

# Über die Halbleitereigenschaften des Magnesiumarsenids Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Autor(en): **Pigo, Krzysztof**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **41 (1968)**

Heft 6-7

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113976>

## **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.

## Über die Halbleitereigenschaften des Magnesiumarsenids $\text{Mg}_3\text{As}_2$

von **Krzysztof Pigoń**

Lehrstuhl für physikalische Chemie, Technische Hochschule, Wrocław, Polen

(18. I. 68)

*Zusammenfassung.* Es wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Hallkonstante in Abhängigkeit von der Temperatur an polykristallinen Proben von  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  gemessen. Magnesiumarsenid ist ein n-Typ Halbleiter mit breiter verbotener Zone ( $\Delta\varepsilon = 2,2 \div 2,9$  eV) und geringer Beweglichkeit der Ladungsträger (etwa  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ). Der Temperaturkoeffizient der Breite der verbotenen Zone beträgt  $-9 \cdot 10^{-4} \text{ eV}/^\circ$ .

Anhand der Zusammenstellung der Literaturdaten über die Bildungsenthalpien und die Breite der verbotenen Zone der Phosphide und Arsenide der Metalle der zweiten Gruppe wurde eine lineare Beziehung zwischen diesen Grössen festgestellt. Eine ähnliche Beziehung gilt auch für Antimonide und Bismutide dieser Metalle.

Die elektrischen Eigenschaften des Magnesiumantimonids [3] und Magnesiumbismutids [8] der Formel  $\text{Mg}_3\text{X}_2$  waren schon vor ein paar Jahren untersucht. Sowohl  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$ , wie vermutlich auch  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  weisen ein anomales Beweglichkeitsverhältnis auf:  $b_n/b_p < 1$ . Dieselbe Anomalie findet man auch bei den verwandten Zinkverbindungen  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  [14] und  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  [37] vor. Es schien deswegen interessant, die Halbleitereigenschaften des bisher nicht untersuchten Magnesiumarsenids  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  zu untersuchen.

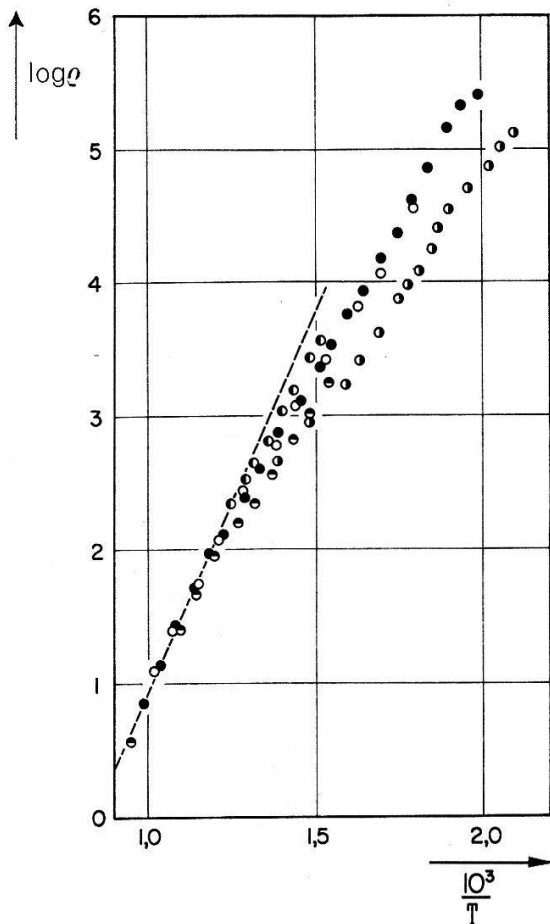
Nach ZINTL und HUSEMANN [42] kristallisiert  $\alpha$ - $\text{Mg}_3\text{As}_2$  im Anti- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Gitter ( $D5_3$ ). Die kubisch-raumzentrierte Elementarzelle mit  $a_0 = 12,33 \text{ \AA}$  gehört der Raumgruppe  $T_h^7$  an und enthält 16 Molekeln. JUZA und KROEBEL [6] haben eine hexagonale Hochtemperatur-Modifikation ( $\beta$ - $\text{Mg}_3\text{As}_2$ ) gefunden, die jedoch beim Abkühlen in wenigen Sekunden in die unterhalb  $1000^\circ$  stabile  $\alpha$ -Form übergeht. Die Anwesenheit der  $\beta$ -Phase in unseren Präparaten kann man daher ausschliessen. Die Angabe von NATTA und PASSERINI [12] über die Schmelztemperatur des  $\alpha$ - $\text{Mg}_3\text{As}_2$  ist irrtümlich; in Wirklichkeit schmilzt diese Verbindung nicht bei etwa  $800^\circ$ , sondern erst oberhalb  $1200^\circ$ . Gegen Wasser ist Magnesiumarsenid unbeständig und wird schon an feuchter Luft rasch zersetzt.

Das Magnesiumarsenid wurde in direktem Umsatz von den Elementen hergestellt. Es wurde dabei Magnesium (99,98%) in Form feiner Späne sowie das mittels mehrmaliger Vakuumsublimation gereinigte Arsen im geringen Überschuss angewandt. Die Ausgangsstoffe wurden im Graphittiegel, der in einer evakuierten Quarzampulle eingeschlossen war, auf etwa  $700$ – $800^\circ$  einige Stunden lang erhitzt. Das bei solchen Bedingungen mitgebildete Magnesiumarsenid  $\text{MgAs}_4$  [15] wurde unter mehrstündigem Erhitzen im Vakuum bei einer Temperatur von  $600^\circ$  vollständig in  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  überführt, wobei Arsen abgegeben wurde. Das erhaltene Produkt wurde im Hochtemperatur-Druckofen [2] unter 10 Atü Argon umgeschmolzen und in einen Graphittiegel einge-

gossen, wobei die als Messelektroden dienenden Molybdändrähte in die Probe hineingeschmolzen wurden.

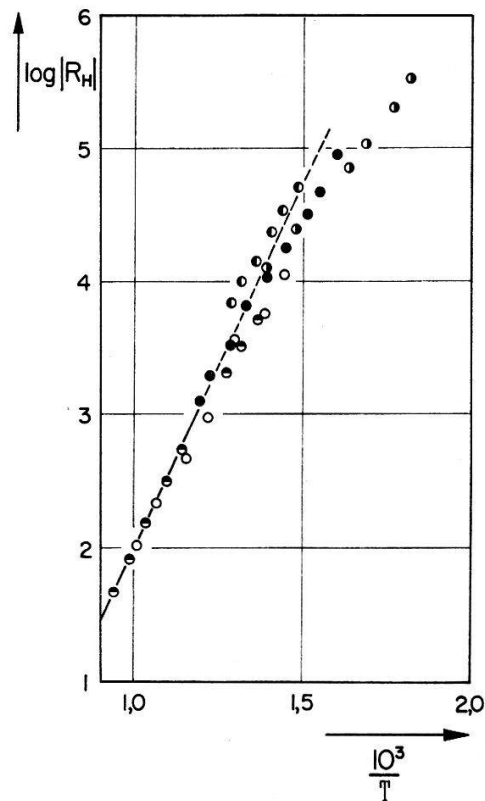
An den auf rechtwinklige Form geschliffenen Proben wurde die elektrische Leitfähigkeit und die Hallkonstante im Vakuum im Temperaturbereich von 200–800°C gemessen. Es diente dazu eine Wechselstromapparatur, die im wesentlichen der von DAUPHINEE und MOOSER [4] ähnlich war. Wegen der Hochohmigkeit der Proben waren Messungen bei niedrigeren Temperaturen nicht möglich.

Die Resultate sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben.



Figur 1

Spezifischer Widerstand von polykristallinen Proben des Magnesiumarsenids  $Mg_3As_2$ .



Figur 2

Hallkonstante von polykristallinen Proben des Magnesiumarsenids  $Mg_3As_2$ . Die Messpunkte für verschiedene Proben sind gleich wie in Figur 1 bezeichnet.

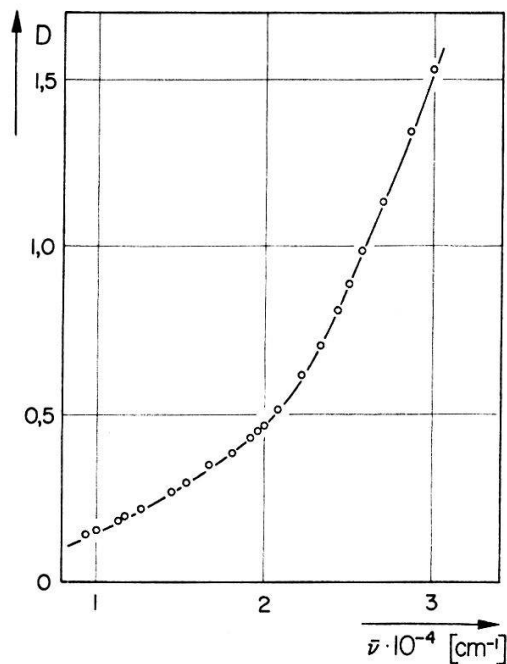
Im ganzen Temperaturbereich waren die  $R_H$ -Werte negativ. Die Quotienten  $R_H/\rho$  liegen zwischen 10 und 20  $cm^2 V^{-1} sec^{-1}$  und weisen keine merkliche Temperaturabhängigkeit auf. Da die Proben polykristallin waren, darf man diesen Werten keine zu grosse Bedeutung zuschreiben.

Wie man aus den Diagrammen ersieht, liegt es nahe, bei höheren Temperaturen Eigenleitung anzunehmen. Für die Breite der verbotenen Zone erhält man dann aus Leitfähigkeits- und Hallkonstantenmessungen übereinstimmend den Wert 2,2 eV.

Es wurde auch das Absorptionsspektrum des  $Mg_3As_2$  an dünnen im Vakuum aufgedampften Schichten bestimmt. Nach dem Aufdampfen wurden die Küvetten unter

Vakuum zugeschmolzen und das Absorptionsspektrum im Beckman-Spektrophotometer aufgenommen. Figur 3 zeigt eines von den erhaltenen Spektren.

Da die Bildungswärme des  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  sehr gross ist ( $-96$  kcal/Mol [1]) darf man annehmen, dass die Verbindung ohne Zersetzung verdampft, was auch die Abwesenheit der Absorptionsbande des Arsens im Ultrarot beweist. Zeichnet man die Absorptionskurve im Koordinatensystem:  $D^{1/2} = f(\bar{\nu})$  ( $D$  = optische Dichte), so erhält man zwei Geraden, die sich bei  $\bar{\nu} = 2,08 \cdot 10^4$   $\text{cm}^{-1}$  schneiden. Dieser Wert wurde, mit gewisser Willkür, als die Lage der Absorptionskante genommen und daraus wurde die Breite der verbotenen Zone errechnet ( $2,6$  eV). Vergleicht man diesen Wert mit dem in elektrischen Messungen gefundenen ( $2,2$  eV), so findet man, dass der letztere zu niedrig ist, destomehr als er dem absoluten Nullpunkt entspricht und die Absorptionskante des  $\text{Mg}_3\text{As}_2$  mit fallender Temperatur sich deutlich nach kürzeren Wellen verschiebt. In einem unabhängigen Versuch wurde diese Verschiebung auf  $-9 \cdot 10^{-4}$  eV/° abgeschätzt. Es ist also möglich, dass das Eigenleitungsgebiet in unseren Messungen noch nicht erreicht wurde. Leider waren die Messungen bei höheren Temperaturen wegen des Verdampfens der Präparate undurchführbar.



Figur 3

Absorptionsspektrum einer aufgedampften Schicht des Magnesiumarsenids.

Auf einen möglichen Zusammenhang zwischen der Breite der verbotenen Zone und den thermochemischen Grössen des Halbleiters wurde schon manchmal hingewiesen [13, 18, 22, 24]. Die Hauptschwäche dieser Versuche liegt jedoch im Mangel an zuverlässigen thermochemischen Daten. Eine möglichst vollständige Zusammenstellung der Bildungsenthalpien ( $\Delta H_{298}^0$ ) für  $\text{M}_3\text{X}_2$ -Verbindungen ( $\text{M}$  = Metall der zweiten Gruppe,  $\text{X}$  = P, As, Sb, Bi) mit bekannten Halbleitereigenschaften bringt die Tabelle.

Die Bildungsenthalpien wurden meistens kalorimetrisch, unter Anwendung des Hess'schen Satzes [1, 7, 25, 26, 28, 29], aus EMK-Messungen [5, 21, 31] und aus der

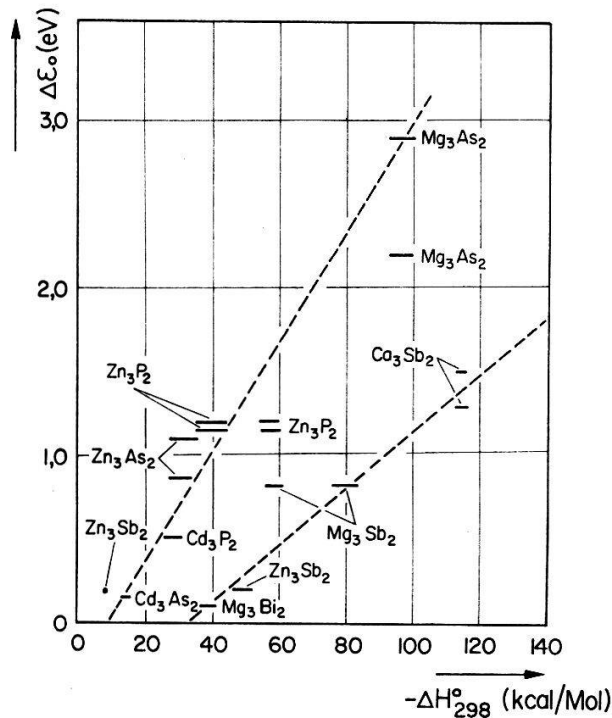
Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes [20, 39] ermittelt. Eine direkte kalorimetrische Bestimmung von Bildungswärme wurde nur selten ausgeführt [9, 10]. Die älteren, zum Teil in der Tafel nicht miterfassten Werte, die nach dieser Methode bestimmt wurden, sind zu niedrig (vermutlich wegen des unvollständigen Ablaufes der Reaktion im Kalorimeter).

Tabelle  
Bildungsenthalpie und Breite der verbotenen Zone für  $M_3X_2$ -Verbindungen

Verbindung	Kristallsystem	$\Delta H_{298}^0$ (kcal/Mol)	$\Delta \epsilon_0$ (eV)	
$Be_3Sb_2$	?	?	0,67	[36]
$Mg_3As_2$	kubisch	- 96 $\pm$ 3 [1]	2,2; 2,9	diese Arbeit
$Mg_3Sb_2$	hexagonal	- 79 $\pm$ 4 [10, 25] - 57,0 $\pm$ 1,5 [5]	0,82	[3]
$Mg_3Bi_2$	hexagonal	- 37,5 $\pm$ 2 [9,27]	0,1	[8]
$Ca_3Sb_2$	?	- 114 $\pm$ 1 [29]	1,4 $\pm$ 0,1	[34]
$Zn_3P_2$	tetragonal	- 55,0 $\pm$ 1,3 [7] - 39,5 $\pm$ 5 [20]	1,15 1,20	[11] [40]
$Zn_3As_2$	tetragonal	- 30,5 $\pm$ 3 [1] - 32,6 $\pm$ 1,2 [31]	0,86 1,1	[14] [30]
$Zn_3Sb_2$ ( $\epsilon$ -Phase)	?	- 7,3 [10] - 48,0 $\pm$ 1,3 [26]	0,2	[37]
$Cd_3P_2$	tetragonal	- 27,4 $\pm$ 2,0 [28]	0,52	[41]
$Cd_3As_2$	tetragonal	- 14,5 $\pm$ 3,0 [39]	0,14 0,15	[32] [23]
$Cd_3Sb_2$	monoklin	- 13,4 $\pm$ 0,7 [31] + 7,8 [21] - 4,0 $\pm$ 1 [38] - 13,9 $\pm$ 1,8 [28]	0,42 0,7 ? instabil keine Halbleiter- eigenschaften	[43] [35] [17,19] [16]
$Hg_3Sb_2$	?	?	3,8 $\pm$ 0,2	[33]

Figur 4 zeigt den Zusammenhang zwischen der Breite der verbotenen Zone ( $\Delta \epsilon_0$ ) und der Bildungsenthalpie für  $M_3X_2$ -Verbindungen.

Man ersieht eine ziemlich gute lineare Abhängigkeit beider Größen voneinander, wobei jedoch Phosphide und Arsenide eine getrennte Stellung von den Antimoniden und Bismutiden einnehmen. Eine mögliche Ursache dafür kann die Verschiedenheit der Gittertypen in beiden Verbindungsgruppen bilden. Da sich das kubische Magnesiumarsenid in dieser Hinsicht von anderen Arseniden und Phosphiden unterscheidet, die im tetragonalen System kristallisieren, darf man sich anhand dieser Beziehung über die Richtigkeit beider in dieser Arbeit ermittelten Werte nicht entscheidend äussern. Würde die Breite der verbotenen Zone 2,2 eV betragen, dann müsste man feststellen, dass im Magnesiumarsenid  $Mg_3As_2$  im Gegensatz zu den Verbindungen  $Mg_3Sb_2$  und  $Zn_3As_2$  kein anomales Beweglichkeitsverhältnis zu finden ist.



Figur 4

Zusammenhang zwischen der Bildungswärme und der Breite der verbotenen Zone für  $M_3X_2$ -Verbindungen.

Der wesentliche Teil dieser Arbeit wurde im Institut für Festkörperphysik der ETH ausgeführt. Herrn Professor Dr. G. BUSCH bin ich für seine grosszügige Bereitstellung der Institutsmittel sowie für sein reges Interesse an dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Ich möchte auch der Ford-Stiftung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums meinen Dank aussprechen.

### Literaturverzeichnis

- [1] S. M. ARIYA, M. P. MOROZOVA, KHUAN TSI-TAO, E. VOLF, Zh. obshch. Khim. 27, 293 (1957).
- [2] G. BUSCH, F. HULLIGER, U. WINKLER, Helv. phys. Acta 27, 74 (1954).
- [3] G. BUSCH, F. HULLIGER, U. WINKLER, Helv. phys. Acta 27, 195, 249 (1954).
- [4] T. M. DAUPHINEE, E. MOOSER, Rev. scient. Instrum. 26, 660 (1955).
- [5] V. N. EREMENKO, G. M. LUKASHENKO, Zh. neorg. Khim. 9, 1552 (1964).
- [6] R. JUZA, R. KROEBEL, Z. anorg. allg. Chem. 331, 187 (1964).
- [7] N. KARVELIS, Vilniaus Univ. Mokslo Darbai, Chemija, 28, 110, 119 (1959); C. A. 54, 10491 b, c.
- [8] A. K. KIKOIN, G. D. FEDOROV, Izv. A. N. USSR, Ser. fiz. 20, 1501 (1956).
- [9] O. KUBASCHEWSKI, J. A. CATTERALL, *Thermochemical Data of Alloys*, (Pergamon Press, London 1956).
- [10] O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS, *Metallurgische Thermochemie*, VEB Technik, Leipzig (1959).
- [11] J. LAGRENAUDIE, J. phys. radium 16, 234 (1955).
- [12] G. NATTA, L. PASSERINI, Gazz. chim. ital. 58, 541 (1928).
- [13] P. P. OTOPKOV, A. M. EVSEEV, Zh. fiz. Khim. 34, 815 (1960).
- [14] K. PIGOŃ, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 9, 751 (1961).
- [15] K. PIGOŃ, Helv. chim. Acta 44, 30 (1961).
- [16] M. PROTOPOESCU, D. DRIMER, E. FOKT, Acad. rep. populare Romine, Studi cercetari met. 4, 311 (1959); C. A. 54, 10539 b.
- [17] V. I. PSAREV, K. A. DOBRYDEN, Fizika Metall. 18, 47 (1964); C. A. 61, 10396 d.
- [18] W. RUPPEL, A. ROSE, H. J. GERRITSEN, Helv. phys. Acta 30, 238 (1957).

- [19] E. SCHEIL, H. BAACH, Z. Metallk. 50, 386 (1959).  
 [20] R. C. SCHOONMAKER, A. R. VENKITARAMAN, P. K. LEE, J. Phys. Chem. 71, 2676 (1967).  
 [21] H. SELTZ, B. J. DE WITT, J. Am. chem. Soc. 60, 1305 (1938).  
 [22] S. A. SEMENKOVITCH, Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 442 (1964).  
 [23] N. SEXER, Phys. Status Sol. 21, 225 (1967).  
 [24] K. A. SHAFIROV, Dokl. Akad. Nauk aserb. SSR, 19, 23 (1963); C. A. 59, 10872g.  
 [25] S. A. SHCHUKAREV, S. M. ARIYA, A. I. LOKHTIN, Westn. Leningr. Gos. Univ. No. 2, 121 (1953).  
 [26] S. A. SHCHUKAREV, M. P. MOROZOVA, YU. P. SAPOZHNIKOV, Zh. obshch. Khim. 26, 304 (1956).  
 [27] S. A. SHCHUKAREV, M. P. MOROZOVA, KHO-YN KAN, Zh. obshch. Khim. 27, 289 (1957).  
 [28] S. A. SHCHUKAREV, M. P. MOROZOVA, M. M. BORTNIKOVA, Zh. obshch. Khim. 28, 3289 (1958).  
 [29] S. A. SHCHUKAREV, M. P. MOROZOVA, MYAO-SYN LI, Zh. obshch. Khim. 29, 3142 (1959).  
 [30] G. A. SILVEY, V. J. LYONS, V. J. SILVESTRI, J. Electrochem. Soc. 108, 653 (1961).  
 [31] E. M. SMOLYARENKO, Dissertation (Minsk, 1967).  
 [32] W. TRZEBIATOWSKI, W. ŻDANOWICZ, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 8, 511 (1960).  
 [33] YA. A. UGAI, V. L. GORDIN, Zh. neorg. Khim. 7, 703 (1962).  
 [34] YA. A. UGAI, N. V. KOLOSONOV, R. L. FOGELSON, G. S. TKACHEVA, Zh. neorg. Khim. 7, 930 (1962).  
 [35] YA. A. UGAI, E. P. DOMASHEVSKAYA, T. A. MARSHAKOVA, Zh. strukt. Khim. 4, 250 (1963).  
 [36] YA. A. UGAI, V. L. GORDIN, V. Z. ANOKHIN, Zh. neorg. Khim. 9, 219 (1964).  
 [37] YA. A. UGAI, E. M. AVERBAKH, V. V. LAVROV, Khim. Svyaz v Poluprov. i Tverd. Telakh, Inst. Fiz. Tverd. Tela i Poluprov. Akad. Nauk Belorusk. SSR, 1965, 288; C. A. 64, 4394a.  
 [38] F. WEIBKE, O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemie der Legierungen* (Springer, Berlin 1943).  
 [39] J. B. WESTMORE, K. H. MANN, A. W. TICKNER, J. Phys. Chem. 68, 606 (1964).  
 [40] W. ŻDANOWICZ, Z. HENKIE, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 12, 729 (1964).  
 [41] W. ŻDANOWICZ, A. WOJAKOWSKI, Phys. Status Sol. 8, 569 (1965).  
 [42] E. ZINTL, HUSEMANN, Z. phys. Chem. B 21, 138 (1933).  
 [43] T. A. ZYUBINA, Sb. Nauch. Rab. Aspir. Voronezh. Gos. Univ. No. 2, 73 (1965); C. A. 64, 89307.

## Spin-Korrelationen in $\text{EuS}^1$ )

von **A. Quattropani** und **C. P. Enz**

Institut de Physique Théorique, Université de Genève

(30. IV. 68)

Die Spin-Korrelationen  $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_l \rangle_T$  eines Ferromagneten im kritischen Gebiet sind theoretisch sehr schwierig zu bestimmen. Von der experimentellen Seite ist es jedoch möglich, gewisse Informationen darüber zu erhalten, was wir in der vorliegenden Mitteilung demonstrieren wollen.

Wir interessieren uns hier für den Fall eines Heisenberg-Modells, wie es z. B. in den Europiumchalkogeniden gut realisiert ist.

Rys et al. [1] haben gezeigt, dass der Busch-Wachter-Effekt [2] für  $T > T_c$  sich direkt durch die Spin-Korrelationen  $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_l \rangle_T$  ausdrücken lässt. In diesem Temperatur-

<sup>1</sup>) Mit Unterstützung des schweizerischen Nationalfonds.