

Untersuchungen über die Dotierungseigenschaften der Elemente Germanium und Blei in Wismuttellurid Bi_2Te_3 *

Von GÜNTER BERGMANN

Aus dem AEG-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1169—1181 [1963]; eingegangen am 14. August 1963)

An p-leitendem Wismuttellurid Bi_2Te_3 mit Germanium- und Blei-Dotierungen wurden die elektrische Leitfähigkeit, der HALL-Koeffizient und die Thermokraft als Funktion der Dotierungskonzentration zwischen 100 und 400 °K gemessen.

Blei verhält sich wie ein Akzeptor, bei dem größenordnungsmäßig pro eingebrachtem Atom ein Defektelektron erzeugt wird. Germanium besitzt ebenfalls die Eigenschaft eines Akzeptors, dessen Dotierungsverhältnis jedoch von seiner Konzentration abhängt. Während bei geringen Konzentrationen bis zu rund 0,10 Atom-Proz. mit steigendem Germaniumgehalt eine Abnahme der Löcherdichte beobachtet wird, erhält man oberhalb dieser Grenze mit steigender Germaniumkonzentration wieder eine Zunahme der Löcherdichte.

Die Temperaturabhängigkeit der genannten Eigenschaften läßt sich für die Blei-Dotierung durch Annahme vollständig ionisierter Akzeptoren geringer Aktivierungsenergie erklären. Im Fall der Germanium-Dotierung hat man dagegen zur Deutung der Meßergebnisse die Ionisierung eines zusätzlichen Akzeptorniveaus anzunehmen, das etwas unterhalb der Mitte der verbotenen Zone liegt.

Die Ergebnisse lassen sich mit Hilfe eines Modells für den substitutionellen Einbau von Germanium- und Bleiatomen im Bi_2Te_3 -Gitter erklären. Im Rahmen dieses Modells werden Angaben über die Verteilung der Dotierungsatome auf den drei energetisch unterschiedlichen Gitterplätzen und ihr elektrisches Verhalten gemacht.

Untersuchungen an Wismuttellurid Bi_2Te_3 haben in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden, da es günstige Eigenschaften hinsichtlich der Ausnutzung der thermoelektrischen Effekte hat. Es besitzt ein Schichtengitter, bei dem jede Schicht aus fünf Atomlagen besteht, die in der Reihenfolge

... Te – Te Bi Te Bi Te – Te ...

angeordnet sind. Die Ebenen, die die einzelnen Schichten begrenzen, sind mit den Spaltebenen des Kristalls identisch und liegen senkrecht zur *c*-Achse einer hexagonalen Einheitszelle.

Nach einem Vorschlag von DRABBLE und GOODMAN¹ hat man die Bindung zwischen den einzelnen Fünferschichten, also zwischen den zwei aneinander grenzenden Te-Lagen, als VAN DER WAALS-Bindung ähnlich wie bei reinem Tellur anzunehmen. Die Bindung zwischen den äußeren Te-Atomen und den ihnen benachbarten Bi-Atomen ist gemischt homöopolar-heteropolar, wobei zur Bindung nur die vier

5p-Elektronen des Te beitragen, während zwischen den Te-Atomen der inneren Schicht und den Bi-Atomen eine rein homöopolare Bindung angenommen wird, zu der die vier 5p- und die zwei 5s-Elektronen des Te erforderlich sind.

Nach dieser Vorstellung besitzt das Bi_2Te_3 drei energetisch unterschiedliche Gitterplätze, die auch für die substitutionelle Anlagerung von Fremdatomen als Dotierung in Frage kommen. Daher lassen sich für Bi_2Te_3 nicht ähnliche allgemeine Dotierungsregeln angeben wie für die Elementhalbleiter der 4. Gruppe des Periodischen Systems, so daß eine Deutung von Dotierungsversuchen bezüglich der Gitterplatzbesetzung der Fremdatome sehr schwierig ist. Eine weitere Schwierigkeit tritt dadurch auf, daß man schon im stöchiometrisch zusammengesetzten undotierten Bi_2Te_3 eine Fehlordnung annehmen muß, die eine Akzeptordichte von rund $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ zur Folge hat und deren Charakter noch nicht geklärt werden konnte^{2–11}.

* Auszug aus der Dissertation Erlangen 1963.

¹ J. R. DRABBLE u. C. H. L. GOODMAN, J. Phys. Chem. Solids **5**, 142 [1958].

² L. AINSWORTH, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 606 [1956].

³ P. P. KONOROV, J. techn. Phys. USSR **26**, 1400 [1956].

⁴ T. C. HARMAN, B. PARIS, S. E. MILLER u. H. L. GOERING, J. Phys. Chem. Solids **2**, 181 [1957].

⁵ C. B. SATTERTHWAITHE u. R. W. URE, Phys. Rev. **108**, 1164 [1957].

⁶ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. **71**, 633 [1958].

⁷ H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 17 [1958].

⁸ U. BIRKHOLZ, Z. Naturforsch. **13 a**, 780 [1958].

⁹ E. MOOSER u. W. B. PEARSON, J. Phys. Chem. Solids **7**, 65 [1959].

¹⁰ G. OFFERGELD u. J. VAN CAKENBERGHE, J. Phys. Chem. Solids **11**, 310 [1959].

¹¹ A. C. YANG u. F. D. SHEPHERD, J. Electrochem. Soc. **108**, 197 [1961].



In den folgenden Untersuchungen soll versucht werden, die Dotierungseigenschaften des Elementes Germanium zu klären. Es werden Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Koeffizienten und der Thermokraft von Bi_2Te_3 -Proben beschrieben, die mit unterschiedlichen Dotierungsmengen versetzt worden sind. Die gleichen Messungen wurden auch an solchen Proben durchgeführt, die mit entsprechenden Blei-Konzentrationen dotiert worden waren. Da die Akzeptoreigenschaft des Pb bekannt ist^{6, 12-14}, wird hierdurch die Deutung der Messungen an den Ge-dotierten Substanzen erleichtert.

1. Probenherstellung und Meßmethodik

Die Substanzen wurden nach stöchiometrischer Einwage der spektralreinen Ausgangsmaterialien mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg bei einer Gesamtmenge von jeweils 80 g nach dem bekannten BRIDGEMAN-Verfahren mit einer Absenkgeschwindigkeit von 1 mm/min in hoch-evakuierten Quarzglasampullen hergestellt. Nach Untersuchungen von AINSWORTH² erhält man bei dieser Methode ein Material, das in seinen elektrischen und thermischen Eigenschaften mit aus der Schmelze gezogenen Einkristallen übereinstimmt. Es ist grobkristallin und enthält besonders bei geringen Dotierungsmengen große einkristalline Bezirke. Die Spaltflächen der einzelnen Kristallite verlaufen im allgemeinen parallel zur Wachstumsrichtung. Die etwa 120 mm langen Bi_2Te_3 -Stäbe von 10 mm Durchmesser wurden in 15 mm lange zylindrische Proben zerschnitten, an denen die Messungen vorgenommen wurden.

Der Einfluß verschiedener Pb- und Ge-Dotierungskonzentrationen zwischen 0,02 und 1,00 Atom-Proz. wurde zunächst an solchen Proben untersucht, bei denen die Dotierungen dem stöchiometrisch (im atomaren Verhältnis 2 : 3) abgewogenen Bi_2Te_3 zugesetzt worden waren, und die im folgenden daher als „Zusatz-dotierte“ Proben bezeichnet werden. Um aber eine Aussage darüber machen zu können, ob die Dotierungsatome auf verschiedenen Gitterplätzen des Bi_2Te_3 unterschiedliche Eigenschaften besitzen, wurden auch solche Proben hergestellt, bei denen die Dotierungen äquivalente Mengen Wismut oder Tellur ersetzen, und die deshalb als „Bi“- bzw. „Te-Ersatz-dotiert“ bezeichnet werden. An ihnen wurden diejenigen Messungen wiederholt, bei denen die Pb- und Ge-Zusatz-dotierten Proben die kennzeichnendsten Unterschiede aufweisen.

Die elektrische Leitfähigkeit und die Thermokraft wurden in Wachstumsrichtung (\perp c-Achse) gemessen. Nach GOLDSMID⁶ erhält man hierbei die gleichen Meßresultate wie bei Einkristallen, die senkrecht zur

c-Achse gemessen werden. Da die Bestimmung der Leitfähigkeit mit Gleichstrom erfolgte, traten an den Proben durch PELTIER- und SEEBECK-Effekt zusätzlich Thermospannungen auf, die sich dem rein OHMSchen Spannungsabfall überlagerten. Durch kurzzeitiges Abschalten des Belastungsstromes konnten sie mit einer Genauigkeit von rund 1% gesondert gemessen werden. Zur Messung der Thermokraft wurde an den Proben ein Temperaturgradient von rund 5 °C aufrechterhalten, der mit Kupfer-Konstantan-Thermoelementen gemessen wurde. Die Kupferschenkel der Thermoelemente konnten gleichzeitig als Potentialsonden benutzt werden.

Sämtliche Messungen wurden mit einem fünfstufigen thermokraftfreien DIESELHORST-Kompensator durchgeführt. Eine Abschätzung der Genauigkeit ergab für die Leitfähigkeit wie für die Thermokraft Meßfehler, die weniger als $\pm 2\%$ betragen.

Die Bestimmung des HALL-Koeffizienten an den kreiszylindrischen Proben erfolgte nach einer Methode, die von JAGGI und SOMMERHALDER¹⁵ angegeben ist. Es wurde mit Gleichstrom gemessen, der in axialer Richtung floß, bei einer Kraftflußdichte von 6000 Gauß.

Wegen der Anisotropie des Kristallgitters und der Bandstruktur erhält man in verschiedenen Richtungen unterschiedliche HALL-Koeffizienten. Die Größe des Anisotropiefaktors B in der Beziehung zwischen HALL-Koeffizient R und Löcherdichte p

$$R = \frac{x}{pe} B \quad (1)$$

(x : Streuparameter, e : Elementarladung) ist in einkristallinem $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, wenn das elektrische Feld parallel zu den Schichten verläuft, 0,47 und 0,98, je nachdem, ob das Magnetfeld senkrecht oder parallel zu den Schichten gerichtet ist¹⁶. Der Fall $B=0,98$ liegt dann vor, wenn die größte HALL-Spannung auftritt. Bei den zur Messung kommenden Proben wurde daher die höchste meßbare HALL-Spannung aufgesucht, um auf diese Weise bei der Berechnung der Trägerkonzentrationen mit der Annahme $B=1$ dem wirklichen Wert von p am nächsten zu kommen. Wegen der grobkristallinen Struktur der Proben erhält man aber auch dann, wenn die höchste HALL-Spannung gemessen wird, eine gewisse Mittelung über verschiedene Richtungen, so daß eine Abschätzung des Fehlers, der durch die Anisotropie bewirkt wird, sehr schwierig ist. Nach einer überschlägigen Schätzung beträgt er im ungünstigsten Fall rund 20 bis 30%. Für die folgenden Betrachtungen sind jedoch weniger die absoluten Größen der Trägerkonzentrationen von Bedeutung als in erster Linie die Temperaturabhängigkeiten der gemessenen HALL-Spannungen, für die eine Genauigkeit von besser als $\pm 10\%$ angegeben werden kann, da die auftretenden Spannungen zwischen 10 und 100 μV lagen und die absolute Meßgenauigkeit $\pm 1 \mu\text{V}$ betrug.

¹² B. A. EFIMOVA, E. V. KEL'MAN u. L. S. STIL'BANS, Fiz. Tverd. Tela **4**, 152 [1962].

¹³ L. C. BENNETT u. J. R. WIESE, J. Appl. Phys. **32**, 562 [1961].

¹⁴ A. C. SHECKLER, Adv. Energy Conv. **1**, 131 [1961].

¹⁵ R. JAGGI u. R. SOMMERHALDER, Helv. Phys. Acta **32**, 167 [1959].

¹⁶ R. WOLFE, Determination of the Fundamental Properties of Thermoelectric Semiconductors in P. H. EGLI, Thermoelectricity, John Wiley, New York 1960, S. 106.

2. Experimentelle Ergebnisse

21. Eigenschaften von Zusatz-dotierten Proben

211. Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit, der Thermokraft und des HALL-Effektes bei Raumtemperatur

Die Ergebnisse der Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sind in den Abb. 1 bis 3 als Funktion der eingewogenen Dotierungskonzentrationen Blei und Germanium dargestellt. Es sind hier solche Messungen wiedergegeben, die nach einer Lagerungsdauer von etwa 3 Monaten bei Raumtemperatur nach der Präparation der Proben durchgeführt wurden.

Pb-Dotierung. Mit steigendem Pb-Gehalt erhält man eine monotone Zunahme der Leitfähigkeit von etwa $750 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ des undotierten Bi_2Te_3 auf $3500 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1,00 Atom-Proz. Pb-Zusatz. Für die Thermokraft ergibt sich im gleichen Bereich eine Abnahme von etwa 200 auf $35 \mu\text{V}/\text{Grad}$. Die Meßpunkte sind Mittelwerte von jeweils rund 20 Proben aus drei verschiedenen Herstellungschargen. Aus den eingezeichneten Streubereichen, die die maximalen Abweichungen der Messungen an einzelnen Proben von diesen Mittelwerten wiedergeben, kann man entnehmen, daß die Konzentrationsschwankungen innerhalb eines Stabes nicht größer als $\pm 20\%$ sind.

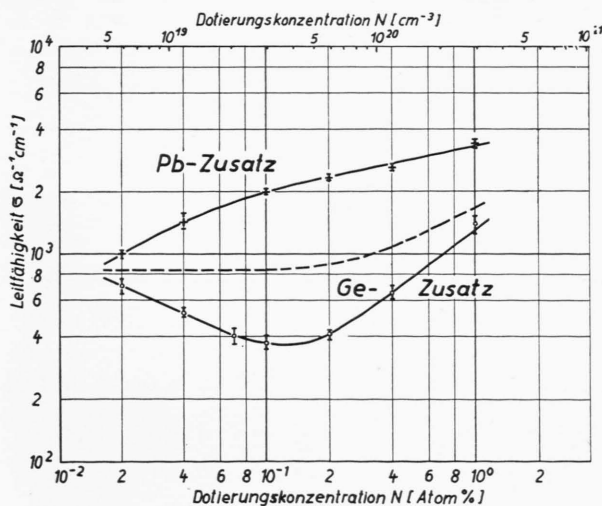


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit σ bei 300°K als Funktion der eingewogenen Dotierungskonzentration N .

In beiden Abbildungen geben die gestrichelten Kurven den σ - bzw. α -Verlauf der Ge-dotierten Proben unmittelbar nach der Präparation wieder.

Die Daten der HALL-Koeffizienten sind Mittelwerte von jeweils 3 Proben, deren Leitfähigkeit und Thermokraft den Mittelwerten möglichst nahe kommen. Der HALL-Koeffizient, der bei undotiertem Bi_2Te_3 unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen einen Wert von rund $0,60 \text{ cm}^3/\text{Asec}$ hat, verringert sich monoton bei Zusatz von Blei und beträgt bei 1,00 Atom-Proz. $0,03 \text{ cm}^3/\text{Asec}$.

Eine zeitliche Veränderung der Meßwerte wurde bei Pb-Dotierungen nicht festgestellt.

Ge-Dotierung. Die Meßergebnisse der Abb. 1 bis 3 legen es nahe, den Germanium-Konzentrationsbereich in zwei Teilbereiche einzuteilen, von denen der Bereich I die niedrigen Konzentrationen bis zu etwa 0,20 Atom-Proz. umfaßt, während die höheren Konzentrationen von 0,20 bis 1,00 Atom-Proz. dem Bereich II zugeordnet werden.

Im Gegensatz zu den Blei-dotierten Proben beobachtet man bei Zusätzen von Germanium eine zeit-

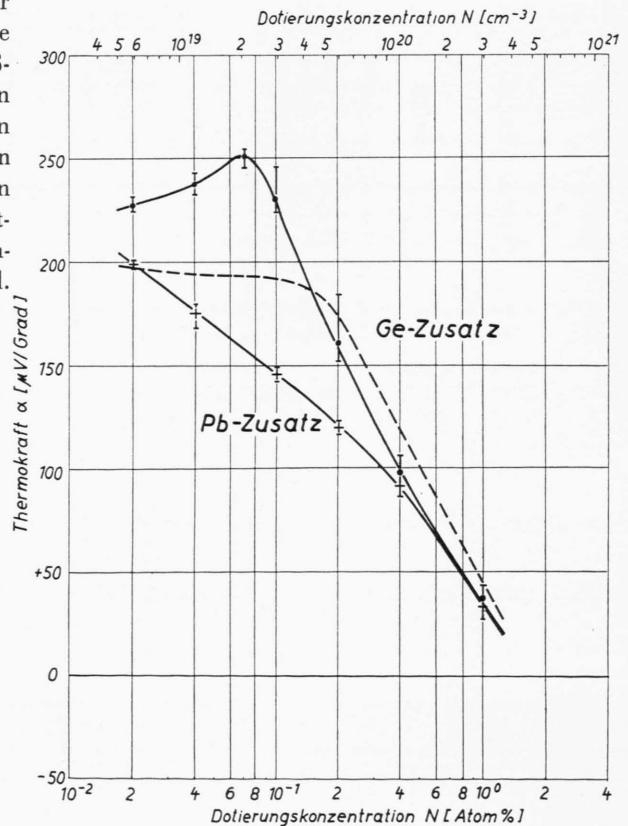


Abb. 2. Thermokraft α bei 300°K als Funktion der eingewogenen Dotierungskonzentration N .

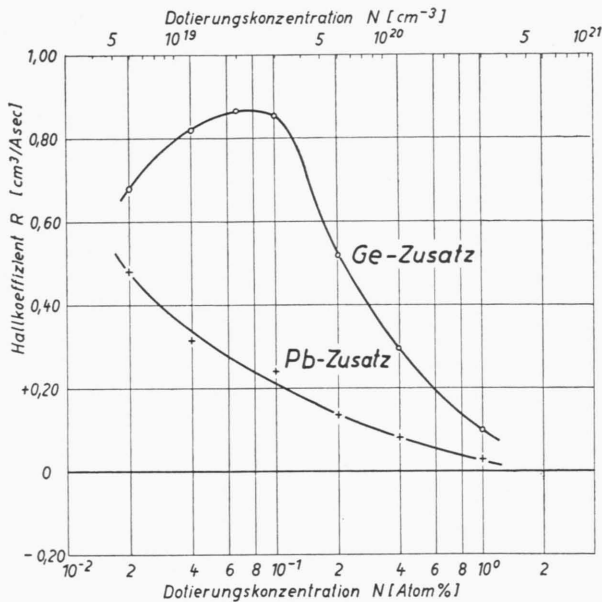


Abb. 3. HALL-Koeffizient R bei 300 °K als Funktion der eingewogenen Dotierungskonzentration N .

liche Veränderung der Materialeigenschaften vor allem im Bereich I. Unmittelbar nach der Präparation besitzen diese Proben ungefähr die Eigenschaften von undotiertem Bi_2Te_3 . Im Bereich II wird dagegen nur ein schwacher Alterungseffekt bemerkt. Der Verlauf der Leitfähigkeit und der Thermokraft der Ge-dotierten Proben im ungealterten Zustand ist durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben, während die voll ausgezogenen Kurven die Endwerte anzeigen, die sich nach einer Lagerungsdauer von rund 6 Wochen bei Zimmertemperatur einstellen.

Die elektrische Leitfähigkeit verringert sich bei Zugabe von Germanium und durchläuft im Konzentrationsbereich I ein Minimum von etwa $350 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, das bei einem Ge-Gehalt von 0,10 Atom-Proz. auftritt, der einer Konzentration von rund $3 \cdot 10^{19}$ Ge-Atomen pro cm^3 entspricht. Im Bereich II erhält man wieder einen Anstieg bis $1400 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 1,00 Atom-Proz.

Die Thermokraft weist bei 0,07 Atom-Proz., entsprechend $2 \cdot 10^{19}$ Ge-Atomen pro cm^3 , ein Maximum von $250 \mu\text{V}/\text{Grad}$ auf. Anschließend verringert sie sich wieder mit steigendem Ge-Zusatz auf $38 \mu\text{V}$ pro Grad bei 1,00 Atom-Proz.

Die Daten der Leitfähigkeit und der Thermokraft sind auch hier wie bei Pb-Zusatz Mittelwerte von etwa 20 Proben aus 3 Chargen. Die Streuungen

zeigen ebenfalls keine größeren Konzentrationschwankungen als $\pm 20\%$ längs der Stäbe an.

Die Mittelwerte der HALL-Koeffizienten von je 3 Proben durchlaufen wie die Thermokraft im Konzentrationsbereich I bei 0,07 Atom-Proz. Ge ein Maximum. Es beträgt $0,87 \text{ cm}^3/\text{Asec}$. Anschließend erhält man mit steigender Ge-Konzentration eine Abnahme auf $0,10 \text{ cm}^3/\text{Asec}$ bei 1,00 Atom-Proz. Ge.

212. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, der Thermokraft und des HALL-Effektes bei verschiedenen Konzentrationen

Pb-Dotierung. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ ist der Übersichtlichkeit wegen durch diejenige des Quotienten σ/Ne in Abb. 4 wiedergegeben, wobei N die Zahl der zugesetzten Dotierungsatome pro cm^3 bedeutet und e die Elementarladung ist. Dies hat den Vorteil, daß die Kurven sich nicht überschneiden und die Systematik, mit der sich die Steigungen bei wachsenden Dotierungen ändern, deutlicher hervortritt. Aus dem Vergleich mit den eingezeichneten Geraden T^{-1} und T^{-2} erkennt man, daß

für $T < 100 \text{ °K}$: $\sigma/Ne \sim T^{-1,0}$
und für $T > 300 \text{ °K}$: $\sigma/Ne \sim T^{-2,0}$ gilt.

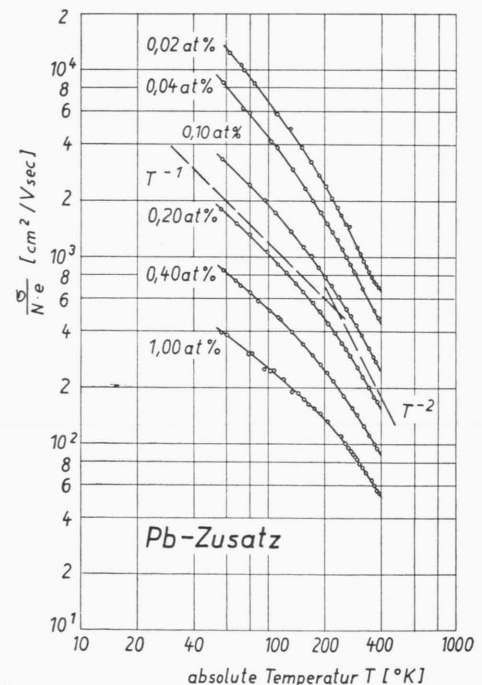


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des Quotienten σ/Ne von Bi_2Te_3 -Proben mit Blei-Zusätzen.

Im Temperaturverlauf der Thermokraft α erkennt man im wesentlichen einen linearen Anstieg über dem logarithmischen Maßstab der Temperatur (Abb. 5). α durchläuft für undotiertes Bi_2Te_3 bei

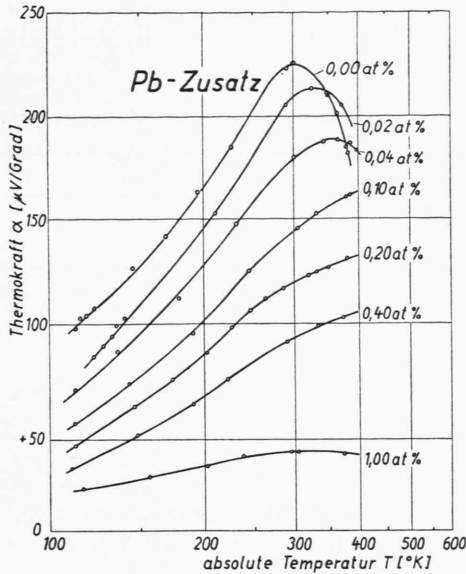


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α von Bi_2Te_3 -Proben mit Blei-Zusätzen.

etwa 300°K ein Maximum, dessen Lage sich mit steigenden Dotierungen nach höheren Temperaturen verschiebt, so daß es bei 0,10 Atom-Proz. Pb schon

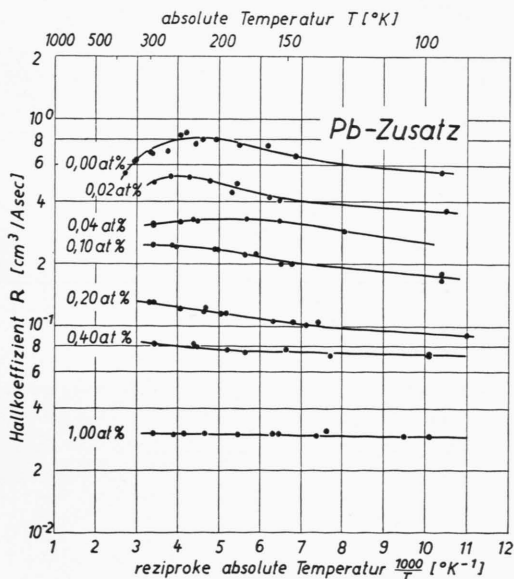


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R von Bi_2Te_3 -Proben mit Blei-Zusätzen.

oberhalb 400°K liegt und daher von der Messung nicht mehr erfaßt wird.

Der Verlauf des HALL-Koeffizienten R über dem Kehrwert der absoluten Temperatur ist in Abb. 6 dargestellt. Die Proben mit geringen Pb-Zusätzen zeigen ähnliches Verhalten wie das undotierte Material: eine schwache Zunahme von R mit wachsender Temperatur und ein Abknicken bei etwa 300°K . Bei höheren Pb-Zusätzen wird die Steigung zwischen 100 und 300°K immer geringer, bis bei 0,40 und 1,00 Atom-Proz. ein waagerechter Verlauf im ganzen Temperaturgebiet beobachtet wird.

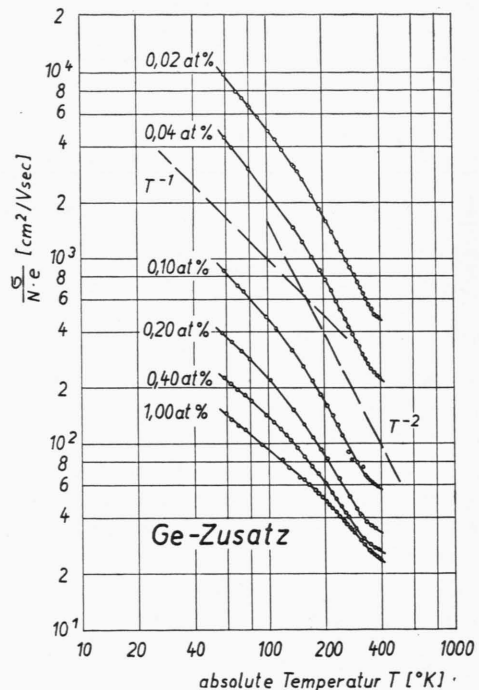


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Quotienten σ/Ne von Bi_2Te_3 -Proben mit Germanium-Zusätzen.

Ge-Dotierung. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ der Ge-dotierten Proben ist aus den gleichen Gründen wie im Fall der Pb-Dotierung in Abb. 7 durch den Verlauf des Quotienten σ/Ne wiedergegeben. Man erhält bei tiefen Temperaturen die gleichen Steigungen wie bei den Pb-dotierten Proben, also auch eine Proportionalität

$$\sigma/Ne \sim T^{-1,0} \quad \text{für } T < 100^\circ\text{K}.$$

Mit steigenden Temperaturen zeigt sich ebenfalls ein Übergang zu

$$\sigma/Ne \sim T^{-2,0},$$

jedoch werden hier im Unterschied zur Pb-Dotierung oberhalb 300 °K die Neigungen der Kurven wieder schwächer.

Die Thermokraft α der Proben, die zum Konzentrationsbereich I zählen, verläuft in Abb. 8 ähnlich wie die der entsprechenden Pb-versetzten Proben mit nahezu linearem Anstieg und einem Maximum bei

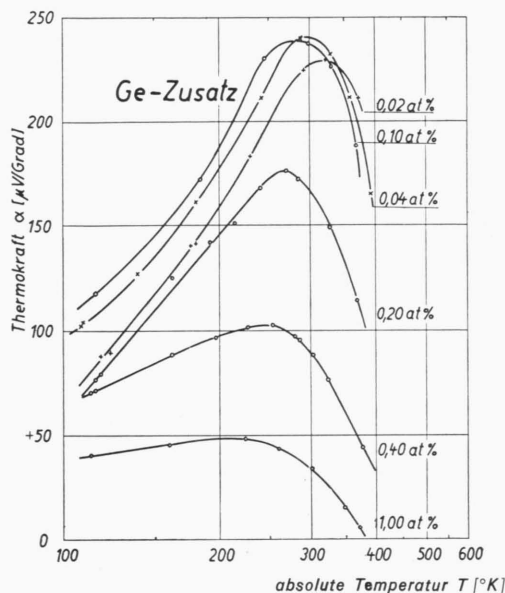


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α von Bi_2Te_3 -Proben mit Germanium-Zusätzen.

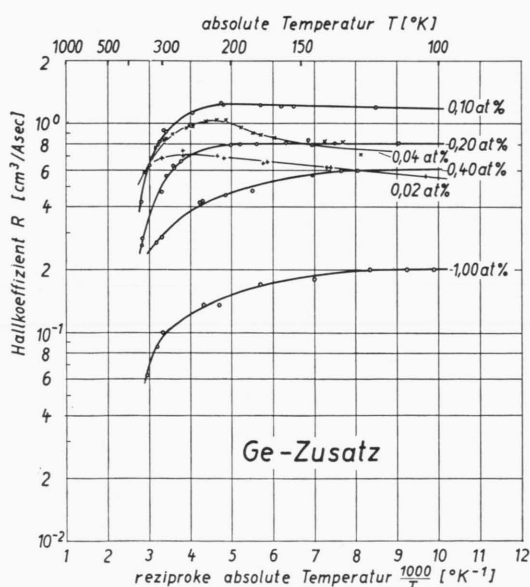


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R von Bi_2Te_3 -Proben mit Germanium-Zusätzen.

Raumtemperatur; für die Proben des Bereiches II erhält man im Gegensatz zu den entsprechenden Pb-dotierten Proben mit zunehmendem Dotierungszusatz eine Verschiebung des Maximums nach tieferen Temperaturen. Bei einem Ge-Gehalt von 1,00 Atom-Proz. tritt es schon bei 200 °K auf.

Auch im Temperaturverlauf der HALL-Koeffizienten R ergeben sich charakteristische Unterschiede zwischen den Proben mit Pb- und mit Ge-Zusätzen (siehe Abb. 9). Während die Proben mit niedrigen Konzentrationen qualitativ mit den entsprechenden Pb-dotierten Proben übereinstimmen, zeigen oberhalb 150 °K die stark dotierten Proben mit 0,40 und 1,00 Atom-Proz. Ge statt des waagerechten Verlaufs eine deutliche Abnahme von R mit steigender Temperatur.

22. Eigenschaften von Ersatz-dotierten Proben

Eine unterschiedliche Wirkung zwischen Ersatz-Dotierungen und den im vorangehenden Abschnitt besprochenen Zusatz-Dotierungen wird sowohl im Fall der Blei- als auch der Germanium-Dotierungen erst bei höheren Konzentrationen deutlich beobachtet. Während bei den niedrigen Konzentrationen die Meßergebnisse für die verschiedenen Dotierungsarten im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen, äußern sich für $N \geq 0,20$ Atom-Proz. vor allem in den Temperaturabhängigkeiten der Thermokräfte und der HALL-Koeffizienten kennzeichnende Unterschiede.

Pb-Dotierung. Thermokraft α und HALL-Koeffizient R von Proben mit 0,40 und 1,00 Atom-Proz. Pb-Substitutions-Dotierungen sind in den Abb. 10 und 11 als Funktion der Temperatur im Vergleich mit den entsprechenden Zusatz-Dotierungen dargestellt.

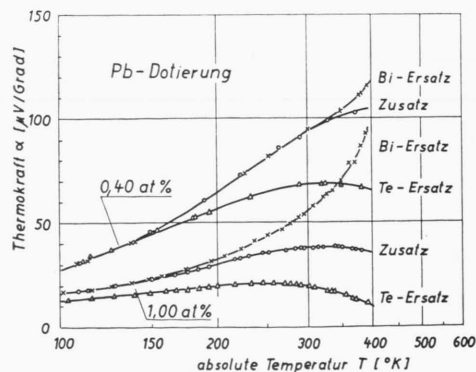


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α von Bi_2Te_3 -Proben mit Blei-Zusatz- und Ersatz-Dotierungen.

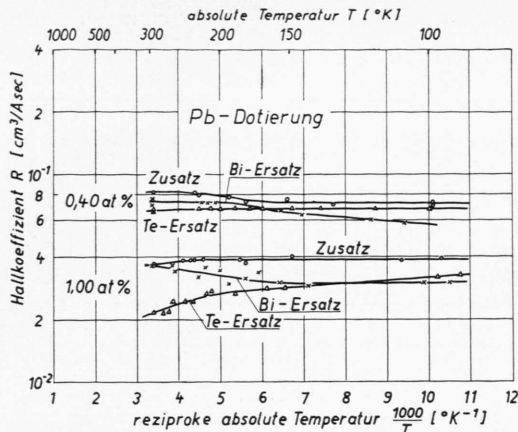


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R von Bi_2Te_3 -Proben mit Blei-Zusatz- und Ersatz-Dotierungen.

Die Messungen von α zeigen bei Ersatz von Bi im ganzen Temperaturbereich einen monotonen Anstieg, während bei Ersatz von Te flache Maxima auftreten. Die Kurve des Pb-Zusatzes stimmt bei 0,40 Atom-Proz. fast mit derjenigen des Bi-Ersatzes überein, während sie bei 1,00 Atom-Proz. eine Mittelstellung zwischen denen des Bi- und des Te-Ersatzes einnimmt.

Der HALL-Koeffizient verläuft bei Ersatz von Bi mit geringer Zunahme in Richtung steigender Tem-

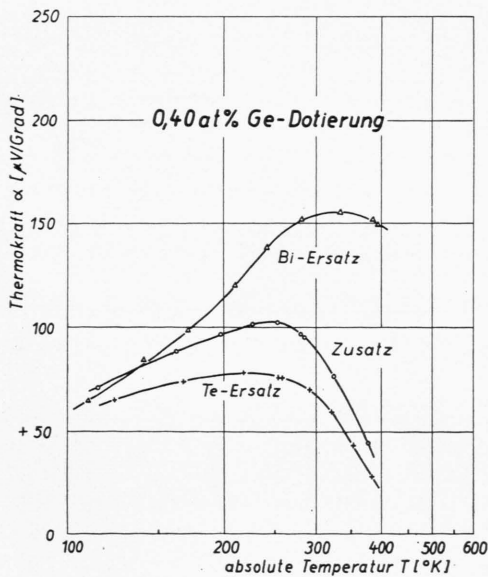


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α von Bi_2Te_3 -Proben mit 0,40 Atom-Proz. Germanium-Zusatz- und Ersatz-Dotierungen.

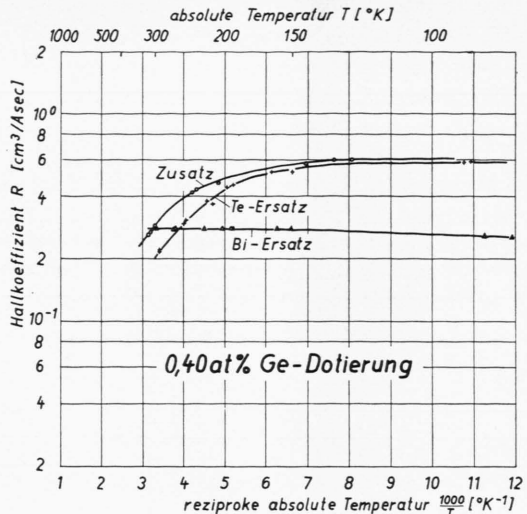


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten R von Bi_2Te_3 -Proben mit 0,40 Atom-Proz. Germanium-Zusatz- und Ersatz-Dotierungen.

peraturen, bei Ersatz von Te dagegen schwach abnehmend.

Ge-Dotierung. In den Abb. 12 und 13 sind die Temperaturabhängigkeiten der Thermokraft und des HALL-Koeffizienten von Proben mit 0,40 Atom-Proz. Ge-Substitutions-Dotierungen wiedergegeben.

Die Thermokraft besitzt bei Bi-Ersatz erst oberhalb 300 °K ein Maximum, während die Messungen bei Te-Ersatz wie im Falle des Germanium-Zusatzes schon zwischen 200 und 250 °K das Maximum ergeben.

Darüber hinaus erhält man auch bei den Messungen des HALL-Koeffizienten einen bemerkenswerten Unterschied zwischen Wismut- und Tellur-Ersatz: Bei Bi-Ersatz beobachtet man im gesamten Temperaturbereich konstantes R , während bei Te-Ersatz und Zusatz oberhalb 150 °K eine Verringerung von R mit steigender Temperatur auftritt.

3. Diskussion

3.1. HALL-Koeffizient

Zur Berechnung der Defektelektronenkonzentration p aus dem HALL-Koeffizienten R wurde die für reine Störstellenhalbleitung geltende Beziehung (1)

$$R = \frac{x}{p e} B \quad (1)$$

benutzt, in der aus den in Abschnitt 1 besprochenen Gründen der Anisotropiefaktor $B = 1$ gesetzt wurde.

Der Streufaktor x läßt sich unter Annahme überwiegender Streuung der Ladungsträger an akustischen Gitterschwingungen mit Hilfe graphischer Methoden aus der Thermokraft entnehmen, wobei er je nach dem Grad der Entartung Werte zwischen 1 und $3\pi/8$ annimmt. Die Abhängigkeit der so bestimmten Löcherkonzentration p von der Konzentration N der eingewogenen Dotierungsatome bei 200 und 300 °K ist in Abb. 14 dargestellt.

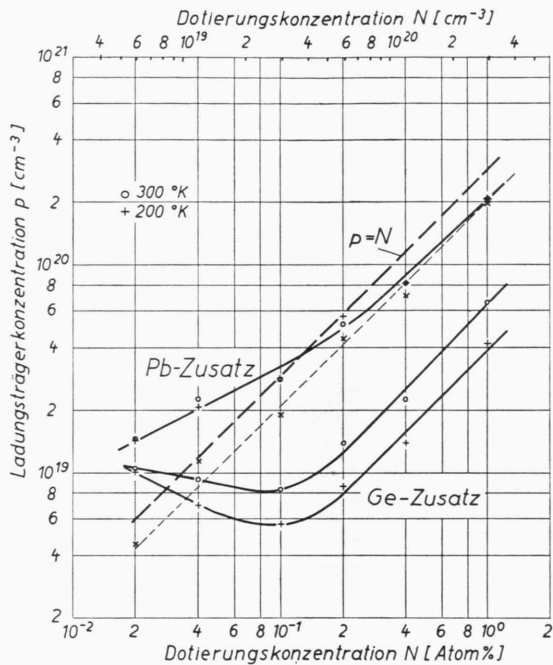


Abb. 14. Abhängigkeit der Löcherkonzentration p von der Konzentration N der zugesetzten Blei- und Germanium-Dotierung bei 200 und 300 °K. —×—×—×—×—: ($p-1\cdot 10^{19}$) cm^{-3} bei 200 und 300 °K von Proben mit Blei-Zusatz-Dotierung.

Berücksichtigt man, daß schon in undotiertem Bi_2Te_3 eine Defektelektronenkonzentration von etwa $1\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ vorhanden ist und subtrahiert bei den Proben mit Blei-Zusatz diese Konzentration von der gemessenen, so erhält man sowohl bei 200 als auch bei 300 °K einen Verlauf, der sich von demjenigen der Geraden $p=N$ nur um einen Faktor 0,7 bis 0,8 unterscheidet. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß alle im Bi_2Te_3 eingebauten Pb-Atome ionisiert sind und jeweils ein Defektelektron liefern. Blei wirkt also wie ein einwertiger Akzeptor, wenn es als Zusatz eingebracht wird.

EFIMOVA und Mitarbeiter¹² finden, daß die Zahl der ionisierten Pb-Atome im Bi_2Te_3 um mehr als die Hälfte geringer ist als die Gesamtzahl der zugesetzten Pb-Atome. Da ihre Messungen jedoch an pulvermetallurgisch hergestellten Proben durchgeführt wurden, ist ein Vergleich nicht ohne weiteres möglich. Es ist nämlich bekannt, daß die Korngrenzen in gesintertem Bi_2Te_3 als Fangstellen für Löcher wirken¹⁷. Sowohl Messungen von BENNETT und WIESE¹³ am Mischkristall $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,1}\text{Se}_{0,9}$ als auch von SHECKLER¹⁴ an Bi_2Te_3 zeigen dagegen ebenfalls ein Dotierungsverhältnis von etwa einem Defektelektron pro zugesetztem Pb-Atom.

Bei Germanium-Zusatz verringert sich im Konzentrationsbereich I die Löcherkonzentration bis zu einem Minimum, das bei einem Zusatz von etwa 0,10 Atom-Proz., entsprechend rund $3\cdot 10^{19}$ Ge-Atomen pro cm^3 , auftritt. Im Bereich II steigt die Löcherdichte wieder an. Diese Beobachtungen treffen bei 200 wie bei 300 °K zu, wobei aber zu bemerken ist, daß bei 200 °K die Konzentration der Defektelektronen geringer ist als bei 300 °K.

Im Falle des Germanium-Zusatzes muß man also zwei einander entgegengesetzte Dotierungsmechanismen annehmen. Der erste bewirkt eine Verringerung der Löcherkonzentration und überwiegt im Bereich I, während der zweite, der eine Erhöhung der Löcherdichte zur Folge hat, im Bereich II den maßgeblichen Einfluß besitzt.

Der im wesentlichen temperaturunabhängige Verlauf der HALL-Koeffizienten der Blei-dotierten Proben (Abb. 6) weist auf konstante Löcherkonzentrationen zwischen 100 und 300 °K hin. Der geringfügige Anstieg von R kann, wie schon von DRABBLE¹⁸ beschrieben, nicht allein durch eine Änderung des Entartungsgrades erklärt werden. Möglicherweise muß man statt der Voraussetzung reiner akustischer Gitterstreuung bei tiefen Temperaturen den Beitrag einer Streuung an ionisierten Störstellen in Betracht ziehen. Wenn auch die schwache Neigung nicht völlig gedeutet werden kann, so ist es aber doch wahrscheinlicher, daß sie auf eine Veränderung des Streufaktors x oder des Anisotropiefaktors B zurückzuführen ist als auf eine Abnahme der Löcherkonzentration mit steigender Temperatur. Die Annahme von temperaturunabhängigen Ladungsträgerkonzentrationen im Störleitungsgebiet ist daher bei Blei-Zusatz sicher berechtigt.

¹⁷ U. BIRKHOLOZ, Halbleiterprobleme VI, 206 [1961].

¹⁸ J. R. DRABBLE, Proc. Phys. Soc., Lond. **72**, 380 [1958].

Aus diesem Grund ist die Neigung der elektrischen Leitfähigkeit über der Temperatur in Abb. 4 gleich derjenigen der (Leitfähigkeits-)Beweglichkeit, für die in Übereinstimmung mit Messungen von GOLDSMID⁶ bei Zimmertemperatur eine Proportionalität zu T^{-2} gefunden wird.

Konstante Löcherdichten liegen auch bei den Proben vor, bei denen Blei als Bi-Ersatz dotiert (Abb. 11). Dagegen beobachtet man bei 1,00 Atom-Proz. Te-Ersatz statt des Anstiegs eine geringfügige Verringerung von R in Richtung steigender Temperaturen. Dies weist auf eine Vergrößerung der Löcherkonzentrationen mit steigender Temperatur hin.

Die Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten der Germanium-dotierten Proben (Abb. 9), die zum Bereich I gehören, stimmt qualitativ mit derjenigen der entsprechenden Blei-dotierten Proben überein, so daß man auch hier die Löcherkonzentrationen als konstant betrachten kann. Diese Schlußfolgerung läßt sich für die Ge-Zusatz-dotierten Proben des Konzentrationsbereiches II nicht ziehen. Aus dem Verlauf von R kann man hier nur im Bereich um $T = 100^\circ\text{K}$ auf konstante Löcherdichten schließen; schon oberhalb 150°K muß man dagegen eine Zunahme der Löcherkonzentration mit der Temperatur annehmen – also noch im reinen Störleitungsgebiet, in dem in allen bisherigen Untersuchungen an Bi₂Te₃ konstantes p festgestellt worden ist. Ein früherer „Beginn“ der Eigenleitung ist auszuschließen, da er, wie Abschätzungen erweisen, extreme Veränderungen der Breite der verbotenen Zone oder des Beweglichkeitsverhältnisses voraussetzen würde.

Die Zunahme der Defektelektronenkonzentration kann man jedoch unter gewissen Annahmen auf die Ionisierung von Akzeptoren zurückführen, die bei Ge-Dotierung zusätzlich zu den im allgemeinen vorhandenen vollständig ionisierten Akzeptoren sehr geringer Ionisierungsarbeit auftreten. Setzt man außer der vollständigen Ionisation dieser „normalen“ Akzeptoren Nichtentartung des Valenzbandes und FERMI-Verteilung für die Besetzung des „zusätzlichen“ Niveaus voraus, so erhält man aus der Neutralitätsbedingung bei Vernachlässigung der Eigenleitung für die Defektelektronenkonzentration näherungsweise den Ausdruck

$$p = p_1 + p_2(T) = N_{A1} + \frac{N_V N_{A2}}{N_{A1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right). \quad (2)$$

* Das Resultat (2) geht für $N_{A1} = N_{A2} = N$ in den gleichen Ausdruck über, den CHAMPNESS¹⁹ für den Fall erhält, daß Störstellen der Konzentration N vorliegen, die zweifach

Hier ist p_1 die temperaturunabhängige Löcherkonzentration, die gleich der Zahl der vollständig ionisierten Akzeptoren N_{A1} ist. Man erhält sie aus dem Wert des HALL-Koeffizienten bei 100°K . Die Konzentration der zusätzlich erzeugten Defektelektronen ist dann also

$$p_2(T) = \frac{N_V N_{A2}}{N_{A1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right). \quad (3)$$

N_V ist die effektive Zustandsdichte des Valenzbandes und N_{A2} die Konzentration der zusätzlichen Akzeptoren, die im Abstand ΔE_2 von der Kante des Valenzbandes in der verbotenen Zone liegen sollen*. Diese Ionisierungsenergie erhält man aus der graphischen Darstellung der Beziehung

$$p_2(T) = \text{const } T^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right). \quad (4)$$

Die logarithmische Auftragung des Quotienten $p_2/T^{3/2}$ über der reziproken Temperatur in Abb. 15 ergibt für 0,40 und für 1,00 Atom-Proz. Ge-Zusatz Geraden gleicher Steigung, aus der sich die Abtrennarbeit eines Akzeptorniveaus von rund

$$\Delta E_2 = 0,04 \text{ eV}$$

errechnet.

Aus der Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten bei Zusatz und Te-

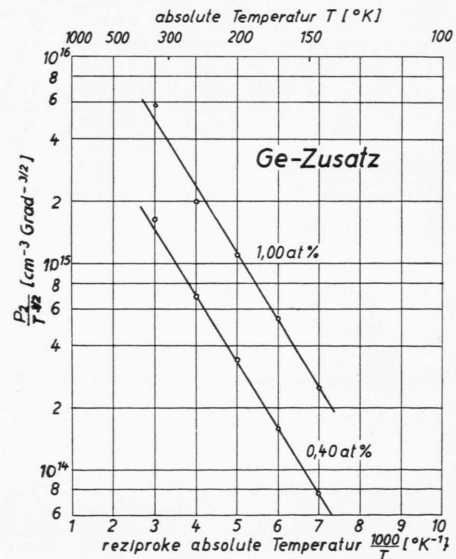


Abb. 15. Abhängigkeit der Größe $p_2/T^{3/2}$ von der reziproken Temperatur bei Proben mit 0,40 und 1,00 Atom-Proz. Germanium-Zusatz-Dotierung.

ionisierbar sind und von denen das erste Niveau bereits völlig ionisiert ist.

¹⁹ C. H. CHAMPNESS, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 1335 [1956].

Ersatz (Abb. 13) ist zu entnehmen, daß ein Niveau ähnlicher Lage auch dann vorliegt, wenn das Germanium als Ersatz von Tellur dotiert. Hingegen zeigt die Konstanz des HALL-Koeffizienten bei Bi-Ersatz eine Temperaturunabhängigkeit der Löcherdichte an. Hier werden also die „zusätzlichen“ Akzeptoren nicht beobachtet.

Der Temperaturverlauf der Beweglichkeit wird nur für die Proben des Ge-Konzentrationsbereiches I durch denjenigen der Leitfähigkeit wiedergegeben (Abb. 7), weil hier konstante Löcherdichten vorliegen. Für diejenigen des Bereiches II trifft das nicht zu. Dies zeigt sich auch in der Abweichung von der Proportionalität zu T^{-2} bei Zimmertemperatur.

32. Thermokraft

Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft derjenigen Proben, bei denen im Störleitungsbereich konstante Defektelektronenkonzentrationen gemessen werden, zeigt im wesentlichen einen nahezu linearen Anstieg von α über dem logarithmischen Maßstab der Temperatur sowie bei einsetzender Eigenleitung das Durchlaufen eines Maximums, dessen Lage sich mit steigender Dotierung nach höheren Temperaturen verschiebt. Dies ist experimentell schon bekannt und kann auch aus der einfachsten Theorie des Zweibänder-Halbleiters erklärt werden^{6, 17}. Bei undotiertem Bi_2Te_3 mit einer Akzeptordichte von rund $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ tritt das Maximum bei etwa 300°K auf, so daß man also bei allen mit Pb-Zusatz dotierten Proben das Maximum erst oberhalb der Zimmertemperatur mißt.

Bei denjenigen Proben jedoch, bei denen man aus dem Verlauf des HALL-Koeffizienten auf das Vorhandensein „zusätzlicher“ Akzeptoren schließen muß, die erst oberhalb 100°K ionisiert werden, erkennt man als charakteristisches Merkmal im Temperaturverlauf der Thermokraft eine Verschiebung des Maximums nach tieferen Temperaturen. Es sind dies die Proben, bei denen Pb als Te-Ersatz dotiert sowie die Ge-dotierten Proben im Fall des Zusatzes und des Te-Ersatzes. Diese Kopplung von Abfall des HALL-Koeffizienten im Störleitungsbereich und Verschiebung des Thermokraft-Maximums nach tieferen Temperaturen ergibt sich aus den Experimenten. Man kann aber auch in Anlehnung an die Untersuchungen von BIRKHOLZ¹⁷ unter geeigneten Annahmen über die Halbleiterparameter des Bi_2Te_3 ($\Delta E = 0,15 \text{ eV}$, sphärische Energieflächen; Beweglichkeitsverhältnis $b = 2$, mittlere effektive Massen der

Elektronen und Löcher gleich der Masse der freien Elektronen $m_n^* = m_p^* = m_0$) aus der Temperaturabhängigkeit des HALL-Koeffizienten diejenige der Thermokraft berechnen und erhält eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die Thermokraft-Maxima unterhalb 300°K finden somit ebenfalls eine Erklärung in der Annahme von „zusätzlichen“ Akzeptoren.

4. Modellvorschlag zum Dotierungsmechanismus

4.1. Aufbau des Bi_2Te_3 -Gitters

Die beschriebenen experimentellen Ergebnisse lassen sich durch ein Modell für die Fehlordnung der Struktur des Bi_2Te_3 -Gitters und die substitutionelle Einlagerung von Blei- und Germanium-Atomen erklären, das auf der Vorstellung von DRABBLE und GOODMAN über die chemischen Bindungsverhältnisse im Bi_2Te_3 basiert.

Nach den Untersuchungen von OFFERGELD und VAN CAKENBERGHE¹⁰ kann die von verschiedenen Autoren^{4, 5} geäußerte Annahme als bestätigt gelten, nach der das Maximum der Liquiduskurve im Schmelzdiagramm Bi-Te nicht exakt bei der Zusammensetzung Bi_2Te_3 auftritt, sondern um einen gewissen Betrag nach der Bi-reichen Seite verschoben ist. Die Ergebnisse ihrer differentiellen thermischen Analysen führen sie zu dem Schluß, daß die maximale Schmelztemperatur bei $(40,065 \pm 0,015)$ Atom-Proz. Bi auftritt, so daß man also bei der Kristallisation aus stöchiometrischer Schmelze mit einem entsprechenden Mangel von 0,065 Atom-Proz. Te, gleichbedeutend mit rund $2 \cdot 10^{19} \text{ Te-Atomen pro cm}^3$ zu rechnen hat, der wahrscheinlich die Defektelektronendichte gleicher Größenordnung in diesem Material liefert.

Nimmt man nun an, daß das überschüssige Wismut auf Bi-Gitterplätzen sitzt, so erhält man eine entsprechende Zahl von Te-Leerstellen. Für die beobachtete Löcherdichte wären dann also nicht die überzähligen Bi-Atome, sondern die fehlenden Te-Atome verantwortlich. Diese Annahme ist grundlegend für die im folgenden beschriebene Vorstellung über die Dotierungseigenschaften der Ge-Atome im Bi_2Te_3 -Gitter. Sie erhält eine Stütze durch die von GOLDSMID²⁰ durchgeführten Präzisionsmessungen der Dichte von Bi_2Te_3 -Einkristallen, auf Grund deren der Verfasser zu der gleichen Schlußfolgerung gelangt.

²⁰ H. J. GOLDSMID, G.E.C.-Journal **29**, 158 [1962].

Wie eingangs erwähnt, besitzt das Bi_2Te_3 eine Schichtenstruktur mit drei energetisch verschiedenen Gitterplätzen. Eine einzelne Bi_2Te_3 -Schicht setzt sich folgendermaßen aus fünf Atomlagen zusammen:

Te^I-Lage mit Leerstellen
Bi-Lage
Te^{II}-Lage mit Leerstellen
Bi-Lage
Te^I-Lage mit Leerstellen

Die drei Gitterplätze sind im einzelnen:

1. Die Bi-Plätze, die nahezu oktaedrisch von 6 Te-Atomen umgeben werden, von denen jeweils drei einer äußeren Te^I-Lage und drei der inneren Te^{II}-Lage angehören,
2. die Te^{II}-Plätze, die ebenfalls fast oktaedrisch von 6 Bi-Atomen als nächsten Nachbarn mit einem Abstand von 3,22 Å umgeben sind, und
3. die Te^I-Plätze der beiden äußeren Te-Lagen, die jeweils drei Atome der angrenzenden Bi-Lage mit einem Abstand von 3,12 Å als nächste Nachbarn haben. Ihre Entfernung zu den äußeren Te^I-Atomen der nächsten Bi_2Te_3 -Schicht beträgt 3,57 Å.

Diese drei energetisch unterschiedlichen Plätze kommen für die substitutionelle Anlagerung von Fremdatomen in Betracht, wobei man zu berücksichtigen hat, daß nach dem Modell von DRABBLE und GOODMAN die Bi-Atome mit 5 Elektronen, die Te^{II}-Atome mit 6 Elektronen und die Te^I-Atome mit 4 Elektronen an der chemischen Bindung beteiligt sind. Bei einer Substitution dieser Gitterplätze durch Atome der 4. Gruppe des Periodischen Systems mit 4 Außenelektronen sollte man also nach den üblichen Vorstellungen annehmen, daß im

Fall 1 ein einwertiger Akzeptor gebildet wird, im

Fall 2 ein Akzeptor mit zwei möglichen Energiestufen, während im

Fall 3 bei Ersatz der Te^I-Plätze keine Änderung der Akzeptor- oder Donator-Konzentration erwartet werden sollte.

In der Schreibweise der SCHOTTKYSchen Störstellen-symbole haben diese drei Substitutions-Störstellen im Fall der Besetzung durch Ge- oder Pb-Atome folgende Bezeichnungen:

Te ^I -Lage:	Ge, Pb ● ^x (Te ^I)	(Fall 3)
Bi-Lage:	Ge, Pb ●'(Bi)	(Fall 1)
Te ^{II} -Lage:	Ge, Pb ●''(Te ^{II})	(Fall 2)
Bi-Lage:	Ge, Pb ●'(Bi)	(Fall 1)
Te ^I -Lage:	Ge, Pb ● ^x (Te ^I)	(Fall 3)

Auf Grund dieser Vorstellung ist es nun möglich, die beobachtete unterschiedliche Dotierungsweise von Blei- und Germanium-Atomen durch die einfache Annahme zu erklären, daß die Pb-Atome vorzugsweise die Bi-Plätze besetzen, die Ge-Atome dagegen sowohl auf den Bi- als auch auf den beiden verschiedenen Te-Plätzen angelagert werden können.

Für diese Annahme spricht die Betrachtung der entsprechenden Atomradien bei gleichen Koordinationszahlen, die beispielsweise bei tetraedrischer Anordnung für Bi 1,46, für Pb 1,46, für Te 1,32 und für Ge 1,22 Å betragen und die im Fall oktaedrischer Anordnung lediglich um einen konstanten Faktor verschieden hiervon sein dürften²¹. Während also die Pb-Atome wegen ihrer Größe sich vorwiegend auf den Bi-Plätzen anordnen, können sich die Ge-Atome mit nur 1,22 Å Atomradius auf beiden Gitterplätzen einfinden.

42. Einlagerung von Blei-Atomen

Pb-Dotierung als Zusatz. Bei Zusatz-Dotierung mit Blei sollten nach der geschilderten Vorstellung die Pb-Atome im wesentlichen auf Bi-Plätzen sitzen, während die Te-Plätze durch die Dotierung nicht verändert werden; d. h. also, daß auch die Te-Leerstellen erhalten bleiben. Die einzelnen Atomlagen innerhalb einer Schicht haben dann in grober Schematisierung folgende Zusammensetzung:

Te ^I -Lage mit Leerstellen	(Te ^I □')
Bi-Lage mit Pb-Atomen	(Pb ●'(Bi))
Te ^{II} -Lage mit Leerstellen	(Te ^{II} □')
Bi-Lage mit Pb-Atomen	(Pb ●'(Bi))
Te ^I -Lage mit Leerstellen	(Te ^I □')

Pb-Atome auf Bi-Plätzen (Fall 1) sind einwertige Akzeptoren. Dies bestätigt sich in den Messungen des HALL-Koeffizienten und der Thermokraft, die pro eingebrachtem Pb-Atom etwa ein Defektelektron ergeben. Eine Abtrennarbeit kann hier nicht festgestellt werden. Das bedeutet, daß die Akzeptoren oberhalb 100 °K völlig ionisiert sind. Neben den Pb-Akzeptoren sind weiterhin die Te-Leerstellen als ionisierte Akzeptoren vorhanden.

Erst bei sehr hohen Konzentrationen (bei 1,00 Atom-Prozent) scheint auch ein geringer Teil der Pb-Atome auf Te-Plätze zu wandern. Diese Annahme ergibt sich aus dem Verlauf der Thermokraft, die schon bei 300 °K ein flaches Maximum durchläuft (Abb. 5). Dieses Maximum ist nach den Ergebnis-

²¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN: „Zahlenwerte und Funktionen“, I, 4, 523, Springer-Verlag, Berlin 1955.

sen des Abschnitts 32 auf das Vorhandensein von Akzeptoren zurückzuführen, die mit steigender Temperatur ionisiert werden. Es muß sich dabei um Pb-Atome auf Te^{II} -Plätzen (Fall 2) handeln, da bei Besetzung von Te^{I} -Plätzen (Fall 3) keine Änderung der elektrischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Pb-Dotierung als Bi-Ersatz. In diesem Fall, in dem schon durch die Einwaage bewirkt werden soll, daß sich die Pb-Atome auf Bi-Plätze begeben, ist die gleiche Zusammensetzung der einzelnen Atomlagen wie bei Pb-Zusatz-Dotierung anzunehmen. Im Temperaturverlauf der elektrischen Eigenschaften bei 0,40 Atom-Proz. besteht daher auch kein wesentlicher Unterschied zum reinen Pb-Zusatz. Bei 1,00 Atom-Proz. zeigt sich allerdings in Abb. 10 ein weiterer Anstieg der Thermokraft auch oberhalb von 300 °K. Dies ist insofern eine Stütze für das vorgeschlagene Einbaumodell, als hier durch die Einwaage bedingt ist, daß auch bei hohen Konzentrationen noch alle Pb-Atome Bi-Plätze besetzen und nicht teilweise auf Te-Plätze wandern.

Pb-Dotierung als Te-Ersatz. Ist die Blei-Dotierung als Tellur-Ersatz eingewogen, so ist damit zu rechnen, daß wegen des Mangels an Te-Atomen einige Pb-Atome deren Plätze besetzen, im übrigen aber die Tendenz der Pb-Atome weiter besteht, Bi-Plätze einzunehmen. In diesem Fall ist daher folgende Zusammensetzung der Atomlagen vorzuschlagen:

Te^{I} -Lage m. Pb-Atomen u. Leerstellen ($\text{Pb} \bullet^{\times}(\text{Te}^{\text{I}}), \text{Te}^{\text{I}} \square^{\prime}$)
 Bi-Lage m. Pb-Atomen ($\text{Pb} \bullet^{\prime}(\text{Bi})$)
 Te^{II} -Lage m. Pb-Atomen u. Leerstellen ($\text{Pb} \bullet^{\prime\prime}(\text{Te}^{\text{II}}), \text{Te}^{\text{II}} \square^{\prime}$)
 Bi-Lage m. Pb-Atomen ($\text{Pb} \bullet^{\prime}(\text{Bi})$)
 Te^{I} -Lage m. Pb-Atomen u. Leerstellen ($\text{Pb} \bullet^{\times}(\text{Te}^{\text{I}}), \text{Te}^{\text{I}} \square^{\prime}$)

Zu den Pb-Atomen auf Bi-Plätzen (Fall 1) und den Te-Leerstellen, die beide als Akzeptoren wirken, kommen im vorliegenden Fall die elektrisch unwirksamen Pb-Atome in den Te^{I} -Lagen (Fall 3) und die zweifach ionisierbaren Pb-Atome in der Te^{II} -Lage hinzu (Fall 2). Diese Pb-Atome in den Te^{II} -Lagen kann man als Ursache ansehen für die hier beobachtete geringfügige Abnahme des HALL-Koeffizienten mit steigender Temperatur (Abb. 11) und die Ausbildung eines deutlichen Maximums der Thermokraft bei 320 °K für 0,40 Atom-Proz. bzw. bei etwa 250 °K für 1,00 Atom-Proz. Pb-Dotierung (Abb. 10). Diese Effekte sind jedoch so schwach, daß aus ihnen keine quantitativen Angaben über die energetische Lage eines Akzeptorniveaus hergeleitet werden können.

43. Einlagerung von Germanium-Atomen

431. Konzentrationsbereich I

Im Konzentrationsbereich I, in dem weniger Ge-Atome zugesetzt als natürliche Leerstellen vorhanden sind, ist experimentell kein wesentlicher Unterschied der elektrischen Eigenschaften zwischen Zusatz- und Ersatz-Dotierungen festzustellen. Daher gilt die folgende schematische Darstellung der Atomlagen für alle drei Dotierungsarten:

Te^{I} -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen ($\text{Ge} \bullet^{\times}(\text{Te}^{\text{I}}), \text{Te}^{\text{I}} \square^{\prime}$)
 Bi-Lage
 Te^{II} -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen ($\text{Ge} \bullet^{\prime\prime}(\text{Te}^{\text{II}}), \text{Te}^{\text{II}} \square^{\prime}$)
 Bi-Lage
 Te^{I} -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen ($\text{Ge} \bullet^{\times}(\text{Te}^{\text{I}}), \text{Te}^{\text{I}} \square^{\prime}$)

Da die Ge-Atome vermöge ihres kleineren Volumens die Fähigkeit besitzen, sich auf Te-Plätzen anzulagern, ist die Vorstellung einleuchtend, daß bei der hier besprochenen geringen Zahl von Ge-Atomen diese die von Te-Atomen unbesetzten Te-Gitterplätze (die Leerstellen) einnehmen werden. Dabei kann es sich um leere Te^{II} - wie um leere Te^{I} -Plätze handeln. Bei Te^{II} -Plätzen werden aus Akzeptoren wieder Akzeptoren (Fall 2).

Bei Te^{I} -Plätzen sitzen aber auf den bis dahin als Akzeptoren wirkenden Te^{I} -Leerstellen nun Ge-Atome, die mit ihren vier Außenelektronen die hier zur Bindung erforderliche Anzahl liefern und so diese Akzeptorplätze neutralisieren (Fall 3). Die Folge davon ist die Verringerung der Löcherkonzentration, die im Bereich I beobachtet wird (Abb. 14). Nach den Messungen des HALL-Koeffizienten sind bei einem eingewogenen Dotierungsgehalt von rund 2 bis $3 \cdot 10^{19}$ Ge-Atomen pro cm^3 die Leerstellen anscheinend aufgefüllt. Diese Zahl stimmt größenordnungsmäßig überein mit dem von OFFERGELD und VAN CAKENBERGHE gefundenen Wert des Te-Mangels in Bi_2Te_3 .

432. Konzentrationsbereich II

Ge-Dotierung als Zusatz. Bei größerem Germanium-Gehalt als 2 bis $3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ werden sich nach Besetzung der natürlichen Leerstellen die übrigen Ge-Atome im Fall der Zusatz-Dotierung ungefähr gleichmäßig auf den drei verschiedenen Gitterplätzen anlagern, wobei sie die Wirtsatome verdrängen müs-

sen. Dann ergibt sich für die Zusammensetzung der Atomlagen folgendes Schema:

Te ^I -Lage mit Ge-Atomen ohne Leerstellen	(Ge ● ^x (Te ^I))
Bi-Lage mit Ge-Atomen	(Ge ● [•] (Bi))
Te ^{II} -Lage mit Ge-Atomen ohne Leerstellen	(Ge ● ^{••} (Te ^{II}))
Bi-Lage mit Ge-Atomen	(Ge ● [•] (Bi))
Te ^I -Lage mit Ge-Atomen ohne Leerstellen	(Ge ● ^x (Te ^I))

Auf Bi-Plätzen wirken die Ge-Atome wie Pb als einwertige Akzeptoren (Fall 1), auf Te^{II}-Plätzen besitzen sie die Eigenschaft eines zweiwertigen Akzeptors (Fall 2) und auf Te^I-Plätzen sind sie elektrisch unwirksam (Fall 3). Insgesamt ergibt sich hieraus im Konzentrationsbereich II wieder ein Anstieg der Löcherdichte mit steigendem Germanium-Gehalt (Abb. 14). Die Temperaturabhängigkeiten des HALL-Koeffizienten und der Thermokraft können durch Annahme eines Akzeptorniveaus gedeutet werden, das etwas unterhalb der Mitte der verbotenen Zone liegt und nach den geschilderten Vorstellungen den Ge-Atomen auf Te^{II}-Plätzen zuzuordnen ist.

Ge-Dotierung als Bi-Ersatz. Werden durch Mangel an Bi-Atomen die Ge-Atome in der Mehrzahl auf Bi-Plätzen angelagert, dann ist zwar das gleiche Schema wie im vorigen Abschnitt anzunehmen, der Unterschied besteht jedoch darin, daß hier die Zahl der Ge-Atome auf Bi-Plätzen wesentlich höher ist und die Gesamtzahl der Ge-Atome auf Te^I- und Te^{II}-Plätzen ungefähr der natürlichen Leerstellenzahl des reinen Bi_2Te_3 von rund $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht.

Das elektrische Verhalten wird daher in erster Linie von den Ge-Atomen auf den Bi-Plätzen beeinflusst (Fall 1). Es ergibt sich bei 0,40 Atom-Proz. ein konstanter HALL-Koeffizient zwischen 100 und 300 °K (Abb. 13), aus dem auf völlige Ionisation der Ge-Atome auf Bi-Plätzen geschlossen werden kann; die Abtrennarbeit ist also sehr niedrig. Die Thermokraft durchläuft erst bei etwa 350 °K ein Maximum (Abb. 12), das auf die Ionisierung der geringen Zahl von Ge-Atomen auf Te^{II}-Plätzen (die dort die Leerstellen auffüllen) zurückzuführen ist.

Ge-Dotierung als Te-Ersatz. In diesem Fall ist anzunehmen, daß die überwiegende Zahl der Ge-Atome auf den Te-Plätzen sitzt. Da pro eingebrachtem Ge-Atom ein Te-Atom fehlt, also außer den „natürlichen“ eine zusätzliche Zahl von Te-Leerstellen erzeugt wurde, ist hier das Vorhandensein von Te-Leerstellen nicht auszuschließen:

Te ^I -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen	(Ge ● ^x (Te ^I), Te ^I □ [•])
Bi-Lage	
Te ^{II} -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen	(Ge ● ^{••} (Te ^{II}), Te ^{II} □ ^{••})
Bi-Lage	
Te ^I -Lage m. Ge-Atomen u. Leerstellen	(Ge ● ^x (Te ^I), Te ^I □ [•])

Bei 100 °K ist hier der HALL-Koeffizient trotz gleicher Ge-Dotierung etwa doppelt so groß wie im Fall des Bi-Ersatzes (Abb. 13), die Trägerkonzentration also rund halb so groß. Dies kann damit erklärt werden, daß ein beträchtlicher Teil der Ge-Atome auf Te^I-Plätzen sitzt, wo er keine Defektelektronen liefert (Fall 3). Der übrige Teil befindet sich auf den Te^{II}-Plätzen, auf denen er mit einer Aktivierungsenergie von rund 0,04 eV ionisiert wird und pro Atom ein Defektelektron liefert.

Die ausführlich diskutierte Modellvorstellung über den Einbau von Ge- und Pb-Atomen im Bi_2Te_3 -Gitter läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: Voraussetzungen sind

1. die Gültigkeit der Überlegungen von DRABBLE und GOODMAN über die chemischen Bindungsverhältnisse im Bi_2Te_3 und
2. die Existenz von Te-Leerstellen im stöchiometrischen Bi_2Te_3 .

Hiermit lassen sich die experimentellen Ergebnisse durch die naheliegende weitere Annahme befriedigend deuten, daß Pb-Atome bevorzugt die Bi-Plätze besetzen, während Ge-Atome sowohl Bi- als auch Te-Plätze einnehmen können. Dann findet die charakteristische Trägerverminderung bei geringen Germanium-Zusätzen eine einleuchtende Erklärung durch die Auffüllung von Te^I-Leerstellen mit Ge-Atomen und die für größere Germanium-Zusätze ebenfalls charakteristische Temperaturabhängigkeit der Trägerkonzentration im Störleitungsbereich kann auf die Anregung von Ge-Atomen zurückgeführt werden, die auf Te^{II}-Gitterplätzen sitzen.

Die Untersuchungen haben damit nicht nur eine Erklärung für die speziellen Dotierungseigenschaften des Germaniums geliefert, sondern sie können außerdem als eine weitere Bestätigung der DRABBLE-GOODMANSchen Überlegungen und als Beitrag zur Klärung der Fehlordnung des Bi_2Te_3 angesehen werden.

Abschließend möchte ich Herrn Direktor Dr. Dr. K. STEIMEL meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit im Forschungsinstitut der AEG durchzuführen. Herrn Prof. Dr. E. MOLLWO und Herrn Dr. J. STRUKE danke ich für viele fördernde Diskussionen und Ratschläge. In gleichem Maße gilt mein Dank den Herren Dr. U. BIRKHOLZ und Dr. W. SCHULTZ, die mich mit wertvollen Hinweisen unterstützten.