

# Über ZnSb-reiche ZnSb-CdSb-Mischkristalle vom n- und p-Typ

D. SCHMIDT und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1586—1593 [1969]; eingegangen am 28. Juli 1969)

Es wurden zonengeschmolzene Mischkristalle besonders der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb}$  hergestellt und der Einfluß der Dotierung mit den als Donatoren wirkenden Elementen In und Te untersucht. Für In-dotierte Proben wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen (elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Thermokraft und transversaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) im Temperaturbereich von etwa 80 bis 300 °K gemessen. Bei Zimmertemperatur n-leitende Proben zeigen bei tiefen Temperaturen p-Leitung. Die verschiedenen Vorstellungen über dieses eigenartige Verhalten werden diskutiert.

Die Herstellung von n-leitendem Material der Mischkristallreihe  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Sb}$  bereitet wachsende Schwierigkeiten mit zunehmendem ZnSb-Gehalt. Besonders polykristalline Proben zeigen starke Umwandlungserscheinungen zum p-Typ, der einigermaßen stabil erscheint<sup>1</sup>. Zonengeschmolzene Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$  erwiesen sich als zeitlich wesentlich stabiler in ihren elektrischen Eigenschaften. Auch Temperaturänderungen beschleunigen kaum noch die nun verhältnismäßig langsamen Umwandlungsvorgänge. Damit waren Messungen der Temperaturabhängigkeit der Probeneigenschaften möglich<sup>2</sup>. Es interessierte nun die Frage, wieweit eine Stabilisierung des n-Typs bei noch ZnSb-reicheren Proben möglich ist und wie die Temperaturabhängigkeit der Probeneigenschaften aussieht. Besonders wurde die Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb}$  untersucht.

## 1. Probenmaterial

### 1.1. Probenherstellung

Die Ausgangsmaterialien hatten eine Reinheit von 99,999%. Daraus wurde zunächst polykristallines Material der stöchiometrischen Zusammensetzung in mit einer Argonatmosphäre von 300 Torr versehenen Quarzampullen zusammengeschmolzen. Das anschließende Zonenschmelzen erfolgte wie für  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$  beschrieben<sup>2</sup>, allerdings infolge des höheren Schmelzpunktes bei einer Rohrofentemperatur von 380 °C und einer Zonenheizertemperatur von 540 °C. Die Zonengeschwindigkeit betrug 2 mm/h. Da ZnSb im Gegensatz zum CdSb oft mit einer Sb-angereicherten Schmelzzone zonengeschmolzen wird, wurde diese Maßnahme bei den

nun vorliegenden Zn-reichen Mischkristallen z. Tl. auch angewandt. Anschließende Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten keine Unterschiede gegenüber den im ganzen stöchiometrisch zonengeschmolzenen Proben.

### 1.2. Probeneigenschaften

Es zeigte sich allerdings für die Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + \text{In}$ -Dotierung, daß mit einer angereicherten Schmelzzone hergestelltes Material nur z. Tl. n-Leitung zeigte, während alle stöchiometrisch zonengeschmolzenen Materialien dieser Zusammensetzung n-leitend waren. Für die Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,88}\text{Cd}_{0,12}\text{Sb} + \text{In}$ -Dotierung ergaben sich nach den angegebenen Verfahren nur noch z. Tl. n-leitende Proben. Proben mit Te-Dotierung zeigten schon bei der Zusammensetzung  $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb}$  nur teilweise n-Leitung. Proben, die nicht im ganzen vom n-Typ waren, zeigten am Anfang p-Leitung, Probenmitte und -ende waren dann n-leitend. Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben, daß zum Probenende hin eine Anreicherung an CdSb auftrat. Außerdem kann durch den Zonenschmelzvorgang die Dotier substanz (In oder Te) vorwiegend in diesen Bereich der Probe transportiert werden. CdSb-reichere Mischkristalle und stärkere Dotierung begünstigen die Herstellung des n-Typs.

## 2. Zeitliches Verhalten im $\alpha, \ln \sigma$ -Diagramm

Abbildung 1 zeigt das zeitliche Verhalten von zunächst p-leitenden bzw. n-leitenden Proben mit In-Dotierung bei Zimmertemperatur im  $\alpha, \ln \sigma$ -Diagramm; dabei ist die Zeit nach der Probenherstellung in Stunden als Parameter an die Meßpunkte geschrieben. Die folgende Tab. 1 gibt die Zusammensetzung der Proben mit den anfangs nach der Probenherstellung gemessenen Werten für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Thermokraft  $\alpha$  an.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstr. 1 B.

<sup>1</sup> G. SCHNEIDER, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **18**, 131 [1966].

<sup>2</sup> H.-J. AHLGRIMM u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 629 [1969].



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.

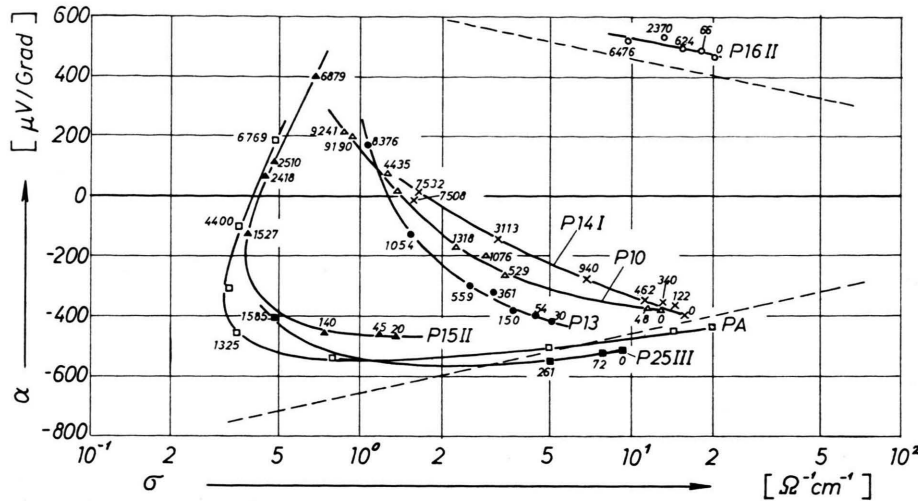


Abb. 1. Zeitliches Verhalten von In-dotierten Proben im  $\alpha$ ,  $\ln \sigma$ -Diagramm (Zahlen an den Meßpunkten: Zeit in Stunden nach der Probenherstellung).

Probe	Zusammensetzung	$\alpha$ [ $\mu\text{V/Grad}$ ]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]
PA	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,1\%$ In	-435	20,1
P 10	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,1\%$ In	-386	12,9
P 13	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,1\%$ In	-413	5,0
P 14 I	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,2\%$ In	-396	15,3
P 15 II	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,5\%$ In	-473	1,4
P 16 II	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,02\%$ In	+465	19,9
P 25 III	$\text{Zn}_{0,88}\text{Cd}_{0,12}\text{Sb} + 0,2\%$ In	-500	9,4

Tab. 1.

Für die Proben PA, P 15 II und P 25 III ergibt sich nach Abb. 1 mit fortschreitender Zeit zunächst bei abfallender Leitfähigkeit ein Anstieg bzw. eine geringe Änderung der negativen Thermokraft entsprechend der Abnahme der Konzentration  $n$  der vorherrschenden Elektronen. Dann fällt die Thermokraft infolge vergleichbar werdenden Defektelektroneneinflusses stark ab und wird schließlich positiv; das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit liegt im n-Gebiet. Für die übrigen Proben, die zunächst als n-Typ vorliegen, erfolgt im Gegensatz dazu gleich ein stärkerer Abfall der Thermokraft bei abnehmender Leitfähigkeit, d. h. der stärkere Defektelektroneneinfluß macht sich früher bemerkbar. Das Leitfähigkeitsminimum dieser Proben müßte sich bei weiterer Verfolgung der zeitlichen Umwandlung im p-Gebiet einstellen.

Mit der Elektronenkonzentration  $n$  und der Defektelektronenkonzentration  $p$  und den zugehörigen Beweglichkeiten  $\mu_n$  und  $\mu_p$  ergibt sich für das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit

$$\sigma = e n \mu_n + e p \mu_p \quad (1)$$

durch Bildung von  $\partial \sigma / \partial n = 0$  unter Beachtung von

$$n p = n_i^2 \quad (2)$$

für die Konzentrationen

$$n = n_i \sqrt{\mu_p / \mu_n}, \quad p = n_i \sqrt{\mu_n / \mu_p} \quad (3)$$

und damit

$$n \mu_n = p \mu_p. \quad (4)$$

Für die Thermokraft im Falle gemischter Leitung bei Nichtentartung<sup>3</sup>

$$\alpha = \frac{p \mu_p}{p \mu_p + n \mu_n} \frac{k}{e} \left[ r_p + 2 + \ln \frac{2 (2 \pi m_p^* k T)^{3/2}}{p h^3} \right] - \frac{n \mu_n}{p \mu_p + n \mu_n} \frac{k}{e} \left[ r_n + 2 + \ln \frac{2 (2 \pi m_n^* k T)^{3/2}}{n h^3} \right] \quad (5)$$

( $k$  Boltzmann-Konstante,  $r_p$  und  $r_n$  vom Streumechanismus abhängige Größen,  $m_p^*$  und  $m_n^*$  effektive Massen der Defektelektronen und der Elektronen,  $h$  Plancksches Wirkungsquantum,  $T$  absolute Temperatur) erhalten wir dann im Leitfähigkeitsmini-

<sup>3</sup> A. F. JOFFÉ, Physik der Halbleiter, Akademie-Verlag, Berlin 1958.

mum mit Gl. (4) :

$$\alpha(\sigma_{\min}) = \frac{k}{2e} \left[ r_p - r_n + \ln \frac{2(2\pi m_p^* k T)^{3/2}}{p h^3} - \ln \frac{2(2\pi m_n^* k T)^{3/2}}{n h^3} \right], \quad (6)$$

$$\alpha(\sigma_{\min}) = \frac{k}{2e} \left[ r_p - r_n + \frac{3}{2} \ln m_p^* - \frac{3}{2} \ln m_n^* - \ln p + \ln n \right] \quad (7)$$

und weiterhin mit Gl. (3) :

$$\alpha(\sigma_{\min}) = \frac{k}{2e} \left[ r_p - r_n + \frac{3}{2} \ln m_p^* - \frac{3}{2} \ln m_n^* + \ln \mu_p - \ln \mu_n \right]. \quad (8)$$

Man erkennt nach Gl. (8), daß im Leitfähigkeitsminimum die Thermokraft  $\alpha$  positiv oder negativ sein kann je nach der Größe der Streuparameter  $r_p$  und  $r_n$ , der effektiven Massen  $m_p^*$  und  $m_n^*$  und der Beweglichkeiten  $\mu_p$  und  $\mu_n$  der Defektelektronen bzw. Elektronen. Allerdings kann die Lage des Minimums von  $\sigma$  im diskutierten Diagramm auch durch einen komplizierteren Leitungsmechanismus beein-

flußt werden, wie er nach den hier in Kap. 3.2 ge-  
führten Betrachtungen bei den vorliegenden ZnSb-  
CdSb-Legierungen wahrscheinlich zu erwarten ist.  
Für den Hall-Koeffizienten im Falle gemischter Lei-  
tung

$$R_H = - \frac{a}{e} \frac{n \mu_n^2 - p \mu_p^2}{(n \mu_n + p \mu_p)^2} \quad (9)$$

können entsprechende Betrachtungen angestellt wer-  
den ( $a$  ist eine von der Statistik und dem Streu-  
mechanismus abhängige Größe der Größenordnung  
1).

Die zeitliche Abnahme der elektrischen Leitfähig-  
keit bei entsprechender Erhöhung der Thermokraft  
der von Anfang an p-leitenden Probe P 16 II in  
Abb. 1 ist wahrscheinlich auf eine Abnahme der De-  
fektelektronenkonzentration infolge Rückbildung von  
Frenkel-Defekten zurückzuführen<sup>2, 4</sup>.

Abbildung 2 zeigt das entsprechende Verhalten  
für Te-dotierte Proben der folgenden Zusammen-  
setzung und Anfangswerte für  $\alpha$  und  $\sigma$  (Tab. 2).

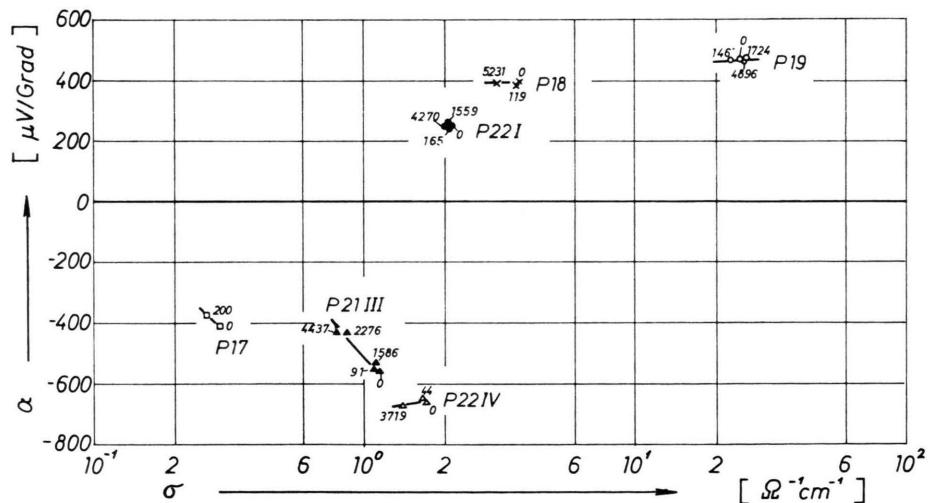


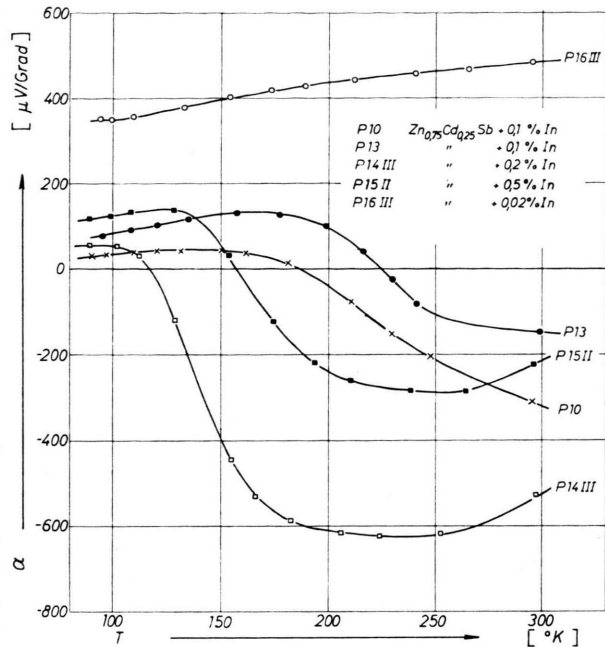
Abb. 2. Zeitliches Verhalten von Te-dotierten Proben im  $\alpha$ ,  $\ln \sigma$ -Diagramm.

Probe	Zusammensetzung	$\alpha$ [ $\mu\text{V/Grad}$ ]	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]
P 17	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,1\% \text{ Te}$	- 412	0,3
P 18	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,5\% \text{ Te}$	+ 400	3,8
P 19	$\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb} + 0,02\% \text{ Te}$	+ 470	24,7
P 21 III	$\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,1\% \text{ Te}$	- 558	1,1
P 22 I	$\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,5\% \text{ Te}$	+ 254	2,1
P 22 IV	$\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{Sb} + 0,5\% \text{ Te}$	- 662	1,7

Tab. 2.

<sup>4</sup> YA. A. UGAI u. E. M. AVERBAKH, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **28**, 944 [1964].

Bei negativem  $\alpha$  sind die Proben gleich am Anfang schon hochohmiger. Im ganzen gesehen erscheinen die Te-dotierten Proben im Vergleich mit den In-dotierten auch im n-Typ etwas stabiler. Das ist ein Hinweis darauf, daß nicht allein der Sauerstoffeinfluß<sup>5</sup> für die Rückwandlung zum p-Typ verantwortlich ist, sondern auch das als Donator wirkende Dotierelement. Nach KOSTUR und PSAREV<sup>6</sup> kommt es bei der Dotierung von ZnSb mit In zur Bildung von InSb und überschüssigem Zn, bei der Dotierung mit Te dagegen zur Bildung von ZnTe und überschüssigem Sb. Es ist so nicht auszuschließen, daß neben unterschiedlichen Ausscheidungsvorgängen unterschiedliche Reaktionen von Sauerstoff mit diesen Atomkomplexen erfolgen können. Trägt man die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit halblogarithmisch auf, so ergeben sich für verschiedene Zeitbereiche und verschiedene Proben Geraden verschiedener Steigung. Es müssen verschiedene Umwandlungsmechanismen nach Exponentialfunktionen ablaufen, deren Natur weiter erforscht und später diskutiert werden soll.

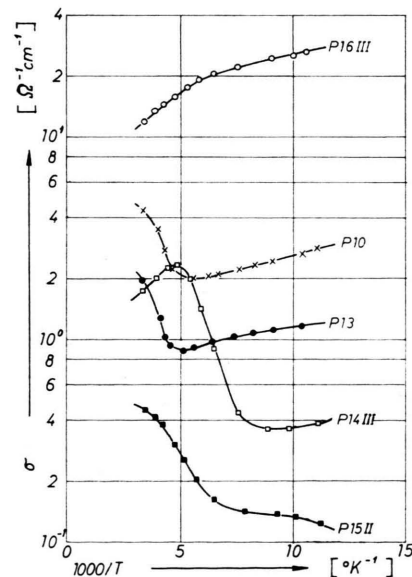

 Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft  $\alpha$ .

### 3. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen

#### 3.1. Meßergebnisse

Die Abb. 3, 4, 5 und 6 zeigen die Meßergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft  $\alpha$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , des Hall-Koeffizienten  $R_H$  und des transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q^\perp$  für den Temperaturbereich von 80 °K bis Zimmertemperatur. Hier nicht wiedergegebene Messungen der Wärmeleitfähigkeit der vorliegenden Mischkristalle zeigten zwischen etwa 200 °K und Zimmertemperatur den für ZnSb und CdSb eigenartigen Anstieg mit der Temperatur<sup>1</sup>.

Alle bei Zimmertemperatur n-leitenden Proben erweisen sich bei tiefen Temperaturen als p-leitend, wie aus dem Vorzeichen der Thermokraft und des Hall-Koeffizienten hervorgeht. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für reines CdSb und CdSb-reichere ZnSb-CdSb-Mischkristalle gefunden<sup>2, 7, 8</sup>. Im Bereich des Vorzeichenwechsels (gemischte Leitung) erfolgt von tiefen zu höheren Temperaturen hin ein steiler Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. Bei tiefen


 Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (aufgetragen über  $1000/T$ ).

<sup>5</sup> L. LEUCHTENBERG u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 803 [1969].

<sup>6</sup> N. L. KOSTUR u. V. I. PSAREV, Izv. VUZ Fizika (USSR) **2**, 39 [1967].

<sup>7</sup> S. M. GUSEV u. G. V. RAKIN, Soviet Phys.-Solid State **4**, 1704 [1963].

<sup>8</sup> I. M. PILAT u. L. I. ANATYCHUK, Soviet Phys.-Sol. State **6**, 1195 [1964].

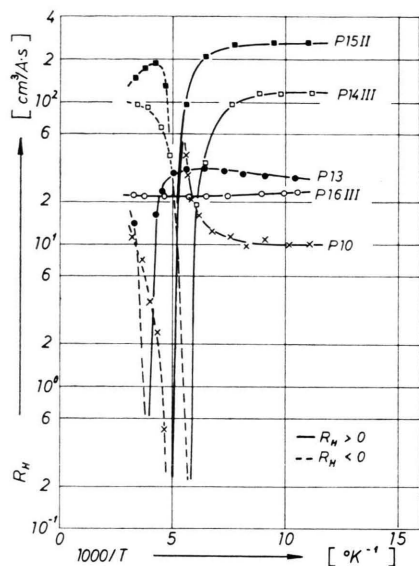


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten  $R_H$  (aufgetragen über  $1000/T$ ).

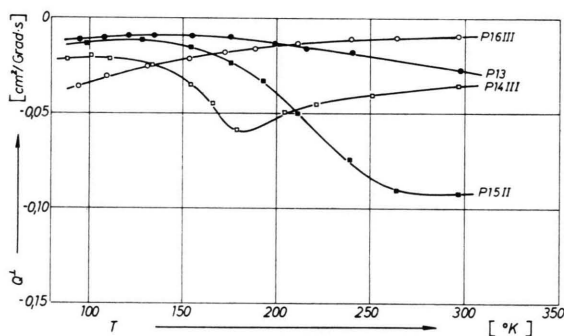


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q_{\perp}$ .

Temperaturen erhält man für die elektrische Leitfähigkeit eine Abnahme mit wachsender In-Dotierung, entsprechend für den Hall-Koeffizienten eine Zunahme (abgesehen von der im ganzen Gebiet p-leitenden Probe). Nicht so eindeutig ist die Zuordnung für den Nulldurchgang der Thermokraft  $\alpha$  oder die Größenverhältnisse von  $\alpha$ ,  $R_H$  und  $\sigma$ ; das hängt auch damit zusammen, daß hier z. Tl. unipolare und z. Tl. gemischte Leitung vorliegt. Im Gebiet gemischter Leitung ergibt sich für den Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten ein Anwachsen zu größeren negativen Werten.

Die bei Zimmertemperatur p-leitende Probe P 16 III zeigt im ganzen Temperaturgebiet p-Leitung und die für konstante Ladungsträgerkonzentration cha-

rakteristischen Eigenschaften. Für die Temperaturabhängigkeit der Defektelektronenbeweglichkeit ergibt sich nach Abb. 7 ein Gesetz  $\mu_p \sim T^{-0,79}$ .

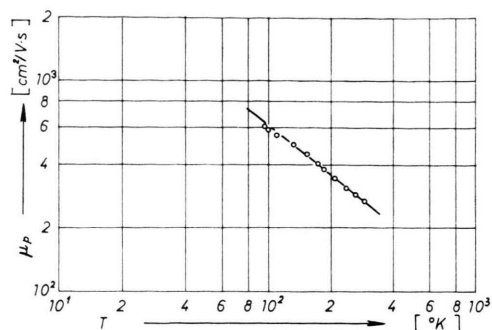


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Defektelektronen-Beweglichkeit  $\mu_p$  für Probe P 16 III.

### 3.2. Diskussion der Meßergebnisse

Durch die In-Dotierung müssen Donatoren gebildet werden, die für die n-Leitung bei Zimmertemperatur verantwortlich sind. Um die bei den hier gemessenen tiefen Temperaturen weiterhin vorhandene p-Leitung zu erklären, könnte man annehmen, daß es sich um relativ tief liegende Donatorenniveaus handelt, die erst bei höheren Temperaturen stärker angeregt werden, und daß die Akzeptoren mit geringerer Anregungsenergie z. Tl. nicht kompensiert werden. KAWASAKI und TANAKA<sup>9</sup> nehmen in diesem Bilde für die nicht kompensierten Akzeptoren isolierte p-leitende Bereiche an, die für die p-Leitung bei tiefen Temperaturen verantwortlich sind. Die Möglichkeit verschiedener Akzeptorenniveaus wäre hier weiter zu untersuchen. Allerdings ist es etwas schwierig, die Anregungsenergien der Donatoren zu bestimmen, da im Anregungsgebiet weder der Fall  $n \gg p$  (Anregung von Störstellen einer überwiegenen Ladungsträgersorte) noch der Fall  $n = p$  (Erzeugung beider Ladungsträgerarten bei Eigenleitung) vorliegt. Man hat es hier mit der Situation zu tun, daß es sich um Störstellenleitung handelt, wobei im Anregungsbereich zunächst  $p > n$ , dann  $p = n$  und schließlich  $n > p$  gilt. Einige Autoren geben Werte für die entsprechenden Donatorenanregungsenergien im CdSb an, so z. B. PILAT und ANATYCHUK<sup>8</sup> für In-dotiertes CdSb 0,3 eV, KAWASAKI und TANAKA<sup>9</sup> für Ga-dotiertes CdSb 0,10 eV. In der gleichen Größenordnung liegen die unter obigen Voraus-

<sup>9</sup> T. KAWASAKI u. T. TANAKA, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2475 [1966].



setzungen von uns abgeschätzten Werte für In-dotiertes  $\text{Zn}_{0,75}\text{Cd}_{0,25}\text{Sb}$ . Diese Werte sind, verglichen mit dem Bandabstand von etwa 0,4 eV, verhältnismäßig groß und würden die hier für die Erklärung gemachte Annahme eines tief liegenden Donatoren-niveaus bestätigen. Nicht ganz geklärt bleibt die Annahme der unvollständigen Kompensation der Akzeptoren. Es müßte hier weiter untersucht werden, wie der nach den hier vorliegenden Messungen gegebene Tatbestand zu erklären ist, daß zwar mit zunehmender In-Dotierung und damit zu erwartender Defektelektronenabnahme bei tiefen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit abnimmt und der Hall-Koeffizient zunimmt gegenüber der im ganzen Bereich p-leitenden Probe, aber die Thermokraft bei tiefen Temperaturen damit nicht über den Wert dieser Probe hinauswächst, sondern gerade umgekehrt kleiner wird.

In diesem Zusammenhang sei auf Untersuchungen von FREDERIKSE, HOSLER und ROBERTS<sup>10</sup> am  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  hingewiesen, die für n-leitende Proben bei tiefen Temperaturen einen Wechsel des Vorzeichens des Hall-Koeffizienten feststellten. Sie deuten die Ergebnisse, indem sie sozusagen die p-leitenden Bereiche an die Oberfläche verlegen. Die p-Leitung wird hervorgerufen durch adsorbierten Sauerstoff. Für die Leitfähigkeit und den Hall-Koeffizienten werden dann entsprechende Gleichungen benutzt wie die hier weiter unten für den Fall der Störbandleitung angegebenen Gln. (11) und (12):

$$R_H = - \frac{1}{e} \frac{a_n n \mu_n^2 - a_0 p_0 \mu_0^2}{(n \mu_n + p_0 \mu_0)^2}, \quad (10)$$

wobei der Index 0 den p-leitenden Bereich der Oberfläche kennzeichnet. Nach unseren vorangegangenen Untersuchungen<sup>5</sup> scheint auch für ZnSb-CdSb-Legierungen der Sauerstoff großen Einfluß auf die Transportgrößen zu haben, indem er neben anderen Ursachen (s. o.) Anlaß zur Ausbildung von p-Leitung gibt. Dabei wären eventuell neben Oberflächen auch Versetzungen, Korngrenzen und Ausscheidungen zu berücksichtigen.

Eine weitere Möglichkeit, den Wechsel des Vorzeichens von  $\alpha$  und  $R_H$  bei In-dotiertem CdSb zu erklären, wird von GUSEV und RAKIN<sup>7</sup> vorgeschlagen durch die Annahme einer temperaturabhängigen Löslichkeit des Indiums. Bei tiefen Temperaturen

ist nur wenig In gelöst, die Probe zeigt weiter p-Leitung. Eine Temperaturerhöhung bewirkt eine Zunahme der Löslichkeit, es stehen laufend mehr Donatoren für die Elektronenabgabe zur Verfügung. Es kommt zu einem Vorzeichenwechsel von  $\alpha$  und  $R_H$ ; die elektrische Leitfähigkeit steigt stark an, um nach Aufhören des Lösungsvorgangs und folgender Erschöpfung der Donatorenanregung zu noch höheren Temperaturen hin eventuell wieder abzufallen. Schwierigkeiten macht in diesem Modell allerdings auch die hier gemessene kleine positive Thermokraft bei tiefen Temperaturen. Eine Verknüpfung dieser Deutung mit der von Kawasaki und Tanaka mit p-leitenden Bereichen bei tiefen Temperaturen erscheint als weitere Möglichkeit.

Als letzter Erklärungsversuch sei die von GUSEV<sup>11</sup> für Te- und Se-dotiertes CdSb vorgeschlagene Annahme einer Störbandleitung bei verhältnismäßig hohen Temperaturen diskutiert. HUNG und GLIESSMAN<sup>12, 13</sup> haben die Störbandleitung zuerst am Ge näher untersucht. Danach gilt z. B., wenn neben Elektronenleitung im Leitungsband auch Leitung in einem Donatorstörband erfolgt, für die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und den Hall-Koeffizienten  $R_H$ :

$$\sigma = e n \mu_n + e n_s \mu_s, \quad (11)$$

$$R_H = - \frac{1}{e} \frac{a_n n \mu_n^2 + a_s n_s \mu_s^2}{(n \mu_n + n_s \mu_s)^2}, \quad (12)$$

wobei der Index s das Störband bezeichnet. GEBALLE und HULL<sup>14</sup> fanden bei der Messung der Thermokraft von verschieden stark kompensiertem Si z. Tl. eine Umkehr des Vorzeichens bei tiefen Temperaturen und deuteten die Ergebnisse mit Hilfe der Störbandleitung. Bei starker Kompensation von bei Zimmertemperatur n-leitenden Proben wird auch bei tiefen Temperaturen nur ein geringer Teil der Donatoren besetzt sein, die fehlenden Elektronen befinden sich auf Akzeptorniveaus. Die schwach besetzten Donatorniveaus verhalten sich dann für bestimmte Donatorkonzentrationen wie ein Leitungsband. Im Falle schwacher Kompensation ist dagegen das entsprechende Donatorstörband bei tiefen Temperaturen nahezu besetzt und verhält sich wie ein fast besetztes Valenzband. Wenden wir diesen Mechanismus auf die Leitungsvorgänge bei den hier vorliegenden ZnSb-CdSb-Legierungen an, so müßten wir

<sup>10</sup> H. P. R. FREDERIKSE, W. R. HOSLER u. D. E. ROBERTS, Phys. Rev. **103**, 67 [1956].

<sup>11</sup> S. M. GUSEV, Bull. Acad. Sci. (USSR), Phys. Ser. **28**, 934 [1965].

<sup>12</sup> C. S. HUNG u. J. R. GLIESSMAN, Phys. Rev. **79**, 726 [1950].

<sup>13</sup> C. S. HUNG, Phys. Rev. **79**, 727 [1950].

<sup>14</sup> T. H. GEBALLE u. G. W. HULL, Phys. Rev. **98**, 940 [1955].

den Fall schwacher Kompensation annehmen. Bei 80 °K sind fast alle Donatoren besetzt; der Ladungstransport erfolgt überwiegend durch Löcherleitung im Donatorstörband. Die Thermokraft und der Hall-Koeffizient sind positiv, die elektrische Leitfähigkeit ist auch wegen der geringen Beweglichkeit im Störband gering. Bei Temperatursteigerung wird eine wachsende Anzahl von Donatorelektronen ins Leitungsband angeregt; es tritt gemischte Leitung und schließlich überwiegende Elektronenleitung im Leitungsband ein. Damit in Übereinstimmung gehen nach den Abb. 3 und 5 die Thermokraft und der Hall-Koeffizient zu negativen Werten über. Die elektrische Leitfähigkeit steigt nach Abb. 4 stark an wegen der größeren Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband. Die nach den Abb. 4 und 5 bei tiefen Temperaturen vorliegende Zunahme des Hall-Koeffizienten und die damit verbundene Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender In-Dotierung müßte dann durch einen verschiedenen Kompensationsgrad erklärt werden<sup>15, 16</sup>. Bei 90 °K liegt für die im ganzen Temperaturbereich p-leitende Probe P 16 III und für die bei Zimmertemperatur n-leitende, aber bei 90 °K p-leitende Probe P 13 etwa ein gleichgroßer Hall-Koeffizient vor (Abb. 5), trotzdem zeigt nach Abb. 4 die Leitfähigkeit der Probe P 13 bei 90 °K einen wesentlich kleineren Wert. Die Hall-Beweglichkeit  $\mu_p$  der Defektelektronen von P 16 III beträgt bei 90 °K etwa 600 cm<sup>2</sup>/V sec (Abb. 7), wogegen diejenige der Defektelektronen von P 13 bei dieser Temperatur mit nur  $\mu_s = 33$  cm<sup>2</sup>/V sec nicht einmal den Wert von P 16 III bei Zimmertemperatur erreicht. Das würde damit übereinstimmen, daß die Beweglichkeit in einem Störband gering ist. Die für andere Halbleiter gewöhnlich für tiefere Temperaturen diskutierten Erscheinungen der Störbandleitung müßten bei den hier vorliegenden In-dotierten ZnSb-CdSb-Legierungen dann allerdings bei schon wesentlich höheren Temperaturen eine Rolle spielen. Es bleibt hier besonders auch weiter zu untersuchen, wie die trotz des größeren Hall-Koeffizienten geringere Thermokraft gegenüber der im ganzen Bereich p-leitenden Probe bei tiefen Temperaturen einem im Störband erfolgenden Leitungsmechanismus zugeschrieben werden kann. Welche der hier wiedergegebenen Vorstellun-

gen die Verhältnisse richtig erklärt, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Daß es zwischen der Temperatur des Nulldurchgangs der Thermokraft  $\alpha$  und der Dotierungsmenge nach Abb. 3 keinen eindeutigen Zusammenhang gibt, wird damit zusammenhängen, daß die Proben in verschiedenen Stadien der Rückwandlung zum p-Typ gemessen wurden, wie aus den Zimmertemperaturwerten von  $\alpha$  und  $\sigma$  nach den Abb. 3 und 4 und ihrer Lage im  $\alpha, \ln \sigma$ -Diagramm der Abb. 1 hervorgeht. Andererseits ist natürlich nicht auszuschließen, daß bei stärkeren Dotierungen auch Akzeptoren gebildet werden<sup>1, 5</sup>. Für die Proben P 10, P 13 und P 15 III liegt nach der Lage im  $\alpha, \ln \sigma$ -Diagramm bei Zimmertemperatur gemischte Leitung vor. Nur für Probe P 14 III ist besonders etwas unterhalb Zimmertemperatur mit unipolarer Elektronenleitung zu rechnen, was auch durch die Größe der Thermokraft in Abb. 3 zum Ausdruck kommt.

Für den neben der Thermokraft gemessenen transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q^\perp$  gilt im Falle unipolarer Leitung (bei Nichtentartung, parabolischer Bandstruktur und kleinen Magnetfeldern)<sup>17, 18</sup>:

$$Q^\perp = \frac{k}{e} \frac{1-2r}{2} b_r \mu, \quad (13)$$

wobei  $b_r$  eine positive Konstante der Größenordnung 1 ist.  $Q^\perp$  ist unter den gegebenen Voraussetzungen positiv für  $r=0$  (Streuung an thermischen Gitterschwingungen) und negativ für  $r=2$  (Streuung an ionisierten Störstellen). Im Falle der gemischten Leitung erhält man bei schwachen Magnetfeldern

$$Q^\perp = \frac{Q_1^\perp \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) + Q_2^\perp \sigma_2 (\sigma_1 + \sigma_2) + (\alpha_1 - \alpha_2) \sigma_1 \sigma_2 (R_1 \sigma_1 - R_2 \sigma_2)}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (14)$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die entsprechenden voneinander unabhängigen Beiträge der Bänder 1 und 2. Für gemischte Leitung wird im Gegensatz zum Hall-Koeffizienten der Nernst-Ettingshausen-Koeffizient sehr groß ( $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  verschiedene Vorzeichen, desgleichen  $R_1$  und  $R_2$ ), beide Ladungsträgerarten diffundieren bei geringer Thermogegenspannung im Temperaturgradienten in gleiche Rich-

<sup>15</sup> H. FRITZSCHE u. K. LARK-HOROVITZ, Phys. Rev. **113**, 999 [1959].

<sup>16</sup> G. LAUTZ, Halbleiterprobleme VI, 21 [1961].

<sup>17</sup> E. H. PUTLEY, The Hall Effect and Related Phenomena, Butterworth, London 1960.

<sup>18</sup> I. M. TSIDILKOVSKII, Thermomagnetic Effects in Semiconductors, Infosearch, London 1962.

tung und werden durch das Magnetfeld in verschiedene Richtung abgelenkt. Im Übergangsgebiet von p-Leitung bei tiefen Temperaturen zu n-Leitung bei höheren Temperaturen (vgl. Thermokraft und Hall-Koeffizient in den Abb. 3 und 5) zeigt nach Abb. 6  $|Q^\perp|$  jeweils infolge beider vorhandener Ladungsträgerarten einen Anstieg zu einem Maximum. Für Probe P 14 III wird dieses Maximum ganz ausgebildet; im Gebiet oberhalb 200 °K liegt schon wieder unipolare Leitung vor,  $|Q^\perp|$  wird wieder kleiner. Für die bei der höchsten Temperatur invertierende Probe P 13 ergibt sich zu höheren Temperaturen hin nur ein Anwachsen von  $|Q^\perp|$ , ein Maximum wird im gemessenen Temperaturbereich nicht mehr erreicht, das Übergangsgebiet gemischter Leitung erstreckt sich bis oberhalb Zimmertemperatur. Für die im ganzen Gebiet p-leitende Probe P 16 III liegt im Gegensatz dazu ein Anstieg von  $|Q^\perp|$  zu tiefen Temperaturen hin vor, hier allerdings infolge der Zunahme der Streuung an ionisierten Störstellen nach Gl. (13). Diese Tendenz deutet sich bei den tiefsten Temperaturen allerdings auch bei Probe P 13 an. Für die bei der mittleren Temperatur invertierende Probe P 15 II (vgl. Thermokraft in Abb. 3) kommt es auch nur zum Anstieg von  $|Q^\perp|$  im Gebiet ge-

mischter Leitung, ohne daß das Maximum ganz durchlaufen wird. Bei Zimmertemperatur deutet sich in der Thermokraft und im Hall-Effekt das Einsetzen der Eigenleitung an. So ist zu vermuten, daß sich die beiden Gebiete gemischter Leitung (Übergangsgebiet von p- nach n-Leitung bei tiefen Temperaturen und Eigenleitungsgebiet) überlappen. Damit gäbe es für diese Probe oberhalb etwa 130 °K nur noch gemischte Leitung. In diesem Sinne ist dann der nach Gl. (14) im ganzen Gebiet große Nernst-Ettingshausen-Effekt zu verstehen. Die verhältnismäßig kleinen Werte von  $|Q^\perp|$  bei den tiefsten hier gemessenen Temperaturen sprechen gegen das Vorhandensein gemischter Leitung bei tiefen Temperaturen, so daß danach die verhältnismäßig kleinen positiven Thermokräfte bei tiefen Temperaturen auch kaum auf den Einfluß von Ladungsträgern beiderlei Vorzeichens zurückgeführt werden können.

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.