

Elektrische Transportgrößen von  $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen ( $x \leq 40\%$ )

J. NEISECKE und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 a, 1309–1315 [1971]; eingegangen am 12. Mai 1971)

Durch Zonenschmelzen wurden einkristalline  $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen im halbleitenden Bereich ( $5 \leq x \leq 40$ ) mit 5, 10, 25 bzw. 40 At.-% Sb hergestellt, und zwar undotiert sowie mit Zusätzen des Donators Tellur bzw. des Akzeptors Sn. Die elektrischen Transportgrößen (elektrische Leitfähigkeit, magnetische Widerstandsänderung, Thermokraft, longitudinaler und transversaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) wurden gemessen im Temperaturbereich von 80 °K bis Zimmertemperatur. Diese Eigenschaften in Abhängigkeit von Dotierung, Temperatur, Probenzusammensetzung und Magnetfeld wurden diskutiert. Werte für die Ladungsträgerkonzentrationen und Beweglichkeiten wurden berechnet.

## 1. Halbleitende Bi-Sb-Legierungen

Für Bi-Sb-Legierungen wird nach JAIN<sup>1</sup> im Bereich von etwa 5 bis 40 At.-% Sb die Bandüberlappung aufgehoben. Es ergeben sich Halbleiter mit geringem Bandabstand, wie er in Abb. 1 a in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration dargestellt ist. Für reines Bi ist das Minimum des Leitungsbandes  $L_c$  an drei äquivalenten Punkten  $L$  der Brillouin-Zone lokalisiert. Dazu gehört ein  $L_v$ -Valenzband in einem energetischen Abstand von ca. 15 meV. Ein Valenzbandmaximum an den Punkten  $T$  der Brillouin-Zone überlappt das  $L_c$ -Leitungsband. Mit wachsendem Sb-Gehalt sinkt das  $T_v$ -Valenzband, so daß die Bandüberlappung nach Abb. 1 b aufgehoben wird<sup>1-3</sup>. Bei etwa 40 At.-% Sb liegt erneut Bandüberlappung vor, die Bandstruktur des Sb macht sich stärker bemerkbar. Messungen anderer Autoren vor allem im Gebiet maximalen Bandabstandes ergaben z. Tl. andere Werte für den Betrag des Bandabstandes<sup>4-6</sup>. Besonders für Legierungen in diesem Gebiet wurden auch umfangreiche Dotierungsversuche mit Donatoren bzw. Akzeptoren erzeugenden Elementen durchgeführt<sup>5-8</sup>.

## 2. Probenmaterial und Meßmethode

Zur Probenherstellung dienten Bi und Sb mit einer Reinheit von 99,9999%. Nach der Reinigung des Bi von Oxiden wurden diese Ausgangsmaterialien in ent-

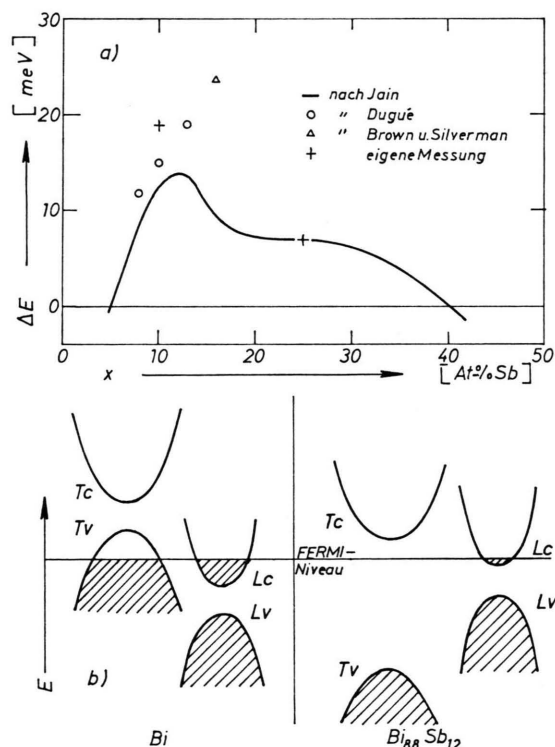


Abb. 1. a) Bandabstand  $\Delta E$  in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration; b) Bandstruktur für Bi und  $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ .

sprechender Zusammensetzung zusammen mit der Dotierung in gereinigten und evakuierten Quarzampullen über einige Stunden bei wiederholtem Schütteln zusam-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. SCHNEIDER, Institut für Technische Physik der Technischen Universität D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstraße 1 B.

<sup>1</sup> A. L. JAIN, Phys. Rev. **114**, 518 [1959].

<sup>2</sup> M. R. ELLETT, R. B. HORST, L. R. WILLIAMS u. K. F. CUFF, J. Phys. Soc. Japan **21**, 666 [1966].

<sup>3</sup> L. ESAKI u. P. J. STILES, Phys. Rev. Letters **16**, 574 [1966].

<sup>4</sup> M. DUGUÉ, Phys. Stat. Sol. **11**, 149 [1965].

<sup>5</sup> D. M. BROWN u. S. J. SILVERMAN, Phys. Rev. **136**, 290 [1964].

<sup>6</sup> W. LEHNEFINKE u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1594 [1969].

<sup>7</sup> B. FAY u. G. SCHNEIDER, erscheint demnächst.

<sup>8</sup> S. A. STRINIVASAN u. M. RODOT, C. R. Acad. Sci. Paris **258**, 5414 [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.

mengeschmolzen. Anschließend wurde einkristallines Material durch Zonenschmelzen hergestellt, wobei der Zonendurchgang zweimal in einander entgegengesetzter Richtung erfolgte.

Aus dem mittleren Teil dieser Kristalle wurden Proben etwa von den Abmessungen  $15 \times 3 \times 1,5 \text{ mm}^3$  mit einer Fadensäge herausgeschnitten. Die Orientierungsbestimmung erfolgte durch Spaltversuche. Die Probenbezeichnung, die Zusammensetzung sowie die Rohrofen- und Zonentemperatur ( $T_r$  und  $T_z$ ) in der Zonenschmelzapparatur sind in der folgenden Tab. 1 angegeben. Die Vorschubgeschwindigkeit der Zone betrug  $3,3 \text{ mm/h}$ .

Tab. 1.

Probenbezeichnung	At.-%		Dotierung		Zonenschmelzen	
	Bi	Sb	At.-% Te	At.-% Sn	$T_z$ [°C]	$T_r$ [°C]
P95-5-0	95	5			290	190
P90-10-0	90	10			340	190
P75-25-0	75	25			440	230
P60-40-0	60	40			500	260
P95-5-0,1 Te	95	5	0,1		290	190
P90-10-0,1 Te	90	10	0,1		340	190
P75-25-0,1 Te	75	25	0,1		440	230
P60-40-0,1 Te	60	40	0,1		500	260
P95-5-0,1 Sn	95	5		0,1	290	190
P90-10-0,1 Sn	90	10		0,1	340	190
P75-25-0,1 Sn	75	25		0,1	440	230
P60-40-0,1 Sn	60	40		0,1	500	260

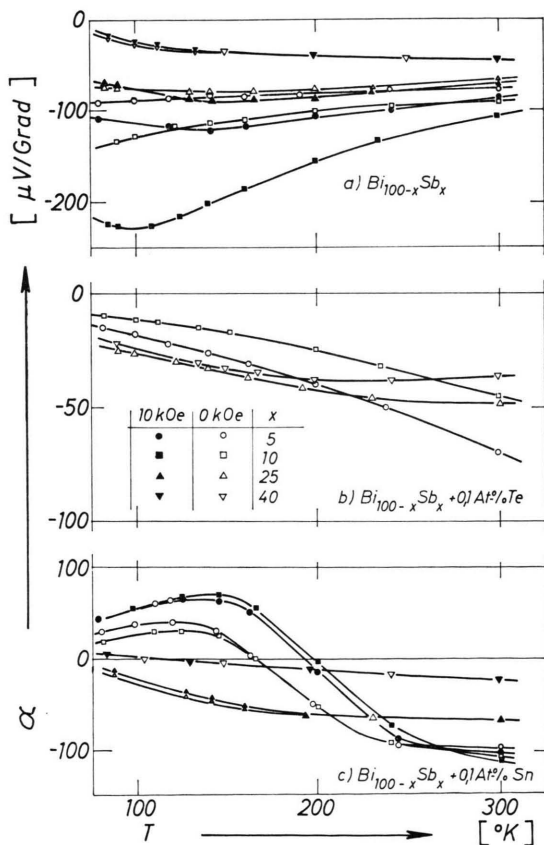
Gemessen wurden die elektrische Leitfähigkeit, die magnetische Widerstandsänderung, die Thermospannung und die Nernst-Ettingshausen-Effekte im Temperaturbereich von  $80 \text{ °K}$  bis  $300 \text{ °K}$  in einem früher beschriebenen Kryostaten<sup>9</sup>. Elektrische und Wärmeströme flossen senkrecht zur trigonalen Achse, während das Magnetfeld parallel zu dieser anlag. Mit einem Brucker-Magneten wurden bei einem Polschuhabstand von  $5 \text{ cm}$  Felder bis zu  $14 \text{ kOe}$  erzeugt. Zur Temperaturmessung längs der Proben dienten Kupfer-Konstantan-Thermoelemente, wobei die Kupferschenkel gleichzeitig als Potentialsonden benutzt wurden. Die Messung der Spannungen erfolgte mit einem Diesselhorst-Kompensator bzw. mit einem Siemens-Kompensographen.

### 3. Meßergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Undotierte Legierungen

In Abb. 2 a ist die Thermokraft  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf stimmt qualitativ überein mit den Ergebnissen von TANUMA<sup>10</sup> für polykristalline Proben. Größte Werte der Thermokraft ergeben sich im Gebiet maximalen

Bandabstandes; im gemessenen Temperaturbereich erfolgt ein für den Eigenleitungsbereich charakteristischer Abfall von  $\alpha$  mit wachsender Temperatur. Für kleiner werdende Energielücke wird der Verlauf mehr oder weniger unabhängig von der Temperatur oder steigt mit der Temperatur an, wie es für ein Halbmetall bzw. Metall charakteristisch ist<sup>11</sup>. Für  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40}$  ergibt sich bereits wieder ein dem reinen Bi ähnlicher Verlauf mit einem Anstieg bei tiefen und einer Sättigung bei höheren Temperaturen. In Abb. 3 a ist  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration aufgetragen; entsprechend einem Anstieg oder Abfall von  $\alpha$  mit der Temperatur überschneiden sich die Kurven für  $80$  und  $300 \text{ °K}$ . Wegen der größeren Elektronenbeweglichkeit  $\mu$  ist bei zunehmender gleicher Elektronen- und Defektelektronenkonzentration ( $N \approx P$ ) im vorliegenden Eigenleitungsbereich im gesamten Konzentrationsbereich

Abb. 2. Thermokraft  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

<sup>9</sup> H. G. BUSSE, E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. 5, 331 [1965].

<sup>10</sup> S. TANUMA, J. Phys. Soc. Japan 16, 2354 [1961].

<sup>11</sup> V. A. JOHNSON, Progress in Semiconductors 1, Heywood, London 1956.

bis 40 At.-% Sb die Thermokraft

$$\alpha = (b \alpha_n + \alpha_p) / (b + 1)$$

negativ ( $b = \mu/\nu$ ,  $\nu$  Defektelektronenbeweglichkeit,  $\alpha_n$  und  $\alpha_p$  Teilthermokräfte der Elektronen und Defektelektronen). Positive Werte sind nach TANUMA<sup>10</sup> erst oberhalb 70 bis 80 At.-% Sb zu erwarten. In den Abb. 2 und 3 sind neben den Werten für die Thermokraft auch die Ergebnisse für die Thermokraft in einem Magnetfeld von 10 kOe angegeben (longitudinaler Nernst-Ettingshausen-Effekt). Die größten Einflüsse ergeben sich im Bereich größter Energiebandlücke, und dort besonders große Werte bei den hier gemessenen tiefsten Temperaturen.

Abbildung 4 zeigt  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke. Wie bereits früher diskutiert<sup>6</sup> und wie von ERTL, HAZELDEN und GOLDSMID<sup>12</sup> mit Hilfe der Größe des Beweglichkeitsverhältnisses  $b \leq 5$  auseinandergesetzt, zeigt sich auch hier bei kleinem  $\mu H$  ein Anstieg, bei großem  $\mu H$  ein Abfall mit dem Magnetfeld  $H$ . Für  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40}$  ergibt sich bei 80 °K im gesamten Magnetfeldbereich ein Abfall,

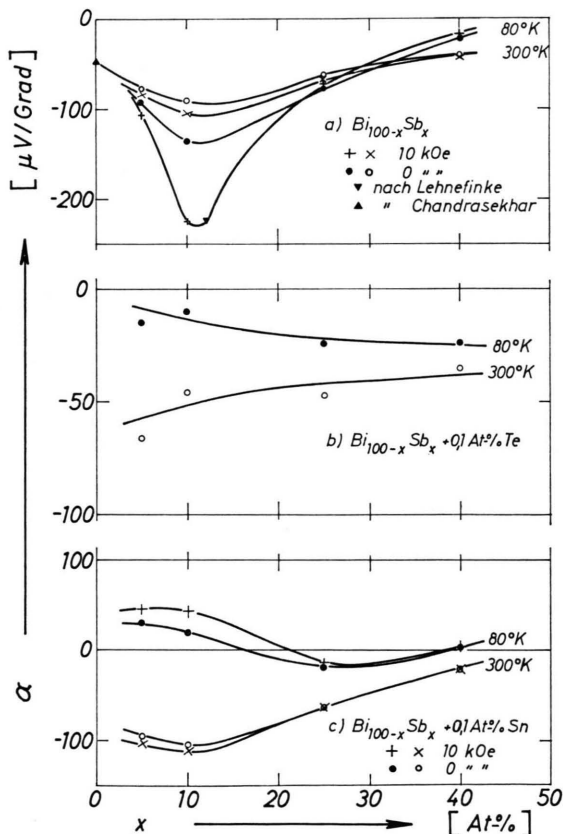


Abb. 3. Thermokraft  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration  $x$  (Bi nach CHANDRASEKHAR<sup>11a</sup>).

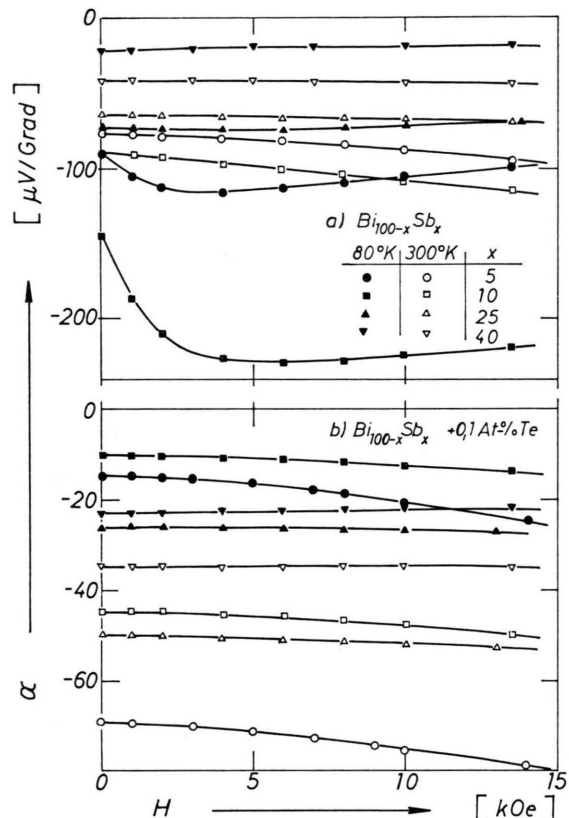


Abb. 4. Thermokraft  $\alpha$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H$ .

was im Sinne der Erklärung von Ertl, Hazelden und Goldsmid auf eine Verringerung von  $b$  zurückzuführen wäre. Zunehmende Löcherbeweglichkeit führt schließlich sogar zu einer positiven Thermokraft bei Antimon oder Sb-reichen Legierungen.

$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  und  $\text{Bi}_{75}\text{Sb}_{25}$  zeigen im Eigenleitungsgebiet bei tiefen Temperaturen eine Abnahme des Widerstandes mit wachsender Temperatur. Es ergeben sich daraus für  $\Delta E$  Werte von 19 bzw. 7 MeV, wie sie in Abb. 1 durch Kreuze eingetragen sind. Für  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40}$  steigt im gesamten Temperaturbereich der Widerstand mit der Temperatur an, entsprechend dem Verhalten von Metallen bzw. Halbmetallen. Die Abb. 5 a zeigt den elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration  $x$ , und zwar jeweils wieder für  $H = 0$  und  $H = 10$  kOe. Bei Zimmertemperatur wächst der Widerstand  $\rho_{11}$  (senkrecht zu der mit dem Index 3 bezeichneten trigonalen Achse) mit  $x$  schwach an. Bei

<sup>11a</sup> B. S. CHANDRASEKHAR, J. Phys. Chem. Sol. **11**, 268 [1959].

<sup>12</sup> M. E. ERTL, D. W. HAZELDEN u. H. J. GOLDSMID, Proc. Semicond. Conf., Exeter 1962.

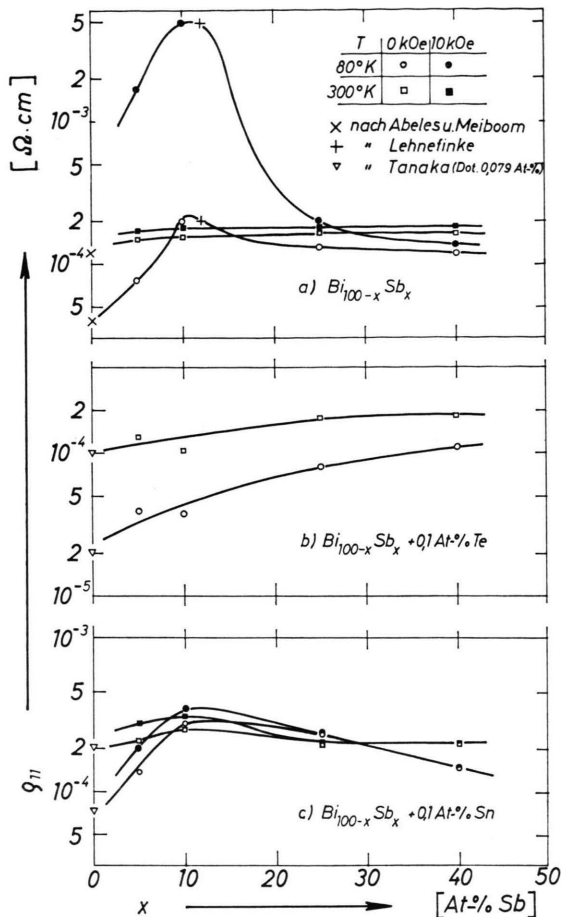


Abb. 5. Spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_{11}$  in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration  $x$ .

80 °K ändert sich  $\rho_{11}$  stärker mit  $x$ , und zwar ergibt sich ein Maximum im Gebiet größten Bandabstandes, wo mit der geringsten Ladungsträgerkonzentration zu rechnen ist. Ähnliche Ergebnisse erhielten JAIN<sup>1</sup> für Einkristalle und Tanuma für polykristalline Proben. Ein Vergleich der Kurven für  $H=0$  und  $H=10$  kOe zeigt, daß die magnetische Widerstandsänderung oberhalb etwa 10% Sb mit wachsendem Sb-Gehalt abnimmt, was im wesentlichen auf eine Abnahme der Beweglichkeit zurückzuführen ist<sup>13</sup>.

Abbildung 6 zeigt Beispiele für die magnetische Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld im doppeltlogarithmischen Diagramm für  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  bei den Temperaturen 80 und 300 °K. Es ergeben sich  $H^n$ -Abhängigkeiten mit  $n \approx 1,6$ . Im dargestellten Bereich handelt es sich

nicht mehr um kleine Felder, wo eine  $H^2$ -Abhängigkeit zu erwarten wäre<sup>6</sup>.

In Abb. 7 a ist der Hall-Koeffizient  $\varrho_{123}$  in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf wird durch mehr oder weniger halbleitendes oder halbmetallisches Verhalten bestimmt. Für die Sb-Konzentrationsabhängigkeit des Hall-Koeffizienten ergibt sich ein der Thermokraft in Abb. 3 a ganz entsprechender Verlauf.

Abbildung 8 zeigt die entsprechenden Werte für den transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten. Die größten Werte ergeben sich hier für die Legierungen  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40}$  mit im ganzen Temperaturgebiet etwa gleicher Elektronen- und Defektelektronenkonzentration. Für die Halbleiter  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  und  $\text{Bi}_{75}\text{Sb}_{25}$  tritt bei tiefen Temperaturen infolge des Übergangs zu einer überwiegenden Ladungsträgersorte im Störstellenleitungsbereich ein starker Abfall ein.

Mit der in dieser Arbeit gewählten Probenorientierung lassen sich die Koeffizienten  $\varrho_{11}$ ,  $\varrho_{123}$  und  $\varrho_{1133}$  des galvanomagnetischen Tensors

$$\varrho_{ij}(H) = \varrho_{ij} + \varrho_{ijk} H_k + \varrho_{ijkl} H_k H_l$$

für kleine Magnetfelder bestimmen ( $i$  Richtung des

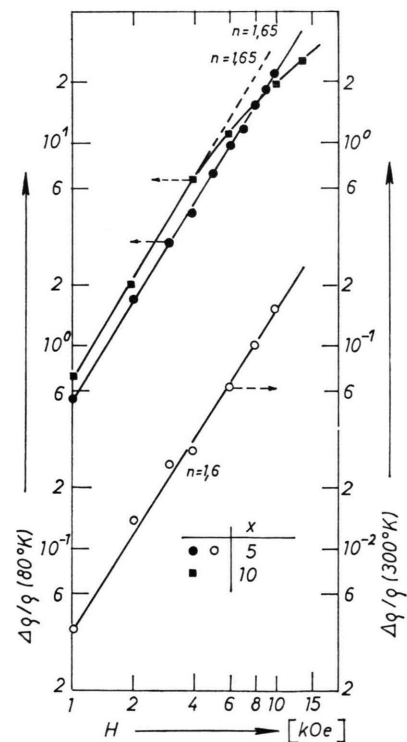


Abb. 6. Magnetische Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld  $H$ .

<sup>13</sup> S. TANUMA, J. Phys. Soc. Japan **16**, 2349 [1961].

elektrischen Feldes,  $j$  Richtung des elektrischen Stromes,  $k$  und  $l$  Magnetfeldrichtung, 1 binäre Achse, 3 trigonale Achse). Benutzen wir einmal näherungsweise das von ABELES und MEIBOOM<sup>14</sup> für Bi vorgeschlagene Bändermodell, das allerdings besonders bezüglich der Löcherellipsoide bei zunehmender Sb-Konzentration nicht mehr zutreffend ist, so gelten folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned}\varrho_{11} &= (2/e) [N(\mu_1 + \mu_2) + 2P\nu_1]^{-1}, \\ \varrho_{123} &= e[N\mu_1\mu_2 - P\nu_1^2] \varrho_{11}^2, \\ \varrho_{1133} &= e^2 N \{ N\mu_1\mu_2(\mu_1 - \mu_2)^2 \\ &\quad + 2P\nu_1[(\mu_1 + \mu_2)(\mu_1\mu_2 + \nu_1^2) \\ &\quad + 4\mu_1\mu_2\nu_1] \} \varrho_{11}^3/4.\end{aligned}$$

Neben diesen drei Gleichungen für die vier Unbekannten  $N=P$ ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\nu_1$  wurde als Näherung das in den Arbeiten von YAZAKI und ABE<sup>15, 16</sup> – allerdings für ein besonders bezüglich der De-

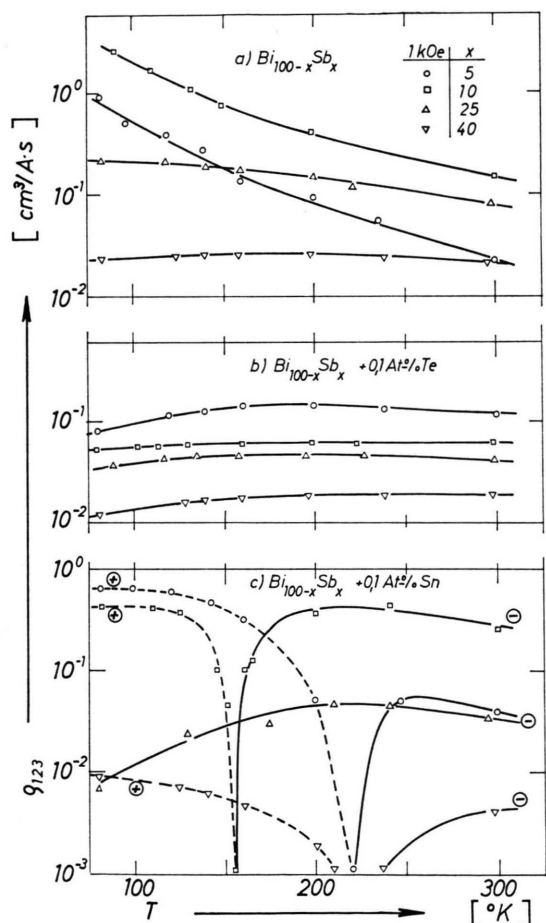


Abb. 7. Hall-Koeffizient  $\varrho_{123}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

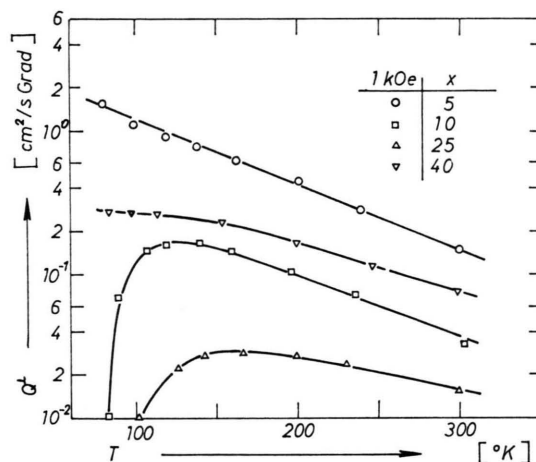


Abb. 8. Transversaler Nernst-Ettingshausen-Koeffizient  $Q_{\perp}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

fektelektronen anderes Bändermodell – angegebene Beweglichkeitsverhältnis  $\mu_1/\mu_2$  für  $x=3$  und  $x=10$  At.-% Sb benutzt, um die Ladungsträgerkonzentrationen und die Beweglichkeiten für  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  näherungsweise abzuschätzen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2.

$T$ [°K]	$\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$		$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$	
	80	300	80	300
$N \cdot 10^{-17}$ [cm <sup>-3</sup> ]	1,7	9,8	0,5	6,0
$\mu_1 \cdot 10^{-4}$ [cm <sup>2</sup> /V·s]	80	6,4	92	10,8
$\mu_2 \cdot 10^{-4}$ [cm <sup>2</sup> /V·s]	2	0,16	1,7	0,2
$\nu_1 \cdot 10^{-4}$ [cm <sup>2</sup> /V·s]	9,5	1	9,9	1,2

Es ist  $\mu_n > \nu_1$ , wobei  $\mu_n = (\mu_1 + \mu_2)/2$ . Weiterhin ergibt sich in Übereinstimmung mit obigen Meßergebnissen und ihrer Deutung eine Zunahme von  $N$  mit der Temperatur und eine Abnahme von  $N$  mit der Zunahme von  $x$  (für  $x \leq 10$ ). Die Beweglichkeiten nehmen für  $x=5$  mit steigender Temperatur stärker ab als die Ladungsträgerkonzentrationen zu, was zu einem positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes führt. Ein Vergleich von  $N$  mit den Werten Yazakis zeigt ungefähre Übereinstimmung für  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  mit  $\text{Bi}_{97}\text{Sb}_3$ , während sich die Ergebnisse von  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  etwa um den Faktor 0,5 unterscheiden.  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  zeigt gegenüber  $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$  von GOLDSMID<sup>17</sup> gute Übereinstimmung in  $N$ , aber etwa doppelt so große Beweglichkeiten.

<sup>14</sup> B. ABELES u. S. MEIBOOM, Phys. Rev. **101**, 544 [1956].

<sup>15</sup> T. YAZAKI u. Y. ABE, J. Phys. Soc. Japan **24**, 290 [1968].

<sup>16</sup> T. YAZAKI u. Y. ABE, J. Phys. Soc. Japan **25**, 633 [1968].

<sup>17</sup> H. J. GOLDSMID, Phil. Mag. **8**, 1225 [1963].



### 3.2. Te-dotierte Legierungen

In den Abb. 2 b, 3 b und 4 b sind die Ergebnisse für die Thermokraft der Te-dotierten Proben in Abhängigkeit von der Temperatur, der Antimonkonzentration und dem Magnetfeld dargestellt. Die Thermokraft wächst nun zumindest bei tiefen Temperaturen für alle Zusammensetzungen mit der Temperatur an, es ergibt sich kein Überschneiden der Kurven in Abb. 3 b (vgl. Abb. 3 a). Besonders für  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  ist der für die Eigenleitung eines Halbleiters charakteristische Abfall mit  $T$  verschwunden. Auf Grund der starken Te-Dotierung ergibt die nun überwiegende große Elektronenkonzentration für Te-dotiertes  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  einen mehr für Metalle charakteristischen Anstieg der Thermokraft mit der Temperatur<sup>5, 6, 8</sup>. Die Thermokraft von Te-dotiertem  $\text{Bi}_{75}\text{Sb}_{25}$  steigt linear mit  $T$  bis etwa 200 °K und strebt dann einem Sättigungswert zu. In allen diesen Fällen sind besonders bei tiefen Temperaturen die Werte der Thermokraft gegenüber den undotierten Proben stark abgefallen entsprechend der nun großen Elektronenkonzentration in diesem Gebiet (vgl. Abb. 3 a und 3 b). Kaum einen Einfluß hat die Dotierung von 0,1 At.-% Te auf die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40}$ , was auf eine geringere Donatorwirkung oder eine größere Eigenleitungskonzentration zurückgeführt werden kann. Ein wachsendes Magnetfeld bewirkt im gemessenen Bereich auch für  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  nur noch ein Anwachsen mit  $H$  (herabgesetzte Beweglichkeit, keine gemischte Leitung); der Einfluß des Magnetfeldes nimmt mit wachsender Sb-Konzentration ab. Für die Te-dotierten Proben  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  läßt sich vor allem bei tiefen Temperaturen wegen der hier nun klar vorliegenden überwiegenden Elektronenleitung aus der Thermokraft

$$\alpha = (k/e) (r + 2 - \eta^*), \quad \eta^* = E_F/kT,$$

leicht die Lage des Fermi-Niveaus  $E_F$  bestimmen; unter der Annahme  $r = 0$  ergibt sich

$$E_F = 127 \text{ meV für } \text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\% \text{ Te}$$

und  $E_F = 200 \text{ meV für } \text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\% \text{ Te}.$

Diese Werte beweisen die starke Entartung und erklären auch den Verlauf der Thermokraft.

Der elektrische Widerstand zeigt für alle Te-dotierten Proben ein metallisches Verhalten, er steigt nahezu linear mit der Temperatur. Während sich für Zimmertemperatur nur geringe Abweichungen gegenüber dem undotierten Material ergeben, sind

die Werte für 80 °K besonders im Gebiet maximalen Bandabstandes auf Grund der starken Donatorkonzentration gesunken. Der Einfluß des Te wird mit wachsender Sb-Konzentration geringer. Die magnetische Widerstandsänderung ist hier gegenüber undotiertem Material stark verringert, zum einen durch das Fehlen gemischter Leitung und zum anderen durch die Herabsetzung der Beweglichkeit infolge starker Dotierung. Der Hall-Koeffizient  $R_H$  ist in Abb. 7 b in Abhängigkeit von  $T$  dargestellt, er erweist sich im vorliegenden Magnetfeldbereich von 1 bis 14 kG als magnetfeldunabhängig. Maxima in der Temperaturabhängigkeit von  $R_H$ , wie sie in Abb. 7 b bei einzelnen Kurven auftreten, versuchte TANAKA<sup>18</sup> für Te-dotiertes Bi durch die Annahme zu erklären, daß durch die Dotierung das Fermi-Niveau so weit angehoben wird, daß nach Abb. 1 Elektronen auch in das T-Leitungsband größerer Beweglichkeit gelangen.

Für die Proben  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\% \text{ Te}$  und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\% \text{ Te}$  wurden aus den Koeffizienten  $\varrho_{11}$ ,  $\varrho_{123}$  und  $\varrho_{1133}$  für 80 °K die Werte von  $N$ ,  $\mu_1$  und  $\mu_2$  berechnet unter der Annahme  $P \approx 0$ , was auf Grund obiger Betrachtungen gerechtfertigt erscheint. Die Ergebnisse gibt die folgende Tab. 3 wieder.

Tab. 3.

	$\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\% \text{ Te}$	$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\% \text{ Te}$
$T$ [°K]	80	80
$N \cdot 10^{-19} [\text{cm}^{-3}]$	1,1	1,5
$\mu_1 \cdot 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$	2,7	2,34
$\mu_2 \cdot 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$	0,104	0,073
$\mu_1/\mu_2$	26	32

Gegenüber dem undotierten Material liegt die Ladungsträgerkonzentration mit  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bei 80 °K um zwei Zehnerpotenzen höher. Durch die Dotierung nehmen die Beweglichkeiten um etwa eine Zehnerpotenz ab. Das Beweglichkeitsverhältnis  $\mu_1/\mu_2$  wird gegenüber den undotierten Proben kleiner. SCHULTZ und NOOTHOVEN VAN GOOR<sup>19</sup> konnten entsprechendes an Te-dotiertem Bi feststellen.

### 3.3. Sn-dotierte Proben

Abbildung 2 c zeigt die Thermokraft für Sn-dotierte Proben in Abhängigkeit von der Temperatur. Danach ergibt sich besonders bei  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\% \text{ Sn}$

<sup>18</sup> K. TANAKA, J. Phys. Soc. Japan **20**, 1633 [1965].

<sup>19</sup> B. H. SCHULTZ u. J. M. NOOTHOVEN VAN GOOR, Philips Res. Rep. **19**, 103 [1964].

und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\%$  Sn auf Grund der Akzeptorwirkung von Sn p-Leitung bei tiefen Temperaturen; zu höheren Temperaturen hin wird wegen der nahe beieinander liegenden Valenz- und Leitungsbänder der Leitungsmechanismus bald durch die einsetzende Eigenleitung und das Vorzeichen von Thermokraft und Hall-Effekt (Abb. 7 c) durch die Elektronen mit ihrer größeren Beweglichkeit bestimmt. Für  $\text{Bi}_{75}\text{Sb}_{25} + 0,1\%$  Sn ergibt sich verglichen mit dem undotierten Material in Abb. 2 a zu tieferen Temperaturen hin zwar auch ein stärkerer Abfall der Thermokraft in Richtung zum p-Typ, aber positive Werte ergeben sich höchstens unterhalb des gemessenen Temperaturbereiches. Für  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40} + 0,1\%$  Sn wird bei tiefen Temperaturen wieder p-Leitung erreicht, allerdings ist die Thermokraft auch im ganzen Bereich abgesunken. Das wird mit dem größer werdenden Einfluß der Defektelektronen bei wachsenden Sb-Konzentrationen zusammenhängen, die Defektelektronenbeweglichkeit nähert sich den Werten der Elektronenbeweglichkeit und wird schließlich sogar größer<sup>13</sup>. In Abb. 3 c ist die Thermokraft in Abhängigkeit von der Sb-Konzentration aufgetragen. Hier sind gegenüber Abb. 3 b die Kurven für 80 °K noch weiter von den Kurven für 300 °K verschoben, z. Tl. bis ins p-leitende Gebiet hinein. Die Kurven für 300 °K unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für undotiertes Material (überwiegender Einfluß der Eigenleitung). Der Einfluß eines transversalen Magnetfeldes auf die Thermokraft der Sn-dotierten Proben nimmt mit steigender Temperatur und Sb-Konzentration ab (Abnahme der Beweglichkeiten). Speziell für das bei tiefen Temperaturen jetzt p-leitende  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  ist die Thermokraftänderung bei 80 °K (Abb. 2 c und 3 c) infolge einer überwiegenden Ladungsträgersorte (Defektelektronen) nun geringer als im Falle gemischter Leitung für die undotierte Probe (Abb. 2 a und 3 a). Mit steigender Temperatur ist dann für diese Sn-dotierte Probe im Übergangsgebiet von p- nach n-Leitung mit zunehmender gemischter Leitung zunächst ein Anstieg der Thermokraftänderung festzustellen. Schließlich ergeben sich bei überwiegender Eigenleitung für Zimmertemperatur etwa die Verhältnisse wie bei undotiertem Material.

Der elektrische Widerstand  $\varrho_{11}$  von  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\%$  Sn zeigt bei tiefen Temperaturen zunächst einen Anstieg mit T infolge nahezu konstanter Defektelektronenkonzentration und abnehmender Beweglichkeit, der mit wachsender Temperatur sich an-

schließende Abfall durch stärkere Eigenleitung ist wegen größerer Störstellenkonzentration zu höheren Temperaturen verschoben. Für  $\text{Bi}_{75}\text{Sb}_{25} + 0,1\%$  Sn ergibt sich ein nahezu temperaturunabhängiger Verlauf, für  $\text{Bi}_{60}\text{Sb}_{40} + 0,1\%$  Sn ein im ganzen Gebiet mit T ansteigender Widerstand. Für alle Proben findet man besonders bei tiefen Temperaturen trotz erhöhter Ladungsträgerkonzentration eine Erhöhung des Widerstandes gegenüber dem undotierten Material (vgl. Abb. 5). Die hier überwiegenden Defektelektronen haben eine kleinere Beweglichkeit als die Elektronen, außerdem bewirkt die Dotierung eine zusätzliche Herabsetzung der Beweglichkeit. Wie aus Abb. 5 c hervorgeht, ist aus denselben Gründen der Einfluß eines Magnetfeldes auf den Widerstand besonders bei hohen Sb-Konzentrationen verhältnismäßig gering, selbst bei 80 °K ergibt sich verglichen mit Abb. 5 a nur eine geringe Änderung. Für die Abhängigkeit des Hall-Koeffizienten von der Temperatur (Abb. 7 c) und von der Sb-Konzentration erhält man ganz entsprechende Kurven wie für die Thermokraft (vgl. Abb. 3 c).

Bei den Proben  $\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\%$  Sn und  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\%$  Sn wird nach dem Verlauf von Thermokraft und Hall-Koeffizient (Abb. 2 c und 7 c) zumindestens bei 80 °K überwiegende Defektelektronenleitung vorliegen, so daß die Annahme  $N \approx 0$  gemacht werden kann. Nach den Gleichungen

$$\varrho_{11} = (P e \nu)^{-1}, \quad \varrho_{123} = (P e)^{-1}$$

mit einer gemittelten Defektelektronenbeweglichkeit  $\nu$  ergeben sich die in Tab. 4 dargestellten Näherungswerte.

Tab. 4.

	$\text{Bi}_{95}\text{Sb}_5 + 0,1\%$ Sn	$\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10} + 0,1\%$ Sn
$T$ [°K]	80	80
$P \cdot 10^{-19}$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	0,9	1,5
$\nu \cdot 10^{-4}$ [ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ]	0,5	0,13

Die Defektelektronenkonzentration liegt mit etwa  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  in der gleichen Größenordnung wie die Elektronenkonzentration der mit der gleichen Menge Te dotierten Proben. Die Beweglichkeit der Defektelektronen ist entsprechend abgesunken.

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