

# Untersuchung der intermetallischen Verbindung $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ sowie der festen Lösungen $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ hinsichtlich ihrer Eignung als Material für Halbleiter-Thermoelemente

Von ULRICH BIRKHOLZ \*

Aus dem Laboratorium der Zentralwerksverwaltung der Siemens-Schuckertwerke AG, Nürnberg  
(Z. Naturforschg. 13 a, 780–792 [1958]; eingegangen am 20. Juni 1958)

Ziel dieser Arbeit war die Auffindung, Herstellung und Erprobung von p- und n-halbleitendem thermoelektrischem Material von maximaler Leistung nach neuen theoretischen Gesichtspunkten.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf die intermetallische Verbindung  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sowie die Mischkristalle  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , die nach dem BRIDGMAN-Verfahren („Normal Freezing“) hergestellt waren. Der bekannte Mangel an gutem n-leitendem Material konnte durch Invertierung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in den n-Typus behoben werden. Solches geeignet dotiertes n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zeigte sogar bessere thermoelektrische Eigenschaften als  $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_x$ . Beim p-Typus dagegen konnte durch Übergang von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zu  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  eine wesentliche Verbesserung erzielt werden. Optimal war die Zusammensetzung  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ , die in Kombination mit dem erwähnten n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  die Effektivität  $= 2,1 \cdot 10^{-3}$  Grad<sup>-1</sup> erreichte, äquivalent einer maximalen PELTIER-Abkühlung um 80°.

Auch auf pulvermetallurgischem Wege wurden verschiedene Präparate hergestellt und die Änderungen der Eigenschaften hierbei studiert. Bemerkenswert war die Verminderung der Gitterwärmeleitfähigkeit, die allerdings durch eine Abnahme der Beweglichkeit kompensiert wird. Überraschend war ferner die Verminderung der Defektelektronenkonzentration, die bei schwach p-leitendem Material sogar zu Invertierung führte.

Die praktische Erprobung der Thermoelemente erfolgte durch die Messung der maximalen PELTIER-Kühlung im Hochvakuum. Hierbei konnten durch Ultraschall-Lösung der kalten Lötstellen deren Kontaktwiderstände derartig vermindert werden, daß praktisch die volle berechnete kritische Abkühlung erzielt werden konnte. Auf diese Weise wurde erstmals die aus den physikalischen Daten der entwickelten Werkstoffe berechnete kritische Abkühlung um 80° erreicht.

Die technische Ausnutzung der thermoelektrischen Effekte, die bereits vor 130 Jahren entdeckt wurden<sup>1–3</sup>, behandelte zuerst ALLENKIRCH<sup>4</sup> in den Jahren 1909–1912. Da jedoch zu dieser Zeit nur metallische Werkstoffe mit sehr kleinen Thermokräften bekannt waren, erschien die praktische Ausnutzung der Thermoelektrizität wenig aussichtsreich.

Erst die Ergebnisse der Halbleiterforschung ermöglichen systematische Arbeiten zur Verbesserung der thermoelektrischen Materialien. So wurden von TELKES<sup>5</sup> 1947 verschiedene intermetallische Verbindungen experimentell untersucht.

Die entscheidenden Fortschritte wurden auf Grund der Untersuchungen erzielt, die seit 1947 von der Braunschweiger Schule unter Leitung von JUSTI

durchgeführt wurden<sup>6–16</sup>. JUSTI und SCHOTTKY schlugen die Verwendung von Störstellenhalbleitern vor, deren Störstellenkonzentration so einzustellen ist, daß der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit etwa den Betrag der Gitterwärmeleitfähigkeit erreicht. Sie zeigten ferner, daß man aus dem gleichen Halbleitermaterial durch verschiedene Dotierung beide Thermoelementschenkel herstellen kann. GEHLHOFF, JUSTI und KOHLER erweiterten 1950 die ALLENKIRCHSche Theorie auf nichtzylindrische Thermoelementschenkel unter Berücksichtigung des Kontaktwiderstandes. Weitere Braunschweiger Arbeiten beschäftigten sich mit dem Einfluß des Kristallgefüges; es wurden Thermoelemente sowohl im einkristallinen Zustand als auch nach Herstellung durch Pressen und Sintern

\* Z. Zt. Siemens-Schuckertwerke AG., Abt. ZW/LS Nürnberg, Katzwanger Str. 150.

<sup>1</sup> T. J. SEEBECK, Abh. Kgl. Wiss. Akad. Berlin 1822/23, S. 265.

<sup>2</sup> J. C. A. PELTIER, Ann. Chim. Phys. 56, 371 [1834].

<sup>3</sup> W. THOMSON, Math. Phys. Papers 1, 232 u. 266; 2, 192, Cambridge 1882.

<sup>4</sup> E. ALLENKIRCH, Phys. Z. 10, 560 [1909]; 12, 920 [1911]; Z. ges. Kälteind. 19, 1 [1912].

<sup>5</sup> M. TELKES, J. Appl. Phys. 18, 1116 [1947].

<sup>6</sup> E. JUSTI, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1948.

<sup>7</sup> F. E. CIRCLER, Diplomarbeit, Braunschweig 1948.

<sup>8</sup> P. O. GEHLHOFF, Diplomarbeit, Braunschweig 1949.

<sup>9</sup> P. O. GEHLHOFF, E. JUSTI u. M. KOHLER, Abh. Braunschw. Wiss. Ges. 2, 149 [1950].

<sup>10</sup> E. JUSTI u. G. LAUTZ, Z. Naturforschg. 7 a, 191 und 602 [1952].

<sup>11</sup> E. JUSTI u. G. LAUTZ, Abh. Braunsch. Wiss. Ges. 4, 167 [1952].

<sup>12</sup> H. BRUNS, Diplomarbeit, Braunschweig 1953.

<sup>13</sup> E. JUSTI, Kältetechnik 5, 150 [1953].

<sup>14</sup> U. BIRKHOLZ, Diplomarbeit, Braunschweig 1956.

<sup>15</sup> E. JUSTI u. G. LAUTZ, Referat Physikertagung, Heidelberg 1957.

<sup>16</sup> G. BERGMANN, Diplomarbeit, Braunschweig 1957.



untersucht. Experimentell konnten JUSTI und LAUTZ bereits 1951 Temperaturdifferenzen von mehr als 20° erzeugen.

In den Jahren 1954/55 erreichten GOLDSMID und DOUGLAS<sup>17, 18</sup> durch Verbesserung der schon 1910 von HAKEN untersuchten Verbindung Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Temperaturdifferenzen von etwa 40°. Die intensiven russischen Arbeiten unter Leitung von JOFFE<sup>19</sup> brachten einen weiteren Fortschritt: Feste Lösungen intermetallischer Verbindungen ermöglichen JORDANISCHWILI und STILBANSS<sup>20</sup> 1956 eine Abkühlung um etwa 70°. Allerdings wird in der entsprechenden Veröffentlichung nicht die Zusammensetzung des verwendeten Materials mitgeteilt.

Halbleiterthermoelemente dieser Qualität gestatten bereits heute den Bau von technischen Kühlaggregaten ohne bewegliche Teile und ohne Kältemittel (Kühlschränke, Klimaanlagen, Thermostate) mit günstigen Leistungsziffern<sup>21</sup> und von thermoelektrischen Generatoren mit über 5% Wirkungsgrad.

Wegen der Gesichtspunkte der phänomenologischen und elektronentheoretischen Behandlung muß auf die angegebene Literatur verwiesen werden. Erwähnt seien nur folgende Ergebnisse der Theorie: Für die Güte eines thermoelektrischen Materials (große Kälteleistungsziffer bei der elektrothermischen Kühlung, großer Wirkungsgrad bei der thermoelektrischen Stromerzeugung) ist neben hoher differentieller Thermokraft  $\alpha$  und elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  eine minimale Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  anzustreben. Diese Forderungen lassen sich derart präzisieren, daß die sogenannte Effektivität  $z = \alpha^2 \sigma / \kappa$  einen möglichst großen Wert annehmen soll. Ein anschauliches Maß für die Wirksamkeit eines Thermoelements ist die maximal erzielbare Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\max}$ , die sich aus der Beziehung

$$\Delta T_{\max} = T_k^2 \cdot z / 2$$

( $T_k$  Temperatur der kalten Lötstelle)

errechnet.

Bei gegebenem Grundmaterial wird maximale Effektivität erreicht, wenn die Dotierung so gewählt wird, daß die Thermokraft die von SCHOTTKY und

PISSARENKO angegebene Bedingung erfüllt:

$$\alpha = 172 (1 + \kappa_e / \kappa_G) \mu\text{V}/\text{Grad}$$

( $\kappa_e$  elektronische Wärmeleitfähigkeit,  $\kappa_G$  Gitterwärmeleitfähigkeit).

Für die Auswahl des Grundmaterials existieren bisher lediglich einige halbempirische Regeln: Das Verhältnis der Beweglichkeit  $\mu$  zur Gitterwärmeleitfähigkeit  $\kappa_G$  soll möglichst groß sein. Niedrige Gitterwärmeleitfähigkeit ist zu erwarten für Stoffe mit niedriger DEBYE-Temperatur, d. h. bei schweren und schwach gebundenen Molekülen<sup>21-24</sup>. Durch Einbau von geeigneten Neutralatomen oder durch Bildung fester Lösungen (Mischkristalle) kann das Verhältnis  $\mu / \kappa_G$  erhöht werden, da die Elektronen auf Grund ihrer längeren Wellenlänge weniger gestreut werden als die Phononen.

Die Wirkung der Dotierung sowie das Verhalten der Beweglichkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit waren daher Hauptgegenstand der vorliegenden experimentellen Untersuchungen am Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und seinen festen Lösungen mit Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> und Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

## 1. Bestimmung der thermoelektrischen Kenndaten

### 1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde auf übliche Art durch Messung der Potentialdifferenz an den mit Gleichstrom belasteten Proben bekannter Geometrie bestimmt, wobei eine etwa überlagerte Thermospannung berücksichtigt wurde. Zur Spannungsmessung diente ein 5-stufiger DIESSELHORST-Kompensator, der auch bei sämtlichen anderen elektrischen Messungen (Thermospannung, HALL-Spannung) Verwendung fand. Die Homogenität der Präparate wurde in einem Manipulator gemessen, der verstellbare Potentialabgriffe besaß.

### 1.2 Thermokraft

Zur Bestimmung der differentiellen Thermokraft wurden die Probestäbchen zwischen zwei im Vakuum befindliche Kupferelektroden von etwa 10 bis 15 Grad

<sup>17</sup> H. J. GOLDSMID u. R. W. DOUGLAS, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 386 [1954].

<sup>18</sup> H. J. GOLDSMID, J. Electronics **1**, 218 [1955].

<sup>19</sup> A. F. JOFFE, Halbleiterthermoelemente, Moskau-Leningrad 1956.

<sup>20</sup> JE. JORDANISCHWILI u. L. Ss. STILBANSS, Zurn. Techn. Fiz. **26**, 482 und 945 [1956].

<sup>21</sup> A. F. JOFFE, L. Ss. STILBANSS, JE. K. JORDANISCHWILI u. T. Ss. STAWITZKAJA, Elektrothermische Kühlung, Moskau-Leningrad 1956.

<sup>22</sup> H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. B **67**, 360 u. 599 [1954].

<sup>23</sup> A. W. u. A. F. JOFFE, Zurn. Techn. Fiz. **24**, 1910 [1954].

<sup>24</sup> A. W. u. A. F. JOFFE, Dokl. Akad. Nauk SSSR **98**, 757 [1954].

Temperaturunterschied eingespannt; die Temperatur der Elektroden wurde durch Thermostate geregelt. Zur Messung wurden Kupfer-Konstantan-Thermoelemente von 0,05 mm Durchmesser verwendet, deren Meßlötstellen mit Hilfe von feinen verzinnten Kupferschlingen an den schlecht lötbarsten Proben angebracht waren. Die Kupferdrähte der Thermoelemente dienten gleichzeitig zur Messung der Thermospannung an der Probe.

Die Messungen ergaben, daß sich für die beiden Richtungen des Wärmestroms häufig mehr oder weniger verschiedene Werte der Thermokraft errechneten. Offenbar ist dies auf eine gewisse Inhomogenität der Proben und ein nichtlineares Temperaturgefälle im Stäbchen infolge Wärmeabstrahlung zurückzuführen. Daher wurde stets der Mittelwert bestimmt.

### 1.3 Wärmeleitfähigkeit

Nach der von DIESSELHORST<sup>25</sup> angegebenen Absolutmethode wurde die WIEDEMANN-FRANZ-LORENZsche Zahl  $L = \alpha/\sigma T$  und gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit gemessen, so daß die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden konnte.

Das Prinzip der Methode beruht auf der Messung der Temperatur- und Potentialverteilung an einem elektrisch erwärmten Leiter.

Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird erschwert durch das Auftreten eines inneren PELTIER-Effekts bei Proben, die hinsichtlich der Thermokraft nicht völlig homogen sind, sowie durch Wärmeverluste infolge Abstrahlung. Der innere PELTIER-Effekt läßt sich durch Umpolen oder Verwendung von Wechselstrom ausschalten, während die Strahlungsverluste am besten mit Hilfe eines Vorversuchs ohne Belastungsstrom abgeschätzt werden können: Die Probenenden werden auf etwa 50–70 °C erwärmt, wobei sich in der Mitte eine tiefere Temperatur einstellt. Aus dieser Temperaturverteilung kann nach Lösung einer entsprechenden Differentialgleichung das Verhältnis von relativem Emissionsvermögen zur Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden.

### 1.4 HALL-Konstante

Die HALL-Konstante  $R_H$  wurde im Magnetfeld von 6 KG gemessen, wobei die Richtung des Belastungsstroms parallel zu den Spaltflächen der Kristalle war. Um Thermospannungen und Unsymmetrien der Potentialabgriffe zu eliminieren, wurde sowohl das

Magnetfeld als auch der Belastungsstrom während der Messung umgepolzt.

Zur Berechnung der Ladungsträgerkonzentration konnte mit genügender Genauigkeit die für klassische Valenzhalbleiter im Gitterstreuungsgebiet mit nur einer Ladungsträgersorte gültige Formel benutzt werden:

$$R_H = \frac{3\pi}{8} \frac{1}{n e}.$$

## 2. Herstellung der Präparate

### 2.1 Diskussion des Reinheitsgrades

Wie in 5.1 gezeigt wird, sind zur Erzielung maximaler Effektivitäten Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  erforderlich. Die zur Herstellung der Präparate verwendeten Substanzen können also einen Gehalt von etwa  $10^{18}$  Fremdatomen besitzen, ohne die Eigenschaften der Thermoelementschenkel wesentlich zu beeinflussen. Außerdem ist die optimale Konzentration der Ladungsträger keine kritische Bedingung, so daß gewisse Schwankungen im Reinheitsgrad zugelassen werden können. Die höchstzulässige Verunreinigungskonzentration dürfte danach etwa  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  Gewichtsprozent betragen. Damit liegen die Verhältnisse für Halbleiterthermoelemente bedeutend günstiger als bei Gleichrichtern, Transistoren und HALL-Generatoren, bei denen durch Zonenschmelzen die Störstellenkonzentration auf mindestens  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  herabgedrückt werden muß. Wir verwendeten zur Herstellung der Schmelzen folgende Substanzen:

- I. Wismut, spektralrein, 99,999% Firma Johnson, Matthey & Co., London.
- II. Tellur, spektralrein, 99,999% Firma Johnson, Matthey & Co., London.
- III. Wismut, 99,95% Firma Dr. Franke, Frankfurt/M.
- IV. Tellur, 99,7% Firma Dr. Franke, Frankfurt/M.
- V. Wismut, 99,95% Firma Schuchardt GmbH & Co., München.
- VI. Selen, chemisch rein, Firma Riedel de Haen AG.
- VII. Antimon, chemisch rein, Siemens-Schuckertwerke AG., Forschungslabor Erlangen.

Die am meisten verwendeten Substanzen III und IV wurden spektroskopisch geprüft mit folgendem Ergebnis:

	Wismut (Nr. III)	Tellur (Nr. IV)
Ag	0,02	0,001
Cu	0,0005	0,006
Mg	0,003	0,001
Pb	0,04	—
Si	0,05	0,004
Sn	—	0,04
	0,1135	0,052

<sup>25</sup> H. DIESSELHORST, Z. Instrumentenkunde 22, 115 [1902].

Die Verunreinigungskonzentrationen sind in Gewichtsprozent angegeben.

## 2.2 Herstellung durch Normal-Freezing

Die Präparate wurden durch stöchiometrisches Zusammenschmelzen der Komponenten einschließlich der jeweiligen Dotierungen in hochevakuierten abgeschmolzenen Quarzampullen von 5 bis 10 mm Ø hergestellt. Die Ausgangsstoffe wurden zuvor durch Umschmelzen von Oxyden und adsorbierten Gasen befreit. Das Schmelzgut wurde in einem Ofen einige Stunden lang flüssig gehalten, wobei zur besseren Durchmischung die Ampullen mehrfach geschwenkt und gedreht wurden.

Wenn die Schmelzen im Ofen langsam erkaltet wurden oder in Luft bzw. Wasser abgeschreckt wurden, wiesen die erhaltenen Proben Lunker, Löcher oder Risse auf. Besonders Proben aus reinsten Substanzen ohne Dotierung zeigten große Sprödigkeit und zahlreiche Risse. Um diese Defekte zu vermeiden und zur Erzielung eines möglichst ungestörten Kristallgitters wurde das sogenannte *Normal-Freezing*-Verfahren angewendet. Das Prinzip der Methode ist in Abb. 1 dargestellt.

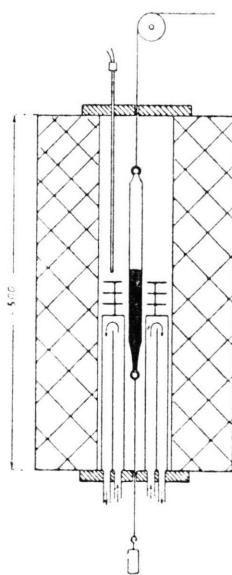


Abb. 1. Schema der Apparatur für *Normal-Freezing*.

Die unten spitz zulaufenden Quarzampullen mit der Schmelze wurden langsam aus der Glühzone eines Ofens in die Öffnung eines wassergekühlten Hohlzylinders gesenkt, so daß eine gleichmäßige Kristallisation von unten herauf erfolgen konnte. Die Absenkgeschwindigkeit betrug 1 mm/min. Nach vollständigem Eintauchen in die gekühlte Zone wurden die Quarzhüllen in einem kleinen Schraubstock gesprengt. Die metallisch glänzenden Stäbe hatten bei 5 bis 10 mm Ø eine Länge von ca. 50 mm; sie waren riß- und lunkerfrei.

## 2.3 Pulvermetallurgische Herstellung (Eingeführt von E. JUSTI 1949)

Es wurden orientierende Versuche zur pulvermetallurgischen Herstellung der Präparate unternommen. Sinterkörper haben gegenüber geschmolzenen Substanzen den Vorteil einer großen Homogenität der elektrischen Eigenschaften. Außerdem ist bei der Herstellung von Thermoelementen in großen Stückzahlen auch aus wirtschaftlichen Gründen die Pulvermetallurgie zu bevorzugen.

Zur pulvermetallurgischen Herstellung der intermetallischen Verbindungen sind 2 Verfahren in Betracht zu ziehen:

- Herstellung der Sinterkörper aus den Pulvern der Komponenten,
- Herstellung aus dem Pulver der zuvor erschmolzenen Verbindung.

Das Pulver wurde durch Zerreiben der Substanzen in einem Achatmörser gewonnen und anschließend gesiebt, so daß die maximale Korngröße 0,06 mm betrug. Es wurden quaderförmige Preßlinge mit den Maßen 6×6×60 mm<sup>3</sup> hergestellt; der spezifische Preßdruck wurde zwischen 2 und 8 t/cm<sup>2</sup> variiert. Der Sinterprozeß wurde in hochevakuierten abgeschmolzenen Supremaxampullen bei Temperaturen zwischen 300 und 600 °C vorgenommen. Die Sinterdauer betrug ca. 12 Stunden.

Zunächst wurden Preßlinge der intermetallischen Verbindung Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hergestellt; dabei bewährte sich das Verfahren a) nicht. Trotz niedriger Sintertemperatur (300 °C) trat eine starke Dichteabnahme auf (Preßdichte 90%, Sinterdichte 74%). Die Proben zeigten eine graue poröse Oberfläche und waren zum Teil stark deformiert. Höhere Sintertemperaturen erwiesen sich als noch ungünstiger.

Diese nachteiligen Effekte wurden bei Anwendung des Verfahrens b) nicht beobachtet. Die Stäbchen blieben auch nach dem Sintern metallisch blank und zeigten keine Porösität. Allerdings trat auch in diesem Fall eine geringe Dichteabnahme beim Sintern auf.

Einzelne orientierende Versuche zeigten, daß man durch Heißpressen Dichten bis zu 96% erreichen kann. Die Preßform wurde zu diesem Zweck auf ca. 450 °C erhitzt, das Pulver eingefüllt und für einige Minuten ein Preßdruck von 8 t/cm<sup>2</sup> aufrechterhalten.

## 3. Kontaktierung des Materials

Übergangswiderstände an den Kontaktstellen der Thermoelemente können die Effektivität und damit die maximal erzielbare Temperaturdifferenz und Kälteleistung stark beeinflussen. Nach GEHLHOFF, JUSTI und KOHLER ist

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{\max}} = \frac{1}{1 + 2 R_k/R}$$

( $R_k$  Kontaktwiderstand an der kalten Lötstelle,  $R$  Thermoelementwiderstand).

Diese Abhängigkeit ist in Abb. 2 dargestellt.

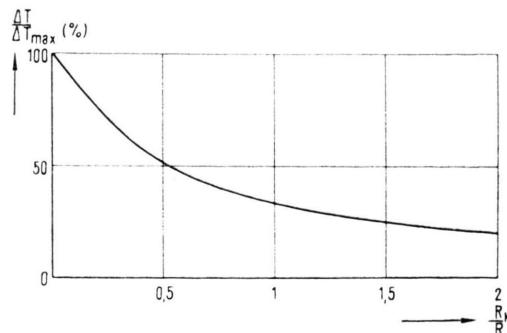


Abb. 2. Einfluß des Kontaktwiderstandes auf die erzielbare Temperaturdifferenz.

Damit etwa 95% der erzielbaren maximalen Temperaturdifferenz erreicht werden, darf der Kontaktwiderstand höchstens 3% des Thermoelementwiderstandes betragen. Der spezifische Widerstand der für Thermoelemente in Betracht kommenden Materialien beträgt etwa  $\varrho = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm cm}$ . Als Länge der Thermoelementzweige sei  $l = 1 \text{ cm}$  angenommen. Dann folgt für den spezifischen Kontaktwiderstand die Bedingung

$$r_k = R_k S = \frac{R_k}{R} \varrho 2 l = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 2 \\ = 6 \cdot 10^5 \text{ Ohm cm}^2$$

(S Schenkelquerschnitt).

Je Lötstelle soll der spezifische Kontaktwiderstand also  $3 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm cm}^2$  nicht überschreiten. Außerdem ist eine möglichst große mechanische Festigkeit der Kontaktstelle zu fordern.

Für die Herstellung eines innigen Kontakts zwischen Thermoelementschenkel und Metall kommen folgende Verfahren in Betracht:

Löten, Schweißen, Aufdampfen einer Metallschicht, galvanisches Aufbringen einer Metallschicht, Anpressen einer Metallauflage bei der pulvemetallurgischen Herstellung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die Kontaktierung durch Löten untersucht. Mit Hilfe des Siemens-

<sup>26</sup> K. MÖNKEMEYER, Z. anorg. Chem. **46**, 415 [1905].

<sup>27</sup> W. HÄKEN, Ann. Phys., Lpz. **32**, 291 [1910].

<sup>28</sup> F. KÖRBER u. U. HASCHIMOTO, Z. anorg. Chem. **188**, 116 [1930].

<sup>29</sup> F. I. WASSENIN, Zurn. Techn. Fiz. **25**, 397 [1955].

<sup>30</sup> R. M. WLASSOWA u. L. Ss. STILBANSS, Zurn. Techn. Fiz. **25**, 569 [1955].

<sup>31</sup> H. J. GOLDSMID, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 203 [1956].

<sup>32</sup> L. AINTHWORTH, Proc. Phys. Soc., Lond. B **69**, 606 [1956].

Ultraschallötgerätes ließ sich auf polierte Flächen des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und seiner Mischkristalle eine lötbare Schicht aufbringen<sup>14</sup>. Es wurden Schichten aus Wismut, Zinn, Blei und Wismut-Zinn-Legierungen hergestellt. Die mit der lötbaren Schicht versehenen Proben wurden an Kupferelektroden gelötet und der Kontaktwiderstand aus der bei Stromdurchgang an der Lötstelle auftretenden Potentialdifferenz ermittelt. Mit allen Schichten ließ sich ein spezifischer Kontaktwiderstand von ca.  $r_k = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm cm}^2$  verwirklichen und damit die gestellte Bedingung gut erfüllen.

Die mechanische Festigkeit der Lötstellen wurde durch Belastung mit Gewichten geprüft. Blei- und Zinnschichten bewährten sich in dieser Hinsicht nicht. Die größten Festigkeiten besaßen Lötungen mit reinem Wismut oder einer Legierung aus 80% Wismut und 20% Zinn.

#### 4. Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

##### 4.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ mit verschiedener Dotierung

Das System Bi – Te war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>5, 14, 17, 18, 26–38</sup>. Vollständige Angaben der thermoelektrischen Eigenschaften, die eine Berechnung der Effektivität  $z$  gestatten, finden sich nur bei GOLDSMID<sup>31</sup>. Einkristallines p-leitendes  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hat folgende Eigenschaften:

$$\alpha = + 200 \mu\text{V/Grad}, \quad \sigma = 500 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\kappa = 0,0175 \text{ Watt/cm Grad}$$

(gemessen parallel zu den Spaltflächen). Daraus errechnet sich die Effektivität für den positiven Schenkel eines Thermoelements zu  $z^+ = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ .

Die eigenen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Präparate wurden nach dem in 2.2 beschriebenen *Normal-Freezing*-Verfahren hergestellt. Sie waren im allgemeinen nicht einkristallin, sondern bestanden aus wenigen großen Kristalliten gleicher Orientierung (Stäbchenachse parallel zu den Spaltebenen, d. h. senkrecht zur hexagonalen Achse). Proben stöchiometrischer Zusammensetzung waren p-leitend.

Der Wert der Thermokraft lag bei den durch *Normal-Freezing* hergestellten Stäben bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit um etwa 50% höher als bei Proben, die an der Luft oder in Wasser abge-

<sup>33</sup> D. A. WRIGHT, Vortrag Halbleiterstagung, Garmisch 1956.

<sup>34</sup> F. I. WASSENIN u. P. F. KONOVALOV, Zurn. Techn. Fiz. **26**, 1406 [1956].

<sup>35</sup> P. P. KONOROW, Zurn. Techn. Fiz. **26**, 1400 [1956].

<sup>36</sup> N. Ch. ABRIKOSOW, W. F. BANKINA u. G. A. FEDOROWA, Fragen der Halbleitermetallurgie und -Physik, Moskau 1957.

<sup>37</sup> T. S. SHILLIDAY, J. Appl. Phys. **28**, 1035 [1957].

<sup>38</sup> C. B. SATTERTHWAITE u. R. W. URE, Phys. Rev. **108**, 1164 [1957].

Dotierung Gew.-%	$\alpha$ $\mu\text{V}/\text{Grad}$	$\sigma \cdot 10^{-2}$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\varkappa \cdot 10^2$ $\text{W/cmGr}$	$\varkappa G \cdot 10^2$ $\text{W/cm Gr}$	$z \cdot 10^3$ $\text{Grad}^{-1}$	$R$ $\text{cm}^3/\text{Ampsec}$	$\mu$ $\text{cm}^2/\text{Voltsec}$	$n \cdot 10^{19}$ $\text{cm}^{-3}$	$\text{Mol} \cdot 10^{19}$ $\text{cm}^{-3}$
0,00	+ 240	5,25	2,00	1,77	1,51	+ 0,60	(265)	(1,23)	0,00
AgJ 0,01	+ 242	3,05	2,15	(2,01)	0,83	—	—	—	0,21
AgJ 0,03	+ 13	3,50	—	—	—	—	—	—	0,62
AgJ 0,10	- 202	11,50	2,16	1,65	2,18	- 0,42	350	2,05	2,05
AgJ 0,15	- 177	15,40	2,30	1,60	2,10	- 0,26	345	2,8	3,07
AgJ 0,20	- 148	21,00	2,48	1,52	1,86	- 0,19	340	3,83	4,10
AgJ 1,00	- 73	63,20	—	—	—	- 0,041	217	18,2	20,5
Sn 0,1	+ 184	7,74	2,07	1,73	1,26	+ 0,226	149	3,25	4,0
Sn 0,3	+ 106	8,85	2,10	1,70	0,47	+ 0,071	53,4	10,35	12,0
Sn 0,5	+ 55	10,00	—	—	—	+ 0,022	18,7	33,4	20,0

Tab. 1. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mit AgJ- und Sn-Dotierung; Meßtemperatur 300 °K.

schreckt wurden. Bei allen Kristallen zeigte das obere Ende größere Thermokraft und kleinere elektrische Leitfähigkeit als das untere, was auf Anreicherung von Wismut im unteren Probenende zurückzuführen ist. Die Schwankungen der thermoelektrischen Eigenschaften betragen im Durchschnitt 10%. Es wurden folgende Mittelwerte gefunden:

$$\alpha = 240 \text{ } \mu\text{V}/\text{Grad},$$

$$\sigma = 525 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$\varkappa = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ Watt/cm Grad},$$

$$R_H = 0,60 \text{ cm}^3/\text{Amp sec};$$

$$z^+ = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}.$$

Um den Einfluß der Wärmebehandlung zu untersuchen, wurde ein durch *Normal-Freezing* hergestellter und ausgemessener Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Stab in einer evakuierten Supremaxampulle auf 500 °C erhitzt und im Wasser abgeschreckt.

Vor dem Abschrecken:

$$\alpha = 230 \text{ } \mu\text{V}/\text{Grad},$$

$$\sigma = 740 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$R_H = 0,52 \text{ cm}^3/\text{Amp sec}.$$

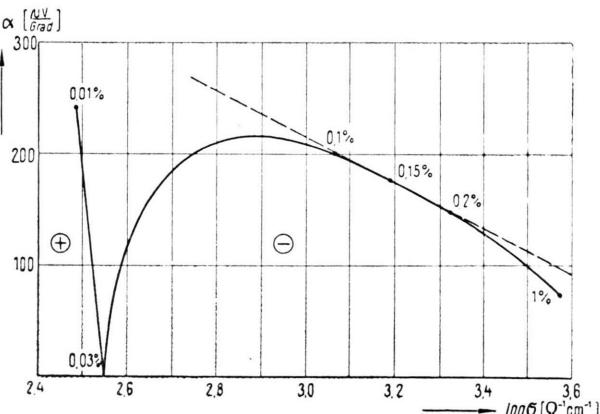
Nach dem Abschrecken:

$$\alpha = 193 \text{ } \mu\text{V}/\text{Grad},$$

$$\sigma = 710 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

$$R_H = 0,44 \text{ cm}^3/\text{Amp sec}.$$

Dieses Ergebnis ist folgendermaßen zu deuten: Durch den Abschreckprozeß entstehen Gitterdefekte, die als zusätzliche Akzeptoren wirken und die Thermokraft herabsetzen. Da aber gleichzeitig die Beweglichkeit abnimmt (Gitterleerstellen als Streu-

Abb. 3. Invertierung des Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durch AgJ-Dotierung.

zentren), wächst die elektrische Leitfähigkeit nicht. So erklärt sich die günstige Wirkung des *Normal-Freezing*.

Durch Dotierung lassen sich Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit in weiten Grenzen verändern. Zusatz von Silberjodid ermöglichte die Invertierung des Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> zum n-Typus. Aus Tab. 1 und den Abb. 3 und 4 ist der Einfluß der AgJ-Dotierung zu ersehen.

Geringe AgJ-Zusätze führen zu gemischter Leitung bzw. Kompensation von Elektronen und Defektelektronen; daher wird die Thermokraft und die elektrische Leitfähigkeit reduziert. Etwa ab  $\sigma = 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  wird die Formel von SCHOTTKY

$$\alpha = \frac{k}{e} (C - \ln \sigma) = C' - 2 \cdot 10^{-4} \log \sigma$$

mit großer Genauigkeit erfüllt (gestrichelte Gerade in Abb. 3).

Die Anzahl der Ladungsträger stimmt mit der Zahl der zugesetzten AgJ-Moleküle näherungsweise überein. Bei sehr starker Dotierung treten Abwei-

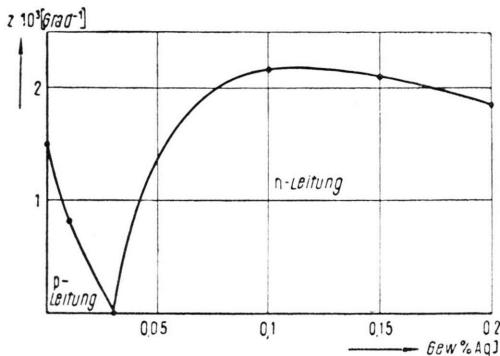


Abb. 4. Beeinflussung der Effektivität durch AgJ-Dotierung.

chungen auf, da die Beweglichkeit durch die eingebrachten Fremdmoleküle herabgesetzt wird.

Die Gitterwärmefähigkeit wurde aus der gemessenen Wärmeleitfähigkeit durch Subtraktion des elektronischen Anteils berechnet, wobei Nichtentartung vorausgesetzt wurde:

$$\alpha_{\text{el}} = 2(k/e)^2 T \sigma.$$

Die Übereinstimmung der errechneten Werte für  $\alpha_{\text{el}}$  rechtfertigt diese Annahme; denn die Anwendung der Formel für den entarteten Fall

$$\alpha_{\text{el}} = \frac{\pi^3}{3} (k/e)^2 T \sigma$$

hätte völlig unterschiedliche Daten für  $\alpha_{\text{el}}$  ergeben.

Die in Tab. 1 eingeklammerten Zahlenwerte sind unsicher, da in diesen Fällen möglicherweise gemischte Leitung vorliegt. Nimmt man für stöchiometrisches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  reine p-Leitung an, so ist  $\mu_p = 265 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$ . Die Beweglichkeit der Elektronen beträgt  $\mu_n = 350 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$ . Die in der Literatur angegebenen Werte der Beweglichkeit differieren z. Tl. sehr stark:

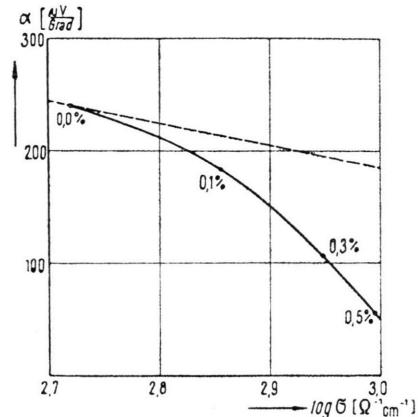
KONOROW <sup>35</sup>	$\mu_n = 400$	$\mu_p < \mu_n$
WRIGHT <sup>33</sup>	250	$\mu_p = 325$
WЛАSSOWA U. STILBANSS <sup>30</sup>	360	170
SATTERTHWAITE U. URE <sup>38</sup>	310	440
eigene Messung	350	(265)

Die optimale Dotierung lässt sich graphisch aus den experimentellen Daten bestimmen:

$$\alpha_{\text{opt}} = 215 \mu\text{V}/\text{Grad}, \quad \sigma_{\text{opt}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}, \\ n_{\text{opt}} = 1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \quad z_{\text{opt}} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}.$$

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, erreicht die Probe mit 0,1% AgJ-Dotierung praktisch die maximal mögliche Effektivität.

Als Dotierung für p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurde Zinn gewählt.

Abb. 5. p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit Sn-Dotierung.

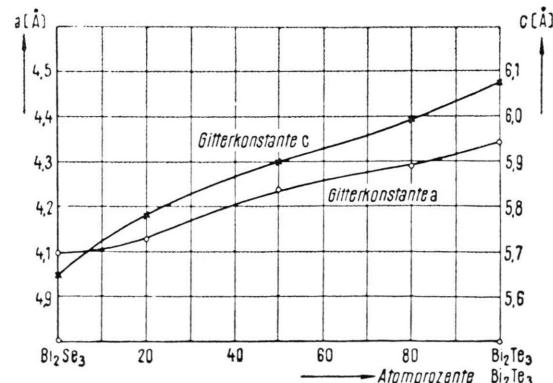
Die Ergebnisse (Tab. 1 und Abb. 5) sind weniger günstig als im Fall des n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Zwar wirken die zugesetzten Sn-Atome als Akzeptoren; da jedoch zugleich die Beweglichkeit herabgesetzt wird, tritt insgesamt eine Abnahme der Effektivität ein. Versuche mit Bi-Überschuss ergaben gleichfalls keine Verbesserung der Größe  $z$ . Da für stöchiometrisches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  offenbar gemischte Leitung vorliegt, lassen sich mit p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nicht die hohen  $z$ -Werte des n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erreichen.

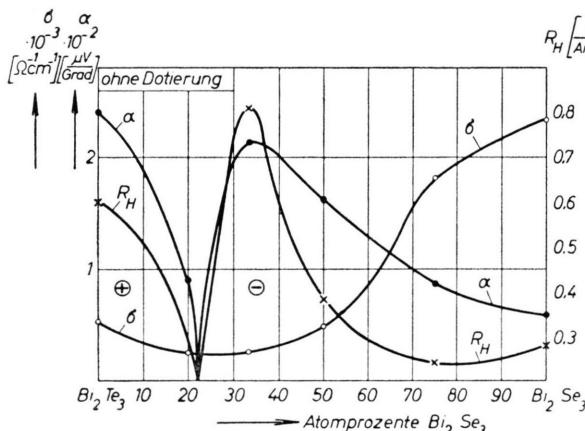
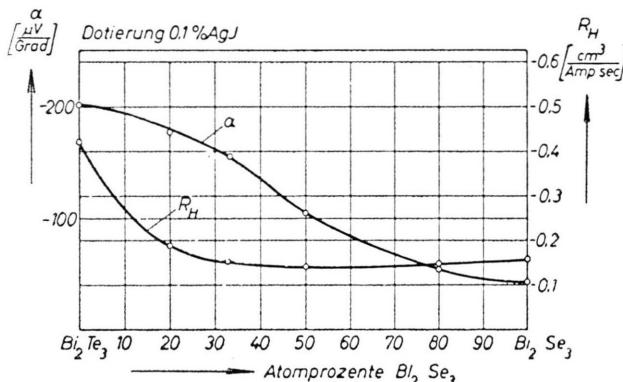
Die Gegeneinanderschaltung des besten p- und n- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ergibt  $z = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  und eine maximal erzielbare Temperaturdifferenz  $\Delta T_{\text{max}} = 66^\circ$  (für  $T_k = 273^\circ\text{K}$ ).

#### 4.2 Mischkristalle $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

Nach JOFFE<sup>19</sup> ist für feste Lösungen intermetallischer Verbindungen das Verhältnis  $\mu/\alpha_{\text{el}}$  unter Umständen besonders günstig. Am System PbTe/PbSe sind die JOFFESchen Überlegungen bestätigt worden.

Abb. 6. Gitterkonstanten im System  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ .

Zusammensetzung Atomprozente	Gitterkonstante $a$ (Å)	Gitterkonstante $c$ (Å)	$\frac{c}{a}$
100 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,3 <sub>43</sub>	6,0 <sub>75</sub>	1,399
80 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /20 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	4,2 <sub>98</sub>	5,9 <sub>88</sub>	1,394
50 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /50 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	4,2 <sub>40</sub>	5,8 <sub>99</sub>	1,391
20 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /80 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	4,1 <sub>28</sub>	5,7 <sub>83</sub>	1,401
100 Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	4,0 <sub>98</sub>	5,6 <sub>45</sub>	1,378

Tab. 2. Gitterkonstanten im System Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>.Abb. 7. Thermokraft, HALL-Konstante und elektrische Leitfähigkeit für Mischkristalle Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> ohne Dotierung.Abb. 8. Thermokraft und HALL-Konstante für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> mit 0,1% AgJ-Dotierung.

Für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sind nach SSINANI und GORDJAKOWA<sup>39</sup> Präparate der Zusammensetzung Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> mit bestimmten Dotierungen besonders gut als thermoelektrische Werkstoffe geeignet.

Eigene Messungen wurden an Proben durchgeführt, die auf gleiche Weise wie reines Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> durch Normal-Freezing hergestellt waren. Die Mischkristallbildung im System Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> wurde durch RÖNT-

GEN-Feinstrukturuntersuchungen (DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen) bestätigt. Es wurden keine Doppellinien oder Linienverbreiterungen beobachtet; die Auswertung der RÖNTGEN-Aufnahmen ergab eine monotone Abnahme der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  des hexagonalen Schichtengitters vom Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> zum Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (vgl. Abb. 6 und Tab. 2).

Der Zusatz von n-leitendem Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> zu p-leitendem Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> bewirkt ähnlich wie die AgJ-Dotierung den Vorzeichenwechsel von Thermokraft und HALL-Konstante, verbunden mit einem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abb. 7 und Tab. 3).

Da im Gebiet des Nulldurchgangs der HALL-Konstante die Berechnung der Beweglichkeit und der Gitterwärmeleitfähigkeit Schwierigkeiten bereitet, wurde das System Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> noch einmal mit 0,1% AgJ-Dotierung untersucht (Abb. 8, 9, 10 und Tab. 3).

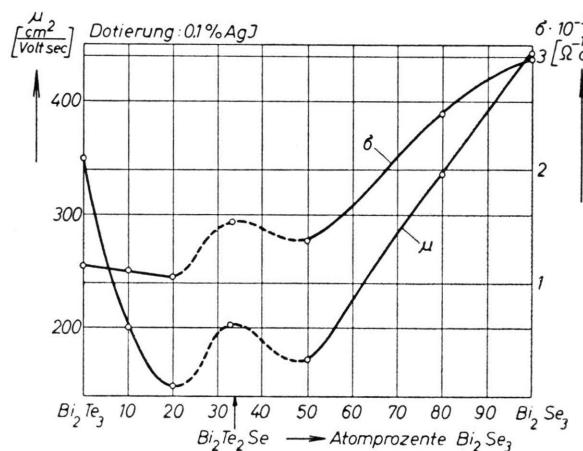
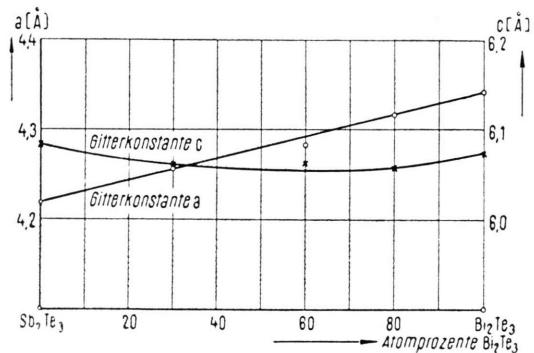
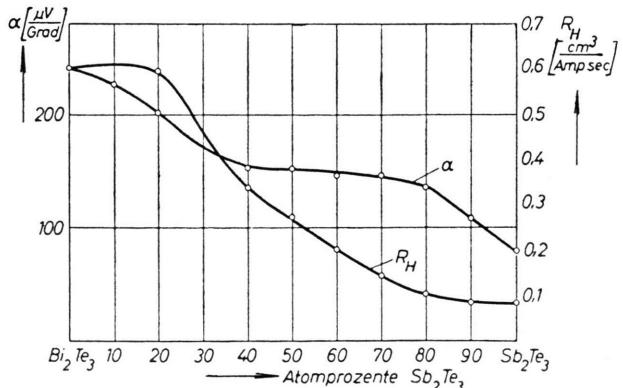
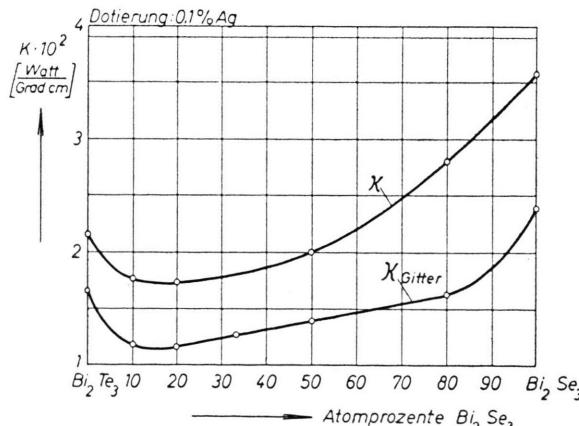
Es tritt sowohl ein Minimum der Beweglichkeit als auch der Gitterwärmeleitfähigkeit auf. Eine Vergrößerung des Verhältnisses  $\mu/\alpha_G$  konnte jedoch nicht beobachtet werden; die Effektivität der Mischkristalle dieses Systems übertraf in keinem Fall die Werte von n-leitendem Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Eine Anomalie im Verlauf der Beweglichkeit wurde bei 33<sup>1/3</sup> At.-% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> beobachtet.

Da für undotierte Präparate bei der gleichen Zusammensetzung hohe negative Thermokraft und HALL-Konstante gemessen wurden, bildet sich an dieser Stelle möglicherweise eine zum Tetradymit Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S analoge Verbindung Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se. Die kleinste im System gemessene Gitterwärmeleitfähigkeit trat bei 20 At.-% Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> auf und betrug  $\alpha_G = 1,1 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm Grad. Von SSINANI, KOKOSH und GORDJAKOWA<sup>39, 40</sup> wurde ein kleinerer Wert gefunden ( $\alpha_G = 0,88 \cdot 10^{-2}$  Watt/cm Grad). Ihre Untersuchungen

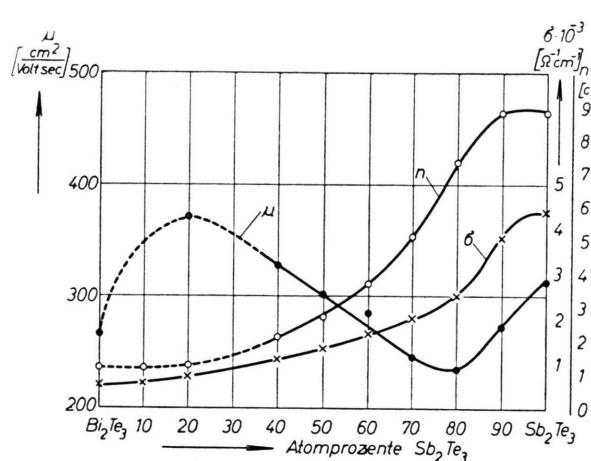
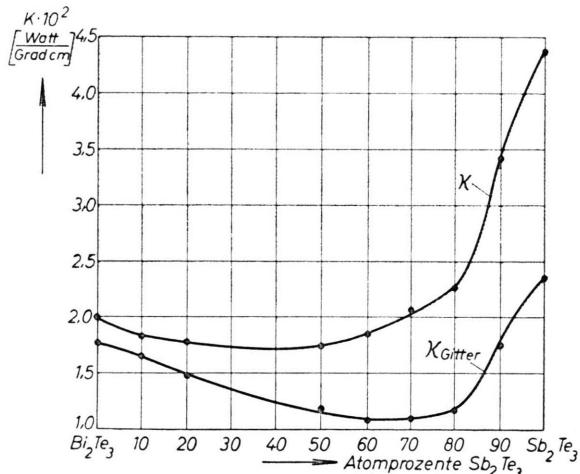
<sup>39</sup> S. SSINANI u. G. H. GORDJAKOWA, Zurn. Techn. Fiz. **28**, 2398 [1956].

<sup>40</sup> S. SSINANI, G. V. KOKOSH u. G. H. GORDJAKOWA, Zurn. Techn. Fiz. **28**, 3 [1958].

Zus.-setzung Atomprozente $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	Dotierung Gew.-%	$\alpha$ $\mu\text{V}/\text{Gr.}$	$\sigma \cdot 10^{-2}$ $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^3$ $\text{W}/\text{Gr. cm}$	$\kappa_G \cdot 10^3$ $\text{W}/\text{Gr. cm}$	WFL- Zahl $\cdot 10^2$ Volt $^2/\text{Grad}^2$	$R_H$ $\text{cm}^3/\text{Ampsec}$	$\mu$ $\text{cm}^2/\text{Vsec}$	$n \cdot 10^{19}$ $\text{cm}^{-3}$	$z \cdot 10^3$ $\text{Grad}^{-1}$
100	—	—	+ 240	5,25	2,0	—	12,8	+ 0,602	—	—
80	20	—	+ 90	2,63	—	—	—	+ 0,292	—	—
66 $\frac{2}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	—	— 213	2,62	1,42	—	17,4	— 0,807	—	0,84
50	50	—	— 163	4,86	1,58	—	10,65	— 0,383	—	0,82
25	75	—	— 87	18,14	1,99	—	4,07	— 0,237	—	0,84
—	100	—	— 60	23,3	3,04	—	4,15	— 0,280	—	0,28
100	—	0,1 AgJ	— 202	11,48	2,16	1,65	6,15	— 0,420	350	2,05
90	10	0,1 AgJ	— 179	13,35	1,75	1,18	4,58	—	201	4,15
80	20	0,1 AgJ	— 177	9,75	1,74	1,18	5,51	— 0,187	149	4,10
66 $\frac{2}{3}$	33 $\frac{1}{3}$	0,1 AgJ	— 155	15,60	—	1,28	4,23	— 0,154	204	4,79
50	50	0,1 AgJ	— 105	14,4	2,03	1,40	4,8	— 0,141	172	5,24
20	80	0,1 AgJ	— 55	27,3	2,79	1,63	3,57	— 0,147	337	5,07
—	100	0,1 AgJ	— 44	33,3	3,57	2,39	4,45	— 0,158	442	4,71
										0,16

Tab. 3. Elektrische und thermische Eigenschaften des Systems  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; Meßtemperatur: 300 °K.Abb. 9. Elektrische Leitfähigkeit und Beweglichkeit für  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  mit 0,1% AgJ-Dotierung.Abb. 11. Gitterkonstanten im System  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ .Abb. 12. Thermokraft und HALL-Konstante im System  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ .Abb. 10. Wärmeleitfähigkeit und Gitterwärmeleitfähigkeit für  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  mit 0,1% AgJ-Dotierung.

Zusammensetzung Atomprozente	Gitter- konstante $a$ (Å)	Gitter- konstante $c$ (Å)	$\frac{c}{a}$
100 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,3 <sub>43</sub>	6,0 <sub>75</sub>	1,399
80 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /20 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,3 <sub>16</sub>	6,0 <sub>59</sub>	1,404
60 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /40 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,2 <sub>82</sub>	6,0 <sub>61</sub>	1,416
30 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /70 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,2 <sub>57</sub>	6,0 <sub>60</sub>	1,424
100 Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	4,2 <sub>20</sub>	6,0 <sub>82</sub>	1,441

Tab. 4. Gitterkonstanten im System Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>.Abb. 13. Beweglichkeit, Ladungsträgerkonzentration und elektrische Leitfähigkeit: System Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>.Abb. 14. Wärmeleitfähigkeit und Gitterwärmeleitfähigkeit; System Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>.

sind jedoch an pulvermetallurgisch hergestellten Präparaten durchgeführt.

<sup>41</sup> USA-Patent 2,762,857.

#### 4.3 Mischkristalle Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>

Auch im System Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>41</sup> wurde die Bildung fester Lösungen durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bestätigt (Abb. 11 und Tab. 4).

Aus den Abb. 12, 13 und 14 sowie aus Tab. 5 sind die Eigenschaften der Mischkristalle zu ersehen.

Thermokraft und HALL-Konstante sind im ganzen System positiv und nehmen mit steigendem Gehalt an Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ab; dies ist im wesentlichen auf die starke Zunahme der Defektelektronenkonzentration zurückzuführen.

Der Verlauf der Beweglichkeit ist durch gemischte Leitung zu deuten, die für reines Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> eine zu kleine Beweglichkeit voraussetzt. Extrapolation der Kurve in Abb. 13 ergibt für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> den Wert  $\mu_p = 430 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}$  in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen von SATTERTHWAITE und URE<sup>38</sup> (vgl. 4.1).

Ein Minimum der Gitterwärmeleitfähigkeit und der Beweglichkeit befindet sich etwa bei 60–80 At.-% Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Das Verhältnis  $\mu/z_G$  hat in diesem Gebiet ungefähr den Wert  $2,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^3 \text{ Grad/Amp sec Volt}^2$  gegenüber  $1,5 \cdot 10^4$  für p-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Tatsächlich wurden für diese Zusammensetzungen entsprechend günstige Effektivitäten von etwa  $z^+ = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  gemessen (Tab. 5). Ein Thermoelement aus n-leitendem Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Tab. 3) und Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Mischkristallen besitzt die Effektivität  $z = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ , entsprechend einer theoretisch möglichen Temperatursenkung von etwa 80° (bei  $T_k = 273 \text{ }^\circ\text{K}$ ). Durch geeignete Dotierung müßte sich die Effektivität des p-leitenden Materials bis zu  $z^+ = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  steigern lassen. Gemäß Vorversuchen scheinen hierfür kleine Se-Zusätze geeignet zu sein.

#### 4.4 Pulvermetallurgisch hergestellte Präparate

Die Untersuchungen an den pulvermetallurgisch hergestellten Proben hatten orientierenden Charakter. Messungen wurden nur an den Sinterstäben

Zusammensetzung Atomprozente $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Sc}_2\text{Te}_3$	$\alpha$ $\mu\text{V}/\text{Gr.}$	$\sigma \cdot 10^{-2}$ $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^2$ $\text{W}/\text{Gr. cm}$	$\kappa_G \cdot 10^2$ $\text{W}/\text{Gr. cm}$	WFL- Zahl $\cdot 10^8$ $\text{Volt}^2/\text{Grad}^2$	$R_H$ $\text{cm}^3/\text{Asec}$	$\mu$ $\text{cm}^2/\text{Vsec}$	$n \cdot 10^{-19}$ $\text{cm}^{-3}$	$z \cdot 10^3$ $\text{Grad}^{-1}$
100	0	+ 240	5,25	2,0	1,77	12,8	+ 0,602	(267)	(1,23)	1,51
90	10	+ 227	5,64	1,82	1,66	16,3	—	—	—	1,59
80	20	+ 202	7,35	1,78	1,49	8,5	+ 0,598	372	1,25	1,68
60	40	+ 153	11,35	—	—	6,3	+ 0,340	327	2,17	—
50	50	+ 153	13,2	1,75	1,19	4,65	+ 0,273	302	2,73	1,77
40	60	+ 146	16,65	1,85	1,09	3,55	+ 0,202	285	3,65	1,91
30	70	+ 146	20,0	2,08	1,10	3,14	+ 0,144	245	5,11	2,05
20	80	+ 136	25,0	2,26	1,16	3,06	+ 0,102	216	7,30	2,04
10	90	+ 108	38,0	3,42	1,76	2,67	+ 0,084	271	8,80	1,30
0	100	+ 79	43,8	4,38	2,36	3,20	+ 0,084	312	8,80	0,74

Tab. 5. Elektrische und thermische Eigenschaften des Systems  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ; Meßtemperatur: 300 °K.

durchgeführt, die aus dem Pulver der zuvor erschmolzenen Legierung hergestellt waren.

Die Proben wurden im Preß- und im Sinterzustand ausgemessen. Trotz der beobachteten Dichteabnahme trat beim Sintern eine starke Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit ein.

Bei einem Preßling der Zusammensetzung 80 At.-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/20$  At.-%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wurden folgende für alle untersuchten Substanzen typische Veränderungen beim Sintern festgestellt:

Preßzustand (Preßdruck 8 t/cm<sup>2</sup>):

$$\varrho = 1 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm cm}; \quad \mu = 25,3 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}; \\ n = 2,48 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Sinterzustand (Sintertemperatur 500 °C, Sinterdauer 10 h):

$$\varrho = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm cm}; \quad \mu = 131 \text{ cm}^2/\text{Volt sec}; \\ n = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}.$$

Man kann den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beim Sintern also durch die Zunahme der Beweglichkeit bei unveränderter Ladungsträgerkonzentration erklären.

Auffällig ist das Verhalten der Thermokraft. Viele der untersuchten Proben, die im geschmolzenen Zustand hohe positive Thermokraft besaßen (z. B. stöchiometrisches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), zeigten beim Sintern einen Vorzeichenwechsel der Thermokraft. Als Beispiel für diesen Effekt seien die Daten einer Probe der Zusammensetzung 80 At.-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/20$  At.-%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/0,1$  Gew.-% Pb angegeben:

Mischkristalle aus dem System  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  mit überwiegendem Gehalt an  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  zeigten im Sinterzustand sehr hohe Thermokräfte, d. h. auch hier trat eine Abnahme der Defektelektronenkonzentration

ein. An Probestäben der Zusammensetzung 70 At.-%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3/30$  At.-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurden bei pulvermetallurgischer Herstellung folgende Werte gemessen:

$$\alpha = + 290 \mu\text{V}/\text{Grad}; \quad \varrho = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm cm}.$$

(Zum Vergleich die Daten des geschmolzenen Materials:  $\alpha = + 145 \mu\text{V}/\text{Grad}$ ;  $\varrho = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm cm}$ .)

Die Effektivität der p-leitenden Sinterproben betrug etwa  $z^+ = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ .

Bei der Untersuchung von n-leitenden Sinterstäben zeigten – im Gegensatz zu den Ergebnissen bei geschmolzenem Material – Mischkristalle der Zusammensetzung 80 At.-%  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/20$  At.-%  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bessere Eigenschaften als reines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Es wurden folgende thermoelektrische Kenndaten gefunden:

$$\varrho = - 160 \mu\text{V}/\text{Grad}; \quad \sigma = 735 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}; \\ z^- = 0,95 \cdot 10^{-2} \text{ Watt}/\text{cm Grad}; \quad z^- = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}.$$

Die russischen Messungen<sup>40</sup> an pulvermetallurgisch hergestellten Proben der gleichen Zusammensetzung ergaben Effektivitäten von  $z^- \approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ . Diese Ergebnisse konnten bisher nicht reproduziert werden.

Da diese ersten Untersuchungen bereits zu gesinterten Thermoelementen mit der Effektivität  $z = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  führten, wird man durch systematische Variation der Preß- und Sinterdaten die Qualität des geschmolzenen Materials erreichen, wenn nicht sogar übertreffen können.

## 5. Experimentelle Prüfung des Materials im Kleinversuch

Zur Erprobung des Materials wurden je ein p- und ein n-leitendes Stäbchen mit günstigen thermo-

Zustand	$\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{Grad}$ )	$\rho \cdot 10^3$ ( $\text{Ohm cm}$ )	$z \cdot 10^2$ ( $\text{W}/\text{cm Grad}$ )	$z \cdot 10^3$ ( $\text{Grad}^{-1}$ )
gepreßt 8 t/cm <sup>2</sup>	+ 51	17,8	0,82	0,018
gesint. 300° C	+ 124	10,1	1,07	0,12
gesint. 400° C	- 198	3,1	0,94	1,44

elektrischen Eigenschaften zu einem Thermoelement vereinigt. Die Messung der maximalen Temperaturdifferenz erfolgte im Vakuum von etwa 10<sup>-3</sup> Torr, um Wärmezufuhr durch Leitung und Konvektion zu vermeiden.

Die verwendeten Stäbchen hatten folgende Eigenchaften:

Positiver Schenkel:

$$\begin{aligned} 70 \text{ At.\% Sb}_2\text{Te}_3 & \quad \alpha_1 = 147 \mu\text{V}/\text{Grad} \\ 30 \text{ At.\% Bi}_2\text{Te}_3 & \quad \sigma_1 = 2 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \text{ohne Dotierung} & \quad z_1 = 2,15 \cdot 10^{-2} \text{ Watt}/\text{cm Grad} \end{aligned}$$

Negativer Schenkel:

$$\begin{aligned} \text{Bi}_2\text{Te}_3 & \quad \alpha_2 = -149 \mu\text{V}/\text{Grad} \\ \text{AgJ-Dotierung} & \quad \sigma_2 = 2,25 \cdot 10^3 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ & \quad z_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Watt}/\text{cm Grad} \end{aligned}$$

Gesamteffektivität des Thermoelements  $z = 2 \cdot 10^{-3}$  Grad<sup>-1</sup>, Länge der Thermoelementschenkel 13 mm, Durchmesser 9,5 mm.

Die Kupferbrücke der kalten Lötstelle hatte die Maße 25 × 12 × 4 mm<sup>3</sup>. Als Lot wurde reines Zinn verwendet. Ein meßbarer Kontaktwiderstand war nicht vorhanden.

Als maximale Stromstärke ergab sich experimentell in Übereinstimmung mit der Theorie  $I_{\max} = 46$  Amp. Bei dieser Stromstärke stellte sich als maximale Temperaturdifferenz

$$\Delta T_{\max} = 80^\circ$$

ein ( $T_w = +80^\circ\text{C}$ ;  $T_k = 0^\circ\text{C}$ ).

Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines elektronischen Kompensographen registriert. Zur Messung wurden geeichte Manganin-Konstantan-Thermoelemente verwendet, und die Anzeige des elektronischen Kompensographen wurde mit dem DIESSELHORST-Kompensator kontrolliert. Vor Beginn wurden die warmen Lötstellen mit Hilfe eines Thermostats auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht.

Abb. 15 ist die Photographie des Registrierstreifens, aus der die Details des Versuches zu entnehmen sind.

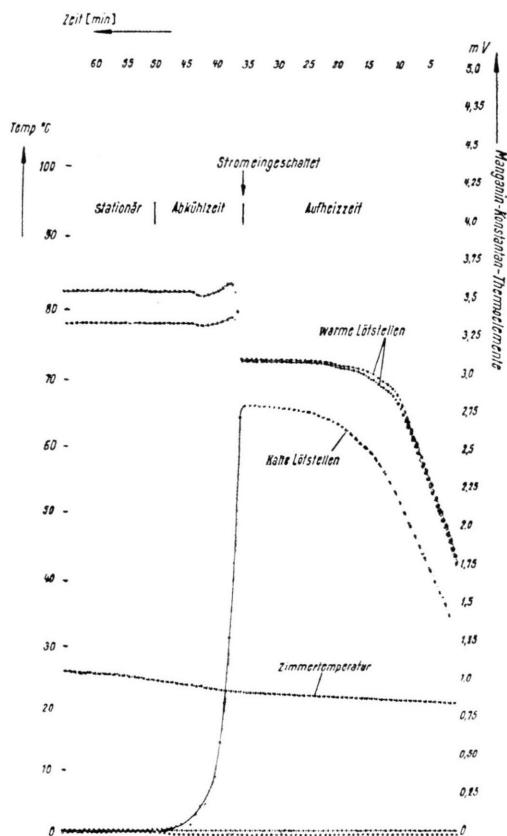


Abb. 15. Registrierstreifen eines Abkühlversuches mit  $\Delta T = 80^\circ$ .

$T_w$ (°C)	$T_k$ (°C)	$\Delta T$ (°)	$z \cdot 10^3$ (Grad <sup>-1</sup> )	Druck (Torr)
+ 80,35	+ 0,25	80,1	2,14	$1 \cdot 10^{-3}$
+ 79,2	+ 1,25	77,95	—	$2,5 \cdot 10^{-2}$
+ 82,0	+ 10,75	71,25	—	760
+ 61,6	- 10,0	71,6	(2,06)	$1 \cdot 10^{-3}$
+ 30,65	- 26,5	57,15	(1,89)	$1 \cdot 10^{-3}$
+ 17,1	- 33,9	51,0	(1,78)	$1 \cdot 10^{-3}$
+ 8,95	- 38,3	47,25	(1,72)	$1 \cdot 10^{-3}$
- 17,05	- 52,5	35,45	(1,70)	$1 \cdot 10^{-3}$
- 26,0	- 57,5	31,5	(1,65)	$1 \cdot 10^{-3}$

Tab. 6. Experimentell erzielte Temperaturdifferenzen ( $z = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Grad<sup>-1</sup>).

Aus den experimentellen Daten ergibt sich als tatsächliche Effektivität des Thermoelements  
 $z = 2,14 \cdot 10^{-3}$  Grad<sup>-1</sup>.

Die bei tieferen Temperaturen erreichten Temperaturdifferenzen, die offenbar durch Wärmeeinstrahlung stark beeinflußt wurden, sowie der Einfluß des Drucks der umgebenden Atmosphäre sind aus Tab. 6 ersichtlich.

Herrn Prof. Dr. E. JUST danke ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen. Ihm sowie Herrn Dir. Prof. Dr. H. WELKER bin ich für zahlreiche fördernde Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dir. Dr. A. SIEMENS danke ich für die Bereitstellung der Mittel sowie großzügige Unterstützung.

Herrn Dr. W. HÄNLEIN und Herrn Dr. W. OLDEKOP gilt mein Dank für wertvolle Ratschläge und Hinweise. Fräulein S. KLEMM danke ich für wesentliche Hilfe bei der experimentellen Arbeit.

## Anwendung der Parallelstrahlmethode\* im Durchstrahlungsfall zur Prüfung des Kristallinneren mit Röntgen-Strahlen

Von HEINZ BARTH und ROLF HOSEMANN

Mitteilung aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem  
(Z. Naturforsch. 13 a, 792—794 [1958]; eingegangen am 20. August 1958)

Fällt ein monochromatischer RÖNTGEN-Strahl unter dem BRAGG-Winkel  $\vartheta$  z. B. auf eine fast senkrecht zur Oberfläche eines idealen Kristalles liegende Netzebene, so durchdringt nach BORRMANN<sup>1</sup> und VON LAUE<sup>2</sup> ein RÖNTGEN-Wellenfeld parallel zur Netzebene mit anomaler Absorption den Kristall und wird an der Austrittsstelle in die Strahlen  $R_0$  und  $R$  aufgespalten.

Die experimentelle Prüfung idealer Kristalle auf anomale Absorption erfolgte bisher hauptsächlich nach der sogenannten „Weitwinkelmethode“. Hierbei wird die von einem punktförmigen Fokus entstandne polychromatische Strahlung ausgenutzt. Im folgenden wird eine andere experimentelle Methode, die sogenannte „Parallelstrahlmethode“ beschrieben, mit der man das Kristallinnere über einer wesentlich größeren Kristalloberfläche als mit der Weitwinkelmethode und jeweils an einer Netzebene auf anomale Absorption prüfen kann. Abb. 1 veranschaulicht das Verfahren. Die Netzebenen  $N$  mögen senkrecht zur Oberfläche des Kristalles liegen.  $F$  ist ein in der Reflexionsebene liegender strichförmiger Fokus.

Wenn nur Strahlung einer Wellenlänge betrachtet wird, so kann auch das von dem Strichfokus  $F$  ausgehende monochromatische und parallele Strahlbündel den idealen Kristall  $K$  in anomaler Absorp-

tion in einem großen Kristallbereich durchdringen. An der Austrittsstelle wird das parallele Wellenfeld in die parallelen Strahlbündel  $R_0$  und  $R$  aufgespalten. Da die Reflexion monochromatischer RÖNTGEN-Strahlung auf einem Kegelmantel verläuft, ist der Strahlengang senkrecht zur Zeichenebene divergent.

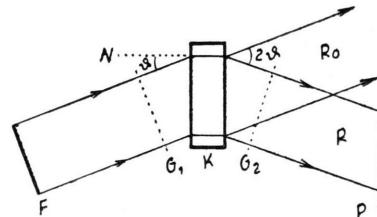


Abb. 1. Strahlengang der Parallelstrahlmethode für den Laue-Fall.  $F$  Strichfokus in der Zeichenebene,  $N$  Netzebene,  $K$  idealer Kristall,  $P$  Fotoplatte,  $G_1$  Gitterstellung bei Aufnahme Abb. 2,  $G_2$  Gitterstellung bei Aufnahme Abb. 3.

In dieser Aufstellung wurden Aufnahmen an der Netzebene  $\bar{1}101$  eines 0,5 mm starken idealen Quarzkristalles mit polierter Oberfläche gemacht (Abb. 2 und 3). Es wurde das gleiche Quarzexemplar (mit der Netzebene 2354 in der Oberfläche) untersucht, mit dem BARTH<sup>3</sup> die hohe Monochromatisierung der

\* Bei Fertigstellung des Manuskripts sind wir darauf aufmerksam gemacht worden, daß diese Methode bereits von W. BERG (Naturwiss. 19, 391 [1931]) zur Prüfung von Steinsalz-Kristalloberflächen (also im Reflexionsfall) benutzt worden ist, aber diese Arbeit offensichtlich in Vergessenheit geraten ist. Bei der damaligen Arbeit sind Drahtgitterblenden zum Beweis der nahezu stigmatischen

Abbildung und vor allem zum Nachweis von Kristallitverschwenkungen allerdings nicht verwendet worden.

<sup>1</sup> G. BORRMANN, Phys. Z. 42, 157 [1941] und Z. Phys. 127, 297 [1950].

<sup>2</sup> M. VON LAUE, Acta Cryst. 2, 106 [1949] und 5, 619 [1952].

<sup>3</sup> H. BARTH, Z. Naturforsch. 13 a, 680 [1958].