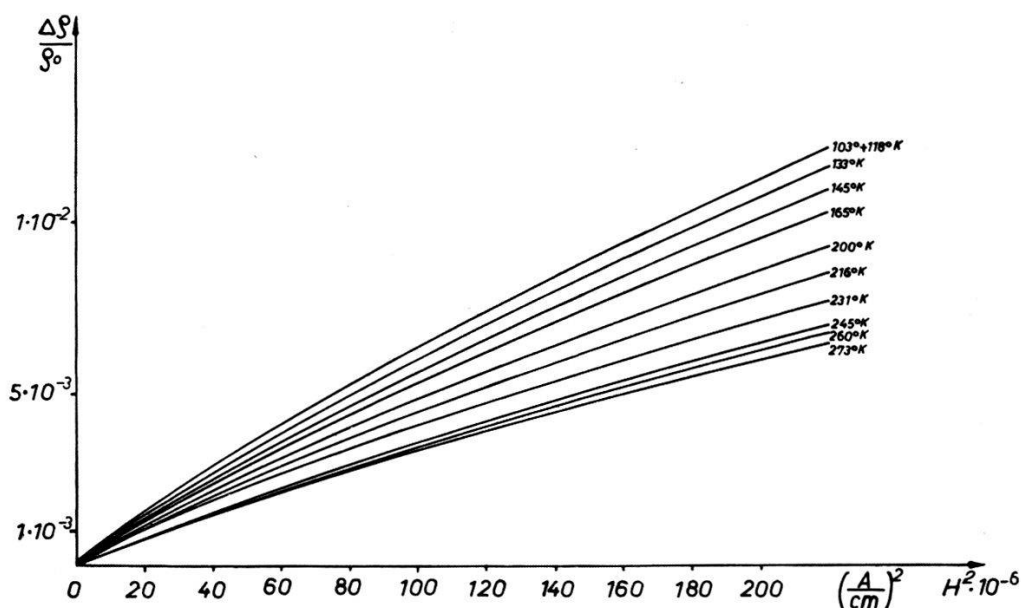


Fig. 5.

Magnetische Widerstandsänderung der Legierung  $\alpha$ -Sn + 0,051% Al.

## 6. Beweglichkeit der Ladungsträger.

Die übliche Methode, die Beweglichkeit  $\mu$  aus dem Produkt  $R \cdot \sigma$  zu ermitteln stösst im Falle des  $\alpha$ -Sn vorläufig noch auf grosse Schwierigkeiten. Es wurde daher versucht  $\mu$  aus der magnetischen Widerstandsänderung zu bestimmen.

Für schwache Feldstärken gilt

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = B(T) \cdot H^2.$$

Dieses Gesetz darf sowohl für Metalle wie auch für Halbleiter als gültig angenommen werden. SEITZ<sup>3)</sup> hat es neuerdings für nicht-entartete Halbleiter kubischer Symmetrie theoretisch begründet.

<sup>1)</sup> G. L. PEARSON, Bull. Am. Phys. Soc. **25**, Nr. 2 J, 13 (1950).

<sup>2)</sup> H. SUHL, Bull. Am. Phys. Soc. **25**, Nr. 2 J, 14 (1950).

<sup>3)</sup> F. SEITZ, Phys. Rev. **79**, 372 (1950).

Der temperaturabhängige Koeffizient  $B(T)$  ist proportional zum Quadrat der Beweglichkeit  $\mu$  des Ladungsträgers, d. h.

$$B(T) = b \cdot \mu^2.$$

Für  $b$  ergibt sich auf Grund älterer Theorien<sup>1)</sup> bei Verwendung elektrostatischer *C. G. S.*-Einheiten der Wert  $\frac{4-\pi}{\pi} = 0,272$ . Nach SEITZ und ESTERMANN und FONER<sup>2)</sup> ergibt sich für nicht entartete Halbleiter kubischer Symmetrie der Wert  $\frac{9\pi}{16} \cdot \frac{4-\pi}{4} = 0,380$ . Unseren Berechnungen liegt der erstgenannte Wert zugrunde.

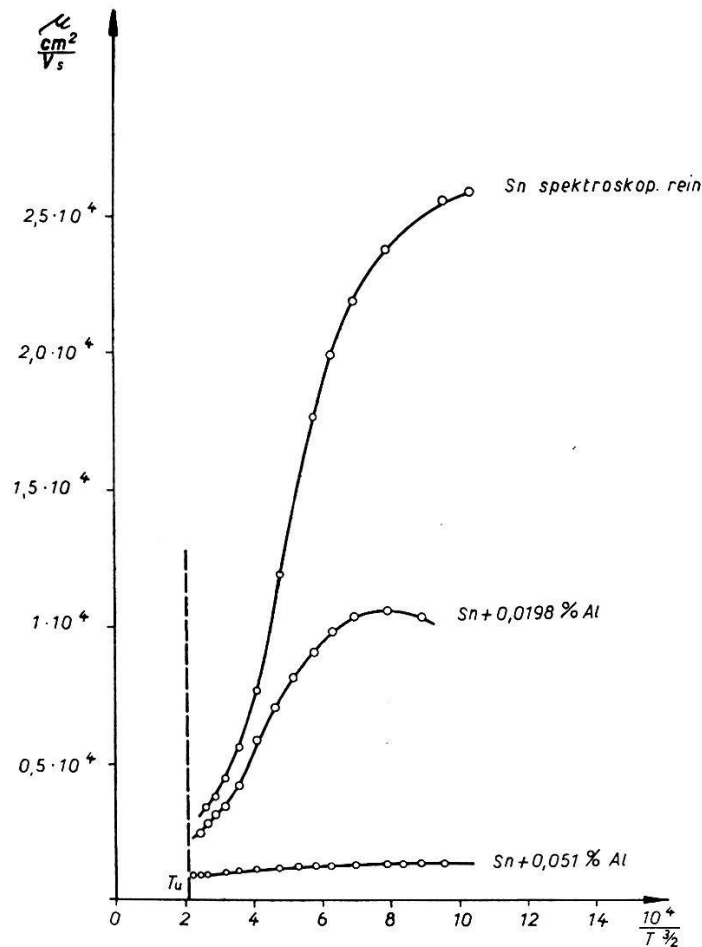


Fig. 6

Beweglichkeit der Ladungsträger in  $\alpha$ -Sn und  $\alpha$ -Sn-Al-Legierungen aus magnetischer Widerstandsänderung.

Das Ergebnis ist in Fig. 6 dargestellt. Für reines  $\alpha$ -Sn findet man bei tiefen Temperaturen bemerkenswert hohe Beweglichkeiten. Wie ersichtlich, hängt die Beweglichkeit in komplizierter Weise von der

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, Springer 1937.

<sup>2)</sup> I. ESTERMANN und A. FONER, Phys. Rev. **79**, 365 (1950).

Temperatur ab und lässt sich jedenfalls nicht durch ein  $T^{-3/2}$ -Gesetz darstellen.

In Anbetracht der niedrigen Temperaturen bei denen  $\alpha$ -Sn existiert, fällt die Streuung der Ladungsträger durch Verunreinigungen des Gitters gegenüber der Gitterstreuung schon sehr früh ins Gewicht. Damit erklärt sich die beginnende Abnahme der Beweglichkeit mit sinkender Temperatur bei der Legierung  $\alpha$ -Sn + 0,0198% Al und die sehr viel kleinere Beweglichkeit für  $\alpha$ -Sn + 0,051% Al.

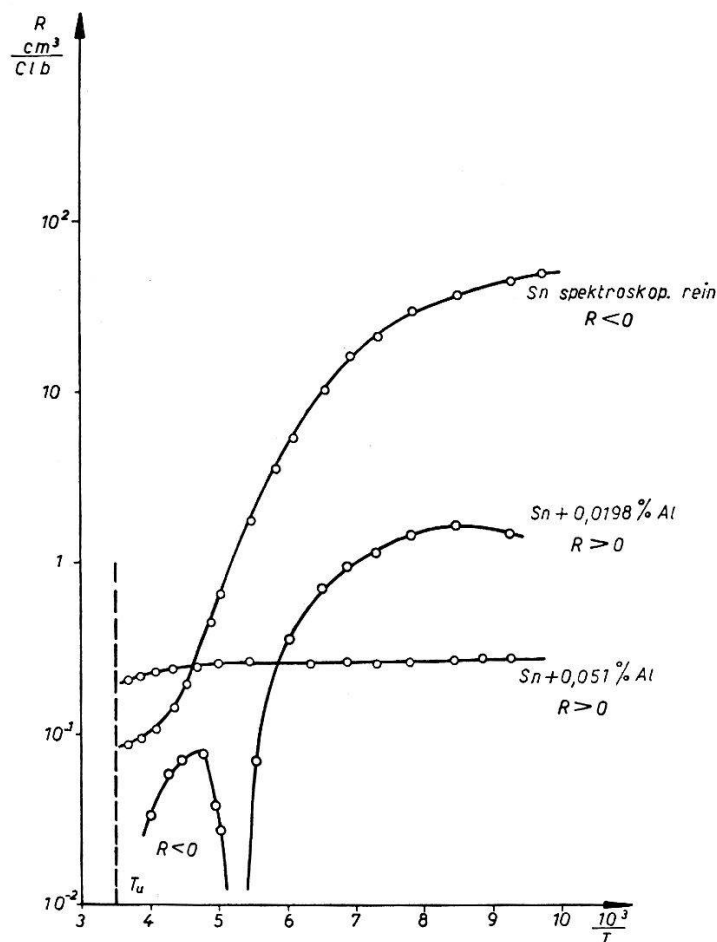


Fig. 7.

Hallkonstanten für  $\alpha$ -Sn und  $\alpha$ -Sn-Al-Legierungen als Funktion der Temperatur.

## 7. Halleffekt und Zahl der Ladungsträger.

Der Halleffekt wurde mit derselben Apparatur mit Gleichstrom gemessen. Die Hallkonstanten für reines  $\alpha$ -Sn und zwei Sn-Al-Legierungen sind in Fig. 7 als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Für reines  $\alpha$ -Sn ist die Hallkonstante im ganzen Temperaturbereich negativ entsprechend überwiegender Elektronenleitung. Die Legierung Nr. 3 zeigt bei hohen Temperaturen nega-

tives, bei tiefen positives Vorzeichen und für die Legierung Nr. 4 ergibt sich durchwegs eine positive Hallkonstante, d. h. überwiegende Löcherleitung.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Zahl der Ladungsträger zu gewinnen, wurde aus den gemessenen Hallkonstanten

$$R = \pm \frac{3\pi}{8} \frac{1}{en}$$

die Konzentration  $n$  berechnet, ohne in Betracht zu ziehen, dass Ladungsträger beiderlei Vorzeichens vorhanden sind. Zu einer genaueren Analyse reicht das vorhandene experimentelle Material nicht aus. Jedenfalls aber zeigt sich, dass das Elektronengas im reinen  $\alpha$ -Sn schon im Gebiet der Eigenleitung unterhalb der Umwandlungstemperaturen entartet ist und dass für Legierungen mit mehr als 0,05% Al im ganzen Temperaturbereich Entartung auftritt.

### 8. Schluss.

Aus der Gesamtheit der bisherigen Messungen geht mit Sicherheit hervor, dass  $\alpha$ -Sn ein *Halbleiter* ist, der bemerkenswert ähnliche Eigenschaften wie Silicium und Germanium besitzt. Zwar sind alle unsere quantitativen Angaben noch mit grossen Unsicherheiten behaftet, und es bedarf zweifellos namhafter Verbesserungen sowohl der experimentellen Technik als auch der Verfahren zur Herstellung geeigneter  $\alpha$ -Sn-Präparate. Selbstverständlich können nur Messungen an Einkristallen zuverlässige und eindeutige Resultate liefern, doch ist bis jetzt noch keine Methode bekannt, um  $\alpha$ -Sn-Einkristalle herzustellen.

Die Autoren sind Herrn Prof. P. SCHERRER für sein Interesse an dieser Arbeit und den Herren F. BOSSARD<sup>1)</sup> und E. MOOSER für die Herstellung der Legierungen und die tatkräftige Mithilfe bei den Messungen zu bestem Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Eidg. Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Bereitstellung finanzieller Mittel.

---

<sup>1)</sup> Jetzt Ateliers de Constructions Electriques, Charleroi (Belgique).