

# Elektrische Transportgrößen von n- und p-ZnSb

H.-G. MÜLLER und G. SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 26 a, 1316—1322 [1971]; eingegangen am 12. Mai 1971)

Nachdem nun die Herstellung von n-ZnSb gelungen ist, wird hier erstmals über das Verhalten einer größeren Anzahl ZnSb-Proben vom n-Typ berichtet. Die Herstellung der Proben mit Indium-Dotierung wird beschrieben, das instabile Verhalten bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen (elektrische Leitfähigkeit, Hall-Effekt, Thermokraft, transversaler Nernst-Ettingshausen-Effekt) zeigt im Bereich von 80 °K bis Zimmertemperatur ein ähnliches eigenartiges Verhalten wie es für CdSb und ZnSb-CdSb-Mischkristalle gefunden wurde; bei Zimmertemperatur n-leitende Proben zeigen bei tiefen Temperaturen einen positiven Hall-Koeffizienten und eine positive Thermokraft. Eine erste Abschätzung für die Elektronenbeweglichkeit von ZnSb kann gegeben werden; für tiefe Temperaturen ergeben sich für diese Proben kleine Beweglichkeiten und niedrige Konzentrationen der Defektelektronen. Für im ganzen vorliegenden Temperaturgebiet p-leitende unddotierte und dotierte Proben werden entsprechende Ergebnisse für die Transportgrößen, die Beweglichkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen und effektiven Massen mitgeteilt.

## 1. Einleitung

ZnSb ist nach der Herstellung stets p-leitend, und es erwies sich lange Zeit trotz zahlreicher Versuche als nicht in den n-Typ invertierbar. Ausgehend von der Tatsache, daß für CdSb der n-Typ durch Dotierung z. B. mit Indium hergestellt werden kann und das entsprechend kristallisierende ZnSb mit CdSb im ganzen Konzentrationsbereich Mischkristalle bildet, wurde die Invertierung bei diesen Mischkristallen untersucht. Diese Versuche lieferten insofern weiteren Aufschluß, da sich zeigte, daß mit zunehmendem ZnSb-Gehalt offenbar neben In-Diffusionsvorgängen auch Sauerstoffadsorptionserscheinungen eine wachsende Rolle spielen. Als n-Typ hergestellte Mischkristalle zeigten nämlich besonders an der Atmosphäre eine Rückwandlungstendenz zum p-Typ und waren bei tiefen Temperaturen stets p-leitend<sup>1—5</sup>. Unter Beachtung dieser Erkenntnisse gelang nun schließlich auch die Herstellung des n-Typs von ZnSb<sup>6, 7</sup>. Hier werden besonders Ergebnisse für die elektrischen Transportgrößen mitgeteilt.

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

- <sup>1</sup> E. JUSTI, E. LANG u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. **4**, 15 [1964].
- <sup>2</sup> G. SCHNEIDER, Abh. Braunschweig. Wiss. Ges. **18**, 131 [1966].
- <sup>3</sup> H.-J. AHLGRIMM u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 629 [1969].
- <sup>4</sup> L. LEUCHTENBERG u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 803 [1969].

## 2. Probenherstellung

Bei der Herstellung von n-leitendem ZnSb sind besonders die geringe Löslichkeit von In in ZnSb<sup>2, 8</sup>, der Einfluß des Sauerstoffs<sup>4</sup> sowie das Problem der Sb-angereicherten Schmelze<sup>5, 9</sup> zu beachten; alle drei Punkte unterdrücken die Donator- bzw. fördern die Akzeptorbildung.

Die Ausgangsmaterialien hatten eine Reinheit von 99,9999%. Das Zink wurde durch Filterung des flüssigen Materials durch eine Kapillare im evakuierten Quarzrohr von Oxidhäuten gereinigt. Das als Granulat vorliegende Antimon (Sorte I) wurde unter strömendem hochreinem Wasserstoff neunmal zonengeschmolzen (Zonengeschwindigkeit 40 mm/h). Für eine zweite Antimonsorte II, die in größeren Stücken vorlag, unterblieb diese Nachreinigung.

Für die Schmelzvorgänge wurden mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gründlich gereinigte, dann evakuierte, mit Wasserstoff gespülte und im Hochvakuum ausgeheizte Quarzrohre benutzt. Die gereinigten Ausgangsmaterialien wurden auf 10<sup>—4</sup> g genau eingewogen und meistens in mit Wasserstoff von 150 bis 200 Torr gefüllten Quarzampullen unter wiederholtem Schütteln zusammengeschmolzen. Anschließend erfolgte Zonenschmelzen in mit Kohlefilmen ausgekleideten

<sup>5</sup> D. SCHMIDT u. G. SCHNEIDER, Z. Naturforsch. **24 a**, 1586 [1969].

<sup>6</sup> H.-G. MÜLLER u. G. SCHNEIDER, Verhandl. DPG (VI) **4**, 185 [1969].

<sup>7</sup> G. SCHNEIDER, Phys. Stat. Sol. **33**, K 133 [1969].

<sup>8</sup> N. L. KOSTUR u. V. I. PSAREV, Izv. VUZ Fizika USSR **2**, 39 [1967].

<sup>9</sup> YA. A. UGAI, E. M. AVERBAKH u. G. S. KRUGLOVA, Sov. Phys. J. **3**, 86 [1965].



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.

Tab. 1.

Probe	Zusammensetzung		Dot.	Sb-	Ver-	Sb-	$\alpha$	$\sigma$	Bemerkungen
	Mol-% ZnSb	Mol-% CdSb	At.-% In	Sorte	wend.	anger. Zone	[ $\mu\text{V}/\text{Grad}$ ]	[ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]	
P 1	90	10	0,05	I	—	—	482	5,17	ohne Zn-Reinigung
P 2	90	10	0,05	I	—	—	341	9,7	
P 3	90	10	0,25	I	—	—	445	0,51	
P 4	93	7	0,05	I	—	—	379	0,30	
P 5	95	5	0,05	I	—	+	126	0,24	
P 6	95	5	0,05	I	—	+	428	1,8	
P 7	100		0,05	I	+	+	301	5,7	stärker polykrist. kein Zonenschmelzen
P 8	100		0,05	I	+	—	276	4,3	
P 9	100		0,05	I	+	+	582	7,1	
P 10	100		0,05	I	+	+	493	2,03	
P 11	100		0,05	I, II	+	+	747	0,69	
P 12	100		0,05	II	+	—	770	0,24	
P 13	100		0,05	I	—	+	545	11,58	
P 14	100		0,25	II	+	+	797	0,19	
P 15	100		0,01	II	+	+	518	23,9	
P 16	100		0,5	II	+	+	529	0,20	
P 17	100		—	II	—	+	714	1,3	

Quarzampullen, die mit Argon von 350 bis 400 Torr gefüllt waren. Die Zonengeschwindigkeit betrug 2 mm pro Stunde. Wegen der peritektischen Bildung von ZnSb wurde z. Tl. mit Sb-angereicherter Zone gearbeitet (60 At.-% Sb)<sup>10, 11</sup>. Dabei wurde die gesamte Probe auf einer Temperatur von 410 °C gehalten, während die Temperatur der Zone 575 °C betrug. Für einige untersuchte Mischkristalle mit CdSb lagen die Temperaturen entsprechend tiefer (z. B. 340 bzw. 530 °C für Zn<sub>0,9</sub>Cd<sub>0,1</sub>Sb). Bei Verwendung eines geeigneten Keims konnte auch für ZnSb ohne angereicherte Zone gearbeitet werden<sup>9</sup>. Nach dem Zonenschmelzen erfolgte eine langsame Abkühlung auf Zimmertemperatur innerhalb von 48 Stunden.

Es wurden nur orientierende Struktur- und Orientierungsbestimmungen der Kristalle durchgeführt, da hier grundsätzlich zunächst nur die Herstellung bzw. das zeitliche und temperaturabhängige Verhalten des n-Typs von ZnSb interessierte. Laue-Rückstrahlaufnahmen wiesen den mehr oder weniger einkristallinen Charakter der Proben nach. Schliffbilder zeigten eine Zunahme von Versetzungen und Korngrenzen zur Probenoberfläche hin. Es wurden daher kleinere Meßproben aus dem Inneren des zonengeschmolzenen Materials herausgeschnitten. Die Abmessungen dieser Proben waren (12–17) × (2,5–4) × (1,2–2,5) mm<sup>3</sup>, wobei die Länge immer mindestens dreimal größer war als die Breite. Die Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Proben.

### 3. Die elektrischen Transportgrößen

Bei Vorhandensein eines elektrischen Stromes der Dichte  $I_x$  bzw. eines Temperaturgradienten  $\nabla_x T$  und

<sup>10</sup> R. L. EISNER, R. MAZELSKY u. W. A. TILLER, J. Appl. Phys. **32**, 1833 [1961].

<sup>11</sup> E. JUSTI, W. RASCH u. G. SCHNEIDER, Adv. Energy Conv. **4**, 27 [1964].

jeweils eines magnetischen Feldes  $H_k$  folgt nach der phänomenologischen Theorie für die elektrischen Felder  $E_i$ <sup>12, 13</sup>:

$$E_i = \varrho_{ij} I_j + R_{ijk} I_j H_k + Q_{ijkl} I_j H_k H_l \quad (1)$$

bzw.

$$E_i = a_{ij} \nabla_j T + Q_{ijk} \nabla_j T H_k + Q_{ijkl} \nabla_j T H_k H_l \quad (2)$$

mit den Tensoren für den elektrischen Widerstand  $\varrho_{ij}$ , den Hall-Koeffizienten  $R_{ijk}$ , die magnetische Widerstandsänderung  $Q_{ijkl}$ , die Thermokraft  $a_{ij}$ , den transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q_{ijk}$  und den longitudinalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q_{ijkl}$ . Hier seien nur Ergebnisse für Glieder bis zur 1. Ordnung in  $H$  wiedergegeben, und zwar für den Strom bzw. den Temperaturgradienten in  $x$ -Richtung und das Magnetfeld in  $z$ -Richtung eines orthogonalen Dreibeins:

$$E_x = \varrho_{xx} I_x, \quad (3)$$

$$E_y = R_{yxx} I_x H_z, \quad (4)$$

bzw.

$$E_x = a_{xx} \nabla_x T, \quad (5)$$

$$E_y = Q_{yxx} \nabla_x T H_z, \quad (6)$$

wobei wir im folgenden setzen:

$$1/\varrho_{xx} = 1/\varrho = \sigma, \quad R_{yxx} = R_H, \quad a_{xx} = \alpha, \quad Q_{yxx} = Q^\perp.$$

Es wurden Magnetfelder bis zu 13,5 kG benutzt.

<sup>12</sup> A. C. BEER, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, Acad. Press, New York 1963.

<sup>13</sup> M. V. KOT u. I. V. KRETSU, Bull. Acad. Sci. (USSR), Phys. Ser. **28**, 1197 [1969].

Bei der vorliegenden Ladungsträgerbeweglichkeit handelt es sich hier noch um kleine Felder.

### 3.1. Das Verhalten bei Zimmertemperatur

Wie schon in früheren Arbeiten an ZnSb – CdSb-Mischkristallen untersucht, erfolgt eine mehr oder weniger schnelle Umwandlung n-leitender Proben zum p-Typ<sup>1–5</sup>. Im allgemeinen nimmt diese Instabilität mit wachsendem ZnSb-Gehalt zu. Zunehmende Einflüsse der In-Ausscheidung bzw. O<sub>2</sub>-Adsorption wurden diskutiert. Korngrenzen und Versetzungen wirken beschleunigend auf die Umwandlungsvorgänge. Abb. 1 zeigt nun die Umwandlung für Indotierte ZnSb-Proben, die nach der Herstellung vom n-Typ waren, und zwar für die Probe P11 und zwei Teilstücke der Probe P10. Aufgetragen ist als Kriterium für n- oder p-Leitung die Thermokraft über  $\ln \sigma$  mit der Zeit als Parameter in Stunden. Die Umwandlung war wesentlich von der umgebenden Atmosphäre abhängig. Im Vakuum gelagerte Proben zeigten geringere Umwandlungsgeschwindigkeiten als der Luft ausgesetzte Proben. So war auch hier im auf 10<sup>-5</sup> Torr evakuierten Meßraum eines Kryostaten die Probe genügend stabil, um die Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen bestimmen zu können.

### 3.2. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportgrößen

### 3.2.1. p-leitende Proben

Die Abb. 2 bis 5 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft  $\alpha$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , des Hall-Koeffizienten  $R_H$  und des transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q^\perp$  im Temperaturbereich von 80 °K bis Zimmertemperatur. In Abb. 1 ist für den Zeitpunkt der Messung der Temperaturabhängigkeiten die Lage der Proben im  $\alpha$ ,  $\ln \sigma$ -Diagramm bei Zimmertemperatur einge tragen. Zunächst werden hier die bei Zimmertemperatur und damit im ganzen durchfahrenen Temperaturbereich p-leitenden Proben diskutiert (positive Thermokraft  $\alpha$  in Abb. 1 und in Abb. 2). Probe 17 war undotiert hergestellt mit Antimonsorte II. Probe 13 aus Antimonsorte I zeigte trotz 0,05% In-Dotierung p-Leitung auch gleich nach der Herstellung, da sie ohne Wasserstoff hergestellt wurde. Die ebenfalls In-dotierte, jedoch mit  $H_2$  aus Sb-Sorte II erschmolzene Probe P15 zeigt ebenfalls p-Leitung. Das könnte einmal an der geringeren

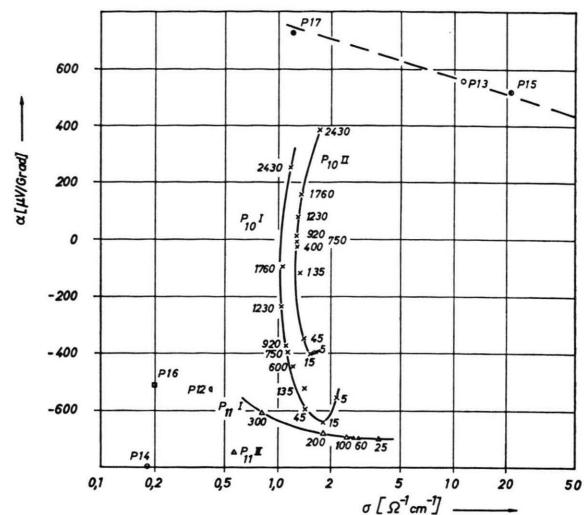


Abb. 1. Thermokraft  $\alpha$  und elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bei Zimmertemperatur: Umwandlung für die Proben P10 I, P10 II und P11 I (Parameter an den Meßpunkten: Zeit in Stunden), Werte zur Zeit der Temperaturabhängigkeitmessung für die übrigen Proben.

Dotiermenge von 0,01% gegenüber 0,05 bis 0,5% In bei den anderen dotierten Proben liegen. Ein weiterer Unterschied für die Herstellung dieser Probe liegt darin, daß die Dotierung mit einer Vorlegierung aus 99% Sb und 1% In eingestellt wurde. Dotierung mit In bzw. besonders mit InSb kann auch zu Akzeptorbildung in ZnSb führen<sup>2,8</sup>; die gegenüber der undotierten Probe P17 (aus sonst gleichem Material) erhöhte elektrische Leitfähigkeit und herabgesetzte Thermokraft zeigen wie der Hall-

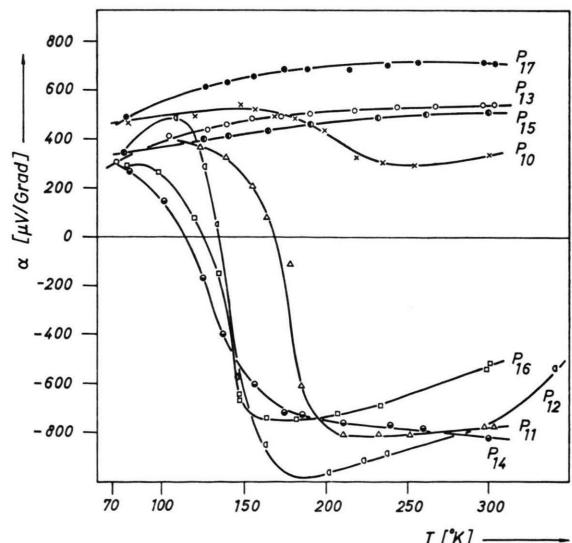


Abb. 2. Thermokraft  $\alpha$  in Abhangigkeit von der Temperatur  $T$ .

Koeffizient tatsächlich eine größere Defektelektronenkonzentration  $p$  an (vgl. Abb. 1). Die mit Wasserstoff und 0,05% In-Dotierung hergestellte Probe P10 zeigte nach der Herstellung n-Leitung, sie wandelte sich jedoch wie alle n-leitenden Proben um; ihre Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen wurde zu einem Zeitpunkt gemessen, als sie bereits p-leitend war, wie aus Abb. 1 hervorgeht. Das gegenüber den Proben P13, P15 und P16 andersartige Verhalten der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft (Abb. 2) ist darauf zurückzuführen, daß sich diese Probe P10 zum Zeitpunkt der Messung für Zimmertemperatur nach Abb. 1 noch im Übergangsgebiet vom n- zum p-Typ mit noch stärker gemischter Leitung befand; es gilt noch nicht  $p \gg n$ . Nur bei tieferen Temperaturen macht sich der p-Typ stärker bemerkbar und resultiert in einer höheren positiven Thermokraft; hier ist mit einem stärkeren Einfluß der Störstellenleitung zu rechnen. Diese Erscheinung wird aber weiter unten noch von einer anderen Seite zu diskutieren sein, wo selbst bei Zimmertemperatur n-leitende Proben bei tiefen Temperaturen p-Leitung zeigen. Dieses eigenartige Ver-

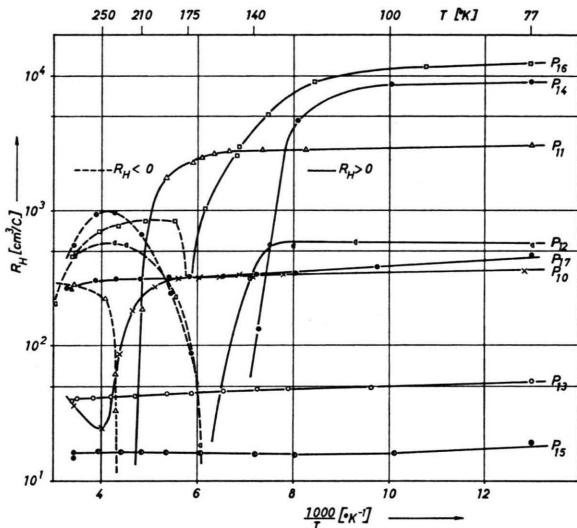


Abb. 4. Hall-Koeffizient  $R_H$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

halten deutet sich hier bei der p-leitenden, allerdings bei Zimmertemperatur noch stark im gemischten Leitungsgebiet liegenden Probe P10 schon an. Dazu paßt der Verlauf des Hall-Koeffizienten in Abb. 4; ein gegenüber Probe P17 trotz etwa gleicher elektrischer Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur (s. Abb. 1 und 3) kleinerer positiver Hall-Koeffizient für Probe P10 auf Grund stärkerer gemischter Leitung, ein Ansteigen des Hall-Koeffizienten zu größeren positiveren Werten bei tiefen Temperaturen infolge überwiegender p-Leitung ( $p \gg n$ ), vergleichbar den Werten von P17 (vgl. auch Thermokraft in Abb. 2). Für P17 sind diese Werte für  $R_H$  und damit die Konzentration der Defektelektronen bei  $p \gg n$  im ganzen Temperaturbereich etwa konstant, was mit der Abnahme der Thermokraft  $\alpha$  für P17 zu tiefen

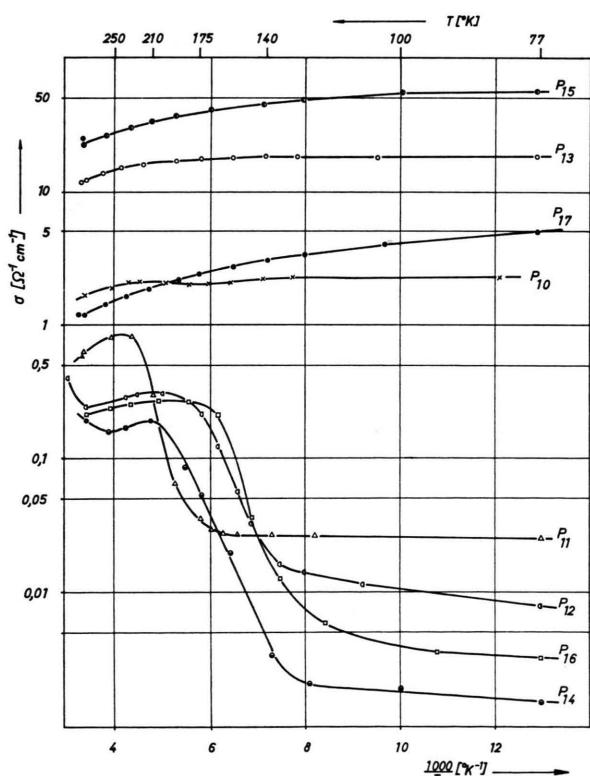


Abb. 3. Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

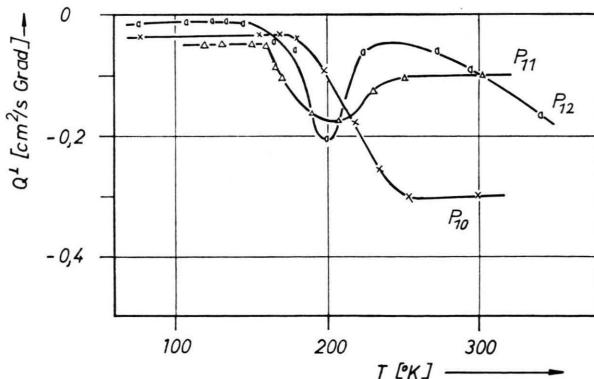


Abb. 5. Transversaler Nernst-Ettingshausen-Koeffizient  $Q_{\perp}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

Temperaturen übereinstimmt. Das gleiche gilt nach den Abb. 2 und 4 für die Proben P13 und P15 für entsprechend größere und konstante Ladungsträgerkonzentration. Die Thermokraft ergibt sich nach der Gleichung<sup>12</sup>

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{h^3 p} \right] \quad (7)$$

( $k$  Boltzmann-Konstante,  $e$  Elementarladung,  $r$  Streuparameter,  $m^*$  effektive Masse,  $h$  Plancksches Wirkungsquantum). Die stärker gemischte Leitung für P10 bei Zimmertemperatur findet auch ihren Ausdruck durch den hier großen transversalen Nernst-Ettingshausen-Koeffizienten  $Q^\perp$  nach Abb. 5. Die Abnahme von  $Q^\perp$  zu tiefen Temperaturen kennzeichnet den Übergang zu einer überwiegenden Ladungsträgersorte<sup>14</sup>.

Die Abb. 6 zeigt die aus  $R_H$  und  $\sigma$  berechneten Hall-Beweglichkeiten der eben diskutierten vier p-leitenden Proben im doppeltlogarithmischen Diagramm. Für die undotierte Probe P17 ergibt sich aus der für den ganzen Temperaturbereich vorliegenden Geraden für die Beweglichkeit ein Gesetz  $\mu_p \sim T^{-1,32}$ . Das spricht für überwiegende Streuung der Ladungsträger durch akustische Gitterschwingungen. Das davon abweichende Verhalten der indotierten Proben besonders bei tiefen Temperaturen, wo  $\mu_p$  immer mehr temperaturunabhängig wird, muß auf den Einfluß anderer Streumechanismen zurückgeführt werden. Einmal ist an Streuung an neutralen Störstellen zu denken; zum andern kann

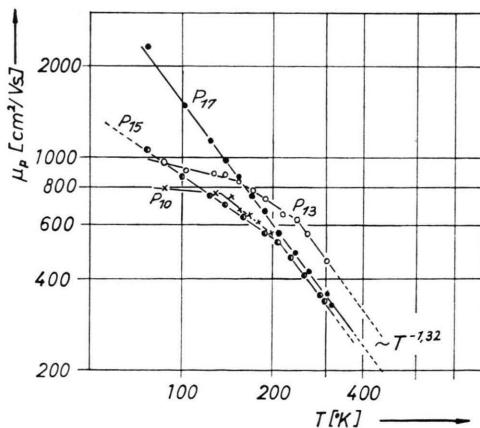


Abb. 6. Hall-Beweglichkeit  $\mu_p$  in Abhängigkeit von der Temperatur für p-leitende Proben.

<sup>14</sup> I. M. TSDILKOVSKII, Thermomagnetic Effects in Semiconductors, Acad. Press, New York 1962.

<sup>15</sup> P. I. SHAVER u. I. BLAIR, Phys. Rev. 141, 649 [1966].

gemischte Streuung an akustischen Gitterschwingungen und an ionisierten Störstellen einen solchen Verlauf bewirken, wobei für die zugehörigen Relaxationszeiten gilt  $1/\tau = 1/\tau_i + 1/\tau_g$ . Entsprechende Probleme wurden von SHAVER und BLAIR<sup>15</sup> und von HRuby und Mitarbeitern<sup>16</sup> diskutiert. Für Probe P10 ist nur bei tiefen Temperaturen (außerhalb des gemischten Leitungsbereichs) eine sinnvolle Hall-Beweglichkeit berechenbar. Für alle dotierten Proben wird die Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen verglichen mit der der undotierten Probe herabgesetzt.

Aus dem Hall-Koeffizienten ergeben sich für die undotierte Probe die Defektelektronenkonzentrationen

$$p = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ bei } T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$$

und

$$p = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ bei } T = 80 \text{ }^\circ\text{K}$$

und damit aus der Thermokraft nach Gl. (7) folgende Werte für die effektive Masse der Defektelektronen:

$$m_p^* = 0,55 m_0 \text{ bei } 300 \text{ }^\circ\text{K}$$

und

$$m_p^* = 0,19 m_0 \text{ bei } 80 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Verglichen damit erhalten KOT und KRETSU<sup>13</sup>  $m_p^* = 0,52$  bis  $0,54 m_0$  bei  $200 \text{ }^\circ\text{K}$  und SHAVER und BLAIR<sup>15</sup>  $m_p^* = (0,42 \pm 0,15) m_0$ .

Für die Ladungsträgerkonzentrationen der Proben P13 bzw. P15 ergeben sich bei  $300 \text{ }^\circ\text{K}$  die um eine Größenordnung höheren Werte von

$$p = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ bzw. } p = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}.$$

Für die bei Zimmertemperatur stärker gemischt leitende Probe P10 ist die Ladungsträgerkonzentration nur bei tiefen Temperaturen aus dem Hall-Koeffizienten abschätzbar, es ergibt sich ein Wert von  $1,7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3.2.2. n-leitende Proben

Die unter Wasserstoff erschmolzenen und unter Argon zonengeschrmolzenen Proben P11, P14 und P16 sind mit In dotiert, und zwar entsprechend der angegebenen Reihenfolge mit 0,05, 0,25 und 0,5 At.-% In. Für diese Proben konnte so der n-Typ des ZnSb erhalten werden; sie haben nach den Abb.

<sup>16</sup> A. HRUBÝ, I. KUBELÍK u. L. ŠTOURAČ, Czech. J. Phys. 17, 426 [1967].

1, 2 und 4 bei Zimmertemperatur negative Thermokräfte und negative Hall-Koeffizienten. Ähnlich wie bei In-dotiertem CdSb und In-dotierten Mischkristallen<sup>3, 5, 17, 18</sup> zeigen die bei Zimmertemperatur n-leitenden Proben bei tiefen Temperaturen nach Abb. 2 einen Nulldurchgang der Thermokraft zu positiven Werten und damit p-Leitung. Einen entsprechenden Vorzeichenwechsel weist der Hall-Koeffizient nach Abb. 4 auf. Die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 3) fällt im Bereich dieser Vorzeichenwechsel zu tiefen Temperaturen hin stark ab.

Die möglichen Erklärungen für dieses Verhalten, wie temperaturabhängige Löslichkeit des Donators In<sup>18</sup>, Störbandleitung bei tiefen Temperaturen<sup>19, 20</sup> oder tief liegende Donatoren und nicht kompensierte Akzeptoren in isolierten p-leitenden Bereichen bei tiefen Temperaturen<sup>21</sup>, speziell p-leitende Bereiche auf Grund von In- bzw. InSb-Ausscheidung oder O<sub>2</sub>-Adsorption<sup>4, 5</sup>, alle diese Probleme wurden in einer früheren Arbeit über ZnSb – CdSb-Mischkristalle<sup>5</sup> ausführlich diskutiert und sollen jetzt hier nicht weiter ausführlich behandelt werden. Dort sind auch Sachverhalte auseinandergesetzt wie der relativ hohe Hall-Koeffizient bei tiefen Temperaturen und die dafür zu kleine Thermokraft verglichen mit einer undotierten Probe.

Ausgehend von der Tatsache, daß KOSTUR und PSAREV<sup>8</sup> bei stärkerer In-Dotierung von ZnSb eine bevorzugte Bildung von InSb und abnehmende Donatorbildung (zunehmende Akzeptorbildung) feststellen und daß die Einstellung der Dotierung bei der Probe P15 mit einer In-Sb-Vorlegierung zu einer Akzeptorbildung führt, könnte man unter Benutzung des einfachen Bindungsmodells von MOOSER und PEARSON<sup>22</sup> für ZnSb zu folgendem vereinfachten Bild kommen. In wirkt auf Zn-Plätzen als Donator<sup>23</sup>. Kommt es aber zur Bildung von InSb, so bleibt jeweils eine Antimonvalenz unabgesättigt, es bildet sich ein Akzeptor. Eine weitere Möglichkeit wäre dann eine sich jeweils zu einer bestimmten Temperatur einstellende Menge von InSb, entsprechend dem Bild der temperaturabhängigen Löslichkeit des In von GUSEV und RAKIN<sup>18</sup>.

In Abb. 7 ist  $R_H \cdot \sigma$  für die In-dotierten Proben P11, P14 und P16 aufgetragen. Schon aus dem Verhalten der Thermokraft und des Hall-Koeffizienten bei Zimmertemperatur ist nach den Abb. 2 und 4 auf beginnende Eigenleitung zu schließen. Zu tiefen Temperaturen schließt sich das Gebiet der gemischten Leitung für den Übergang zur p-Leitung an. Damit ist die Beweglichkeit  $\mu_n$  der Elektronen im ganzen Temperaturgebiet nicht aus dem Hall-Koeffizienten und der Leitfähigkeit exakt berechenbar. Das gleiche gilt für die Elektronenkonzentration  $n$ . Eine Abschätzung liefert bei Zimmertemperatur für  $\mu_n$  etwa  $150 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  und für  $n$  etwa  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Jedoch ergeben sich damit für die aus  $\sigma$  berechnete effektive Masse weiter gestreute Werte.

Bei den tiefsten hier gemessenen Temperaturen liegt p-Leitung vor, und zwar kann man nach dem Verlauf von Thermokraft und Hall-Koeffizient besonders für Probe P11 bei  $77 \text{ }^\circ\text{K}$   $p \gg n$  annehmen. Es ergibt sich für diese Temperatur  $\mu_p = 75 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , verglichen mit Abb. 6 für im ganzen Bereich p-leitende Proben ein verhältnismäßig kleiner Wert, was nach früheren Diskussionen für Störbandleitung zu erwarten wäre<sup>5</sup>. Für die Defektelektronenkonzentration ergibt sich bei  $77 \text{ }^\circ\text{K}$  für

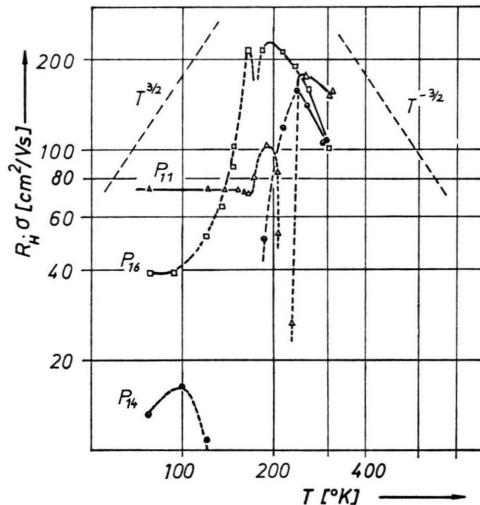


Abb. 7.  $R_H \cdot \sigma$  für n-leitende Proben in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ .

<sup>17</sup> K. ŠMIROUS, A. HRUBÝ u. L. ŠTOURAČ, Czech. J. Phys. **13**, 350 [1963].

<sup>18</sup> S. M. GUSEV u. G. RAKIN, Sov. Phys.-Solid State **4**, 1704 [1963].

<sup>19</sup> G. LAUTZ, Halbleiterprobleme VI, 21 [1961].

<sup>20</sup> S. M. GUSEV, Bull. Acad. Sci. (USSR), Phys. Ser. **28**, 934 [1965].

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

<sup>22</sup> E. MOOSER u. W. B. PEARSON, J. Electronics **1**, 636 [1956].

<sup>23</sup> I. M. PILAT, V. D. ISKRA u. V. B. SHUMAN, Sov. Phys.-Solid State **1**, 354 [1959].

$$\begin{aligned} P11: \quad p &= 2,1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}, \\ P14: \quad p &= 7,0 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}, \\ P16: \quad p &= 5,3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Herstellungsmethoden seien die Proben P11, P12 und P13 verglichen, die alle mit 0,5 At.-% In dotiert sind. P13 aus Sb-Sorte I wie die meisten Proben mit Sb-angereicherter Zone zonengeschmolzen, jedoch ohne Wasserstoff erschmolzen, zeigt keine n-Leitung, sondern p-Leitung im ganzen Temperaturbereich. Die Probe P11, mit angereicherter Zone und mit Wasserstoff hergestellt, zeigt n-Leitung bei Zimmertemperatur und geht zu tiefen Temperaturen hin zum p-Typ über. Die Probe P12 wie P11, jedoch ohne Sb-angereicherte Zone hergestellt, ergibt für 180 °K die höchste gemessene negative Thermokraft von nahezu 1000  $\mu\text{V}/\text{Grad}$  (Abb. 2). Zu höheren Temperaturen hin erfolgte infolge einsetzender Eigenleitung ein Abfall der Thermokraft. Für den Abfall und den Nulldurchgang der Thermokraft zu tiefen Temperaturen hin erfolgte für P12 verglichen mit P11 eine Verschiebung zu tieferen

Temperaturen, n-Leitung bleibt über einen größeren Temperaturbereich erhalten. Die angereicherte Zone zeigt also danach einen Einfluß auf die Pro-beneigenschaften. Nach UGAI und Mitarbeitern<sup>24</sup> erhält man beim Ziehen aus Sb-reicher Schmelze Proben mit Sb-Überschuß; es ergaben sich höhere Defektelektronenkonzentrationen.

Der transversale Nernst-Ettingshausen-Effekt zeigt nach Abb. 5 wie bei früher diskutierten Mischkristallen<sup>3,5</sup> maximale absolute Werte im Gebiet gemischter Leitung, d. h. im Gebiet des Übergangs von n- nach p-Leitung bei tiefen Temperaturen. Ein abermaliges Anwachsen zu großen Werten deutet sich für P12 auf Grund wachsender gemischter Leitung infolge Eigenleitung bei höheren Temperaturen an.

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 Sachbeihilfen.

<sup>24</sup> YA. A. UGAI, E. M. AVERBAKH u. G. S. KRUGLOVA, Sov. Phys. J. 3, 86 [1965].

## Miscibility Gaps in Fused Salts

### Note VI. Systems of Lithium Sulphate with Zinc, Cadmium and Lead Bromides

GIORGIO FLOR, CHIARA MARGHERITIS, and CESARE SINISTRI

Centro di studio per la termodinamica ed elettrochimica dei sistemi salini fusi e solidi del C.N.R.  
Institute of Physical Chemistry, University of Pavia, Italy

(Z. Naturforsch. 26 a, 1322—1328 [1971]; received 20 April 1971)

Demixing phenomena in mixtures containing  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  with  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  or  $\text{PbBr}_2$  have been extensively studied. It has been found that the tendency to demix in these systems is greater than in the corresponding systems containing chloride instead of bromide ions.

Moreover, the extension of the miscibility gap in the investigated systems increases when going from Li, Zn/Br,  $\text{SO}_4$  to Li, Pb/Br,  $\text{SO}_4$  to Cd, Li/Br,  $\text{SO}_4$ .

This sequence in the tendency to demix is slightly different from that found for the systems containing chlorides.

The analysis of the standard enthalpy variation of the metathetic reaction allows a correct prevision in the sequence of the tendency to demix for the studied systems.

To continue the study of demixing phenomena in systems formed by molten salts<sup>1</sup>, the present work analyzes mixtures containing zinc, cadmium and

lead bromides along with lithium sulphate. Demixing phenomena in the two reciprocal ternary systems  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MeCl}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cd}$  and  $\text{Pb}$ ) have been

Reprints request to Prof. CESARE SINISTRI, Istituto di Chimica Fisica, Università di Pavia, I-27 100 Pavia (Italy).

<sup>1</sup> Previous papers of this series are in: Z. Naturforsch. 20 a, 561 [1965]; 21 a, 595 [1966]; 22 a, 53 [1967]; 23 a, 2073 [1968]; 25 a, 1484 [1970].

<sup>2</sup> a) D. S. LESNYKH and A. G. BERGMAN, J. Gen. Chem. USSR 32, 557 [1953]; b) Uch. Zap. Rostov Univ. 20, Trudy Khim. Fak. No. 6, 19 [1954].