

Magnetowiderstand und Bandverschiebungen an halbleitenden Wismut-Antimon-Legierungen unter hohem hydrostatischem Druck

Detlef Schneider, Rolf Kruse und Helmut Neubauer *

Institut für Technische Physik, Institut für Physikalische Chemie und Hochmagnetfeldanlage der Physikalischen Institute der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. 30 a, 92–102 [1975]; eingegangen am 7. November 1974)

Magnetoresistance and Band Shifts in Semiconducting Bismuth-Antimony Alloys under High Hydrostatic Pressure

The magnetoresistance of semiconducting $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ single crystals ($x = 5.5$ and 6.3 at% Sb) at $T = 297$, 77 and 63 K was measured in magnetic fields up to $B = 15$ T. In this region, the dependence of the magnetoresistance on the magnetic field strength exhibits a negative slope, which is characteristic for semiconductor-semimetal or semiconductor-quasimetal transitions, as previously observed by other authors in Bi-Sb alloys in the liquefied He-temperature range.

The influence of hydrostatic pressure ($p \leq 15$ kbar) on the extrema of magnetoresistance oscillations at $T = 77$ and 63 K arising from the Shubnikov-de Haas effect has been examined. The results confirm the concept of approaching and mutually repelling L-point conductivity and valence bands. For the samples investigated, the energy gaps [$E_g(x=5.5) = 6.94$ meV and $E_g(x=6.3) = 7.64$ meV] show pressure dependences of $dE/dp = -1.16 \cdot 10^{-6}$ eV/bar at 77 K and $-1.39 \cdot 10^{-6}$ eV/bar at 63 K, respectively.

Preparation of the samples, their characterization in terms of chemical microanalysis and dislocation densities as well as the method of applying high hydrostatic pressure are described in detail.

1. Problemstellung

Wismut-Antimon-Legierungen sind je nach Zusammensetzung halbmetallisch wie reines Bi oder reines Sb oder halbleitend. Kleine effektive Massen der Ladungsträger und kleine Abstände der Bandkanten ermöglichen es, durch Anwendung hoher Magnetfelder Bandverschiebungen und reversible elektronische Phasenübergänge (z. B. Halbleiter-Quasimetall-Halbleiter) zu erzwingen¹.

Der eklatanten Änderung des Bänderschemas mit zunehmendem Sb-Gehalt steht eine fast lineare Änderung der Dichte d und der Gitterkonstanten a und c gegenüber. Unter Beibehaltung des hexagonalen Gittertyps ändern sich diese Größen von

$$d = 9,8047 \text{ gcm}^{-3}, \quad (1)$$

$a = 4,5465 \text{ \AA}$ und $c = 11,8616 \text{ \AA}$ für Bi

bis zu

$$d = 6,6892 \text{ gcm}^{-3}, \quad (2)$$

$a = 4,3085 \text{ \AA}$ und $c = 11,2732 \text{ \AA}$ für Sb².

Es liegt nun nahe, eine rein geometrische Veränderung der Gitterparameter durch äußeren hydrostatischen Druck zu erzwingen und die daraus resultierenden Bandverschiebungen zu beobachten.

Sonderdruckanforderungen an Dr. rer. nat. Detlef Schneider, Inst. für Techn. Physik und Hochmagnetfeldanlage der TU Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Mendelssohnstraße 1 B.

* Zur Zeit ErpSt 71 d. Bw, Eckernförde.

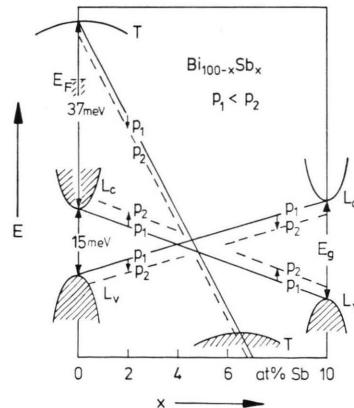


Abb. 1. Halbquantitative Darstellung des Bänderschemas in Bi-Sb-Legierungen in Abhängigkeit vom Sb-Gehalt und Modellvorstellung für das Verhalten der Bandkanten bei Anwendung von äußerem Druck p (in Anlehnung an³ sowie unter Berücksichtigung der in Kapitel 5 bestimmten Energielücken).

Abbildung 1 zeigt die Bandkanten von $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen nahe Bi in Abhängigkeit vom Sb-Gehalt x (in at-%) und die halbquantitative Modellvorstellung für ihr Verhalten unter äußerem Druck p . Die Bandüberlappung $T-L_s$ nimmt mit zunehmendem x ab, bis bei etwa $x = 5$ at-% Sb eine Ener-



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-NCDerivs 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.

gielücke erscheint. Über die genaue Zusammensetzung dieses Übergangs vom halbmetallischen zum halbleitenden Leitungstyp liegen unterschiedliche Versuchsergebnisse vor, worauf noch eingegangen wird. Mit zunehmendem Sb-Gehalt überkreuzen auch die Bänder L_v und L_c und vertauschen ihre Rolle als Valenz- bzw. Leitungsband.

Aus Druckuntersuchungen an Bi und halbmetallischen verdünnten Bi-Sb-Legierungen mit $x \leq 5$ at-% Sb ist bekannt, daß mit wachsendem Druck das T-Band wie bei zunehmendem Sb-Gehalt (d. h. mit kleiner werdender Gitterkonstante) absinkt³.

Der Abstand der L-Bänder verhält sich jedoch anders; er wird mit zunehmendem Druck kleiner, wie dies bei abnehmendem Sb-Gehalt (größer werdender Dichte) der Fall ist. Bei halbleitenden Bi-Sb-Legierungen müßte demnach wachsender Druck den Bandabstand L_c-L_v verringern, wenn, wie in Abb. 1 gezeigt, vom Verhalten im halbmetallischen auf den halbleitenden Bereich extrapoliert wird. Insbesondere sollte die magnetische Feldstärke herabgesetzt werden, die zur Erzielung eines Halbleiter-Quasimetall-Übergangs notwendig ist. Dieser Quasimetall-Zustand setzt bei der magnetischen Feldstärke ein, bei der die Bandkanten von L_c und L_v ihren Minimalabstand erreichen, ehe sie anschließend gespiegelt werden⁴.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde die magnetische Widerstandsänderung bis $B = 15$ T ($T = \text{Tesla}$; $1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauß}$) unter hohem hydrostatischem Druck bis $p = 15$ kbar an zwei halbleitenden $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ -Proben (Nr. 111: $x = 5,4_7$ at-%; Nr. 118: $x = 6,3_3$ at-% Sb) gemessen*. Ursprünglich war eine Untersuchung bei $T = 4,2 \text{ K}$ beabsichtigt. Da es jedoch gelang, den Halbleiter-Quasimetall-Übergang bereits bei $T = 77 \text{ K}$ zu beobachten, wurde der Temperaturbereich zwischen $T = 63 \text{ K}$ und $T = 77 \text{ K}$ gewählt, was eine wesentliche experimentelle Erleichterung bedeutet. Insbesondere wurden die nach dem Halbleiter-Quasimetall-Übergang einsetzenden Schubnikow-de Haas(SdH)-Oszillationen gemessen, die ja an Bi-Sb-Legierungen bereits in diesem relativ hohen Temperaturbereich existent sein können⁵. Insgesamt sollte eine Verkleinerung der Energielücke durch äußeren Druck die kritische magnetische Induktion vermindern, bei der der Halb-

metall-Quasimetall-Übergang den Übergang zur differentiell negativen Magnetowiderstandsänderung hervorruft. Ebenso sollte die Lage der Extrema der sich anschließenden SdH-Oszillationen zu niedrigen Induktionswerten verschoben werden.

2. Herstellung und Präparation der Kristalle

Wie das Phasendiagramm des Systems Bi-Sb zeigt⁷, weisen Kristall und Schmelze im thermischen Gleichgewicht über den gesamten Konzentrationsbereich beträchtlich differierende Zusammensetzung auf. Ein in die Schmelze hineinwachsender Mischkristall schiebt daher eine gegenüber der Restschmelze wismutreiche Schmelzzone vor sich her, deren Konzentrationsprofil einerseits von der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls und den Transportvorgängen in der Schmelze beeinflußt wird, andererseits aber das aktuelle Wachstum und die Zusammensetzung der aufwachsenden Kristallschicht steuert. Annähernd homogene Wismut-Antimon-Kristalle können deshalb nur unter strenger Einhaltung bestimmter Wachstumsbedingungen erhalten werden. Schädlich sind:

a) Konstitutionelle Unterkühlung an der Wachstumsfront. Diese führt zu zellularem Wachstum, bei dem Wismut in erheblichem Maße in longitudinal angeordneten Zellwänden angereichert wird. Entsprechend dem allgemeinen Kriterium von Tiller u. a.⁸ gilt im Falle des Systems Bi-Sb⁹ für die lineare Wachstumsgeschwindigkeit, bei der keine konstitutionelle Unterkühlung auftritt:

$$v \leq v_{\text{krit}}, \quad (3)$$

$$\text{mit} \quad v_{\text{krit}} = G \frac{D_1}{m(c_s - c_l)} \quad (4)$$

(G : Temperaturgradient an der Phasengrenze Kristall-Schmelze, D_1 : Diffusionskoeffizient des Sb in der Schmelze, c_s, c_l : Konzentration des Sb an der Phasengrenze in Kristall bzw. Schmelze, m : Anstieg der Liquiduskurve an der Stelle c_l).

b) Konvektive Temperaturinstabilität an der Wachstumsfront. Diese hat Fluktuationen der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zur Folge und erzeugt damit mehr oder weniger regelmäßig angeordnete Mikroinhomogenitäten in Form von transversaler Wachstumsstreifung. Eine solche Wachstumsstruktur kann noch bei Temperaturoszillationen im Bereich von $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ auftreten¹⁰; bei Bi-Sb-Kristallen wurde sie von Yim und Dismukes⁹ beobachtet.

c) Äußere Störungen (Schwankungen der Ofen-temperatur, Erschütterungen). Diese beeinflussen

* Teilergebnisse dieser Untersuchungen wurden am 20. 3. 1973 im Fachausschuß Halbleiterphysik der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Münster vorgetragen sowie an anderer Stelle vorgelegt⁶.

ebenfalls die aktuelle Wachstumsgeschwindigkeit und rufen infolgedessen Wachstumsstreifung hervor⁹.

Mit Rücksicht auf diese Zusammenhänge erfolgte die Herstellung der Bi-Sb-Kristalle im vorliegenden Fall nach einem modifizierten Bridgman-Verfahren in senkrecht angeordneten, unten verengten evakuierten Quarzampullen (Länge: 120–180 mm, Durchmesser: 17–10 mm). Dabei wurde eine gewisse Makroseigerung infolge kontinuierlicher Anreicherung von Wismut in der Restschmelze im Interesse der bei senkrechtem Temperaturgradienten weitgehend unterdrückten Schmelzkonvektion in Kauf genommen.

Der verwendete Ofen bestand aus zwei unabhängig voneinander auf 440 °C (oberer Teil) und 70 °C geregelten Teilen (Erstarrungstemperatur der Legierung Bi₉₅Sb₅: 293 °C). Im oberen Teil betrug die Temperaturkonstanz $\pm 0,005$ °C an der Regelstelle. Sie wurde durch eine im wesentlichen aus Thermospannungskompensatoren, Spiegelgalvanometer mit oszillierendem Lichtzeiger und Photomultiplier mit elektronischem Relais bestehende Regeleinrichtung erreicht, der durch RC-Glieder unter Anpassung der Zeitkonstanten an die thermische Trägheit der Regelstrecke PID-Verhalten verliehen wurden war. Der untere Ofenteil wurde mit Wasser thermostatiert. Im Ofen befand sich ein Einsatz zur Wärmedämmung und ein Gehänge, das die Ampulle mit der im Hochvakuum entgasten Schmelze aufnahm. Dabei diente ein unten angebrachter Metallsockel zur Verstärkung des axialen Wärmeflusses.

Der Temperaturgradient an der Wachstumsfront betrug im mittleren Kristallbereich 20 °C/cm. Daraus ergibt sich bei Übernahme der Werte der übrigen in die obige Gleichung eingehenden Größen aus der Literatur⁹ für den Kristall Bi₉₅Sb₅ eine kritische lineare Wachstumsgeschwindigkeit für konstitutionelle Unterkühlung von $v_{\text{krit}} = 0,9$ mm/h. Zur Vermeidung zellularen Wachstums wurde deshalb eine Wachstumsgeschwindigkeit $v = 0,1$ mm/h gewählt.

Bei der Kristallzüchtung wurde die Ampulle in der Anfangs- und Endphase mechanisch abgesenkt. Im mittleren, für die Untersuchungen vorgesehenen Kristallbereich, erfolgte das Wachstum dagegen bei festgehaltener Ampulle durch Führen der Regel-Solltemperatur im oberen Ofenteil ($\Delta\delta/\Delta t = -0,2$ °C/h). Auf diese Weise sollten Erschütterungen vermieden und konstante Geometrie des Systems erreicht werden.

Die Ausgangsmaterialien (Antimon von der Preussag AG Metall, Goslar, Wismut von der Materials Research Comp., Orangeburg, New York) hatten eine Reinheit von 99,9999%. Die fertigen

Kristalle wurden aus den Ampullen durch Flußsäure herausgelöst und mit einer Drahtsäge und durch Spalten parallel (111) zerteilt. Durch Vorversuche war sichergestellt, daß beim Sägen keine Erhöhung der Versetzungsichte auftrat. Das Spalten erfolgte nach Abkühlung auf $T = 77$ K. Die Spaltflächen stehen senkrecht zur trigonalen Kristallrichtung. Die binäre Richtung läßt sich auf diesen Flächen leicht als Spur des Schnittes mit Zwillingsebenen festlegen. Die bisektrische Richtung liegt senkrecht dazu. Die in der Druckbombe untersuchten Proben hatten Abmessungen von $(0,33 \times 0,80 \times 8,0)$ mm³ (Probe I 8) und $(1,37 \times 1,08 \times 13,0)$ mm³ (Probe I 11). Zur Widerstandsmessung wurden die Proben mit je 4 Platindrähten (Durchmesser 0,1 mm) durch Kondensatorenladung kontaktiert. Die Abstände der Potentialkontakte betrugen 3,9 bzw. 5,5 mm.

Die Widerstandsmessung der Probe erfolgte bei einer Strombelastung von 100 mA durch eine stabilisierte Stromquelle (Modell 6177 B, Firma Hewlett and Packard) über einen Gleichspannungsverstärker (Modell 150 B, Firma Keithley Instruments) und einen X-Y-Schreiber (Modell 7001 A, Firma Hewlett und Packard). Die X-Koordinate war dabei direkt proportional der angelegten Magnetfeldstärke und die Y-Koordinate zeichnete die bei Strombelastung an der Probe gemessene Spannung auf.

3. Mikroanalyse und Versetzungsinhalt der Kristalle

Zur Kontrolle der Homogenität wurden an Proben aus der Nachbarschaft der im Magnetfeld untersuchten Kristallstücke und nach Beendigung der Messungen an diesen selbst chemische Mikroanalysen und Bestimmungen von Dichte und Verteilung der auf (111)-Flächen austretenden Versetzungen durchgeführt.

Die chemische Analyse erfolgte durch potentiometrische Titration des Antimons mit $n/100$ Kaliumbromatlösung in schwefelsaurem Medium unter Verwendung einer mechanischen Mikrohandbürette. Zur Indizierung des Äquivalenzpunktes wurde eine Platin-Kalomel-Redoxmeßkette verwendet. Die zur Einzelanalyse erforderliche Mindestmasse betrug 20 µg Antimon entsprechend einem Volumen von 0,07 mm³ der Legierung Bi₉₅Sb₅. Die Titrationsgenauigkeit ergab sich aus Eichbestimmungen bei Vorlage von mindestens 80 µg als $\pm 2\%$ vom Analysenwert.

Für die den Druckversuchen unterworfenen Proben ergab die Analyse über den ganzen Kristall:

$$\bar{x} = (6,3 \pm 0,1) \text{ at-\% Sb (Probe 18)}, \quad (5)$$

$$\bar{x} = (5,4 \pm 0,1) \text{ at-\% Sb (Probe 111)}. \quad (6)$$

Bei der zuletzt genannten Probe wurde außerdem die Zusammensetzung zwischen den Potentialabgriffen entlang der Probenachse an vier nahezu äquidistanten Punkten bestimmt; es ergaben sich die Werte:

$$x = 5,3_7, 5,4_7, 5,5_0, 5,5_2, (\pm 0,1) \text{ at-\% Sb} \quad (7)$$

entsprechend einem Konzentrationsgefälle von 0,3 at-\%/cm bzw. von 0,15 at-\% zwischen den Potentialabgriffen. Für den ganzen umgebenden Kristallbereich war ein Konzentrationsgradient von 0,4 at-\%/cm charakteristisch.

Bei binären Kristallen können unter bestimmten Bedingungen aus der Versetzungsordnung Rückschlüsse auf Verteilungsinhomogenitäten gezogen werden. Konzentrationsgradienten sind im Bereich vollständiger Mischbarkeit gleichzeitig Gradienten der Gitterparameter, die konstitutionelle Gitterspannungen erzeugen. Diese werden nach einem zuerst von Frank und van der Marve¹¹ behandelten Modell bei gleichzeitiger Energieminimalisierung weitgehend durch gesetzmäßige Bildung von Stufenversetzungen abgebaut; für bestimmte Fälle der Segregation in binären Metallkristallen hat Tiller¹² Anordnung und Dichte entsprechender Versetzungen vorhergesagt.

Beobachtet wurden solche Fehlpaß-Versetzungslinien („misfit dislocations“) vor allem in Diffusionszonen von Halbleitern (eine Zusammenstellung findet sich an anderer Stelle¹³). Bei Bi-Sb-Kristallen war ein quantitativer Zusammenhang zwischen Konzentrationsdifferenzen und Versetzungsanordnungen wahrscheinlich⁹ bzw. im Falle von Fehlpaßversetzungen in Zellwänden von antimongreichen Mischkristallen nachzuweisen¹³.

Zur Sichtbarmachung der Durchstoßpunkte von Versetzungen auf der (111)-Fläche von Bi-Sb-Kristallen ist bei nicht zu hohem Antimongehalt das für reines Wismut angegebene Ätzverfahren¹⁴ mit methanolischer Jodlösung geeignet. Bessere Selektivität der versetzungsbeeinflußten Ablösung und der Entwicklung von Wachstumsstreifen wird nach eigenen Versuchen im gesamten Konzentrationsbereich des Systems Bi-Sb durch anodische Ablösung bei einer Polarisation von $\eta = 150 \text{ mV}$ in einem Elektrolyt der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{HCl}$ (23, 20, 57 Mol-%, 0,5 Mol/l) erhalten. Nach um-

fangreichen Vorversuchen zur Kontrolle von Selektivität und Vollständigkeit der Versetzungsätzung an deformierten und schnell gewachsenen Bi-Sb-Kristallen wurde ein großer Teil der Untersuchungen zur Versetzungsverteilung bei den hier verwendeten Proben auf diese Weise durchgeführt.

Die Versetzungsichten auf (111) lagen im Nachbarschaftsbereich der den Druckversuchen ausgesetzten Proben bei $0,5 - 3,0 \cdot 10^4/\text{cm}^2$. Die Verteilung der Versetzungen war im allgemeinen gleichmäßig in dem Sinne, daß nach der Bestimmung der Versetzungsichte auf Flächenbereichen von ca. $0,25 \text{ mm}^2$ die erhaltenen Werte bei Übergang zu benachbarten oder größeren Bereichen sich höchstens um den Faktor 3 änderten.

Es wurden quasihomogene Versetzungsanordnungen, mehr oder weniger lockere Gruppierungen, in einigen Fällen auch Stücke von unverzweigten Kleinwinkelkorngrenzen beobachtet (vgl. Abbildung 2).

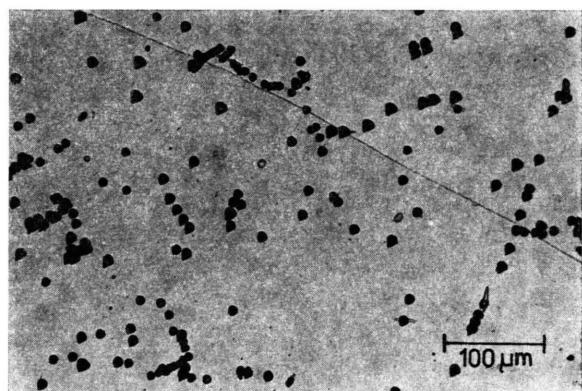


Abb. 2. Lockere Gruppierung von Versetzungs durchstoßpunkten auf der (111)-Fläche ungedrückten Probenmaterials aus der Nachbarschaft der Probe 111.

Bei den letzteren handelte es sich in keinem Fall um Anordnungen, wie sie als zellulare oder grob gestreifte Substruktur bei schneller gewachsenen Kristallen auftreten¹³. Die Kristalle waren damit wahrscheinlich in der Qualität denen ähnlich, die von anderen Autoren erhalten und als homogen bezeichnet wurden (Versetzungsichte = $5 \cdot 10^4/\text{cm}^2$)⁹. Die dem hydrostatischen Druck ausgesetzten Kristalle besaßen eine Versetzungsichte von

$$0,5 - 2,0 \cdot 10^4/\text{cm}^2 \text{ (Probe 111) und} \quad (8)$$

$$0,4 - 1,3 \cdot 10^4/\text{cm}^2 \text{ (Probe 18).} \quad (9)$$

Sie unterschieden sich von ungedrückten Nachbarproben durch eine deutlich stärkere Zusammenbal-

lung der Versetzungen in meist nicht sehr langen, aber dichter besetzten Kleinwinkel-Korngrenzen; eine typische Anordnung findet sich in Abbildung 3.

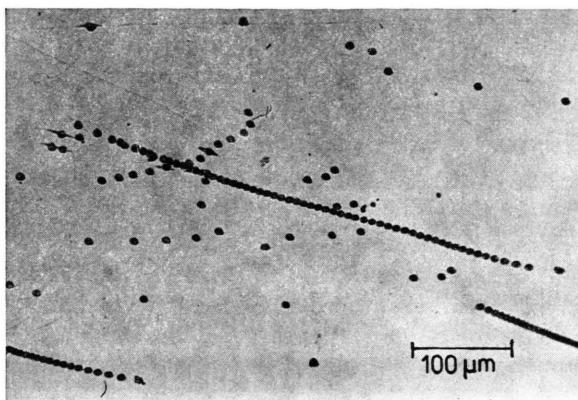


Abb. 3. Zu Wänden zusammengetretene Versetzungen nach der Anwendung von hydrostatischem Druck bis $p=15$ kbar in Probe I 11 (vgl. Abbildung 2).

Die genauere Untersuchung zeigte, daß die auf (111) austretenden Versetzungen fast ohne Ausnahme als ziemlich parallel ausgerichtete Fehlpaß-Versetzungen mit übereinstimmenden Burgers-Vektoren zu deuten sind. Sie geben damit nach Dichte und Anordnung ein Bild der restlichen Konzentrationsinhomogenitäten, über Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet¹⁵. Die charakteristische Form der Umrisse der zugehörigen Ätzgruben, die alle in dieselbe Richtung zu zeigen scheinen, ist auf die relativ flach gegen (111) gerichtete Lage der parallelen Versetzungslinien zurückzuführen, eine Orientierung, die in reinen Wismut- und Antimonkristallen nur ausnahmsweise auftritt.

Nach einer auf dem erwähnten Modell von Frank und van der Marve¹¹ basierenden Näherungsbeziehung¹³ ist im vorliegenden Fall der über größere Flächen gemittelten Versetzungsdichte von $10^4/\text{cm}^2$ eine durch Makroseigerung entstandener makroskopischer Konzentrationsgradient von 0,45 at-%/cm zuordnen. Das stimmt mit dem durch chemische Mikroanalyse erhaltenen Wert von 0,4 at-%/cm genügend genau überein. Dieser Gradient setzt sich im mikroskopischen Maßstab aus Teilen zusammen, die im Bereich quasihomogener Versetzungsverteilung aus ziemlich gleichmäßigen Konzentrationsänderungen, an Versetzungswänden dagegen aus Konzentrationssprüngen bestehen. Die quantitative Auswertung ergibt dabei für typische dichtere Versetzungsgruppen Konzentrationsunterschiede von 0,1 at-% und weniger auf einige Zehn μm . Für Ver-

setzungswände mit den hier gefundenen linearen Versetzungsdichten zwischen 210 und 1300/ cm folgen Konzentrationssprünge von 0,02 bis 0,2 at-%.

Die untersuchten Proben sind demnach im mikroskopischen Bereich nicht vollkommen homogen. Über noch bessere Kristalle, die im idealen Grenzfall versetzungsfrei zu sein hätten, ist jedoch bisher in der Literatur anscheinend nicht berichtet worden. Der Züchtung absolut homogener Kristalle steht im übrigen die Tatsache entgegen, daß bei binären Kristallen auch ohne äußere Störungen der Wachstumsmechanismus selbst bereits die Mikroverteilung der Komponenten beeinflußt¹². In diesem Zusammenhang ist auch darauf hinzuweisen, daß Bi-Sb-Kristalle anscheinend durch Temvern nicht homogenisiert werden können⁹.

4. Widerstandsmessung und Druckerzeugung

Zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zwischen $T = 4,2\text{ K}$ und 300 K diente ein im Eigenbau angefertigter aufheizbarer Einsatzkryostat¹⁶, der von einem Temperaturregler der Firma Oxford Instruments gesteuert wurde. Die Probe befand sich dabei in einer je nach Temperaturbereich verdünnten He-Gas-Atmosphäre in einem massiven Cu-Zylinder, der von außen über eine Widerstandswicklung aufgeheizt wird und von einem Vakuummantel umgeben ist. Dieser Einsatzkryostat befand sich in flüssigem He oder flüssigem N_2 . Die Temperatur wurde über 2 Thermoelemente im Cu-Zylinder und über einen Allen-Bradley-Kohle-Widerstand in 1 mm Entfernung von der Probe bestimmt. Widerstandsmessungen erfolgten erst, nachdem sich an allen Temperaturfühlern und damit an der Probe ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hatte.

Zur Magnetowiderstandsmessung unter Druck diente ein Druckzylinder mit 7 mm Innenbohrung, wie ihn Abb. 4 auf einem Stützring stehend zeigt. Sein Außendurchmesser war gegenüber der Zeichnung von 45 mm auf 35 mm reduziert worden, um ihn in einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kryostaten in die Bohrung ($\phi = 54\text{ mm}$) des Magneten einführen zu können.

Die Druckbombe ist eine Entwicklung des Instituts für Angewandte Physik der Universität Gießen. Über ihre Druckfestigkeit wurde an anderer Stelle berichtet¹⁷. Sie besteht aus einem dickwandigen Druckzylinder aus hochvergüteter Cu-Be-Legierung

(s. Abbildung 4). Im Druckvolumen befinden sich die Druckflüssigkeit, die eine Manganinspule und die Probe umschließt. Diese Meßkammer ist nach unten durch einen mittels einer Schraube eingepreßten konischen Stopfen abgedichtet. Die elektrischen

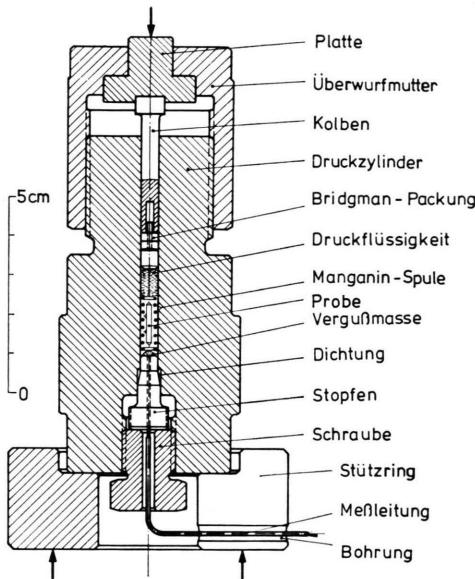


Abb. 4. Schnitt durch den Zylinder zur Erzeugung hydrostatischen Drucks.

Zuleitungen bestehen aus lackiertem Cu-Draht. Sie sind durch eine Bohrung durch diesen Stopfen geführt und mit einem Zweikomponentenkleber druckfest abgedichtet. In das obere Ende der Kammer ist ein geschliffener Kolben (Länge 4 cm, $\phi = 6$ mm) aus WIDIA-TH10(K10)-Material mit Bridgman-Packung eingepaßt, der mit einem Pilz aus Cu-Be-2-Bronze das Meßvolumen abschließt. Eine Überwurfmutter hält den Kolben nach Druckbelastung in der Stellung fest, die zum eingestellten Druckwert bei Raumtemperatur gehört. Als Druckflüssigkeit im Meßvolumen wird eine Mischung aus gleichen Teilen Pentan mit Iso-Pentan benutzt. Sie bleibt bei Raumtemperatur bis zum Druck von 60 kbar flüssig. Die Belastungsgrenze des Druckzylinders ist jedoch niedriger und liegt bei etwa 20 kbar.

Bei langsamer Abkühlung von etwa 3 h Dauer von Zimmertemperatur auf $T = 77$ K schmiegt sich die Druckflüssigkeit der Meßanordnung weich an und überträgt den Druck gleichförmig auf die Probe. Bei dieser Abkühlung nimmt der Druck um etwa 4 kbar ab. Die Gleichförmigkeit der Druckübertragung wird durch die im vorigen Abschnitt

erwähnten Versetzungsmessungen an den leicht verformbaren Bi-Sb-Proben bestätigt. Die Probe selbst wird direkt durch die insgesamt 4 Strom- und Potentialdrähte in der Meßkammer gehalten. Sie ist von einer lackisierten Manganinspule umgeben.

Die Druckbestimmung erfolgte über den Widerstand R (ca. 10 Ohm) der Manganinspule bei einer Stromstärke von 10 mA und einer Spannungsauflösung von $0,1 \mu\text{V}$. Dabei wird von der Beziehung

$$R(p) = R(p_0)(1 + y p) \quad (10)$$

ausgegangen mit einem bis zu $p = 20$ kbar nahezu linearen Druckkoeffizienten y . Der Wert y ($T = 300$ K) ist experimentell bestimmt worden¹⁸, der Wert y ($T = 77$ K) wurde daraus im Anschluß an Itskevich¹⁹ berechnet. Dabei ergab sich für die vor Benutzung jeweils künstlich gealterten Manganinspulen:

$$y(300 \text{ K}) = 2,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp}, \quad (11)$$

$$y(77 \text{ K}) = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kp}. \quad (12)$$

Die Genauigkeit der Druckbestimmung wird auf $\pm 3\%$ geschätzt.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der Frage zugewandt, inwieweit die magnetischen Eigenschaften der Druckbombe die magnetische Induktion am Probenort verändern. Eine Messung der magnetischen Induktion mit einer 1 cm langen Induktionsspule an Stelle der Probe an der Stirnseite des in der Druckbombe benutzten WIDIA-Zylinders ergab im Rahmen der auch bei den weiteren Versuchen erzielten Meßgenauigkeit keine Abweichung von der Leerinduktion. Eine genauere Messung mit einer Hallsonde an Stelle der Probe zwischen dem Cu-Be-2-Stopfen und dem WIDIA-Zylinder (Entfernung von einander 2,5 cm) bei $H = 300$ Oe zeigte eine Zunahme der Induktion um 5% gegenüber der Leerinduktion. Die Zunahme der Induktion am Probenort, die von den ferromagnetischen Einbauteilen des Druckzylinders verursacht wird, ist für alle angewandten Werte der Induktion kleiner als 10^{-2} T.

Die bei den Versuchen unter Druckbelastung beobachtete Verschiebung der Lage der Widerstands-extrema um Werte zwischen 0,1 und 4 T ist deshalb sicher nicht auf eine Zunahme der Induktion am Probenort zurückzuführen. Die Änderung der Induktion am Probenort bei Annäherung der Probe an den WIDIA-Zylinder mit wachsendem Druck ist auch im Gegensatz zu den oben erwähnten Verschiebungen eine monotone Funktion des Drucks und

wird hier nach den obigen Messungen maximal auf die Größenordnung von 10^{-3} T geschätzt.

Zur Messung des Magnetowiderstands der Proben unter Druck und im Temperaturbereich $63 \leq T \leq 77$ K befand sich die Druckbombe mit dem umgebenden Kryostaten in der Nutzbohrung ($\phi = 54$ mm) eines Bitter-Magneten der Hochmagnetfeldanlage der Physikalischen Institute der Technischen Universität Braunschweig. Mit diesem wassergekühlten Magneten wurde der Magnetfeldbereich bis zu $B = 15,3$ T für die Untersuchungen benutzt. Jede Messung wurde sowohl bei langsam ansteigendem als auch abfallendem Magnetfeld durchgeführt. Die Dauer des Anstiegs bzw. des Abfalls über 15 T betrug im allgemeinen 3 min. Unterschiede in den Meßergebnissen zwischen Feldanstieg und -abfall konnten nicht festgestellt werden. Die Temperatur des Tripelpunkts von Stickstoff ($T = 63,1$ K) wurde durch Abpumpen von flüssigem Stickstoff eingestellt.

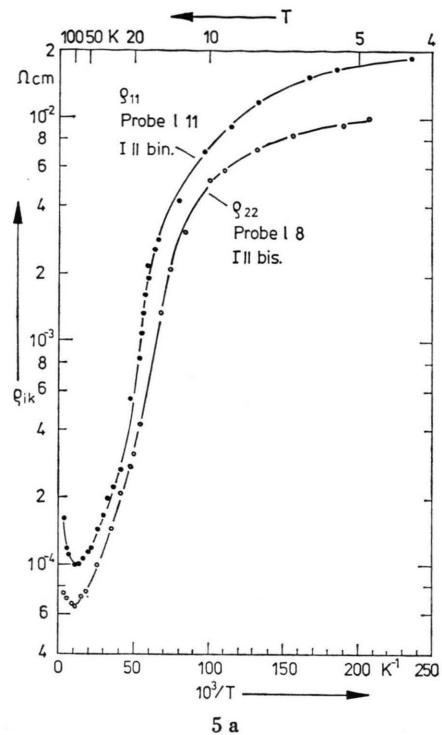
5. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Proben sowie Druckabhängigkeit des Magnetowiderstandes

Die Messung des spezifischen Widerstandes ρ der Proben 111 (5,4₇ at-% Sb) und 18 (6,3₃ at-% Sb) ergab einen Abfall um etwa den Faktor 300 von $T = 4,2$ K bis 100 K (Abbildung 5). Das ist eindeutig halbleitendes Verhalten in Übereinstimmung mit Magnetoreflexionsmessungen²⁰, steht jedoch in Widerspruch zu anderen Widerstandsmessungen¹, nach denen der halbleitende Bereich erst oberhalb 7–8 at-% Sb einsetzen soll.

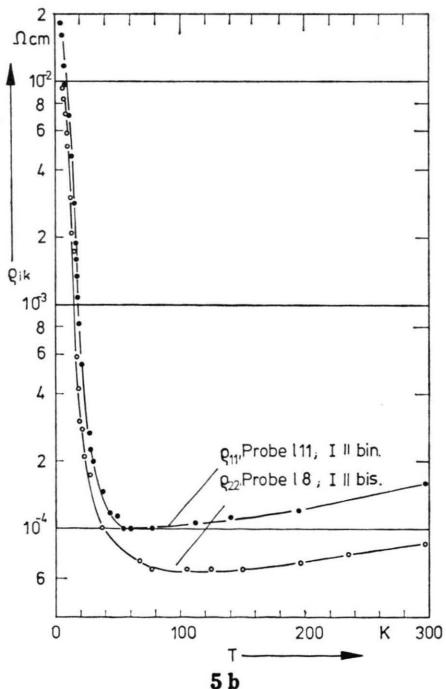
Es sei deshalb besonders darauf hingewiesen, daß offensichtlich die diesbezüglichen unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur mit der Genauigkeit der Probenanalyse im Zusammenhang stehen, worauf auch schon andere Autoren, z. B. Brandt und Svitova¹, aufmerksam gemacht haben.

Probenzusammensetzungen, die nur durch Analyse benachbarter Stücke bestimmt wurden, sind bei den in einkristallinen Bi-Sb-Legierungen möglichen Inhomogenitäten mit Vorsicht zu bewerten. Angaben, die sich nur auf die Einwaage der bei der Legierungsbildung benutzten Legierungskomponenten beziehen, haben im allgemeinen nur orientierenden Charakter.

Wie schon erwähnt, wurde die 13 mm lange Probe 111 in Teilstücke gesägt und die Angabe von $x = 5,4_7$ at-%-Gehalt ist der gewichtete Mittelwert der 4



5 a



5 b

Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes ρ an $\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_{5,5}$ (Probe 18) und $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$ (Probe 111). Zur Verdeutlichung des Verlaufs in den verschiedenen Temperaturbereichen ist die Kurve sowohl über $1/T$ (Abb. 5 a) als auch über T (Abb. 5 b) aufgetragen.

zwischen den beiden Potentialabgriffen (Entfernung 5,5 mm) befindlichen Teilstücke. Insgesamt folgt aus den hier vorliegenden Ergebnissen, daß $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ -Legierungen mit

$$x = 5,4 \pm 0,2 \text{ at-\% Sb} \quad (13)$$

Halbleiter sind.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Proben wurde in üblicher Weise mit Hilfe der Beziehung

$$\varrho(T) = \varrho(0) \exp\{E_g/2kT\} \quad (14)$$

zur Bestimmung der Energielücke E_g benutzt. Es ergab sich

$$\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_{5,5}: E_g = 6,94 \text{ meV}, \quad (15)$$

$$\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}: E_g = 7,64 \text{ meV}. \quad (16)$$

Dabei wurde die Steigung der Kurven im Bereich $T \geq 20 \text{ K}$ zugrunde gelegt ($kT \geq 1,7 \text{ meV}$). Eine Auswertung solcher Widerstandsverläufe zur Bestimmung der Energielücke ist problematisch. Es erscheint sinnvoll, nur die Steigung in einem solchen Temperaturbereich zu benutzen, in dem die thermische Anregung der Ladungsträger über die Energielücke hinweg der dominierende Mechanismus ist, der das Widerstandsverhalten bestimmt. Die so ermittelten Energielücken der Proben 111 und 18 stimmen sehr gut mit dem aus Magnetoreflexion ermittelten Verlauf von E_g als Funktion des Sb-Gehalts überein²⁰.

Die Untersuchung des longitudinalen Magnetowiderstandes der beiden Proben 111 und 18 ergab

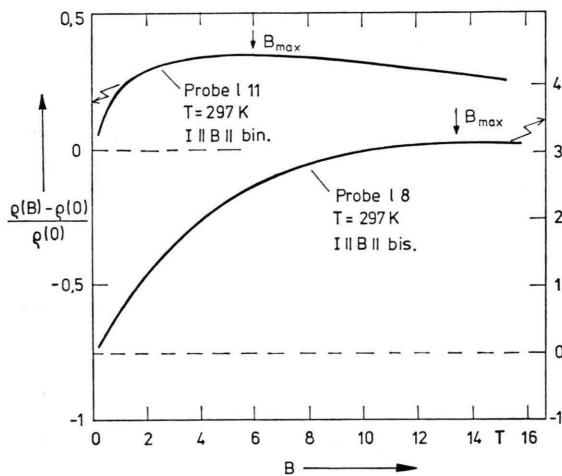


Abb. 6. Magnetische Widerstandsänderung von $\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_5$ (Probe 1 11) bei Zimmertemperatur (B = magnetische Induktion).

bereits bei Zimmertemperatur $T = 297 \text{ K}$ einen Übergang in die differentiell negative magnetische Widerstandsänderung (Abb. 6) bei $B_{\max} = 6 \text{ T}$ bzw. $B_{\max} = 13,5 \text{ T}$. Bei Probe 1 11, die eine kleinere Energielücke als Probe 18 besitzt, ist dies sehr deutlich erkennbar. Diese Abweichung von der zu erwartenden Sättigung kann bereits als der Einfluß einer Bandverschiebung im Magnetfeld interpretiert werden.

Bei $T = 77 \text{ K}$ trat an der bisektrisch orientierten Probe 18 bei $B_{\max 1} = 0,46 \text{ T}$ der Übergang zur differentiell negativen Widerstandsänderung auf (s. Abb. 7) mit einem anschließenden charakteristi-

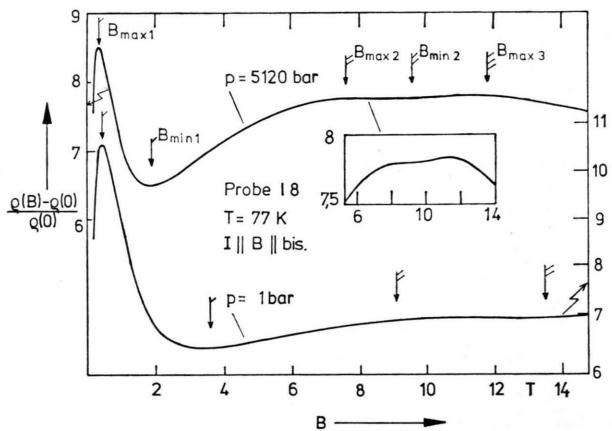


Abb. 7. Magnetische Widerstandsänderung von $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$ bei zwei verschiedenen Druckwerten p .

schen Verlauf, wie er bei $T = 4,2 \text{ K}$ als Übergang vom Halbleiter zum Quasimetall interpretiert wird³. Die sich dem ersten Maximum ausschließenden schwachen Magnetowiderstandosillationen, die als Schubnikow-de Haas-Effekt interpretiert werden, verschieben sich mit wachsendem Druck zu niedrigeren Feldstärken. In Abb. 7 ist das am Beispiel $p = 5120 \text{ kbar}$ erkenntlich.

Deutlicher wird dies in Abb. 8, in der für verschiedene Druckwerte die Werte der magnetischen Induktion aufgetragen sind, bei der die Extremwerte des Magnetowiderstandes auftreten. $B_{\max 1}$ wird in der Literatur auch als B_{kritisch} bezeichnet und als kritische Größe des Übergangs zum quasimetallischen Zustand angesehen²¹. Insgesamt ergibt sich eine Abnahme der Induktionswerte, bis sich etwa bei $p_k = 5,5 \text{ kbar}$ ein Minimum einstellt, bei dem sich nach den erwähnten Modellvorstellungen die Bänder L_c und L_v spiegeln und wieder auseinanderlaufen sollten (dieser Vorgang ist in Abb. 1

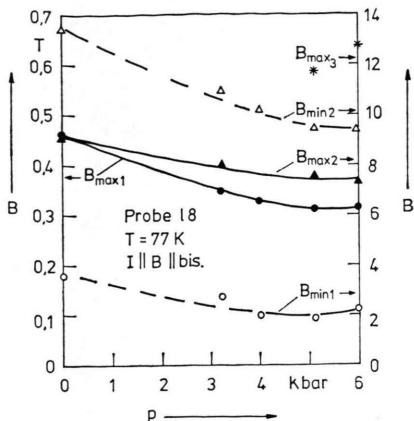


Abb. 8. Lage der Extremwerte der Magnetowiderstandoszillationen von $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$ in Abhängigkeit vom Druck (vgl. Abbildung 7). (Die Extremwerte für $p=0$ verschoben sich nach Druckentlastung um ca. $-0,02 \text{ T}$.)

vereinfacht als Überkreuzen dargestellt, da bei der Spiegelung beide Bänder ihre ψ -Funktion vertauschen).

An der binär orientierten Probe 111 wurde bei $T = 63 \text{ K}$ ein ähnliches Verhalten gemessen. Abbildung 9 zeigt den Verlauf des Magnetowiderstandes bei verschiedenem Druck. Der Übersichtlichkeit halber ist als Ordinate hier $\varrho(p, B) - \varrho(p, B=0)$ gewählt [$\varrho(p, B=0)$ kann der Abb. 11 entnommen

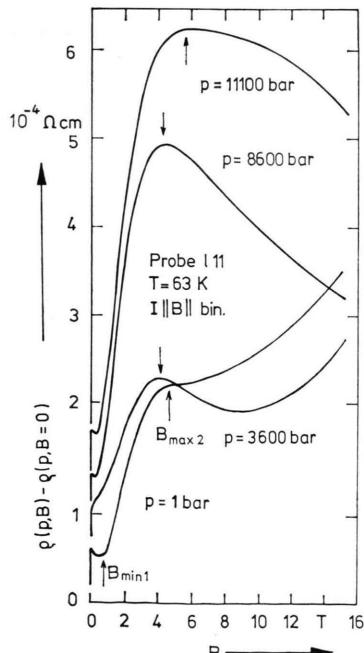


Abb. 9. Reduzierter Magnetowiderstand von $\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_5$ bei verschiedenen Druckwerten. [$\varrho(p, B=0)$ kann der Abb. 11 entnommen werden].

werden]. Die Kurvenverläufe zeigen Ähnlichkeit mit den von anderen Autoren bei $T = 4,2 \text{ K}$ für $\text{Bi}_{92,9}\text{Sb}_{7,1}$ gemessenen (s Ref.³, Abb. 22 und 23).

Das erste Minimum für Probe 111 liegt bei etwa $B = 0,1 \text{ T}$ und damit entsprechend der geringeren Sb-Konzentration bei einem kleineren Wert als bei Probe 18. Seine Lage war leider zu ungenau auszuwerten, um als Charakteristikum dienen zu können. Das erste Minimum und das zweite Maximum lassen jedoch deutlich erkennen, daß zunächst eine Verschiebung zu niedrigen, dann dagegen zu höheren Feldern stattfindet. Das entspricht genau einer Spiegelung der Bänder L_c und L_v .

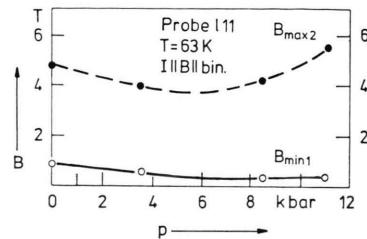


Abb. 10. Lage der Extremwerte der Magnetowiderstandoszillationen von $\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_{5,5}$ in Abhängigkeit vom Druck p .

Abbildung 10 enthält den Verlauf der Extremwerte in Abhängigkeit vom Druck. Da der Druckzylinder vorzeitig undicht wurde, liegen wenige Druckeinstellungen vor, so daß es schwierig ist, den kritischen Druck p_k festzulegen. Da sich $B_{\min 1}$ nur wenig ändert, wird $B_{\max 2}$ benutzt. Danach ergibt sich ungefähr $p_k = 6,0 \text{ kbar}$.

Aus E_g und p_k folgt für die Proben 111 und 18 eine Änderung der Energielücke mit dem Druck von etwa:

$$\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_{5,5} (T = 77 \text{ K}) : \quad (17) \\ dE_g/dp = -1,16 \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar},$$

$$\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3} (T = 63 \text{ K}) : \quad (18) \\ dE_g/dp = -1,39 \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar}.$$

Die Genauigkeit wird auf $\pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar}$ geschätzt. Vergleichbare Meßergebnisse für diesen Temperaturbereich liegen nicht vor. Für $T = 4,2 \text{ K}$ und $x = 7 \text{ at.\% Sb}$ wurde $dE_g/dp = (-2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ eV/bar}$ gemessen³.

Es bleibt noch zu diskutieren, von welchen Ladungsträgern die beobachteten SdH-Oszillationen der halbleitenden Proben stammen können. Aus dem Bändermodell in Abb. 1 ist ersichtlich, daß das L_c -Band von den Valenzbändern L_v und T nahe $x = 5 \text{ at.\% Sb}$ nur durch sehr kleine Energielücken ge-

trennt ist. Im hier untersuchten Temperaturbereich stehen deshalb durch thermische Anregung Elektronen und Löcher aus den Bändern L_c , L_v und T zur Verfügung. Der Absolutbetrag der Verschiebung des T-Bandes unter Druck ist geringer als der des L_c -Bandes³. Deshalb verringert sich mit zunehmendem Druck zunächst sowohl $E_g(L_c, T)$ als auch $E_g(L_c, L_v)$, bis beim kritischen Druck die L-Bänder gespiegelt werden und beide Energielücken wieder auseinanderlaufen. Diese druckinduzierte Verschiebung der Energielücken verändert auch die Zahl der thermisch angeregten Ladungsträger und damit den Abstand des Fermi-Niveaus von der jeweiligen Bandkante. Hinzu kommt eine Veränderung der Zweibandwechselwirkung zwischen den L-Bändern, die auch zu einer magnetfeldabhängigen SdH-Periodenlänge führen kann²², worauf hier nicht weiter eingegangen werden soll. Das Auftreten eines druckabhängigen Minimums von B_{\max} und B_{\min} (Abb. 8 und 10) ist jedoch nur durch eine Annäherung und Spiegelung der L-Bänder zu erklären. Dabei bleibt offen, welche Ladungsträgersorte die beobachteten Oszillationen verursacht.

Der unterschiedliche Verlauf der Magnetowiderstandskurve der Proben 18 (Abb. 7) und 111 (Abb. 9) weist auf eine zusätzliche Deutungsmöglichkeit hin, falls er nicht allein auf geringfügige unterschiedliche Fehlorientierung der Proben im Magnetfeld (Nichtparallelität zwischen Strom- und Magnetfeldrichtung) zurückzuführen ist. Es ist möglich, daß die geringere Absenkung des Magnetowiderstandes in der Probe mit kleinerem Sb-Gehalt auf eine durch das Magnetfeld hervorgerufene Überlappung des L_c -Bandes mit dem direkt darunter liegenden T-Band (s. Abb. 1) zurückzuführen ist, wodurch ein Übergang in den halbmetallischen Zustand erfolgt. In der Probe mit dem höheren Sb-Gehalt ist wahrscheinlich das L_v -Band bereits über das T-Band gestiegen. Im Magnetfeld wird das Widerstandsverhalten dann hauptsächlich durch die Annäherung der L-Bänder bestimmt, wobei der Übergang in den quasimetallischen („gapless“) Zustand erfolgt³. Diese Deutung erklärt auch die unterschiedliche Größe von dE/dp für beide Proben. Bei Probe 111 wäre die mit der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bestimmte Energielücke demnach $E_g(L_c, T)$ und bei Probe 18 $E_g(L_c, L_v)$ *.

Die Druckabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Proben bei $B=0$ T ist in Abb. 11 aufgetragen. Es fällt auf, daß in diesem Druckbereich

kein Minimum des Widerstandes auftritt, wie es bei tiefen Temperaturen um $T = 4,2$ K für Druckwerte in der Nähe p_k beobachtet wird. Es ist jedoch möglich, daß die Meßpunkte nicht dicht genug liegen,

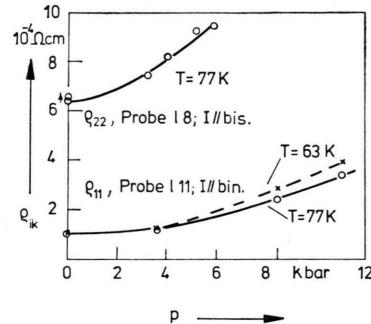


Abb. 11. Spezifischer Widerstand φ von $\text{Bi}_{94,5}\text{Sb}_{5,5}$ (Probe 111) und $\text{Bi}_{93,7}\text{Sb}_{6,3}$ in Abhängigkeit vom Druck p .

um ein solches Minimum nachzuweisen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß in dem untersuchten Temperaturbereich ein solches druckabhängiges Minimum viel weniger ausgeprägt sein kann, da bereits alle Ladungsträger thermisch aktiviert sind und der Leitungsmechanismus überwiegend durch Streumechanismen bestimmt wird. Auch das erste Minimum in der magnetischen Widerstandsänderung ist ja viel geringer ausgeprägt als bei tiefen Temperaturen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Magnetowiderstandsmessungen an halbleitendem $\text{Bi}_{100-x}\text{Sb}_x$ ($x = 5,4$ und $6,3$ at-% Sb) ergeben bei $T = 297$ K, 77 K und 63 K einen Übergang zur differential negativen magnetischen Widerstandsänderung analog zu dem von anderen Autoren bei tieferen Temperaturen um $T = 4,2$ K beobachteten Halbleiter-Halbmétall bzw. Halbleiter-Quasimetall-Übergang. In diesem Bereich treten Magnetowiderstandsoszillationen auf, die als Schubnikow-de Haas-Effekt interpretiert werden. Die druckabhängige Verschiebung der Lage der Extrema erfolgt in Übereinstimmung mit der Modellvorstellung über Annäherung und Spiegelung des Leitungsbandes L_c und des Valenzbandes L_v .

* Die in der vorliegenden Arbeit vorgenommenen Interpretationen stehen weitgehend im Einklang mit der Bandstruktur, wie sie für Bi-Sb-Legierungen in den Arbeiten von Brandt und Mautoren (s. 1, 3, 21 und dort angegebene Zitate) sowie anderer Autoren (z. B. 20) ermittelt wurde. Im Gegensatz dazu und zu Abb. 1 steht eine Arbeit von Fenton, Jan und Karlsson²³, nach denen die Energielücke der halbleitenden Bi-Sb-Legierungen bei 7 at-% Sb beginnt, bis 12 at-% Sb-Gehalt auf nur 1,5 meV ansteigt und durch den Abstand der Bänder L_c und T bestimmt wird.

Herrn Prof. Dr. E. Saur, Universität Gießen, danken wir für anregende Diskussionen und für die Anfertigung der Druckzylinder in seiner Institutswerkstatt. Ebenso dankbar sind wir Herrn Prof. Dr. O. Rüdiger, Krupp-Forschungsinstitut Essen, daß er uns die Kolben für die Druckzylinder aus WIDIA-Material zur Verfügung stellte. Herrn Prof. Dr. E. Justi danken wir sehr für die Möglichkeit, diese

Untersuchungen in der Hochmagnetfeldanlage der Physikalischen Institute und in seinem Institut für Technische Physik der TU Braunschweig durchführen zu können, sowie für sein ständiges Interesse an ihrem Fortgang. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

- ¹ N. B. Brandt and E. A. Svistova, *J. Low Temp. Phys.* **2**, 1 [1970].
- ² J. P. Dismukes, R. J. Pfaff, R. T. Smith, and R. Ulmer, *J. Chemical and Engineering Data* **13**, 317 [1968].
- ³ N. B. Brandt, Ya. G. Ponomarev, and S. Chudinov, *J. Low Temp. Phys.* **8**, 369 [1972].
- ⁴ G. A. Baraff, *Phys. Rev.* **137**, A 842 [1965].
- ⁵ D. Schneider, *Solid State Comm.* **7**, 1167 [1969].
- ⁶ D. Schneider, R. Kruse, and H. Neubauer, *Verhandl. DPG (VI)* **8**, 291 [1973]; *Wiss. Ber. HMFA Braunschweig I*, 31 [1973].
- ⁷ M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York 1958, 2nd Ed., p. 333.
- ⁸ W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers, *Acta Met.* **1**, 428 [1953]; W. A. Tiller, *The Art and Science of Growing Crystals*, J. J. Gilman Ed., John Wiley and Sons, New York 1963, Chapter 15.
- ⁹ W. M. Yim and J. P. Dismukes, *Crystal Growth*, Proc. Intern. Conf. Crystal Growth (Boston 1966), Pergamon Press, New York 1967, p. 187.
- ¹⁰ K. M. Kim, A. F. Witt, and H. C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1218 [1972].
- ¹¹ F. C. Frank and J. H. van der Merve, *Proc. Roy. Soc. London A* **198**, 205 [1949]; J. H. van der Merve, *Surface Science* **31**, 198 [1972].
- ¹² W. A. Tiller, *Principles of Solidification*, in: *The Art and Science of Growing Crystals*, J. J. Gilman Ed., John Wiley and Sons, New York 1963, p. 303.
- ¹³ R. Kruse, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁴ L. C. Lovell and J. H. Wernick, *J. Appl. Phys.* **30**, 234 [1959].
- ¹⁵ R. Kruse, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹⁶ G. Büsing, Diplomarbeit Braunschweig 1974.
- ¹⁷ H. Neubauer, *Exp. Technik d. Physik XX*, 321 [1972].
- ¹⁸ H. Neubauer, Dissertation Gießen 1968.
- ¹⁹ E. S. Itskevich, *Cryogenics* **7**, 359 [1964].
- ²⁰ E. J. Tichovolsky and J. G. Mavroides, *Solid State Communications* **7**, 927 [1969].
- ²¹ N. B. Brandt, H. Dittmann, Ya. G. Ponomarev, and S. M. Chudinov, *Soviet Physics JETP Letters* **11**, 160 [1970]; *ZhETF Pis. Red.* **5**, 250 [1969].
- ²² D. Schneider, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²³ E. W. Fenton, J.-P. Jan, and Å. Karlsson, *J. Low Temp. Phys. (GB)* **3**, 147 [1970].