

Rohr	$(D'/D) \cdot 10^5$ Grad <sup>-1</sup>	Temperatur	
		Oben °C	Unten °C
1 4	7,3	831	674
2 4	6,5	595	820
3 1	8,0	830	705
3 2	7,6	830	705
3 3	6,7	830	705
3 4	7,0	830	705
4 1	9,8	831	645
4 2	6,9	831	645
4 3	7,7	831	645
4 4	10,8	831	645

Tab. 1. Gemessene Soret-Koeffizienten.

gleich des erhaltenen Soret-Koeffizienten mit demjenigen in Flüssigkeiten und eine Diskussion der eventuellen Bedeutung der Thermodiffusion für die in Mineralen gefundenen Häufigkeitsunterschiede<sup>12, 13</sup> soll aber anstehen, bis unsere Untersuchungen der Thermodiffusion in einigen geschmolzenen Salzen abgeschlossen sind. Über diese Arbeiten wird demnächst berichtet werden.

Die Arbeit ist von „Statens råd för Atomforskning“ unterstützt worden. Herrn M. LÖVENBY danken wir für die Messungen mit dem Massenspektrometer.

<sup>12</sup> F. E. SENFTLE u. J. T. BRACKEN, *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 61 [1955].

<sup>13</sup> A. E. CAMERON, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2731 [1955].

## Wärmeleitfähigkeit von Ag<sub>2</sub>Se

Von G. BUSCH und B. HILTI,

Laboratorium für Festkörperphysik der ETH, Zürich

und E. STEIGMEIER

AG Brown, Boveri & Cie., Baden

(Z. Naturforsch. **16 a**, 627–628 [1961]; eingegangen am 12. Mai 1961)

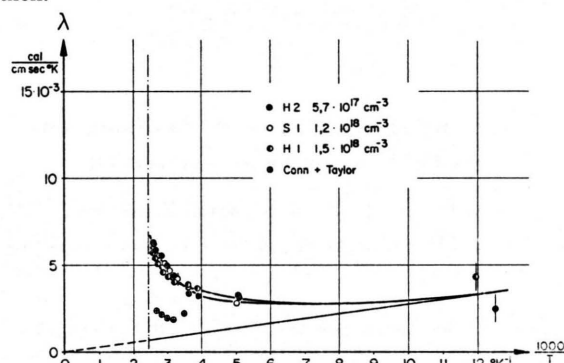
Kürzlich hat JUNOD<sup>1</sup> an Hand von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Effektes und der Thermospannung gezeigt, daß der bei Temperaturen unter 133 °C auftretenden  $\beta$ -Phase von Ag<sub>2</sub>Se Halbleitercharakter zukommt. Er hat aus diesen Messungen die charakteristischen Halbleiterparameter bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes ( $\alpha$ -Phase) zeigt Ag<sub>2</sub>Se die Eigenschaften eines Metalles schwacher Elektronenkonzentration.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Thermo-elektrika haben wir die Wärmeleitfähigkeit von Ag<sub>2</sub>Se gemessen. Uns interessierte dabei die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Störstellenkonzentration in der Halbleiterphase. Zudem bietet die Messung der Wärmeleitfähigkeit an der Umwandlung Halbleiter-Metall auch die interessante Möglichkeit, das Verhalten der Gitterwärmeleitfähigkeit bei einer Strukturumwandlung näher zu verfolgen.

Die Messungen wurden ausgeführt mit der von BUSCH und STEIGMEIER<sup>2</sup> ausführlich beschriebenen Apparatur nach dem Prinzip der stationären Absolutmethode. Spezielle Sorgfalt muß bei Ag<sub>2</sub>Se dem Lötproblem gewidmet werden, damit die Probe beim Einbau nicht über den Umwandlungspunkt erhitzt wird.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt für drei polykristalline Proben. Eingetragen sind auch die kürzlich von CONN und TAYLOR<sup>3</sup> veröffentlichten Messungen, die jedoch weder im Verlauf noch im Absolutwert mit den unseren übereinstimmen. Für die metallische Hoch-

temperaturphase, wo sich große experimentelle Schwierigkeiten zeigten, liegen erst einige vorläufige Werte vor; bei 600 °K beträgt die Wärmeleitfähigkeit etwa  $7 \cdot 10^{-3}$  cal/cm sec °K. Es sind Anzeichen vorhanden, die für eine Abnahme mit steigender Temperatur sprechen.

Abb. 1. Wärmeleitfähigkeit von Ag<sub>2</sub>Se.

Zur Erklärung unserer Messungen in der Halbleiterphase wird versuchsweise vorausgesetzt, daß bei 80 °K die Gitterleitung vorherrscht und daß sie bei höheren Temperaturen proportional  $T^{-1}$  verlaufe. Theoretisch läßt sich der Ladungsträgeranteil auf Grund der für Nichtentartung und thermische Streuung gültigen Formel

$$\lambda_{LT} = \frac{k^2}{e^2} \sigma T \left\{ 2 + \frac{n p b}{(n b + p)^2} \left[ \frac{\Delta E}{k T} + 4 \right]^2 \right\}$$

berechnen, wobei  $n$  die Elektronenkonzentration,  $p$  die Löcherkonzentration,  $b$  das Beweglichkeitsverhältnis und  $\Delta E$  den Bandabstand bedeuten. Die dafür nötigen Daten liefern zusätzliche Messungen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ , des HALL-Effektes und der Thermospannung. Für das Beweglichkeitsverhältnis  $b$  wurde

<sup>1</sup> P. JUNOD, *Helv. Phys. Acta* **32**, 567 [1959].

<sup>2</sup> G. BUSCH u. E. STEIGMEIER, *Helv. Phys. Acta* **34**, 1 [1961].

<sup>3</sup> J. B. CONN u. R. C. TAYLOR, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 977 [1960].



nach JUNOD 3,8 angenommen. Unter Voraussetzung der Additivität des Gitter- und des Ladungsträgeranteils ergibt sich damit die in Abb. 2 eingetragene theoretische Kurve für die totale Wärmeleitfähigkeit. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten für die reinste Probe ist befriedigend.

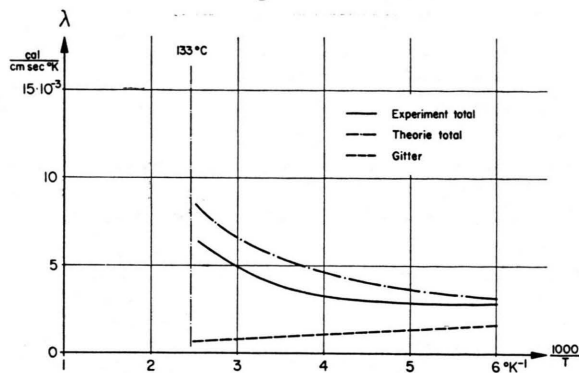


Abb. 2. Totale Wärmeleitfähigkeit und Gitteranteil von  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

<sup>4</sup> P. RAHLFS, Z. phys. Chem. B 31, 157 [1936]. — A. BOEITCHER et al., Z. angew. Phys. 7, 478 [1955].

## Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit von $\text{ZnSb}$ bei tiefen Temperaturen

VON EDUARD JUSTI UND GÜNTHER SCHNEIDER

Institut für Technische Physik der TH Braunschweig  
(Z. Naturforsch. 16 a, 628—630 [1961]; eingegangen am 28. April 1961)

Es wird über Messungen der Thermokraft  $\alpha$ , der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der HALL-Konstanten  $R$  von  $\text{ZnSb}$  im Temperaturgebiet von 300 bis 4,2 °K berichtet. Der benutzte Kryostat wird beschrieben. Auch für den  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Typus werden einige  $\alpha(T)$ -Kurven wiedergegeben. Im Zusammenhang mit den Thermokraftmessungen bei tiefen Temperaturen wird auf den NERNSTschen Wärmeansatz in der verschärften KOHLERSchen Formulierung  $\lim_{T \rightarrow 0} (\alpha \cdot \sigma) = 0$  hingewiesen. Die Größe  $z = (\alpha^2 \sigma) / \kappa$  wird in die Betrachtungen einbezogen.

Außer den halbleitenden Verbindungen vom Typus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{PbTe}$  findet neuerdings auch der  $\text{ZnSb}$ -Typus wieder steigendes Interesse als Thermoelektrikum. Bei der letzten Internationalen Halbleiter-Konferenz in Prag wurde ihm deshalb eine eigene Sitzung gewidmet. Wir haben bei dieser Gelegenheit<sup>1</sup> und schon vorher<sup>2</sup> über unsere Untersuchungen des Verlaufs der Thermokraft berichtet; diese Untersuchungen haben wir inzwischen bei Heliumtemperaturen komplettiert und durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und des HALL-Effektes ergänzt, worüber wir nachfol-

Für die metallische Hochtemperaturphase läßt sich der Ladungsträgeranteil berechnen auf Grund des WIEDEMANN-FRANZ-Gesetzes mit Hilfe der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit. Zieht man den so erhaltenen Wert von der experimentell bestimmten totalen Wärmeleitfähigkeit ab, so ergibt sich die Gitterleitfähigkeit für die metallische Phase. Es scheint nun, daß beim Übergang Halbleiter – Metall die Gitterleitfähigkeit um etwa einen Faktor 4 ansteigt. Eine plausible Erklärung dafür könnte die Tatsache darstellen, daß die Verbindung  $\text{Ag}_2\text{Se}$  bei 133 °C eine Strukturumwandlung von einer ungeordneten niedersymmetrischen zu einer kubischen Struktur erfährt<sup>3,4</sup>, wodurch eine Veränderung des Phononenspektrums und damit der Gitterwärmeleitfähigkeit bewirkt wird. Zur Aufklärung dieses Befundes werden weitere und genauere Messungen der Hochtemperaturphase ausgeführt.

Die Effektivität der Probe mit  $1,5 \cdot 10^{18}$  Störstellen pro  $\text{cm}^3$  (Abb. 1) zeigt ein flaches Maximum beim Wert  $1,4 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{K}$  bei 0 °C. Vermutlich ist für Proben größerer Störstellenkonzentration noch eine Steigerung zu erreichen.

gend berichten. Das Verständnis des thermoelektrischen Verhaltens und elektrischen Leitungsmechanismus des  $\text{ZnSb}$ -Typus bietet, bekanntlich besondere Schwierigkeiten. Ganz allgemein kann man sich in bezug auf das Verhalten der Thermokraft nur bei tiefsten Temperaturen von speziellen Modellvorstellungen freimachen, wo man einige Aussagen auf Grund des NERNSTschen Wärmesatzes gewinnen kann. Nach der nicht genügend konsequenten Formulierung etwa nach NERNST und F. SIMON sollte die (damals noch bezogene) absolute Thermokraft  $\alpha$  bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwinden gemäß  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$ . Demgegenüber

hat KOHLER<sup>3</sup> durch eine verhältnismäßig einfache aber konsequente Überlegung gezeigt, daß die Frage des Verlaufs der Thermokraft nicht von derjenigen der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  getrennt werden kann. Danach kann man aus dem NERNSTschen Satz nur folgendes schließen:  $\lim_{T \rightarrow 0} (\alpha \cdot \sigma) = 0$ . Wenn  $\lim_{T \rightarrow 0} \sigma \neq 0$  ist, ergibt sich  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$ , im Falle  $\lim_{T \rightarrow 0} \sigma = 0$  kann man nicht folgern  $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$ . Wir haben unsere Messungen bis

herunter ins Heliumgebiet ausgedehnt, sind uns jedoch darüber im klaren, daß es selbst noch von hier aus schwer ist, auf  $T=0$  zu extrapolieren. Vielleicht ist es aber erlaubt, im Zusammenhang mit unseren Thermokraftmessungen bei tiefen Temperaturen einmal auf dieses Problem hinzuweisen.

<sup>1</sup> E. JUSTI u. G. SCHNEIDER, Proc. Int. Conf. Semicond. Physics, Prag 1960, im Erscheinen.

<sup>2</sup> E. JUSTI, G. NEUMANN u. G. SCHNEIDER, Z. Phys. 156, 217 [1959].

<sup>3</sup> M. KOHLER, Abhdl. Braunschweig. Wiss. Ges. 3, 49 [1951].