

Die elektrischen Transporteigenschaften von p- und n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ für $0 \leq x \leq 0,5$

W. Lehnefinke

Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 29 a, 1874 – 1889 [1974]; eingegangen am 14. Oktober 1974)

The Electrical Transport Properties of p- and n- $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ for $0 \leq x \leq 0,5$

The temperature dependence of electrical resistance, Hall coefficient, and thermoelectric power has been investigated in the temperature range from 10 K to room temperature. Undoped mixed crystals of the semiconducting compounds CdSb and ZnSb show p-type conduction in the whole temperature range. To get the n-type, samples of the composition $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$ with $0 \leq x \leq 0,5$ were doped with Se and Te. All Te-doped specimens show n-type conduction. In Se-doped samples n-conduction is achieved only for $x=0$ and $x=0,1$. Some of the doped samples change to p-type conduction at lower temperatures between 130 K and 210 K. In the region of the lowest measured temperatures a second sign change occurs to negative values again. A special treatment of the samples shows that this anomalous behavior is strongly affected by surface effects. By using a simple model for the structure of the samples these effects were explained.

1. Einleitung

Die beiden intermetallischen II – V-Verbindungen CdSb und ZnSb bilden eine lückenlose Mischkristallreihe $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Sb}$. Sowohl die einzelnen Verbindungen als auch ihre Mischkristalle sind Halbleiter mit einer Energiebandlücke, die von dem Mischungsverhältnis abhängig ist und zwischen 0,2 und 0,6 eV liegt¹.

Undotiert ist das Material p-leitend. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit den Problemen der Invertierung in den n-Typ^{2–16}. Während CdSb durch Dotierung mit Elementen der dritten und sechsten Gruppe des Periodensystems (z. B. Ga, In, Se, Te) verhältnismäßig leicht zu invertieren ist, wird es bei Mischkristallen mit wachsendem ZnSb-Anteil immer schwieriger, den n-Typ zu erhalten. Außerdem zeigen diese Proben eine zeitliche Inkonsistenz der elektrischen Transportgrößen, insbesondere die Tendenz zur Rückwandlung in den p-Typ^{8–10, 16}. Müller und Schneider^{13, 16} gelang erstmals die Herstellung von n-ZnSb durch In-Dotierung. Eine weitgehende Stabilisierung des n-Typs auch bei ZnSb-reichen Kristallen lässt sich bei Te-Dotierung erreichen¹⁰.

In der vorliegenden Arbeit wird über Untersuchungen an Proben in dem Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 0,5$ berichtet, deren Transportgrößen bei Se- und Te-Dotierung keine nennenswerte zeitliche

Veränderung mehr aufweisen. Sie ergänzt die bisher vorliegenden Ergebnisse, indem die Messung der elektrischen Transporteigenschaften (Leitfähigkeit, Hallkoeffizient, Thermokraft) bis herab zu Heliumtemperatur ausgedehnt wird. Dabei interessiert besonders die Erscheinung, daß dotierte Proben zwar bei Raumtemperatur n-leitend sind, bei tiefen Temperaturen aber wieder zu p-Leitung übergehen. In diesem Zusammenhang wird untersucht, wieweit ein derartiges Verhalten auf Oberflächeneffekte und eine besondere Probenstruktur zurückgeführt werden kann.

2. Probenherstellung und Ausführung der Messungen

Die Reinheit der Ausgangsmaterialien – bezogen auf metallische Verunreinigungen – betrug 99,9999%, diejenige der Dotiersubstanzen 99,999%. Das Antimon lag in Form größerer Barren vor. Das zur Probenherstellung verwendete Material wurde aus den inneren Bereichen dieser Barren entnommen, an denen auch nach längerer Lagerung des Rohmaterials keine wesentliche Oxidation festzustellen war. Zink und Cadmium hingegen lagen als Granulat vor mit dementsprechend großer reaktionsfähiger Oberfläche. Beide Metalle wurden deshalb zur Entfernung oberflächlicher Oxidschichten in evakuierten Quarzröhren geschmolzen und durch eine in diesen angebrachte enge Kapillare gefiltert. Nach dem Reinigungsprozeß wurden die einzelnen Komponenten stöchiometrisch eingewogen und in evakuierten Quarzampullen zu polykristallinem Material zusammengeschmolzen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. rer. nat. W. Lehnefinke, Institut für Technische Physik der TU Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstraße 1 B.



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 digitized 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.

Die Herstellung einkristalliner Meßproben aus den Polykristallen erfolgte im Zonenschmelzverfahren in einer Argonatmosphäre von etwa 400 Torr. Als Grundlage für die bei Proben unterschiedlicher Zusammensetzung einzustellenden Temperaturen in der Schmelzzone und in den erstarrten Probenbereichen dienten die Zustandsdiagramme für die Systeme ZnSb und CdSb^{17, 18} sowie die von Ahlgrimm und Schneider⁸ angegebenen Werte. Bei allen Herstellungsgängen waren die Quarzrohre innen mit einem dünnen Kohlefilm ausgekleidet, der das Festhaften der Proben am Quarz und damit mechanische Beanspruchungen der Kristalle beim Abkühlen und Erstarren der Schmelze verhindert.

Die zur Messung der elektrischen Transportgrößen ausgewählten Proben wurden aus dem mittleren Bereich der zonengeschmolzenen Kristalle herauspräpariert. Ihre kristallographische Orientierung ließ sich durch Spaltversuche bestimmen. Da nach Eisner, Mazelsky und Tiller¹⁹ die im orthorhombischen Gitter kristallisierenden Proben am leichtesten in der (100)-Ebene spaltbar sind und die erzeugten Spaltebenen nahezu senkrecht zur Probenlängsachse orientiert waren, liegt bei den untersuchten Kristallen die Längsachse vorwiegend in der [100]-Richtung.

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Transportgrößen wurden die Proben in einen speziell für diese Zwecke entwickelten Metallkryostaten eingebaut. Dieser konnte mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gefüllt werden und gestattete durch eingebaute Heizungen die Messung bei schnell einstellbaren beliebigen Temperaturen im Bereich von Helium- bis Raumtemperatur bei einer genügend langen Standzeit der Kältemittel.

Die Temperaturen wurden mit punktförmig unter dem Mikroskop an die Probe angelöteten kalibrierten Thermoelementen aus Gold + 0,03% Eisen gegen Chromel gemessen. Als Potentialsonden bei Spannungsmessungen dienten die Chromelschenkel der Thermoelemente. Die angegebenen Werte für die Thermokraft der Proben beziehen sich aus diesem Grunde stets auf die Messung gegen Chromel. Alle Meßgrößen wurden nach entsprechender Verstärkung mit schreibenden Meßgeräten registriert.

3. Meßergebnisse und Diskussion

3.1. Undotierte Proben

Die Messungen wurden an drei Proben mit verschiedener Zusammensetzung durchgeführt:

P32 II $\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb}$

P33 II $\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Sb}$

P34 II CdSb .

In den Abb. 1 und 2 sind der spezifische elektrische Widerstand ϱ bzw. der Hall-Koeffizient R_H über der reziproken absoluten Temperatur $1/T$ aufgetragen. Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit $\mu_H = R_H/\varrho$. Zum Vergleich sind in die Diagramme Meßkurven anderer Autoren^{20, 21} für CdSb mit aufgenommen.

Der Hall-Koeffizient ist im gesamten untersuchten Temperaturbereich positiv. Als Grund für das Vorhandensein von Akzeptoren sind Fehlordnungen des Gitters in Form von Frenkel-Defekten¹ und materialspezifische Verunreinigungen anzusehen. Bei tiefen Temperaturen im Akzeptoranregungsbereich fällt R_H bei allen Proben mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Zwischen 100 K und 200 K deutet sich ein Bereich mit Akzeptorschöpfung an, in dem die Kurven flacher verlaufen. Dieser Bereich wird aber bei weiter steigender Temperatur sehr schnell vom Einsetzen der Eigenleitung überlagert, wobei R_H steil abfällt.

In den $\varrho(1/T)$ -Kurven tritt nach dem Durchlaufen des Akzeptoranregungsbereiches ein Minimum auf, dessen Lage sich mit zunehmendem ZnSb-Gehalt der Proben zu höheren Temperaturen hin verschiebt. Bei weiter steigender Temperatur nimmt ϱ wieder zu und erreicht wenig unterhalb von Raumtemperatur bei CdSb und $\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Sb}$ ein Maximum. Der Anstieg des Widerstandes ist auf die zunehmende Streuung der Ladungsträger an den thermisch angeregten Gitterschwingungen und die damit verbundene Abnahme ihrer Beweglichkeit bei an nähernd konstanter Trägerkonzentration zurückzuführen.

Die Steigung der $\varrho(1/T)$ - bzw. $R_H T^{3/2}(1/T)$ -Kurven im Anregungsbereich ist ein Maß für die Aktivierungsenergie E_A der Akzeptoren. In Tab. 1 sind die daraus im Temperaturintervall zwischen 14 K und 18 K ermittelten Werte eingetragen. Mit Aus-

Tab. 1.

Probe	Zusammensetzung	$E_A(\varrho)$ [meV]	$E_A(R_H)$ [meV]
P34II	CdSb	6,34	4,12
P33II	$\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Sb}$	3,22	3,13
P32II	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb}$	2,60	2,47

nahme der CdSb-Probe liegt gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden ermittelten Werten für E_A vor. Optische Absorptionsmessungen an p-CdSb²² lassen darauf schließen, daß ein System von zwei Akzeptorenniveaus mit Aktivierungsener-

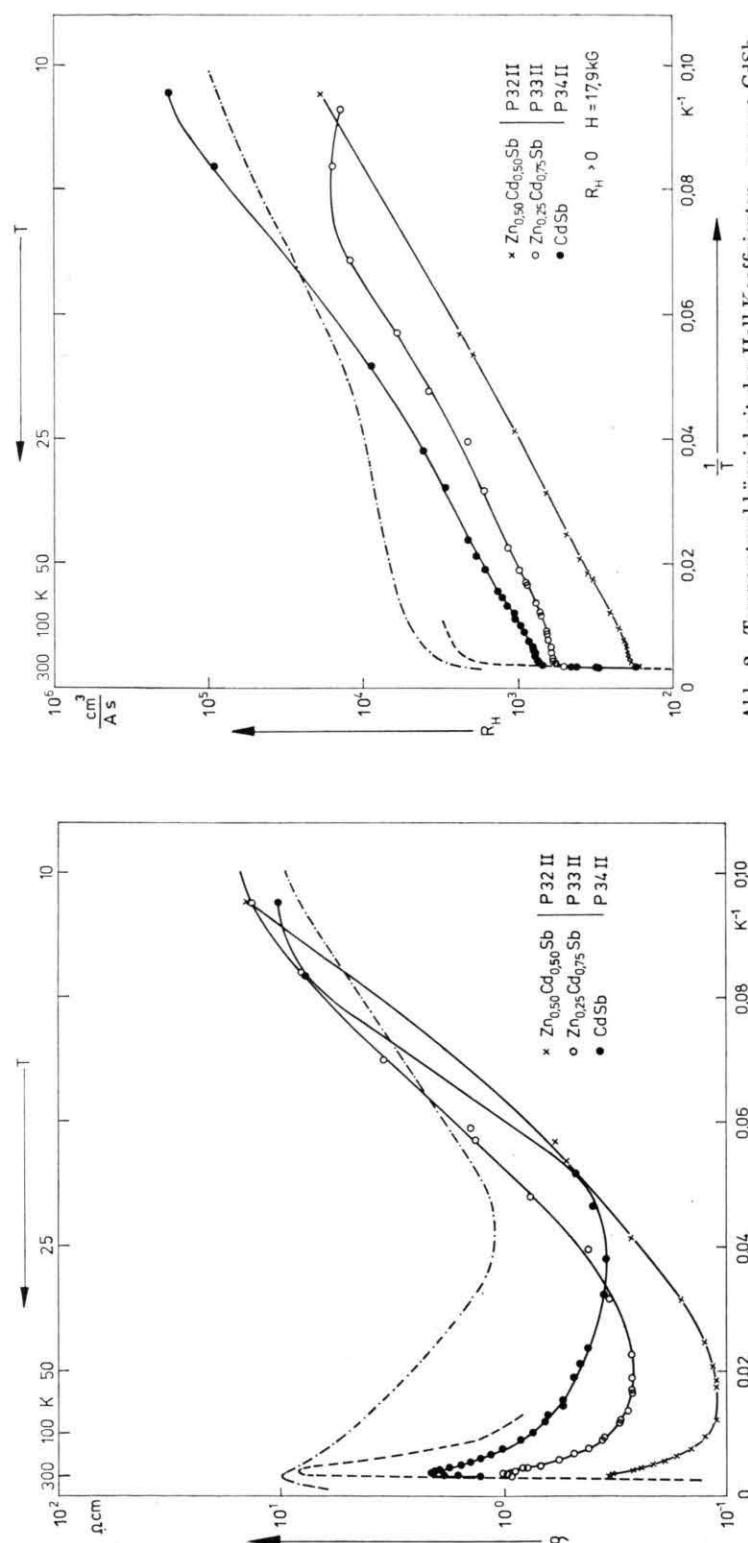


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes. — · — : CdSb nach ²⁰. — · — : CdSb nach ²¹.

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten. — · — : CdSb nach ²⁰. — · — : CdSb nach ²¹.

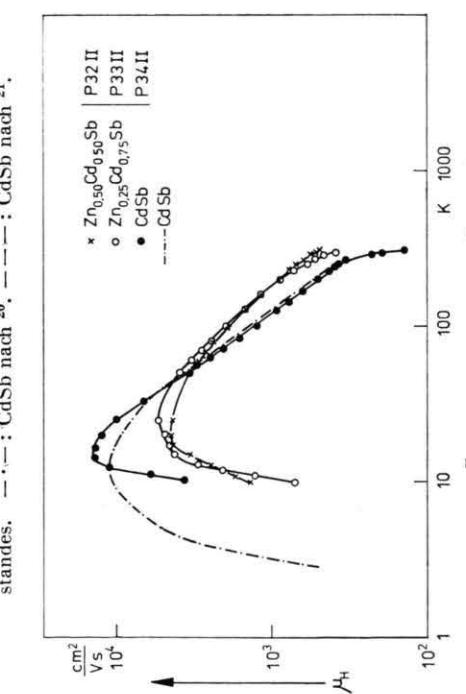


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Hall-Beweglichkeit. — · — : nach ²⁰.

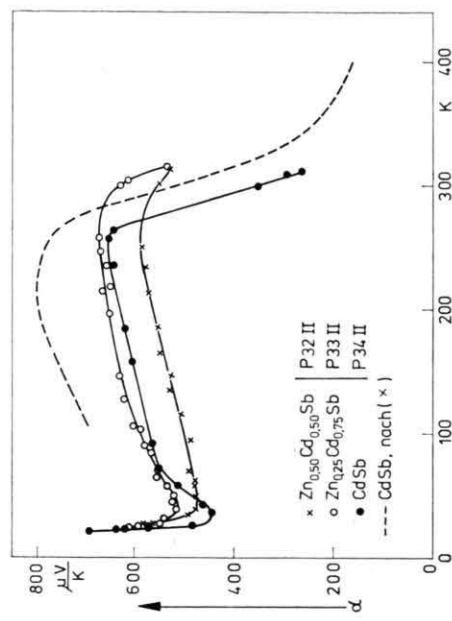


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft. (×) : nach ²⁰. (×) : nach ²¹.

gien von 3,7 meV und 6,2 meV existiert. Wegen des relativ geringen Abstandes beider Niveaus ist eine Auflösung mit elektrischen Messungen nicht möglich.

Die CdSb-Probe geht schon bei etwa 280 K zur Eigenleitung über. Aus der Steigung der Widerstandsgeraden in Abb. 1 ergibt sich nach der Beziehung $\varrho \sim e^{\Delta E/2kT}$ für die Aktivierungsenergie in der Eigenleitung der Wert $\Delta E = 0,63$ eV. Dieses Ergebnis stimmt etwa mit dem von Gusev und Rakin⁴ angegebenen Wert von 0,58 eV überein, während Ugai und Averbakh¹ für ΔE nur 0,40 eV ermittelten.

Die Hall-Beweglichkeit ändert sich im Temperaturbereich zwischen 30 K und 200 K bei der CdSb-Probe proportional zu T^a mit $a = -1,44$. Dies deutet auf überwiegende Wechselwirkung der Ladungsträger mit den longitudinalen akustischen Phononen hin ($a = -1,5$). Bei den anderen beiden Proben ergeben sich für den Streuexponenten kleinere Werte, und zwar für Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb $a = -1,11$, für Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb $a = -0,95$.

Diese schwächere Temperaturabhängigkeit von μ_H kann darauf zurückgeführt werden, daß die Streuung der Ladungsträger an den akustischen Gitterschwingungen von anderen Wechselwirkungsprozessen überlagert ist, wobei die resultierende Beweglichkeit in erster Näherung durch die Beziehung

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (1)$$

gegeben ist²³.

Wegen der teilweise ionischen Bindung in den vorliegenden Kristallen kommt hier auch ein gewisser Anteil polarer Streuung in Frage²⁴. Matsunami und Mitarbeiter²⁰ fanden für eine von ihnen gemessene Probe (CdSb) die Abhängigkeit $\mu_H \sim T^{-1,27}$. Mit Berücksichtigung des polaren Streuanteils neben der überwiegenden Streuung an akustischen Phononen sowie Beiträgen von Streuung an ionisierten und neutralen Störstellen konnten sie mit einer Überlagerung dieser vier Beweglichkeitsanteile den gemessenen $\mu_H(T)$ -Verlauf gut bestätigen. Die Abnahme des Exponenten von $-1,44$ bei CdSb über $-1,11$ bei Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb auf $-0,95$ bei Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb läßt den Schluß zu, daß das CdSb-ZnSb-Mischungsverhältnis einen wesentlichen Einfluß auf die Art der Streuprozesse ausübt.

Im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 30$ K) durchläuft μ_H bei allen Proben ein Maximum und fällt

dann noch wesentlich steiler ab, als nach der Theorie für Ladungsträgerstreuung an ionisierten Störstellen mit $\mu_H \sim T^{3/2}$ zu erwarten wäre. Andere Autoren^{15, 20} fanden ein ähnliches Verhalten bei p-ZnSb bzw. p-CdSb.

Analoge Kurvenverläufe im Tieftemperaturbereich sind z. B. von Messungen an Ge und Si her bekannt²⁵⁻²⁷ und werden dort – zusammen mit anderen typischen Phänomenen in der Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten und des elektrischen Widerstandes (Maximum von R_H und Abknicken von ϱ bei der Temperatur des Hall-Maximums) – mit dem Mechanismus der Störbandleitung gedeutet. Dabei wird in einem p-Halbleiter der Leitungsvorgang bei tiefen Temperaturen von Defektelektronen im Valenzband und in einem p-Störband getragen, dessen Existenz auf die Wechselwirkung der Akzeptoren untereinander zurückzuführen ist.

Wie die Abb. 1 und 2 zeigen, deutet sich das für Störbandleitung charakteristische Verhalten bei der CdSb-Probe und dem Mischkristall Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb etwas oberhalb von 10 K an. Es liegt deshalb nahe, auch für die hier untersuchten Proben im Gebiet tiefer Temperaturen einen Störbandleitungsmechanismus zu vermuten. Bei der Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb-Probe lassen Hall-Koeffizient und Widerstand auch bei den tiefsten gemessenen Temperaturen noch nicht das beschriebene Verhalten erkennen, jedoch zeigt die Beweglichkeit im Tieftemperaturbereich die gleiche Anomalie wie bei den anderen beiden Proben. Möglicherweise setzt Störbandleitung hier wesentlich erst bei noch tieferen Temperaturen ein.

Überwiegt eine Ladungsträgersorte, wie dies im Gebiet der Störstellenerschöpfung der Fall ist, läßt sich die Ladungsträgerkonzentration p aus der Gleichung

$$R_H = \gamma/p \quad (2)$$

$$\text{mit } \gamma = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(2s + 5/2)}{\Gamma^2(s + 5/2)} \quad (3)$$

bestimmen. Dabei bedeutet Γ die Gammafunktion²⁸, s ist der Exponent in der Energieabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau \sim E^s$. Für die CdSb-Probe können wir bei den Temperaturen der Störstellenerschöpfung in guter Näherung $\mu \sim T^{-3/2}$ annehmen. In diesem Fall überwiegender Gitterstreuung ist $s = -1/2$ und $\gamma = 3\pi/8$. Aus Gl. (2) ergibt sich damit die Defektelektronenkonzentration zu $p = 9,22 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Berücksichtigt man die schwächere Temperaturab-

hängigkeit der Beweglichkeit bei den Mischkristallen durch näherungsweise Wahl von $s = 0$, dann beträgt die Ladungsträgerkonzentration für Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb $p = 1,20 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und für Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb $p = 3,72 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Diese Ergebnisse weisen eine Zunahme der Defektelektronenkonzentration bei steigendem ZnSb-Anteil der Proben nach.

Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α ist in Abb. 4 dargestellt. Übereinstimmend mit dem Vorzeichen des Hall-Koeffizienten erweist sich α im ganzen Temperaturbereich als positiv. Bei Raumtemperatur erkennt man das Einsetzen der Eigenleitung in einer Abnahme der Thermokraft. Dieses Verhalten zeigt sich bei der CdSb-Probe am deutlichsten und wurde auch bereits bei der Diskussion der $\varrho(1/T)$ -Kurven erwähnt. Zu tieferen Temperaturen hin im Erschöpfungsbereich nimmt α erwartungsgemäß ab. Die Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb-Probe mit der höchsten Ladungsträgerkonzentration hat hier die kleinste Thermokraft. Die beiden anderen Proben mit annähernd gleicher Trägerkonzentration besitzen auch vergleichbare α -Werte. Unterhalb etwa 40 K setzt mit abnehmender Temperatur ein starker Anstieg der Thermokraft ein, wie er häufig beim phonon-drag-Effekt zu beobachten ist. Bei unseren Proben ist es jedoch so, daß der Anstieg von α gerade in den Temperaturbereich der Akzeptoranrengung fällt. Das Ansteigen der Thermokraft mit sinkender Temperatur wird deshalb in erheblichem Maße auch auf die Abnahme der Trägerkonzentration zurückzuführen sein. Die gemessene Thermospannung entsteht in diesem Fall durch die Überlagerung des normalen elektronischen Anteils und eines vom phonon-drag-Effekt herührenden Anteils. Die daraus berechnete Thermokraft setzt sich entsprechend zusammen und wird in erster Näherung durch die Summe

$$\alpha = \alpha_{\text{el}} + \alpha_{\text{ph}} \quad (4)$$

beschrieben, wobei für einen p-Halbleiter gilt:

$$\alpha_{\text{el}} = \frac{k}{e} \left[r + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{p h^3} \right], \quad (5)$$

e Elementarladung, k Boltzmann-Konstante, r vom Streumechanismus abhängige Größe, m^* effektive Masse, h Plancksches Wirkungsquantum, p Löcherkonzentration.

Mit Kenntnis von m^* , r und p kann man aus Gl. (5) die Temperaturabhängigkeit des elektronischen Anteils berechnen und aus der Differenz $\alpha - \alpha_{\text{el}}$

den phonon-drag-Beitrag abschätzen. Die Defektelektronenkonzentration läßt sich für die verschiedenen Temperaturen aus dem Hall-Koeffizienten ermitteln. Ihre effektive Masse können wir mit Hilfe der Thermokraftformel Gl. (5) berechnen, indem die bei einer festen Temperatur T gemessenen Werte für α und p eingesetzt werden. Dabei muß nur die Temperatur so gewählt werden, daß der phonon-drag-Anteil α_{ph} vernachlässigbar klein wird. So ergibt sich z. B. bei $T = 200$ K mit dem Streuparameter $r = 0$ (Streuung am akustischen Phononen) für CdSb $m_p^* = 0,24 m_0$. Führt man die Rechnung für $T = 100$ K und wieder mit $r = 0$ durch, so ist $m_p^* = 0,26 m_0$. Die Abweichung gegenüber dem Wert für 200 K beträgt weniger als 8% und rechtfertigt die Annahme einer in erster Näherung temperaturabhängigen effektiven Masse.

In Abb. 5 sind für die Proben Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb und CdSb die gemessenen (α) und die nach Gl. (5) berechneten Thermokraftwerte (α_{el}) aufgetragen, wobei die Rechnung für alle Temperaturen mit $r = 0$ ausgeführt wurde. Man erkennt, daß auch der elektronische Anteil zu tiefen Temperaturen hin ansteigt, dabei liegen im Temperaturbereich des steilen Anstiegs bei jeder Temperatur die Meßwerte über den berechneten Werten ($\alpha - \alpha_{\text{el}} > 0$). Berücksichtigt man bei tiefen Temperaturen einen stärker ins Gewicht fallenden Beitrag von Störstellenstreuung durch Wahl von Werten aus dem Intervall $0 < r < 2$, so verschieben sich mit zunehmender Größe von r die berechneten Kurven in Richtung auf größere α -Werte. Die Meßwerte der Thermokraft liegen aber auch dann immer noch über den berechneten Werten.

Der untere Teil von Abb. 5 zeigt den nach Gl. (4) ermittelten phonon-drag-Beitrag zur Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den tiefsten gemessenen Temperaturen ergeben sich Werte von etwa 150 $\mu\text{V/K}$ (Cd_{0,50}Zn_{0,50}Sb) bzw. 180 $\mu\text{V/K}$ (CdSb), damit beträgt bei beiden Proben der phonon-drag-Anteil ungefähr 25% der gemessenen Gesamtthermokraft. Es zeigt sich also, daß die hohen Tieftemperatur-Thermokräfte wesentlich durch den elektronischen Anteil zustande kommen und daß der phonon-drag-Effekt hier den kleineren Beitrag liefert.

3.2. Tellur-dotierte Proben

Die Messungen wurden an fünf Proben mit folgender Zusammensetzung durchgeführt:

P26 II	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,02% Te
P25 I	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,1% Te
P19 I	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,5% Te
P36 II	Cd _{0,75} Zn _{0,25} Sb + 0,1% Te
P35 IV	CdSb + 0,1% Te.

Im System CdSb – ZnSb wirkt das der sechsten Gruppe des Periodensystems angehörige Tellur als Donator in der Weise, daß ein Teil der Antimon-Atome durch Te-Atome substituiert wird^{3, 4, 7}. Wie die Hall-Effekt- und Thermokraftmessungen zeigen, führt Te-Dotierung, abhängig vom CdSb – ZnSb-Mischungsverhältnis, zu n-Leitung im gesamten untersuchten Temperaturbereich oder nur in einen bestimmten Temperaturintervall.

In den Abb. 6 und 7 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes und des Hall-Koeffizienten dargestellt. Im Vergleich zu den undotierten Proben (s. Abb. 1 u. 2) verlaufen die Kurven hier bei tiefen Temperaturen im wesentlichen horizontal. Der Bereich der Akzeptoranregung tritt nicht mehr in Erscheinung, es liegt aber – mit Ausnahme von CdSb (Te) – weiterhin p-Leitung vor wie bei den undotierten Proben. Dieser Befund entspricht den Ergebnissen von Schmidt und Schneider¹⁰ an In-dotierten CdSb – ZnSb-Mischkristallen. Andere Autoren²⁻⁴ fanden auch bei CdSb (Te) im Tieftemperaturgebiet p-Leitung.

Der Hall-Koeffizient der Mischkristalle durchläuft bei tiefen Temperaturen im Bereich der p-Leitung mit steigender Temperatur ein Maximum, geht dann durch Null und steigt im Bereich negativer Werte wieder zu einem Maximum an. Bei den Temperaturen des Vorzeichenwechsels von R_H fällt der elektrische Widerstand steil ab, weil mit zunehmender Temperatur die Anregung der vom Te erzeugten Donatorniveaus einsetzt. Die exakte Berechnung der Donatoraktivierungsenergie E_D aus der Steigung der $\varrho(1/T)$ -Kurven in diesem Temperaturbereich ist kaum möglich, da weder der Grenzfall $n \gg p$ (unipolare Leitung durch Aktivierung einer dominierenden Störstellenart) noch der Fall $n = p$ wie bei Eigenleitung vorliegt. Der ambipolare Leitungscharakter ist vielmehr dadurch gekennzeichnet, daß zunächst $p > n$ gilt, im Bereich der Invertierungs-temperatur wird $p = n$ und bei weiter steigender Temperatur $n > p$. Zieht man trotz dieses Sachverhalts die Steigung der Widerstandskurven zu einer Abschätzung heran, so ergeben sich für Te-dotierte Mischkristalle Werte für E_D zwischen 0,10 und

0,25 eV, wobei der CdSb-reichere Mischkristall (P36 II) den größten E_D -Wert aufweist. Unsere Werte liegen in derselben Größenordnung wie die von Abou-Zeid¹⁵ ermittelte Donatoranregungsenergie von n-ZnSb (Te) mit 0,22 eV.

Die Hall-Beweglichkeiten der Mischkristalle im Bereich der p-Leitung bei 80 K sind in Tab. 2 eingetragen. Zum Vergleich enthält die Tabelle auch die Werte der undotierten Proben. Es zeigt sich, daß

Tab. 2.

Probe	Zusammensetzung	μ_H [cm ² /V s]
P26II	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,02% Te	2,90 · 10 ²
P25I	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,1% Te	2,15 · 10 ¹
P19I	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb + 0,5% Te	9,32 · 10 ⁻¹
P32II	Cd _{0,50} Zn _{0,50} Sb undotiert	2,32 · 10 ³
P36II	Cd _{0,75} Zn _{0,25} Sb + 0,1% Te	5,71 · 10 ⁰
P33II	Cd _{0,75} Zn _{0,25} Sb undotiert	2,45 · 10 ³

durch die Te-Dotierung in jedem Fall eine Reduzierung der Defektelektronenbeweglichkeit herbeigeführt wird, bei einigen Proben bis zu drei Zehnerpotenzen.

In Abb. 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft α dargestellt. Bei Raumtemperatur sind alle Proben n-leitend. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Hall-Effektmessungen zeigt auch die Thermokraft der Mischkristalle bei tieferen Temperaturen einen Wechsel von n- zu p-Leitung. Im Übergangsgebiet erfolgt mit zunehmender Temperatur ein steiler Abfall des elektrischen Widerstandes. Hier liegt der Fall gemischter Leitung vor mit $n = p$. Bei zwei Proben (P25 I, P36 II) tritt bei Temperaturen $T < 100$ K in der Thermokraft ein zweiter Vorzeichenwechsel auf, der jedoch im Hall-Koeffizienten nicht nachzuweisen war.

Die CdSb-Probe ist bei allen Meßtemperaturen n-leitend. Ihre Thermokraft wurde nach dem in Abschn. 3.1. angewendeten Verfahren berechnet, die Ergebnisse sind gestrichelt in Abb. 8 eingetragen. Man sieht, daß zumindest bis 50 K (bei tieferen Temperaturen lagen keine R_H -Werte vor) im Gegensatz zu den undotierten Proben der gemessene Anstieg von α wohl überwiegend auf den Einfluß des phonon-drag-Effektes zurückzuführen ist, da der berechnete elektronische Anteil zu tiefen Temperaturen hin kontinuierlich abfällt.

Unsere bisher vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß durch Dotierung mit Tellur die Proben bei höheren Temperaturen (130 K $\leq T \leq$ 310 K) vom

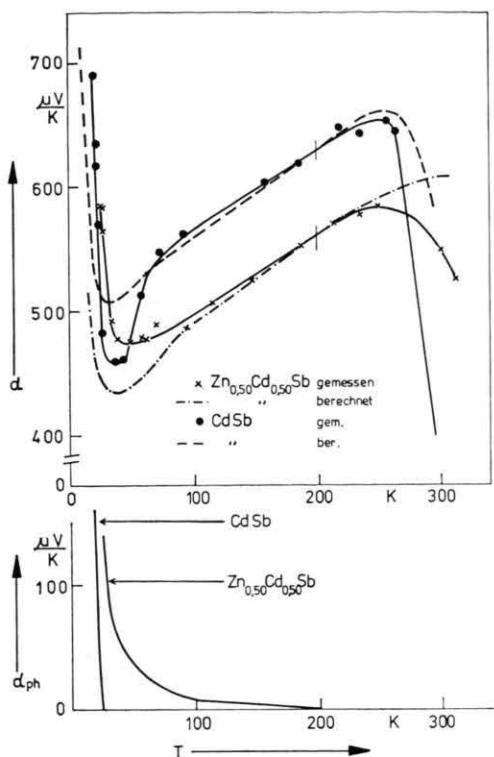


Abb. 5. Gemessene und berechnete Thermokraft in Abhängigkeit von der Temperatur (oben). Phonon-drag-Anteil der Thermokraft (unten). $\text{CdSb}: m_p^* (200 \text{ K}, r = 0) = 0.24 m_0$. $\text{Cd}_{0.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Sb}: m_p^* (200 \text{ K}, r = 0) = 0.37 m_0$.

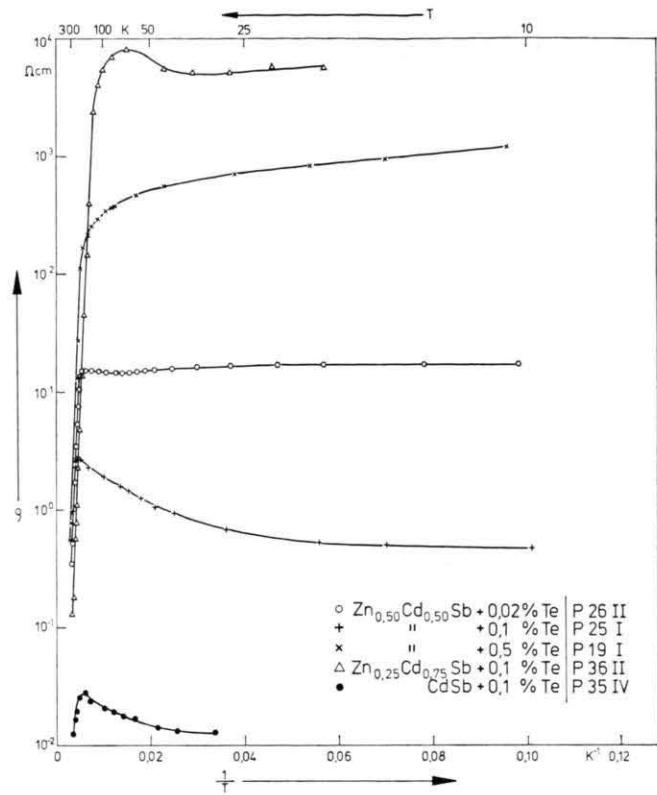


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes Te-dotierter Proben.

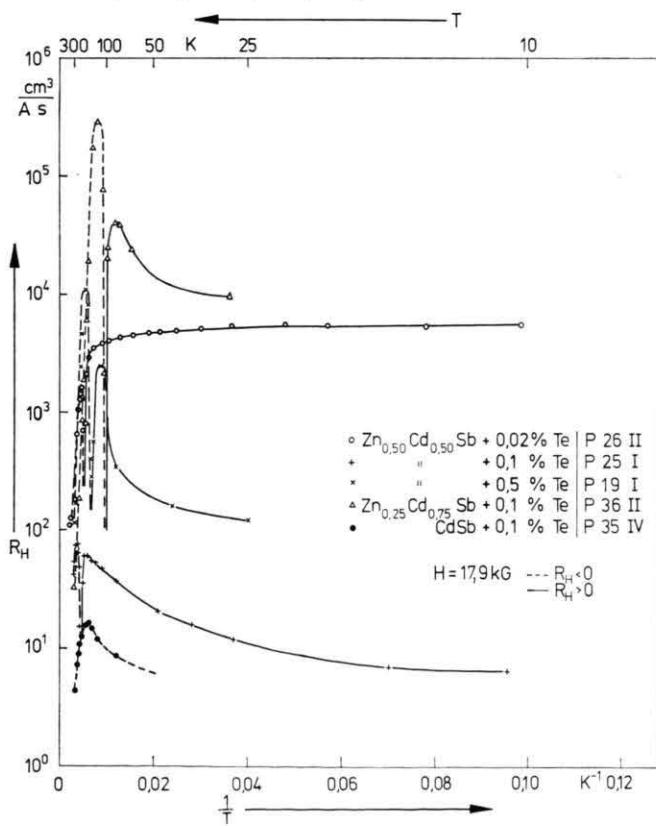


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten Te-dotierter Proben.

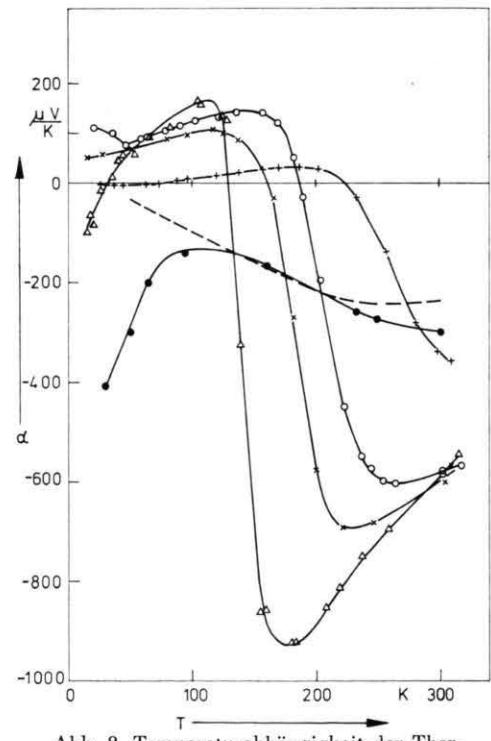


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft

- : P26II ($x=0.50; 0.02\% \text{Te}$).
- ×: P19I ($x=0.50; 0.5\% \text{Te}$).
- : P35IV ($x=0; 0.1\% \text{Te}$).
- +: P25I ($x=0.50; 0.1\% \text{Te}$).
- △: P36II ($x=0.25; 0.1\% \text{Te}$).

Gestrichelt: berechnete Thermokraft für CdSb mit $m_p^* (200 \text{ K}, r = 0.9) = 0.079 m_0$.

p- in den n-Typ übergeführt werden können. Dabei stellt sich aber die Frage, warum bei den Mischkristallen im Bereich tiefer Temperaturen weiterhin p-Leitung zu beobachten ist. Außerdem muß die hier auftretende p-Leitung auf einem anderen Mechanismus beruhen als bei den im ganzen untersuchten Temperaturbereich p-leitenden undotierten Proben, weil bei den n-dotierten Kristallen bezüglich der Akzeptoren keine Störstellenreserve mehr vorliegt. Das gleiche gilt für CdSb-reiche Mischkristalle mit Se-Dotierung, über die im folgenden Abschnitt berichtet wird.

Für das Zustandekommen dieser p-Leitung gibt es mehrere Deutungsmöglichkeiten^{3, 4, 24, 29}, die in einer Arbeit von Schmidt und Schneider¹⁰ ausführlich diskutiert werden. Eine wesentliche Rolle spielen in diesem Zusammenhang die bereits früher von Leuchtenberg und Schneider⁹ an CdSb-ZnSb-Polykristallen bei Raumtemperatur beobachteten Chemisorptionserscheinungen. Diese an der Oberfläche und in oberflächennahen Bereichen der Proben ablaufenden Vorgänge führen häufig zu einer Rückwandlung von zunächst n-leitenden Proben in den p-Typ. Neben diesen reinen Oberflächeneffekten kann auch der Einfluß von Inhomogenitäten – Ausscheidungen, bevorzugt an Korngrenzen angelagerte Verunreinigungen usw. – zu dem von uns beobachteten anomalen Verhalten der elektrischen Transportgrößen beitragen. Der Einfluß von Oberflächeneffekten und damit zusammenhängenden Inhomogenitäten wird in Abschn. 4.2. diskutiert.

3.3. Selen-dotierte Proben

Die Messungen erfolgten an sieben Proben mit folgenden Zusammensetzungen:

P28	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,02\% \text{Se}$
P6	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,1\% \text{Se}$
P27 II	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,5\% \text{Se}$
P30 I	$\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Sb} + 0,5\% \text{Se}$
P29 II	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Sb} + 0,5\% \text{Se}$
P31 II	$\text{CdSb} + 0,5\% \text{Se}$
P14 II	$\text{CdSb} + 0,5\% \text{Se}$

Die Proben P14 II und P31 II unterscheiden sich allein durch Hersteller und Reinheitsgrad der Ausgangssubstanzen bei sonst gleicher Zusammensetzung.

In den Abb. 9 bis 12 sind der spezifische elektrische Widerstand und der Hall-Koeffizient über der

reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Auf Grund des Kurvenverlaufs lassen sich die Se-dotierten Proben grob in zwei Gruppen mit unterschiedlichen Anregungsenergien der Akzeptoren bei tiefen Temperaturen unterteilen.

Bei der ZnSb-reicheren Probengruppe ($x = 0,25$ und $x = 0,50$) ist sowohl in der Temperaturabhängigkeit von ϱ als auch in der von R_H im Tieftemperaturbereich eine deutlich ausgeprägte Akzeptorenanregungsenergie zu erkennen. Als Mittelwerte der aus der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und des Hall-Koeffizienten im Temperaturintervall zwischen 14 K und 19 K ermittelten Akzeptoranregungsenergie E_A ergeben sich die in der zweiten Spalte von Tab. 3 angegebenen Größen. Bei P28 stimmt der Wert für E_A nahezu mit dem der entsprechenden undotierten Probe überein (vgl. Tab. 1). Bei den anderen Proben sind die Werte um den Faktor 1,5 bis 2 kleiner als bei den vergleichbaren undotierten Proben.

Tab. 3.

Probe	Zusammensetzung	E_A [meV]	p [cm^{-3}]
P28	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,02\% \text{Se}$	2,26	$4,10 \cdot 10^{16}$
P6	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,1\% \text{Se}$	1,31	$2,15 \cdot 10^{16}$
P27 II	$\text{Cd}_{0,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Sb} + 0,5\% \text{Se}$	1,63	$1,06 \cdot 10^{16}$
P30 I	$\text{Cd}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{Sb} + 0,5\% \text{Se}$	1,46	$1,27 \cdot 10^{16}$

Für die Akzeptorenkonzentration erhält man im Bereich der Störstellenerschöpfung zwischen 100 K und 200 K die in der dritten Spalte von Tab. 3 aufgeführten Werte. Bei $x = 0,50$ und Dotierung mit 0,02% Se liegt der Wert für p etwas über dem der vergleichbaren undotierten Probe P32 II ($p = 3,72 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Für $x = 0,50$ und 0,1% bzw 0,5% Se dagegen ist die Löcherkonzentration im Vergleich zu der undotierten Probe leicht herabgesetzt. Die Akzeptorenkonzentration nimmt bei diesen Mischkristallen mit zunehmender Dotierung ab. Bei $x = 0,25$ und 0,5% Se ist die Änderung der Löcherkonzentration, verglichen mit der entsprechenden undotierten Probe P33 II ($p = 1,20 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), vernachlässigbar klein. Die Widerstands- und Hallkurven der hier diskutierten Probengruppe zeigen im Verlauf eine starke Ähnlichkeit mit den Ergebnissen der undotierten Proben und stimmen in der Größenordnung auch quantitativ mit diesen überein. Bei diesen Proben ruft die Se-Dotierung praktisch keine Änderung der Transporteigenschaften im Vergleich zu den undotierten Proben hervor.

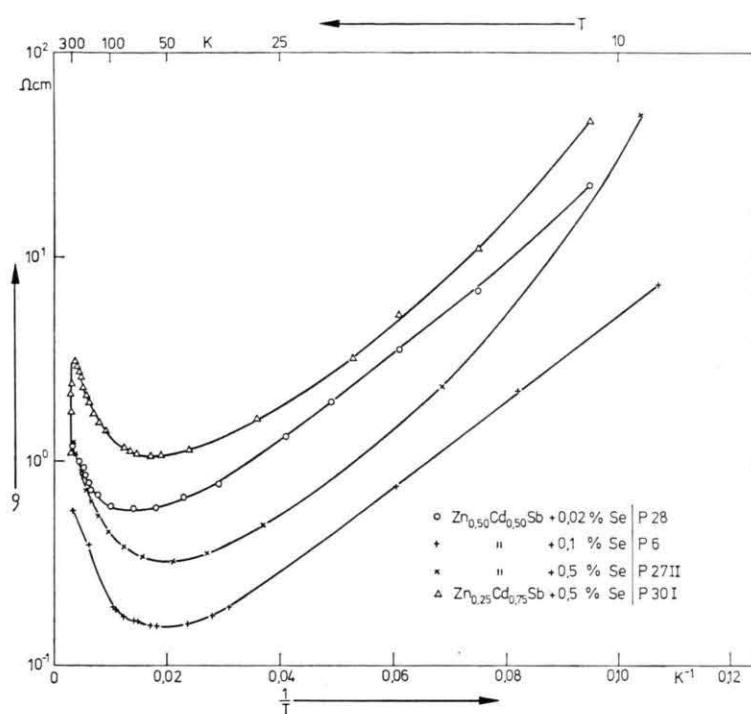


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes Se-dotierter Proben. $x=0,25$ und $0,50$.

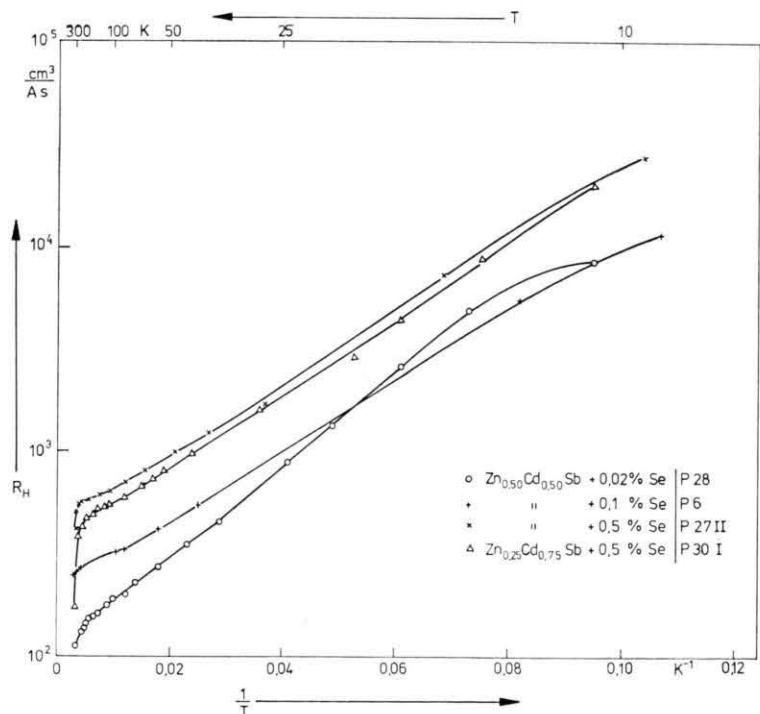


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten Se-dotierter Proben. $x=0,25$ und $0,50$. $H=17,9$ kG, $R_H > 0$.

Bei der zweiten Probengruppe mit $x=0$ und $x=0,10$ erkennt man ein Verhalten, das dem der

Te-dotierten Proben sehr ähnlich ist. R_H ist bei tiefen Temperaturen positiv, geht aber mit steigender

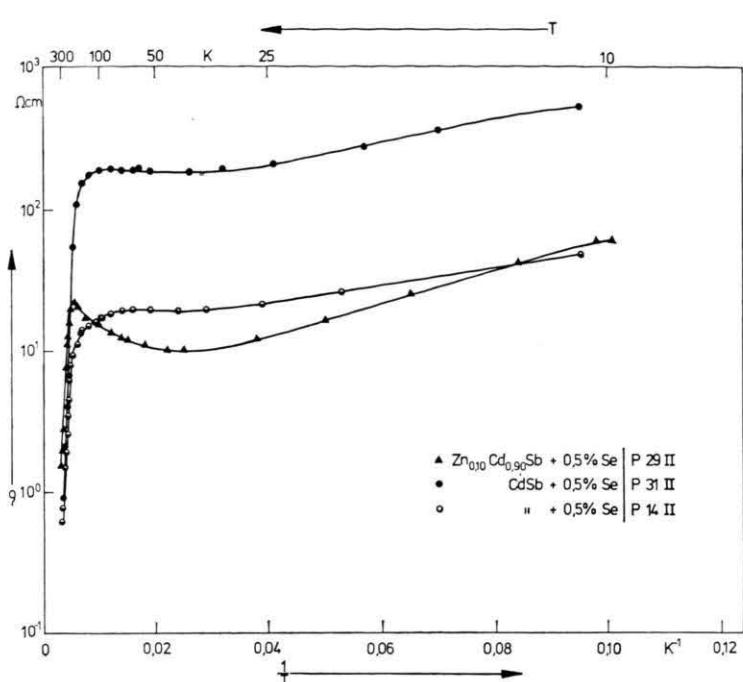


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes Se-dotierter Proben, $x=0$ und $0,10$.

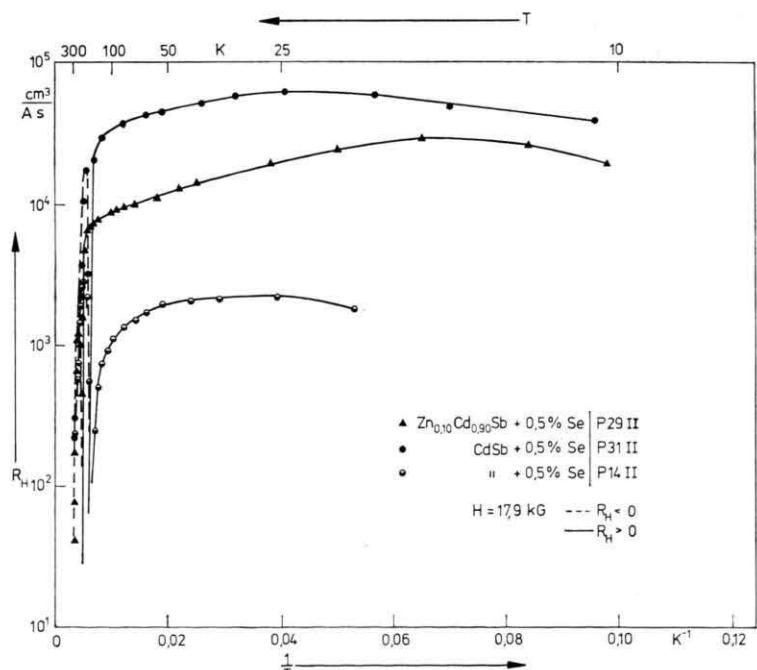


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten Se-dotierter Proben, $x=0$ und $0,10$.

Temperatur bei allen drei Proben zu negativen Werten über. Die Donatorwirkung des Selens wird also erst bei höherem CdSb-Gehalt der Proben wirksam.

Die starke Widerstandsabnahme bei $T > 150$ K ist auf die Anregung der Donatorelektronen in das Leitungsband zurückzuführen. Die Anregungsener-

gie beträgt bei allen Proben etwa 0,10 eV und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei den Te-dotierten Proben.

Abbildung 13 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft und illustriert sehr anschaulich, daß die Invertierung der Proben vom p- in den n-Typ mit zunehmendem ZnSb-Gehalt immer schwieriger wird. Die Ergebnisse der Donatordotierung erstreck-

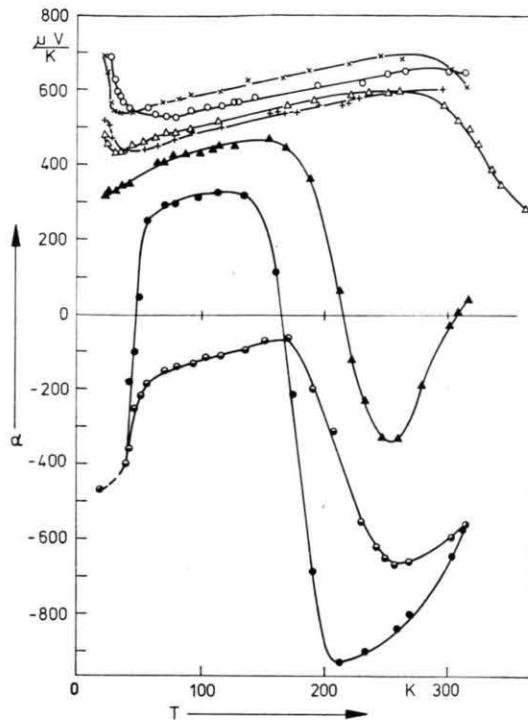


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft.

- : P28 ($x=0,50; 0,02\% \text{Se}$).
- ×: P27II ($x=0,50; 0,5\% \text{Se}$).
- ▲: P29II ($x=0,10; 0,5\% \text{Se}$).
- : P14II ($x=0; 0,5\% \text{Se}$).
- +: P6 ($x=0,50; 0,1\% \text{Se}$).
- △: P30I ($x=0,25; 0,5\% \text{Se}$).
- : P31III ($x=0; 0,5\% \text{Se}$).

ken sich von Proben mit n-Leitung im ganzen Temperaturbereich über Proben mit ein- oder zweimaligem Vorzeichenwechsel der Thermokraft bis hin zu praktisch unveränderter p-Leitung bei allen Temperaturen. Ausgehend von diesem Verhalten läßt sich auch hier die Gesamtheit der Proben in zwei Gruppen einteilen: Die Mischkristalle mit $x=0,25$ und $x=0,50$ haben im gesamten untersuchten Temperaturbereich eine positive Thermokraft, die in Verlauf und Größenordnung weitgehend den Ergebnissen der undotierten Proben entspricht. Auch der mit abnehmender Temperatur einsetzende steile Anstieg

von α im Bereich der tiefsten gemessenen Temperaturen ist bei diesen Proben zu beobachten.

Bei $x=0$ und $x=0,10$ zeigt neben dem Hall-Koeffizienten auch die Thermokraft ein Verhalten, wie es uns von den Te-dotierten Proben bereits bekannt ist. Hervorgerufen durch die Donatorwirkung des Se sind die Proben entweder im ganzen Temperaturbereich (P14 II) oder wenigstens in einem gewissen Intervall n-leitend (P29 II, P31 II). Die Thermokraft von P31 II geht mit abnehmender Temperatur bei etwa 50 K von positiven wieder zu negativen Werten über. Dieser zweite Vorzeichenwechsel tritt in der Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten nicht auf.

Trotz durchgehend negativer Thermokraft bei P14 II weist der Hall-Koeffizient mit steigender Temperatur im Donatoranregungsbereich bei etwa 165 K einen Übergang von p- zu n-Leitung auf. Offensichtlich lagen bei dieser Probe stärkere Inhomogenitäten vor, wie sie zum Teil auch an anderen Se-dotierten CdSb- und CdSb-reichen Kristallen festgestellt wurden. Da bei der Hall-Effektmessung nicht exakt derselbe Probenbereich erfaßt wird wie bei der Messung der Thermokraft, sind dann solche Erscheinungen möglich. Auch Smirous, Hruby und Stourac⁷ berichten, daß CdSb-Proben mit Se-Dotierung beträchtliche Inhomogenitäten aufweisen und darüber hinaus sehr brüchig sein können.

4. Einfluß von Oberflächeneffekten und Inhomogenitäten auf die elektrischen Transportgrößen

4.1. Methoden und Resultate der Oberflächenbehandlung

Um festzustellen, in welchem Maße das Auftreten der p-Leitung bei tiefen Temperaturen auch von Vorgängen an der Probenoberfläche beeinflußt wird, wurden zwei der Te-dotierten Proben (P19 I und P36 II) jeweils unmittelbar nach der ersten Messung der elektrischen Transportgrößen aus dem Kryostaten ausgebaut und einer Ätzbehandlung unterzogen. Diese erfolgte durch Eintauchen der Proben in eine frisch angesetzte Ätzlösung mit der Zusammensetzung 15% HF, 35% H_2O_2 und 50% Glyzerin³⁰ für eine Dauer von 120 Sekunden (P36 II) bzw. 200 Sekunden (P19 I). Nach sorgfältiger Reinigung und Trocknung wurden die Proben erneut in den Kryostaten eingebaut und ein zweites Mal durchgemessen.

Die Ergebnisse der Thermokraftmessung sind für P36 II in Abb. 14 dargestellt. Diese Probe wurde zusätzlich zu dem oben angegebenen Verfahren nach der ersten Messung mit geätzter Oberfläche nochmals ausgebaut, 120 Sekunden lang geätzt und wiederum gemessen. Während sich nach der ersten Behandlung der Nulldurchgang der Thermokraft von 130 K (ungeätzt) auf 100 K verschob, lag der Nulldurchgang nach der zweiten Ätzbehandlung mit 138 K wenig über dem der ungeätzten Oberfläche. Bei Temperaturen über 180 K ergab die Oberflächenbehandlung keine bemerkenswerten Veränderungen.

Die Verschiebung der Invertierungstemperatur nach dem ersten Ätzen lässt sich mit einer p-leitenden Randschicht auf der un behandelten Oberfläche erklären, die bei dem Ätzvorgang teilweise abgetragen wird. Die Ausbildung einer solchen Randschicht ist auf die Existenz Akzeptor-ähnlicher Oberflächenzustände zurückzuführen, die im Energiebandschema (Abb. 15) unterhalb des Fermi-Niveaus liegen und von dem auf der Probenoberfläche adsorbierten und chemisorbierten Sauerstoff gebildet werden. Diese Zustände werden von Elektronen aus dem Leitungsband (d. h. aus dem Probeninneren) besetzt, was zu einer negativen Aufladung der Oberfläche führt. Wegen der elektrischen Neutralität des gesamten Systems werden diese Oberflächenladungen durch Raumladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen in einer Randschicht der Probe gerade kompensiert. Auf diese Weise kann bei n-leitendem bulk-Material

eine Verarmungs randschicht bezüglich der Majoritätsträger (Elektronen) entstehen. In der Nähe der Oberfläche tritt dabei eine Verbiegung der Energiebänder auf, und das Fermi-Niveau verschiebt sich in der Verarmungszone zum Valenzband.

Bei starker negativer Oberflächenladung kann der Leitungstyp in der Randschicht sogar invertieren, so daß sich z. B. in einem n-Typ-Halbleiter eine p-leitende Inversionsschicht ausbildet.

Die gemessenen Größen resultieren aus einer Überlagerung der Transporteigenschaften des Grundmaterials und der Randschicht, für die Thermokraft gilt dabei

$$\alpha_{\text{gem}} = (\alpha_1 \sigma_1 + \alpha_2 \sigma_2) / (\sigma_1 + \sigma_2) . \quad (6)$$

α_1 und α_2 bedeuten die Thermokräfte des n-leitenden Grundmaterials bzw. der p-leitenden Randschichten, σ_1 und σ_2 sind die entsprechenden elektrischen Leitfähigkeiten.

Werden durch den Ätzvorgang die p-leitenden Randschichten weitgehend abgetragen, so überwiegen die von der Te-Dotierung herrührenden Transportgrößen des n-leitenden Grundmaterials auch noch bei tieferen Temperaturen, entsprechend geht die Thermokraft erst bei tieferen Temperaturen von negativen zu positiven Werten über.

Mit diesen Vorstellungen lassen sich die Ergebnisse der Thermokraftmessung an der einmal geätzten Probe P36 II erklären. Widersprüchlich erscheinen danach aber die α -Messungen an dieser

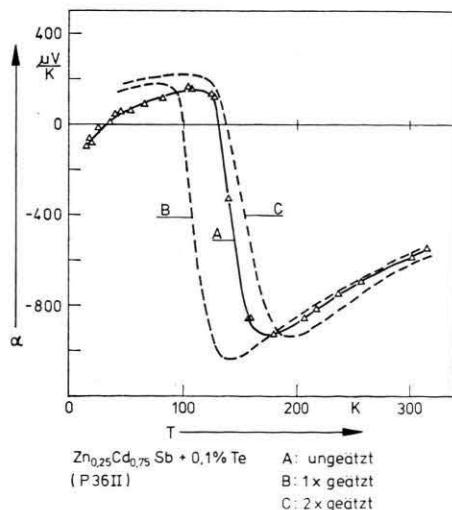


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft im un behandelten Zustand sowie nach ein- bzw. zweimaligem Ätzen.

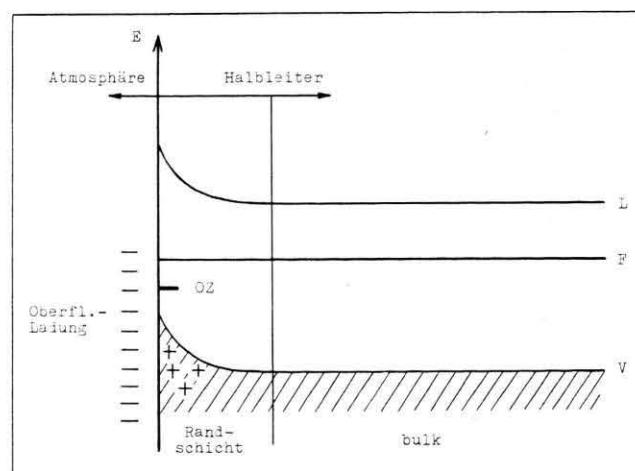


Abb. 15. Energiebänderschema für n-Typ-Halbleiter mit Akzeptor-ähnlichen Oberflächenzuständen. V Valenzband; L Leitungsband; F Fermi-Niveau; OZ Oberflächen-Zustände.

Probe nach dem zweiten Ätzvorgang. Sie zeigen nämlich, daß sich der Übergang von p- zu n-Leitung nun wieder zu höheren Temperaturen hin verschoben hat. In diesem Zusammenhang verdienen die Ergebnisse der Untersuchungen von Henzler³¹ Beachtung, nach denen chemisch gereinigte (geätzte) Oberflächen häufig mit dünnen Oxidschichten bedeckt sind. Bei mehrfachem oder längerem Ätzen wie in unserem Fall ist es durchaus möglich, daß die Flußsäure nicht mehr in der Lage ist, die von dem als Oxidans wirkenden H_2O_2 gebildeten Oxide des Probenmaterials vollständig zu lösen. Diese können dann auch durch Spülen nicht mehr vollkommen von der Probenoberfläche entfernt werden. Auf diese Weise wird zusätzlich die Bildung von Oberflächenzuständen gefördert, welche die p-Leitung begünstigen und so den Übergang von p- zu n-Leitung zu höheren Temperaturen hin verschieben. Weiterhin wird zumindest bei längerer Ätzdauer das Ätzmittel auch in Mikrorisse eindringen und so an die inneren Oberflächen der Proben gelangen. Von diesen lassen sich die Reaktionsprodukte aber überhaupt nicht mehr entfernen, so daß sich auch im Inneren der Proben p-leitende Bereiche ausbilden können.

Hierfür sprechen die Ergebnisse an P19 I. Diese Probe hatte im ursprünglichen Zustand eine etwas

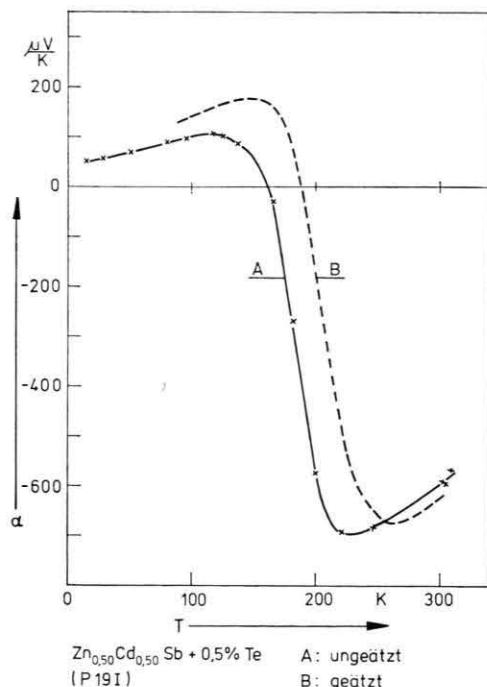


Abb. 16. Verschiebung des Vorzeichenwechsels der Thermokraft durch Abätzen.

rauhere Oberfläche und wurde deshalb 200 Sekunden lang tauchgeätzt, um die Unebenheiten abzutragen. Abbildung 16 zeigt, daß sich der Nulldurchgang der Thermokraft nach dem Ätzen zu höheren Temperaturen hin verschoben hat. Dies gilt auch für den Vorzeichenwechsel des bei dieser Probe zusätzlich gemessenen Hall-Koeffizienten, dargestellt in Abbildung 17.

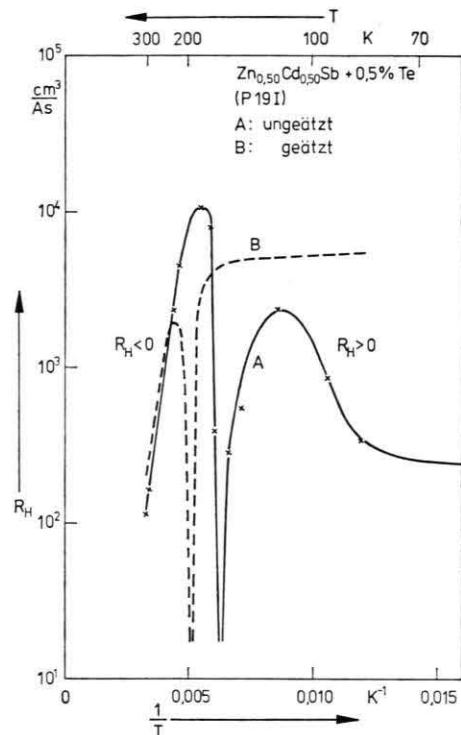


Abb. 17. Verschiebung des Vorzeichenwechsels des Hall-Koeffizienten durch Abätzen.

So ergeben bereits die ersten Experimente einen beträchtlichen Einfluß der Oberflächenbehandlung auf die gemessenen Transportgrößen. Sie werden von weiterführenden Oberflächenexperimenten durch Abou-Zeid¹⁵ im wesentlichen bestätigt. Durch mechanische Behandlung der Oberflächen (Schmirlgeln, Schleifen und Polieren) wollen wir versuchen, die oben erwähnten negativen Folgen der Ätzbehandlung auszuschließen. Über diese Messungen werden wir demnächst berichten. Interessant wäre die Untersuchung von sehr guten Einkristallen mit extrem reinen Oberflächen, wie sie zum Beispiel durch Spalten im Ultrahochvakuum erzeugt werden können. Die hierzu erforderlichen experimentellen Mittel standen jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung.

4.2. Modellvorstellungen zur Deutung der Ergebnisse

Auf Grund der bisher vorliegenden Resultate dürfte die Struktur unserer Proben durch folgendes Modell zu beschreiben sein:

Die Kristalle bestehen im wesentlichen aus einem n-leitenden Kern, der teilweise oder vollständig von einer p-leitenden Randschicht bedeckt und außerdem von Bereichen aus ebenfalls p-leitendem Material durchsetzt ist. Die elektrischen Leitfähigkeiten des Materials vom p- und n-Typ seien verschieden.

Auf derartige Strukturen lässt sich ein von Blount, Bube und Robinson³² bei der Diskussion der Transportgrößen inhomogener Schichten aufgestellte Theorie anwenden. Unter vereinfachenden Voraussetzungen geht diese davon aus, daß man sich die Schichten als eine zweidimensionale, regelmäßige Anordnung von Bereichen mit unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeiten vorstellen kann. Die in unserem Fall an sich erforderliche Erweiterung auf drei Dimensionen führt zu keinen grundsätzlichen Änderungen und unterbleibt deshalb.

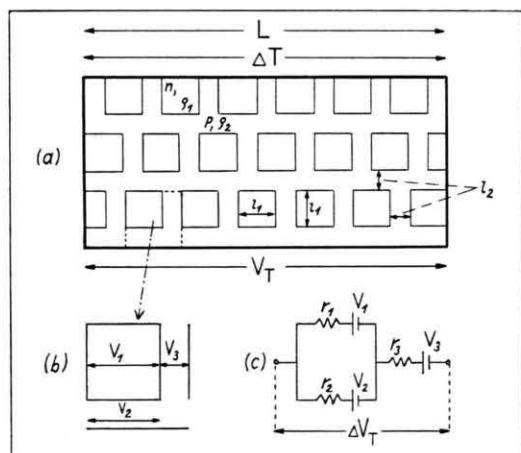


Abb. 18. (a) : Schematische Darstellung des Modells nach (32). n-leitende Bereiche der Ausdehnung l_1 mit spez. Widerstand ρ_1 ; p-leitende Gebiete der Ausdehnung l_2 mit spez. Widerstand ρ_2 . (b) : Grundelement und (c) : Ersatzschaltbild zur Berechnung der Thermokraft.

Das zweidimensionale Modell ist in Abb. 18 dargestellt. Für das einzelne Grundelement ergeben sich mit den Beziehungen für die Zustandsdichten

$$N_L = \frac{2(2\pi m_n * k T)^{3/2}}{h^3}, \quad (7)$$

$$\text{bzw. } N_V = \frac{2(2\pi m_p * k T)^{3/2}}{h^3} \quad (8)$$

nach Gl. (5) die folgenden Thermospannungen:

$$V_1 = \frac{l_1}{L} \Delta T \frac{k}{e} \left[A + \ln \frac{N_L}{n} \right] = \frac{l_1}{L} \Delta T a_1, \quad (9)$$

$$V_2 = \frac{l_1}{L} \Delta T \frac{k}{e} \left[B + \ln \frac{N_V}{p} \right] = \frac{l_1}{L} \Delta T a_2, \quad (10)$$

$$V_3 = \frac{l_2}{L} \Delta T \frac{k}{e} \left[B + \ln \frac{N_V}{p} \right] = \frac{l_2}{L} \Delta T a_2. \quad (11)$$

a_1 und a_2 stellen die Thermokräfte des n- bzw. p-leitenden Materials dar.

Die Gesamtthermospannung eines Grundelementes ergibt sich gemäß dem Ersatzschaltbild zu

$$\Delta V_{T(i)} = \left\{ V_1 + \frac{r_1}{r_1 + r_2} (V_2 - V_1) \right\} + V_3. \quad (12)$$

Die gesamte Thermospannung der Probe ist dann

$$V_T = \sum_i \Delta V_{T(i)}, \quad (13)$$

sie wird also in Form einer Summation über die entsprechend den Gl. (9) – (11) und (12) mit Geometrie- und Widerstandsverhältnissen gewogenen Teilgrößen der einzelnen Bereiche dargestellt. Mit $r_1 = \rho_1$ und $r_2 = \rho_2 l_1/l_2$ sowie den Abkürzungen $a = \rho_1/\rho_2$ und $b = l_2/l_1$ wird

$$\frac{r_1}{r_1 + r_2} = \frac{a b}{1 + a b}. \quad (14)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (12) zusammen mit den Gl. (9) – (11) für die Gesamtthermospannung eines Grundelementes der Ausdruck

$$\Delta V_{T(i)} = \frac{\Delta T}{L} \left[\frac{l_1}{1 + a b} (a_1 + a_2 a b) + l_2 a_2 \right]. \quad (15)$$

Übertragen wir nun diese Ergebnisse auf unsere Messungen, um zu prüfen, ob sich unter realistischen Voraussetzungen der in Abb. 19 (Kurve C) schema-

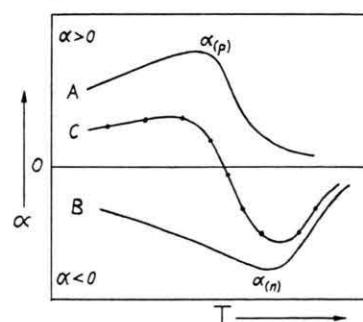


Abb. 19. Schematische Darstellung für die Überlagerung der Thermokräfte von p-leitenden (A) und n-leitenden (B) Bereichen in der Probe. (C) : Gesamtthermokraft. α und T in willkürlichen Einheiten.

tisch dargestellte Verlauf der gemessenen Thermokraft durch die Überlagerung eines positiven (Oberflächeneffekt) und eines negativen (Volumeneffekt) Anteils erklären läßt. Dabei wollen wir uns auf qualitative Aussagen beschränken. Als erste Voraussetzung wird für das Verhältnis l_2/l_1 der Abmessungen der p- und der n-Bereiche der Wert $b \cong 1$ gewählt. Weiterhin wird angenommen, daß bei tiefen Temperaturen im Gebiet der Störleitung auf Grund unterschiedlicher Ladungsträgerkonzentrationen in dem p- und n-leitenden Material bei ungefähr gleichen Beweglichkeiten für das Verhältnis der spezifischen elektrischen Widerstände $a \cong 1/100$ gilt. Gleichung (15) liefert dann

$$\Delta V_{T(i)} \cong \frac{\Delta T}{L} l_1 [(a_1 + 0,01 a_2) + a_2]. \quad (16)$$

Der Term $(a_1 + 0,01 a_2)$ repräsentiert den Anteil der Parallelschaltung des n-leitenden Kerns mit dem p-leitenden Material. Da das n-leitende Material mit der Thermokraft a_1 niedriger als das p-leitende mit der Thermokraft a_2 ist, wird dieses teilweise kurzgeschlossen und liefert deshalb nur einen vergleichsweise kleinen Beitrag. Die Serienschaltung trägt mit dem Term a_2 zum Gesamtergebnis bei. Wegen $p < n$ ist nach den Gln. (9) und (10) die positive Thermokraft a_2 betragsmäßig größer als die negative Thermokraft a_1 .

Unter den gegebenen Voraussetzungen erhalten wir damit für die Gesamtthermospannung eines Grundelementes einen positiven Wert. Da es sich um identische Grundelemente handeln soll, ist auch die Gesamtthermospannung der Probe bzw. ihre Thermokraft positiv.

Läßt man dagegen die Ausdehnung l_2 der positiven Bereiche zugunsten der Ausdehnung l_1 der negativen schrumpfen, so wird nach Gl. (15) insbesondere der Anteil $l_2 a_2$ des positiven Materials entsprechend geringer, bis schließlich der n-leitende Kern den dominierenden Einfluß auf die Thermokraft übernimmt.

Der zu Gl. (16) führende Fall mit $l_2 \cong l_1$ entspricht den in Abb. 19 schematisch dargestellten Verhältnissen:

¹ Ya. A. Ugai u. E. M. Averbakh, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **28**, 944 [1964].

² S. M. Gusev u. L. I. Zykina, Ukr. Fiz. J. **17**, 327 [1972].

³ S. M. Gusev, Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser. **28**, 934 [1964].

⁴ S. M. Gusev u. G. V. Rakin, Sov. Phys.-Sol. State **4**, 1704 [1963].

Bei tiefen Temperaturen im Störleitungsgebiet ist die Thermokraft $a_{(p)}$ der p-leitenden Bereiche größer als die Thermokraft $a_{(n)}$ in den n-leitenden Bereichen. Die Gesamtthermokraft (Kurve C) ist positiv. Wegen der kleineren Störstellenladungsträgerkonzentration im p-leitenden Material erfolgt hier mit zunehmender Temperatur der Übergang zur Eigenleitung, verbunden mit einer Abnahme von $a_{(p)}$, bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, bei denen im n-Typ-Material noch Störleitung vorliegt. Damit wird $a_{(n)} > a_{(p)}$, und die gemessenen Werte sind negativ. Mit dem Einsetzen der Eigenleitung auch im n-leitenden Material fällt die Gesamtthermokraft mit steigender Temperatur nach dem Durchlaufen eines Maximums im Temperaturgebiet der n-Leitung wieder ab.

Der auf diese Weise beschriebene Verlauf der Thermokraft entspricht den Meßergebnissen der Proben P19 I und P26 II (s. Abbildung 8). Damit wird bestätigt, daß bei der angenommenen Struktur unserer Proben das verwendete Modell die Temperaturabhängigkeit von α erklären kann. Bei den Mischkristallen, die bei den tiefsten gemessenen Temperaturen wieder zu n-Leitung übergehen (P25 I und insbesondere P36 II), kann man annehmen, daß in den n-leitenden Bereichen der phonon-drag-Effekt zu größeren negativen α -Werten führt, wie dies auch bei der im ganzen untersuchten Temperaturbereich n-leitenden CdSb-Probe (P35 IV) der Fall ist. Die Überlagerung der positiven und negativen Anteile führt dann zu einer negativen Gesamtthermokraft.

Analoge Betrachtungen gelten für die Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten, da sich der gemessene Wert ebenfalls aus einer gewogenen Summation über die Teilgrößen der einzelnen Bereiche ergibt.

Herrn Prof. Dr. E. Justi danke ich für die Möglichkeit, die vorliegenden Untersuchungen im Institut für Technische Physik der Technischen Universität Braunschweig durchführen zu können. Danken möchte ich auch den Herren Dr. A. Abou-Zeid und Prof. Dr. G. Schneider für zahlreiche Diskussionen und nützliche Hinweise.

⁵ I. M. Pilat, V. D. Iskra u. V. B. Shuman, Sov. Phys.-Sol. State **1**, 354 [1959].

⁶ I. M. Pilat u. L. I. Anatychuk, Sov. Phys.-Sol. State **6**, 1195 [1964].

⁷ K. Smirous, A. Hrúby u. L. Stourac, Czech. J. Phys. **B 13**, 350 [1963].

- ⁸ H. J. Ahlgrimm u. G. Schneider, *Z. Naturforsch.* **24a**, 629 [1969].
⁹ L. Leuchtenberg u. G. Schneider, *Z. Naturforsch.* **24a**, 803 [1969].
¹⁰ D. Schmidt u. G. Schneider, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1586 [1969].
¹¹ W. Lehnefinke u. G. Schneider, *Phys. Stat. Sol. (a)* **8**, K 39 [1971].
¹² A. Abou-Zeid u. G. Schneider, *Phys. Stat. Sol. (a)* **6**, K 101 [1971].
¹³ H. G. Müller u. G. Schneider, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1316 [1971].
¹⁴ W. Lehnefinke, Dissertation, TU Braunschweig 1974.
¹⁵ A. Abou-Zeid, Dissertation, TU Braunschweig 1974.
¹⁶ H. G. Müller u. G. Schneider, *Verhandl. DPG (VI)* **4**, 185 [1969].
¹⁷ T. Takei, *Sci. Rep. Tohoku Univ.* **16**, 1031 [1927].
¹⁸ M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Sec. Ed., McGraw-Hill Book Company, New York 1958.
¹⁹ R. L. Eisner, R. Mazelsky u. W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **32**, 1833 [1961].
²⁰ H. Matsunami, Y. Nishihara u. T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jap.* **27**, 1507 [1969].
²¹ I. K. Andronik u. E. K. Arushanov, *Sov. Phys.-Semicond.* **2**, 719 [1968].
²² V. A. Štukan, V. I. Trifinov u. V. Ya. Shevchenko, *Sov. Phys.-Semicond.* **5**, 1460 [1972].
²³ A. I. Anselm, *Einführung in die Halbleitertheorie*, Akademie-Verlag, Berlin 1964.
²⁴ T. Kawasaki u. T. Tanaka, *J. Phys. Soc. Jap.* **21**, 2475 [1966].
²⁵ E. M. Conwell, *Phys. Rev.* **103**, 51 [1956].
²⁶ G. Finke u. G. Lautz, *Z. Naturforsch.* **14a**, 62 [1959].
²⁷ G. Lautz, *Halbleiterprobleme VI*, 21 [1961].
²⁸ M. Abramowitz u. I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York 1965.
²⁹ H. P. R. Frederikse, W. R. Hosler u. D. E. Roberts, *Phys. Rev.* **103**, 67 [1956].
³⁰ Ya. A. Ugai, E. M. Averbakh u. G. S. Kruglova, *Izv. VUZ Fizika (USSR)* **3**, 129 [1965]; engl. transl. *Sov. Phys. J.* **3**, 86 [1965].
³¹ M. Henzler, *Surface Sci.* **25**, 650 [1971].
³² G. H. Blount, R. H. Bube u. A. L. Robinson, *J. Appl. Phys.* **41**, 2190 [1970].