

## Magnetische und elektrische Messungen am System InSb—Mn

H. WAGINI und M. WILHELM

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. 21 a, 329—331 [1966]; eingegangen am 6. November 1965)

Am InSb-MnSb-Eutektikum wurden ferromagnetische Messungen im Wechselfeld durchgeführt. Sättigungsmagnetisierung und CURIE-Punkt stimmen mit Ergebnissen an MnSb gut überein. Untersuchungen der Transporteigenschaften zeigten, daß Mn in InSb teilweise löslich ist und als Akzeptor wirkt; im Einklang mit spektralanalytischen Aussagen wurde die in InSb gelöste Mn-Konzentration mit ca.  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  ermittelt.

MÜLLER und WILHELM<sup>1</sup> ist es gelungen, eine Reihe von Schwermetallphasen als eutektischen Gefügebestandteil gerichtet in III—V-Verbindungen einzubauen. Diese eutektischen Systeme sind wegen ihrer ausgeprägten anisotropen Eigenschaften sehr interessant (z. B. magnetfeldabhängige Widerstände<sup>2</sup>, Polarisationsfilter<sup>3</sup>, Direktumwandlung nach dem galvanothermomagnetischen Prinzip<sup>4</sup>). Im System InSb—Mn wurde von obigen Autoren<sup>1</sup> MnSb als eutektische Schwermetallphase identifiziert. Das Eutektikum liegt bei 6,5 Gew.-Proz. MnSb. Die nadel-förmigen MnSb-Einschlüsse sind ferromagnetisch.

Zunächst wurden die MnSb-Nadeln in InSb magnetisch untersucht. Die verwendete Wechselfeld-Meßanordnung lieferte pauschal alle wichtigen ferromagnetischen Daten in Form der oszillographierten Hysteresekurven bei verschiedenen Temperaturen und Feldaussteuerungen (vgl. Abb. 1). Eine 70 cm lange, 7 cm  $\phi$ , innen wassergekühlte Luftspule mit 42,4 Windungen/cm wurde mit 50 Hz Wechselstrom beschickt; auf den mittleren 25 cm entstand somit ein hinreichend homogenes Magnetfeld von maximal 600 A/cm (entspr. ca. 750 Oe).

Mittels eines Regeltrafos waren die Feldaussteuerungen variabel. Der Spannungsabfall eines mit der Feldspule in Reihe geschalteten OHMSchen Widerstandes lieferte die magnetfeldproportionale  $x$ -Ablenkung des Oszillographenstrahls. Ein elektrisch heizbares Innenrohr (Heizdraht bifilar) enthielt zwei gleichartige, einlagige Induktionsspulen (8 cm lang, 0,6 cm  $\phi$ , 312 Windungen), die hintereinander im Abstand von 8 cm in der Mitte der Feldspule angeordnet waren. Elektrisch wurden diese Spulen gegeneinander geschaltet, so daß sich die induzierten Spannungen kompensierten. In eine der Spulen wurde nun das ferromagnetische Eutektikum in

MnSb als Nadeln in InSb

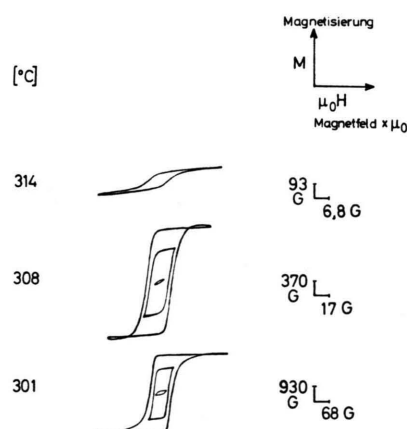


Abb. 1. Oszillogramme verschieden stark ausgesteuerter Hysteresekurven von MnSb-Nadeln in InSb bei drei Temperaturen in der Nähe des CURIE-Punktes.

Form eines 11 cm langen Stabes vom Querschnitt  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  mit längs ausgerichteten MnSb-Nadeln symmetrisch eingeschoben. Die zweite Induktionsspule blieb wegen des genügend großen Abstandes vom Ferromagnetikum unbeeinflusst. Die gesamte Spulenordnung war aus nichtleitender Keramik aufgebaut, damit das Primärfeld von Kurzschlußströmen ungeschwächt das Spuleninnere erfüllt.

Eine Abschätzung zeigte, daß Skineffekt und Entmagnetisierungsfaktor vernachlässigbar waren. Der wirksame ferromagnetische Querschnitt der MnSb-Nadeln ergab sich aus Probenquerschnitt  $\times$  (Nadel-durchstoßungen / Probenquerschnitt)  $\times$  Nadelquerschnitt:

$$F_f = 4 \text{ mm}^2 \cdot 8 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-2} \cdot 8 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2 = 2,6 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^2.$$

<sup>1</sup> A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids 26, 2021, 2029 [1965].

<sup>2</sup> H. WEISS u. M. WILHELM, Z. Phys. 176, 399 [1963].

<sup>3</sup> B. PAUL, H. WEISS u. M. WILHELM, Solid State Electron. 7, 835 [1964].

<sup>4</sup> H. WAGINI u. H. WEISS, Solid State Electron. 8, 241 [1965].



Mit  $F_S$  = Spulenquerschnitt der Sekundärspulen ( $n$  = Windungen der Sekundär-Spulen) erhält man für die induzierten Spannungen (in Einheiten des praktischen Maßsystems \*) :

$$\begin{aligned} U_{\text{ind}}^{\text{Luft}} &= -\mu_0 n F_S dH/dt, \\ U_{\text{ind}}^{\text{Probe}} &= -\mu_0 n \left[ (F_S - F_f) \frac{dH}{dt} + F_f \frac{d(\mu H)}{dt} \right] \\ U_{\text{ind}} &= U_{\text{ind}}^{\text{Probe}} - U_{\text{ind}}^{\text{Luft}} = -\mu_0 n F_f \left[ \frac{d(\mu H)}{dt} - \frac{dH}{dt} \right] \\ \mu_0 &= 4\pi \cdot 10^{-9} \text{ Vs/A cm.} \end{aligned} \quad (1)$$

Mittels eines  $RC$ -Gliedes ( $R = 12,5 \text{ k}\Omega$ ,  $C = 12 \text{ }\mu\text{F}$ ) wurde die resultierende Induktionsspannung integriert:

$$U_y = \int \frac{U_{\text{ind}} dt}{RC} = \frac{-\mu_0 (\mu - 1) H n F_f}{RC} = \frac{-M n F_f}{RC} \quad (2)$$

und dieser der Magnetisierung  $M$  proportionale Wert als  $y$ -Ablenkung des Oszillographenstrahls verwendet.

Mit dem experimentellen Maximalfeld von ca. 750 Oe wurde die Sättigung nur kurz vor dem CURIE-Punkt [ $\theta_C = (588 \pm 2)^\circ\text{K}$ ] erreicht, so daß nur für dieses Temperaturgebiet Meßpunkte der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  in Abb. 2 angegeben werden konnten. Dagegen ist die Anfangssuszeptibilität

$$\chi_a = \lim_{H \rightarrow 0} M/(\mu_0 H)$$

für alle Temperaturen ermittelt worden (s. Abb. 2). Die Struktur in der Anfangssuszeptibilität könnte von Verspannungen herrühren, die von der Matrix auf die eingebetteten Nadeln hervorgerufen wurden. Gemessener CURIE-Punkt  $\theta_C$  und extrapolierte Sättigungsmagnetisierung

$$M_s = M_0 \tanh \frac{M_s/M_0}{T/\theta_C}$$

( $M_0$  = Sättigungsmagnetisierung bei  $0^\circ\text{K}$ ) bei Zimmertemperatur stimmen mit Messungen an MnSb von GUILLAUD<sup>5</sup> sehr gut überein. Die stark von inneren Spannungen abhängigen Größen, Anfangssuszeptibilität  $\chi_a$  und Koerzitivfeldstärke  $H_c$ , gehorchen annähernd dem empirischen Gesetz<sup>6</sup>

$$\chi_a(T) \cdot \mu_0 H_c(T) / M_s(T) = C_0.$$

Die oberhalb  $500^\circ\text{K}$  bestimmte Konstante  $C_0$  wurde für die Extrapolation der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  zu tieferen Temperaturen in Abb. 2 verwendet.

\*  $1 \text{ Oe} \triangleq 10/(4\pi) \text{ A/cm}$ ;  $1 \text{ G} \triangleq 10^{-8} \text{ Vs/cm}^2$ .

<sup>5</sup> C. GUILLAUD, Ann. Phys. Paris (12) 4, 671 [1949].

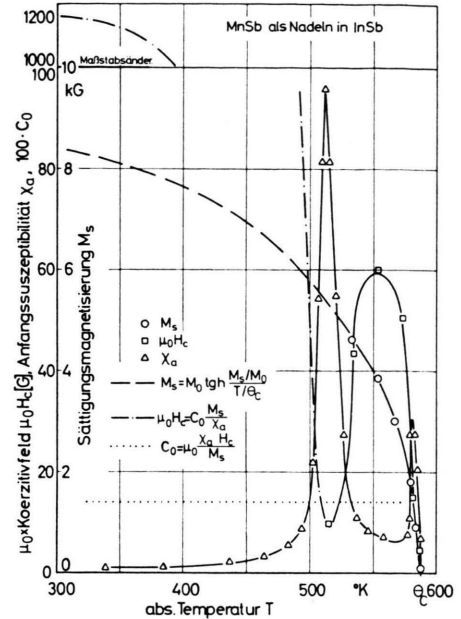


Abb. 2. Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ ,  $\mu_0 \times$  Koerzitivfeldstärke  $\mu_0 H_c$ , Anfangssuszeptibilität  $\chi_a$  und Verhältnis  $\chi_a \cdot \mu_0 H_c / M_s$  von MnSb-Nadeln in InSb als Funktion der absoluten Temperatur  $T$ .

Messungen der Transporteigenschaften an InSb – MnSb zeigten, daß durch die Anwesenheit von Mn auch die Grundsubstanz InSb verändert wurde. Man stellte fest, daß das ursprünglich bei Zimmertemperatur eigenleitende Material im Eutektikum stark p-dotiert vorlag. Die Akzeptorenkonzentration ließ sich an diesem zweiphasigen Material wegen der ferromagnetischen Eigenschaften der Nadeln nicht ohne weiteres aus dem HALL-Koeffizienten in der Störleitung auf die sonst übliche Weise (Nadeln  $\parallel B$ ) bestimmen, wo zwar die Kurzschlußwirkung ausgeschaltet ist, jedoch eine Magnetfeldverzerrung übrigbleibt. Ein sowohl von der Kurzschlußwirkung der Nadeln als auch von den ferromagnetischen Eigenschaften unabhängiges Maß für die Akzeptorenkonzentration der Matrix ist die Temperatur des Nulldurchgangs der absoluten differentiellen Thermo-spannung. Diese Methode setzt eine Eichkurve voraus, die von einphasigem, homogenem InSb gewonnen ist. In Abb. 3 sind Literaturwerte und eigene Messungen zu einer Eichkurve verarbeitet. Als Akzeptorenkonzentration wurde dabei  $n_A = 1/(e R_s)$  mit  $R_s$  = HALL-Koeffizient in der Störleitung verwendet. Da in dieser groben Relation der exakte

<sup>6</sup> W. GERLACH, Z. Metallk. 38, 275 [1947].

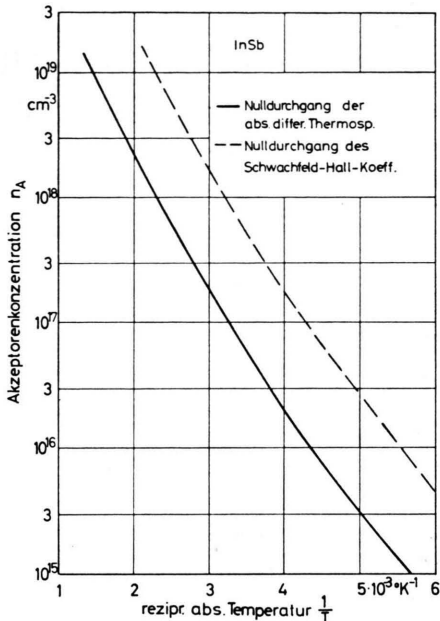


Abb. 3. Akzeptorkonzentration von homogenem InSb als Funktion der reziproken absoluten Temperatur  $T^{-1}$  des Nulldurchganges von absoluter differentieller Thermospannung und Schwachfeld-HALL-Koeffizient.

Streukoeffizient und die Existenz schneller Löcher nicht berücksichtigt sind, fallen die derart ermittelten Akzeptorkonzentrationen zu klein aus; sie stellen somit nur Richtwerte dar. Der Nulldurchgang der absoluten differentiellen Thermospannung des InSb—MnSb-Eutektikums lag unabhängig von der Orientierung der Nadeln bei ca. 770 °K; das entspricht nach Abb. 3 einer Akzeptorkonzentration von  $1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

Um sicher zu gehen, daß dieses Meßergebnis allein die Folge von in InSb gelöstem Mn ist und nicht durch die Gegenwart der ferromagnetischen MnSb-Nadeln oder durch Verunreinigungen bedingt wird, wie sie bei der Präparation des Eutektikums InSb—MnSb möglicherweise mit dem Mn eingeschleppt werden, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Bei Zimmertemperatur eigenleitendes InSb wurde mit 2,02 Gew.-Proz. Mn (Reinheit: 99,995%) und einer der Formel MnSb äquivalenten Menge Sb (Reinheit: 99,9999%) versetzt und aufgeschmolzen. Die Schmelze erstarrte einseitig, das erhaltene Eutektikum InSb—MnSb wurde 35-mal mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min zonengeschmolzen. Dabei sollten vorhandene Verunreinigungen an die Barrenenden transportiert werden. Anschließend wurde das mittlere Barrenstück herausgeschnitten und mit der doppelten Gewichtsmenge reinen Indiumantimonids ( $N_D - N_A$  etwa  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) verschmolzen. Die Schmelze war bezogen auf MnSb untereutetisch. Sie erstarrte einseitig mit 0,25 mm pro min. Die erhaltene Legierung zeigte, wie zu erwarten, nur am Barrenende eutektisches Gefüge, während der Anfang einphasig war und nur aus InSb bestand. Proben aus diesem Teil des Barrens hatten bei der gleichen Temperatur den Nulldurchgang der Thermospannung wie das eutektische Material. Bei Zimmertemperatur, weit in der Störleitung, wurde ein HALL-Koeffizient  $R = 0,39 \text{ cm}^3/\text{As}$  gemessen; dies entspricht einer Akzeptorkonzentration  $n_A \approx 1,6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Spektralanalyse erbrachte als nennenswerte Verunreinigung des InSb nur Mn mit 250 Gew.-ppm  $\pm \frac{100\%}{50\%}$ ; umgerechnet  $1,55 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Die Übereinstimmung des spektralanalytisch bestimmten gelösten Mn-Gehaltes mit dem galvanomagnetisch ermittelten Akzeptorengehalt ist sehr gut. Der Akzeptorcharakter von Mn in InSb wurde von HULME und MULLIN<sup>7</sup> schon erkannt, jedoch wurde von diesen Autoren eine Löslichkeit des Mn in InSb  $< 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  angegeben.

Herrn Dr. H. WEISS danken wir für wertvolle Diskussionen. Frl. ENGEL hat dankenswerterweise die spektralanalytischen Untersuchungen durchgeführt.

<sup>7</sup> K. F. HULME u. J. B. MULLIN, Solid State Electron. 5, 211 [1962].