

Die elektrischen Transportgrößen von p- und n-Zn_{0,5}Cd_{0,5}Sb

H. -J. AHLGRIMM und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **24 a**, 629—636 [1969]; eingegangen am 4. Februar 1969)

Es wurden Mischkristalle der Zusammensetzung Zn_{0,5}Cd_{0,5}Sb durch Zonenschmelzen hergestellt. Die so erhaltenen und durch In-Dotierung n-leitenden Proben erwiesen sich in den elektrischen Eigenschaften als wesentlich stabiler als polykristallines Material, was auf eine Beteiligung von Korngrenzen bei den n-p-Umwandlungserscheinungen dieser Mischkristalle hindeutet. Nun möglich gewordene Messungen der elektrischen Transportgrößen (elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Thermokraft, transversaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) in Abhängigkeit von der Temperatur ergaben, daß bei Zimmertemperatur n-leitende Proben bei tiefen Temperaturen p-Leitung zeigen. Die Ergebnisse werden diskutiert.

1. Einleitung

Im hiesigen Institut beschäftigten sich schon einige Arbeiten^{1,2} mit dem Problem der Invertierung von ZnSb, CdSb und Mischkristallen dieser beiden Verbindungen vom p- zum n-Typ. Während beim CdSb diese Invertierung z.B. mit Elementen der dritten Gruppe des Periodensystems gelingt³, blieb der Erfolg bei reinem ZnSb bisher versagt. Bei Mischkristallen ergaben sich nach der Invertierung zum n-Typ zum Teil instabile Verhältnisse, es erfolgte mit der Zeit eine Rückwandlung vom n-Typ zum p-Typ. Speziell wurde hier die Zusammensetzung Zn_{0,5}Cd_{0,5}Sb mit In-Dotierung eingehender in bezug auf die n-p-Umwandlungserscheinungen im festen Zustand untersucht. Da es sich bisher um polykristallines Material handelte, erschien es nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Erscheinungen Korngrenzen eine Rolle spielen. Wir haben daher versucht, möglichst einkristallines oder zumindestens Material mit größeren Kristalliten der Zusammensetzung Zn_{0,5}Cd_{0,5}Sb mit entsprechender In-Dotierung herzustellen.

2. Probenherstellung

Die Reinheit der Ausgangsmaterialien Zn, Cd, Sb und In betrug gewöhnlich 99,999% (5N-Material), bei einigen Proben 99,9999% (6N-Material). Das Probenmaterial für die Zusammensetzung Zn_{0,5}Cd_{0,5}Sb wurde stöchiometrisch eingewogen unter Zugabe einer eventuellen Dotierung von In und in evakuierten Quarzampullen von etwa 5 mm Innendurchmesser bei 700°C geschmolzen und dabei wiederholt durchgeschüttelt. Nach etwa 4 Stunden erfolgte Abkühlung

auf Zimmertemperatur, und zwar in einem Stickstoff-Gasstrom, um eine Oxydation der Proben beim Zerspringen des Quarzes zu vermeiden. Einige so hergestellte Proben wurden hintereinander in einem Quarzrohr von etwa 6 mm Innendurchmesser angeordnet, das dann evakuiert, mit Argon von etwa 300 Torr gefüllt und abgeschmolzen wurde. Nach einer Temperung bei etwa 340°C für 2 bis 3 Tage begann dann das Zonenschmelzen. Das in der Quarzampulle eingeschlossene Probenmaterial befand sich dabei in einem Quarzrohrföfen⁴, der durch eine Widerstandsheizwicklung auf etwa 340°C geheizt wurde; der Zonenerhitzer um diesen Quarzrohrföfen erzeugte eine Temperatur von etwa 500°C und bewegte sich mit einer Geschwindigkeit von 3,5 bis 4 mm/h längs der Probe. Die Proben zeigten dann mehr oder weniger einkristallines Material, zumindest war die Kristallitgröße wesentlich größer als bei einfach geschmolzenen und getemperten Proben.

3. Das Verhalten der Proben bei Zimmertemperatur

Bei Zimmertemperatur wurden besonders die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit gemessen und über längere Zeit verfolgt. Die Messung erfolgte im Vakuum bei Temperaturdifferenzen längs der Probe von 5—10°. In Abb. 1 ist für In-dotierte Proben das Verhalten der Thermokraft α in Abhängigkeit von der Zeit nach der Probenherstellung dargestellt, und zwar einmal für zwei einfache polykristalline mit 0,1% In dotierte Proben P25L und P41L und zum anderen für zwei zonen-geschmolzene mit 0,1 bzw. 0,02% In dotierte Proben P10 und P11. Während sich die polykristallinen Proben besonders bei Unterbrechung der Messung

¹ E. JUSTI, E. LANG u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. **4**, 15 [1964].

² G. SCHNEIDER, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **18**, 131 [1966].

³ I. M. PILAT, V. D. ISKRA u. V. B. SHUMAN, Sov. Phys.-Solid State **1**, 354 [1959].

⁴ E. JUSTI, W. RASCH u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. **4**, 27 [1964].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und Ausbau aus der evakuierten Apparatur innerhalb von Stunden vom *n*- in den *p*-Typ umwandeln, konnten die zonengeschmolzenen Proben auch bei Ausbau aus der Apparatur (jeweils gestrichelte Kurvenstücke) über Monate oder gar Jahre zumindest im *n*-leitenden Gebiet gehalten werden. In Abb. 2 ist das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Zeit für die zonengeschmolzenen Proben zu sehen. Abb. 3 zeigt α und σ in einem $\alpha, \ln \sigma$ -Diagramm, wobei die Zeit als Parameter an die verschiedenen Meßpunkte geschrieben ist. Die Proben durchlaufen mit ihren α - und σ -Werten dabei Kurven, wie sie für verschiedene Dotierung, d.h. für verschiedene Elektronen- und Löcherkonzentrationen beschrieben werden². Die Rückwandlung erfolgt auf den Invertierungskurven im Uhrzeigersinn. Im Gebiet der *n*-Leitung weichen die Kurven mehr oder weniger von der idealen gestrichelten Steigung der Geraden

$$\alpha = \alpha_{\sigma=1} - (k/e) \ln \sigma$$

ab, was z.B. durch Änderung der Beweglichkeit oder des Streumechanismus bedingt sein kann, die neben der effektiven Masse in der Konstanten $\alpha_{\sigma=1}$ enthalten sind.

Auch undotierte oder schwach dotierte Proben, die immer gleich nach der Herstellung *p*-Leitung zeigen, verhalten sich nicht ganz stabil, sie wandern in Richtung kleinerer Leitfähigkeit und größerer Thermokraft, also entgegen dem Uhrzeigersinn. Für diese Alterung *p*-leitender Proben ist wahrscheinlich die Rückbildung von Frenkeldefekten verantwortlich^{5,6}. Nach dem Zonenschmelzen und Tempern enthalten die Proben größere Konzentrationen von Frenkeldefekten und damit größere Löcherkonzentrationen, die dann bei Zimmertemperatur allmählich ausheilen bzw. abnehmen.

Welche Faktoren bei der Umwandlung *n*-leitender Proben zum *p*-Typ eine Rolle spielen, soll in einer weiteren Arbeit untersucht werden⁷. Eines kann man jedoch auf Grund der hier vorliegenden Ergebnisse sagen, daß nämlich bei diesen Umwandlungen Korngrenzen eine entscheidende Rolle spielen müssen. Denn die Umwandlungsgeschwindigkeit ist bei zonengeschmolzenen Proben gegenüber den einfachen polykristallinen Proben wesentlich herabgesetzt.

4. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen

Da sich die zonengeschmolzenen Proben nun zumindestens über einige Wochen nahezu stabil verhalten und die Stabilität auch nicht wesentlich durch Veränderung der Temperatur verändert wird, ist es nun möglich, längerdauernde Messungen der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen an *n*-leitenden $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$ -Mischkristallen durchzuführen. Im Temperaturbereich von 70°K bis 300°K wurden die Thermokraft, die elektrische Leitfähigkeit, der Hall-Effekt und der transversale Nernst-Ettinghausen-Effekt gemessen.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar für die In-dotierten Proben P10, P15 und P19 sowie für die undotierte Probe P18. Es zeigt sich hier das eigenartige Verhalten, daß die bei Zimmertemperatur zum *n*-Typ invertierten Proben bei tiefen Temperaturen *p*-Leitung zeigen, ähnlich wie es von GUSEV und RAKIN⁸ bei CdSb gefunden wurde. Ist also bei polykristallinen Proben *n*-Leitung überhaupt nur vorübergehend durch Dotierung z.B. mit In zu erreichen (es erfolgt eine Rückwandlung zum *p*-Typ bei Zimmertemperatur), so ist bei zonengeschmolzenen Proben zwar eine verhältnismäßig stabile Invertierung möglich, jedoch auch hier noch mit einer Einschränkung, daß nämlich *n*-Leitung bei tiefen Temperaturen schwerer oder gar nicht zu erreichen ist. Die Stärke der Dotierung bestimmt die Temperatur für den Nulldurchgang der Thermokraft, diese Temperatur liegt tiefer für stärkere Dotierung. Bei der Probe P10 tritt vor dem Abfall zu positiven Werten hin ein Maximum der negativen Thermokraft auf, wahrscheinlich wird es durch den sog. Phonon-drag-Effekt bewirkt.

Abb. 5 zeigt für die gleichen Proben die elektrische Leitfähigkeit und Abb. 6 den Hall-Koeffizienten aufgetragen über $1/T$. An allen dotierten Proben fällt der starke Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur im Gebiet des Wechsels von *p*- nach *n*-Leitung (vgl. Thermokraft) auf. Bei den tiefsten hier gemessenen Temperaturen zeigen die schwächer dotierten Proben eine nahezu konstante Leitfähigkeit, sie ist größer als die der stärker dotierten Proben, die auch schon hier einen Anstieg zeigen.

⁵ Y. A. UGAJ u. E. M. AVERBACH, Bull. Acad. Sc. USSR, Phys. Ser. **28** (6), 944 [1964].

⁶ I. K. ANDRONIK, M. V. KOT u. I. V. KRETSU, Uch. zap. Kishinev, State University **49**, 105 [1961].

⁷ L. LEUCHTENBERG u. G. SCHNEIDER, erscheint demnächst.

⁸ S. M. GUSEV u. G. V. RAKIN, Sov. Phys.-Solid State **4**, 1704 [1963].

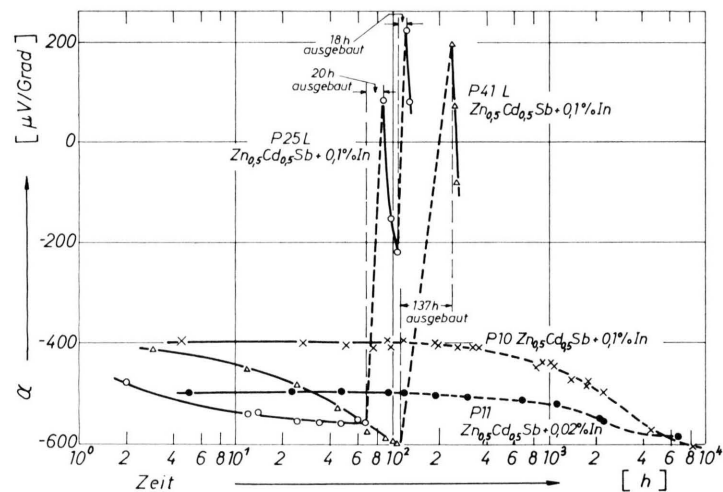


Abb. 1. Zeitliche Änderung der Thermokraft α bei Zimmertemperatur.

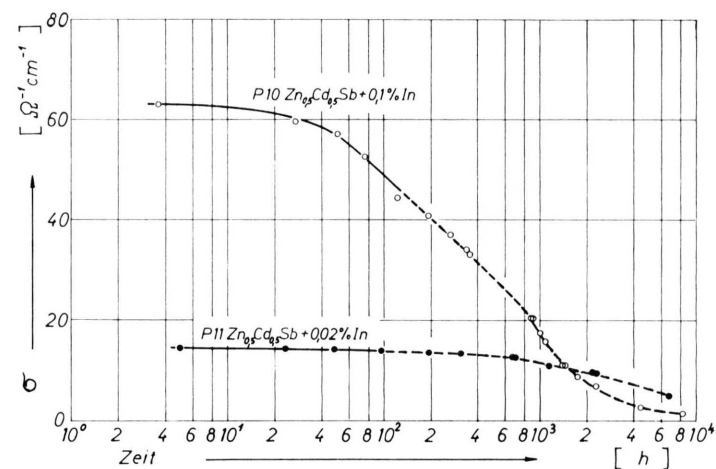


Abb. 2. Zeitliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit σ bei Zimmertemperatur.

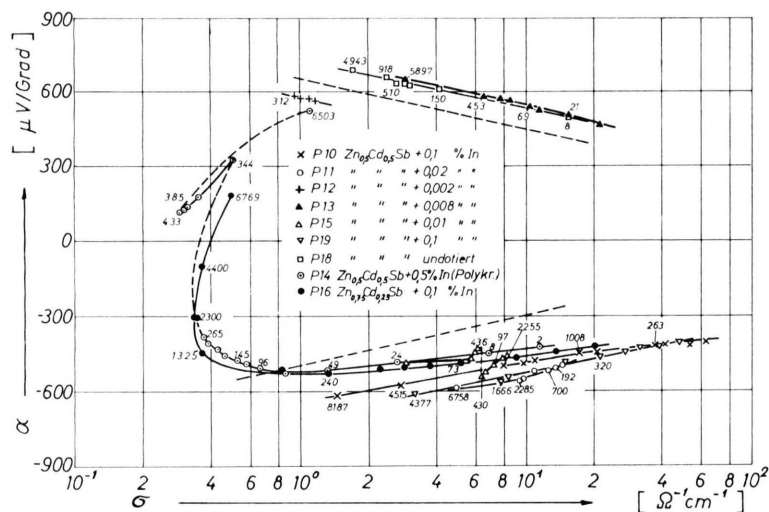


Abb. 3. Zeitliche Änderung der Proben im α , ln σ -Diagramm (Zeit nach der Herstellung in Stunden an den Meßpunkten).

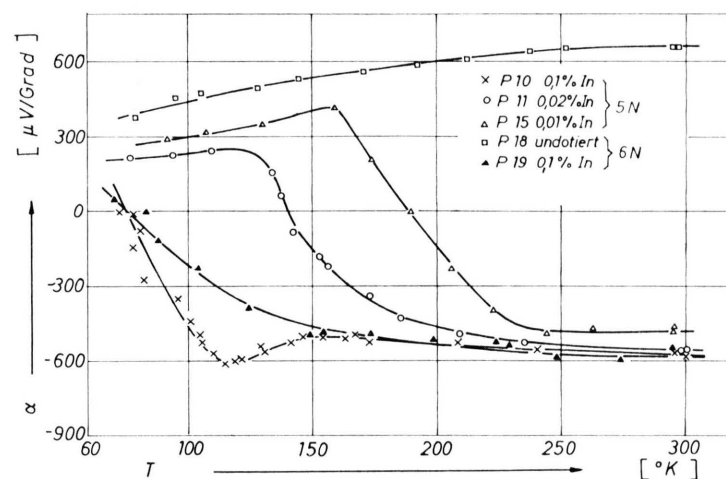


Abb. 4. Thermokraft α in Abhängigkeit von der Temperatur T .

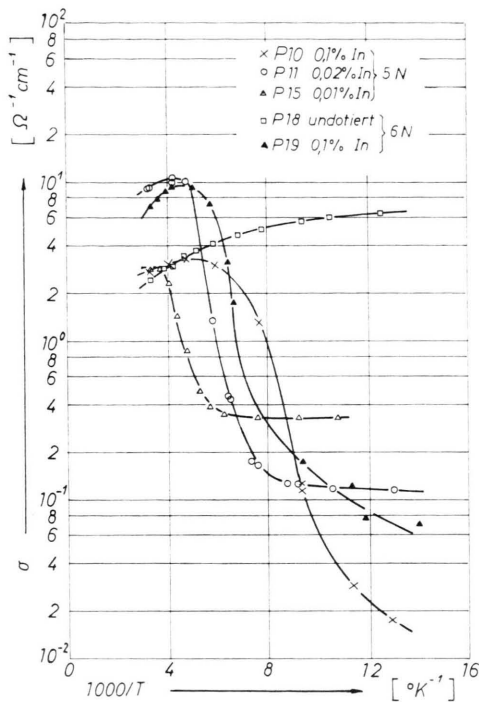


Abb. 5. Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur T .

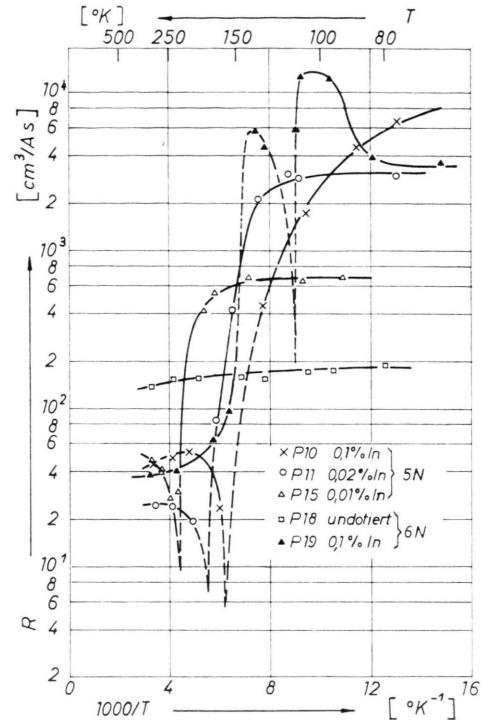


Abb. 6. Hall-Koeffizient R in Abhängigkeit von der Temperatur T .

Bei Temperaturen oberhalb des steilen Anstiegs erfolgt ein Abfall der Leitfähigkeit. Die undotierte Probe zeigt dagegen im ganzen durchmessenen Temperaturbereich einen Abfall der Leitfähigkeit mit der Temperatur.

Der Hall-Koeffizient für die undotierte Probe P18 ist positiv und nahezu konstant im gesamten Temperaturbereich. Die dotierten Proben zeigen alle eine stärkere Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten, das Vorzeichen wechselt entsprechend dem Verhalten der Thermokraft, der Nulldurchgang verschiebt sich mit abnehmender Dotierung zu höheren Temperaturen.

Schließlich gibt Abb. 7 das Verhalten des Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Das Vorzeichen ist negativ, alle dotierten Proben zeigen ein Maximum im Bereich des Wechsels von n- nach p-Leitung.

Messungen der Wärmeleitfähigkeit zeigten oberhalb von etwa 200 °K einen ähnlichen Anstieg mit der Temperatur, wie er schon am ZnSb von uns gemessen wurde⁹.

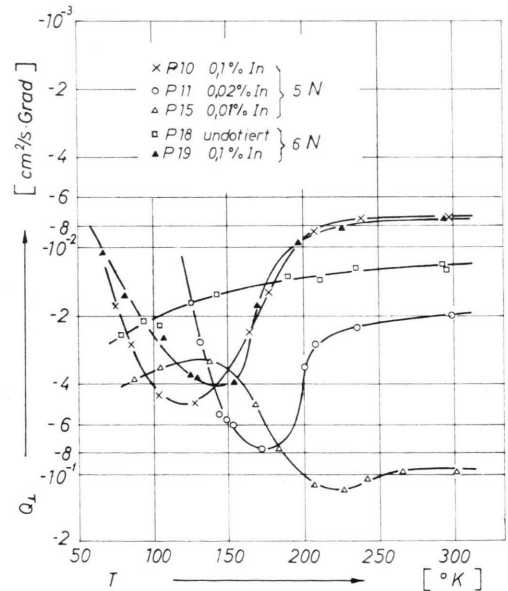


Abb. 7. Transversaler Nernst-Ettingshausen-Koeffizient Q_{\perp} in Abhängigkeit von der Temperatur T .

5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgten zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Probenher-

⁹ B. FAY, E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. **5**, 345 [1965].

stellung, wie aus Tab. 1 hervorgeht. Aus dem Hall-Koeffizienten kann man für diesen Zeitpunkt die Ladungsträgerkonzentration bei Zimmertemperatur bestimmen, diese Werte weichen laut Tabelle wenig voneinander ab. Entsprechend sind für diesen Zeitpunkt besonders für die Proben P10, P11 und P19 die Thermokräfte ziemlich gleich (vgl. auch Abb. 3).

Probe	In-Dot. [%]	Zeit nach Herstellung [h]	$n \cdot 10^{-17} [\text{cm}^{-3}]$
P10	0,1	4550	1,39
P11	0,02	2300	2,72
P15	0,01	4370	1,30
P19	0,1	2100	1,64
P18	—	950	—

Tab. 1.

Zu tiefen Temperaturen hin setzt bald gemischte Leitung ein, und eine Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration aus dem Hall-Koeffizienten ist nicht mehr möglich. Bei den tiefsten gemessenen Temperaturen wird der Hall-Koeffizient im p-Gebiet zwar wieder verhältnismäßig konstant und größer als bei der undotierten Probe; aber es werden nicht einmal die Thermokraftwerte der undotierten Probe erreicht, so daß danach auch hier noch stark gemischte Leitung vorliegen müßte. Die undotierte Probe zeigt im ganzen Gebiet eine nahezu konstante Ladungsträgerkonzentration von $p = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Die Werte für die Elektronenkonzentrationen für die dotierten Proben bei Zimmertemperatur lagen gleich nach der Probenherstellung sicher etwas höher als in obiger Tabelle angegeben, aber im Durchschnitt wohl nicht um mehr als eine Größenordnung höher, wie es von der In-Dotiermenge zu erwarten wäre. Es kann so abgeschätzt werden, daß zu diesem Zeitpunkt nur etwa jedes zehnte In-Atom als Donator wirkte. Allerdings können es vor der ersten Messung der Thermokraft und der Leitfähigkeit oder vor dem Abkühlen auf Zimmertemperatur noch mehr gewesen sein.

Für die undotierte Probe kann man wegen des nahezu konstanten Hall-Koeffizienten praktisch von Akzeptorenerschöpfung sprechen. Für die mit In dotierten Proben muß man zusätzlich ein Donatorniveau annehmen. Daß trotz starker Dotierung mit Donatoren erzeugenden Elementen und n-Leitung bei Zimmertemperatur dennoch bei tiefen Temperaturen p-Leitung vorliegt (Abb. 4 und 6), kann damit zusammenhängen, daß die Anregungsenergie der Donatoren wesentlich größer ist als die der Akzeptoren. Es erfolgt so zunächst bei tiefen Temperaturen Bildung von Löchern, erst bei höhe-

ren Temperaturen kann die Elektronenanregung ins Leitungsband stärker ins Gewicht fallen. Die Donatoren kompensieren bei tiefen Temperaturen nur z. Tl. die Akzeptoren. Die Kompensation wächst nach den Kurven für den Hall-Effekt und die elektrische Leitfähigkeit mit wachsender In-Dotierung, die Thermokraft bleibt bei stärkerer Dotierung bis zu tieferen Temperaturen negativ. Hier tritt allerdings im gleichen unteren Temperaturbereich, wo durch zusätzliche Dotierung der Hall-Effekt größer und damit die elektrische Leitfähigkeit kleiner wird, für die Größe der Thermokraft eher der Charakter gemischter Leitung in Erscheinung. Auf den starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen hin auf Grund der Elektronenanregung folgt ein Abfall der Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur, was auf Donatorenerschöpfung hindeutet. Bei Zimmertemperatur ergibt sich dann nach dem Hall-Effekt eigenartigerweise für alle verschiedenen stark dotierten Proben etwa die gleiche Elektronenkonzentration.

GUSEV und RAKIN⁸ weisen für CdSb darauf hin, daß für den steilen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit eventuell die begrenzte, aber mit der Temperatur wachsende Löslichkeit der Dotierelemente verantwortlich sein kann. Allerdings müßte dieser Lösungsvorgang mit der Temperatur ziemlich reversibel sein und sich also immer sehr schnell ein Gleichgewicht einstellen im Gegensatz zu den p-n-Umwandlungen bei Polykristallen. Dann wäre die bei den hier untersuchten Proben gemessene p-Leitung bei tiefen Temperaturen auf zu wenig gelöste (eingebaute) Donatoren zurückzuführen. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einem wachsenden Einbau von Donatoren und zu wachsender Anregung von Elektronen.

Die Beweglichkeit läßt sich für das gesamte Temperaturgebiet nur für die Defektelektronen der undotierten Probe bestimmen (Abb. 8). Für Zimmertemperatur ergibt sich ein Wert von

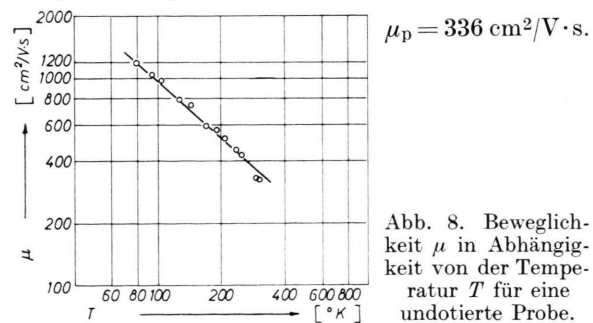


Abb. 8. Beweglichkeit μ in Abhängigkeit von der Temperatur T für eine undotierte Probe.

Die Abb. 8 liefert folgendes Gesetz $\mu_p \sim T^{-0.92}$. Für die Beweglichkeit der Elektronen ergeben sich für die In-dotierten Proben folgende Werte bei Zimmertemperatur:

Probe	P 10	P 11	P 15	P 19
$\mu_n [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	124	218	137	266

Tab. 2.

Berechnung der effektiven Masse m^* aus der Thermokraft

$$\alpha = (k/e)[r + 2 + \ln\{2(2\pi m^* k T)^{3/2}/h^3 n\}]$$

liefert unter der Annahme akustischer Gitterschwingungen, d.h. $r = 0$, für die Defektelektroden $m_p^*/m \approx 0,7$ und für die Elektronen der Proben P10, P11 und P19 einen Durchschnittswert von

$m_n^*/m \approx 0,8$. Diese Werte liegen aber wahrscheinlich etwas zu hoch, da r sicher größer als Null ist, wie schon aus der Steigung in Abb. 8 hervorgeht.

Auch das negative Vorzeichen des transversalen Nernst-Ettingshausen-Effektes spricht nicht für Streuung an akustischen Gitterschwingungen, wobei allerdings parabolische Bandstruktur vorausgesetzt wäre. Für die Kurven ergibt sich ein Maximum für Q^\perp beim Übergang vom p- zum n-Leitungsmechanismus, d.h. im Gebiet gemischter Leitung, wenn Elektronen und Defektelektroden im Temperaturgradienten ohne zu große Thermogegegenspannung in gleicher Richtung diffundieren und vom Magnetfeld in verschiedene Richtung abgelenkt werden.

Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Microwave Rotational Spectrum of Indium Monofluoride

F. J. LOVAS and T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 634—636 [1969]; received 6 February 1969)

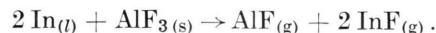
The rotational transitions $J = 1 \rightarrow 2$ and $2 \rightarrow 3$ were measured in $^{115}\text{In}^{19}\text{F}$. From these spectra the following molecular parameters have been determined: the Dunham-coefficients Y_{01} , Y_{11} and Y_{02} , the quadrupole coupling constants, eqQ, in the $v = 0$ and $v = 1$ vibrational states as well as the spin-rotation coupling constant c_{In} .

Rotational spectra of the indium monohalides, with the exception of the monofluoride, have been observed by BARRETT and MANDEL¹ and other workers². The lack of the observation of the InF spectra might be attributed to the necessity of using a rather high temperature (750—1000°C) which is aggravated by the problem of chemical reaction of the fluorides with the hot wave guide and vacuum enclosure of the typical high temperature microwave absorption spectrometer. This difficulty has been eliminated in the spectrometer used in the present study. Details of the construction of this spectrometer are to be published elsewhere, so only a brief outline will be given here.

The source is a metal oven (Ta or Mo) heated by resistance heating and located directly below the

absorption cell which has an opening to allow the vapor to pass through. Since the cell is water cooled, most of the evaporated material condenses in the absorption cell and on the STARK modulation electrode. Due to attenuation resulting from this condensed material the effective running time is limited. In the present study of InF it was about three-quarters to one hour. Thus, the spectrometer was designed so that rapid disassembly and cleaning are possible.

Since InF is not commercially available, a mixture of In metal filings and AlF_3 was used to produce a reaction of the following type:



Condensed material from the cell was mixed with fresh mixture and better results were usually ob-

¹ A. H. BARRETT and M. MANDEL, Phys. Rev. **109**, 1572 [1958].

² J. HOEFT, Z. Physik **163**, 262 [1961]. — G. A. L. DELVIGNE and H. W. DE WIJN, J. Chem. Phys. **45**, 3318 [1966].