

Halbleitereigenschaften des Lanthankobaltit

Von P. GERTHSEN und K. H. HÄRDTL

Aus dem Philips-Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aachen
(Z. Naturforsch. 17 a, 514–521 [1962]; eingegangen am 23. März 1962)

Thermokraft, elektrische Leitfähigkeit und HALL-Effekt unterschiedlich dotierter n- und p-leitender LaCoO_3 -Proben wurden über einen größeren Temperaturbereich gemessen. Die Meßergebnisse konnten mit dem Modell des „kleinen Polaron“ gedeutet werden, nach dem die Transporteigenschaften durch thermisch aktivierte Platzwechsel der Ladungsträger zwischen benachbarten lokalisierten Elektronenniveaus bestimmt sind.

Die Halbleitereigenschaften einer Reihe oxydischer Verbindungen der Übergangsmetalle können mit den gewohnten Vorstellungen des Bändermodells nicht gedeutet werden. Die für die elektrische Leitung verantwortlichen Ladungsträger verhalten sich hier nicht wie ein Gas quasifreier Teilchen, sondern befinden sich in lokalisierten Niveaus. Die Diffusivität – und damit die elektrische Leitfähigkeit – beruht auf thermisch aktivierten Platzwechseln der Ladungsträger zwischen benachbarten Niveaus.

Beispiele für dieses Verhalten sind die folgenden Verbindungen: NiO^{1-4} , $\text{CoO}^{1,3}$, MnO^3 , CuO^3 , Fe_2O_3^5 , $\text{CoFe}_2\text{O}_4^6$, $\text{LaFeO}_3^{7,8}$, $\text{LaMnO}_3^{7,9,10}$, CaMnO_3^{11} und das im folgenden ausführlich beschriebene LaCoO_3^{12} .

Das Versagen des Bändermodells in seiner gewohnten Form läßt sich verstehen, wenn man die Halbleitereigenschaften dieser Stoffe den 3d-Elektronen der Übergangssionen zuschreibt. Der schwache Elektronenaustausch zwischen den wenig überlappenden atomaren 3d-Termen verhindert die Ausbildung eines breiten Bandes. Schematisch ist das Bändermodell für diese Stoffe in Abb. 1 dargestellt (vgl. Anm.²). Leitungsband L und Valenzband V sind durch eine breite verbotene Zone von einigen eV voneinander getrennt. Das gefüllte Valenzband V dieser überwiegend ionogen gebundenen Oxyde ist ein mit den 2-wertig negativen Sauerstoffionen assoziiertes 2p-Band, wogegen das unbesetzte Leitungsband L beispielsweise ein 4s-Band der Kationen sein kann.

Im Bereich der Energielücke zwischen diesen breiten Bändern sind nun die schmalen nicht überlappenden 3d-Teilbänder (bzw. Folgen atomarer 3d-Terme) angeordnet. Dabei ist im Kristall die Entartung der 3d-Terme wenigstens teilweise aufgehoben. Von diesen schmalen 3d-Bändern interessieren hier jedoch nur das energetisch höchstgelegene der besetzten und das energetisch tiefste der unbesetzten Bänder, welche in Abb. 1 eingezeichnet sind. Die im

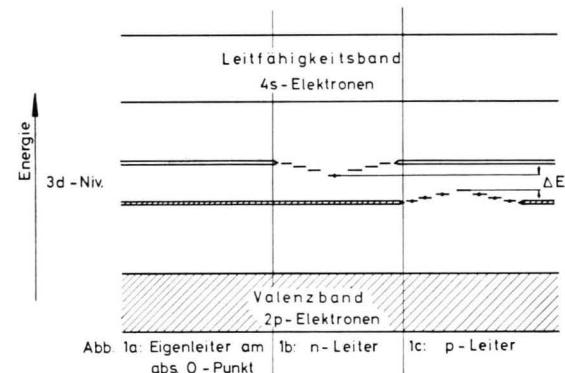


Abb. 1. Bändermodell des Polaronenhalbleiters.

folgenden beschriebenen Halbleitereigenschaften des LaCoO_3 spielen sich in diesem inneren Bänderschema der 3d-Elektronen ab. Die Energieabstände zwischen diesen schmalen 3d-Bändern und den breiten Bändern V und L sind hier derart groß, daß die thermisch angeregte Ladungsträgerdichte in den Bändern V und L vernachlässigbar ist.

¹ E. J. W. VERWEY, P. W. HAALIJMAN, F. C. ROMELIN u. G. W. VAN OOSTERHOUT, Philips Res. Rep. **5**, 173 [1950].

² F. J. MORIN, Phys. Rev. **93**, 1199 [1954].

³ R. R. HEIKES u. W. D. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **26**, 582 [1957].

⁴ S. VAN HOUTEN, Phys. Chem. Solids **17**, 7 [1960].

⁵ F. J. MORIN, Phys. Rev. **83**, 1005 [1951]; **93**, 1195 [1954].

⁶ G. H. JONKER, J. Phys. Chem. Solids **9**, 165 [1959].

⁷ G. H. JONKER, Physica **20**, 1118 [1954].

⁸ J. S. WAUGH, Tech. Rep. **152**, Mass. Inst. Techn. Lab. Insul. Res. 1960.

⁹ J. H. VAN SANTEN u. G. H. JONKER, Physica **16**, 599 [1950].

¹⁰ J. VOLGER, Physica **20**, 49 [1954].

¹¹ R. C. MILLER, R. R. HEIKES u. R. MAZELSKY, J. Appl. Phys. Suppl. **32**, 10, 2202 [1961].

¹² G. H. JONKER u. J. H. VAN SANTEN, Physica **19**, 120 [1953].



Abb. 1 a kennzeichnet in diesem Sinne den Eigenhalbleiter am absoluten Nullpunkt. Mit Rücksicht auf die *vollständige* Besetzung bzw. Vakanz dieser schmalen Bänder ist hier die Anwendung des Bandbegriffs im üblichen Sinne erlaubt. Im Störstellenhalbleiter sowie im Eigenhalbleiter bei endlichen Temperaturen führt jedoch die Polarisation des Kristallgitters durch ein Elektron oder Defektelektron infolge Bildung eines „kleinen Polaron“ zu einer drastischen Modifizierung des Bandverhaltens^{13, 14}. Der Ladungsträger wird nämlich an die von ihm erzeugte Gitter-Polarisationswolke mit einer Energie gebunden, die mit zunehmender Lokalisierung des Ladungsträgers ansteigt und im Falle seiner Lokalisierung auf atomare Dimensionen sogar Werte der Größenordnung 1 eV erreicht. Demgegenüber steht wegen der geringen Ausdehnung der 3d-Elektronenwellenfunktionen bei der Bildung eines (fiktiven) Bandzustandes ohne Gitterdeformation ein Energiewinn durch Elektronenaustausch von nur größenordnungsmäßig 10^{-2} eV und weniger, so daß der auf atomare Dimensionen lokalisierte Zustand – eben das „kleine Polaron“ – energetisch am günstigsten ist.

In der Umgebung dieses auf atomare Dimensionen lokalisierten Ladungsträgers haben die atomaren Terme infolge der Polarisation des Gitters höhere Energiewerte. Die Polarisation des Gitters hebt also die Energieresonanz des mit einem Ladungsträger besetzten und einem benachbarten unbesetzten Term auf, so daß der Platzwechsel durch normalen Elektronenaustausch ohne Mitwirkung des Gitters nicht stattfinden kann. Abb. 1 b zeigt schematisch die Lage der durch die Polarisation gestörten Terme in bezug auf das schmale Band des gitterdeformationsfreien Zustandes. Infolge der thermischen Gitterschwingungen sind jedoch die Energiewerte der atomaren Terme nicht zeitlich konstant, sondern schwanken mit einer etwa durch die Frequenz der optischen Phononen gegebenen Zeitkonstanten um ihren Gleichgewichtswert. Der Platzwechsel infolge Tunneleffekt kann dann stattfinden, wenn bei einer besonders großen Energieschwankung der mit dem Ladungsträger besetzte Term in Energieresonanz mit einem benachbarten Term gerät. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Platzwechsels bei Energieresonanz durch das Austauschintegral I be-

nachbarter atomarer 3d-Zustände bestimmt. Hieraus wird der ARRHENIUS-Faktor in den Formeln für Platzwechsel frequenz, Diffusionskoeffizienten und Beweglichkeit^{3, 13}

$$\begin{aligned} \nu &= f(\nu_0; I/\hbar) \cdot e^{-q/kT}, \\ D &\approx a^2 \nu = a^2 f(\nu_0; I/\hbar) \cdot e^{-q/kT}, \\ \mu &= \frac{e}{k T} \cdot D \approx \frac{e a^2}{k T} \cdot f(\nu_0; I/\hbar) \cdot e^{-q/kT} \end{aligned} \quad (1)$$

plausibel, die eine mit steigender Temperatur stark zunehmende Beweglichkeit zum Ausdruck bringen.

Es bedeuten in (1): ν = Platzwechsel frequenz; ν_0 = Frequenz der optischen Phononen; I = Austauschintegral; q = Aktivierungsenergie der Beweglichkeit; a = Gitterkonstante; e = Elementarladung.

Gemäß (1) ist daher die elektrische Leitfähigkeit $\sigma = e n \mu$ des Polaronenhalbleiters auch bei konstanter Ladungsträgerdichte n durch den ARRHENIUS-Faktor bestimmt. Ihre Temperaturabhängigkeit unterscheidet sich daher experimentell nicht von derjenigen des normalen Eigenhalbleiters oder Störstellenhalbleiters im Bereich der Störstellenreserve. Um das Vorliegen von Polaronenhalbleitung nachzuweisen, muß man daher das Verhalten anderer Meßgrößen mit betrachten. Hier steht an erster Stelle die Messung der Thermokraft η , welche eine Bestimmung der Ladungsträgerdichte ermöglicht. Für den nicht entarteten Störstellenhalbleiter gilt allgemein die Bezeichnung

$$\eta = \pm \{ (k/e) \ln(N/n) + A/(e T) \}. \quad (2)$$

Es bedeuten hier: N = Effektive Zustandsdichte; n = Ladungsträgerdichte; A = Transportwärme.

Die Transportwärme A ist für diesen Leitungsmechanismus fast immer sehr klein^{2, 5, 15}. Im folgenden wird gezeigt, daß die Messungen an LaCoO₃ zu $A=0$ führen. Das Verschwinden von A ist unmittelbar einleuchtend für einen durch die Ladungsträger verursachten Anteil von A , da hier keine von der Temperatur abhängige kinetische Energie der Träger auftritt. Ebenso wird ein durch das Gitter verursachter Transportanteil dann verschwinden, wenn der Platzwechselvorgang durch eine hinsichtlich des Anfangs- und Endplatzes symmetrisch verlaufende Aktivierung erfolgt.

Hiernach ermöglicht die Messung der Thermokraft die Bestimmung der Ladungsträgerdichte, da

¹³ N. F. MOTT u. R. W. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University Press 1940.

¹⁴ T. HOLSTEIN, Ann. Physics 8, 343 [1959].

¹⁵ G. H. JONKER u. S. VAN HOUTEN, Halbleiterprobleme VI, Verlag Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1961, p. 118.

die effektive Zustandsdichte N infolge der Schärfe der Polaronenniveaus etwa gleich der Anzahl der Übergangssionen/ cm^3 ist.

Die Messung des HALL-Effektes könnte zur Befestigung der aus Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen gewonnenen Vorstellungen von der Polaronenleitung dienen. Wegen der extrem kleinen Driftbeweglichkeit der Polaronen gelang bisher die Messung des HALL-Effektes nicht. Wir fanden im Lanthankobaltit (LaCoO_3) einen Polaronenhalbleiter mit relativ großen Driftbeweglichkeiten, so daß die Messung des HALL-Effektes möglich war.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich daher mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der Thermokraft und des HALL-Effektes an verschiedenen dotierten n- und p-leitenden Proben von LaCoO_3 über einen größeren Temperaturbereich.

Zum n-leitenden LaCoO_3 gelangt man, indem in das $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ -Perowskitgitter nach der Methode der gelenkten Valenz (VERWEY) Th^{4+} -Ionen auf La^{3+} -Ionenplätzen eingebaut werden¹⁶. Aus Elektroneutralitätsgründen tritt für jedes Th^{4+} -Ion ein Elektron auf, welches einen Polaronenzustand in den 3d-Termen der Kobaltionen besetzt (Abb. 1 b).

In ähnlicher Weise erhält man p-leitendes LaCoO_3 , indem man Sr^{2+} -Ionen auf La^{3+} -Ionenplätzen einbaut (Abb. 1 c)¹².

Darstellung, chemische und kristallographische Eigenschaften von LaCoO_3 sind von SCHRÖDER in „Darstellung und Untersuchung der Mischkristallreihen $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ und $\text{La}(\text{Th})\text{CoO}_3$ “ beschrieben (s. Anm.¹⁶).

Beschreibung des Meßverfahrens

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit Gleichstrom nach der üblichen Vierpunktmetode gemessen und der Spannungsabfall mit einem Röhrenvoltmeter mit $100 \text{ M}\Omega$ Eingangswiderstand bestimmt. Der maximale Fehler betrug 5%. Er rührte hauptsächlich von Meßunsicherheiten im Querschnitt und Abstand der Meßsonden her.

Zur Messung der Thermokraft konnte an einem Probeende die Temperatur T_0 festgehalten werden, während das andere Ende langsam von $T_0 - 10^\circ\text{C}$ auf $T_0 + 10^\circ\text{C}$ erhitzt und die Thermospannung kontinuierlich während des Aufheizvorganges mit einem hochohmigen ($100 \text{ M}\Omega$) Röhrenvoltmeter gemessen wurde. Trägt man die Thermospannung gegen die Temperaturdifferenz auf, so erhält man eine Gerade, aus deren

Anstieg man die Thermokraft genau ermitteln kann. Der maximale Fehler betrug 5%. Die ermittelten Thermokraftwerte wurden auf Absolutwerte korrigiert.

Die HALL-Effektmessung erfolgte mit einer üblichen Gleichstrom-Gleichfeldanordnung. Der verwendete Magnet hatte bei einem Polschuhabstand von 2 cm einen maximalen Fluß von $11,8 \text{ kG}$. Der Steuerstrom wurde durch die JOULESche Wärmeentwicklung nach oben begrenzt. Die HALL-Spannung, die beim Einschalten des Magnetfeldes an den Punkten C und D auftritt (siehe Abb. 2), konnte mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters (Gesamtausschlag $50 \mu\text{V}$) gemessen werden.

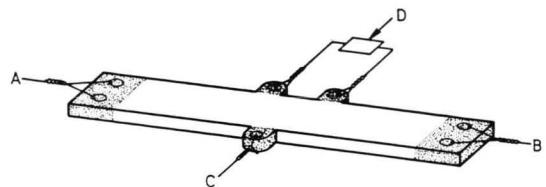


Abb. 2. HALL-Probe aus LaCoO_3 . Abmessungen: Länge 13 mm, Breite 3 mm, Dicke 0,4 mm. A—B: Stromzuführungen, C—D: HALL-Spannungssonden. Die Löcher wurden mit Ultraschall gebohrt. Gepunktete Gebiete bedeuten Kontaktierung mit Poliersilber.

Die kleinste noch meßbare HALL-Spannung betrug $0,1 \mu\text{V}$, der maximale Meßfehler bei größeren HALL-Spannungen 5%, wenn das Kontaktrauschen durch sorgfältiges Kontaktieren mit Poliersilber unterdrückt wurde. Ferner mußte die Probe bei gutem Wärmekontakt in einem Kupferblock großer Wärmeträgheit eingebettet werden, um lokale Temperaturschwankungen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Meßergebnisse und ihre Diskussion

Die Messungen von Thermokraft und elektrischer Leitfähigkeit erfolgten für die schwach dotierten ($\leq 3\%$) Proben an Kristallen, die durch Schmelzen im Lichtbogen gezogen wurden. Die Ergebnisse wurden durch Messungen an keramisch hergestelltem Material¹⁷ ergänzt, wobei im wesentlichen Übereinstimmung festgestellt wurde. Die HALL-Effektmessung erfolgte an keramischem Material, da es nicht gelang, völlig rißfreie HALL-Plättchen der erforderlichen Abmessungen aus den Kristallen zu schneiden.

a) Messungen bei Zimmertemperatur

Abb. 3 zeigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur für eine Reihe von p- und n-leitenden LaCoO_3 -Proben mit unterschiedli-

¹⁶ J. SCHRÖDER, Z. Naturforsch. 17b, 346 [1962].

¹⁷ Herrn Dr. J. SCHRÖDER danken wir sehr für die Präparation der Keramik.

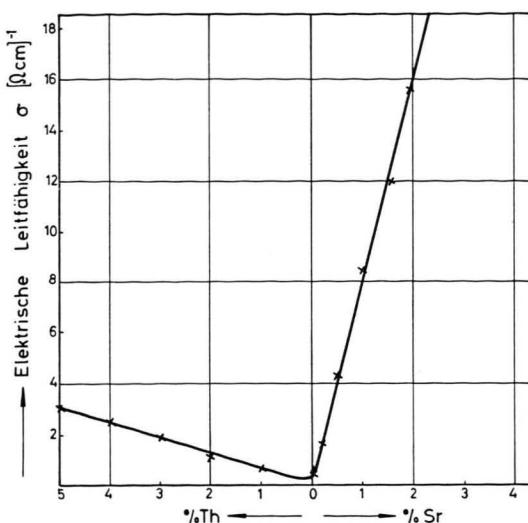


Abb. 3. Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Th- bzw. Sr-Dotierung (Mol-%) für LaCo_3 bei Zimmertemperatur.

chen Sr- bzw. Th-Zugaben. Die Löslichkeit von Th ist auf 5 Mol-% begrenzt; dagegen bilden SrCoO_3 und LaCoO_3 eine lückenlose Mischkristallreihe. Abb. 3 enthält jedoch nur das Konzentrationsintervall, innerhalb dessen die elektrische Leitfähigkeit proportional zur Dotierungskonzentration ist. Diese Proportionalität von elektrischer Leitfähigkeit $\sigma = e n \mu$ und Dotierungskonzentration ist in diesem Konzentrationsintervall in Übereinstimmung mit folgendem Bilde:

1. Die Ladungsträgerdichte n ist gleich der Dichte der Th-Ionen bzw. Sr-Ionen, es liegt demnach Störstellenleitung im Fall der Störstellenerschöpfung vor.
 2. Die Trägerbeweglichkeit ist – innerhalb des hier betrachteten Intervalls – unabhängig von der Ladungsträgerdichte.

Erzeugt jedes substituierte Sr- bzw. Th-Ion einen Ladungsträger, so ergeben die Messungen bei Zimmertemperatur für die Driftbeweglichkeit

des Elektrons $\mu_- = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$,
 des Defektelektrons $\mu_+ = 2,8 \cdot 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Voltsec}$;
 das Beweglichkeitsverhältnis $b = \mu_+/\mu_-$ beträgt hier
 13,5.

Zur Prüfung dieser Vorstellung erfolgte die Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus der Messung der Thermokraft, wobei für den Störstellenleiter der Zusammenhang von Ladungsträgerdichte und Thermokraft durch Gl. (2) gegeben ist. Abb. 4 zeigt

die bei Zimmertemperatur von dieser Probenreihe gemessenen Thermokräfte. Die beiden seitlichen linearen Äste geben dabei die Thermokräfte im Störstellenbereich mit im wesentlichen nur einer Sorte von Ladungsträgern wieder. Diese linearen Äste sind hier die nach (2) berechneten Thermokräfte unter der Annahme, daß jedes substituierte Th- bzw. Sr-Ion ein Leitungselektron bzw. Defekt-elektron erzeugt und die effektive Zustandsdichte gleich der Zahl der Co-Ionen/cm³ ist. Ferner wurde vorausgesetzt, daß die Transportwärme A verschwindet. Aus der guten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Thermokraftwerten folgern wir die Richtigkeit dieser Annahmen.

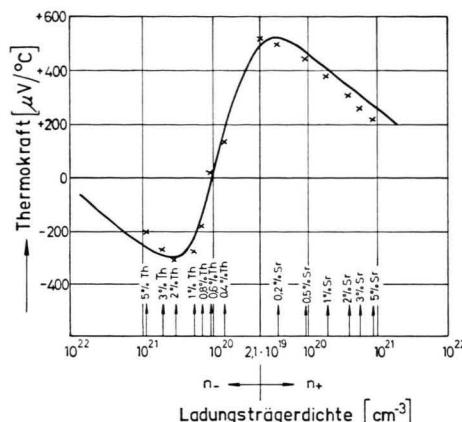


Abb. 4. Thermokraft als Funktion der Dotierung (Mol-%) bzw. Ladungsträgerdichte von LaCoO_3 bei Zimmertemperatur.

Der mittlere Teil der Thermokraftkurve nach Abb. 4 ist typisch für gemischte Leitung. Hier ist die Thermokraft durch Zusammenwirkung von Elektronen und Löchern bestimmt, welche in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen (insbesondere ist hier auch der eigenleitende Zustand mit $n_+ = n_-$ enthalten). Dieser Bereich gemischter Leitung ist hier von Interesse, da man aus den Thermokraftmaxima den Abstand ΔE (vgl. Abb. 1) der beiden Polaronniveaus bzw. die Bildungsenthalpie eines Elektron-Lochpaars bestimmen kann⁶. Ferner kann man aus den Thermokraftmaxima das Verhältnis von Elektronen- und Löcherbeweglichkeit entnehmen und gelangt so zu einer Prüfung des aus den Leitfähigkeits-Dotierungskurven nach Abb. 3 entnommenen Wertes.

Die Thermokraft im Falle gemischter Leitung ist gegeben durch

$$\eta = (\sigma_+/\sigma) \eta_+ + (\sigma_-/\sigma) \eta_-, \quad (3)$$

wobei die Thermokraftanteile von Elektronen η_- und Löchern η_+ mit Gewichtsfaktoren entsprechend ihren Leitfähigkeitsanteilen σ_+/σ ; σ_-/σ eingehen. Die Konzentrationen der Ladungsträger beiderlei Vorzeichens sind durch die Beziehung

$$\eta_+ \cdot \eta_- = N^2 \cdot e^{-\Delta E/kT} \quad (4)$$

verknüpft, so daß man aus Gl. (3) unter Verwendung von (2) mit $A=0$ und (4)

$$\eta = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N}{n_+} - \frac{\Delta E/kT}{1 + b n_+^2 N^{-2} e^{\Delta E/kT}} \right) \quad (5)$$

mit $b = \mu_+/\mu_-$ erhält. Die Thermokraft als Funktion der Ladungsträgerdichte nach Gl. (5) ergibt Kurven von der in Abb. 4 eingezeichneten Art. Die Bestimmung der Bildungsenthalpie erfolgt aus der Summe der Thermokraftmaxima in ausreichender Näherung ($\Delta E \gg kT$) nach der Beziehung

$$|\eta_{\max}| + |\eta_{\min}| = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E}{kT} - \ln \frac{2\Delta E}{kT} - \frac{1}{2} \right). \quad (6)$$

Zwischen Beweglichkeitsverhältnis b und der Differenz der Thermokraftmaxima gilt ($\Delta E \gg kT$)

$$|\eta_{\max}| - |\eta_{\min}| = (k/e) \ln b. \quad (7)$$

Der aus (6) bei Zimmertemperatur ermittelte Wert von ΔE beträgt 0,35 eV. Dem entspricht nach Gl. (4) eine Eigenleitungsdichte von $2,1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Dieses Verfahren zur Bestimmung von ΔE ist im Polaronenhalbleiter nicht zu großen Niveaubständen infolge der hohen effektiven Zustandsdichten und den daraus resultierenden hohen Eigenleitungsdichten bequem durchführbar. Die Thermokraftmaxima in Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte bzw. Dotierungskonzentration sind relativ flach und liegen bei Dotierungskonzentrationen, die mit chemischen Methoden bestimmbar sind. Dagegen ist hier das übliche Verfahren der Bandabstandsbestimmung aus der Steigung von $\ln \sigma = f(1/T)$ infolge der starken Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten erschwert. Aus (7) entnimmt man ein Beweglichkeitsverhältnis von 16. Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus Abb. 3 entnommenen Beweglichkeitsverhältnis von 13,5, welches durch das Anstiegsverhältnis der Geraden gegeben ist.

Abb. 5 zeigt die Messung des HALL-Koeffizienten R gemäß

$$U_H = R(iB/d)$$

für eine Sr-dotierte Probenreihe bei Zimmertemperatur. Dabei ist i die Stromstärke, B die magneti-

sche Kraftflußdichte und d die Probendicke. Die Theorie des HALL-Effektes im Polaronenhalbleiter ist bisher noch nicht durchgeführt. Jedoch konnte die lineare Abhängigkeit der HALL-Spannung U_H vom Strom i und der Kraftflußdichte bestätigt werden. Das Vorzeichen des HALL-Koeffizienten erweist sich als positiv.

Für kleine Sr-Konzentrationen läßt sich aus der Messung die Proportionalität vom HALL-Koeffizient R und reziproker Dotierungsdichte ($1/n$) entnehmen. Hierin sehen wir eine weitere Stütze für die Vorstellung, daß jedes eingebaute Sr-Ion *einen* positiven Ladungsträger erzeugt. Wie im Falle des Breitbandhalbleiters liegt also auch hier ein Ansatz für den HALL-Koeffizienten $R = C/(ne)$ nahe. Hiermit ergeben die Messungen für C einen Wert von ungefähr 0,25 (ausgezogene Kurve in Abb. 5). Die Abweichungen der Meßpunkte von Proben mit Sr-Konzentrationen von 2% und mehr von der Geraden mit $C = 0,25$ liegen außerhalb des Meßfehlers. Eine konzentrationsabhängige Konstante C ist hier in Erwägung zu ziehen.

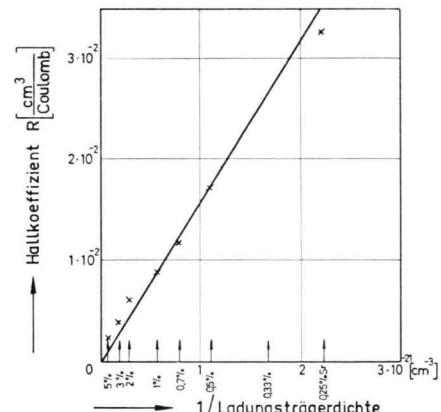


Abb. 5. HALL-Koeffizient R in Abhängigkeit von der reziproken Ladungsträgerdichte bzw. Sr-Dotierung (Mol-%) von LaCoO_3 bei Zimmertemperatur.

b) Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen

In den Abb. 6 und 7 ist die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit für eine Reihe unterschiedlich dotierter Proben wiedergegeben¹⁸.

¹⁸ Undotiertes LaCoO_3 wird aus den folgenden Diskussionen ausgeschlossen, da die Herstellung hinreichend stöchiometrischer Proben, die bis zu tiefen Temperaturen eigenleitend waren, nicht gelang. Infolge dieser Nichtstöchiometrie zeigte undotiertes LaCoO_3 eine unkontrollierbare Ladungsträgerdichte, die von Charge zu Charge bis zu 10^{19} Ladungsträger/ cm^3 schwankte.

Für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Rücksicht auf die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit gemäß Gl. (1) $\lg(\sigma T)$ gegen $1/T$ aufgetragen.

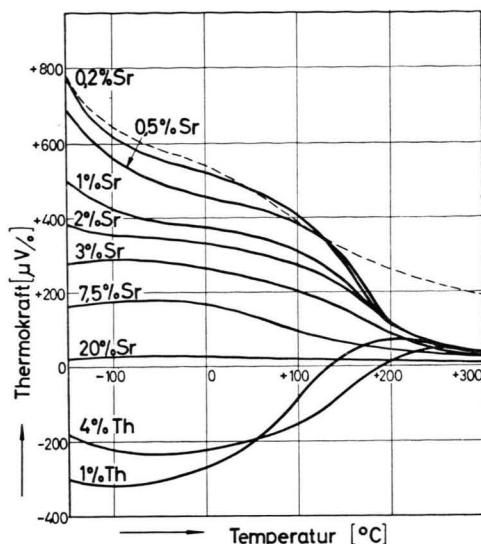


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft von LaCoO_3 mit verschiedener Dotierung.

Wir betrachten zunächst den Temperaturbereich unterhalb 0°C in Abb. 6. Hier beobachtet man bei niedrigen Sr-Konzentrationen einen Anstieg der Thermokraft mit fallender Temperatur (man vgl. das Verhalten von Li-dotierten NiO ⁴⁾). Deutet man diesen Thermokraftanstieg durch eine mit fallender Temperatur abnehmende Ladungsträgerdichte, so kann die Temperaturabhängigkeit der Trägerdichte wiederum aus der Thermokraftformel (2) ermittelt werden.

Die Abnahme der Ladungsträgerdichte führen wir darauf zurück, daß die Ladungsträger bevorzugt Polaronzustände in der Nachbarschaft von Sr^{2+} -Ionen besetzen. Diese Nachbarzustände sind infolge der COULOMBSchen Wechselwirkung ($\text{Sr}^{2+} - \text{Co}^{4+}$) energetisch günstiger als Polaronzustände, die weit entfernt von den Störstellen sind. Die bei dieser Assoziation freiwerdende Energie haben wir aus der Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichte berechnet. Sie erweist sich als konzentrationsabhängig und fällt mit steigender Sr-Konzentration. Das Ergebnis ist in Tab. 1 eingetragen.

Für die höher dotierten Proben verläuft unterhalb 0°C die Thermokraft waagerecht, wir folgern hieraus den Zustand der Störstellenerschöpfung bzw.

		Aktivierungsenergie der Ladungsträgerdichte
LaCoO_3	+0,2% Sr	$0,13 \pm 0,01 \text{ eV}$
	+0,5% Sr	$0,10 \pm 0,01 \text{ eV}$
	+1 % Sr	$0,07 \pm 0,01 \text{ eV}$
	+2 % Sr	$0,04 \pm 0,01 \text{ eV}$

Tab. 1. Aktivierungsenergie der Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Sr-Konzentration.

Temperaturunabhängigkeit der Trägerdichte. Hier ergibt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit also direkt diejenige der Beweglichkeit. Das Meßergebnis (Abb. 7) bestätigt hier die nach Gl. (1) geforderte ARRHENIUSsche Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, wonach $\lg(\mu T)$ bzw. $\lg(\sigma T)$, gegen $1/T$ aufgetragen, linear verlaufen soll. Die Neigung der Geraden ergibt gemäß Gl. (1) die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit.

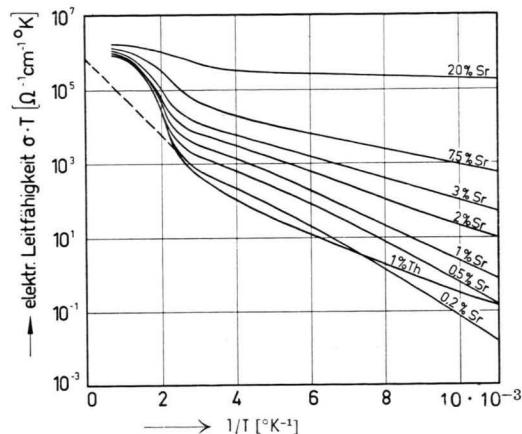


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von LaCoO_3 mit verschiedener Dotierung.

Für die elektrische Leitfähigkeit der Proben mit schwacher Sr-Dotierung findet man infolge der aus dem Thermokraftverhalten gefolgerten Abnahme der Trägerdichte jedoch keinen linearen Verlauf in der gewählten Auftragung. Hier wird die Beweglichkeit unter Benutzung der aus der Thermokraft errechneten Trägerdichte errechnet; das Ergebnis ist in Abb. 8 aufgetragen. Dabei zeigt die Temperaturabhängigkeit den nach Gl. (1) erwarteten linearen Verlauf im Diagramm $\lg(\mu T)$ gegen $1/T$, so daß hiermit die für den Polaronenhalbleiter geforderte Temperaturabhängigkeit bestätigt ist.

Die aus der Neigung der Geraden bestimmte Aktivierungsenergie für die unterschiedlichen Sr-Dotierungen ist in Abb. 9 dargestellt. Bei niedrigen

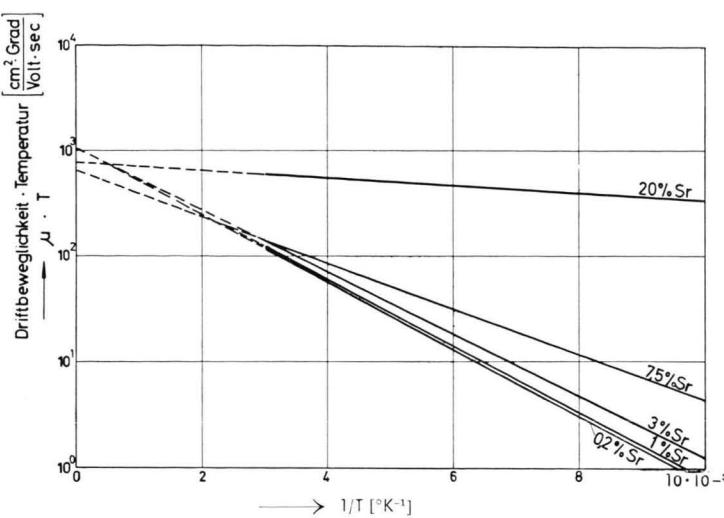


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit von LaCoO₃ mit verschiedener Sr-Dotierung. Die mit 0,2% Sr bezeichnete Gerade gilt auch für eine Dotierung mit 0,5% Sr.

Sr-Dotierungen ist die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit innerhalb der Meßgenauigkeit konzentrationsunabhängig. Ihre Abnahme bei höheren Konzentrationen ist möglicherweise verursacht durch eine Wechselwirkung der Ladungsträger.

Betrachten wir nun das Verhalten von elektrischer Leitfähigkeit und Thermokraft bei Temperaturen oberhalb von 0 °C. Auffällig ist hier der steile Abfall der Thermokraft und ihr Einmünden auf nahezu von der Dotierung unabhängige Werte. Dieses Verhalten der Thermokraft ist gepaart mit einem parallel verlaufenden steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Auch hier wird bei hohen Temperaturen keine nennenswerte Abhängigkeit von der Dotierung beobachtet. Qualitativ entspricht dieses Verhalten einem Übergang zur Eigenleitung. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft im Übergangsbereich zur Eigenleitung ist jedoch nicht quantitativ durch den bei Zimmertemperatur bestimmten ΔE -Wert zu beschreiben. Die gestrichelten Kurven in Abb. 6 und 7 zeigen den berechneten Verlauf dieser Größen mit $\Delta E = 0,35$ eV und einem Beweglichkeitsverhältnis, welches aus den bei Zimmertemperatormessungen ermittelten Werten extrapoliert ist. Der tatsächlich beobachtete viel steilere Verlauf legt eine starke Abnahme der Bildungsenthalpie mit steigender Temperatur bzw. Ladungsträgerdichte nahe. Der genauere Verlauf der Abnahme von ΔE mit der Temperatur läßt sich infolge des nur relativ ungenau bekannten Beweglich-

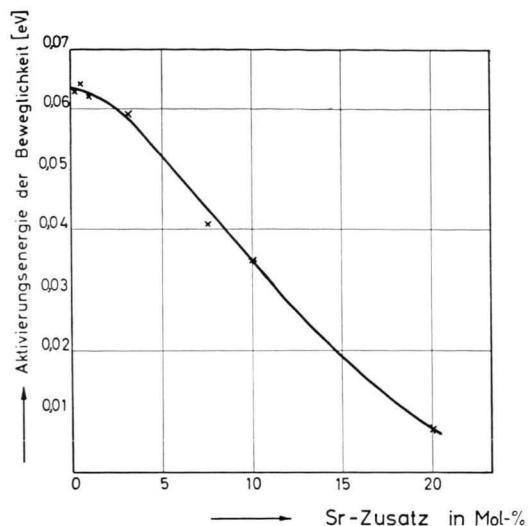


Abb. 9. Aktivierungsenergie der Beweglichkeit als Funktion des Sr-Zusatzes von LaCoO₃.

keitsverhältnisses diesen Messungen nicht entnehmen. Einen weiteren Hinweis für die Abnahme von ΔE mit der Ladungsträgerdichte entnehmen wir dem Thermokraftverhalten der hochdotierten Proben. Es hat hier den Anschein, daß schon bei Zimmertemperatur eine merkliche Anzahl Minoritätsladungsträger vorhanden ist, die zu einer Kompensation des Thermokraftanteils der Majoritätsladungsträger führt.

Abb. 10 zeigt den HALL-Koeffizienten R als Funktion der Temperatur für Sr-dotierte LaCoO₃-Proben. Von 0 bis 100 °C ist der HALL-Koeffizient ungefähr konstant und in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß hier Störstellenerschöpfung vorliegt. Bei höheren Temperaturen nimmt der HALL-Koeffizient infolge Übergang zur Eigenleitung ab. Die gestrichelte Kurve wurde für eine Probe mit 1% Sr berechnet, wiederum unter der Annahme von $\Delta E = 0,35$ eV und eines Beweglichkeitsverhältnisses, welches aus den bei Zimmertemperatur ermittelten Werten extrapoliert ist. Wieder deutet die gefundene stärkere Abnahme des HALL-Koeffizienten auf eine Abnahme der Bildungsenthalpie mit steigender Temperatur hin. Unterhalb 0 °C beobachtet man einen Anstieg des HALL-Koeffizienten. Dieser Anstieg ist allerdings um ungefähr einen Faktor 3 stärker, als man aus der Abnahme der Ladungsträgerdichte, die man aus dem Anstieg der Thermokraft ermittelt, erwarten sollte. Die Ursache für diesen stärkeren Anstieg ist uns unbekannt.

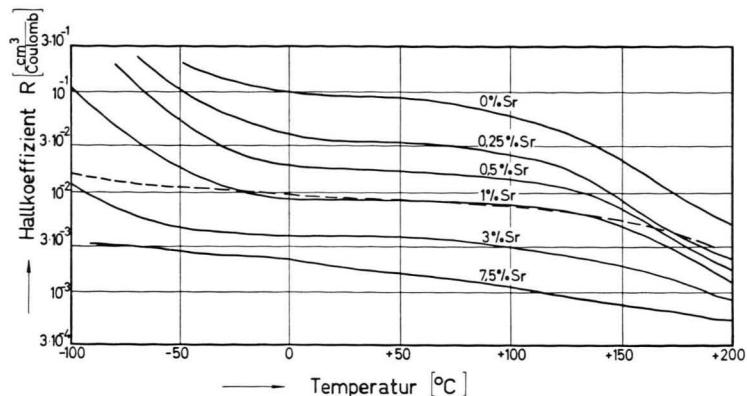


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R von LaCoO_3 mit verschiedener Sr-Dotierung.

Das Verhalten der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit der Th-dotierten Proben können wir nur oberhalb ca. -50°C mit den an Sr-dotierten Proben hergeleiteten Vorstellungen erklären. Wegen der kleineren Beweglichkeit der Elektronen macht sich hier einmal der Übergang zur Eigenleitung schon bei tieferen Temperaturen bemerkbar, zum anderen wechselt die Thermokraft erwartungsgemäß ihr Vorzeichen zwischen 100 und 200°C .

Unterhalb ca. -50°C beobachtet man einen Abfall der Thermokraft und einen nichtlinearen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in der gewählten Auftragung. Die Ursache hierfür ist uns unbekannt. Auf eine Diskussion der Eigenschaften bei tiefen Temperaturen von Th-dotierten Proben wurde deshalb verzichtet.

Die starke Abnahme der Bildungsenthalpie eines Elektron-Lochpaars, die aus dem Verhalten bei hohen Temperaturen nahegelegt wird, erscheint auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich. Es ist jedoch plausibel, daß hier die extrem hohen Ladungsträgerdichten und ihre entsprechend starke COULOMBSche Wechselwirkung zu einer Modifizierung der Einelektronennäherung entnommenen Bandvorstellung führen. Hier wird die Bildungsenthalpie des Elektron-Lochpaars gegenüber dem Fall vernach-

lässigerbarer Korrelation vermindert um die Summe der Bindungsenergien von Elektron und Loch an das Plasma der Ladungsträger. Im Falle eines stark verdünnten Plasmas (Elektrolyt) ist diese Energie durch die DEBYE-Länge

$$L_D \cong [\varepsilon k T / (4 \pi n e^2)]^{1/2} \quad \text{gemäß } E = -e^2/\varepsilon L_D$$

bestimmt. Im Falle der hier vorliegenden extrem hohen Plasmadichten versagt jedoch die der DEBYE-Theorie zugrunde liegende Näherung, so daß keine quantitativen Aussagen möglich sind. Zu einer vernünftigen Abschätzung der Größenordnung gelangt man vermutlich, wenn man die Abschirmlänge gleich dem mittleren Ladungsträgerabstand bei statistischer Verteilung setzt. Damit ist

$$E_{\text{korr}} \approx -(1/\varepsilon) (e^2/r_m) = (1/\varepsilon) e^2 n^{1/3},$$

wonach die beobachtete Verringerung der Bildungsenthalpie bei Plasmadichten um 10^{20} cm^{-3} verständlich wird. In diesem Sinne erscheint die Bandabstandsverminderung mit steigender Temperatur primär durch die Zunahme der Ladungsträgerdichte verursacht.

Für anregende Diskussionen danken wir den Herren Dr. H. G. REIK und Dr. G. H. JONKER.