

Schichten die Eigenschaften von massivem Material darstellen. Massive Proben wurden später auch elektrolitisch poliert, und in Wasserstoff oder im Hochvakuum getempert, auch hierbei können besondere Verhältnisse an der Oberfläche entstehen. Beschuß mit Ionen schafft rauhe Oberflächen (Ionenätzung) und eignet sich deshalb nicht zur Herstellung von Spiegeln.

Nur wenn verschiedene Präparationsverfahren die gleichen Meßergebnisse liefern, wird man diese als die Eigenschaften des reinen Metalls ansehen. Aus solchen zuverlässigen Verfahren wird man dann das einfachste auswählen, um in einem weiten Wellenlängenbereich zu messen. Dieser Vergleich erfordert Untersuchungen mit neuen Präparationsverfahren, die möglichst sauber erscheinen.

Deshalb wurden optische Messungen an den „unberührten“ Metallkristallen begonnen, die sich schon bei anderen Untersuchungen bewährt hatten: Auf einem stromdurchflossenen Wolframband wird das Metall im Vakuum aufgeschmolzen. Durch asymmetrisches Abkühlen erstarrt der Schmelztropfen zu einer meist einkristallinen annähernd kugelförmigen Probe. Ihre Oberfläche ist unberührt von jeder physikalischen oder chemischen Präparation, sie besitzt erfahrungsgemäß besondere Reinheit und Glätte^{1,2}. Bei Metallen, wie etwa Nickel, verhindert eine Zwischenschicht aus Al_2O_3 oder BeO die Legierung mit dem Wolframblech³.

Die optischen Konstanten werden bestimmt durch die elliptische Analyse des unter 70° reflektierten Lichts. Der Strahlengang dieser klassischen DRUDE-Methode muß wegen der Kugelform der Proben abgewandelt werden: Nur ein kleiner praktisch ebener Bereich der Kugelfläche wird zur Reflexion benutzt, damit der Reflexionswinkel des Lichts innerhalb einer errechenbaren Toleranz konstant bleibt. Im Prinzip wird nur mit Kollimatorblenden gearbeitet. Dies bedeutet gegenüber den bisher üblichen Untersuchungen an größeren ebenen Flächen einen erheblichen Lichtverlust; die große

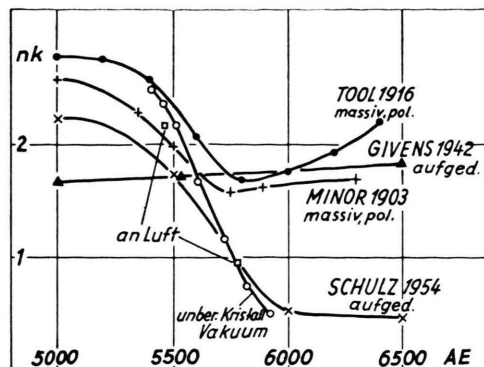


Abb. 1. n k von Cu-Kristallen; eigene Messungen im Vakuum (○) und an Luft (□). Ergebnisse anderer Autoren.

Leuchtdichte moderner Höchstdrucklampen macht den Lichtverlust erträglich. Die Proben befinden sich während des Schmelzens und während der Messungen in einem mit flüssiger Luft gekühlten Schutzgehäuse. Das Vakuum ist besser als $1 \cdot 10^{-6}$ Torr.

Abb. 1 zeigt erste Ergebnisse für n $k = n^2 \kappa$ an Kupfer bei Zimmertemperatur. Außerdem wurde an 37 Proben nur im Licht der grünen Hg-Linie (5461 Å) gemessen. Als Mittelwerte ergaben sich: $n = 0,873 \pm 0,011$, $k = 2,74 \pm 0,02$. Zwei Punkte der Darstellung beziehen sich auf frühere⁴ und neue Messungen an Kristallen, die längere Zeit der Laborluft ausgesetzt waren; die Abweichung von den anderen Werten wird gedeutet durch eine Deckschicht mit der Brechzahl 2.9. Zum Vergleich sind Ergebnisse anderer Autoren⁵ in die Darstellung eingetragen; die Präparationen (mechanisch polierte massive Proben, aufgedampfte Schichten) sind angeschrieben.

Einzelheiten der Meßmethode und weitere Ergebnisse sollen an anderer Stelle mitgeteilt werden.

¹ E. MENZEL, W. STÖSEL u. M. OTTER, Z. Phys. **142**, 241 [1955].

² CHR. MENZEL-KOPP u. E. MENZEL, Z. Phys. **142**, 245 [1955].

³ M. OTTER, Z. Naturforschg. **14 a**, 355 [1959].

⁴ M. OTTER, Tübinger Diplomarbeit 1956.

⁵ R. S. MINOR, Ann. Phys. **4**, 10, 581 [1903]; A. Q. TOOL, Phys. Rev. **31**, 1 [1916]; M. P. GIVENS, Phys. Rev. **61**, 626 [1942]; L. G. SCHULZ, J. Opt. Soc. Amer. **44**, 357 [1954].

Halbleitende Mischkristalle vom Typ

$$(A_{x/2}^I B_{(1-x)}^{IV} C_{x/2}^V) D^{VI}$$

VON H. FLEISCHMANN, O. G. FOLBERTH UND H. PFISTER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 999—1000 [1959]; eingeg. am 8. Oktober 1959)

WERNICK, GELLER und BENSON¹ fanden, daß Verbindungen vom Typus $A^I B^V C_2^{VI}$ (z. B. AgBiTe_2 , AgSbSe_2 usw.) vorwiegend im NaCl-System kristallisieren. Diese Verbindungen können als ternäre Nachbildungen der

¹ J. H. WERNICK, S. GELLER u. K. E. BENSON, J. Phys. Chem. Solids **7**, 240 [1958].

² O. G. FOLBERTH u. H. PFISTER, Vortrag am Int. Coll. 1956

ebenfalls im NaCl-Gitter kristallisierenden binären Verbindungen vom Typus $A^I B^V$ (z. B. SnTe , PbSe , PbTe) aufgefaßt werden.

Bereits in einer früheren Arbeit² wurde gezeigt, daß $A^{III} B^V$ -Verbindungen durch ternäre Verbindungen vom Typus $A^{II} B^{IV} C_2^V$ nachgebildet werden können. Zwischen den binären Verbindungen und ihren ternären Nachbildungen konnte kürzlich Mischkristallbildung nachgewiesen werden³. Es handelt sich dabei um Mischkristalle der Art

$$(A_{x/2}^{II} B_{(1-x)}^{III} C_{x/2}^{IV}) D^V.$$

Eine analoge Mischkristallbildung wurde jetzt auch

über „Halbleiter und Phosphore“, Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

³ O. G. FOLBERTH, Z. Naturforschg. **14 a**, 94 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zwischen $A^{IV}B^{VI}$ - und $A^{IV}B^{VI}C_2^{VI}$ -Verbindungen festgestellt. Da die chemische Bindung in den $A^{IV}B^{VI}$ - und den $A^{IV}B^{VI}C_2^{VI}$ -Verbindungen gleichartig sein dürfte,

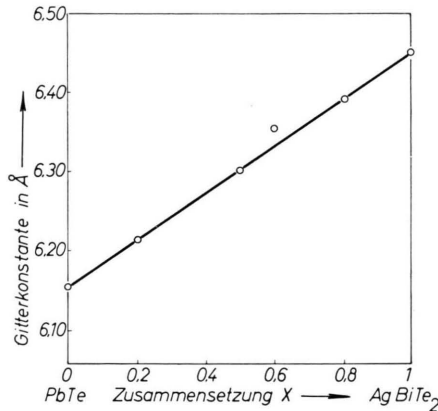
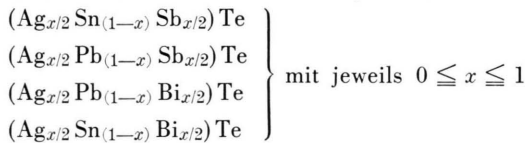


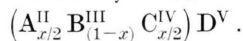
Abb. 1. Gitterkonstanten der Mischkristalle $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Bi_{x/2}) Te$.

sollte eine lückenlose Mischkristallbildung wenigstens bei einzelnen Paaren möglich sein. Tatsächlich konnte sie in den vier bisher untersuchten Systemen:



nachgewiesen werden. Als Beispiel ist in Abb. 1 die Abhängigkeit der kubischen Gitterkonstanten a von der Zusammensetzung x im System $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Bi_{x/2}) Te$ dargestellt. Man kann daraus einen linearen Zusammenhang (entsprechend der VEGARDSchen Regel) entnehmen.

Es ist zu erwarten, daß die Bedingungen für Mischkristallbildung in diesen Systemen energetisch etwas günstiger sind als in den Systemen

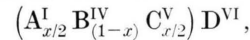


Es ist nämlich die Bindung, die zum NaCl-Gitter führt, im allgemeinen nicht so sehr an starre Valenzwinkel gebunden^{4,5} wie die Bindung, die zum ZnS- bzw. Chalkopyritgitter führt.

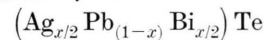
Die angestellten Überlegungen gelten allerdings nicht mehr unbeschränkt, wenn leichtere Komponenten (wie z. B. Schwefel) zum Aufbau der Systeme herangezogen werden. In diesen Fällen hat nämlich die ternäre $A^{IV}B^{VI}C_2^{VI}$ -Randverbindung meist nicht die NaCl- oder eine verwandte, aber geordnete Struktur,

sondern eine davon wesentlich verschiedene Struktur⁶. Dadurch ist eine weitgehende Mischkristallbildung zwischen einer ternären Verbindung dieser Art und einer im NaCl-Gitter kristallisierenden binären $A^{IV}B^{VI}$ -Verbindung nicht mehr wahrscheinlich. Dagegen treten in solchen Systemen geordnete quarternäre Verbindungen auf, wie z. B. die (auch natürlich vorkommenden) Verbindungen^{7,8} $CuPbAsS_3$, $CuPbSbS_3$ und $CuPbBiS_3$, die die rhombische Kristallklasse D_{2h}^{13} bzw. D_{2h}^{16} aufweisen.

Die Mischkristalle der Art



über die hier berichtet wird, zeigen eine außerordentlich niedrige Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach der Absolutmethode im Vakuum⁹ bestimmt. Als Beispiel ist in Abb. 2 die totale Wärmeleitfähigkeit K_{total} im System



in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x aufgetragen. Sie besitzt bei $x \approx 0,8$ ein Minimum mit einem Wert von $K \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$. Die Proben weisen dabei eine relativ hohe Leitfähigkeit von $\sigma \approx 300 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf*.

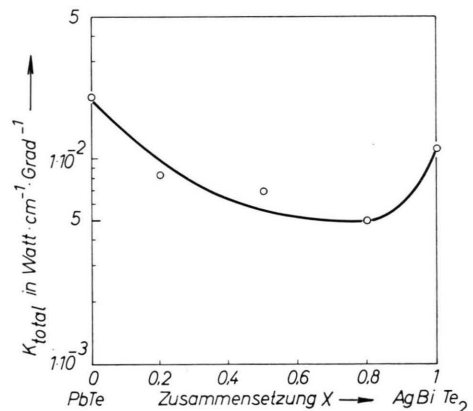


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeit der Mischkristalle $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Bi_{x/2}) Te$ bei 300 °K.

Die hier herausgestellten neuen halbleitenden Mischkristalle dürften auf Grund dieser Eigenschaften für eine technische Ausnutzung der thermoelektrischen Effekte eine aussichtsreiche Stoffgruppe darstellen.

Herrn Dr. H. WEISS danken wir für die Überlassung einer Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

⁴ H. KREBS u. W. SCHOTTKY, Halbleiterprobleme 1, 25 [1954].

⁵ U. DEHLINGER, J. Phys. Chem. Solids 1, 279 [1957].

⁶ J. H. WERNICK u. K. E. BENSON, J. Phys. Chem. Solids 3, 157 [1957].

⁷ J. H. WERNICK, S. GELLER u. K. E. BENSON, J. Phys. Chem. Solids 4, 154 [1958].

⁸ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Band I, 4. Teil, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁹ H. WEISS, Ann. Phys., Lpz. 4, 121 [1959].

* Anm. b. d. Korr.: An einer Probe der Zusammensetzung $(Ag_{0,5} Pb_{0,2} Sb_{0,4}) Te$ wurde bei 300 °K sogar ein noch kleinerer Wert $K_{\text{total}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Watt cm}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$ gemessen.