

Die elektrischen Transportgrößen von dotiertem $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$

W. LEHNEFINKE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 24 a, 1594—1601 [1969]; eingegangen am 28. Juli 1969)

Durch Zonenschmelzen wurden Kristalle der halbleitenden Legierung $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ hergestellt. Die Ladungsträgerkonzentrationen und der Leitungstyp wurden variiert durch Zugabe von Te als Donator und von Sn und Ga als Akzeptoren.

Der elektrische Widerstand, die magnetische Widerstandsänderung, der Hall-Effekt, die Thermokraft sowie ihre Änderung im Magnetfeld wurden im Temperaturbereich von 5 bis 300 °K gemessen. Die elektrischen Transportgrößen, die Probleme der Invertierung und der ΔE -Bestimmung werden diskutiert.

In einer früheren Arbeit¹ wurde über thermomagnetische und galvanomagnetische Effekte von Bi-Sb-Legierungen berichtet, die nach JAIN² im Bereich von 5 bis 40% Sb Halbleiter mit geringem Bandabstand sind und die nach WOLFE und SMITH³ unterhalb Zimmertemperatur sehr hohe thermoelektrische Effektivitäten zeigen. Die Materialien sind dabei im gesamten Temperaturbereich gewöhnlich n-leitend. Wir haben nun speziell bei der Zusammensetzung $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ Dotierversuche unternommen, um das Verhalten bei veränderten Ladungsträgerkonzentrationen zu untersuchen. Und zwar wurde einmal durch Dotierung mit Te die Elektronenkonzentration vergrößert und damit die n-Leitung verstärkt, zum anderen durch Dotieren mit Sn bzw. Ga die Defektelektronenkonzentration erhöht und die Möglichkeit der Schaffung von p-leitendem Material studiert.

1. Probenherstellung

Die Reinheit der Ausgangsmaterialien Wismut und Antimon war 99,9999%, die der Dotierelemente Zinn, Gallium und Tellur 99,999%. Das Wismut wurde von Oxiden befreit, indem das flüssige Metall in einem evakuierten Quarzrohr durch eine Kapillare lief. Die Bi-Sb-Legierungen wurden in gründlich gereinigten, unter Vakuum ausgeheizten und schließlich vakuumdicht abgeschmolzenen Quarzampullen bei 700 °C 5 Stunden lang zusammengeschmolzen. Die Ampulle wurde dann im Stickstoffstrom abgekühlt und die Probe in einem evakuierten Quarzrohr von 6 mm Innendurchmesser in die Zonenschmelzapparatur gebracht, in der die Probe auf 180 °C geheizt wurde und die Schmelzzone im Ma-

ximum eine Temperatur von 390 °C zeigte. Die ersten fünf der insgesamt sechs Zonendurchgänge dienten zur Reinigung der Probensubstanz. Der letzte Durchgang wurde von einem einkristallinen Keim aus mit einer Geschwindigkeit von 0,75 mm/h durchgeführt. Die zur Messung vorgesehenen Stücke wurden aus dem mittleren Bereich der etwa 12 cm langen Proben herausgeschnitten.

Die Orientierung wurde durch Spaltversuche⁴ bestimmt, die z. Tl. durch Laue-Durchstrahlungsaufnahmen und Ätzversuche kontrolliert wurden. Die Orientierung der Proben war dabei so, daß die Bisektrix etwa in Probenlängsrichtung (Stromrichtung oder Temperaturgradient) zeigte (höchste Abweichung 10°), das senkrecht zur Probenachse angelegte Magnetfeld war parallel zur trigonalen Achse.

2. Durchführung der Messungen

Die Proben wurden in einen Metallkryostaten eingebaut, in den flüssiges Helium oder flüssiger Stickstoff gefüllt wurde und mit dem Zwischentemperaturen durch entsprechende Heizungen eingestellt werden konnten. Auf diese Weise wurde der Bereich von Heliumtemperatur bis Zimmertemperatur überstrichen. Der verjüngte Teil des Kryostaten befand sich zwischen den Polschuhen eines Boas-Magneten, mit dem Felder bis zu 17 kG erzeugt werden konnten.

Die Probe selbst wurde im Kryostaten zwischen einen Kupferblock und eine Heizspule zur Einstellung des Temperaturgradienten längs der Probe eingelötet. Die Kontaktierung erfolgte mittels Indium-Zinn-Lot. Zur Temperaturmessung wurden Thermoelemente aus Gold + 0,03% Fe gegen Chromel verwendet, die bei den tiefen Temperaturen noch genügend empfindlich sind. Die Thermoelemente wurden mit Hilfe verschiedener Fixpunkte an Werte von BERMAN, BROCK und HUNTLEY⁵

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

¹ H. G. BUSSE, E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Advan. Energy Conv. 5, 331 [1965].

² A. L. JAIN, Phys. Rev. 114, 1518 [1959].

³ R. WOLFE u. G. E. SMITH, Appl. Phys. Letters 1, 5 [1962].

⁴ M. YAMAMOTO u. J. WATANABÉ, Sci. Rep. Tōhoku Univ. A 4, 127 [1952].

⁵ R. BERMAN, J. C. F. BROCK u. D. J. HUNTLEY, Clarendon Laboratory Oxford, Ref. No. 140/64.



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.

angeschlossen. Zur empfindlicheren Messung der Temperaturdifferenzen an den Proben wurden entsprechende Differentialthermoelemente dieses Materials verwendet. Als Potentialabgriffe längs der Probe dienten die Chromelschenkel der Thermolemente, so daß die Thermospannungen der Proben jeweils gegen Chromel gemessen wurden. Die Registrierung der elektrischen Spannungen erfolgte mittels Kompensographen oder Diesselhorst-Kompensatoren.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1. Undotierte und Te-dotierte Proben

In Abb. 1 ist der spezifische Widerstand ϱ einer undotierten (P4) und einer mit 0,2 Atom-Proz. Te dotierten Probe (P7) dargestellt über der reziproken Temperatur. Bei den tiefsten Temperaturen im Gebiet der Störstellenleitung zeigt der Widerstand der undotierten Probe eine verhältnismäßig geringe Änderung mit der Temperatur. Oberhalb 30 °K

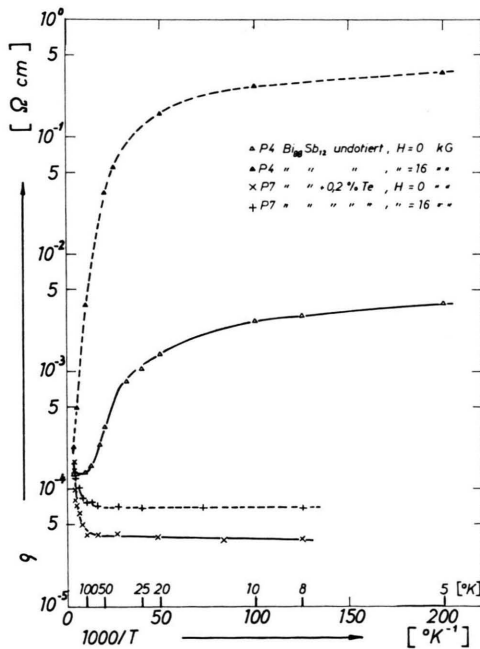


Abb. 1. Spezifischer elektrischer Widerstand ϱ in Abhängigkeit von $1000/T$ für undotiertes und Te-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$.

folgt dann schon infolge der kleinen Energielücke ΔE der Eigenleitungsbereich. Aus der Steigung der Kurve zwischen 30 und 80 °K läßt sich unter der Annahme der Streuung an akustischen Phononen

(Beweglichkeit $\mu \sim T^{-3/2}$) ein ΔE von 0,016 eV bestimmen. Dieser Wert liegt etwas über dem von JAIN² bestimmten Wert von 0,014 eV, aber unter dem von BROWN und SILVERMAN⁶ gefundenen Wert von $(0,024 \pm 0,003)$ eV, der allerdings für $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ ermittelt wurde. Oberhalb 100 °K zeigt ϱ ein ziemlich temperaturunabhängiges Verhalten.

Im Magnetfeld von 16 kG wird der Widerstand bei tiefen Temperaturen um zwei Zehnerpotenzen erhöht.

Die magnetische Widerstandsänderung $\Delta\varrho/\varrho_0$ ist für vier feste Temperaturen in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke in Abb. 2 dargestellt. Wir haben es in dem angewandten Magnetfeldbereich bei dem vorliegenden Material großer Ladungsträgerbeweg-

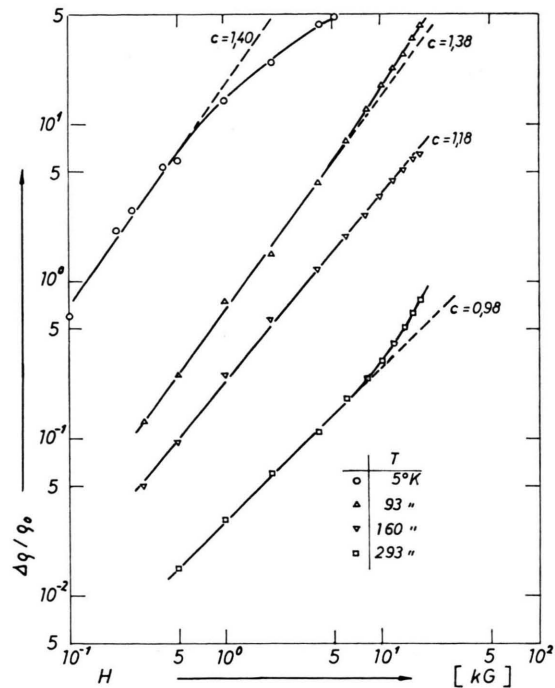


Abb. 2. Transversale magnetische Widerstandsänderung $\Delta\varrho/\varrho_0$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld H für undotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ bei verschiedenen Temperaturen.

lichkeiten nicht mehr mit kleinen Feldern zu tun, für die eine H^2 -Abhängigkeit zu erwarten wäre. Für $\mu H/c \gg 1$ kann der Leitungsmechanismus von Quantisierungseffekten beeinflusst werden. In diesem Falle kann der Widerstand proportional zu H wachsen^{7, 8}.

⁶ D. M. BROWN u. S. J. SILVERMAN, Phys. Rev. **136**, A 290 [1964].

⁷ E. H. PUTLEY, The Hall Effect and Related Phenomena, Butterworths, London 1960.

⁸ A. C. BEER, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Academic Press, New York — London 1963.

Für Zimmertemperatur ergibt sich tatsächlich mit $\Delta\sigma/\sigma_0 \sim H^c$ für c bis etwa 10 kG ein Wert von $c=0,98$; bei höheren Feldern wird die Steigung größer. Zieht man auch die Kurven für die tieferen Temperaturen heran und berücksichtigt, daß mit fallender Temperatur die Beweglichkeit μ größer wird, so kann man nach den gemessenen Kurven allgemein sagen, daß mit wachsendem μH die Steigung der Kurven, d. h. c , wächst und bei den tiefsten Temperaturen (im Störstellenleitungsbereich mit einer überwiegenden Ladungsträgersorte) schließlich doch umgekehrt sich ein Sättigungsverhalten andeutet.

Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft. Die Thermokraft der undotierten Probe steigt bei tiefen Temperaturen im Bereich der Störstellenleitung mit der Temperatur an und erreicht bei 12 °K ein Maximum von $-214 \mu\text{V/Grad}$, mit weiterer Temperatursteigerung erfolgt im Bereich der Eigenleitung zunächst bis 90 °K ein stärkerer Abfall bis auf $-94 \mu\text{V/Grad}$, dem ein schwächerer Abfall folgt. Das negative Vorzeichen auch bei den höheren Temperaturen, wo Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen praktisch gleich sind, kommt durch die größeren Beweglichkeiten der Elektronen zustande^{6,9}.

Ebenfalls eingezeichnet in Abb. 3 ist die Thermokraft für eine Te-dotierte Probe. Tellur wirkt in

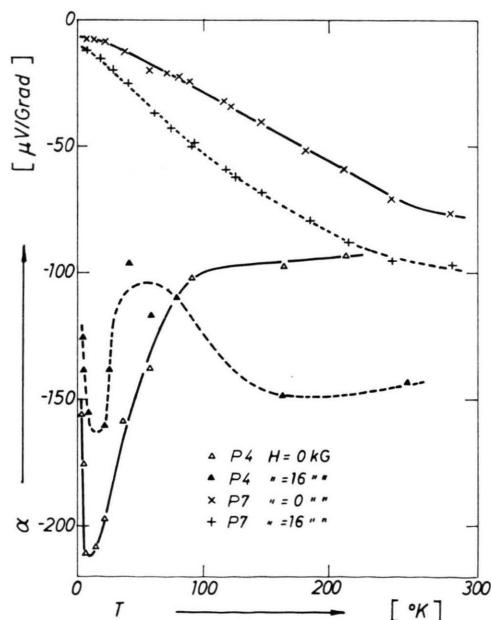


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α für undotiertes (P4) und Te-dotiertes (P7) $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$.

Bi-Sb-Legierungen als Donator⁶. Messungen des Hall-Effektes ergaben für diese Probe eine Elektronenkonzentration von $5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ bei 5 °K. Danach wirkt etwa jedes zweite Te-Atom als Donator⁶. Wir haben es im ganzen Temperaturbereich mit einer überwiegenden Elektronenkonzentration bei starker Entartung zu tun. Die Thermokraft steigt in einem großen Bereich nahezu linear mit der Temperatur an, bei Raumtemperatur deutet sich ein Abknicken der Kurven an.

Die Thermokraft α kann bei Überwiegen einer Ladungsträgersorte durch die Gleichung⁷

$$\alpha = - \frac{k}{e} \left\{ \frac{r+2}{r+1} \cdot \frac{F_{r+1}(\eta)}{F_r(\eta)} - \eta \right\} \quad (1)$$

dargestellt werden, woraus sich für den Fall der Ladungsträgerstreuung an akustischen Phononen

$$\alpha = - \frac{k}{e} \left\{ 2 \frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right\} \quad (2)$$

ergibt. Hierbei sind F_1 und F_0 Fermi-Integrale, $\eta = E_F/kT$ ist das reduzierte Fermi-Niveau, k die Boltzmann-Konstante, e die elektrische Elementarladung, r der Streuparameter. Gleichung (2) gibt die Thermokraft für die Te-dotierte Probe wieder, wenn man für $E_F = \eta \cdot kT$ im ganzen Temperaturbereich einen Wert von 0,040 eV einsetzt. Die relativ hohe Lage des Fermi-Niveaus E_F im Leitungsband bestätigt die Annahme starker Entartung⁶.

Entsprechend zeigt auch nach Abb. 1 der elektrische Widerstand der Te-dotierten Probe mit seinem Anstieg mit der Temperatur oberhalb 50 °K ein mehr metallisches Verhalten. Bei tieferen Temperaturen ist der Widerstand etwa konstant und gegenüber der undotierten Probe um nahezu zwei Zehnerpotenzen herabgesetzt. Ein Magnetfeld von 16 kG bewirkt eine weniger starke Erhöhung des Widerstandes als bei der undotierten Probe.

In einem Magnetfeld von 16 kG wird nach Abb. 3 die Thermokraft der Te-dotierten Probe im ganzen Temperaturbereich erhöht (longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Effekt), die Form des Kurvenverlaufs bleibt erhalten. Die Thermokraft der undotierten Probe wird in einem entsprechenden Magnetfeld nur oberhalb etwa 70 °K erhöht, bei tieferen Temperaturen dagegen erniedrigt. Einen Eindruck davon, wie verschieden starke Magnetfelder bei verschiedenen Temperaturen die Thermokraft beeinflussen, gibt die Abb. 4. Für die undotierte Probe steigt bei höheren Temperaturen (214 °K und 166 °K) die

⁹ G. E. SMITH u. R. WOLFE, J. Appl. Phys. 33, 841 [1962].

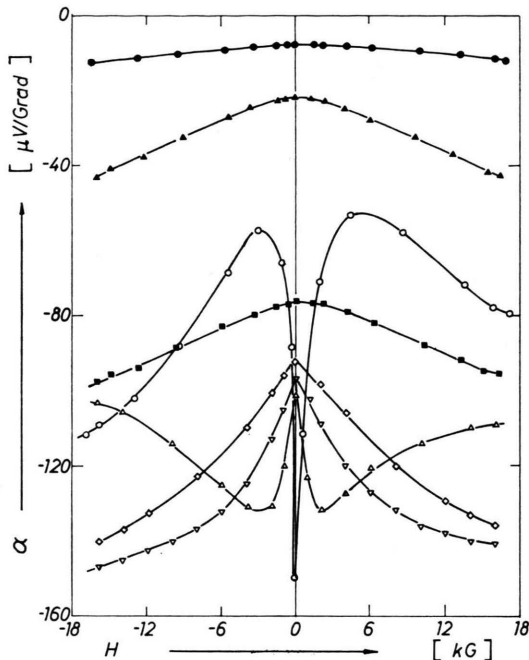


Abb. 4. Abhängigkeit der Thermokraft α vom Magnetfeld H für undotiertes (P4) und Te-dotiertes (P7) $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ bei verschiedenen Temperaturen. P4: \circ 5 °K, \triangle 92 °K, ∇ 166 °K, \diamond 214 °K; P7: \bullet 7 °K, \blacktriangle 81 °K, \blacksquare 300 °K.

Thermokraft im vorliegenden Magnetfeldbereich an, zu tieferen Temperaturen hin durchlaufen die Kurven ein Maximum (92 °K), um schließlich bei noch tieferen Temperaturen (5 °K) sogar zu einer Thermokraftverminderung gegenüber dem magnetfeldfreien Fall zu führen (die Unsymmetrie bei der 5 °K-Kurve muß auf eine Abweichung des Magnetfeldes von der trigonalen Richtung bei der Messung dieser Kurve zurückgeführt werden).

Entsprechende Kurven für die Te-dotierte Probe zeigen im Gegensatz dazu für alle Temperaturen im gemessenen Magnetfeldbereich ein Ansteigen der Thermokraft mit der Magnetfeldstärke. Eine einheitliche Interpretation der Kurven ist jedoch möglich, wenn man die Größe μH heranzieht und berücksichtigt, daß einmal die Beweglichkeit μ mit der Temperatur abnimmt und weiterhin μ für die Te-dotierte Probe stark herabgesetzt wurde. Für kleines μH erfolgt danach zunächst ein Anstieg von α mit H . Außerdem müssen Störstellenleitung und Eigenleitung berücksichtigt werden, worüber aber im einzelnen an anderer Stelle berichtet wird¹⁰.

¹⁰ B. FAY u. G. SCHNEIDER, erscheint demnächst.

3.2. Ga- und Sn-dotierte Proben

Während das in der sechsten Gruppe des Periodensystems stehende Te im $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ als Donator die Elektronenkonzentration erhöht, wirken die in der dritten bzw. vierten Gruppe stehenden Elemente Ga und Sn als Akzeptoren. In Abb. 5 sind die Thermokräfte in Abhängigkeit von der Temperatur für folgende Proben dargestellt:

- P5 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,2\% \text{ Sn}$
- P8 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05\% \text{ Sn}$
- P6 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,2\% \text{ Ga}$
- P9 $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12} + 0,05\% \text{ Ga}$

Die gestrichelten Kurven geben jeweils die Thermokräfte in einem Magnetfeld von 16 kG an (longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Effekt).

Das Vorzeichen der Thermokraft beweist, daß alle Sn- und Ga-dotierten Proben bei tiefen Temperaturen p-Leitung zeigen, wie es z. B. auch für Pb-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ ⁹, Pb-dotiertes polykristallines $\text{Bi}_{92}\text{Sb}_{08}$ ¹¹ und Sn-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ ⁶ gefunden wurde. Wegen der sehr kleinen Energielücke setzt aber schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen Eigenleitung

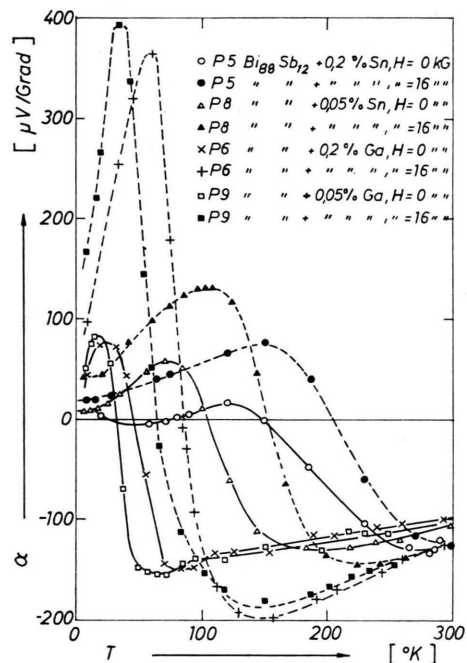


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α für Sn- und Ga-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$.

¹¹ S. A. SRINIVASAN u. M. RODOT, C. R. Acad. Sci. Paris **258**, 5414 [1964].

und damit ein Abfall der positiven Thermokraft mit folgendem Vorzeichenwechsel ein. Bei Zimmertemperatur liegen für alle Proben Thermokraftwerte von etwa $-100 \mu\text{V}/\text{Grad}$ wie bei der undotierten Probe vor (mit vergleichbaren Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen, d. h. $n \cong p$, aber größerer Elektronenbeweglichkeit $\mu_n > \mu_p$).

Im Bereich überwiegender Defektelektronenleitung, wo bei tiefen Temperaturen die positive Thermokraft zunächst mit der Temperatur ansteigt, ist die Gl. (1) mit positivem Vorzeichen anwendbar. Beim Einsetzen gemischter Leitung gilt dann eine Gleichung der Form⁷

$$\alpha = \frac{\sigma_p \alpha_p + \sigma_n \alpha_n}{\sigma_p + \sigma_n}, \quad (3)$$

wobei α_n , α_p und σ_n , σ_p die von den Elektronen bzw. Defektelektronen herrührenden Teilthermokräfte bzw. Teilleitfähigkeiten darstellen.

Für den Nulldurchgang von α ergibt sich

$$n \mu_n \alpha_n = p \mu_p \alpha_p \quad (4)$$

und daraus nach einfacher Umformung allerdings für den Fall der Nichtentartung

$$n \mu_n (A - \ln n) = p \mu_p (B - \ln p) \quad (5)$$

mit $A = f(r, m_n^*)$ und $B = f(r, m_p^*)$ und den effektiven Massen m_n^* und m_p^* .

Qualitativ kann man danach folgendes sagen: Eine größere Akzeptorenkonzentration liefert überwiegende Defektelektronenleitung bis zu höheren Temperaturen hin, der Nulldurchgang wird zu höheren Temperaturen hin verschoben ($n \cdot \mu_n$ wird erst bei höherer Temperatur vergleichbar mit $p \cdot \mu_p$). Andererseits nimmt mit wachsender Defektelektronenkonzentration der Betrag der positiven Thermokraft ab. Für die vorliegenden dotierten Proben nimmt in diesem Sinne die Defektelektronenkonzentration in folgender Reihenfolge der Dotierung zu: 0,05% Ga, 0,2% Ga, 0,05% Sn, 0,2% Sn. Die höchste positive Thermokraft mit $+85 \mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 20°K liefert die mit 0,05% Ga dotierte Probe. Es ist daraus zu sehen, daß z. B. 0,2% Ga weniger Defektelektronen erzeugen als 0,05% Sn. Das in der dritten Gruppe stehende Ga ist also als Akzeptor weniger wirksam als das Sn. Eigenartig erscheint der dreifache Nulldurchgang der am stärksten Sn-dotierten Probe, was im Moment nicht genau gedeutet werden kann.

Anwendung eines Magnetfeldes von 16 kG liefert für alle Proben eine Erhöhung der positiven Thermokraft. Der größte positive Wert wird wieder für die mit 0,05% Ga dotierte Probe mit nahezu $+400 \mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 35°K erreicht. Der Nulldurchgang wird wie bei stärkerer Akzeptor-Dotierung im Magnetfeld zu höheren Temperaturen hin verschoben. Das hängt z. Tl. mit der stärkeren Beeinflussung der Elektronen durch das Magnetfeld infolge ihrer größeren Beweglichkeit zusammen. ERTL, HAZELDEN und GOLDSMID¹² diskutieren das Verhalten der Thermokraft im Magnetfeld auf Grund eines magnetfeldabhängigen Beweglichkeitsverhältnisses $b = \mu_n/\mu_p$.

Neben diesem longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Effekt wurde auch z. Tl. der transversale Nernst-Ettingshausen-Effekt bestimmt. Abbildung 6 zeigt den entsprechenden Koeffizienten Q^\perp in Abhängigkeit von der Temperatur für die mit 0,2% Ga do-

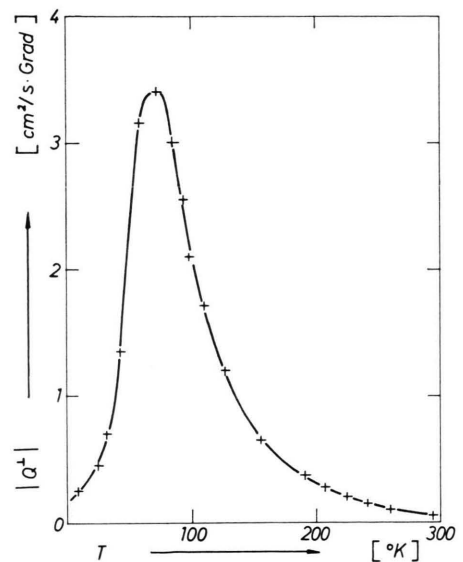


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten Q^\perp für Probe P6.

tierte Probe. Es ergibt sich ein Maximum im Bereich des Einsetzens gemischter Leitung beim Übergang zur Eigenleitung. Der Abfall bei höheren Temperaturen ist auf das starke Anwachsen der Ladungsträgerkonzentration, das Überwiegen des Elektroneneinflusses und die fallende Beweglichkeit mit steigender Temperatur zurückzuführen¹³.

¹² M. E. ERTL, D. W. HAZELDEN u. H. J. GOLDSMID, Proc. Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors, Exeter 1962, S. 77.

¹³ J. M. TSIDIL'KOVSKII, Thermomagnetic Effects in Semiconductors, Infosearch Ltd., London 1962.

Abbildung 7 zeigt das Verhalten des elektrischen Widerstandes der Sn- und Ga-dotierten Proben. Für die Ga-dotierten Proben fällt der Widerstand mit steigender Temperatur zunächst langsam ab. Mit dem Einsetzen der Eigenleitung tritt eine starke Widerstandsabnahme ein. Oberhalb 100°K bzw. 135°K steigt der Widerstand wieder mit der Temperatur an.

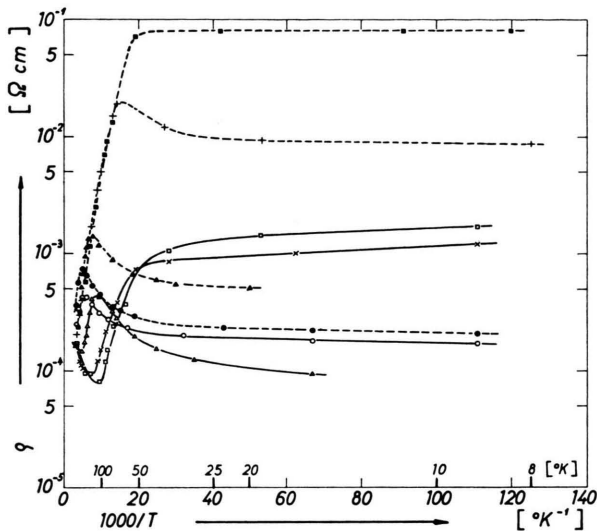


Abb. 7. Spezifischer elektrischer Widerstand ρ in Abhängigkeit von $1000/T$ für Sn- und Ga-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ (Probenbezeichnung wie in Abb. 5).

Der elektrische Widerstand für die Sn-dotierten Proben liegt gegenüber dem der Ga-dotierten Proben bei tiefen Temperaturen etwa eine Zehnerpotenz tiefer (in Übereinstimmung mit der kleineren Thermokraft bei größerer Defektelektronenkonzentration). Bei tiefen Temperaturen steigt der Widerstand mit der Temperatur leicht an und durchläuft vor dem Einsetzen der Eigenleitung ein Maximum. Die Berechnung von ΔE liefert:

Probe	P 5	P 8	P 6	P 9
ΔE (eV)	0,062	0,072	0,038	0,043

Diese Werte liegen wesentlich über dem Wert 0,016 für undotiertes Material. BROWN und SILVERMAN⁶ weisen für einen ähnlichen Befund für bei tiefen Temperaturen p-leitendes $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ bzw. $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ darauf hin, daß dies möglich ist, wenn das Beweglichkeitsverhältnis groß ist und die Konzentration der ionisierten Akzeptoren von der gleichen Größenordnung wie die Eigenleitungskonzentration wird. Die Steigung des Widerstandes im Eigenleitungs-

gebiet der Darstellung in Abb. 7 kann dann gleich $\Delta E/k$ (statt $\Delta E/2k$) werden¹⁴, womit die in obiger Tabelle angegebenen Werte bis um einen Faktor von 2 zu groß sein können. Außerdem ist (bei einer Zustandsdichtevariation mit $T^{3/2}$) bei der ΔE -Bestimmung ein Gesetz $\mu(T) \sim T^{-3/2}$ (Streuung an thermischen Gitterschwingungen) vorausgesetzt, was bei der starken Dotierung noch weniger erfüllt sein kann. Es ergeben sich beispielsweise schon wieder vergleichbare Werte, wenn für $\mu(T)$ folgende Gesetze angenommen werden:

Probe	$\mu(T)$	ΔE [eV]
P 5	$\mu \sim T^{-0,4}$	0,014
P 8	$\mu \sim T^{0,25}$	0,016
P 6	$\mu \sim T^0$	0,015
P 9	$\mu \sim T^{0,5}$	0,017

Diese Gesetze für die Beweglichkeiten würden für eine stärkere Beteiligung der Störstellen am Streumechanismus in den dotierten Proben sprechen.

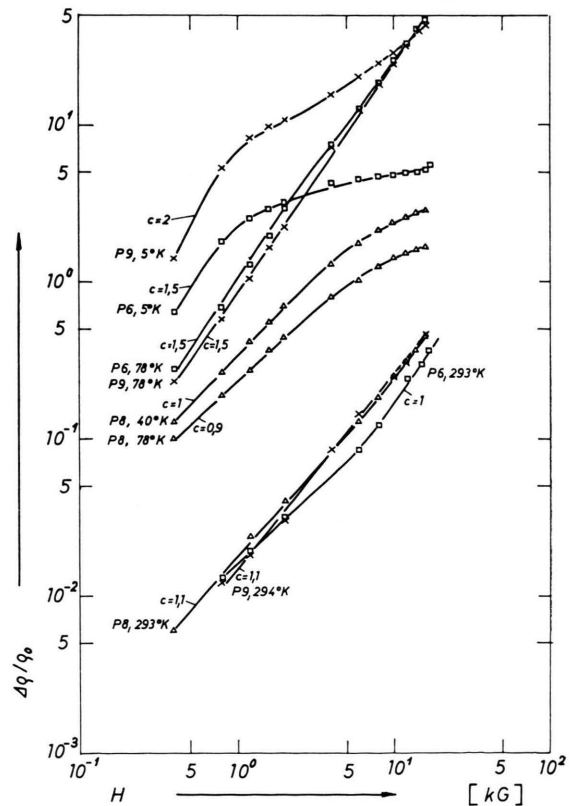


Abb. 8. Transversale magnetische Widerstandsänderung $\Delta\rho/\rho_0$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld H für Sn- und Ga-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ bei verschiedenen Temperaturen.

¹⁴ H. HILSUM u. A. C. ROSE-INNES, Semicconducting III—V-Compounds, Pergamon Press, Oxford 1961.

Abbildung 8 zeigt die magnetische Widerstandsänderung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen für die p-dotierten Proben. Die Verhältnisse sind ganz analog denen der undotierten Probe. Für die nicht eingezeichnete am stärksten Sn-dotierte Probe P5 ergaben sich die kleinsten Werte der Widerstandsänderung, und zwar für alle Temperaturen (5°K , 79°K und 293°K) jeweils ein Gesetz mit $c \approx 1,5$.

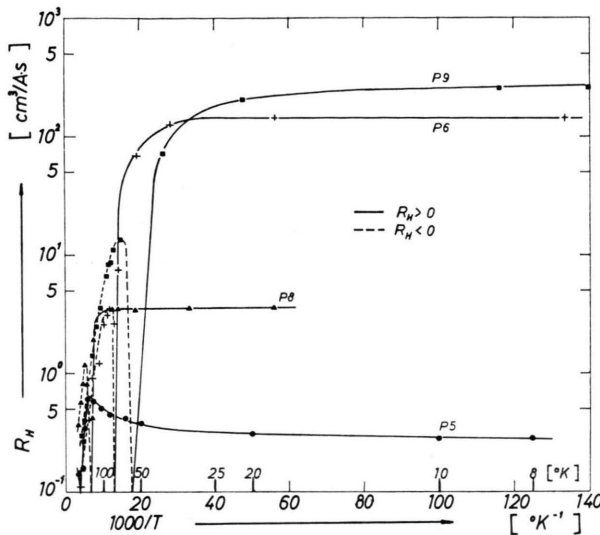


Abb. 9. Hall-Koeffizient R_H in Abhängigkeit von $1000/T$ für Sn- und Ga-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ in einem Magnetfeld von 9 kG (Probenbezeichnung wie in Abb. 5).

Die Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten R_H bei $H = 9 \text{ kG}$ für die Ga-dotierten Proben zeigt Abb. 9. Bei tiefen Temperaturen ist R_H positiv und nahezu konstant, bei höheren Temperaturen ergibt sich ein Vorzeichenwechsel entsprechend der Thermokraft.

In Abb. 10 ist die Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten vom Magnetfeld dargestellt. Bei 5°K zeigt die am schwächsten dotierte Probe P9 (0,05% Ga) einen starken Anstieg des positiven Hall-Koeffizienten mit dem Magnetfeld, bei den höchsten gemessenen Feldern tritt eine Sättigung ein. Diese Erscheinung im p-Leitungsgebiet ist auf die größere Beweglichkeit der Minoritätsträger (Elektronen) zurückzuführen¹⁵. Die stärker dotierten Proben P6 (0,2% Ga) und P5 (0,2% Sn) zeigen bei 5°K einen vom Magnetfeld nahezu unabhängigen Hall-Koeffizienten (verhältnismäßig kleine Werte der Sn-dotierten Proben für 5°K in Abb. 10 nicht eingezeichnet). Bei 78°K zeigen die beiden Ga-dotierten Proben P6 und P9 ein ähnliches Ansteigen des Hall-Koeffizienten wie Probe P9 bei 5°K , nur liegen hier bei den niedrigsten Feldern sogar noch negative Werte für R_H vor, und eine Sättigung im positiven Gebiet wird bei den vorhandenen größten Feldstärken nicht mehr erreicht ($\mu \cdot H$ entsprechend kleiner als bei 5°K). Die Erklärung ist entsprechend. Für die beiden Sn-dotierten Proben (größte Löcherkonzentration) ist auch bei 78°K der Hall-Koeffizient im gemessenen

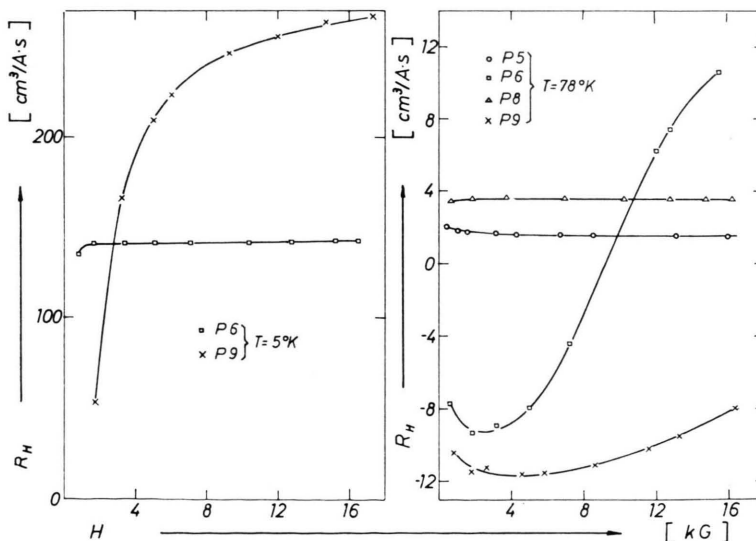


Abb. 10. Hall-Koeffizient R_H in Abhängigkeit vom Magnetfeld H für Sn- und Ga-dotiertes $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ bei 5°K und 78°K .

¹⁵ J. M. NOOTHOVEN VAN GOOR, Phys. Letters **21**, 603 [1966].

Bereich von 0,5 bis 16 kG unabhängig vom Magnetfeld.

Die folgende Tabelle gibt Werte für die Defektelektronenkonzentration p und die zugehörige gemittelte Beweglichkeit $\bar{\mu}_p$, berechnet aus dem Sättigungswert des Hall-Koeffizienten bei hohen Magnetfeldern ($R_H = 1/e \cdot p$).

Probe	Zusammensetzung	T [°K]	p [cm ⁻³]	$\bar{\mu}_p$ [cm ² /Vsec]
P 6	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,2% Ga	10	$4,4 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^4$
P 5	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,2% Sn	17	$2,3 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^3$
P 8	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,05% Sn	17	$1,7 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^3$

Die Löcherkonzentration der Sn-dotierten Proben ist um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als bei den entsprechend mit Ga dotierten Proben. Dadurch wird der Störstellenleitungsbereich bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt (vgl. auch Thermokraft). Für Probe P8 ergibt sich für tiefe Temperaturen für die Hall-Beweglichkeit der Defektelektroden ein Gesetz $\mu_p \sim T^{-0,5}$.

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.

Diffusionsuntersuchungen in den Systemen Mo—Nb, Mo—Al und Nb—Al mittels Mikrosonde

S. STEEB und R. KEPPELER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1601—1606 [1969]; eingegangen am 16. Juli 1969)

Diffusion processes were investigated by means of quantitative electron-probe microanalysis in the systems Mo—Al, Nb—Al and Mo—Nb. With the system Mo—Nb the annealing temperature amounted to 980 °C and a smooth run of concentration versus distance was obtained. The diffusion coefficient was dependent on concentration and amounted to $0,7—3,0 \cdot 10^{-14}$ cm² sec⁻¹.

In the case of Mo—Al the diffusion zone was composed of the phases Al₈Mo₃, Al₄Mo and Al₁₂Mo. The breadth of these phases is discussed in dependence on annealing-temperature and -time. Occurrence of volume diffusion could be confirmed. Within the phase Al₈Mo₃ after annealing at 525 °C a concentration gradient was obtained, which yielded a diffusion coefficient of $8,47 \cdot 10^{-6}$ cm² sec⁻¹.

In the case of Nb—Al the diffusion zone consists of the intermetallic compound NbAl₃.

In der vorliegenden Arbeit wird über Diffusionsuntersuchungen in den Systemen Mo—Nb, Mo—Al und Nb—Al berichtet. Dabei handelt es sich im ersten Fall um die Diffusion zweier kubisch-raumzentrierter Metalle ineinander und in den beiden anderen Fällen um die Diffusion eines kubisch-raum- in ein kubisch-flächenzentriertes Metall. Für die Untersuchungen wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde verwendet.

I. Quantitative Mikroanalyse

Der quantitativen Mikroanalyse liegen die Arbeiten von PHILIBERT¹, DUNCUMB und SHIELDS², REED und LONG³ sowie ZIEBOLD und OGILVIE⁴ zugrunde. Die Massenabsorptionskoeffizienten wurden den Tabellen von HEINRICH⁵ bzw. THEISEN und VOLLATH⁶ entnommen.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart 1, Seestr. 92.

¹ J. PHILIBERT, Métaux, Corrosion, Industries, **40**, 157, 216, 325 [1964].

² P. DUNCUMB u. P. K. SHIELDS, Brit. J. Appl. Phys. **14**, 617 [1963].

³ S. J. B. REED u. J. V. P. LONG, 3rd Intern. Symp. X-Ray Optics and Microanalysis, Stanford 1962, p. 317.

⁴ T. O. ZIEBOLD u. R. E. OGILVIE, Analyt. Chem. **35**, 621 [1963].

⁵ K. F. J. HEINRICH, Einführung in die Grundlagen und Arbeitsmethoden der Elektronenstrahlmikroanalyse, R. Stickler, Kontron GmbH u. Co. KG., München 1966, p. 143.

⁶ R. THEISEN u. D. VOLLATH, Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen, Verlag Stahlisen, Düsseldorf 1967.