

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.

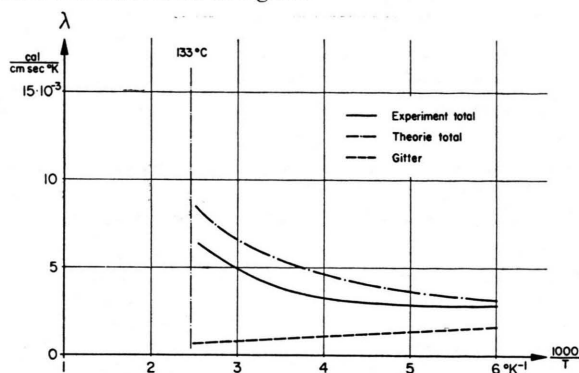


Abb. 2. Totale Wärmeleitfähigkeit und Gitteranteil von Ag_2Se .

⁴ P. RAHLFS, Z. phys. Chem. B 31, 157 [1936]. — A. BOETTCHER et al., Z. angew. Phys. 7, 478 [1955].

Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit von ZnSb bei tiefen Temperaturen

VON EDUARD JUSTI UND GÜNTHER SCHNEIDER

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

Es wird über Messungen der Thermokraft α , der elektrischen Leitfähigkeit σ und der HALL-Konstanten R von ZnSb im Temperaturgebiet von 300 bis 4,2 °K berichtet. Der benutzte Kryostat wird beschrieben. Auch für den Bi_2Te_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 Bi_2Te_3 und PbTe findet neuerdings auch der 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 Gelegenheit¹ und schon vorher² 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 Ag_2Se bei 133 °C eine Strukturumwandlung von einer ungeordneten niedersymmetrischen zu einer kubischen Struktur erfährt^{3,4}, 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 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 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 α bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwinden gemäß $\lim_{T \rightarrow 0} \alpha = 0$. Demgegenüber

hat KOHLER³ durch eine verhältnismäßig einfache aber konsequente Überlegung gezeigt, daß die Frage des Verlaufs der Thermokraft nicht von derjenigen der elektrischen Leitfähigkeit σ 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.

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

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

³ M. KOHLER, Abhdl. Braunschweig. Wiss. Ges. 3, 49 [1951].



Zur Messung der Thermokraft und der elektrischen Leitfähigkeit wurde im ganzen Temperaturbereich von 4,2 °K bis Zimmertemperatur der in Abb. 1 dargestellte Metall-Kryostat benutzt. Die Bauweise aus Messing- und Neusilberrohren geht aus der Abbildung hervor.

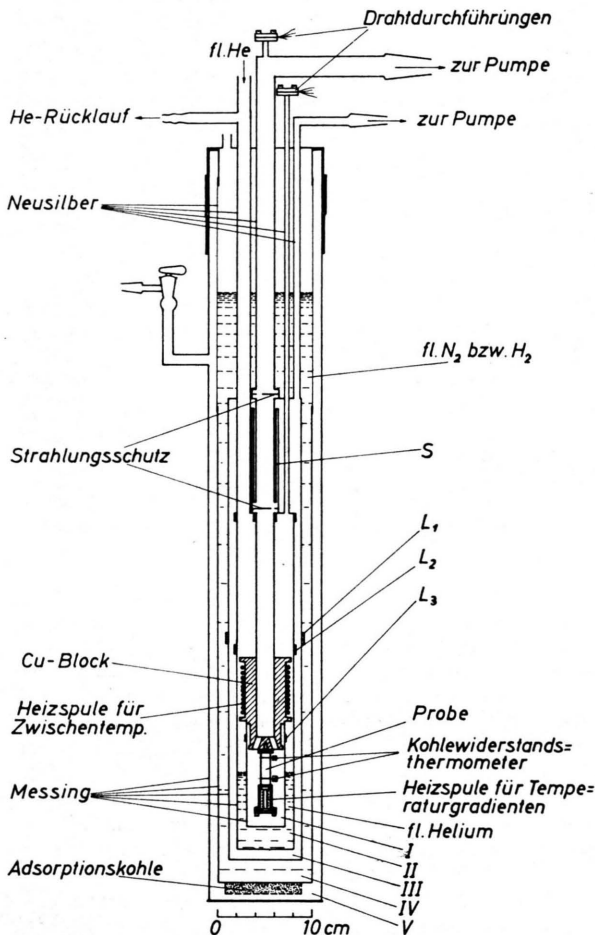


Abb. 1. Kryostat zur Messung von Thermokräften.

Die Neusilberrohre haben Wandstärken von 0,1 bis 0,2 mm, nur das zum Meßraum (I) führende eine solche von 0,5 mm, da an ihm die ganze Last hängt. Um jedoch auch hier eine zu starke Wärmezufuhr zu vermeiden, wurde die Leitung durch Hin- und Herführen des Rohres an der Stelle S verlängert. Zum Einbau der Probe wurde der Kryostat an den Stellen L_1 , L_2 und L_3 aufgelötet. Die Probe wurde im Meßraum zwischen einem großen Kupferblock als Temperatursenke und einer Heizspule eingelötet. Um beim Einlöten ein Aufheizen des Kupferblocks zu umgehen, wurde die Probe zunächst an eine Kupferschraube gelötet, die ihrerseits in den Kupferblock eingeschraubt wurde. Alle von außen kommenden Meßdrähte wurden im Meßraum zunächst einige Male um den Kupferblock gewickelt und erst dann zur Probe geführt. Zur Vermeidung von

Zirkulationen und Verfälschung der Temperaturanzeige wurde der Meßraum stets auf Hochvakuum gehalten. Die Temperatur wurde im Heliumgebiet mit Kohlewiderstandsthermometern, bei höheren Temperaturen mit Cu-Konstantan-Thermoelementen gemessen. Für Messungen im Bereich von 80 °K bis Zimmertemperatur befand sich im äußeren Dewargefäß (Raum IV) flüssiger Stickstoff, Raum III wurde auf Hochvakuum gepumpt, Raum II enthielt Wasserstoffgas. Mit einer um den Kupferblock gewickelten Heizspule wurden die Zwischentemperaturen eingestellt. Ganz entsprechend wurde im Temperaturgebiet von 20,4 bis 80 °K verfahren, nur daß dann das äußere Dewargefäß mit flüssigem Wasserstoff gefüllt war. Im Bereich von 4,2 bis 20,4 °K befand sich im äußeren Dewargefäß flüssiger Stickstoff, Raum III wurde ausgepumpt und in Raum II flüssiges Helium eingehebert, das sich bei einer Füllung etwa 4 Stdn. hielt. Die Einstellung eines konstanten Temperaturgradienten dauerte im Heliumgebiet Minuten, bei Zimmertemperatur Stunden.

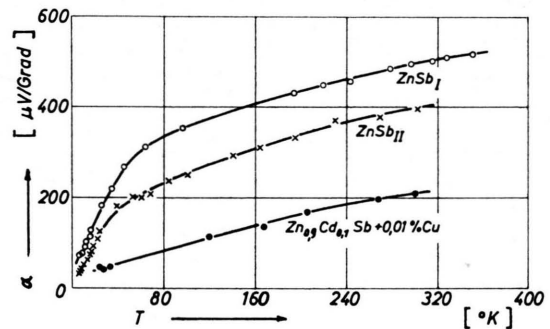


Abb. 2. Absolute Thermokraft α in Abhängigkeit von der Temperatur für ZnSb und Cu-dotiertes $\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{Sb}$.

Abb. 2 zeigt die Meßergebnisse für die Thermokraft α , und zwar sind zwei Kurven für reines ZnSb wiedergegeben. Die Unterschiede in den absoluten α -Werten für zwei verschiedene ZnSb-Proben rühren von verschiedenen reinen Sb-Sorten her, worüber an anderer Stelle berichtet wird¹. Von höheren Temperaturen bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs zeigt die Thermokraft von ZnSb_I einen nur langsam beschleunigten Abfall von etwa 500 auf 350 $\mu\text{V}/\text{Grad}$. Indessen setzt bei tieferen Temperaturen ein steilerer Abfall ein, so daß wir bei Heliumtemperaturen noch etwa 70 μV pro Grad haben. Ganz analog verhält sich ZnSb_II, hier sinkt die Thermokraft von 390 $\mu\text{V}/\text{Grad}$ bei Zimmertemperatur auf 30 $\mu\text{V}/\text{Grad}$ bei 4 °K. Ein größeres Maximum der Thermokraft bei tiefen Temperaturen auf Grund des *phonon-drag*-Effektes, wie es etwa vom Germanium her bekannt ist, tritt hier nicht auf. Das steht damit im Einklang, daß die Wärmeleitung von ZnSb verhältnismäßig klein ist, wie es für thermoelektrische Materialien gefordert wird.

Wir haben solche Thermokraftmessungen auch an dem für thermoelektrische Anwendungen besonders wichtigen Bi_2Te_3 -Typus durchgeführt, die in diesem Zusammenhang hier in Abb. 3 wiedergegeben seien. Die

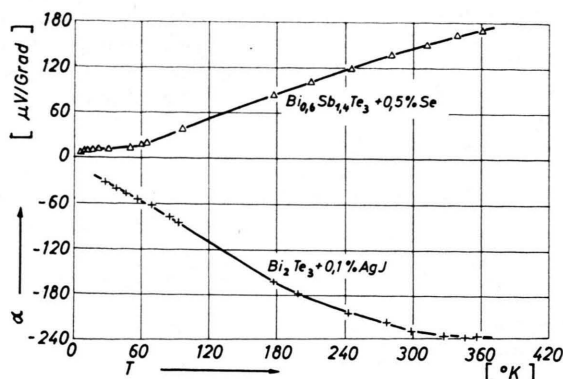


Abb. 3. Absolute Thermokraft α in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3 + 0,5\% \text{ Se}$ und $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 0,1\% \text{ AgJ}$.

Ergebnisse stehen im Einklang mit denen anderer Autoren (z. B. MacDONALD, MOOSER u. Mitarb.⁴). Für den p-Typus $\text{Bi}_{0,6}\text{Sb}_{1,4}\text{Te}_3 + 0,5\% \text{ Se}$ scheint es zunächst so, daß α bei etwa 40°K verschwindet. Jedoch zeigen die Messungen bei tieferen Temperaturen, daß α zwischen 50 und 10°K annähernd konstant wird, um im Heliumgebiet erneut abzufallen.

Abb. 4 zeigt die elektrische Leitfähigkeit der beiden ZnSb-Proben. Bei beiden Proben nimmt die Leitfähigkeit bis herab zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs hin zu. Dann folgt für die Probe mit der kleineren Leitfähigkeit ein Abfall von σ , von etwa 10°K abwärts kommt es wieder zu einem leichten Anstieg, jedoch kann man hier fast von konstanter Leitfähigkeit spre-

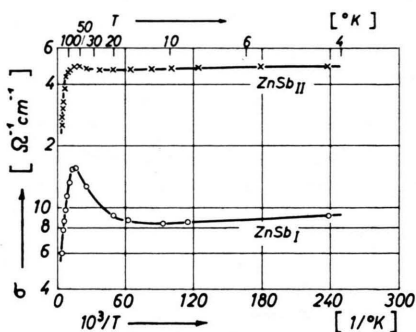


Abb. 4. Elektrische Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Temperatur für ZnSb.

⁴ D. K. C. MACDONALD, E. MOOSER, W. B. PEARSON, I. M. TEMPLETON u. S. B. WOODS, Phil. Mag. (8) 4, 453 [1959].

chen. Ein ganz analoges Verhalten zeigt die zweite ZnSb-Probe, jedoch ist hier der prozentuale Abfall der Leitfähigkeit unterhalb 70°K wesentlich geringer, der leichte Wiederanstieg erfolgt bereits von 20°K abwärts, so daß man hier die Leitfähigkeit σ im ganzen Gebiet unterhalb 70°K als fast konstant annehmen kann.

Abb. 5 zeigt die für thermoelektrische Anwendungen wichtige Größe $\alpha^2 \sigma$. Orientierende Messungen der Wärmeleitfähigkeit ergaben, daß diese mit fallender Temperatur zunimmt, so daß die Effektivität $z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ nach tiefen Temperaturen hin noch stärker abfällt als $\alpha^2 \sigma$.

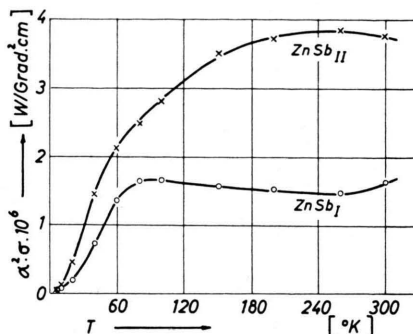


Abb. 5. Das Produkt $\alpha^2 \sigma$ in Abhängigkeit von der Temperatur für ZnSb.

Es scheint möglich zu sein, das Verhalten der ZnSb-Proben bei tiefen Temperaturen einem Störbandleitungsmechanismus zuzuschreiben, was wir jedoch durch weitere Messungen noch näher untersuchen wollen. Damit in Übereinstimmung wäre die Tatsache, daß bei der Probe mit der größeren elektrischen Leitfähigkeit ZnSbII (größere Löcherkonzentration) σ von höheren Temperaturen ab als bei der anderen Probe ZnSbI fast konstant ist. Messungen des HALL-Effektes für ZnSbII lieferten für die HALL-Konstante einen im ganzen Temperaturgebiet von $4,2$ bis 300°K fast konstanten Wert von $R = 4,2 \text{ cm}^3/\text{As}$, was einer Ladungsträgerkonzentration von $1,5 \cdot 10^{18}$ entspricht. Die Ladungsträgerkonzentration von ZnSbI betrug bei Zimmertemperatur $3 \cdot 10^{17}$.

Wir werden demnächst über entsprechende Messungen der Thermokraft, der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Effektes und der magnetischen Widerstandsänderung an weiteren auch verschieden dotierten ZnSb-Proben berichten. Unsere Untersuchungen erstrecken sich ferner auf die Messung des NERNST-ETTINGHAUSEN-Effektes, der uns wertvolle Aussagen über den Streumechanismus liefern kann.