

Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des grauen Zinns

Autor(en): **Busch, G. / Wieland, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **26 (1953)**

Heft VII-VIII

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112434>

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.

Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit des grauen Zinns

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

(12. VIII. 1953.)

1. Einleitung.

Die Stellung des Zinns im periodischen System lässt die Vermutung naheliegen, dass die stabile Tieftemperaturmodifikation, die in einem Diamantgitter kristallisiert, gleich wie Germanium, Silizium und Diamant ein Halbleiter sei. Schon in frühern Arbeiten, die mehr vorläufigen Charakter trugen, zeigten wir, dass Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, der Hallkonstanten und der magnetischen Widerstandsänderung unsere Ansicht bestätigten¹⁾.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die vorliegenden Ergebnisse im Sinne der bestehenden Theorie so weit als möglich zu interpretieren. Durch die Wahl eines geeigneten Modells wird es ausserdem möglich, den absoluten Wert der elektrischen Leitfähigkeit zu bestimmen, trotzdem das graue Zinn bis heute nur als feinkörniges Pulver dargestellt werden kann.

2. Darstellung des grauen Zinns.

Bei der Herstellung der α -Sn-Proben folgten wir im wesentlichen dem schon früher angegebenen Verfahren²⁾.

Ausgehend von spektroskopisch reinem Zinn der Johnson und Matthey Ltd., London, gelangten wir durch Hinzugabe kleiner Mengen anderer Metalle zu Stammlegierungen, die anschliessend verdünnt wurden. Die durch Schmelzen gewonnenen Stäbchen setzten wir für einige Zeit Temperaturen zwischen -40°C und -80°C aus und warteten die Umwandlung in α -Sn ab.

Die notwendige Dauer der Kältebehandlung hängt, wie dies schon von COHEN und Mitarbeitern angegeben wurde, stark von der Art der zulegierten Metalle ab und zeigt für Aluminium ein ausgeprägtes Minimum³⁾. Dagegen zeigten die Legierungen mit mehr als

¹⁾ G. BUSCH, J. WIELAND und H. ZOLLER, *Helv. Phys. Acta* **23**, 528 (1950); **24**, 49 (1951) (in der Folge als BWZ. zitiert),

²⁾ BWZ., loc. cit.

³⁾ Vgl. Literaturangaben in BWZ., loc. cit.

0,02 Gew. % Bi auch nach drei Jahren noch nicht die geringste Spur einer Umwandlung¹⁾). Die hier untersuchten Zinnlegierungen enthalten die folgenden Konzentrationen fremder Metallatome:

Sn-JM II + Al	Leg. Nr.	Al 21	Al 22	Al 23	Al 24
	Al-Atome/cm ³	$6,4 \cdot 10^{18}$	$1,15 \cdot 10^{19}$	$2,56 \cdot 10^{19}$	$6,4 \cdot 10^{19}$
Sn-JM III + Al	Leg. Nr.	Al 31	Al 32	Al 33	Al 34
	Al-Atome/cm ³	$4,0 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	$3,0 \cdot 10^{18}$	$6,3 \cdot 10^{18}$
Sn-JM I + Bi	Leg. Nr.	Bi 11	Bi 12		
	Bi-Atome/cm ³	$1,6 \cdot 10^{18}$	$3,3 \cdot 10^{18}$		
Sn-JM I + Mg	Leg. Nr.	Mg 11	Mg 12	Mg 13	
	Mg-Atome/cm ³	$7,6 \cdot 10^{18}$	$3,2 \cdot 10^{19}$	$6,3 \cdot 10^{19}$	

3. Messmethoden.

Den Zugang zum Verständnis des Leitungsmechanismus eines Halbleiters bildet die Kenntnis des Temperaturganges der elektrischen Leitfähigkeit, der magnetischen Widerstandsänderung, der Hallkonstanten und eventuell der differentiellen Thermospannung. Diese elektrischen Messungen erlauben es, die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentrationen und der Fermi-Grenzenergie zu berechnen. Im allgemeinen werden sie jedoch im Gebiet tiefer Temperaturen immer erschwert durch die Bedingung, dass die Verlustwärme besonders klein gehalten werden muss. Man gelangt deshalb zwangsläufig dazu, Spannungen zu messen, die von der gleichen Größenordnung sind wie die in der Schaltung auftretenden Thermospannungen. Werden die Messungen mit Gleichstrom ausgeführt, so lassen sie sich bei Leitfähigkeitsmessungen und bei der Bestimmung der magnetischen Widerstandsänderung durch Umpolen eliminieren. Bei der Ermittlung der Hallspannung tritt jedoch meistens noch eine zusätzliche transversale Ettingshausenspannung auf, die verknüpft ist mit einem gleichgerichteten Temperaturgradienten. Um den Anschluss an die Elektronentheorie des festen Körpers zu erhalten, ist es aber notwendig, den sogenannten isothermen Halleffekt zu messen, da der adiabatische nur in den aller-einfachsten Fällen durch die Theorie erfassbar ist. Abgesehen davon dürfte es auch experimentell kaum möglich sein, die Voraussetzun-

¹⁾ Diese auffallende Wirkung des Wismuts wurde zuerst erwähnt von MASON und FORGENG, *Metals and Alloys* **35**, 87 (1935).

gen für das Auftreten des reinen adiabatischen Halleffekts zu realisieren. Da die Ettingshausen- wie auch die Hallspannung durch die im Magnetfeld abgelenkten Ladungsträger verursacht wird, ist es nicht möglich, sie durch Kombination der verschiedenen Transversalspannungen, die durch das Umpolen von Strom und Magnetfeld entstehen, voneinander zu trennen. Bei Gleichstrommessungen muss darum das transversale Temperaturgefälle möglichst klein gehalten werden. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Probe mit einem guten Leiter grosser Wärmekapazität und konstanter Temperatur in Verbindung gebracht wird.

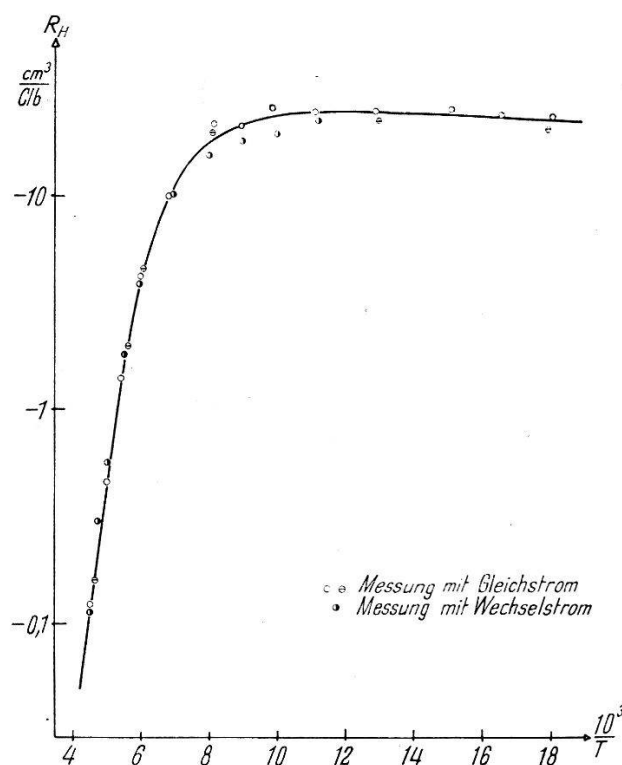


Fig. 1.
Hallkonstante für reines α -Sn II.

Im Gegensatz zum Halleffekt ist der Ettingshauseneffekt nicht trägheitsfrei, sondern weist eine von den Probendimensionen abhängige Einstellzeit auf. Dadurch wird es möglich, mit Wechselstrommessungen im Gebiet der Audiofrequenzen den isothermen Halleffekt zu bestimmen.

Ein Teil der vorliegenden Messungen wurde zur Kontrolle bei identischen apparativen Bedingungen mit Gleich- und Wechselstrom ausgeführt. Die Abweichungen der Resultate beider Methoden liegen innerhalb der Fehlerschranke (Fig. 1). Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die zweckmässige Konstruktion des Probenhalters eine homogene Temperaturverteilung auch bei den Gleichstrommessungen erreicht werden konnte.

4. Apparaturen.

4.1. Eine eingehende Beschreibung des Probenhalters findet sich in BWZ., loc. cit.

4.2. *Der Gaskryostat.*

Die Messungen zwischen 0°C und –190°C wurden ausgeführt in einem Gaskryostaten nach der Bauart BUSCH und LABHART¹⁾, bei dem das Vakuumrohr mit Metallzwischenstück ersetzt wurde durch ein 41 cm langes Pyrex-Vakuumrohr. Sorgfältig ausgekühlte Pyrexrohre ertragen die auftretenden Wärmespannungen ohne weiteres und haben den grossen Vorteil, dass sie, einmal gut evakuiert und versilbert, viel besser isolieren, als Rohre mit Metallzwischenstück und Aktivkohle-Füllung. Durch diese Abänderung konnte der Messbereich um mehr als 20° nach unten erweitert werden.

4.3. *Der Flüssigkeitskryostat.*

Für die Messungen bei noch tiefern Temperaturen wurde die Probe in unter vermindertem Druck siedendem Stickstoff abgekühlt. Das Dewargefäss, dessen oberer zylindrischer Teil innen 42 mm weit ist, verjüngt sich nach unten zu einem abgeschlossenen Rohr von 16 mm Innendurchmesser. Dadurch konnte der für die Messungen mit dem Gaskryostaten gewählte Polabstand des Magneten von 32 mm beibehalten werden. Die Abdichtung zwischen dem Dewargefäss und der Neusilberkappe mit den Drahtzuführungen erfolgte in der üblichen Weise mit einer passenden Gummimanschette.

4.4. *Der Magnet.*

Wir erzeugten das Magnetfeld mittels eines wassergekühlten Elektromagneten von ungefähr 1000 kg Gewicht der Bauart *Oerlikon*. Die kegelförmigen Polschuhe sind auf einer Basis von 54 mm abgeplattet und gestatten bei einem Abstand von 32 mm ohne weiteres Feldstärken bis zu 16000 A/cm zu erzeugen.

Für jede Messung wurde die Feldstärke neu bestimmt. Zuerst verwendeten wir dafür eine genau berechnete Probespule mit einem Windungsquerschnitt von 54 cm², die durch eine Feder schlagartig aus dem Interferrikum herausgedreht werden konnte. Der entstehende Induktionsstoss gelangte auf ein Galvanometer grosser Schwingungsdauer und Nullpunktskonstanz. Ein Gehilfe beobachtete den Ausschlag und regulierte selbständig die Feldstärke. Später ersetzten wir diese Einrichtung durch eine mit einem Synchron-

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

motor verbundene Spule. Deren hohe Umdrehungszahl (1500 min^{-1}) und grosse Windungsfläche erlauben die Spannung von ungefähr $6 \text{ mV}/1000 \text{ A/cm}$ praktisch störungsfrei mit je sechs gefederten Schleifkontakten von zwei silbernen Schleifkontakten abzugreifen und direkt oder über Vorschaltwiderstände auf ein Wechselstrom-mV-Meter zu führen. Die Eichung dieses Instruments führten wir mit der oben erwähnten Schwingspule aus. Die Messgenauigkeit der absoluten Feldstärkemessung liegt innerhalb $1,5\%$, die der relativen innerhalb 1% .

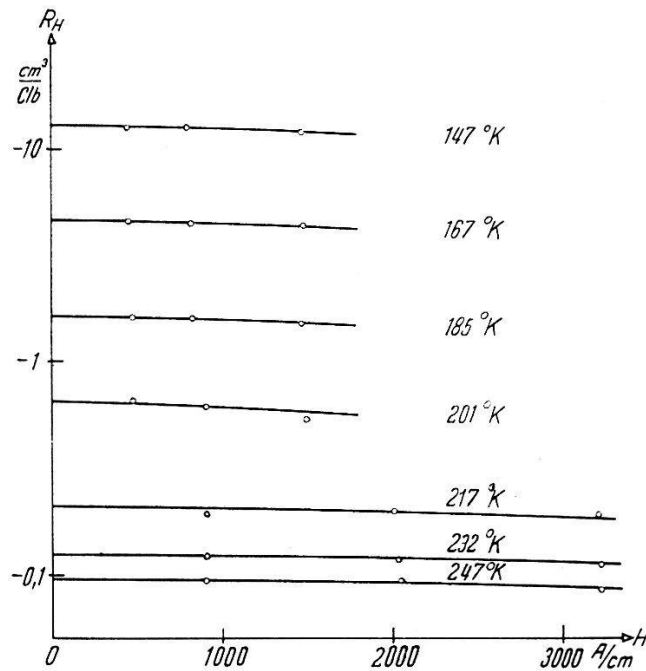


Fig. 2.

Feldabhängigkeit der Hallkonstanten R_H für reines α -Sn I bei verschiedenen Temperaturen.

4.5. Die Schaltung.

Bei den elektrischen Messungen handelt es sich bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und der magnetischen Widerstandsänderung um die Ermittlung des Spannungsabfalls längs der Probe bei konstantgehaltenem, bekanntem Strom. Diese Potentialdifferenz, wie auch die Hallspannung und die Thermospannung des Kupfer-Konstantan-Thermoelementes wurde mit Kompensationsapparaten in der üblichen Schaltung gemessen, während der Probenstrom an einem mA-Meter mit Spiegelablesung überwachbar war.

Für die Wechselstrommessungen entwickelten wir ein mit 30 Hz arbeitendes elektronisches Wechselstrompotentiometer, das gestattet, Spannungen bis hinunter zu $1 \mu\text{V}$ mit einem maximalen Fehler von 3% zu messen. Bei noch kleinern Spannungen nimmt die Mess-

genauigkeit wegen des Untergrundes von der Grössenordnung von $10^{-2} \mu\text{V}$ rasch ab.

Eine ausführlichere Beschreibung dieses Geräts erfolgt in einer spätern Arbeit.

5. Experimentelle Ergebnisse.

5.1. Die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten.

In der elektronentheoretischen Begründung der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten sind alle Glieder vernachlässigt, die

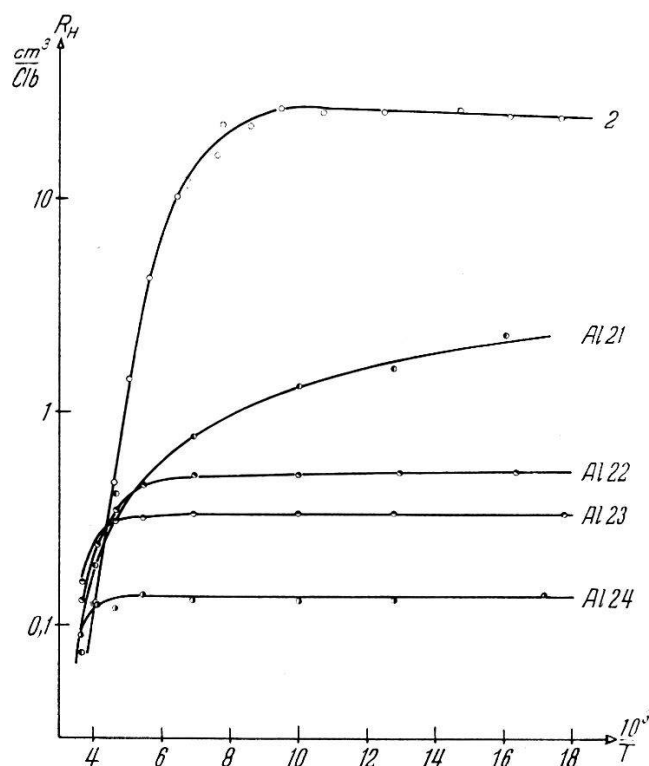


Fig. 3.

Hallkonstante R_H von α -Sn II mit Al-Störstellen (für Kurve 2 ist $R_H < 0$).

die Feldstärke in zweiter oder höherer Potenz enthalten. Ihre Anwendung beschränkt sich deshalb auf die Fälle, bei denen die Hallkonstante feldunabhängig ist. Diese Bedingung ist beim spektroskopisch reinen α -Sn und bei den Verunreinigungen mit Al, Bi und auch Mg erfüllt, solange es sich um kleine Feldstärken handelt (Fig. 2).

Wir unterscheiden beim Halbleiter zwei grundsätzlich verschiedene Leitungsmechanismen: die Eigenleitung und die Störleitung. Im ersten Fall ist die Zahl der negativen Elektronen und der positiven Löcher gleich gross und ihre Temperaturabhängigkeit ist charakteristisch für den betreffenden Stoff. Im Gegensatz dazu hängt die Ladungsträgerkonzentration im Störleitungsgebiet fast aus-

schliesslich von der Art und der Konzentration der im Gitter eingebauten Fremdatome ab. Die Behandlung der Störleitung ist im allgemeinen ziemlich einfach, da nur Ladungsträger eines Vorzeichens auftreten. Es ist deshalb sofort möglich, dieses aus der Grösse der auftretenden Hallspannung zu bestimmen. Verwickelter sind die Verhältnisse im Übergangsgebiet von der Störleitung zur Eigenleitung, da hier nicht nur Ladungsträger verschiedenen Vorzeichens zu berücksichtigen sind, sondern auch noch die Beweglichkeiten von grossem Einfluss auf den Wert der Hallspannung werden.

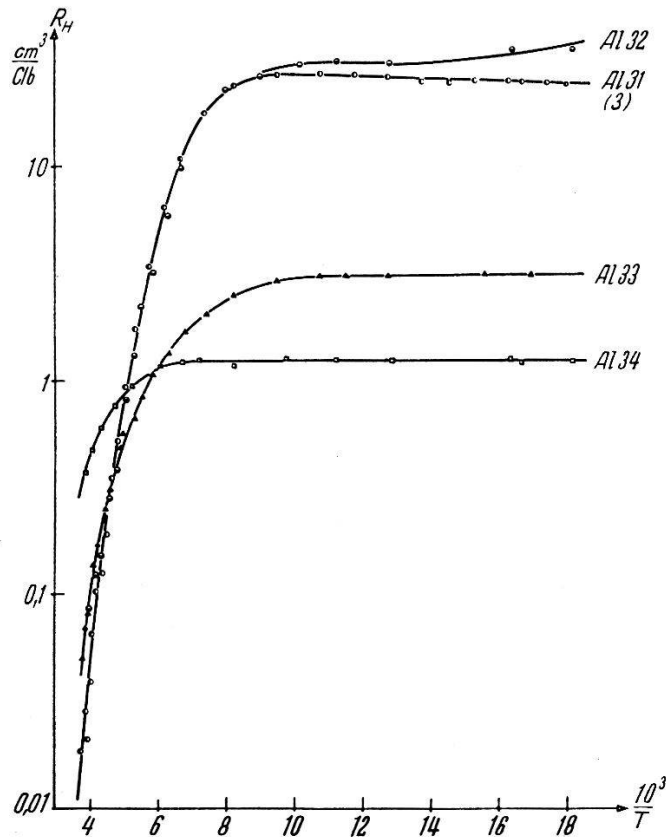


Fig. 4.

Hallkonstante R_H von α -Sn III mit Al-Störstellen (für Al 31 und Al 32 ist $R_H < 0$).

Allgemein kann den Figuren 3, 4 und 5 entnommen werden, dass mit steigender Konzentration an Fremdatomen in den ursprünglichen Legierungen auch die Zahl der Ladungsträger im Störleitungsgebiet anwächst. Dies entspricht einer mit steigender Verunreinigung zunehmenden Störstellenkonzentration. Die Betrachtung des Vorzeichens der Hallkonstanten gibt uns sofort Aufschluss über die Art der Ladungsträger. Es zeigt sich, dass das spektroskopisch reine α -Sn ein Elektronenleiter ist, und dass durch Zusätze von Bi und Mg nichts daran geändert wird. Sind aber Al-Störstellen in das Gitter eingebaut, so verschiebt sich die Ladungsträgerbilanz mit steigender Konzentration immer mehr zugunsten der Löcher und

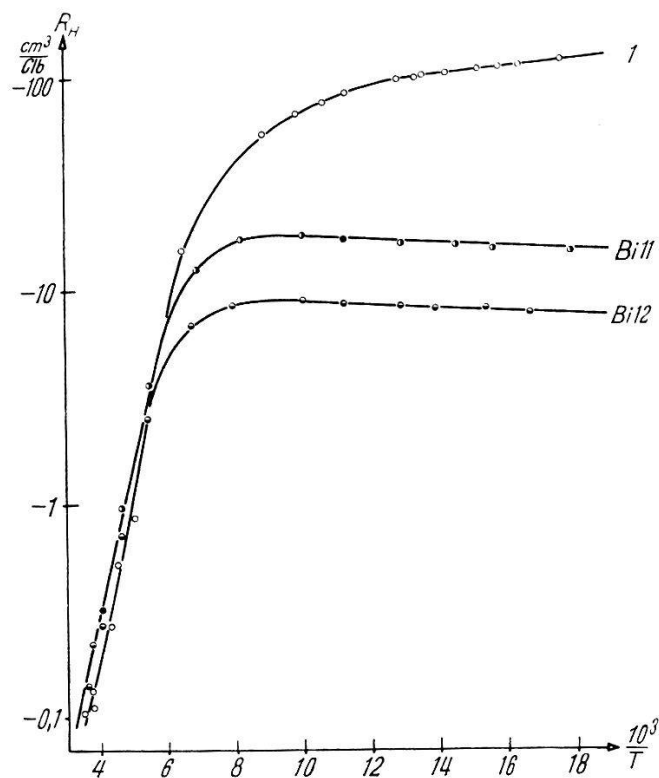


Fig. 5.

Hallkonstante R_H von α -Sn I mit Bi-Störstellen.

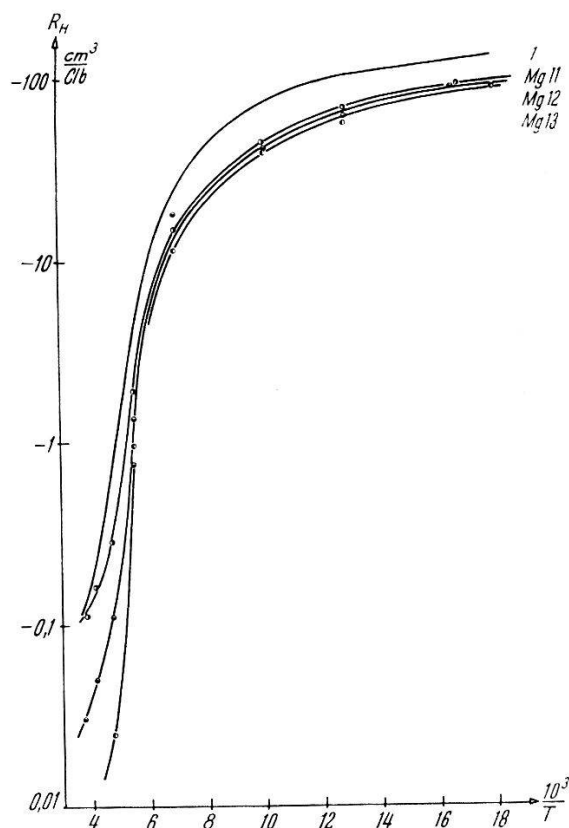


Fig. 6.

Hallkonstante von α -Sn I mit Mg-Verunreinigung.

es tritt bei einem bestimmten Verunreinigungsgrad ein Vorzeichenwechsel der Hallkonstanten auf. (Fig. 4: zwischen Al 32 und Al 33.) Dies bedeutet, dass die Al-Störstellen als Akzeptoren in das Gitter eingebaut werden und die Bi-Atome im Gegensatz dazu als Donatoren wirksam sind.

5.2. Die magnetische Widerstandsänderung.

Zur Bestimmung der magnetischen Widerstandsänderung wird mit Potentialsonden der Spannungsabfall längs der Probe mit und ohne transversalem Feld gemessen. Dabei ist die Stromdichte im

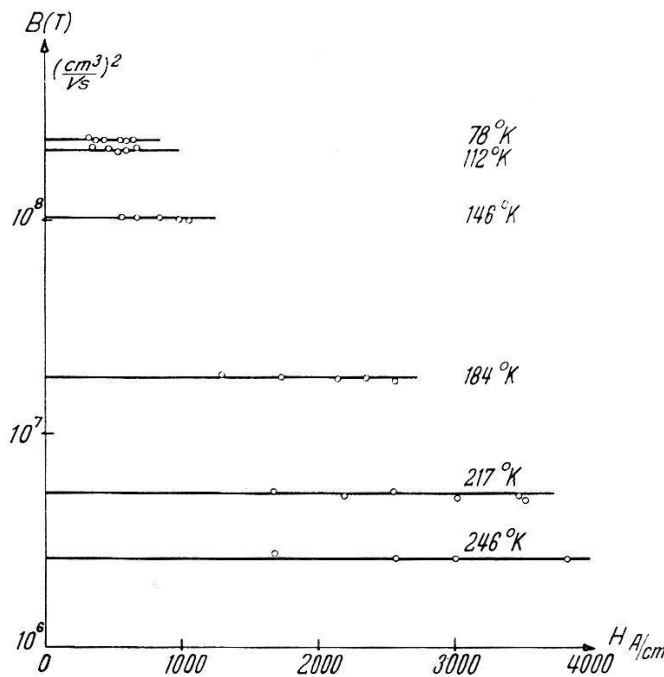


Fig. 7.

Koeffizient $B(T)$ der magnetischen Widerstandsänderung für reines α -Sn I.

Präparat beide Male gleich gross. Da, wie wir feststellten, die Proben dem Ohmschen Gesetz genügen, kann mit

$$V = \text{const. } \varrho \cdot i \quad \begin{array}{l} \varrho = \text{spez. Widerstand} \\ i = \text{Stromdichte} \end{array}$$

und konstantem Strom die erste Beziehung umgeschrieben werden in

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\text{const. } i (\varrho_H - \varrho_0)}{\text{const. } i \cdot \varrho_0} = \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0}.$$

Da sich die Konstante weghebt, ist es möglich, auch an pulverförmigen Proben die magnetische Widerstandsänderung einwandfrei zu messen.

Wie aus Figur 7 hervorgeht, hängt der Effekt stark von der Proben temperatur ab. Um diese Temperaturabhängigkeit untersuchen

zu können, ist es wesentlich, dass das auf Grund der Theorie abgeleitete Gesetz

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = B(T) \cdot (\mu_0 H)^2$$

im Bereiche kleiner Feldstärken wirklich erfüllt ist.

Bei grossen Feldstärken scheint eher ein Zusammenhang von der Form

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \text{const.} \cdot H$$

zu bestehen¹⁾. Den Einfluss von kleinen Verunreinigungen zeigen die Figuren 8, 9 und 10 mit Messungen an Proben, die Al, Bi und

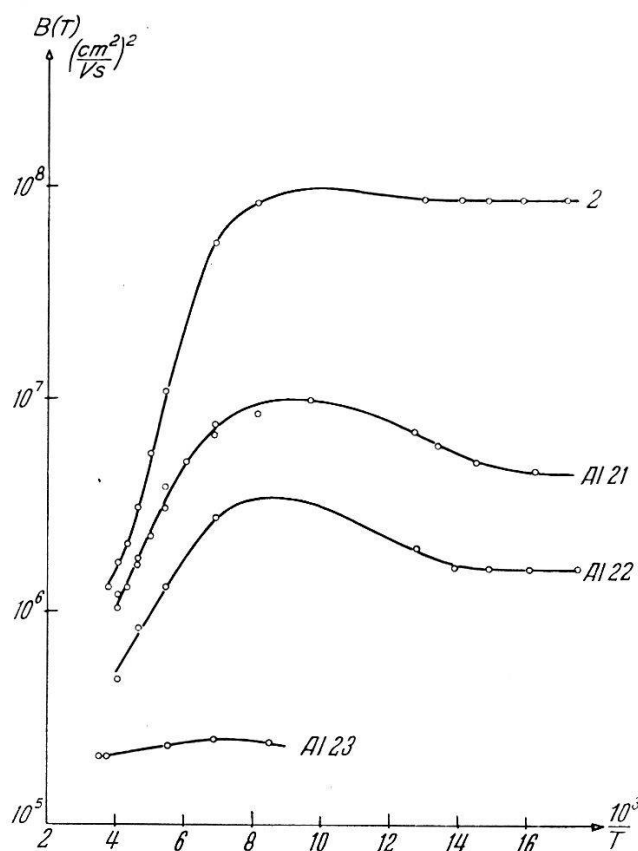


Fig. 8.

Koeffizient $B(T)$ der magnetischen Widerstandsänderung von α -Sn II mit Al-Störstellen.

Mg enthalten. Bei grossen Störstellenkonzentrationen verschwindet die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Widerstandsänderung fast vollständig. Dies geht hervor aus den Messungen an der Probe Al 23 in Figur 8 und den Figuren 5 und 6 in BWZ., loc. cit.

¹⁾ Messungen, die die Feldabhängigkeit bei grössern Feldstärken zeigen, wurden in unserer frühern Arbeit veröffentlicht. BWZ., loc. cit.

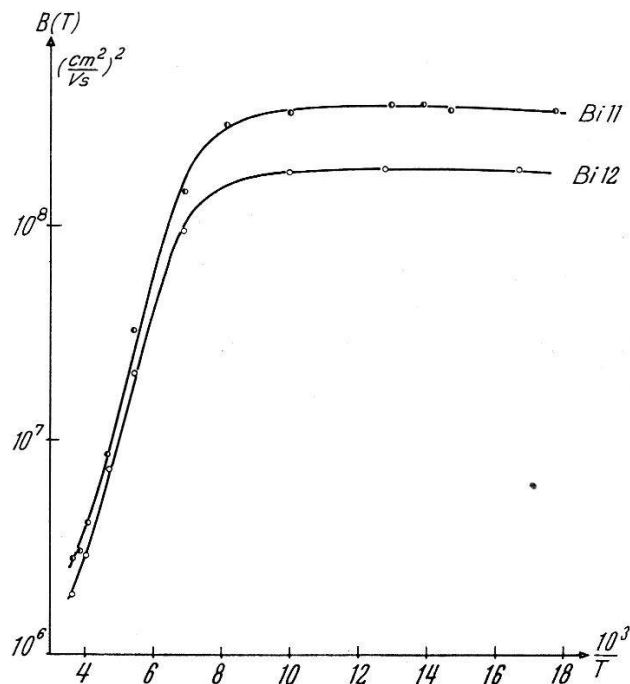


Fig. 9.

Koeffizient $B(T)$ der magnetischen Widerstandsänderung von α -Sn I mit Bi-Verunreinigung.

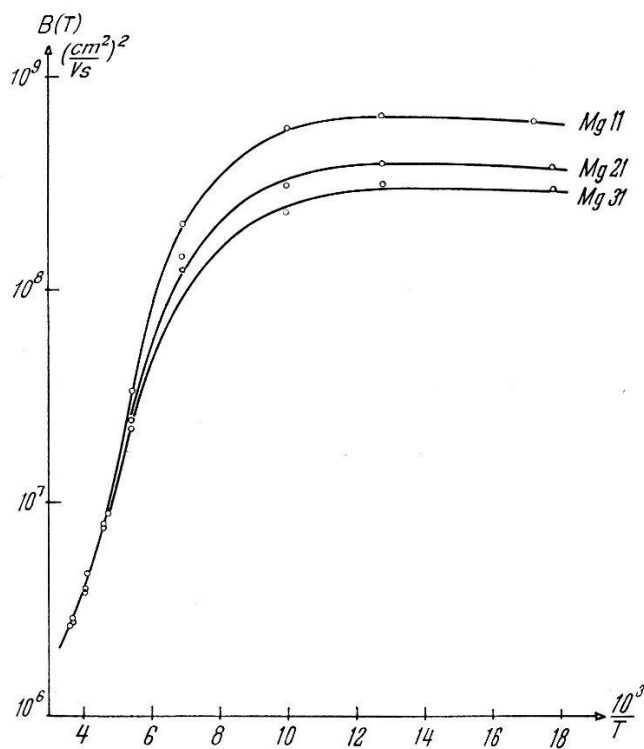


Fig. 10.

Koeffizient $B(T)$ der magnetischen Widerstandsänderung von α -Sn I mit Mg-Verunreinigung.

5.3. Die elektrische Leitfähigkeit.

Da es bis jetzt nicht gelungen ist, graues Zinn in Form grösserer kompakter Polykristalle zu züchten, mussten alle Leitfähigkeitsmessungen an mehr oder weniger feinkörnigem Pulver oder stark zerklüfteten Brocken undefinierter Gestalt ausgeführt werden¹⁾. Bei den üblichen Gleich- und Wechselstrommethoden geht dabei wesentlich der Übergangswiderstand in das Resultat ein. Wir haben deshalb schon früher versucht, mittels Hochfrequenzverlustmessungen zu einwandfreien Resultaten zu gelangen²⁾. Da aber auch hier

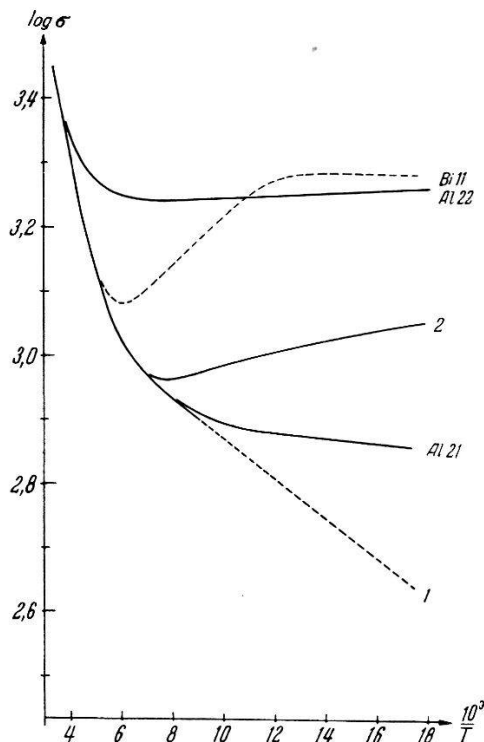


Fig. 11.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ für α -Sn 2 mit Al-Störstellen. Die Messung an Bi 11 wurde zur Kontrolle eingefügt (vgl. Abschnitt 762).

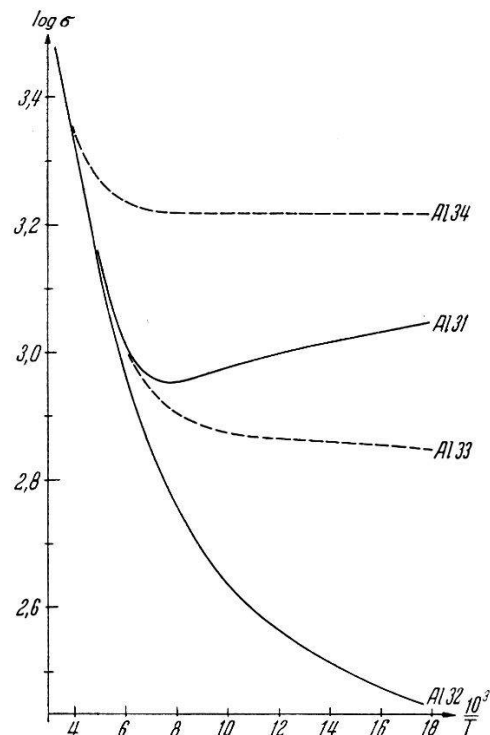


Fig. 12.

Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ für α -Sn III mit Al-Störstellen.

die Pulverstruktur die Messungen in hohem Masse beeinflusst, ist diese Methode nicht geeignet für die genaue Bestimmung des absoluten Wertes der Leitfähigkeit bei einer beliebigen Temperatur.

Für die Gleich- und Wechselstrommessungen an gepressten Pulverkörpern gilt folgendes:

¹⁾ J. T. KENDALL, Proc. Phys. Soc. B **63**, 821 (1950). Diese Messungen wurden an Brocken mit schlecht bekanntem Querschnitt ausgeführt.

²⁾ BWZ., loc. cit. H. ENZ, Diplomarbeit ETH. 1950/51, nicht veröffentlicht.

Der Kontaktwiderstand zwischen zwei Körnern reduziert sich bei Abwesenheit von Störschichten auf den reinen Ausbreitungswiderstand R_A , für den bei kreisförmiger Berührungsfläche vom Radius a gilt

$$R_A = \frac{1}{2a\sigma} \quad (\sigma = \text{elektrische Leitfähigkeit}).$$

Den Kontaktwiderstand beeinflussende Oxydschichten dürfen vernachlässigt werden, da praktisch die ganze Kornoberfläche durch die Umwandlung $\beta\text{-Sn} \rightarrow \alpha\text{-Sn}$ neu entsteht, und die Umwandlung zudem bei stark herabgesetzter Temperatur verläuft. Der elektrische Widerstand eines Presskörpers ist dann von der Form

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot f(\text{Korn, Kontaktflächen}),$$

worin der Formfaktor f als in erster Näherung temperaturunabhängig betrachtet wird. Die experimentelle Feststellung der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes bestätigt dieses Ergebnis.

Vergleichen wir die für den Eigenhalbleiter gültige Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der Temperatur

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

die für die graphische Darstellung im allgemeinen umgeformt wird in

$$\ln \sigma = \text{konst.} - \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T} \right)$$

mit

$$\ln \sigma = \text{konst.} - \ln R.$$

so stellen wir fest, dass der Temperaturgang der Leitfähigkeit ohne weiteres bestimmbar ist.

Damit ist es nun möglich, aus diesen Messungen, die in ihrer Temperaturabhängigkeit für den Halbleiter typisch sind, weitgehende Schlüsse zu ziehen. Aus den Figuren 11 und 12 ergibt sich sofort, dass die Temperaturabhängigkeit durch einen Ausdruck von der Form

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}} + A_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}}$$

darstellbar sein muss. Der eine Term ist dabei ausschlaggebend für das Verhalten bei hohen Temperaturen, während der zweite bei tiefern Temperaturen den Verlauf der Leitfähigkeit beschreibt. Aus den Figuren geht deutlich hervor, dass dieser Summand im Gegensatz zum ersten von der Störstellenkonzentration abhängt. Da bei genügend hohen Temperaturen der Einfluss der Störstellen auf die Ladungsträgerkonzentration vernachlässigt werden kann, ist der sogenannte Eigenleitungsast allen Proben gemeinsam.

Die Konstante A ist bei der Eigenleitung temperaturunabhängig. Deshalb kann aus der Steilheit der Eigenleitungsgeraden sofort auf die Eigenleitungs-Aktivierungsenergie geschlossen werden. Sie beträgt für das graue Zinn

$$0,08 \pm 0,008 \text{ eV}^1).$$

Interessant ist der Einfluss der Al-Störstellen in den Proben Al 31 bis Al 34. Die Grösse der Störleitfähigkeit sinkt zuerst mit steigender Konzentration, um erst von einem bestimmten Verunreinigungsgrad an gleichsinnig zuzunehmen.

Diese Erscheinung lässt sich zwangslos dadurch erklären, dass die von den Donator-Zentren herrührenden Elektronen in den Akzeptorstörstellen gefangen werden, und damit für den Leitungsprozess verloren sind.

6. Die theoretischen Grundlagen.

6.1. Die Lage der Energieniveaux im α -Sn.

Den Elementen der vierten Nebengruppe ist gemeinsam, dass die vier Valenzelektronen sich gleichmässig auf den s - und p -Zustand verteilen. Für die charakteristische Tetraederbindung im Diamantgitter ist dabei ausschlaggebend die Vermischung der s - und p -Bindung, die eine starke Überlappung der Wellenfunktionen zur Folge hat und dadurch eine starke chemische Bindung im Kristallgitter hervorruft.

Aus der Lage der Elektronenzustände im Energieschema folgt, dass das Valenzband durch die 4 Elektronen in den $(s-p)$ -Zuständen vollständig aufgefüllt ist. Die Breite des nicht besetzbaren Energieintervalls $\Delta E = E_L - E_V$ bis zum Leitungsband (das bei der Temperatur $T = 0^\circ\text{K}$ ganz leer ist) beträgt nach Abschnitt 5.3 für α -Sn $0,08 \pm 0,008 \text{ eV}$.

Nach der Störleitungstheorie treten nun entsprechend Figur 13 in der verbotenen Zone zusätzliche Energiezustände auf, die den im Gitter eingebauten Störstellen zuzuschreiben sind. Die Lage dieser Energiezustände in bezug auf die Bandränder wird dabei weitgehend vom Unterschied der Wertigkeit des Fremdatoms gegenüber dem substituierten bestimmt.

Gehört das Fremdatom der fünften Gruppe an (z.B. Bi), so hat es ein Valenzelektron mehr, als für die Absättigung der Bindung

¹⁾ Die sehr sorgfältig ausgeführten Messungen von H. ENZ (loc. cit.), die gegenüber der frühern Arbeit von H. ZOLLER besonders in der Temperaturhomogenität der Probe einen wesentlichen Fortschritt darstellen, ergeben den Wert $0,085 \pm 0,005 \text{ eV}$. Unsere Gleich- und Wechselstrommessungen, ausgeführt in Gaskryostaten und Flüssigkeitsbädern, lieferten Aktivierungsenergien zwischen 0,07 und 0,084 eV.

zu den nächsten Nachbarn notwendig ist. Selbst im Grundzustand ist dieses Überschusselektron, das auf einer wasserstoffähnlichen Bahn die Störstelle umkreist, nur schwach an die überzählige Ladung des Kerns gebunden. Der Einfluss der Polarisierbarkeit des Gitters und der teilweisen Abschirmung wird beschrieben durch die Einführung einer Dielektrizitätskonstanten κ^1). Damit wird die Bindungsenergie des Elektrons um den Faktor κ^2 herabgesetzt und gelangt in den Bereich der thermischen Energien, so dass schon unterhalb 100°K eine beträchtliche Anzahl der Störstellen ionisiert ist.

Handelt es sich bei der Störstelle um ein Atom der dritten Gruppe, so fehlt zur Absättigung der vier Bindungen ein Elektron. An dessen

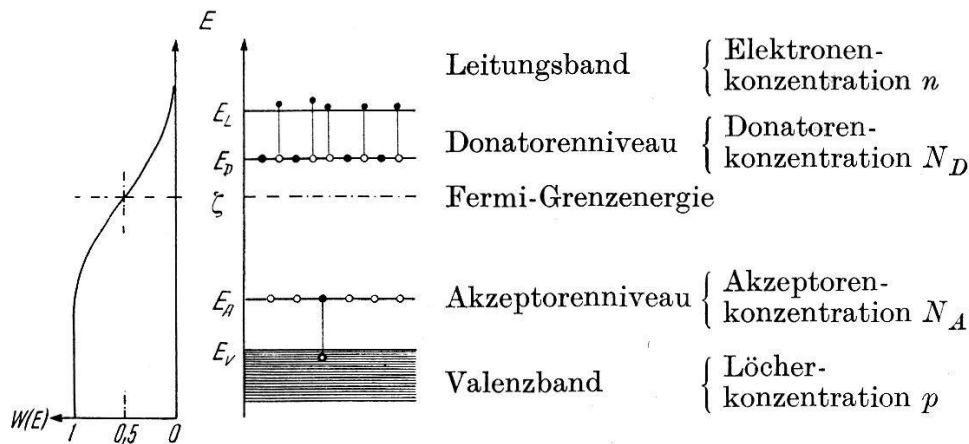


Fig. 13.

Energieschema für α -Sn.

Stelle tritt ein quasifreies des Elektronengases und befähigt diesen nunmehr negativ geladenen Komplex ein Loch an sich zu binden, das als positive Ladung die Störstelle umkreist.

Aus dieser Gegenüberstellung geht hervor, dass sich die drei- und fünfwertigen Störstellen ganz analog verhalten. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Störstellenniveaux um die gleichen Energiebeträge von den entsprechenden Bandrändern abliegen. Die geringe Störstellenkonzentration, für die diese Darstellung allein zutreffend ist, konnte nur in einer reinen α -Sn-Probe festgestellt werden (α -Sn 1). Wir ermittelten aus den Messungen für die Donatoren eine Störstellenaktivierungsenergie von $0,005 \pm 0,003 \text{ eV}$. Die verhältnismässig grosse Streuung rührt davon her, auf welche Art und Weise die Messungen ausgewertet werden (vgl. auch Abschnitt 6.4).

¹⁾ T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. A. **64**, 590 (1951), gibt dem Brechungsindex den Wert 6,5. Damit wird $\kappa = 42$. Wenn wir berücksichtigen, dass der neue Wert für die Aktivierungsenergie $0,08 \text{ eV}$ beträgt, so ergibt sich aus der Moss'schen Beziehung $\Delta E = 1/\kappa^2 \cdot 174 \text{ eV}$ eine Dielektrizitätskonstante von 47.

6.2. Zusammenstellung der Formeln.

Wir gehen aus von dem einfachen Halbleitermodell, das nur eine Art von Störstellen berücksichtigt (z. B. Donatoren) und setzen voraus, dass sich die Energieflächen im Impulsraum in erster Näherung als Kugelflächen darstellen lassen. Es können dann keinerlei Anisotropien auftreten, und wir erhalten mit den in der Figur 13 aufgeführten Symbolen die folgenden Beziehungen:

6.21. Die Bedingung für die elektrische Neutralität, durch welche die Fermi-Grenzenergie fixiert wird, lautet

$$n - p = N_D [1 - w(E_D)].$$

Für die Ladungsträgerkonzentrationen gilt ganz allgemein

$$n = 2 \int D_n(E) w(E) dE$$

$$p = 2 \int D_p(E) w(E) dE$$

$$\text{mit } w = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1} \quad \text{und} \quad D_i = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_i^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} |E - E_i|^{1/2}.$$

$$i = \begin{cases} n & \text{im Leitungsband} \\ p & \text{im Valenzband} \end{cases} \quad \begin{aligned} m_i^* &= \text{effektive Masse der Ladungsträger} \\ \hbar &= h/2\pi = 1,01 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

6.22. Wenn b_i die Beweglichkeit der Ladungsträger bedeutet, erhalten wir für die elektrische Leitfähigkeit σ bei Vernachlässigung eines eventuellen Anteils der Ladungsträger in Störstellenniveaux

$$\sigma = e n b_n + e p b_p.$$

6.23. Bei gemischter Leitung ist mit den Relaxationszeiten $\bar{\tau}_i$ und $\bar{\tau}_i^2$ die Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten gegeben durch

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p \bar{\tau}_p^2 |f_p|^2 - n \bar{\tau}_n^2 f_n^2}{(p \bar{\tau}_p |f_p| + n \bar{\tau}_n f_n)^2}. \quad (\text{a})$$

Wir haben dabei von der Beziehung $m_i^* = m/f_i$ mit f_i als Freiheitszahl der betreffenden Ladungsträger, Gebrauch gemacht. Wenn wir nun berücksichtigen, dass

$$b_i = \frac{e}{m} \bar{\tau}_i |f_i|$$

und weiter voraussetzen, dass das Verhältnis $\bar{\tau}^2/\bar{\tau}$ von der Art der Ladungsträger unabhängig sei, geht die Beziehung (a) über in

$$R_H = \frac{1}{e} \cdot \frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}} \frac{p b_p^2 - n b_n^2}{(p b_p + n b_n)^2}. \quad (\text{b})$$

Der obenerwähnte Faktor $\overline{\tau^2}/\overline{\tau}^2$ ist eine Funktion des Streumechanismus, dem die Ladungsträger unterworfen sind. Bei reiner Gitterstreuung und nicht entartetem Elektronen- und Löchergas nimmt er z.B. den bekannten Wert $3\pi/8$ an.

6.24. Vernachlässigen wir alle Terme, die die magnetische Feldstärke in dritter oder höherer Potenz enthalten, so ergibt sich für die magnetische Widerstandsänderung bei gemischter Leitung

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho} = \frac{\sigma_0 - \sigma_H}{\sigma_0} = B(T) \cdot (\mu_0 H^2)$$

und

$$B(T) = \left(\frac{e}{m}\right)^2 \cdot \frac{\overline{\tau_p^3} |f_p|^3 p + \overline{\tau_n^3} f_n^3 n}{\overline{\tau_p} |f_p| p + \overline{\tau_n} f_n n} - (R_H \cdot \sigma)^2. \quad (a)$$

Mit der gleichen Voraussetzung wie oben in 6.23 können wir dies umformen in

$$B(T) = \frac{\overline{\tau^3}}{\overline{\tau}^3} \cdot \frac{b_p^3 p + b_n^3 n}{b_p p + b_n n} - (R_H \cdot \sigma)^2. \quad (b)$$

6.3. Die Beweglichkeit der Ladungsträger.

6.31. Die mittlere Relaxationszeit.

Da die Trägerbeweglichkeiten durch $b_i = (e/m) \overline{\tau}_i |f_i|$ gegeben sind, ist es für uns vor allem wichtig, einen möglichst allgemeinen Ausdruck für die mittlere Relaxationszeit $\overline{\tau}_i$ zu kennen. Die mittlere Relaxationszeit n. Ordnung ist definiert als

$$\overline{\tau}_i^n = \frac{\int \tau_i^n E_{tr} D_i(E) \frac{\partial w}{\partial E} dE}{\int E_{tr} D_i(E) \frac{\partial w}{\partial E} dE} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\int \tau_i^n E_{tr} D_i(E) \frac{\partial w}{\partial E} dE}{n_i |f_i|}$$

wobei die Integration entsprechend der Art der Ladungsträger auszuführen ist. Uns interessiert hier jedoch vor allem die Relaxationszeit erster Ordnung, auf deren Betrachtung wir uns beschränken.

Wenn die Bewegung der Ladungsträger durch mehrere Streuprozesse beeinflusst wird, so gilt für die resultierende Relaxationszeit τ

$$\frac{1}{\tau} = \sum_k \frac{1}{\tau_k} \text{ oder } \tau = \frac{\Pi \tau_k}{\Sigma \tau_k},$$

welcher Wert nun der Berechnung des Mittelwerts zugrunde gelegt werden muss. Geschlossen kann man die entstehenden Ausdrücke nur dann integrieren, wenn die τ_k alle in gleicher Art von der Energie abhängen. Dann folgt

$$\overline{\tau} = \frac{\Pi \overline{\tau}_k}{\Sigma \overline{\tau}_k},$$

Ist diese Bedingung nicht erfüllt und wird die Mittelwertbildung aber trotzdem auf diese Weise ausgeführt, so kann die resultierende Relaxationszeit nur als eine grobe Approximation betrachtet werden.

Bei nicht entartetem Elektronen- oder Löchergas gilt für den gesuchten Mittelwert, wenn nur ein Streumechanismus berücksichtigt wird und $\tau^m = A \cdot v^n$ ist,

$$\overline{\tau^m} = A v_T^{n+2} \frac{\left(\frac{n+3}{2}\right)!}{\frac{1}{2}!},$$

wobei v_T die thermische Geschwindigkeit bedeutet.

Die Abhängigkeit der verschiedenen Relaxationszeiten von der Energie resp. der Geschwindigkeit ist gegeben durch

$\tau = a v^3$ für die Streuung an ionisierten Störstellen,

$\tau = b$ für die Streuung an neutralen Störstellen,

$\tau = c/v$ für die Streuung an Gitterschwingungen,

wobei die Konstanten a , b und c noch von der Temperatur und der Zahl der Ladungsträger abhängen.

6.32. Die Beweglichkeiten bei den verschiedenen Streuprozessen.

6.321. Streuung an ionisierten Störstellen.

Bei vorausgesetzter reiner Ionenstreuung kann die Berechnung der Beweglichkeit nach der Methode von CONWELL und WEISSKOPF erfolgen¹⁾. Diese Autoren untersuchen den Mechanismus der Rutherfordstreuung an ionisierten wasserstoffähnlichen Störstellen, die in ein Medium mit der Dielektrizitätskonstanten κ eingebaut sind. Das wirksame Coulombfeld erstreckt sich dabei nur bis in eine Entfernung, die dem halben Abstand vom nächsten Nachbarn entspricht.

Für die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich dann der Ausdruck

$$b_j = \left(\frac{2^7}{\pi^3}\right)^{1/2} \frac{\kappa^2 (kT)^{3/2}}{e^3 m^{*1/2} n_j} \frac{1}{\ln \left[1 + \left(\frac{3 \kappa kT}{e^2 n_j^{1/3}}\right)^2\right]} \quad \text{elst. E.,}$$

wenn angenommen werden darf, dass das Gas der Ladungsträger nicht entartet ist.

Die Erweiterung des Gültigkeitsbereiches dieser Beziehung durch JOHNSON und LARK-HOROWITZ²⁾ gestattet, auch an ganz oder teilweise entarteten Halbleitern den Einfluss dieser Streuung zu verfolgen.

¹⁾ E. CONWELL und V. F. WEISSKOPF, Phys. Rev. **77**, 388 (1950).

²⁾ V. A. JOHNSON und K. LARK-HOROWITZ, Progr. Rept., Contr. No. W36-C39-SC-32020, Dept. of Physics Purdue Univ. 1.12.46-28.2.47.

Beim α -Sn handelt es sich meist um Ladungsträgerkonzentrationen, die durch die Anwendung der Boltzmann-Statistik genügend genau erfasst werden können. Setzen wir für die Dielektrizitätskonstante den Wert 47 ein, so erhalten wir eine Beweglichkeit

$$b_j \cong 3,3 \cdot 10^{18} \frac{T^{3/2}}{n_j} \frac{1}{\ln 1,03 \cdot 10^5 T/n_j^{1/3}} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}},$$

da die Eins im logarithmischen Nenner bedeutend kleiner ist, als der temperaturabhängige Term und deshalb vernachlässigt wurde.

6.322. Streuung an neutralen Störstellen.

Die Streuung an neutralen Störstellen gewinnt besonders im Gebiet der tiefern Temperaturen an Bedeutung. Nach ERGINSOY erhält man für die Beweglichkeit von Elektronen oder Löchern bei reiner Streuung an neutralen Störstellen der Konzentration n_n

$$b_n = \frac{2 \pi^3 m e^2}{5 \kappa n_n h^3} \text{ elst. Einh.}$$

Für das graue Zinn ergibt sich bei der Verwendung der gewöhnlichen Elektronenmasse der Wert

$$b_n = \frac{2,7 \cdot 10^{20}}{n_n} \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}.$$

Da ERGINSOY bei seiner Berechnung ausgeht von der Streuung von Elektronen an isolierten Wasserstoffatomen, dürfte die oben angegebene Beziehung bei grossen Störstellenkonzentrationen erheblich an Wert verlieren¹⁾.

6.323. Streuung an Gitterschwingungen.

Im Gebiet höherer Temperaturen werden die thermischen Gitterschwingungen derart stark angeregt, dass der Einfluss der oben erwähnten Streuungen gegenüber der Gitterstreuung zurücktritt. Da in diesem Fall die mittlere freie Weglänge bei konstanter Temperatur von der Energie der Ladungsträger unabhängig ist, erhalten wir für die Beweglichkeit einen Ausdruck von der Form

$$b_i = A_i |f_i|^{5/2} T^{-3/2} \quad (i = n \text{ oder } p).$$

Die Konstante A_i ist abhängig von den elastischen Konstanten des betreffenden Kristallgitters und berücksichtigt damit die Amplitude der thermischen Gitterschwingungen.

¹⁾ C. ERGINSOY, Phys. Rev. **79**, 101 (1950).

6.324. Eine Übersicht über die Grösse der verschiedenen Beweglichkeiten mit der Störstellenkonzentration als Parameter zeigt Figur 14. Als Aktivierungsenergie wurde verwendet für die Eigenleitung der in 5.3 angegebene Wert von 0,08 eV und für die Störleitung wurde eine Störstellenaktivierungsenergie von 0,008 eV verwendet. Die Bezeichnung entspricht der in 6.321—3 eingeführten.

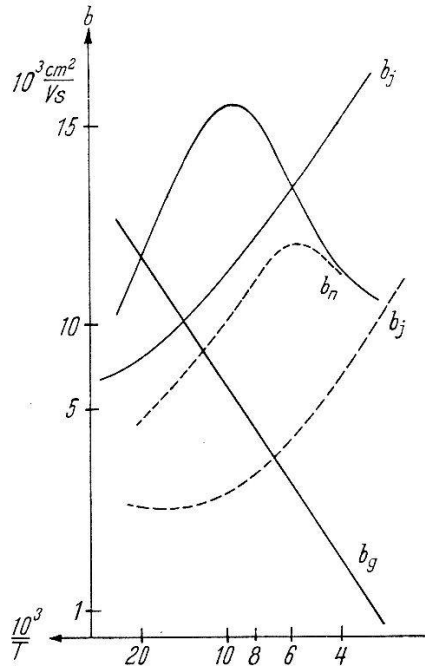


Fig. 14.

Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit für die verschiedenen Streuprozesse.

Störstellenkonzentration $N_s = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ———
 $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ - - - - -

Die Störstellenkonzentration von $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ stimmt fast genau mit der des spektroskopisch reinen α -Sn 1 überein. Aus der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Anteile kann deshalb die gegenseitige Grösse und damit auch der Einfluss auf die resultierende Beweglichkeit abgeschätzt werden. Wichtig ist, dass der Anteil der Gitterstreuung von der Störstellenkonzentration unabhängig ist und deshalb für alle Proben gleich gross bleibt.

Da die Beweglichkeit proportional der mittleren Relaxationszeit ist, gilt mit der Einschränkung von Abschnitt 6.31 für die Addition der verschiedenen Anteile $1/b = \sum_k 1/b_k$. Es ergibt sich damit sofort aus der Figur, dass reine Gitterstreuung selbst bei der reinsten Probe nur im Gebiet höherer Temperatur beobachtet werden kann. Unterhalb 150°K sind auch bei dieser Probe die Verhältnisse sehr unübersichtlich, da die Anteile der drei Streuprozesse offensichtlich von der gleichen Grössenordnung sind. Für die Proben

mit steigender Störstellenkonzentration wird der Einfluss der Streuung an ionisierten Störstellen immer wesentlicher, ohne jedoch ganz zu überwiegen. Immerhin darf angenommen werden, dass bei Störstellenkonzentrationen, die grösser sind als 10^{19} cm^{-3} zwischen 50° K und 100° K die alleinige Berücksichtigung der Ionenstreuung annähernd richtige Werte für die Beweglichkeit liefert.

6.4. Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen.

Die Bestimmung der Lage der Fermi-Grenzenergie und darauf aufbauend der Ladungsträgerkonzentrationen n und p erfolgt entsprechend der Neutralitätsbedingung

$$n(\xi) - p(\xi) = N_D [1 - w(E_D, \xi)].$$

Es ist aber zu beachten, dass bei grossen Störstellenkonzentrationen die Energiezustände nicht mehr nach der Methode der isolierten wasserstoffähnlichen Komplexe berechnet werden dürfen. Für die näherungsweise Behandlung des Problems einschliesslich der Wechselwirkung der Störstellen steht die Approximation von HEITLER und LONDON und die von BLOCH zur Verfügung. Entsprechend den Voraussetzungen liefert erstere bei geringer Überlappung die besseren Resultate. Wie beim Wasserstoffatom erhalten wir für die N_s Störstellen die gleiche Zahl Energiezustände. Im Gegensatz dazu entstehen bei der Anwendung der Bloch-Approximation $2 N_s$ besetzbare Zustände. Da aber im Mittel nur N_s Ladungsträger im Störband vorhanden sind, ist es auch bei tiefen Temperaturen höchstens halb gefüllt und gibt deshalb immer Anlass zu einer nicht verschwindenden elektrischen Leitfähigkeit.

Um zu einer Abschätzung zu gelangen, bei welcher kritischen Konzentration N_k die beiden Berechnungsmethoden gleichwertige Resultate liefern (wobei im Falle grösserer Konzentrationen dann immer die Bloch-Approximation als Berechnungsgrundlage zu dienen hat), teilt man das Störstellengitter in polyedrische Zellen auf, deren Volumen durch Kugeln vom Radius r_k angenähert wird. Zwischen der Störstellenkonzentration und dem Kugelradius besteht der Zusammenhang

$$\frac{4\pi}{3} r_k^3 = \frac{1}{N_k}.$$

Nach BALTENSBERGER¹⁾ tritt der Übergang auf, wenn

$$r_k \leq 2 r_0 \approx (r_0 = \text{Bohrscher Radius}).$$

¹⁾ W. BALTENSBERGER, jetzt Dept. of Theor. Physics Univ. of Manchester, England; private Mitteilung.

Damit erhalten wir die Bedingung

$$N_k \cong \frac{3}{4\pi} \left(\frac{1}{2 r_0 z} \right)^3,$$

die mit $z = 47$ den Wert $N_k = 1,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ergibt. Wir sehen daraus, dass mit Ausnahme der reinen α -Sn-Proben alle gemessenen Präparate grössere Störstellenkonzentrationen aufweisen und entsprechend der Blochschen Näherung behandelt werden müssten.

Die Neutralitätsbedingung geht im Falle grosser Störstellenkonzentrationen über in

$$n - p = N_D [1 - 2 w(E_D)]$$

an Stelle von $n - p = N_D [1 - w(E_D)]$

bei geringer Störstellenkonzentration. Die Auswertung kann für beide Näherungen graphisch erfolgen¹⁾. In Figur 15 sind beide Fälle

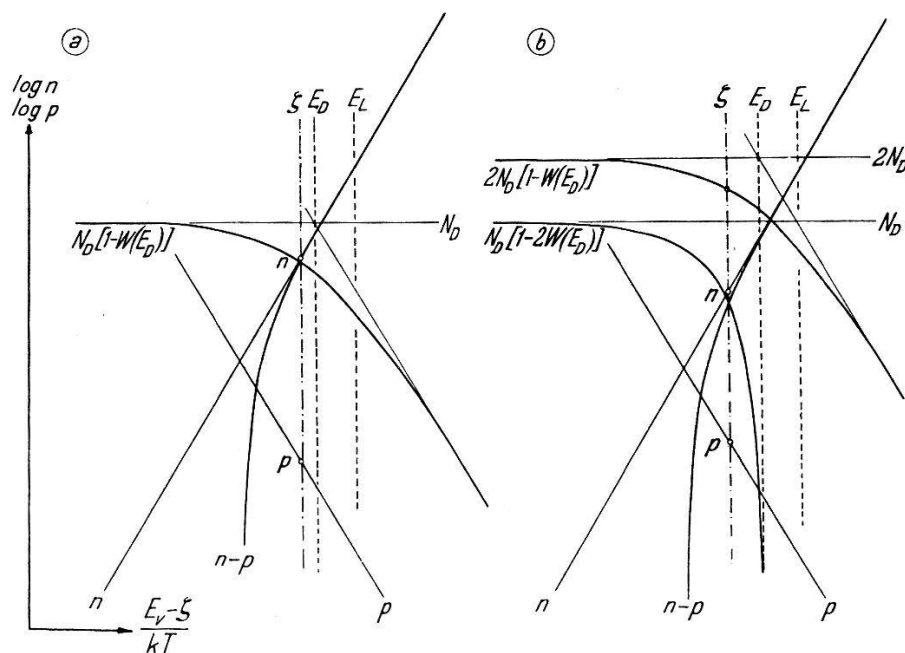


Fig. 15.

Auswertung der Trägerkonzentrationen und der Fermi-Grenzenergie als Funktion von T .

einander gegenübergestellt. Die Lage der Grenzenergie ζ ist fixiert als Schnittpunkt der in den Neutralitätsbedingungen auftretenden Kurven

$$N_D [1 - w(\zeta, E_D)] \quad \text{bzw.} \quad N_D [1 - 2 w(\zeta, E_D)]$$

¹⁾ Diese Auswertemethode folgt im wesentlichen dem von W. SHOCKLEY angegebenen Verfahren. Vgl. auch W. SHOCKLEY, „Electrons and Holes in Semiconductors“, Van Nostrand, New York 1950. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde in unserem Institut nach diesem Prinzip ein Gerät entwickelt, das von E. MOOSER in einer spätern Arbeit eingehend beschrieben wird.

mit der Kurve $n(\zeta) - p(\zeta)$, Die zugehörigen Ladungsträgerkonzentrationen werden erhalten durch den Schnitt der vertikal eingezeichneten Grenzenergie mit den entsprechenden Konzentrationsgeraden $\log n$ und $\log p$. Da die Abszisse die Werte des Exponenten $(E_v - \zeta)/kT$ angibt, ist der horizontale Masstab temperaturabhängig.

7. Auswertung.

Aus der Gegenüberstellung der verschiedenen Beweglichkeiten in Figur 14 geht hervor, dass ein einheitlicher Streuprozess beim spektroskopisch reinen grauen Zinn nur bei hohen oder ziemlich tiefen Temperaturen erwartet werden darf.

Wie wir schon in 6.2 zeigten, hängt sowohl die Hallkonstante wie auch der Koeffizient der magnetischen Widerstandsänderung von einem Faktor von der Form $\bar{\tau}^n/\tau^n$ ab. JONES¹⁾ berechnete, wie der in der Hallkonstanten auftretende Quotient $\bar{\tau}^2/\tau^2$ durch die verschiedene Streuung an Gitterschwingungen und an ionisierten Störstellen beeinflusst wird. Für die exakte Bestimmung der magnetischen Widerstandsänderung bei beliebiger Temperatur ist die Kenntnis von $\bar{\tau}^3/\tau^3(T)$ notwendig. Die beiden Grenzwerte können nach 6.31 berechnet werden und haben die Grösse 5,9 für Ionenstreuung und 1,77 für thermische Streuung. Wir sehen daraus, dass sich dieser Quotient in einem verhältnismässig engen Temperaturbereich um mehr als einen Faktor drei ändert. Nur die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit kann uns deshalb präzise Aufschlüsse über die Art des Temperaturganges der Ladungsträgerbeweglichkeiten geben, wenn diese Bestimmung auf Grund der Messung der magnetischen Widerstandsänderung erfolgen soll.

7.1. Die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentrationen.

Die Elektronen- und Löcherkonzentration tritt in den abgeleiteten Formeln für die Hallkonstante und die elektrische Leitfähigkeit explizit auf. In beiden Gleichungen kommen aber auch noch die Trägerbeweglichkeiten vor. Im Hoch- und Mitteltemperaturgebiet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Elektronen und Löcher an der Leitung teilnehmen, wären deshalb neben den Konzentrationen n und p auch noch die Beweglichkeiten b_n und b_p zu bestimmen. Da hierfür nur zwei voneinander unabhängige Gleichungen zur Verfügung stehen und zudem der absolute Wert der elektrischen Leit-

¹⁾ H. JONES, Phys. Rev. **81**, 149 (1950).

fähigkeit vorerst unbekannt ist, kann das Problem auf diese Art und Weise nicht gelöst werden.

Wir gehen deshalb aus von den Halleffektmessungen im Störleitungsgebiet und ermitteln zuerst die Konzentrationen der Störstellen und deren Aktivierungsenergien. Für die in den Trägerkonzentrationen implizite enthaltenen Freiheitszahlen setzen wir die von BUSCH und MOOSER¹⁾ aus Suszeptibilitätsmessungen berechneten Werte $f_n = 3/2$ und $f_p = 1/3$ ein.

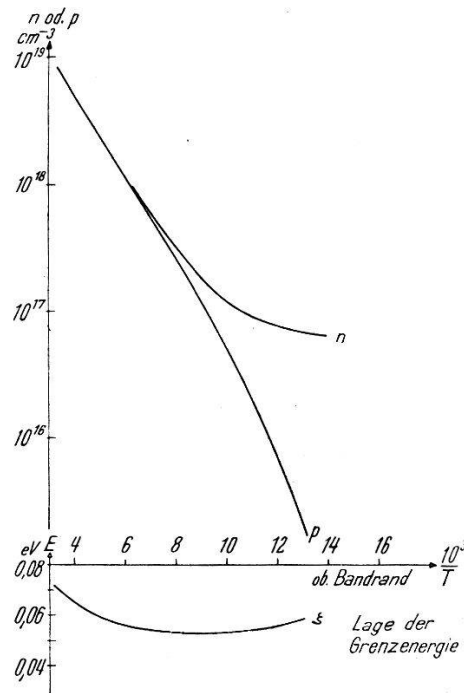


Fig. 16.

Konzentration n und p der Ladungsträger, berechnet aus $\Delta E = 0,08$ eV, $\Delta E_D = 0,005$ eV, $N_D = 7,4 \cdot 10^{16}$ cm⁻³.

Die für die Störleitung bedeutend vereinfachte Gleichung 6.23b lautet

$$R_H = \frac{\bar{\tau}^2}{\tau^2} \cdot \frac{1}{en}$$

Aus der Berechnung von JONES (loc. cit.) geht hervor, dass für die spez. Widerstände $\varrho_{th} \geq \varrho_j$ die Bedingung $1,07 \leq \bar{\tau}^2/\tau^2 \leq 3\pi/8$ erfüllt ist, so dass höchstens ein Fehler von 10% entsteht, wenn $\bar{\tau}^2/\tau^2 = 3\pi/8$ gesetzt wird. Wir benützen deshalb die modifizierte Formel

$$R_H \cong \frac{3\pi}{8e} \cdot \frac{1}{n} = \frac{7,4 \cdot 10^{18}}{n} \frac{\text{cm}^3}{\text{Ct}} \cdot \frac{1}{\text{Ct}}$$

und verlangen, dass durch den berechneten Temperaturgang der

¹⁾ G. BUSCH und E. MOOSER, Helv. Phys. Acta **26**, 611 (1953).

Elektronenkonzentration die gemessene Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten wiedergegeben werden kann.

Die zu bestimmenden Parameter ΔE_D und N_D haben für α -Sn die Werte

$$N_D = 7,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \quad \text{und} \quad \Delta E_D = 0,005 \text{ eV.}$$

Damit erhalten wir für die Elektronen- und Löcherkonzentrationen die in der Figur 16 dargestellte Temperaturabhängigkeit.

Die berechnete Donatorenaktivierungsenergie stimmt mit dem nach Moss (loc. cit.) zu erwartenden Wert von 0,005 eV überein. Der scheinbar grosse Wert der Dielektrizitätskonstanten erfährt durch diese Messungen eine experimentelle Bestätigung.

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzenergie ist in Figur 16 dargestellt durch die Änderung des Abstandes vom untern Rand des Leitungsbandes. Die Abweichung von den Angaben von BUSCH und MOOSER¹⁾ rühren davon her, dass dort mit einer verschwindenden Störstellenkonzentration gerechnet wird, da die verwendete Messmethode die Ermittlung so geringer Störstellenkonzentrationen nicht erlaubt.

7.2. Das Beweglichkeitsverhältnis bei hohen Temperaturen.

Wir führen nun die Substitutionen $c = b_n/b_p$ und $\nu = p/n$ ein und formen damit die Gleichung 6.23 b um in

$$R_H = \frac{3\pi}{8e} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{\nu - c^2}{(\nu + c)^2}.$$

Für das an die Störleitung anschliessende Übergangsgebiet ist der Faktor $(\nu - c)^2/(\nu + c)^2$, der bei reiner Eigenleitung übergeht in $(1 - c)/(1 + c)$, charakteristisch. Er kann ermittelt werden aus der Beziehung

$$\frac{(R)_H \text{ gemessen}}{(3\pi/8e) \cdot (1/n)} = \frac{\nu - c^2}{(\nu + c)^2}$$

und gestattet bei bekanntem Konzentrationsverhältnis ν das Beweglichkeitsverhältnis c als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

Entsprechend den Voraussetzungen ist das berechnete Beweglichkeitsverhältnis nur streng richtig im Gebiet der thermischen Streuung. Für das graue Zinn, das sich ja bekanntlich schon bei 13,2°C in die metallische Modifikation umwandelt, bedeutet dies, dass nur die Messungen an reinsten Proben als Auswertungsgrundlage verwendet werden dürfen. Selbst dann können erst bei den höheren

¹⁾ Loc. cit.

Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes zuverlässige Resultate erwartet werden.

Wir berechnen mit den in 7.1 erwähnten Parametern für c die folgenden Werte:

T °K	ν	c
250	1	1,26
300	1	1,20

7.3. Die Bestimmung des Absolutwertes der elektrischen Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit ist die einzige der in 6.2 aufgeführten Grössen, in der die Relaxationszeit nicht explizit auftritt. Ihre Kenntnis ist deshalb für die Ermittlung der Ladungsträgerbeweglichkeiten im Gebiet der gemischten Streuung von grosser Bedeutung. Wie wir schon in 5.3 ausführten, genügt es, für eine der gemessenen Leitfähigkeitskurven bei einer beliebigen Temperatur den absoluten Wert zu bestimmen, um auch bei allen andern Kurven die Grösse der Leitfähigkeit zu kennen.

Für die Berechnung des Anschlusswertes, den wir bei $T = 250^\circ\text{K}$ wählen, benötigen wir die Kenntnis der in 7.1 berechneten Trägerkonzentrationen

$$n = p = 4,8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

und der entsprechenden Beweglichkeiten. Bis jetzt ist uns aber erst deren Verhältnis c bekannt. Eine weitere Bestimmungsgleichung liefert der temperaturabhängige Koeffizient der magnetischen Widerstandsänderung. Bei reiner Gitterstreuung geht 6.24b mit $\bar{\tau}^3 = (9\pi/16) \bar{\tau}^3$ über in

$$B(T) = 1,77 \frac{b_p^3 + b_n^3}{b_p + b_n} - (R_H \sigma)^2.$$

Eine vorläufige Abschätzung mit den grössenordnungsmässig sicher richtigen Werten

$$R_H \leq 0,1 \text{ cm}^3/\text{Clb}, \sigma \cong 1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}, b_i \cong 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

zeigt, dass der zweite Term gegenüber dem ersten vernachlässigt werden kann. Damit erhalten wir unter Berücksichtigung von $b_n = c \cdot b_p$

$$B(T) \cong 1,77 \cdot \frac{1+c^3}{1+c} \cdot b_p^2$$

und berechnen mit $B(T) = 3,6 \cdot 10^6 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}^2$ bei einer Temperatur von 250°K die Beweglichkeiten

$$\begin{array}{l} b_n = 1,56 \cdot 10^3 \\ b_p = 1,24 \cdot 10^3 \end{array} \bigg| \text{ cm}^2/\text{Vs.}$$

Für die elektrische Leitfähigkeit bei der angegebenen Temperatur ergibt sich damit

$$\sigma(250^\circ\text{K}) = 2,16 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

Bei der Umwandlungstemperatur $T = 286,2^\circ\text{K}$ beträgt die Leitfähigkeit

$$\sigma(T_u) = 2,7 \cdot 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

und hat damit einen rund vierzigmal kleinern Wert als die der metallischen Modifikation.

7.4. Die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit und dem Beweglichkeitsverhältnis c können wir nun die gesuchten Beweglichkeiten berechnen.

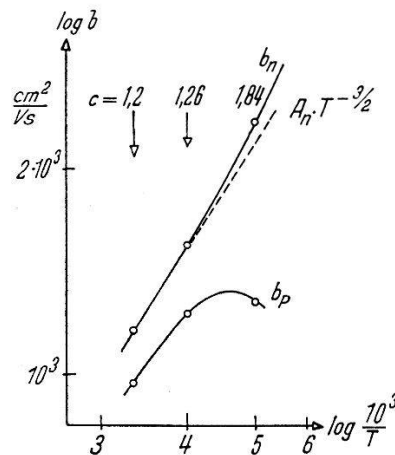


Fig. 17.

Berechnete Beweglichkeiten für α -Sn 1. Parameter: $\Delta E = 0,08 \text{ eV}$, $f_n = 1,5$, $f_p = 1/3$, $b_n \cong 6,3 \cdot 10^6 T^{-3/2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Wir erhalten dann die in Figur 17 wiedergegebenen Werte, die erkennen lassen, dass scheinbar im „Hochtemperaturgebiet“ (beim grauen Zinn von ungefähr 250°K an bis zum Umwandlungspunkt) die bekannte Beziehung

$$b_i = A_i T^{-3/2}$$

erfüllt ist.

Dies würde bedeuten, dass in diesem Temperaturbereich für beide Ladungsträgerarten die Energieflächen im Impulsraum isotrop sind

und zudem, besonders soweit es sich um spektroskopisch reines α -Sn handelt, die thermische Streuung vorherrscht.

Die Auswertung des Koeffizienten der magnetischen Widerstandsänderung der Proben α -Sn1, α -Sn2, Bi11 und Bi12, die sich alle durch einen geringen Verunreinigungsgrad auszeichnen, führt auch auf eine Temperaturabhängigkeit von der Form $b = A \cdot T^{-x}$. Im Gegensatz zum oben Festgestellten gilt aber für den Exponenten $3 < x < 3,5$, so dass von einer Übereinstimmung keinesfalls gesprochen werden kann.

Die Diskrepanz rührt offensichtlich davon her, dass die Theorie von falschen Voraussetzungen ausgeht, und es dürfte ziemlich sicher sein, dass die vereinfachende Annahme kugelförmiger Energieflächen im k -Raum beim grauen Zinn nicht zulässig ist¹⁾.

7.5. Die Beeinflussung der Trägerkonzentration durch die Erzeugung von Störstellen.

Da die drei- und fünfwertigen Störatome, die als Verunreinigungen der Schmelze zulegiert werden, Anlass geben zu Störstellen mit auffallend kleiner Aktivierungsenergie, wird die Ladungsträgerkonzentration vor allem im Gebiet der tiefen Temperaturen beeinflusst. Wie der Verlauf der Hallkonstanten des Präparates Al24 zeigt, ist es leicht möglich, durch Vergrößerung der Legierungskonzentration reine Störleitung im ganzen messbaren Temperaturbereich zu erzeugen.

Neben dieser Methode besteht noch die Möglichkeit, thermisch Störstellen zu erzeugen, indem das graue Zinn kurzzeitig über die Umwandlungstemperatur hinauf erwärmt wird.

Hinsichtlich der Auswertung ergeben sich auch hier die schon früher erwähnten Schwierigkeiten, da die Grösse der Streufaktoren $\bar{\tau}^n/\bar{\tau}^n$ nur grössenordnungsmässig bekannt ist. Wir können aus diesem Grunde für die Störstellenkonzentration nur eine untere und eine obere Grenze festlegen. Für diese Berechnung verwenden wir die beiden Extremwerte 1,06 und 1,93 des Streufaktors $\bar{\tau}^2/\bar{\tau}^2$, die einer Mischung von thermischer und Ionenstreuung einerseits und reiner Ionenstreuung andererseits entsprechen.

¹⁾ Wir verweisen hier auf die neue Arbeit von F. HERMAN und J. CALLAWAY (letter in Phys. Rev. **89**, 518 (1953)), aus der hervorgeht, dass die Energieflächen in der Nähe der Ränder des Valenz- und auch des Leitungsbandes nicht kugelförmig sind, worauf übrigens auch experimentelle Arbeiten hinweisen.

7.21. *Bi-Störstellen.*

Eine Gegenüberstellung der Legierungskonzentration und der beiden oben erwähnten Störstellenkonzentrationen zeigt die nachstehende Tabelle:

Bez.	Leg. konz.	Störstellenkonzentration	
		untere Grenze	obere Grenze
Bi 11	$1,66 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Bi 12	$3,32 \cdot 10^{18}$	$6,6 \cdot 10^{17}$	$9,6 \cdot 10^{17}$

Die im Störleitungsgebiet auftretende scheinbar negative Aktivierungsenergie dürfte eine Folge merklicher Beweglichkeit der Elektronen im Störniveau sein, da nach HUNG¹⁾ die Grösse der Hallkonstanten herabgesetzt wird, wenn auch die noch nicht ionisierten Ladungsträger im Störniveau eine nicht mehr vernachlässigbare Beweglichkeit aufweisen.

Aus der Tabelle geht hervor, dass nur ungefähr der fünfte Teil der zulegierten Bi-Atome in das Zinngitter eingebaut wurde. Diese Aussage wurde bestätigt durch die Messungen von BUSCH und MOOSER (loc. cit.), die auf ähnliche Zahlen führen.

7.52. *Verunreinigung durch Mg-Atome.*

α -Sn mit Mg-Verunreinigungen ist ein Elektronenleiter, dessen Hallkonstante im Gebiet der tiefen Temperaturen nur unwesentlich von der des reinen Materials abweicht. Dagegen nimmt bei hohen Temperaturen die Hallkonstante unter dem Einfluss steigender Legierungskonzentrationen deutlich ab.

Wir schliessen aus diesem Verhalten, dass die zweiwertigen Mg-Atome nicht oder nur zu einem kleinen Teil als elektrisch wirksame Störstellen in das Diamantgitter eingebaut wurden. Die Abnahme der Hallkonstanten ist als eine Folge der Angleichung der Elektronen- und Löcherbeweglichkeit ($c \rightarrow 1$) zu betrachten.

7.53. *Der Einfluss von Al-Störstellen.*

Wie stark sich die Hallkonstante ändert, wenn die Verunreinigungen wirklich in das Grundgitter eingebaut werden, zeigen die Tieftemperaturmessungen an den Präparaten, die Al enthalten.

Nach den in Figur 3 zusammengestellten Resultaten nimmt die Hallkonstante im Störleitungsgebiet proportional dem Anteil an zulegiertem Aluminium ab. Wie die Tabelle zeigt, ergibt die Aus-

¹⁾ C. S. HUNG, Phys. Rev. **79**, 727 (1950).

wertung eine befriedigende Übereinstimmung zwischen der Anzahl der zulegierten Al-Atome und der Akzeptorenkonzentration, wie sie aus der gemessenen Hallkonstanten berechnet wurde.

Entsprechend den grossen Löcherkonzentrationen sind die Proben Al22 bis Al24 schon unterhalb 200°K ziemlich stark entartet. Der Einfluss geringerer Störstellenkonzentrationen ist dargestellt in Figur 4 an den Proben Al31 bis Al34. Da das Ausgangsmaterial α -Sn2 und α -Sn3 einander fast vollständig entspricht, können die beiden Reihen zu einer einzigen Legierungsserie zusammengefasst werden. Interessant ist der schon in 3.1 erwähnte Vorzeichenwechsel der Hallkonstanten zwischen den Präparaten Al32 und Al33. Für die Probe Al33 ist entsprechend dem Verhalten im Übergangsgebiet von Stör- zu Eigenleitung ein Vorzeichenwechsel zu erwarten bei ungefähr 285°K. Da in diesem Temperaturbereich die Löcher- und Elektronenkonzentration praktisch schon fast gleich gross ist, ergibt sich aus 7.2, dass auch die Beweglichkeiten annähernd gleich gross sein müssen. Dies entspricht aber dem in 7.2 berechneten Beweglichkeitsverhältnis von 1,2 für α -Sn2.

Bez.	Leg. konz.	Störstellenkonzentration		Art der Störltg.
		untere Grenze	obere Grenze	
α -Sn 1	—	$7,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	} unsicher	Elektronen-leiter
α -Sn 2	—	$3,0 \cdot 10^{17}$		
α -Sn 3	—	$3,0 \cdot 10^{17}$		
Al 31	$4,0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{17}$		
Al 32	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2,4 \cdot 10^{17}$		
Al 33	$3,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	Löcher-leiter
Al 34	$6,3 \cdot 10^{18}$	$4,8 \cdot 10^{18}$	$9,4 \cdot 10^{18}$	
Al 21	$6,3 \cdot 10^{18}$	—	—	
Al 22	$1,2 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{19}$	$2,1 \cdot 10^{19}$	
Al 23	$2,6 \cdot 10^{19}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	$3,5 \cdot 10^{19}$	
Al 24	$6,5 \cdot 10^{19}$	$4,5 \cdot 10^{19}$	$8,8 \cdot 10^{19}$	

Für die Proben Al 22–Al 24 ist die Entartung berücksichtigt im Fall der thermischen Streuung.

Mit steigender Störstellenkonzentration nimmt die Aktivierungsenergie entsprechend der beginnenden Überlappung der Wellenfunktionen der Störatome ab, um bei ungefähr $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ganz zu verschwinden. Eine semiquantitative Erklärung findet sich in der Arbeit von PEARSON und BARDEEN¹⁾ über den Leitungsmechanismus des Siliciums.

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

7.54. Der Einfluss der unvollständigen Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ auf die Störstellenkonzentration.

Den Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Grösse der Hallkonstanten (und damit auch auf die Störstellenkonzentration) zeigt Figur 18. Diese Messungen wurden ausgeführt an spektroskopisch reinem α -Sn1 (Hallkonstante, Kurve 1).

Das Präparat wurde nach der 1. Messung in 10 min auf 30°C erwärmt, anschliessend während 10 min auf dieser Temperatur gehalten und dann sofort in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

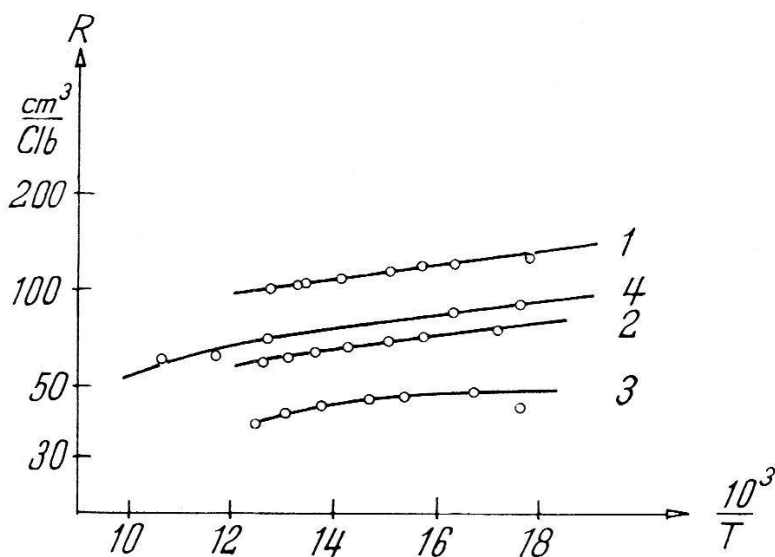


Fig. 18.

Einfluss der unvollständigen Umwandlung in α -Sn auf die Grösse der Hallkonstanten.

Aus der folgenden Messung wurden die Punkte der Kurve 2 bestimmt. Ein Vergleich mit der Messung 1 zeigt, dass die Hallkonstante um einen Faktor 1,6 abgenommen hat. Also ist die Störstellenkonzentration um den gleichen Faktor gestiegen.

Zwischen Messung 2 und 3 wurde das Präparat in 3 min auf 30°C erwärmt, wieder 10 min auf dieser Temperatur belassen und anschliessend wieder in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

Durch diese zweite Temperaturbehandlung ist die Hallkonstante erneut um den gleichen Faktor verkleinert worden, und zudem verläuft die Kurve nunmehr bei den tiefsten Temperaturen fast völlig horizontal.

Während 83 Std. wurde die Probe anschliessend bei ungefähr -70°C aufbewahrt und dann wiederum gemessen (Kurve 4). In dieser Zeitspanne ist die Störstellenkonzentration um den Faktor 1,8 zurückgegangen.

Es scheint uns, dass es mit dieser einfachen Methode im Falle des grauen Zinns möglich ist, für kürzere Zeit beliebige Störstellenkonzentrationen zu realisieren und auf verschiedene Arten zu untersuchen.

7.6. Die magnetische Widerstandsänderung bei tiefen Temperaturen.

Da in diesem Temperaturbereich normalerweise nur noch eine Art von Ladungsträgern berücksichtigt werden muss, geht 6.24a über in

$$B(T) = (R_H \sigma)^2 \left\{ \frac{\bar{\tau}^3}{\bar{\tau}^3} - \left(\frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}^2} \right)^2 \right\} \left(\frac{\bar{\tau}^2}{\bar{\tau}^2} \right)^2,$$

eine Beziehung, die schon von FROEHLICH¹⁾ angegeben wird. Für die reinen Streutypen ergibt sich:

7.61. Thermische Streuung.

In diesem Falle ist, wie schon früher gezeigt wurde,

$$\bar{\tau}^3/\bar{\tau}^3 = 9\pi/16 \quad \text{und} \quad \bar{\tau}^2/\bar{\tau}^2 = 3\pi/8,$$

so dass
$$B(T) = \frac{4-\pi}{\pi} (R_H \cdot \sigma)^2 = (0,61 \cdot b)^2.$$

Nach dieser Gleichung wurden die von uns früher veröffentlichten Angaben über die Beweglichkeiten berechnet (BWZ., loc. cit.). Da im Tieftemperaturgebiet, wo wirklich nur mit einer Trägerart gerechnet werden muss, die thermische Streuung sicherlich nur einen kleinen Beitrag zum ganzen Streuprozess liefert, ist die Berechnung grundsätzlich falsch.

7.62. Streuung an ionisierten Störstellen.

Bei diesem Streuprozess ist, wie auch schon erwähnt wurde, die mittlere Relaxationszeit proportional der dritten Potenz der Ladungsträgersgeschwindigkeit. Für die gesuchten Mittelwerte erhalten wir dadurch

$$\bar{\tau}^3/\bar{\tau}^3 = \frac{120\pi}{64} = 5,9 \quad \text{und} \quad (\bar{\tau}^2/\bar{\tau}^2)^2 = \left(\frac{315\pi}{512} \right)^2 = 3,74.$$

Der temperaturabhängige Anteil der magnetischen Widerstandsänderung geht damit über in

$$B(T) = 0,58 \cdot (R_H \cdot \sigma)^2 = 2,16 \cdot b^2.$$

Wir können nun auf Grund dieses Zusammenhangs versuchen, die berechneten Werte der elektrischen Leitfähigkeit zu kontrollieren,

¹⁾ H. FROEHLICH, „Elektronentheorie der Metalle“, Springer 1936.

und benützen als Vergleichspräparat Al22. Die interessierenden Daten sind:

$$B(T) = 1,6 \cdot 10^6 \text{ (cm)}^4/(\text{Vs})^2 \quad \text{und} \quad R_H = 0,55 \text{ cm}^3/\text{Clb},$$

und damit erhalten wir für die gesuchte Störleitfähigkeit

$$\sigma = 2,9 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1},$$

während früher $1,9 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ berechnet wurde (Fig. 11). Die entsprechenden Daten für die Probe Bi11 lauten:

$$B(T) = 3,5 \cdot 10^8 \text{ (cm)}^4/(\text{Vs})^2 \quad \text{und} \quad R_H = 16 \text{ cm}^3/\text{Clb},$$

so dass daraus für die Störleitung ein Wert von $1,55 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ folgt, während Figur 11 $1,9 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ entnommen wird.

Die Übereinstimmung dieser beiden Berechnungsarten ist also durchaus befriedigend.

7.63. Streuung an neutralen Störstellen.

Der Einfluss dieses Streumechanismus ist insofern überraschend, als überhaupt keine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit auftreten sollte. Nach ERGINSOY (loc. cit.) ist ja die Relaxationszeit von der Energie der Ladungsträger unabhängig, so dass immer $\bar{\tau}^n = \tau^n$ ist, was das Verschwinden von $B(T)$ zur Folge hat. Das graue Zinn ist wegen der ausserordentlich geringen Störstellenaktivierungsenergie leider nicht geeignet, diesen Effekt zu untersuchen, da die Störstellen bis zu tiefsten Temperaturen fast vollständig ionisiert bleiben.

8. Vergleich mit frühern Messungen.

Die erste Abschätzung der Grösse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit resultiert aus unsern Messungen an Hochfrequenzspulen mit α -Sn-Kern. Wir (BWZ., loc. cit.) berechneten daraus für die Umwandlungstemperatur den Wert $\sigma = 4,4 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und stellten fest, dass er sicher zu gross sei.

Später veröffentlichte KENDALL (loc. cit.) das Ergebnis seiner Gleichstrommessungen an α -Sn-Brocken mit $\sigma = 2,5 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für die gleiche Temperatur. Auch dieser Wert wird vom Autor als nur approximativ bezeichnet, da der Querschnitt und die Elektrodenflächen des Brockens schlecht definiert waren (vgl. 5.3).

Nach unsern Messungen beträgt die elektrische Leitfähigkeit am Umwandlungspunkt $2,7 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, was zeigt, dass die Streuung der frühern Messungen nicht erheblich ist.

Verglichen mit den hier zusammengestellten Resultaten scheint den russischen Angaben von BLUM und GORYUNOWA¹⁾ über die Grösse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit nur ein geringer Wert zuzukommen. Ihre Zahlen sind mit σ (20°C) = $28 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und σ (−195°C) = $16,3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ so klein, dass angenommen werden muss, die Messungen seien als reine Strom-Spannungsmessungen an Presskörpern durchgeführt worden. Beim grauen Zinn liefert diese Methode jedoch mindestens zehn- bis fünfzigmal zu kleine Werte.

Diese Vermutung wird noch gestützt durch die Angaben über die Hallkonstante: R_H (20°C) = $-0,32 \text{ cm}^3/\text{C}lb$ und R_H (−195°C) = $-12 \text{ cm}^3/\text{C}lb$, die in ihrer Grösse denen unserer Präparate entsprechen.

Aus der Auswertung geht hervor, dass der Wert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, trotzdem die Messungen nur an pulverförmigem Material ausgeführt werden konnten, feststeht. Was den Leitungsmechanismus betrifft, bestehen zum Teil noch wesentliche Unklarheiten. Es betrifft dies vor allem die Trägerbeweglichkeiten mit ihrer Temperaturabhängigkeit und die effektive Masse der Ladungsträger. Hier erhebt sich ebenfalls die Frage nach dem Temperaturgang der Freiheitszahlen. Eine Lösung kann aber erst ins Auge gefasst werden, wenn es gelingt, über die Zustandsdichte der Ladungsträger in der Umgebung der Bandränder verbindliche Aussagen zu machen.

Die Autoren danken Herrn Prof. P. SCHERRER für die Überlassung experimenteller Hilfsmittel, ferner der Eidg. Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem Aluminiumfonds Neuhausen für die finanzielle Unterstützung ihrer Arbeiten.

¹⁾ A. BLUM und N. A. GORYUNOWA, Dokl. Akad. Nauk. USSR. **75**, 367 (1950), zusammengefasst in: Physics Abstracts 1951, Nr. 3525.